

Gezielte Nutzung der Gas-Festkörperinteraktion während des Sinterns hochlegierter Stähle unter Stickstoff

Dissertation
zur
Erlangung des Grades
Doktor-Ingenieurin

der
Fakultät für Maschinenbau
der Ruhr-Universität Bochum

von
Dipl.-Ing. Kathrin Lefor
aus Bremen

Bochum 2015

Dissertation eingereicht am: 31.03.2015
Tag der mündlichen Prüfung: 22.05.2015

1. Referent: Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen
2. Referent: Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber
3. Referent: Dr.-Ing. Stephan Huth

ISBN: 978-3-943063-18-9

© 2015

Eigenverlag des Lehrstuhls Werkstofftechnik
der Ruhr-Universität Bochum
Universitätsstraße 150
44801 Bochum

Dieses Werk ist urheberrechtlich geschützt. Die dadurch begründeten Rechte, insbesondere die der Übersetzung, des Nachdrucks, des Vortrags, der Entnahme von Abbildungen und Tabellen, der Funksendung, der Mikroverfilmung oder der Vervielfältigung auf anderen Wegen und der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen, bleiben, auch bei nur auszugsweiser Verwertung, vorbehalten. Eine Vervielfältigung dieses Werkes oder von Teilen dieses Werkes ist auch im Einzelfall nur in Grenzen der gesetzlichen Bestimmungen des Urheberrechtsgesetzes der Bundesrepublik Deutschland vom 9. September 1965 in der jeweils geltenden Fassung zulässig. Sie ist grundsätzlich vergütungspflichtig. Zuwiderhandlungen unterliegen den Strafbestimmungen des Urheberrechtsgesetzes.

Die Wiedergabe von Gebrauchsnamen, Handelsnamen, Warenbezeichnungen usw. in diesem Werk berechtigt auch ohne besondere Kennzeichnung nicht zu der Annahme, dass solche Namen im Sinne der Warenzeichnung- und Markenschutz-Gesetzgebung als frei zu betrachten wären und daher von jedermann benutzt werden dürften.

Sollte in diesem Werk direkt oder indirekt auf Gesetze, Vorschriften oder Richtlinien (z.B. *DIN*, *VDI*, *VDE*) Bezug genommen oder aus ihnen zitiert worden sein, so kann der Verlag keine Gewähr für die Richtigkeit, Vollständigkeit oder Aktualität übernehmen. Es empfiehlt sich, gegebenenfalls für die eigenen Arbeiten die vollständige Vorschriften oder Richtlinien in der jeweils gültigen Fassung hinzuzuziehen.

Das vorliegende Buch wurde sorgfältig erarbeitet. Dennoch übernehmen Autor, Herausgeber und Verlag für die Richtigkeit von Angaben, Hinweisen und Ratschlägen sowie für eventuelle Druckfehler keine Haftung.

Danksagung

Diese Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftliche Mitarbeiterin am Helmholtz-Zentrum Berlin für Materialien und Energie sowie am Lehrstuhl Werkstofftechnik (Fakultät Maschinenbau) der Ruhr-Universität Bochum. Gefördert wurde das Forschungsthema von der Deutschen Forschungsgemeinschaft.

Herrn Prof. Dr.-Ing. Werner Theisen danke ich für die Ermöglichung der Promotion an seinem Lehrstuhl sowie für die Betreuung dieser Arbeit als erster Referent. Den Koreferenten Herrn Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber und Herrn Dr.-Ing. Stephan Huth danke ich herzlich für die hervorragende fachliche Betreuung und die durchgängige Unterstützung während meiner gesamten Zeit am Lehrstuhl. Die Zusammenarbeit und die hieraus resultierenden richtungsweisenden Ratschläge trugen maßgeblich zum Gelingen dieser Arbeit bei. Herrn Prof. Dr.-Ing. Ronald Mailach danke ich für die Übernahme des Vorsitzes der Promotionskommission.

Einen großen Dank möchte ich allen Mitarbeitern des Instituts für Werkstoffe, insbesondere des Lehrstuhls Werkstofftechnik, für ihre stetige Hilfsbereitschaft und das nette Arbeitsklima aussprechen. Namentlich möchte ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Nikolaj Krasokha für die erfolgreiche gemeinsame Bearbeitung des Projektes und bei Frau M. Sc. Anna Weddeling, Frau B. Sc. Isabel Hahn sowie Herrn M. Sc. Maximilian Walter für ihre Beiträge zu dieser Arbeit in Form studentischer Arbeiten und Tätigkeiten als studentische Mitarbeiter bedanken. Herrn Dr.-Ing. Michael Blüm und Herrn M. Sc. Sebastian Brust danke ich für die Unterstützung bei der Durchführung der Sinterreihen.

Für die Durchführung zahlreicher Messreihen sowie für die Geduld bei deren Auswertungen möchte ich mich herzlich bei Herrn Ass. Prof. Eduard Hryha bedanken. Die Zusammenarbeit mit dem Departement of Materials and Manufacturing Technology der Chalmers University of Technology unter Leitung von Herrn Prof. Lars Nyborg lieferte einen enormen Gewinn für das Projekt und diese Arbeit.

Für die kompetente und freundliche Unterstützung während der Messreihen am Elektronenspeicherring Bessy II (Helmholtz-Zentrum Berlin) möchte ich mich herzlich bei Frau Dr. Manuela Klaus und Herrn Prof. Dr. Christoph Genzel bedanken. Die Durchführung dieser Messungen trug essentiell zur erfolgreichen Bearbeitung des Themas bei.

