



KfK 4481  
Dezember 1988

# **Untersuchungen zum Einsatz der Mikrolegierungstechnik bei der Herstellung von Sinterstahl-Formteilen**

**R. Oberacker**  
**Institut für Material- und Festkörperforschung**

**Kernforschungszentrum Karlsruhe**



**KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE**

**Institut für Material- und Festkörperforschung**

**KfK 4481**

**Untersuchungen zum Einsatz der  
Mikrolegierungstechnik bei der  
Herstellung von Sinterstahl-Formteilen**

**R. Oberacker**

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

**Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe**

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

Kernforschungszentrum Karlsruhe GmbH  
Postfach 3640, 7500 Karlsruhe 1

ISSN 0303-4003



# Untersuchungen zum Einsatz der Mikrolegierungstechnik bei der Herstellung von Sinterstahl-Formteilen

R. Oberacker

Die vorliegende Arbeit befaßt sich mit der Frage, ob Mikrolegierungsmaßnahmen, wie sie von den schweißbaren Baustählen her bekannt sind, auch bei der Herstellung von Sinterstahl-Formteilen Anwendung finden können. Aus der Reihe der bekannten Mikrolegierungselemente wurden Bor, Niob und Vanadin für die experimentellen Untersuchungen ausgewählt, die aufgrund der vorliegenden Literaturergebnisse am ehesten für eine Anwendung in der Pulvermetallurgie geeignet sind.

Bor wird wegen seiner bekannten verdichtungsfördernden Wirkung im Hinblick auf eine Anwendung zur Herstellung dichtgesinterter Formteile untersucht. Aus den Ergebnissen zur Verdichtungskinetik, Gefügeausbildung und zu den mechanischen Eigenschaften binärer Fe-B-Sinterkörper läßt sich ableiten, daß diese Art der Mikrolegierungstechnik mit den heutigen Herstellungsverfahren wenig aussichtsreich erscheint, obwohl eine annähernde Dichtsinterung mit Mikrolegierungsgehalten an Bor erreicht werden kann. Ursache hierfür ist die Ausbildung eines Zellgefüges durch die Flüssigphase, die in Form eines verspröde wirkenden eutektischen Skeletts erstarrt.

Bei den Carbonitridbildnern Niob und Vanadin geht es um die Übertragbarkeit der aus der Schmelzmetallurgie bekannten Wirkungsmechanismen. Dazu ist zum einen die Frage der Legierungseinbringung zu klären, die bei der pulvermetallurgischen Fertigung wegen der Sauerstoffaffinität der Legierungselemente und der Notwendigkeit ihrer homogenen Verteilung auftritt. Zum anderen ist es notwendig, den Ablauf der thermischen und mechanischen Verfahrensschritte und die Verfahrensparameter an die Wirkung der Mikrolegierungselemente anzupassen.

Untersucht wird die Einbringung der Legierungselemente über den Weg der Mischungslegierung, der Wasserverdüsung und, im Falle von Nb, der Inertgasverdüsung legierter Schmelzen. Aus der theoretischen Abschätzung anhand von Homogenisierungsmodellen und den Auswirkungen des Legierungselements bei Verwendung von Pulvermischungen ist zu erkennen, daß Niob über den Mischungsweg eingebracht werden kann, nicht dagegen Vanadin.

Die Wasserverdüsung führt in beiden Fällen zur oxidischen Abbindung der Legierungselemente. Durch Inertgasverdüsung und geeignete Nachbehandlung konnte jedoch ein geeignetes Niob-fertiglegiertes Pulver hergestellt werden.

Die Auswirkungen des Mikrolegierungselements sind dann sehr unterschiedlich bei den verschiedenen Herstellverfahren für Sinterstahl-Formteile. Sie hängen darüber hinaus vom Vorhandensein weiterer Legierungselemente ab. Untersucht wurden als Herstellverfahren die Einfachsintertechnik, die Zweifachsintertechnik, die Sinterschmiedetechnik und die Kaltumformung gesintertter Vorformen. Bei den beiden erstgenannten Verfahren ist hauptsächlich die Ausscheidungshärtung durch Niobcarbonitride wirksam. Dies resultiert in einer hohen spezifischen Verfestigungswirkung, die allerdings mit Zähigkeitsverlusten verbunden ist. Bei der Zweifachsintertechnik wird dieser Nachteil aber durch die im Vergleich zu konventionell legierten Systemen sehr hohe Dichte der Werkstoffe ausgeglichen. Bei den beiden letztgenannten Verfahren ließ sich zeigen, daß die Mikrolegierung mit Niob sowohl zu Festigkeits- als auch zu Zähigkeitsverbesserungen führen kann. Bei der Verwendung zusätzlicher konventioneller Legierungsmaßnahmen zeigt das Mikrolegierungselement Niob bei mischkristallhärtenden Systemen sowie bei Stählen mit Ferrit-Martensit-Dualphasengefügen positive Auswirkungen.

## **Applicability of Microalloying in the Production of Sintered Steel Structural Parts**

The question whether microalloying, like it is known from the field of weldable structural steels, can be applied in the production of sintered steel structural parts, is subject of the presented work. Boron, niobium and vanadium were selected from the today used microalloying elements for the experimental investigations, as these elements seem to be the most suitable ones regarding their application in powder metallurgy processing.

Due to its well known effect of activating densification, boron is studied with regard to its application in the production of full density structural parts. The experimental results on densification kinetics, microstructure and mechanical properties of binary Fe-B compacts indicate that boron-microalloying is not very promising at the actual state of manufacturing technology, although full density processing is possible with very small amounts of boron. The reason is the formation of a continuous eutectic network during solidification of the liquid phase, which results in a brittle behaviour of the material.

For the carbonitride forming elements niobium and vanadium main interest is paid to the transferability of the effects of these elements known from conventional metallurgy. The first problem to be solved is the introduction of the alloying elements, which is a critical step in powder metallurgy processing, due to their oxygen affinity and the necessity of their homogeneous distribution. On the other hand, the thermal and mechanical processing steps and processing parameters have to be adjusted to the specific effects of the alloying elements.

The powder mixture route, water atomization, and, in the case of niobium, inert gas atomization are studied as methods for introduction of the alloying elements. From theoretical considerations on homogenization behaviour and the properties of materials produced by the powder mixture route it becomes clear, that niobium can be introduced in this way, in contrast to vanadium. Water atomization results in oxidation of both elements. By inert gas atomization which has to be followed by an annealing, a suitable niobium prealloyed powder could be produced.

The effects of the microalloying element differ for the various processing routes, which are used to manufacture sintered steel structural parts. Moreover, they depend on the presence of other alloying elements. The single sinter process, double sinter process, powder forging and cold working of sintered preforms were the processing routes under investigation. With the first two methods, precipitation hardening by niobium carbonitrides is the main strengthening mechanism. This strengthening effect is always combined with a loss in toughness. In steels produced by the double sinter process, this disadvantage is compensated, as their density is very high, compared to systems with conventional alloying elements. For the other processing routes it could be shown, that microalloying by niobium can result in strengthening and toughening as well. The simultaneous use of niobium and conventional alloying elements can be advantageous in the case of solid solution hardened systems and steels with ferrite-martensite dual phase microstructure.

# Inhaltsverzeichnis

<b>Einleitung und Aufgabenstellung</b>	<b>1</b>
<b>Überlegungen zu den Einsatzmöglichkeiten der Mikrolegierungstechnik in der Eisenpulvermetallurgie</b>	<b>1</b>
1. <u>Die Mikrolegierungstechnik bei schmelzmetallurgisch hergestellten Stählen</u>	1
1.1 Abgrenzung des Begriffs Mikrolegierungstechnik	1
1.2 Spezifische Wirkungsweise der Mikrolegierungselemente	2
2. <u>Stand der Legierungstechnik bei pulvermetallurgisch hergestellten Eisenwerkstoffen</u>	4
2.1 Legierungseinbringung	4
2.2 Legierungssysteme der technischen Praxis	6
3. <u>Auswahl der potentiell für die Eisenpulvermetallurgie geeigneten Mikrolegierungselemente</u>	7
3.1 Eingrenzung und Auswahlkriterien	7
3.2 Bewertung der Nichtmetalle Bor und Phosphor	8
3.3 Bewertung der metallischen Legierungselemente Aluminium, Titan, Vanadin und Niob	11
3.3.1 Thermochemische Kriterien	11
3.3.2 Diffusionsverhalten	15
3.3.3 Wirtschaftlichkeit und Rohstoffsituation	16
3.3.4 Auswahl der in die eigenen Untersuchungen einzubeziehenden metallischen Mikrolegierungselemente	18
<b>Eigene experimentelle Untersuchungen</b>	<b>20</b>
1. <u>Überblick über die eingesetzten Untersuchungsmethoden</u>	20
1.1 Bestimmung der Pulvereigenschaften	20
1.1.1 Teilchengrößenanalyse	20
1.1.2 Technologische Pulverkenngrößen	21
1.2 Probenherstellung	21

1.2.1	Pulvermischung, Formgebung	21
1.2.2	Dilatometrische Sinteruntersuchungen	21
1.2.3	Sinterung der Zugproben	22
1.2.4	Thermische Nachbehandlung	22
1.3	Charakterisierung der hergestellten Werkstoffe	23
1.3.1	Mechanische Eigenschaften	23
1.3.2	Untersuchungen zum Gefügebau	23
2.	<u>Einsatz von Bor zur Herstellung binärer Fe-B-Sinterkörper hoher Dichte</u>	24
2.1	Einfluß von Bor auf das Sinterverhalten	24
2.1.1	Verdichtungsverhalten von Fe-B-Sinterkörpern	26
2.1.2	Gefügebau in Fe-B-Sinterkörpern	32
2.1.3	Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Wirkung von Bor und seine Eignung zur Herstellung von Formteilen hoher Dichte	34
2.2	Mechanische Eigenschaften von gesinterten Fe-B-Legierungen	40
2.3	Bewertung von Bor hinsichtlich seiner Eignung als Mikrolegierungselement in Sinterstählen	43
3.	<u>Einsatz der metallischen Mikrolegierungselemente Niob und Vanadin in der Eisenpulvermetallurgie</u>	44
3.1	Untersuchungen zur Legierungseinbringung	45
3.1.1	Einbringung geringer Gehalte an Nb und V auf dem Wege der Mischungslegierung	45
3.1.1.1	Homogenisierungsablauf in gemischtlegierten Fe-V-Sinterstählen	48
3.1.1.2	Homogenisierungsablauf in Nb-legierten Eisenpulverpreßlingen	52
3.1.1.2.1	Experimentelle Vorgehensweise	54
3.1.1.2.2	Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung des verwendeten Ferroniobs	56
3.1.1.2.3	Ergebnisse der Diffusionsexperimente	59
3.1.1.2.4	Bewertung der Diffusionsexperimente	64
3.1.1.2.5	Abschätzung des Homogenisierungsablaufs	67
3.1.1.3	Aufbereitung der verwendeten Legierungsträger	68
3.1.2	Nb- und V-mikrolegierte wasserverdünnte Eisenpulver	71
3.1.3	Einsatz der Inertgasverdünung zur Herstellung eines Nb-mikrolegierten Eisenpulvers	74

3.1.4	Vergleich der technologischen Pulverkenngrößen für die gewählten Wege der Legierungseinbringung	77
3.2	Wirkung der Mikrolegierungselemente Nb und V in verschie- denen, ausschließlich mikrolegierten Sinterstahlprodukten	78
3.2.1	Einsatz der Einfachsintertechnik	79
3.2.1.1	Einfluß der Sintertemperatur auf die Eigenschaften von Sinterstählen aus Nb- und V-haltigen fertiglegierten Pulvern	79
3.2.1.2	Einbringung und Einfluß von Kohlenstoff und Stickstoff	82
3.2.1.3	Auswirkungen einer thermischen Nachbehandlung bei Nb- mikrolegierten Sinterstählen	85
3.2.2	Kaltmassivumformung Nb-mikrolegierter gesinterter Vorformen	90
3.2.3	Verarbeitung Nb-mikrolegierter Sinterstahlpulver nach der Zweifachsintertechnik	100
3.2.4	Pulvergeschmiedete Nb-mikrolegierte Sinterstähle	106
3.3	Einsatz der Mikrolegierungselemente Nb und V in Verbindung mit konventionellen Legierungsmaßnahmen	114
3.3.1	Mikrolegierungselemente in Mn-legiertem Sinterstahl, Auswirkungen im Sinterzustand	115
3.3.2	Auswirkungen der Mikrolegierungselemente nach inter- kritischer Glühung	117
3.3.3	Zusatz von Nb zu fertiglegierten Cr-Mn-Stahlpulvern	126
4.	<u>Abschließende Diskussion und Bewertung</u>	129
4.1	Bor als sinterförderndes Mikrolegierungselement	129
4.2	Nb und V als Mikrolegierungselemente	130
4.2.1	Einbringung von Nb und V	130
4.2.2	Eignung von Nb und V in Abhängigkeit vom Herstellungs- verfahren	132
	<b>Zusammenfassung</b>	137
	<b>Literatur</b>	141
	<b>Tabellenanhang</b>	154

## **Einleitung und Aufgabenstellung**

Die Begriffe "Mikrolegierungstechnik" bzw. "Mikrolegierungselemente" sind heute fester Bestandteil der Terminologie des Eisenhüttenwesens, ohne daß es bisher zu einer allgemein akzeptierten Definition ihrer Bedeutung gekommen wäre. Diese Begriffe stehen für einen wesentlichen Teil der Legierungsentwicklung auf dem Stahlsektor während der letzten vierzig Jahre. In das Gebiet der Eisenpulvermetallurgie fanden sie dagegen, von ganz wenigen Ausnahmen abgesehen [1-3], bis heute keinen Eingang. Dies ist um so erstaunlicher, als gerade die letzten fünfzehn Jahre durch eine intensive Diskussion um Rohstoffverwendung und -verfügbarkeit gekennzeichnet waren, von der ein zusätzlicher Antrieb für die möglichst intensive Nutzung eingesetzter Legierungselemente erwartet werden sollte. Die vorliegende Arbeit hat deshalb die Zielsetzung, grundsätzliche Einsatzmöglichkeiten der Mikrolegierungstechnik in der Eisenpulvermetallurgie aufzuzeigen und deren Anwendbarkeit in verschiedenen Teilbereichen experimentell zu überprüfen.

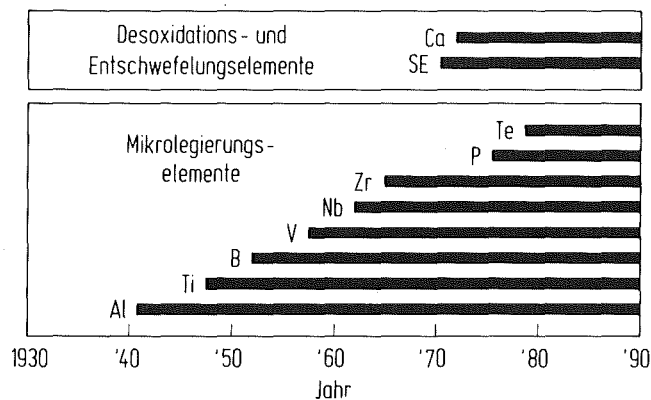
### **Überlegungen zu den Einsatzmöglichkeiten der Mikrolegierungstechnik in der Eisenpulvermetallurgie**

#### **1. Die Mikrolegierungstechnik bei schmelzmetallurgisch hergestellten Stählen**

##### **1.1 Abgrenzung des Begriffs Mikrolegierungstechnik**

Die heute üblicherweise verwendete Abgrenzung der Mikrolegierungselemente von den sonstigen Legierungselementen erfolgt zum einen über den Legierungsgehalt und zum anderen über die Wirkungsweise dieser Elemente im Stahl. Der Legierungsgehalt liegt dabei im Bereich von  $10^{-3}$  bis  $10^{-1}$  % mit einer Obergrenze von etwa 0,1 % [4] bzw. wenigen Zehntelprozent [5]. Die Wirkung der Mikrolegierungselemente erfolgt entweder über die Abbindung von Begleitelementen oder durch Ausscheidung von Zweitphasen. Mit dieser Abgrenzung werden von Meyer [6] acht Mikrolegierungselemente benannt, deren zeitlicher Anwendungsbeginn in der Stahlherstellung in Abb. 1 wiedergegeben ist.





**Abb. 1:** Anwendung von Mikrolegierungselementen in Baustählen [6].

Es handelt sich dabei um die Nichtmetalle Bor, Phosphor und Tellur und um die Metalle Aluminium, Titan, Vanadin und Niob. Außerdem sind Calcium und die seltenen Erdmetalle als Behandlungsmittel zur Desoxidation und Entschwefelung mit aufgeführt. Die Mikrolegierungselemente können nun grundsätzlich sowohl bei un- und niedriglegierten Stählen, als auch bei hochlegierten Stählen verwendet werden. Von Mikrolegierung spricht man allerdings nur bei un- und niedriglegierten Stählen, da hier die Wirkung besonders zutage tritt [4].

## 1.2 Spezifische Wirkungsweise der Mikrolegierungselemente

Bei der Betrachtung der spezifischen Wirkung einzelner Mikrolegierungselemente ist deshalb die Grundzusammensetzung der Stähle zu berücksichtigen. Außerdem spielt die Herstellungsgeschichte eine wesentliche Rolle für die Auswirkung der einzelnen Legierungselemente.

Die Grundvorgänge, die letztendlich das Gefüge des fertigen Stahlprodukts beeinflussen, sind bei den genannten metallischen Legierungselementen sehr ähnlich, was aufgrund ihrer Nachbarschaft im Periodensystem nicht weiter erstaunlich ist. Sie beruhen im wesentlichen auf der Neigung dieser Elemente zur Bildung von Carbiden und/oder Nitriden und teilweise von Sulfiden. Entscheidend ist das Wechselspiel zwischen Auflösung und Ausscheidung dieser Verbindungen während des Herstellungsprozesses. Im gelösten Zustand bewirken die Mikrolegierungselemente aufgrund der hohen Affinität zu Kohlenstoff und Stickstoff eine Verminderung der thermodynamischen Aktivität dieser Metalloide und eine Verlangsamung aller Diffusionsvorgänge in der Eisen-

matrix [6]. Als Carbide, Nitride oder Carbonitride ausgeschieden können sie die Bewegung von Korngrenzen, Subkorngrenzen und Versetzungen behindern, sowie als Keime für Umwandlungsvorgänge wirken. Dadurch ergeben sich Möglichkeiten der Gefügebeeinflussung, die weit über die reine Ausscheidungshärtung hinausreichen. Im Vergleich zu nicht mikrolegierten Stählen lassen sich wesentlich feinkörnigere Gefüge mit stark erhöhter Versetzungsdichte erzielen. Voraussetzung dazu ist eine Abstimmung der thermischen und mechanischen Behandlungsschritte im Verlauf der Herstellung oder Verarbeitung auf die jeweilige Grundzusammensetzung und die verwendeten Mikrolegierungselemente.

Dies wird in idealer Weise durch eine thermomechanische Behandlung erreicht, wie sie vor allem bei Bändern und Blechen durch das "kontrollierte Walzen" [7,8,9] erzielt wird, das zukünftig auch bei der Herstellung von Profilstahl Anwendung finden soll [10]. Verformung und Temperatur werden dabei so geführt, daß nicht rekristallisierter Austenit zur Umwandlung  $\gamma$ - $\alpha$  gelangt. Dies wird über eine Rekristallisationsverzögerung durch die verformungsinduzierte feindisperse Ausscheidung von Carbonitriden der Mikrolegierungselemente erst möglich. Der daraus entstehende äußerst feinkörnige Ferrit mit hoher Gitterdefektdichte wird dann zunächst schnell abgekühlt und schließlich durch Aufwickeln auf das Coil im Bereich optimaler Ausscheidungstemperaturen gehalten [11]. Mit einer etwas geänderten Abkühlung nach dem letzten Walzstich eignet sich diese Technik auch zur Herstellung von Dualphasen-Gefügen [12], bei denen ein fein verteilt angeordnetes Ferrit-Martensit-Gemisch zu einem sehr günstigen Verfestigungsverhalten bei plastischer Beanspruchung führt [13].

Allerdings ist eine thermomechanische Behandlung nicht notwendigerweise Voraussetzung für die erfolgreiche Anwendung der metallischen Mikrolegierungselemente, die auch in kaltgewalzten [12,14,15], normalgeglühten [10,16,5] oder vergüteten [17] Erzeugnissen Anwendung finden.

Die Nichtmetalle Bor, Phosphor und Tellur haben jeweils eine spezifische Funktion in bestimmten Stahlsorten [6]. Bor wird wegen seiner starken Verzögerungswirkung auf die  $\gamma$ - $\alpha$ -Umwandlung insbesondere zur Verbesserung der Härtebarkeit in Vergütungsstählen verwendet. Phosphor ergibt eine hohe spezifische Mischkristallverfestigung, die in kaltgewalzten Feinbleichen mit Phosphorgehalten unter 0,1 % ausgenutzt wird. Tellur dient zur Formbeein-

flussung der in Walzprodukten sehr schädlichen Mangansulfide, in die es eintritt und sie dadurch schwer verformbar macht [18], so daß sie sich im Walzprozeß nicht zu langgestreckten Sulfideinschlüssen entwickeln.

## 2. Stand der Legierungstechnik bei pulvermetallurgisch hergestellten Eisenwerkstoffen

Die Ergebnisse aus der Schmelzmetallurgie legen es nahe, den Einsatz von Mikrolegierungselementen in der Eisenpulvermetallurgie bevorzugt bei Werkstoffen zu erproben, die hinsichtlich ihrer Zusammensetzung in den Bereich der un- und niedriglegierten Stähle fallen, also bei Werkstoffen für die Herstellung von Sinterstahlformteilen. Die für diesen Bereich in Frage kommenden Legierungssysteme müssen den speziellen Erfordernissen der pulvermetallurgischen Fertigung Rechnung tragen, so daß heute meist andere Zusammensetzung Anwendung finden als in vergleichbaren schmelzmetallurgisch hergestellten Teilen. Die speziellen Erfordernisse beginnen mit der Legierungseinbringung und reichen über alle Verarbeitungsschritte bis hin zu Fragen der Wirkung bestimmter Legierungselemente.

### 2.1 Legierungseinbringung

Zur Legierungseinbringung können in der Pulvermetallurgie sehr unterschiedliche Wege beschritten werden. Der erste umfaßt die Verwendung fertiger Pulver. Das sind Pulver, bei denen jedes Teilchen die chemische Zusammensetzung der gesamten Pulvermenge aufweist [19]. Bei den hier zu betrachtenden Eisenbasispulvern erfolgt die Herstellung über die Verdüsung legierter Schmelzen. Als Zerstäubungsmedium findet bei den niedriglegierten Stahlpulvern für die Formteilherstellung in der Regel Wasser Verwendung [20]. Sogar bei Schnellarbeitsstahlpulvern ist eine Wasserverdüsung noch möglich [21]. In jedem Fall ergibt sich aber eine hohe Sauerstoffbeladung der Teilchenoberflächen, die eine anschließende Reduktionsbehandlung notwendig macht.

Diese entfällt bei der Verwendung von inerten Gasen als Zerstäubungsmedium. Nach diesem Verfahren werden heute viele hochlegierte Stahlpulver für die Halbzeugherstellung erzeugt [22,23]. Die erreichten Sauerstoffgehalte sind vergleichsweise niedrig. In jüngster Zeit erlangte außerdem das Verdüsen mit Öl [24,25] große Bedeutung. Nach diesem Verfahren werden inzwischen

Chrom-Mangan-legierte Vergütungsstahlpulver industriell hergestellt [26]. Bei der Verdüsung nehmen die Pulver aus dem Öl Kohlenstoff auf, so daß auch hier eine geeignete Glühbehandlung nachgeschaltet werden muß, über die aber bisher noch keine detaillierten Informationen erhältlich sind.

Den zweiten Weg zur Legierungseinbringung stellen die Verfahren der Mischungslegierung dar. Dabei werden die Legierungselemente elementar oder in Form geeigneter Legierungsträger einem Eisenpulver zugemischt. Die Legierungsbildung erfolgt dann während der Sinterung durch Diffusionsvorgänge, wobei eine möglichst homogene Verteilung der Legierungselemente angestrebt wird.

Die dritte Möglichkeit sind die sogenannten anlegierten Pulver [27]. Hier werden die Legierungselemente durch eine Diffusionsglühung an die Oberfläche von Eisenpulverteilchen gebunden. Dadurch wird ein Teil der für die Homogenisierung notwendigen Diffusionsvorgänge vorweggenommen und die Gefahr der lokalen Entmischung bei der Verarbeitung der Pulver herabgesetzt. Andere Verfahren, wie z.B. die gemeinsame Reduktion von Eisen und Legierungselementen aus Oxidpulvern [28] oder die gemeinsame Fällung aus Lösungen sind prinzipiell auf wenige Legierungssysteme beschränkt und finden technisch bisher keine Anwendung.

Die Eignung der einzelnen Verfahren hängt ab von der angestrebten Zusammensetzung, der Art der Weiterverarbeitung der Pulver und den geforderten Bauteileigenschaften. Außerdem spielen natürlich wirtschaftliche Gesichtspunkte eine Rolle. Generell läßt sich sagen, daß die fertiglegierten Pulver schlechter verpreßbar sind als entsprechende Mischungen, da die Legierungselemente bereits in jedem einzelnen Pulverteilchen ihre festigkeitssteigernde Wirkung entfalten. Ein weiterer Vorteil der Mischungstechnik ist die Wahlfreiheit bezüglich der Legierungszusammensetzung und der Art des verwendeten Eisenbasispulvers. Nachteilig ist vor allem, daß bei den technisch üblichen Sinterbedingungen nur eine unvollständige Homogenisierung erreicht wird. Dies gilt allerdings nicht für die schnell diffundierenden interstitiellen Legierungselemente, vor allem den Kohlenstoff. Dieses Element wird deshalb stets über den Mischungsweg eingebracht, auch bei Verwendung von fertiglegierten Pulvern.

## 2.2 Legierungssysteme der technischen Praxis

Unabhängig von der Art der gewählten Legierungseinbringung besteht bei den pulvermetallurgischen Verfahren stets eine größere Gefahr zur Aufnahme unerwünschter Begleitelemente aus der Umgebung als in der Schmelzmetallurgie. Dies liegt einfach daran, daß über lange Zeiten eine hohe spezifische Oberfläche der Produkte eine intensive Wechselwirkung mit der Umgebung gestattet. Das größte Problem stellt dabei die Oxidation dar. Der notwendige Sauerstoff kann über das Verdünnungsmedium, den Restsauerstoffgehalt der verwendeten Schutzgasatmosphären oder adsorbiert bzw. gebunden an die Pulverpartikel eingebracht werden. Ohne Probleme lassen sich mit den heute eingesetzten Verfahren zur Formteilherstellung die wenig sauerstoffaffinen Elemente Kupfer, Nickel und Molybdän verarbeiten. Chrom und Mangan erfordern bereits besondere Maßnahmen, wie z.B. den Einsatz spezieller Vorlegierungen [29], die Herabsetzung des Sauerstoffpotentials über Gettermaßnahmen und vor allem die Anwendung von Sintertemperaturen oberhalb 1250 °C [30]. Diese Maßnahmen lassen sich im Labor so weit beherrschen, daß auch noch Mangan und Silicium gemeinsam als Legierungselemente verwendbar sind [31], was allerdings in der betrieblichen Praxis bisher nicht beherrscht wird. Eine Ausdehnung der Palette der Legierungselemente wäre eventuell durch den Einsatz kontrollierter ( $O_2, H_2O$ ) Schutzgase oder von Vakuumverfahren bei den kritischen Wärmebehandlungsschritten möglich. Diese finden heute aus wirtschaftlichen Gründen nur für hochlegierte Systeme, wie z.B. gesinterte Schnellarbeitsstähle praktische Anwendung.

Ein weiterer Grund für die Verwendung anderer Legierungskonzepte als in der Schmelzmetallurgie liegt in der angestrebten Legierungswirkung selbst begründet. Aufgrund der Poren und der Qualität der Sinterkontakte ergeben sich bei der pulvermetallurgischen Herstellung zusätzliche Möglichkeiten zur Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften neben den üblicherweise für kompakte Werkstoffe in Betracht gezogenen Verfestigungsmechanismen [32]. Hier wird eine Reihe von Legierungselementen eingesetzt, die über eine Beschleunigung der ablaufenden Transportvorgänge eine Verbesserung der Qualität der Teilchenkontakte, eine Vergrößerung der Kontaktflächen und eine günstige Ausbildung, Verminderung oder gar vollständige Beseitigung des Porenraumes bewirkt. Eine Änderung der Gesamtporosität ist natürlich nur möglich, wenn nicht die Forderung nach Dimensionsstabilität erhoben wird, was allerdings für die meisten gesinterten Formteile der Fall ist. Die in

Frage kommenden Legierungselemente wirken meist über temporäre oder permanente flüssige Phasen oder über die Stabilisierung der  $\alpha$ -Modifikation des Eisens, was letztendlich in einem höheren Selbstdiffusionskoeffizienten des Eisens unter Sinterbedingungen resultiert. Auch dies ist sicherlich ein Grund für den weitverbreiteten Einsatz von Cu-Ni-Mo-Sinterstählen [30]. Praktische Anwendung findet auch Phosphor, sowie im Bereich der weichmagnetischen Werkstoffe Silicium. Zusammenfassende Darstellung über die Eigenschaften der gebräuchlichen Zusammensetzungen finden sich in [33,34,35].

### **3. Auswahl der potentiell für die Eisenpulvermetallurgie geeigneten Mikrolegierungselemente**

#### **3.1 Eingrenzung und Auswahlkriterien**

Für die weiteren Betrachtungen können einige der eingangs genannten Mikrolegierungselemente unmittelbar ausgeklammert werden. Dies sind die Desoxidations- und Entschwefelungselemente Calcium, sowie die Seltenerdmetalle. Deren Verwendung ist zwar im Laufe der Pulverherstellung über die Schmelzverdüsung möglich und sicher auch gängige Praxis, da aber die entstehenden Reaktionsprodukte nicht in die Pulver gelangen sollen, erübrigt sich ihre Berücksichtigung bei der weiteren Verarbeitung und im Fertigteil.

Eine ähnliche Situation ergibt sich für die Elemente, die in der Schmelzmetallurgie primär zur Sulfidformbeeinflussung eingesetzt werden, vor allem für Tellur, zum Teil auch für Zirkonium. Eine Sulfidformbeeinflussung ist in pulvermetallurgisch hergestellten Stählen nicht notwendig. Dies liegt einerseits an den geringen Schwefelgehalten und zum anderen an den Sulfideinschlüssen selbst. In porösen Werkstoffen tritt deren Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften hinter der Wirkung der vorhandenen Poren zurück. Selbst in dichten Materialien, wie sie z.B. durch Sinterschmieden erhalten werden, sind die Sulfide von untergeordneter Bedeutung, da eine Streckung wegen der vergleichsweise niedrigen Umformgrade nicht zu erwarten ist. Dies läßt sich z.B. daran erkennen, daß sintergeschmiedete Bauteile nahezu isotrop in ihren Eigenschaften sind [36].

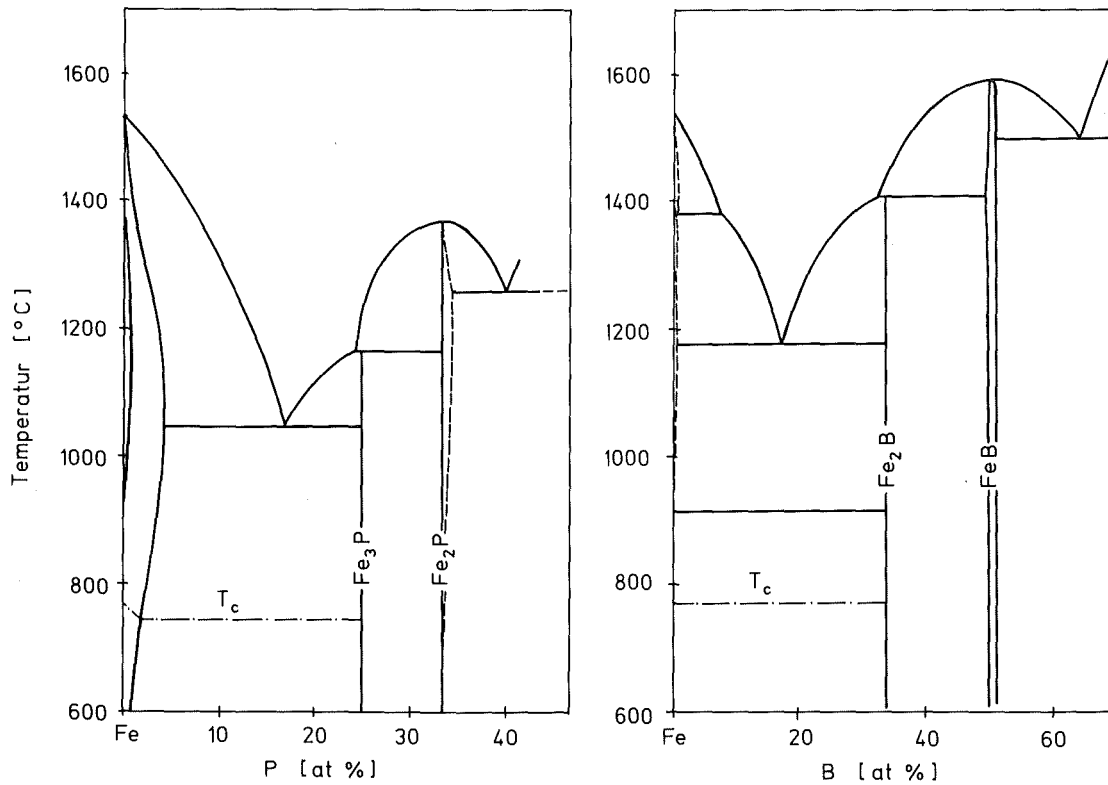
Damit reduziert sich die in Frage kommende Matrix auf die Nichtmetalle Bor und Phosphor, sowie auf die Gruppe der metallischen Legierungselemente

Aluminium, Titan, Vanadin und Niob. Beide Gruppen unterscheiden sich sowohl hinsichtlich der Wirkungsmechanismen, mit denen sie in konventionellen Stählen Eigenschaftsänderungen hervorrufen, als auch hinsichtlich der Einflußfaktoren, die sich aus den spezifischen Möglichkeiten der pulvermetallurgischen Fertigung ergeben. Die spezifische Wirkungsweise, die abschätzbaren Möglichkeiten und Probleme bei der Einbringung der Legierungselemente, sowie die Berücksichtigung der Wirtschaftlichkeit und der Rohstoffsituation stellen Kriterien für eine weitergehende Eingrenzung der aussichtsreich erscheinenden Mikrolegierungselemente dar. Diese Kriterien sollen im folgenden jeweils für die Nichtmetalle und die Gruppe der metallischen Legierungselemente getrennt betrachtet werden.

### 3.2 Bewertung der Nichtmetalle Bor und Phosphor

Bor und Phosphor gehören zu denjenigen Mikrolegierungselementen, deren Verwendung auch in der Eisenpulvermetallurgie in Betracht gezogen wurde. Phosphor wird seit einer Reihe von Jahren in der technischen Praxis eingesetzt [37], während die Verwendung von Bor bisher lediglich in einigen grundlagenorientierten Arbeiten untersucht wurde [38,39]. Dabei geht es weniger um die Ausnutzung der im Festkörperanteil der Sinterwerkstoffe wirkenden Mechanismen wie die starke Mischkristallverfestigung (P) und Umwandlungsverzögerung (B), als um die Ausbildung einer günstigen Porenform oder die Verminderung bzw. sogar die vollständige Beseitigung des Porenraumes.

In beiden Fällen spielen dabei flüssige Phasen eine Rolle, die einen beschleunigten Materialtransport während der Sinterung ermöglichen. Abb. 2 zeigt Ausschnitte der entsprechenden binären Gleichgewichtsdiagramme nach Kubaschewski [40]. Beide weisen ein Eutektikum im Bereich der technisch genutzten Sintertemperaturen von 1100 bis 1300 °C auf. Wesentliche Unterschiede bestehen allerdings bezüglich der Löslichkeitsverhältnisse. Während die Löslichkeit für Bor im Eisen mit maximal 0,025 bis 0,5 Atomprozent angegeben wird, liegt sie für Phosphor mit 4,52 Atomprozent um eine Größenordnung höher. Als unmittelbare Konsequenz daraus folgt, daß im System Fe-P bei P-Gehalten, die auch nur annähernd mit dem Begriff Mikrolegierungstechnik in Einklang gebracht werden können, die flüssige Phase nicht im Gleichgewicht existieren kann, im Gegensatz zum System Fe-B. Auch bei den heute in der Praxis üblichen höheren P-Gehalten von 0,45 bis 0,6 % sind Temperaturen



**Abb. 2:** Binäre Gleichgewichtssysteme Fe-P und Fe-B (nach Kubaschewski [40]).

von über 1300 °C notwendig, um eine thermodynamisch stabile flüssige Phase zu erhalten.

Da Phosphor bei den heute verwendeten Pulvern über die Zumischung von  $\text{Fe}_3\text{P}$  [41] oder über anlegiertes  $\text{Fe}_2\text{P}$  [42] zugegeben wird, kann bei geeigneter Temperaturführung zumindest temporär flüssige Phase auftreten. Im Laufe der Sinterung kommt es dann durch Fe-Aufnahme in, und P-Abgabe aus der Schmelze zur Diffusionserstarrung. Das Gefüge besteht zu diesem Zeitpunkt aus P-reichem Ferrit und Austenit mit geringerem P-Gehalt, welcher sich nach weiterer P-Aufnahme zum größten Teil in Ferrit umwandelt. Da der Selbstdiffusionskoeffizient in der krz-Modifikation des Eisens um ca. zwei Größenordnungen höher ist als in der kfz-Modifikation führt auch dies zu einer Beschleunigung des Materialtransports gegenüber P-freien Vergleichslegierungen. Aus diesen Gründen kommt es in Fe-P-Stählen zu einer Verminderung des Porenraumes und zu einer günstigen Porenabrundung während der Sinterung, was sich sowohl in einer Erhöhung der Festigkeitskennwerte als auch der Zähigkeitskennwerte niederschlägt. In welchem Umfang



nun die transiente flüssige Phase oder die Stabilisierung des Ferrits jeweils zum Abbau der Porosität beitragen, ist weitgehend ungeklärt. Die vorliegenden Literaturergebnisse zeigen, daß oberhalb der eutektischen Temperatur eine wesentlich stärkere Verdichtung der Sinterkörper erfolgt [37]. Die Porenabrundung ist nach neueren Untersuchungen [43] eindeutig der flüssigen Phase zuzuschreiben. Allerdings wird auch in fertiglegierten Pulvern mit geringen Phosphorgehalten, bei denen eine Flüssigphasenbildung auszuschließen ist, eine starke Verdichtung bei der Sinterung beobachtet [44,45].

Im System Fe-B tritt eine thermodynamisch stabile flüssige Phase oberhalb 1177 °C [40] bereits bei sehr geringen B-Gehalten auf. Dies regte während der letzten fünfzehn Jahre eine Reihe von Untersuchungen an mit dem Ziel, möglichst dichte Sinterkörper herzustellen. Sie reichen von der Infiltration von Fe-Skeletten mit niedrigschmelzenden Boriden [46], bis hin zur Flüssigphasensinterung binärer und ternärer Fe-B-Legierungen [38,39,47]. Bor erfüllt in nahezu idealer Weise die Bedingungen, die als notwendige Voraussetzung dafür angesehen werden, daß ein chemischer Zusatz Sintervorgänge beschleunigt [48,49]. Es bildet eine niedrigschmelzende flüssige Phase, die eine hohe Löslichkeit für das Basismaterial aufweist, während es im Basismaterial selbst nur sehr wenig löslich ist. Dadurch tritt bereits mit geringen Zusätzen und bei niedrigen Temperaturen eine flüssige Phase auf, in der in hohem Umfang Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge ablaufen können, welche für die meisten Verdichtungsmechanismen bei der Flüssigphasensinterung notwendig sind. Auch unterhalb der eutektischen Temperatur sollen Bor-Zusätze bereits Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge (im festen Zustand) ermöglichen [38]. Die im binären System Fe-B erzielten Sinterdichten sind abhängig vom Fe-Basispulver und erreichen bis zu 99 % der theoretischen Dichte bei Sintertemperaturen um 1200 °C. Im Hinblick auf die Mikrolegierungstechnik ist von besonderem Interesse, daß dies bereits mit Bor-Gehalten von nur 0,2 % möglich zu sein scheint [38].

Hinsichtlich der Verwendung als sinterförderndes Mikrolegierungselement bietet sich damit insbesondere Bor an, dessen Wirkung bei niedrigen Gehalten weit stärker in Erscheinung tritt als dies bei Phosphor der Fall ist. Die bisher vorliegenden Untersuchungen zu gesinterten binären Fe-B-Legierungen bieten allerdings noch keine ausreichende Grundlage für die Bewertung der Eignung von Bor, da sie weder genügend Aufschluß über seine spezifische Wirkungsweise geben, in ihren Ergebnissen zum Teil widersprüchlich sind,

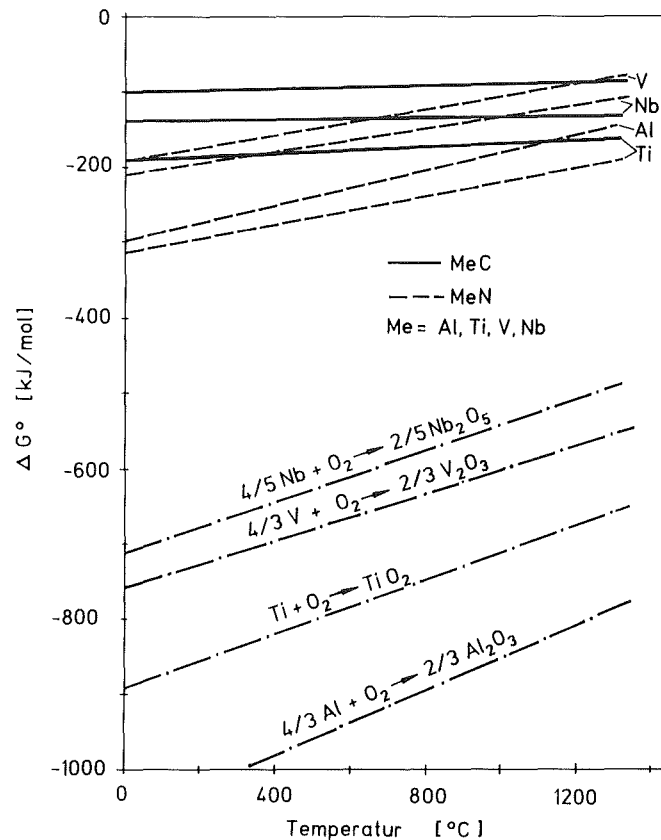
und auch der Einfluß von B-Zusätzen auf die mechanischen Eigenschaften nur an wenigen Beispielen aufgezeigt wird. Ein Teil der hier durchgeführten experimentellen Untersuchungen hat daher das Ziel, den Einfluß von B-Zusätzen auf das Sinterverhalten und die mechanischen Eigenschaften binärer Fe-B-Legierungen zu untersuchen.

### 3.3 Bewertung der metallischen Legierungselemente Aluminium, Titan, Vanadin und Niob

#### 3.3.1 Thermochemische Kriterien

Thermochemische Zusammenhänge stellen alleine noch kein Kriterium dar, das Aussagen über die pulvermetallurgische Herstellbarkeit Al-, Ti-, V- oder Nb-mikrolegierter Stähle oder deren Zustand erlauben würde, da gerade bei den pulvermetallurgischen Verfahren die Abweichungen vom Gleichgewichtszustand sehr groß sein können. Sie bilden aber Randbedingungen, die eine vergleichende Bewertung der betrachteten Legierungselemente ermöglichen. Da die Wirkung dieser Elemente auf der Neigung zur Verbindungsbildung mit Kohlenstoff und Stickstoff beruht und für die pulvermetallurgische Herstellung zusätzlich die Neigung zur Sauerstoffabbindung von Bedeutung ist, müßten dazu eigentlich die komplexen Systeme Fe-Me-C-N-O (Me = Al, Ti, V, Nb) herangezogen werden. Allerdings existiert heute noch keine ausreichende Datenbasis, so daß eine Bewertung nur anhand der binären und ternären Teilsysteme möglich ist.

Ein erstes Auswahlkriterium läßt sich z.B. durch einen Vergleich der Stabilität der Carbide bzw. Nitride mit der freien Reaktionsenthalpie für die Oxidation gewinnen, die in Abb. 3 für den relevanten Temperaturbereich aufgetragen ist. Aluminium nimmt dabei eine gewisse Sonderstellung ein, da es in Stählen nicht als Carbidbildner, wohl aber als Nitridbildner wirkt. Bei allen betrachteten Elementen weisen die Nitride im relevanten Temperaturbereich eine größere Stabilität als die Carbide auf. Zwischen den Carbiden und Nitriden von Nb, V und Ti besteht außerdem eine vollständige Mischbarkeit [51], die bei gleichzeitiger Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff in Stählen stets zur Bildung von Carbonitriden führt [52]. Unglücklicherweise ist auch die Neigung zur Oxidbildung sehr stark, insbesondere bei Aluminium und Titan. Hinsichtlich der relativen Lage der freien Bildungsenthalpie von Carbid und



**Abb. 3:** Freie Standardbindungsenthalpie der Carbide und Nitride der betrachteten Elemente und freie Reaktionsenthalpie für die Oxidation zum jeweils stabilen Oxid (bezogen auf 1 mol  $\text{O}_2$ ). Daten nach Turkdogan [50].

Nitrid und der freien Reaktionsenthalpie für die Oxidation weist Niob die günstigsten Eigenschaften auf.

Für eine optimale Ausnutzung müssen die Legierungselemente zunächst vollständig in Lösung gebracht werden. Die Löslichkeitsverhältnisse in den binären Systemen Fe-Me können aus den Phasendiagrammen in Abb. 4 entnommen werden. Alle Elemente sind im flüssigen Eisen vollständig löslich. Al, Ti und V bilden ausgedehnte Mischkristallbereiche mit dem Eisen und sind auch noch bei Raumtemperatur zu einigen Prozent löslich. Nb ist bei Raumtemperatur praktisch unlöslich. Die maximale Löslichkeit beträgt 2,8 bis 3,27 at% bei 1370 °C [53,54]. Die Nb-Löslichkeit im Bereich technisch üblicher Sintertemperaturen erscheint zumindest für seine Anwendung als Mikrolegierungselement ausreichend. Wenn Kohlenstoff oder Stickstoff im System vorhanden sind, werden diese durch Titan, Vanadin oder Niob praktisch vollständig abgebunden. Die temperaturabhängige Löslichkeit der entstehenden Carbide, Nitride oder Carbonitride kann durch deren Löslichkeits-

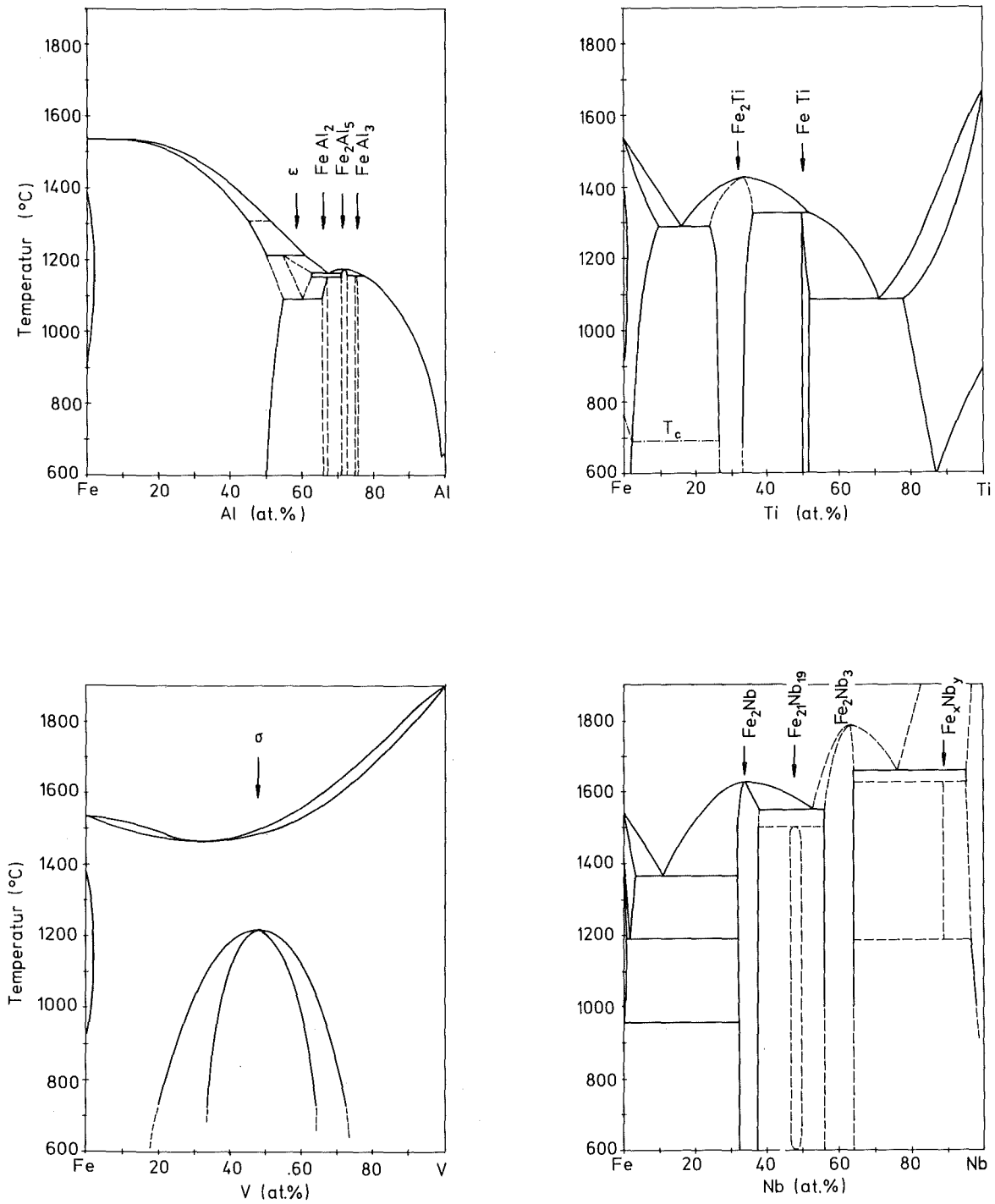
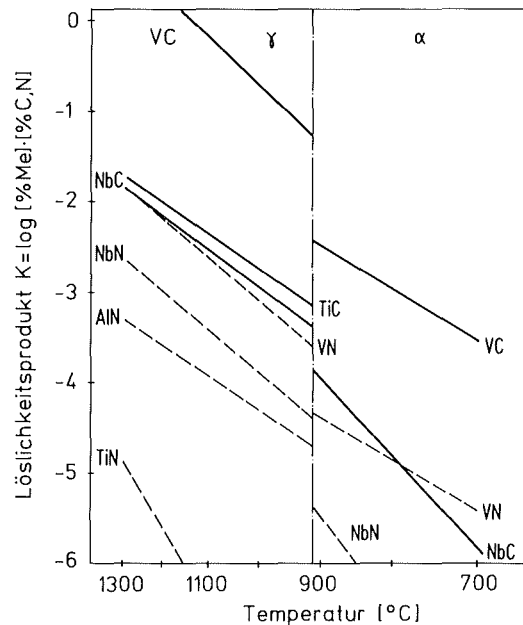


Abb. 4: Binäre Gleichgewichtssysteme Fe-Me der betrachteten metallischen Mikrolegierungselemente [40].

produkte [55] beschrieben werden. Diese sind in Abb. 5 anhand von Literaturangaben [4,7,56-59,60,62] für die Carbide und Nitride zusammenfassend dargestellt. Die Werte für das Carbonitrid liegen jeweils dazwischen und



**Abb. 5:** Löslichkeitsprodukte der betrachteten Carbide und Nitride im festen Eisen.

lassen sich nach der Mischungsregel unter Berücksichtigung der Mischungsentropie von Carbid und Nitrid berechnen [60]. Bei konstanter Temperatur nimmt die Löslichkeit von den Carbiden zu den Nitriden hin ab. Bezüglich der Metalle ergibt sich eine abnehmende Löslichkeit in der Reihenfolge Vanadin - Niob - Titan. Die Löslichkeit von AlN liegt zwischen derjenigen von NbN und TiN. Insbesondere die Titancarbonitride und das Aluminiumnitrid sind nach einmal erfolgter Bildung bei Temperaturen unterhalb 1300 °C nicht mehr in nennenswerten Mengen auflösbar im Gegensatz zu den Niob- und Vanadinverbindungen. Die Ausscheidung von Vanadincarbonitriden ist bei wesentlich niedrigeren Temperaturen zu erwarten als die von Niobcarbonitriden, was in Untersuchungen an mikrolegierten Baustählen auch bestätigt wird [61]. Bei den dort verwendeten Gehalten an Mikrolegierungselementen sind zur Auflösung der Carbonitride im Falle von Vanadin Temperaturen um 1000 °C, im Falle von Niob Temperaturen oberhalb 1200 °C und für Titan Temperaturen oberhalb 1300 °C notwendig. Die Auflösung von AlN erfordert ebenfalls Temperaturen um 1300 °C [62].

Für die Anwendung der Mikrolegierungstechnik bei Sinterstählen läßt sich daraus folgern, daß nur mit Niob und Vanadin eine gezielte Lösungs- und Wiederausscheidungsbehandlung möglich ist. Bei Aluminium und Titan ist eine gezielte Ausscheidungshärtung eventuell noch dadurch möglich, daß Kohlenstoff oder Stickstoff erst bei der Aushärtungsbehandlung zugegeben werden. Die dabei gebildeten Ausscheidungen können aber dann ebenfalls nicht mehr durch eine bloße Wärmebehandlung beeinflußt werden, da sie in dem zur Verfügung stehenden Temperaturbereich nicht mehr in nennenswertem Umfang aufzulösen sind.

### 3.3.2 Diffusionsverhalten

Für die praktische Anwendung sind natürlich nicht nur die thermodynamischen Voraussetzungen für die Auflösungs- und Ausscheidungsvorgänge von Bedeutung, sondern vor allem die Kinetik dieser Reaktionen. Hierbei spielt u.a. die Diffusionsfähigkeit der Legierungsatome eine entscheidende Rolle, wobei hinsichtlich der pulvermetallurgischen Herstellung insbesondere die erstmalige homogene Verteilung der einzubringenden Legierungselemente im Vordergrund steht. Aufgrund der in der Mikrolegierungstechnik üblichen geringen Konzentrationen sollten die Fremddiffusionskoeffizienten der Legierungsatome in der (reinen) Fe-Matrix bereits einen Vergleich der betrachteten Legierungselemente ermöglichen. Diese sind anhand der Angaben in zusammenfassenden Übersichten und neuerer Einzelergebnisse in Tabelle 1 für die krz Fe-Modifikationen im paramagnetischen Bereich und für das kfz  $\gamma$ -Eisen zusammengestellt. Für die Diffusion im flüssigen Eisen kann näherungsweise ein nur schwach temperaturabhängiger Diffusionskoeffizient der Größenordnung  $10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/s angenommen werden [63].

Im festen Eisen sind die Diffusionskoeffizienten für die betrachteten Legierungselemente über den gesamten Temperaturbereich größer als die für die Fe-Selbstdiffusion. Das Verhältnis der Fremddiffusionskoeffizienten zu den Selbstdiffusionskoeffizienten  $D_x/D_{Fe}$  nimmt dabei Werte im Bereich von 1 bis 10 an, d.h., die Diffusionskoeffizienten liegen alle innerhalb der gleichen Größenordnung. Niob weist mit Abstand die höchsten Diffusionkoeffizienten auf, gefolgt von Titan, Vanadin und Aluminium, für das lediglich Angaben für die Diffusion in der  $\alpha$ -Phase vorliegen. Auch bezüglich der Korngrenzendiffusion weist Niob außergewöhnlich hohe Werte auf [65], so daß dieses Element

**Tab. 1:** Diffusionskoeffizienten der betrachteten Legierungselemente in  $\alpha$ - und  $\gamma$ -Eisen ( $D(T) = D_0 \cdot \exp(-Q/RT)$ ).

		Diffundierende Spezies X				
		Fe	Al	Ti	V	Nb
$\alpha/\delta$ -Fe, para- magne- tisch	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	1,6	5,15	68	3,05	50,2
	Q [kJ/mol]	240	246	261	239	252
	$D_X$ (900 °C) [cm <sup>2</sup> /s]	$3,3 \cdot 10^{-11}$	$5,8 \cdot 10^{-11}$	$1,6 \cdot 10^{-10}$	$6,7 \cdot 10^{-11}$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
	$D_X/D_{Fe}$ (900 °C)	1	1,8	4,9	2,0	9,2
	Quelle	[63]	[64]	[64]	[64]	[65]
$\gamma$ Fe	$D_0$ [cm <sup>2</sup> /s]	0,7		0,15	0,28	0,83
	Q [kJ/mol]	286		251	264	266
	$D_X$ (1200 °C) [cm <sup>2</sup> /s]	$5,0 \cdot 10^{-11}$		$1,9 \cdot 10^{-10}$	$1,22 \cdot 10^{-10}$	$2,9 \cdot 10^{-10}$
	$D_X/D_{Fe}$ (1200 °C)	1		3,7	2,4	5,8
	Quelle	[63]		[64]	[64]	[65]

hinsichtlich des Diffusionsverhaltens im Bereich geringer Konzentration als am besten geeignet einzuschätzen ist.

### 3.3.3 Wirtschaftlichkeit und Rohstoffsituation

Als am schwierigsten einzuschätzende Auswahlkriterien sind wohl die Wirtschaftlichkeit und die Rohstoffsituation zu nennen. Erstere läßt sich natürlich nur über den Gesamtaufwand vergleichen, der notwendig ist, um den Legierungszusatz wirkungsvoll einzubringen. Dieser wiederum hängt ab von der Art des verwendeten Legierungsträgers und dem Legierungsverfahren. Generell ist dabei mit höheren Verfahrenskosten bei zunehmender Sauerstoffaffinität zu rechnen. Als Legierungsträger kommen neben den reinen Metallen vor allem die in der Schmelzmetallurgie verwendeten Ferrolegierungen [66,67] in Frage. Für diese kann sich ein erheblicher Preisvorteil gegenüber den reinen Metallen ergeben, wenn sie, wie z.B. beim Niob, direkt durch Reduktion von Erzkonzentraten hergestellt werden können, während für die Metalle die gereinigten Oxide als Ausgangsmaterial dienen [68]. Bei der Einbringung über den Schmelzweg, d.h., bei der Verwendung fertiglegierter Pulver, sind Ferrolegierungen als Legierungsträger sicherlich geeignet. Für die Mischungslegierung ist es erforderlich, die Ferrolegierungen in Form

feiner Pulver zu erhalten bzw. herzustellen, was sich eventuell ebenfalls auf die Kosten auswirkt. Dies ist bei der Bewertung der Preisangaben in Tabelle 2 zu berücksichtigen.

**Tab. 2:** Rohstoff- und Kostensituation für die betrachteten Legierungselemente

	Häufigkeit <sup>1)</sup> [ppm]	Rohstofflebensdauer <sup>2)</sup> [a]		Geographische Verteilung <sup>3)</sup>			Preise (ca.) [DM/kg Legierungsmetall]	
		Stat.	semi-dyn.	Land	Vorräte [%]	Förderung [%]	elementar	Ferrolegierung
Al	82.300			Ges.-Vorräte [10 <sup>9</sup> kg]	15.000		4	
Ti	5.700	140	60	Kanada	27	13	25	20
				Norwegen	20	14		
				Indien	16	4		
				Australien	10	34		
				Ges.-Vorräte [10 <sup>9</sup> kg]	340			
V	135	450	95	Südafrika	42	35	110	35
				UdSSR	39	28		
				China	13	13		
				USA	1	12		
				Ges.-Vorräte [10 <sup>9</sup> kg]	18			
Nb	20	> 500	100	Brasilien	82	82	100	25
				UdSSR	9	5		
				Kanada	2	11		
				Ges.-Vorräte [10 <sup>9</sup> kg]	7,9			

1) Häufigkeit in der festen Erdkruste [69]

2) Lebensdauer der sicheren und wahrscheinlichen wirtschaftlich abbaubaren Vorräte bei konstant bleibendem Verbrauch (statisch) und bei gleichmäßig ansteigendem Verbrauch (semidynamisch). Werte aus Berechnungen und Prognosen in [70,71,72] (Stand ca. 1980)

3) Sichere und wahrscheinliche wirtschaftliche abbaubare Vorräte (Förderanteile 1980). Quellen [70,72,73].

