

**KfK 3605**  
**September 1983**

# **Untersuchungen zur Herstellung und Eigenschaften neuartiger Si-Mn-legierter Sinterstähle**

**A. N. Klein**  
**Institut für Material- und Festkörperforschung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE  
Institut für Material- und Festkörperforschung

KfK 3605

Untersuchungen zur Herstellung und Eigenschaften  
neuartiger Si-Mn-legierter Sinterstähle\*

Aloisio Nelmo Klein

\* von der Fakultät für Maschinenbau der Universität Karlsruhe (TH) genehmigte Dissertation

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
ISSN 0303-4003

## Zusammenfassung

Sinterstähle mit Si-Gehalten bis 2,5 und Mn-Gehalten bis 4,5 Massen-%, mit und ohne Kohlenstoffzusatz wurden mittels Einfachsintertechnik bzw. Zweifachsintertechnik hergestellt. Die Sinterung erfolgte im Temperaturbereich von 1150 bis 1250°C unter Laborbedingungen. Als Legierungsträger wurden Ferrosilizium (mit 15,4% Si), Ferromangan (84,7% Mn), Graphit und eine ternäre Fe-Si-Mn-Vorlegierung eigener Herstellung verwendet.

Das Sinterverhalten wurde mittels Dilatometrie, Differential-Thermoanalyse und mikroskopischen Methoden untersucht. Sowohl mit den binären Ferrolegierungen als auch mit der ternären Vorlegierung ist eine maßstabile Sinterung möglich, wobei der Schwundausgleich jedoch auf unterschiedlichen Mechanismen beruht.

Der Homogenisierungsvorgang wurde mittels Mikrosondenanalyse und quantitativer Metallographie untersucht und mit numerischen Rechnungen nach dem Modell der konzentrischen Kugeln verglichen. Die Breite der Teilchengrößenverteilung der verwendeten Pulver beeinflusst die Kinetik des Vorganges erheblich, was zu einer nur unbefriedigenden Übereinstimmung zwischen Rechnung und Experiment führt.

Mit den Ferrolegierungen als Legierungsträger werden Festigkeiten bis zu 750 MPa, mit der ternären Vorlegierung bis zu 1000 MPa im gesinterten Zustand (Einfachsintertechnik) erreicht. Die Bruchdehnung liegt dabei noch bei 3%. Die Legierungen sind in einem großen Zusammensetzungsbereich annähernd maßstabil. Das Gefüge weist nach einer Abkühlung ( $\approx 40$  K/min) aus der Sinterhitze bereits Martensit und Bainit auf, deren Mengenanteile vom Gehalt an Legierungselementen abhängen.

## Abstract

### Investigations of the preparation and properties of "new" Si-Mn sintered steels.

Sintered steels with Si-contents up to 2.5 wt.% and Mn-contents up to 4.5 wt.% with and without additional carbon were prepared by single and double sintering process. On a laboratory scale, the sintering was carried out in the temperature range of 1150-1250°C. The master alloys used were ferrosilicon (15.4 wt.% Si), ferromanganese (84.7 wt.% Mn) and a ternary Fe-Si-Mn master alloy.

The sintering behaviour was investigated using the dilatometer, differential thermal analysis and microscopic methods. The use of the binary ferroalloys as well as the ternary alloy allows dimensional stability. The mechanisms leading to the dimensional stability are however different in the individual cases.

Microprobe analysis and quantitative metallography were used to investigate the homogenization behaviour and the results obtained were compared with those of theoretical predictions based on the concentric sphere model. The width of the particle size distribution of the powders used influences significantly the kinetics of the process and results in an unsatisfactory correlation between the calculated and experimental data.

Using the ferroalloys, tensile strengths up to 750 MPa can be achieved; the use of the ternary alloy leads to strengths up to 1000 MPa when single sintering process is used. The elongation after fracture is about 3%. The sintered steels are dimensionally stable over a wide range of compositions. The microstructure of the alloys after cooling from the sintering temperature ( $\approx$  40 K/min) reveal the existence of martensite and bainite, whose content depends on the composition.

## Inhaltsverzeichnis

	Seite
1. Einleitung und Aufgabenstellung	1
2. Literaturergebnisse zu Si-Mn-legierten Stählen	3
2.1 Silizium als Legierungselement	3
2.2 Mangan als Legierungselement	4
2.3 Gemeinsame Verwendung von Si und Mn, bzw. Si, Mn und C im Eisen	6
3. Ausgangsmaterialien	9
3.1 Auswahl der Legierungsträger	10
3.2 Herstellung und Charakterisierung der Ausgangsmaterialien	10
4. Sinterverhalten und Homogenisierung von Si-Mn-legierten Sinterstählen	15
4.1 Untersuchungsmethoden	16
4.2 Sinterverhalten mit den binären Ferrolegierungen als Legierungsträger	17
4.3 Sinterverhalten mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger	29
4.4 Homogenisierungsmodelle	30
4.5 Experimentelle Ermittlung des Homogenisierungsgrades	39
4.6 Ergebnisse zur Homogenisierung von Si-Mn-legierten Sinterstählen	41
4.6.1 Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse	42
4.6.2 Metallographische Untersuchungen	46
5. Herstellung von Si-Mn-Sinterstählen unter industriellen Bedingungen	54
5.1 Herstellung und technologische Eigenschaften der Pulvermischungen	54
5.2 Herstellung und Charakterisierung der Si-Mn-Sinterstähle	59

	Seite
6. Eigenschaften der hergestellten Sinterstähle	61
6.1 Stähle mit Ferrolegierungen als Legierungsträger	61
6.1.1 Fe-Si- und Fe-Si-Mn-Sinterstähle ohne weiteren Kohlenstoffzusatz	61
6.1.2 Sinterstähle mit zusätzlichem Kohlenstoff	69
6.1.3 Einfluß der Sintertemperatur auf die Eigenschaften	76
6.1.4 Wärmebehandlung	77
6.2 SM-Vorlegierung als Legierungsträger für Si-Mn- und Si-Mn-C-legierte Sinterstähle	79
6.2.1 Optimierung des Vorlegierungs- und C-Gehaltes	79
6.2.2 Weitere Optimierungsversuche mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger für Fe-Si-Mn-C-Sinterstähle	84
7. Allgemeine Diskussion	88
8. Zusammenfassung der Ergebnisse	95
9. Literatur	98
10. Anhang I	103
11. Anhang II	108



## 1. Einleitung und Aufgabenstellung

Die Erschließung von neuen Einsatzgebieten für Sinterstahl-Formteile stellt immer höhere Anforderungen an die Eigenschaften der verwendeten Werkstoffe. Die Entwicklungsschritte konkurrierender Herstellungsverfahren der konventionellen Fertigungstechnik machen es außerdem notwendig, die Herstellungskosten der Sinterteile niedrig zu halten.

Unter den Lösungsmöglichkeiten für die Verbesserung der Eigenschaften wird der Legierungstechnik große Bedeutung beigemessen. Anstrengungen auf diesem Gebiet führten in den letzten Jahrzehnten zu einer Reihe von systematischen Untersuchungen, wobei eine breite Palette von neuen Sinterwerkstoffen entstand. Viele davon haben aus technischen Gründen noch keinen Eingang in die Massenfertigung gefunden, bei der bisher nur wenige Legierungselemente in größerem Umfang verwendet wurden. Dabei handelt es sich meistens um relativ teure Elemente wie z.B. Kupfer, Nickel und Molybdän, deren Einsatz unter betrieblichen Bedingungen keine technischen Schwierigkeiten mit sich bringt.

Neue Entwicklungsvorschläge im Bereich der Legierungsträger führten zum erfolgreichen Einsatz der karbidischen Vorlegierungen MCM (25% Mn, 23% Cr, 22% Mo, 22% Fe, 7% C)<sup>+</sup> und MVM (25,4% Mn, 23% V, 25,5% Mo, 20% Fe, 5% C) /1,2,3/, in denen die sauerstoffaffinen Elemente Mangan, Chrom und Vanadin enthalten sind. Die Härte dieser karbidischen Vorlegierungen bringt jedoch Nachteile mit sich, da ein erhöhter Werkzeugverschleiß beim Kaltpressen auftritt.

Die Entwicklung von neuen Sinterwerkstoffen mit preisgünstigeren und in großen Mengen zur Verfügung stehenden Legierungselementen ist deshalb erstrebenswert. Aus dieser Sicht her gut geeignet sind z.B. die Elemente Si und Mn. Deren g e m e i n s a m e Verwendung als Legierungselemente für pulvermetallur-

<sup>+</sup> Angaben in Massen-%

gisch hergestellte Stähle erscheint aus folgenden Gründen aussichtsreich:

- Silizium führt bei üblichen Sintertemperaturen zu erhöhter Schwindung in Fe-Si-Sinterstählen, da es die  $\alpha$ -Phase des Eisens stabilisiert /4/. Dies kann möglicherweise ganz oder zum Teil durch Mn aufgehoben werden, da Mn die  $\alpha$ -Phase des Eisens abschnürt. Dadurch könnte sich die Möglichkeit der maßstabilen Sinterung ergeben.
- Im ternären System Fe-Si-Mn liegt die Solidustemperatur für einen großen Zusammensetzungsbereich unterhalb der üblichen Sintertemperaturen /5,6/. Dadurch ergibt sich zusätzlich die Möglichkeit der Sinterung in Anwesenheit temporärer flüssiger Phase.
- Die Verbesserung der Härtebarkeit, die durch die gemeinsame Anwesenheit von Silizium und Mangan verursacht wird - was in konventionellen Stählen bereits bekannt ist - könnte in kohlenstoffhaltigen Si-Mn-Sinterteilen ausgenutzt werden.

Die gemeinsame Verwendung von Si und Mn als Legierungselement für die Eisenpulvermetallurgie ist bisher kaum untersucht worden. Die einzigen Ergebnisse, die vorliegen, wurden unter Verwendung von  $MnSi_2$  als Legierungsträger ermittelt /24/, weshalb bei diesen Legierungen stets ein konstantes Verhältnis Mn/Si vorliegt.

Ziel dieser Arbeit ist es, die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen der Sinterung, Homogenisierung, Gefügeausbildung und mechanischen Eigenschaften weiterer Fe-Si-Mn-Legierungen zu untersuchen. Dabei sollen unterschiedliche Mn/Si-Verhältnisse sowie die Auswirkungen von Kohlenstoffzusätzen betrachtet werden. Die Auswahl der zu verwendeten Legierungsträger, die Werkstoffzusammensetzung und die Herstellungsbedingungen sollen im Hinblick auf die erzielten Werkstoffeigenschaften optimiert werden.

## 2. Literaturergebnisse zu Si-Mn-legierten Stählen

Da Silizium und Mangan in konventionellen Stählen sehr häufig als Legierungselemente eingesetzt werden, gibt es eine große Zahl von Arbeiten aus diesem Gebiet. Daraus sollen an dieser Stelle nur Ergebnisse über die grundsätzliche Wirkungsweise der beiden Elemente erörtert werden. Ferner soll der bisherige Einsatz von Si und Mn als Legierungselemente in der Eisenpulvermetallurgie dargestellt werden.

Ausführliche Zusammenfassungen über die sonst bei Sinterstählen vorkommenden Legierungssysteme und die verwendeten Legierungstechniken finden sich z.B. in /7,8,9/.

### 2.1 Silizium als Legierungselement

Silizium erweitert stark das  $\alpha$ -Gebiet des Eisens. Nach einer neueren Zusammenstellung /10/ hat das homogene  $\gamma$ -Gebiet seine größte Ausdehnung bei  $1150^{\circ}\text{C}$  und 1,66% Si, das Zweiphasengebiet  $\alpha+\gamma$  reicht bei der selben Temperatur bis 1,98% Si. Die Löslichkeit des  $\alpha$ -Eisens für Si ist sehr groß und beträgt bei Raumtemperatur ca. 15% /11/. Die in den technischen Stählen enthaltenen Si-Gehalte ( $\leq 4,5\%$ ) führen nicht zur Bildung neuer Phasen im Stahlgefüge, sondern werden im  $\alpha$ -Eisen gelöst.

Si erhöht die Zugfestigkeit, Streckgrenze und Härte des Eisens durch Mischkristallbildung erheblich /12,13/. Die Bruchdehnung wird herabgesetzt, insbesondere bei Gehalten über 2% Si. Si erniedrigt den Diffusionskoeffizienten für Kohlenstoff sowohl in der  $\gamma$ - als auch in der  $\alpha$ -Phase des Eisens /14/. Als Folge davon wird die Härtbarkeit und die Anlaßbeständigkeit der Stähle durch Si verbessert. Ferner setzt es die Löslichkeit des Kohlenstoffs im  $\gamma$ -Eisen herab, und verstärkt die Neigung zur Ausscheidung des Kohlenstoffs nach dem stabilen System Eisen-Graphit. Diese Gegebenheiten beschränken die Verwendung von Si hauptsächlich auf das Gebiet der untereutektoiden Stähle, wo es z.B. für Vergütungs- und Federstähle eingesetzt wird.

In Baustählen, die gute Schweißbarkeit und Verformbarkeit aufweisen müssen, wird Si. nur bis zu Gehalten von 0,2% eingesetzt, da es diese Eigenschaften beeinträchtigt.

Da Si den elektrischen Widerstand des Eisens stark erhöht und die Grobkornbildung begünstigt, hat es besondere Bedeutung als Legierungselement (bis zu 4,5%) für Dynamo- und Transformatorenbleche erlangt.

Die Eignung von Si als Legierungselement für die Eisenpulvermetallurgie wurde von Hoffmann /4/ eingehend untersucht. Härte und Festigkeit der von ihm hergestellten Sinterlegierungen weisen beachtliche Werte auf. Die Zähigkeit nimmt erst bei Gehalten oberhalb 2,5% Si stark ab. Eigenschaftskennwerte optimaler Zusammensetzungen aus seiner Arbeit sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Die Stabilisierung der  $\alpha$ -Phase durch Si führt dazu, daß die Sinterung von Fe-Si-Legierungen in der  $\alpha$ -Phase abläuft. Da die Diffusion in der  $\alpha$ -Phase begünstigt ist gegenüber der  $\gamma$ -Phase des Eisens, bewirkt Si neben einer deutlichen Verkürzung des Homogenisierungsprozesses eine erhöhte Schwindungsrate des Sinterkörpers. Dies führt jedoch zu Maßänderungen, die eine technische Verwendung des Legierungselementes Si für Fertigteile mit engeren Toleranzen in Frage stellen. Eine technische Ausnutzung der starken Mischkristallverfestigung durch das Legierungselement Si erscheint für die Eisenpulvermetallurgie deshalb nur dann möglich, wenn gleichzeitig Maßnahmen zur Schwundkompensation ergriffen werden.

## 2.2 Mangan als Legierungselement

Im Gegensatz zu Si ist Mn ein Legierungselement, das das  $\gamma$ -Gebiet des Eisens erweitert. Mit steigendem Mn-Gehalt wird die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung rasch zu tieferen Temperaturen hin verschoben, bei denen, im Bereich der üblichen Abkühlgeschwindigkeiten, ein Konzentrationsausgleich des Mn durch Diffusion nur schwer möglich ist. Das hat zur Folge, daß bereits mit Mn-Gehalten von

5% das  $\gamma$ -Gitter beim Abkühlen diffusionslos in ein an Mn übersättigtes  $\alpha$ -Gitter umklappt. Die Bildung dieses  $\alpha$ -Martensits /15/ oder Mn-Martensits /14/ setzt sich bis zu Mn-Gehalten von 12% fort. Bei höheren Gehalten entsteht, ebenfalls durch eine martensitische Umwandlung, die hexagonal dicht gepackte  $\epsilon$ -Phase.

Durch Mn-Zusatz wird die Perlitbildung erschwert und die Bainitumwandlung begünstigt. Kohlenstoffhaltige Stähle mit 2 bis 3% Mn weisen deshalb bereits nach dem Normalisieren Bainit auf /11/. Die mit der Herabsetzung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit verbundene Erhöhung der Einhärttiefe macht Mn zu einem wichtigen Legierungselement für Vergütungsstähle. Die Mischkristallhärtung durch Mn wird bei den Baustählen ausgenutzt. Zugfestigkeit und Streckgrenze werden um 100 MPa pro Massen-% Mn erhöht, dabei fällt die Dehnung nur wenig ab /11/. Auch im Bereich der austenitischen Stähle spielt Mn eine wichtige Rolle. Als Beispiel sei hier der Hartmanganstahl erwähnt, der 12 bis 14% Mn enthält.

Umfassende Untersuchungen über den Einsatz von Mn in der Eisenpulvermetallurgie wurden von Gernand /16/ durchgeführt. Er stellte Sinterstähle unter Verwendung von Elektrolytmanganpulvern, Ferromangan, sowie fertiglegierter Pulver her. Fertiglegierte Pulver zeigen wegen der schlechten Preßbarkeit nur eine unwesentliche Verbesserung der Eigenschaften gegenüber reinem Eisen. Sie sind deshalb für die Eisenpulvermetallurgie von geringem Interesse.

Mit elementarem Mn und Ferromangan als Legierungsträger wurden bessere Ergebnisse erzielt. Diese Legierungsträger erfordern jedoch wegen der hohen Sauerstoffaffinität des Mangans sehr reine Sinteratmosphären.

Mit Hilfe von Gettermaterialien wurden auch unter betrieblichen Bedingungen erfolgreich Mn-legierte Sinterstähle hergestellt /17,18/. Mit 5% Mn wurden Festigkeiten von 600 MPa in Stählen, die durch Einfachsintertechnik hergestellt wurden, erreicht.

Mn ist auch Bestandteil der karbidischen Vorlegierungen MCM und MVM, die als Legierungsträger Eingang in die Sinterteilfertigung gefunden haben /1,2/. Fe-Mn-C-Sinterstähle sind ebenfalls untersucht worden /18,19,20,21,22/. Kohlenstoff wurde dabei als Graphit /18/ oder in Form einer kohlenstoffhaltigen Ferromangan-Vorlegierung (75% Mn, 7,75% C) eingebracht. Einen Überblick über die mit Mn bzw. Mn und C bisher erreichten Eigenschaften vermitteln die in Tabelle 1 aufgeführten Daten.

### 2.3 Gemeinsame Verwendung von Si und Mn, bzw. Si, Mn und C im Eisen.

In den meisten Stählen treten Si und Mn gleichzeitig als Begleitelemente auf, da sie bei der Herstellung der Stähle als Desoxidations- und Entschwefelungsmittel der Schmelze zugesetzt werden. Ferner sind sie in Baustählen höherer Festigkeit, wie z.B. in der Festigkeitsgruppe St 52, aufgrund ihrer guten Verfestigungswirkung und Wirtschaftlichkeit die am meisten verwendeten Legierungselemente. Die Verschlechterung der Schweißbarkeit durch Si wird mit Manganzusatz zum Teil wieder aufgehoben /14/. Wegen der Verbesserung der Härtebarkeit und Anlaßbeständigkeit finden sie umfangreiche gemeinsame Anwendung als Legierungselemente für Vergütungs-, Feder- und Werkzeugstähle. Als Beispiele hierfür seien die Stähle 38 MnSi 4, 46 MnSi 4, 53 MnSi 4, 37 MnSi 5 (nach DIN 17006) und SAE 9255 und SAE 9260 (nach der amerikanischen SAE-Norm) erwähnt.

Über die gemeinsame Verwendung von Si und Mn als Legierungselemente für die Eisenpulvermetallurgie gibt es nur wenige Veröffentlichungen. In einer über mehrere Legierungssysteme ausgedehnten Untersuchungsreihe von Findeisen und Hewing /23/ wurden Legierungen des Systems Fe-Si-Mn-C mit untersucht deren Eigenschaften jedoch nicht aufgeführt sind. Die Autoren berichten lediglich, daß sie "keine überraschenden Ergebnisse" erzielt hätten.

Gemenetzis /24/ untersuchte die Eignung verschiedener binärer Silizide, darunter auch  $MnSi_2$  als Legierungsträger für Sinter-

Tabelle 1: Eigenschaften Si-Mn-haltiger Sinterstähle (Literaturergebnisse).

System	Zusammensetzung [Massen-%]				Ausgangsmaterialien		Herstellungsbedingungen				Eigenschaften					Literatur
	Si	Mn	C	Fe	Basispulver	Legierungsträger	Preßdruck [MPa]	Sintertemperatur [°C]	Sinterzeit [min]	Atmosphäre	Gründichte [g/cm³]	Sinterdichte [g/cm³]	Härte	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	
Fe-Si	2,5	—	—	Rest	Wasserverdüstes Eisenp.	Ferrosilizium (15,4% Si)	600	1200	120	H <sub>2</sub>	6,73	7,34	159 HB <sub>2,5/187,5</sub>	458	10,9	25
	3,0	—	—	Rest	—	Siliziummetall	—	1250	60	H <sub>2</sub>	—	7,00	—	380	7,5	3
	4,0	—	—	Rest	Wasserverdüstes Eisenp.	Ferrosilizium (15,4% Si)	600	1200	120	H <sub>2</sub>	6,49	7,42	234 HB <sub>2,5/187,5</sub>	590	1,2	25
Fe-Mn-(C)	—	2,0	—	Rest	Wasserverdüstes Eisenp.	Elektrolytmangan	600	1280	100	Spaltgas + Getterung	7,02	7,06	44 HRB	330	15,0	9,19
	—	4,0	—	Rest	Wasserverdüstes Eisenp.	Elektrolytmangan	600	1280	100	Spaltgas + Getterung	6,90	6,92	79 HRB	550	4,0	9,19
	—	6,0	—	Rest	Wasserverdüstes Eisenp.	Elektrolytmangan	600	1280	100	Spaltgas + Getterung	6,85	6,87	88 HRB	620	4,0	19
	—	2,0	0,8	Rest	Wasserverdüstes Eisenp.	Elektrolytmangan	600	1280	100	Spaltgas + Getterung	6,93	6,95	80 HRB	570	2,8	9
	—	4,2	0,20	Rest	Hametag Eisenp.	Ferromangan (75 Mn; 7,7 C)	590	1120	180	Spaltgas	6,91	7,12	180 HV10	886	4,0	20
	—	4,79	0,15	Rest	Luftverdüstes Eisenp.	Ferromangan (75 Mn; 7,7 C)	590	1120	180	Spaltgas	6,87	6,93	155 HV10	672	1,0	20
Fe-Si-Mn	2,5	2,4	—	Rest	Elektrolyteisenpulver	Mn Si <sub>2</sub>	500	1300	30	Spaltgas	6,76	7,02	—	394	9,0	4
	4,0	3,9	—	Rest	Elektrolyteisenpulver	Mn Si <sub>2</sub>	500	1300	30	Spaltgas	6,65	7,21	—	522	2,4	4
	2,5	2,4	—	Rest	Elektrolyteisenpulver	Mn Si <sub>2</sub>	600	1300	120	Spaltgas	6,90	7,25	—	420	10,1	4

legierungen. Die mit  $\text{MnSi}_2$  hergestellten Werkstoffe zeigen relativ günstige Festigkeitswerte. Einige Ergebnisse sind zum Vergleich ebenfalls in Tabelle 1 enthalten.



### 3. Ausgangsmaterialien

Die Eigenschaften von Sinterlegierungen hängen außer von den Sinterbedingungen stark von den verwendeten Ausgangsmaterialien ab, da das Sinterverhalten letztlich durch die Oberflächenaktivität des Basispulvers und den Wechselwirkungen zwischen diesem und den Legierungskomponenten entscheidend beeinflusst wird.

In der Eisenpulvermetallurgie wurden zum Einbringen von Legierungselementen verschiedene Legierungstechniken angewandt /8, 16/, die sich in drei grundsätzlich unterschiedliche Gruppen einteilen lassen:

- Verarbeitung fertiglegierter Pulver. Das sind Pulver, bei denen jedes Teilchen die Zusammensetzung des fertigen Werkstoffs hat. Sie werden meist durch Verdüsung legierter Schmelzen hergestellt.
- Verarbeitung teillegierter Pulver. Dabei werden die Legierungselemente durch eine Diffusionsglühung an die Oberfläche der Eisenteilchen anlegiert.
- Verwendung von Pulvermischungen aus dem Basispulver und den Legierungselementen, die in Form von elementarem Pulver oder Vorlegierungen der Zusätze beigegeben werden.

Fertiglegierte Pulver sind aufgrund der Verfestigung der einzelnen Pulverteilchen schlechter verpreßbar, während Pulvermischungen und anlegiertes Pulver die Preßbarkeit weitgehend beibehalten, da die Legierungsbildung erst beim Sintern durch Diffusionsvorgänge stattfindet. Dabei wird unter technischen Bedingungen meist keine homogene Verteilung der Legierungselemente erreicht.

Wegen der Wirtschaftlichkeit und der guten Preßbarkeit kommt dem Gemischtlegieren (Pulvermischungen) und den teillegierten Mischungen in der Praxis die größere Bedeutung zu. Die Möglichkeit, die Werkstoff-

zusammensetzung dabei auf sehr einfache Weise zu variieren, läßt das Gemischtlegieren auch für Untersuchungen zur Legierungsentwicklung als besonders geeignet erscheinen. Es wird deshalb für die Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich verwendet, wobei als Eisen-Basispulver ein kommerzielles verdüstertes Pulver hoher chemischer Reinheit und höchster Preßbarkeit ausgewählt wurde.

### 3.1 Auswahl der Legierungsträger

Für das Einbringen von Si und Mn werden in der Schmelzmetallurgie eine Reihe von Vorlegierungen eingesetzt, die zum Teil auch als Pulver angeboten werden. Da diese Legierungsträger sehr preisgünstig sind, liegt es nahe, sie auch für die pulvermetallurgische Legierungsherstellung zu verwenden.

Von den unterschiedlichen angebotenen Varianten wurden nach einer Reihe von Vorversuchen die binären Legierungen Ferrosilizium 15 und Ferromangan 85 als geeignete Legierungsträger ausgewählt.

Im Verlauf der Arbeit konnten anhand von Ergebnissen, die mit Fe-Si und Fe-Mn gewonnen wurden, die Anforderungen an eine optimale Vorlegierung definiert werden. Dieser Legierungsträger, eine ternäre Fe-Si-Mn-Legierung, wurde hergestellt und ebenfalls in die Untersuchungen miteinbezogen. Sie wird im folgenden als SM-Vorlegierung bezeichnet.

### 3.2 Herstellung und Charakterisierung der Ausgangsmaterialien

Insgesamt wurden für die weiteren Untersuchungen folgende Pulver verwendet:

#### Fe-Basispulver:

ASC 100.29 (atomized super compressible) der Fa. HÖGANÄS, Schweden. Ein durch Wasserverdüstung hergestelltes superkompressibles Eisenpulver /27/.

Legierungsträger:

- 1) Verdüstetes Ferrosilizium 15, bezogen von der Knapsack AG, Köln.
- 2) Ferromangan 85, bezogen von der Gesellschaft für Elektrometallurgie, Nürnberg.
- 3) Ternäre Fe-Si-Mn-Vorlegierung (SM) eigener Herstellung.

Das Basispulver und das Fe-Si-Pulver wurden im Anlieferungszustand verwendet. Aus dem Fe-Mn-Pulver wurden durch Absieben die Fraktionen größer als 40  $\mu\text{m}$  entfernt.

Die ternäre Vorlegierung wurde im Vakuumofen erschmolzen und mechanisch auf eine Teilchengröße von kleiner als 25  $\mu\text{m}$  zerkleinert.

Die chemische Zusammensetzung, Schmelzintervall, Dichte und Härte der Legierungsträger sowie des Basispulvers sind in Tab.1 zusammengestellt. Teilchengrößenverteilung und Gestalt der verwendeten Pulver sind aus den Abb.1 und 2 ersichtlich.

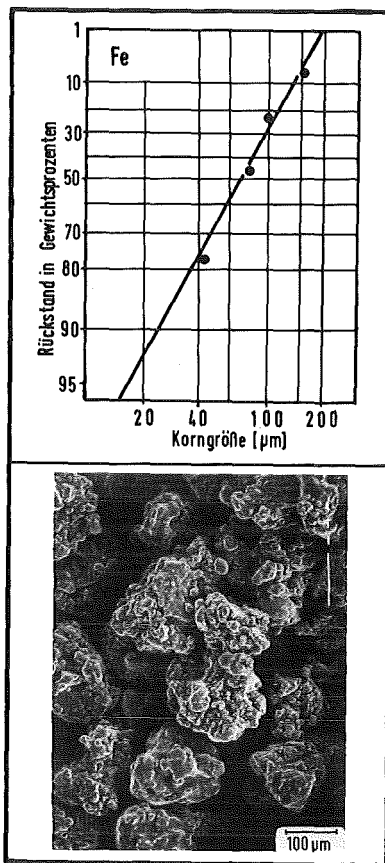


Abb.1:

Teilchengrößenverteilung (Siebanalyse) und Teilchenform des Fe-Basispulvers.

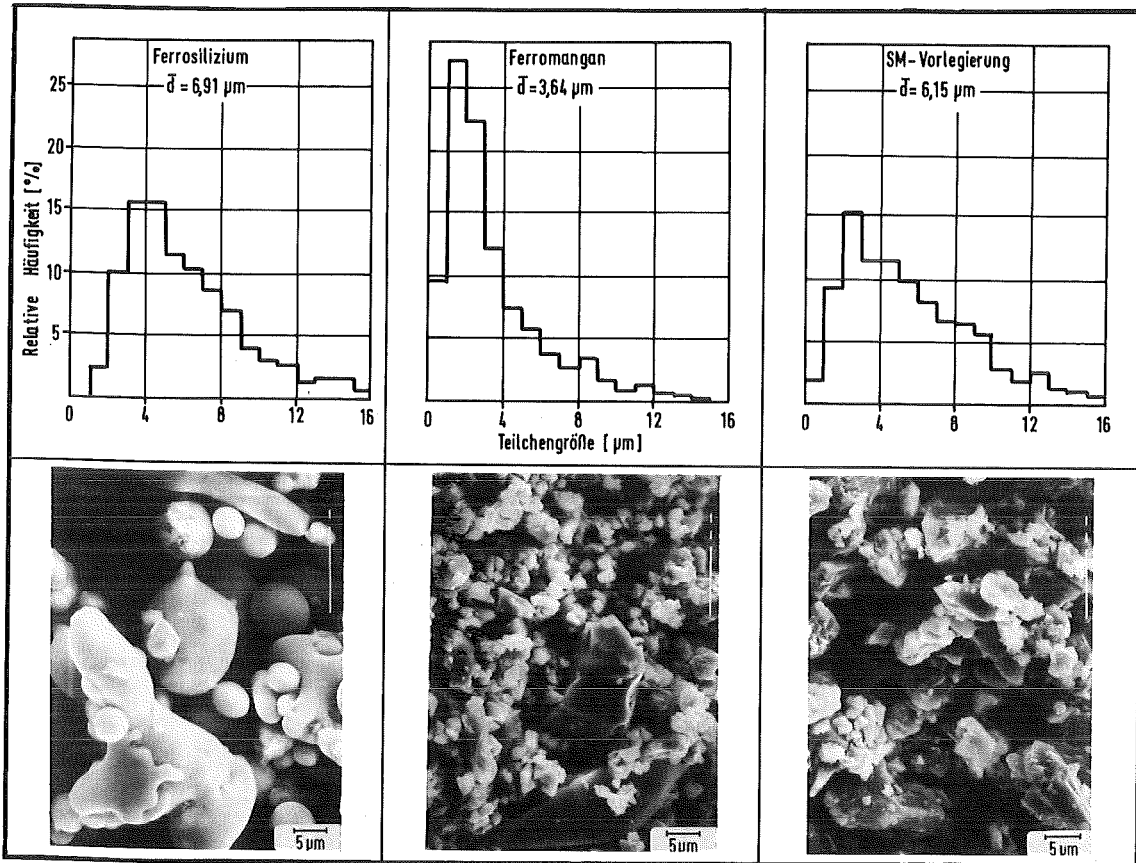


Abb.2: Teilchengrößenverteilung (Linearanalyse) und Teilchenform der Legierungsträger.

Tab.2: Charakterisierung der verwendeten Ausgangsmaterialien.

PULVER		EISENPULVER ASC 100.29	FERROSILIZIUM	FERROMANGAN
Chemische Zusammensetzung [Massen-%]	Si	0,02	15,4	0,97
	Mn	0,05	-	84,7
	C	0,01	0,41	0,11
	O	0,15	0,28	0,51
	P	0,01	0,094	0,117
	Fe	99,7	Rest	Rest
Solidustemperatur [°C]		-	1160	1190
Liquidustemperatur [°C]		-	1210	1210
Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]		-	6,93	7,01
Härte HV 0,2		-	570	1140

Die chemische Zusammensetzung wurde mittels naßchemischer Verfahren ermittelt. Das Schmelzintervall der Legierungsträger wurde mittels Differential-Thermo-Analyse (DTA) bestimmt. Diese Untersuchungen wurden mit einer Aufheiz- bzw. Abkühlgeschwindigkeit von 10 K/min in Schutzgas (Argon) durchgeführt. Zur Bestimmung der Dichte und Härte wurden erschmolzene Proben verwendet. Die Dichtemessung erfolgte mittels der Auftriebsmethode in  $H_2O$ , die Härte wurde durch Kleinlasthärtemessung ermittelt. Die Charakterisierung der Teilchengrößenverteilung erfolgte für das Eisenpulver mittels Siebanalyse. Für die feineren Legierungsträger wurde eine Linearanalyse an REM-Pulveraufnahmen durchgeführt.

Die hohe chemische Reinheit des Eisenpulvers hatte eine ausgezeichnete Preßbarkeit zur Folge.

Das Ferrosilizium weist einen relativ hohen Kohlenstoffgehalt auf. Dies fällt im Endprodukt stark ins Gewicht, da bedingt durch den niedrigen Si-Anteil, größere Mengen des Legierungsträgers den Pulvermischungen zugesetzt werden müssen. Unter den verwendeten Legierungsträgern weist das Ferromangan den höchsten Sauerstoffgehalt auf. Dies dürfte durch den hohen Anteil des sauerstoffaffinen Mangans sowie hohen Feinanteil im Pulver bedingt sein.

Die Unterschiede in der thermischen Ausdehnung zwischen den Komponenten der Pulvermischung können insbesondere bei der Aufheizphase nachteilig auf den Zusammenhalt des Preßlings wirken. Es wurde deshalb das thermische Ausdehnungsverhalten der verwendeten Ferrolegierungen ermittelt und in Abb. 3 wiedergegeben. Diese Messung erfolgte an erschmolzenen Proben mit 8 mm Durchmesser und 10 mm Länge in einem Dilatometer der Firma Netzsch. Als Versuchsatmosphäre wurde Wasserstoff verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min.

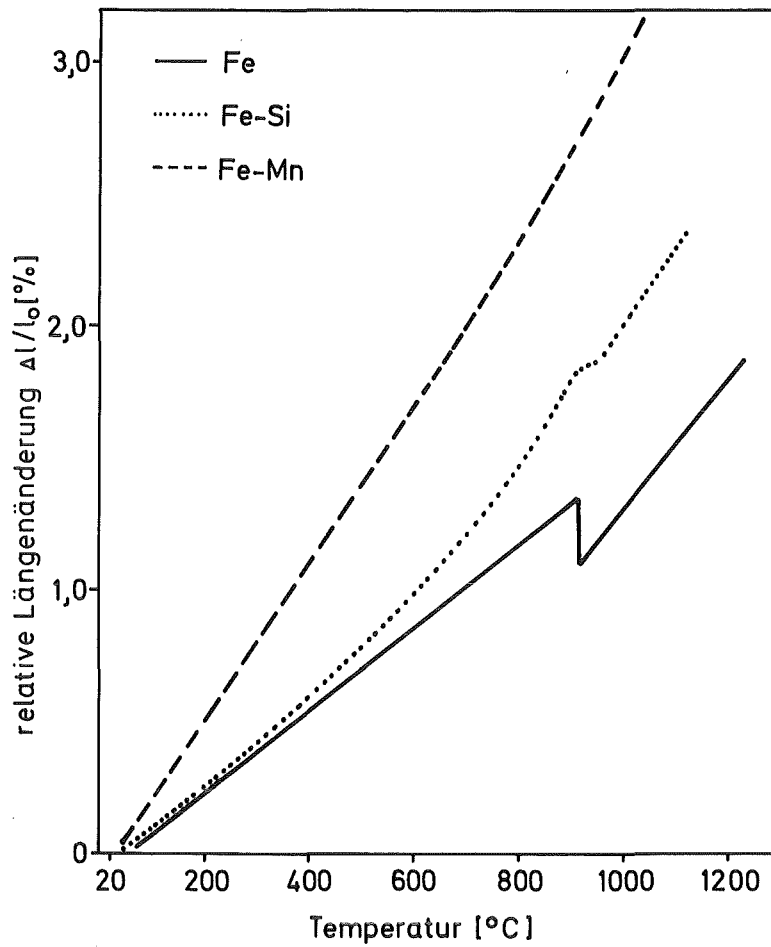


Abb. 3: Thermische Ausdehnung der verwendeten (kompakten) Ausgangsmaterialien.

Sowohl Ferromangan als auch Ferrosilizium haben einen größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als reines Eisen.

#### 4. Sinterverhalten und Homogenisierung von Si-Mn legierten Sinterstählen

Bei der Sinterung strebt der Pulverpreßling, der einen mehr oder weniger großen Anteil an Poren enthält, dem Zustand des porenfreien Körpers entgegen. Die treibende Kraft dafür ist die Reduzierung der spezifischen Oberfläche, was einer Minderung der freien Energie gleich kommt. Das Sintern unter realen Bedingungen erfolgt durch eine Vielzahl von Teilprozessen, die sich zum Teil überlagern und deren Kinetik unterschiedlichen Gesetzmäßigkeiten unterliegt.

Besteht der Preßkörper aus mehrkomponentigen Pulvermischungen, so findet in diesem während der Sinterung gleichzeitig die Legierungsbildung statt. Um die gewünschte Wirkung der Legierungselemente zu erzielen, ist es daher notwendig, eine ausreichende Homogenisierung zu erreichen.

In jedem Fall muß im sinternden Körper Materie transportiert werden, wofür je nach Art und Zustand des Systems unterschiedliche Materialtransportmechanismen in Betracht kommen. Der wichtigste davon ist die Diffusion.

Der in einer bestimmten Sinterzeit erreichte Homogenisierungszustand hängt im wesentlichen von der Teilchengröße der Pulver und von dem Interdiffusionskoeffizienten der beteiligten Elemente ab. Oberflächen- und Korngrenzendiffusion sind meistens nur in den Anfangsstadien des Sinterns von Bedeutung, da die spezifische Oberfläche und die Korngrenzen im Verlaufe der Sinterung schnell abgebaut werden. Die Anwesenheit von flüssiger Phase beschleunigt den Homogenisierungs- und Sintervorgang entscheidend.

Sowohl die Abnahme der Porosität als auch die Legierungsbildung führen zu einer Volumenänderung des Preßkörpers. Diese kann durch dilatometrische Untersuchungen verfolgt werden. Durch metallographische Untersuchungen von Proben aus verschiedenen Sinterstadien können Ergebnisse über den Ablauf der Legierungsbildung und den Homogenisierungszustand gewonnen werden. Beides ist sowohl für die praktische Anwendung

(im Hinblick auf das Maßverhalten und die stark vom Homogenisierungszustand abhängigen Eigenschaften), als auch zur weiteren Optimierung der Legierungen von Interesse.