Mein Dank gilt ebenfalls den Mitarbeitern des Zentrums für Synchrotronstrahlung der Technischen Universität Dortmund und des Forschungszentrums Jülich für die

unkomplizierte und engagierte Betreuung der an der Beamline 9 (TU Dortmund) und der Beamline 5 (FZ Jülich) des Elektronenspeicherrings DELTA durchgeführten Messreihen sowie deren Diskussion. Insbesondere gedankt sei hier Herrn Dr. Stefan Cramm, Herrn Dr. Sven Döring, Herrn Dr. Alexej Herdt, Herrn Dr. Michael Paulus, Herrn Dr. Lucasz Plucinski und Herrn Dr. Christian Sternemann.

Herrn Dr. Miguel Sánchez gilt mein Dank für die Durchführung und Diskussion der Messreihen am Lehrstuhl für Technische Chemie der Fakultät für Chemie und Biochemie (RUB).

Besonders herzlich möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden für ihre verlässliche Unterstützung und den unbezahlbaren Rückhalt bedanken.

Inhaltsverzeichnis

Nomenklatur	IX
1 Einleitung	1
1.1 Einordnung	1
1.2 Ziel und Weg	5
2 Grundlagen	7
2.1 Verwendete Werkstoffe und ihre Beeinflussung durch Stickstoff	7
2.1.1 Austenitische Stähle	7
2.1.2 Vanadiumhaltige Kaltarbeitsstähle	10
2.1.3 Duplexstahl	11
2.2 Pulvermetallurgie	14
2.2.1 Pulverherstellung	14
2.2.2 Sintern	15
2.3 Betrachtung der ablaufenden Interaktionen	20
2.3.1 Betrachtung des Pulverkorns	20
2.3.2 Betrachtung der Pulverkornoberfläche	25
3 Versuchsdurchführung	35
3.1 Probenherstellung	35
3.1.1 Abschreckversuche	35
3.1.2 Sinterversuche	36
3.2 Röntgenographische Untersuchungsmethoden	40
3.2.1 Röntgenstrahlung	40
3.2.2 Diffraktion	41
3.2.3 Photoelektronenspektroskopie	47

3.2.4	Energiedispersive Röntgenspektrometrie	51
3.2.5	Augerelektronenspektroskopie	51
3.3	Bildgebende Verfahren	52
3.3.1	Probenpräparation	52
3.3.2	Lichtmikroskopie	52
3.3.3	Rasterelektronenmikroskopie	52
3.4	Analysen der chemischen Zusammensetzung	53
3.4.1	Optische Funkenspektrometrie	53
3.4.2	Stickstoff- und Sauerstoffanalyse	53
3.5	Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften	54
3.5.1	Zugversuch	54
3.5.2	Härtemessung	54
3.6	Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften	54
3.6.1	Wärmeleitfähigkeit	54
3.6.2	Elektrische Leitfähigkeit	56
4	Ergebnisse	57
4.1	Betrachtung des Pulverkorns	57
4.1.1	Ausgangszustand	57
4.1.2	Aufheizphase	63
4.2	Betrachtung der Pulverkornoberfläche	71
4.2.1	Ausgangszustand	72
4.2.2	Aufheizphase	77
4.3	Sintern	86
4.3.1	Austenitischer Stahl	86
4.3.2	Kaltarbeitsstahl	93
4.3.3	Duplexstahl	98
5	Diskussion	101
5.1	Austenitischer Stahl	103
5.1.1	Ausgangszustand	103
5.1.2	Aufheizphase	107
5.1.3	Sintern	120
5.2	Kaltarbeitsstahl	129
5.2.1	Ausgangszustand	129

5.2.2	Aufheizphase	135
5.2.3	Sintern	145
5.3	Duplexstahl	151
5.3.1	Ausgangszustand	151
5.3.2	Aufheizphase	153
5.3.3	Sintern	158
6	Zusammenfassung und Ausblick	161
6.1	Zusammenfassung	161
6.2	Ausblick	165
	Tabellen	169
	Bilder	195
	Literaturverzeichnis	278

Nomenklatur

Symbole

A	Bruchdehnung	[%]
A_A	Querschnittsfläche	[mm ²]
A_g	Gleichmaßdehnung	[%]
Ar_{1b}/Ar_{1e}	Beginn/Ende der Austenitumwandlung während des Abkühlens	[°C]
Ac_{1b}/Ac_{1e}	Beginn/Ende der Austenitumwandlung während des Erwärmens	[°C]
a	Aktivität	[-]
a_{hkl}	Gitterkonstante	[nm]
a_{th}	Temperaturleitfähigkeit	[$\frac{J}{K}$]
a_{MX}	Gitterkonstante des Mono(karbo)nitrids	[nm]
a_γ	Gitterkonstante des Austenits	[nm]
a_{Okt}	Seitenlänge der Oktaederlücke	[nm]
Δa	Gitteraufweitung	[nm]
c	materialspezifischer Faktor zur Berechnung der Stickstoffaufnahme	[-]
c	Elementkonzentration	[Ma.-%]
c_p	spezifische Wärmekapazität	[$\frac{J}{kgK}$]
d_{hkl}	Netzebenenabstand	[nm]
E	Energie	[J]
E_{Bin}	Bindungsenergie	[eV]
E_{kin}	kinetische Energie	[eV]