Ähnliche Unwägbarkeiten ergeben sich auch bei der Beurteilung der Rohstoffsituation. Während die potentielle Lebensdauer der Rohstoffvorräte durch den Vergleich der sicheren und wahrscheinlichen Lagerstätten mit prognostizierten Verbrauchsdaten abgeschätzt werden kann, hängt die tatsächliche Verfügbarkeit weitgehend von der geographischen Lage und der politischen Stabilität



in den Erzeugerländern ab. In Tabelle 2 wurden deshalb neben der Lebensdauer der sicheren und wahrscheinlichen Vorräte auch die wichtigsten Erzeugerländer aufgenommen.

Insgesamt ergeben sich hier eindeutige Vorteile für Aluminium, gefolgt von Titan. Aluminium ist mit Abstand am billigsten. Sowohl Aluminium als auch Titan werden nur zu einem sehr geringen Anteil für Legierungszwecke eingesetzt und weisen sehr hohe Gesamtvorräte auf, wobei allerdings die Lebensdauerprognosen für Titan etwas ungünstiger ausfallen als für Vanadin und Niob. Dafür sind aber bei diesem Metall die Vorräte sehr weit gestreut. Ein gewisser Engpaß, der in der Vergangenheit zu stärkeren Preisschwankungen führte, liegt lediglich in den Erzeugungskapazitäten für Titanschwamm [73]. Auch bei Titan ist die Verwendung von Ferrolegierungen wirtschaftlich vorteilhaft. Diese lassen sich durch aluminothermische Reduktion von Ilmenitkonzentraten ( $\text{FeTiO}_3$ ) gewinnen, oder aus Titanschrott, der in großen Mengen bei der Flugzeugherstellung anfällt [74]. Vanadin und Niob gehen zu über 80 % in die Stahlproduktion. Die Jahresproduktion (1980) ist mit  $36 \cdot 10^6$  kg (V) bzw.  $15,4 \cdot 10^6$  kg (Nb) relativ gering, so daß bereits kleine Versorgungsstörungen den Markt für diese Legierungselemente stark beeinflussen können. Beide Metalle sind sehr stark auf einzelnen Länder konzentriert. Bei Niob besteht außerdem ein "Fast-Monopol" auf der Angebotseite, das sich allerdings bisher eher als preisdämpfend ausgewirkt hat [75]. Die Niobpreise liegen bei den Ferrolegierungen unterhalb derer für Vanadin. Die Rohstoffreserven selbst sind angesichts des Legierungseinsatzes in mikrolegierten Sinterstählen nicht von besonderer Bedeutung.

#### 3.3.4 Auswahl der in die eigenen Untersuchungen einzubeziehenden metallischen Mikrolegierungselemente

Anhand der aufgeführten Bewertungskriterien lassen sich für jedes der vier betrachteten Legierungselemente spezifische Vorteile ableiten, wenn ein den jeweiligen Gegebenheiten angepaßter Herstellungsweg in Betracht gezogen wird. Dies läßt sich am Beispiel des Aluminiums verdeutlichen. Neben seinem niedrigen Preis zeichnet es sich als einziges der vier Elemente durch die grundsätzlich unterschiedliche Neigung zur Abbindung von C und N in Stahl aus. Damit bietet sich die Möglichkeit, Al auch in C-haltigen Stählen in Lösung zu halten und eine Aushärtung erst am Ende des Herstellungsweges durch eine gezielte Nitrierbehandlung vorzunehmen.

Bei einer umfassenden Bewertung zeichnen sich jedoch für Niob und Vanadin die besten Erfolgsaussichten ab. Dies liegt an der geringeren Sauerstoffaffinität und an der Möglichkeit zur Wiederauflösung einmal gebildeter Carbonitride. Dadurch ist eine wesentlich größere Wahlfreiheit hinsichtlich Zusammensetzung und Herstellverfahren gegeben. Dabei verhält sich Niob hinsichtlich der betrachteten Kriterien günstiger als Vanadin.

Es ist deshalb erstaunlich, daß gerade der Einsatz von Niob in der Eisenpulvermetallurgie bisher noch nicht systematisch untersucht wurde. Die einzigen aufzufindenden Veröffentlichungen befassen sich mit einer hochwarmfesten Fe-Nb-Legierung [76] und mit Nb-haltigen Sinterkörpern, die durch Warmwalzen weiterverarbeitet wurden [2]. Etwas unterschiedlich ist die Situation beim Vanadin. Die Verwendung von Vanadin wurde insbesondere im Rahmen der Entwicklung komplexcarbidgelegter Vorlegierungen untersucht [29], wobei die spezifische Rolle des Vanadins aber nicht klar hervortritt. Japanische Untersuchungen zeigen allerdings, daß bereits 0,5 % V in Fe-Mn-C-Sinterstählen durch Vanadincarbidausscheidungen fast zur Verdoppelung der Zugfestigkeit führen [77]. Es wurden auch bereits Untersuchungen an V-mikrolegierten Sinterstählen veröffentlicht [3,78,79]. Allerdings ist auch hier die spezifische Wirkung des Vanadins nicht erkennbar, da in den Untersuchungen keine V-freien Vergleichslegierungen berücksichtigt werden.

Von einigen orientierenden Vorversuchen abgesehen, konzentrieren sich deshalb die eigenen experimentellen Untersuchungen auf die Verwendung von Niob und Vanadin als Mikrolegierungselemente in Sinterstählen. Der Schwerpunkt liegt beim Nb und bei den grundlegenden Fragen zur Einbringung der Legierungselemente und ihrer Auswirkung in Abhängigkeit von der Grundzusammensetzung und dem Herstellungsweg verschiedener Sinterstahlprodukte.

## Eigene experimentelle Untersuchungen

### 1. Überblick über die eingesetzten Untersuchungsmethoden

Die eigenen experimentellen Untersuchungen umfassen die Aufbereitung und Charakterisierung verschiedener Ausgangsmaterialien, deren Verarbeitung nach unterschiedlichen Verfahren der pulvermetallurgischen Herstellungstechnik und die Charakterisierung der so hergestellten Materialien. Die dazu verwendeten Methoden und die konstant gehaltenen Verfahrensparameter sind nachfolgend beschrieben, die systematisch variierten Verfahrensparameter finden sich bei den entsprechenden Einzeluntersuchungen.

#### 1.1 Bestimmung der Pulvereigenschaften

##### 1.1.1 Teilchengrößenanalyse

Die Teilchengrößenverteilung der im Siebbereich angesiedelten Basispulver wurde mit der klassischen Siebanalyse entsprechend Stahl-Eisen-Prüfblatt 81-69 durchgeführt. Für die im Untersiebbereich angesiedelten Legierungszusätze wurde die Teilchengrößenverteilung mit Hilfe einer Sartorius-Sedimentationswaage sowie eines Laser-Beugungsmeßgeräts (CILAS 715) bestimmt. Die Auswertung der Sedimentationsversuche erfolgte wie üblich [80] unter Zugrundelegung der Gültigkeit des Stokesschen Gesetzes und unter Annahme ideal sphärischer Pulverteilchen. Als Sedimentationsflüssigkeit wurde Ethanol verwendet. Beim Laser-Beugungsverfahren werden die Pulverteilchen in einen aufgeweiteten Laserstrahl gebracht und das entstehende Beugungsprofil nach der Fraunhoferschen Beugungstheorie analysiert [81]. Bei dem verwendeten Gerät erfolgt die Messung an einem Partikelkollektiv, das in einer Flüssigkeit dispergiert wird, die in einem Umlaufsystem den Meßstrahl passiert. Die Auswertung der überlagerten Beugungsprofile des Gesamtkollektives erfordert die simultane Lösung eines umfangreichen Gleichungssystems, was mit Hilfe eines fest programmierten Mikroprozessorrechners geschieht. Details dazu finden sich z.B. in [82]. Wegen der kurzen Meßzeiten kann bei diesen Versuchen auch für viele oxidationsempfindliche Pulver Wasser als Dispergiermedium eingesetzt werden. Ein Vergleich der beiden Meßverfahren wurde beim verwendeten Ferroniob-Legierungsträger durchgeführt [83]. Die Abweichungen der Verteilungskurven lagen im Rahmen der Meßunsicherheiten und der Unterschiede, die bei Ver-

wendung von Laser-Beugungsgeräten unterschiedlicher Hersteller auftreten. Somit sind beide Methoden als vergleichbar einzustufen, obwohl im einen Fall ein hydraulischer Durchmesser, im anderen ein optischer Durchmesser bestimmt wird. Die Vergleichbarkeit ist natürlich auf näherungsweise formisotrope Teilchen beschränkt, was bei allen verwendeten Pulvern gegeben war.

### 1.1.2 Technologische Pulverkenngrößen

Das Fließvermögen und die Füllichte der Pulver wurden nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 82-69 mit einer Fließtrichteröffnung von 2,54 mm bestimmt. Die Preßbarkeit wurde in Anlehnung an Stahl-Eisen-Prüfblatt 85-69 mit einer Hartmetallmatrize  $\varnothing$  8 mm ermittelt, wobei den Pulvermischungen 0,5 % Mikrowax zugegeben worden war. Die Preßversuche wurden dabei auf einer 50 KN-Universalprüfmaschine durchgeführt. Die Grünbiegefestigkeit wurde an Flachproben nach Stahl-Eisen-Prüfblatt 85-69 gemessen.

## 1.2 Probenherstellung

### 1.2.1 Pulvermischung, Formgebung

Die Herstellung der verwendeten Pulvermischungen erfolgte in Polyethylenflaschen auf einer Labor-Taumelmischanlage (TURBULA) mit Mischzeiten von 20 Minuten. Das Verpressen der Pulver wurde in Werkzeugen mit Schwebematrize durchgeführt. Außer bei den Dilatometerproben wurden dabei jeweils 0,5 % Mikrowax als Preßhilfsmittel zugegeben. Das Ausbrennen dieses Preßhilfsmittels fand stets in einem der Sinterung vorgeschalteten Zyklus bei einer Temperatur von 500 °C und einer Haltezeit von 30 Minuten statt. Als Atmosphäre diente dabei Wasserstoff mit einer Reinheit  $\geq 99,999$  %.

### 1.2.2 Dilatometrische Sinteruntersuchungen

Die Probenabmessungen für die dilatometrischen Verdichtungsuntersuchungen betragen 5 x 7 x 12 mm. Die Messung der Längenänderung erfolgte senkrecht zur Preßrichtung, wobei ein Dilatometer (NETZSCH 402 ES) mit Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Meßgestänge zur Verwendung kam. Die Kalibrierung und Gerätekorrektur wurde mit Hilfe einer Saphirprobe des National Bureau of Standard durchgeführt. Zur Temperaturmessung wurden Pt-Rh-Thermoelemente eingesetzt. Die Temperaturmessung wurde anhand der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung eines Fe-

Standards überprüft, wobei Temperaturabweichungen von maximal 2 K auftraten. Die Fehlerquelle bei der Verdichtungsmessung liegt vor allem in einer Beeinflussung des Verdichtungs Vorganges durch den Anpreßdruck des Meßfühlers. Dieser erreicht Werte um 0,01 bis 0,1 MPa, was durchaus in der Größenordnung der für die Verdichtung maßgeblichen Laplace-Spannung bzw. den Kapillarspannungen bei Flüssigphasensinterung liegt. Außerdem erfolgt die Schwindung bei axial gepreßten Proben in der Regel anisotrop. Deshalb ist die nach [84] aus der Sinterschwindung berechnete momentane Dichte (vgl. Abb. 16) der Proben mit einem Fehler von  $\pm 1\%$  TD behaftet. Als Schutzgasatmosphäre diente bei den Dilatometeruntersuchungen ebenfalls Wasserstoff mit  $H_2 \geq 99,999\%$ . Zur Verminderung der Oxidationsgefahr wurden außerdem Preßlinge aus Ti-Schwamm als Gettermaterial eingesetzt.

### 1.2.3 Sinterung der Zugproben

Zur Sinterung der übrigen Proben stand ein Rohrofen mit einer gasdichten  $Al_2O_3$ -Muffel zur Verfügung. Die üblichen Sinterzyklen wurden mit Aufheizgeschwindigkeiten von 50 K/min und Abkühlgeschwindigkeiten von 30 K/min (gemessen im Temperaturintervall 500 - 800 °C) und einer isothermen Sinterdauer von einer Stunde durchgeführt. Als Schutzgasatmosphären fanden  $H_2$ ,  $H_2-N_2$ - und  $H_2-CH_4$ -Mischungen Verwendung. Der  $H_2O$ -Gehalt dieser Gase am Ofeneintritt wurde mit Al- $Al_2O_3$ -Sensoren überwacht und lag bei 80 ppm. Abgesehen von den Methan-haltigen Atmosphären, wo Ti den gesamten verfügbaren Kohlenstoff absorbiert, wurden auch hier Ti-Schwamm-Preßlinge zur Getterung eingesetzt.

### 1.2.4 Thermische Nachbehandlung

Die thermischen Nachbehandlungsmaßnahmen wurden in der gleichen Ofenanlage durchgeführt. Für die Abschreckbehandlungen wurde dabei eine vakuumdichte Abschreckkammer angeflanscht [85], die erst unmittelbar vor dem Abschrecken mit Wasser gefüllt wurde, um eine  $H_2O$ -Verunreinigung der Schutzgasatmosphäre zu vermeiden. Die Proben wurden dann mittels Schiebeeinrichtung innerhalb von 3 Sekunden aus der heißen Zone in das Abschreckbad befördert. Als Schutzgasatmosphäre fand bei diesen Versuchen Ar Verwendung.

### 1.3 Charakterisierung der hergestellten Werkstoffe

#### 1.3.1 Mechanische Eigenschaften

Außer bei den pulvergeschmiedeten Werkstoffen wurden für die Bestimmung der mechanischen Eigenschaften Flachzugproben eingesetzt, da diese ohne spanende Bearbeitung mit den angewandten Verfahren direkt herstellbar sind. Die Geometrie des verwendeten Preßwerkzeugs ist in Abb. 6 dargestellt. Sie wurde in Anlehnung an die MPA-Prüfstäbe nach ISO 2740 konzipiert. Die Probengeometrie erlaubt eine Prüfstabfertigung mit geringeren Preßkräften und liefert Kennwerte, die direkt mit Messungen an MPA-Stäben verglichen werden können [86]. An diesen Proben wurden Zugversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Die Verformungsgeschwindigkeit  $\dot{\epsilon}$  lag dabei bei  $10^{-3}/s$ . Die Dehnung wurde mit einem zweiseitig arbeitenden Ansetzaufnehmer mit 25 mm Meßlänge erfaßt. E-Modul, Streck- oder Dehngrenze wurden anhand der gemessenen Maschinendiagramme graphisch ermittelt. Die Bruchdehnung wurde für alle Probengeometrien mit einem Meßmarkenabstand von 25 mm bestimmt. Für die Mittelwertbildung wurden mindestens 7 Proben je Meßpunkt geprüft. Die Härteprüfung erfolgte an jeweils 5 Proben nach DIN 50133 (Vickershärte) mit Belastungen von 98 und 196 N. Im Rahmen der Gefügeuntersuchungen wurden auch Kleinlasthärtemessungen mit 2 N sowie Mikrohärtmessungen vorgenommen.

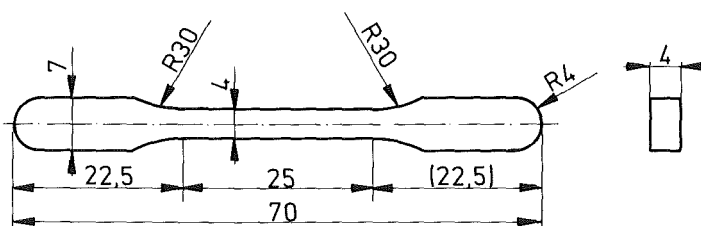


Abb. 6: Abmessungen der verwendeten Flachzugproben.

#### 1.3.2 Untersuchungen zum Gefüeaufbau

Zur Charakterisierung der Gesamtporosität wurde grundsätzlich die Dichte der Werkstoffe herangezogen, welche über die Wasser-Auftriebsmethode (DIN

V 30911, Teil 3) bestimmt wurde. Die offenen Poren wurden durch Eintauchen in heißes Paraffin versiegelt.

Die metallographische Anschliffpräparation erfolgte mit SiC-Papieren und Diamantpaste verschiedener Abstufungen, für die letzte Polierstufe fand Tonerde Verwendung. Die Phasenkontrastierung wurde durch Ätzen in alkoholischer Salpetersäure erreicht, deren Konzentration an die jeweilige Restporosität anzupassen war. Die Untersuchung der Anschliffe wurde im Licht- und Rasterelektronenmikroskop durchgeführt. Zur quantitativen Korngrößenbestimmung wurde das Flächenausählverfahren nach DIN 50601 herangezogen, wobei jeweils über mindestens 500 Körner gezählt wurde. Für die röntgenographischen Phasenanalysen stand ein Diffraktometer (SEIFERT PAD II) mit Kristallmonochromator sowie eine Guinierkammer zur Verfügung. In beiden Fällen wurde mit Kupfer-K $\alpha$ -Strahlung gearbeitet. Die Elektronenstrahl-Mikroanalysen erfolgten an einer "Camebax-Microbeam"-Mikrosonde (CAMECA).

## 2. Einsatz von Bor zur Herstellung binärer Fe-B-Sinterkörper hoher Dichte

Da Bor hauptsächlich wegen seiner sinterfördernden Wirkung als Legierungselement in Betracht gezogen wird, wurden zunächst Untersuchungen zum Verdichtungsablauf in binären Fe-B-Sinterkörpern durchgeführt. Aufgrund der dabei gewonnenen Ergebnisse wurden dann optimierte Fe-B-Sinterwerkstoffe hergestellt und deren mechanische Eigenschaften ermittelt.

### 2.1 Einfluß von Bor auf das Sinterverhalten

Die Materialtransportprozesse, die Grundlage jeder Sinterung sind, lassen sich formal beschreiben zu [87]:

$$I = F(T) \cdot \gamma \cdot (dA/dV) \quad (1)$$

I Materialfluß

F(T) temperaturabhängiger Materialtransportkoeffizient

$\gamma$  spezifische Oberflächenenergie

dA Änderung der Oberfläche des Systems bei einer Volumenänderung  
dV

Der Term  $\gamma \cdot (dA/dV)$  entspricht dabei der Triebkraft der Sinterung. Diese ist umgekehrt proportional zur Pulverteilchengröße. Eine Beschleunigung des Materialflusses mit dem Ziel einer schnelleren Verdichtung beim Sintern läßt sich auf zwei Wegen erreichen. Einmal über die Erhöhung der Triebkraft durch den Einsatz möglichst feiner Pulver, zum anderen über eine Einflußnahme auf den Transportterm  $F(T)$  der Gl. 1.

Letzteres kann z.B. durch eine Veränderung der Grenzflächendiffusivität geschehen, wobei die Temperatur erhöht, oder die Grenzflächenbeschaffenheit selbst durch Zusätze verändert wird. Hinsichtlich der Wirkungsmechanismen der Zusätze unterscheidet man üblicherweise zwischen aktivierter Sinterung und Sinterung in Anwesenheit flüssiger Phase [87,88]. Obwohl der Begriff "aktivierte Sinterung" nicht ganz unumstritten ist [89], wird er für eine große Zahl von Maßnahmen verwendet, die ohne das Auftreten flüssiger Phasen zu einer Beschleunigung des Materialtransports führen. Eine Aktivierung durch Zusatzstoffe, wie sie im Hinblick auf das System Fe-B von Interesse ist, kann z.B. dadurch erfolgen, daß stark gestörte Zwischenschichten an den Grenzflächen und Korngrenzen entstehen. Diese bilden einen günstigen Weg für eine schnelle Diffusion des Basismetalls [90], oder ermöglichen sogar die viskose Bewegung ganzer Teilchen [91]. Eine solche Teilchenumordnung stellt auch bei der Flüssigphasensinterung einen wesentlichen Verdichtungsmechanismus dar. Der rasche Transport des Basismetalls kann in diesem Fall durch Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge über die flüssigen Zwischenschichten erfolgen.

Diese Grundlagen müssen bei einer Bewertung der Sinterförderung durch das Legierungselement Bor berücksichtigt werden. Deshalb wurden die Verdichtungsuntersuchungen an Pulvern unterschiedlicher Teilchengröße durchgeführt. Neben dem kommerziellen Formteilpulver ASC 100.29 ( $\bar{d} = 80 \mu\text{m}$ ) wurden eine Siebfraktion  $< 25 \mu\text{m}$  dieses Pulvers ( $\bar{d} = 18 \mu\text{m}$ ) und ein Carbonyl-eisenpulver ( $\bar{d} = 7 \mu\text{m}$ ) in die Untersuchungen einbezogen. Letzteres findet wegen seines hohen Preises und der mäßigen Preßbarkeit und Grünfestigkeit in der Regel nur für Sonderzwecke Anwendung [92,93]. Der Einfluß unterschiedlicher Bor-Gehalte auf das Sinterverhalten dieser Pulver wurde sowohl im Temperaturbereich der Flüssigphasensinterung, als auch im Bereich einer eventuell möglichen aktivierten Sinterung anhand von Dilatometerversuchen und Gefügeanalysen untersucht. Die Einbringung von B erfolgte auf dem Wege der Mischungslegierung unter Verwendung von elementarem B mit  $\bar{d} = 1 \mu\text{m}$ .



### 2.1.1 Verdichtungsverhalten von Fe-B-Sinterkörpern

Zur Untersuchung des Verdichtungsverhaltens wurden Preßkörper mit einer Gründichte  $\rho_g = 6,30 \pm 0,10 \text{ g/cm}^3$  im Dilatometer gesintert. Die Aufheizgeschwindigkeit wurde bei allen Versuchen zu 20 K/min, die isotherme Sinterdauer zu einer Stunde gewählt. Nach Versuchsende wurde die Sinterdichte mit Hilfe der Auftriebsmethode bestimmt. Beim Vergleich dieser Sinterdichten ist zu berücksichtigen, daß sich Bor relativ stark auf das spezifische Gewicht der Preß- und Sinterkörper auswirkt. Für den Preßkörper ergibt sich die theoretische Dichte  $\rho_{th,g}$  in Abhängigkeit vom Massenanteil an Bor  $w_B$  nach der Mischungsregel zu:

$$\rho_{th,g} = \frac{\rho_{Fe} \cdot \rho_B}{\rho_B + (\rho_{Fe} - \rho_B)w_B} \quad (2)$$

Für den Sinterkörper erhält man unter Verwendung der Molmassen  $M$  der Komponenten  $\alpha$ -Fe und  $Fe_2B$  des Systems die theoretische Dichte  $\rho_{th,s}$  zu:

$$\rho_{th,s} = \frac{\rho_{Fe} \cdot \rho_B}{\rho_{Fe_2B} + (\rho_{Fe} - \rho_{Fe_2B}) \cdot w_B \cdot (M_{Fe_2B}/M_B)} \quad (3)$$

Dabei wird die geringe B-Löslichkeit im Eisen vernachlässigt. Mit den Literaturdaten von

$$\begin{aligned} \rho_{Fe} &= 7,87 \text{ g/cm}^3 [94] \\ \rho_B &= 2,33 \text{ g/cm}^3 [95] \\ \rho_{Fe_2B} &= 7,32 \text{ g/cm}^3 [95] \end{aligned}$$

ergibt sich der in Abb. 7 dargestellte Zusammenhang, der im Bereich der verwendeten Borgehalte als linear angesehen werden kann.

Wegen der relativ großen Unterschiede in der theoretischen Dichte und der Dichteänderung durch Legierungsbildung ist ein Vergleich der unterschiedlich B-haltigen Zusammensetzungen am ehesten anhand eines dimensionslosen Verdichtungsparameters  $P$  möglich, wie er z.B. in [96] verwendet wird.

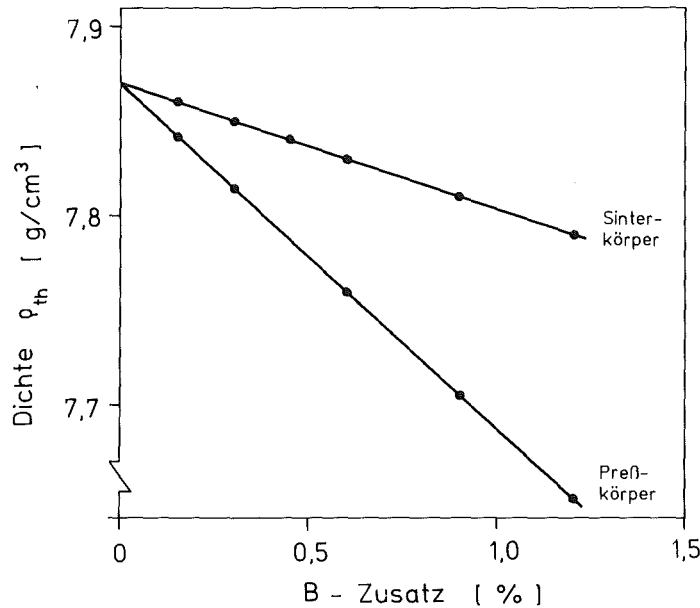


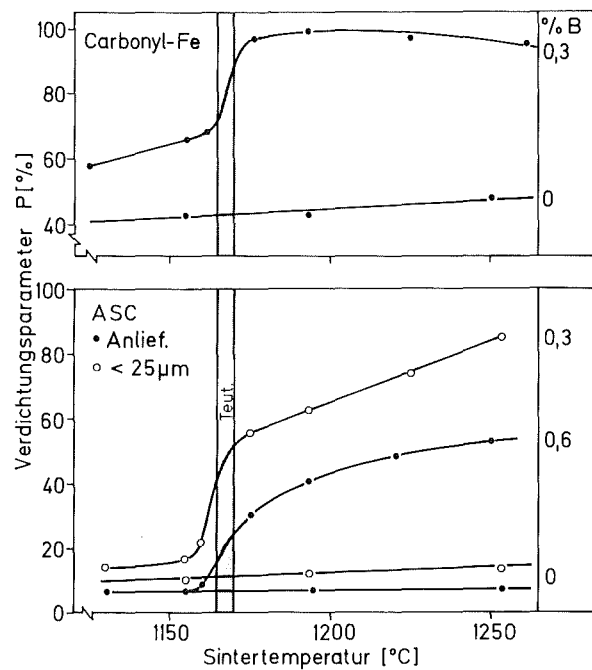
Abb. 7: Theoretische Dichte in Abhängigkeit vom B-Gehalt.

$$P = \frac{\psi_g - \psi_s}{\psi_g} = 1 - \frac{\rho_s}{\rho_{th,s}} \cdot \frac{\rho_{th,g}}{\rho_g} \quad (4)$$

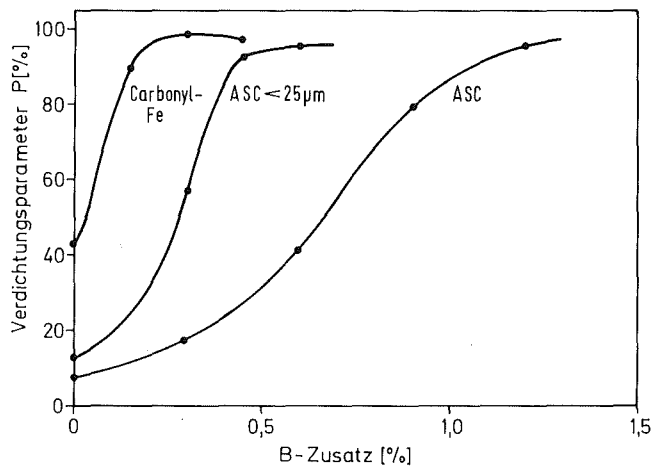
- ψ Porosität
- ρ Dichte
- Index s Sinterkörper
- Index g Preßkörper

Dieser ist in den Abbildungen 8 und 9 als Funktion der Sintertemperatur und des Bor-Gehaltes dargestellt. Erwartungsgemäß tritt die Verdichtungsförderung durch Bor hauptsächlich bei Sintertemperaturen oberhalb der Eutektika des Systems Fe-B in Erscheinung. Allerdings wirkt Bor bei allen untersuchten Basispulvern auch im Temperaturbereich der reinen Festphasensinterung verdichtungsfördernd, was bei den feineren Pulvern stärker ausgeprägt ist.

Bei dem kommerziellen Formteilmaterial ASC 100.29 sind über 1 % Bor-Zusatz notwendig, um eine annähernd vollständige Verdichtung zu erzielen. Bei Verwendung der Feinanteile < 25 μm dieses Pulvers kann der Bor-Zusatz für die gleiche Verdichtungswirkung auf ein Drittel reduziert werden. Beim Carbo-nyleisenpulver wird bereits mit weniger als 0,3 % B eine relative Dichte von 99,8 % erreicht. Hier ergibt sich allerdings auch schon ohne Bor-Zusatz ein Verdichtungsparameter von 40 % gegenüber ca. 10 % bei den ASC 100.29-Pulvervarianten, deren Verdichtungsverhalten ohne Bor nur geringe Unter-



**Abb. 8:** Einfluß der Sintertemperatur auf die Verdichtung binärer Fe-B-Sinterlegierungen



**Abb. 9:** Einfluß des Borgehalts auf die Verdichtung binärer Fe-B-Sinterlegierungen. Sintertemperatur 1200 °C.

schiede aufweist. Dies ist bereits ein Hinweis darauf, daß nicht alleine die Teilchengröße bzw. Teilchengrößeverteilung des Basispulvers für das unterschiedliche Verdichtungsverhalten verantwortlich ist.

Über die Ursachen für dieses unterschiedliche Verhalten geben die Längenänderungskurven Aufschluß, die während der Sinterung der Proben dilatome-

trisch ermittelt wurden. Diese sind für die betrachteten Systeme in Abhängigkeit von der Temperatur bzw. der isothermen Sinterzeit in den Abbildungen 10 bis 12 dargestellt. Das erste Teilbild für die verschiedenen Basispulver zeigt jeweils den Einfluß des Bor-Gehalts bei einer isothermen Sintertemperatur von 1200 °C, also im Bereich der Flüssigphasensinterung. Im zweiten Teilbild ist die Temperatur der isothermen Sinterung als Kurvenparameter gewählt bei einem konstanten Bor-Gehalt von 0,3 % für die Feinpulver und 0,6 % für das gröbere Formteilmpulver. Dabei ist sofort zu erkennen, daß sich die ASC-100.29-Pulvervarianten qualitativ sehr ähnlich verhalten, während sich für das Carboneisen eine vollständig unterschiedliche Verdichtungskinetik einstellt.

Die Längenänderungskurven der Formteilmpulver werden in der Aufheizphase im wesentlichen durch die thermische Ausdehnung und die Phasenumwandlung

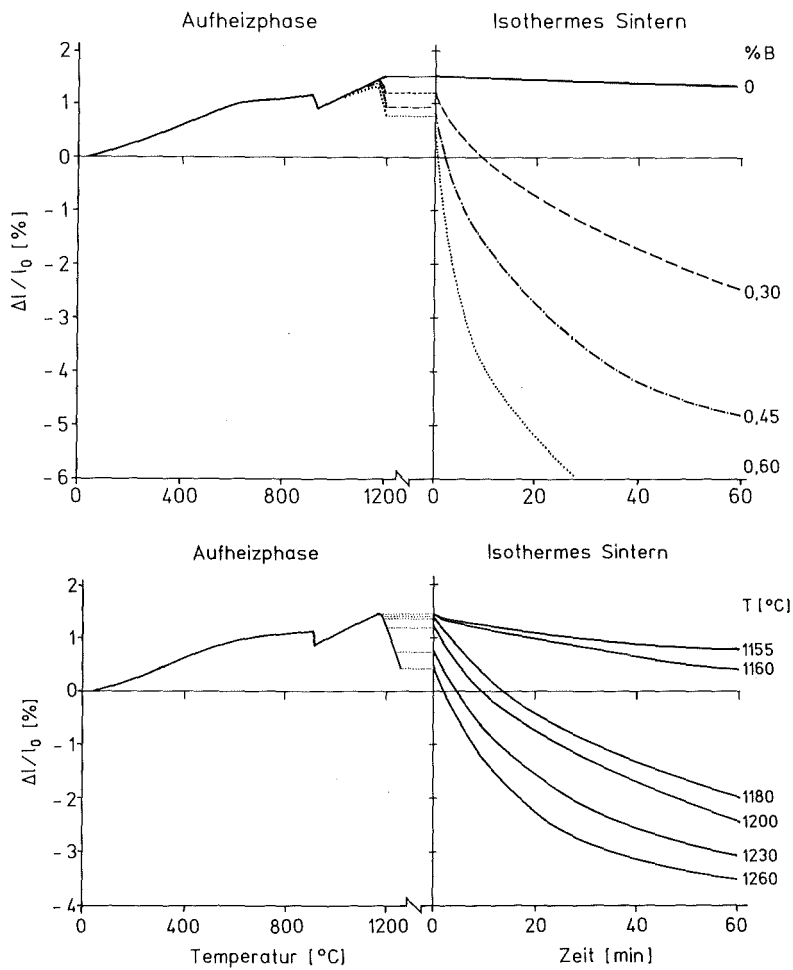
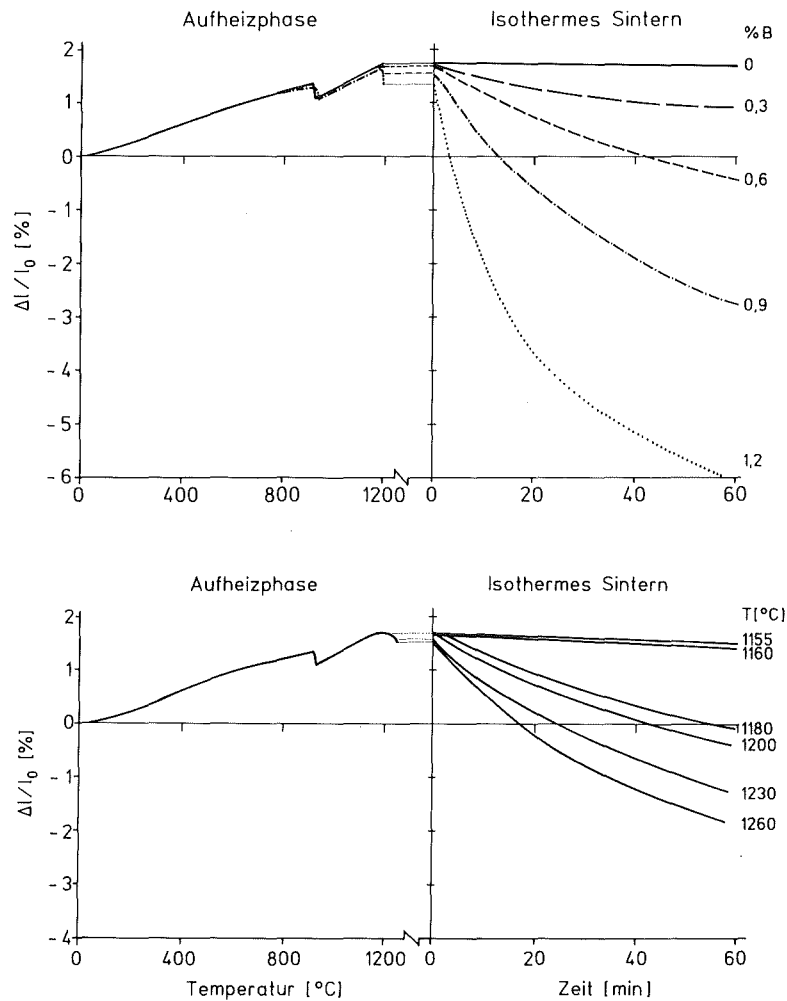


Abb. 10: Dilatometrisch ermittelte Längenänderungskurven. Basispulver : ASC 100.29 < 25 µm.



**Abb. 11:** Dilatometrisch ermittelte Längenänderungskurven. Basispulver : ASC 100.29 (Anlieferungszustand).

$\alpha$ - $\gamma$  bestimmt. Letztere erfolgt wie bei reinem Eisen im Bereich von 910 bis 920 °C und wird nur sehr geringfügig durch die Borzusätze beeinflusst. Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der allotropen Fe-Modifikationen lassen sich recht deutlich an der unterschiedlichen Steigung der Längenänderungskurven erkennen. Die der thermischen Ausdehnung überlagerte Schwindung ist relativ gering. Schwindung tritt auf im oberen Bereich der  $\alpha$ -Phase und dann erst wieder nach Überschreiten der eutektischen Temperatur, die aus den Längenänderungskurven bestimmt werden konnte zu:

$$T_{\text{eut}} = 1170 \pm 5 \text{ °C}$$

Dieser Wert liegt im Streuband der Literaturwerte über das Gleichgewichtssystem Fe-B, wo die eutektische Temperatur mit 1161 °C [97] bis 1177 °C [40] an-

gegeben wird. Die Schwindung im oberen  $\alpha$ -Bereich wird durch die Bor-Zusätze nicht signifikant verändert, wohl aber durch die Teilchengröße der Pulver. Sie tritt beim feineren Pulver wesentlich stärker in Erscheinung als beim gröberen. Oberhalb der eutektischen Temperatur spielen sowohl der Borgehalt als auch die Teilchengröße des Basispulvers eine entscheidende Rolle. Ohne Bor-Zusatz ergeben sich die für die Festphasensinterung typischen Verdichtungskurven. Die durch Bor ermöglichte Flüssigphasenbildung äußert sich unmittelbar in einer starken Zunahme der Schwindungsgeschwindigkeit. Die Verdichtungskinetik dieser Flüssigphasensinterung ist eine Funktion des Borgehalts, der Temperatur und der Pulverteilchengröße, wobei höhere Temperaturen und Bor-Zusätze sowie feinere Pulver erwartungsgemäß die Verdichtung fördern.

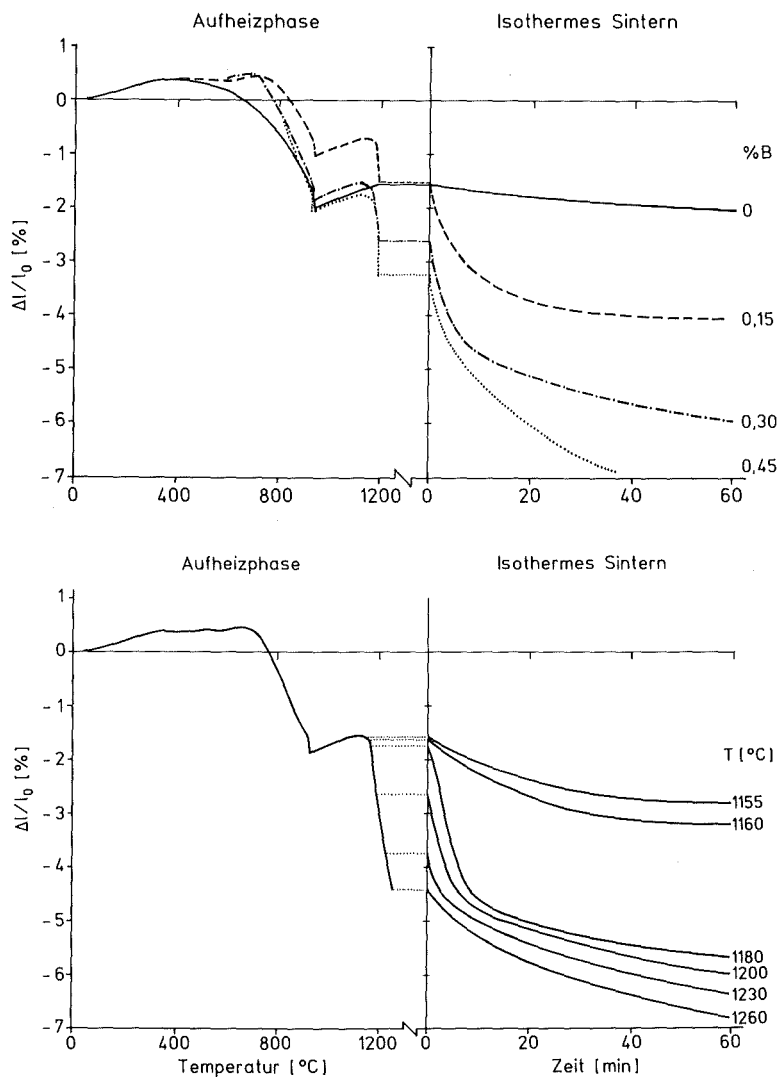


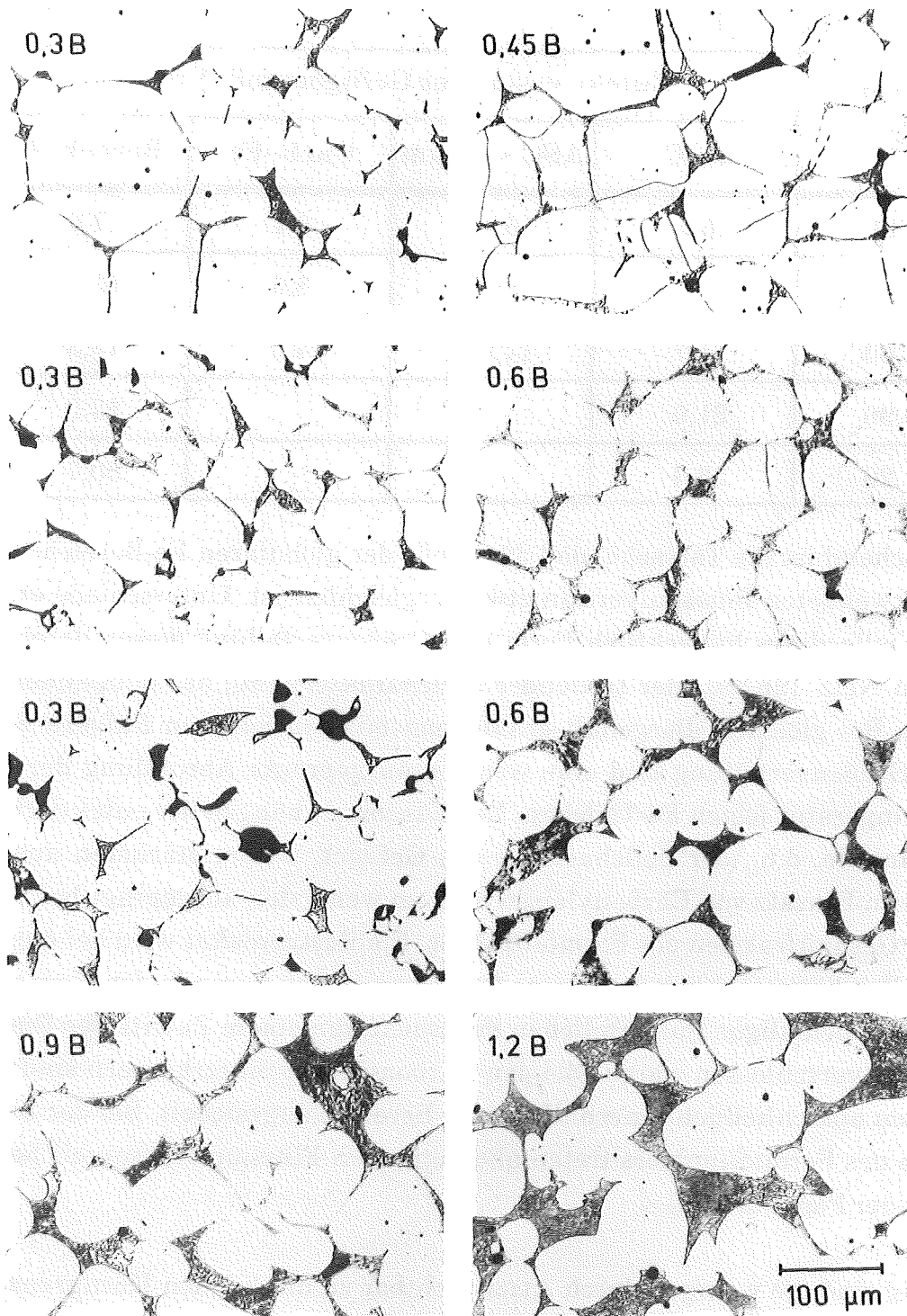
Abb. 12: Dilatometrisch ermittelte Längenänderungskurven. Basispulver : Carbonyl-Fe.

Beim Carbonyleisenpulver treten Schwindungsvorgänge bereits bei sehr niedrigen Temperaturen merklich in Erscheinung. Die Schwindung setzt ein im Temperaturbereich um 300 °C. Unmittelbar vor Beginn der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung erreicht auch hier die Schwindungsgeschwindigkeit ein Maximum. Die lineare Schwindung beträgt zu diesem Zeitpunkt bereits 2 bis 3 %. Nach der Phasenumwandlung fällt die Verdichtungsgeschwindigkeit stark ab, bleibt aber insgesamt höher als bei den Formteilmulvern. Die Anwesenheit von Bor führt bei diesem System schon vor dem Erreichen der eutektischen Temperatur zur Intensivierung der Verdichtung. Nach Überschreiten der Eutektikalen erfolgt sehr rasch eine weitgehende Verdichtung, so daß die Verdichtungsgeschwindigkeit bereits nach den ersten Minuten der isothermen Sinterung wieder abnimmt. Der Einfluß der Borzusätze ist auch bereits im Temperaturbereich der krz-Modifikation des Eisens stark ausgeprägt. Sie bewirken zunächst eine Behinderung der Verdichtung, die aber bei Borgehalten über 0,15 % durch eine stärkere Schwindung im oberen  $\alpha$ -Bereich wieder ausgeglichen wird.

### 2.1.2 Gefügeausbildung in Fe-B-Sinterkörpern

Abbildung 13 zeigt den Gefügestand einiger Fe-B-Sinterkörper, wie er sich nach der Sinterung bei lichtmikroskopischer Betrachtung darstellt. Die verschiedenen Gefügebestandteile, d.h., die  $\alpha$ -Fe-Matrix, das aus der flüssigen Phase eutektisch erstarrte Phasengemisch  $\alpha$ -Fe + Fe<sub>2</sub>B sowie Restporen werden durch die Ätzung mit alkoholischer Salpetersäure gut unterscheidbar. Letztere werden z.T. allerdings etwas unterbewertet, da sich ein Zuschmieren der Poren bei der Präparation des relativ weichen Materials nicht vollkommen vermeiden ließ.

Die Matrix liegt in Form globularer Körner vor, umgeben von den eutektischen Gefügebestandteilen, welche ein mehr oder weniger zusammenhängendes Skelett ausbilden. Der Volumenanteil des Eutektikums nimmt naturgemäß mit dem Bor-Gehalt der Sinterkörper zu. Die durch Flächenanalysen ermittelten Gefügeanteile bezogen auf den Gesamtanteil an fester Phase sind in Tabelle 3 den berechneten Werte gegenübergestellt. Die Berechnung erfolgt auf der Basis der in Kap. 2.1.1 angegebenen Dichtewerte für  $\alpha$ -Fe und Fe<sub>2</sub>B. Dabei wurde angenommen, daß die Abkühlung und Erstarrung der flüssigen Phase entsprechend dem in [40] angegebenen Gleichgewichtsdiagramm abläuft und das voreutektoid ausgeschiedene Material an den Fe-Teilchen der festen Phase ankristallisiert. Angesichts der zu erwartenden Abdampfverluste



**Abb. 13:** Gefügeausbildung der Fe-B-Sinterwerkstoffe. Basispulver: 1. Reihe Carbonyl-Fe; 2. Reihe ASC 100.29 < 25 μm; 3. u. 4. Reihe ASC 100.29 Anlieferungszustand.

durch Boroxidbildung und der Unsicherheit hinsichtlich der eutektischen Zusammensetzung kann die Übereinstimmung als sehr gut bezeichnet werden.



Tab. 3: Berechnete und gemessene Volumenanteile des eutektischen Gefügeanteils.

Massenanteil B [%]	Eutekt. erstarrter Gefügeanteil [Vol.%]			
	ASC	ASC < 25 µm	Carb.-Fe	Berechnet
0,30	6,5	6,4	6,1	7,6
0,45	-	8,9	8,5	10,2
0,60	14,7	14,0	14,0	15,3
0,90	21,0	-	-	23,0
1,20	28,4	-	-	30,7

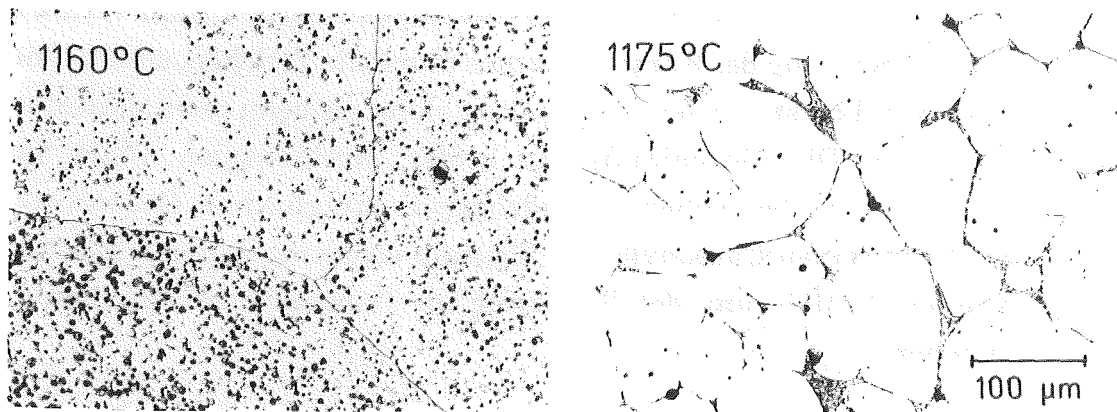
Überraschend ist die Tatsache, daß die Größe der globularen Fe-Bereiche bei allen verwendeten Basispulvern in etwa vergleichbar ist. Unterschiede ergeben sich allerdings hinsichtlich Form und Größenverteilung dieser Bereiche und dem Netz- [98,99] oder treffender Zellcharakter [100] des entstandenen Gefüges. Bei gleichem Borgehalt erhält man mit den feineren Pulvern eine engere Größenverteilung und eine weniger ausgeprägte Abrundung der bei Sintertemperatur festen Fe-Teilchen. Das Zusammenhängen der eutektischen Gefügeanteile, d.h., der Zellcharakter des Gefüges, ist am stärksten ausgeprägt beim Einsatz von Carbonyleisen und am wenigsten ausgeprägt bei Einsatz der Gesamtfraktion des Formteilmehls. Die Restporosität wird bei diesen Materialien hauptsächlich durch eine Reihe von groben Poren in den Kontaktbereichen ehemaliger Pulverteilchen verursacht, die einem Zutritt der flüssigen Phase verschlossen waren. Bei den Carbonyleisen-Sinterkörpern sind die Restporen ausschließlich innerhalb der Fe-Bereiche angesiedelt. Bei der Siebfraction des Formteilmehls treten abhängig vom Flüssigphasenanteil beide Formen der Porosität auf.

Auffällig sind die wenigen durch Ätzen sichtbar zu machenden Korngrenzen, die sich bei allen Basispulvern oft über die eutektisch erstarrten Zwischenschichten hinweg in die Nachbarbereiche der Fe-Matrix hinein fortsetzen.

### 2.1.3 Bewertung der Ergebnisse im Hinblick auf die Wirkung von Bor und seine Eignung zur Herstellung von Formteilen hoher Dichte

Die Ergebnisse der Verdichtungsuntersuchungen bestätigen, daß der Zusatz von Bor das Sinterverhalten von Eisenpulvern positiv beeinflusst. Die Zusätze

wirken sowohl unterhalb als auch oberhalb der eutektischen Temperatur des Systems Fe-B verdichtungsfördernd. Die Bereiche der aktivierten Sinterung und der Flüssigphasensinterung lassen sich aber sowohl hinsichtlich der Gefügeausbildung als auch der Verdichtungskinetik recht scharf trennen. Abb. 14 verdeutlicht dies anhand von Gefügebildungen von Carbonyleisen-Sinterkörpern, die knapp unterhalb und oberhalb der eutektischen Temperatur gesintert wurden.



**Abb. 14:** Gefügebildung bei reiner Festphasensinterung und bei Sinterung im Flüssigphasengebiet (Carbonyl-Fe; 0,3 % B).

Im Temperaturbereich der aktivierten Sinterung wird die Schwindungsförderung hauptsächlich bei den feinen Pulvern, insbesondere bei dem untersuchten Carbonyleisenpulver, erkennbar. Diese Aktivierung wird von Maden und German [38] der Ausbildung von  $\text{Fe}_2\text{B}$ -Zwischenschichten zugeschrieben, die im festen Zustand Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgänge ermöglichen sollen. Aus dem Verlauf der Verdichtungsgeschwindigkeit wird dabei die Schlußfolgerung gezogen, daß diese Aktivierung im Temperaturbereich von  $650^\circ\text{C}$  bis zum Einsetzen der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung einen wesentlichen Beitrag zur Verdichtung liefert. Diese Ansicht ist mit den vorliegenden und unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführten Schwindungsmessungen nicht in Einklang zu bringen. Wie Abb. 12 zeigt, ergibt sich zwischen  $700$  und  $900^\circ\text{C}$  zwar teilweise eine höhere Verdichtungsgeschwindigkeit bei der Verwendung von Borzusätzen. Die beim Einsetzen der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung erreichte Gesamtverdichtung wird jedoch durch Bor nicht erhöht, da im Bereich von  $400$  bis  $700^\circ\text{C}$  die Verdichtung durch Bor zunächst behindert wird. Der im Temperaturbereich der  $\alpha$ -Phase vermutete Aktivierungseffekt ist offensichtlich dem Carbonyleisenpulver selbst zuzuschreiben. Er war dort bereits Gegenstand

einer großen Zahl von Untersuchungen [93,101-108]. Diese liefern teilweise recht unterschiedliche Erklärungen für die rasche Verdichtung im oberen  $\alpha$ -Gebiet. Sie stimmen jedoch darin überein, daß dabei die Grenzflächen des Sinterkörpers als Leerstellensenken eine erhebliche Rolle spielen. Dies kommt beim Carbonyleisen besonders zum Tragen wegen seiner extrem kleinen Kristallitgröße, die je nach Vorbehandlung zwischen 7 und 120 nm beträgt [109]. Der Zusatz von Bor führt nun zur Anwesenheit von Teilchen einer zweiten Phase auf den durch die Pulverteilchenoberfläche gebildeten Grenzflächen. Solche Teilchen wirken sich zunächst verdichtungshemmend aus [107]. Der nachfolgende Anstieg der Verdichtungsgeschwindigkeit beruht dann vermutlich auf einer Behinderung des Kornwachstums durch die Teilchen, so daß eine größere Anzahl von Leerstellensenken erhalten bleibt als beim nicht dotierten Vergleichsmaterial. Die Gegenläufigkeit beider Mechanismen führt im günstigsten Falle, d.h., bei höheren Borgehalten, zur gleichen Gesamtverdichtung wie beim reinen Carbonyleisen. Deshalb erscheint es nicht gerechtfertigt, von einer Aktivierung der Sinterung im Temperaturbereich der  $\alpha$ -Phase auszugehen.

Eine Aktivierung der Verdichtung ist dagegen zu beobachten im Temperaturbereich von ca. 1070 °C bis zur eutektischen Temperatur. Hier tritt sie bei allen untersuchten Basispulvern in Erscheinung, wobei sich ein klarer Zusammenhang zur Teilchengröße dieser Pulver zeigt. Die zunehmende Verdichtungsförderung mit abnehmender Teilchengröße spricht dafür, daß sich hier tatsächlich stark gestörte Grenzflächenzwichenschichten ausbilden, die die wirksamen Transportvorgänge beschleunigen. Der Vorteil der feinen Ausgangspulver ergibt sich aus der gleichmäßigeren Verteilung des Bors und der daraus resultierenden höheren Dichte an Grenzflächenzwichenschichten. Allerdings ist die Verdichtungsförderung in diesem Temperaturintervall auch bei den feinsten Pulvern noch zu wenig ausgeprägt, um daraus eine praktische Nutzungsmöglichkeit ableiten zu können.

Dies ändert sich entscheidend beim Übergang zur Flüssigphasensinterung. Aufgrund der Konstitution des Systems Fe-B treten schon bei geringen Borzusätzen große Volumenanteile an flüssiger Phase auf, welche wegen ihrer hohen Löslichkeit für Eisen einen idealen Träger für den Materialtransport darstellt. Die Verdichtungskinetik unterscheidet sich sehr stark für die unterschiedlichen Basispulver, wofür sicherlich deren unterschiedliche Teilchengröße als Ursache anzusehen ist. Dieses naheliegende Resultat ist auch nach

den theoretischen Überlegungen zur Flüssigphasensinterung zu erwarten. So ergibt sich aus den heute noch oft herangezogenen Ableitungen von Kingery [110] eine Abhängigkeit der Form:

$$\frac{\Delta l}{l_0} \sim d^m \cdot t^n \quad (5)$$

d Teilchendurchmesser

t Zeit

m, n Exponenten, die vom geschwindigkeitsbestimmenden Mechanismus abhängen

m = - 4/3; n = 1/3 (Diffusionsgeschwindigkeit in der flüssigen Phase geschwindigkeitsbestimmend)

m = - 1; n = 1/2 (Grenzflächenreaktion fest/flüssig geschwindigkeitsbestimmend)

n ≥ 1 Teilchenumordnung

Analysiert man die gemessene Schwindungskinetik im isothermen Bereich, so läßt sich diese zumindest abschnittsweise in Form einer solchen Potenzfunktion darstellen. In doppelt logarithmischer Auftragung erhält man für jedes Basispulver tatsächlich eine Schar paralleler Geradenabschnitte, von denen eine Auswahl in Abb. 15 dargestellt ist. Anhand der Zeitexponenten n wäre demnach die Verdichtung des groben Formteilmüllers während der ersten Hälfte der isothermen Sinterdauer der Umordnung von Pulverteilchen zuzuschreiben, danach der Abflachung von Teilchenkontakten aufgrund von Lösungs- und Wiederausscheidungsvorgängen. Bei der feinen Siebfraktion dieses Pulvers wäre der zweite Mechanismus bereits von Beginn der isothermen Sinterung an geschwindigkeitsbestimmend. Beim Carbonyleisenpulver liegt der Zeitexponent n mit 0,1 allerdings weit außerhalb der Kingery'schen Ableitungen, obwohl gerade dieses Pulver der Modellgeometrie mit monodispersen sphärischen Teilchen am nächsten kommt.

Die Ursache hierfür liegt zumindest teilweise in der Gefügeänderung, die sich bis zum Auftreten der flüssigen Phase ergibt. Einen Eindruck darüber vermittelt Abb. 16, wo für jedes der drei Basispulver der charakteristische Verlauf der Verdichtungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der jeweiligen relativen Dichte aufgetragen ist. In dieser Darstellungsform der Verdichtungskinetik ist die Flüssigphasenbildung durch den spontanen Anstieg der Verdichtungsgeschwindigkeit sehr deutlich zu erkennen. Während dieser Vor-

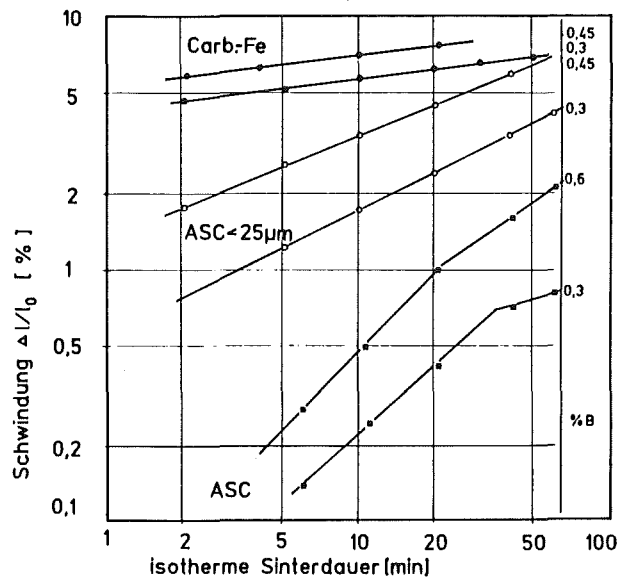
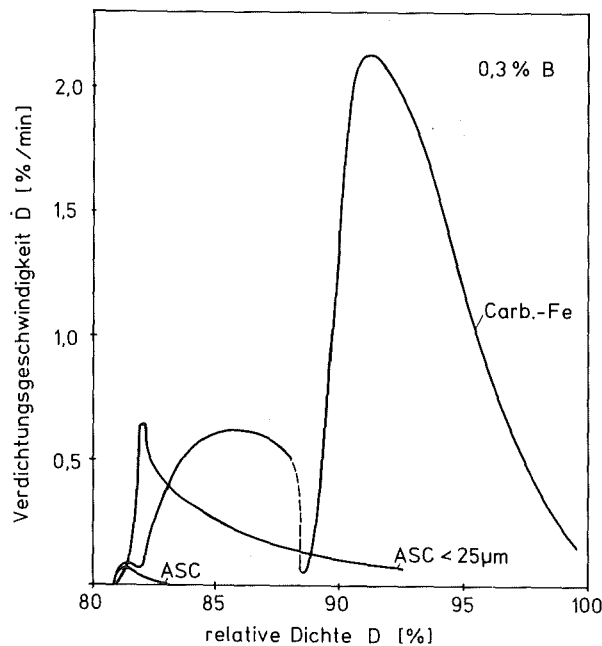


Abb. 15: Schwindungskinetik von Fe-B-Sinterkörpern mit unterschiedlichen Basispulvern in doppelt logarithmischer Darstellung (Sinter-temperatur 1200 °C).

gang bei den Formteilpulvern noch im Bereich der Gründichte erfolgt, ist beim Carbonyleisenpulver zu diesem Zeitpunkt die Porosität bereits zur Hälfte abgebaut, was eine erhebliche Gefügeveränderung bedeutet.