#### 4.1 Untersuchungsmethoden

Das Sinterverhalten wurde mittels Dilatometrie, Differentialthermoanalyse sowie begleitender Gefügeanalyse mittels Licht- und Elektronenmikroskopie untersucht.

Für die dilatometrischen Untersuchungen wurden Rundproben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Länge von 10 mm durch Kaltpressen hergestellt. Die Verdichtung erfolgte dabei beidseitig in einer schwebenden Matrize. Der Preßdruck wurde jeweils so gewählt, daß alle Proben annähernd die gleiche Gründichte (86% T.D.) hatten. Die Messungen wurden in einem Dilatometer der Firma Netzsch mit induktivem Wegaufnehmer und  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Übertragungssystem durchgeführt. Die Längenänderung wurde immer parallel zur Preßrichtung der Proben gemessen. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min. Als Atmosphäre wurde Wasserstoff mit einem Taupunkt von ca.  $-30^\circ\text{C}$  ( $\hat{=}$  360 vpm  $\text{H}_2\text{O}$ ) verwendet.

Für die Differentialthermoanalysen wurden Rundproben mit einem Durchmesser von 6 mm und einer Länge von 8 mm verwendet. Die Aufheizgeschwindigkeit betrug 10 K/min; als Schutzgas wurde Argon verwendet. Die Thermospannungen wurden mit Platin-Rhodium-Thermoelementen gemessen.

Die Gefügeuntersuchungen wurden an Proben durchgeführt, die beim Erreichen der gewünschten Temperatur bzw. isothermen Sinterzeit mit einer Geschwindigkeit von ca. 100 K/min rasch abgekühlt wurden. Die Proben wurden nach einer Vakuum-Einbettung in Kunstharz nach den üblichen metallographischen Schleif- und Polierverfahren präpariert. Als Ätzmittel wurde eine 1,5%-ige Nitallösung verwendet. Die Konzentrationsstreckenprofile wurden mittels wellenlängen- bzw. energiedispersiver Röntgenmikroanalyse ermittelt. Dafür wurden, je nach Verwendungszweck der Analysen, geätzte oder ungeätzte Proben eingesetzt.



#### 4.2 Sinterverhalten mit den binären Ferrolegierungen als Le- gierungsträger

Die während der Aufheizung und isothermen Sinterung gemessene relative Längenänderung von Preßlingen aus Fe-Ferromangan-Pulvermischungen ist in Abb.4 wieder gegeben. Zum Vergleich ist auch die Längenänderung von einem Preßling aus reinem Eisenpulver in Abb.4 miteingetragen. Die Ferromangan-haltigen Preßlinge dehnen sich stärker aus als reines Eisen. Bedingt durch den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Ferromangans (siehe Kap. 3.2) ist die Gesamtausdehnung des Mischkörpers erhöht.

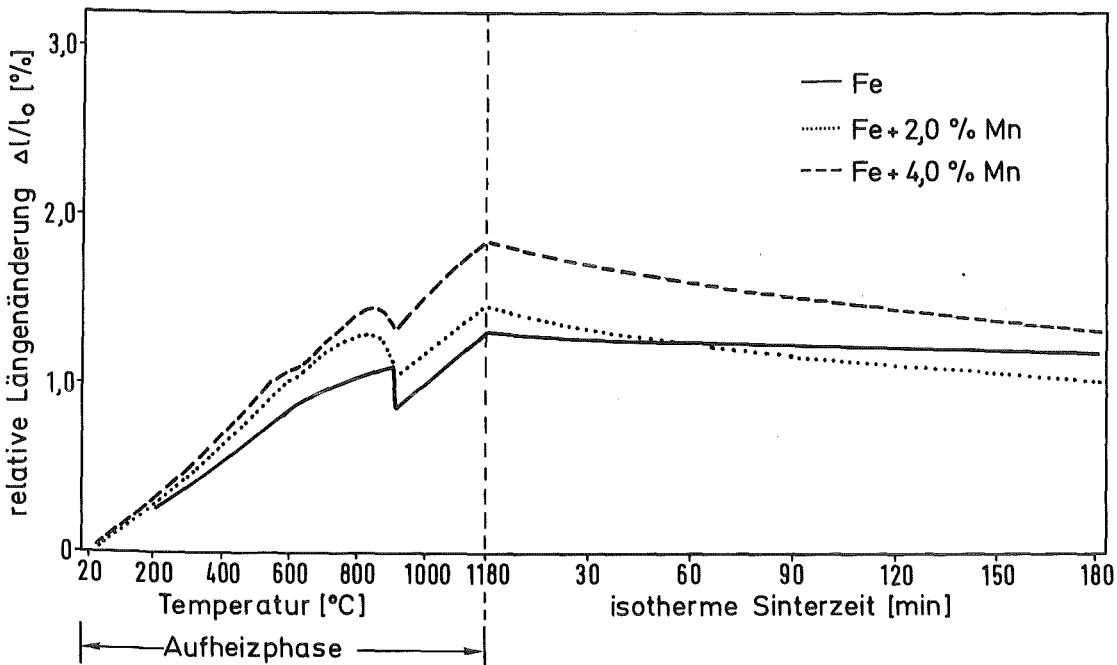


Abb.4: Längenänderung von Fe-Mn-Pulverpreßlingen während Aufheizung und isothermischer Sinterung.

Abb.5 zeigt die relativen Längenänderungen der Proben aus Fe-Ferrosilizium-Pulvermischungen, wobei als Si-Gehalt 1,5 und 2,5% Silizium (entspricht 10% und 16,6% Ferrosilizium) gewählt wurden. Auch hier macht sich der höhere thermische Ausdehnungskoeffizient des Ferrosiliziums bemerkbar, jedoch etwas weniger als bei den Ferromangan-haltigen Preßlingen.

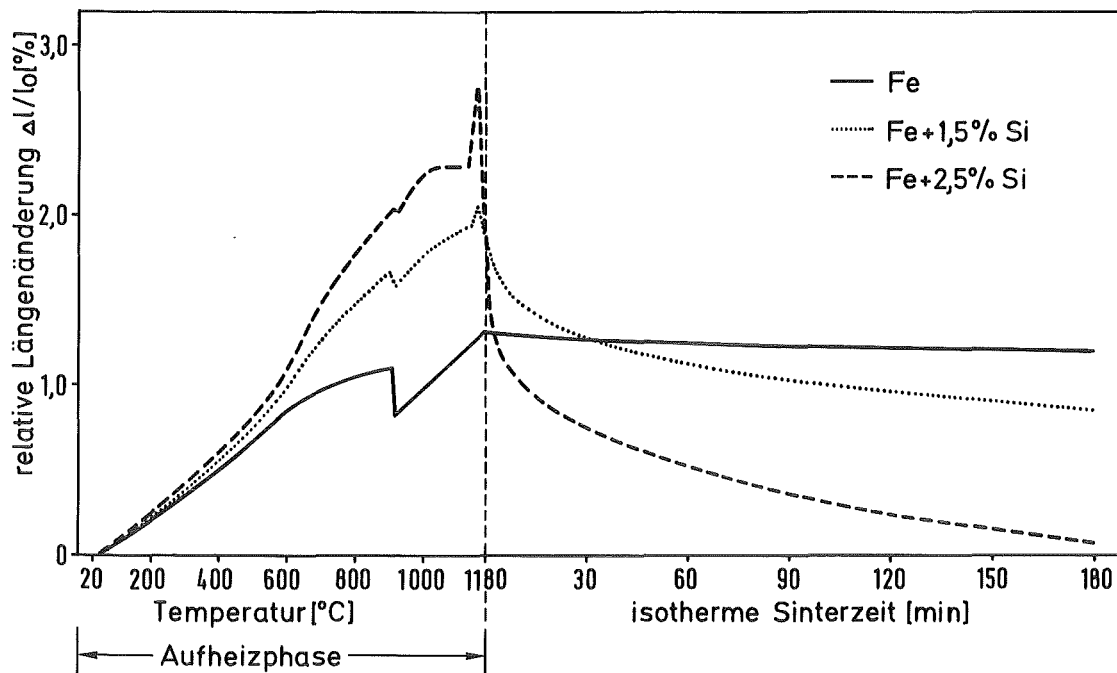


Abb.5: Längenänderung von Fe-Si-Pulverpreßlingen während Aufheizung und isothermer Sinterung.

Die gleichzeitige Anwesenheit von Ferromangan und Ferrosilizium verursacht eine wesentlich größere Ausdehnung in der Aufheizphase. Dies ist in Abb.6 zu erkennen, wo die relativen Längenänderungen der ternären Legierungen denen des reinen Eisens und der binären Legierungen gegenüber gestellt sind. Um die Ausdehnungsursachen weiter zu untersuchen, wurden isotherme Sinterungen im Ausdehnungsbereich, nämlich  $750^{\circ}\text{C}$ , durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abb.7 wiedergegeben. Die Darstellung zeigt den Unterschied im Schwellungsverhalten zwischen den binären Legierungen und einer ternären Legierung, in der die Anteile an Si und Mn zusammen vorliegen. Der Preßling mit 4% Mn zeigt im isothermen Bereich keine Schwellung. Das bedeutet, daß die in Abb.4 gegenüber dem reinen Eisen auftretende zusätzliche Schwellung nicht zeitabhängig und daher nicht mit Diffusion oder Homogenisierungsvorgängen verbunden ist. Die Ursache der Schwellung beruht

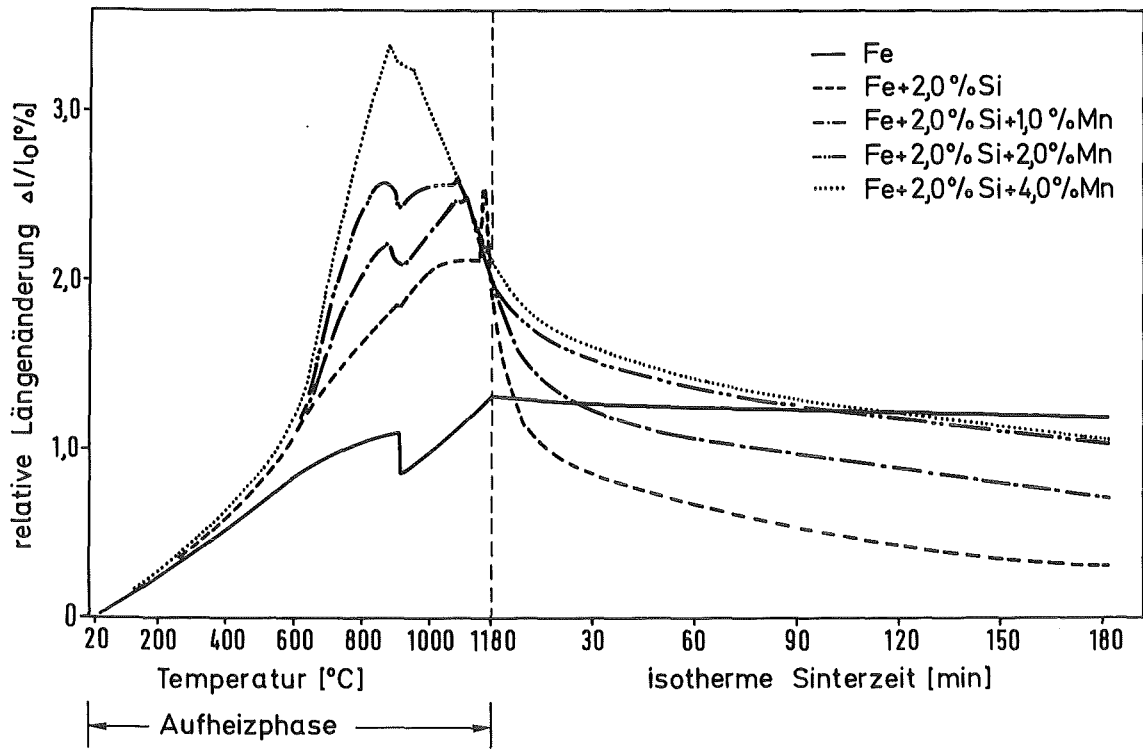


Abb. 6: Relative Längenänderungen von Fe-, Fe-Si- und Fe-Si-Mn-Pulverpreßlingen während Aufheizung und isothermer Sinterung.

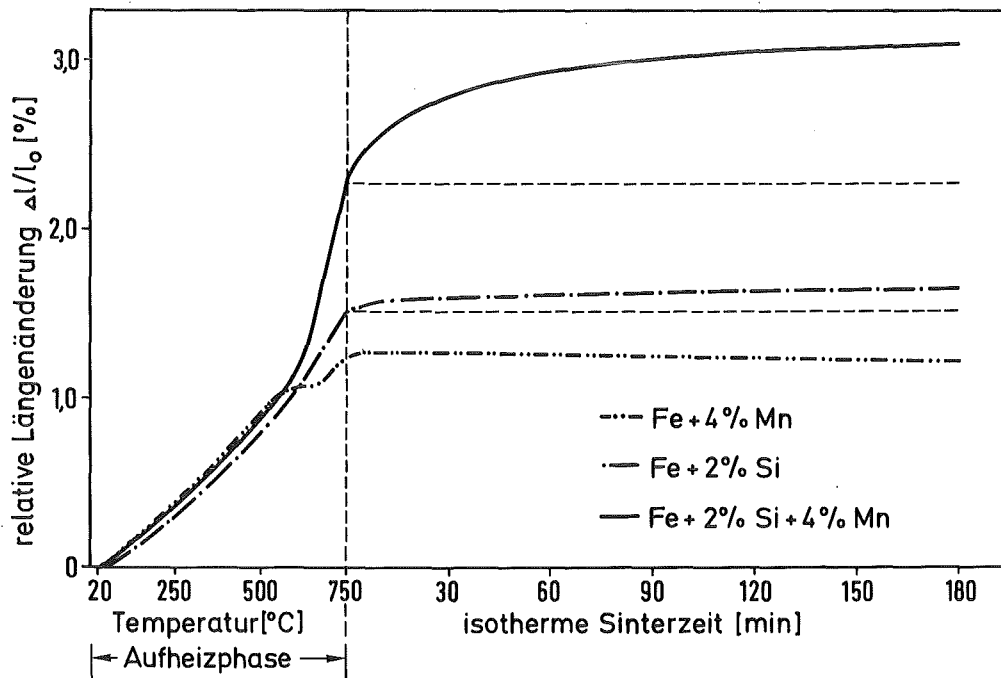


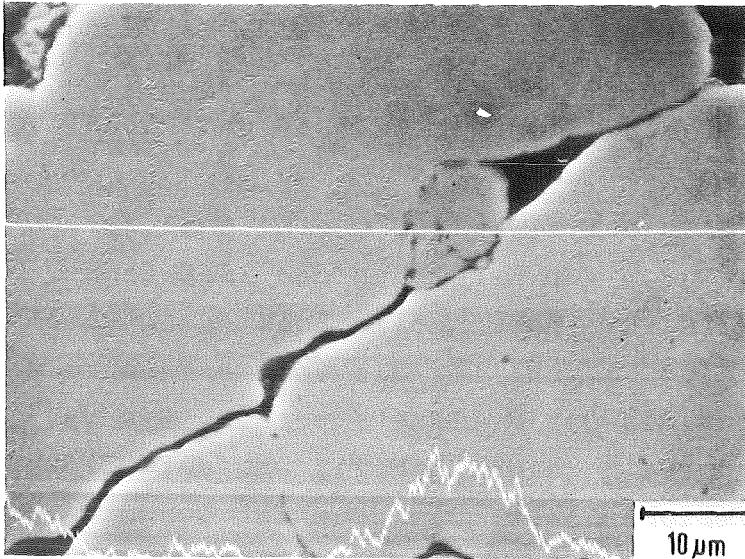
Abb. 7: Maßverhalten der Preßlinge bei isothermer Sinterung im Temperaturbereich der Homogenisierungsschwelle ( $750^{\circ}\text{C}$ ).

ausschließlich auf dem höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Ferromangans. Die Probe mit 2% Si zeigt eine leichte Schwellung, was auf Homogenisierungsvorgänge zurückzuführen sein dürfte. Eine Oxidation als Ursache kann ausgeschlossen werden, da bei der Probe ein Gewichtsverlust von 0,03% auftrat.

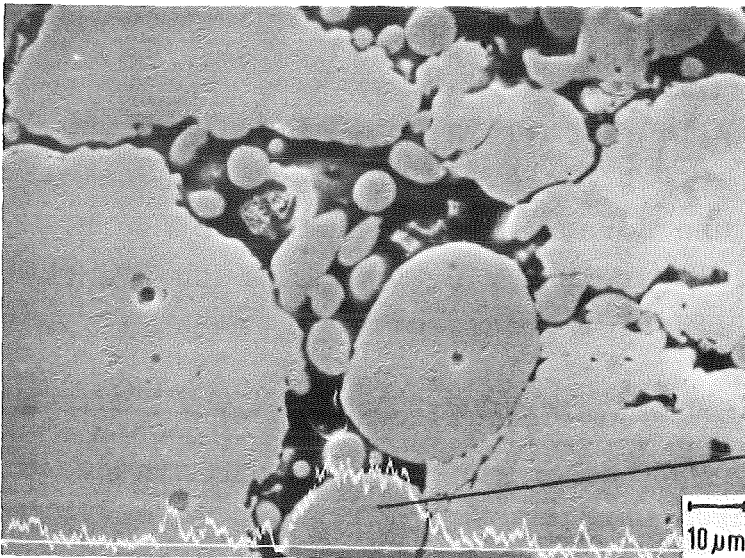
Bei der ternären Legierung ist die Schwellung im isothermen Bereich wesentlich größer als die Summe der Schwellungsbeträge der binären Systeme, was auf eine zusätzliche Schwellungsursache schließen läßt. Diese Schwellung beruht auf der Bildung ternärer intermetallischer Phasen mit einem höheren spezifischen Volumen. Obwohl sie nur in geringen Mengen auftreten, verursachen sie wegen der Abtrennung von Preßkontakten insgesamt eine Schwellung des Preßlings. In Abb.8 sind dadurch entstandene Risse in einer Probe mit 2% Si und 4% Mn zu erkennen. Die Probe wurde mit einer Aufheizgeschwindigkeit von 10 K/min bis auf 880°C erhitzt. Mittels energiedispersiver Röntgenmikroanalyse konnte festgestellt werden, daß die Ferrosiliziumteilchen mit Mn, und die Ferromanganteilchen mit Si angereichert sind. Daraus läßt sich schließen, daß ternäre Silizide an der Oberfläche der Legierungsträgerteilchen bereits in einem frühen Stadium der Aufheizung entstehen.

Im weiteren Verlauf der Aufheizung wird bei allen Legierungen die  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung, die mit einer Volumenabnahme verbunden ist, erkennbar. Bei den Fe-Mn-Proben ist der Umwandlungsbeginn zu tieferen Temperaturen verschoben. Bei den Fe-Si-Proben wird mit steigendem Si-Gehalt eine verringerte Volumenabnahme bei der Umwandlung festgestellt. Dies zeigt, daß bereits beim Erreichen der Umwandlungstemperatur Teile des Gefüges so weit mit Si angereichert sind, daß dort die  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung unterdrückt wird. Bei den Proben der ternären Zusammensetzung tritt die Umwandlung mit steigendem Mn-Gehalt wieder stärker in Erscheinung, was auf die Stabilisierung der  $\gamma$ -Phase durch Mn zurückzuführen ist.

Beim reinen Eisen und den binären Fe-Mn-Preßlingen treten dann im weiteren Verlauf der Aufheizung keine weiteren Be-

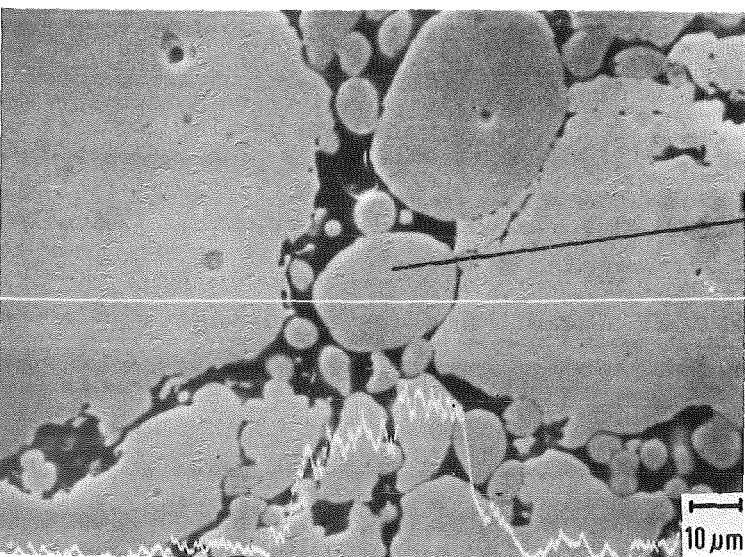


Mn-Konzentrationsprofil



Si-Konzentrationsprofil

Ferrosiliziumteilchen



Mn-Konzentrationsprofil

Ferrosiliziumteilchen

Abb.8: Anreicherung der Ferrosiliziumteilchen mit Mn. Auftrennung von Preßkontakten, Zustand bei 880°C (Zusammensetzung: Fe + 2% Si + 4% Mn).

sonderheiten auf. Im isothermen Bereich wird die Schwindung der Proben sichtbar. Die Verdichtungsgeschwindigkeit ist dabei bei den Mn-haltigen Proben höher als beim reinen Eisen.

Bei den Fe-Si-Proben erfolgt bei etwa  $1160^{\circ}\text{C}$  eine fast sprunghafte Volumenzunahme, die noch vor Erreichen der isothermen Sintertemperatur von  $1180^{\circ}\text{C}$  in eine schnelle Schwindung übergeht. Die Temperatur ( $\sim 1160^{\circ}\text{C}$ ), bei der die Volumenzunahme eintritt, stimmt annähernd mit der Solidustemperatur des verwendeten Ferrosiliziums überein (siehe Abb.2), was auf Bildung einer flüssigen Phase schließen läßt. Die Höhe des Schwellungsmaximums sowie die Geschwindigkeit der sich anschließenden Schwindung nehmen mit steigendem Si-Gehalt zu.

Das Auftreten eines Schwellungsmaximums bei der Bildung von temporärer flüssiger Phase ist mit dem Eindringen der Schmelze in die Teilchenkontakte und Korngrenzen verbunden. Diese Erscheinung ist in mehreren Systemen (z.B. Cu-Ti, Al-Cu, Fe-Cu), in denen eine temporäre flüssige Phase vorliegt, bekannt /28,29,30/.

Wenige Minuten nach dem Erreichen der isothermen Sintertemperatur ( $1180^{\circ}\text{C}$ ) nimmt die Verdichtungsgeschwindigkeit wieder ab, da die flüssige Phase durch Anreicherung mit Eisen ihre Zusammensetzung ändert und wieder erstarrt. Jedoch ist die Verdichtungsgeschwindigkeit immer noch höher als in den Fe-Mn- und Fe-Sinterkörpern, da die Sinterung ganz oder teilweise in der  $\alpha$ -Phase des Eisens abläuft, in der die Diffusion begünstigt ist.

An den Längenänderungskurven der ternären Legierungen (Abb.6) ist erkennbar, daß das oben genannte Schwellungsmaximum immer noch auftritt, jedoch wird es durch Mn-Zusatz kleiner und wird außerdem zu tieferen Temperaturen verschoben. Dies ist dadurch bedingt, daß im ternären System Fe-Si-Mn die Bildung von flüssiger Phase bei niedrigeren Temperaturen möglich ist. Abb.9 zeigt einen Ausschnitt aus dem ternären System nach Vogel und Bedarff /5/. Eingetragen ist der Verlauf der Schmelzrinnen, sowie diejenigen Schmelzen ( $L_1$  bis  $L_3$ ), die bei niedrigsten Temperaturen erstarren. Im schraffierten Bereich liegt die

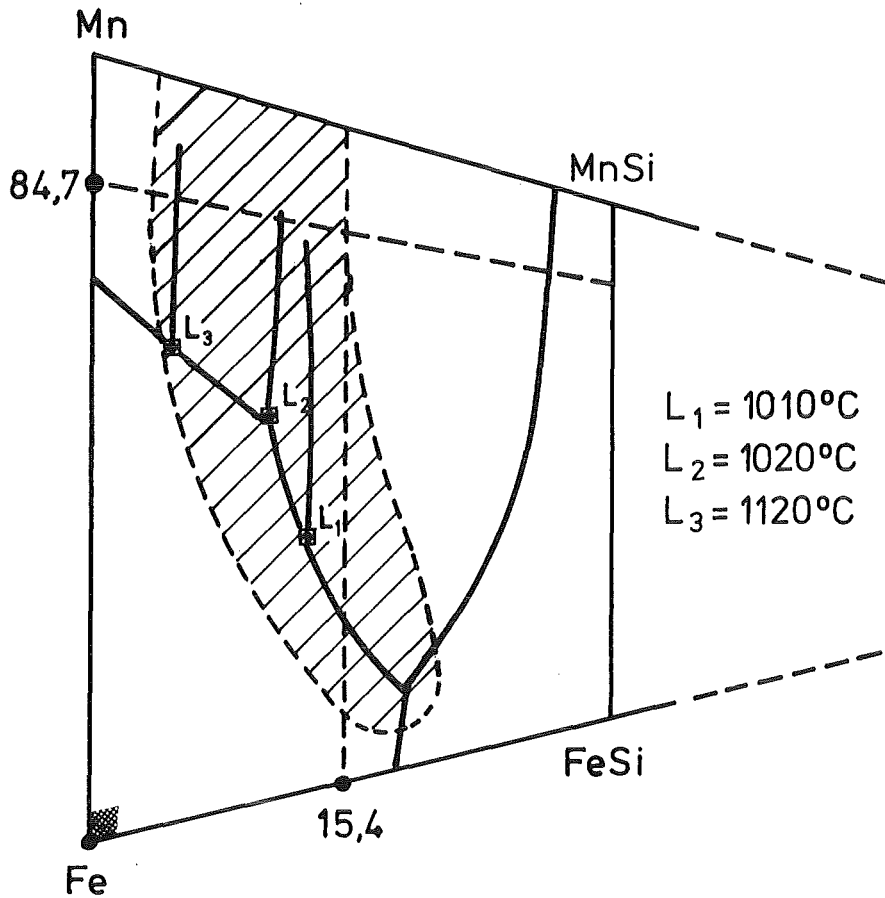


Abb.9: Ausschnitt aus dem ternären Fe-Si-Mn-System. Zusammensetzungen im schraffierten Bereich bilden bei Sintertemperatur ( $1180^{\circ}\text{C}$ ) flüssige Phase.

Solidusfläche unterhalb der Sintertemperatur ( $1180^{\circ}\text{C}$ ). Wenn man die im Ferrosilizium und Ferromangan vorhandenen Verunreinigungen mit berücksichtigt, kann dieser Bereich noch etwas größer werden und es können sich bereits bei noch niedrigeren Temperaturen flüssige Phasen bilden.

Die Ursache für die Abnahme des Schwellungsmaximums durch Mn-Zusatz dürfte darin liegen, daß die Ferrosilizium- bzw. Ferromangan-Teilchen durch Aufnahme von Mn bzw. Si in den Oberflächenzonen eine Erniedrigung des Schmelzpunktes erfahren. Dadurch bildet sich bereits bei niedrigen Temperaturen flüssige Phase, jedoch in geringen Mengen, die bei der Benetzung kaum Volumenänderungen hervorrufen. Dieser diffu-

sionsabhängige Schmelzvorgang setzt sich fort, bis keine Zusammensetzungen mit der Solidustemperatur unterhalb der Sintertemperatur vorhanden sind. Die so entstandene flüssige Phase wird jeweils durch Aufnahme von Eisen als Folge der Benetzung der Fe-Teilchen wieder fest; d.h. es findet gleichzeitig Bildung an den einen Stellen und Erstarrung an den anderen statt.

An einer Legierungsreihe mit 2% Si (13,3% Ferrosilizium) und variablem Mn-Gehalt (bis 4%) wurde der Beginn der Bildung der flüssigen Phase zusätzlich mittels Differentialthermoanalyse untersucht. Dabei betrug die Aufheizgeschwindigkeit gleichfalls 10 K/min, jedoch unter Argon-Atmosphäre. Die Temperaturen sind in Abb.10, neben den durch Dilatometrie ermittelten Temperaturen (Beginn des Schwellungsmaximums) als Funk-

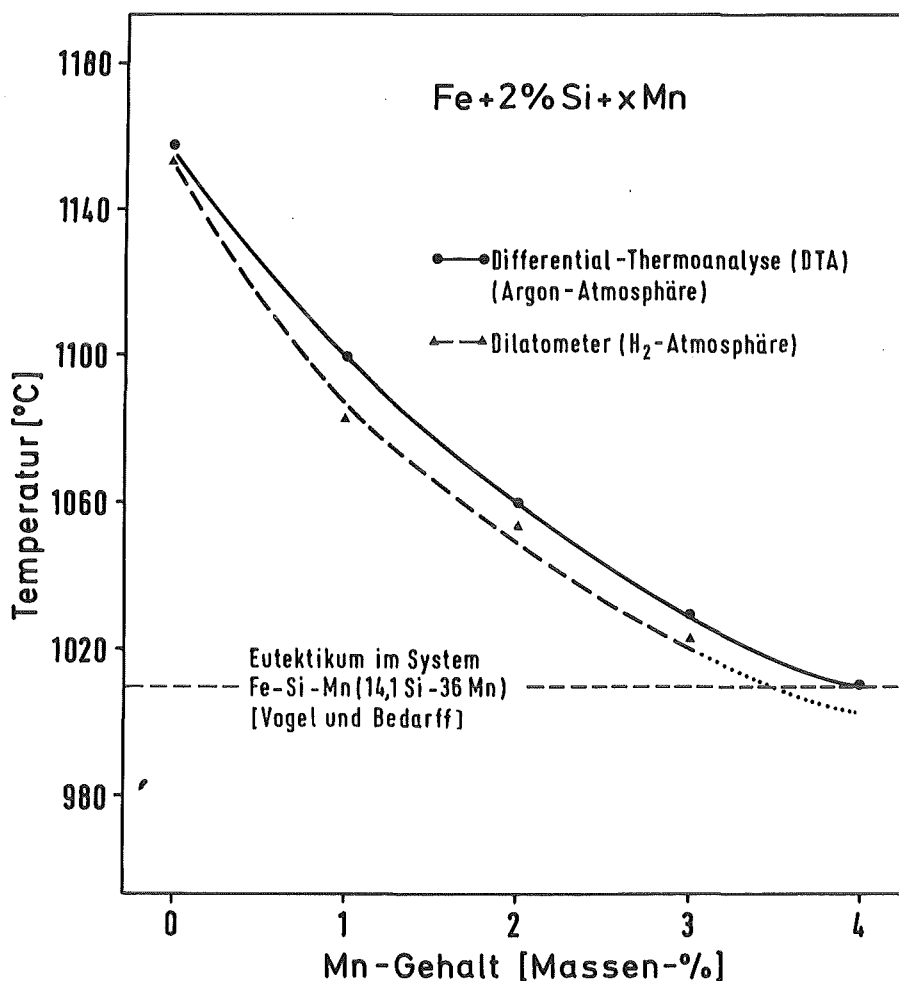


Abb.10: Temperaturen, bei denen die Bildung der flüssigen Phase einsetzt, in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt.



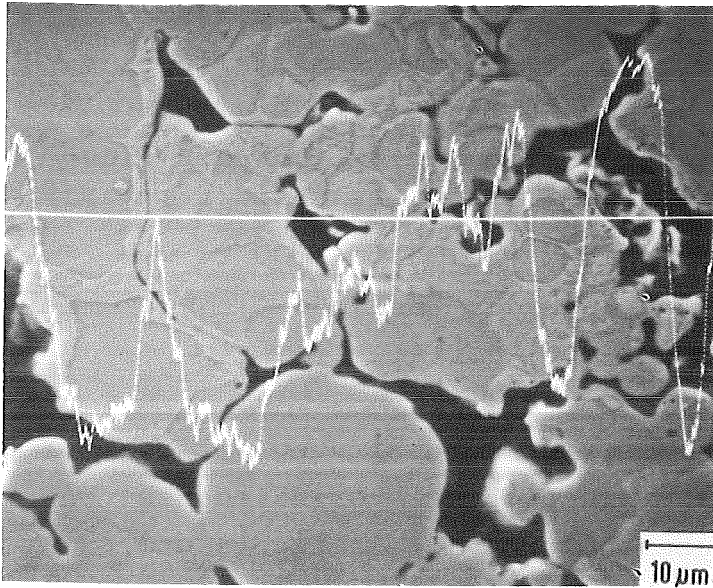
tion des Mn-Zusatzes aufgetragen. Es ist darin eine kleine systematische Abweichung zwischen den durch die beiden Methoden ermittelten Temperaturen festzustellen, die jedoch innerhalb der Meßgenauigkeit der Temperaturmessung liegt.

Man erkennt aus Abb.10, daß der Beginn der Bildung der flüssigen Phase mit Mn-Zusatz sich jeweils zu niedrigeren Temperaturen verschiebt. Die Grenze liegt bei etwa  $1000^{\circ}\text{C}$ , was annähernd mit der Schmelztemperatur des ternären Eutektikums übereinstimmt.

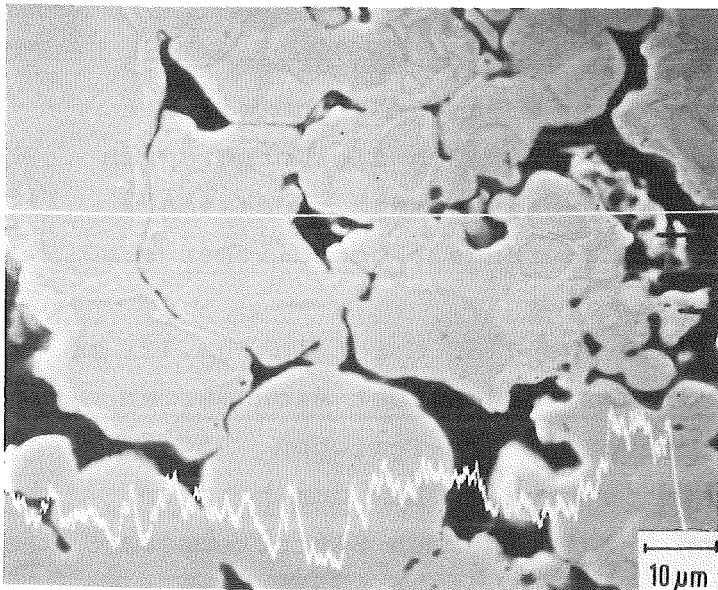
Der Verlauf der Sinterung sowie Legierungsbildung wurde sowohl während der Aufheizphase als auch bei verschiedenen Stufen der isothermen Wärmebehandlung mittels Licht- und Elektronenmikroskopie, sowie Mikroanalysen verfolgt. Einige Gefügebildungen der Legierung Fe + 2% Si + 4% Mn sind in Abb.11 bis 12b zusammengestellt.

Abb.11 zeigt den Gefügebildung bis  $1040^{\circ}\text{C}$ . Man erkennt aus den Aufnahmen, daß die Eisenteilchen zum größten Teil mit flüssiger Phase benetzt wurden, wobei auch die Korngrenzen der Eisenteilchen teilweise mitbenetzt wurden. Rückstände von teilweise abgeschmolzenen Legierungsträgerteilchen sind darin erkennbar.

Der Gefügebildung bei  $1080$ ,  $1130$  und  $1180^{\circ}\text{C}$  ist in Abb.12a zu sehen. Als Folge der Legierungsbildung bildet sich martensitisches Gefüge an den Randzonen der Fe-Teilchen. Dieser martensitische Rand wird jeweils breiter bei den höheren Temperaturen. Beim Erreichen der isothermen Sintertemperatur ( $1180^{\circ}\text{C}$ ) ist der Homogenisierungsprozeß beachtlich fortgeschritten. Abb.12b zeigt die Entwicklung des Gefüges nach 1 h, 2 h und 5 h isothermer Sinterung. Die im Innern der ursprünglichen Fe-Teilchen aufgrund des niedrigeren Legierungsgehaltes noch vorhandenen ferritischen Bereiche werden jeweils kleiner. Bei längeren Sinterzeiten sind sie nur noch in den größten Fe-Teilchen vorhanden.



Mn-Konzentrationsprofil

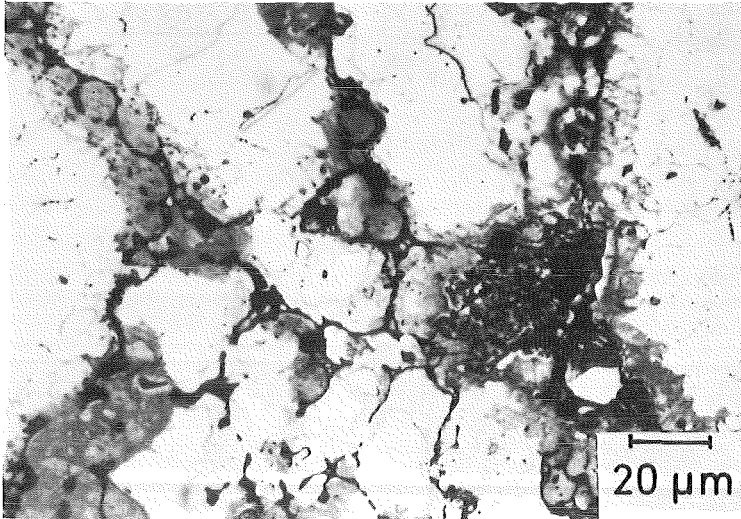


Si-Konzentrationsprofil

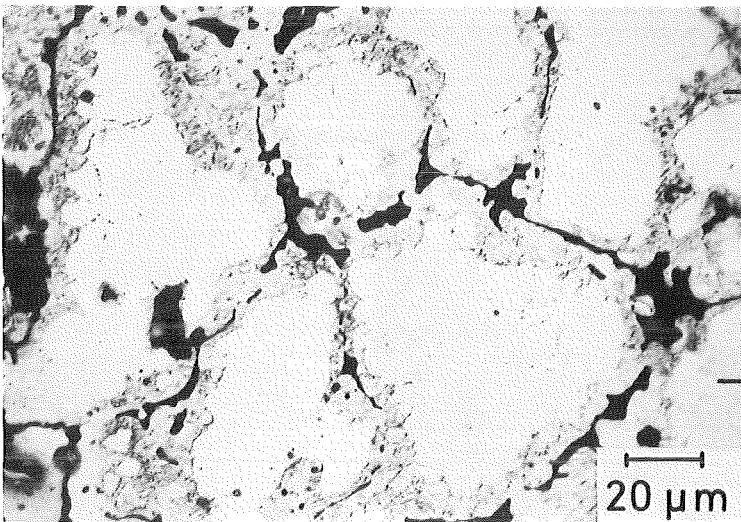
Ferromanganteilchen

Ferrosiliziumteilchen

Abb. 11: Teilchen- und Korngrenzenbenetzung durch die flüssige Phase in der Aufheizphase. Zustand bei 1040°C (Zusammensetzung Fe + 2% Si + 4% Mn).