E_{Ph}	Photonenprimärenergie	[eV]
E_{hkl}	spezifische Energie eines an der Netzebenen- schar reflektierten Strahles	[eV]
ΔG	freie Reaktionsenthalpie	[J]
ΔG^0	Standard-Bildungsenthalpie	[J]
H	Enthalpie	[J]
ΔH	Reaktionsenthalpie	[J]
I	Intensität eines Reflexes/Peaks	[%]
l	Nebenquantenzahl	[-]
l_0	Länge	[m]
λ	Wellenlänge	[nm]
λ_{th}	Wärmeleitzahl/Wärmeleitfähigkeit	$[\frac{\text{W}}{\text{m} \cdot \text{K}}]$
m	Magnetquantenzahl	[-]
M_{S}	Martensitstarttemperatur	[°C]
N_{solI}	Sollstickstoffgehalt	[Ma.-%]
n	Hauptquantenzahl	[-]
p	Druck	[Pa]
$p(x)$	Partialdruck von x	[Pa]
R	Radius des Außenatoms im fcc-Gitter	[nm]
R_{el}	el. Widerstand	[Ω]
R_{m}	Zugfestigkeit	[MPa]
$R_{\text{p0,2}}$	Streckgrenze	[MPa]
r_{okt}	Radius der Inkugel der Oktaederlücke	[nm]
ρ	Dichte	$[\frac{\text{kg}}{\text{m}^3}]$
ρ_{el}	spezifischer el. Widerstand	[$\Omega \cdot \text{m}$]
S	Entropie	$[\frac{\text{kJ}}{\text{mol}}]$
s	Spinquantenzahl	[-]
σ	el. Leitfähigkeit	$[\frac{\text{S}}{\text{m}}]$
T	Temperatur	[K]
T_{A}	Austenitisierungstemperatur	[K;°C]
T_{dwell}	Temperatur einer Haltestufe	[K;°C]
T_{ist}	Realtemperatur der Probe	[K;°C]
T_{LiQ}	Liquidustemperatur	[K;°C]
T_{Max}	Maximaltemperatur	[K;°C]

T_{sint}	Sintertemperatur	[K; °C]
T_{Sol}	Solidustemperatur	[K; °C]
T_{soll}	Solltemperatur der Probe	[K; °C]
t	Zeit	[s]
θ	materialspezifische Austrittsarbeit	[eV]
θ_{hkl}	Diffraktionswinkel	[°]
W_s	spezifische Brucharbeit	$[\frac{\text{J}}{\text{cm}^3}]$
X_U	Anteil des Untergrundsignals im EDX-Spektrum	[-]
x	gelöster Stickstoff im Gitter	[At.-%]

Phasen

α	Ferrit
γ	Austenit
δ	Delta-Ferrit
σ	Sigma-Phase
χ	Chi-Phase
L	Flüssigphase
MX	Monokarbonitrid

Abkürzungen

X40	X40MnCrMo19-17-1
X230	X230CrMoV13-4
X245	X245VCrMo9-4-4
X2	X2CrNiMoN22-5-3
ADD	Angle dispersive diffraction
	Winkeldispersive Röntgendiffraktion
At.-%	Atomprozent
AZ	Ausgangszustand
B.	Bild
Bessy	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung m.b.H

CESR	conductive elektronen spin resonance Konduktive Elektronen-Spin-Resonanz
DOS	Density of State Zustandsdichte
EDD	Energy dispersive diffraction Energiedispersive Röntgendiffraktion
EDX	energy dispersive X-ray spectroscopy Energiedispersive Röntgenspektrometrie
Fa.	Firma
FPS	Festphasensintern
Gl.	Gleichung
DELTA	Dortmunder Elektronenspeicherring-Anlage
DIN	Deutsches Institut für Normung
Ma.-%	Massenprozent
HIP	Heißisostatisches Pressen
HT-XRD	Hochtemperatur-Röntgendiffraktion
HV	Hochvakuum
HV	Härte nach Vickers
HZB	Helmholtz-Zentrum Berlin
KAS	Kaltarbeitsstahl
Kap.	Kapitel
kfz	kubisch flächenzentriert
krz	kubisch raumzentriert
LiMi	Lichtmikroskop
LWT	Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum
Me	Metallatom
MMC	Metal Matrix Composite Metall-Matrix-Verbundwerkstoff
PM	Pulvermetallurgie/pulvermetallurgisch
PREN	Pitting Resistant Equivalent Number Wirksomme gegen Lochkorrosion
RA	Residual Austenite Restaustenit
REM	Rasterelektronenmikroskopie

RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SLPS	Supersolidus Liquid Phase Sintering Supersolidus Flüssigphasensintern
SR	Sinterreihe
Tab.	Tabelle
trz	tetragonal raumzentriert
vgl.	vergleiche
Vol.-%	Volumenprozent
WB	Wärmebehandlung/wärmebehandelt
XPS	X-ray photoelectron spectroscopy Röntgenphotoelektronenspektroskopie
XRD	X-ray diffraction Röntgendiffraktion
ZTU-Diagramm	Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramm

Konstanten

h	Plancksche Konstante	$6,626 \cdot 10^{-34} \text{ J}$
c	Lichtgeschwindigkeit	$2,99 \cdot 10^8 \frac{\text{m}}{\text{s}}$
R	ideale Gaskonstante	$8,314 \frac{\text{J}}{\text{mol}} \cdot \text{K}$

Kapitel 1

Einleitung

1.1 Einordnung

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines Forschungsprojektes, welches sich mit dem Flüssigphasensintern vorlegierter Metallpulver auf Eisenbasis und dessen Beeinflussung durch Gas-Festkörperinteraktion befasst. Im Fokus steht hierbei die Interaktion mit Stickstoff. Allgemein wird Stickstoff im Stahl als schädigend angesehen, da er durch die Bildung von Eisennitriden in niedriglegierten Stählen (Abschreckalterung) sowie durch Blockade der Versetzungen in kaltverformten Stählen (Verformungsalterung) versprödetend wirkt [1]. Zudem kann Stickstoff in der schmelzmetallurgischen Herstellung zu prozesstechnischen Herausforderungen führen (z.B. Porenbildungen, Ausgasen).