Eine weitere Ursache ist darin zu sehen, daß das Modell von Kingery neben der rein empirisch abgeleiteten Verdichtung durch Teilchenumlagerung nur noch die Abflachung von Teilchenkontakten durch Lösungs- und Wiederausscheidungs Vorgänge berücksichtigt. Dieser Mechanismus spielt nach neueren Untersuchungen im Vergleich zu einer Reihe weiterer Lösungs- und Wiederausscheidungsmechanismen nur eine untergeordnete Rolle [111,112]. Für das beim Auftreten der flüssigen Phase schon weitgehend gesinterte Carbonyleisenpulver ist von diesen Mechanismen der Vorgang der Teilchenzerlegung von Bedeutung. Dieser tritt auf, wenn die flüssige Phase in die Korngrenzen polykristalliner Pulverteilchen eindringen kann. Auf diese Weise wird eine "sekundäre Teilchenumordnung" möglich. Voraussetzung dafür ist, daß die spezifische Grenzflächenenergie  $2 \cdot \gamma_{LS}$  der neu gebildeten Grenzflächen flüssigfest kleiner ist als die spezifische Korngrenzenenergie  $\gamma_{KG}$  [113]. Allerdings existiert derzeit keine Theorie, die solche Vorgänge mit der Verdichtungskinetik korreliert. Aufgrund dieser Gegebenheit und der unterschiedlichen Zeitexponenten für die Formteilpulver sind quantitative Aussagen zum Einfluß der Pulverteilchengröße anhand Gl. 5 für die betrachteten Systeme nicht möglich.



**Abb. 16:** Typischer Verlauf der der volumetrischen Verdichtungsgeschwindigkeit  $D$  als Funktion der Dichte für die unterschiedlichen Basispulver (Sintertemperatur  $1200\text{ }^{\circ}\text{C}$ ).

Rein qualitativ läßt sich der Teilchengrößeneinfluß so erklären, daß bei den Formteilpulvern die Umordnung der ursprünglichen Pulverteilchen bei der feinen Siebfraktion wesentlich leichter vonstatten geht als bei der gröberen Variante. Dort beruht die Gesamtverdichtung zum wesentlichen Teil auf der Teilchenumordnung, was durch die Gefügeuntersuchungen eindeutig belegt wird und was hier auch für die Anwendbarkeit des Kingery-Modells spricht. Beim Carbonyleisenpulver wirkt sich die Teilchengröße der Ausgangspulver dadurch aus, daß diese die freie Weglänge zwischen den zugemischten B-Teilchen und damit die lokale Verteilung der flüssigen Phase bestimmt. Erstaunlich ist, daß bei dem groben, ursprünglich polykristallinen Formteilpulver offensichtlich kein Eindringen der Flüssigphase in die Fe-Korngrenzen erfolgt. Beim Carbonyleisenpulver ist die rasch ablaufende Verdichtung beim Überschreiten der Eutektikalen eigentlich nur durch eine sekundäre Umordnung zu erklären, der ein Eindringen der flüssigen Phase in die bereits stark ausgebildeten Teilchenkontakte vorausgehen muß. Dies zeigt, daß die neugebildeten Kontaktflächen sich energetisch noch sehr stark von den Fe-Korngrenzen unterscheiden. Die Ursache dafür könnte in einer B-Anreicherung der Grenzfläche liegen oder durch die Wechselwirkung von B mit evtl. vorhandenen oxidischen Zwischenschichten bedingt sein. Eine weitere denkbare Ursache könnte

auch in einer Versetzungsanhäufung in den Kontaktbereichen liegen, die bei der Kontaktausbildung und im Frühstadium des Kontaktwachstums entstehen kann [91]. Dieser als "Selbstaktivierung" bezeichnete Mechanismus wurde sowohl an Modellsinterkörpern als auch an realen Pulvern experimentell nachgewiesen.

Das Ausbleiben einer Zerlegung der Pulverteilchen durch einen Korngrenzenangriff der flüssigen Phase ist für die praktische Anwendung in jedem Falle nachteilig. Bei Verwendung der üblichen Formteilm pulver mit einem mittleren Teilchendurchmesser um 100  $\mu\text{m}$  bleiben auch bei hohen Anteilen an flüssiger Phase einige größere Restporen zurück. Allerdings können auch Systeme wie z.B. Fe-Cu, wo eine Teilchenzerlegung erfolgt [114], bei Verwendung von Formteilm pulver nur mit sehr hohen Flüssigphasenanteilen porenfrei verdichtet werden. In dieser Hinsicht ist der Einsatz von Pulvern mit kleinerer Teilchengröße vorteilhaft.

Andererseits ist bei gleicher Sinterdichte die Gefügeausbildung bei den feineren Pulvern unter den hier verwendeten Sinterbedingungen nicht wesentlich günstiger, was die zu erwartenden mechanischen Eigenschaften betrifft. Aufgrund von Wachstumsvorgängen wie Ostwaldreifung, Teilchenzusammenlagerung und gerichtetem Kornwachstum [115] stellt sich eine sehr ähnliche Größe der Ferritzellen ein, die in das relativ spröde und stets vollständig zusammenhängende Eutektikum eingelagert sind. Damit prägt stets der gleiche Gefügetyp, nämlich das Netz- oder Zellgefüge mit jeweils sehr ähnlichen Grenzflächendichten die Materialeigenschaften. Schichtdicke und Volumenanteil des eutektischen Netzwerks wirken demgegenüber als sekundäre Einflußfaktoren. Aus diesem Grund wurde die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften auf die Verwendung des praxisüblichen Formteilm pulver beschränkt, obwohl hier höhere Borgehalte erforderlich sind als bei den feineren Pulvern.

## 2.2 Mechanische Eigenschaften von gesinterten Fe-B-Legierungen

Als Borgehalte wurden aufgrund der Verdichtungsuntersuchungen 0,6; 0,9 und 1,2 % gewählt, da geringere Zusätze zu wenig verdichtungsfördernd wirken und das charakteristische Zellgefüge erst oberhalb 0,6 % B auftritt. Die entsprechenden Pulvermischungen wurden gemäß Kap. 1 zu Flachzugproben verpreßt, wobei ein konstanter Preßdruck von 600 MPa gewählt wurde. Die Gründichte der Proben ergab sich zu  $6,93 \pm 0,05 \text{ g/cm}^3$ , wobei der Einfluß der

unterschiedlichen B-Zusätze nicht signifikant in Erscheinung trat. Die Sinterung der Proben erfolgte wie ebenfalls in Kap. 1 beschrieben im Temperaturbereich von 1200 - 1250 °C, also ausschließlich im Bereich der Flüssigphasensinterung. Die isotherme Sinterdauer betrug 1 h. Als Sinteratmosphäre wurde strömender Wasserstoff verwendet. Diese Parameter sind identisch mit denen der Verdichtungsuntersuchungen.

Zur Charakterisierung der Proben wurden die Dichte, Härte und die Kennwerte des Zugversuchs bestimmt, wobei die in Kap. 1 angegebenen Verfahren zur Anwendung kamen. Die Ergebnisse sind im Tabellenanhang und in Abb. 17 zusammengefaßt.

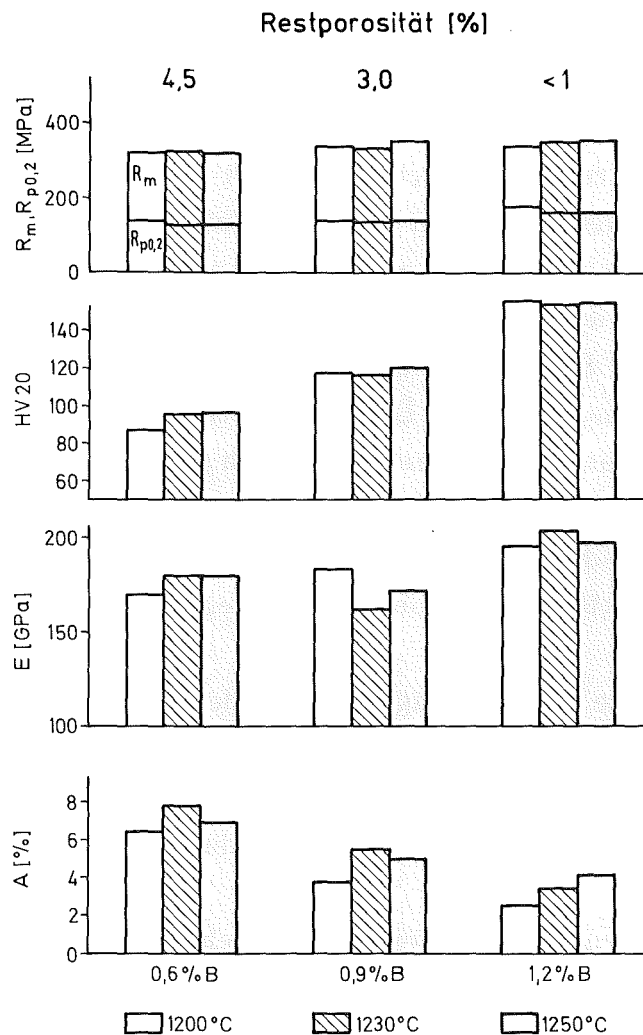


Abb. 17: Mechanische Eigenschaften der Fe-B-Legierungen in Abhängigkeit von B-Gehalt und Sinterterperatur.

Die Sinterdichte  $\rho_s$  der Zugproben liegt etwas höher als diejenige der Dilatometerproben. Dies ist auf die höhere Grunddichte der Zerreistbe zurckzufh-



ren. Der Verdichtungsparameter  $P$  stimmt dagegen sehr gut mit den im Dilatometerversuch ermittelten Werten überein. Dies bestätigt die Berechtigung dieses Parameters als geeignete Kenngröße zur Charakterisierung des Verdichtungsverhaltens von Sinterkörpern unterschiedlicher Ausgangsdichte.

Erwartungsgemäß werden die ermittelten Eigenschaften am stärksten durch die unterschiedlichen Borgehalte beeinflusst. Dies ist im wesentlichen auf die Restporosität zurückzuführen, die mit steigendem Borgehalt deutlich abnimmt. Der Einfluß der Sintertemperatur ist im betrachteten Temperaturbereich dagegen nur schwach ausgeprägt, was ebenfalls mit den Beobachtungen an den Dilatometerproben übereinstimmt.

Ganz deutlich tritt der Einfluß der Restporosität bei der Vickershärte zutage. Die Eindruckdiagonalen liegen hier bei  $> 0,5$  mm. Somit werden jeweils alle Gefügeanteile repräsentativ erfaßt. Da die Makrohärte in Sinterwerkstoffen etwa linear mit der relativen Dichte ansteigt und außerdem ein linearer Zusammenhang mit dem Anteil an der härteren  $Fe_2B$ -Phase zu erwarten ist, erfolgt der Härteanstieg insgesamt etwas überproportional mit dem Borgehalt. Der aus dem Anstieg der Spannungs-Dehnungskurve ermittelte Elastizitätsmodul läßt sich unter Berücksichtigung der experimentellen Unsicherheiten ebenfalls direkt mit der relativen Dichte der Sinterkörper korrelieren, da er wie in konventionellen Stählen unempfindlich gegenüber dem Legierungsgehalt ist [116]. Durch Extrapolation auf einen porenfreien Sinterkörper erhält man Werte für den Elastizitätsmodul, die sehr nahe an den Literaturwerten für die kompakten Stähle von 215 GPa liegen.

Die 0,2 %-Dehngrenze und die Zugfestigkeit der verschiedenen Zusammensetzungen weisen nur relativ geringe Unterschiede auf. Die Dichteunterschiede kommen am ehesten noch bei der Dehngrenze zum tragen, während die Zugfestigkeit sich um maximal 10 % unterscheidet.

Die Bruchdehnung nimmt mit steigendem Borgehalt stetig ab. Sie verhält sich damit gegenläufig zu dem stark progressiven Anstieg, der aufgrund der Dichtezunahme bei Sinterstählen üblicherweise zu erwarten wäre [117]. Die Zunahme der eutektischen Gefügebestandteile bewirkt offensichtlich eine starke Behinderung der plastischen Verformbarkeit. Lediglich bei konstantem Borgehalt ist der positive Einfluß der Dichtezunahme auf die Bruchdehnung noch schwach erkennbar.

### 2.3 Bewertung von Bor hinsichtlich seiner Eignung als Mikrolegierungselement in Sinterstählen

Die durchgeführten Untersuchungen lassen insgesamt den Schluß zu, daß die Bor-Mikrolegierungstechnik zur Herstellung von Sinterstählen hoher Dichte für eine praktische Anwendung kaum in Betracht kommen dürfte. Der Grund dafür liegt in der spezifischen Wirkungsweise dieses Legierungselementes. Das Ausbleiben des in der Literatur angedeuteten Aktivierungseffektes für die Festphasensinterung erfordert die Anwendung der Flüssigphasensinterung zur Erzielung merklicher Dichtesteigerungen. Da dabei ein Korngrenzenangriff durch die flüssige Phase offensichtlich unterbleibt, sind sehr feine Ausgangspulver notwendig, um mit niedrigen B-Gehalten hohe Dichten zu erzielen. Die Verarbeitung solcher Pulver ist zwar gängige pulvermetallurgische Praxis, insbesondere bei Flüssigphasensystemen wie Hartmetallen oder hochschmelzenden Metallen, sie erfordert aber einen hohen Aufwand. Aufgrund der relativ geringen Grünfestigkeit ist in der Regel auch nicht die gleiche Formenvielfalt zu erzielen wie mit Formteilmulvern. In Preßlingen aus Formteilmulvern wird aber der hier am stärksten zur Verdichtung beitragende Mechanismus der Teilchenumordnung gerade durch die hohe Grünfestigkeit behindert. Zur Vermeidung von Makroporen sind dann Borgehalte im Bereich eines Prozents erforderlich, so daß der Begriff Mikrolegierungstechnik hier seine Berechtigung verliert.

Unabhängig aber vom Ausgangspulver bewirkt die permanente flüssige Phase im System Fe-B die Ausbildung eines Zellgefüges, bei dem das spröde Fe-Fe<sub>2</sub>B-Eutektikum ein zusammenhängendes Netzwerk ausbildet. Dieses trägt nur in relativ geringem Maß zur Festigkeitssteigerung bei, behindert aber sehr stark die plastische Verformung, so daß die Zähigkeit der Fe-B-Sinterlegierungen auch bei geringer oder fehlender Restporosität sehr ungünstig ausfällt. Die mit dem Formteilmulver erzielten Kombinationen von Festigkeit und Bruchdehnung lassen sich auch ohne Dichtezunahme bei der Sinterung, d.h. ohne die eigentlich unerwünschte Maßänderung, mit anderen Legierungsmaßnahmen recht einfach erreichen.

### 3. Einsatz der metallischen Mikrolegierungselemente Niob und Vanadin in der Eisenpulvermetallurgie

Während die sinterfördernde Wirkung der nichtmetallischen Mikrolegierungselemente deren potentiellen Einsatzbereich auf Formteile hoher Dichte unmittelbar nahelegt, ist dieser bei den metallischen Mikrolegierungselementen nicht sofort einzugrenzen. Betrachtet man den Verfahrensablauf bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Formteilen, wie er in Abb. 18 schematisch dargestellt ist, so werden zwei Problemkreise sichtbar. Der erste umfaßt die Einbringung und möglichst homogene Verteilung der Legierungselemente und der zu ihrer Ausnutzung notwendigen Elemente C oder N. Der zweite Problembereich ergibt sich aus der Wirkungsweise der Mikrolegierungselemente, die sehr eng mit den thermischen und mechanischen Einwirkungen bei der Herstellung und Weiterverarbeitung der Formteile verknüpft ist. Für die Verfahrensvarianten ohne Nachbehandlung nach der Sinterung, die Verfahren mit einer thermischen Nachbehandlung und die Verfahren mit nacheinander oder gleichzeitig ablaufenden mechanischen und thermischen

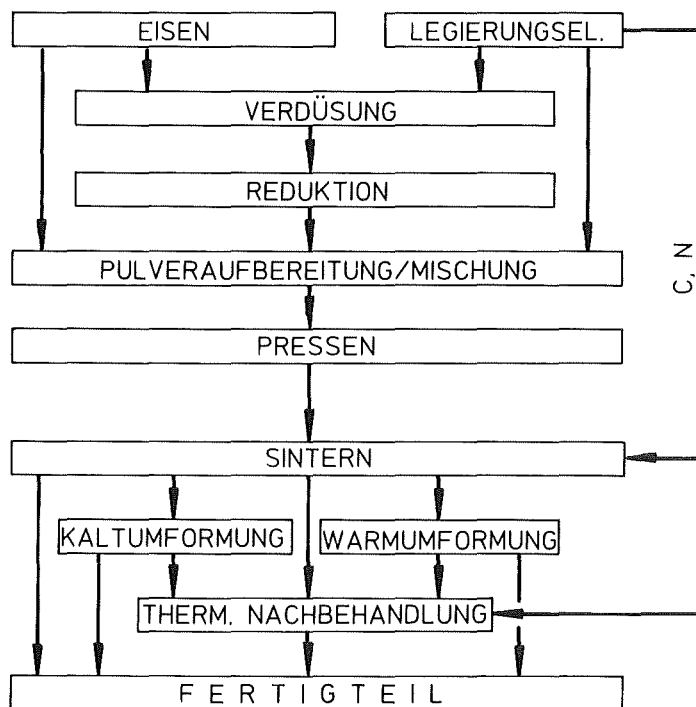


Abb. 18: Verfahrensablauf bei der pulvermetallurgischen Formteilherstellung (schematisch).

Einwirkungen sind hier in jedem Falle unterschiedliche Auswirkungen der Mikrolegierungsmaßnahmen zu erwarten. Außerdem ergibt sich eine gewisse Wahlfreiheit hinsichtlich der Grundzusammensetzung der Basislegierung, d.h., der Verwendung zusätzlicher konventioneller Legierungsmaßnahmen.

Dieser Fragenkomplex ist zu umfangreich, als daß er in seinem Gesamtumfang vollständig zu übersehen oder gar zu behandeln wäre. Die durchgeführten Untersuchungen konzentrieren sich deshalb auf grundlegende Experimente zum Einbringen der Mikrolegierungselemente und zu ihrer Wirkung bei unterschiedlichen, modellmäßig nachvollzogenen Verfahrensvarianten. Neben Reineisen werden auch zwei niedriglegierte Stahlzusammensetzungen als Basismaterial in die Untersuchungen einbezogen.

### 3.1 Untersuchungen zur Legierungseinbringung

Die äußerst geringen Legierungsgehalte bei der Mikrolegierungstechnik machen eine möglichst homogene Verteilung der Legierungselemente erforderlich. Dies legt es nahe, die Legierungseinbringung über die Schmelzverdüsung zu bewerkstelligen, da in der Schmelze die Diffusionskoeffizienten um 4 bis 5 Größenordnungen höher liegen als im Festkörper im Bereich der praktikablen Sintertemperaturen (vgl. Tab. 1). Allerdings stellen die bei der üblichen Wasserverdüsung zu erwartende Oxidationsproblematik und die übrigen Nachteile fertiglegierter Pulver Gründe dar, auch den Weg der Mischungslegierung in Betracht zu ziehen. Deshalb wurde sowohl der Weg der Mischungslegierung, als auch die Verdüsung legierter Schmelzen untersucht. Aufgrund der Ergebnisse bei der Wasserverdüsung wurde dabei auch die Schutzgasverdüsung berücksichtigt.

#### 3.1.1 Einbringung geringer Gehalte an Nb und V auf dem Wege der Mischungslegierung

Bei der Mischungslegierung erfolgt die Verteilung der Legierungselemente durch Diffusionsvorgänge während der Sinterung der Preßkörper. Bei den betrachteten Systemen Fe-Nb und Fe-V treten im zulässigen Temperaturbereich bis 1300 °C keine flüssigen Phasen auf, die eine rasche Umverteilung der Legierungselemente bewirken könnten. Der Ablauf der Homogenisierung wird deshalb durch die im Preßling festgelegten geometrischen Verhältnisse, den verwendeten Legierungsträger und die wirksamen Diffusionskoeffizienten

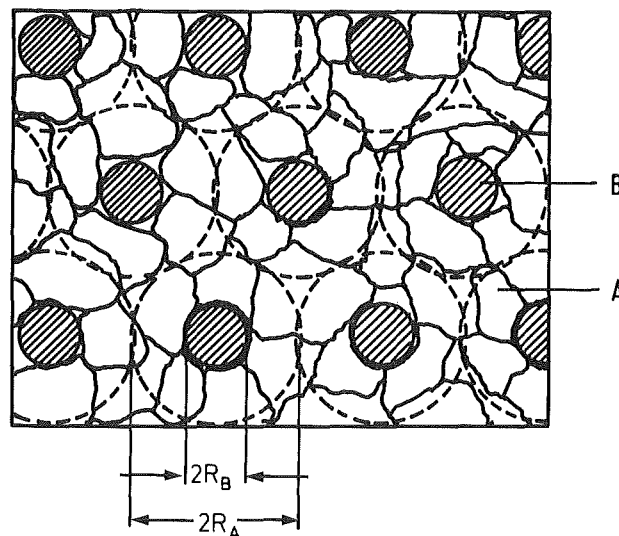
bestimmt. Modellmäßig läßt sich der Preßkörper annähern aus einer räumlich dichten Packung von konzentrischen Kugleinheiten mit dem Durchmesser  $2R_A$ , in deren Zentren sich die Legierungsträgerteilchen mit dem Durchmesser  $2R_B$  befinden (Abb. 19) [118]. Unter der Voraussetzung gleicher Dichte der Legierungsträger- (B) und der Matrixteilchen (A) ergibt eine Massenbilanz:

$$R_A = R_B \left( \frac{C_{0B} - C_{0A}}{\bar{C} - C_{0A}} \right)^{1/3} \quad (6)$$

$C_{0B}$  Ausgangskonzentration des Legierungselements im Legierungsträger

$C_{0A}$  Ausgangskonzentration des Legierungselements im Basismaterial

$\bar{C}$  mittlere Konzentration des Legierungselements (Nominalzusammensetzung)

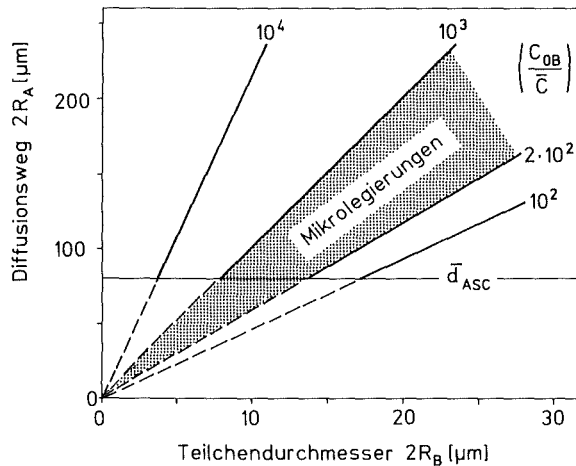


**Abb. 19:** Modell zur Beschreibung des Homogenisierungsablaufs im Sinterkörper [118].

Da sich die weiteren Betrachtungen auf Preßkörper mit einem reinen Fe-Basispulver beschränken, kann  $C_{0A}$  zu null gesetzt werden. Die für die Homogenisierung relevante Länge  $R_A$  errechnet sich dann zu:

$$R_A = R_B \left( \frac{C_{OB}}{C} \right)^{1/3} \quad (7)$$

Gleichung G. 7 ist in Abb. 20 graphisch dargestellt. Kleinere Legierungsträgerteilchen bedeuten kürzere Homogenisierungszeiten. Allerdings stellt der Durchmesser der Matrixteilchen  $\bar{d}_{ASC}$  eine untere Grenze für die Diffusionsstrecke dar [119], so daß es keinen Vorteil bringt, die Legierungsträgerteilchen noch feiner zu wählen als sich dies aus Gl. 7 ergibt, wenn für  $2R_A$  der mittlere Durchmesser  $d$  des Fe-Basispulvers eingesetzt wird.



**Abb. 20:** Abhängigkeit der charakteristischen Homogenisierungslänge  $2R_A$  vom Durchmesser der Legierungsträgerteilchen.

Je nach Legierungsgehalt im Endprodukt und in den Legierungsträgerteilchen ergeben sich damit optimale Teilchengrößen von 8 bis 15  $\mu\text{m}$  für den Bereich mikrolegierter Sinterstähle. Diese geringen Abmessungen und die niedrigen Konzentrationen machen eine direkte Verfolgung des Homogenisierungsablaufs am realen Preßkörper äußerst schwierig. Deshalb wird der Homogenisierungsablauf für V- bzw. Nb-haltige gemischtlegierte Sinterstähle anhand der Diffusionskoeffizienten nach Modellrechnungen abgeschätzt.

### 3.1.1.1 Homogenisierungsablauf in gemischtlegierten Fe-V-Sinterstählen

Betrachtet man das System Fe-V (Abb. 4), so läßt sich erkennen, daß der Homogenisierungsablauf bei den praxisüblichen Sintertemperaturen in einem Zwei- oder Dreiphasensystem erfolgt, abhängig von der Temperatur sowie dem V-Gehalt des Legierungsträgers. Die Diffusion im System Fe-V wurde bereits eingehend untersucht, auch über weite Konzentrationsbereiche. Abb. 21 zeigt die Diffusionskoeffizienten nach Literaturergebnissen für die Temperaturen 1200 und 1300 °C [120]. Im Konzentrationsbereich bis ca. 30 % V ergibt sich nur eine schwache Konzentrationsabhängigkeit. Die V-Tracerdiffusionskoeffizienten  $D_V^*$  aus verschiedenen Quellen und der Interdiffusionskoeffizient liegen in einem engen Streuband. Bei V-Gehalten oberhalb 47 % wird eine etwas stärkere Konzentrationsabhängigkeit beobachtet [121]. In der intermetallischen  $\sigma$ -Phase ist der V-Diffusionskoeffizient deutlich herabgesetzt, bei 1200 °C z.B. um den Faktor 33 [122]. In der  $\gamma$ -Phase nimmt er gegenüber der  $\alpha$ -Phase sogar um 2 Größenordnungen ab.

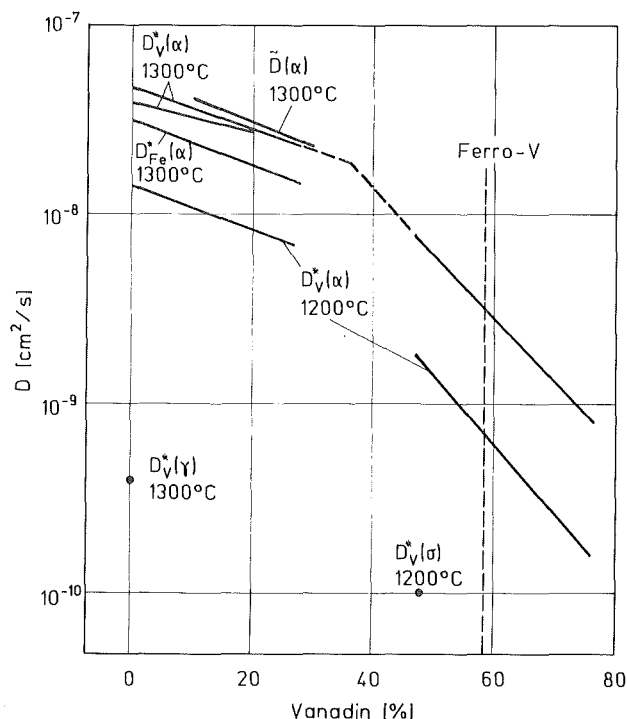


Abb. 21: Diffusion im System Fe-V nach Literaturergebnissen [120].

Beschränkt man die Betrachtungen auf Temperaturen oberhalb des Existenzbereichs der  $\sigma$ -Phase (1219 °C), so läßt sich eine Abschätzung der Homogenisierungskinetik anhand dieser Daten noch relativ einfach vornehmen. Dazu bietet sich wiederum das in Abb. 19 skizzierte konzentrische Kugelmodell an.

Diese Modellgeometrie wird von verschiedenen Autoren sowohl zur Vorherberechnung des Homogenisierungsablaufs in Sinterlegierungen, als auch zur Berechnung von Auflösungsreaktionen in kompakten Werkstoffen verwendet. Für die betrachtete Einzelkugel gilt die Fick'sche Gleichung in radialsymmetrischer Form:

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{1}{r^2} \left[ \frac{\partial}{\partial r} \left( D r^2 \frac{\partial C}{\partial r} \right) \right] \quad (8)$$

mit den Anfangs- und Randbedingungen:

$$\begin{aligned} C &= C_{0B} & 0 \leq r \leq R_B, t = 0 \\ C &= C_{0A} & R_B \leq r \leq R_A, t = 0 \end{aligned}$$

$$\frac{\partial C}{\partial r} = 0 \quad r = 0, R_A$$

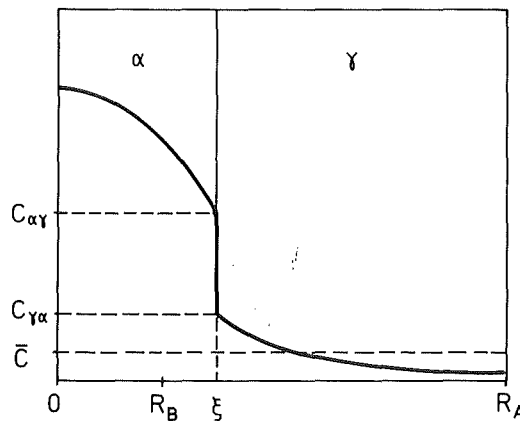
r      Ortskoordinate  
t      Zeitkoordinate

Diese Gleichung läßt sich nur unter weitreichenden einschränkenden Voraussetzungen, z.B.  $D = \text{const}$  und  $C(t, R_A) = \text{const}$  (unendlich ausgedehnte Kugel) noch analytisch lösen [123]. Numerische Lösungen existieren für die Diffusion in einem Einphasensystem [124,125] und für Zweiphasensysteme [126,127]. Dabei entsprechen die Randbedingungen dem vorliegenden Problem, d.h., es wird mit einem endlichen Kugelradius gerechnet, bei dem sich  $C(t, R_A)$  zwangsläufig von  $C_{0A}$  auf  $\bar{C}$  ändert. Das Konzentrationsprofil in einem solchen Zweiphasensystem ist schematisch in Abb. 22 dargestellt. Obwohl nun die numerischen Lösungen von konzentrationsunabhängigen Interdiffusionskoeffizienten ausgehen, liefern sie im vorliegenden Falle eine vernünftige Abschätzung. Die Lösungen zeigen nämlich, daß in Zweiphasensystemen die Homogenisierungsdauer im wesentlichen durch die Diffusion in der Phase bestimmt wird, in deren Homogenitätsbereich die Gleichgewichtskonzentration  $\bar{C}$  fällt. Entscheidende Parameter sind der Diffusionskoeffizient und die Maximalkonzentration in dieser Phase, also  $\tilde{D}(\gamma)$  und  $C_{\gamma\alpha}$ . Dies ist im



vorliegenden Fall leicht nachvollziehbar. Wegen der vergleichsweise schnellen Diffusion und der hohen Konzentrationsgradienten wird sich die  $\alpha$ - $\gamma$ -Phasengrenze in Abb. 22 zunächst nach rechts bewegen. Die maximal erreichbare Ortskoordinate  $\zeta$  für die Phasengrenze erhält man unter Vernachlässigung der Diffusion in der  $\gamma$ -Phase aus einer einfachen Massenbilanz zu:

$$\zeta_{\max} = R_A \left( \frac{\bar{C}}{C_{\alpha\gamma}} \right)^{1/3} \quad (9)$$



**Abb. 22:** Konzentrationsprofil zum Zeitpunkt  $t > 0$  im Zweiphasensystem  $\alpha$ - $\gamma$ .

Bei den angestrebten V-Gehalten um 0,1 % erreicht die Phasengrenze damit maximal ca. 20 % des gesamten Diffusionsweges. Die Konzentration in der  $\alpha$ -Phase beträgt dann konstant  $C_{\alpha\gamma}$ . Dieser Zustand ist aufgrund des hohen Werte von  $\tilde{D}(\alpha)$  vergleichsweise rasch erreicht. Danach bewegt sich die Phasengrenze nach links, wofür ausschließlich die Diffusion in der  $\gamma$ -Phase und der Konzentrationsgradient an der rechten Phasengrenze verantwortlich sind. Die gesamte Homogenisierungszeit  $t_H$  ergibt sich näherungsweise zu [125]:

$$\frac{D \cdot t_H}{R_A^2} = 0,3 \quad (10)$$

Nach dieser Zeit gilt für die Minimal- bzw. Maximalkonzentration im System:

$$0,99 \leq C_{\min}/C_{\max} \leq 1,0$$

Mit Hilfe von Gl. G9.5 und dem Diffusionskoeffizienten in der  $\gamma$ -Phase ergeben sich Homogenisierungszeiten von 3 Stunden bei 1300 °C und 110 Stunden bei 1200 °C.

Diese Abschätzung macht eine weitergehende Analyse für den Existenzbereich der  $\sigma$ -Phase überflüssig. Die Mischungslegierung mit V ist, wenn überhaupt, nur bei den heute maximal angewandten Sintertemperaturen um 1300 °C sinnvoll. Auch hier ergibt die Abschätzung noch eine relativ lange Sinterzeit. Abhilfe ist hier noch möglich über eine Erhöhung des nominellen Legierungsgehalts, um überall eine notwendige Minimalkonzentration zu erreichen. Eine Überdosierung um den Faktor 3 führt z.B. zu einer Reduzierung der Homogenisierungszeit um den Faktor 5, höhere Überdosierungen haben dann aber nur noch geringe Zeiteinsparungen zur Folge [125].

Etwas überraschend ist, daß die V-Konzentration im Legierungsträger sich nicht auf die Homogenisierungszeit auswirkt. Damit erscheint es ohne Einfluß, ob elementares V oder Ferrovandin als Legierungsträger verwendet wird. Dies gilt natürlich nur, solange die Legierungsträgerteilchen so fein sind, daß das Basispulver tatsächlich die relevante Diffusionslänge  $R_A$  bestimmt. Da dies mit niedrigeren V-Konzentrationen leichter zu erzielen ist (vgl. Abb. 20), wurde für die V-gemischtleierten Systeme eine Ferrolegierung mit 58 % V verwendet. Dies hat zusätzlich kostenmäßige Vorteile und reduziert die Oxidationsgefahr, da die V-Aktivität abgesenkt wird.

### 3.1.1.2 Homogenisierungsablauf in Nb-legierten Eisenpulverpreßlingen

Für das System Fe-Nb ist der Ablauf der Homogenisierung nicht im Voraus abzuschätzen. Als Legierungsträger kommen hier das elementare Niob sowie marktübliche Ferrolegierungen in Betracht, deren Nb-Gehalt bei 65 bis 70 % liegt. Im Verlauf der Homogenisierung ist mit dem Auftreten von intermetallischen Phasen zu rechnen. Das binäre Gleichgewichtssystem weist eine ganze Reihe dieser intermetallischen Phasen auf. Über deren Struktur, Homogenitätsbereiche und sogar deren Existenz finden sich allerdings widersprüchliche Angaben im Schrifttum (Tab. 4), sodaß das Phasendiagramm in neueren zusammenfassenden Arbeiten von Kubaschewski [40] und Paul und Swartzendruber [128] unterschiedlich dargestellt wird. Weitgehende Übereinstimmung besteht hinsichtlich des Auftretens und der Struktur der Lavesphase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  und der  $\mu$ -Phase  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ . Unklar sind die Homogenitätsbereiche und die Frage, ob die  $\mu$ -Phase bei hoher Temperatur kongruent schmilzt (vgl. Abb. 4). Völlig ungeklärt erscheint die Existenz der Nb-reicheren Phasen  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  und  $\text{Fe}_x\text{Nb}_y$ .

Bei dieser Sachlage ist es nicht erstaunlich, daß über die Diffusion in den intermetallischen Phasen keine Literaturangaben vorliegen. Verfügbar sind lediglich die Tracer-Diffusionskoeffizienten von Fe und Nb in den reinen Elementen [65,141]. Die einzige Arbeit, die den gesamten Konzentrationsbereich abdeckt, wurde von Birks und Seebold 1961 veröffentlicht [142]. Diese Autoren führten Versuche bei 1100 °C mit Diffusionspaaren aus elementarem Nb und Fe durch. Dabei bildete sich nur die intermetallische Phase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  aus. Auf der Fe-Seite der Diffusionspaare wurden Nb-reiche Ausscheidungen gefunden, wobei die Diffusionstiefe von der Reinheit des verwendeten Fe-Materials abhängen soll. Angaben über das Wachstum der intermetallischen Phase oder einen Diffusionskoeffizienten werden nicht gemacht.

Auch aus der zusammenfassenden Literatur über die Diffusion in intermetallischen Phasen [129-131] lassen sich keine unmittelbaren Schlußfolgerungen über das vorliegende System gewinnen. Je nach Strukturtyp dieser Phasen liegen die Diffusionskoeffizienten in der gleichen Größenordnung, oder um Größenordnungen höher oder niedriger als bei Metallen mit vergleichbarer Schmelztemperatur. Gerade die im System Fe-Nb auftretenden Strukturtypen werden in den zusammenfassenden Arbeiten aber nicht behandelt. Einzelergebnisse sind lediglich für die Lavesphase  $\text{MgZn}_2$  zu finden, in der der Zn-

Tab. 4: Literaturübersicht über die im System Fe-Nb auftretenden Phasen.

Phase	Nb-Gehalt [at.%]	Strukturtyp	Gitterparameter <sup>1</sup> [nm]		Atome/El-Zelle	Röntgendichte <sup>1</sup> [g/cm <sup>3</sup> ]	Quelle	Bemerkungen
			a <sub>0</sub>	c <sub>0</sub>				
α-Fe	0 - 0,79	W (A2)	0,28662		2	7,88	128,133, 94	
γ-Fe	0 - 1,0	Cu (A1)	0,3555 - 0,3573		4	8,23	128,133	a <sub>0</sub> , Dichte extrapoliert [133]
δ-Fe	0 - 3,3 0 - 2,8	s. α-Fe	s. α-Fe	s. α-Fe	s. α-Fe	s. α-Fe	54 53	
Fe <sub>2</sub> Nb	28 - 36	MgZn <sub>2</sub> (C14)	0,4874	0,7942	12	8,32 - 8,64	134	
	32 - 40	"	0,4807	0,7856			135	
	22 - 42	"	0,4821	0,7864			136	
	29 - 36	"	0,4840	0,7898			137 138	
Fe <sub>21</sub> Nb <sub>19</sub> (μ)	47 - 49	W <sub>6</sub> Fe <sub>7</sub> (D8 <sub>5</sub> )	0,493	2,68	39	8,36 - 8,37	134,139	Struktur nicht bestätigt
	50 - 52	"	0,4928	2,683			140	
		"	0,4932	2,681			138	
	46 - 49	"isom. FeCr"					136	
Fe <sub>2</sub> Nb <sub>3</sub> (η)	57 - 62	Ti <sub>2</sub> Ni (E9 <sub>3</sub> )	1,1239		96	8,77	136	Existenz bestätigt von 10.4
Fe <sub>x</sub> Nb <sub>y</sub>	um 89	?					136	nicht bestätigt
Nb	93 - 100	W (A2)	0,3306		2	8,54	136	

<sup>1</sup> Werte bei Raumtemperatur und Nominalzusammensetzung

Diffusionskoeffizient und der Interdiffusionskoeffizient um ein bis zwei Größenordnungen niedriger liegen als der Zn-Selbstdiffusionskoeffizient [132]. Deshalb wurden eigene Diffusionsexperimente durchgeführt mit dem Ziel, den prinzipiellen Ablauf der Homogenisierung zu untersuchen, wobei insbesondere die sich bildenden intermetallischen Phasen und deren Einfluß auf das Homogenisierungsverhalten von Interesse waren.

### 3.1.1.2.1 Experimentelle Vorgehensweise

Die Untersuchungen erfolgten an Diffusionspaaren aus reinem Eisen und dem in Betracht gezogenen Legierungsträger, wofür auch im Falle von Nb die marktübliche Ferrolegierung gewählt wurde, da sie vor allem in wirtschaftlicher Hinsicht (Tab. 2) Vorteile gegenüber elementarem Nb verspricht. Der Gehalt an Nb und interstitiellen Verunreinigungen des stückig bezogenen Ferroniobs ist in Tabelle 5 angegeben.

**Tab. 5:** Gehalt an Nb und interstitiellen Verunreinigungen des für die Diffusionsversuche verwendeten Ferroniobs.

Element	Nb	O	C	N	S
Gehalt [%]	71	0.021	0.177	0.010	0.008

Sowohl im Anlieferungszustand als auch nach 30 Stunden Glühung bei 1300 °C weist das Material ein untereutektisches Erstarrungsgefüge auf, das aus 100 bis 500 µm dicken Schichten von großen plattenförmigen Primärkristallen besteht, mit dem dazwischenliegenden eutektischen Phasengemisch (Abb. 23). Um einen gleichmäßigeren ebenfalls stabilen Gefügebau herbeizuführen, wurde das Ferroniob im Lichtbogenofen unter Ar umgeschmolzen und anschließend 30 Stunden bei 1300 °C unter Schutzgasatmosphäre geglüht.

Für die Eisenseite der Diffusionspaare wurde ein Reinst Eisen der Firma Alfa Products verwendet, das in Form von Rundstangen vorlag. Nach Herstellerangaben betragen die metallischen Verunreinigungen weniger als 0,002 %, die Gesamtverunreinigungen maximal 0,01 %. Das Material wurde ebenfalls bei 1300 °C geglüht, wodurch das stark kaltverfestigte Gefüge mit einer Härte von 160 HV 10 rekristallisierte. Die mittlere Korngröße nach der Glühung lag bei ca. 80 µm, so daß der Einfluß der Korngrenzendiffusion bei den Experimenten gering sein sollte.

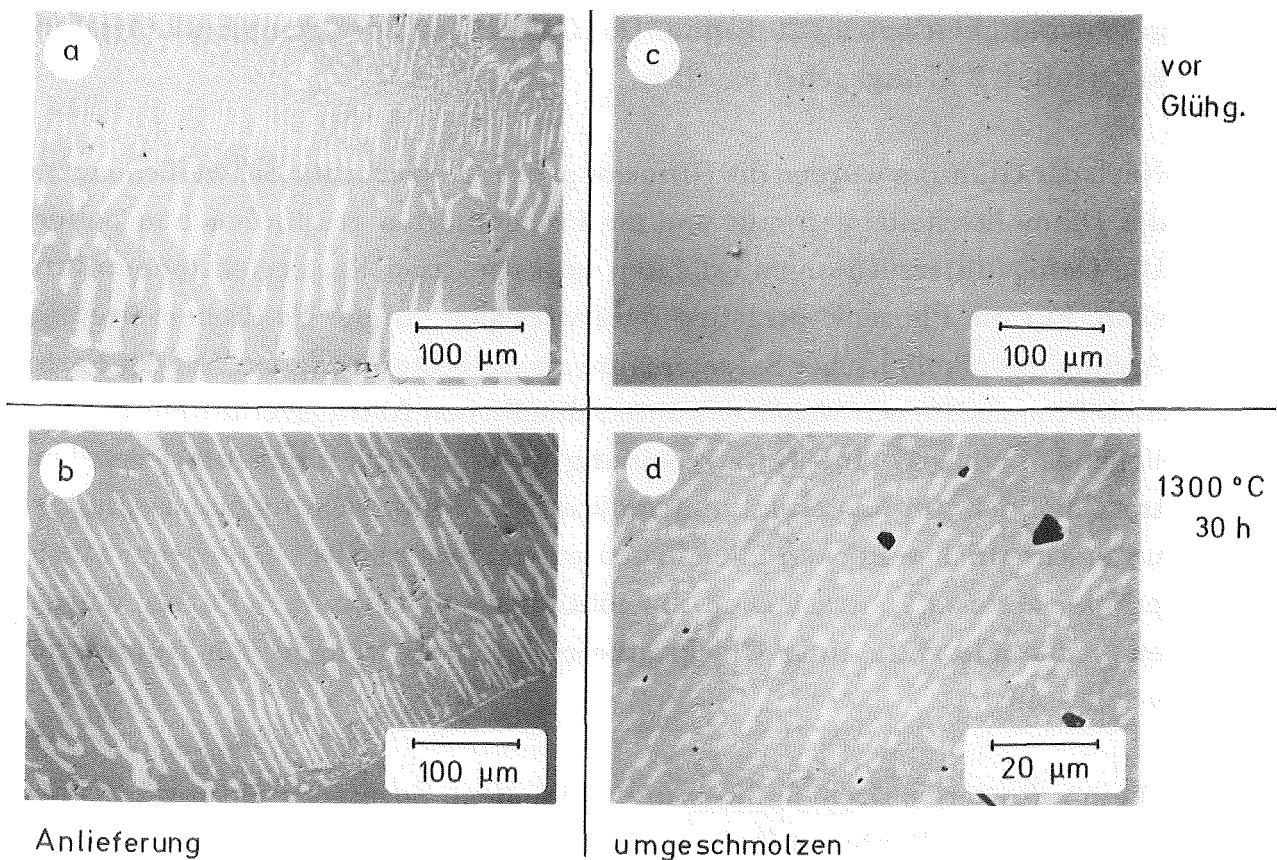
Für die Diffusionsversuche wurden aus beiden Materialien Proben mit den Abmessungen 8 x 8 x 10 mm durch Drahterosion herausgearbeitet. Die Kontaktflächen wurden mit metallographischen Verfahren geschliffen und bis zu einer Körnung von 1 µm diamantpoliert. Unmittelbar vor den Versuchen erfolgte eine Ultraschallreinigung der Kontaktflächen. Die Diffusionsglühungen erfolgten in einer Anpreßvorrichtung aus Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, mit der ein leichter Anpreßdruck während der gesamten Glühdauer aufrechterhalten wurde. Als Schutzgasatmosphäre fand He Verwendung, wobei zur Beseitigung von Restverunreinigungen Ti-Schwamm als Getter eingesetzt wurde. Die Aufheiz- und Abkühlgeschwindigkeit betrug 20 K/min. Die Genauigkeit der Temperaturregelung kann mit ± 2 °C angegeben werden.

Nach der Glühung wurden die Diffusionpaare senkrecht zur Schweißebene mit der Diamantscheibe getrennt und die Probenhälften geschliffen und poliert. Die Gefügeuntersuchungen erfolgten im Licht- und Rasterelektronenmikroskop. Für die Phasenkontrastierung erwies sich auf der Fe-Proben- und Nb-Proben- Seite eine Ätzung mit alkoholischer Salpetersäure als am besten geeignet. Auf der Ferro- niob-Proben- Seite war wegen des unterschiedlichen Abtragsverhaltens der vor- liegenden Phasen eine Unterscheidung mittels Differential-Interferenzkon- trast möglich. Im Rasterelektronenmikroskop ergibt sich aufgrund der stark unterschiedlichen Rückstreuoeffizienten von Fe und Nb [149] ein sehr ausge-prägter Materialkontrast. Die Diffusantentiefen in den einzelnen Phasen wurden entweder mit Hilfe eines Objektmikrometers oder anhand von Aufnahmen vermessen.

Die am Rasterelektronenmikroskop vorhandene Zusatzeinrichtung zur ener- giedispersiven Röntgenmikroanalyse (EDX) wurde zur vergleichenden Be- stimmung des Nb-Gehalts eingesetzt. An einigen ausgewählten Proben wurden mittels wellenlängendispersiver Röntgenmikroanalyse (WDX) Kon- zentrationsprofile über die gesamte Diffusionszone ermittelt. Außerdem erfolgten Röntgenbeugungsuntersuchungen zur Bestimmung der Kristall- struktur der im Ferroniob vorliegenden Phasen.

3.1.1.2.2 Ergebnisse zur Phasenzusammensetzung des verwendeten Ferroniobs

Abb. 23 gibt die auf Nb- $K_{\alpha}$  normierten Intensitäten der Nb- und Fe-Linien der EDX-Analysen für die unterschiedlich vorbehandelten Ferroniobproben wieder. Es ist zu erkennen, daß die Langzeitglühung die Phasenzusammensetzung des Ausgangsmaterials nicht beeinflusst. Nach dem Umschmelzen erscheint das Gefüge zunächst einphasig. Bei der Glühung scheidet sich aus der übersättigten Matrix eine Nb-reichere Phase aus, wobei die Ausscheidungen und die Matrix in ihrer Zusammensetzung den Phasen des Anlieferungs-



relative EDX - Intensität [%]	a)		b)		d)	
	Nb(L $_{\alpha}$ )	Fe(K $_{\alpha}$ )	Nb(L $_{\alpha}$ )	Fe(K $_{\alpha}$ )	Nb(L $_{\alpha}$ )	Fe(K $_{\alpha}$ )
helle Phase	100	5	100	6	100	14
dunkle Phase	47	45	52	49	57	53

Abb. 23: Gefüge des verwendeten Ferroniobs in unterschiedlichen Behandlungszuständen.

zustandes entsprechen. Die geringen Abweichungen sind vermutlich auf das zu geringe laterale Auflösungsvermögen der EDX-Methode bei den sehr feinen Ausscheidungen der umgeschmolzenen Proben zurückzuführen. Die Ergebnisse sind in guter Übereinstimmung mit den WDX-Mikrosondenanalysen für den durch Diffusion unbeeinflussten Ferroniob-Teil der Diffusionspaare. Die minimale gemessene Nb-Konzentration liegt hier bei 50 bis 55 at-%, die maximale Nb-Konzentration beträgt 62 bis 66 at-%. Diese Konzentrationen sollten die obere Grenze des Homogenitätsbereiches der Matrix bzw. die untere Grenze des Homogenitätsbereiches der Ausscheidungen wiedergeben. Danach handelt es sich bei der Matrix um die  $\mu$ -Phase  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  und bei den hell erscheinenden Ausscheidungen um die  $\eta$ -Phase  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ .

Tab. 6: Ergebnisse der Röntgendiffraktometrie für Ferroniob

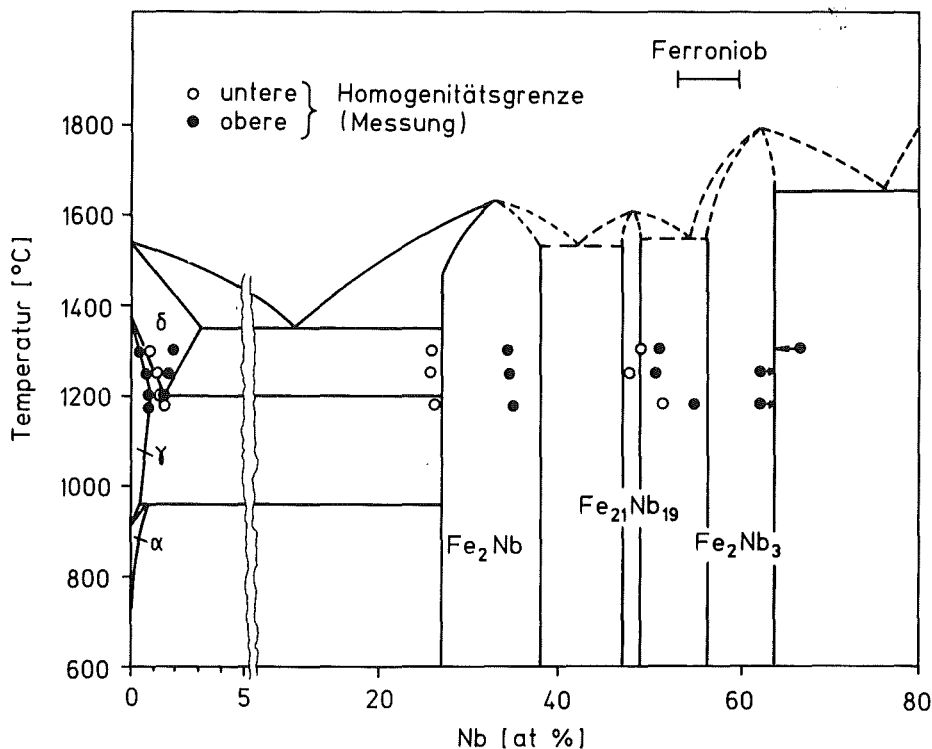
Netzebenenabstand [nm]	gemessene Intensität* [%]	$\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ASTM	Netzebenenabstand [nm]	gemessene Intensität* [%]	$\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ ASTM
0,2462	90	100	0,1981	32	40
0,2395	16	–	0,1895	14	10
0,2356	45	–	0,1863	12	–
0,2289	16	–	0,1819	11	–
0,2268	61	60	0,1425	10	40
0,2235	31	10	0,1380	12	60
0,2156	100	100	0,1354	11	30
0,2127	16	–	0,1346	10	70
0,2110	73	70	0,1315	6	20
0,2024	22	10	0,1274	14	100

\* aus Peakhöhe

Röntgenographisch ließ sich an pulverisiertem Ferroniob  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  nachweisen (vgl. Tab. 6). Die Intensitäten der gemessenen Beugungslinien stimmen dabei sehr gut mit den Messungen von Raman [139] überein, der im Bereich kleiner Netzebenenabstände geringere Intensitäten angibt als die in der ASTM-Kartei zitierte Arbeit von Kripiakevick et al. [140]. Die wenigen, nicht der  $\mu$ -Phase zuzuordnenden Beugungslinien ermöglichen keine röntgenographische Strukturbestimmung für die  $\eta$ -Phase, sind aber hinsichtlich der Netzebenenabstände kompatibel mit ihrer in Tab. 4 angegebenen Elementarzelle.



Insgesamt ergeben sich damit gewisse Abweichungen der vorliegenden Legierung zu den beiden neueren veröffentlichten Phasendiagrammen Fe-Nb [40,128]. Die erste betrifft das Auftreten der  $\eta$ -Phase, welche in den meisten neueren Untersuchungen nicht beobachtet wurde. Die  $\eta$ -Phasen können durch Nichtmetallatome stabilisiert werden, im Falle Fe-Nb insbesondere durch N und O [51], weshalb einige Autoren das Auftreten von  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  auf Verunreinigungen zurückführen. Dies könnte auch bei den vorliegenden Untersuchungen der Fall sein, obwohl die entsprechenden Verunreinigungen zusammen lediglich 0,2 % betragen. Die zweite Abweichung betrifft das Schmelzverhalten der  $\mu$ -Phase. Die Gefügeuntersuchungen zeigen deutlich, daß diese Phase sowohl im angelieferten, als auch im umgeschmolzenen Material direkt aus der Schmelze entsteht. Bei langsamer Abkühlung ist eine eutektische Erstarrung zusammen mit der  $\eta$ -Phase möglich. Auch bei der schnellen Erstarrung beim Umschmelzen erfolgt schon eine eutektische Entmischung, wie die reihenförmige Anordnung der Ausscheidungen nach der Anlassglühung belegt (vgl. Abb. 23). Die  $\mu$ -Phase muß deshalb wie in der Darstellung von Paul und Swartzendruber [128] als kongruent schmelzend angenommen werden. Für das zu betrachtende technische Legierungssystem ergibt sich dann ein Phasendiagramm gemäß [128], bei dem wie in [40] zusätzlich die  $\eta$ -Phase auftritt. Beide Phasen bilden ein eutektisches Teilsystem (Abb. 24).

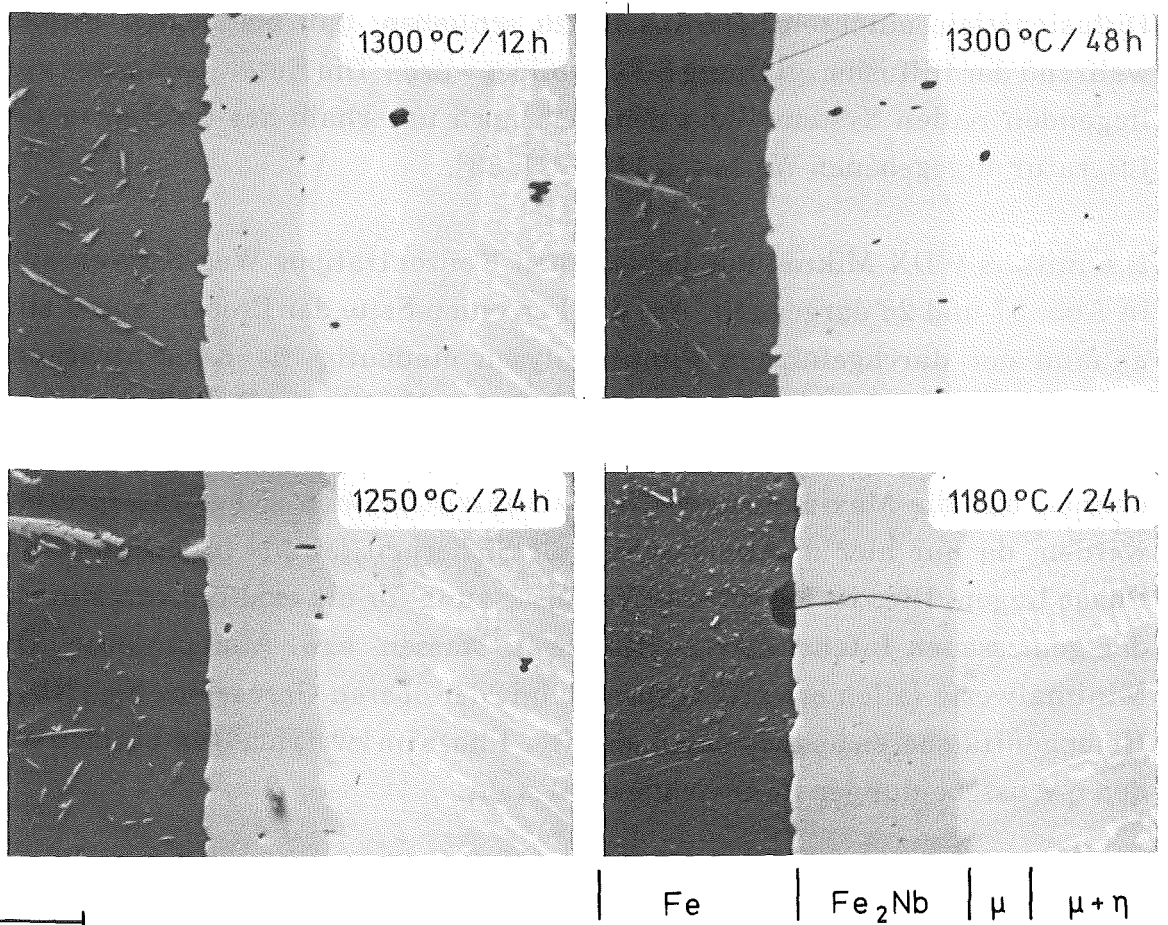


**Abb. 24:** Fe-Nb-Phasendiagramm unter Berücksichtigung der experimentellen Befunde.  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  und  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  ( $\mu$ ) nach [128],  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  ( $\eta$ ) nach [40].

Nach diesem Phasendiagramm sollte sich zwischen den Diffusionspaaren Fe-Ferroniob die Lavesphase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  ausbilden, die je nach Temperatur mit der  $\alpha$ -,  $\gamma$ - oder  $\delta$ -Modifikation des Eisens im Gleichgewicht steht. Im Bereich der angestrebten Sintertemperaturen von 1200 - 1300 °C ist die  $\delta$ -Phase stabil, unterhalb von 1208 °C [54] (1190 °C [133]) zunächst die  $\gamma$ -Phase. Die Löslichkeit für Nb in  $\delta$ -Fe ist bei der Umwandlungstemperatur um ca. 50 % höher als im  $\gamma$ -Fe. Deshalb wurden Diffusionversuche bis herunter zu 1180 °C durchgeführt.