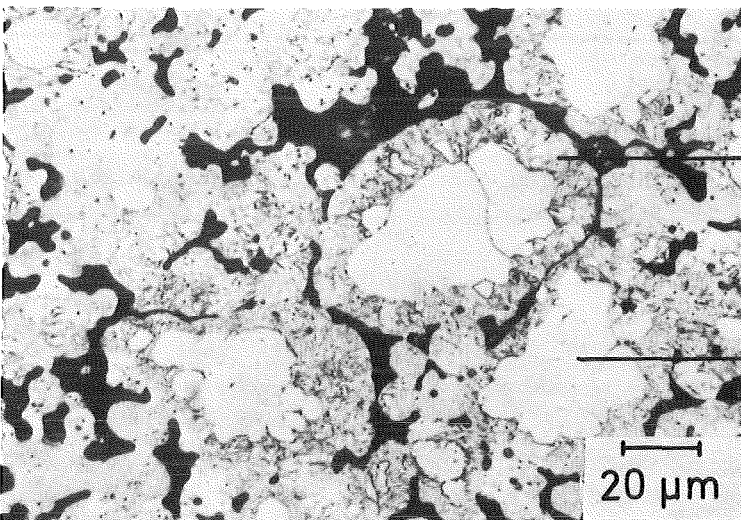
1080°C



1130°C

Mn-Martensit

Ferrit

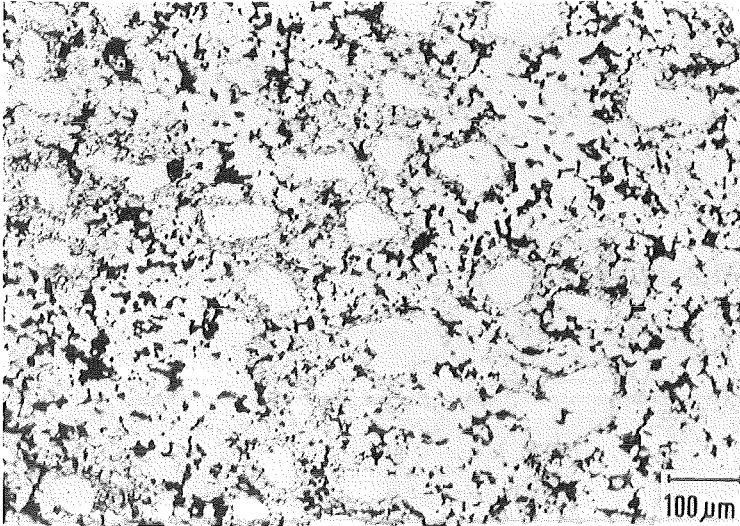


1180°C

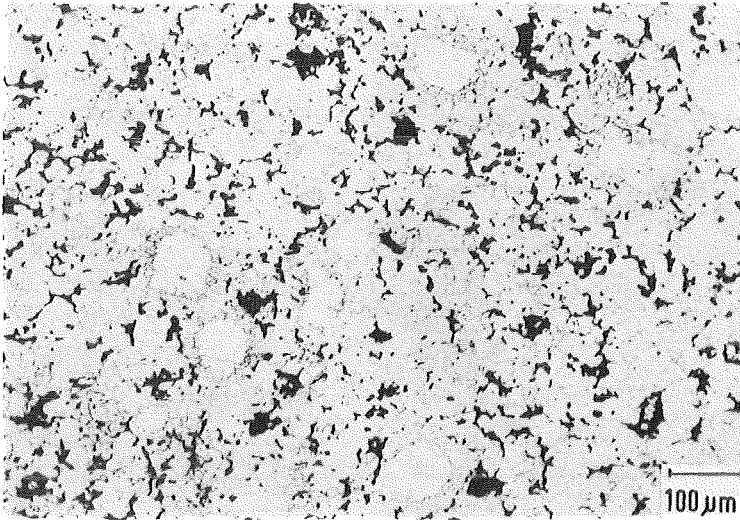
Mn-Martensit

Ferrit

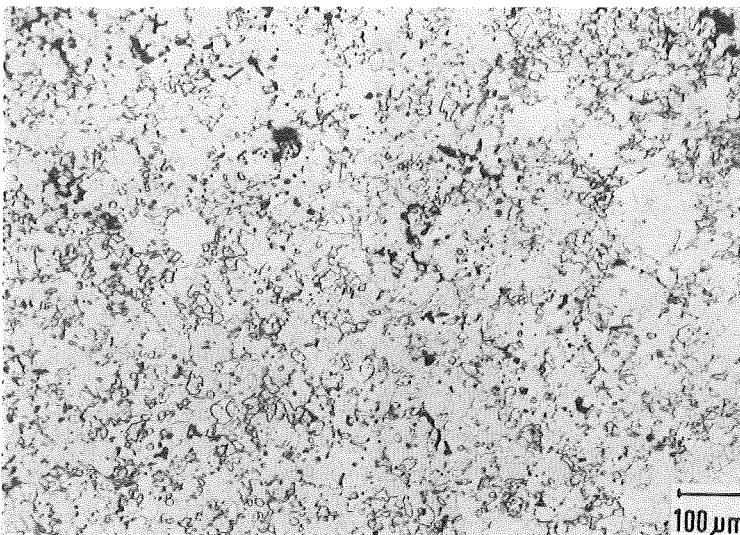
Abb.12a: Entwicklung des Gefüges während der Aufheizung (1080, 1130 und 1180°C) (Zus.: Fe + 2% Si + 4% Mn).



1180°C/1h



1180°C/2h



1180°C/5h

Abb.12b: Entwicklung des Gefüges nach 1 h, 2 h und 5 h isothermer Sinterung (Zus.: Fe + 2% Si + 4% Mn).

#### 4.3 Sinterverhalten mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger

Bei der SM-Vorlegierung als Legierungsträger verläuft die Sinterung wesentlich anders als bei den binären Ferrolegierungen, insbesondere in der Aufheizphase. Eine Gegenüberstellung der relativen Längenänderungen während Aufheizung und isothermer Sinterung ( $1180^{\circ}\text{C}$ ) von Preßkörpern ähnlicher Zusammensetzung ist in Abb.13 wiedergegeben.

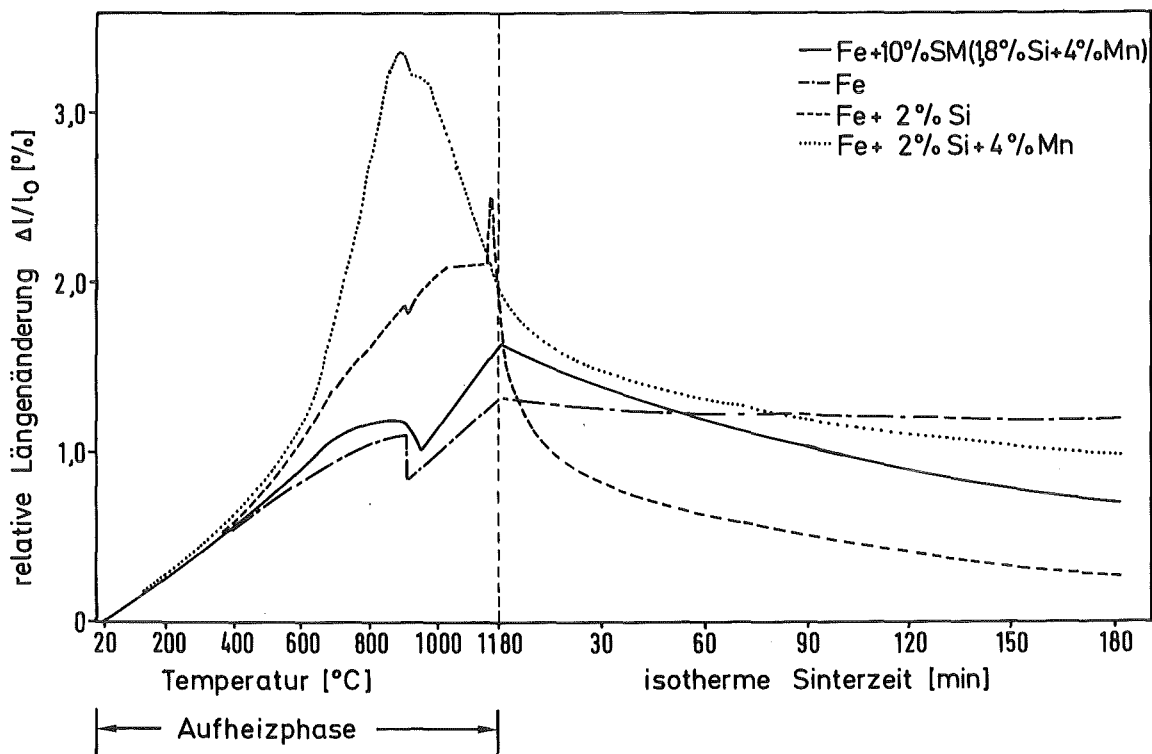


Abb.13: Längenänderungen von Fe-, Fe-SM-, Fe-Ferrosilizium-Ferromangan-Preßkörpern während Aufheizung (10 K/min) und isothermer Sinterung ( $1180^{\circ}\text{C}$ ) in  $\text{H}_2$ -Atmosphäre.

Wenn SM als Vorlegierung verwendet wird, bleibt die ausgeprägte Schwellung aus. Ferner ist keine ausgeprägte Schwindung im oberen Bereich der Aufheizphase vorhanden, im Gegensatz zu den binären Ferrolegierungen. Bei der isothermen Sinterung ist die Verdichtungsgeschwindigkeit jedoch höher als in der Vergleichslegierung.

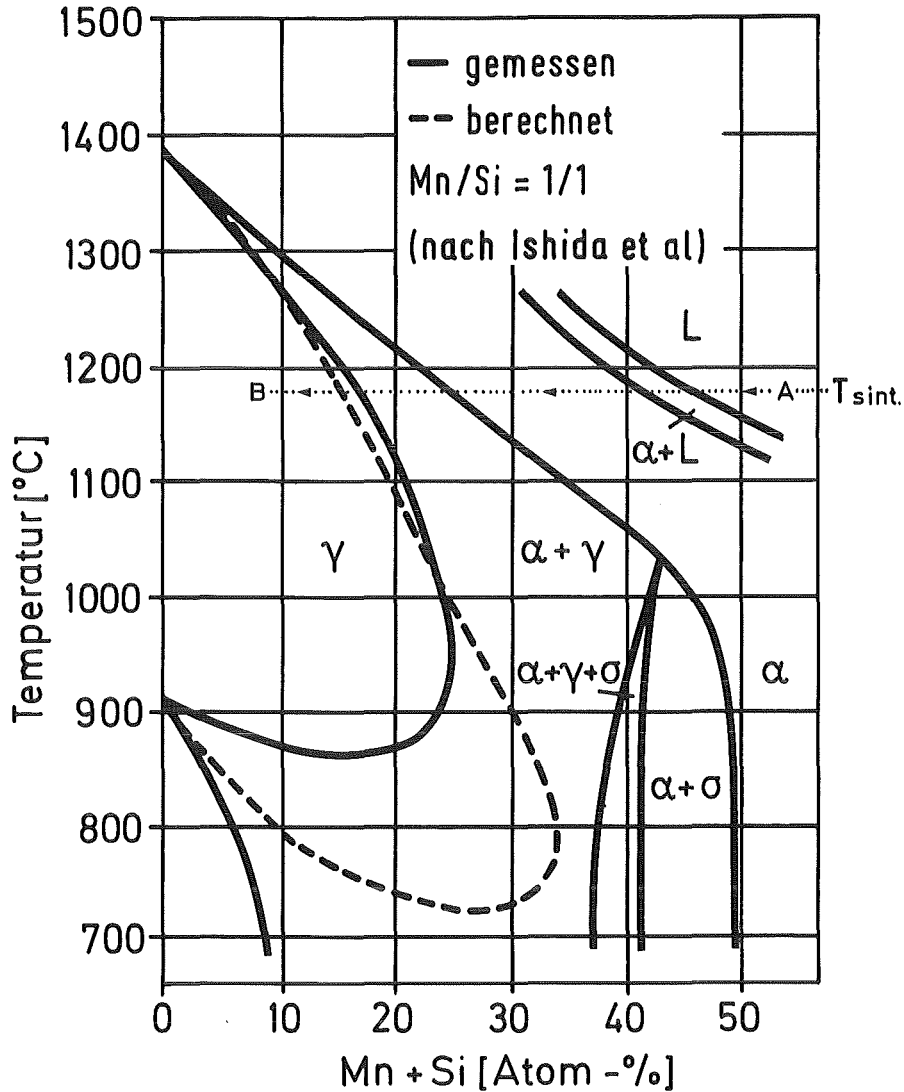


Abb. 14: Quasi-binärer Schnitt aus dem Fe-Si-Mn-Phasendiagramm.

#### 4.4 Homogenisierungsmodelle

Für die quantitative Beschreibung des Homogenisierungsvorganges wurden Modelle entwickelt /32-37/, die die reale Geometrie und geometrische Anordnung der Teilchen der beteiligten Komponenten im Preßkörper idealisieren.

Die Modelldarstellungen liefern damit Randbedingungen für eine numerische Lösung der Fick'schen Diffusionsgleichung. Es sind Modelle mit ebener, zylindrischer und sphärischer Geometrie aufgestellt worden. Für die Beschreibung der Homo-

genisierungsprozesse im Pulverpreßkörper wird den Modellen mit sphärischer Geometrie größere Bedeutung beigemessen /37, 38/. Deshalb wird im Rahmen dieser Arbeit nur dieses näher erläutert.

Fisher und Rudman /36/ haben für sphärische Pulver das Modell der konzentrischen Kugeln vorgeschlagen, in dem die Teilchen der Legierungskomponenten (B-Teilchen) zwischen den Partikeln des Basispulvers (A-Teilchen) eingelagert sind. Der Preßkörper besteht daher aus einer räumlich dichten Packung von konzentrischen Kugeleinheiten (Abb.15a) mit dem Durchmesser  $L$ , der mit der mittleren Zusammensetzung  $\bar{c}$  und dem Durchmesser  $l$  der inneren Kugel (B-Teilchen) über die Beziehung

$$L = l / \sqrt[3]{\bar{c}} \quad (1)$$

verknüpft ist.

Feinere Teilchen der Legierungskomponente (mehrere konzentrische Kugeleinheiten pro Volumeneinheit des Preßkörpers), bedeuten kürzere Diffusionsstrecken und führen zu kürzeren Homogenisierungszeiten. Es ist deshalb verständlich, daß die in der Pulvermetallurgie meistens eingesetzten feinen Teilchen der Legierungselemente zu einer schnellen Homogenisierung führen. Es ist jedoch nicht sinnvoll, die Teilchengröße des Legierungselements über eine untere Grenze hinaus zu verringern, denn wenn die Teilchen der Legierungskomponente (B-Teilchen) viel kleiner sind als die Teilchen des Basispulvers (A-Teilchen), überziehen diese die Basispulver-Teilchen und bilden dann die äußere Schale der konzentrischen Kugeln (Abb.15b). Demnach wird die Diffusionsstrecke durch den Radius der Partikel der Basiskomponente bestimmt. Eine weitere Verkürzung der Diffusionsstrecke ist dann nur noch möglich durch Verwendung von feineren Basispulvern.

Es wird ferner vorausgesetzt, daß jede konzentrische Kugeleinheit für die gesamte Probe repräsentativ ist, so daß die Berechnung in einer einzigen Einheit durchgeführt werden kann.

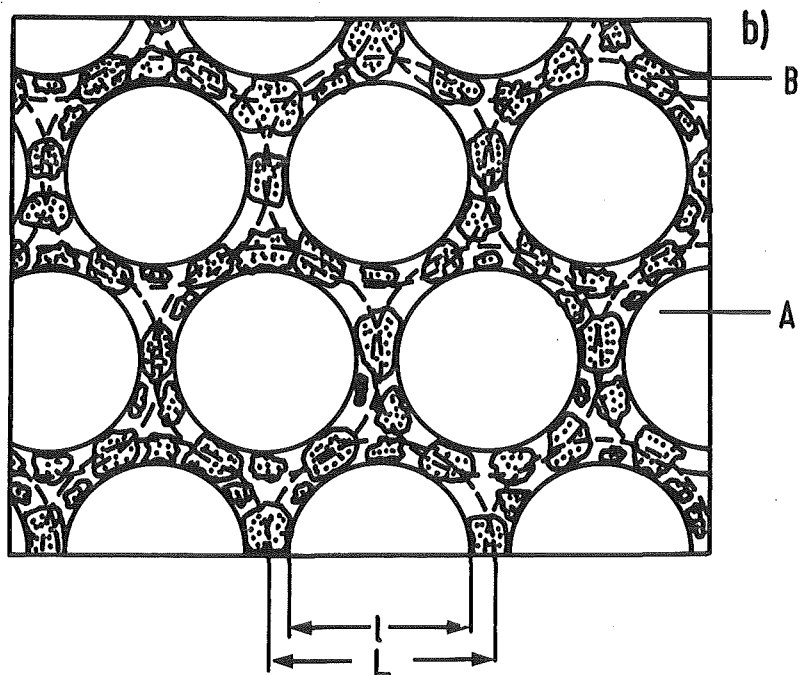
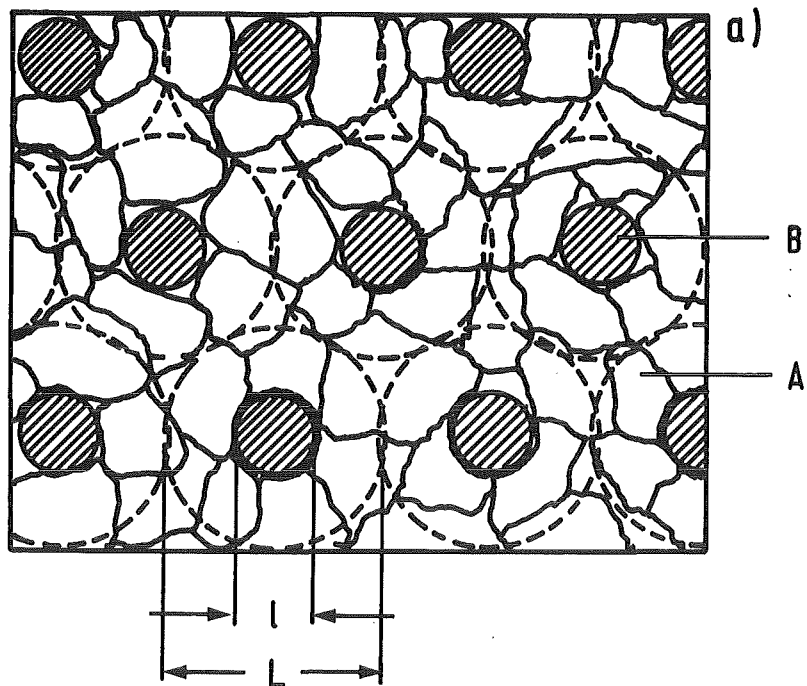


Abb.15: Schematische Darstellung des Modells der konzentrischen Kugeln.  
a) Legierungsträgerteilchen (B) bilden die innere Kugel;  
b) Legierungsträgerteilchen (B) bilden die äußere Schale.



Außerdem wird ein idealer Kontakt zwischen den Teilchen, sowie radialer Diffusionsstrom angenommen. Volumenänderungen durch Diffusionsporosität und Mischkristallbildung, sowie Verdichtung durch Sintervorgänge werden dabei vernachlässigt.

Der Homogenisierungsgrad  $F$  wurde von Fisher und Rudman /36/ definiert als

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} \quad (2)$$

wobei  $m_t$  und  $m_\infty$  den Massen entsprechen, die bei der Zeit  $t$  bzw.  $t = \infty$  durch die Grenze A-B (zwischen den Komponenten) gewandert sind.

Diese Definition ist allgemein akzeptiert worden /37-41/.

Abb.16 zeigt schematisch, wie sich die Konzentrationsprofile entlang dem Radius der konzentrischen Kugeln in einem binären System mit lückenloser Mischkristallbildung mit der Zeit verändern, bis die mittlere Konzentration ( $\bar{C}$ ) erreicht wird.

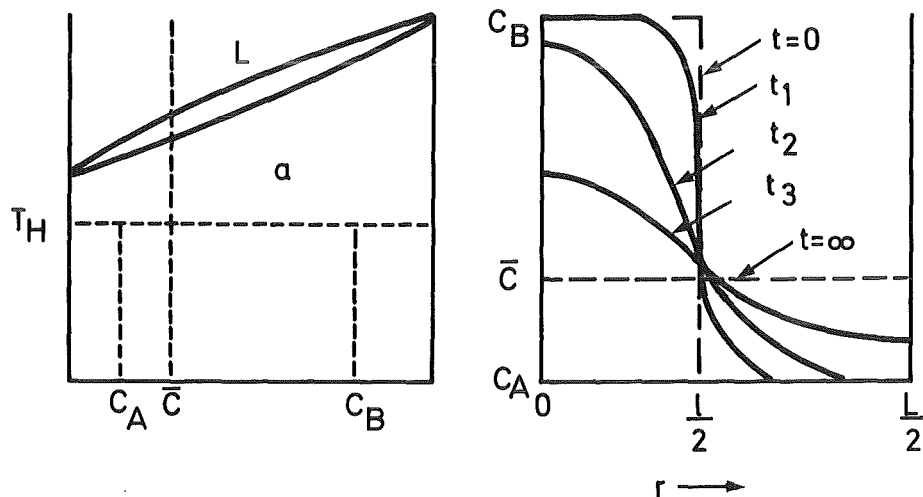


Abb.16: Verlauf der Konzentrationsprofile entlang dem Radius der konzentrischen Kugeln nach verschiedenen Homogenisierungszeiten (nach R.W. Heckel) /40/.

Die Konzentrationsprofile  $C(r, t)$  werden, wie bereits erwähnt, durch numerische Lösung der Fick'schen Gleichung

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \tilde{D} \left( \frac{\partial^2 C}{\partial r^2} + \frac{2}{r} \cdot \frac{\partial C}{\partial r} \right) \quad (3)$$

mit den Anfangs- bzw. Randbedingungen

$$\begin{aligned} C &= C_B; & 0 \leq r \leq \frac{1}{2} & & \frac{\partial C}{\partial r} &= 0; & r = 0, \frac{1}{2} \\ C &= C_A; & \frac{1}{2} < r \leq \frac{L}{2} & & & & \end{aligned}$$

berechnet.  $C_A$  und  $C_B$  sind in Abb.16 definiert.

Der Homogenisierungsgrad wird aus den Konzentrationsprofilen mittels folgender Gleichung berechnet.

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = \frac{\int_0^{\frac{1}{2}} [C_B - C(r)] 4\pi r^2 dr}{\int_0^{\frac{1}{2}} [C_B - \bar{C}] 4\pi r^2 dr} = \frac{\int_{\frac{1}{2}}^{\frac{L}{2}} [C(r) - C_A] 4\pi r^2 dr}{\int_{\frac{1}{2}}^{\frac{L}{2}} [\bar{C} - C_A] 4\pi r^2 dr} \quad (4)$$

Es wird häufig eine graphische Darstellung des Homogenisierungsgrades als Funktion des dimensionslosen Parameters  $\frac{Dt}{l^2}$  (Abb.17) benutzt; Parameter darin ist die mittlere Konzentration ( $\bar{C}$ ). Sie bietet den Vorteil, daß man z.B. unabhängig vom Legierungssystem, nur aus der Kenntnis des Interdiffusionskoeffizienten ( $D$ ), der mittleren Konzentration ( $\bar{C}$ ) und der Teilchengröße ( $l$ ) für eine vorgegebene Sinterdauer den Homogenisierungsgrad ablesen kann.

Die Übereinstimmung zwischen dem theoretischen Modell und den experimentellen Ergebnissen an Modell-Preßkörpern (enge Teilchengrößen-Fraktionen, kugelige Gestalt) ist jedoch nicht befriedigend. Man erkennt aus Abb.18, daß die Homogenisierung am Anfang schneller als das Modell voraussagt abläuft wegen dem Beitrag der Oberflächendiffusion. Im späteren Stadium verläuft sie langsamer, weil keine ideale Verteilung der Komponenten vorliegt und die Teilchen eine, wenn auch enge, Verteilung aufweisen /40,41/. Eine weitere Ursache für die Abwei-

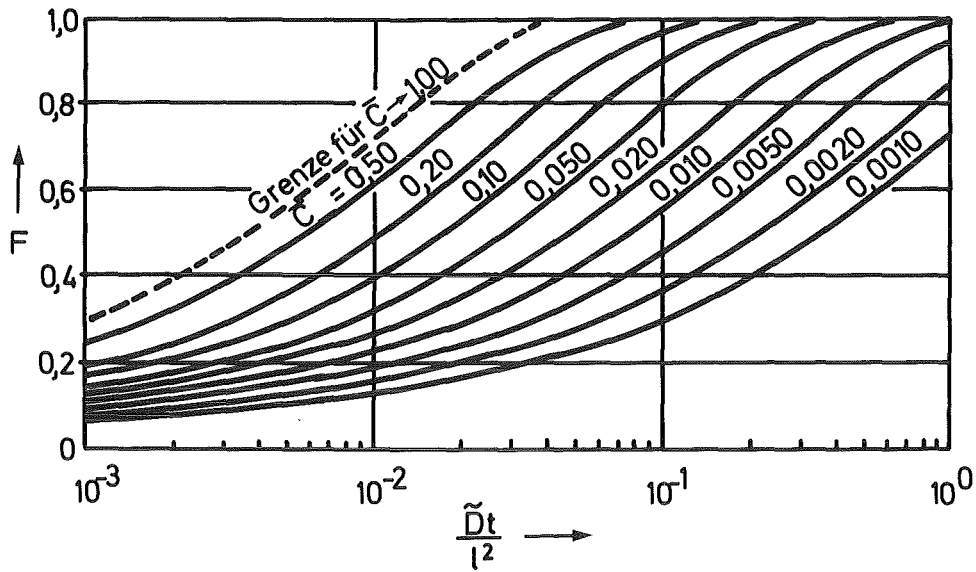


Abb.17: Homogenisierungsgrad  $F$  in Abhängigkeit von  $\frac{Dt}{l^2}$ , für verschiedene  $\bar{C}$ -Werte /40/.

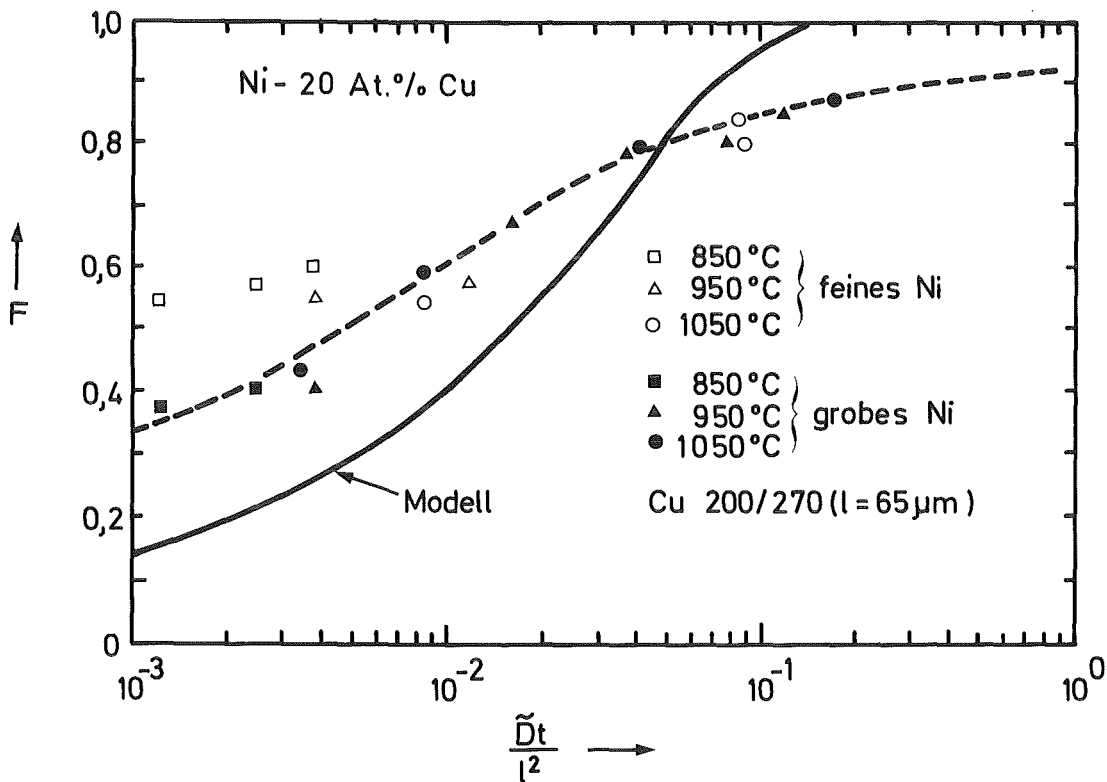


Abb.18: Homogenisierung in Ni-Cu-Modell-Preßkörpern (enge Teilchengrößen-Fraktion, kugeliges Pulver), im Vergleich zur numerischen Rechnung mit dem idealisierten Modell der konzentrischen Kugeln (nach Heckel und Balasubramanian) /41/.

weichung könnte darin liegen, daß der effektive Diffusionskoeffizient wegen Defektausheilung eventuell zeitabhängig ist. Da die Mischungsgüte und die Teilchengrößenverteilung den Homogenisierungsgrad beeinflussen, stellt sich die Frage, inwieweit das idealisierte Modell noch aussagekräftig bleibt, wenn praxisübliche Pulver verwendet werden.

In der Eisenpulvermetallurgie werden Eisenpulver eingesetzt, deren Gestalt sehr unterschiedlich ist und deren Teilchengröße sich z.B. im Bereich von 10  $\mu\text{m}$  bis 100  $\mu\text{m}$  bewegen kann. Die Legierungsträgerpulver dagegen werden meistens sehr fein eingesetzt. Die Anordnung, die dann zwischen den Mischungskomponenten in einem realen Preßkörper entstehen kann, ist in Abb.19a schematisch dargestellt.

Die Bildung einer flüssigen Phase, auch temporär, hat zur Folge, daß ideale Kontakte zwischen den Teilchen entstehen. Voraussetzung ist natürlich, daß die flüssige Phase die festen Bestandteile benetzt und daß die Oxidfilme reduziert worden sind. Wenn es sich um eine temporäre flüssige Phase handelt, entsteht nach ihrer Erstarrung eine legierungselementreiche Schicht, wie es in Abb.19b schematisch dargestellt ist.

Die Anwesenheit von kleinen und großen Teilen nebeneinander beeinflußt die Kinetik des Homogenisierungsvorganges.

Wie aus der schematischen Darstellung in Abb.20 hervorgeht, steigt die Konzentration in den kleineren Teilchen schneller an als in den größeren. Sie kann sogar, nach einer gewissen Homogenisierungszeit, über die mittlere Konzentration ( $\bar{C}$ ) hinaus steigen. Dies hat zur Folge, daß im späteren Stadium ein Konzentrationsausgleich zwischen den größeren und kleineren Teilchen stattfinden muß. Dadurch wird der Homogenisierungsvorgang verzögert.

Abweichungen von der regelmäßigen Verteilung der Legierungskomponente im Preßkörper beeinflussen den Homogenisierungsvorgang auf gleiche Weise, weil dadurch letztlich auch die Diffusionsstrecken größer werden /42/.

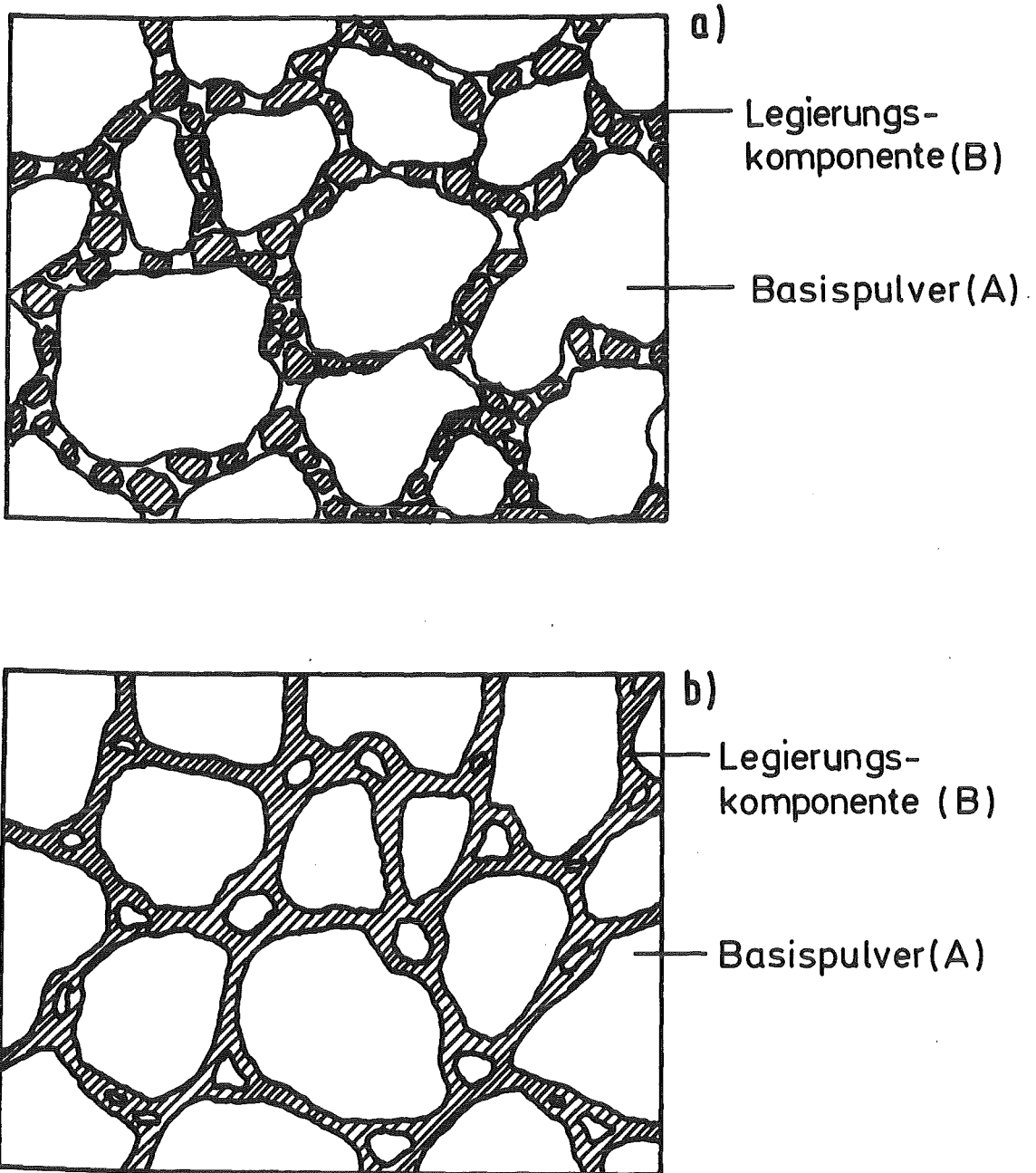


Abb.19: Geometrische Anordnung der Komponententeilchen im realen Preßkörper.

- a) ohne flüssige Phase,
- b) mit temporärer flüssiger Phase (schematisch, Anteil an flüssiger Phase überhöht dargestellt).

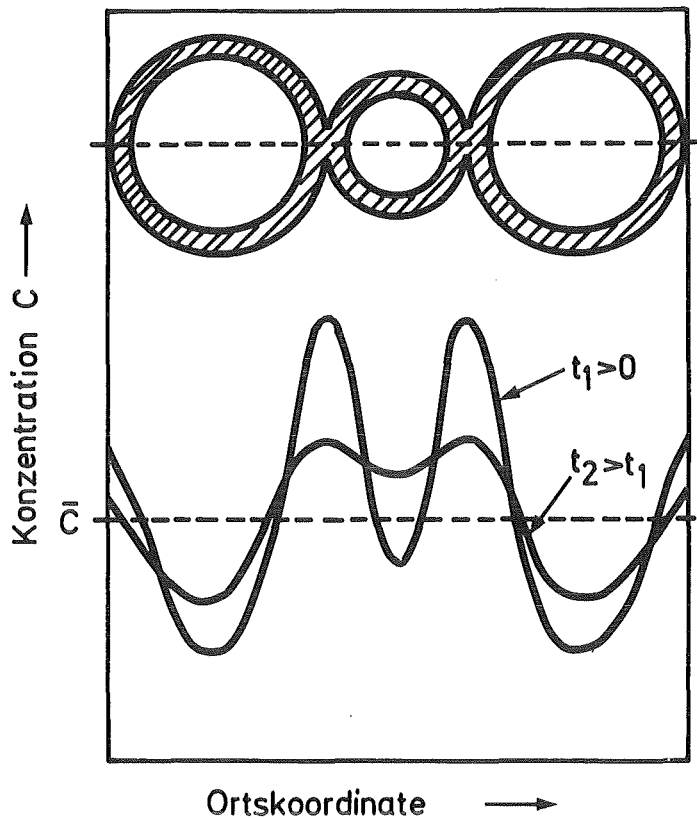


Abb.20: Konzentrationsprofile in nebeneinander liegenden Teilchen mit unterschiedlichem Teilchendurchmesser (schematisch).

Da im realen Preßkörper weder monodisperse Teilchen noch eine regelmäßige Teilchengometrie vorhanden ist, kann man sich in ihm keine Modelleinheit vorstellen, die für den gesamten Preßkörper repräsentativ ist. Deshalb erschien es sinnvoll, den Homogenisierungsgrad zunächst experimentell zu ermitteln und die Ergebnisse mit Modellrechnungen zu vergleichen.

#### 4.5 Experimentelle Ermittlung des Homogenisierungsgrades

Der Homogenisierungsgrad kann durch Mikrobereichsanalysen und anhand der Röntgendiffraktionslinienverbreiterung ermittelt werden.

Die Methode der Auswertung der Röntgenlinienverbreiterung für diesen Zweck ist von Rudman /35/ entwickelt worden. Die Durchführung ist relativ einfach. Die Methode eignet sich jedoch nur für binäre Systeme mit lückenloser Mischkristallbildung, die eine ausreichende Änderung des Gitterparameters mit der Konzentration aufweisen.

Quantitative metallographische Methoden können in mehrphasigen Systemen verwendet werden, um die Modellrechnungen zu überprüfen. Dies geschieht mittels Vergleich der experimentell ermittelten und nach dem Modell berechneten Phasengrenzenverschiebungsgeschwindigkeit.

Metallographische Untersuchungen mittels Licht- und Elektronenmikroskopie werden außerdem häufig zur qualitativen Beurteilung des Homogenisierungszustandes herangezogen.

Die Bestimmung der Konzentrationsprofile mittels wellenlängen- bzw. energiedispersiver Röntgenmikroanalyse ist für die meisten Legierungssysteme der Pulvermetallurgie möglich. Diese Methode wurde auch für die meisten Modelluntersuchungen verwendet. Sie kann prinzipiell auch bei Preßkörpern aus praxisüblichen Pulvern angewandt werden. Der Homogenisierungsgrad wird dabei folgendermaßen abgeleitet:

Für eine regelmäßige Verteilung von gleich dicken parallelen Schichten der Komponenten A und B (Abb.21) ergibt sich für den Homogenisierungsgrad /42/:

$$\begin{aligned} F = \frac{m_t}{m_\infty} &\equiv 1 - \frac{\int_0^L |C(x,t) - \bar{C}| dx}{\int_0^L |C(x,t=0) - \bar{C}| dx} = \\ &= 1 - \frac{\int_0^{nL} |C(x,t) - \bar{C}| dx}{\int_0^{nL} |C(x,t=0) - \bar{C}| dx} \end{aligned} \quad (5)$$

mit  $n = 1, 2, 3, \dots$ ;  $\bar{C}$  = mittlere Konzentration.