In den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten hochlegierten pulvermetallurgischen Stählen aus vorlegierten Schmelzen hat Stickstoff jedoch eine positive Wirkung auf die mechanischen oder physikalischen Eigenschaften des Stahls oder trägt zu einer Vereinfachung des Verdichtungsprozesses bei.

Am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum ist Stickstoff in Stahl und seine Auswirkung auf die Eigenschaften Gegenstand langjähriger Forschung. Bereits 1992 stellte *Wang* eine Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit stickstofflegierter nichtrostender pulvermetallurgischer Kaltarbeitsstähle fest [2]. Im Bereich der schmelzmetallurgisch hergestellten druckaufgestickten Stähle für Ventile konnte eine hervorragende Kombination aus Warmfestigkeit und Duktilität und damit auch Um-

laufbiegewechselfestigkeit von stickstofflegierten martensitischen Güten festgestellt werden, was auf die feinere und zugleich stabilere Ausscheidungsstruktur sowie der höheren Mischkristallhärte bei erhöhter Temperatur begründet werden konnte [3, 4]. *Schmalt* thematisiert in [5] die gegenseitige Steigerung der Löslichkeit von Stickstoff und Kohlenstoff in schmelzmetallurgisch hergestellten austenitischen Stählen. Dieser Effekt resultiert in einer Steigerung der Festigkeit des Werkstoffs ohne gesteigerte Ausscheidungsneigung, wodurch die mechanischen Eigenschaften, die Austenitstabilität sowie die Korrosionseigenschaften positiv beeinflusst werden. *Schmalt* beobachtete eine überdurchschnittliche Duktilität des von ihm konzipierten schmelzmetallurgischen, magerlegierten austenitischen Stahls X40CrMnN15-17. Auf Basis dieser Ergebnisse wurde von *Riedner* [6] eine erfolgreiche Fortentwicklung des Konzepts des gemeinsamen Legierens von C und N in austenitischen Stählen betrieben, welche den stabil austenitischen CrMn-Stahl X40MnCrMo19-17-1 hervorbrachte. Die Legierung zeigte eine hervorragende Kombination aus Festigkeit und Zähigkeit. Zurückgeführt wurde diese Optimierung der Eigenschaften auf die Interaktion von C und N mit dem austenitischen Gitter.

Weber befasste sich mit der pulvermetallurgischen Herstellroute von Kaltarbeitsstählen (KAS) sowie von partikelverstärkten MMC. Da die hochlegierten KAS mittels Festphasensintern keine vollständige Dichte erreichten, wurde das Supersolidus Flüssigphasensintern genutzt. Hierbei wird die Sintertemperatur oberhalb der Solidus-, aber unterhalb der Liquidustemperatur der Legierung eingestellt. Das Supersolidus Flüssigphasensintern überzeugte durch die Erzielung dichter, nicht maßgeblich vergrößerter Gefüge. Es konnte gezeigt werden, dass die optimale Sintertemperatur der verwendeten Güten durch das Sintern unter Stickstoff reduziert werden kann [7].

Aus den Arbeiten von *Schmalt*, *Weber* und *Riedner* resultierten weiterführende Fragestellungen, welche zu dem aktuellen Forschungsprojekt führten. Grundsätzlich sollen die Prozesse in und auf den Pulverkörnern von hochlegierten Stahlpulvern unter Einbeziehung der Gas-Festkörperinteraktion eingehend untersucht werden.

Die pulvermetallurgische Herstellroute wurde gewählt, da die N-Löslichkeit von Stahlschmelzen sehr gering und die Gefahr des Ausgasens während der Erstarrung hoch ist und daher oft kostenintensive druckmetallurgische Herstellrouten erforderlich sind, wenn Stickstoff im Zuge einer schmelzmetallurgischen Route eingebracht werden soll. In der pulvermetallurgischen Route kann die höhere Löslichkeit des Materials im festen Zustand ausgenutzt werden. Das nachträgliche Legieren des Pulvermaterials

mit Stickstoff ist während des Sinterns unter einem Stickstoffpartialdruck über eine Gas-Festkörperinteraktion zwischen Pulver und Atmosphäre realisierbar. Somit wird eine Kombination der zahlreichen bekannten Vorteile der pulvermetallurgischen Herstellroute mit dem gezielten Legieren über die Gasphase während des Sinterprozesses ermöglicht.

Die in dieser Arbeit untersuchten hochlegierte Stähle wurden wegen ihrer Oxidationsneigung unter Stickstoff gasverdüst und weisen aufgrund ihres relativ großen mittleren Pulverkorndurchmessers und der sphärischen Pulverkornform eine geringe Sinterneigung auf. Ein druckloses Festphasensintern führt zu einer unvollständigen Verdichtung, weswegen sich als Verdichtungsprozess das heißisostatische Pressen etabliert hat. Hierzu ist neben einer aufwendigen Prozesstechnik ein Einkapseln des Materials notwendig. Um eine Interaktion der Pulverstähle mit Stickstoff während des Sinterns zu ermöglichen, muss die Verdichtung jedoch in offenen Pulverschüttungen geschehen. Eine geeignete Alternative zur Verdichtung aus hochlegiertem Stahl ist das Supersolidus Flüssigphasensintern (SLPS). Dabei wird die PM-Legierung auf eine Temperatur oberhalb der Solidus-, jedoch unterhalb der Liquidustemperatur erwärmt. Durch die gezielte Einstellung eines Flüssigphasenvolumens wird eine rasche und vollständige Verdichtung der Pulverschüttung ermöglicht.