### 3.1.1.2.3 Ergebnisse der Diffusionsexperimente

Abb. 25 zeigt die Diffusionszone bei unterschiedlichen Glühdauern und -temperaturen in unmittelbarer Nähe der ursprünglichen Schweißebene. In allen Fällen ist die neugebildete Phase  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  deutlich zu erkennen. Im Ferroniobteil der Diffusionspaare schließt sich daran ein mehr oder weniger stark ausgeprägter einphasiger Bereich an, der durch die Auflösung der  $\eta$ -Ausscheidungen infolge abnehmender Nb-Konzentration zustande kommt. Der größte Teil



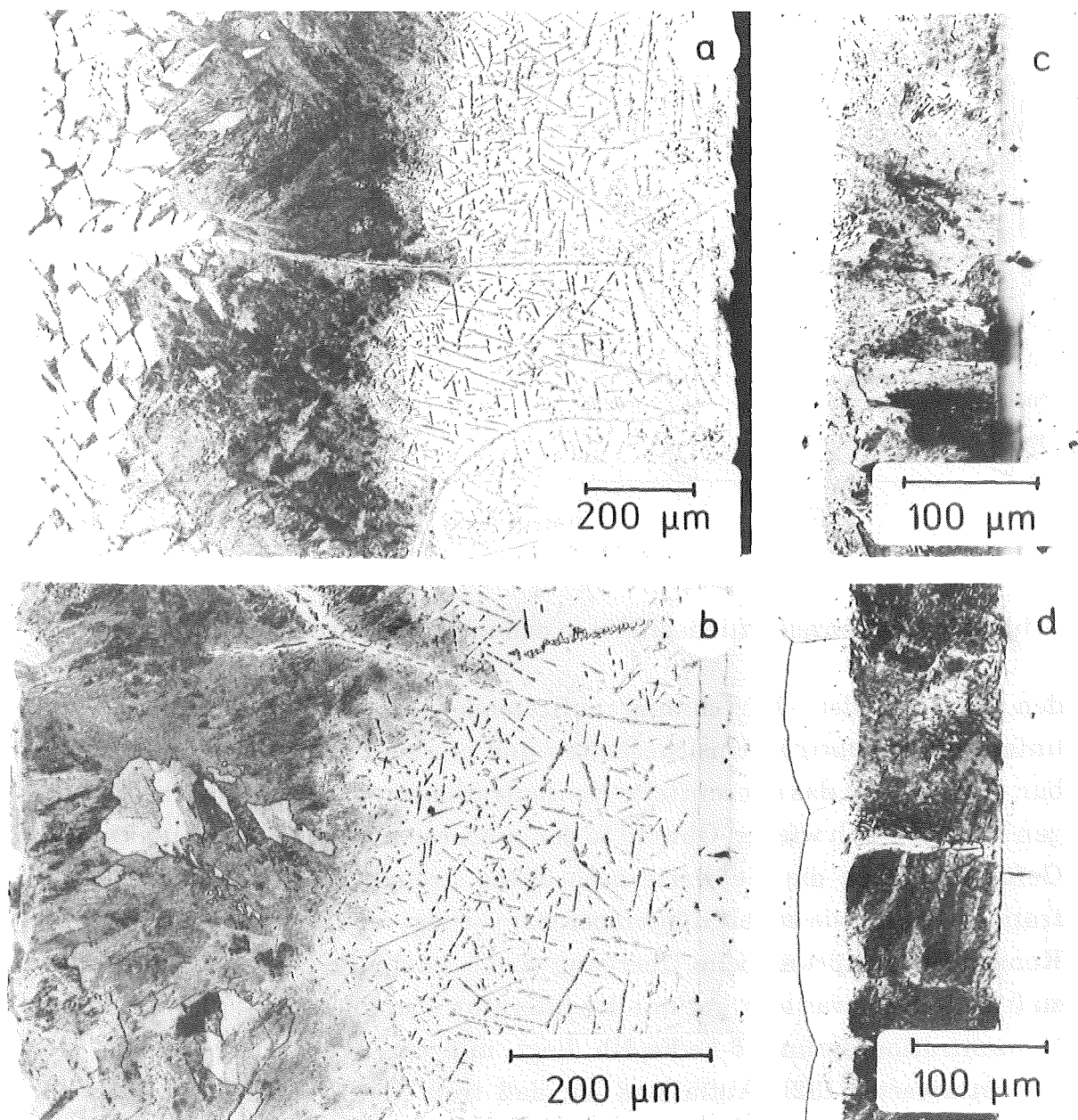
**Abb. 25:** Diffusionszone in der Nähe der Schweißebene.

der Ferroniob-Probenhälfte zeigt das durch Diffusion unbeeinflusste Ausgangsgefüge mit dem Phasengemisch  $\mu + \eta$ .

Das Gefüge auf der Fe-Seite der Diffusionspaare wird durch das eutektoid zerfallende  $\delta$ -Fe geprägt (Abb. 26). Bei den bei 1300 und 1250 °C geglühten Proben erfolgt im Bereich hoher Nb-Konzentration eine übereutektoide nadelige Ausscheidung von  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  bei der Abkühlung. Daran schließt sich ein eutektoider Gefügebereich an. Bei der 1300 °C-Glühung bilden voreutektoid ausgeschiedene Fe-Körner das Ende der Diffusionszone. Bei 1250 °C wird dieses Ende durch einen schmalen Saum einzelner Ausscheidungen markiert, der direkt der eutektoiden Zone vorgelagert ist. Dabei handelt es sich um den Probenbereich, der sich bei Versuchstemperatur in der  $\gamma$ -Phase befindet. Er ist hier stärker ausgeprägt, weil bei 1250 °C die Nb-Löslichkeit im  $\gamma$ -Fe größer ist als bei 1300 °C, und die untere Nb-Konzentration im  $\delta$ -Fe näher am eutektoiden Punkt liegt. Sowohl bei den 1200 °C-, als auch bei den 1180 °C-Versuchen erfolgt die Ausscheidung des gelösten Nb nahezu über die gesamte Diffusionstiefe eutektoid. Daraus ist zu schließen, daß bei beiden Proben während der Diffusionsglühung  $\delta$ -Fe gebildet wurde. Die Eutektoidale des vorliegenden realen Systems liegt demnach noch unterhalb des tiefsten in der Literatur angegebenen Werts von 1190 °C [133].

Die mittels WDX-Mikrosonde gemessenen Konzentrations-Weg-Kurven sind in Abb. 27 und 28 dargestellt. Auf der Ferroniob-Seite der Proben lassen sich anhand der durchgeführten Punktanalysen eindeutig die Konzentrationsprofile in den einphasigen Bereichen der Phasen  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  und  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  ( $\mu$ ) festlegen. Innerhalb des zweiphasigen Bereichs im unbeeinflussten Ferroniob können nur die Maximal- und Minimalkonzentrationen sicher interpretiert werden, da nur hier die Meßpunkte mit Sicherheit jeweils innerhalb einer Phase liegen. Dies ist jedoch eine Voraussetzung für die exakte Umrechnung der gemessenen Intensitätsverhältnisse in Massen- bzw. Atomprozent. Die Minimalwerte fallen erwartungsgemäß mit der oberen Grenze des  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ -Homogenitätsbereichs zusammen, da diese Phase im zweiphasigen Bereich mit den  $\eta$ -Ausscheidungen im Gleichgewicht steht.

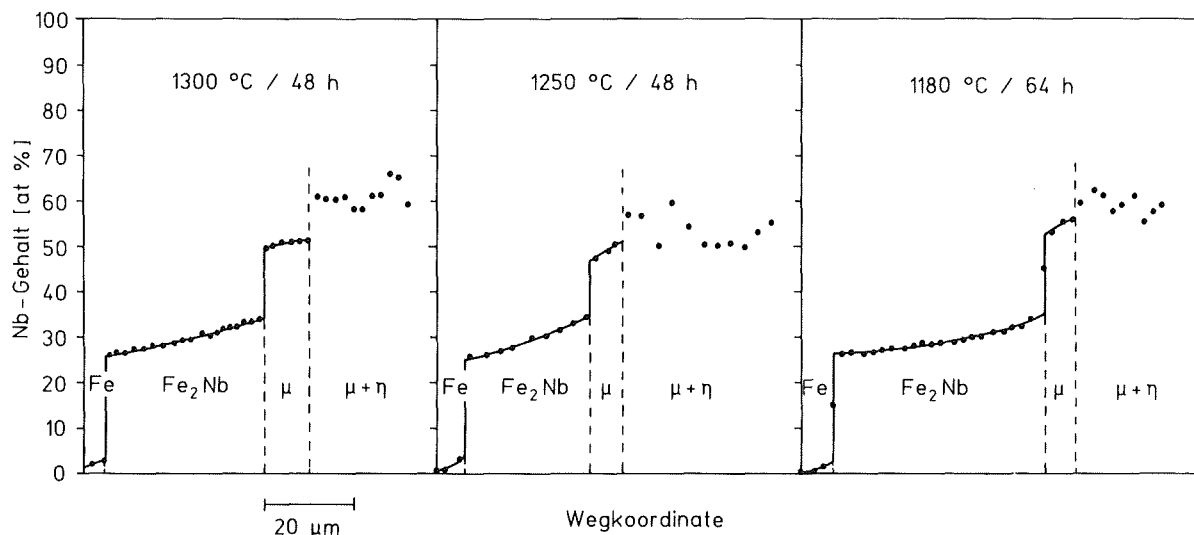
Auf der Fe-Seite der Diffusionspaare ergibt sich wegen der Nb-Ausscheidung bei der Abkühlung ein ähnliches Analysenproblem. Um das Nb-Konzentrationsprofil aber zumindest näherungsweise darstellen zu können, wurden die Nb- und Fe-Impulse für einen Meßwert durch Abrastern eines  $100 \mu\text{m} \times 100$



**Abb. 26:** Diffusionszone auf der Fe-Seite der Proben nach unterschiedlichen Glühbedingungen.

a) 1300 °C - 24 h, b) 1250 °C - 24 h, c) 1200 °C - 6 h, d) 1180 °C - 24 h.

μm großen Meßfeldes gewonnen. Der Abstand der Meßpunkte wurde zu 50 μm gewählt, so daß sich die einzelnen Meßfelder zu 50 % überlappen. Dies bewirkt eine Mittelwertbildung über die Fe-Matrix und die Fe<sub>2</sub>Nb-Ausscheidungen. Allerdings kann keine exakte Umrechnung der Linienintensitäten in Konzentrationen vorgenommen werden, da sich die Ordnungszahl- und Absorptionskorrekturfaktoren für die beiden vorliegenden Phasen geringfügig unterschieden.



**Abb. 27:** Nb-Konzentrationsprofile in den intermetallischen Phasen.

den. Der bei der Umrechnung auftretende Fehler liegt allerdings weit unterhalb der übrigen Unsicherheiten und erscheint deshalb vernachlässigbar. Abb. 28 gibt das so ermittelte Konzentrationsprofil für die Glühbedingungen 1300 °C - 48 h wieder. Obwohl in den größeren über- und untereutektoiden Gefügebereichen die Meßwerte noch etwas streuen, lässt sich der Konzentrationsverlauf wie er bei Glühtemperatur vorliegt relativ genau angeben. Der Konzentrationssprung beim Übergang vom  $\delta$ - zum  $\gamma$ -Fe ergibt sich graphisch zu 0,4 Atom-%, was sehr gut mit der Literatur übereinstimmt [133]. Auch der Konzentrationssprung  $\delta$ -Fe/Fe<sub>2</sub>Nb liegt mit ca. 2 at-% im Bereich der Literaturwerte [132]. Auffallend ist, daß trotz vergleichbarem Konzentrationsgefälle die Eindringtiefe des Nb in der  $\gamma$ -Phase wesentlich geringer ist als in der  $\delta$ -Phase.

In Abb. 29 ist die Wachstumskinetik der gesamten Diffusionsschicht im Eisen und diejenige der Fe<sub>2</sub>Nb-Schicht dargestellt. Die Wachstumskinetik des einphasigen Bereichs Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub> konnte nicht mit Sicherheit bestimmt werden, da die Schichtdicken sehr gering waren. In beiden Fällen ergibt sich eindeutig eine  $\sqrt{t}$ -Abhängigkeit. Die parabolische Wachstumskonstante nimmt für die Diffusionsschicht im Eisen mit der Temperatur ab. Für das Fe<sub>2</sub>Nb-Schichtenwachstum wird keine eindeutige Temperaturabhängigkeit beobachtet. Die

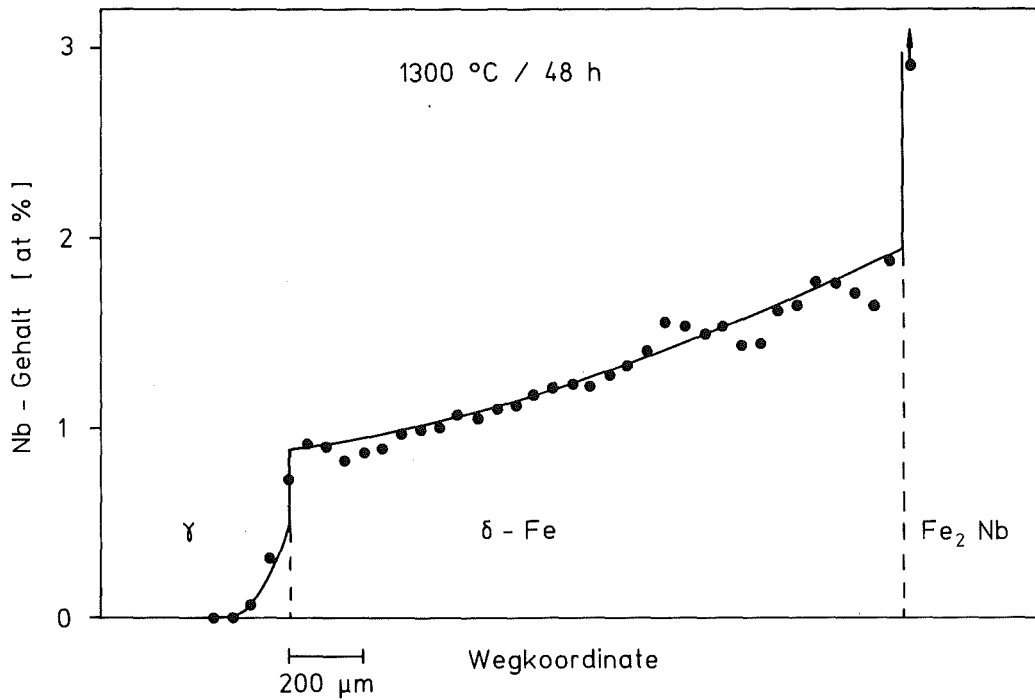


Abb. 28: Nb-Konzentrationsprofil auf der Fe-Seite der Diffusionsprobe (1300 °C - 48 h).

Wachstumskonstante ist hier sehr ähnlich für die Temperaturen 1300 °C und 1250 °C einerseits, sowie 1200 °C und 1180 °C andererseits. Bei den letztgenannten Temperaturen erfolgt eindeutig ein schnelleres Schichtenwachstum als bei den beiden erstgenannten höheren Temperaturen.

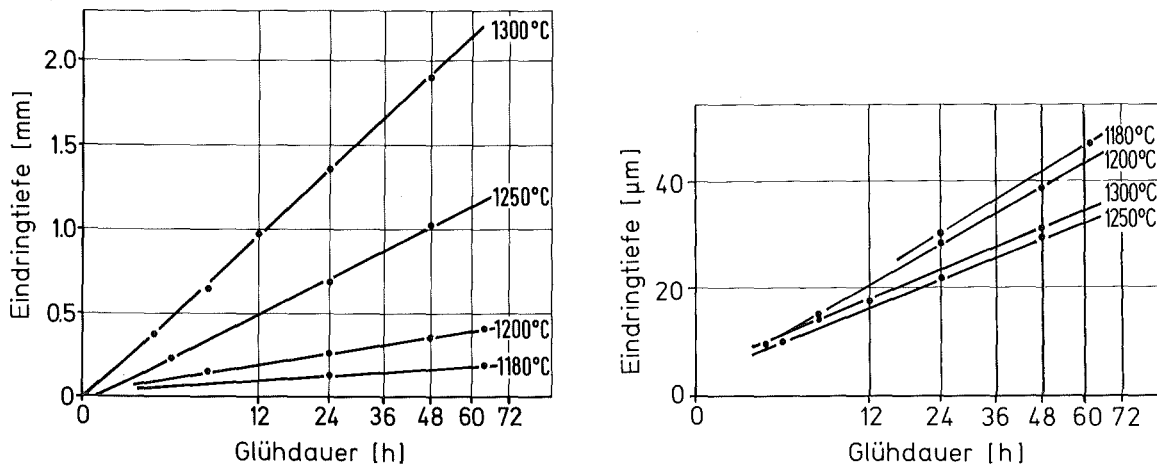
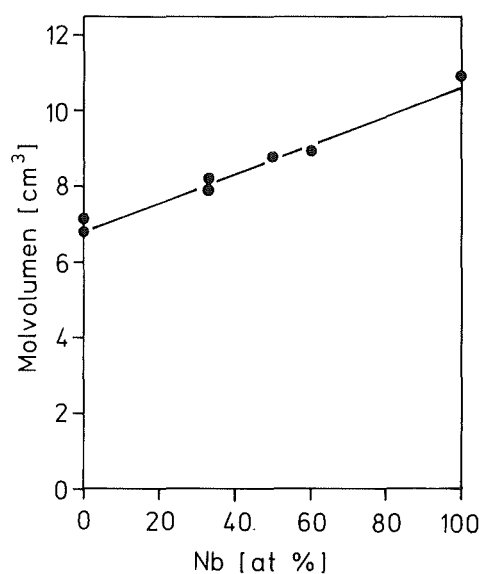


Abb. 29: Wachstumskinetik der Diffusionsschichten. Links  $\gamma + \delta$ , rechts  $\text{Fe}_2\text{Nb}$ .

### 3.1.1.2.4 Bewertung der Diffusionsexperimente

Die vorliegenden Modellexperimente lassen erkennen, daß die Homogenisierung in dem betrachteten realen System Fe-Ferroniob durch unterschiedliche Faktoren beeinflußt wird. Das verwendete Ferroniob kann als zweiphasige Nb-Quelle aufgefaßt werden, aus dem Nb-Atome ins umgebende Eisen abwandern und in die Fe-Atome in der Gegenrichtung eindiffundieren. Neben der Diffusion der beiden Elemente in den 5 beobachteten unterschiedlichen Phasen spielt dabei die Auflösung einer Phase ( $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ ) und die Entstehung einer neuen Phase ( $\text{Fe}_2\text{Nb}$ ) eine Rolle. Geschwindigkeitsbestimmend ist allerdings ausschließlich die Diffusion und nicht die notwendigen Grenzflächenreaktionen. Dies zeigt sich sowohl am Verlauf der gemessenen Konzentrationsprofile, die jeweils eine Konzentrationsabnahme in den einphasigen Bereichen in Diffusionsrichtung aufweisen, als auch am Vorherrschen eines parabolischen Wachstumsgesetzes.

Dies ermöglicht die Berechnung der in den auftretenden Phasen vorherrschenden Interdiffusionskoeffizienten  $\tilde{D}(i)$ . Als Berechnungsverfahren bietet sich in erster Näherung die Methode von Boltzmann und Matano an, die auch in Mehrphasensystemen mit Konzentrationsprüngen anwendbar ist [144]. Allerdings erfordert diese Methode die Konstanz des Molvolumens über den betrachteten Konzentrationsbereich. Berechnet man dieses anhand der in Tab. 4 aufgeführten Röntgengichte, so ergibt sich der in Abb. 30 dargestellte Verlauf. Die



**Abb. 30:** Molvolumina im System Fe-Nb.

Unterschiede zwischen dem reinen Eisen und dem verwendeten Ferroniob betragen über 30 %.

Deshalb wurde die von Wagner [145] abgeleitete Bestimmungsgleichung (10) für den Diffusionskoeffizienten herangezogen, mit:

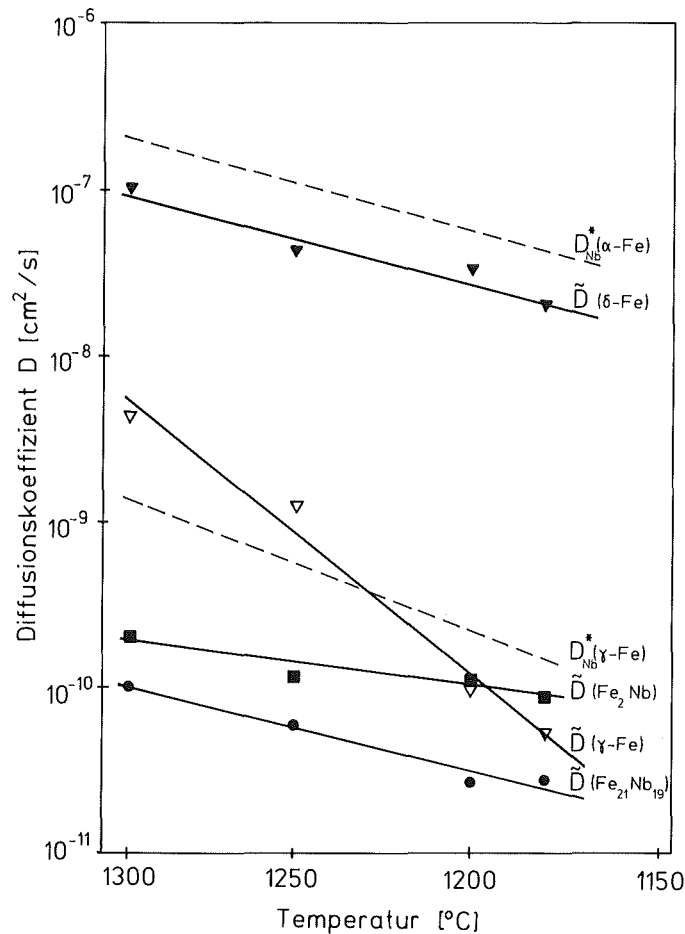
$$D(N^*) = \frac{N^+ - N^-}{2t} \cdot \left( \frac{\partial x}{\partial N} \right)_{x=x^*} \cdot V_m(N^*) \cdot \left[ (1-y^*) \int_{-\infty}^{x^*} \frac{y}{V_m} dx + y^* \int_{x^*}^{+\infty} \frac{1-y}{V_m} dx \right] \quad (10)$$

- N Molenbruch der Komponente B  
 N<sup>+</sup>, N<sup>-</sup> Ausgangskonzentration in den Probenhälften (x → ±∞)  
 V<sub>m</sub> Molvolumen = Volumen, in dem (1-N) mol A und N mol B enthalten sind  
 y = (N-N<sup>-</sup>)/(N<sup>+</sup>-N<sup>-</sup>)  
 Index \* betrachtete Stelle der Konzentrationskurve

Diese Gleichung gestattet die Bestimmung des Interdiffusionskoeffizienten über den gesamten Konzentrationsbereich, was aber eine sehr genaue Kenntnis der Konzentrationsprofile voraussetzt. Um die mittleren Diffusionskoeffizienten innerhalb einer Phase zu bestimmen, ist es allerdings ausreichend, einen linearen Konzentrationsverlauf über den Homogenitätsbereich dieser Phase anzunehmen mit N\* als Mittelwert der Randkonzentrationen [146]. Diese Vorgehensweise wurde gewählt, wobei die Randkonzentrationen den gemessenen Konzentrationsprofilen entnommen wurden. Wegen der Streuung dieser Randkonzentrationen bei der μ-Phase (vgl. Abb. 24 und 27) wurden hier für alle Temperaturen die bei 1300 °C bestimmten Werte zugrunde gelegt. Die Schichtdicke der einzelnen Phasen wurde gemäß der statistisch besser abgesicherten Schichtdickenmessung korrigiert. Bei der Rechnung wurde V<sub>m</sub> innerhalb der einzelnen Phasen als konstant angenommen. Dies führt wegen der relativ engen Homogenitätsbereich nur zu einem geringen Fehler. Die größte Fehlerquelle liegt in der Bestimmung von (∂x/∂N) bzw. (Δx/ΔN) bei sehr kleinen Konzentrationsunterschieden oder sehr kleinen Schichtdicken.

Abb. 31 zeigt in einer Arrheniusauftragung die so bestimmten mittleren Diffusionskoeffizienten für die δ- und γ-Phase des Eisens und die intermetallischen Phasen Fe<sub>2</sub>Nb und Fe<sub>21</sub>Nb<sub>19</sub>. Zum Vergleich sind die Nb-Tracerdiffusionskoeffizienten im α- und γ-Eisen gemäß Tab. 1 mit eingetragen, wobei





**Abb. 31:** Arrheniusdarstellung der gemessenen mittleren Interdiffusionskoeffizienten ( $\tilde{D}$ ) im Vergleich mit Tracer-Werten ( $D^*$ ).

die  $\alpha$ -Werte in den dargestellten Temperaturbereich des  $\delta$ -Eisens extrapoliert wurden. Die Übereinstimmung mit den gemessenen Interdiffusionskoeffizienten ist, besonders im Falle der  $\alpha/\delta$ -Phase, erstaunlich gut. Die Diffusion verläuft sehr rasch in der krz-Fe-Modifikation. Der Diffusionskoeffizient für die kfz-Modifikation  $\tilde{D}(\gamma)$  liegt um 1,5 bis 2,5 Größenordnungen unter dem für die  $\delta$ -Phase. Der Interdiffusionskoeffizient in den intermetallischen Phasen ist bei den für die Sinterung in Frage kommenden Temperaturen um 1300 °C deutlich niedriger als im  $\gamma$ -Fe. Allerdings fällt  $\tilde{D}(\gamma)$  für die Glühtemperaturen 1200 °C und 1180 °C stark ab und liegt dann in der gleichen Größenordnung wie  $\tilde{D}(Fe_2Nb)$  und  $\tilde{D}(Fe_{21}Nb_{19})$ . Die Zunahme der Wachstumskonstanten für die Lavesphase  $Fe_2Nb$  mit abnehmender Temperatur resultiert aus der unterschiedlichen Temperaturabhängigkeit der einzelnen Diffusionskoeffizienten.

Da  $\bar{D}(\text{Fe}_2\text{Nb})$  die niedrigste Aktivierungsenergie aufweist, nimmt die Diffusionsgeschwindigkeit in der Lavesphase weniger stark mit der Temperatur ab als in den Nachbarphasen. Dies führt dazu, daß diese Phase bei 1180 °C in Richtung beider Nachbarphasen wächst. Bei 1300 °C wächst sie dagegen nur in Richtung der  $\mu$ -Phase, während sie auf der  $\delta$ -Seite mit etwas langsamerer Geschwindigkeit aufgezehrt wird.

#### 3.1.1.2.5 Abschätzung des Homogenisierungsablaufs

Für den Ablauf der Homogenisierung in Sintereisen-Preßkörpern mit Ferroniob als Legierungsträger können aus den Experimenten einige wichtige Schlußfolgerungen gezogen werden. Die erste liegt darin, daß die Homogenisierung diffusionskontrolliert abläuft und daß dabei die in der Literatur angegebenen intermetallischen Phasen  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ ,  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  und  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  auftreten. Die mittleren Interdiffusionskoeffizienten in diesen Phasen reihen sich ein zwischen den Tracerdiffusionskoeffizienten für Nb in Fe (Abb. 31) und denen für Fe in Nb (ca  $2 \cdot 10^{-11}$  cm<sup>2</sup>/s bei 1300 °C, [141]). Eine diffusionshemmende Wirkung dieser Phasen liegt also offensichtlich nicht vor.

Für eine quantitative Analyse der Homogenisierungskinetik bietet sich das bereits in Kap. 3.1.1.1 verwendete Modell der konzentrischen Kugeln an, das mit den gemessenen Interdiffusionskoeffizienten im Prinzip numerisch behandelt werden kann. Allerdings stellt das Auftreten von 5 Phasen mit 4 Konzentrationssprungstellen eine relativ große Fehlerquelle dar, so daß explizite Rechenverfahren wie in [126] nicht anwendbar sind. Qualitativ läßt sich die Entwicklung des Konzentrationsprofils auch aus den mit Ebenengeometrie durchgeführten Diffusionsversuchen ableiten. Die Wachstumskinetik der einzelnen Phasen verläuft so lange entsprechend Abb. 29, wie im Innern der Legierungsträgerteilchen die beiden Phasen  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$  und  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$  nebeneinander vorliegen, d.h., die Ausgangskonzentration erhalten bleibt. Zu diesem Zeitpunkt hat die Diffusionsfront im Fe erst 5 % des gesamten Diffusionsweges erreicht, was sich über eine Massenbilanz recht einfach abschätzen läßt. Die Fe- $\delta$ -Phasengrenze ist dabei schon zu 30 % in das Ferroniobteilchen hineingewandert. Im weiteren Zeitablauf verschwindet zunächst die  $\text{Fe}_{21}\text{Nb}_{19}$ -Schicht, dann die  $\text{Fe}_2\text{Nb}_3$ -Phase, da die Diffusion in der  $\delta$ -Phase rascher erfolgt und die Konzentrationsgradienten in den erstgenannten Phasen abnehmen. Die Diffusionsfront hat dabei ca. 7 % des Gesamtweges er-

reicht. Dieser Zustand wird aufgrund des hohen Wertes von  $\tilde{D}$  ( $\delta$ ) sehr rasch erreicht.

Für die weitere Homogenisierung ist dann wieder ausschließlich das Diffusionsverhalten in der  $\gamma$ -Phase maßgebend. Mit Hilfe von Gl. (10) und den gemessenen Diffusionskoeffizienten erhält man Homogenisierungsdauern von 15 bzw. 90 Minuten für Sintertemperaturen von 1300 und 1250 °C, wenn man für den Diffusionsweg  $2R_A$  wieder den durch das Basispulver vorgegebenen Mindestwert von 80  $\mu\text{m}$  ansetzt. Bei 1200 °C verlängert sich diese Zeit bereits auf über 12 h. Diese Abschätzung zeigt, daß eine Einbringung von Nb über den Mischungsweg durchaus möglich ist. Allerdings ist auch hier mit einem relativ hohen Aufwand zu rechnen, der sich daraus ergibt, daß:

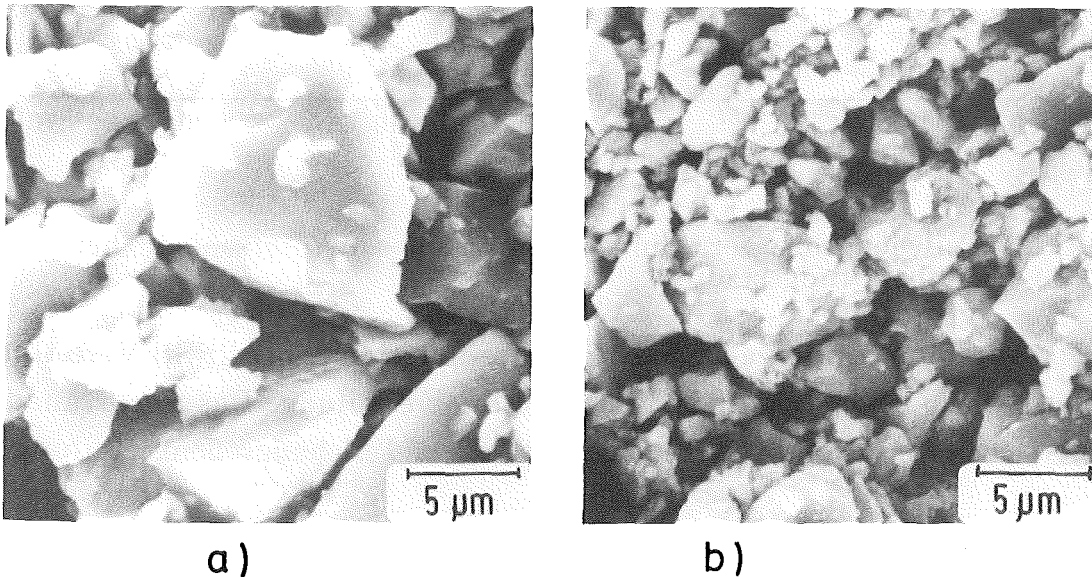
- Mit Sintertemperaturen oberhalb 1250 °C gearbeitet werden muß.
- Der Legierungsträger mit einer sehr kleinen Teilchengröße einzusetzen ist ( $d \approx 10 \mu\text{m}$ , vgl. Abb. 20).
- Der zugesetzte Legierungsanteil evtl. erhöht werden muß, um im gesamten Gefüge die notwendige Minimalkonzentration zu erreichen.

### 3.1.1.3 Aufbereitung der verwendeten Legierungsträger

Da die erforderliche Feinheit des Legierungsträgers von kommerziell angebotenen Ferrolegierungspulvern nicht erreicht wird, war eine Nachzerkleinerung notwendig. Bei Zerkleinerungsversuchen in einer Scheibenschwingmühle und einer Planetenkugelmühle stellten sich allerdings sowohl beim Ferrovand, als auch beim Ferroniob Mahlungsgleichgewichte mit mittleren Teilchengrößen von deutlich oberhalb 10  $\mu\text{m}$  ein. Dies machte eine Versprödung der Pulver vor der Nachzerkleinerung erforderlich. Die reinen Metalle V und Nb sind dafür bekannt, daß sie in hohem Maße Wasserstoff aufnehmen können [147], wobei schon sehr geringe Mengen zur Versprödung führen [148]. Die Wasserstofflöslichkeit nimmt dabei mit steigender Temperatur stark ab, so daß der eingebrachte Wasserstoff durch Erwärmung sehr leicht wieder entfernt werden kann. Die Wasserstofflöslichkeit sollte auch in den intermetallischen Phasen dieser Metalle erhalten bleiben, wenn die Metall-Metall-Atomabstände ca. 0,3 nm nicht überschreiten [149]. Deshalb wurde eine Wasserstoffbeladung der Ferrolegierungen über die Gasphase versucht, wobei die Verfahrensparameter in Anlehnung an die Literaturdaten für die reinen Metalle festgelegt wurden [150,151]. Die Pulver wurden dabei zunächst 20 Stunden bei 1000 °C im Vakuum ( $10^{-5}$  Torr) gegläht, um

vorhandene Oxidschichten zu entfernen. Danach wurde die Ofentemperatur auf 400 °C abgesenkt und ein konstanter H<sub>2</sub>-Druck von 1 bar aufgebracht. Nach 20 Stunden bei 400 °C wurden die Pulver mit 1 °C/min ebenfalls unter Wasserstoff abgekühlt.

Abb. 32 zeigt das Ergebnis einer Vergleichsmahlung von H<sub>2</sub>-beladenem und nicht beladenem Ferroniob. Es wird deutlich, daß das H<sub>2</sub>-beladene Pulver wesentlich feiner anfällt. Eine weitere Optimierung der Pulveraufbereitung



**Abb. 32:** Ferroniob nach Vergleichsmahlung in der Kugelmühle. Zerkleinerung: a) im Anlieferungszustand; b) nach H<sub>2</sub>-Beladung.

wurde durch den Einsatz einer Rührwerkskugelmühle erzielt. Um eine Kontamination des Mahlgutes gering zu halten, wurden Mahlgefäß (Ø 100 mm) und Mahlkugeln (Ø 3 mm) aus niedriglegiertem Vergütungsstahl verwendet. Die Mahlung erfolgte bei einer Drehzahl von 1500 U/min mit n-Heptan als Mahlflüssigkeit. Die Mahldauer war mit 15 min bereits ausreichend. Im Anschluß an die Mahlung wurde das Mahlgut zur Desagglomeration durch ein 25 µm-Sieb passiert und unter Vakuum bei 120 °C getrocknet. In Abb. 33 ist für das Ferroniob die Teilchengrößenverteilung der so aufbereiteten Pulver dem Anlieferungszustand gegenübergestellt. Der sehr geringe noch vorhandene Anteil mit  $d > 10 \mu\text{m}$  konnte durch eine Sichtung im Bahco-Windsichter [152] bei Einstellung einer Trenngrenze von 8 µm sicher entfernt werden. Die in Abb. 33 dargestellten Summenkurven verlaufen für den Anlieferungszustand und das Mahlgut in Form einer RRSB-Verteilung [153], wie sie bei den meisten Mahlvorgängen beobachtet wird. Der Korrelationskoeffizient liegt dabei bei 0,998. Für das Sichtgut ergibt sich dagegen ein Korrelationskoeffizient von nur

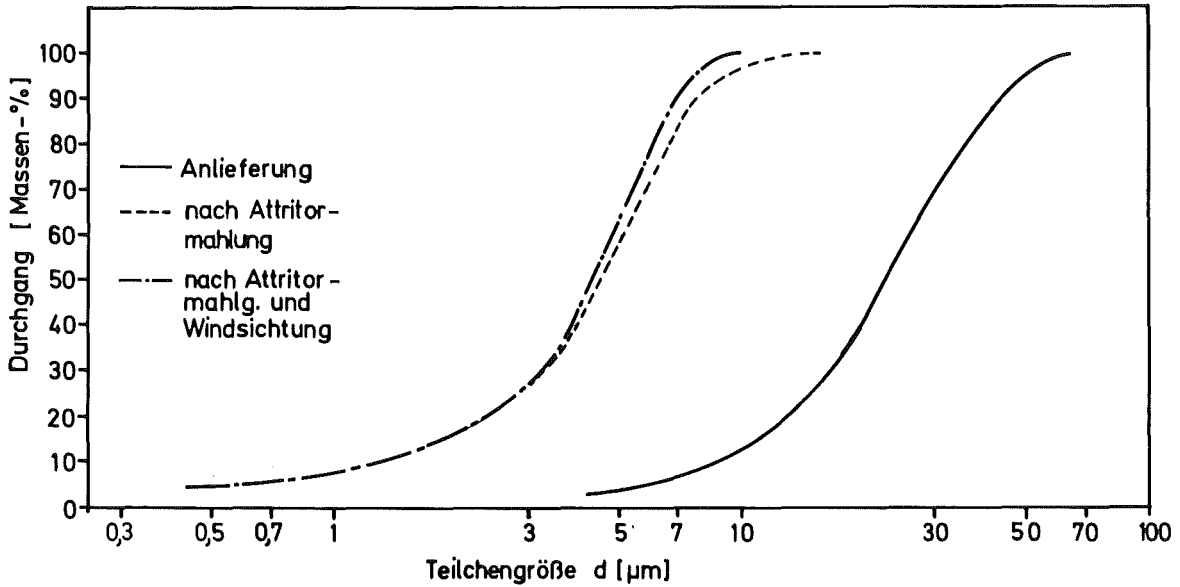


Abb. 33: Teilchengrößerverteilung des Ferroniobs in unterschiedlichen Aufbereitungsstadien.

0,975. Allerdings kommt auch hier die Verteilungskurve der RRSB-Verteilung näher als z.B. einer logarithmischen Normalverteilung. Das Ferrovanadin zeigt nach der gleichen Behandlung eine ähnliche Teilchengrößenverteilung.

Die chemische Zusammensetzung der Legierungsträger geht aus Tab. 7 hervor. Signifikante Unterschiede zwischen dem Anlieferungszustand und den für die Mischungslegierung aufbereiteten Pulvern ergeben sich im Wasserstoff- und im Sauerstoffgehalt, die im Zuge der Nachzerkleinerung ansteigen. Da dabei die spezifische Oberfläche von größenordnungsmäßig  $0,1 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $1 \text{ m}^2/\text{g}$  zunimmt, ist die Sauerstoffaufnahme beim Nachzerkleinern als relativ gering anzusehen. Der Wasserstoffgehalt erscheint ohne weitere Bedeutung, da er bei der Aufheizung auf Sintertemperatur wieder abgebaut werden sollte und Wasserstoff ohnehin zu den Hauptbestandteilen der verwendeten Atmosphären zählt.

Tab. 7: Zusammensetzung und mittlere Teilchengröße der verwendeten Legierungsträger im Anlieferungszustand und nach Aufbereitung.

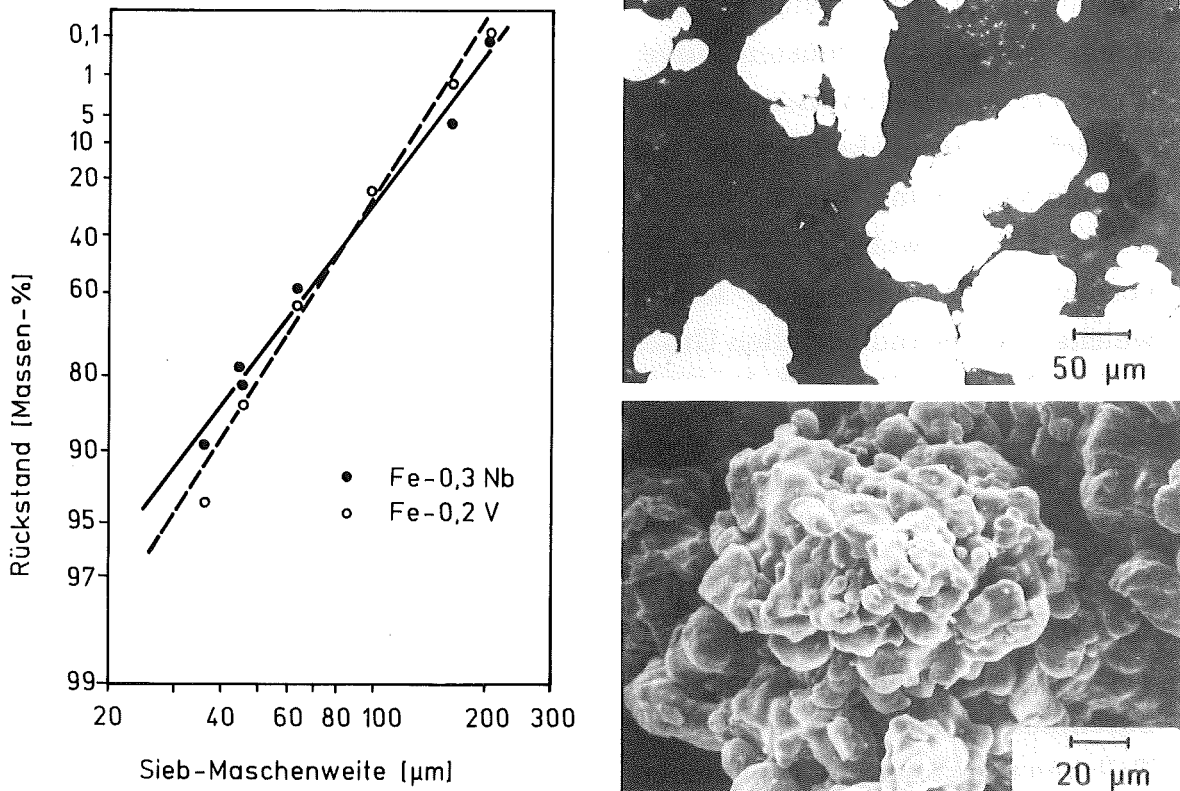
Material	Zustand	Chemische Zusammensetzung [%]							$d_{50}$ [ $\mu\text{m}$ ]
		Nb	V	O	C	N	S	H	
Ferro-Nb	Anlieferg.	66,8	n.b.	0,46	0,27	0,08	0,04	< 0,005	23,0
	Nachzerkl.	66,0	n.b.	1,13	0,33	0,06	0,03	0,031	4,3
Ferro-V	Anlieferg.	n.b.	58,4	1,1	0,08	0,07	0,06	< 0,005	35
	Nachzerkl.	n.b.	58,2	1,9	0,07	0,08	0,03	0,08	5,1

### 3.1.2 Nb- und V-mikrolegierte wasserverdüste Eisenpulver

Für die schmelzverdüsten Pulver wurde aufgrund von Vorversuchen an mischungslegierten Systemen ein Legierungsgehalt von 0,2 Molprozent angestrebt. Die wasserverdüsten Pulver wurden nach dem Mannesmann Demag- Meer-Verfahren [154] hergestellt. Die Verdüsung der legierten Stahlschmelzen erfolgte in 50 kg-Chargen auf einer Pilot-Verdüsungsanlage. Bei einer solchen Verdüsung findet erfahrungsgemäß eine Sauerstoffaufnahme von ca. 1 % statt [155], wobei O als Oxidschicht an der Oberfläche der Pulverteilchen vorliegt. Dies macht eine Reduktionsbehandlung der Pulver notwendig, welche in einer industriellen Großanlage unter den für die heutigen kommerziellen Pulver üblichen Bedingungen durchgeführt wurde. Die anschließende Zerkleinerung und Klassierung des entstandenen Reduktionskuchens erfolgte wiederum auf Pilotfertigungseinrichtungen.

Die so hergestellten Pulver entsprechen in ihren Eigenschaften den üblichen "leichten" Qualitäten der kommerziell angebotenen Verdüsungspulver. Ihre Teilchengröße liegt fast ausschließlich im Siebbereich, der mittlere Teilchendurchmesser der Siebanalyse ( $d_{50}$ -Wert) beträgt ca. 60  $\mu\text{m}$  (Abb. 34). Die Teilchen selbst bestehen bei beiden Pulvern aus zusammengesinterten Agglomeraten der bei der Verdüsung entstehenden Primärteilchen. Sie sind nahezu porenfrei, weisen aber eine unregelmäßige Teilchengestalt und eine stark zerklüftete Oberfläche auf. Dies führt zu einer relativ geringen Füllichte (vgl. Tab. 11) und damit zu einer ausgeprägten Relativbewegung der Teilchen beim Verpressen, was wiederum eine hohe Grünfestigkeit zur Folge hat.

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Pulver ist in Tabelle 8 angegeben. Der Gesamtgehalt an Nb bzw. V liegt im Rahmen der üblichen Schwankungsbreite um den angestrebten Wert. Als weiteres metallisches Legierungselement ist Mn in nennenswertem Umfang vorhanden, das vermutlich zusammen mit Si über die nicht spezifizierten Vorprodukte oder bei der metallurgischen Vorbehandlung der Schmelze in das Pulver gelangt. Der Gehalt an C und N, die zu einer Abbindung der Mikrolegierungselemente führen könnten, ist relativ gering. Der Sauerstoffgehalt liegt im Rahmen dessen entsprechender unlegierter Pulver. Durch eine Nachreduktion bei 1300 °C unter reinst- $\text{H}_2$  konnte der Sauerstoffgehalt der Nb-legierten Pulver auf 0,04 % und derjenige der V-legierten Pulver auf 0,08 % gesenkt werden. 45 Minuten nach Entnahme der Proben aus der  $\text{H}_2$ -Atmosphäre sind diese



**Abb. 34:** Teilchengrößenverteilung (RRSB-Netz) und Teilchenform der wasserverdunsteten mikrolegierten Pulver.

**Tab. 8:** Zusammensetzung der wasserverdunsteten mikrolegierten Pulver.

Material	Chemische Zusammensetzung [%]								
	Nb	V	O	C	N	Si	Mn	P	S
Fe-0,3 Nb	0,24	n.b.	0,22	0,057	0,006	0,02	0,10	0,012	0,004
Fe-0,2 V	n.b.	0,31	0,37	0,061	0,005	0,02	0,17	0,14	0,007

Gehalte allerdings schon wieder auf den doppelten Wert angestiegen. Nun reicht aber selbst der Sauerstoffgehalt unmittelbar nach der Reduktion zur Abbindung des vorhandenen Nb bzw. V aus. Außerdem wurden bei der Verarbeitung der Pulver nicht die mit gemischtlegierten Systemen erzielten Eigenschaften erreicht, was den Verdacht der vollständigen oxidischen Abbindung der Mikrolegierungselemente nahelegte. Da außerdem auf der Pulveroberfläche und im Teilcheninnern Ausscheidungen mit Anreicherung an Mn, Cr und Nb

bzw. V nachzuweisen waren, wurden weitere Untersuchungen zum Abbin-  
dungszustand der Mikrolegierungselemente durchgeführt [156]. Dazu wurden  
je 200 g der Pulver unter Bedingungen aufgelöst, bei denen die vorliegenden  
Carbide, Nitride oder Oxide der Legierungselemente ungelöst bleiben sollten,  
während die Metalle als Ionen in Lösung gehen. Für das Nb-legierte Pulver ist  
als Lösungsmittel konzentrierte Salzsäure geeignet [157], für das vanadin-  
haltige Pulver wurde nach [158] zwanzigprozentige Schwefelsäure verwendet.

Die Lösungsrückstände wurden zuerst durch ein Papierfaltenfilter und dann  
durch ein Polymerfilter abfiltriert. Für die löslichen Anteile an Nb und V  
ergeben sich 0,04 % und 0,02 % bezogen auf die Gesamtpulvermenge. Der  
überwiegende Anteil der Mikrolegierungselemente findet sich ungelöst im  
Rückstand wieder, dessen Hauptbestandteile in Tabelle 9 wiedergegeben sind.  
Neben den Mikrolegierungselementen reichern sich hier weitere sauerstoff-  
affine Metalle wie Cr, Mn und Si an. Daneben finden sich aber auch Fe und Cu.  
Der hohe Sauerstoffanteil läßt eine oxidische Abbindung zumindest der ersten  
Gruppe erwarten. Röntgenographisch ließ sich im Nb-legierten Pulver die  
Phase  $MnNb_2O_6$ , im V-legierten Pulver die Phase  $MnFe_2O_4$  nachweisen, was  
diese Erwartung bestätigt.

**Tab. 9:** Hauptbestandteile der Lösungsrück-  
stände.

Elemente	Gehalt im Rückstand [%]	
	Fe-0,3 Nb	Fe-0,2 V
Fe	2,4	31,7
Nb	24,0	0,3
V	3,9	14,0
Mn	14,4	8,2
Cr	8,5	8,7
Si	4,5	2,7
Cu	-	2,2
O	31,1	25,5
C	1,3	0,7
N	< 0,5	0,9
Ca	1,0	0,4



### 3.1.3 Einsatz der Inertgasverdüsung zur Herstellung eines Nb-mikrolegierten Eisenpulvers

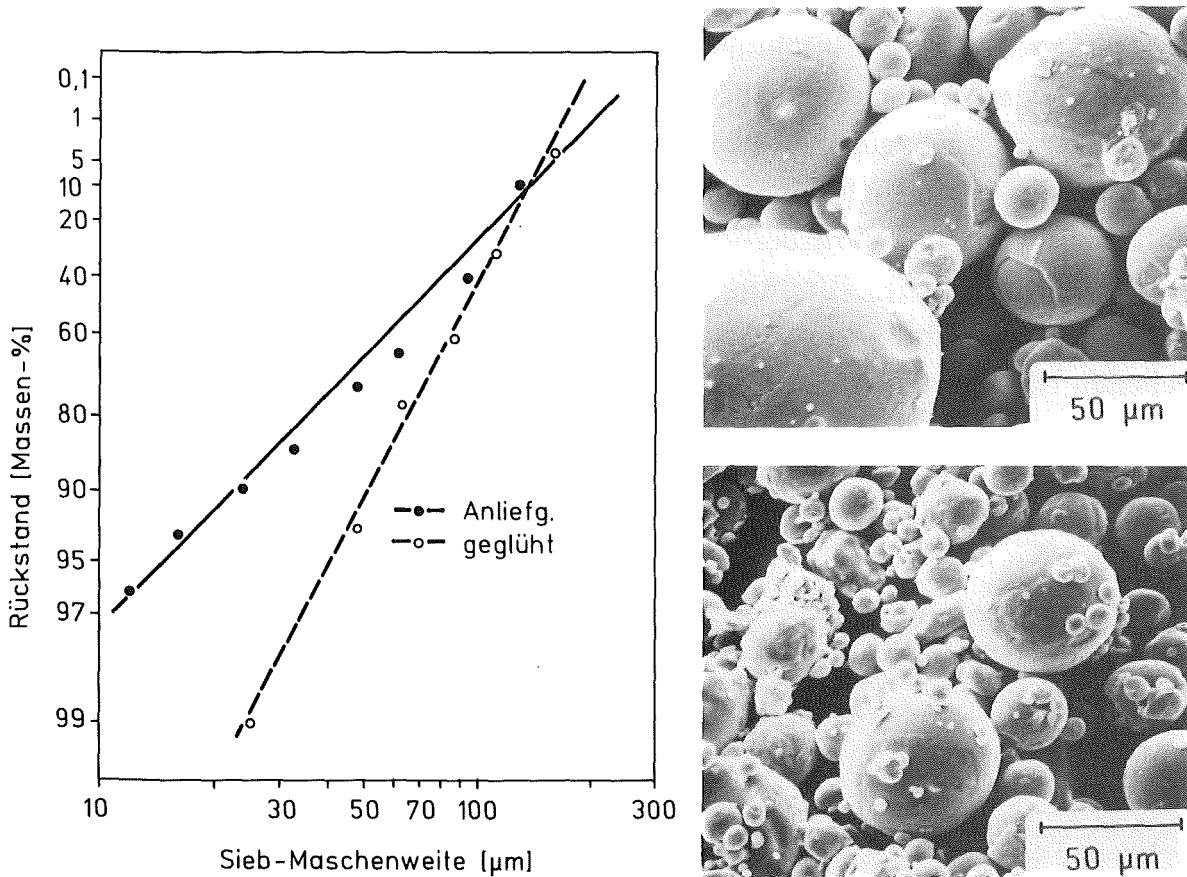
Bei der Inertgasverdüsung wurde aufgrund der Ergebnisse mit den wasserdüsten Pulvern nur noch Nb als Mikrolegierungselement in Betracht gezogen, da hier die geringste Problematik hinsichtlich der Oxidation zu erwarten war. Als Ausgangsmaterial für die Pulverherstellung wurden das in Kap. 3.1.1.3 charakterisierte Ferroniob und Elektrolyteisen jeweils in stückiger Form eingesetzt. Die Verdüsung erfolgte auf einer industriellen Pilot-Schutzgasverdüsungsanlage in einer Chargengrößen von 50 kg. Aufschmelzen und Homogenisierung der Schmelze wurden dabei innerhalb der Verdüsungsanlage unter Schutzgas durchgeführt, wobei die Ausgangsmaterialien mit einem Sollgehalt von 0,3 % Nb in den keramischen Schmelztiegel aufgegeben waren. Als Schutzgas und Verdüsumedium fand Ar Verwendung. Die dem Auffangbehälter und Zyklonabscheider entnommenen Pulveranteile wurden durch Sieben vom Grobanteil > 200 µm befreit, der ca. 2 % betrug. Teilchengestalt und Teilchengrößenverteilung gehen aus Abb. 35 hervor. Die chemische Zusammensetzung ist in Tabelle 10 gegeben.

**Tab. 10:** Zusammensetzung des gasverdüsten Nb-mikrolegierten Pulvers vor und nach Glühbehandlung.

Zustand	Chemische Zusammensetzung [%]					
	Nb	O	C	N	Si	Mn
Anliefg.	0,14	0,07	0,01	< 0,005	0,01	< 0,01
Glühung	0,14	0,07	0,008	< 0,005	0,01	< 0,01

Der Nb-Gehalt beträgt lediglich die Hälfte der ursprünglich eingesetzten Nb-Menge, was auf den Nb-Abbrand bei der Homogenisierung der Stahlschmelze zurückzuführen ist. Hier könnte eine vorherige Desoxidation der Schmelze eventuell zu erheblichen Absenkungen des Nb-Verlustes führen. Der Gehalt an Si und insbesondere an Mn ist wesentlich geringer als bei den wasserverdüsten Pulvern. Auch die interstitiellen Verunreinigungen C und N sowie der Sauerstoffgehalt fallen erwartungsgemäß wesentlich günstiger aus. Die Teilchengrößenverteilung ist, abgesehen von einem Feinanteil < 25 µm von ca. 10 %, ähnlich der der wasserverdüsten und anderer kommerzieller Formteipulver. Die sphärische Teilchenform ist typisch für gasverdüste Pulver. Diese Teilchengestalt führt aber, zusammen mit der hohen Härte von

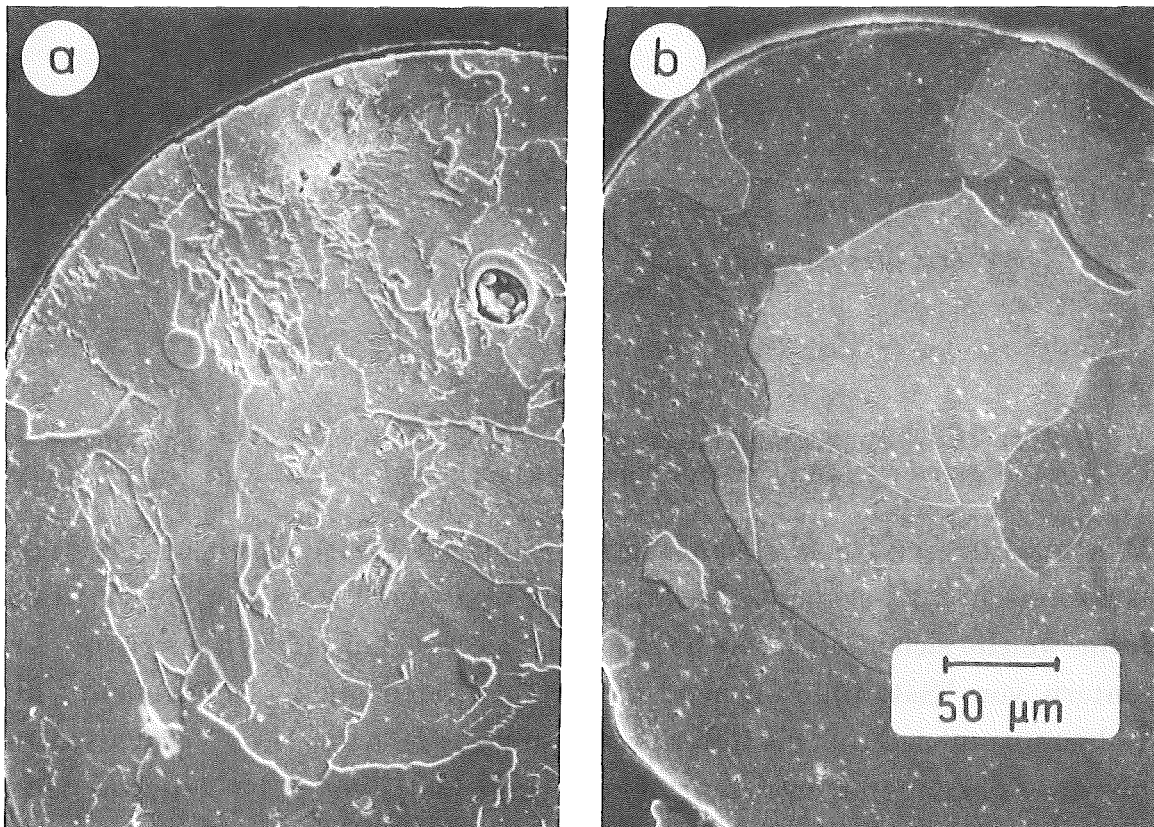
120 bis 150 HV 0,2 dazu, daß die Grünfestigkeit von Proben aus diesen Pulvern selbst nach dem Verpressen mit 600 MPa kaum für deren Handhabung ausreicht.



**Abb. 35:** Teilchengrößenverteilung (RRSB-Netz) und Teilchenform des gasverdünsten Pulvers vor und nach Glühbehandlung.

Dies machte eine Nachbehandlung der Pulver erforderlich mit dem Ziel, die Grünfestigkeit zu erhöhen. Ansatzpunkte dazu sind zum einen die Teilchenform, welche sich ähnlich wie bei den wasserverdünsten Pulvern durch das An-sintern von "Satellitenteilchen" so verändern läßt, daß die Füll-dichte der Pulver ab und dadurch die Relativbewegung der Teilchen beim Verpressen zu-nimmt. Zum anderen erleichtert eine geringe Härte der Pulverteilchen deren plastische Verformung und damit die Kontaktbildung beim Pressen. Beides legt die Durchführung einer Glühbehandlung nahe. Dazu wurde das Pulver in 500 g-Chargen 40 Minuten bei 1000 °C unter strömendem Wasserstoff ge-glüht, wobei ein Massenverlust von ca. 0,02 % auftrat. Der entstandene Glühkuchen

wurde nach langsamer Ofenabkühlung in einer Schlägermühle zerkleinert. Die Eigenschaften des so nachbehandelten Pulvers sind in Abb. 35 und Tab. 10 denen des Anlieferungszustand gegenübergestellt. In der chemischen Zusammensetzung sind keine Unterschiede zu erkennen. Eine Versinterung findet überwiegend zwischen dem Feinanteil und groben bis mittleren Fraktionen des Pulvers statt. Verbindungen zwischen den gröberen Teilchen untereinander werden beim Zerkleinern des Glühgutes offensichtlich wieder aufgebrochen. Dies spiegelt sich sehr gut auch in der Größenverteilung des Pulvers wieder, wo die Feinanteile sehr stark vermindert werden, was in jedem Fall positiv für die Verarbeitung ist. Die Füllichte vermindert sich dabei recht deutlich. Die Glühung bewirkt eine Kornvergrößerung in den polykristallinen Pulverteilchen und eine Ausscheidung der noch zwangsgelösten Nb-Anteile (Abb. 36). Die Fe- und Nb-haltigen Ausscheidungen, bei denen es sich sehr wahrscheinlich um  $\text{Fe}_2\text{Nb}$  handelt, vergrößern sich bis zu Durchmessern um  $1\ \mu\text{m}$ . Die Härte der Pulverteilchen sinkt auf Werte von 45



**Abb. 36:** Anschliffe von Pulverteilchen a) Anlieferungszustand, b) nach Glühung (geätzt mit alkohol.  $\text{HNO}_3$ ).

bis 60 HV 0,2 ab. Die Grünfestigkeit der Pulverpreßlinge verändert sich dadurch entscheidend. Während die Pulver im Anlieferungszustand eine Druckfestigkeit von ca. 5 MPa ergeben, sind mit dem nachbehandelten Pulver 160 MPa erreichbar.