Die Integrale für  $t = 0$  bzw.  $t > 0$  entsprechen den schraffierten Flächen in Abb.21.

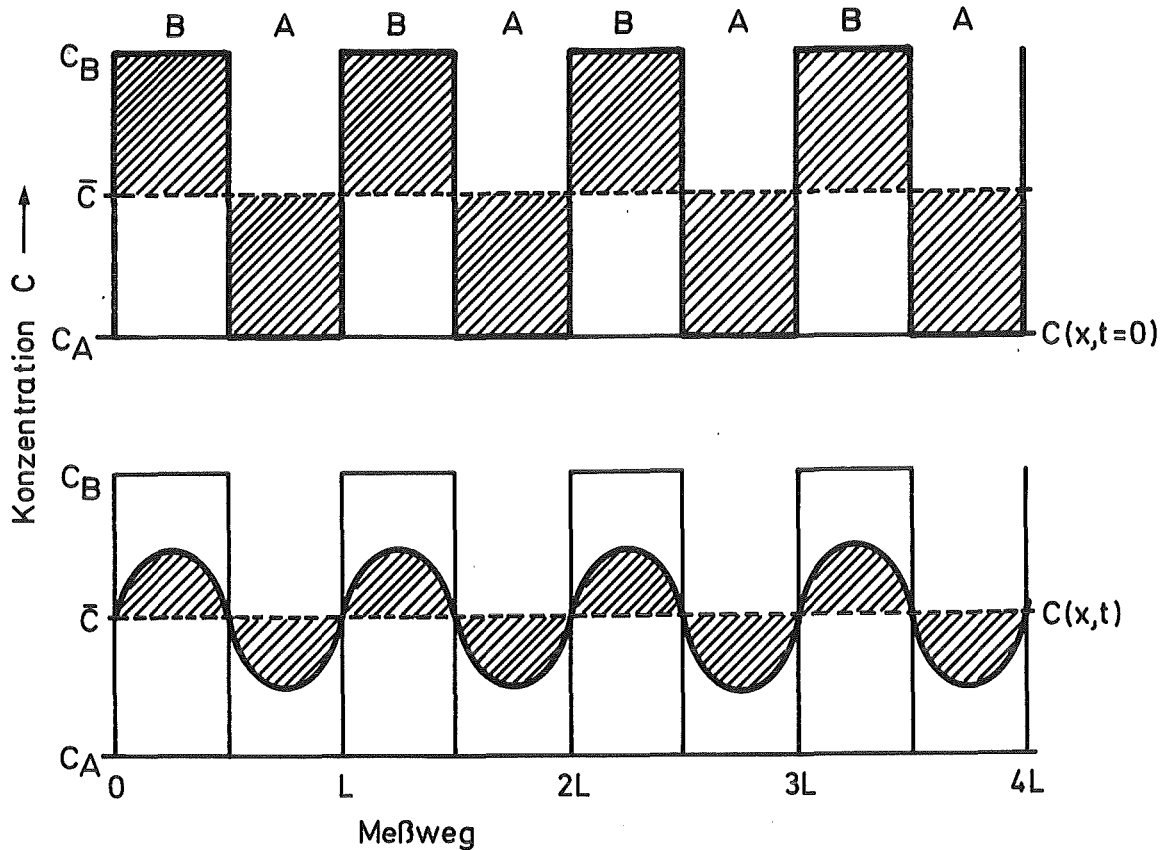


Abb.21: Berechnung des Homogenisierungsgrades bei regelmäßiger Anordnung paralleler Schichten.

Liegt eine unregelmäßige Verteilung von parallelen Schichten verschiedener Dicken vor, kann das Verhältnis  $m_t/m_\infty$  bestimmt werden, wenn eine Messung des Konzentrationsprofils über eine repräsentative Strecke ( $x = x_2 - x_1$ ) erfolgt, was aus dem Prinzip der Massenerhaltung hervorgeht. Es ergibt sich dann die Beziehung:

$$F = \frac{m_t}{m_\infty} = 1 - \frac{\int_{x_1}^{x_2} |C(x, t) - \bar{C}| dx}{\int_{x_1}^{x_2} |C(x, t=0) - \bar{C}| dx} \quad (6)$$

Die Integrale für  $t = 0$  und  $t > 0$  entsprechen den in Abb.22 schraffierten Flächen und lassen sich aus einer planimetri-



schen Auswertung gemessener Konzentrationsprofile relativ einfach ermitteln.

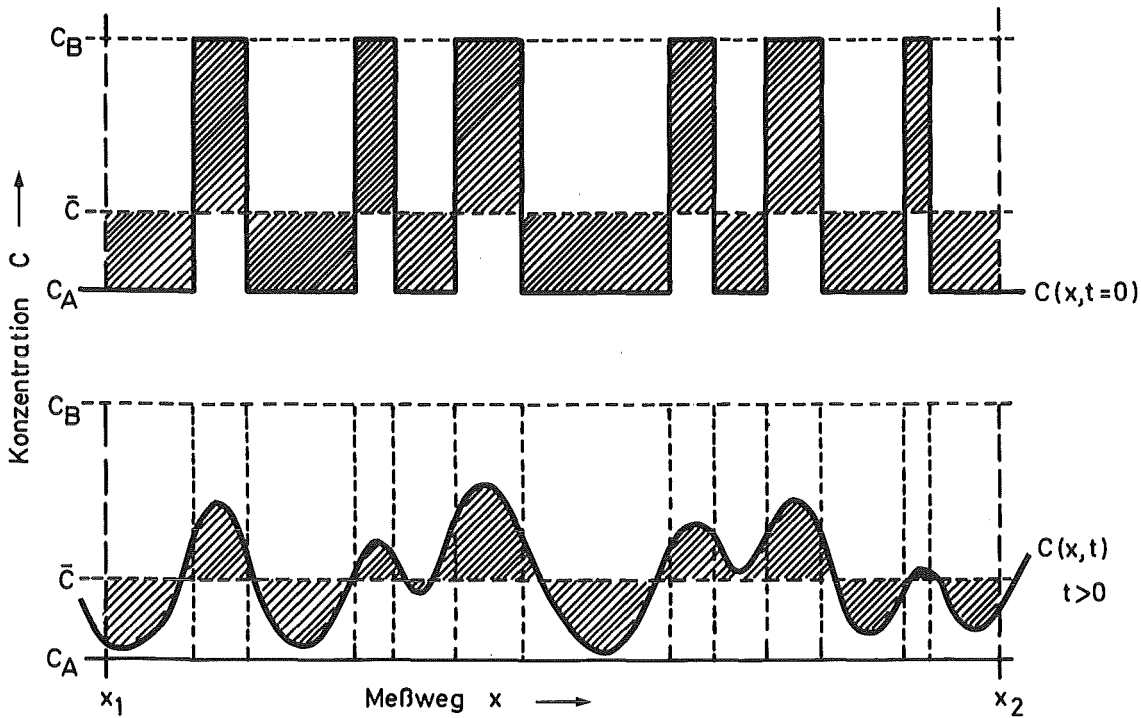


Abb.22: Berechnung des Homogenisierungsgrades bei unregelmäßiger Anordnung paralleler Schichten.

#### 4.6 Ergebnisse zur Homogenisierung von Si-Mn-legierten Sinterstählen

Der Homogenisierungsvorgang wurde mittels wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse und quantitativer Metallographie untersucht. Die Untersuchungen beschränkten sich auf eine ausgewählte Zusammensetzung (Fe + 2% Si + 4% Mn) mit den Ferrolegierungen als Legierungsträger. Verwendet wurden die selben Proben, an denen das Sinterverhalten metallographisch verfolgt wurde. Gefügeaufnahmen vom größten Teil dieser Proben wurden bereits in Abb.12a und 12b wiedergegeben.

#### 4.6.1 Wellenlängendispersive Röntgenmikroanalyse

Wie bereits in Abschnitt 4.5 erläutert, kann der Homogenisierungsgrad über Gleichung (6) aus Konzentrationsprofilen ermittelt werden. Obwohl diese Methode relativ aufwendig ist, wurde davon Gebrauch gemacht, da bisher noch keine Ergebnisse vorliegen für Systeme mit breitem Teilchengrößenspektrum und unregelmäßiger Teilchengometrie, wie sie in der Praxis vorkommen.

Die Konzentrationsprofile wurden über eine Strecke von 1600  $\mu\text{m}$  an Proben im polierten Zustand gemessen. Diese Meßstrecke überschneidet etwa 50 ursprüngliche Eisenteilchen.

Die Porenbereiche, die an einer gleichzeitigen Abnahme der Konzentration aller beteiligten Elemente (Si, Mn, Fe) bei gleichzeitigem Anstieg des Probenstroms erkennbar sind, wurden für die weitere Auswertung nicht herangezogen.

Einige Beispiele der gemessenen Konzentrationsprofile sind im Anhang I wiedergegeben. Darin ist z.B. zu erkennen, daß nach einer bestimmten Homogenisierungszeit die Konzentration der Legierungselemente in den kleinsten Eisenteilchen über die mittlere Konzentration ( $\bar{C}$ ) hinaus ansteigt. Die Integrale

$$s(t) = \int_{x_1}^{x_2} |C(x,t) - \bar{C}| dx \quad (7)$$

wurden mit Hilfe eines Rechners mit angeschlossenem Digitalisieretableau durch Ausplanimetrieren der Konzentrationsdifferenz-Ortskurve bestimmt.

Die Bezugsintegrale

$$s_0 = \int_{x_1}^{x_2} |C(x,t=0) - \bar{C}| dx \quad (8)$$

lassen sich nach folgender Gleichung aus den Volumenanteilen ( $V_B$ ) der eingesetzten Legierungsträger berechnen:

$$\begin{aligned}
 S_0 &= (x_2 - x_1) [(C_B - \bar{C}) V_B + (\bar{C} - C_A) (1 - V_B)] \\
 &= 2(x_2 - x_1) (\bar{C} - C_A) (1 - V_B)
 \end{aligned}
 \tag{9}$$

Der Homogenisierungsgrad (F) ergibt sich dann zu:

$$F = 1 - \frac{S(t)}{S_0}
 \tag{10}$$

Aus Gründen der Massenerhaltung müßte für ein repräsentatives Konzentrationsprofil die Summe der oberhalb  $\bar{C}$  liegenden Flächen gleich der Summe der Flächen unterhalb  $\bar{C}$  sein. Abweichungen sind im vorliegenden Falle zu erwarten, weil die Bereiche unterschiedlicher Konzentration nicht statistisch regellos und ohne Orientierung verteilt sind. Sie sind vielmehr schalenförmig um die Zentren der ursprünglichen Fe-Teilchen angeordnet. Die willkürlich durch das Probenvolumen gelegte Meßlinie trifft besonders dann, wenn die Schalen sich der Kugelschalenform nähern, häufiger durch Randbereiche als durch Zentralbereiche. Der dadurch verursachte Fehler kann durch die bezogene Flächendifferenz  $\Delta F$  angegeben werden.

$$\Delta F = \frac{S(C \geq \bar{C}) - S(C < \bar{C})}{S_0}
 \tag{11}$$

Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 und Abb.23 für Homogenisierungsdauern von 1, 20, 60 und 300 min dargestellt.

Tabelle 3: Homogenisierungsgrad  $F \pm \Delta F$  nach verschiedenen Homogenisierungszeiten.

Legierungselement	Homogenisierungszeit [min]			
	1	20	60	300
Silizium	0,56±0,02	0,75±0,02	0,82±0,02	0,94±0,01
Mangan	0,63±0,02	0,81±0,02	0,84±0,02	0,96±0,01

Der systematische Fehler ist kleiner als vermutet, was wohl auf die doch unregelmäßige Form der Fe-Teilchen zurückzuführen ist. In einfach-logarithmischer Darstellung läßt sich  $F$  als Funktion der Zeit im betrachteten Zeitintervall sehr gut durch Geraden annähern (Abb.23), die sich allgemein durch folgende Gleichung beschreiben lassen:

$$F(t) = F_0 + n \log t \quad (12)$$

Für die verwendeten Legierungselemente ergibt sich dann:

$$F(t)_{\text{Si}} = 0,56 + 0,15 \log t \quad (13a)$$

$$F(t)_{\text{Mn}} = 0,63 + 0,13 \log t \quad (13b)$$

Der Ordinaten-Abschnitt ( $F_0$ ) ergibt den Homogenisierungsgrad zu Beginn der isothermen Phase. Er liegt bei 56% für Si und bei 63% für Mn. Diese hohen Werte sind auf die relativ langsame Aufheizung (10 K/min) der Proben und auf die Beschleunigung der Homogenisierung durch die Anwesenheit der flüssigen Phase während der Aufheizung zurückzuführen.

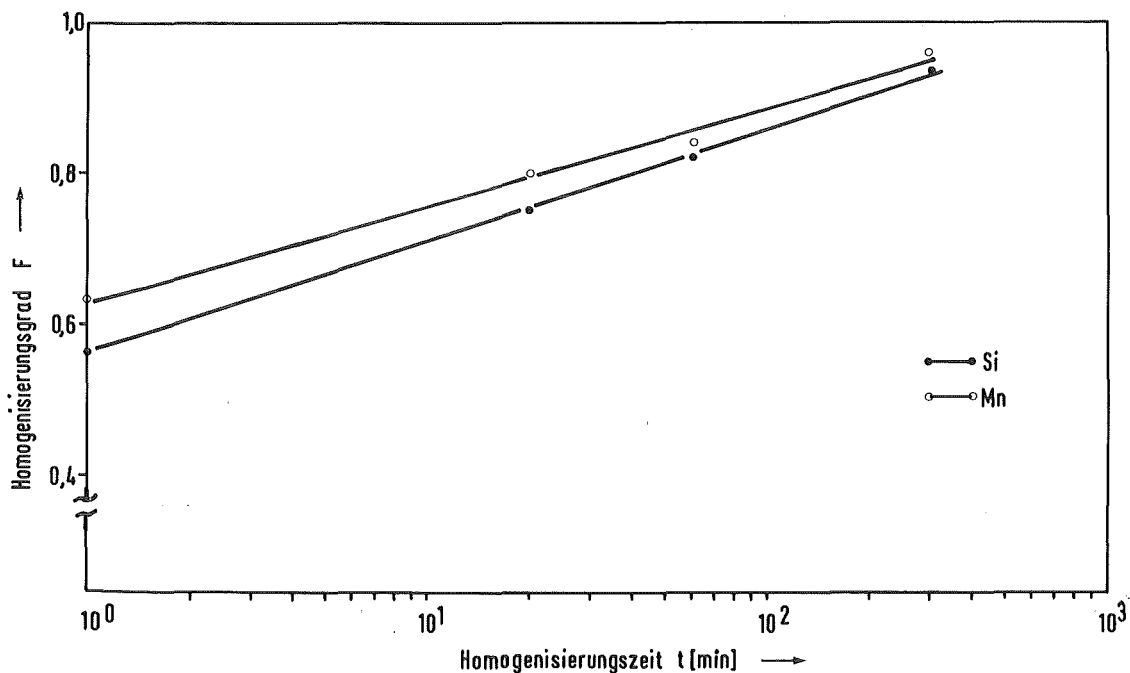


Abb.23: Homogenisierungsgrad  $F$  als Funktion der Homogenisierungszeit.

Da der Homogenisierungsvorgang nur im Bereich der isothermen Sinterung erfaßt wurde, ist der Kurvenverlauf (Steigung  $n$ ) vom Zustand beim Erreichen des isothermen Stadiums (neue Anfangsbedingungen), von den Randbedingungen (mittlere Konzentration der Legierungselemente im Preßkörper, geometrische Anordnung der Bereiche unterschiedlicher Konzentration) und von den Diffusionskoeffizienten abhängig.

Innerhalb der Meßgenauigkeit ist für Si und Mn kein eindeutiger Unterschied in der Steigung  $n$  (vgl. Gleichung 13a und 13b) festzustellen. Da der Homogenisierungsgrad  $F_0$  beim Erreichen der isothermen Phase für Si und Mn annähernd gleich ist, sowie auch die mittlere Konzentration ( $\bar{C}_{Si} = 3,89$  und  $\bar{C}_{Mn} = 3,98$  in Atom-%), dürfte der Interdiffusionskoeffizient für Si und Mn annähernd gleich sein, was auf eine gemeinsame Diffusion deutet. Messungen der Diffusionskoeffizienten für Si und Mn im  $\alpha$ -Eisen unter Verwendung von  $MnSi_2$  als Legierungsträger ergaben im Bereich von 1373 bis 1573 K auch sehr ähnliche Diffusionskoeffizienten für Si und Mn /24,38/.

Die gemessenen Werte für den Homogenisierungsgrad (für Si) sind in Abb.24 zusammen mit Rechenergebnissen nach dem Modell der konzentrischen Kugeln als Funktion der dimensionslosen Zeit  $\frac{Dt}{l^2}$  dargestellt. Für die Berechnung wurde der Dif-

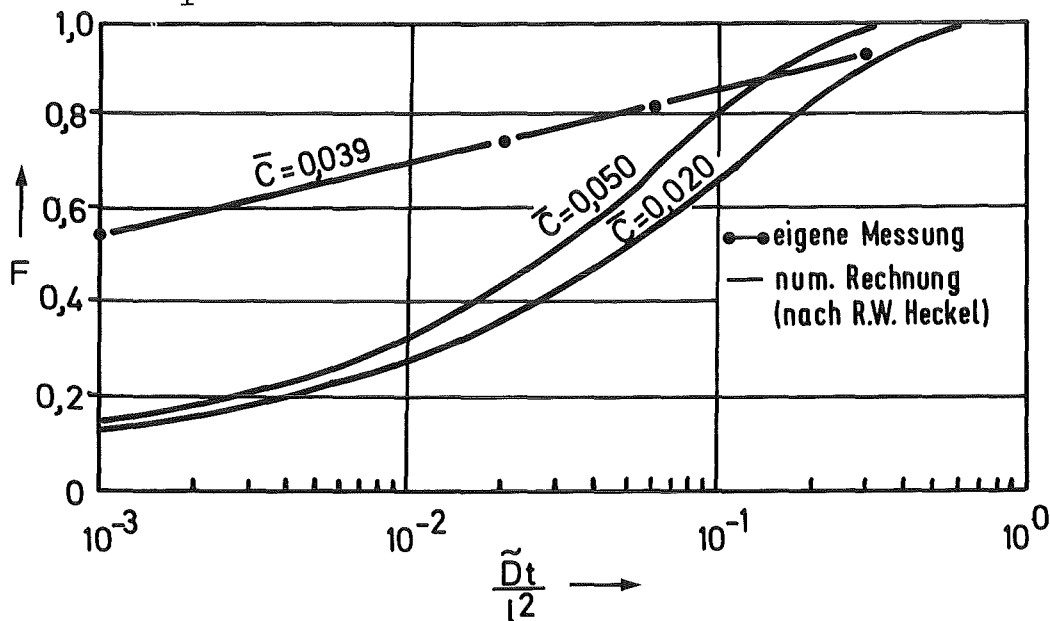


Abb.24: Vergleich des experimentell bestimmten Homogenisierungsgrades mit numerischen Berechnungen nach dem Modell der konzentrischen Kugeln.

fusionskoeffizient für Silizium im  $\gamma$ -Fe ( $D_{1453\text{ K}} = 9,7 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ ) aus der Literatur entnommen /24/, und für  $\bar{l}$  der mittlere Teilchendurchmesser der Eisenteilchen ( $\bar{l} = 76 \text{ }\mu\text{m}$ ) eingesetzt.

Man erkennt aus dem Vergleich, daß:

- ein erheblicher Teil des Homogenisierungsvorganges bereits in der Aufheizphase abläuft, die daher in praxisrelevanten Modellen nicht unberücksichtigt bleiben sollte;
- die Homogenisierungsgeschwindigkeit sehr viel kleiner ist als nach der Modellrechnung. Dies ist auf die endliche Breite der Teilchengrößenverteilung zurückzuführen.

Für die Berechnung des Homogenisierungsgrades in Preßkörpern wie sie hier vorliegen, ist das Modell der konzentrischen Kugeln daher nicht gut geeignet. Notwendig wären Ansätze, die vor allem die Teilchengrößenverteilung berücksichtigen und möglicherweise auch die Aufheizphase, da in der Praxis die Aufheizgeschwindigkeiten relativ niedrig sind.

#### 4.6.2 Metallographische Untersuchungen

Wie in Abb.12a und 12b (Seite 30 und 31) zu ersehen ist, bildet sich in den Fe-Si-Mn-Sinterlegierungen eine martensitische Schicht, die mit der Sinterdauer in Richtung des Zentrums der ursprünglichen Fe-Teilchen wächst.

Die Martensit-Ferrit-Grenze ist eindeutig zu erkennen. Diese besondere Art der Gefügeausbildung erleichtert die Verfolgung des Homogenisierungsvorganges mittels metallographischer Untersuchungen.

Der Konzentrationsverlauf in den einzelnen Phasen wurde mittels wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalysen an leicht angeätzten Proben bestimmt. Diese Analysen sind in Abb.25 bis 27 wiedergegeben. Es wurde festgestellt, daß, innerhalb der Meßgenauigkeit, an der Ferrit-Martensit-Grenzfläche unabhängig

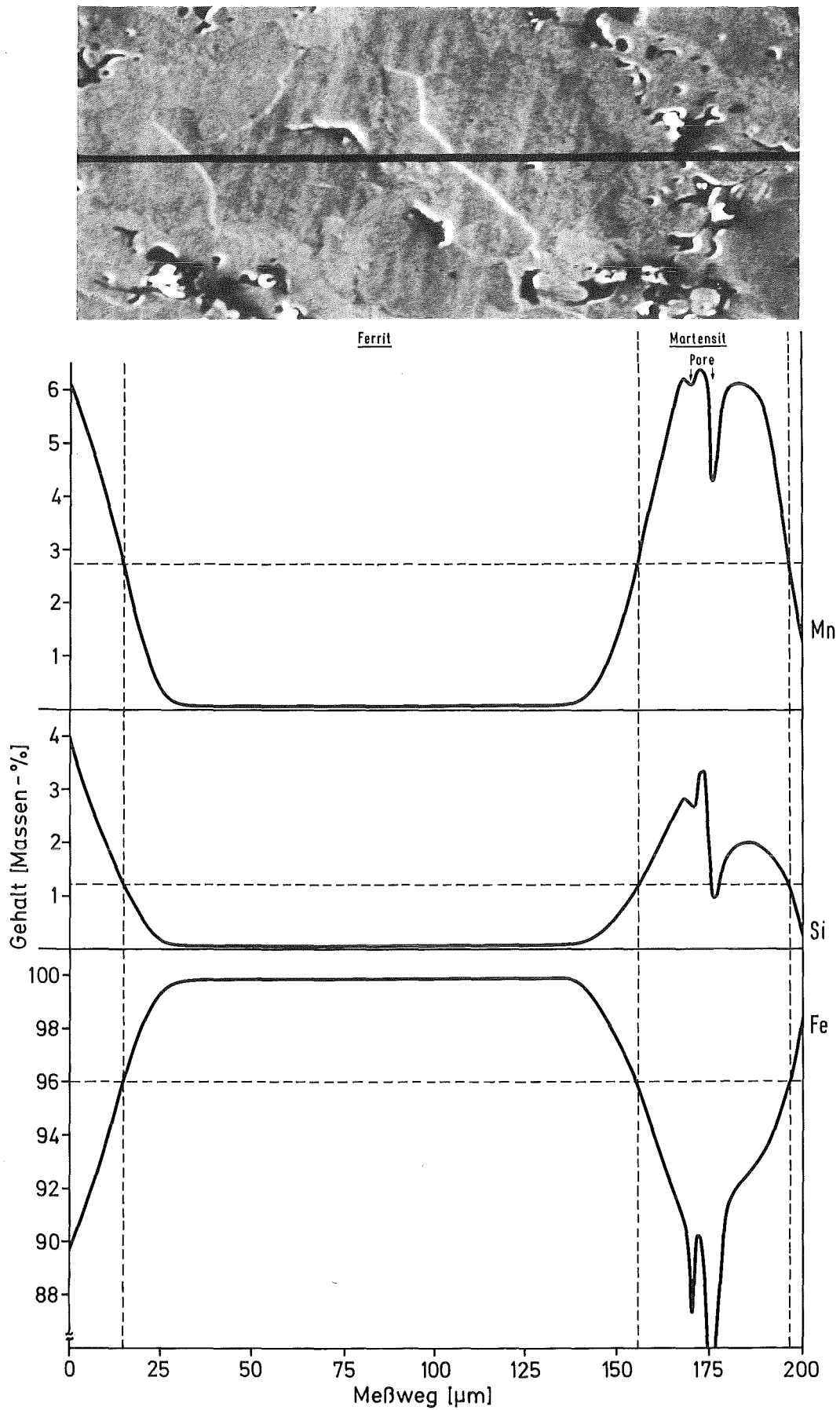


Abb.25: Verteilung der Legierungselemente in der Legierung Fe + 2% Si + 4% Mn beim Erreichen der Sintertemperatur (1180°C).

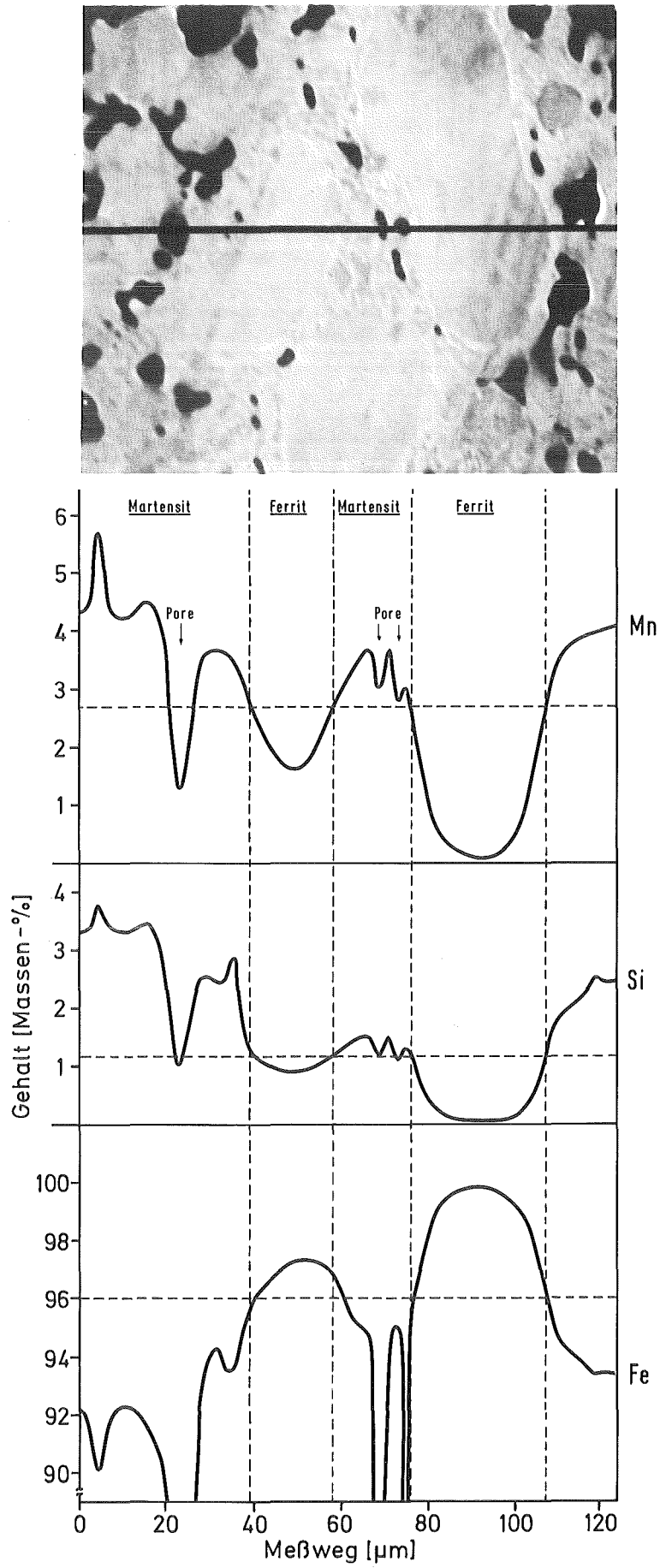


Abb. 26: Verteilung der Legierungselemente nach 20 min isothermer Sinterung.



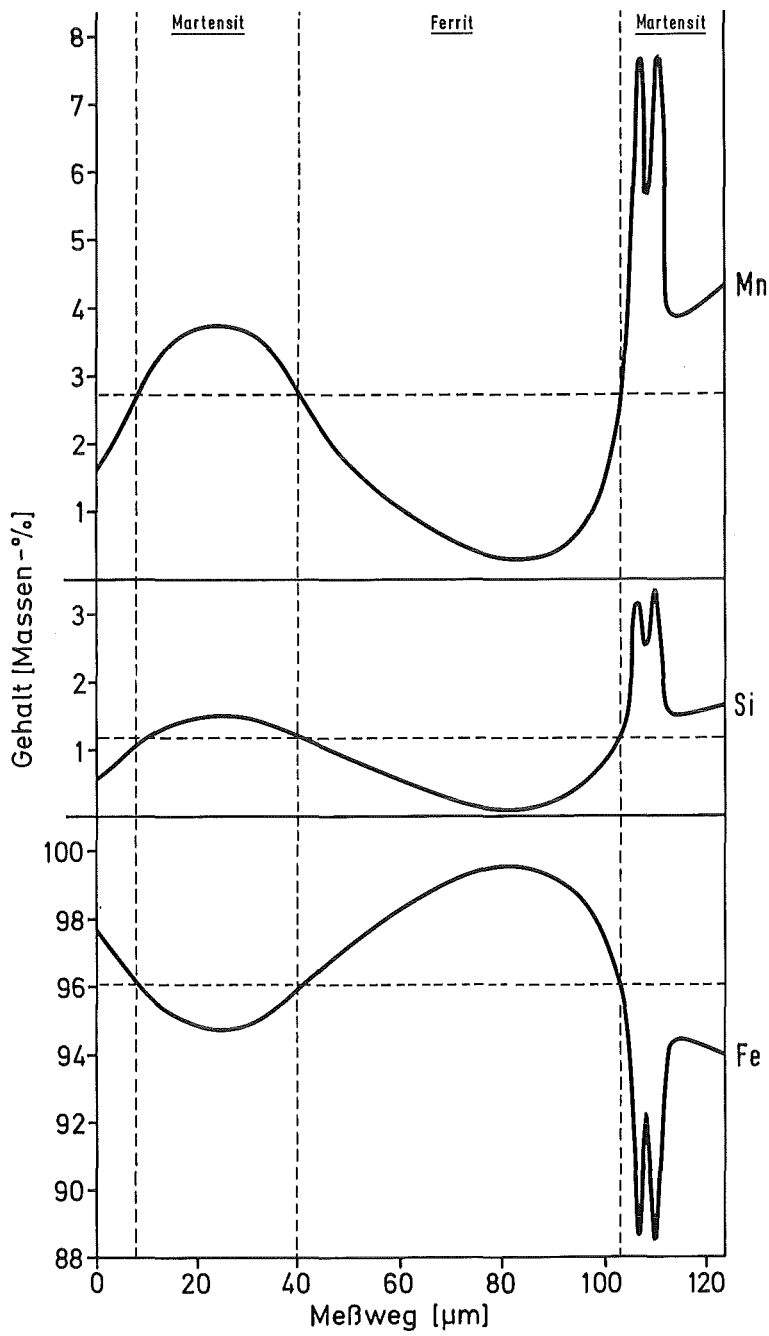
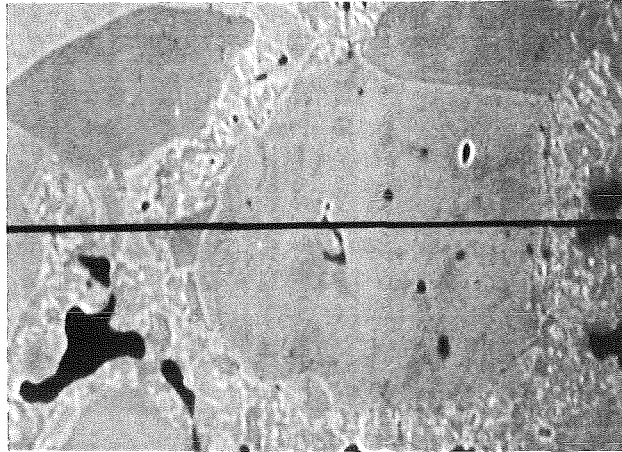


Abb.27: Verteilung der Legierungselemente nach 1 h isothermer Sinterung.

Das Ausbleiben der ausgeprägten Schwellung ist bedingt durch die Unterbindung der Bildung ternärer Silizide, da die SM-Vorlegierung aus ternären Siliziden besteht.

Die Bildung flüssiger Phase mit SM als Legierungsträger ist gleichfalls ein diffusionsabhängiger Vorgang, da sich die Zusammensetzung durch Anreicherung mit Eisen verändert. Es werden dadurch jeweils kleine Mengen flüssiger Phase gebildet, die jedoch über ein längeres Zeitintervall auftreten. Die jeweils vorhandene flüssige Phase benetzt die Fe-Teilchen und erstarrt schließlich durch Anreicherung mit Eisen.

Die Phasen, die bei der Sintertemperatur vorliegen, können mit Hilfe des in Abb.14 wiedergegebenen quasibinären Phasendiagramms /31/ abgeleitet werden. Dieser Ausschnitt gilt für  $Mn/Si = 1$ . Ausgehend von der Schmelze (Punkt "A" in Abb.14), bewegt sich die Zusammensetzung in Richtung des Punktes "B", der die nominale Zusammensetzung des Preßkörpers darstellt. Nach diesem Diagramm bildet sich also bei der Sintertemperatur ( $T_{sint.}$ ) aus der Schmelze die  $\alpha$ -Phase des Eisens. Nach einem gewissen Konzentrationsausgleich beginnt die  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung an der Diffusionsfront, so daß die Sinterung im weiteren in der  $\gamma$ -Phase des Eisens abläuft. Diese Phasenbildungsreihenfolge beschleunigt den Homogenisierungsvorgang beachtlich, da in der  $\alpha$ -Phase des Eisens die Diffusion begünstigt ist.

von der Sinterdauer immer eine konstante Mangan- (2,7%) und Siliziumkonzentration (1,2%) vorliegt. Auch dieses zunächst überraschende Ergebnis deutet darauf hin, daß die Diffusionskoeffizienten für Si und Mn annähernd gleich sind. An Stellen, wo bei der Sinterung die angegebene Konzentration überschritten ist, erfolgt dann bei der Abkühlung die martensitische Umwandlung.

Die Definition eines Homogenisierungsgrades, der sich aus den Volumenanteilen des Ferrits und des Martensits bestimmen läßt, erscheint deshalb unter verschiedenen Gesichtspunkten nützlich. Zum einen interessieren für die Praxis nicht örtliche Konzentrationsunterschiede, sondern deren Auswirkungen auf die Eigenschaften, und hierbei spielen natürlich die Gefügeanteile eine wesentliche Rolle. Zum anderen ist in unserem Falle durch die konstante Konzentration an Mn und Si in der Grenzfläche trotzdem eine direkte Verknüpfung zum Konzentrationsverlauf gegeben. Die Abnahme des Ferritanteils bzw. Zunahme des Martensitanteils als Funktion der Zeit stellt deshalb ein direktes Maß für die Kinetik des Homogenisierungsvorganges dar. Dies kann folgendermaßen ausgewertet werden: Im Ausgangszustand besteht das Probenvolumen aus den Anteilen  $V_{Fe}$  des Eisens,  $V_p$  der Poren,  $V_{FeSi}$  des Ferrosiliziums und  $V_{FeMn}$  des Ferromangans. Nach einer Homogenisierungsdauer  $t$  setzt es sich aus den Anteilen  $V_\alpha$  des Ferrits,  $V_m$  des Martensits und  $V_p$  der noch vorhandenen Poren zusammen. Diese Volumenanteile entsprechen direkt den metallographisch zu ermittelnden Flächenanteilen (A).

Setzt man für Silizium als Bezugsfläche

$$A_{Si}(0) = A_{ges.} - A_p - A_{FeSi}$$

d.h., der Anteil, in den Si hereindiffundieren muß, und für Mn die Bezugsfläche

$$A_{Mn}(0) = A_{ges.} - A_p - A_{FeMn}$$

das ist der Anteil der Probe, der durch Mn legiert werden muß, und bestimmt die Größen

$$F_{Si}^+ = [A_{Si}(0) - A_\alpha(t)] / A_{Si}(0) \quad (14a)$$

$$F_{Mn}^+ = [A_{Mn}(0) - A_\alpha(t)] / A_{Mn}(0) \quad (14b)$$

so ergeben sich die in Tabelle 4 wiedergegebenen Werte.

Tabelle 4: Aus dem Martensitanteil ermittelter Homogenisierungsgrad  $F^+$  der Legierung Fe + 2% Si + 4% Mn nach unterschiedlicher Homogenisierungsdauer.

Homogenisierungsgrad $F^+$	Homogenisierungsdauer [min]				
	1	20	60	120	300
$F_{Si}^+ = \frac{A_{Si}(0) - A_{\alpha}(t)}{A_{Si}(0)}$	0,54	0,74	0,82	0,87	0,93
$F_{Mn}^+ = \frac{A_{Mn}(0) - A_{\alpha}(t)}{A_{Mn}(0)}$	0,61	0,78	0,85	0,90	0,94

In einfachlogarithmischer Darstellung ergibt sich im betrachteten Zeitintervall wiederum eine Gerade (Abb.28). Diese Funktion sei:

$$F^+(t) = F^+ + n^+ \log t \quad (15)$$

Die Auswertung ergibt für Si und Mn:

$$F_{Si}^+(t) = 0,54 + 0,16 \log t \quad (16a)$$

$$F_{Mn}^+(t) = 0,61 + 0,14 \log t \quad (16b)$$

Für die untersuchte Zusammensetzung sind die Funktionen  $F(t)$  und  $F^+(t)$  sehr ähnlich, was allerdings bei anderen Zusammensetzungen nicht der Fall sein muß, da  $F^+$  von  $\bar{C}$  und von der Konzentration der Ferrit-Martensit-Grenzfläche ( $C_{\alpha m}$ ) abhängig ist.