Um die Gas-Festkörperinteraktion zum gezielten Auflegieren mit dem Ziel der Eigenschafts- und Prozessoptimierung nutzen zu können, ist es von großem Interesse die Interaktionen zwischen Stahlpulver und Atmosphäre sowie Stickstoff und Werkstoffeigenschaften für die zu untersuchenden Stähle zu verstehen.

Unter technologischen und wissenschaftlichen Gesichtspunkten wurden vier pulvermetallurgische Stähle für die Untersuchung der Gas-Festkörperinteraktion mit Stickstoff während des SLPS ausgewählt.

Der im lösungsgeglühten Zustand einphasig vorliegende CrMn-Austenit X40MnCrMo-19-17-1 wurde ursprünglich für die schmelzmetallurgische Herstellroute konzipiert. Ein gezieltes Legieren mit Stickstoff zeigte in früheren Untersuchungen zahlreiche Vorteile bezüglich der Werkstoffeigenschaften, wie Austenitstabilität, Festigkeit und Brucharbeit. Der Stickstoffgehalt des konventionell schmelzmetallurgisch hergestellten CrMn-Austenits war jedoch durch die dort gegebene Voraussetzung des druckfreien Erschmelzens auf etwa 0,6 Ma.-% limitiert. Das Legieren des Stahlpulvers über die Gas-Festkörperinteraktion während des Sinterns lässt diese Beschränkung wegfallen, wodurch Legierungen mit höheren Stickstoffgehalten ermöglicht werden. Neben

der wissenschaftlichen Fragestellung der Wechselwirkung zwischen Stickstoff und Pulverkorn und seiner gezielten Anwendung zur Eigenschaftsoptimierung stellt sich bei dieser Legierung die Herausforderung einer erfolgreichen Verdichtung mittels SLPS.

Die vanadiumhaltigen Kaltarbeitsstähle X230CrMoV13-4 und X245VCrMo9-4-4 sind als pulvermetallurgische HIP-Varianten bereits etabliert. Eine Verdichtung erfolgt jedoch in der Regel unter Verwendung des heißisostatischen Pressens unter hohen Drücken. Die Verdichtung der Stähle mittels SLPS war in den letzten Jahren Gegenstand der Forschung am Lehrstuhl Werkstofftechnik der Ruhr-Universität Bochum und konnte erfolgreich angewendet werden. Das Legieren mit Stickstoff hat bei den V-haltigen KAS neben einer Absenkung der Solidustemperatur eine Änderung der Phasenzusammensetzung und der Härbarkeit zur Folge.

Des Weiteren weckt der pulvermetallurgische Duplexstahl X2CrNiMo22-5-3 wissenschaftliches Interesse. Stickstoff birgt das Potential die austenitische Phase zu stabilisieren und damit den kostenintensiven Nickelgehalt abzusenken. Außerdem erhöht Stickstoff den Lochkorrosionswiderstand und die Festigkeit des Stahls. Eine wissenschaftliche Herausforderung ist die Wirkungsweise von Stickstoff in dem zweiphasigen Stahl, welche mit der technologische Herausforderung hinsichtlich der geringen Vorkenntnisse seiner pulvermetallurgischen Herstellung einhergehen.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens untersuchte *Krasokha* [8] mittels Restgas- und Differenzthermoanalyse die Vorgänge während des Sinterns und das Verdichtungsverhalten der Stahlpulver X230CrVMo13-4, X245VCrMo9-4-4 und X40MnCrMo19-17-1 und ermittelte geeignete Sinterparameter. Des Weiteren verfolgte *Blüm* [9] das Ziel der Entwicklung und der Herstellung neuartiger verschleißbeständiger Schichtverbunde mittels SLPS. Hierbei wurde unter Anderem der Einfluss von Stickstoff auf die Sinterroute und die Härbarkeit vom Kaltarbeitsstahl X245VCrMo9-4-4 beleuchtet.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit werden die werkstoffkundlichen Vorgänge im Pulverkorninneren und auf der Pulverkornoberfläche während des Sinterns unter Stickstoffmosphäre eingehend untersucht. Des Weiteren wird das Ziel der Eigenschaftsoptimierung der gesinterten Werkstoffe durch Stickstofflegieren verfolgt.

1.2 Ziel und Weg

Die Wirkungsweise von Stickstoff ist in den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Stählen unterschiedlich, ebenso wie seine Auswirkung auf den Verdichtungsprozess und die Werkstoffeigenschaften.

Einzelne Phasen eines mehrphasigen Werkstoffs weisen hierbei unterschiedliche Stickstofflöslichkeiten auf. Er wird somit bei mehrphasigen Stählen nicht homogen, sondern bevorzugt in einzelne Phasen aufgenommen. Die Änderung der Zusammensetzung dieser Phasen kann wiederum Auswirkungen auf die umgebenden Phasen und deren Eigenschaften haben. Diese Interaktionen überlagern sich während des Sinterns mit mikrostrukturellen Änderungen aufgrund des aufgeprägten Temperaturprofils.

Daher sollen zunächst die Phasenzusammensetzung und das Gefüge im gasverdünsten Ausgangszustand der vier untersuchten hochlegierten Stähle mittels Röntgendiffraktion und Rasterelektronenmikroskopie untersucht werden. Basierend auf diesem Ausgangszustand wird der Einfluss von Stickstoff auf die Phasenumwandlungen während des Aufheizens mit Hilfe von energiedispersiver Röntgendiffraktion untersucht. Triebkraft dieser Änderungen ist das Erreichen des Gleichgewichtszustandes, welcher sich während der raschen Verdüsung im Pulvermaterial nicht einstellen konnte. Daher werden thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen unterstützend zur Evaluierung und Diskussion der Ergebnisse herangezogen.