### 3.1.4 Vergleich der technologischen Pulverkenngrößen für die gewählten Wege der Legierungseinbringung

In Abbildung 37 und Tabelle 11 sind die für die preßtechnische Verarbeitung wichtigen Kennwerte für die unterschiedlichen gewählten Wege der Legierungseinbringung vergleichend dargestellt. Dem gemischtlegierten Pulver waren 0,3 % Nb zugegeben. Die wichtigste Größe ist die Preßbarkeit, hinsichtlich der das gasverdüstete Pulver am besten abschneidet.

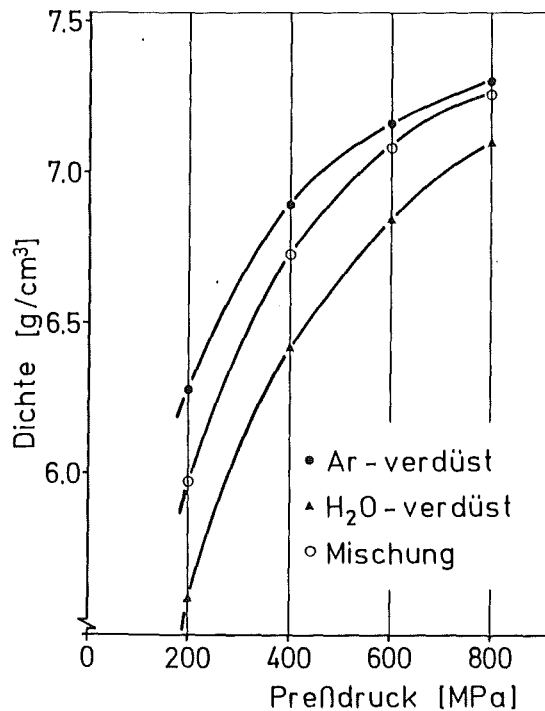


Abb. 37: Preßbarkeit Nb-mikrolegierter Pulver mit unterschiedlicher Legierungseinbringung.

Das Fließvermögen dieses Pulvers ist aufgrund der Teilchenform ebenfalls wesentlich günstiger. Allerdings ist die Fülldichte im Vergleich zu den übrigen Pulvern doch relativ hoch und, dadurch mitbedingt, die Grünfestigkeit erheblich niedriger als die den übrigen (wasserverdünnten) Pulver. Diese unterscheiden sich untereinander vor allem in der Preßbarkeit, die bei der Pulvermischung deutlich besser ist als bei den fertiglegierten wasserverdünnten Pulvern. Bei der Fülldichte, dem Fließverhalten und der Grünfestigkeit kommt die sehr unregelmäßige Teilchenform des für die Mischungen verwendeten Fe-Basispulvers etwas zum Tragen. Die Unterschiede sind aber hier insgesamt relativ gering.

**Tab. 11:** Eigenschaften der fertiglegierten Pulver im Vergleich zur Pulvermischung.

	Gasverdüst	Wasserverdüst		Gemischt
	0,14 Nb	0,3 Nb	0,2 V	0,3 Nb
Fülldichte [g/cm <sup>3</sup> ]	4,05	2,85	2,92	3,12
Fließvermögen [s/50 g]	17,6	27,2	27,8	33,0
Grünbiegefest. <sup>1</sup> [MPa]	0,9	7,2	7,9	10,0

<sup>1</sup> Preßdruck 600 MPa

### 3.2 Wirkung der Mikrolegierungselemente Nb und V in verschiedenen, ausschließlich mikrolegierten Sinterstahlprodukten

Um die Auswirkung von Mikrolegierungsmaßnahmen in Abhängigkeit von den verschiedenen pulvermetallurgischen Fertigungsabläufen zu untersuchen, wurden die beschriebenen fertiglegierten Pulver sowie Pulvermischungen mit den vorgestellten Legierungsträgern nach unterschiedlichen Methoden zu Prüfstäben verarbeiten. Als Fertigungsverfahren wurden berücksichtigt:

Einfachsintertechnik ohne und mit einer zusätzlichen thermischen Nachbehandlung

Kaltumformung gesinterter Vorformen

Zweifachsintertechnik

Sinterschmiedetechnik

Außer den Mikrolegierungselementen und dem zu ihrer Ausnutzung erforderlichen Kohlenstoff bzw. Stickstoff wurden hier keine weiteren Legierungselemente eingesetzt. Für die gemischtlegierten Systeme und die jeweils mit untersuchten nicht mikrolegierten Vergleichsmaterialien fand das bereits in Kap. 2 beschriebene kommerzielle Formteilmaterial ASC 100.29 Verwendung. Die Nb-Zumischung betrug 0,3 %, bei V wurden 0,2 % verwendet. Die mechanischen Eigenschaften und Gefüge der so hergestellten Werkstoffe dienen als Grundlage zur Bewertung der Mikrolegierungstechnik in diesen Bereichen.

### 3.2.1 Einsatz der Einfach sintertechnik

Bei der Einfach sintertechnik kann von den bekannten Wirkungsmechanismen der Mikrolegierungselemente prinzipiell die Kornwachstumshemmung bei der Sinterung und eine Ausscheidungshärtung durch die während der Sinterung in Lösung gebrachten Legierungsanteile genutzt werden. Der wesentliche Verfahrensparameter hierbei ist die Sintertemperatur, die Kornwachstum und Löslichkeitsverhältnisse bestimmt. Während sich hier die Wahlmöglichkeit bei der Mischungslegierung aufgrund der dargelegten Ergebnisse auf den Temperaturbereich oberhalb 1250 °C beschränkt, sind für die fertiglegierten Pulver niedrigere Sintertemperaturen denkbar, was zunächst experimentell zu überprüfen ist. Als weiterer Verfahrensparameter ist die Einbringung von C und N zu optimieren. Schließlich kann in einer nachgeschalteten Wärmebehandlung versucht werden, die Ausscheidungsbedingungen gezielt zu beeinflussen und damit ebenfalls zu optimieren.

#### 3.2.1.1 Einfluß der Sintertemperatur auf die Eigenschaften von Sinterstählen aus Nb- und V-haltigen fertiglegierten Pulvern

Der Einfluß der Sintertemperatur wurde bei den fertiglegierten wasser- und gasverdünnten Pulvern untersucht. In beiden Fällen wurden den Pulvern 0,1 % Kohlenstoff zugegeben, um eine vollständige Abbindung der Mikrolegierungselemente zu ermöglichen. Die Pulver wurden mit einem Preßdruck von 600 MPa nach den im Kap. 1.2 angegebenen Verfahren zu Prüfstäben verarbeitet, wobei die Sintertemperatur über den gesamten Bereich der in der Praxis gebräuchlichen Band- und Hubbalkenofentemperaturen von 1150 bis 1300 °C variiert wurde. Die mechanischen Eigenschaften dieser Probenserien sind tabellarisch im Anhang aufgeführt. Eine Abhängigkeit der Eigenschaften von der Sintertemperatur war eindeutig zu erkennen für das gasverdünnte

Basispulver (Abb. 38). Streckgrenze, Zugfestigkeit und Härte steigen mit der Sintertemperatur an, wobei ein stark überproportionaler Zuwachs bei Erhöhung der Sintertemperatur von 1200 auf 1260 °C zu beobachten ist. Dies ist gleichzeitig mit einem Absinken der Bruchdehnung verbunden, was die Vermutung nahe legt, daß die Ausscheidungshärtung durch NbC-Ausscheidungen erst bei Sintertemperaturen oberhalb 1200 °C wirksam wird. Die Gefüge der entsprechenden Sinterstähle sind in Abb. 39 dargestellt. Die Korngröße erscheint bei den höheren Sintertemperaturen etwas kleiner als bei 1150 °C, was durch eine quantitative Korngrößenbestimmung aber nicht bestätigt wird. Eine Kornwachstumsbehinderung erfolgt bei den hohen Temperaturen durch relativ grobe NbC-Ausscheidungen, die sich bevorzugt auf den Korngrenzen finden. Daneben treten vereinzelte Perlitinseln auf. In den Carbidlammellen dieses Perlits ist mittels EDX kein Nb nachzuweisen. Dieses Auftreten von Perlit zeigt, daß trotz einer zu erwartenden Teilentkohlung der Proben

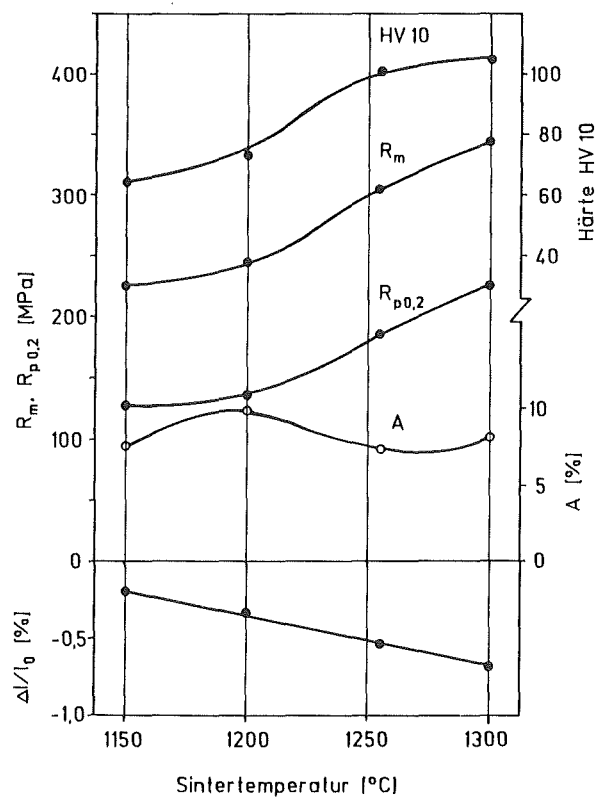
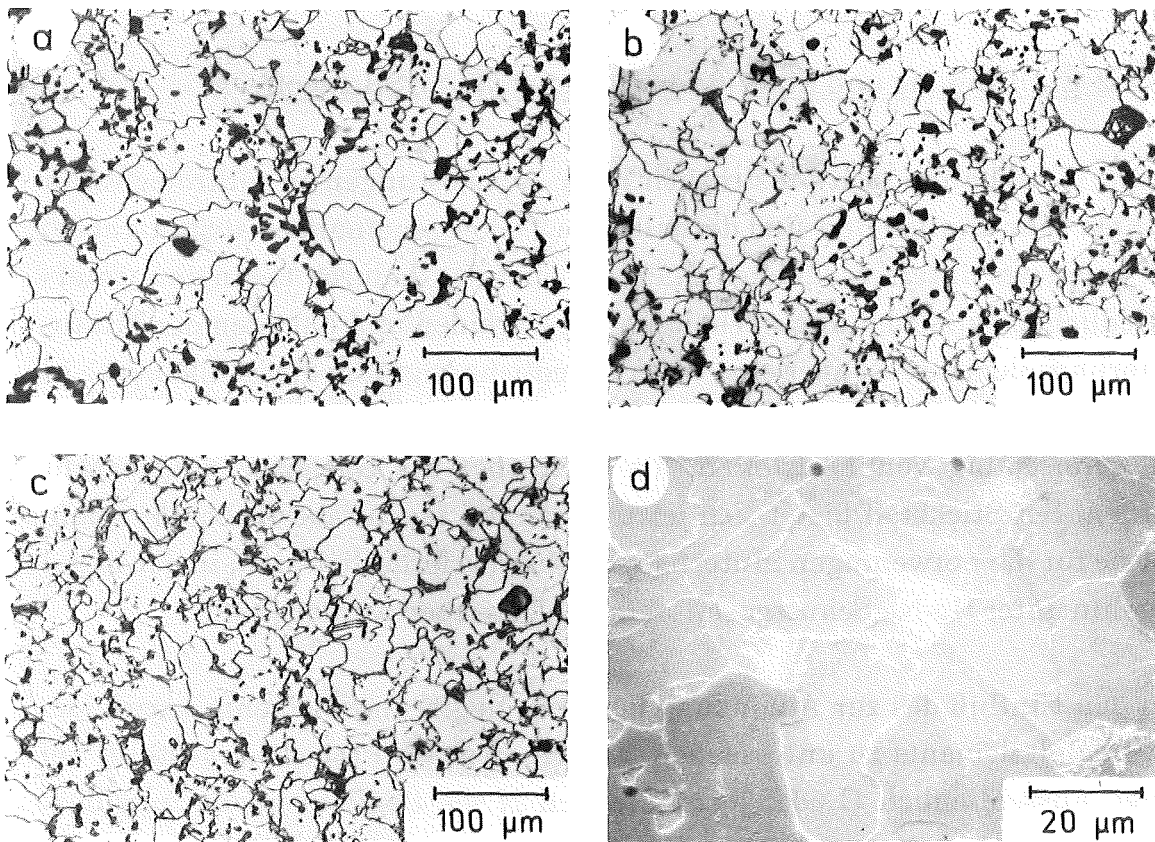


Abb. 38: Einfluß der Sintertemperatur bei Verwendung der fertiglegierten gasverdünnten Pulver (C-Zusatz 0,1 %, Sinteratmosphäre H<sub>2</sub>).



**Abb. 39:** Gefügeausbildung Nb-mikrolegierter Sinterstähle aus gasverdünsten fertiglegierten Pulvern bei unterschiedlichen Sintertemperaturen.  
a) 1150 °C,  $\bar{d} = 25 \mu\text{m}$ ;  
b) 1260 °C,  $\bar{d} = 28 \mu\text{m}$ ; c) und d) 1300 °C,  $\bar{d} = 26 \mu\text{m}$ .

aufgrund des Restsauerstoffs der Pulver noch ausreichend C vorhanden ist, um das Mikrolegierungselement Nb in vollem Umfang abzubinden. Neben der zunehmenden Ausscheidungsverfestigung trägt auch die Porositätsverminderung mit zunehmender Sintertemperatur zur Festigkeitssteigerung bei. Als optimal ist die höchste untersuchte Sintertemperatur von 1300 °C anzusehen, die deshalb für alle weiteren Untersuchungen beibehalten wurde. Für das gasverdünste Nb-mikrolegierte Pulver führt sie zu einem Zuwachs von 50 % der Streckgrenze und 40 % der Zugfestigkeit gegenüber dem nicht mikrolegierten Vergleichspulver, verbunden allerdings mit einer Abnahme der Bruchdehnung um ca. 45 %.

Die wasserverdünsten Pulver sind in ihren Eigenschaften nahezu unabhängig von der Sintertemperatur. Lediglich bei dem Nb-legierten Material ergibt sich



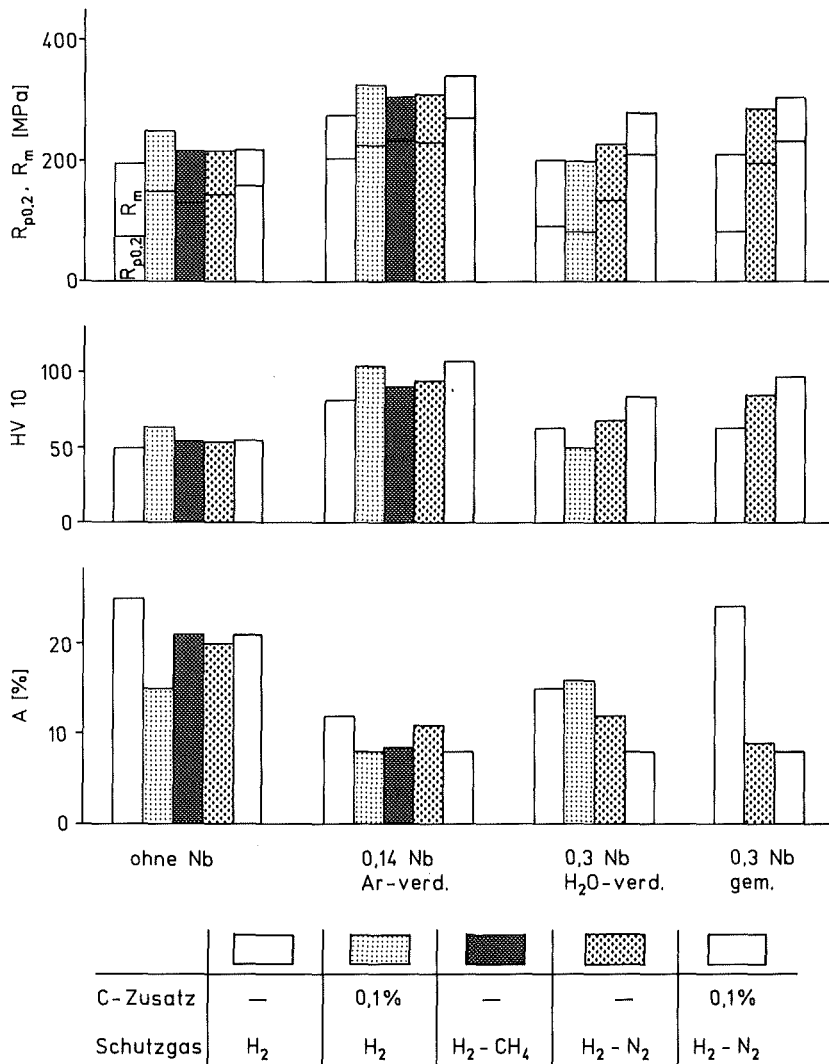
bei der Sintertemperatur von 1300 °C ein deutlicher Festigkeitsanstieg, wobei allerdings gleichzeitig die Streuung der gemessenen Eigenschaftskennwerte stark ansteigt.

### 3.2.1.2 Einbringung und Einfluß von Kohlenstoff und Stickstoff

C und N verhalten sich hinsichtlich ihrer Auswirkungen in mikrolegierten Stählen sehr ähnlich und sind deshalb zum Teil gegeneinander austauschbar. Aufgrund der unterschiedlichen Stabilität und des dadurch bedingten unterschiedlichen Ausscheidungsverhaltens von Carbiden und Nitriden der Mikrolegierungselemente ist aber eine unterschiedliche Eignung dieser Elemente in Sinterstählen nicht von vornherein auszuschließen. Beide können sowohl über die Zumischung von Feststoffen, als auch über die Gasphase eingebracht werden. Bei Stickstoff bietet sich letzteres an, da technische Hubbalkenöfen, wie sie für die notwendigen Sintertemperaturen erforderlich sind, in der Regel ohnehin unter H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Schutzgasmischungen betrieben werden [159].

Um den Einfluß des zur Abbindung der Mikrolegierungselemente verwendeten Begleitelements zu untersuchen, wurden deshalb Proben hergestellt, bei denen ausschließlich C oder ausschließlich N als Begleitelement zugeführt wurde. Diese wurden verglichen mit Proben, bei denen beide Elemente zulegiert wurden und Proben, bei denen auf das Zulegieren der interstitiellen Legierungspartner verzichtet wurde. Die Sinterung der C,N-freien Proben erfolgte unter Reinstwasserstoff. Stickstoff wurde ausschließlich über eine Schutzgasatmosphäre aus 75 Vol.% H<sub>2</sub> und 25 Vol.% N<sub>2</sub> eingebracht. Kohlenstoff wurde sowohl auf dem Weg der Graphitzumischung (0,1 % C), als auch über eine H<sub>2</sub>-Schutzgasatmosphäre mit einem CH<sub>4</sub>-Anteil von 50 vpm zulegiert. Dieser CH<sub>4</sub>-Anteil entspricht bei Sintertemperatur einer C-Aktivität, die im Austenit zu einem Gleichgewichtsgehalt von ebenfalls 0,1 % C führen sollte [160]. In die Untersuchungen wurden das gasverdünste und die beiden wasserverdünsten mikrolegierten Pulver, sowie eine Pulvermischung mit 0,3 % Nb einbezogen. Die Ergebnisse sind ausführlich im Tabellenanhang und auszugweise in Abb. 40 dargestellt.

Ohne gezielten Zusatz der interstitiellen Legierungselemente entsprechen die Eigenschaften der Proben aus der Pulvermischung und den wasserverdünsten fertiglegierten Pulvern denen des nicht mikrolegierten Vergleichsmaterials, Auswirkungen der Mikrolegierungselemente sind nicht erkennbar. Dagegen



**Abb. 40:** Mechanische Eigenschaften Nb-mikrolegierter Sinterstähle aus verschiedenen Ausgangspulvern bei unterschiedlichen C- und N-Gehalten.

weist das gasverdüstete Pulver eine erheblich höhere Streckgrenze, Zugfestigkeit und Härte auf. Im Gegensatz zu den anderen Pulvern hat hier eine C-Aufnahme aufgrund von Restverunreinigungen in der Sinteranlage stattgefunden, so daß der C-Gehalt mit 0,02 % noch über dem des Ausgangspulvers liegt.

Der gezielte Zusatz von Kohlenstoff führt sowohl beim Vergleichswerkstoff, als auch bei allen Nb-haltigen Materialien zu einer Steigerung von Zugfestigkeit, Streckgrenze und Härte, sowie zur Verminderung der Bruchdehnung. Die Graphitzumischung wirkt sich dabei günstiger aus, was direkt auf den

erreichten Kohlenstoffgehalt der Proben zurückzuführen ist. Bei dem gasverdünsten Pulver ergab die chemische Analyse C-Gehalte von 0,06 % bei Graphitzumischung gegenüber 0,03 % bei Aufkohlung über die Schutzgasatmosphäre. Das V-legierte Material zeigt keine Festigkeitserhöhung durch den Kohlenstoffzusatz, so daß seine Festigkeit noch unterhalb der des Vergleichsmaterials zu liegen kommt.

Bei ausschließlicher Verwendung von Stickstoff werden beim gasverdünsten Pulver und dem Vergleichsmaterial ähnliche Ergebnisse erzielt wie bei alleinigen Zusatz von Kohlenstoff. Der Stickstoffgehalt erreicht dabei Werte von 0,01 % bis 0,015 %, während er bei den anderen Sinteratmosphären unterhalb der Nachweisgrenze bleibt ( $< 0,005$  %). Im Gefüge des Vergleichsmaterials sind bei diesen Gehalten vereinzelte gröbere  $\text{Fe}_4\text{N}$ -Ausscheidungen an den Korngrenzen zu erkennen. Bei den wasserverdünsten Pulvern macht sich der erhöhte Stickstoffgehalt in den Eigenschaften nur geringfügig bemerkbar.

Der selbe Stickstoffgehalt stellt sich auch bei den graphithaltigen Preßlingen nach Sinterung unter  $\text{H}_2\text{-N}_2$ -Mischungen ein. Das Zusammenwirken der beiden Elemente C und N führt bei den Nb-legierten Materialien zu den höchsten Festigkeitswerten, in der Reihenfolge: gasverdünste - gemischtlegierte - wasserverdünste Pulver. Das V-legierte Pulver führt gegenüber dem Vergleichsmaterial nicht zu einem signifikanten Festigkeitszuwachs und erbringt eine ungünstigere Bruchdehnung.

Die Ergebnisse lassen erkennen, daß die Zulegierung geringer Mengen an C und/oder N notwendig ist, um die Wirksamkeit der Mikrolegierungselemente zur Entfaltung zu bringen. Dabei spielt die Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit dem über das Pulver eingebrachten Sauerstoff eine außerordentlich große Rolle. Dieser Sauerstoff reagiert zum Teil mit dem Wasserstoff der Sinteratmosphäre, zum Teil aber auch mit dem Kohlenstoff aus der Probe bzw. der Atmosphäre, wodurch sich je nach Sauerstoffgehalt der Ausgangspulver unterschiedliche C-Aktivitäten der Sinteratmosphäre einstellen. Diese liegen erheblich unter den angenommenen Werten, wie sich am hohen C-Abbrand selbst bei dem sehr sauerstoffarmen wasserverdünsten Pulver zeigt. Bei den höher sauerstoffhaltigen gasverdünsten Pulvern ist mit einem noch stärkeren C-Verlust zu rechnen, was die geringe Festigkeit vor allem des V-legierten Materials erklärt. Bei dem Nb-haltigen wasserverdünsten Pulver wird aus den

Ergebnissen wiederum die oxidische Abbindung des Mikrolegierungselements deutlich. Bei Abwesenheit von Kohlenstoff werden stets ähnliche Eigenschaften erzielt wie beim Vergleichsmaterial, Nb ist in diesem Falle nicht wirksam. Bei Zusatz von Kohlenstoff wird die Wirksamkeit von Nb erkennbar. Dies ist darauf zurückzuführen, daß durch CO-Bildung das Reduktionspotential der Sinteratmosphäre bei 1300 °C gerade ausreicht, um die vorliegenden Oxide teilweise zu reduzieren. Dies wird belegt durch systematische Unterschiede in den Eigenschaften von Proben, die sich im oberen und unteren Bereich der Sinterschiffchen befanden, wo es durch die Art der Schutzgasführung zu geringen Unterschieden im Redoxpotential der Atmosphäre kommen kann. Für das V-legierte Pulver scheidet eine Reduktion offensichtlich aus, was auf die höhere Stabilität der vorliegenden Oxide zurückzuführen ist.

Die Anwesenheit von Kohlenstoff bei der Sinterung ist wegen der Verbesserung des Reduktionspotentials also in jedem Falle günstig. Für die weiteren Untersuchungen wurden deshalb die als optimal zu bezeichnende kombinierte Zulegierung von Kohlenstoff über den Weg der Graphitzumischung und Stickstoff über den Weg der Sinteratmosphäre gewählt. Die wasserverdünnten mikrolegierten Pulver wurden aufgrund der offensichtlich zutage getretenen Oxidationsproblematik nur noch zum Teil in die Untersuchungen einbezogen.

### 3.2.1.3 Auswirkungen einer thermischen Nachbehandlung bei Nb-mikrolegierten Sinterstählen

Da die beobachteten Festigkeitssteigerungen im wesentlichen auf die Ausscheidungsverfestigung durch Carbide bzw. Carbonitride der Mikrolegierungselemente zurückzuführen sind, liegt es nahe, die Ausscheidung über eine Wärmebehandlung zu optimieren. Bei mikrolegierten Baustählen werden dazu Auslagerungsglühungen bei Temperaturen von 600 bis 650 °C durchgeführt [161]. Um diese Möglichkeit auch für Sinterwerkstoffe zu überprüfen, wurden mit den Nb-mikrolegierten Materialien Auslagerungsversuche im Temperaturbereich von 550 bis 700 °C durchgeführt. Die Proben enthielten entsprechend der vorangegangenen Optimierung sowohl Kohlenstoff (0,1 % Graphitzusatz), als auch Stickstoff, der über die Sinteratmosphäre zugegeben wurde. Die Auslagerung erfolgte über eine Dauer von 1 Stunde bei den angegebenen Temperaturen in einer H<sub>2</sub>-Atmosphäre.

Die offenen Symbole in Abb. 41 zeigen den Verlauf der Härte über der Auslagerungstemperatur für das Vergleichsmaterial und die Proben aus dem gasverdünsten Nb-mikrolegierten Pulver. Die Härte des Vergleichsmaterials bleibt erwartungsgemäß unbeeinflusst von der nachgeschalteten Auslagerung. Die Härte des Nb-mikrolegierten Sinterstahls nimmt mit steigender Auslagerungstemperatur sogar geringfügig ab. Festigkeit, Dehngrenze und Bruchdehnung entsprechen in beiden Fällen den Werten des Sinterzustandes. Eine weitere festigkeitssteigernde Ausscheidung von Nb(C,N) erfolgt damit offensichtlich nicht, was auf eine bereits vollständige Ausscheidung während der Abkühlung von der Sintertemperatur schließen läßt. Der leichte Härteabfall ist dann einer Vergrößerung der Ausscheidungen mit steigender Auslagerungstemperatur zuzuschreiben.

Eine Optimierung hinsichtlich der Ausscheidungshärtung erfordert deshalb zunächst einmal die Verhinderung der unkontrollierten Ausscheidung, wie sie

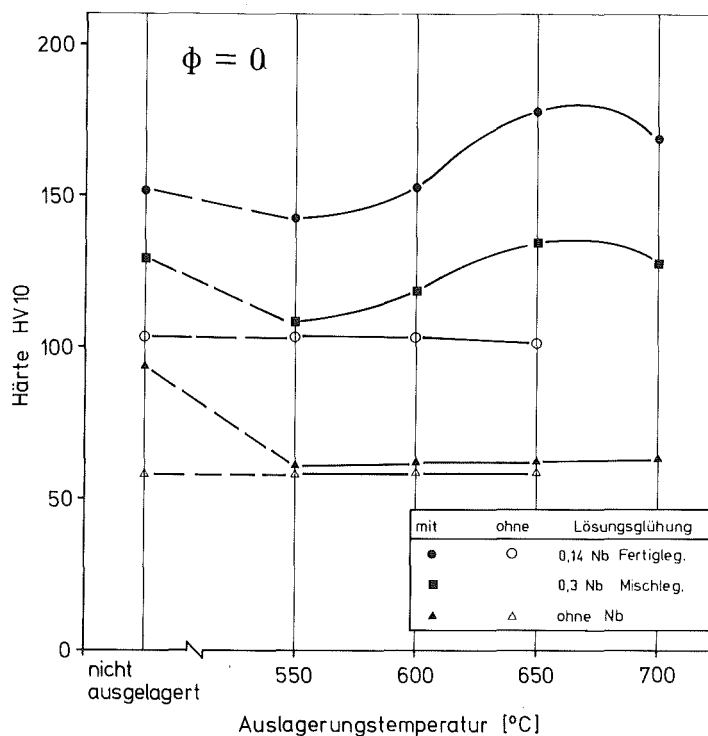


Abb. 41: Einfluß einer Auslagerungsglühung auf die Härte Nb-mikrolegierter Sinterstähle.

bei normaler Abkühlung von der Sintertemperatur erfolgt. Deshalb wurde eine weitere Probenserie einer halbstündigen Lösungsglühbehandlung bei 1300 °C unter Ar unterzogen. Die Proben wurden in Wasser abgeschreckt und danach wie oben ausgelagert. In diese Versuchsserie wurde ein gemischtlegiertes Pulver mit 0,3 % Nb einbezogen. Die Ergebnisse sind in Abb. 41 mit aufgenommen (ausgefüllte Symbole). Die Proben ohne Nb weisen nach der Wasserabschreckung eine deutlich erhöhte Härte auf, die bei der Auslagerung aber auf das ursprüngliche Niveau zurückfällt und unbeeinflusst von der Höhe der Auslagerungstemperatur bleibt. Bei den mikrolegierten Materialien zeigt sich nun ein sehr deutlicher Effekt der Ausscheidungshärtung. Im lösungsgelühten Zustand ergibt sich eine stark ausgeprägte Härtesteigerung aufgrund der Umwandlungsverfestigung. Bei der Anlassglühung nimmt die Härte zunächst ab. Mit steigender Anlaßtemperatur erfolgt dann ein Härteanstieg, der bei 650 °C ein Maximum erreicht. Bei 700 °C tritt demgegenüber bereits ein Härteabfall ein, der die beginnende Vergrößerung der Carbonitridausscheidungen anzeigt. Dieser Befund spiegelt sich auch in den Ergebnissen des Zugversuchs (Abb. 42) wieder. Die Festigkeitssteigerung, die sich auf diese Weise mit dem relativ geringen Nb-Zusatz erzielen läßt ist beachtlich. Beim gasverdünsten Pulver liegt die maximale mittlere Zugfestigkeit bei 590 MPa, die 0,2 %-Dehngrenze bei 540 MPa. Beim gemischtlegierten Pulver werden immer noch 440 bzw. 400 MPa erreicht gegenüber 240 und 190 MPa beim nicht mikrolegierten Vergleichsmaterial. Die Ausscheidungshärtung führt allerdings auch zu einer erheblichen Zähigkeitseinbuße, wie sich am Verlauf der Bruchdehnung erkennen läßt. Die höhere Bruchdehnung und geringere Festigkeit des gemischtlegierten Systems gegenüber dem gasverdünsten Material lassen vermuten, daß trotz des etwas höheren Nb-Gehalts bei der Mischungslegierung ein geringerer Nb-Anteil in Lösung gebracht werden kann. Dies ist zweifellos auf eine noch inhomogene Nb-Verteilung nach der Sinterung zurückzuführen.

Im Gefüge finden die Wärmebehandlungsmaßnahmen bei den mikrolegierten Stählen und dem Vergleichswerkstoff einen recht unterschiedlichen Niederschlag (Abb. 43). Die Fe-0,1 %-C-Vergleichslegierung zeigt nach der Lösungsglühung ein Gefüge aus Ferrit mit geringen Anteilen an Bainit. Die Abkühlzeit  $t_{8/5}$  zwischen 800 und 500 °C läßt sich für die verwendete Probendicke von 4 mm zu ungefähr einer Sekunde abschätzen [162,163], sowohl im Rand als auch im Kernbereich. Die vorhandene Restporosität dürfte diese Zeit noch etwas verlängern. Nach ZTU-Schaubildern für ähnliche, von substitutionellen

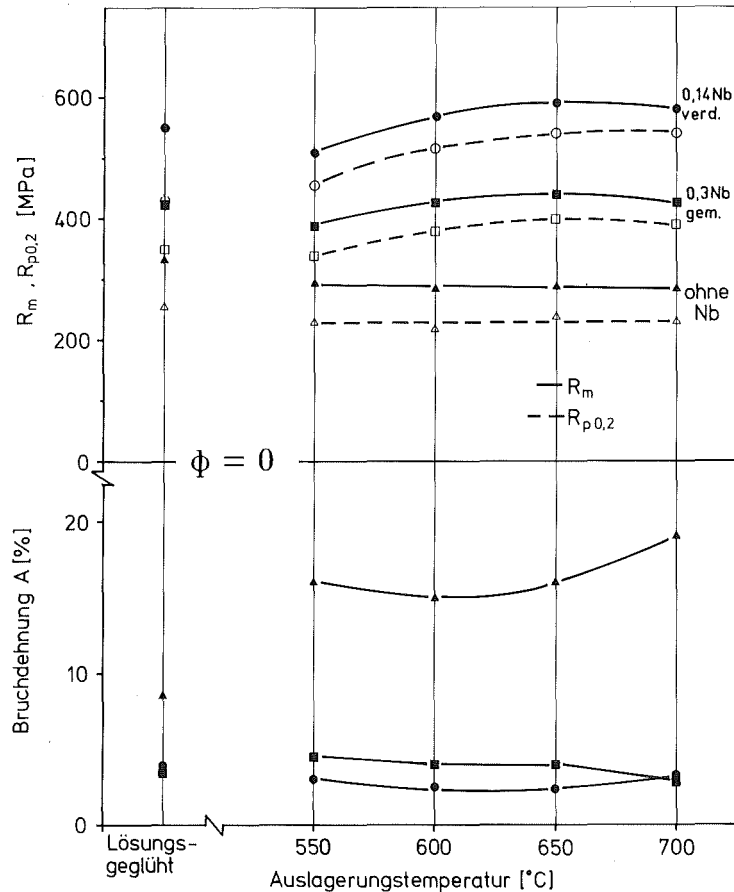


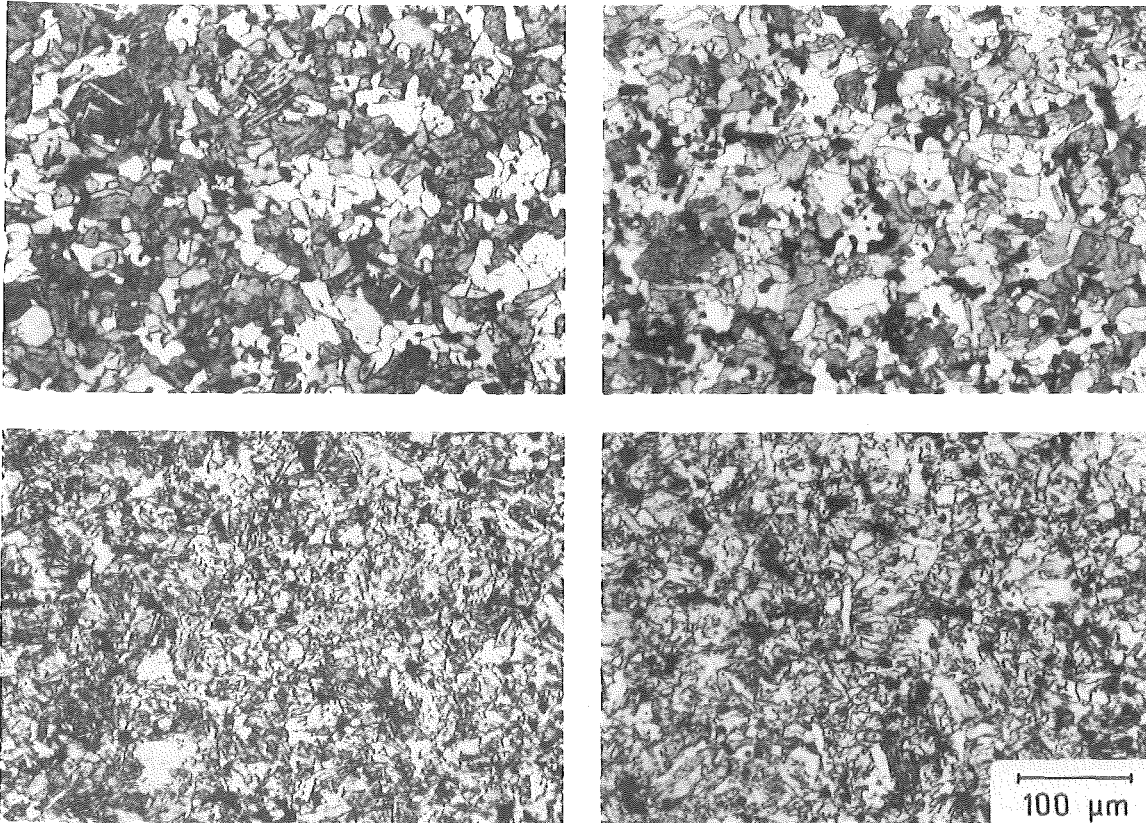
Abb. 42: Kennwerte des Zugversuchs Nb-mikrolegierter Sinterstähle nach kontrollierter Ausscheidungshärtung.

Legierungselemente weitgehend freie Stähle [164] ist diese Art der Gefügeausbildung zu erwarten.

Die Nb-haltigen Proben bestehen nach der Lösungsglühbehandlung dagegen hauptsächlich aus Lattenmartensit und ferritischen oder bainitischen Gefügeanteilen im Bereich der ehemaligen Austenitkorngrenzen (vgl. Abb. 52). Nb bewirkt damit offensichtlich eine starke Herabsetzung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit. Die Auslagerung der Proben bei 650 °C führt hier zum Anwachsen der ferritischen Gefügeanteile und zu einer Ausscheidung von Teilchen, bei denen es sich vermutlich um Nb(C,N) handelt, auf den Grenzen der Martensitlatten. Bei dem nicht mikrolegierten Vergleichsmaterial verschwinden die Bainitanteile bei der Auslagerungsglühung.

nach Lösungsglühung

Auslagerung 650 °C



**Abb. 43:** Gefüge des Vergleichsmaterials (oben) und der mikrolegierten Stähle (unten) nach Lösungsglühung bzw. Auslagerung.

Insgesamt zeigt sich, daß eine Kontrolle der Nb-Carbonitridausscheidungen über eine geeignete Wärmebehandlung zu einer wesentlich effektiveren Ausnutzung des Mikrolegierungselements führt, als die normale Abkühlung aus der Sinterhitze. Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten wäre es hier sicher sinnvoll, die Teile direkt nach der Sinterung abzuschrecken um eine nachgeschaltete Lösungsglühung zu umgehen. Denkbar wäre auch eine rasche Abkühlung in den Bereich der optimalen Auslagerungstemperatur, wobei allerdings der Festigkeitszuwachs, der der reinen Umwandlungshärtung zuzuschreiben ist, entfielen.



### 3.2.2 Kaltmassivumformung Nb-mikrolegierter gesinterter Vorformen

Eine weitere Optimierung der Ausscheidungsmorphologie läßt sich erwarten in Verbindung mit einer Kaltumformung der Teile vor der Auslagerungsglühung. Durch die sich einstellende Versetzungsstruktur wird eine erhöhte Keimdichte geschaffen, die unter Umständen zu feineren und damit wirksameren Ausscheidungen führen kann. Eine solche Kaltumformung erfolgt z.B. im Kalibrierschritt, mit dem 90 % aller Sinterstahlteile auf die Endabmessungen bzw. den gewünschten Oberflächenzustand gebracht werden. Allerdings ist der Umformgrad hierbei relativ gering, die Maßänderungen liegen in der Regel unter 10 %, die Restporosität der Teile beträgt nach dem Kalibrieren noch mehr als 5 %. Nur in Sonderfällen werden durch entsprechende Werkzeuggestaltung lokal wesentlich höhere Umformgrade und Porositätsabnahmen erzielt, was z.B. bei Kalottenlagern und Bogenzahnkupplungen ausgenutzt wird [159]. Wesentlich höhere Umformgrade treten bei der Weiterverarbeitung gesinterter Vorformen durch Schmieden oder Fließpressen auf. Das Kaltschmieden eignet sich z.B. zur Herstellung von Ventildederspannelementen [165] oder Kugellagerschalen [166]. Das Fließpressen wurde in großem Umfang zur Herstellung von Zündkerzengehäusen eingesetzt [166].

Insbesondere das Voll-Vorwärts-Fließpressen poröser gesinterter Vorformen wurde unter umformtechnischen Gesichtspunkten sehr systematisch untersucht [167,168]. Die Vorteile bei der Verwendung gesinterter Vorformen aus Ausgangsprodukt liegen vor allem darin, daß die Rohteilgeometrie und die endgültige Geometrie aufeinander abgestimmt werden können, so daß die Umformung in einem Schritt ohne Zwischenglühungen erfolgen kann. Bei der Umformung tritt dann eine weitgehende Verdichtung des zunächst porösen Teils, verbunden mit einer teilweisen Kaltverschweißung der Porenoberflächen ein. Aufgrund der Kompressibilität der porösen Sintervorformen kommt es, insbesondere bei hohen Umformgraden, zu wesentlich höheren Vergleichsformänderungen gegenüber dichten inkompressiblen Rohlingen. Dies resultiert in einer höheren Kaltverfestigung beim porösen Ausgangsmaterial, hat aber auch einen Anstieg der Umformkräfte zur Folge. Der höheren Festigkeit kaltumgeformter gesinterter Vorformen steht außerdem eine wesentlich geringere Zähigkeit gegenüber umgeformtem Massivmaterial entgegen, da die Kaltverschweißung der Porenoberflächen nicht vollständig erfolgt. Wesentliche Verfahrensparameter die die Eigenschaften des umgeformten Teils be-

einflussen, sind Zusammensetzung und Porosität der Vorform, der Umformgrad und eine ggf. nachgeschaltete thermische Nachbehandlung. Die Restporosität der Vorform sollte wegen der unvollständigen Kaltverschweißung nicht über 10 % liegen. Die Festigkeit der fließgepreßten Teile nimmt mit steigendem Umformgrad zu. Bei der Bruchdehnung ergeben sich optimale Werte bei Umformgraden um  $\phi = 1,0$ . Bei höheren Restporositäten verschiebt sich dieses Optimum zu höheren Umformgraden. Durch Glühbehandlungen kann die relativ geringe Zähigkeit der Werkstoffe erhöht werden, was dann aber stark zu Lasten der Festigkeit geht. Hierin liegt ein weiterer Ansatzpunkt für den Einsatz der Mikrolegierungstechnik. Mikrolegierte Sinterstähle lassen evtl. Glühbehandlungen zu, bei denen bereits ein teilweises Zusammensintern der kollabierten Poren erfolgt, ohne daß gleichzeitig eine wesentliche Festigkeitsabnahme eintritt.

Um diese Fragestellungen zu überprüfen, wurden verschiedene Verfahren zur experimentellen Simulation des Umformvorgangs untersucht. Als gut geeignet erwies sich der sog. Rastegaev-Zylinderstauchversuch [169], der annähernde Reibungsfreiheit zwischen der Probe und den Stauchbahnen gewährleistet. Dies wird durch fettgefüllte Schmiertaschen an den Probenstirnflächen erreicht, in denen nach einer Anfangsumformung der Wulste ein hydrostatischer Reibungszustand auftritt. Die Vorteile des Versuchs liegen vor allem in der homogenen Umformung des gesamten Probenvolumens, aber auch in den kleinen Probenabmessungen und der einfachen Möglichkeit zur Bestimmung der Umformkräfte. Die verwendeten Probenabmessungen von  $\varnothing 8 \text{ mm}$ ,  $h = 8 \text{ mm}$  lassen aber zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften nur die Härtemessung zu, so daß der Rastegaev-Zylinderstauchversuch vor allem zu Vorversuchen eingesetzt wurde.

Als sehr einfaches und trotzdem aussagekräftiges Verfahren erwies sich das Walzen der üblichen verwendeten Prüfstäbe. Dieses wurde in mehreren Stichen mit Dickenabnahmen von jeweils 0,1 mm durchgeführt, wobei eine Gesamtdickenabnahme von 70 % ohne Probleme möglich war. Für die folgenden Untersuchungen wurde eine Dickenabnahme von 50 % festgelegt, was einer logarithmischen Dickenformänderung von  $\phi \approx 0,7$  entspricht.

In Vorversuchen wurden Proben sowohl im gesinterten Zustand als auch nach Lösungsglühung umgeformt und Auslagerungsbehandlungen zwischen 550 und 700 °C unterworfen. Die erreichten Härtewerte sind in Abb. 44

aufgetragen. Die Auswirkungen der Lösungsglühung sind ähnlich wie bei den nicht kaltumgeformten Werkstoffen (Abb. 41). Bei dem nicht mikrolegierten Vergleichsmaterial ist die Härte nach Auslagerung wieder unabhängig vom Ausgangszustand. Bei den Nb-mikrolegierten Materialien ergibt sich wieder ein sehr deutlicher Einfluß der Vorbehandlung. Die Härte der lösungsgeglühten Proben nimmt bis 600 °C zu, während die direkt nach der Sinterung umgeformten Proben durch die Auslagerungsbehandlung immer an Härte verlieren. Dadurch vergrößert sich der Härteunterschied mit steigender Anlaßtemperatur. Ähnlich wie bei den nicht umgeformten Werkstoffen erweist sich auch hier eine Lösungsglühbehandlung als notwendig, um das Festigkeitspotential voll zu nutzen. Allerdings läßt der wesentlich geringere Härteabfall des nicht lösungsgeglühten mikrolegierten Materials gegenüber der Vergleichslegierung erkennen, daß die Mikrolegierung auch bei bereits überaltertem Ausscheidungs Zustand den Abbau der Kaltverfestigung zu höheren Anlaßtemperaturen verschiebt.

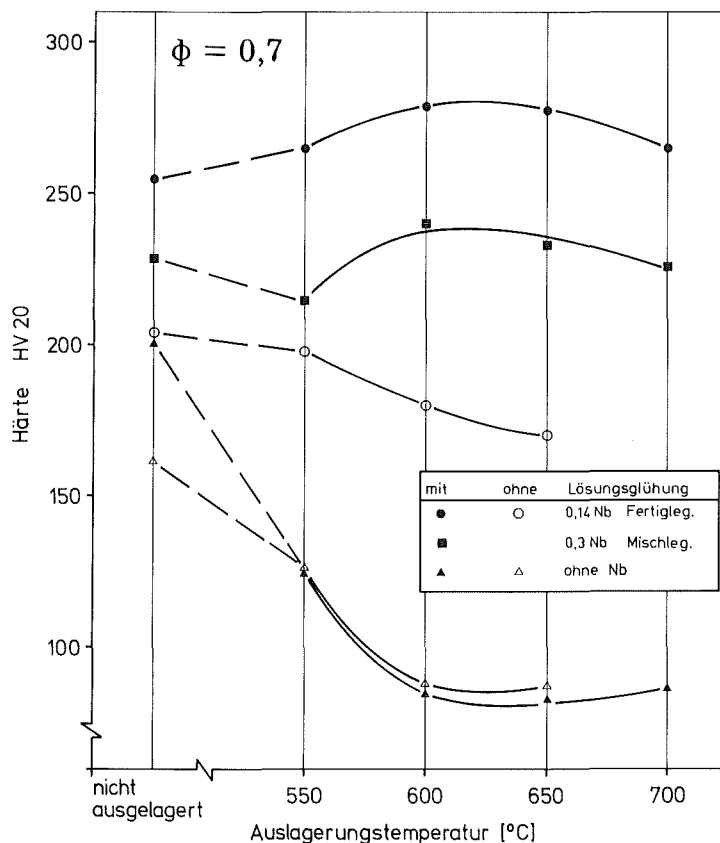


Abb. 44: Härte kaltumgeformter Nb-mikrolegierter Sinterstähle in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Herstellungsbedingungen.

Die Kennwerte des Zugversuchs wurden ausschließlich für das lösungsgeglühte Material ermittelt. Sie sind in Abb. 45 dargestellt. Hier zeigt sich ein drastischer Einfluß des Mikrolegierungselements Nb. Während die maximale Festigkeitssteigerung durch das Mikrolegierungselement im kaltverfestigten

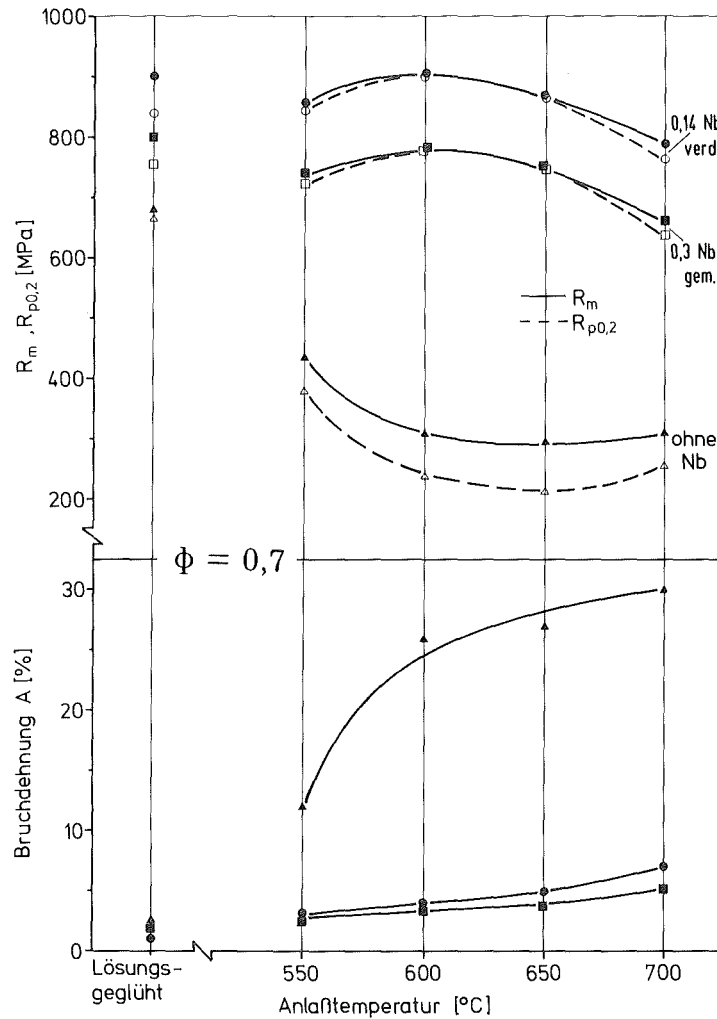


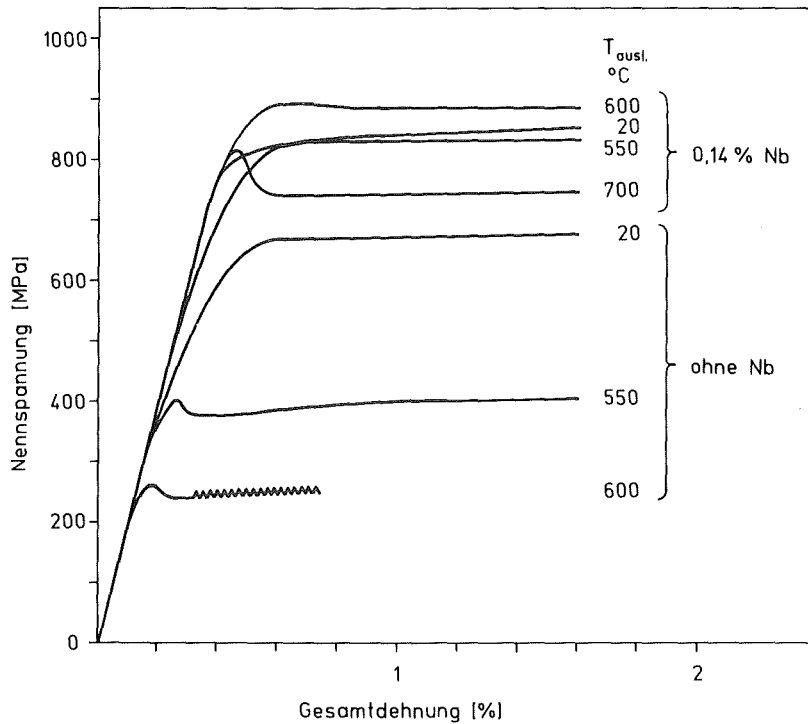
Abb. 45: Kennwerte des Zugversuchs Nb-mikrolegierter Sinterstähle nach Lösungsglühbehandlung, Kaltumformung und Auslagerung.

Zustand bei 30 % liegt, ergeben sich bei der optimalen Auslagerungstemperatur eine Steigerung der Zugfestigkeit und Streckgrenze auf das Drei- bzw. Vierfach der Vergleichswerte. Aus dem Verlauf der Kennwerte läßt sich ableiten, daß das Vergleichsmaterial während der Anlaßglühung rekristallisiert und die Rekristallisation bei 600 bis 650 °C bereits vollständig abgeschlossen ist. Bei den Nb-haltigen Werkstoffen kommt es dagegen zu einem Festigkeitsmaximum bei einer Auslagerungstemperatur von 600 °C. Die

Bruchdehnung steigt kontinuierlich mit der Auslagerungstemperatur an, so daß die Eigenschaften nach Auslagerung bei 600 °C eindeutig günstiger sind als ohne Abschlußglühbehandlung. Die Kennwerte für das gemischtlegierte und das fertiglegierte System verlaufen qualitativ völlig gleichwertig. Das etwas niedrigere Niveau der Festigkeitswerte und der Bruchdehnung ist auch hier auf eine noch inhomogene Nb-Verteilung bei Anwendung der Mischtechnik zurückzuführen.

Interessant ist der Verlauf des Streckgrenzverhältnisses  $R_p/R_m$ . Dieses nimmt beim Vergleichsmaterial durch die Auslagerungsbehandlung deutlich ab, während es bei den mikrolegierten Werkstoffen zunimmt und beim Festigkeitsmaximum trotz deutlicher plastischer Verformung sogar 100 % beträgt. Dies liegt z.T. darin begründet, daß unterschiedliche Typen von Zugverfestigungskurven beobachtet werden. Die Fe-0,1 % C Vergleichslegierung zeigt nach Lösungsglühung und Verformung eine Verfestigungskurve mit einem monoton ansteigenden Übergang in den elastisch-plastischen Bereich, während nach Auslagerung Verfestigungskurven mit oberer und unterer Streckgrenze auftreten. Mit steigender Auslagerungstemperatur wird bei größeren Dehnungen der Verlauf der Verfestigungskurve unregelmäßig. Bei den mikrolegierten Materialien liegt im lösungsgeglühten Zustand wiederum eine monoton ansteigende Verfestigungskurve vor, die früh von der elastischen Geraden abweicht und einen hohen Verfestigungskoeffizienten erkennen läßt (Abb. 46). Die Auslagerung verschiebt die Streckgrenze zu deutlich höheren Spannungen, wobei aber nach Überschreiten einer plastischen Verformung von 0,2 % kein weiterer nennenswerter Nennspannungsanstieg mehr beobachtet wird. Bei Anlaßtemperaturen oberhalb 600 °C erfolgt sogar zunächst ein Nennspannungsabfall ähnlich wie bei einer ausgeprägten Streckgrenze.

Das Gefüge der umgeformten und ausgelagerten Proben ist in Abb. 47 wiedergegeben. Das Vergleichsmaterial zeigt, entsprechend dem Verlauf der mechanischen Eigenschaften, bei 550 °C ein nur zu geringen Teilen und bei 600 °C nahezu vollständig rekristallisiertes Gefüge. Die Korngröße ist wesentlich kleiner als im nicht umgeformten Zustand. Bei den Nb-haltigen Proben ist auch bei 600 °C nur an wenigen Stellen ein Rekristallisationsbeginn zu beobachten. Die Festigkeitssteigerung durch das Mikrolegierungselement hat in diesem Falle also eine ganze Reihe von Ursachen. Einerseits gelangt bei den mikrolegierten Stählen ein überwiegend martensitisches Gefüge zur Verfor-



**Abb. 46:** Nennspannungs-Dehnungskurven nach unterschiedlichen Auslagerungsbehandlungen.

Bei der anschließenden Auslagerung führt die Wechselwirkung zwischen den sich ausscheidenden Nb-Carbonitriden und der Versetzungsstruktur offensichtlich zur Rekristallisationsbehinderung, so daß beim Festigkeitsmaximum des mikrolegierten Werkstoffs ein stark versetzungs- und ausscheidungsverfestigtes Gefüge mit einem rekristallisierten Ferritgefüge des unlegierten Stahls zum Vergleich kommt. Dies macht den enormen Festigkeitszuwachs durch das Mikrolegierungselement Nb verständlich.

Die Kaltumformung hat dabei zwei sehr unterschiedliche Auswirkungen. Die eine liegt in der Reduktion der Porosität. Die relative Dichte der gewalzten Proben liegt bei  $\geq 99\%$  gegenüber  $90\%$  im unverformten Zustand. Dies bedeutet zunächst einmal eine rein geometrische Zunahme des tragenden Querschnitts um die gleiche Größe, was aber die Festigkeitsunterschiede, auch der unlegierten Vergleichsmaterialien, bei weitem nicht erklärt. Hinzu kommt eine Veränderung in der Kerbwirkung der Poren, welche durch das Walzen in der späteren Beanspruchungsrichtung ausgestreckt werden, wodurch ihre Kerbwirkung stark abnimmt. Die weiteren Auswirkungen ergeben sich aus einer Veränderung der Matrixeigenschaften selbst. Die Auswirkungen der Porositätsverminderung lassen sich rechnerisch abschätzen. In der Literatur



Aus den für die unverformten Proben gemessenen Festigkeiten wurde mit dieser Beziehung die Zugfestigkeit für vergleichbare Werkstoffe mit einer Restporosität zwischen 0 und 1 % berechnet und in Abb. 48 den Meßwerten für die kaltumgeformten Proben gegenübergestellt.