Für  $\bar{C} = C_{\alpha m}$  kann der Homogenisierungsvorgang bis zum Ende

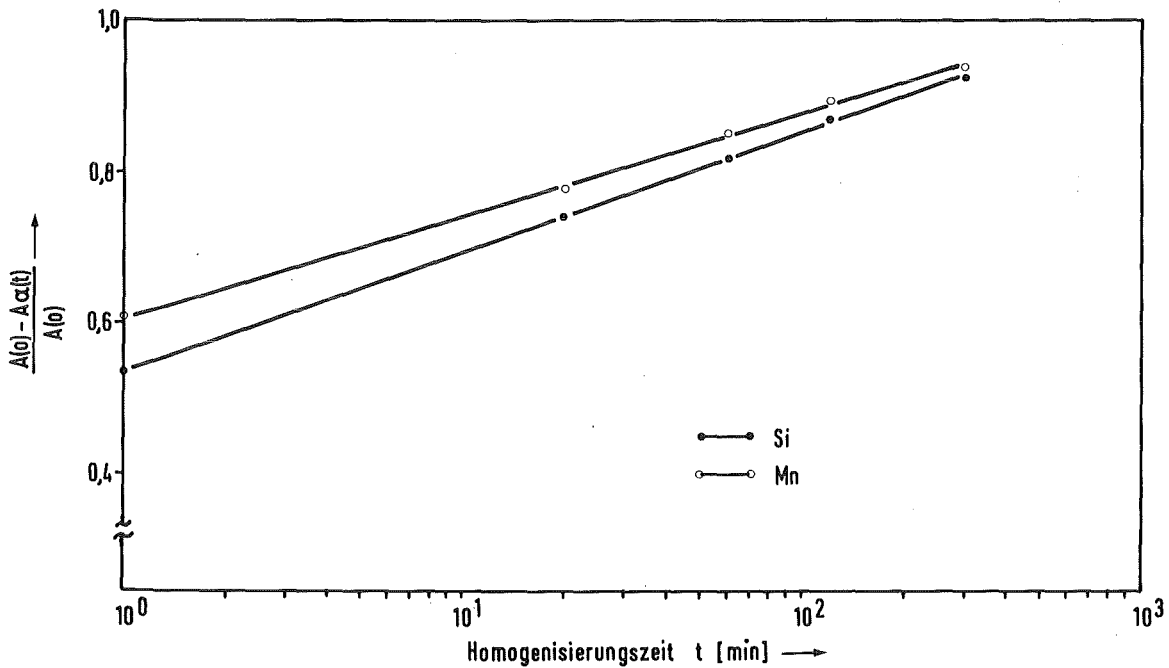


Abb.28: Homogenisierungsgrad  $F^+$  in Abhängigkeit von der Homogenisierungsdauer.

( $A_\alpha = 0$ ) verfolgt werden ( $0 \leq F \leq 1$ ).

Für  $\bar{C} > C_{\alpha m}$  kann er nur bis zu einer bestimmten Homogenisierungsdauer, bei der  $A_\alpha = 0$  und  $F^+ = 1$  wird, verfolgt werden.

Für  $\bar{C} < C_{\alpha m}$  nimmt  $A_\alpha$  zunächst bis zu einem bestimmten Wert ab, wächst aber dann wieder an.

Eine Normierung von  $F^+(t)$  mit einem Faktor, der  $\bar{C}$ ,  $C_{\alpha m}$  und die Anfangsbedingungen berücksichtigt, so daß  $F^+(t)$  für alle Fälle zwischen 0 und 1 liegt, ist möglich. Eine direkte Vergleichbarkeit mit  $F(t)$  ist aber auch dann nicht gegeben, so daß auf die Normierung verzichtet wurde.

## 5. Herstellung von Si-Mn-Sinterstählen unter industriellen Bedingungen

### 5.1 Herstellung und technologische Eigenschaften der Pulvermischungen

Für die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften der Legierungssysteme Fe-Si-Mn und Fe-Si-Mn-C wurde eine Reihe von Pulvermischungen hergestellt. Als Legierungszusätze dienten die in Kapitel 3 beschriebenen Vorlegierungen sowie handelsübliches Graphitpulver mit einer Teilchengröße  $< 5 \mu\text{m}$  (mittlere Teilchengröße von etwa  $2 \mu\text{m}$ ).

Über die Ferrolegerungen wurde Si in Massenanteilen bis zu 2,5%, Mn bis zu 4,5% zugegeben. Über die SM-Vorlegierung wurden Si- und Mn-Gehalte bis zu 1,8% bzw. 4,0% eingestellt. Die Stähle wurden zunächst ohne Kohlenstoffzusatz hergestellt. Die Wirkung von Kohlenstoffzusätzen wurde dann für optimale Zusammensetzungen untersucht.

Die Pulver wurden in PE-Flaschen eingewogen, wobei jeweils 0,6% Zinkstearat als Gleitmittel zugesetzt wurden. Das Mischen erfolgte in einem Turbula-Mischer mit einer Mischdauer von 50 min.

Das Fließverhalten und die Fülldichte sind für einen Teil der Mischungen in Tabelle 5 wiedergegeben. Diese Eigenschaften sind für die Auslegung von Preßwerkzeugen (Pulverzuführung und Füllraumdimensionierung) von Bedeutung. Sie wurden nach Stahleisenprüfblatt 82-69 und 83-69 /43,44/ bestimmt.

Das Fließverhalten wird erwartungsgemäß am stärksten durch den Siliziumzusatz verschlechtert, da das Ferrosilizium einen im Vergleich zu Ferromangan niedrigen Legierungsanteil enthält, weswegen größere Mengen des Legierungsträgers in der Mischung erforderlich sind.

Tabelle 5: Fließverhalten und Fülldichte ausgewählter Pulvermischungen (die Mischungen enthalten 0,6% Zinkstearat als Gleitmittel).

		Legierungsgehalt [Massen-%]			Fließverhalten <sup>+</sup> $t_{F2,54}$ [s/50 g]	Fülldichte [g/cm <sup>3</sup> ]
		Si	Mn	C		
LEGIERUNGSTRÄGER		—	—	—	24,70	3,42
	Ferrolegierungen	1,5	—	—	32,73	3,77
		2,0	—	—	36,26	3,87
		2,5	—	—	42,80	3,80
		1,5	1,0	—	34,66	3,72
		1,5	2,0	—	37,46	3,75
		1,5	3,0	—	42,50	3,66
		1,5	4,0	—	43,56	3,60
		1,5	3,0	0,25	53,56	3,68
		SM-Vor- legierung	0,72	1,6	—	28,96
	1,43		3,2	—	38,26	3,51
	1,43		3,2	0,4	47,00	3,52

<sup>+</sup> Durchflußzeit für 50 g Pulver durch Normtrichter mit der Öffnung = 2,54 mm.

Auch der Graphitzusatz beeinträchtigt stark das Fließverhalten.

Die Fülldichte wird durch die Legierungszusätze gegenüber dem Eisen im allgemeinen erhöht, da deren kleinere Teilchengröße ein Auffüllen der Zwischenräume ermöglicht.

Die Preßbarkeit wurde nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 85-69/45/, jedoch in Matrizen von 8 mm ermittelt. Die erreichte Preßdichte ist in Abhängigkeit vom Preßdruck in Abb.29 bis 32 wiedergegeben.

Wegen der notwendigen hohen Anteile von Ferrosilizium wird die Preßbarkeit in den Fe-Ferrosilizium-Mischungen mit steigendem Si-Gehalt stark verschlechtert (Abb.29).

Da das Ferromangan eine hohe Mn-Konzentration hat (69,7%) gelingt es mit geringen Mengen Ferromangan in der Mischung die gewünschte Konzentration an Mn zu erreichen. Daher wird die Preßbarkeit durch den Mn-Gehalt kaum herabgesetzt (Abb.30).

Der Graphitzusatz beeinflusst die Preßbarkeit kaum (Abb.31).

Die Preßbarkeit von Pulvermischungen, die die SM-Vorlegierung enthalten ist in Abb.32 wiedergegeben. Bis zu 0,7% Si wird die Preßbarkeit nur bei dem in der Praxis kaum angewandten hohen Preßdruck von 800 MPa merklich beeinflusst.

Bei höheren Gehalten ist die Preßbarkeit gegenüber dem reinen Fe-Pulver auch bei niedrigeren Preßdrücken schlechter. Für vergleichbare Zusammensetzungen bzgl. Si und Mn werden jedoch durchweg höhere Grundichten erreicht als mit den Ferrolegierungen als Legierungsträger.



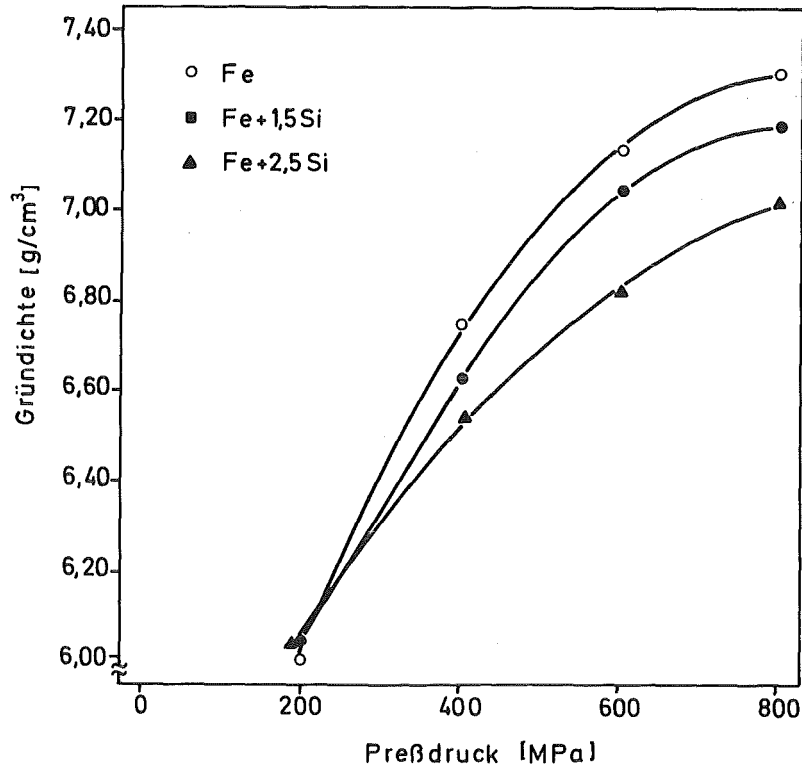


Abb.29: Einfluß des Si-Gehaltes in Fe-Ferrosilizium-Pulvermischungen auf deren Preßbarkeit.

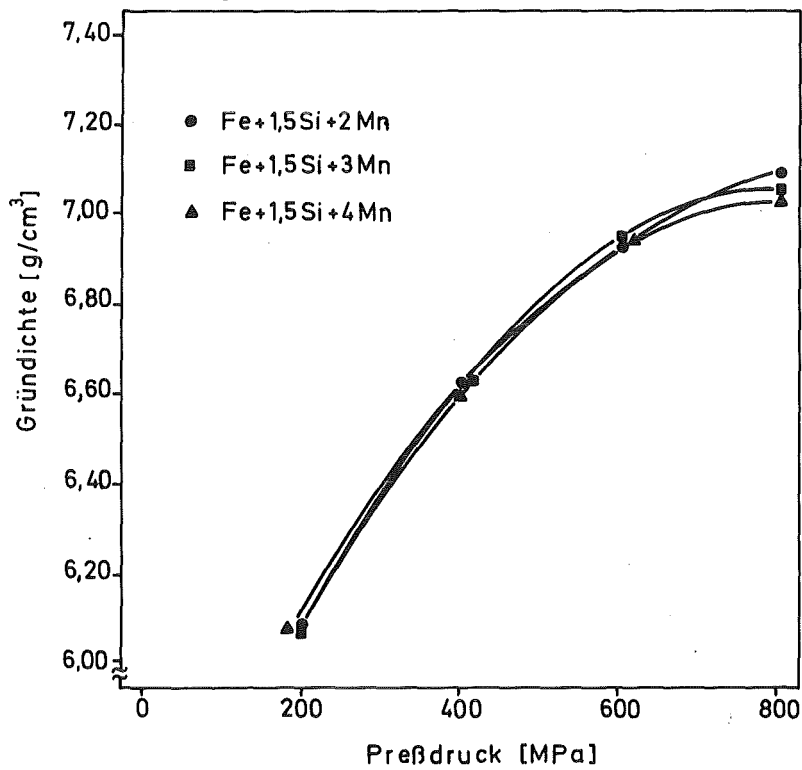


Abb.30: Einfluß des Mn-Zusatzes auf die Preßbarkeit von Fe-Ferrosilizium-Ferromangan-Pulvermischungen.

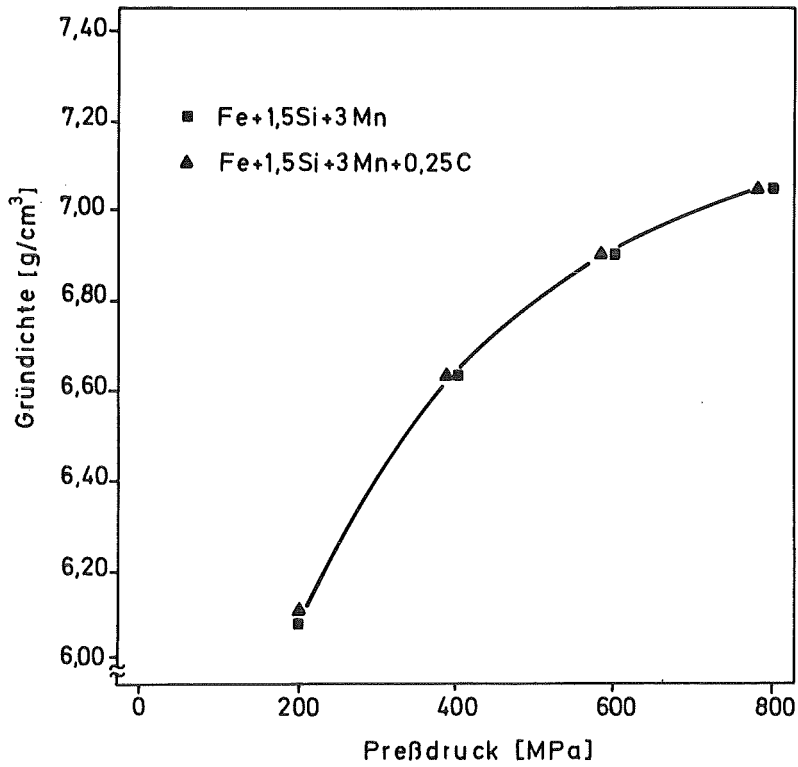


Abb. 31: Einfluß des Graphitzusatzes auf die Preßbarkeit von Fe-Ferrosilizium-Ferromangan-Pulvermischungen.

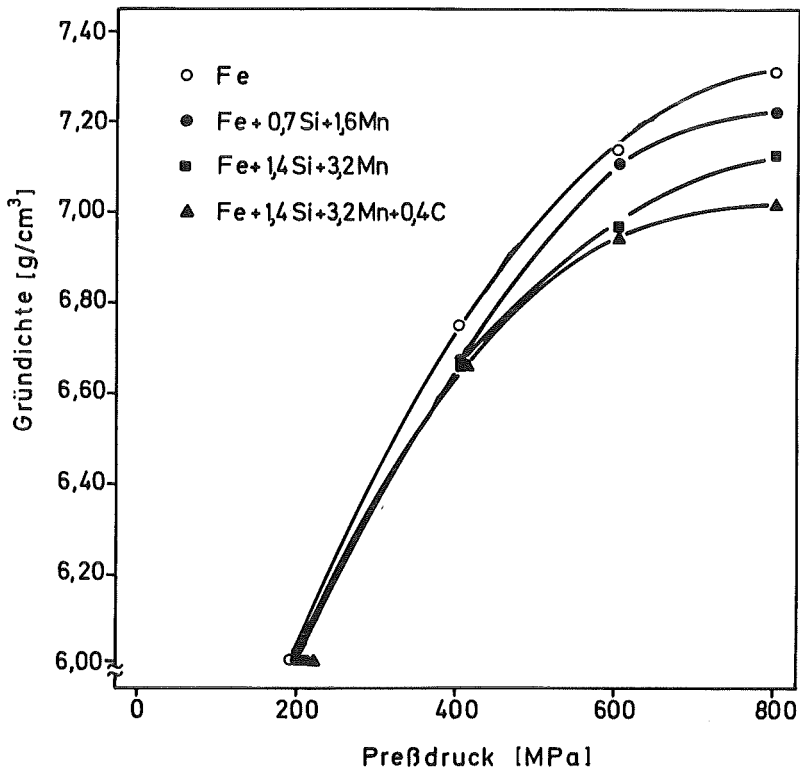


Abb. 32: Preßbarkeit von SM- und SM+C-haltigen Pulvermischungen im Vergleich mit reinem Eisenpulver.

## 5.2 Herstellung und Charakterisierung der Si-Mn-Sinterstähle

Für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden Flachzugproben mit den in Abb. 33 angegebenen Abmessungen und einer Höhe von  $4,1 \pm 0,1$  mm hergestellt. Die Probenform gewährleistet die direkte Vergleichbarkeit der gemessenen Festigkeitskennwerte mit den an MPA-Normzugproben gemessenen Werten /46/.

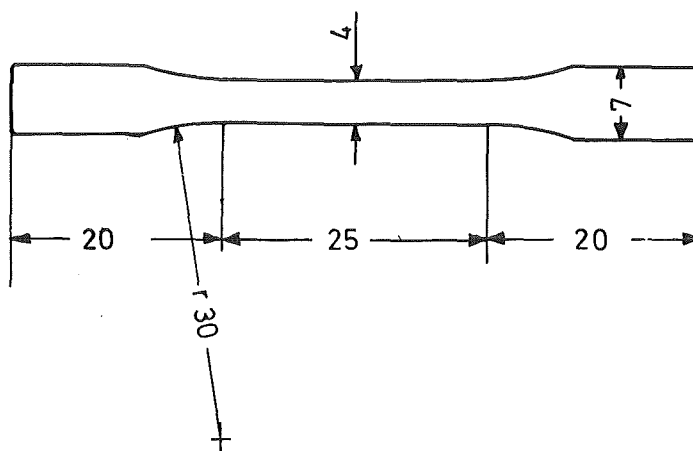


Abb. 33: Verwendete Flachzugprobe.

Die Pulvermischungen wurden mit einem gleichbleibenden Preßdruck von 600 MPa auf einer nach dem Ausstoßprinzip arbeitenden automatischen Pulverpresse zu Grünlingen verpreßt. Die Sinterung erfolgte in einem Labor-Rohrofen ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr) unter folgenden Bedingungen:

Sintertemperatur:	1180°C
Sinterdauer:	1 h
Aufheiz/Abkühlgeschwindigkeit:	ca. 40 K/min
Atmosphäre:	Wasserstoff, Taupunkt -30°C (360 vpm H <sub>2</sub> O)

An den gesinterten Proben wurden die Längenänderung, Härte, Zugfestigkeit, Streckgrenze und Bruchdehnung bestimmt. Die Messung der Längenänderung (vor und nach dem Sintern) erfolgt mittels Mikrometerschraube. Für die angegebene relative Längenänderung ergibt sich eine Genauigkeit von  $\pm 0,01\%$ .

Die Kenngrößen des Zugversuchs wurden nach DIN 50 145 ermittelt. Die Querhauptgeschwindigkeit betrug 1,99 mm/min. Die Dehnung wurde mittels induktiver Feindehnungsmessung erfaßt. Zugfestigkeit und Dehngrenze konnten auf  $\pm 2\%$ , die Bruchdehnung auf  $\pm 0,25\%$  bestimmt werden.

Die Härtemessung erfolgte nach dem Vickers-Verfahren nach DIN 50 133 auf einem Härteprüfgerät der Firma Wolpert. Die Prüflast betrug 196 N. Die Meßunsicherheit liegt bei  $\pm 2\%$  Härteeinheiten HV 20.

Die Proben für die Gefügeuntersuchungen wurden den Stäben im Sinterzustand entnommen. Nach einer Vakuumeinbettung in Kunstharz wurden sie nach den üblichen Verfahren präpariert und licht- bzw. elektronenoptisch untersucht. Die quantitative Gefügecharakterisierung erfolgte mittels linearer Gefügeanalyse.

## 6. Eigenschaften der hergestellten Sinterstähle

### 6.1 Stähle mit Ferrolegierungen als Legierungsträger

#### 6.1.1 Fe-Si- und Fe-Si-Mn-Sinterstähle ohne weiteren Kohlenstoffzusatz

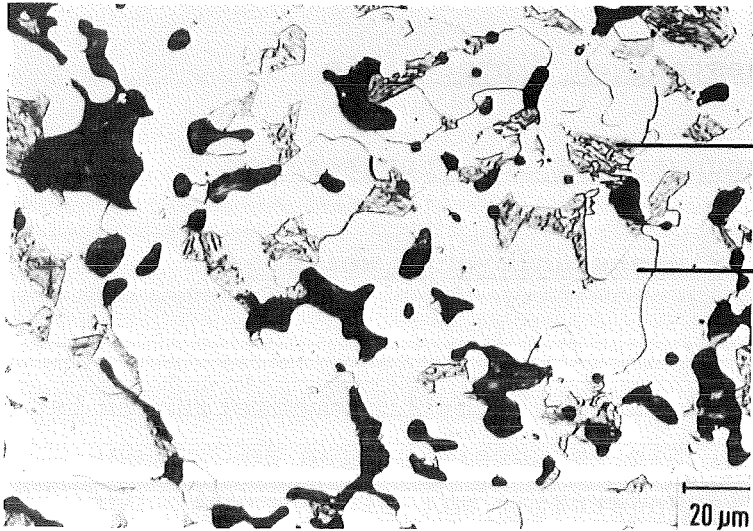
Die chemische Analyse einiger ausgewählter Zusammensetzungen ist in Tabelle 6 wiedergegeben. Die Verunreinigungen an Kohlenstoff wurden über die Legierungsträger mit eingebracht. Der relativ niedrige Sauerstoffgehalt zeigt, daß eine Oxidation der Legierungselemente nur in vernachlässigbar geringem Umfang stattfindet.

Gefügebraufnahmen und Ergebnisse der quantitativen Analysen sind in den Abb.34 und Tabelle 7 dargestellt. Das Gefüge der Fe-Si-Legierungen besteht im wesentlichen aus Ferrit und Poren. Da das verwendete Ferrosilizium 0,4% C enthält, bildet sich außerdem eine geringe Menge Perlit. Der Anteil des Perlits hängt vom Ferrosiliziumanteil der Mischung ab und beträgt bei den Stählen mit 2,5% Si (16,67% Ferrosilizium) bereits 8,2 Vol.-%.

Durch Mn-Zusatz bildet sich wegen unvollständiger Homogenisierung bereits ab 2% mittlerem Mn-Gehalt als neuer Gefügebestandteil Mn-Martensit. Er bildet sich nur an jenen Stellen, wo die Mn-Konzentration noch relativ hoch ist. In binären Fe-Mn-Legierungen ist dies möglich für Mn-Konzentrationen  $\geq 5\%$  /14/. Die gleichzeitige Anwesenheit von Si begünstigt die Entstehung des Martensits /47,48/.

Wie aus den Gefügebraufnahmen der Abb.34 und aus Tabelle 7 hervorgeht, nimmt der Martensitanteil mit dem Mn-Gehalt der Legierung zu.

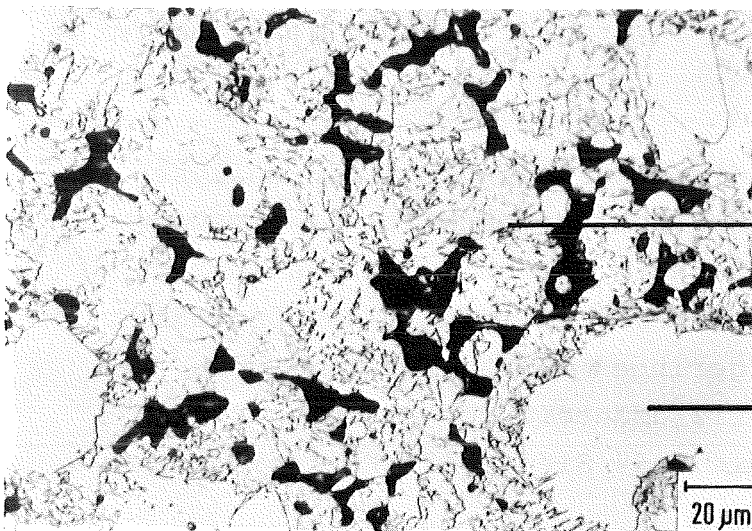
Die Entstehung des Martensits ist auch aus der Dilatometer-Abkühlkurve (Abb.35) ersichtlich. Die Legierung mit 2% Mn



Fe + 1,5% Si + 2% Mn

Mn-Martensit (MHV10=260)

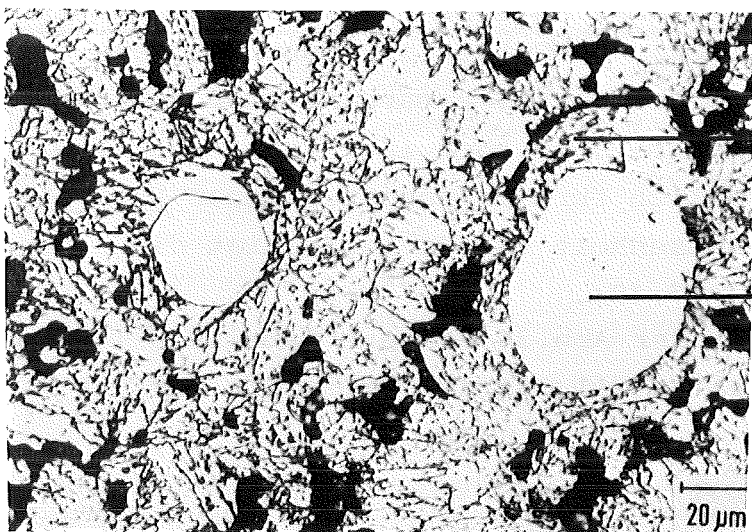
Ferrit (MHV10=130)



Fe + 1,5% Si + 3% Mn

Mn-Martensit (MHV30=307)

Ferrit (MHV10 = 140)



Fe + 1,5% Si + 4% Mn

Mn-Martensit (MHV30=320)

Ferrit (MHV10=135)

Abb. 34: Gefüge der Fe-Si-Mn-Sinterstähle mit Ferrolegierungen als Legierungsträger (Sinterung: 1180°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre).

Tabelle 6: Chemische Analyse von gesinterten Fe-Si-Mn-Sinterstählen.

Gehalt [Massen-%]	Si		Mn		C		O	N	P [Wppm]
	Pulver- mischung	Sinter- körper	Pulver- mischung	Sinter- körper	Pulver- <sup>+</sup> mischung	Sinter- körper	Sinter- körper	Sinter- körper	Sinter- körper
Fe + 1,5 Si	1,5	1,5	-	0,04	0,041	0,04	0,12	<0,01	42
Fe + 1,5 Si + 1 Mn	1,5	1,5	1,05	1,00	0,042	0,04	0,12	<0,01	52
Fe + 1,5 Si + 2 Mn	1,5	1,5	2,05	2,00	0,043	0,05	0,20	<0,01	68
Fe + 1,5 Si + 3 Mn	1,5	1,4	3,06	3,00	0,045	0,06	0,16	<0,01	65
Fe + 1,5 Si + 4,5 Mn	1,5	1,4	4,58	4,6	0,047	0,06	0,26	<0,01	55

<sup>+</sup> im Ferrosilizium und Ferromangan enthalten

Tabelle 7: Gemessene Mengen der Gefügebestandteile (Vol.-%).

Legierung	Poren	Perlit	Ferrit	Martensit
Fe + 1,5 Si	8,52	3,8	87,68	0
Fe + 2,0 Si	8,26	5,8	85,94	0
Fe + 2,5 Si	8,26	8,2	83,54	0
Fe + 1,5 Si + 2 Mn	11,5	-	80	8,5
Fe + 1,5 Si + 3 Mn	12,08	-	20,7	67,22
Fe + 1,5 Si + 4 Mn	12,60	-	13,0	74,4



wandelt sich im Temperaturbereich zwischen 850 und 700°C überwiegend in Ferrit um. Bei 4% Mn erfolgt im Bereich um 400°C eine martensitische Umwandlung des überwiegenden Gefügeanteils. Bei der im Mn-Gehalt dazwischen liegenden Legierung sind in der Dilatometerkurve sowohl die Ferritabscheidung als auch die Umwandlung des Restgefüges zu erkennen.

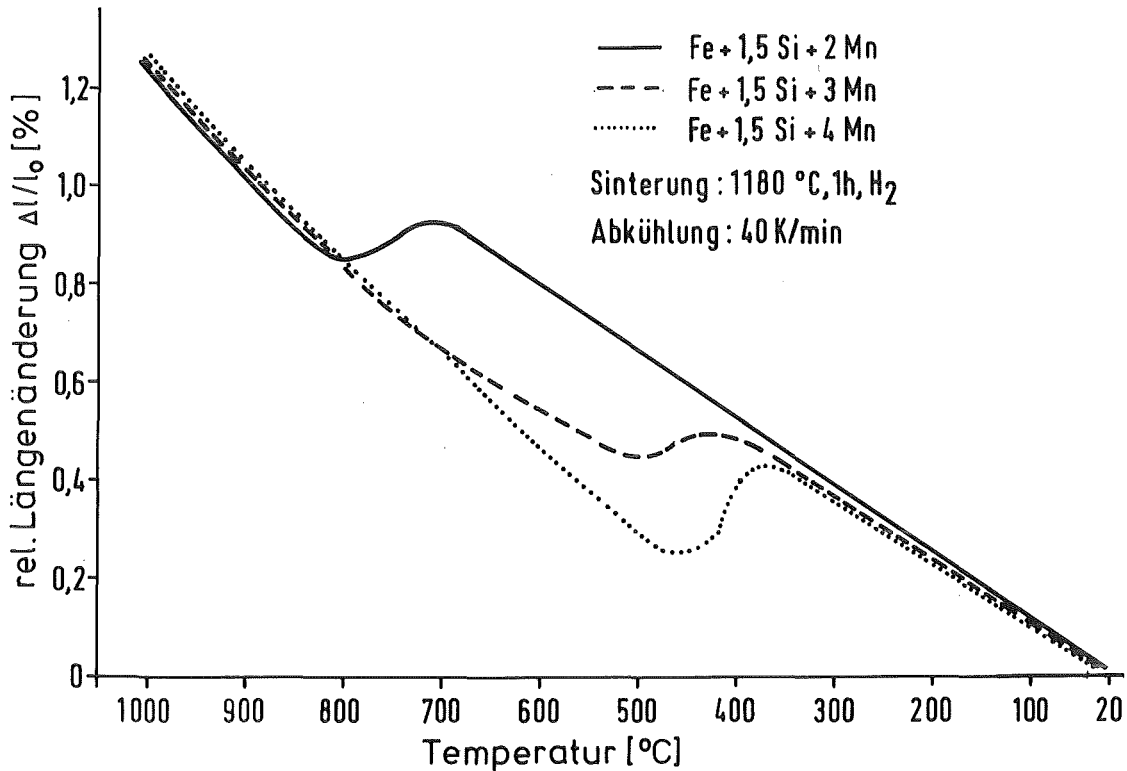


Abb.35: Umwandlungsverhalten der Fe-Si-Mn-Sinterlegierungen beim Abkühlen.

Der Mn-Martensit weist die gleiche Zusammensetzung wie der Austenit, aus dem er entsteht, auf. Er ist ein übersättigter, metastabiler Mischkristall, der sich bei Raumtemperatur jedoch nicht verändert /11/. Der Martensit ist lattenförmig /49/, hart und relativ spröde /15,17/. Röntgenographische Untersuchungen an diesen Legierungen bestätigten ein kubisch raumzentriertes Gitter. Nach Charushnikova /50/ soll jedoch der Mn-Martensit für Mn-Gehalte über 4% leicht tetragonal verzerrt sein und zwar mit  $c/a > 1$  für Mn-Gehalte zwischen 4 und 10% und  $c/a < 1$  für 11 bis 14% Mn.

Abb.36 zeigt einige REM-Aufnahmen der Legierung mit 1,5 Si + 4 Mn.

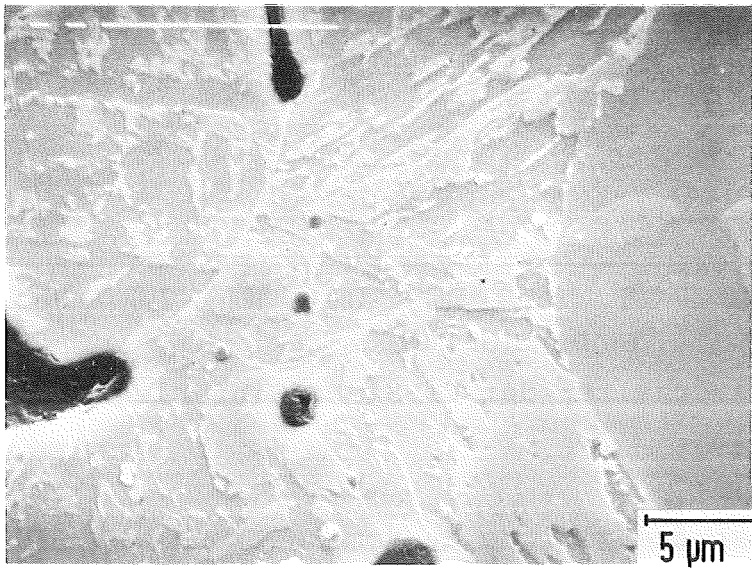
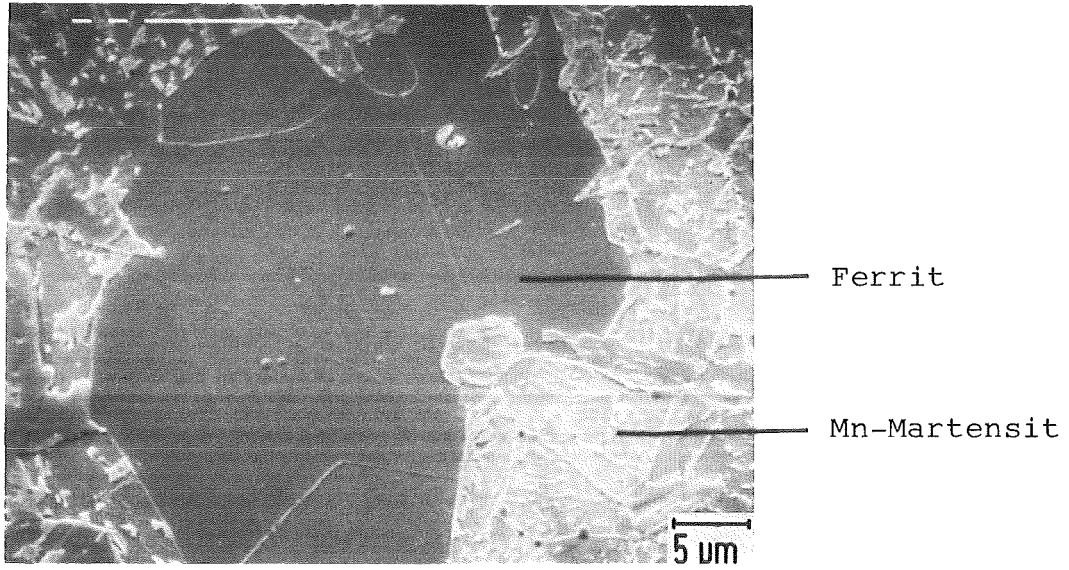


Abb.36: REM-Aufnahmen des Mn-Martensits (Legierung: Fe + 1,5 Si + 4 Mn).

Dimensionsänderung ( $\Delta l/l_0$ ), Zugfestigkeit ( $R_m$ ), 0,1% Dehngrenze ( $R_{p0,1}$ ), Bruchdehnung (A) und Vickershärte (HV 20) der gesinterten Fe-Si-Mn-Legierungen sind in Abbildungen 37 (mit 1,5% Si), 38 (mit 2% Si) und 39 (mit 2,5% Si) in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt wiedergegeben. Die Maßänderungskurven zeigen, daß die bereits erwähnte erhöhte Schwindung der Fe-Si-Sinterstähle durch Mn-Zusatz aufgehoben werden kann. Dies geschieht bei der Legierung mit 1,5% Si bereits bei 1% Mn. Bei 2% Si sind etwa 2% Mn erforderlich und für die Legierungsreihe mit 2,5% läßt sich erst bei 4% Mn-Zusatz Maßstabilität erreichen. Zugfestigkeit, 0,1% Dehngrenze und Härte steigen durch Mn-Zusatz erst ab 2% Mn an. Dies ist auf die Bildung des Mn-Martensits ab diesem Mn-Gehalt zurückzuführen. Bei geringeren Mn-Gehalten fällt die Zug-

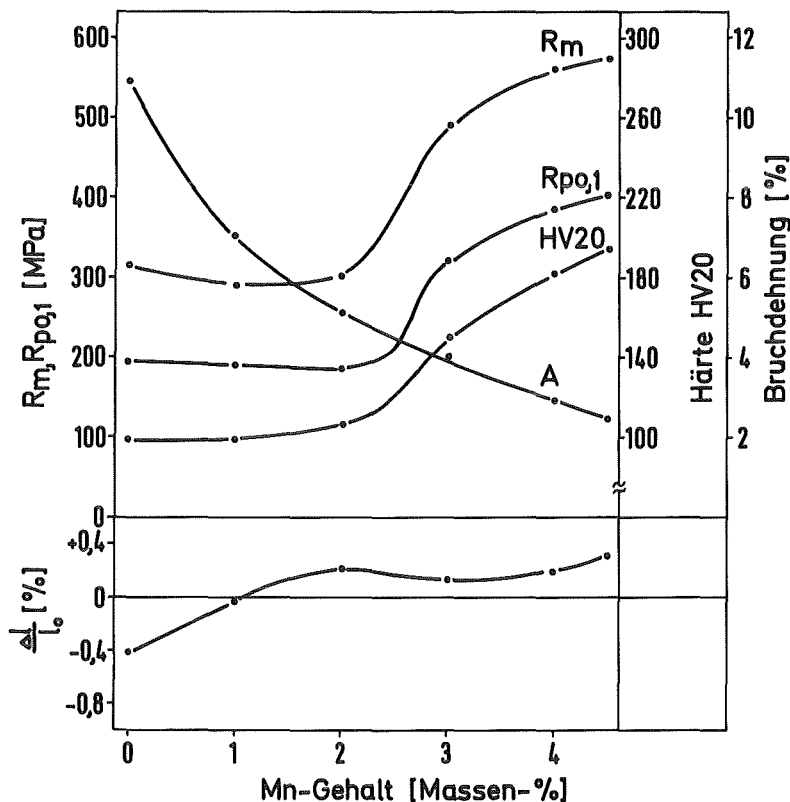


Abb. 37: Eigenschaften der Legierungen mit 1,5% Si als Funktion des Mn-Gehaltes.

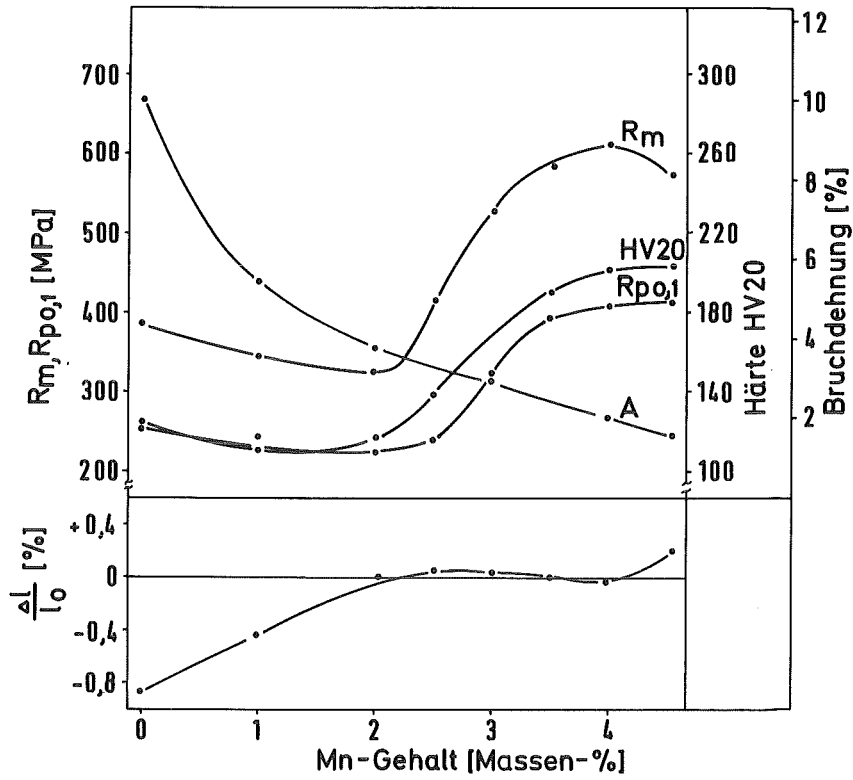


Abb.38: Eigenschaften der Legierungen mit 2% Si als Funktion des Mn-Gehaltes.