Da das Stickstoffatom seinen Weg in das Material auf der Pulverkornoberfläche beginnt, ist zudem die Oberflächenbeschaffenheit des Pulverkorns als ein entscheidender Faktor für die Stickstoffaufnahme zu betrachten. Daher wird die Pulverkornoberfläche ebenfalls im Ausgangszustand sowie während des Aufheizens mit dem oberflächensensitiven Messverfahren der Röntgenphotoelektronenspektroskopie kombiniert mit Rasterelektronenmikroskopie und energiedispersiver Röntgenspektrometrie untersucht und sein Einfluss auf den Sinterzyklus unter Stickstoff evaluiert.

Zusammenfassend können daher folgende Schwerpunkte formuliert werden:

- Temperaturabhängige Wechselwirkungen zwischen Pulverkorn und stickstoffhaltiger Atmosphäre und deren Auswirkungen auf die Phasenzusammensetzung
- Temperaturabhängige Wechselwirkungen zwischen Pulverkornoberfläche und stickstoffhaltiger Atmosphäre und deren Auswirkung auf die Reduktionsmechanismen

Hierbei müssen neben der wissenschaftlichen Betrachtung der Interaktionen stets die für die Praxis relevante Frage der Auswirkung des N-Legierens auf die Sinterparameter sowie die physikalischen und mechanischen Eigenschaften des Stahls im Fokus stehen. Im Rahmen dieser Arbeit wird daher ein weiterer dritter Schwerpunkt angeschlossen:

- Gezielte Ausnutzung der Gas-Festkörperinteraktion zur Optimierung der Eigenschaften und/oder der Herstellroute

Hierzu werden zunächst geeignete Sinter Routen unter Berücksichtigung der zuvor genannten Untersuchungen und unter Zuhilfenahme thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen entwickelt, woraufhin die hergestellten Sinterlinge charakterisiert und auf ihre mechanischen und/oder physikalischen Eigenschaften geprüft werden.

Kapitel 2

Grundlagen

2.1 Verwendete Werkstoffe und ihre Beeinflussung durch Stickstoff

Für die in dieser Forschungsarbeit verwendeten hochlegierten Stähle sollen in diesem Kapitel Motivation, Vorarbeiten und Schwierigkeiten des Stickstofflegierens erläutert werden. Unterstützend werden für die Legierungen berechnete Phasendiagramme in Abhängigkeit des Stickstoffgehalts dargestellt. Die in den Bildern 1 bis 4 dargestellten Phasendiagramme wurden basierend auf der Calphad-Methode mit Hilfe der Software ThermoCalc Version 5 unter Nutzung der Datenbank TCFe6 berechnet und zeigen somit das thermodynamische Gleichgewicht. Diverse Studien belegen die Eignung des Programms für die Anwendung im Bereich der Gas-Festkörperinteraktion (Vanadiumhaltige Werkzeugstähle [10–13], Duplexstähle [14], Austenite [15]). Für genauere Informationen zu der Methode und Software wird auf die einschlägige Literatur verwiesen [16, 17]. Eine Übersicht über die chemische Zusammensetzung der Pulver ist in Tabelle 1 aufgelistet.

2.1.1 Austenitische Stähle

In austenitischen Stählen wird durch das Legieren mit austenitstabilisierenden Elementen der Bereich der ferritischen bzw. martensitischen Umwandlung unterhalb der Raumtemperatur abgesenkt, so dass bei Raumtemperatur ein austenitisches Gefüge vorliegt. Austenitische Stähle weisen im Vergleich zu martensitischen Stählen eine erhöhte Zähigkeit und Duktilität sowie eine ausgeprägte Kaltverfestigungsfähigkeit

auf. Durch hohe Chromgehalte kann zudem ein hervorragender Korrosionsschutz erreicht werden. Da der Diffusionskoeffizient im Austenit rund 100-fach geringer als in ferritischen Stählen ist und die Kohlenstofflöslichkeit gleichzeitig rund 100-fach höher liegt, weisen Austenite eine wesentlich geringere Tendenz zur Karbidausscheidung auf. Diesen Vorteilen stehen hohe Legierungskosten gegenüber, um ein stabil austenitisches Gefüge einzustellen. Durch die chemische Stabilisierung des Austenits kann eine durch Absenkung der Temperatur unter Raumtemperatur (kritische Unterkühlung) oder durch aufgeprägte Spannung induzierte Umwandlung des austenitischen Gefüges in Martensit verhindert werden. Zur chemischen Stabilisierung des Austenits hat sich Nickel etabliert. Nickel kann durch andere austenitstabilisierende Elemente wie Mangan und Stickstoff ersetzt werden, wie bei dem in dieser Arbeit untersuchten austenitischen Stahl X40MnCrMo19-17-1 (X40). Motivation hierbei ist die Kosteneinsparung durch Verwendung kostengünstigerer Legierungselemente sowie die Steigerung der Stickstofflöslichkeit des Stahls (vgl. Kap. 2.3).