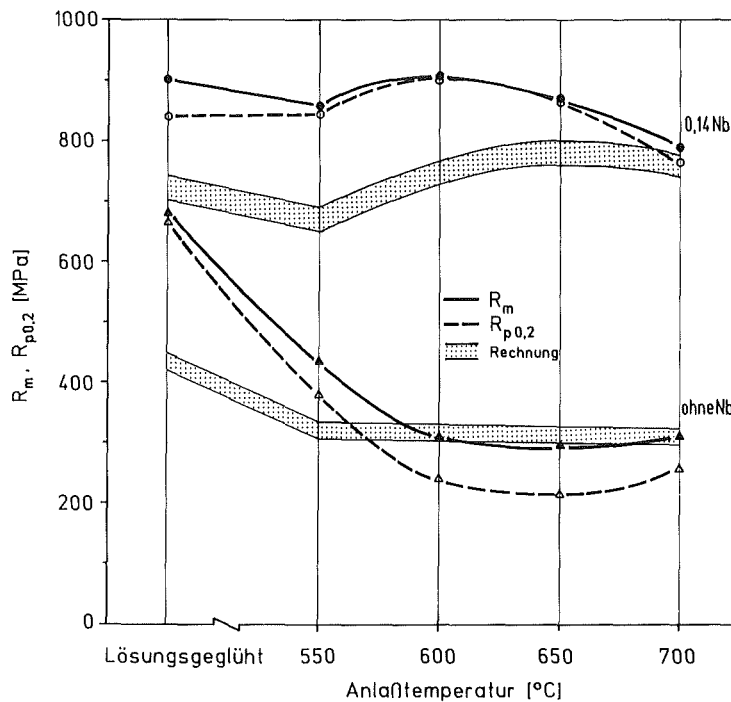


Abb. 48: Vergleich der Zugfestigkeit der kaltumgeformten Werkstoffe mit der rechnerischen Festigkeit nicht umgeformter Materialien vergleichbarer Restporosität

Die Festigkeit des unlegierten Vergleichsmaterial ordnet sich bei Auslagerungstemperaturen oberhalb 550 °C sehr gut in den berechneten Bereich ein, was bestätigt, daß die Kaltumformung hier nur über die Reduktion der Porosität zur Wirkung kommt. Der beobachtete Kornfeinungseffekt hat offensichtlich zu geringe Auswirkungen auf die Zugfestigkeit, um im Rahmen dieser Abschätzung in Erscheinung zu treten. Der Festigkeitsunterschied im lösungsgeglühten Zustand ist ausschließlich der Versetzungsverfestigung durch die Kaltumformung zuzuschreiben. Beim Nb-mikrolegierten Werkstoff ist der Festigkeitsunterschied im lösungsgeglühten Zustand geringer, was sicherlich darauf zurückzuführen ist, daß hier die Versetzungsdichte des unverformten Werkstoffs wegen der Martensitanteile schon wesentlich höher ist, als die des Vergleichswerkstoffs. Bei Auslagerungstemperaturen bis 600 °C



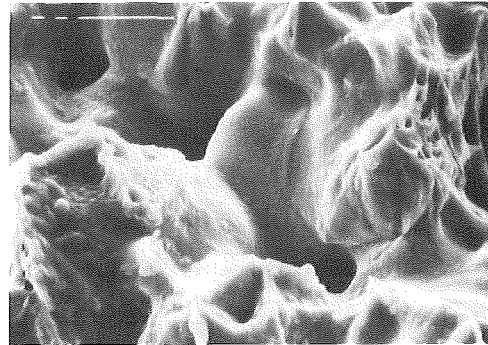
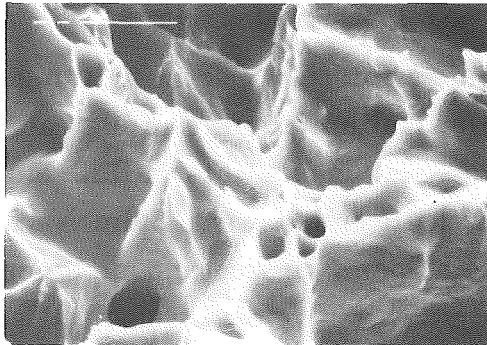
bleibt hier der Festigkeitsunterschied annähernd erhalten. Die in diesem Bereich stattfindenden Erholungsvorgänge werden also durch eine günstigere Ausscheidungsmorphologie bei den umgeformten Proben kompensiert. Bei höheren Auslagerungstemperaturen wird der Festigkeitsunterschied geringer. Bei 700 °C wird gerade die Matrixfestigkeit des nicht umgeformten Materials gleicher Zusammensetzung und Wärmebehandlung erreicht. Da die Matrixfestigkeit des umgeformten Werkstoffs aufgrund der auch bei 700 °C noch nicht abgeschlossenen Rekristallisation sicher höher ist als die des nicht umgeformten, muß deshalb von einer festigkeitsmindernden Wirkung der noch vorhandenen Restporosität ausgegangen werden.

Damit stellt sich natürlich die Frage, ob die durch das Walzen ausgestreckten bzw. kollabierten Poren bei einer Beanspruchung senkrecht zur Walzrichtung sich noch stärker festigkeitsmindernd auswirken. Aufschluß darüber erhält man aus fraktographischen Untersuchungen, die in Abb. 49 für das Nb-fertiglegierte Material und den Vergleichswerkstoff wiedergegeben sind. Bei den nicht kaltumgeformten Proben sind die Poren in der Bruchfläche noch gut zu erkennen, insbesondere beim mikrolegierten Werkstoff, der eine geringere Verformung bis zum Bruch erleidet. Die ungünstige Auswirkung der sphärischen Pulverteilchen tritt auch in diesem Verarbeitungsstadium noch klar hervor. Nach dem Walzen sind die Poren bei beiden Werkstoffen kollabiert. Die ehemaligen Porenoberflächen bzw. Teilchenoberflächen sind aber im wesentlichen noch zu erkennen. Eine Kaltverschweißung findet, wenn überhaupt, nur in geringem Umfang statt. Anders verhält sich dies nach Auslagerung oberhalb 550 °C. Die Porenoberflächen sind nur noch vereinzelt sichtbar. Der Bruch verläuft zwar zum Teil noch als Scherbruch entlang der ehemaligen Teilchenoberfläche, im Gegensatz zum nicht ausgelagerten Zustand werden aber die Teilchenkontakte erst nach erheblicher Verformung getrennt. Die Versinterung der Poren scheint beim unlegierten Werkstoff weiter fortgeschritten zu sein, was auf einen Zusammenhang der Porenverschweißung mit der Rekristallisation hinweist.

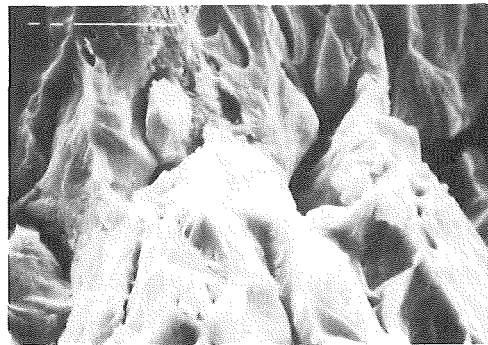
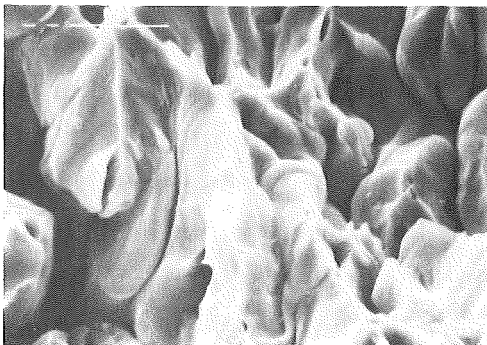
Somit ergibt sich eine Bestätigung der eingangs geäußerten Vermutung über die Auswirkungen von Mikrolegierungsmaßnahmen bei kaltmassivumgeformten gesinterten Vorformen. Die Kaltumformung ermöglicht eine Optimierung der Ausscheidungshärtung. Wichtiger ist aber wohl, daß mikrolegierte kaltumgeformte Teile bei relativ hohen Temperaturen nachbehandelt werden können, ohne daß dies mit starken Festigkeitseinbußen verbunden ist.

Fe-0,1C

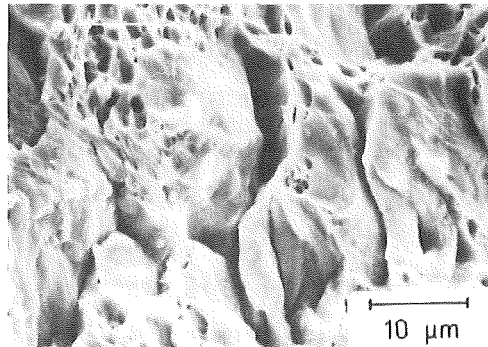
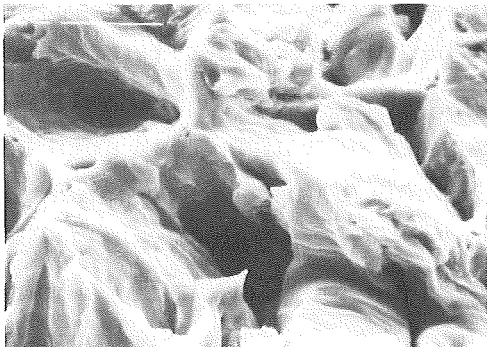
Fe - 0,14 Nb - 0,1C



$\phi = 0$   
650 °C



$\phi = 0,7$   
nicht  
ausgel.



$\phi = 0,7$   
600 °C

**Abb. 49:** Erscheinungsbild der Bruchflächen in unterschiedlichen Verformungs- und Wärmebehandlungszuständen.

Durch die dabei ablaufende Versinterung der kollabierten Poren stellt sich ein erheblicher Zähigkeitsgewinn ein. Diese Versinterung lässt sich durch eine bessere Kontaktausbildung bei höheren Umformgraden sicherlich noch intensivieren.

### 3.2.3 Verarbeitung Nb-mikrolegierter Sinterstahlpulver nach der Zweifachsintertechnik

Auch bei der Zweifachsintertechnik wird eine gesinterte Vorform kaltumgeformt und anschließend wärmebehandelt. Die Kaltumformung erfolgt aber lediglich als Nachpreßschritt, bei dem ohne seitlichen Materialfluß eine Dichteerhöhung gegenüber dem ersten Preßschritt erzielt wird. Beim Nachpressen im geschlossenen Werkzeug entsteht ein Spannungszustand mit einem hohen hydrostatischen Anteil, weshalb hier erst bei vergleichsweise großen Umformkräften Fließen eintritt. Die möglichen Umformgrade und damit die erreichbare Nachpreßdichte werden durch die auftretenden Umformkräfte begrenzt. Ähnlich wie beim Pulverpressen ergibt sich deshalb auch hier die Forderung nach einer niedrigen Fließgrenze und einem geringen Verfestigungsvermögen des zu verarbeitenden Werkstoffs. Andererseits wird die Zweifachsintertechnik wegen des erhöhten Aufwandes nur für hoch beanspruchte Bauteile eingesetzt, die gerade gegenläufige Werkstoffeigenschaften erfordern. Die Zweifachsintertechnik ist deshalb auf Legierungssysteme beschränkt, die nach der Vorsinterung noch keine starke Festigkeitssteigerung verursachen. Diese Vorsinterung muß bei hinreichender Temperatur durchgeführt werden, um die durch das Vorpressen verursachte Kaltverfestigung abzubauen und die Teilchenkontakte so weit zu festigen, daß auch bei komplexen Teilegeometrien beim Nachpressen keine Makrorisse entstehen. In der Praxis finden heute gemischtlegierte oder anlegierte Pulver mit Cu, Ni und Mo Verwendung. Bei Vorsintertemperaturen um 800 °C erfolgt noch keine nennenswerte Diffusion dieser Legierungselemente, so daß beim Nachpressen mit Drucken von 600 MPa Dichten um 7,4 g/cm<sup>3</sup> erreicht werden können [27].

Da die Verfestigungswirkung der Mikrolegierungselemente im wesentlichen auf der Bildung von feinstverteilten Carbonitridausscheidungen beruht, sind hier ähnliche Möglichkeiten denkbar. Ein sicherer Weg um diese Verfestigung bei der Vorsinterung nicht wirksam werden zu lassen, liegt in der Vermeidung der Anwesenheit von Kohlenstoff und Stickstoff. Da Nb bei dem betrachteten fertiglegierten Pulver fast vollständig in Form relativ grober Fe<sub>2</sub>Nb-Ausscheidungen vorliegt, sollte auch bei Anwesenheit von C oder N keine starke Verfestigung auftreten, wenn ein in Lösung gehen des Nb durch genügend niedrige Vorsintertemperaturen vermieden wird. Die folgenden Untersuchungen mit dem Nb-mikrolegierten gasverdünsten Pulver wurden deshalb mit zwei Werkstoffvarianten durchgeführt. Dazu wurde das Pulver einmal ohne

Zusätze und zum anderen mit einem Zusatz von 0,1 % C mit 600 MPa zu Prüfstäben verpreßt. Die Vorsinterung erfolgte bei Temperaturen von 500 bis 1100 °C unter Wasserstoff mit einer Sinterdauer von einer Stunde. Die Proben wurden danach langsam im Ofen abgekühlt. Nach Öltränkung wurden die Proben bei einem Preßdruck von ebenfalls 600 MPa nachgepreßt. Zur Beurteilung der Vorsinterbehandlung wurden Härte, Biegefestigkeit und Längenänderung der Proben nach der Vorsinterung sowie die Nachpreßdichte bestimmt. Die Ergebnisse sind in Abb. 50 dargestellt.

Vorrangig ist das Erreichen einer möglichst hohen Nachpreßdichte. Dabei ist es notwendig, daß die Festigkeit nach dem Vorsintern ausreicht, um die

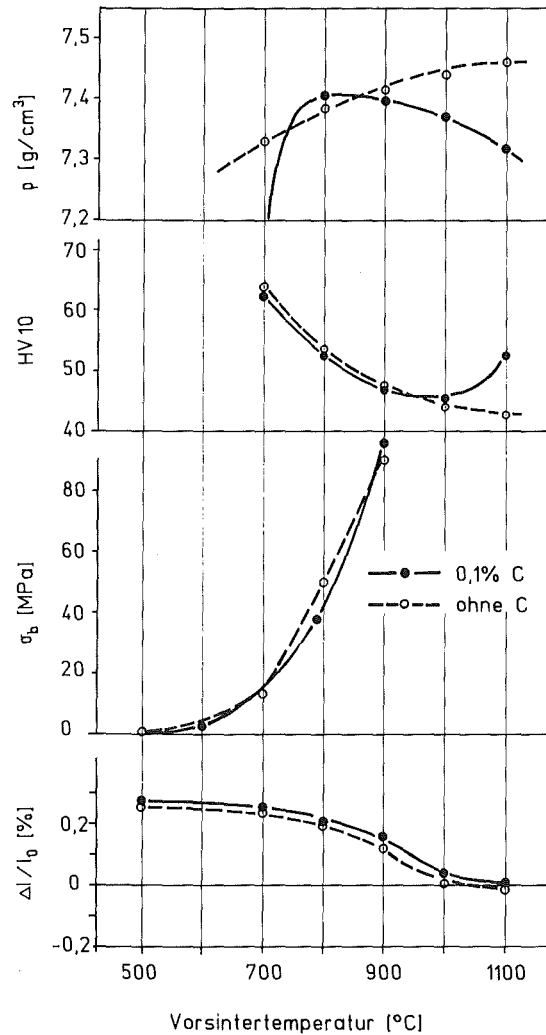


Abb. 50: Zur Optimierung der Vorsinterbehandlung herangezogene Kennwerte.

Bildung von Makrorissen während des Nachpressens zu verhindern. Ein weiterer Gesichtspunkt ist die auf die Ausgangslänge der Matrize bezogene Längenänderung der Proben. Günstig ist es, wenn bei der Vorsinterung die durch Auffederung der Preßlinge entstandene Längenzunahme wieder abgebaut wird. In diesem Fall ist für das Nachpressen kein zusätzliches Werkzeug erforderlich. Die Abhängigkeit dieser Kenngrößen von der Vorsintertemperatur unterscheidet sich für die beiden Werkstoffvarianten. Ohne Graphitzusatz nimmt die Nachpreßdichte mit der Vorsintertemperatur stetig zu. Bei den C-haltigen Proben ist eine nennenswerte Dichtezunahme durch das Nachpressen erst bei Vorsintertemperaturen oberhalb 700 °C gegeben, was auf eine Wechselwirkung des Kohlenstoffs mit dem geringen noch in Lösung befindlichen Nb-Anteil hindeutet. Bei 800 °C erreicht die Nachpreßdichte ein Maximum. Der Dichteabfall bei höherer Temperatur ist auf Perlitbildung und ein teilweises in Lösung gehen des Nb zurückzuführen. Die Härtewerte verhalten sich dazu gerade gegenläufig, da sowohl bei der Härteprüfung, als auch beim Nachpressen das plastische Verhalten größerer Werkstoffbereiche ausschlaggebend ist. Die Biegefestigkeit wird dagegen wesentlich durch die Festigkeit der Teilchenkontakte bestimmt. Sie steigt in beiden Fällen sehr stark mit der Vorsintertemperatur an. Ihre erforderliche Höhe hängt im Einzelfall von der Formteilgeometrie ab. Orientiert man sich für die Untergrenze an der Grünbiegefestigkeit typischer Formteilmateriale (vgl. Tab. 11), so sind aus dieser Sicht Vorsintertemperaturen oberhalb 700 °C erforderlich. Die Forderung nach einem Abbau der Auffederung wird bei beiden Materialien erst nach Vorsinterung oberhalb 1000 °C voll erfüllt. Eine optimale Vorsintertemperatur ist demnach nur für die C-freie Variante zu bestimmen, wo bei 1020 °C der Abbau der Auffederung annähernd mit der höchsten Nachpreßdichte zusammenfällt. Bei den C-haltigen Proben gibt es, je nach Betrachtungsweise, unterschiedliche optimale Vorsintertemperaturen, die zwischen 800 und 1100 °C angesiedelt sind.

Für das weitere Vorgehen wurden deshalb zwei Vorsintertemperaturen, 900 und 1020 °C ausgewählt. Die Proben wurden wie beschrieben nachgepreßt und anschließend bei 1300 °C eine Stunde unter H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Atmosphäre gesintert. Die mechanischen Kennwerte im Sinterzustand sind in Tab. 12 enthalten. Die Sinterdichte ist größer als 7,5 g/cm<sup>3</sup> und für alle Proben annähernd gleich. Die geringfügig unterschiedlichen Nachpreßdichten werden durch unterschiedliche Sinterschwindung ausgeglichen. Auch in den mechanischen Eigenschaften sind keine großen Unterschiede zu erkennen. Ähnlich wie bei der Einfach-

sintertechnik weisen die mit Graphitzusatz hergestellten Werkstoffe eine etwas höhere Festigkeit und geringere Bruchdehnung auf als die Werkstoffe, die nur N als Abbindeelement enthalten. Im Vergleich zur Einfachsin-  
tertechnik ergibt sich eine wesentlich höhere Bruchdehnung und ein leichter Anstieg in den Festigkeitskennwerten.

Tab. 12: Eigenschaften der zweifach gesinterten Nb-mikrolegierten Werkstoffe im Sinterzustand.

C-Zusatz [%]	Vorsinter-temp. [°C]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	ρ <sub>s</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]
-	900	330	245	16	7,54
	1020	330	250	14	7,52
0,1	900	345	265	13	7,53
	1020	370	280	10	7,54

Natürlich ist auch bei den zweifach gesinterten Werkstoffen eine optimierte Wärmbehandlung bestehend aus Lösungsglühung und Auslagerung möglich. Die erzielbaren Eigenschaften sind aus Abb. 51 ersichtlich.

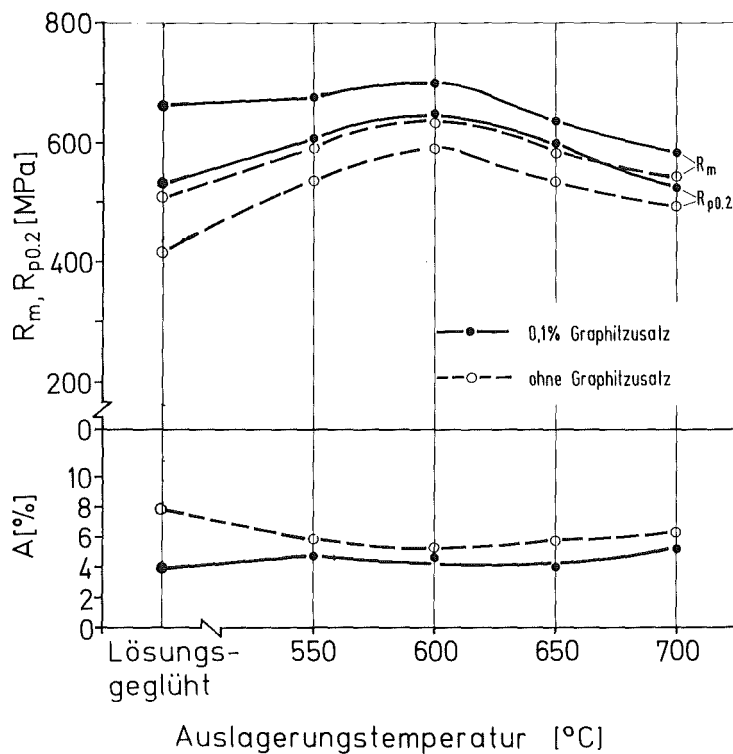


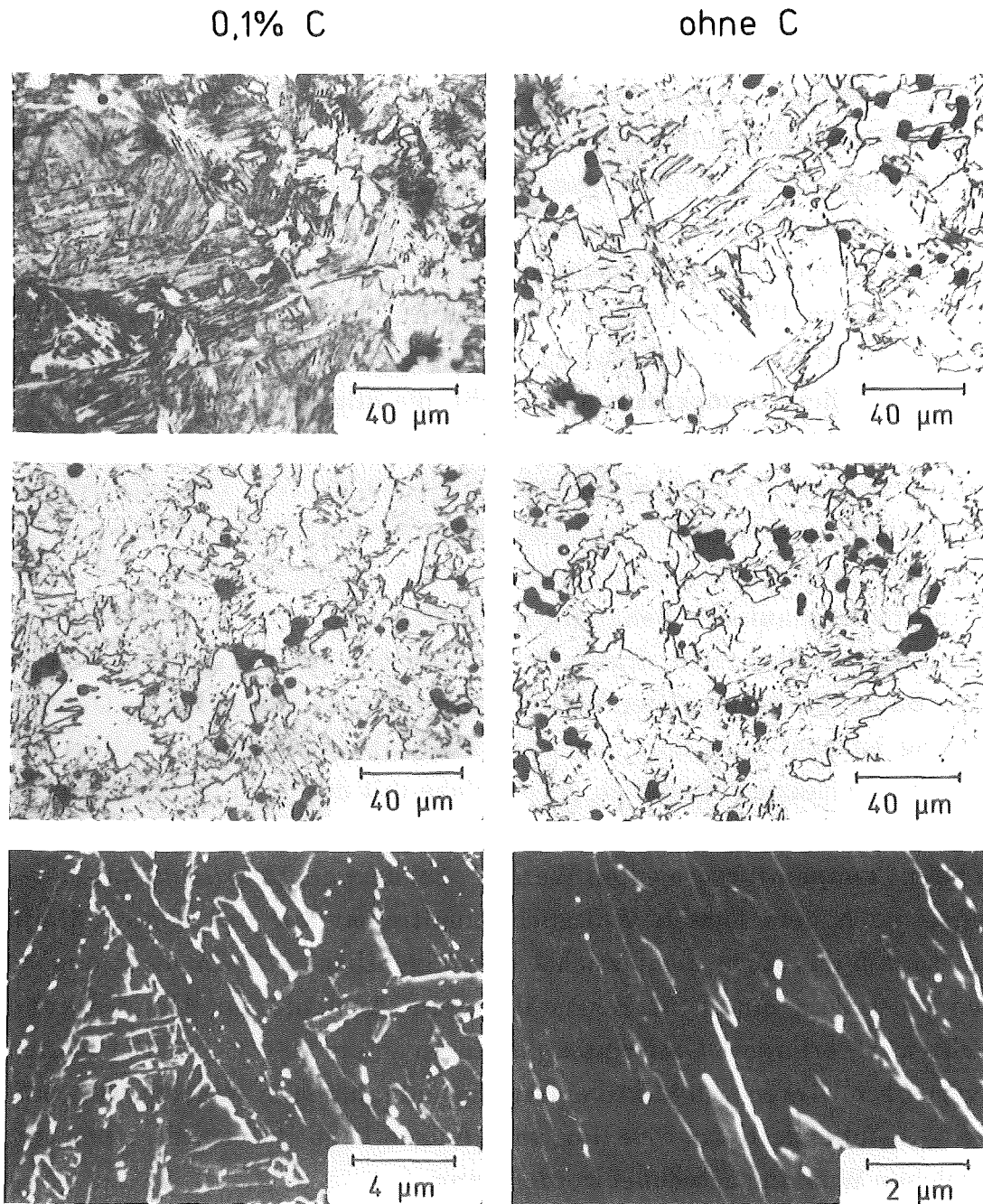
Abb. 51: Eigenschaften Nb-mikrolegierter Werkstoffe bei Anwendung der Zweifachsintertechnik.

Die Festigkeitsunterschiede aufgrund des C-Gehalts werden gegenüber dem Sinterzustand verstärkt. Die größte Differenz ergibt sich für die niedrigste Auslagerungstemperatur. Mit zunehmender Auslagerungstemperatur wird diese Differenz geringer. Der Kurvenverlauf unterscheidet sich von dem der einfach gesinterten C-haltigen Materialien durch ein deutlich ausgeprägtes Festigkeitsmaximum, das bei einer etwas niedrigeren Auslagerungstemperatur auftritt. Die Zugfestigkeit liegt bei Auslagerungstemperaturen bis 600 °C über den Werten, die sich bei Berücksichtigung der gemessenen Restporosität nach Gl. 11 aus der Festigkeit der einfach gesinterten Proben ergeben. Bei höheren Auslagerungstemperaturen liegt sie etwas darunter. Im lösungsgeglühten Zustand besteht eine gute Übereinstimmung.

Abgesehen vom Porenanteil entspricht das Gefüge der C-haltigen Proben dem jeweiligen entsprechend wärmebehandelten Zustand der einfach gesinterten Werkstoffe. Bei den Proben ohne Graphitzusatz weisen große Gefügeanteile nach der Lösungsglühung im Lichtmikroskop ebenfalls die für Lattenmartensit typische Paketstruktur auf, die hier allerdings schlechter aufzulösen ist als bei den C-haltigen Materialien (Abb. 52). Nach Auslagerung bei 600 °C erscheinen die Gefüge beider Werkstoffvarianten bei lichtoptischer Untersuchung sehr ähnlich. Allerdings treten die im Rasterelektronenmikroskop erkennbaren Ausscheidungen an den Grenzflächen der Lattenpakete des ehemaligen Massivmartensits bei den Werkstoffen ohne C-Zusatz nur sehr vereinzelt auf.

Der Festigkeitsunterschied zwischen den beiden Werkstoffvarianten ist vermutlich im wesentlichen auf die unterschiedliche Festigkeit des martensitischen Grundwerkstoffs zurückzuführen. Die durch die Ausscheidungshärtung hervorgerufene Festigkeitssteigerung ist bei dem C-freien Material sogar noch etwas ausgeprägter. Zwischen dem lösungsgeglühten und dem auf maximale Festigkeit ausgelagerten Zustand ergibt sich eine Streckgrenzanstieg um 180 MPa. Bei den möglichen Volumenanteilen an NbN-Ausscheidungen muß deren Teilchendurchmesser unterhalb 10 nm liegen, was für Nb-mikrolegierte Stähle in der Regel auch beobachtet wird. Auch bei den C-haltigen Werkstoffen müssen feinere Ausscheidungen vorhanden sein, als dies aus Abb. 52 erkennbar ist.

Die Vorteile einer Verbindung der Mikrolegierungstechnik mit dem Zweifach-sinterverfahren liegen vor allem darin, daß mit einem fertiglegierten und



**Abb. 52:** Gefügeausbildung in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt und Wärmebehandlungszustand. Oben: nach Lösungsglühung. Mitte, unten: ausgelagert 600 °C.

damit homogenen Pulver eine Dichte erzielt wird, die höher ist als bei den in der Praxis verwendeten Pulvermischungen und die sogar diejenige unlegierter Systeme erreicht [170]. Aufgrund der besseren Homogenität und der etwas geringeren Restporosität werden Festigkeits-Bruchdehnungskombinationen erzielt, die sich z.B. mit anlegierten Pulvern nicht einstellen lassen.



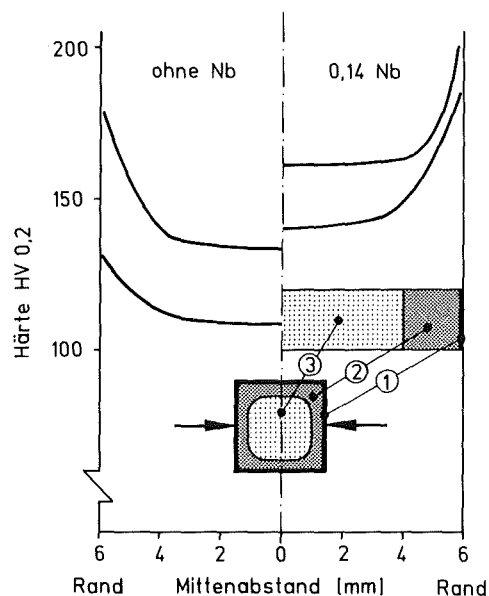
### 3.2.4 Pulvergeschmiedete Nb-mikrolegierte Sinterstähle

Das Pulverschmieden ist das einzige praktizierte Verfahren der pulvermetallurgischen Formteilherstellung, das eine kombinierte thermische und mechanische Behandlung als Verfahrensschritt enthält. Dabei werden gesinterte Vorformen mit einer Dichte von üblicherweise 6,2 bis 6,8 g/cm<sup>3</sup> heiß nachverdichtet. Der Bereich der in Betracht gezogenen Schmiedetemperaturen liegt zwischen 800 und 1200 °C [36]. Im Hinblick auf die Umformkräfte und die durch die Abkühlung an der Matrizenwand verursachte Restporosität wird eine möglichst hohe Temperatur angestrebt, die allerdings durch die Werkzeugstandzeit nach oben begrenzt ist [171]. In der Praxis liegt die Schmiedetemperatur deshalb in der Regel bei 1000 bis 1050 °C [172]. Die Umformung erfolgt einstufig, meist ohne nennenswerten seitlichen Materialfluß, so daß je nach Ausgangsdichte ein Verformungsgrad von 10 bis 25 % erreicht wird. Diese thermomechanische Behandlung unterscheidet sich hinsichtlich des Gesamtumformgrades recht drastisch von den bei der Herstellung mikrolegierter Baustähle verwendeten Walzverfahren. Entscheidend für die Gefügeausbildung ist aber auch dort neben der Endwalztemperatur vor allem die Verformung im letzten Walzstich [11], welche mit der Schmiedeverformung vergleichbar ist. Die Schmiedetemperatur entspricht den Endwalztemperaturen beim "temperaturgeregelten Walzen", bei dem die Rekristallisation des Austenits nach dem letzten Walzstich unmittelbar vor der Umwandlung erfolgt, so daß das Korn nicht wächst. Das eigentliche "thermomechanische Walzen", bei dem ein nicht rekristallisierter Austenit zur Umwandlung gebracht wird, erfordert Umformtemperaturen unter 900 °C [9]. Bei beiden Walzverfahren wirken sich Mikrolegierungsmaßnahmen in starkem Maße auf die sich einstellende Korngröße aus, so daß auch beim Pulverschmieden mit einer solchen Wirkung gerechnet werden kann.

Deshalb wurden mit dem Nb-legierten gasverdünsten Pulver und einem unlegierten Vergleichsmaterial eine begrenzte Anzahl von Schmiedeversuchen durchgeführt. Den Pulvern wurden jeweils 0,1 % Graphit zugemischt. Die prismatischen Schmiedevorformen mit den Abmessungen 13 x 16 x 89 mm wurden auf eine Dichte von 6,30 g/cm<sup>3</sup> (81 %) verpreßt, wobei sich für die gasverdünsten Pulver eine gerade noch ausreichende Grünfestigkeit einstellt. Die Sinterung erfolgte bei den üblichen Bedingungen (1300 °C, 1 h) unter H<sub>2</sub>-N<sub>2</sub>-Atmosphäre mit anschließender Ofenabkühlung. Im Schmiedeschritt wurden die Proben in einem Werkzeug von 14 x 90 mm auf eine Probenhöhe von ca.

12 mm umgeformt. Neben der üblichen Schmiedetemperatur von 1000 °C wurde für eine zweite Probenserie eine Temperatur von 930 °C gewählt. Nach dem Auswerfen aus dem Schmiedewerkzeug wurden die Proben im Ölbad abgeschreckt. Im Anschluß daran wurde ein Teil der Proben bei 600 und 650 °C ausgelagert. Die Charakterisierung der Werkstoffe erfolgte durch Gefügeuntersuchungen, Kleinlasthärtemessungen und im Zugversuch. Dazu wurden kurze Proportionalstäbe  $\varnothing$  6 mm mit einer Meßlänge von 30 mm nach DIN 50125 aus den Schmiederohlingen herausgearbeitet.

Abb. 53 zeigt den gemittelten Verlauf der Kleinlasthärte HV 0,2 über den Querschnitt der Proben für den Schmiedezustand. Die Härte nimmt vom Rand zum Kern hin ab, was auf der unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeit des Rand- und Kernbereichs beruht. Im Lichtmikroskop lassen sich drei Zonen



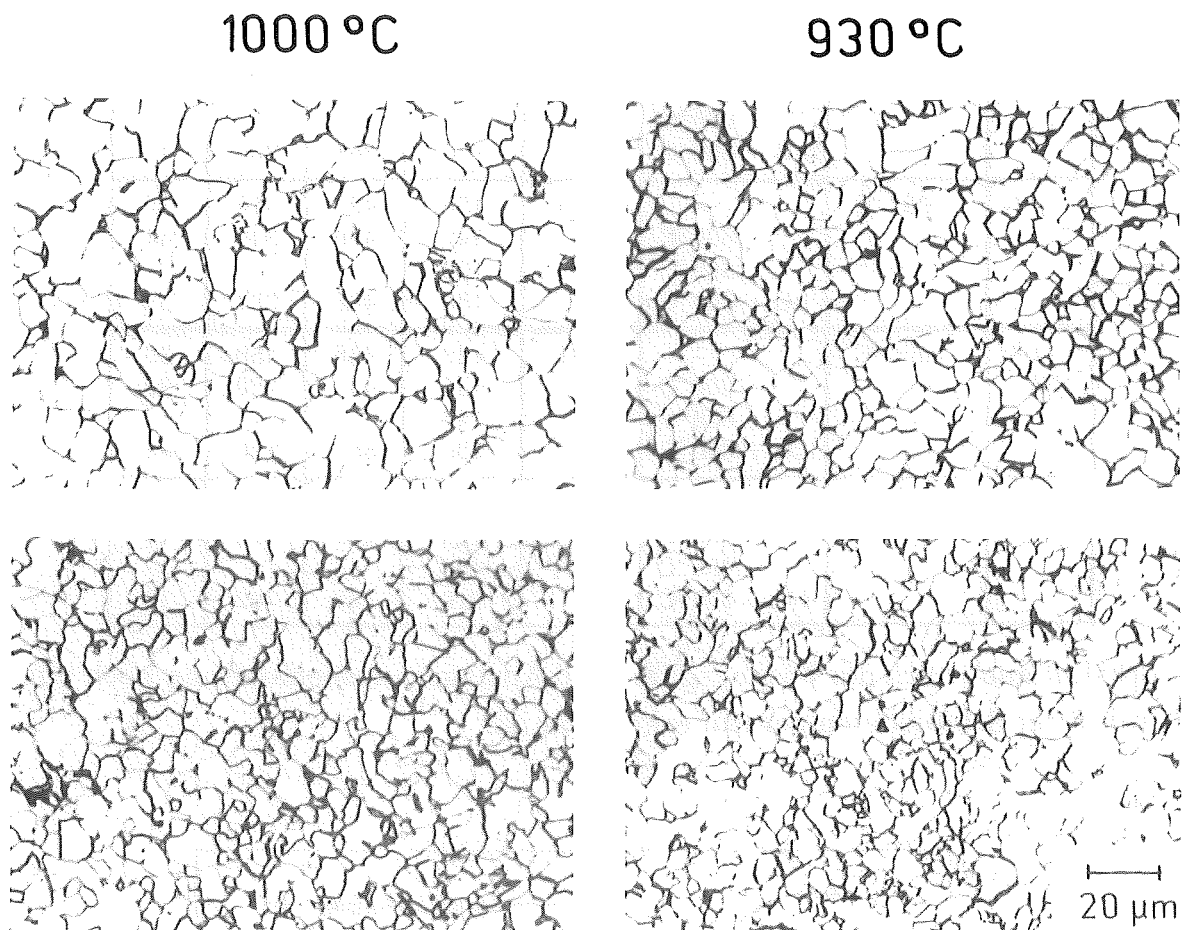
**Abb. 53:** Verlauf der Härte über den Querschnitt der Schmiedestäbe (Schmiedezustand).

unterschiedlicher Gefügeausbildung erkennen. Bei höherer Auflösung lassen sich im unmittelbaren Randbereich (1) bis in eine Tiefe von einigen hundertstel Millimetern Randporen und Oxideinschlüsse erkennen. Diese Zone ist bei der niedrigeren Schmiedetemperatur und beim Vergleichswerkstoff am stärksten ausgeprägt. Da die Härte in dieser Oberflächenschicht niedriger ist als im übrigen Randbereich, ist eine leichte Randentkohlung als Ursache an-

zunehmen. In der mittleren Zone besteht das Gefüge aus äußerst feinkörnigem polygonalen Ferrit. Beim gleichen Randabstand ist dabei das Gefüge des mikrolegierten Werkstoffs wesentlich feiner und gleichmäßiger, als das des Vergleichsmaterials. Dessen inhomogene Korngrößenverteilung läßt erkennen, daß hier die Rekristallisation teilweise abläuft, bevor die  $\gamma/\alpha$ -Umwandlung einsetzt, während beim Nb-mikrolegierten Werkstoff ein nicht rekristallisiertes  $\gamma$ -Gefüge zur Umwandlung gelangt. Der Kernbereich der Proben besteht in allen Fällen aus gleichmäßig ausgebildeten Ferritkörnern, die vermutlich aus dem voll rekristallisierten Austenit entstehen. Die Korngrößen im Kernbereich sind sehr unterschiedlich (Abb. 54). Die mikrolegierten Proben sind deutlich feinkörniger. Die Absenkung der Schmiedetemperatur bewirkt in beiden Fällen eine Kornfeinung.

Der Durchmesser der Kernzone ist in allen Fällen so groß, daß die Zugproben vom Durchmesser 6 mm voll in dieser Zone liegen. Die weiteren Betrachtungen beschränken sich deshalb auf die Eigenschaften dieses Kernbereichs. Die Dichte und die Kennwerte des Zugversuchs sind in Tab. 13 aufgeführt. Es wird deutlich, daß auch im Kern noch eine geringe Restporosität vorhanden ist. Die Dichte wird durch den Nb-Zusatz geringfügig, aber doch signifikant verschlechtert, insbesondere bei der niedrigeren Schmiedetemperatur, welche wieder in beiden Fällen zu einer höheren Restporosität führt als die höhere Temperatur. Dies ist darauf zurückzuführen, daß der Unterschied in der Formänderungsfestigkeit unlegierter und mikrolegierter Stähle mit fallender Umformtemperatur zunimmt [7]. Dieser Unterschied ist aber relativ gering und bewegt sich in der Größenordnung von 10 %. Die mechanischen Kennwerte werden bestimmt durch die Legierungszusammensetzung und die Schmiedetemperatur. Härte, Zugfestigkeit und Streckgrenze des mikrolegierten Werkstoffs sind deutlich höher als die des Vergleichsmaterials. Die Bruchdehnung ist dagegen geringer. Die abgesenkte Schmiedetemperatur führt bei beiden Werkstoffen zum Anstieg der Festigkeitskennwerte. Durch das Anlassen kommt es in beiden Materialien zur Festigkeitsabnahme und zu einem Anstieg der Bruchdehnung.

Das Ausbleiben einer Sekundärhärtung bei den mikrolegierten Proben zeigt, daß das Mikrolegierungselement nach Schmieden und Ölabschreckung offenbar schon vollständig ausgeschieden ist und somit die Möglichkeit zu einer gezielten Ausscheidungshärtung entfällt. Deshalb wurden weitere Proben nach dem Schmieden der üblichen Lösungsglühung und Auslagerungsbehand-



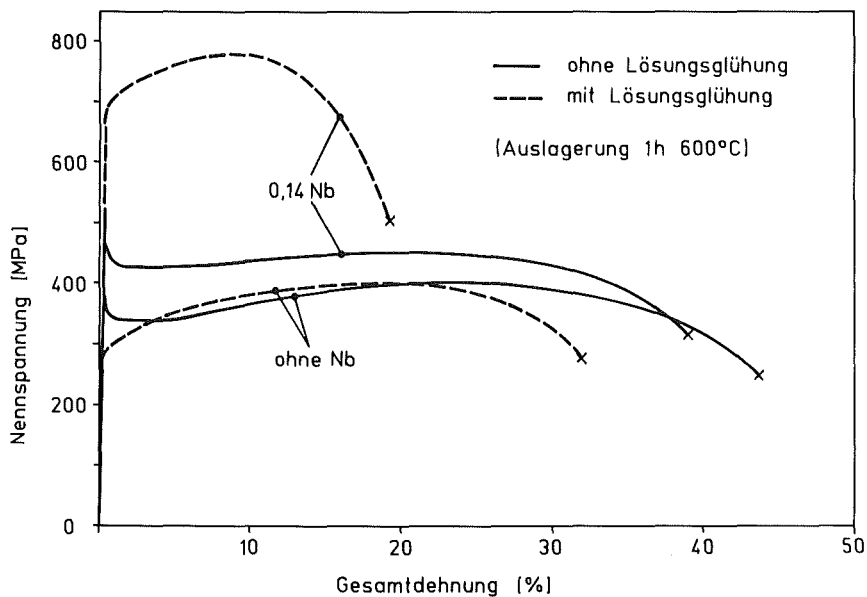
**Abb. 54:** Gefügeausbildung der Sinterschmiedeproben in Abhängigkeit von Zusammensetzung und Schmiedetemperatur. Oben: ohne Nb.  
Unten: 0,14 % Nb.

lung unterworfen. Als Auslagerungstemperatur wurden 600 °C gewählt. Die mechanischen Eigenschaften dieser Proben sind in Tab. 13 mit aufgeführt. Die mit und ohne Lösungsglühung auftretenden Nennspannungs-Dehnungsdiagramme sind in Abb. 55 einander gegenübergestellt. Hier wird nun der Einfluß des Mikrolegierungselements sehr deutlich sichtbar. Bei beiden Werkstoffen verschwindet die ausgeprägte Streckgrenze mit der Lösungsglühung, die Verfestigung bei plastischer Verformung nimmt zu. Beim unlegierten Vergleichswerkstoff bedeutet dies aber gleichzeitig eine Abnahme der Streckgrenze, während diese, ebenso wie die Zugfestigkeit, beim mikrolegierten Material erheblich ansteigt. Interessant ist dabei, daß beim Vergleichs-

**Tab. 13.:** Eigenschaften Nb-mikrolegierter Pulverschmiedestähle im Vergleich mit Nb-freien Fe-0,1 C-Werkstoffen.

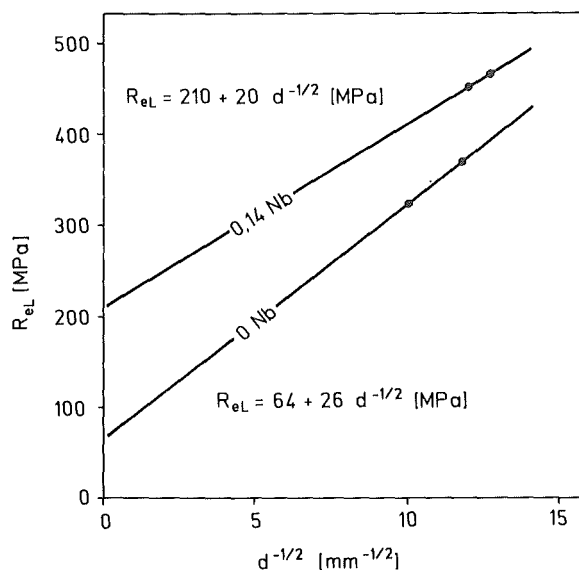
	Schmiede-temp.	Aushärtung	Dichte [g/cm <sup>3</sup> ]	HV 0,2 (Kern)	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>el</sub> (R <sub>p0,2</sub> ) [MPa]	A [%]
ohne Nb	1000 °C	-	7,86	110	371	325	47
		600 °C		115	367	320	49
		650 °C		110	-	-	-
		LG + 600 °C		130	369	264	40
"	930 °C	-	7,85	135	423	370	37
		600 °C		142	400	340	44
		650 °C		132	-	-	-
		LG + 600 °C		150	406	297	32
0,14 % Nb	1000 °C	-	7,85	142	465	450	35
		600 °C		155	448	420	39
		650 °C		147	-	-	-
		LG + 600 °C		220	801	720	20
	930 °C	-	7,83	162	495	465	31
		600 °C		165	469	425	36
		650 °C		150	-	-	-
		LG + 600 °C		210	780	702	19

werkstoff auch nach der Lösungsglüh- und Auslagerungsbehandlung noch ein Einfluß der Schmiedetemperatur erkennbar ist.



**Abb. 55:** Nennspannungs-Totaldehnungsdiagramm pulverschmiedeter Stähle nach unterschiedlichen Aushärtungsbehandlungen (Schmiedetemperatur 930 °C).

Diese Ergebnisse zeigen, daß Nb in Verbindung mit der durchgeführten thermomechanischen Behandlung effektiv zur Kornfeinung beiträgt. Die fehlende Sekundärhärtung beweist, daß bereits im Schmiedezustand das Aushärtungsmaximum überschritten ist, was nach den Resultaten der Aushärtungsversuche an gesinterten Proben (Kap. 3.2.1.3) auch erwartet werden muß. Das vergleichsweise geringe Verfestigungsvermögen der mikrolegierten Proben im Schmiedezustand ist ein weiterer Hinweis darauf, daß Nb hier vermutlich vollständig, in jedem Fall aber in relativ grober Form ausgeschieden ist. Dadurch wird auch ein Teil der interstitiellen Elemente in wenig festigkeitssteigernden Ausscheidungen abgebunden, ähnlich wie dies bei den sogenannten IF-Stählen (interstitial free) [14] zur Streckgrenzenerniedrigung genutzt wird. Allerdings reicht der Korngrößeneinfluß nicht aus, um die Festigkeitserhöhung durch Nb zu erklären. Abb. 56 zeigt dies für den Schmiedezustand anhand der üblicherweise für den Korngrößeneinfluß angesetzten Hall-Petch-Beziehung [173]. Auch wenn die geringe Anzahl der Meßpunkte eine streng



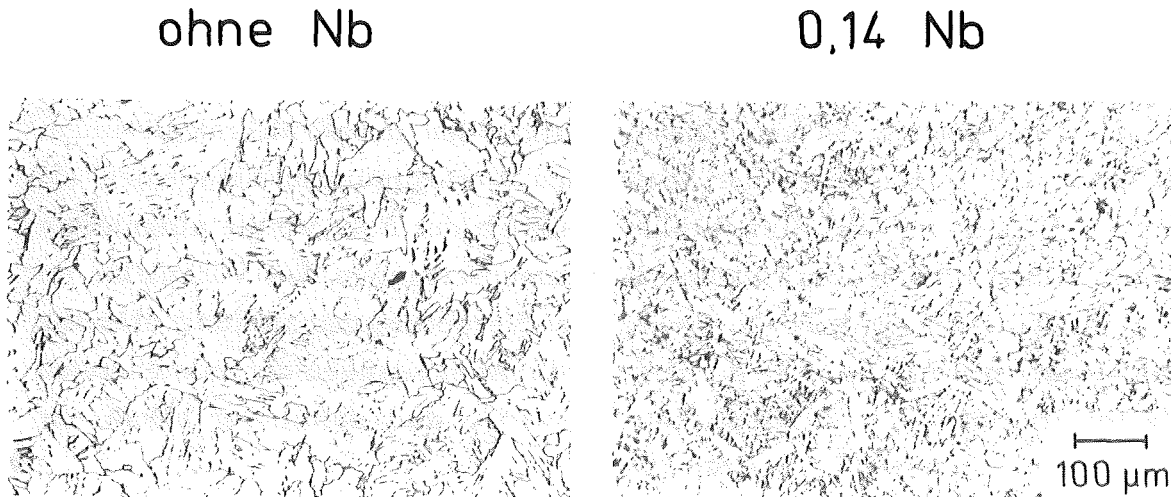
**Abb. 56:** Einfluß der Korngröße auf die Streckgrenze pulvergeschmiedeter Stähle (Schmiedezustand).

quantitative Bewertung nicht zuläßt wird klar, daß die Reibungsspannung des mikrolegierten Werkstoffs wesentlich über der des Vergleichsmaterials liegt. Der Korngrenzenwiderstand  $k_y$  ordnet sich recht gut in den für viele unlegierte und niedriglegierte Stähle beobachteten Bereich um  $20 \text{ N/mm}^{3/2}$  [32] ein. Da sich die Streckgrenze des mikrolegierten Werkstoffs bei den Auslage-

runnungsglühungen kaum ändert, kann auf einen nur untergeordneten Beitrag der Versetzungsverfestigung geschlossen werden, so daß im wesentlichen noch die Ausscheidungsverfestigung für die Erhöhung der Reibungsspannung in Betracht kommt. Die Teilchengröße der Nb(CN)-Ausscheidungen muß deshalb immer noch in der Größenordnung von 10 nm liegen [57].

Die starke Festigkeitserhöhung durch die nachträgliche Lösungsglüh- und Auslagerungsbehandlung ergibt sich deshalb nur zum Teil aus der Optimierung des Ausscheidungszustandes. Diese Wärmebehandlung resultiert in einer vollständigen Veränderung des Gefüges (Abb. 57), das bis auf geringe Unterschiede der Korngröße dem der gesinterten Proben nach der selben Wärmebehandlung gleicht. Der Korngrößenunterschied ergibt sich aus der stark unterschiedlichen Ausgangskorngröße der gesinterten Proben im Vergleich zu den geschmiedeten Materialien, die zu einer unterschiedlichen Austenitkorngröße bei der Lösungsglühung führen. Die Festigkeit der Schmiedewerkstoffe liegt deshalb geringfügig oberhalb der unter Berücksichtigung der Restporosität aus den Kenngrößen der gesinterten Materialien berechneten Werte (vgl. Abb. 48). Vermutlich ist auch der Einfluß der Schmiedetemperatur bei den unlegierten Materialien durch unterschiedliche Ausgangskorngrößen bedingt.

Der Einsatz von Nb als Mikrolegierungselement in pulvergeschmiedeten Stählen ist damit trotz der relativ hohen Umformtemperaturen sehr erfolgversprechend. Die Korngröße wird deutlich herabgesetzt, selbst wenn, wie bei den durchgeführten Experimenten, die Voraussetzungen für eine effektive Wirkung des Mikrolegierungselements nicht gegeben sind. Die vollständige Ausnutzung erfordert auch hier ein in Lösung halten von Nb bis zum Einsetzen der Umformung. Dazu müssten die Schmiedevorformen nach der Sinterung rasch um ca. 200 °C abgekühlt und aus dem Sinterofen direkt der Schmiedepresse zugeführt werden. Dies ist heute, zumindest im Temperaturbereich der Bandöfen, Stand der Technik [174]. Bei den eingesetzten Legierungsgehalten besteht dann unter Umständen sogar die Möglichkeit, die Rekristallisation des umgeformten Austenits zu vermeiden und somit zu noch kleineren Korngrößen zu gelangen. Dynamische Rekristallisation ist bei den Umformparametern ( $\phi, \dot{\phi}$ ) des Pulverschmiedens bei Nb-Gehalten um 0,1 % anhand der Literaturergebnisse für Nb-legierte Stähle [z.B. 7] mit Sicherheit auszuschließen. Eine ausreichende Verzögerung der statischen Rekristallisation scheint ebenfalls möglich. Für deren Behinderung ist der gelöste Nb-



**Abb. 57:** Gefüge der Sinterschmiedeproben nach Lösungsglühung und Auslagerung.

Anteil verantwortlich, der die Erholung verlangsamt und dadurch erst eine Nb(C,N)-Ausscheidung vor Beginn der Rekristallisation ermöglicht [57]. Durch Vermeidung einer Abkühlung zwischen Sintern und Schmieden kann vermutlich ein ausreichender Nb-Anteil in Lösung gehalten werden. Bei Nb-mikrolegierten Baustählen läßt sich z.B. bei Umformtemperaturen von 1000 °C und Umformgraden von  $\phi = 0,35$  die Rekristallisationszeit von 5 Sekunden auf eine Stunde verlängern, wenn die Vorwärmtemperatur von 1150 auf 1300 °C erhöht wird [175]. Eine weitere Optimierung läßt sich dann noch über eine gezielt gesteuerte Abkühlung erreichen, bei der eine Aushärtung im Temperaturbereich um 600 °C erfolgt. Da Schutzgas-Abkühlstrecken ohnehin Bestandteil moderner Schmiedeeinrichtungen sind [174] ist dies ein einfach zu realisierender Verfahrensschritt.

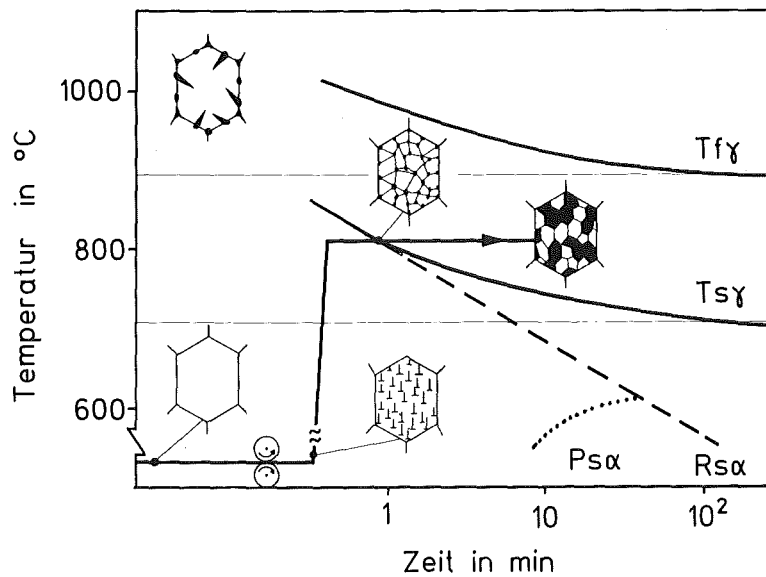


### 3.3 Einsatz der Mikrolegierungselemente Nb und V in Verbindung mit konventionellen Legierungsmaßnahmen

Die Mikrolegierung von Sinterstählen mit Carbonitridbildern ist natürlich auch in Kombination mit konventionellen Legierungsmaßnahmen möglich, wobei eine Vielzahl von Systemen denkbar ist. Interessant sind davon vor allem solche Systeme, bei denen die konventionellen und die Mikrolegierungselemente sich hinsichtlich der wirksamen Verfestigungsmechanismen ergänzen. Dies ist z.B. bei Sinterschmiedestählen der Fall, wo die aufgezeigte Kornfeinung auch bei vergütbaren Zusammensetzungen von Vorteil ist, da sich das feinere Ferritkorn im Verlauf der Vergütungsbehandlung über die Realstrukturvererbung [176] günstig auf die Abmessungen der entstehenden Martensitlatten- oder Plattenpakete auswirkt, und damit vor allem zur Zähigkeitserhöhung [177] beitragen sollte.

Bei den Verfahren ohne einen nachträglichen Warm- oder Kaltumformschritt bietet sich die Ausscheidungshärtung konventionell legierter mischkristall- oder umwandlungsverfestigter Gefüge durch Mikrolegierungsmaßnahmen an. Als konventionelle Legierungselemente kommen hier z.B. Ni und Mn in Betracht, die für beide Verfestigungsmechanismen genutzt werden können. Interessant erscheint vor allem Mn, von dem bekannt ist, daß es die Carbonitrid-Löslichkeit erhöht und die Ausscheidungsrate um eine Größenordnung verringert [178], wodurch eventuell eine Überalterung der Carbonitridausscheidungen bei der normalen Abkühlung von der Sintertemperatur verhindert wird. Allerdings ist bei diesen Verfahren eine Ausnutzung der Kornfeinungswirkung der Mikrolegierungselemente nicht möglich.

Nutzbar erscheint dieser Effekt dagegen bei den Verfahren mit Kaltumformung und einer anschließenden Vergütungsbehandlung. Durch Mikrolegierungsmaßnahmen läßt sich hier die Rekristallisation des Ferrits u.U. soweit verzögern, daß bei der Austenitisierungsglühung die Austenitausscheidung sowohl von den Korngrenzen, als auch von neu gebildeten Subkorngrenzen im Korninnern ausgeht, und so ein feines Austenitkorn entsteht [179]. Dazu ist eine schnelle Aufheizung und eine ausreichend niedrige Austenitisierungstemperatur erforderlich (Abb. 58), eventuell sogar eine Austenitisierung unterhalb  $A_{c3}$ , wie sie zur Herstellung der sogenannten Dualphasenstähle [13] angewandt wird. Auch hier findet vor allem Mn als konventionelles Grundlegierungselement Anwendung.



**Abb. 58:** Entwurf eines ZTR-Schaubilds für einen Nb-V-mikrolegierten Stahl (0,1 % C - 1,5 % Mn) und schematischer Ablauf der Austenitbildung (nach [179,55]).

### 3.3.1 Mikrolegierungselemente in Mn-legiertem Sinterstahl, Auswirkungen im Sinterzustand

Mn ist deshalb ein Legierungselement, mit dem sich die Fragestellung nach der Auswirkung von Mikrolegierungsmaßnahmen in konventionell legierten Stählen gleichzeitig unter verschiedenen Gesichtspunkten beispielhaft behandeln läßt. Dies wurde genutzt, indem an der Grundzusammensetzung Fe - 2 % Mn - 0,2 % C die Wirkung von Nb- und V-Mikrolegierungsmaßnahmen untersucht wurde. Zum Einsatz kamen dabei die beiden wasserverdünnten Pulver, das Ar-verdünnte Nb-legierte Pulver und Pulvermischungen mit 0,2 % V bzw. Nb, die über die beschriebenen Ferrolegierungen zugegeben wurden. Mn wurde in allen Fällen in Form von Elektrolyt-Mn mit einem mittleren Teilchendurchmesser von 7 µm zugemischt.

Die Herstellung der Flachzugproben erfolgte mit den üblichen Verfahrensparametern (Preßdruck 600 MPa, Sinterung 1300 °C, 1 h). Als Schutzgasatmosphäre wurde wegen des ausreichenden C-Angebots Wasserstoff ohne weitere Zusätze verwendet. Die Eigenschaften der Proben im Sinterzustand

sind in Tab. 14 aufgeführt. Die erwartete Festigkeitssteigerung wird vor allem beim Mikrolegierungselement Nb beobachtet. Der absolute Zuwachs der Zugfestigkeit und der Streckgrenze durch den Nb-Zusatz ist geringfügig höher als bei den gesinterten Werkstoffen ohne Mn. Auch hier erweist sich das Ar-verdünste Basispulver als am besten geeignet, gefolgt von dem gemischtlegierten System. Die vergleichsweise günstigen Eigenschaften für das wasserverdünste Nb-mikrolegierte Basispulver zeigen, daß bei dem hier verwendeten erhöhten C-Zusatz eine Reduktion der Nb-Oxide wieder teilweise möglich ist.

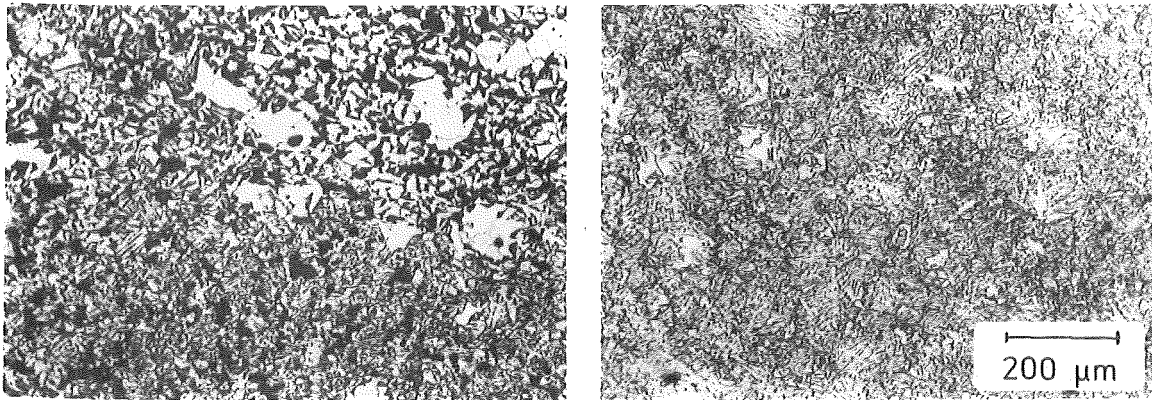
Tab. 14: Auswirkung geringer Nb- und V-Zusätze auf die Eigenschaften Mn-legierter Sinterstähle.

	ML-Einbring.	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	HV20
ohne ML	-	345	239	6,4	98
0,2 % Nb	Ar-Verd.	488	375	3,1	142
	W-Verd.	437	323	2,8	122
	Mischg.	449	347	3,3	125
0,2 % V	W-Verd.	261	166	6,1	82
	Misch.	367	269	4,0	110

Im Gegensatz dazu führt die Verwendung des wasserverdünsten V-legierten Pulvers zu erheblich niedrigeren Festigkeitskennwerten als die des nicht mikrolegierten Vergleichsmaterials. Auch beim Zusatz von V auf dem Weg der Mischungslegierung sind nur sehr geringe Festigkeitssteigerungen zu verzeichnen.