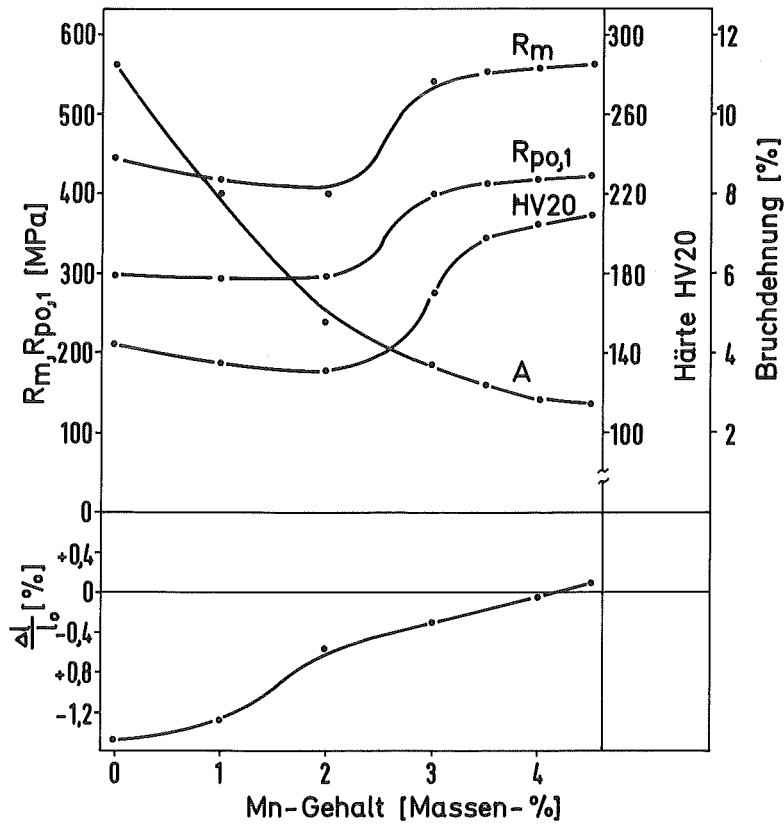


Abb.39: Eigenschaften der Legierungen mit 2,5% Si in Abhängigkeit vom Mn-Gehalt.

festigkeit sogar geringfügig ab. Dies ist dadurch zu erklären, daß die Fe-Si-Legierungen eine hohe Schwindung und folglich eine hohe Sinterdichte aufweisen. Durch Mn-Zusatz fällt die Sinterdichte rasch ab, da der Sinterschwund aufgehoben wird. Wenn der Martensitanteil zu hoch wird, tritt erwartungsgemäß eine Versprödung ein, so daß die Festigkeit mit höheren Mn-Gehalten (ab 4%) wieder abfällt. Eine Versprödung bei höheren Mn-Gehalten wurde auch von Zapf et al. /17/ in binären Fe-Mn-Sinterlegierungen festgestellt.

#### 6.1.2 Sinterstähle mit zusätzlichem Kohlenstoff

Die chemische Analyse (Tabelle 8) zeigt, daß in geringem Umfang Entkohlung stattfindet. Der Sauerstoffgehalt ist vergleichbar mit dem der Legierungen ohne Kohlenstoffzusatz.

Der Kohlenstoffzusatz zu Fe-Si-Mn-Sinterlegierungen bewirkt eine noch stärkere Verzögerung der  $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung beim Abkühlen, wie aus den Dilatometerkurven in Abb.40 hervorgeht. Der Kurvenverlauf weist darauf hin, daß sich nur ein geringer Anteil des Gefüges bei höheren Temperaturen umwandelt, während der größte Anteil bei Temperaturen unterhalb 300°C umgewandelt wird. Das Umwandlungsintervall erstreckt sich über einen größeren Temperaturbereich und führt zur Bildung mehrerer Gefügebestandteile nebeneinander.

Da die Sinterlegierungen nicht homogen sind, entstehen entlang des Konzentrationsgradienten verschiedene kritische Abkühlungsgeschwindigkeiten. Es wurde im Abschnitt 4.6.2 anhand der Konzentrationsprofile gezeigt, daß die Konzentration der Legierungselemente im mittleren Bereich der ursprünglichen Eisenteilchen noch am geringsten ist.

Tabelle 8: Chemische Analyse von gesinterten Fe-Si-Mn-C-Legierungen.

ELEMENT [Massen-%]	Si		Mn		C		O
	Pulver- mischung	Sinter- körper	Pulver- mischung	Sinter- körper	Pulver- mischung <sup>+</sup>	Sinter- körper	Sinter- körper
Fe + 1,5 Si + 1 Mn + 0,24 C	1,5	1,4	1,05	1,1	0,24	0,21	0,13
Fe + 1,5 Si + 2 Mn + 0,25 C	1,5	1,5	2,05	2,0	0,25	0,20	0,13
Fe + 1,5 Si + 3 Mn + 0,31 C	1,5	1,4	3,06	2,9	0,31	0,27	0,19

<sup>+</sup> Graphitzusatz + Verunreinigungen an C der Legierungsträger

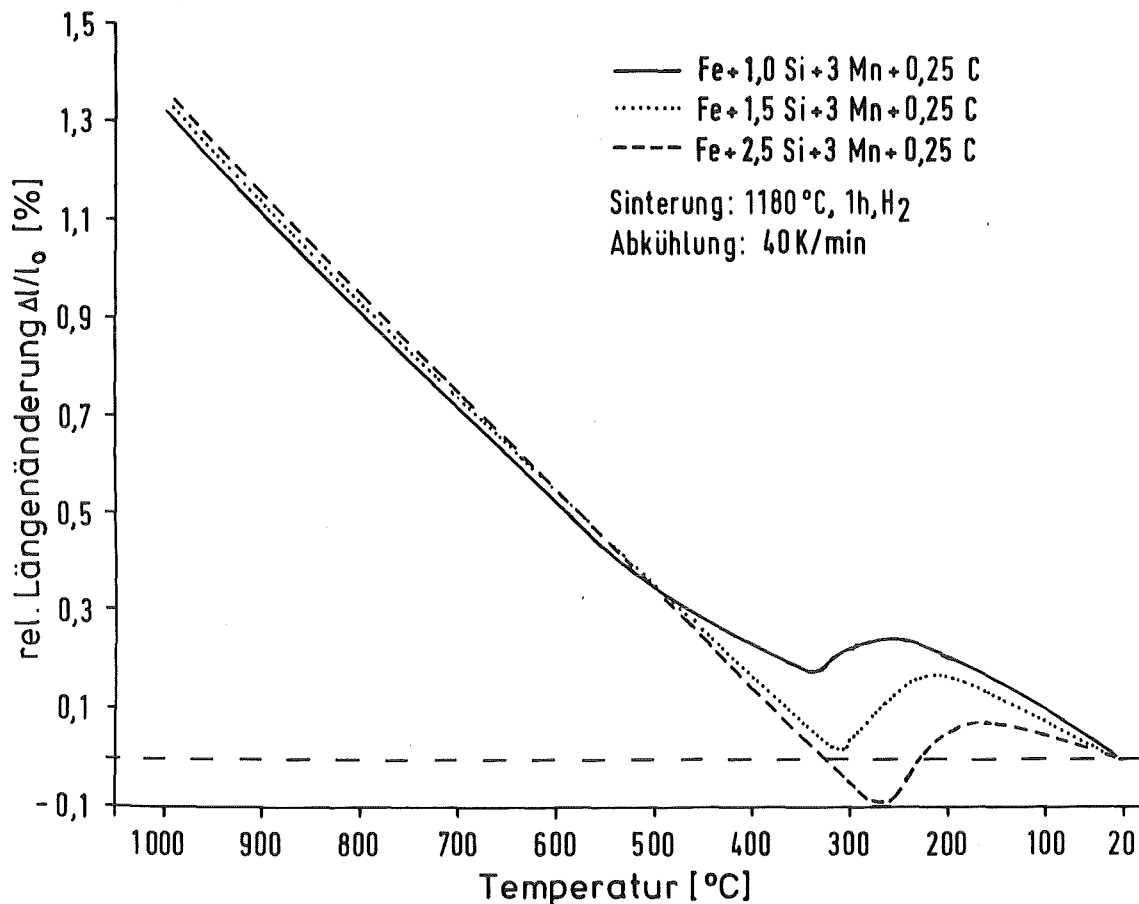
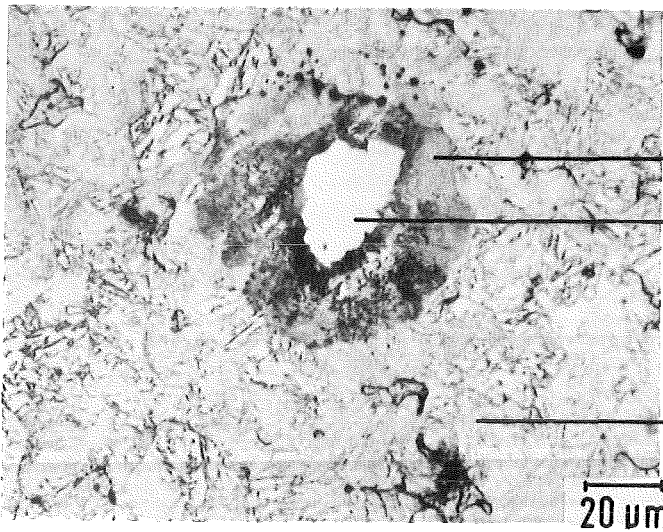


Abb.40: Umwandlungsverhalten beim Abkühlen von der Sinter-  
temperatur von Fe-Si-Mn-C-Sinterlegierungen.

Dieser Bereich wandelt sich bei der Abkühlung zuerst um. In einem solchen inhomogenen Teilchen bilden sich entlang dem Radius unterschiedliche Gefügebestandteile während der Abkühlung aus. Dies ist anhand der metallographischen Untersuchungen festgestellt worden.

Von der Mitte nach außen besteht das Gefüge der größten ursprünglichen Eisenteilchen aus Ferrit, Perlit, Bainit und Martensit. Kleinere Teilchen bestehen meistens nur aus Bainit und Martensit, wie aus der Schliffaufnahme der Abb. 41 hervorgeht. Der Ferritanteil nimmt mit dem Si-Gehalt zugunsten der anderen Gefügebestandteile ab.

Die Untersuchungen zeigen, daß in Anwesenheit von Kohlenstoff die gemeinsame Verwendung von Si und Mn die Herstellung von mehrphasigen Sinterstählen mit martensitischem bzw. bainiti-

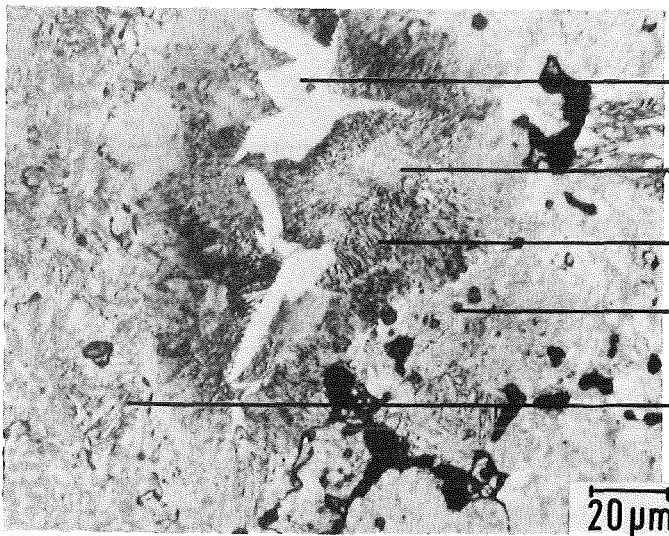


Fe + 1% Si + 3% Mn + 0,25% C

Perlit (MHV30 = 223)

Ferrit (MHV10 = 132)

Mn-Martensit (MHV30 = 433)



Fe + 1,5% Si + 3% Mn + 0,25% C

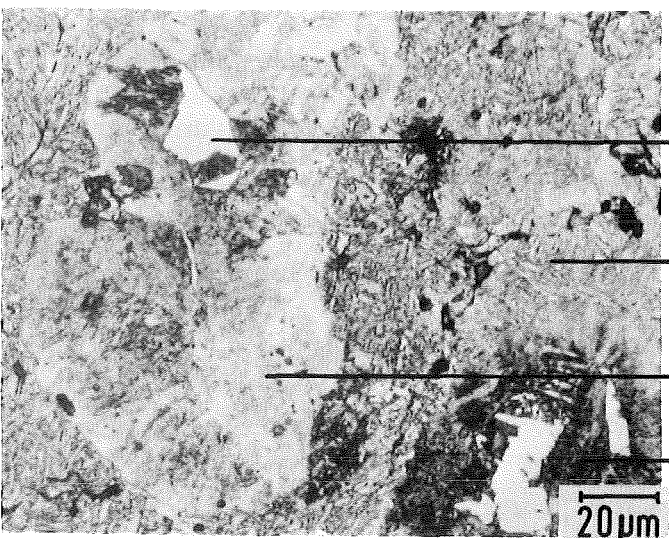
Ferrit (MHV10 = 138)

Bainit (MHV30 = 286)

Perlit (MHV30 = 224)

Oxid

Mn-Martensit (MHV30 = 553)



Fe + 2,5% Si + 3% Mn + 0,25% C

Ferrit (MHV10 = 150)

Mn-Martensit (MHV30 = 570)

Bainit (MHV30 = 300)

Perlit (MHV30 = 230)

Abb.41: Gefüge von kohlenstoffhaltigen Si-Mn-legierten Sinterstählen (Sinterung: 1180°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre).



schem Gefüge durch die Einfach-Sintertechnik mit anschließender Ofenabkühlung ermöglicht. Eine zusätzliche Wärmebehandlung ist dazu nicht notwendig.

Die relativen Längenänderungen und die mechanischen Eigenschaften der Fe-Si-Mn-C-Sinterstähle sind in Abb.42 bis 44 wiedergegeben. Abb.42 zeigt die Eigenschaften der Legierungsreihe Fe + 3% Mn + 0,27% C + Si mit verschiedenen Si-Gehalten.

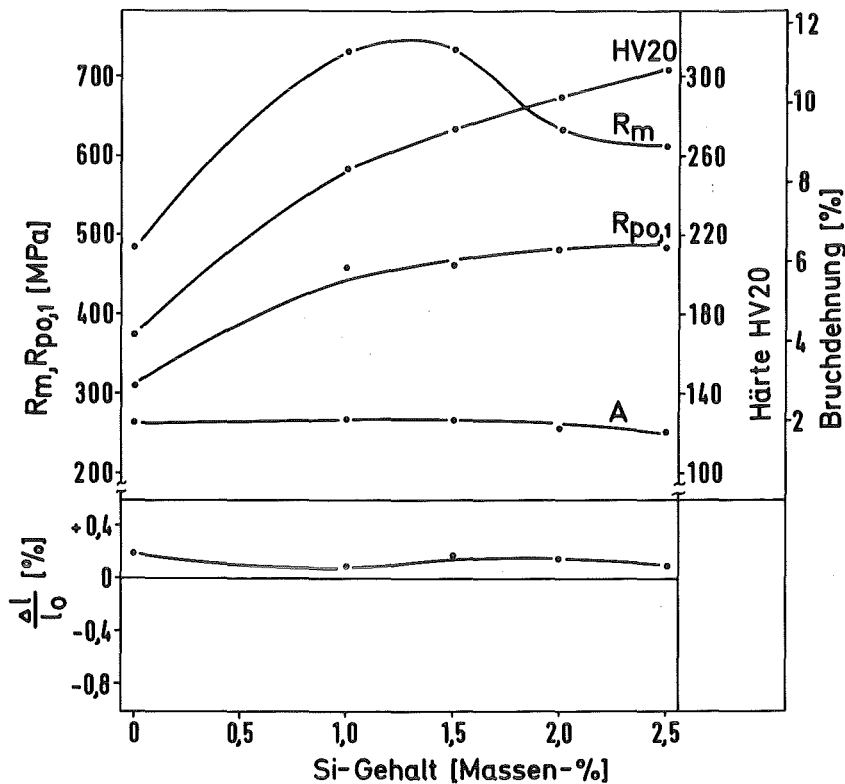


Abb.42: Relative Längenänderungen und mechanische Eigenschaften der Legierungsreihe mit 3% Mn + 0,27% C in Abhängigkeit vom Si-Gehalt.

Der Verlauf der relativen Längenänderung zeigt, daß diese Legierungen unter den verwendeten Herstellungsbedingungen annähernd maßstabil sind. Die noch auftretende geringe Schwellung wäre durch eine Erhöhung der Sintertemperatur aufzuheben.

Die Zugfestigkeit steigt mit 1% Si-Zusatz von 470 auf 730 MPa an. Dies ist nicht allein auf die verfestigende Wirkung des Si sondern hauptsächlich auf die Bildung flüssiger Phase

durch Ferrosiliziumzusatz zurückzuführen, die eine gute Porenabrundung und eine erhöhte Sinterdichte bewirkt. Ab etwa 1,5% Si fällt die Zugfestigkeit wieder ab, obwohl die Härte weiter ansteigt. Offenbar tritt hier bei größerer 0,1%-Dehngrenze bzw. Härte eine schwächere Verfestigung bei etwa gleicher Bruchdehnung auf. Die beachtliche Härte ist im Hinblick auf verschleißfeste Sinterteile von Bedeutung.

Die Eigenschaften von weiteren Fe-Si-Mn-C-Sinterlegierungen mit niedrigem Mn- und Kohlenstoffgehalt sind in Abb.43 und 44 wiedergegeben. Der Übergang von 3% Mn auf 2% Mn erniedrigt

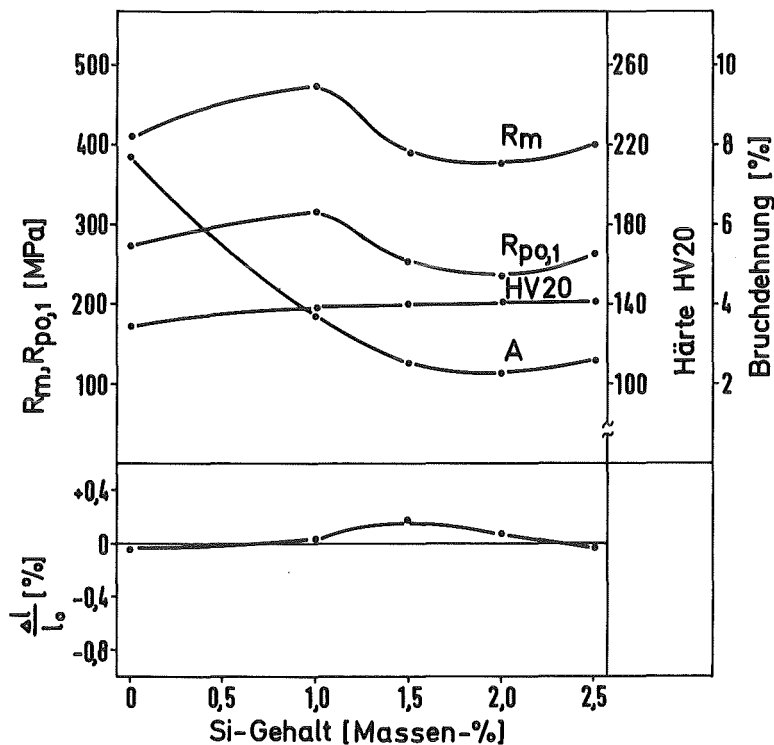


Abb.43: Relative Längenänderungen und mechanische Eigenschaften der Legierungsreihe mit 2% Mn + 0,20 C in Abhängigkeit vom Si-Gehalt.

die Zugfestigkeit um über 200 MPa, auf 1% Mn um über 300 MPa. Metallographische Untersuchungen zeigten, daß das Gefüge der Legierungsreihe mit 1% Mn nur aus Ferrit und Perlit besteht. Die Legierungsreihe mit 2% Mn enthält neben Ferrit und Perlit

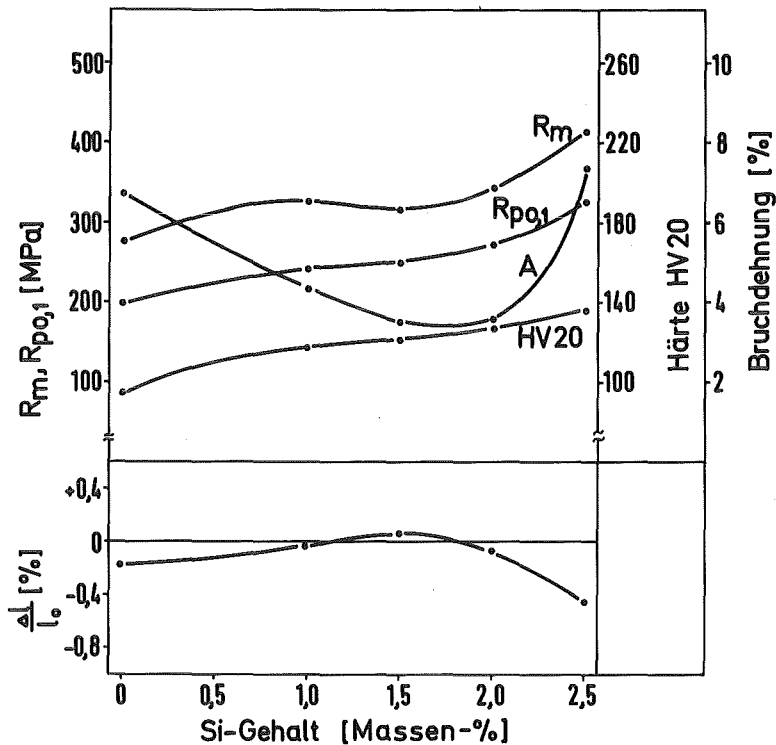


Abb. 44: Relative Längenänderungen und mechanische Eigenschaften der Legierungsreihe mit 1% Mn + 0,20 C in Abhängigkeit vom Si-Gehalt.

noch Martensit, jedoch wesentlich weniger als die Legierungen mit 3% Mn. Dies erklärt den Festigkeits- und Härteabfall, der mit der Verminderung des Mn-Gehaltes zustande kommt. Die Bruchdehnung ist bei niedrigeren Mn-Gehalten durchaus höher. Der eigenartige Verlauf der Bruchdehnungskurve ist eng mit der Schwindung verbunden. Je höher die Schwindung, desto höher ist die Bruchdehnung.

Die Schwindung ist ihrerseits stark vom Si-Gehalt und vom Verhältnis Si/Mn abhängig, von dem sowohl die Homogenisierungsschwelle in der Aufheizphase als auch die Bildung flüssiger Phase und die bei der Sinterung vorhandenen Phasen abhängen. Ein hohes Si/Mn-Verhältnis kann zur Stabilisierung der  $\alpha$ -Phase des Eisens bei Sintertemperatur führen.

### 6.1.3 Einfluß der Sintertemperatur auf die Eigenschaften

Mit steigender Temperatur steigt die Beweglichkeit der Atome, was zu einer höheren Sinterungsrate und zu einem höheren Homogenisierungsgrad des Sinterlings führt. Eine höhere Sinterungsrate führt zu größeren Maßänderungen bzw. Sinterdichte, wodurch die Eigenschaften des Sinterproduktes sich verbessern. Da die meisten Fe-Si-Mn-C-Sinterlegierungen bei  $1180^{\circ}\text{C}$  eine (geringe) Rest-Schwellung aufweisen (siehe Abb.42 bis 44) können diese bei einer höheren Temperatur gesintert werden, damit diese Schwellung aufgehoben wird. Ein höherer Homogenisierungsgrad bedeutet außerdem kleinere Konzentrationsgradienten im Werkstoff. Da die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit an jeder Stelle des Werkstoffs von der dort vorhandenen Si- und Mn-Konzentration abhängt, läßt sich das beim Abkühlen entstehende Gefüge durch den Homogenisierungsgrad beeinflussen, was sich folglich auf die Eigenschaften des Sinterproduktes auswirkt. In welchem Maße dies in den Fe-Si-Mn-C-Legierungen zum Ausdruck kommt, wurde an der Legierung Fe + 1% Si + 3% Mn + 0,27% C überprüft. Die Ergebnisse sind in Abb.45 wiedergegeben. Untersucht wurde der Temperaturbereich von  $1150^{\circ}\text{C}$  bis  $1250^{\circ}\text{C}$ . In diesem Temperaturbereich wird die Sinterdichte ständig erhöht, was an der gemessenen Maßänderung zu erkennen ist. Die relative Längenänderung geht nahezu linear von einer Schwellung von 0,15% bei  $1150^{\circ}\text{C}$  auf eine Schwindung von 0,15% über. Bei etwa  $1200^{\circ}\text{C}$  ist die Längenänderung nach der einstündigen Sinterung gleich Null. Die Zugfestigkeit steigt im untersuchten Temperaturbereich nur geringfügig an. Die vollständigere Homogenisierung hat eine höhere Bruchdehnung und eine niedrigere Härte zur Folge, da die spröden Bereiche mit höheren Mn-Gehalten zum Teil verschwinden. Ein weiterer Grund für die Verbesserung der Bruchdehnung ist die Erhöhung der

Sinterdichte. Die Ergebnisse zeigen, daß im System Fe-Si-Mn-C hochfeste und maßstabile Sinter Teile mit einer angemessenen Duktilität durch Einzelsintertechnik herstellbar sind.

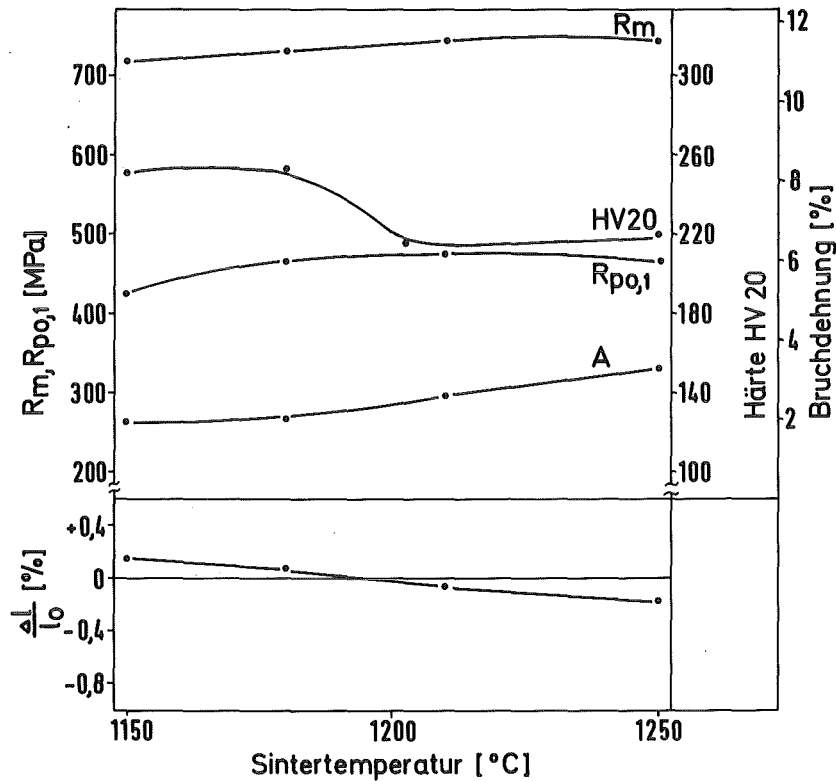


Abb.45: Einfluß der Sintertemperatur auf die relative Längenänderung und die mechanischen Eigenschaften der Fe + 1% Si + 3% Mn + 0,27% C Legierung.

#### 6.1.4 Wärmebehandlung

Da bei der Ofenabkühlung noch Ferrit und Perlit im Gefüge auftreten, schien eine weitere Erhöhung der Festigkeit durch eine zusätzliche Wärmebehandlung möglich. Dies wurde an der optimalen Zusammensetzung Fe - 1,0% Si - 3,0% Mn - 0,25% C untersucht. Prüfstäbe dieser Zusammensetzung wurden bei einer Sintertemperatur von 1200°C, sonst unter den bisher beschriebenen Bedingungen, hergestellt. Die zusätzliche Wärmebehandlung bestand aus Austenitisieren (1000°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre), Ab-

schrecken in Öl und Anlassen unter Argon bei 200°C, 300°C, 400°C, 500°C und 600°C (jeweils 1 h). Das entstandene Vergütungsschaubild ist in Abb.46 wiedergegeben.

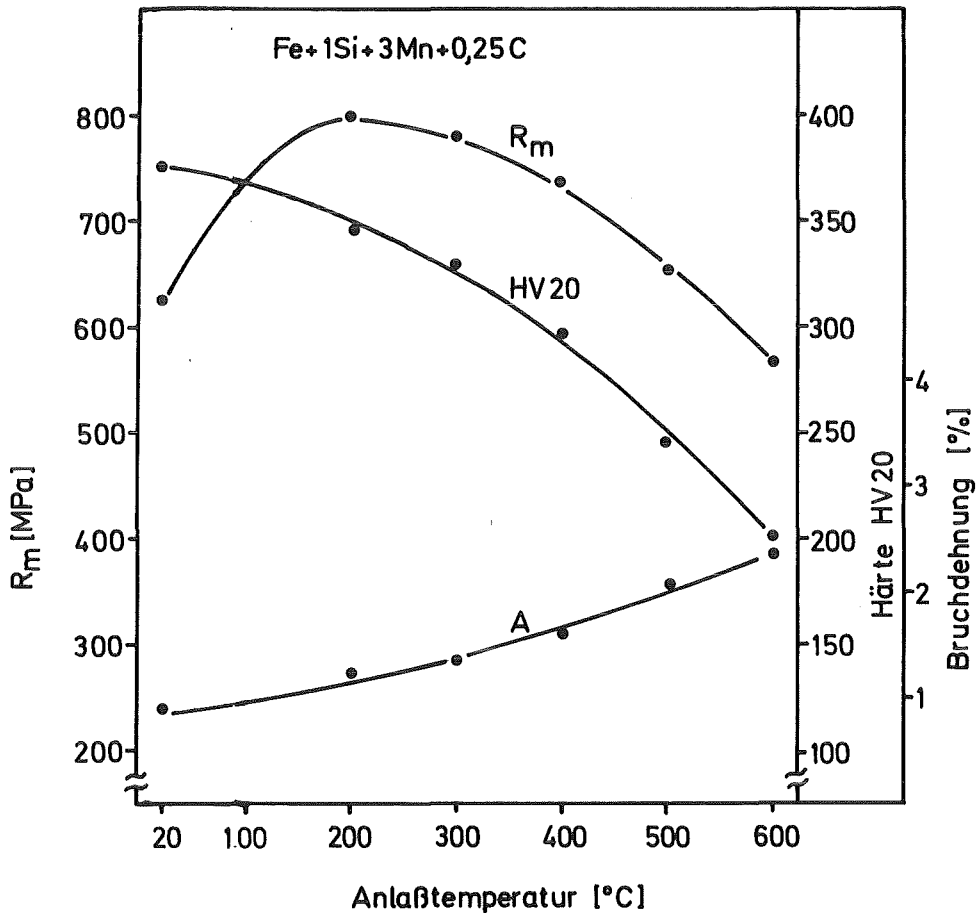


Abb.46: Vergütungsschaubild der Fe + 1% Si + 3% Mn + 0,27% C Legierung.

Im abgeschreckten Zustand ist das Gefüge rein martensitisch. Wie erwartet fallen Zugfestigkeit und Bruchdehnung stark ab. Die Härte steigt auf 370 HV 20 an. Die Zugfestigkeit erreicht ein Maximum bei einer Anlaßtemperatur von 200°C. Die Bruchdehnung steigt mit der Anlaßtemperatur an, erreicht jedoch nicht die Werte, die ohne zusätzliche Wärmebehandlung gemessen wurden. Bei gleicher Bruchdehnung ist die Zugfestigkeit jeweils niedriger als in den nicht wärmebehandelten Proben.

Dies führt zu dem Schluß, daß eine zusätzliche Wärmebehandlung der durch Einfachsimultertechnik hergestellten Fe-Si-Mn-

C-Legierungen nur sinnvoll ist, falls im Sinterteil eine erhöhte Härte angestrebt wird. Daß sich dies für die meisten Anwendungszwecke erübrigt, ist als weiterer Vorteil dieser Legierungen anzusehen.

## 6.2 SM-Vorlegierung als Legierungsträger für Si-Mn und Si-Mn-C-legierten Sinterstähle

### 6.2.1 Optimierung des Vorlegierungs- und C-Gehaltes

Für die Untersuchung mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger wurden der Preßdruck und die Sinterbedingungen beibehalten, um einen Vergleich mit den schon vorhandenen Ergebnissen der Untersuchungen mit Ferrolegerungen als Legierungsträger zu ermöglichen. Es wurden Legierungen mit maximal 1,8% Si und 4% Mn hergestellt.

Die chemischen Analysen der gesinterten Stähle (Tabelle 9) zeigen, daß eine Teilentkohlung der graphithaltigen Preßlinge stattgefunden hat. Der Sauerstoffgehalt ist in den kohlenstoffhaltigen Legierungen wesentlich geringer und nimmt mit dem C-Gehalt ab, was darauf hinweist, daß der Kohlenstoff zur Reduktion bzw. Verhinderung von Oxidation beiträgt. Die Sauerstoffgehalte sind niedriger als bei vergleichbaren Sinterstählen mit Ferrolegerungen als Legierungsträger.

In Abb.47 sind die ermittelten Eigenschaftskennwerte der kohlenstofffreien Fe-Si-Mn-Sinterstähle in Abhängigkeit vom Vorlegierungsanteil aufgetragen. Der Verlauf der relativen Längenänderung zeigt, daß Maßstabilität bei mittleren Legierungsgehalten erreichbar ist.

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der SM-haltigen Sinterstähle.

Element [Massen-%]	Si		Mn		C		O	S
	Pulver- mischung	Sinter- körper	Pulver- mischung	Sinter- körper	Pulver- mischung	Sinter- körper	Sinter- körper	Sinter- körper
0,7 Si - 1,6 Mn	0,70	0,65	1,60	1,62	—	—	0,12	—
1,1 Si - 2,4 Mn	1,10	1,20	2,40	2,44	—	—	0,16	—
1,4 Si - 3,2 Mn	1,43	1,42	3,20	3,22	—	—	0,13	—
1,8 Si - 4,0 Mn	1,78	1,75	4,00	4,00	—	—	0,13	0,006
1,4 Si - 3,2 Mn - 0,15C	1,43	—	3,20	—	0,15	0,15	0,08	0,0048
1,4 Si - 3,2 Mn - 0,30C	1,43	—	3,20	—	0,30	0,25	0,08	0,0054
1,4 Si - 3,2 Mn - 0,40C	1,43	—	3,20	—	0,40	0,31	0,03	0,0040
1,4 Si - 3,2 Mn - 0,50C	1,43	—	3,20	—	0,50	0,36	0,04	0,0032



Zugfestigkeit, 0,1% Dehngrenze und Härte steigen mit dem SM-Gehalt stark an. Dabei fällt die Bruchdehnung ab, sie ist je-

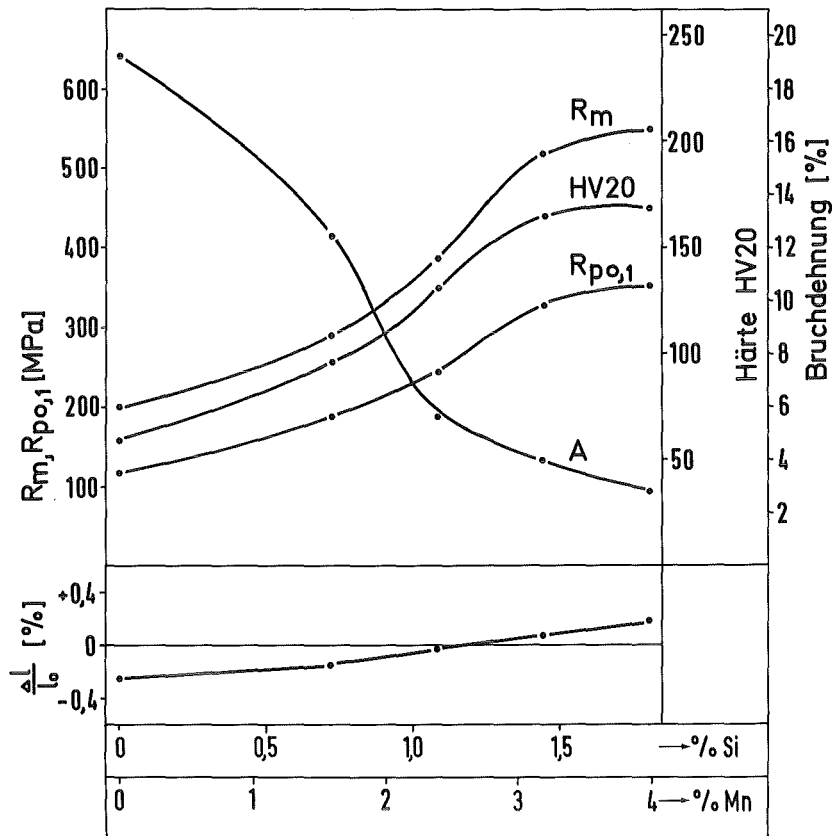


Abb.47: Einfluß des SM-Vorlegierungsgehaltes auf die relativen Längenänderungen und mechanische Eigenschaften von Sinterstählen.

doch höher als bei vergleichbaren Legierungen mit Ferrolegerungen als Legierungsträger. Bei 1,4% Si + 3,2% Mn wird eine Zugfestigkeit von 525 MPa erreicht. Dabei beträgt die Bruchdehnung immer noch 4%. Der Einfluß von Kohlenstoffzusatz wurde an dieser Legierung bis zu Gehalten von 0,5% C untersucht. Die Ergebnisse sind in Abb.48 wiedergegeben.