Neben ca. 0,4 Ma.-% Kohlenstoff sind im Stahl X40 auch etwa 0,4 Ma.-% Stickstoff enthalten. Analog zu Kohlenstoff erhöht gelöster Stickstoff den Widerstand gegen Lochkorrosion und verbessert die mechanischen Eigenschaften, wie Zugfestigkeit und Streckgrenze [18, 19], wohingegen in Nitriden gebundener Stickstoff zu einer Abnahme der Zähigkeit und Korrosionsbeständigkeit des Materials führt. Im Vergleich zu Kohlenstoff kann Stickstoff in höheren Mengen zulegiert werden, ohne zu ungewünschten Cr-haltigen Ausscheidungen zu führen. Dieses kombinierte Legieren mit C und N steigert somit den Metalloidgehalt und damit die Mischkristallhärtung ohne die Korrosionsbeständigkeit sowie die mechanischen Eigenschaften durch Ausscheidungs-bildung negativ zu beeinflussen.

Der hier betrachtete CrMn-Austenit wurde bereits unter Berücksichtigung einer hohen Stickstofflöslichkeit für die schmelzmetallurgische Herstellung entwickelt [6]. Das Zulegieren von Stickstoff im Gießprozess ist schwierig, da die Löslichkeit des Stahls in der flüssigen Phase vergleichsweise gering ist. Da der betrachtete CrMn-Austenit bei geringen N-Gehalten ($< \sim 0,4$ Ma.-%) ferritisch erstarrt (Bild 1), kann zudem die geringe Stickstofflöslichkeit von Ferrit im Vergleich zur Stahlschmelze zu einem schlagartigen Ausgasen und somit Porenbildung und Stickstoffverlust während der Erstarrung führen. Die weitaus höhere Löslichkeit im festen austenitischen Zustand kann in der schmelzmetallurgischen Fertigungsroute somit nicht genutzt werden. Diese Be-

dingungen führten zu der Limitierung des Stickstoffgehalts im schmelzmetallurgisch hergestellten CrMn-Austenit auf 0,6 Ma.-% [6].

Umfangreiche Studien [6, 15, 20–24] zeigen, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben wird, dass das kombinierte Legieren austenitischer Stähle mit Kohlenstoff und Stickstoff (C+N) eine Steigerung der Zähigkeit des Werkstoffes bewirken kann. Hierzu müssen der optimale C+N-Gehalt sowie das optimale C/N-Verhältnis eingestellt werden. Hervorgerufen wird die Zähigkeitserhöhung durch eine Beeinflussung der atomaren Struktur. Diese Ergebnisse beziehen sich auf experimentelle Befunde [6, 22–24] untermauert durch ab-initio Berechnungen [22, 24]. Für die untersuchte Legierung sowie andere sehr ähnliche Zusammensetzungen wurde in Studien von *Gavriljuk* und *Berns* die Anzahl der freien Elektronen anhand von konduktiver Elektronen-Spin-Resonanz (CESR) gemessen [21, 23]. Der Stickstoffgehalt der schmelzmetallurgisch hergestellten Stähle wurde hierzu auf den unter Umgebungsdruck einzubringenden Gehalt von 0,6 Ma.-% festgesetzt und der C-Gehalt mit 0,34 und 0,49 Ma.-% leicht variiert. Zusätzlich wurde eine Variante mit 0,88 Ma.-% N ohne Zugabe von Kohlenstoff untersucht. Eine graphische Zusammenstellung der Ergebnisse der CESR-Messungen verschiedener austenitischer Stähle findet sich in Bild 5 [21]. Die Messungen ergaben eine deutliche Erhöhung der Anzahl der freien Elektronen bei den kombinierten C+N Stählen verglichen mit der reinen N-Variante. Zudem zeigte sich eine höhere Anzahl der freien Elektronen bei der Kombination aus 0,34 Ma.-% C und dem maximalen über die schmelzmetallurgische Route einbringbaren N-Gehalt von 0,61 Ma.-% N als für 0,49 Ma.-% C und 0,58 Ma.-% N. Diese Kombination aus C+N weist somit die bislang höchste Anzahl der freien Elektronen auf und wird daher im Rahmen dieser Arbeit als Vergleichslegierung herangezogen.

Ein optimal eingestellter Stickstoffgehalt kann die Ausscheidungstemperatur für Nitride und Karbide absenken, also eine Ausdehnung des reinen Austenitfeldes in Richtung tieferer Temperaturen bewirken. Bild 1 zeigt das Phasendiagramm des Stahls X40 in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt. Hier ist ersichtlich, dass der für die Aufweitung des Austenitgebietes optimale Stickstoffgehalt bei 0,825 Ma.-% liegt. Bei einem geringeren N-Gehalt scheidet sich bereits bei höherer Temperatur das chromreiche $M_{23}C_6$ aus, bei einem höheren N-Gehalt das chromreiche Nitrid M_2N . Beide Ausscheidungen sind aufgrund ihrer negativen Wirkung auf Duktilität und Korrosionsbeständigkeit unerwünscht.

Das Zulegieren von Stickstoff während des Sinterns mittels Gas-Festkörperinteraktion zeigt folglich zum einen das Potential die erhöhte Stickstofflöslichkeit im festen austenitischen Zustand gezielt zu nutzen und die Menge an gelöstem Stickstoff von den während der Erstarrung auftretenden Phasenumwandlungen unabhängig einzustellen. Hierdurch entfällt die durch die schmelzmetallurgische Herstellroute bedingte Grenze von etwa 0,6 Ma.-% N. Folglich kann untersucht werden, wie sich die Variation des N-Gehaltes bei festgesetztem C-Gehalt auf Elektronenstruktur und Eigenschaften auswirkt. Zum anderen bietet der einphasige austenitische Werkstoff eine hervorragende Basis zur grundlegenden Untersuchung der Vorgänge in und auf der Pulverkornoberfläche während des Sinterns in stickstoffhaltigen Atmosphären. Da der hohe Mn- und Cr-Anteil zu einer hoch stabilen Oxidschicht auf den Pulverkornoberflächen führen, eignet er sich als Modellwerkstoff zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenstruktur auf die Stickstoffaufnahme und den Sinterprozess.