Das Gefüge des Vergleichswerkstoffes und des optimalen Nb-mikrolegierten Werkstoffes ist in Abb. 59 dargestellt. Die Gefügeausbildung erfolgt in der für gemischtlegierte Mn-Sinterstähle typischen [180] inhomogenen Weise. Das Innere der ehemaligen Pulverteilchen wandelt aufgrund seines niedrigeren Mn-Gehaltes ferritisch um. Beim Vergleichswerkstoff entsteht um diese groben Ferritkörner ein feinkörnigeres ferritisch-perlitisches Gefüge und in den Mn-reicheren Bezirken Bainit. Auch beim Nb-mikrolegierten Werkstoff ist das Zentrum der größeren Ausgangspulverteilchen noch schwach zu erkennen, so daß auch hier von Mn-Konzentrationsunterschieden auszugehen ist. Allerdings entsteht nur ein sehr geringer Ferritanteil. Der überwiegende Teil des Gefüges wird bainitisch umgewandelt. Da beide Werkstoffe auf die gleiche

Weise abgekühlt wurden, deutet dies auf eine Verzögerung der Umwandlung in der Perlitstufe durch Nb hin.

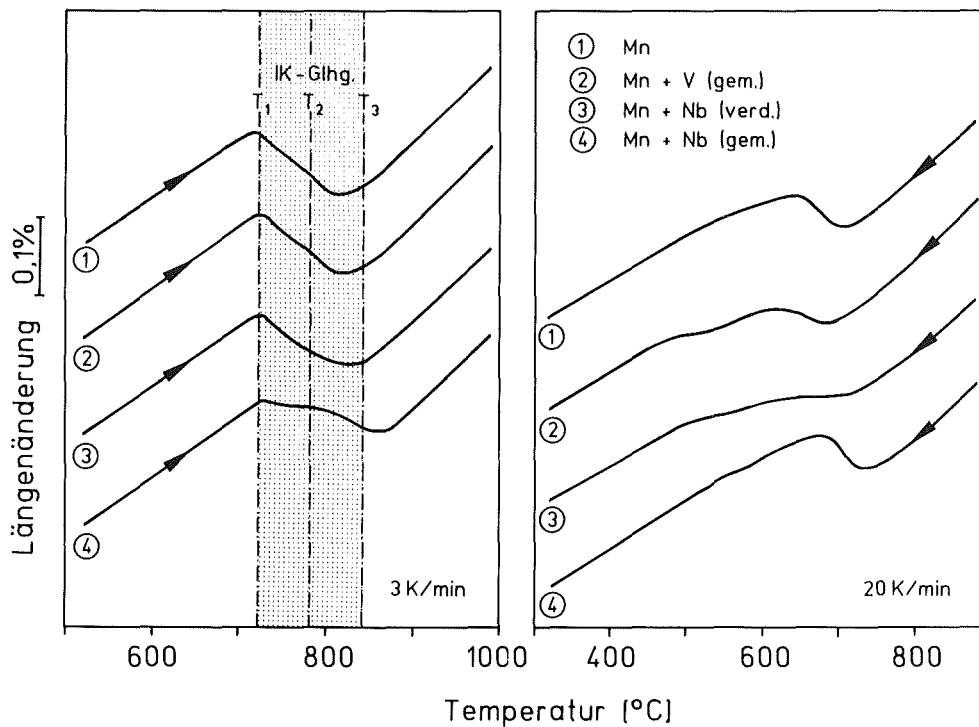


**Abb. 59:** Gefüge der Mn-Sinterstähle im Sinterzustand (links: nicht mikrolegiert, rechts: 0,14 % Nb).

### 3.3.2 Auswirkungen der Mikrolegierungselemente nach interkritischer Glühung

Um die in Abb. 58 aufgezeigte Möglichkeit zur Kornfeinung zu überprüfen, wurden die gesinterten Proben unterschiedlichen Walzverformungen mit Dickenabnahmen von 0 bis 70 % unterzogen, anschließend mit ca. 50 K/min auf 3 unterschiedliche Temperaturen im Zweiphasengebiet  $\alpha + \gamma$  aufgeheizt und nach einer Haltezeit von 15 Minuten in Wasser abgeschreckt. Zur Feststellung der Austenitisierungstemperaturen wurde das Umwandlungsverhalten der gesinterten Materialien dilatometrisch untersucht (Abb. 60). Die Aufheizung erfolgte mit der für die Ermittlung der  $A_C$ -Temperaturen üblichen Aufheizgeschwindigkeit [163] von 3 K/min. Aus den dabei mit aufgenommenen Kurven für die Abkühlung läßt sich erkennen, daß bereits bei einer Abkühlgeschwindigkeit von 20 K/min bei dem fertiglegierten Nb-haltigen Werkstoff die Umwandlung zum großen Teil in der Bainitstufe abläuft, wie dies auch im Gefüge der mit 30 K/min abgekühlten Proben des Sinterzustands erkennbar war. Bei den Nb-gemischtlegierten Werkstoffen findet die Umwandlung hier noch zu erheblichen Teilen in der Perlitstufe statt. Die Ferritbildung

setzt bei den Nb-legierten Materialien allerdings früher ein, als bei dem V-legierten und dem Vergleichswerkstoff, was auf die etwas höheren  $A_{C3}$ -Temperaturen der ersteren zurückzuführen ist. Die Umwandlungsgeschwindigkeit in der Perlitstufe muß deshalb zumindest beim fertiglegierten Material deutlich herabgesetzt sein.



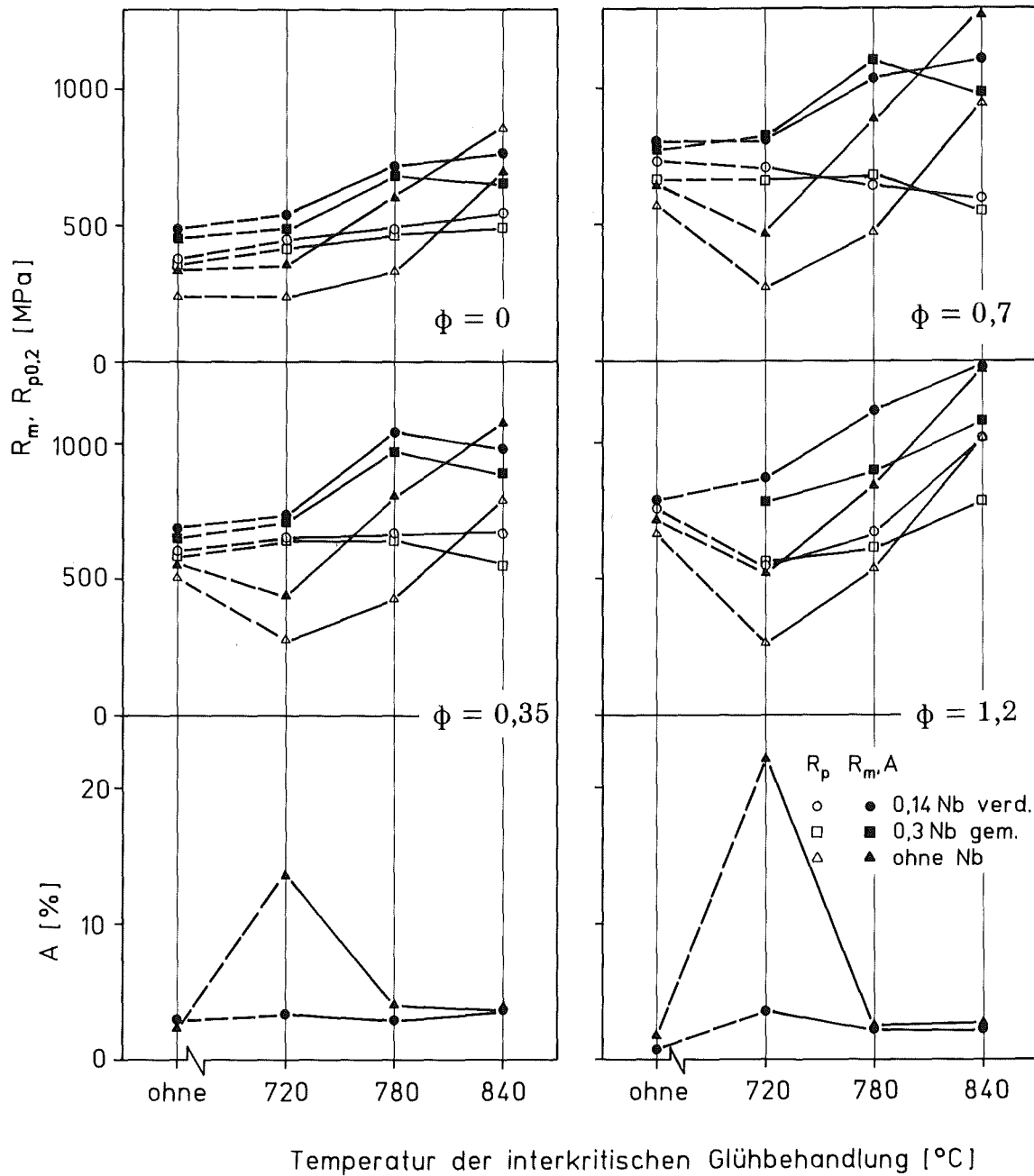
**Abb. 60:** Dilatometerversuche zur Festlegung der Temperaturen für die interkritischen Glühungen im Zweiphasengebiet  $\alpha + \gamma$ .

Beim Vergleichswerkstoff ergibt sich aus der Aufheizkurve  $A_{C1}$  zu 700 °C und  $A_{C3}$  zu 860 °C. Die Austenitisierungstemperaturen für die interkritischen Glühbehandlungen wurden deshalb zu 720, 780 und 840 °C festgelegt. Bei diesen Temperaturen sollten sich Austenitanteile von ca. 20, 50 und 90 % einstellen. Die resultierenden ferritisch-martensitischen Gefüge überdecken damit einerseits den Bereich der Dualphasenstähle, deren optimaler Martensitanteil bei ca. 30 % liegt [181], und erreichen andererseits den Bereich der voll martensitischen Vergütungsstähle.

Die mechanischen Eigenschaften dieser Werkstoffe sind im Tabellenanhang vollständig aufgeführt. Abb. 61 gibt einen Überblick über Zugfestigkeit und Streckgrenze der Nb-mikrolegierten Materialien und der Vergleichslegierung. Mit der Nb-Zumischung werden annähernd die gleichen Eigenschaften erzielt wie mit dem fertiglegierten gasverdünsten Basispulver. Eine Ausnahme bilden die am stärksten umgeformten Werkstoffvarianten, wo die Zugfestigkeit der Nb-gemischlegierten Werkstoffe deutlich niedriger liegt als die der Nb-fertiglegierten. Die wasserdüsten mikrolegierten Pulver und der V-gemischlegierte Werkstoff wurden nur bei den Verformungsgraden  $\phi = 0$  und  $0,7$  und der Austenitisierungstemperatur  $780\text{ °C}$  untersucht. Ähnlich wie beim Sinterzustand zeigt sich auch hier, daß eine Reduktion der oxidisch abgebundenen Mikrolegierungselemente im Falle des Nb teilweise möglich ist, nicht dagegen beim V. Die Zumischung von V wirkt sich bei den unverformten Proben noch leicht festigkeitssteigernd aus. Bei den kaltverformten Proben bewirkt die V-Zumischung nach der gleichen Wärmebehandlung eine Absenkung der Festigkeitskennwerte und einen Anstieg der Bruchdehnung gegenüber dem nicht mikrolegierten Vergleichswerkstoff. Aufgrund dieses Verhaltens beschränken sich die weiteren Betrachtungen auf das Mikrolegierungselement Nb, und dabei insbesondere auf die optimalen Materialien aus dem Ar-verdünsten Pulver.

Hier zeigt die Mikrolegierungsmaßnahme sehr deutliche Auswirkungen, die im einzelnen vom Umformgrad und der Austenitisierungstemperatur abhängen. Ohne die interkritische Glühung ergibt sich ein Anstieg von Zugfestigkeit und Dehngrenze, der im wesentlichen durch die Kaltverfestigung verursacht wird. Daneben hat auch die unterschiedliche Restporosität einen gewissen Einfluß. Diese beträgt ca. 10 % für die unverformten Werkstoffe, 3 % für den Umformgrad  $\phi = 0,35$ , und ca. 1 % für  $\phi = 0,7$ . Beim höchsten Umformgrad von  $\phi = 1,2$  liegt sie unter 0,4 %. Aufgrund der ferritisch-perlitischen Gefügeanteile ist die Kaltverfestigung beim Nb-freien Vergleichswerkstoff stärker ausgeprägt, so daß die Festigkeitskennwerte mit dem Verformungsgrad kontinuierlich ansteigen. Das Streckgrenzenverhältnis  $R_{p0,2}/R_m$  nimmt nach der Walzverformung stets Werte um, oder über 0,9 an und auch die Bruchdehnung liegt in einem relativ engen Streuband von 2 - 3 %.

Bei den interkritisch geglühten Proben ergibt sich mit und ohne Nb jeweils ein unterschiedlicher charakteristischer Kurvenverlauf. Der Vergleichswerkstoff erreicht nach Austenitisierung bei  $720\text{ °C}$  annähernd die gleiche Streckgrenze bei allen verformten Proben. Ein Einfluß der unterschiedlichen Restporosität



**Abb. 61:** Eigenschaften der Mn-legierten Sinterstähle bei unterschiedlichen Verformungsgraden und Temperaturen für die interkritische Gluehbehandlung.

wird noch bei der etwas empfindlicher reagierenden Zugfestigkeit und der Bruchdehnung sichtbar. Die Bruchdehnung läßt vermuten, daß die Rekristallisation nach der interkritischen Gluehung vollständig abgeschlossen ist. Das

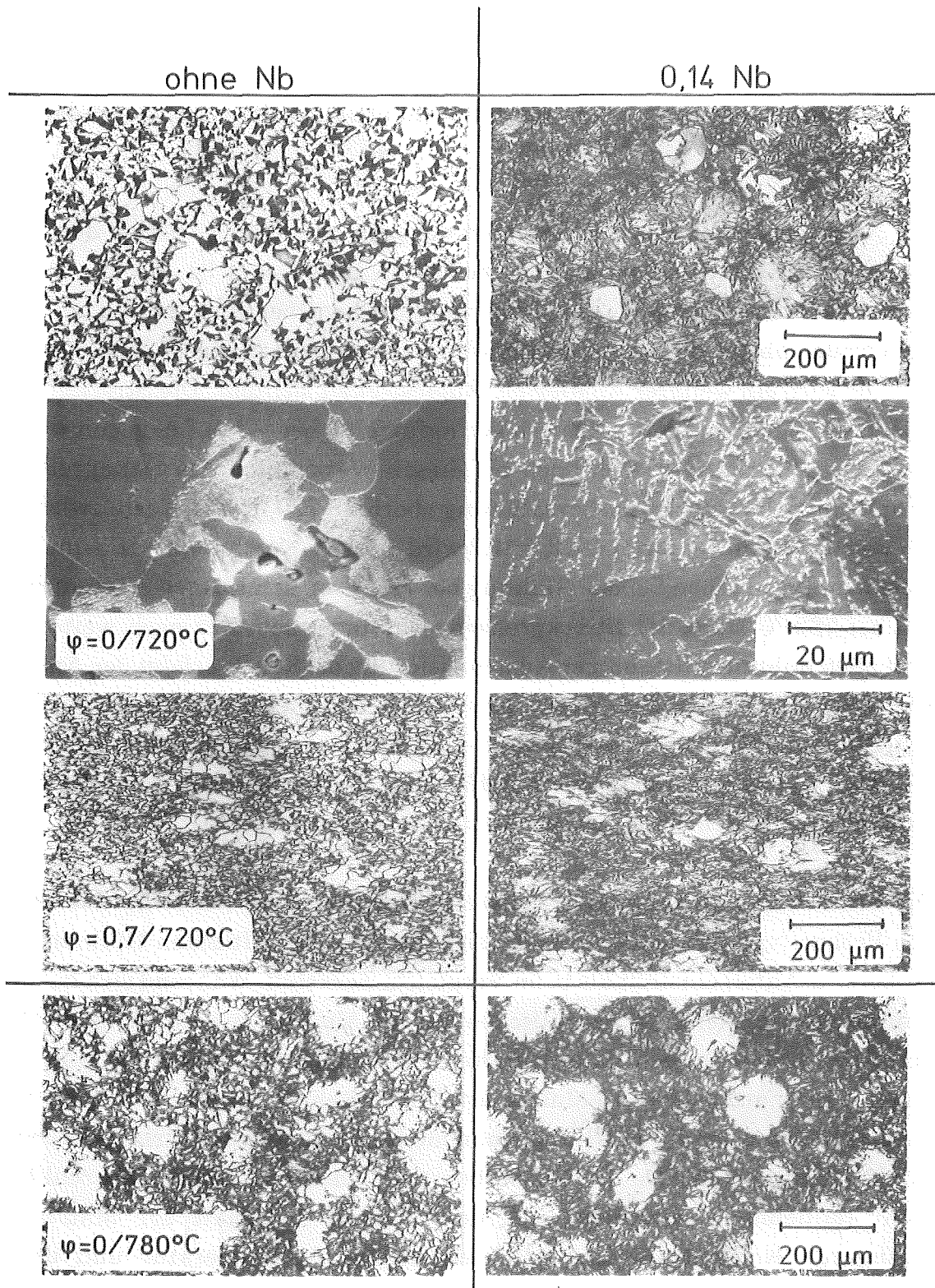
Streckgrenzenverhältnis nimmt Werte zwischen 0,5 und 0,7 an. Mit zunehmender Austenitisierungstemperatur erfolgt ein monotoner Anstieg der Dehngrenze und der Zugfestigkeit sowie ein starker Abfall der Bruchdehnung. Das Streckgrenzenverhältnis bleibt bis 780 °C in etwa erhalten und steigt danach wieder an.

Die Nb-legierten Werkstoffe reagieren dagegen mit einem Anstieg der Zugfestigkeit auf die Glühbehandlung bei 720 °C. Interessant ist, daß die Dehngrenze dabei mit zunehmendem Umformgrad schwächer ansteigt und bei Umformgraden ab  $\phi = 0,7$  sogar abfällt. Mit zunehmender Austenitisierungstemperatur wird ein weiterer Anstieg der Zugfestigkeit sichtbar. Die Streckgrenze nimmt bei  $\phi = 0$  und  $\phi = 0,35$  noch geringfügig zu, bei  $\phi = 0,7$  dagegen weiter ab. Dadurch verringert sich auch bei diesen Werkstoffen das Dehngrenzenverhältnis nach interkritischer Glühung oberhalb 720 °C auf Werte zwischen 0,6 und 0,7. Beim Umformgrad  $\phi = 1,2$  wird dieser Wert ähnlich wie beim Vergleichsmaterial schon bei der Glühung bei 720 °C erreicht. Nach Austenitisieren bei 780 °C sinkt das Streckgrenzenverhältnis auch hier noch weiter ab. Erst nach nahezu vollständiger Austenitisierung bei 840 °C erfolgt der Anstieg auf  $R_{p0,2}/R_m = 0,8$ . Bei dieser Austenitisierungstemperatur ist die Zugfestigkeit und Streckgrenze des Vergleichsmaterials fast durchweg höher als die der Nb-mikrolegierten Werkstoffe. Nur die Proben mit dem höchsten Umformgrad bilden hier eine Ausnahme.

Die Erklärung dafür liegt in der etwas höheren  $A_3$ -Temperatur der Nb-haltigen Proben (vgl. Abb. 60), durch die sich bei der interkritischen Glühung ein größerer  $\alpha$ -Anteil einstellt als beim Vergleichswerkstoff. Während sich bei diesem die Ferritanteile im wesentlichen auf die Mn-ärmeren Inhomogenitäten verteilen, treten bei den mikrolegierten Werkstoffen zusätzlich feine Ferritreste in der martensitischen Matrix auf. Die Ursache dafür ist vermutlich darin zu sehen, daß der durch Nb abgebundene Kohlenstoff der Matrix nicht mehr zur Verfügung steht. Da die Nb-Carbonitride an der Umwandlungsreaktion nicht teilnehmen, verschiebt sich der effektive C-Gehalt der Matrix zu geringeren Konzentrationen, was eine höhere  $A_3$ -Temperatur und damit geringere Gleichgewichtsgehalten an  $\gamma$  bei der Austenitisierung zur Folge hat.

Bei den niedrigeren Austenitisierungstemperaturen wirkt sich dieser Unterschied wegen der hohen Ferritanteile im Gefüge nicht mehr aus. Die Gefügeuntersuchungen zeigen (Abb. 62), daß bei der Glüh Temperatur von 720 °C das





**Abb. 62:** Gefüge interkritisch vergüteter Sinterstähle nach unterschiedlichen Glüh Temperaturen und Vorbehandlungen.

Zweiphasengebiet  $\alpha + \gamma$  nicht erreicht wird. Beim nicht verformten Vergleichsmaterial ist die beginnende Eiformung der Zementitlamellen des Perlits zu erkennen, wie sie beim Glühen unmittelbar um  $A_1$  üblicherweise auftritt. Beim mikrolegierten Werkstoff erfolgt eine Carbidausscheidung auf den Bainitlatten. Vermutlich befinden sich beide Materialien bei der Glühung in einem Dreiphasenfeld  $\alpha + \text{Carbid} + \gamma$ , mit einem relativ niedrigen Anteil an  $\gamma$ . Die Diskrepanz zu den Ergebnissen der Umwandlungsuntersuchungen liegt in der inhomogenen Mn-Verteilung begründet. Durch lokal überhöhte Mn-Gehalte ergeben sich dilatometrische  $A_1$ -Temperaturen, die nicht repräsentativ für den Hauptteil des Gefüges sind. Die 720 °C-Behandlung hat deshalb teilweise die Auswirkungen einer Weichglühung, was vor allem in den Eigenschaften des Vergleichsmaterials zum Ausdruck kommt. Bei den verformten Proben aus dem Vergleichswerkstoff ist der Zementit bereits voll globularisiert. Die Rekristallisation des Ferrits führt hier zu einem sehr feinkörnigen Gefüge, woraus sich die hohen Werte für die Bruchdehnung erklären. Beim mikrolegierten Werkstoff ist die Rekristallisation bei dieser Glühtemperatur nur teilweise erfolgt, wobei der Anteil des rekristallisierten Gefüges mit dem Verformungsgrad zunimmt. Hierin ist wohl die Erklärung für die Abnahme der Streckgrenze und den Anstieg der Zugfestigkeit bei den hohen Verformungsgraden zu sehen. Die Streckgrenze wird dabei zunehmend durch die rekristallisierten Ferritanteile bestimmt. Durch die nicht rekristallisierten Gefügeanteile und den in geringen Mengen vorhandenen Martensit wird bei plastischer Verformung die Verfestigung des Ferrits erhöht. Dies entspricht dem Verhalten der Dualphasenstähle, bei denen allerdings die Rolle der harten eingelagerten Gefügeanteile üblicherweise ausschließlich von Martensit übernommen wird.

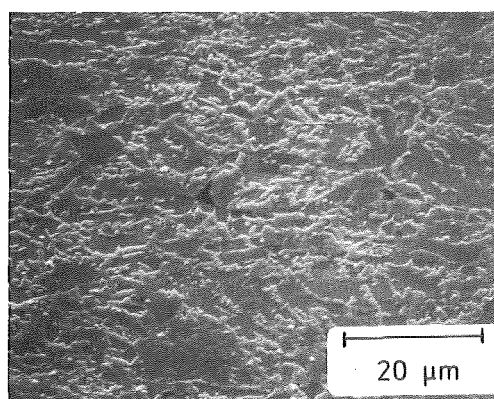
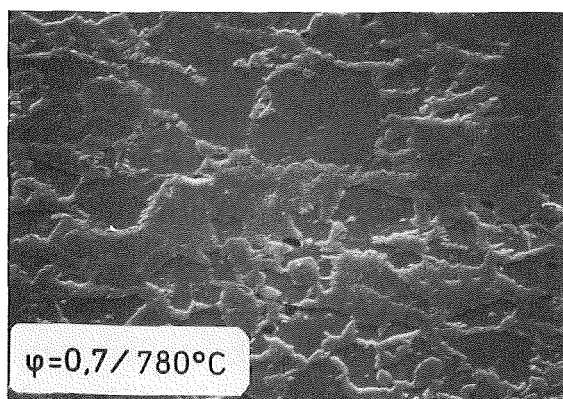
Bei der mittleren Austenitisierungstemperatur von 780 °C kommen dann wie erwartet zweiphasige ferritisch-martensitische Gefüge zustande. Aufgrund der inhomogenen Mn-Verteilung sind dabei relativ große Mn-arme Ferritbereiche in eine ferritisch-martensitische Matrix eingelagert. Die Ferritkorngröße innerhalb dieser Matrix hängt nun entscheidend von der Anwesenheit des Mikrolegierungselements ab. Bei den nicht umgeformten Proben ergibt sich ein etwas feineres Gefüge des Nb-haltigen Materials, da die höhere Grenzflächendichte des bainitischen Ausgangsmaterials mehr Möglichkeiten zur Keimbildung bei der Austenitisierung bietet.

Ein wesentlich größerer Unterschied stellt sich bei den umgeformten Werkstoffen ein (Abb. 63). Dieser Unterschied zeigt deutlich, daß durch Nb die

Rekristallisation vor dem Beginn der  $\alpha$ - $\gamma$ -Umwandlung vermieden werden kann und die Verhältnisse beim vorliegenden Werkstoff dem in Abb. 58 gezeigten Zeit-Temperatur-Diagramm für Rekristallisation und Umwandlung entsprechen. Da ein Teil des Ferrits in Form der Mn-ärmeren Inhomogenitäten vorliegt, ist der Martensitanteil in der ferritisch-martensitischen Matrix größer als der in Dualphasengefügen erreichbare Wert von 30 Vol.%, so daß dieses Gefüge eher als Duplexgefüge zu bezeichnen ist [181].

ohne Nb

0,14 Nb



**Abb. 63:** Gefüge kaltverformter interkritisch vergüteter Sinterstähle mit und ohne Nb.

Trotzdem werden die für Dualphasenstähle typischen niedrigen Streckgrenzenverhältnisse und hohen Verfestigungskoeffizienten erreicht. Abb. 64 zeigt die Spannungs-Dehnungskurven der am stärksten umgeformten Proben für die unterschiedlichen Austenitierungstemperaturen. Auch hier weisen die bei 780 °C austenitisierten Proben die charakteristischen Merkmale von Dualphasenstählen auf, nämlich die niedrige Streckgrenze und die starke Verfestigung. Die Ursache für dieses Verhalten wird darin gesehen, daß aufgrund der Martensitumwandlung mit den daraus resultierenden Gefügeeigenstressen bewegliche Versetzungen im Ferrit gebildet werden, die ein plastisches Fließen bei niedrigen Spannungen ermöglichen [55]. Die Verformungshinderung des Ferrits durch den eingelagerten Martensit bewirkt dann die starke Verfestigung, besonders im Bereich geringer Verformung [182]. Als weitere Ursache der hohen Verfestigung wird die Umwandlung von Restaustenit bei der Verformung angesehen [183]. Restaustenit kann trotz der niedrigen

nominellen C-Gehalte entstehen, da bei Glühung im Zweiphasengebiet die C-Konzentration des austenitischen Gefügeanteils deutlich höher liegt als der Nominalgehalt. Bei den vorliegenden Experimenten konnte Restaustenit in den kaltumgeformten und bei 780 °C geglühten Proben sowohl im unbeanspruchten Probenbereich, als auch innerhalb der im Zugversuch plastisch verformten Meßlänge nachgewiesen werden. Allerdings waren die Anteile so gering, daß eine Aussage über eine eventuell stattgefunde verformungsinduzierte Austenitumwandlung nicht möglich ist.

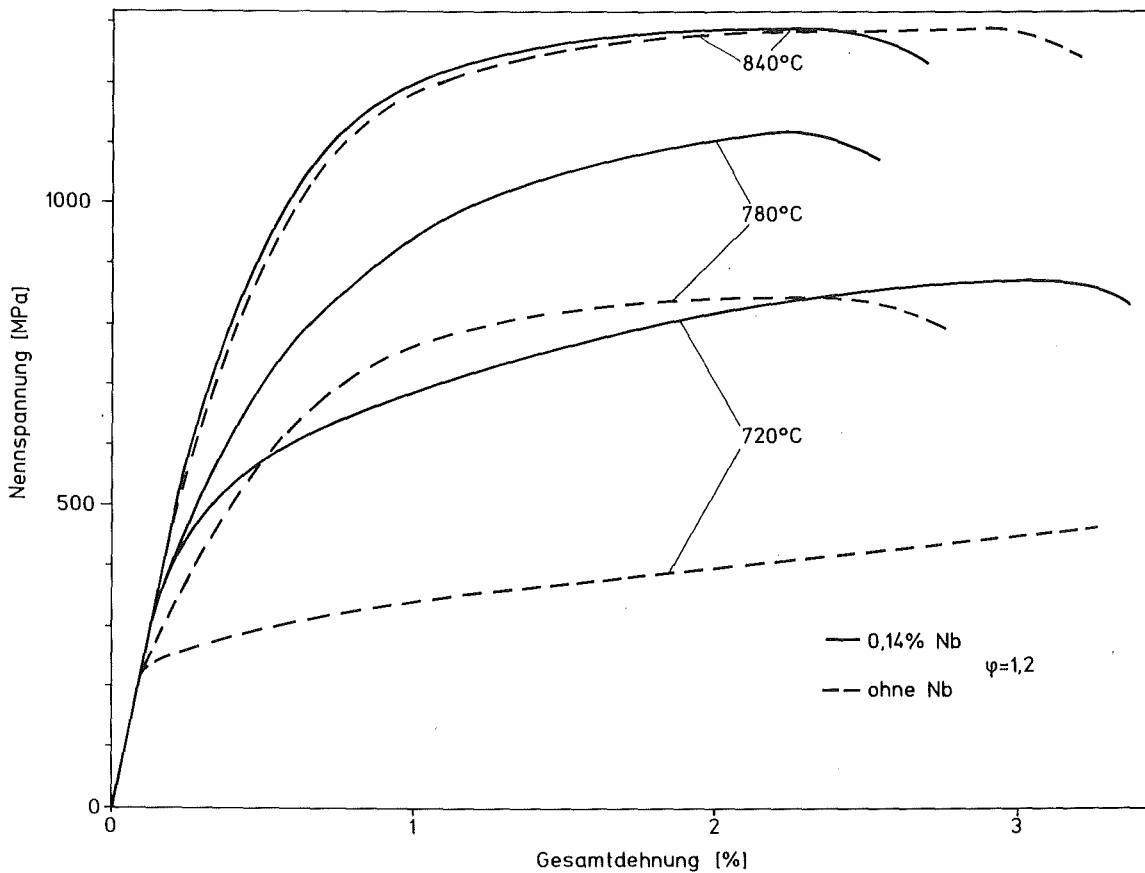


Abb. 64: Nennspannungs-Dehnungskurven von Mn- und Mn-Nb-Sinterstählen nach Kaltumformung und Vergütung aus dem Zweiphasengebiet  $\alpha + \gamma$ .

Die durchgeführten Versuche lassen erkennen, daß die Mikrolegierung bei vergüteten Sinterstählen sehr unterschiedliche Auswirkungen hat. Für einen Einsatz der Mikrolegierungstechnik spricht vor allem die feinere Gefügestruktur.

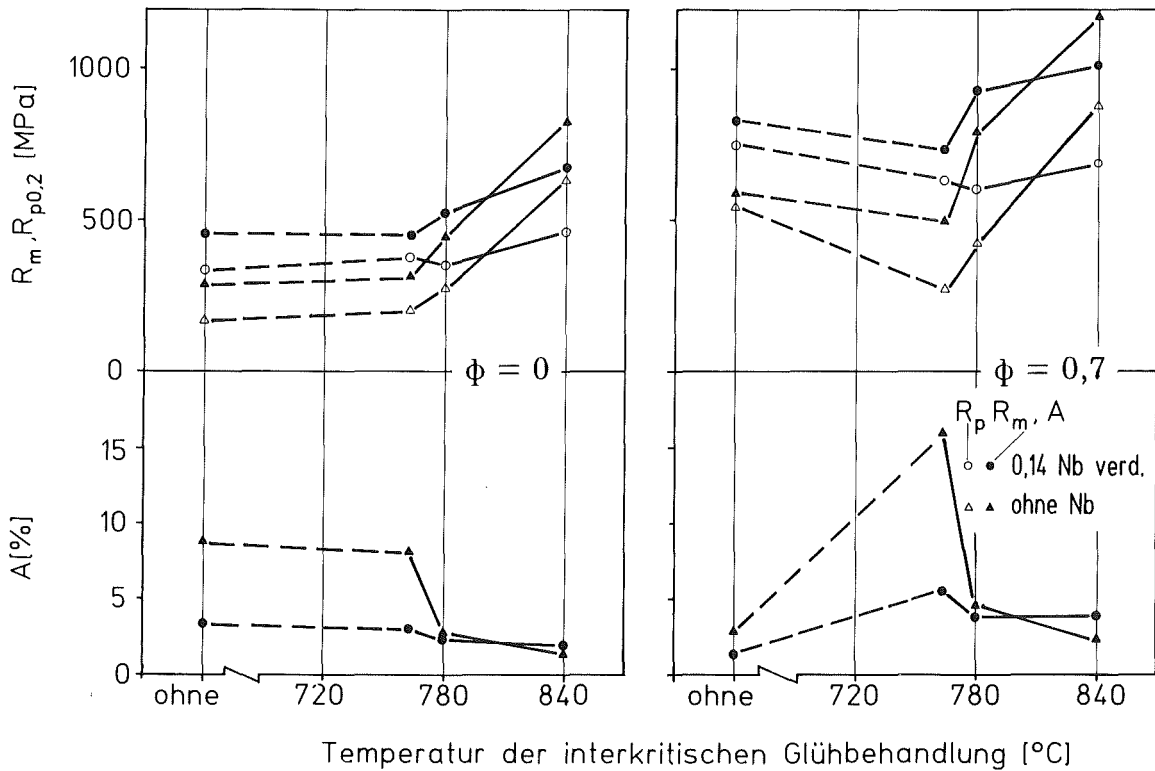
bildung, die sich sowohl mit, als auch ohne Kaltumformung einstellt. Allerdings ist dieser Verfeinerungseffekt bei den umgeformten Materialien aufgrund der Rekristallisationsverzögerung durch Nb doch wesentlich stärker ausgeprägt als ohne die Kaltumformung, wo dieser Effekt durch die unterschiedlichen Ausgangsgefüge zustande kommt und damit nur mittelbar mit der Mikrolegierungsmaßnahme zusammenhängt. Bei voll martensitischen Gefügen wird die an sich zähigkeitssteigernde Wirkung dieses Verfeinerungseffekts offensichtlich durch die zähigkeitsmindernde Wirkung der Ausscheidungen wieder aufgehoben, was am Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve (Abb. 64) sichtbar wird. Grundsätzlich anders verhält sich dies bei Stählen mit hohem Ferritanteil. Hier führt der Einsatz der Mikrolegierungstechnik eindeutig zu Vorteilen. Bei annähernd gleichen Martensitanteilen liegt die Zugfestigkeit der Nb-mikrolegierten Werkstoffe deutlich über der des Vergleichsmaterials, bei nur geringen Unterschieden in der Bruchdehnung. Neben der geringeren Ferritkorngröße wirkt sich hier auch die Verfestigung des Ferrits durch Carbonitridausscheidungen aus [13]. Für die gleiche Zugfestigkeit können in mikrolegierten Werkstoffen deshalb geringere Martensitanteile eingestellt werden, was sich in einer höheren Gleichmaß- und Bruchdehnung äußert. Dieses Verhalten ist besonders ausgeprägt bei Materialien, die eine genügend hohe Kaltumformung durchlaufen, in etwas abgeschwächter Form aber auch in nicht umgeformten Werkstoffen.

Der Einsatz der Mikrolegierungstechnik bietet sich deshalb vor allem an für Teile, bei denen eine hohe Verfestigung bei geringen plastischen Verformungen in Verbindung mit einer relativ niedrigen Streckgrenze erwünscht ist, z.B. bei sicherheitsrelevanten Teilen, die auch Beanspruchungen oberhalb der Auslegungsgrenze noch ohne Bruch oder große plastische Deformation ertragen müssen. Der günstigste Weg zur Herstellung solcher Teile sind wiederum Verfahren mit einem Kaltumformschritt, der in Verbindung mit einer interkritischen Vergütungsbehandlung die Einstellung sehr feinkörniger Dualphasengefüge ermöglicht. Für den Bereich voll martensitischer Vergütungsstähle zeichnet sich dagegen kein besonderer Vorteil beim Einsatz des Mikrolegierungselements Nb ab.

### 3.3.3 Zusatz von Nb zu fertiglegierten Cr-Mn-Stahlpulvern

Bei der Herstellung von gesinterten Dualphasenstählen stellt die Einbringung von Mn über die Mischungslegierung allerdings keine optimale Methode dar.

Die inhomogene Mn-Verteilung bewirkt stets eine örtlich unterschiedliche Kohlenstoffaktivität im Austenit, so daß der C-Gehalt in den Mn-reichen Bezirken höher ist als in den Mn-armen Inhomogenitäten [184]. Bei der interkritischen Glühung ergeben sich dann unterschiedliche Austenitanteile in den Mn-reichen und den Mn-armen Gefügebereichen, so daß die Inhomogenitäten durch diese Behandlung noch verstärkt werden (vgl. Abb. 62). Aus diesem Grund wurden die in Kap. 3.3.2 beschriebenen Versuche zusätzlich mit einem Pulver durchgeführt, das die konventionellen Legierungselemente in fertiglegierter Form enthält. Hier bieten sich neue Cr-Mn-legierte Pulver an, die seit einiger Zeit kommerziell erhältlich sind, und über die auch bereits betriebliche Fertigungserfahrung vorliegt [185]. Diese Pulver enthalten ca. 0,8 % Mn und 1 % Cr und werden durch Ölverdüsung hergestellt [186]. Diesen Pulvern wurden wiederum 0,2 % C in Form von Graphit zugemischt. Als Mikrolegierungsmaßnahme wurden 0,2 % Nb über den Mischungsweg zugesetzt, was sich bei den Mn-legierten Stählen vergleichsweise gut bewährt hatte. Nach dem Pressen mit 600 MPa lag die Dichte der mikrolegierten und einer Nb-freien Vergleichsmischung bei 6,99 g/cm<sup>3</sup>. Dies stellt für ein fertiglegiertes Pulver mit einem Legierungsgehalt von fast 2 % einen sehr guten Wert dar, der allerdings doch deutlich niedriger liegt als die Gründichte der Mn-gemischlegierten Proben von 7,06 g/cm<sup>3</sup>. Die Parameter der Sinterung und Kaltumformung wurden wie bei den Mn-legierten Werkstoffen gewählt, allerdings ohne Berücksichtigung des höchsten Umformgrades von  $\phi = 1,2$ . Die  $A_{C1}$ - und  $A_{C3}$ -Temperatur wurden ohne Nb zu 745 und 850 °C bestimmt. Mit Nb ergeben sich Werte von 752 und 880 °C. Diese deutliche Erhöhung der Umwandlungstemperaturen ist wiederum einer Teilabbindung des Kohlenstoffs durch Nb zuzuschreiben, durch die die Matrix an C verarmt, was sich insbesondere auf die  $A_3$ -Temperatur auswirkt. Da diese noch im vergleichbaren Bereich liegt wie bei den Mn-Stählen, wurden die oberen Temperaturen von 780 und 840 °C für die interkritische Glühung beibehalten. Da  $A_{C1}$  bedingt durch den Cr-Zusatz, jedoch wesentlich höher liegt, wurde die untere Glühtemperatur zu 760 °C festgelegt. Die Eigenschaften dieser Materialien sind im Tabellenanhang zusammengestellt. Die Kennwerte des Zugversuchs für die Umformgrade  $\phi = 0$  und  $\phi = 0,7$  finden sich in Abb. 65. Es zeigt sich hier der gleiche charakteristische Kurvenverlauf wie bei den Mn-gemischlegierten Werkstoffen. Bei der höchsten Austenitisierungstemperatur ergeben sich für die Zugfestigkeit und Streckgrenze sogar quantitativ gut übereinstimmende Werte. Bei den anderen Austenitisierungstemperatur sind natürlich die unterschiedlichen Martensitanteile zu berücksichtigen. Bei gleichen Martensitanteilen werden auch hier



**Abb. 65:** Eigenschaften von Mn-Cr- und Mn-Cr-Nb-Sinterstählen nach interkritischer Vergütung (links ohne, rechts mit vorausgegangener Kaltumformung).

vergleichbare Eigenschaften erreicht. Für die Bruchdehnung werden bei vergleichbarer Festigkeit sogar etwas geringere Werte gemessen als bei den Mn-gemischtleigierten Systemen. Dies gilt sowohl für die Nb-haltigen Materialien, als auch für die Vergleichswerkstoffe in allen Verformungszuständen und ist vermutlich auf die unterschiedliche Gründichte der beiden Systeme zurückzuführen. Bemerkenswert ist, daß diese sich selbst nach Umformung und Glühung oberhalb 700 °C so stark auswirkt, daß sie den positiven Effekt der homogeneren Gefügeausbildung überkompensiert. Alleine aus den statischen mechanischen Kenngrößen ist somit kein Vorteil für die fertiglegierten Pulver zu erkennen. Bei dieser Aussage ist natürlich zu berücksichtigen, daß die Grundzusammensetzung der beiden Systeme doch recht unterschiedlich ist und auch bei den ölverdünsten Pulvern Gefügeinhomogenitäten aufgrund der unvollständigen Nb-Homogenisierung zu erwarten sind.

#### 4. Abschließende Diskussion und Bewertung

Aus den durchgeführten Untersuchungen läßt sich ableiten, daß die Mikrolegierungstechnik prinzipiell Chancen hat, auch in der Eisenpulvermetallurgie Anwendung zu finden. Allerdings gibt es Beschränkungen sowohl hinsichtlich der geeigneten Legierungselemente, als auch hinsichtlich der in Frage kommenden Verfahrenstechnik.

##### 4.1 Bor als sinterförderndes Mikrolegierungselement

Wenig Vorteile verspricht eine eigenständige pulvermetallurgische Mikrolegierungstechnik mit dem Nichtmetall B als verdichtungsförderndem Zusatz, wenn dabei die heute übliche Verfahrenstechnik zur Formteilherstellung beibehalten wird. Dies liegt hauptsächlich darin begründet, daß B auch bei sehr feinen Basispulvern noch in solchen Mengen eingesetzt werden muß, daß relativ große Anteile an flüssiger Phase auftreten, die eine ausreichend dichte Packung der Pulverteilchen durch Umordnungsvorgänge ermöglichen und als Weg für den Materialtransport durch die Lösungs- und Wiederausscheidungsmechanismen zur Verfügung stehen. Dies ist aber im wesentlichen ein Problem der Teilchengröße und der B-Verteilung im Preßkörper, wie sich aus dem unterschiedlichen Verhalten der untersuchten Pulvervarianten entnehmen läßt. Aufgrund der geringen B-Löslichkeit im Fe, der hohen Fe-Löslichkeit in der flüssigen Phase und der niedrigen eutektischen Temperatur des Teilsystems Fe-Fe<sub>2</sub>B sind aber im Prinzip die Voraussetzungen für die Verwendung sehr niedriger B-Gehalte gegeben. Deshalb könnte die Entwicklung einer geeigneten Verfahrenstechnik zu positiveren Resultaten führen. Denkbar wäre z.B., B über Borierschichten auf Carbonyleisenpulvern oder sehr feinen gasverdünsten Pulvern einzubringen. Eine andere Möglichkeit wäre das mechanische Legieren. Bei ausreichend niedrigen Flüssigphasenanteilen sollte es dann möglich sein, durch Einförmung des Fe-Fe<sub>2</sub>B-Eutektikums den Gefügecharakter vom Zellgefüge weg in Richtung auf ein Einlagerungsgefüge zu verändern. Bei den untersuchten Werkstoffen gelang es zwar, durch sehr langsame Abkühlung fast den gesamten sich aus der Flüssigphase ausscheidenden Ferrit an die festen Ferritteilchen anzukristallisieren. Diese waren dann aber immer noch von einer zusammenhängenden Fe<sub>2</sub>B-Schicht umgeben. Die Einförmung dieser Schicht zu diskreten Teilchen ist aber lediglich eine Frage der Grenzflächenenergieverhältnisse, wobei eine Einförmung um so wahrscheinlicher wird, je dünner diese Schichten ausgebildet werden können.



In so hergestellten Werkstoffen wäre dann auch die extreme Verzögerung der Ferritumwandlung durch B zur Einstellung bainitischer oder martensitischer Gefüge nutzbar, was die gemeinsame Verwendung von B zusammen mit anderen Legierungselementen, z.B. Ni oder Mn nahelegt.

#### 4.2 Nb und V als Mikrolegierungselemente

Deutlich anders stellt sich die Situation für die Verwendung der Carbo-  
nitridbildner dar. Hier könnte die Mikrolegierungstechnik zum Teil auch bei  
den heute gängigen Verfahrensabläufen als Ersatz oder in Ergänzung zu kon-  
ventionellen Legierungsmaßnahmen Anwendung finden. Dies gilt vor allem  
für das Mikrolegierungselement Nb, das aufgrund seiner vergleichsweise  
niedrigen Sauerstoffaffinität und seines günstigen Diffusionsverhaltens gerin-  
gere Verarbeitungsprobleme aufwirft als das in die Untersuchungen einbe-  
zogene V. Allerdings wäre es sicher falsch, sich ausschließlich auf Nb zu kon-  
zentrieren, das wegen der geringeren Verarbeitungsprobleme bei den durch-  
geführten Untersuchungen wesentlich effektiver wirkt als V. Die höhere Lös-  
lichkeit und die geringere Ausscheidungsneigung der V-Carbonitride stellen  
potentielle Vorteile für V gegenüber Nb dar bei Verfahrensvarianten, wo der  
Temperaturbereich für die Nb(C,N)-Auflösung nicht erreicht wird, oder wo  
eine genügend schnelle Abkühlung zur Vermeidung einer Überalterung dieser  
Ausscheidungen nicht möglich ist. Da aber V das Rekristallisationsverhalten  
nur unwesentlich beeinflusst, beschränkt sich dieser Vorteil auf Verfahrens-  
varianten ohne Umformschritte.

##### 4.2.1 Einbringung von Nb und V

Das Hauptprobleme liegt dabei in der Einbringung von V. Hier zeigen die  
Abschätzungen zum Homogenisierungsablauf ein deutlich ungünstigeres  
Verhalten als bei Nb. Zusammen mit der höheren Sauerstoffaffinität führt dies  
dazu, daß V im Gegensatz zu Nb bei den angestrebten niedrigen Gehalten  
nicht mehr über den Weg der Mischungslegierung eingebracht werden kann,  
was durch die Eigenschaften der gemischtlegierten Mn-V-Stähle (Kap. 3.3.1)  
bestätigt wird. Bei Nb ist die Mischungslegierung zwar möglich, erfordert aber  
eine Überdosierung über die tatsächlich benötigten Legierungsgehalte hinaus.  
Bei den durchgeführten Untersuchungen führt selbst die Verdoppelung der  
Nb-Konzentration bei der Mischungslegierung gegenüber dem gasverdünsten  
Pulver noch zu deutlich geringeren Effekten des Mikrolegierungselements.

Sicherlich beschreibt das für die Beurteilung der Homogenisierungskinetik herangezogene Modell die realen Verhältnisse nur in grober Näherung. Insbesondere ist die Aussage zu relativieren, nach der sich eine optimale untere Grenze für die Legierungsträgerteilchen ergibt. Diese Aussage setzt voraus, daß sich die Oberfläche der Teilchen in innigem Kontakt mit der Matrix befindet und damit für die Diffusionsströme vollständig zur Verfügung steht. Da dies im realen Preßkörper nicht erfüllt ist, kann durchaus mit einem beschleunigten Ablauf der Homogenisierung bei weiterer Absenkung der Teilchengröße des Legierungsträgers gerechnet werden. Für die praktische Anwendung ist dies aber nicht unproblematisch, da sehr feine Legierungsträgerteilchen in den Spalt zwischen Preßstempel und Matrize eindringen können und dann zum katastrophalen Werkzeugverschleiß führen [187]. Im übrigen ist die Aussage, daß der Radius der Matrixteilchen die minimale Diffusionslänge  $R_A$  festlegt auch im realen Preßkörper streng gültig. Dies führt in jedem Falle zu einer Überlegenheit von fertiglegierten Pulvern, in denen die Legierungselemente auch in Form diskreter Teilchen vorliegen, die aber über das Matrixpulverteilchen gleichmäßig verteilt sind. Hier gilt der in Gl. 7 und Abb. 20 dargestellte Zusammenhang ohne Einschränkungen. Für das untersuchte gasverdünnte Pulver ergeben sich danach charakteristische Abmessungen des konzentrischen Kugelmodells von maximal 7  $\mu\text{m}$  gegenüber 80  $\mu\text{m}$  bei der Mischungslegierung. Da diese Länge quadratisch in die Homogenisierungszeit eingeht, ergibt sich für das Verhältnis der Homogenisierungsdauern ein Faktor in der Größenordnung von 100. Deshalb ist auch im Falle von Nb die Verwendung fertiglegierter Pulver anzustreben.

Obwohl die Inertgasverdünung zumindest bei Nb-legierten Pulvern für Laborversuche durchaus brauchbare Pulver mit einer ausgezeichneten Preßbarkeit liefert, scheint hier eine weitere Verfahrensentwicklung notwendig. Der Nachteil bei der Gasverdünung liegt in den relativ hohen Kosten und der für die Grünfestigkeit der Preßkörper ungünstigen sphärischen Teilchenform, weshalb die Verwendung eines flüssigen Verdünnungsmediums anzustreben wäre. Hier sind die Möglichkeiten der Wasserverdünung sicher noch nicht voll ausgeschöpft. Die durchgeführten Versuche zeigen zwar, daß eine Verdünung und Reduktion solcher Pulver auf heutigen industriellen Anlagen zur überwiegenden oxidischen Abbindung der Mikrolegierungselemente führt. Die Restwirksamkeit des Mikrolegierungselements Nb bei Sinterung dieser Pulver in C-haltigen Atmosphären ist aber zumindest ein Hinweis, daß Nb nicht ausschließlich in Form grober Oberflächenoxide vorliegt, und daß mit einer geeig-

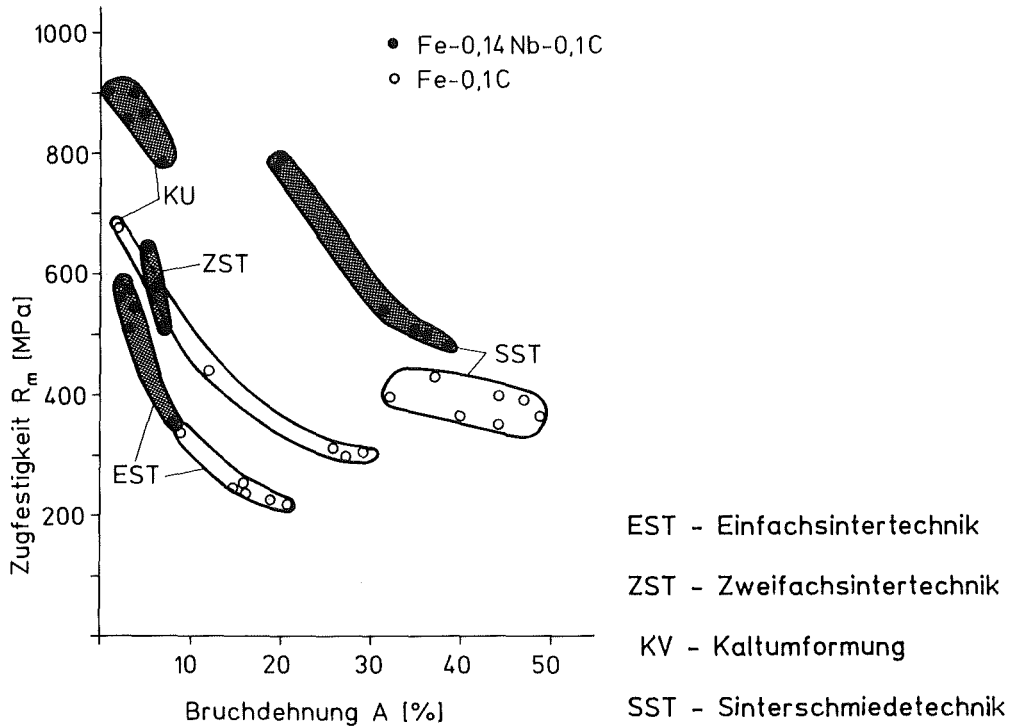
neten Reduktionsbehandlung das Problem gelöst werden könnte. Eine solche wird heute z.B. bei wasserdüsten Cr-Mn-legierten Pulvern angewandt, wobei in der Schmelze ein geringer C-Gehalt eingestellt wird, der bei der anschließenden Vakuumreduktion mit den bei der Verdüsung gebildeten Oberflächenoxiden zu CO reagiert [188]. Eine andere Möglichkeit wäre der Einsatz der Ölverdüsung. Bei beiden Verfahren ist natürlich mit einer carbidischen Abbindung der Mikrolegierungselemente zu rechnen. Dies sollte aber kein größeres Problem darstellen, da die Carbide durch eine geeignete Glühung in Form grober, wenig festigkeitssteigernder Ausscheidungen gebracht werden können. Wichtig ist allerdings, daß der C-Gehalt der Matrix ausreichend verringert werden kann, da ansonsten mit einer Beeinträchtigung des Preßverhaltens gerechnet werden muß.

#### 4.2.2 Eignung von Nb und V in Abhängigkeit vom Herstellungsverfahren

Die durch die Mikrolegierungstechnik erreichbaren Eigenschaften sind dann in starkem Maße vom gewählten Verarbeitungsverfahren und der Anwesenheit von weiteren Legierungselementen abhängig. Dabei tritt die Wirkung der Mikrolegierungselemente am stärksten in unlegierten Stählen in Erscheinung. Bei Sinterformteilen, die nicht wärmebehandelt werden, beruht die Verfestigungswirkung fast ausschließlich auf der Ausscheidungshärtung durch Carbonitridausscheidungen. Deshalb ist die Anwesenheit ausreichender Mengen an C oder N erforderlich. Bei Nb muß dann die Sintertemperatur oberhalb 1250 °C gewählt werden, damit die notwendige Auflösung des Nb erfolgt. Bei V wären vermutlich niedrigere Sintertemperaturen ausreichend. Obwohl bei der normalen Abkühlung von der Sintertemperatur mit Nb bereits eine Überalterung des Ausscheidungszustandes eintritt, ist die erreichte Zugfestigkeit von 340 MPa gemessen am Legierungseinsatz recht beachtlich. Bei vergleichbar niedrigen C-Gehalten sind für diese Festigkeit mit konventionellen Legierungselementen bereits Gehalte im Prozentbereich erforderlich. Die Bruchdehnung ist mit 8 % ebenfalls noch recht hoch.

Die Ausnutzung des Potentials der Mikrolegierungstechnik erfordert aber im Anschluß an die Sinterung geeignete thermische oder mechanisch-thermische Nachbehandlungen. Bei gesinterten Formteilen kommt nur eine thermische Nachbehandlung in Betracht mit dem Ziel, den Ausscheidungszustand zu optimieren. Dies führt zu einem weiteren starken Festigkeitsanstieg. In Abb. 66 sind die mit dem gasverdüsten Nb-mikrolegierten Ausgangspulver erreichten

Eigenschaften in Form eines Zugfestigkeits-Bruchdehnungsdiagramms mit denen eines Nb-freien Vergleichsmaterials zusammenfassend verglichen.



**Abb. 66:** Mechanische Eigenschaften Nb-mikrolegierter Sinterstähle (schematisch).

Hier zeigt sich, daß bei der Formteilherstellung nach der Einfeldsintertechnik sich das Eigenschaftsfeld des mikrolegierten Werkstoffs direkt an das des Vergleichsmaterials anschließt, d.h., daß durch die Ausscheidungshärtung zwar eine Festigkeitserhöhung eintritt, gleichzeitig aber die Bruchdehnung abnimmt.

Dies ändert sich bei der Verarbeitung mikrolegierter Pulver nach Verfahren, bei denen ein Umformschritt erfolgt. Hier gibt es Bereiche, wo bei gleicher Bruchdehnung die Festigkeit des mikrolegierten Materials deutlich höher liegt. Dabei handelt es sich um die Werkstoffe, bei denen die Mikrolegierungsmaßnahme im Verlauf der Herstellung zu einer günstigeren Gefügeausbildung führt, was im wesentlichen auf die Rekristallisationsbehinderung und die verformungsinduzierte Carbonitridausscheidung zurückzuführen ist. Die thermische und mechanische Behandlung können dabei sowohl nacheinander, als

auch gleichzeitig erfolgen. Deshalb ist z.B. das Kaltfließpressen gesinterter Vorkörper zu Formteilen ein sehr gut geeignetes Verfahren zur Anwendung von Mikrolegierungsmaßnahmen. Die sich in einer nachträglichen Glühbehandlung einstellende teilweise Porenverschweißung kann in mikrolegierten Stählen ohne gravierende Festigkeitseinbußen erreicht werden, so daß die Verbindung mit der Mikrolegierungstechnik dieses bisher hauptsächlich experimentell betriebene Verfahren der technischen Anwendung näher bringen könnte.

Auch bei dem industriell bereits gut eingeführten Pulverschmiedeverfahren sind ideale Voraussetzungen für die Nutzung der Mikrolegierungstechnik gegeben. Die hergestellten Nb-mikrolegierten Stähle weisen im Schmiedezustand bereits Festigkeits- und Bruchdehnungswerte auf, die vergleichbar sind mit denen thermomechanisch behandelte mikrolegierter Baustähle, welche zusätzlich Mn und Si enthalten. Dies ist sicher auf die Unterschiede im Nb-Gehalt zurückzuführen, der bei diesen Baustählen lediglich bei 0,02 bis 0,05 % liegt. Die Spitzenwerte der Festigkeit von 800 MPa werden bei immerhin noch 20 % Bruchdehnung und einem Legierungszusatz von lediglich 0,14 % Nb - 0,1 % (C + N) erreicht. Dies macht deutlich, daß eine Übertragung der Mikrolegierungstechnik, wie sie in Verbindung mit der thermomechanischen Behandlung bei der Warmbandherstellung Anwendung findet, auf das Pulverschmiedeverfahren ohne Abstriche möglich ist. Auf die weiteren Optimierungsmöglichkeiten, nämlich das Schmieden ohne Zwischenabkühlung nach dem Sintern und die gesteuerte Abkühlung zur Optimierung der Ausscheidungshärtung wurde bereits hingewiesen. Der Unterschied zu den heute verwendeten Schmiedelinien läge hier lediglich in der Verwendung eines Sinterofens mit einem Temperaturbereich bis ca. 1300 °C anstatt der heute üblichen Bandöfen. Hierin liegt eventuell ein Vorteil für die Verwendung des Mikrolegierungselements V, das auch mit der heutigen Bandofentechnik in Lösung zu bringen wäre. Allerdings bewirkt V im Bereich der Schmiedetemperatur keine Rekristallisationsbehinderung, so daß aus dieser Sicht der potentielle Vorteil in Frage zu stellen ist.

Die Verwendung sehr niedriger Legierungsgehalte hat außer der Einsparung von Rohstoffen und Legierungskosten noch weitere Vorteile, wie sich aus den Versuchen zur Zweifachsintertechnik zeigt. Da die wesentlichen Verfestigungsmechanismen auf der Anwesenheit von C oder N beruhen und erst nach einer gezielten Wärmebehandlung zur Wirkung gelangen, kann die Aushär-

tung des Werkstoffs während der Verfahrensschritte unterdrückt werden, bei denen noch eine gute Verformbarkeit erwünscht ist. Als Beispiel seien das Nachpressen oder das Kalibrieren genannt. Die sicherste Methode liegt in der Vermeidung von C und N, die durch eine nachträgliche Aufkohlung oder Nitrierbehandlung leicht eingebracht werden können.

Beim gemeinsamen Einsatz von konventionellen und Mikrolegierungsmaßnahmen ergeben sich Vorteile hauptsächlich dann, wenn die Kornfeinungseffekte der Mikrolegierungselemente genutzt werden können. Dies ist in hohem Maße der Fall bei Stählen mit Dualphasengefüge, welche am vorteilhaftesten durch eine Kaltumformung mit einer anschließenden Abschreckung aus dem Zweiphasengebiet hergestellt werden können. Das niedrige Streckgrenzenverhältnis und die starke Verfestigung bei geringen plastischen Verformungen machen diese Werkstoffe vor allem für sicherheitsrelevante Formteile interessant, zu deren Herstellung sich wiederum das Kaltfließpressen gesinterter Vorformen anbietet. Da hier die Temperaturen für die Wärmebehandlung noch höher liegen als bei den reinen Auslagerungsbehandlungen, ist auch mit einer noch effektiveren Versinterung der kollabierten Poren zu rechnen. Allerdings sind hier noch weitere Untersuchungen notwendig, da Proben mit einem auch wirklich der Definition entsprechenden Dualphasengefüge nicht hergestellt werden konnten. Voraussetzung hierfür ist allerdings die Verfügbarkeit homogener fertiglegierter Pulver, die sowohl die konventionellen, als auch die Mikrolegierungselemente enthalten.