Zugfestigkeit und Härte lassen sich durch Kohlenstoffzusatz erheblich steigern. Die maximale Zugfestigkeit von 922 MPa wird bei 0,4% Kohlenstoff erreicht. Höhere Kohlenstoffgehalte führen zu einem Festigkeitsabfall. Die Bruchdehnung

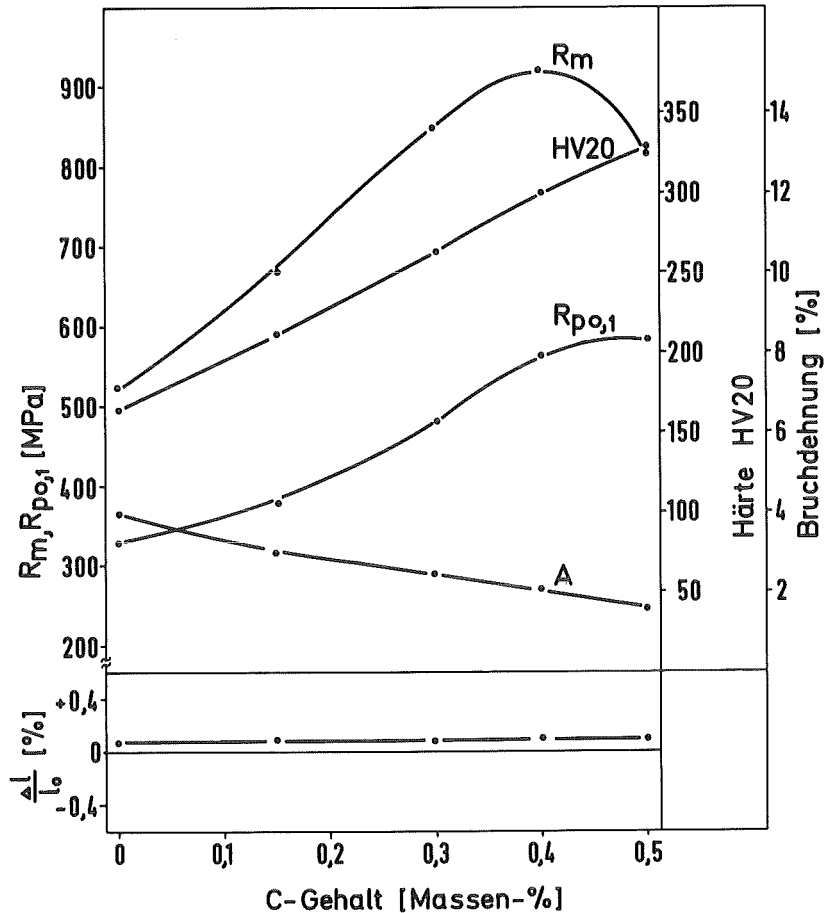
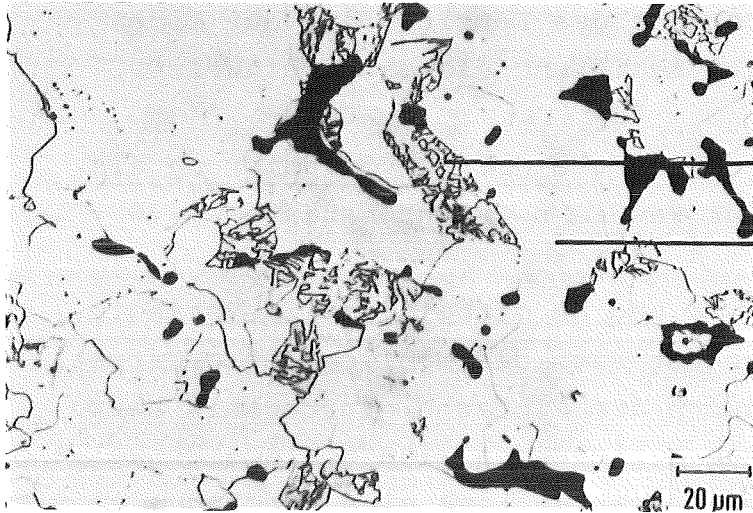


Abb.48: Eigenschaften der Legierungen Fe + 1,4% Si + 3,2 Mn + C in Abhängigkeit des Kohlenstoffzusatzes.

nimmt mit steigendem Kohlenstoffgehalt ab. Die relative Längenänderung erwies sich als unabhängig vom Kohlenstoffgehalt. Die geringfügige Schwellung, die sich bei den vorhandenen Sinterbedingungen einstellt, kann durch Erhöhung der Sintertemperatur beseitigt werden.

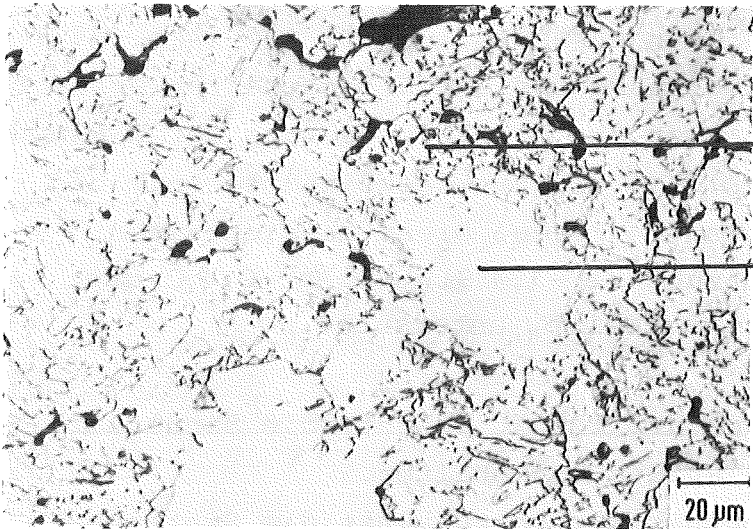
In Abb.49 ist das Gefüge dieser Legierungen wiedergegeben. Es besteht aus Ferrit und Mn-Martensit in den kohlenstofffreien Legierungen, sowie Ferrit, Perlit, Bainit und Martensit in den kohlenstoffhaltigen Legierungen. Es ist wesentlich homogener als in den mit Ferrolegierungen hergestellten Sinterstählen. Dies läßt sich an dem um 40% geringeren Ferritanteil bei gleicher Zusammensetzung (1,43 Si - 3,2 Mn) erkennen. Es äußert sich indirekt



Fe+1,1% Si+2,4% Mn

Mn-Martensit (MHV10=248)

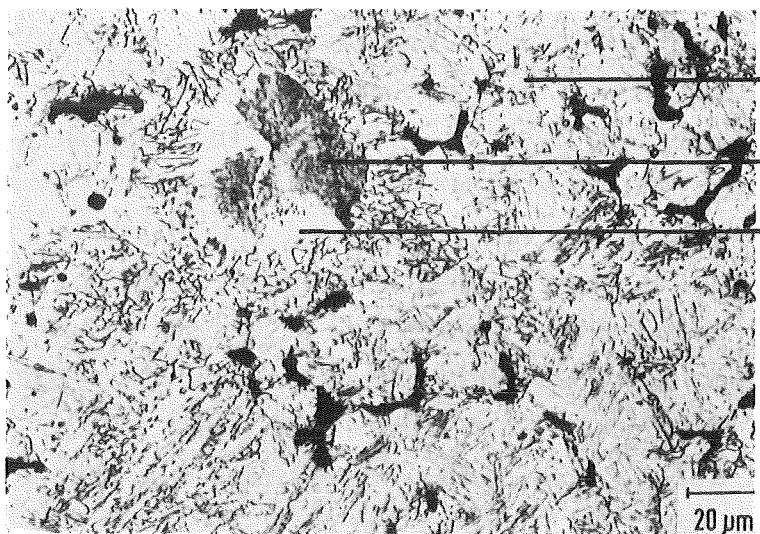
Ferrit (MHV30=175)



Fe+1,4% Si+3,2% Mn

Mn-Martensit (MHV30=250)

Ferrit (MHV30=150)



Fe+1,4% Si+3,2% Mn+0,4% C

Martensit (MHV30=570)

Perlit (MHV30=248)

Ferrit (MHV30=147)

Abb.49: Gefüge der Sinterstähle mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger (Sinterung: 1180°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre).

auch in der höheren Mikrohärtigkeit des Ferrits, die auf einen höheren Gehalt an gelösten Legierungselementen hinweist.

#### 6.2.2 Weitere Optimierungsversuche mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger für Fe-Si-Mn-C-Sinterstähle

Durch das Einbringen von Si und Mn mittels der SM-Vorlegierung als Legierungsträger hat sich die Möglichkeit eröffnet, hochfeste Sinterstähle durch die Einfachsintertechnik herzustellen. Da die C-haltigen Legierungen eine geringe Schwellung aufweisen (Abb. 18) ist zu erwarten, daß eine Erhöhung der Sintertertemperatur die Maßhaltigkeit nicht in Frage stellt, wie dies auch mit den binären Legierungsträgern der Fall ist (Abb. 45). Dadurch kann eine weitere Verbesserung der Eigenschaften erreicht werden. Als weitere Maßnahmen für die Verbesserung der Eigenschaften dieser Sinterstähle kommen die Zweifachsintertechnik und zusätzliche Wärmebehandlung in Frage. Diese Möglichkeiten wurden an der Zusammensetzung Fe + 1,4 Si + 3,2 Mn + 0,4 C, die die höchste Zugfestigkeit aufweist, untersucht.

Die Sintertertemperatur wurde auf 1250°C erhöht, die Sinterzeit und die Sinteratmosphäre wurden beibehalten.

Für die Zweifachsintertechnik wurden zunächst die Sinterbedingungen der Vorsinterung ( $S_1$ ) optimiert. Dafür wurden Rechteckprüfstäbe bei verschiedenen Temperaturen gesintert. An diesen wurde die Biegebruchfestigkeit und die Härte bestimmt.

Ferner wurde die Dichte nach der zweiten Pressung (600 MPa) ermittelt. Die Ergebnisse sind in Abb. 50 wiedergegeben.

Bei den hohen Vorsinteremperaturen von 800°C und 900°C tritt bereits eine starke Aufhärtung ein, die eine Nachverdichtung beim zweiten Pressen ( $P_2$ ) behindert, weshalb die Dichte nach  $P_2$  relativ gering ist. Die beste Nachverdichtung wird nach Vorsinterung unterhalb 700°C erreicht. Dort ist allerdings die Biegefestigkeit  $\sigma_{bB}$  nach der Vorsinterung kaum höher als die Grünbiegefestigkeit. Dies kann zu Preßbrüchen beim Nachpressen führen. Für die Flachzugproben wurde neben der gebräuchlichen Vorsintertertemperatur von 900°C deshalb auch die niedrigere Temperatur von 700°C gewählt.

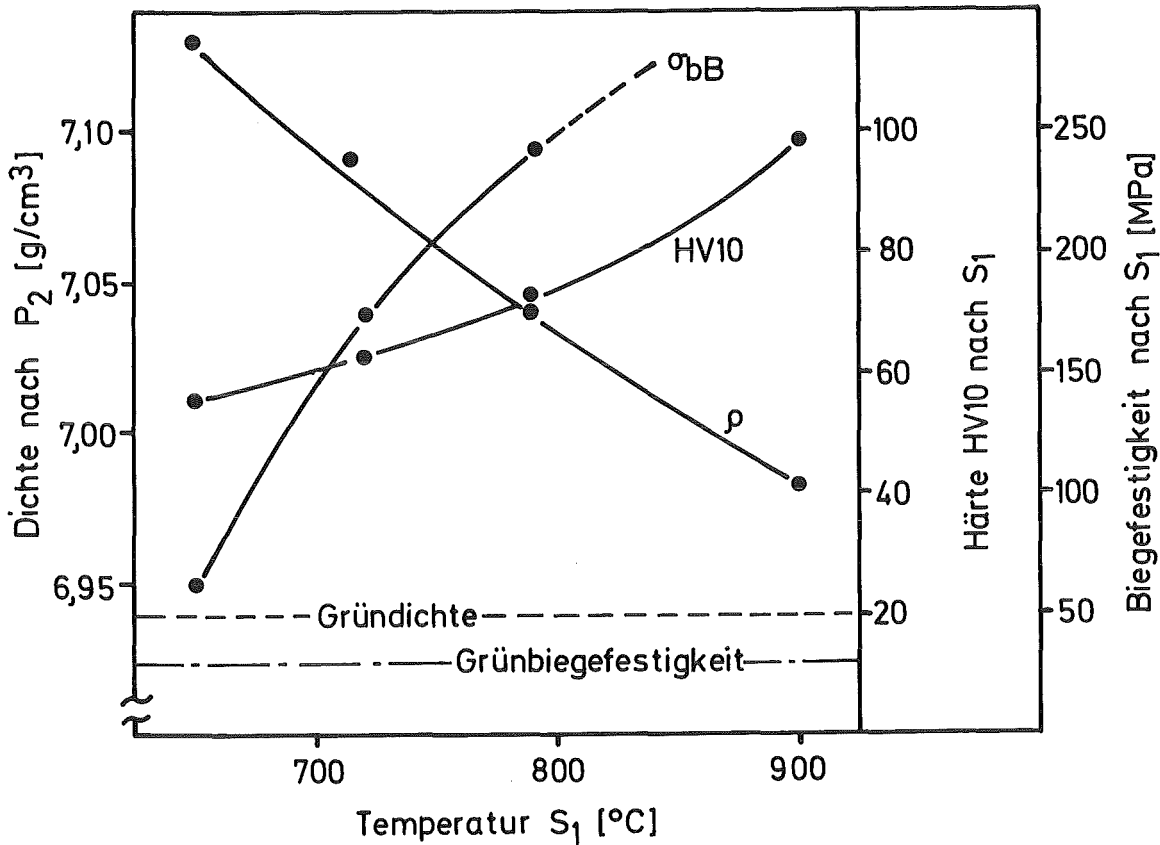
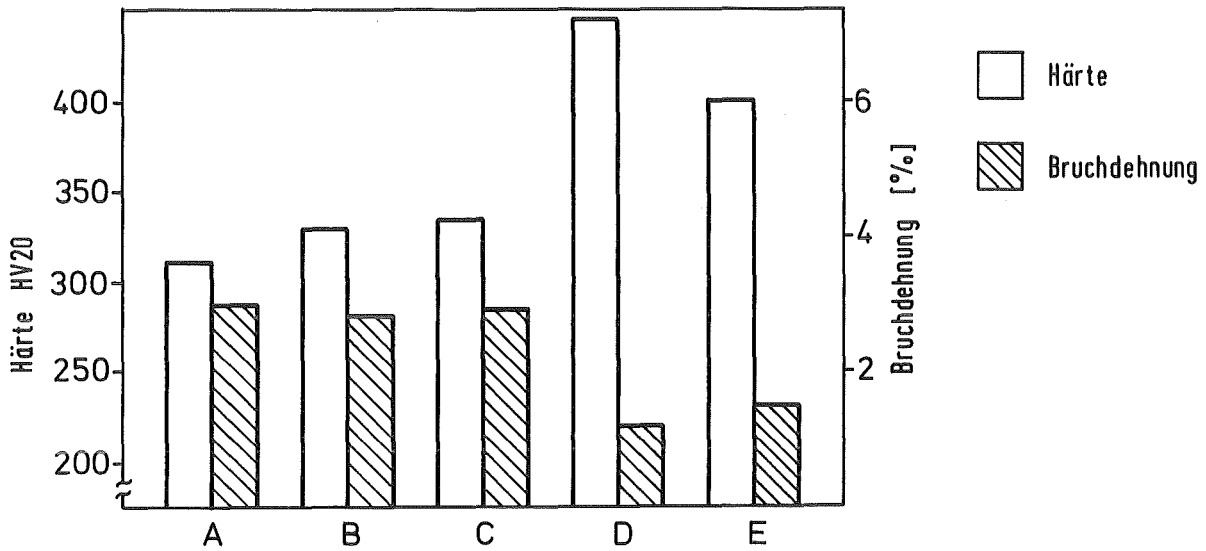
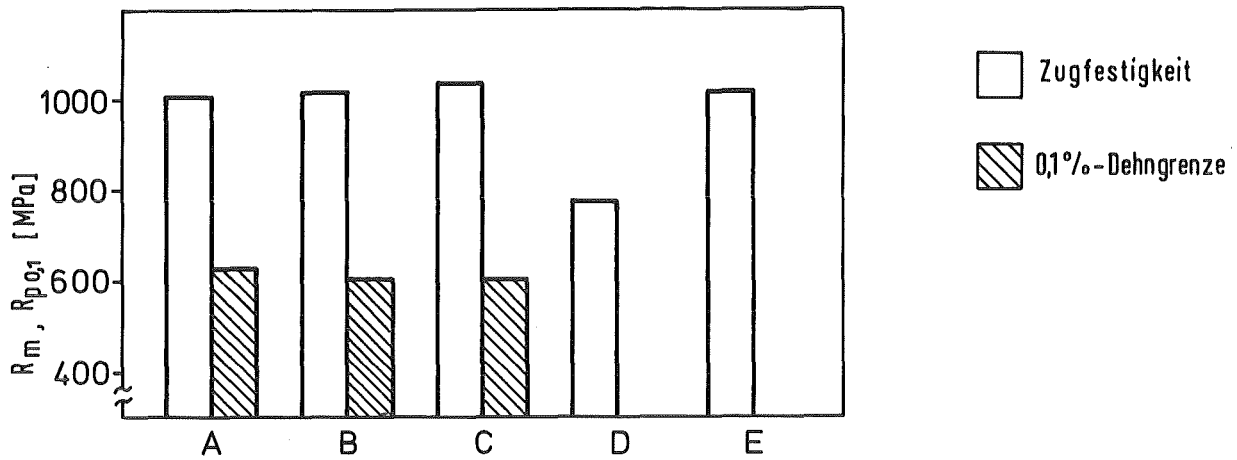


Abb.50: Härte und Biegefestigkeit nach der Vorsinterung ( $S_1$ ) und Dichte nach Doppelpressung ( $P_2$ ) in Abhängigkeit von der Vorsinterungstemperatur (Zeit = 1/2 h) (Probenabmessungen 4 x 7 x 12 mm).

Die zweite Sinterung ( $S_2$ ) erfolgte bei 1250°C, 1 h unter  $H_2$ -Atmosphäre.

Ein Teil der zweifachgesinterten Prüfstäbe wurde zusätzlich wärmebehandelt (vgl. Abb.51).

In Abb.51 sind die erzielten Ergebnisse zusammenfassend dargestellt. Die Herstellungsbedingungen sind mit angegeben. Durch Einzelsintertechnik ohne zusätzliche Wärmebehandlung wird eine Zugfestigkeit von 1006 MPa bei einer Bruchdehnung von 3% erreicht. Dies ist für Einzelsintertechnik eine Eigenschaftskombination, die mit anderen Legierungssystemen bisher nicht erreicht wurde.



- A- Einfach sintertechnik  $S_1: 1250\text{ °C} / 1\text{h} / \text{H}_2$ ;  $\rho = 6,97\text{ g/cm}^3$
- B- Zweifach sintertechnik  $S_1: 900\text{ °C} / 1/2\text{h} / \text{H}_2$   
 $S_2: 1250\text{ °C} / 1\text{h} / \text{H}_2$ ;  $\rho = 7,01\text{ g/cm}^3$
- C- Zweifach sintertechnik  $S_1: 700\text{ °C} / 1/2\text{h} / \text{H}_2$   
 $S_2: 1250\text{ °C} / 1\text{h} / \text{H}_2$ ;  $\rho = 7,00\text{ g/cm}^3$
- D- Wie C + Härten (1000 °C / 1h; Ölabschreckung)
- E- Wie D + Anlassen (200 °C / 1h)

Abb.51: Eigenschaften von Sinterstählen gleicher Zusammensetzung (Fe + 1,4 Si + 3,2 Mn + 0,4 C) und unterschiedlicher Herstellung (Flachzugproben).

Die Zweifachsintertechnik bringt kaum Verbesserungen mit sich. Zugfestigkeit und Härte werden gegenüber den bei gleicher Temperatur einfach gesinterten Proben nur leicht erhöht. Die unterschiedliche Vorsintertemperatur führt zu der gleichen Sinterdichte, da in den bei nur  $700^{\circ}\text{C}$  vorgesinterten Proben bei der Fertigsinterung  $S_2$  noch Homogenisierungsschwellung auftritt, die den Vorteil bei der Preßdichte nach dem Nachpressen wieder aufhebt. Da die Sinterdichte der unterschiedlich hergestellten Varianten nahezu gleich ist, sind auch die Eigenschaften der nicht zusätzlich wärmebehandelten Proben sehr ähnlich. Im gehärteten Zustand steigt die Härte auf HV 20 = 448 an, die Zugfestigkeit fällt dabei auf 780 MPa. Im angelassenen Zustand wird das Zugfestigkeitsniveau wieder erreicht (1018 MPa), obwohl die Härte weiter bei 400 HV 20 liegt, im Vergleich zu 330 HV 20 im nicht wärmebehandelten Zustand. Dies ist als ein interessantes Ergebnis im Hinblick auf verschleißfeste Sinterstähle zu bezeichnen.

## 7. Allgemeine Diskussion

Die gemeinsame Verwendung von Si und Mn als Legierungselemente für die Eisenpulvermetallurgie führt zu Sinterstählen mit guter Maßhaltigkeit und hoher Festigkeit, insbesondere bei zusätzlicher Anwesenheit von Kohlenstoff.

Maßhaltigkeit wird sowohl mit den verwendeten binären Vorlegierungen, als auch mit der ternären SM-Vorlegierung als Legierungsträger erreicht, allerdings auf unterschiedliche Art und Weise.

Werden die binären Ferrolegierungen als Legierungsträger verwendet, so tritt im Bereich der Aufheizphase eine starke Schwellung auf, die hauptsächlich durch die Bildung von ternären Siliziden mit größerem spezifischen Volumen in den Kontaktbereichen der Mischungskomponenten ausgelöst wird. Diese örtliche Volumenzunahme führt zur Trennung von Preßkontakten, was ein Wachstum des Sinterkörpers zur Folge hat. Dies wirkt sich negativ auf deren Eigenschaften aus. Die entstehenden ternären Silizide bilden bei relativ niedrigen Temperaturen, d.h. ab etwa  $1000^{\circ}\text{C}$ , flüssige Phase. Durch die Anwesenheit dieser temporären flüssigen Phase wird eine Schrumpfung eingeleitet, die die Schwellung der Aufheizphase kompensiert. Das Einbringen der Legierungselemente in Form von ternären Siliziden eliminiert die wichtigste Schwellungsursache, was am Sinterverhalten der Fe-Si-Mn-Vorlegierung deutlich sichtbar wird. Auch der maximal vorliegende Anteil flüssiger Phase ist geringer.

Die Vorlegierung wurde zusammengesetzt mit dem Ziel, die Sinterung mit kontrollierbarer Bildung flüssiger Phase durchzuführen. Die Auflösung der Legierungskomponente ist mit einer gewissen Volumenvergrößerung durch Aufweitung des Eisengitters und Diffusionsporosität verbunden. Diese wird durch die gleichzeitige Anwesenheit schwindungsfördernder flüssiger Phase kompensiert. Die Anreicherung der übereutektischen Legierungsträgerteilchen mit Eisen



erstreckt die Bildung der flüssigen Phase über ein größeres Intervall der Aufheizphase bzw. isothermen Sinterung, wodurch die Mengen sich bei jedem Zeitpunkt gering halten. Der Zusatz von Kohlenstoff beeinflusst das Gesamtmaßverhalten nur unwesentlich.

Die Homogenisierung der Fe-Si-Mn-Legierungen wird in der Aufheizphase durch die Bildung der flüssigen Phase beschleunigt. Bei isothermer Sinterung ist die Homogenisierungsgeschwindigkeit kleiner gegenüber den Modellrechnungen, da die Teilchengrößenverteilung die Kinetik der Homogenisierung stark beeinflusst. Die kleinsten Fraktionen des Eisenpulvers werden im Frühstadium über die mittlere Konzentration hinaus legiert. Dies hat zur Folge, daß im späteren Stadium ein Konzentrationsausgleich zwischen den kleinen und großen Eisenteilchen stattfinden muß. Es bedeutet eigentlich eine Verteilungsinhomogenität und eine Verlängerung der Diffusionswege. Die durch Diffusion zurückzulegenden Strecken werden dadurch im Verlaufe des Vorganges immer größer.

Die Ergebnisse zeigen, daß der Homogenisierungsgrad mit den in der Literatur bekannten Modellen nicht einmal abgeschätzt werden kann. Insofern sind diese für die meisten Fälle der Praxis ungeeignet, da die Anfangsbedingungen und geometrischen Verhältnisse in der Regel zu stark vom Modell abweichen.

Die Bildung von Mn-Martensit ist bereits mit niedrigen Mn-Gehalten möglich, da aufgrund einer unvollständigen Homogenisierung die Mn-Konzentration an einigen Stellen höher ist als die mittlere Konzentration der Legierung. Eine Martensitbildung in homogenen binären Fe-Mn-Legierungen ist mit einer Mn-Konzentration  $\geq 5$  Massen-% verbunden. Die Anwesenheit des Siliziums erniedrigt zusätzlich die kritische Abkühlgeschwindigkeit, so daß sich z.B. mit 1,2% Si, Martensit bereits bei 2,7% Mn bildet.

Durch die Bildung des Mn-Martensits im Gefüge werden im System Fe-Si-Mn relativ hohe Festigkeiten erreicht, insbesondere mit Mn-Gehalten über 3 Massen-%. Durch Kohlenstoffzusatz läßt sich die Festigkeit weiter steigern. Es entsteht bereits

mit Ofenabkühlung aus der Sinterhitze Martensit bzw. Bainit, wodurch die hohen Festigkeiten der Fe-Si-Mn-C-Sinterlegierungen erzielt werden.

Das bessere Sinter- und Homogenisierungsverhalten, das mit der SM-Vorlegierung als Legierungsträger erreicht wird, wirkt sich auch stark auf die Eigenschaften der Sinterstähle aus. Es werden bei gleichen chemischen Zusammensetzungen und gleichen Herstellungsbedingungen mit SM als Legierungsträger weit bessere Eigenschaften erzielt, was in Abb.52 am Beispiel der Legierung Fe + 1,4% Si + 3,2% Mn + 0,27% C dargestellt wird. Durch die Erhöhung der Sintertemperatur werden noch höhere Festigkeiten erreicht.

Eine Sinterung der Zusammensetzung Fe + 1,4% Si + 3,2% Mn + 0,4% C 1250°C bringt eine Zugfestigkeit von 1006 MPa; dabei beträgt die Bruchdehnung noch 3%. Verglichen mit Literaturdaten sind dies die besten Eigenschaften, die bisher durch Einfachsin-  
tertechnik ohne zusätzliche Wärmebehandlung erreicht wurden.

Eine Vergütung der Fe-Si-Mn-C-Sinterlegierungen bringt keinen wesentlichen Festigkeitsanstieg, da das Gefüge im Sinterzustand schon annähernd optimal vorliegt. Dies gilt jedoch nicht für Legierungen mit niedrigen Mn- und Si-Gehalten (etwa Mn + Si < 3,5 Massen-%), da diese im Sinterzustand kein Här-  
tungsgefüge aufweisen.

Die Anwendung der Zweifachsintertechnik ist gegebenenfalls für Legierungen mit niedrigem Si + Mn-Gehalt erfolgversprechend, da mit höherem Legierungsgehalt der Härteanstieg bei der Vorsinterung die Verdichtung beim zweiten Preßvorgang beeinträchtigt.

Im Hinblick auf eine industrielle Verwendung ist die Härte der Legierungsträger von Bedeutung, da der Werkzeugverschleiß beim Kaltpressen durch diese Größe stark beeinflusst wird. Einen Vergleich der Härte der verwendeten Legierungsträger

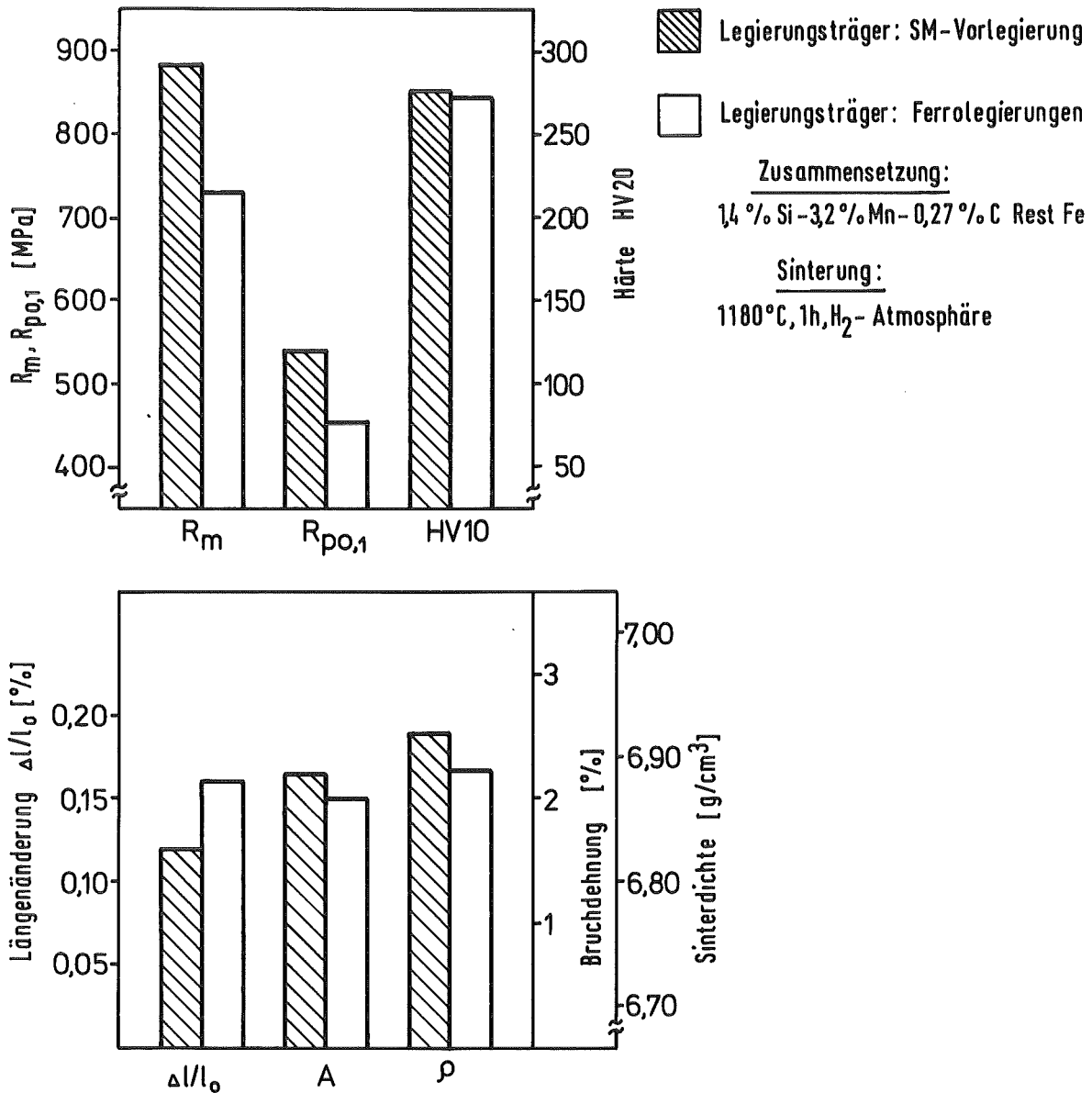


Abb.52: Vergleich der mit unterschiedlichen Legierungsträgern erreichten Eigenschaften von Fe-Si-Mn-C-Sinterlegierungen.

neben weiteren bekannten ist in Abb.53 dargestellt. Die SM-Vorlegierung hat eine geringere Härte als die karbidischen Vorlegierungen MCM und MM, was als Vorteil gegenüber diesen zu werten ist.

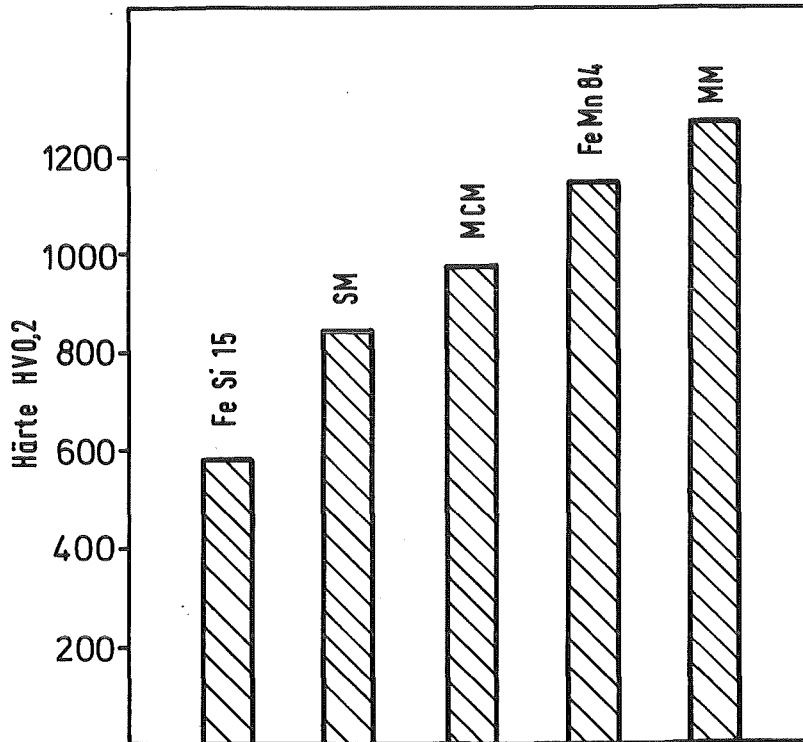


Abb.53: Härte verschiedener Legierungsträger.

Für die Sinterung unter Praxisbedingungen sind ferner die Forderungen an den Reinheitsgrad der Sinteratmosphäre von Interesse. In den mit SM als Legierungsträger hergestellten Fe-Si-Mn-C-Sinterstählen konnten keine bei der Sinterung entstandenen Oxide nachgewiesen werden. Taupunkt-Messungen der verwendeten Sinteratmosphäre ergaben relativ hohe Werte (-25 bis  $-30^{\circ}\text{C}$ ). Mit Hilfe der Getterungstechnik erscheint deshalb die Sinterung unter industriellen Bedingungen mit SM als Legierungsträger erfolgversprechend zu sein. Dies wäre im Hinblick auf eine Einsparung von Legierungskosten und sparsame Verwendung von Rohstoffen für die Eisenpulvermetallurgie von hohem Interesse, da Si und Mn preisgünstige und langfristig gesicherte Legierungselemente sind.

Eine Einordnung der hier entwickelten Zusammensetzungen in die bisher bekannten Legierungssysteme wird in Tab.10 ver-

Tabelle 10: Vergleich der neu entwickelten Legierungen mit bisher bekannten Systemen bezüglich Eigenschaften und Legierungskosten.

Legierungsgehalt [Massen-%]	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]	Maßänderung [%]	Legierungskosten <sup>+</sup> [DM/100 kg-Mischung]
5% Ni + 4,5% Cu	640	2,5	+1,0	74
1,75% Ni+1,5% Cu+0,5% Mo +0,5% C (Distaloy AB)	620	3,3	+0,25	85
1,5% Cu+4% Ni+0,5% Mo +0,5% C (Distaloy SE)	700	3	-0,05	105
1% Mn+0,9% Cr+0,9% Mo +0,6% C (durch MCM-Vorlegierung)	640	1,5	+0,28	51
5% Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	880	1,2	+0,7	78
9% Cr + 2% Cu	680	4	-	175
2% Mn + 2% Cu	710	2,8	-0,17	20
1% Si+3% Mn+0,25% C (mit Ferrosilizium und Ferromangan als Legie- rungsträger)	740	3,0	-0,08	15
1,4% Si+3,2% Mn+0,4% C (mit SM-Vorlegierung als Legierungsträger)	1006	3,0	-0,07	17

<sup>+</sup> Preise für die reinen Metalle vom Juni 1982 berücksichtigt.

sucht. Es werden die besten Festigkeitswerte bei vergleichsweise guter Zähigkeit und ausgezeichneter Maßhaltigkeit erreicht. Zusätzlich zu diesen Vorteilen betragen die Legierungskosten nur einen Bruchteil der in Systemen mit annähernd vergleichbaren Eigenschaften anfallenden Legierungskosten. Es ist jedoch anzumerken, daß die Materialkosten bei Sinterformteilen im Durchschnitt nur um 20% der Gesamtkosten betragen, was die Unterschiede etwas relativiert.

Neben einer Einsparung bei den Legierungskosten ergibt sich außerdem für höchstfeste Teile durch den Wegfall einer zusätzlichen Wärmebehandlung eine Einsparung in den Fertigungskosten.

Nicht ausgelotet ist bisher das Potential Mn-Si-legierter Sinterstähle mit sehr niedrigen Legierungsgehalten, welche evtl. für die Zweifachsintertechnik geeignet wären, oder z.B. durch höhere C-Gehalte optimiert werden könnten.

Aus den genannten Gründen sind insgesamt gute Chancen für den industriellen Einsatz Si-Mn-legierter Sinterstähle zu erwarten. Voraussetzung ist natürlich die Reproduzierbarkeit der hier gewonnenen Ergebnisse unter industriellen Herstellungsbedingungen.

## 8. Zusammenfassung der Ergebnisse

Es wurden neuartige, niedrig legierte Si-Mn und Si-Mn-C Sinterstähle laboratoriumsmäßig entwickelt und die wissenschaftlichen und technischen Grundlagen ihrer Sinterung, Homogenisierung, Gefügeausbildung und mechanischen Eigenschaften ausführlich untersucht und interpretiert. Im einzelnen wurde folgendes festgestellt:

- 1) Die binären Ferrolegierungen Ferrosilizium 15 und Ferromangan 85 eignen sich zum Einbringen von Si und Mn in Sinterstähle.
- 2) Die erhöhte Schwindung, die in binären Fe-Si Sinterlegierungen wegen der Sinterung in der  $\alpha$ -Phase des Eisens auftritt, wird durch den Zusatz des Mangans, der die  $\alpha$ -Phase des Eisens abschnürt, aufgehoben. Dies wurde sowohl durch Dilatometrieversuche als auch an den an Flachzugproben ermittelten relativen Längenänderungen von Legierungsreihen mit systematischer Variation der Zusammensetzung eindeutig festgestellt.
- 3) Die binären Fe-Si- und Fe-Mn-Preßkörper erfahren während der Aufheizung gegenüber reinen Fe-Preßkörpern eine zusätzliche Ausdehnung, die durch die höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten des Ferrosilizium 15 und Ferromangan 85 bedingt ist. Die ternären Fe-Si-Mn Preßkörper erfahren gegenüber den binären eine zusätzliche Schwellung, die auf der Bildung von ternären Siliziden mit höherem spezifischen Volumen aus den Mischungskomponenten beruht.
- 4) Metallographisch nachweisbar und in Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm bildet sich in Fe-Si-Mn und Fe-Si-Mn-C Sinterkörpern mit Ferrosilizium 15 und Ferromangan 85 als Legierungsträgern eine temporäre flüssige Phase. Dies wurde zusätzlich durch dilatometrische Untersuchungen und Differential-Thermoanalysen bestätigt.

Die flüssige Phase trägt wirksam zur Maßhaltigkeit und raschen Homogenisierung bei.

- 5) Der Homogenisierungsgrad wurde mittels wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse in Abhängigkeit von der Sinterdauer ermittelt. Für die verwendeten praxisüblichen Pulver ist der Homogenisierungsgrad beim Erreichen des isothermen Sinterstadiums relativ hoch (56% für Si und 63% für Mn), was auf die Anwesenheit temporärer flüssiger Phase während der Aufheizung und auf die relativ geringe Aufheizgeschwindigkeit (10 K/min) zurückzuführen ist. Die Homogenisierungsgeschwindigkeit ist während der isothermen Sinterung wesentlich kleiner als die, die sich mit idealisierten Modellen vorausberechnen lässt.

Die Berechnung von Homogenisierungsgraden mit Hilfe von Modellen, die eine monodisperse Teilchengröße voraussetzen erscheint deshalb als ungeeignet für die Abschätzung des Homogenisierungsgrades in realen Preßkörper, wie sie in der Eisenpulvermetallurgie vorkommen, da die Breite der Teilchengrößenverteilung der Fe-Teilchen einen entscheidenden Einfluß auf die Homogenisierungskinetik hat.

- 6) Mit einer neu entwickelten ternären Vorlegierung (SM) als Legierungsträger konnten die Werkstoffeigenschaften gegenüber mit den Ferrolegierungen hergestellten Systemen noch einmal wesentlich verbessert werden. Diese Vorlegierung enthält bereits ternäre Silizide, weshalb die wichtigste Schwellungsursache der Fe-Si-Mn Preßkörper eliminiert wird. Der SM-Legierungsträger ermöglicht die Sinterung mit kontrollierbarer Bildung flüssiger Phase.

- 7) Die Legierungselemente Si und Mn (gemeinsam) setzen die kritische Abkühlungsgeschwindigkeit der Stähle soweit herab, daß bei normaler Ofenabkühlung aus der Sinterhitze



für Zusammensetzungen mit Gehalten  $\text{Si}+\text{Mn} \geq 4\%$  neben geringeren Mengen an Perlit und Ferrit, bereits Martensit und Bainit entsteht. Die Menge der einzelnen Gefügebestandteile hängt von der Zusammensetzung der Legierung ab. Ein besonderer Vorteil der entwickelten Legierungen ist deshalb, daß sich eine zusätzliche Wärmebehandlung erübrigt. Für die niedrigeren  $\text{Si} + \text{Mn}$  Gehalte kann eine Wärmebehandlung zweckmäßig sein.

- 8) Mit den Ferrolegierungen als Legierungsträger werden Festigkeiten bis zu 750 MPa, mit der SM-Vorlegierung bis zu 1000 MPa im gesinterten Zustand (Einfachsintertechnik) erreicht. Die Bruchdehnung liegt dabei noch bei 3%. Diese Legierungen sind in einem großen Zusammensetzungsbereich annähernd maßstabil.
- 9) Die Zweifachsintertechnik ist nur bei niedrigerem Legierungsanteil sinnvoll, weil bei höherem Legierungsgehalt eine Aufhärtung eintritt, die einer Nachverdichtung im zweiten Preßgang entgegenwirkt.
- 10) Die kostengünstigen und langfristig gesicherten Legierungselemente Si und Mn können unter Laborbedingungen zur Herstellung hochfester und maßstabiler Sinterstähle verwendet werden. Ein erfolgreicher Einsatz unter Industriebedingungen wird vom Reinheitsgrad der Sinteratmosphäre abhängen. Auch unter diesem Gesichtspunkt erscheint die Verwendung der SM-Vorlegierung als Legierungsträger aussichtsreicher als die der Ferrolegierungen.

## 9. Literatur

- /1/ G. Zapf, G. Hoffmann, K. Dalal:  
Mit einer Vorlegierung hergestellte hochfeste und ver-  
gütbare Mangan-legierte Sinterstähle,  
Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975) 347-352
- /2/ L. Albano-Müller, F. Thümmeler, G. Zapf:  
High-strength sintered iron-base alloys by using tran-  
sition metal carbides,  
Powder Met., 16 (1973) 236-256
- /3/ G. Schlieper:  
Untersuchungen zur Eigenschaftsoptimierung an mehrfach  
legierten Sinterstählen,  
KfK-Bericht 2855 (1979)
- /4/ G. Hoffmann:  
Untersuchungen an binären Fe-Al- und Fe-Si-Sinterle-  
gierungen,  
Dissertation, Universität Karlsruhe (1971)
- /5/ R. Vogel, H. Bedarff:  
Das System Eisen-Mangan-Silizium,  
Arch. Eisenhüttenwes., 10 (1937) 581-586
- /6/ E. Jänecke:  
Das System Eisen-Mangan-Silizium,  
Arch. Eisenhüttenwes., 11 (1938) 409-411
- /7/ P.F. Lindskog, G.F. Bocchini:  
Development of high strength P/M precision components  
in Europe,  
Int. Journ. of Powder Met. & Powder Techn., 15 (1979)  
199-229
- /8/ G. Zapf:  
Pulvermetallurgie,  
In G. Spur, Herausg. Handbuch der Fertigungstechnik,  
Carl Hauser Verlag, München/Wien, Bd. 4 (1981) 823-977
- /9/ ASM Committee on Powder Metallurgy:  
Ferrous powder metallurgy materials,  
Powder Met. Materials, 9 (1978) 327-347
- /10/ O. Kubaschewski:  
Iron binary phase diagrams,  
Springer Verlag, Berlin/Heidelberg, (1982) 136
- /11/ H. Schumann:  
Metallographie  
VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie,  
Leipzig (1969)

- /12/ K. Blankstein:  
Einfluß von Siliziumzusätzen auf die Eigenschaften von  
reinem Eisen,  
Arch. Eisenhüttenwes., 34 (1963) 625-631
- /13/ A. Hoffmann:  
Eigenschaften reiner Eisen-Silizium-Legierungen mit  
bis zu 5% Si,  
Arch. Eisenhüttenwes., 39 (1968) 191-199
- /14/ E. Houdremont:  
Handbuch der Sonderstahlkunde, 3. Auflage,  
Springer Verlag, Berlin/Göttingen/Heidelberg (1956)
- /15/ K. Skuin:  
Phasenzusammensetzung und mechanische Eigenschaften  
kohlenstoffarmer Manganstähle mit 6,5 bis 29% Mn,  
Neue Hütte 17 (1972) 610-613
- /16/ F. Gernand:  
Untersuchungen an Sinterlegierungen aus dem binären System  
Eisen-Mangan und dem ternären System Eisen-Mangan-Kupfer,  
Dissertation, Techn. Universität Berlin (1971)
- /17/ G. Zapf, G. Hoffmann, K. Dalal:  
Eigenschaften betrieblich hergestellter Mangan-legier-  
ter Sinterstähle,  
Arch. Eisenhüttenwes., 46 (1975) 287-294
- /18/ G. Zapf, G. Hoffmann, K. Dalal:  
Effect of additional alloying elements on the  
properties of sintered manganese steels,  
Powder Met., 18 (1975) 214-236
- /19/ A. Salak:  
Sintered manganese steels, part I; Effect of structure  
of initial iron powders upon mechanical properties,  
Powder Met. International, 12 (1980) 28-31
- /20/ A. Salak:  
Sintered manganese steels, part II; Manganese eva-  
poration during sintering,  
Powder Met. International, 12 (1980) 72-75
- /21/ A. Salak:  
Manganese sublimation and carbon ferromanganese liquid  
phase formation during sintering of premixed manganese  
steels,  
Int. Journ. of Powder Met. & Powder Techn., 16 (1980)  
369-379
- /22/ A. Salak, G. Leitner, W. Hermel:  
Properties of induction-sintered Fe-Mn-C and Fe-Mn-Cu-C  
steel in the sintered and forged states,  
Powder Met. International, 13 (1981) 21-24

- /23/ G. Findeisen, J. Hewing:  
Kupfer- und Nickel-haltige Sinterstähle mit weiteren  
Legierungszusätzen,  
Industrie-Anzeiger, 92 (1970) 241-244 und 431-434
- /24/ V. Gemenetzis:  
Untersuchungen an Sintereisenlegierungen mit Sili-  
ziden als Mischungskomponenten,  
KfK-Bericht 2801 (1979)
- /25/ G. Hoffmann, F. Thümmeler, G. Zapf:  
Sintering, homogenization, and properties of  $\alpha$ -phase  
iron-aluminium and iron-silicon alloys,  
3rd Europ. Powder Met. Symp. 1979, London,  
Powder Met. Conf. Supplement, part 1, 335-361
- /26/ G. Bockstiegel:  
Ber. II. Int. Pulvermet. Tagung, Eisenach 01.-03.06.1961,  
in Abhandlungen der Deutschen Akademie der Wissenschaften  
zu Berlin, Klasse für Mathematik, Physik und Technik,  
1962, Nr.1, S. 461
- /27/ Firmenschrift:  
Höganäs Iron Powder ASC 10029,  
October 1980
- /28/ B. Rieger, W. Schatt, Ch. Sauer:  
Combined mechanical activation and sintering with  
a short-time occurrence of a liquid phase,  
Int. Journ. of Powder Met. & Powder Techn., 19  
(1983) 29-41
- /29/ W. Kehl, H.F. Fischmeister:  
Liquid phase sintering of Al-Cu compacts,  
Powder Met., 3 (1980) 113-119
- /30/ B.E. Magee, J. Lund:  
Mechanisms of liquid-phase sintering in iron-copper  
powder compacts,  
Z. Metallunde, 67 (1976) 596-602
- /31/ K. Ishida, K. Shibuya, T. Nishizawa:  
 $\gamma$ -loops in Fe-Mn-V, Fe-Mn-Mo, Fe-Si-Mn systems.  
Journ. of the Japan Inst. of Metals, 37 (1973) 1305-1313
- /32/ F.N. Rhines, R.A. Colton:  
Homogenization of copper-nickel powder alloys,  
Transactions of the A.S.M., 30 (1942) 160-190
- /33/ S. Weinbaum:  
Alloying of metal powders by diffusion,  
Journ. of Appl. Phys., 19 (1948) 897-900

- /34/ P. Duwez, C.B. Jordan:  
Application of the theory of diffusion to the formation  
of alloys in powder metallurgy,  
Transactions of the A.S.M., 41 (1949) 194-212
- /35/ P.S. Rudman:  
An X-ray diffraction method for the determination of  
composition distribution in inhomogeneous binary solid  
solutions,  
Acta Cryst., 13 (1960) 905-909
- /36/ B. Fisher, P.S. Rudman:  
X-ray diffraction of interdiffusion in Cu-Ni powder com-  
pacts,  
Journ. of Appl. Phys., 32 (1961) 1604-1611
- /37/ R.W. Heckel:  
An analysis of homogenization in powder compacts  
using the concentric-sphere diffusion model,  
Transactions of the A.S.M., 57 (1964) 443-463
- /38/ V. Gemenetzis:  
Homogenization and sintering in multiphase iron base  
alloys,  
Powder Met. Group Meeting, London, 22. Oct. 1979
- /39/ R.W. Heckel, R.D. Lanam, R.A. Tanzilli:  
Techniques for the study of homogenization in compacts  
of blended powders,  
In J.S. Hirschhorn, K.H. Roll, Herausg., Advanced ex-  
perimental techniques in Powder Metallurgy, Plenum  
Press, New York/London, 5 (1970) 139-188
- /40/ R.W. Heckel:  
Diffusional homogenization of compacted blends of powders,  
In H.A. Kuhn, A. Lawley, Herausg., Powder Metallurgy  
Processing; new techniques and analyses, Academic Press,  
New York/San Francisco/London (1978) 51-97
- /41/ R.W. Heckel, M. Balasubrananiam:  
The effect of heat treatment and deformation on the  
homogenization of compacts of blended powders,  
Metallurgical Transactions, 2 (1971) 379-391
- /42/ M.S. Masteller, R.W. Heckel, R.F. Sekerka:  
A mathematical model study of the influence of degree  
of mixing and powder particle size variation on the  
homogenization kinetics of compacted blends of powders,  
Metallurgical Transactions, 6A (1975) 869-876

- /43/ Verein Deutscher Eisenhüttenleute:  
Stahl-Eisen-Prüfblatt 82-69, 1. Ausgabe, Dezember 1969,  
Ermittlung des Fließverhaltens metallischer Pulver,  
Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf
- /44/ Verein Deutscher Eisenhüttenleute;  
Stahl-Eisen-Prüfblatt 83-69, 1. Ausgabe, Dezember 1969,  
Ermittlung der Dichte eines Pulvers im Füll- und Klopf-  
zustand, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf
- /45/ Verein Deutscher Eisenhüttenleute:  
Stahl-Eisen-Prüfblatt 85-69, 1. Ausgabe, Dezember 1969,  
Ermittlung der Preßbarkeit und des Ausstoßwiderstandes,  
Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf
- /46/ H. Kißler:  
Einfluß der Prüftechnik auf Festigkeitskennwerte von  
Sinterstählen,  
Diplomarbeit, Inst. für Werkstoffkunde II, Universität  
Karlsruhe (TH) (1978)
- /47/ A.K. Patwardhan:  
Structural studies in some extra low-carbon manganese-  
silicon and manganese-silicon-niobium high strength steels,  
Arch. Eisenhüttenwes., 50 (1979) 509-514
- /48/ A. Brownrigg:  
Structure and properties of low-carbon bainitic Fe-Mn-Si  
alloys,  
Metal Science Journal 9 (1975) 313-318
- /49/ J.D. Bolton, E.R. Petty:  
The transformation behaviour of low-carbon iron-manganese  
alloys,  
Metal Science Journal, 5 (1971) 166-173
- /50/ G.A. Charushnikova, L.D. Chumakova:  
Peculiarities of the crystal structure of the  $\alpha$  marten-  
site of iron-manganese alloys,  
The Physics of Metals and Metallography, 48 (1979) 43-49

10. Anhang I

Die Abb.I-1 bis I-4 enthalten Ausschnitte aus den Konzentrationsmeßweschrieben der wellenlängendispersiven Röntgenmikroanalyse verschiedener Sinterdauern für die Legierung Fe + 2% Si + 4% Mn. Sie stellen jeweils nur Teile der für die Homogenisierungsgradbestimmung ausgewerteter Konzentrationsmeßweschriebe (siehe Abschnitt 4.6) dar.

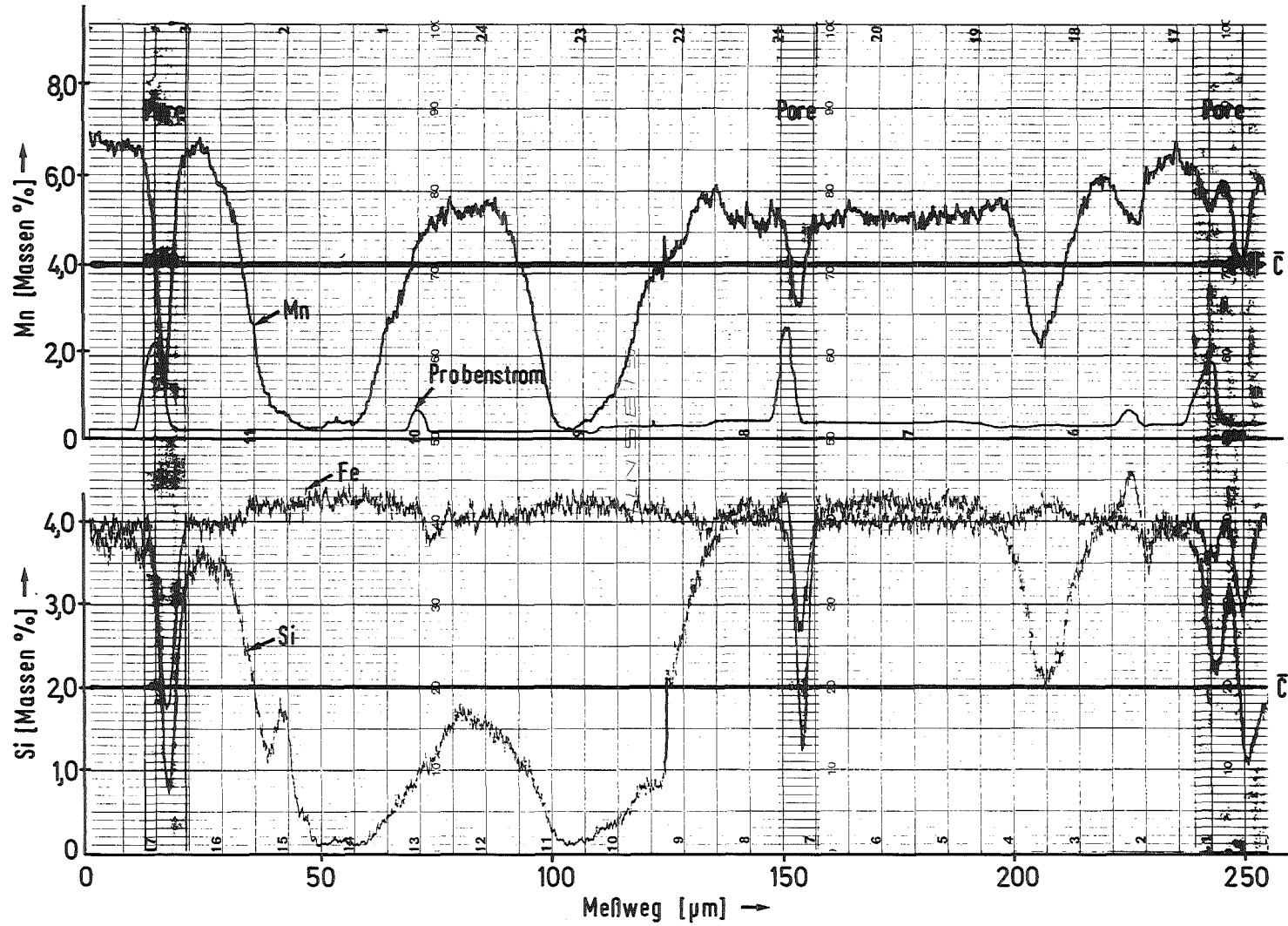


Abb.I-1: Konzentrations-Ortskurve von Si, Mn und Fe beim Erreichen des isothermen Sinterstadiums (1180°C), Legierung: Fe + 2% Si + 4% Mn.



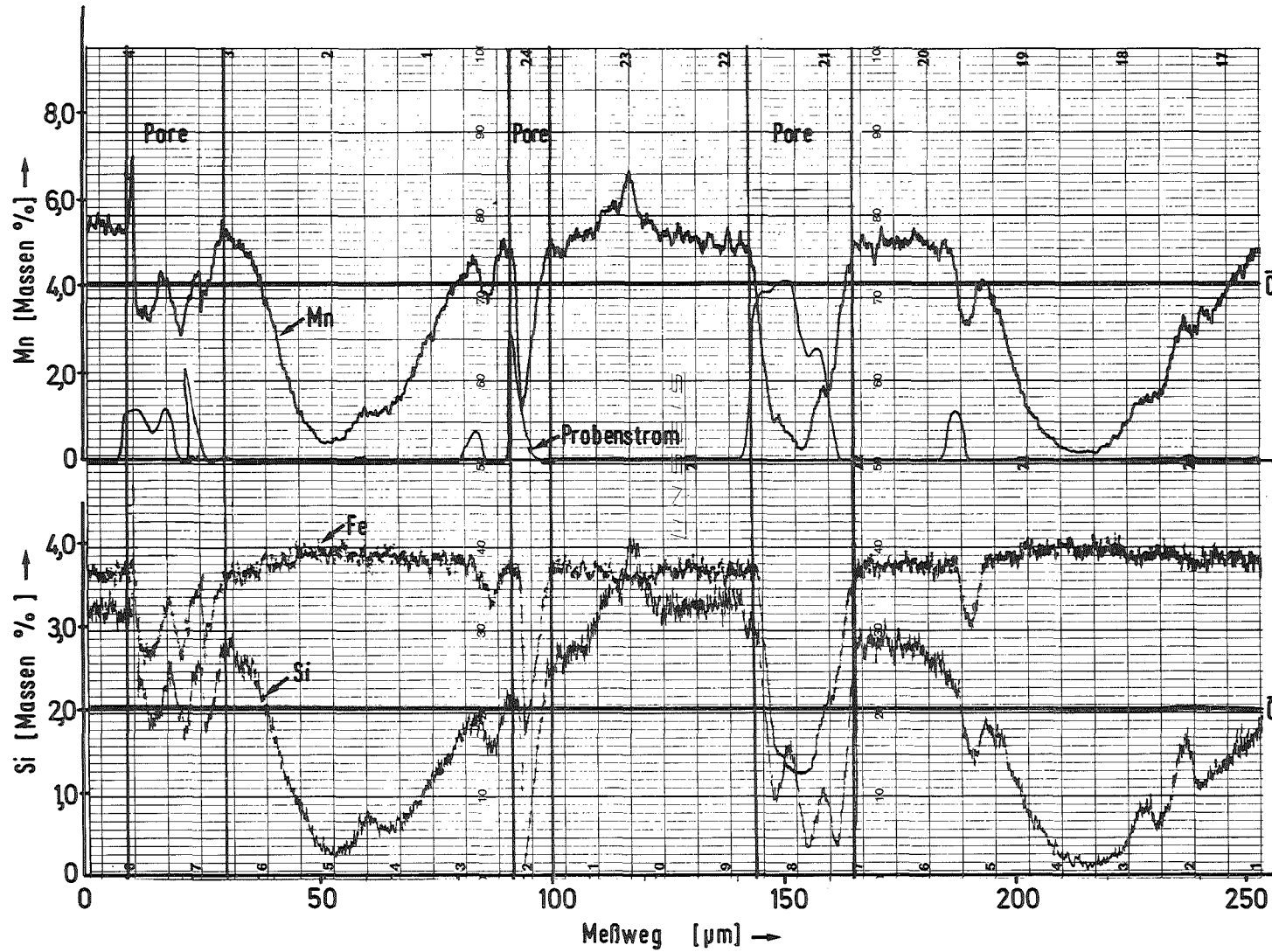


Abb.I-2: Konzentrations-Ortskurve von Si, Mn und Fe nach 20 min isothermer Sinterung ( $1180^{\circ}\text{C}$ ), Legierung: Fe + 2% Si + 4% Mn.

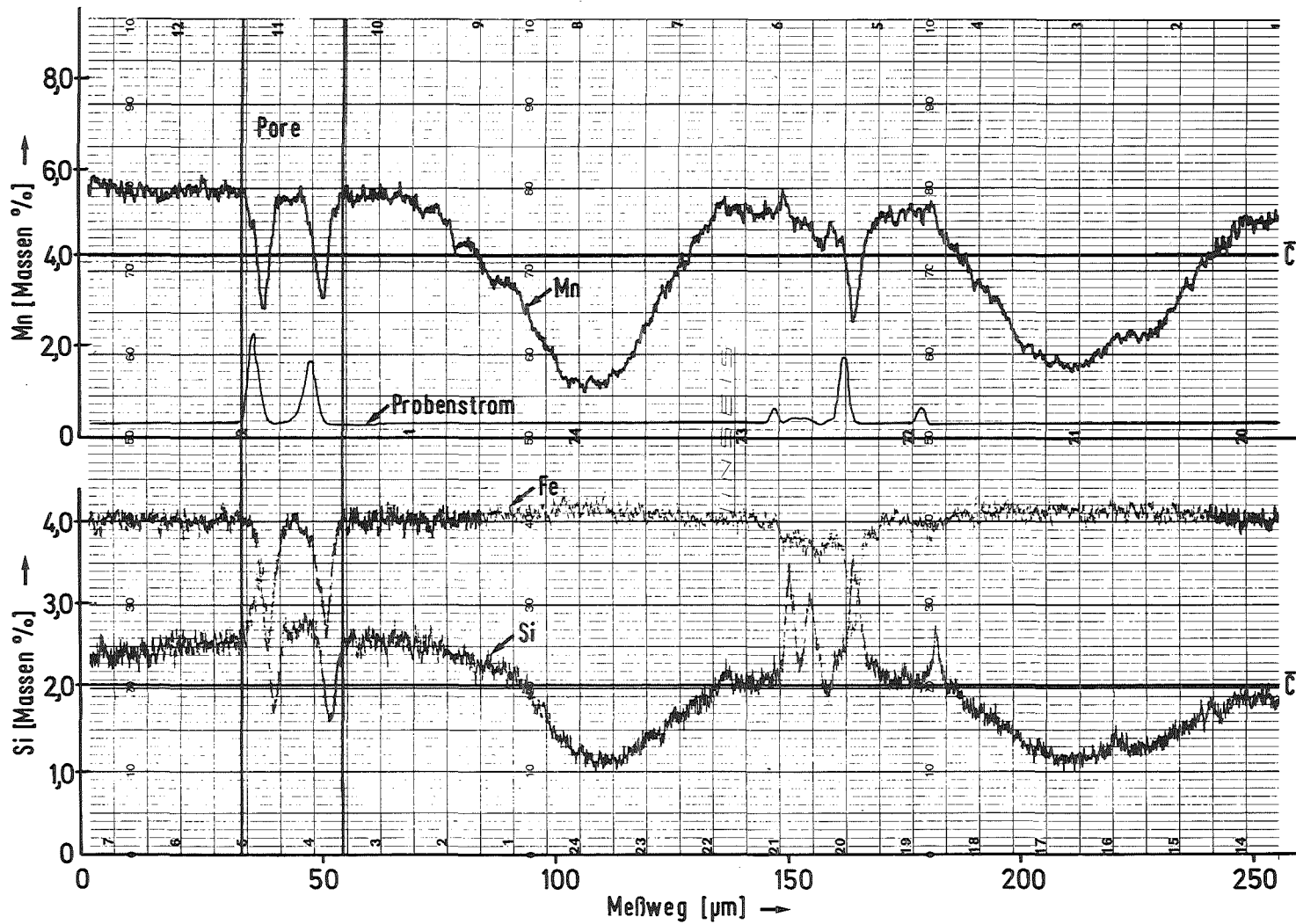


Abb.I-3: Konzentrations-Ortskurve von Si, Mn und Fe nach 1 h isothermer Sinterung ( $1180^{\circ}\text{C}$ ), Legierung: Fe + 2% Si + 4% Mn.

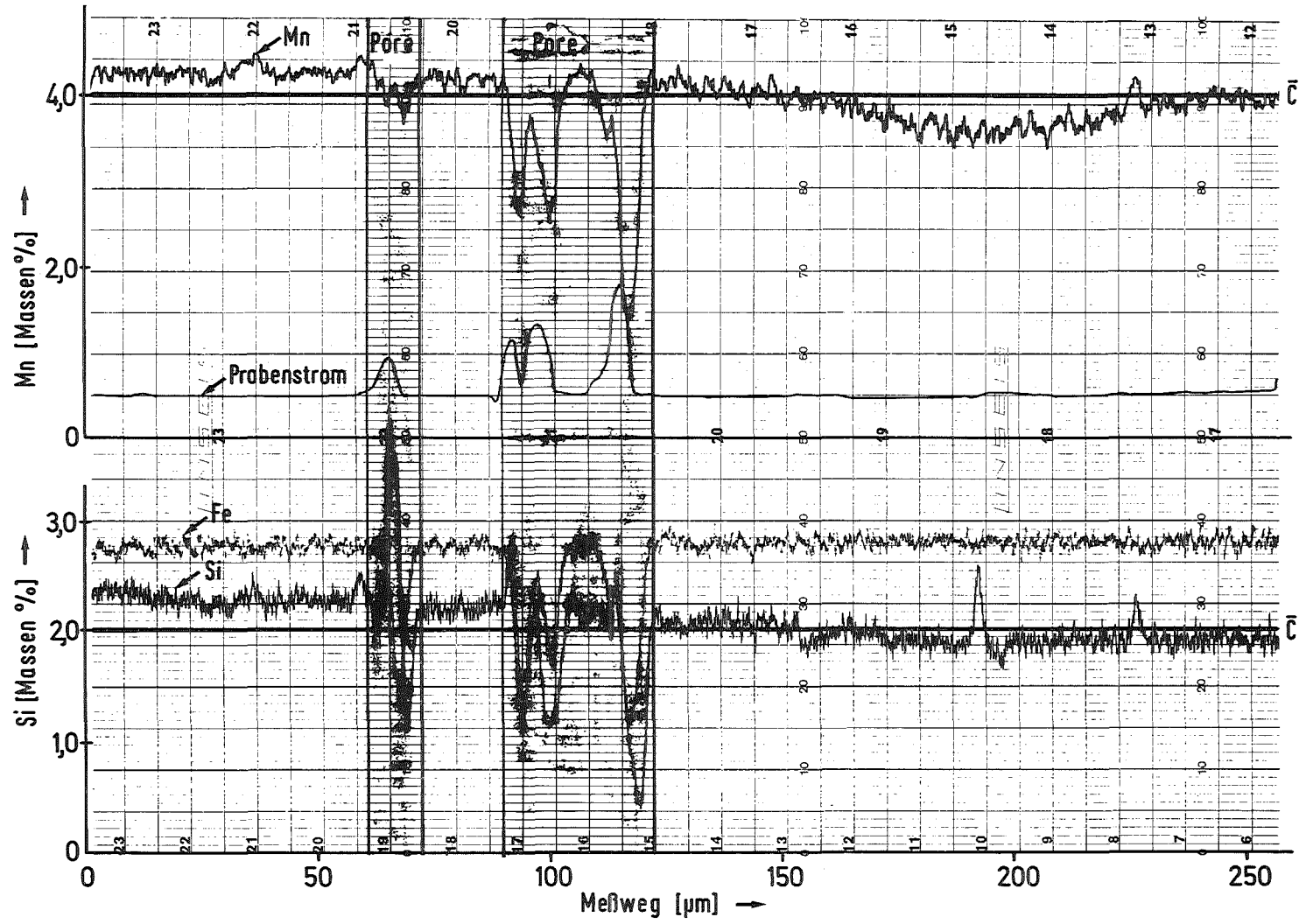


Abb.I-4: Konzentrations-Ortskurve von Si, Mn und Fe nach 5 h isothermer Sinterung (1180°C), Legierung: Fe + 2% Si + 4% Mn.

## 11. Anhang II

Die Tabellen II-1 bis II-4 geben zusammenfassend die an Flachzugproben ermittelten Eigenschaften wieder. Sie enthalten die Preßdichte und die Raumerfüllung im Preßzustand sowie die relative Längenänderung während der Sinterung, und die Dichte, Härte, 0,1%-Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung im gesinterten Zustand. Angegeben ist darin der Mittelwert von jeweils 8 Proben sowie die Standardabweichung. Die Dichtewerte stellen den Mittelwert aus jeweils 4 Messungen dar.

Tab. II-1 Eigenschaften der Si-Mn-legierten Sinterstähle, mit Ferrosilizium 15 und Ferromangan 85 als Legierungsträger. (Preßdruck = 600 MPa; Sinterung: 1180°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre)

Legierungsgehalt [Massen %]		Preßdichte ( $\rho_{pr}$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{pr}$ $\rho_{th., Mischung}$ [%]	$\Delta l/l_0$ bezogen auf Preßkörper [%]	Sinterdichte ( $\rho_s$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 20	0,1%-Dehn- grenze ( $R_{p0,1}$ ) [MPa]	Zugfestig- keit ( $R_m$ ) [MPa]	Bruchdeh- nung (A) [%]
Mn	Si								
2	0	7,18 ± 0,01	91,48	-0,19 ± 0,02	7,23 ± 0,02	77 ± 2	142 ± 6	225 ± 15	8,9 ± 1,5
3	0	7,15 ± 0,01	91,20	-0,02 ± 0,01	7,17 ± 0,01	87 ± 6	166 ± 9	251 ± 12	2,5 ± 0,4
0	1,5	7,08 ± 0,01	91,00	-0,34 ± 0,03	7,19 ± 0,01	99 ± 2	195 ± 14	324 ± 8	10,9 ± 1,4
1,0	1,5	7,04 ± 0,01	90,70	+0,02 ± 0,02	7,03 ± 0,01	98 ± 2	190 ± 11	285 ± 19	7,0 ± 0,6
2,0	1,5	6,99 ± 0,02	90,14	+0,21 ± 0,02	6,95 ± 0,02	106 ± 2	186 ± 10	300 ± 5	5,1 ± 0,4
3,0	1,5	6,94 ± 0,02	89,61	+0,13 ± 0,02	6,91 ± 0,01	150 ± 6	307 ± 11	500 ± 20	4,0 ± 0,4
4,0	1,5	6,90 ± 0,02	89,22	+0,19 ± 0,01	6,87 ± 0,02	182 ± 3	372 ± 2	572 ± 29	3,0 ± 0,6
4,5	1,5	6,88 ± 0,02	89,02	+0,31 ± 0,02	6,82 ± 0,01	195 ± 6	403 ± 14	575 ± 48	2,4 ± 0,4
0	2,0	7,01 ± 0,02	90,50	-0,87 ± 0,04	7,19 ± 0,02	123 ± 9	253 ± 5	385 ± 12	10,2 ± 1,5
1,0	2,0	6,87 ± 0,02	88,83	-0,44 ± 0,02	7,08 ± 0,02	110 ± 5	243 ± 10	341 ± 13	5,8 ± 0,4
2,0	2,0	6,84 ± 0,02	88,56	+0,01 ± 0,02	6,86 ± 0,02	116 ± 5	228 ± 6	325 ± 17	3,8 ± 0,7
3,0	2,0	6,82 ± 0,02	88,29	-0,02 ± 0,03	6,83 ± 0,02	158 ± 10	325 ± 5	527 ± 17	2,9 ± 0,5
4,0	2,0	6,79 ± 0,02	88,15	-0,04 ± 0,02	6,80 ± 0,02	201 ± 2	401 ± 10	608 ± 32	2,1 ± 0,3
4,5	2,0	6,78 ± 0,02	87,92	+0,19 ± 0,02	6,74 ± 0,02	203 ± 3	412 ± 17	557 ± 71	1,8 ± 0,2
0	2,5	6,84 ± 0,02	88,70	-1,50 ± 0,04	7,21 ± 0,02	144 ± 5	297 ± 23	447 ± 14	11,3 ± 1,8
1,0	2,5	6,82 ± 0,01	88,54	-1,42 ± 0,04	7,14 ± 0,03	135 ± 8	312 ± 11	421 ± 17	8,3 ± 0,6
2,0	2,5	6,80 ± 0,02	88,40	-0,49 ± 0,09	7,02 ± 0,03	131 ± 7	279 ± 10	398 ± 19	4,8 ± 0,5
3,0	2,5	6,78 ± 0,02	88,25	-0,30 ± 0,04	6,86 ± 0,02	170 ± 7	338 ± 14	552 ± 29	4,0 ± 0,5
4,0	2,5	6,75 ± 0,02	87,98	-0,04 ± 0,02	6,77 ± 0,02	205 ± 7	417 ± 26	561 ± 51	2,8 ± 0,3
4,5	2,5	6,73 ± 0,02	87,78	+0,10 ± 0,02	6,70 ± 0,02	210 ± 8	419 ± 11	564 ± 43	2,8 ± 0,3

Tab. II-2 Eigenschaften der Si-Mn-C-legierten Sinterstähle, mit Ferrosilizium 15 und Ferromangan 85 als Legierungsträger. (Preßdruck = 600 MPa, Sinterung: 1180°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre)

Legierungsgehalt [Massen %]			Preßdichte ( $\rho_{pr}$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	$\rho_{pr}$ $\rho_{th., Mischung}$ [%]	$\Delta l/l_0$ bezogen auf Preßkörper [%]	Sinterdichte ( $\rho_s$ ) [g/cm <sup>3</sup> ]	Härte HV 20	0,1%-Dehn- grenze ( $R_{p0,1}$ ) [MPa]	Zugfestig- keit ( $R_m$ ) [MPa]	Bruchdeh- nung (A) [%]
Si	Mn	C								
0	1,0	0,20	7,19 ± 0,02	91,61	-0,17 ± 0,01	7,22 ± 0,02	94 ± 8	198 ± 8	277 ± 10	6,7 ± 1,0
1,0	1,0	0,20	7,02 ± 0,02	90,16	-0,04 ± 0,01	7,04 ± 0,02	118 ± 6	244 ± 10	326 ± 22	4,3 ± 0,8
1,5	1,0	0,20	6,98 ± 0,02	90,01	+0,06 ± 0,03	6,96 ± 0,02	121 ± 6	252 ± 10	316 ± 10	3,5 ± 0,3
2,0	1,0	0,20	6,91 ± 0,02	89,47	-0,07 ± 0,03	6,92 ± 0,02	128 ± 6	278 ± 12	345 ± 15	3,6 ± 0,6
2,5	1,0	0,20	6,82 ± 0,02	88,67	-0,45 ± 0,03	6,92 ± 0,01	135 ± 8	326 ± 8	414 ± 13	7,3 ± 0,6
0	2,0	0,20	7,13 ± 0,02	90,96	-0,03 ± 0,02	7,10 ± 0,01	129 ± 6	275 ± 7	411 ± 8	7,6 ± 1,0
1,0	2,0	0,20	7,04 ± 0,02	90,55	+0,04 ± 0,02	6,96 ± 0,02	139 ± 10	316 ± 19	474 ± 35	3,7 ± 0,5
1,5	2,0	0,20	6,96 ± 0,02	89,87	+0,18 ± 0,05	6,88 ± 0,02	140 ± 11	254 ± 9	388 ± 15	2,5 ± 0,2
2,0	2,0	0,20	6,86 ± 0,02	88,95	+0,07 ± 0,03	6,82 ± 0,02	141 ± 12	237 ± 16	378 ± 24	2,2 ± 0,2
2,5	2,0	0,20	6,80 ± 0,02	88,53	-0,02 ± 0,02	6,81 ± 0,02	141 ± 12	265 ± 15	399 ± 25	2,6 ± 0,3
0	3,0	0,25	7,08 ± 0,02	90,48	+0,19 ± 0,02	7,02 ± 0,01	170 ± 20	310 ± 20	485 ± 16	1,9 ± 0,3
1,0	3,0	0,25	6,96 ± 0,02	89,67	+0,08 ± 0,02	6,92 ± 0,02	253 ± 10	456 ± 27	730 ± 10	2,0 ± 0,2
1,5	3,0	0,25	6,90 ± 0,02	89,25	+0,16 ± 0,03	6,85 ± 0,02	273 ± 19	458 ± 29	733 ± 67	2,0 ± 0,2
2,0	3,0	0,25	6,83 ± 0,02	88,71	+0,14 ± 0,02	6,80 ± 0,02	289 ± 13	482 ± 35	630 ± 62	1,8 ± 0,2
2,5	3,0	0,25	6,78 ± 0,02	88,42	+0,10 ± 0,02	6,76 ± 0,02	303 ± 14	485 ± 34	611 ± 47	1,7 ± 0,2

Tabelle II-3: Eigenschaften der Legierung Fe + 1,0% Si + 3,0% Mn + 0,27% C nach 1-stündiger Sinterung bei verschiedenen Sintertemperaturen (Preßdruck = 600 MPa; H<sub>2</sub>-Atmosphäre).

Sinter- temperatur [°C]	relative Längenänderung [%]	Zug- festigkeit [MPa]	0,1%-Dehngrenze [MPa]	Härte HV20	Bruch- dehnung [%]
1150	+0,14±0,01	720± 9	419±17	251±10	1,9±0,2
1180	+0,08±0,01	730±10	456±23	253±10	2,0±0,2
1210	-0,07±0,01	743±47	464±25	210± 6	2,6±0,2
1250	-0,15±0,01	740±37	453±37	220±15	3,3±0,2

Tabelle II-4: Eigenschaften der Legierung Fe + 1% Si + 3% Mn + 0,27% C im vergüteten Zustand.

Sinterung: 1200°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre

Austenitisierung: 1000°C, 1 h, H<sub>2</sub>-Atmosphäre

Abschreckung: in Öl

Anlassen: 1 h, Argon-Atmosphäre

Anlaßtemperatur [°C]	Härte HV20	Zugfestigkeit [MPa]	Bruchdehnung [%]
nicht angelassen	378±15	628±49	0,9±0,1
200	346±11	806±27	1,3±0,01
300	330±12	768±18	1,4±0,1
400	297±7	740±31	1,6±0,05
500	238±14	655±28	2,1±0,3
600	203±5	567±20	2,4±0,4