Bei Vergütungsstählen mit voll martensitischem Gefüge ergeben sich allerdings keine direkten Vorteile durch Verwendung der Mikrolegierungstechnik. Dies liegt vor allem daran, daß durch die Glühung bei den üblichen Austenitisierungstemperaturen die Ausscheidungen soweit vergrößert werden, daß sie nicht nennenswert zur Festigkeit des Härtegefüges beitragen. Durch die C-Abbindung sind gegenüber nicht mikrolegierten Werkstoffen mit dem gleichen C-Gehalt sogar Festigkeitseinbußen zu verzeichnen. Wie an schmelzmetallurgisch hergestellten mikrolegierten Stählen mit erhöhtem C-Gehalt gezeigt wurde [189], erfordert die Ausnutzung der Mikrolegierungselemente hier die Austenitisierung bei Temperaturen, bei denen eine Carbonitridauflösung möglich ist, also bei 1200 bis 1300 °C im Falle des untersuchten Mikrolegierungselements Nb.

Aus diesen Bewertungen ergibt sich die Schlußfolgerung, daß die Mikrolegierungselemente Nb und V vor allem für Formteile im Festigkeitsbereich von 300 bis 800 MPa in Frage kommen. Da in wichtigen Teilbereichen der Formteilherstellung die heute üblichen Verfahrensabläufe und -Parameter zur Verarbeitung Nb- (und eventuell auch V-) mikrolegierter Ausgangspulver geeignet sind, liegt der erste Schritt für eine Umsetzung der hier aufgezeigten Ergebnisse in der Bereitstellung geeigneter Ausgangspulver.

## Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wird versucht, die Mikrolegierungstechnik, die für die Herstellung von hochfesten niedriglegierten Baustählen entwickelt wurde auf eine Übertragbarkeit in den Bereich der Sinterstahlformteile zu überprüfen. Dabei zeigt eine Auswertung des derzeitigen Kenntnisstandes, daß dies am ehesten mit einer Reihe von Carbonitridbildnern möglich erscheint, von denen wiederum Nb und V den spezifischen Erfordernissen der Pulvermetallurgie am ehesten Rechnung tragen. Daneben erscheint aber auch das Mikrolegierungselement B interessant, wobei aber weniger die in schmelzmetallurgisch erzeugten Stählen genutzte Härteerhöhung, als die sinterfördernde Wirkung dieses Elements seine Verwendung in Sinterstählen nahelegt. Deshalb wurden die drei genannten Elemente in die experimentellen Untersuchungen einbezogen.

Die Eignung von B als sinterförderndes Mikrolegierungselement wurde in Untersuchungen zum Sinterverhalten, zur Gefügebildung und zu den mechanischen Eigenschaften binärer Fe-B-Sinterkörper überprüft. Die Verdichtung dieser Sinterkörper ist stark abhängig von der Art und Teilchengröße des verwendeten Basispulvers, dem B-Gehalt und der Sintertemperatur. Eine Ausnutzung der Verdichtungsförderung verlangt die Anwendung der Flüssigphasensinterung, bei der sich ein Zellgefüge einstellt. Dieses Zellgefüge ist Ursache dafür, daß Zugfestigkeit und Bruchdehnung von Fe-B-Legierungen auch bei nahezu vollständiger Verdichtung auf einem vergleichsweise niedrigen Niveau liegen, so daß mit den üblichen Methoden zur Herstellung von Sinterstahlformteilen keine Vorteile durch eine B-Mikrolegierungstechnik zu erwarten sind. Es erscheint aber möglich, bei einer Absenkung des B-Gehalts unter die minimal untersuchte Konzentration von 0,15 % in einer geeigneten Wärmebehandlung das Zellgefüge einzuformen und so die in den Untersuchungen bestätigte starke Verdichtungsförderung durch B nutzbar zu machen. Dazu sind aber sehr feine Basispulver und eine geänderte Verfahrenstechnik erforderlich.

Die Übertragbarkeit der Mikrolegierungstechnik mit den Carbonitridbildnern Nb und V hängt ab von geeigneten Methoden zur Legierungseinbringung und von der Auswirkung dieser Elemente während des gesamten Fertigungsablaufs, der sich bei Sinterstahlformteilen teilweise recht stark von den Methoden der Stahl-Halbzeugherstellung unterscheidet. Untersucht wurde



deshalb die Eignung verschiedener Legierungstechniken (Mischungslegierung, Verdüsung legierter Schmelzen) und die Auswirkung der Legierungselemente auf Gefüge und Eigenschaften von Sinterstahlproben, die nach unterschiedlichen Herstellverfahren gefertigt wurden.

Als Legierungsträger für die Mischungslegierung eignen sich prinzipiell die gegenüber den reinen Metallen kostengünstigeren Ferrolegierungen, die nach Wasserstoffversprödung ausreichend fein aufgemahlen werden können. Die notwendigen Homogenisierungszeiten bei der Mischungslegierung konnten anhand von bekannten Homogenisierungsmodellen abgeschätzt werden, was im System Fe-V anhand der bekannten Diffusionskoeffizienten einfach möglich war. Für das System Fe-Nb wurden die Interdiffusionskoeffizienten und die Wachstumskinetik der auftretenden intermetallischen Phasen an Diffusionspaaren aus Reineisen und dem verwendeten Legierungsträger bestimmt. Die Abschätzungen zeigen, daß mit Nb bei Sintertemperaturen oberhalb 1250 °C eine homogene Verteilung des Legierungselements bei praxisüblichen Sinterdauern möglich sein sollte. Bei V liegt der im wesentlichen die Homogenisierungsdauer bestimmende Diffusionskoeffizient im  $\gamma$ -Fe um etwa eine Größenordnung niedriger, so daß hier auch bei der maximal in Betracht gezogenen Sintertemperatur von 1300 °C nur eine unvollständige Homogenisierung zu erwarten ist.

Bei der Herstellung von fertiglegierten wasserverdünnten Pulvern auf heutigen industriellen Fertigungsanlagen war eine Oxidation nahezu der gesamten Legierungsmenge nicht zu vermeiden, sowohl bei Nb, als auch bei V. Mit Hilfe der Inertgasverdüsung konnte dagegen ein Nb-mikrolegiertes Fe-Basispulver mit 0,14 % Nb und einem sehr geringen Sauerstoffgehalt hergestellt werden. Trotz der ungünstigen sphärischen Teilchenform war eine Verarbeitung dieses Pulvers durch Kaltpressen möglich, nachdem durch eine geeignete Glühbehandlung das Pulver rekristallisiert und eine Ausscheidung des zunächst zwangsgelösten Nb herbeigeführt worden war. Hinsichtlich der Preßbarkeit verhält sich dieses Pulver günstiger als die fertiglegierten wasserverdünnten Pulver und die untersuchten Pulvermischungen mit einem unlegierten wasserverdünnten Basispulver.

Übereinstimmend mit diesen Ergebnissen zeigte sich auch bei der Verarbeitung der Pulver, daß V wegen des Homogenisierungsproblems bei der Mischungslegierung und der Oxidationsproblematik bei dem wasserverdünnten

Pulver mit den untersuchten Methoden der Legierungseinbringung nicht beherrschbar ist. Bei Nb eignet sich am besten das gasverdüστε Pulver. Qualitativ sehr ähnliche Auswirkungen hat Nb, wenn es über den Weg der Mischungslegierung eingebracht wird. Der verbleibende Unterschied zum gasverdüsten Pulver zeigt aber auch hier, daß die Homogenisierung nicht vollständig erfolgt. In Einzelfällen ist bei Nb sogar eine Reduktion des oxidisch abgebundenen Legierungselements beim wasserverdüsten Pulver möglich, was aber für eine praktische Anwendung kaum nutzbar erscheint.

Die Auswirkungen des Mikrolegierungselements Nb sind bei den untersuchten Herstellverfahren für Sinterstahlformteile sehr unterschiedlich und hängen auch vom Vorhandensein weiterer Legierungselemente ab. Notwendig ist in allen Fällen die Anwesenheit ausreichender Mengen an C oder N zur Abbindung des Nb zu Carbonitriden. Ähnlich wie in der Schmelzmetallurgie kann die Wechselwirkung zwischen Nb und C bzw. N mit den Versetzungen, Subkorn Grenzen und Korn Grenzen des Werkstoffs zur gezielten Gefügebeeinflussung genutzt werden. Dabei bieten die Herstellungsverfahren mit einem Umformschritt nach der Sinterung die meisten Einwirkungsmöglichkeiten. Festigkeitssteigernde Gefügeveränderungen können hier in späteren Verfahrensschritten vorgenommen werden, wenn in vorhergehenden Verfahrensstufen eine leichte Verformbarkeit erwünscht ist. Dies konnte am Beispiel der Zweifachsintertechnik demonstriert werden, wo mit Vor- und Nachpreßdrücken von 600 MPa eine Dichte von über  $7,5 \text{ g/cm}^3$  erreicht werden konnte mit einem Werkstoff, dessen Festigkeitspotential ( $R_m$ ) bei 700 MPa liegt.

Bei der Einfachsintertechnik ohne spezielle Wärmebehandlung wird Nb über die Carbonitrid-Ausscheidungshärtung wirksam, wobei aber der optimale Ausscheidungszustand sich nur einstellt, wenn die Abkühlung aus der Sinterhitze genügend schnell erfolgt. Die maximale Festigkeit wird erreicht nach Abschreckung und Auslagerungsglühung bei 600 bis 650 °C. Dabei wirkt Nb sowohl über die Ausscheidungshärtung, als auch über eine Erhöhung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit. In kaltmassivumgeformten Sinterteilen läßt sich Nb ebenfalls durch eine Auslagerungsglühung zur Wirkung bringen. Die Carbonitridausscheidung wird hier durch die Wechselwirkung mit der Versetzungsstruktur begünstigt. Die Rekristallisation wird stark verzögert. Beides wirkt sich dahingehend aus, daß selbst bei Glühungen bei 700 °C kein gravierender Festigkeitsabfall eintritt, obwohl die Duktilität der Nb-mikrolegierten Materialien durch Erholung und Teilrekristallisation, aber

auch durch eine teilweise Verschweißung der bei der Umformung kollabierten Poren stark ansteigt. Mit dem gasverdünsten Pulver konnten auf diese Weise Zugfestigkeiten um 800 MPa bei einer Bruchdehnung von 7 % erreicht werden. Bei pulvergeschmiedeten Werkstoffen bestätigen die Ergebnisse die volle Übertragbarkeit der Mikrolegierungstechnik, wie sie in Verbindung mit einer thermomechanischen Behandlung bei der konventionellen Halbzeugherstellung eingesetzt wird. Der Nb-Zusatz führt über eine Kornwachstumshemmung des rekristallisierten Austenits oder über eine Rekristalliationsbehinderung zu einem sehr feinkörnigen Ferrit. Neben der Kornfeinung ist ebenfalls die Ausscheidungshärtung wirksam, was sich aus einer Abschätzung des Korngrößeneinflusses zeigen läßt. Auch hier ist wieder eine Optimierung der Ausscheidungshärtung möglich, nach der eine Zugfestigkeit von etwa 800 MPa bei einer Bruchdehnung um 20 % erreicht wird. Die vorliegenden Ergebnisse lassen weitere Optimierungsmöglichkeiten für den Verfahrensabläuferkennen.

Der kombinierte Einsatz des Mikrolegierungselements Nb zusammen mit konventionellen Legierungselementen wurde an Mn- und Mn-Cr-haltigen Werkstoffen untersucht. Im Sinterzustand wirkt Nb hier wieder über die Erhöhung der kritischen Abkühlgeschwindigkeit und über die Ausscheidungshärtung. Nach Vergütung solcher Werkstoffe zu voll martensitischen Gefügen sind keine Vorteile der mikrolegierten Zusammensetzungen gegenüber Nb-freien Vergleichsmaterialien zu erkennen. Dies liegt an einer Teilabbildung des Kohlenstoffs und an der starken Vergrößerung der Ausscheidungen durch die Austenitisierungsglühung. Vorteile ergeben sich für die Nb-haltigen Werkstoffe in ferritisch-martensitischen Duplex- oder Dualphasengefügen. In Verbindung mit einer Kaltumformung vor der Austenitisierung kann hier ein sehr starker Kornfeinungseffekt durch Nb erzielt werden. In Verbindung mit der im Ferritanteil des Gefüges wirksamen Ausscheidungshärtung führt dies zu einer Erhöhung der Festigkeit bei gleichbleibender Bruchdehnung durch Einsatz des Mikrolegierungselements.

Insgesamt kann damit eine Übertragbarkeit der Mikrolegierungstechnik in den Bereich der Sinterstahl-Formteilmfertigung als gegeben angesehen werden. Allerdings reduziert sich die Palette der heute beherrschbaren Legierungselemente auf das Element Nb, für dessen volle Ausnutzung die Pulverschmiedetechnik und das Kaltfließpressen gesinterter Vorformen die günstigsten Verfahrensabläufe darstellen.

## Literatur

- [1] B.F. Kieback, W. Schatt, G. Jangg: Titanium-Alloyed Sintered Steels. Powder Metall. Int. 16 (1984), 207.
- [2] A.Z. Lubuska: The Effect of Microalloying on Mechanical Properties and Structure of Iron. Prace Inst. Met. 30 (1978), 165.
- [3] B. Dogan, T.J. Davies: Controlled Rolled Low Alloy Powder Forged Steels. Powder Metall. 28 (1985), 225.
- [4] F.M. Oberhauser: Mikrolegierte Stähle - Gefügeeinstellung und Eigenschaften; ein Beitrag zur Anwendung. Radex-Rdsch. H. 1/2 (1980), 134.
- [5] F.E. Listhuber, F. Wallner, F.M. Oberhauser, G. Aigmüller: Mikrolegierte Feinkornstähle. Berg- u. Hüttenmännische Mh. 114 (1969), 363.
- [6] L. Meyer: Mikrolegierungselemente im Stahl. Thyssen Technische Ber. 16 (1984), 34.
- [7] L. Meyer: Feinkornbaustähle und thermomechanische Behandlung - ihre Bedeutung für warmgewalztes Blech und Band. Thyssen Technische Ber. 14 (1982), 48.
- [8] T. Tanaka: Controlled Rolling of Steel Plate and Strip. Int. Met. Rev. 26 (1981), 185.
- [9] H. Baumgardt, M. Rohde, L. Schulz: Herstellung und mechanische Eigenschaften von thermomechanisch gewalzten Grobblechen. Thyssen Technische Ber. 14 (1982), 126.
- [10] U. Behmer: Stahl- und Eisenlegierungen. Sonderschau "Neue Werkstoffe" auf der METAV 86. Bundesministerium für Forschung und Technologie, Bonn (1986), 6.
- [11] C. Straßburger: Entwicklungen zur Festigkeitssteigerung der Stähle. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1976).
- [12] L. Meyer: Neue Verfahren der Stahlblechherstellung und Entwicklungstendenzen. Thyssen Technische Ber. 18 (1986), 8.
- [13] M.S. Rashid: Dual Phase Steels. Ann. Rev. Mater. Sci. 11 (1981), 245.
- [14] W. Bleck, W. Müschenborn: Möglichkeiten und Grenzen zur Beeinflussung der Werkstoffeigenschaften bei warm- und kaltgewalztem Stahl. Thyssen Technische Ber. 16 (1984), 24.
- [15] H.P. Stüwe: Höherfeste kaltgewalzte Stahl-Feinbleche. Z. Metallkde. 72 (1981), 746.
- [16] L. Meyer, H. de Boer: Überblick über hochfeste niedriglegierte Stähle. Thyssen Technische Ber. 9 (1977), 20.

- [17] F. Wallner, F.M. Oberhauser, G. Aigmüller: Vergütete mikrolegierte Baustähle. Berg- u. Hüttenmännische Mh. 117 (1972), 408.
- [18] A. Massip, L. Meyer: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften warmgewalzter Baustahl-Flacherzeugnisse durch Sulfidformbeeinflussung mit sehr geringen Tellurgehalten. Thyssen Technische Ber. 10 (1978), 26.
- [19] DIN 30900 Terminologie der Pulvermetallurgie.
- [20] J.F. Watkinson: Atomization of Metals and Alloy Powders. Powder Metall. 1 (1958), 13.
- [21] P. Beiss: PM Methods for the Production of High Speed Steels. Met. Powder Rep. 38 (1983), 185.
- [22] H.D. Ambs, A. Stosuy: The Powder Metallurgy of Stainless Steels. In: A. Pechner, I.M. Bernstein: Handbook of Stainless Steels. Mc Graw-Hill, New York (1977), 29-1.
- [23] H.L. Karmholt, S. Friburg: New High-Production Powder Technology. Met. Powder Rep. 36 (1981), 228.
- [24] U.R. Larson: Method and Apparatus for Producing Atomized Metal Powder. United States Patent 4,124,377 (1978).
- [25] M. Umino, E. Tamura, I. Karasuno, M. Ichidate, T. Kubo: Ölverdüstes niedrig legiertes Stahlpulver und Herstellung desselben. DE-OS 3206475 A1 (1982).
- [26] B. Williams: Sumitomo Metals Ltd. (Osaka). Met. Powder Rep. 40 (1985), 235.
- [27] P. Lindskog: Maßhaltigkeit, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften von Maschinenteilen aus einigen hochfesten Sinterstählen. Materiaux et Tech. Sondernummer Metallurgie des Poudres (1975), 66.
- [28] M. Iijima: Manufacturing Process of High Density Abrasion Resistant Sintered Alloy Materials for Rocker Arm Tip of Automobile Engine. In: P/M-82 In Europe. Assoc. Ital. di Metall. (1982), 651.
- [29] S. Banerjee, G. Schlieper, F. Thümmeler, G. Zapf: New Results in the Master Alloy Concept for High Strength Sintered Steels. In: H.H. Hausner, H.W. Antes, G.D. Smith: Mod. Dev. in Powder Metall. 13. MPIF, APMI, Princeton (1981), 143.
- [30] G. Hoffmann: Eigenschaften hochfester Sinterwerkstoffe und Sonderlegierungen. Firmenschrift Sintermetallwerk Krebsöge (1974).
- [31] A. Klein, R. Oberacker, F. Thümmeler: Development of New High Strength Sintered Steels Containing Silicon and Manganese. Met. Powder Rep. 39 (1984), 335.

- [32] W. Dahl: Mechanische Eigenschaften. In: W. Jäniche, W. Dahl, H.-F. Klärner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schlüter, H. Schmitz: Werkstoffkunde Stahl, Bd. 1. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1984), 235.
- [33] P.G. Arbstedt: Alloy Systems Developed for Pressing and Sintering in the Ferrous Field. *Met. Technology* 3 (1976) 214.
- [34] R. Oberacker, F. Thümmeler: Produkte der Pulvermetallurgie. In: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker: *Chemische Technologie*, Bd. 4, 4. Aufl. Carl Hanser Verlag, München-Wien (1986), 573.
- [35] Fachverband Pulvermetallurgie, Hagen-Ermst: *Sintermetalle*. Beuth Verlag, Berlin-Köln (1986).
- [36] W.J. Huppmann, M. Hirschvogel: Powder Forging. *Int. Met. Rev.* 23 (1978) 209.
- [37] P. Lindskog, J. Tengzelius, S.A. Kvist: Phosphorus as an Alloying Element in Ferrous P/M. In: H.H. Hausner, P.V. Taubenlat: *Mod. Dev. in Powder Metall.* 10. MPIF, APMI, Princeton (1976), 97.
- [38] D.S. Madan, R.M. German: Enhanced Sintering for Ferrous Components. In: E.N. Aqua, C.I. Whitman: *Mod. Dev. in Powder Metall.* 15. MPIF, APMI, Princeton (1984), 441.
- [39] J. Klein: A Preliminary Investigation of Liquid Phase Sintering in Ferrous Systems. Univ. of Cal. Berkeley, CA Report LB2-3549 (1975).
- [40] O. Kubaschewski: *Iron - Binary Phase Diagrams*. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1982).
- [41] P. Lindskog: The Effect of Phosphorus Additions on the Tensile, Fatigue, and Impact Strength of Sintered Steels Based on Sponge Iron Powder and High-Purity Atomized Iron Powder. *Powder Metall.* 16 (1973) 374.
- [42] *Phosphorlegierte Stahlpulver*. Firmenschrift der Mannesmann Demag (1979).
- [43] H. Miura, Y. Tokunaga: The Effect of Phosphorus Additions on the Structure and Mechanical Properties of Sintered Iron Compacts. *The Int. J. of Powder Met. & Powder Technology* 21 (1985), 269.
- [44] N. Dautzenberg: Eigenschaften von Sinterstählen aus durch Wasserverdüsung von Stahlschmelzen erzeugten unlegierten und fertiglegierten Pulvern. *Arch. Eisenhüttenw.* 40 (1969), 351.
- [45] H. Rebsch: Versuche mit phosphorlegierten Eisenpulvern. *Neue Hütte* 10 (1965) 355.
- [46] A.K. Mashkov, V.V. Chernienko, Z.P. Gutkovskaya: Development of a Process for the Production of Dense Sintered Materials by the Method of Infiltration of Porous Blanks with Low-Melting-Point Iron-Boride Alloys. *Poroshkovaya Metall.* 12 (1973), 38.

- [47] D.S. Madan, R.M. German: Enhanced Sintering of Iron Alloyed with B, C, P, Mo, Ni. In: W.A. Kaysser, W.J. Huppmann: Horizons of Powder Metallurgy. Verlag Schmid, Freiburg (1986), 1223.
- [48] R.M. German, K.A. D'Angelo: Enhanced Sintering Treatments for Ferrous Powders. *Int. Metals Rev.* 29 (1984), 249.
- [49] A.P. Miodownik: Figure of Merit for Activated Sintering. *Powder Metall.* 28 (1985), 151.
- [50] E.T. Turkdogan: *Physical Chemistry of High Temperature Technology.* Academic Press, New York (1980).
- [51] H. Holleck: Binäre und ternäre Carbide und Nitride der Übergangsmetalle und ihre Phasenbeziehungen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3087 B (1981).
- [52] L. Meyer, H.-E. Bühler, F. Heisterkamp: Metallkundliche und technologische Grundlagen für die Entwicklung und Erzeugung perlitärmer Baustähle. *Tyssenforschung* 3 (1971), 8.
- [53] W.S. Gibson, J.R. Lee, W. Hume-Rothery: Liquidus-Solidus Relations in Iron-Rich Iron-Niobium and Iron-Molybdenum Alloys. *J. of The Iron and Steel Inst.* 198 (1961), 64.
- [54] A. Ferrier, E. Übelacker, E. Wachtel: Etude du diagramme fer-niobium entre 0 et 12 at.% de niobium, dans l'intervalle 1200-1535°C. *Compt. Rendus* 258 (1964), 5424.
- [55] W. Pitsch, G. Sauthoff: Gefügeaufbau der Stähle. In: W. Jäniche, W. Dahl, H.-F. Klärner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schlüter, H. Schmitz: *Werkstoffkunde Stahl, Bd. 1.* Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1984), 29.
- [56] R.R. de Avillez: Potential for the Use of Niobium as an Alloying Element in Steels. *Companhia Brasileira de Metalurgia e Mineracao, Niobium Tech. Rep. NbTR-01/82* (1982).
- [57] A.J. DeArdo, J.M. Gray, L. Meyer: Fundamental Metallurgy of Niobium in Steel. In: H. Stuart: *Niobium. Proc. of the Int. Sympos. Niobium '81.* The Metall. Soc. of AIME (1982), 685.
- [58] S. Koyama, T. Ishii, K. Narita: Solubility of Vanadium Carbide and Nitride in Ferritic Iron. *J. of the Jap. Inst. of Metals* 37 (1973), 191.
- [59] T. Wada, H. Wada, J.F. Elliott, J. Chipman: Activity of Carbon and Solubility of Carbides in the FCC Fe-Mo-C, Fe-Cr-C, and Fe-V-C Alloys. *Metallurgical Trans.* 3 (1972), 2865.
- [60] R.C. Hudd, A. Jones, M.N. Kale: A Method for Calculating the Solubility and Composition of Carbonitride Precipitates in Steel with Particular Reference to Niobium Carbonitride. *J. of the Iron and Steel Inst.* 209 (1971) 121.

- [61] C. Straßburger, L. Meyer, F. Heisterkamp; Einfluß von Vanadin, Niob und Zirkon auf die Festigkeit und Zähigkeit von Warmbreitband aus schweißbaren Baustählen. Bänder Bleche Rohre 12 (1971), 153.
- [62] S.J. Engineer, R. Kohlmann, V. Schüler, H. Stelzenmüller: Einflüsse auf die Austenitkorngröße von Einsatzstählen. Steel Res. 57 (1986), 270.
- [63] J. Fridberg, L.-E. Törndahl, M. Hillert: Diffusion in Iron. Jernkont. Ann. 153 (1969), 263.
- [64] H. Oikawa: Review on Lattice Diffusion of Substitutional Impurities in Iron - A Summary Report. Technology Reports, Tohoku Univ. 47 (1982), 215.
- [65] J. Geise, C. Herzig: Volumen- und Korngrenzendiffusion von Niob in Eisen. Z. Metallkde. 76 (1985,) 622.
- [66] H.J. Fischer, K.-D. Frank: Vergleich der deutschen mit den internationalen Normen für Ferrolegierungen. Erzmetall 35 (1982), 403.
- [67] Ferrolegierungen Gestern-Heute-Morgen. Fachverband Ferrolegierungen, Stahl- und Leichtmetallveredler e.V, Düsseldorf.
- [68] C.K. Gupta: Extractive Metallurgy of Niobium, Tantalum and Vanadium. Int. Met. Rev. 29 (1984), 405.
- [69] K.H. Matucha, P. Wincierz: Metalle. In: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker: Chemische Technologie, Bd. 4, 4. Aufl. Carl Hanser Verlag, München-Wien (1986), 16.
- [70] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin: Untersuchungen über Angebot und Nachfrage mineralischer Stoffe Bd. XIII: Titan. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1980).
- [71] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin: Untersuchungen über Angebot und Nachfrage mineralischer Stoffe Bd. XIV: Vanadium. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1982).
- [72] Bundesanstalt für Geowissenschaften und Rohstoffe Hannover, Deutsches Institut für Wirtschaftsforschung Berlin: Untersuchungen über Angebot und Nachfrage mineralischer Stoffe Bd. XVI: Niob. E. Schweizerbart'sche Verlagsbuchhandlung, Stuttgart (1982).
- [73] W.F. Lauprecht, W. Fairhurst: Verbrauch und Verfügbarkeit von Legierungsmetallen. Stahl und Eisen 102 (1982), 641.
- [74] R. Fichte, H.-J. Retelsdorf: Stahlveredler. In: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker: Chemische Technologie, Bd. 4, 4. Aufl. Carl Hanser Verlag, München-Wien (1986), 198.
- [75] M. Rühle: Rohstoffprofil Niob. Metall 36 (1982), 786 u. 909.



- [76] K. Matthies: Verfahren zur Herstellung einer hoch warmfesten Eisen-Niob-Legierung. DE-PS 894705 (1953).
- [77] T. Nishida, K. Tamura: Strengthening of Sintered Iron Powder Compacts by Precipitation of Vanadium Carbide. *J. Japan Inst. Met.* 44 (1980), 1362.
- [78] B. Dogan, T.J. Davies: Thermomechanical Processing of Microalloyed Powder Forged Steels and a Cast Vanadium Steel. *Metall. Trans. A* 16 (1985), 1599.
- [79] B. Dogan, T.J. Davies: Transformation During Thermomechanical Treatment of Microalloyed Powder Forged Vanadium Steels. In: *Heat Treatment 84. The Met. Soc., London* (1984), 10.1.
- [80] B. Koglin, K. Leschonski, W. Alex: Teilchengrößenanalyse. *Chemie-Ing.-Techn.* 46 (1974), 563.
- [81] H.G. Barth: *Modern Methods of Particle Size Analysis*. John Wiley and Sons, New York-Chichester-Brisbane-Toronto-Singapore (1984).
- [82] M. Heuer, K. Leschonski: Erfahrungen mit einem neuen Gerät zur Messung von Partikelgrößenverteilungen aus Beugungsspektren. 3. Europäisches Symposium Partikelmeßtechnik, Mai 1984 Nürnberg, Konferenzvorabdrucke, 515.
- [83] R. Oberacker: Praktische Erfahrung mit neuen Geräten zur Pulvercharakterisierung. DGM Fortbildungssemin. Pulvermetall. Karlsruhe, 22. bis 25. April 1986.
- [84] R. Oberacker: Untersuchung des Sinterverhaltens keramischer Preßlinge im Dilatometerversuch. In: F. Porz: *Praktikum Technische Keramik WS 87/88, Inst. f. Keram. im Maschinenbau, Univ. Karlsruhe, Karlsruhe* (1987), V4.
- [85] W. Filep: Untersuchungen zur Eignung eines gasverdünnten, Nb-mikrolegierten Fe-Pulvers in der Formteilherstellung. Studienarb. Univ. Karlsruhe, Inst. f. Werkstoffkde. II (1986).
- [86] H. Kißler: Einfluß der Prüftechnik auf Festigkeitskennwerte von Sinterstählen. Diplomarb. Univ. Karlsruhe, Inst. f. Werkstoffkde. II (1982).
- [87] W.J. Huppmann: Sintering to High Density. *The Int. J. of Powder Metall. & Powder Tech.* 21 (1985), 183.
- [88] R.M. German: The Identification of enhanced Sintering Systems Through Phase Diagrams. In: E.N. Aqua, C.I. Whitman: *Modern Developments in Powder Metallurgy 15*. MPIF, APMI, Princeton (1985), 253.
- [89] G.C. Kuczynski: A Note about So-Called "Activated" Sintering. *Sintering-New Developments*. Elsevier, Amsterdam (1979), 245.
- [90] L. Kozma, E.-Th. Henig, R. Warren: Is the Grain Boundary Phase the Key to Activated Processes? In: W.A. Kaysser, W.J. Huppmann: *Horizons of Powder Metallurgy*. Verlag Schmid, Freiburg (1986), 1181.

- [91] W. Schatt, E. Friedrich, K.-P. Wieters: Versetzungsaktiviertes Festphasensintern. Freiburger Forschungshefte B 253. VEB Dt. Verlag für Grundstoffind., Leipzig (1985).
- [92] Carbonyleisenpulver BASF RCA-3210 0686-2.0. Firmenschrift der BASF.
- [93] A.R. Poster, H.H. Hausner: Alpha and Gamma Phase Sintering of Carbonyl and Other Iron Powders. In: H.H. Hausner: Modern Developments in Powder Metallurgy 2. Plenum Press, New York (1966), 26.
- [94] W. Pepperhoff: Physikalische Eigenschaften. In: W. Jäniche, W. Dahl, H.-F. Klärner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schlüter, H. Schmitz: Werkstoffkunde Stahl, Band 1: Grundlagen, Springer-Verlag, Berlin, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1984), 401.
- [95] K.A. Schwetz, K. Reinmuth, A. Lipp: Herstellung und industrielle Anwendung refraktärer Borverbindungen. Radex-Rdsch., Heft 3 (1981), 568.
- [96] F. Thümmeler, W. Thomma: Beitrag zum Sintervorgang an Eisen-Mischkristallen. Z. Metallkde. 60 (1969), 498.
- [97] T. Lyman: Metals Handbook, Bd. 8, 8. Aufl. Amer. Soc. for Met., Met. Park, Ohio (1973).
- [98] E. Hornbogen: Bemerkungen zum Gefüge von Legierungen. Z. Metallkde. 72 (1981), 739.
- [99] E. Hornbogen: Overview No. 37 - On the Microstructure of Alloys. Acta Metall. 32 (1984), 615.
- [100] K. Lücke: Zur quantitativen Beschreibung des Gefüges. Z. Metallkde. 75 (1984), 948.
- [101] G. Cizeron, P. Lacombe: Etude dilatometrique du frittage de fer carbonyle en condition isotherme. Compt. Rendus 240 (1955), 427.
- [102] G. Cizeron, P. Lacombe: Role des joints de grains et de la transformation allotropique  $\alpha \rightarrow \gamma$  du fer dans l'elimination des pores au cours du frittage du fer carbonyle. Compt. Rendus 240 (1955), 409.
- [103] G. Cizeron, P. Lacombe: L'effect de cycles repetes de part et d'autre du point de transformation  $A_3$ , sur la structure de barreaux de fer fritte et de fer compact. Compt. Rendus (1956), 951.
- [104] G. Cizeron: Influence de la grosseur du grain sur la cinetique du aglomeres de fer ex-carbonyle au cours du frittage en phase  $\alpha$ . Compt. Rendus (1957), 2051.
- [105] G. Cizeron: Influence d'une double compression sur la cinetique du frittage d'agglomeres de fer ex-carbonyle. Compt. Rendus 246 (1958), 3060.
- [106] J.J. Bachmann, G. Cizeron: The Sintering Mechanisms of Carbonyl Iron Powder in the  $\alpha$ -Phase. Int. J. of Powder Metall. 5 (1969), 39.

- [107] F.V. Lenel, G.S. Ansell, J.R. Strife: Comparison of the Sintering Behaviour of HP Carbonyl and a Subsieve Size Fraction of an Atomized Iron Powder. In: H.H. Hausner, W.E. Smith: Mod. Dev. in Powder Metall. 6 MPIF, APMI, Princeton (1974), 275.
- [108] D. Uskokovic, D. Delic, M.M. Ristic: Sintering of Carbonyl Iron Powder in  $\alpha$ -Region. Int. J. of Powder Metall. & Powder Tech. 11 (1975), 189.
- [109] F.E. Jaumot, Jr. and L. Muldawer: Experimental Iron Carbonyl Powders. Acta Metall. 2 (1954), 513.
- [110] W.D. Kingery: Densification during Sintering in the Presence of a Liquid Phase. I. Theory. J. Appl. Phys. 30 (1959), 301.
- [111] W.J. Huppmann, H. Riegger, W.A. Kaysser, V. Smolej, S. Pejovnik: The Elementary Mechanisms of Liquid Phase Sintering. Z. Metallkde. 70 (1979), 707 und 792.
- [112] W.A. Kaysser, G. Petzow: Present State of Liquid Phase Sintering. Powder Metall. 28 (1985), 145.
- [113] J. Weiss, W.A. Kaysser: Liquid Phase Sintering. In: F.L. Riley: Progress in Nitrogen Ceramics, Martinus Nijhoff Publishers, The Hague (1983), 169.
- [114] W.A. Kaysser, W.J. Huppmann, G. Petzow: Analysis of Dimensional Changes during Sintering of Fe-Cu. Powder Metall. 23 (1980), 86.
- [115] W.A. Kaysser, S. Takajo, G. Petzow: Particle Growth by Coalescence during Liquid Phase Sintering of Fe-Cu. Acta Metall. 32 (1984), 115.
- [116] B. Karlsson, I. Bertilsson: Mechanical Properties of Sintered Steels. Scand. J. of Metall. 11 (1982) 267.
- [117] G. Bockstiegel, C.-A. Blände: The Influence of Slag Inclusions and Pores on Impact Strength and Fatigue Strength of Powder Forged Iron and Steel. Powder Metall. Int. 8 (1976) 155.
- [118] A.N. Klein: Untersuchungen zur Herstellung und Eigenschaften neuartiger Si-Mn-legierter Sinterstähle. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 3605 (1983).
- [119] V. Gemenetzis: Untersuchungen an Sintereisenlegierungen mit Siliziden als Mischungskomponenten. Kernforschungszentrum Karlsruhe. KfK 2801 (1979).
- [120] H. Oikawa: Lattice Diffusion of Substitutional Elements in Iron and Iron-Base Solid Solutions - A Critical Review. Technology Rep., Tohoku Univ. 48 (1983), 7.
- [121] K. Obertlik, J. Kucera: Diffusion of Vanadium in the Fe-V System. Phys. Stat. Sol. 53 (1979), 589.
- [122] J. Kucera, K. Obertlik, K. Cihá: Self-Diffusion of V-48 in the FeV  $\sigma$ -Phase and in an Fe-47 wt% Solid Solution. Czech. J. Phys. B 32 (1982), 907.

- [123] J. Crank: The Mathematics of Diffusion. Clarendon Press, Oxford (1967).
- [124] R.W. Heckel, M. Balasubramaniam: The Effects of Heat Treatment and Deformation on the Homogenization of Compacts of Blended Powders. Metall. Trans. 2 (1971), 379.
- [125] L.-E. Larsson, B. Karlsson: Homogenization by One-Phase Diffusion. Mater. Sci. and Engng. 20 (1975), 155.
- [126] R.A. Tanzilli, R.W. Heckel: Numerical Solutions to the Finite, Diffusion-Controlled, Two-Phase, Moving-Interface Problem (with Planar, Cylindrical, and Spherical Interfaces). Trans. of the Metall. Soc. of Aime 242 (1968), 2313.
- [127] B. Karlsson, L.-E. Larsson: Homogenization by Two-Phase Diffusion. Mater. Sci. and Engng. 20 (1975), 161.
- [128] E. Paul, L.J. Swartzendruber: The Fe-Nb (Iron-Niobium) System. Bull. of Alloy Phase Diagrams 7 (1986), 248.
- [129] W. C. Hagel: Diffusion. In: J.H. Westbrook: Intermetallic Compounds. John Wiley & Sons, New York-London-Sidney (1967), 377.
- [130] G. Froberg: Aspekte der Diffusion in intermetallischen Phasen. Z. Metallkde. 72 (1981), 596.
- [131] H. Bakker: Tracer Diffusion in Intermetallic Compounds. In: F.J. Kedves, D.L. Beke: DIMETA-82 Diffusion in Metals and Alloys. Trans Tech Publ., Switzerland-Germany-UK-USA (1982), 266.
- [132] R. Günzel, P. Paufler, G.E.R. Schulze: Zn<sup>65</sup>-Diffusion in der intermetallischen Verbindung MgZn<sub>2</sub>. In: Diffusion in metallischen Werkstoffen, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie (1970), 183.
- [133] W.A. Fischer, K. Lorenz, H. Fabritius, D. Schlegel: Untersuchung der  $\alpha/\gamma$ -Umwandlung in hochreinen Zweistofflegierungen des Eisens mit Molybdän, Vanadin, Wolfram, Niob, Tantal, Zirkon und Kobalt. Arch. f. das Eisenhüttenwesen 11 (1979), 489.
- [134] A. Raman: Structural Study of Niobium-Iron Alloys. Proc. of the Indian Acad. of Sci. 65 (1967), 256.
- [135] V.N. Drobyshev, T.N. Rezukhina: X-Ray Investigation of the Nb-Fe System and the Determination of the Thermodynamic Properties of the Compound NbFe<sub>2</sub>. Russ. Metall. 2 (1966), 85.
- [136] H.J. Goldschmidt: The Constitution of the Iron-Niobium-Silicon System. J. of the Iron and Steel Inst. 200 (1960), 169.
- [137] B.N. Singh, K.P. Gupta: Laves and  $\mu$ -Phases in the Nb-Fe-Si and Nb-Co-Si Systems. Metall. Trans. 3 (1972), 1427.
- [138] M. Drys, J. Sosnowski, L. Folcik: Phase Equilibria in the Niobium-Gallium-Iron System at 1000°C. J. of the Less-Common Met. 68 (1979), 175.

- [139] A. Raman: The  $\mu$ -Phases. *Z. Metallkde.* 57 (1966), 301.
- [140] P.I. Kripyakevich, E.I. Gladyshevskii, R.V. Skolozdra:  $W_6Fe_7$ -Type Compounds in the Nb-Fe, Ta-Fe, and Ta-Co Systems. *Soviet Phys. - Crystallography* 12 (1968), 525.
- [141] D. Ablitzer: Anomalies de diffusion dans le Niobium. Etude du mecanisme d'heterodiffusion du fer dans le Niobium. La diffusion dans le milieux condenses theories et applications, 19 eme Colloque de metallurgie. Saclay, Juni 1976. Centre d'etudes nucleaires de Saclay I.N.S.T.N. (1976).
- [142] L.S. Birks, R.E. Seebold: Diffusion of Nb with Cr, Fe, Ni, Mo, and Stainless Steel. *J. of Nuclear Mater.* 3 (1961), 249.
- [143] L. Reimer, G. Pfefferkorn: *Raster-Elektronenmikroskopie.* Springer-Verlag Berlin-Heidelberg-New York (1977).
- [144] Th. Heumann: Mehrphasen-Diffusion. In: *Diffusion in metallischen Werkstoffen.* VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig (1970), 129.
- [145] C. Wagner: The Evaluation of Data Obtained with Diffusion Couples of Binary Single-Phase and Multiphase Systems. *Acta Metall.* 17 (1969), 99.
- [146] H. Schmalzried: *Solid State Reactions.* Verlag Chemie, Weinheim/Bergstr. (1974).
- [147] W. Eichenauer: Löslichkeit und Diffusion von Wasserstoff in Metallen. In: H.M. Ortner: *Gase in Metallen.* Deutsche Gesellschaft für Metallkde. e.V. (1982), 1.
- [148] D. Hirschfeld, H.M. Ortner: Wasserstoff in Titan, Niob und Tantal - Ergebnisse und kritische Auswertung von GDMB-Ringuntersuchungen. In: H.M. Ortner: *Gase in Metallen.* Deutsche Gesellschaft für Metallkde. e.V. (1982), 215.
- [149] O. de Pous, H.M. Lutz: Absorption de l'hydrogene par les composes intermetalliques - Hydrogen Absorption on Intermetallic Compounds. In: *Hydrogen in Metals. Proceedings of the 2nd International Congress, Paris, France, 6-10 June, 1977, Volume 3,* Pergamon Press (1978), 1E8.
- [150] R.P. Elliot: *Constitution of Binary Alloys, First Supplement.* McGraw-Hill Book Company, New York (1965).
- [151] F.A. Shunk: *Constitution of Binary Alloys, Second Supplement.* McGraw-Hill Book Company, New York (1969).
- [152] H. van der Kolk: Mehrjährige Betriebserfahrungen mit dem Bahco-Windsichter. *VDI-Ber.* 7 (1955), 25.
- [153] K. Leschonski, W. Alex, B. Koglin: Teilchengrößenanalyse. *Chemie-Ing.-Techn.* 46 (1974), 101.

- [154] R. Oberacker, F. Thümmeler: In: H. Harnisch, R. Steiner, K. Winnacker: Chemische Technologie, Bd. 4, 4. Aufl. Carl Hanser Verlag, München-Wien (1986), 578.
- [155] W. Schatt: Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe, 2. Aufl. Hüthig Verlag, Heidelberg (1986), 27.
- [156] W. Zimmermann: Untersuchungen über das Einbringen von karbonitridbildenden Mikrolegierungselementen in Sinterstähle. Diplomarb. Univ. Karlsruhe, Inst. f. Werkstoffkunde II (1984).
- [157] L. Meyer, D. Schauwinhold: Einfluß von Niob auf die Eigenschaften unlegierter schweißbarer Baustähle. Stahl u. Eisen 87 (1967), 8.
- [158] F. Schmidt, L. Meyer, C. Straßburger: Der Einfluß kleiner Vanadinegehalte auf die mechanischen Eigenschaften und das Gefüge von schweißbaren Baustählen und die Abbindung des Vanadins zu Karbonitrid. Bänder Bleche Rohre 9 (1968), 602.
- [159] G. Zapf: Pulvermetallurgie. In: G. Spur: Handbuch der Fertigungstechnik, Bd. 1 Urformen. Carl Hanser Verlag, München-Wien (1981).
- [160] T. Berglund: Reaktionsjämvikter vid skyddsgasglödlödning. Jernkontorets Ann. 136 (1952), 253.
- [161] L. Meyer, F. Schmidt, C. Straßburger: Einfluß von Niob und Vanadin auf das Gefüge und die Eigenschaften perlitärmer aluminiumberuhigter Stähle. Stahl u. Eisen 89 (1969), 1235.
- [162] U. Lotter, B. Müsgen, H. Pircher: Anwendung von Umwandlungsschaubildern bei der Entwicklung und Verarbeitung von Stählen. Thyssen Technische Ber. 16 (1984), 13.
- [163] H. Hougardy: Die Umwandlung der Stähle. Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1982).
- [164] H.-J. Eckstein: Wärmebehandlung von Stahl. VEB Deutscher Verlag f. Grundstoffindustrie, Leipzig (1970).
- [165] R.J. Dower, G.I. Miles: The Cold Forging of Two Automobile Components from Sintered Powder Preforms. Powder Metall. Int. 11 (1979), 101.
- [166] L.F. Pease III: Details of Progress in Powder Metallurgy. Ind. Heating 51 (1984), 11.
- [167] H.-D. Schacher: Kaltmassivumformen von Sintermetall. In: K. Lange: Berichte aus dem Inst. f. Umformtechnik 47, Univ. Stuttgart, Girardet (1978).
- [168] H. Höneß: Über das plastische Verhalten von Sintermetallen bei Raumtemperatur. In: K. Lange: Berichte aus dem Inst. f. Umformtechnik 47, Univ. Stuttgart, Girardet (1976).

- [169] S.N. Rasmussen, W. Nester, K. Pöhlandt: Weiterentwicklung des Rastegaev-Stauchversuchs zur Aufnahme von Fließkurven. *wt - Z. Ind. Fertigung*. 74 (1984), 667.
- [170] G. Schlieper: Untersuchungen zur Eigenschaftsoptimierung an mehrfach legierten Sinterstählen. Kernforschungszentrum Karlsruhe, KfK 2855 (1979).
- [171] W.J. Huppmann, G.T. Brown: The Steel Powder-Forging Process - A General Review. *Powder Metall.* 21 (1978), 105.
- [172] W.J. Huppmann, K. Dalal, H. Zacharias: Stand und Anwendung des Pulverschmiedens. *wt - Z. Ind. Fertigung*. 71 (1981), 217.
- [173] O. Hall: The Deformation and Ageing of Mild Steel: III Discussion and Results. *Proc. of the Phys. Soc. B* 64 (1951), 747.
- [174] W. Weber, W.J. Huppmann: Status of Powder Forging at Krebsöge. *Met. Powder Rep.* 40 (1985), 492.
- [175] R. Kaspar, O. Pawelski: Austenite Grain in the Process of Thermomechanical Treatment. *Steel Res.* 57 (1986), 189.
- [176] K.E. Hensger, P. Klimanek: Realstrukturvererbung bei polymorphen Umwandlungen in Stahl - Grundlage der Werkstoffveredlung durch thermomechanische Behandlung. *Arch. Hüttenwesen* 55 (1984), 381.
- [177] G. Kalwa, E. Schnabel, P. Schwaab: Grain Structure of Bainitic and Martensitic Steels. *Steel Res.* 57 (1986), 207.
- [178] M.G. Akben, I. Weiss, J.J. Jonas: Dynamic Precipitation and Solute Hardening in a V Microalloyed Steel and Two Nb Steels Containing High Levels of Mn. *Acta Metall.* 29 (1981), 111.
- [179] E. Hornbogen, K. Kishida: TTR-Diagrams (Time-Temperature-Reaction) for Thermo-Mechanical Treatments of Steels - Part II: Controlled Hot-Rolling and Intercritical Annealing of a Cold-Rolled HSLA Steel and a Maraging Steel. *Arch. Eisenhüttenwesen* 55 (1984), 63.
- [180] J. Arnold, R. Oberacker, C.M. Sonsino, F. Thümmeler: Untersuchungen zur Festigkeit labormäßig hergestellter Silicium-Mangan-legierter Sinterstähle. *Z. Werkstofftechn.* 17 (1986), 310.
- [181] J. Becker, E. Hornbogen, P. Stratmann: Dualphasen-Gefüge. *Z. Metallkde.* 71 (1980), 27.
- [182] J. Becker, X. Cheng, E. Hornbogen: Dualphasen-Stähle mit erhöhter Festigkeit und Verformbarkeit. *Z. Werkstofftechn.* 12 (1981), 301.
- [183] N.K. Balliger, T. Gladman: Work Hardening of Dual-Phase Steels. *Met. Sci.* (1981), 95.

- [184] H.P. Hougardy: Darstellung der Umwandlung für technische Anwendungen und Möglichkeiten ihrer Beeinflussung. In: W. Jäniche, W. Dahl, H.-F. Klärner, W. Pitsch, D. Schauwinhold, W. Schlüter, H. Schmitz: Werkstoffkunde Stahl, Bd. 1. Springer-Verlag, Berlin-Heidelberg-New York, Verlag Stahleisen, Düsseldorf (1984), 198.
- [185] G. Schlieper, W. Selle, A. Hamazaki: First Production Experience with Components Made from Cr-Mo Prealloyed Steel Powder. In: W.A. Kaysser, W.J. Huppmann: Horizons of Powder Metallurgy. Verlag Schmid, Freiburg (1986), 445.
- [186] S. Takajo: Innovations in Ferrous Powders and their Production. In: W.J. Huppmann, W.A. Kaysser, G. Petzow: Powder Metallurgy 1986 - State of the Art. Verlag Schmid, Freiburg (1986), 11.
- [187] R. Bickert: Herstellung und Werkzeugverschleiß von Mangan-Molybdän-legierten und Mangan-Chrom-Molybdän-legierten Sinterstählen. Diplomarb. Univ. Karlsruhe, Inst. f. Werkstoffkunde II (1981).
- [188] K. Ogura, S. Takajo, N. Yamato, Y. Maeda: Low Oxygen Alloy Steel Powder by Vacuum-Annealing. In: W.A. Kaysser, W.J. Huppmann: Horizons of Powder Metallurgy, Verlag Schmid, Freiburg (1986), 37.
- [189] A. v. d. Steinen, S. Engineer, E. Horn, G. Preis: Untersuchungen an Stählen mit 0,5% C und geringem Zusatz von Vanadin oder Niob. Stahl u. Eisen 95 (1975), 209.



## Tabellenanhang

- Tab. A 1:** Dichte und mechanische Eigenschaften von Fe-B-Sinterlegierungen. Basispulver ASC 100.29.
- Tab. A 2:** Einfluß der Sintertemperatur bei Verwendung verdüster Nb- und V-mikrolegierter Sinterstahlpulver (C-Zusatz 0,1 %, Sinteratmosphäre H<sub>2</sub>).
- Tab. A 3:** Mechanische Eigenschaften mikrolegierter Sinterstähle mit unterschiedlichen C- und N-Gehalten aus verschiedenen Ausgangspulvern (Sintertemperatur 1300 °C).
- Tab. A 4:** Eigenschaften Mn-legierter Sinterstähle ohne Mikrolegierungselemente (Vergleichswerkstoff) bei unterschiedlichen Verformungsbehandlungen und Vergütungstemperaturen. Zusammensetzung Fe - 2 % Mn - 0,2% C.
- Tab. A 5:** Eigenschaften Mn-legierter Sinterstähle aus dem Argon-verdüsten Nb-mikrolegierten Pulver. Grundzusammensetzung Fe - 2 % Mn - 0,2% C.
- Tab. A 6:** Eigenschaften Mn-legierter Sinterstähle mit Nb-Zumischung. Grundzusammensetzung Fe - 2 % Mn - 0,2% C.
- Tab. A 7:** Eigenschaften Mn-legierter Sinterstähle aus den wasserverdüsten Pulvern und Pulvern mit V-Zumischung. Grundzusammensetzung Fe - 2 % Mn - 0,2% C.
- Tab. A 8:** Eigenschaften Mn-Cr-legierter Sinterstähle bei unterschiedlichen Verformungsbehandlungen und Vergütungstemperaturen.

Tabelle A 1

Borgehalt [%]	T <sub>S</sub> [°C]	ρ <sub>S</sub> [g/cm <sup>3</sup> ]	P [%]	HV 20	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	R <sub>m</sub> [MPa]	E [GPa]	A [%]
0,6	1200	7,37	42	87,4 ± 9	140 ± 11	318 ± 8	169,75 ± 10	6,4 ± 1
0,6	1230	7,45	54	94,7 ± 9	128 ± 8	321 ± 10	179,6 ± 10	7,8 ± 1
0,6	1250	7,51	59	96,4 ± 9	128 ± 8	318 ± 7	179,2 ± 10	6,9 ± 1,6
0,9	1200	7,60	74	117,5 ± 7	141 ± 4	335 ± 5	183 ± 8	3,8 ± 0,7
0,9	1230	7,61	74	115,9 ± 6	136 ± 1	340 ± 16	162,2 ± 9	5,5 ± 1,4
0,9	1250	7,65	80	121 ± 8	139 ± 3	350 ± 7	172 ± 12	5 ± 0,6
1,2	1200	7,77	98	154,5 ± 11	175 ± 24	335 ± 5	194,8 ± 22	2,5 ± 0,2
1,2	1230	7,78	99	152,5 ± 10	159 ± 5	350 ± 5	204 ± 30	3,4 ± 0,1
1,2	1250	7,78	99	154,3 ± 15	161 ± 9	352 ± 4	196,6 ± 11	4,1 ± 0,4

Tabelle A 2

Sinter-temp. [°C]	Basis-pulver <sup>1</sup>	$\Delta l/l_0$ [%]	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]	HV 10
1150	Nb-Ar	- 0,20	224	126	8	65
1200	Nb-Ar	- 0,34	245	135	10	73
	Nb-W	- 0,11	185	75	13	52
	V-W	- 0,15	176	79	12	48
1260	Nb-Ar	- 0,55	309	188	7	101
	Nb-W	- 0,23	189	77	15	50
	V-W	- 0,26	183	71	16	49
1300	Nb-Ar	- 0,69	343	225	8	105
	Nb-W	- 0,33	199	82	16	50
	V-W	- 0,37	179	77	17	51

<sup>1</sup> Ar - Argonverdüstes Pulver

W - Wasserverdüste Pulver

Tabelle A 3

Basispulver <sup>1</sup>	C-Zus. [%]	Sinteratmosphäre	$\Delta l/l_0$ [%]	$R_m$ [MPa]	$R_{p0,2}$ [MPa]	A [%]	HV 10
ASC 100.29	-	H <sub>2</sub>	- 0,20	188	74	25	50
	0,1	H <sub>2</sub>	- 0,28	249	147	15	64
	-	H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	- 0,40	217	132	21	57
	-	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,36	214	144	20	57
	0,1	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,36	219	158	21	57
Nb-Ar	-	H <sub>2</sub>	- 0,67	275	203	12	81
	0,1	H <sub>2</sub>	- 0,69	343	225	8	105
	-	H <sub>2</sub> -CH <sub>4</sub>	- 0,60	303	235	9	90
	-	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,61	310	230	11	94
	0,1	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,66	342	271	8	107
Nb-W	-	H <sub>2</sub>	- 0,47	202	92	15	63
	0,1	H <sub>2</sub>	- 0,33	199	82	16	50
	-	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,43	227	135	12	68
	0,1	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,45	277	211	8	84
ASC 100.29 + 0,3%Nb	-	H <sub>2</sub>	- 0,32	212	83	24	63
	-	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,28	286	196	9	85
	0,1	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,29	304	232	8	97
V-W	-	H <sub>2</sub>	- 0,45	191	108	17	54
	0,1	H <sub>2</sub>	- 0,37	179	77	17	56
	-	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,39	211	115	14	61
	0,1	H <sub>2</sub> -N <sub>2</sub>	- 0,46	229	137	13	70

<sup>1</sup> Ar - Argonverdüstes Pulver

W - Wasserverdüste Pulver

Tabelle A 4

ML-Zusatz	Umformgrad	Aust.-Temp. [°C]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	E [GPa]	R <sub>m</sub> /R <sub>p</sub>	HV 20	Bemerkungen
ohne	0	-	345	239	6,4	170	0,69	98	-
		720	354	236	9,3	167	0,67	104	
		780	598	334	3,0	163	0,56	187	
		840	862	693	1,9	154	0,80	229	
"	0,35	-	554	504	2,4	203	0,91	169	-
		720	440	279	13,7	206	0,63	132	
		780	804	429	4,0	194	0,53	241	
		840	1075	792	3,5	210	0,74	332	
"	0,7	-	653	581	2,2	210	0,89	210	-
		720	471	274	23,8	218	0,58	135	
		780	896	480	2,3	219	0,54	244	
		840	1277	959	5,1	217	0,75	367	
"	1,2	-	729	673	1,9	208	0,92	233	-
		720	527	267	22,1	205	0,51	164	
		780	848	544	2,4	219	0,64	290	
		840	1283	1019	2,7	223	0,79	409	

Tabelle A 5

ML-Zusatz	Umformgrad	Aust.-Temp. [°C]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	E [GPa]	R <sub>m</sub> /R <sub>p</sub>	HV 20	Bemerkungen
0,14 % Nb	0	-	488	375	3,1	179	0,77	142	Ar-verdüst
		720	537	448	3,2	189	0,91	163	
		780	716	486	2,6	175	0,68	208	
		840	766	545	2,2	185	0,71	217	
"	0,35	-	686	600	2,8	210	0,87	211	"
		720	735	650	3,3	205	0,88	245	
		780	1041	668	2,9	213	0,64	294	
		840	982	669	3,6	205	0,68	302	
"	0,7	-	810	739	2,5	215	0,91	258	"
		720	808	715	5,6	218	0,88	278	
		780	1041	652	3,5	213	0,63	304	
		840	1013	602	3,3	217	0,59	322	
"	1,2	-	794	766	0,7	220	0,96	285	"
		720	873	557	3,5	223	0,64	280	
		780	1121	678	2,1	224	0,60	340	
		840	1293	1008	2,1	222	0,78	353	

Tabelle A 6

ML-Zusatz	Umform-grad	Aust.-Temp. [°C]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>P0,2</sub> [MPa]	A [%]	E [GPa]	R <sub>m</sub> /R <sub>P</sub>	HV 20	Bemer-kungen
0,2 % Nb	0	-	449	347	3,3	168	0,77	125	Misch.-Leg.
		720	489	414	3,4	169	0,85	152	
		780	681	470	3,4	156	0,69	189	
		840	651	491	1,7	167	0,75	212	
"	0,35	-	653	585	2,4	n.b.	0,90	213	"
		720	709	649	2,8	193	0,91	238	
		780	970	642	3,5	187	0,66	280	
		840	892	553	4,3	189	0,62	283	
"	0,7	-	779	671	1,6	n.b.	0,86	259	"
		720	823	664	8,1	230	0,81	273	
		780	1114	674	3,8	216	0,61	316	
		840	983	553	4,8	226	0,56	323	
"	1,2	-	n.b.	n.b.	n.b.	n.b.	-	278	"
		720	785	553	3,0	210	0,70	284	
		780	897	622	1,7	210	0,69	330	
		840	1088	784	1,7	212	0,72	343	

Tabelle A 7

ML-Zusatz	Umform-grad	Aust.-Temp. [°C]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>P 0,2</sub> [MPa]	A [%]	E [GPa]	R <sub>m</sub> /R <sub>P</sub>	HV 20	Bemerkungen
0,3 % Nb	0	780	488	350	1,8	138	0,72	148	Wasser- verdüst
	0,7		858	698	2,3	210	0,81	290	
0,2 % V	0	780	263	183	6,6	155	0,70	81	„
	0,7		451	352	9,2	203	0,78	157	
0,2 % V	0	780	675	364	2,2	136	0,54	173	Misch.-Leg.
	0,7		792	400	6,5	221	0,51	211	



Tabelle A 8

ML-Zusatz	Umformgrad	Aust.-Temp. [°C]	R <sub>m</sub> [MPa]	R <sub>p0,2</sub> [MPa]	A [%]	R <sub>m</sub> /R <sub>p</sub>	HV 20
ohne	0	-	287	171	8,4	0,60	80
		755	315	210	8,2	0,67	96
		780	453	273	2,8	0,60	148
		840	842	635	1,5	0,75	245
"	0,35	-	502	465	1,5	0,93	151
		755	396	242	10,1	0,61	120
		780	594	318	3,4	0,54	193
		840	1032	808	2,4	0,78	323
"	0,7	-	599	552	2,8	0,92	187
		755	497	273	16,0	0,55	141
		780	802	426	4,5	0,53	244
		840	1172	877	2,3	0,75	357
0,2 % Nb	0	-	460	337	3,4	0,73	140
		755	454	379	3,0	0,83	144
		780	527	352	2,4	0,67	171
		840	679	463	1,9	0,68	215
"	0,35	-	721	640	1,2	0,89	216
		755	643	595	2,5	0,92	203
		780	594	318	3,4	0,53	193
		840	906	652	2,6	0,72	264
"	0,7	-	828	751	1,2	0,91	273
		755	733	632	5,4	0,86	247
		780	944	605	3,8	0,64	281
		840	1017	690	3,9	0,68	310