2.1.2 Vanadiumhaltige Kaltarbeitsstähle

Kaltarbeitsstähle (KAS) sind in die Gruppe der Werkzeugstähle eingeordnet und sind zur Herstellung von Werkzeugen mit einer Arbeitstemperatur bis zu 250 °C konzipiert. Unterteilt werden KAS durch ihren Kohlenstoffgehalt und den damit zusammenhängenden Eigenschaften [25]. Die im Rahmen dieser Arbeit betrachteten KAS X230CrMoV13-4 (X230) und X245VCrMo9-4-4 (X245) werden beide der Gruppe der verschleißbeständigen karbidreichen hoch kohlenstoffhaltigen Kaltarbeitsstählen zugeordnet. Die Zähigkeit der Werkstoffe sinkt bei gleich bleibendem Karbidvolumen mit steigender Karbidgröße [26], was produktions- und anwendungstechnische Schwierigkeiten mit sich bringt. Der Herausforderung eine hohe Karbidmenge und somit hohe Verschleißbeständigkeit mit einer möglichst hohen Zähigkeit zu kombinieren kann durch die pulvermetallurgische Herstellung optimal begegnet werden (vgl. Kapitel 2.2).

Das Gefüge des Stahls X230 besteht im gasverdünsten Zustand aus einer metallischen Matrix und eutektischen chrombasierten Karbiden (M_7C_3) sowie vanadiumreichen Monokarbiden. Der Stahl X245 enthält aufgrund seines höheren Vanadiumgehalts und der hohen Affinität von V zu C einen hohen Volumenanteil an V-basierten Monokarbiden ($M(C,N)$) sowie M_2X und vereinzelte Chromkarbide der Typen M_7C_3 und $M_{23}C_6$. Die Verifizierung dieser berechneten Phasenzusammensetzung erfolgt im Rahmen dieser Arbeit.

Eine Interaktion der hier untersuchten V-haltigen KAS mit Stickstoff ist bekannt. *Weber* und *Theisen* belegen für den in dieser Arbeit untersuchten Stahl X230 experimentell eine Stickstoffaufnahme im austenitischen Gitter sowie in den M(C,N) nach dem Sintern bei 1230 °C unter stickstoffhaltiger Atmosphäre [11]. Zudem konnte *Weber* unter Stickstoffatmosphäre eine Verdichtung des Stahls X230 bei 1210 °C und somit mehr als 20 K unterhalb der Sintertemperatur in Vakuum nachweisen [7, 27]. Nach Gleichgewichtsberechnungen erstarrt der Stahl X230 primär austenitisch gefolgt von eutektischen M_7C_3 -Karbiden sowie bei tieferer Temperatur von MC-Karbiden, wie in dem Phasendiagramm nachvollziehbar ist (Bild 2), siehe auch [8].

Im Gleichgewicht ist die austenitische Matrix die zuletzt erstarrte Phase des Stahls X245 (Bild 3). Beim Erwärmen fungiert das M_7C_3 -Eutektikum bei Überschreitung der Solidustemperatur als Flüssigphasendonator [8]. Folglich schmilzt der X245 bei Überschreitung der Solidustemperatur während des Sinterprozesses zunächst entlang der an Kohlenstoff angereicherten Korngrenzen auf [8]. Im Falle des Stahls X245 konnte eine Verringerung der Solidustemperatur unter Stickstoffatmosphäre um 100 °C nachgewiesen werden [27]. Die Ursache für die Verschiebung der Solidustemperatur ist einer Interaktion der Hartphasen mit Stickstoff zuzuschreiben, wie es in Kapitel 2.3 beschrieben wird.

Trotz der bereits gewonnenen Erkenntnisse fehlen umfassende Kenntnisse über den genauen Mechanismus der Stickstoffaufnahme. Hier stellt sich die Frage der genauen Wirkungsweise sowie der zeitlichen Abfolge der metallkundlichen Vorgänge, welche im Rahmen dieser Arbeit geklärt werden sollen [28].

2.1.3 Duplexstahl

Duplexstähle bestehen bei Raumtemperatur aus Ferrit und Austenit in einem Verhältnis von etwa 1:1. Durch die Kombination dieser Phasen werden auch ihre Eigenschaften vorteilhaft kombiniert [25] und die Streckgrenze durch die hohe Anzahl an Phasengrenzen angehoben. Zudem sind Duplexstähle durch ihren in der Regel hohen Cr-Anteil korrosionsbeständig. Zur Einstellung des Phasenverhältnisses ist neben der chemischen Zusammensetzung auch eine korrekte Wärmebehandlung notwendig [29, 30]. Hohe Stickstoffgehalte ($> 0,5 \text{ Ma.-%}$ gesamt bzw. $> 1 \text{ Ma.-%}$ im Austenit) erhöhen die Sprödbrechneigung und sind daher nicht erwünscht [31].

Die Motivation Stickstoff in Duplexstählen zu legieren begründet sich zum einen in der Steigerung der Festigkeit, Härte und Korrosionsbeständigkeit und zum anderen in

seiner austenitstabilisierenden Wirkung und dem damit verbundenen Potential den Nickelgehalt und somit die Legierungskosten zu reduzieren [31, 32]. Zudem wird die Ausscheidung von versprödenenden intermetallischen Phasen zu längeren Zeiten herausgezögert [14, 31, 33]. Dies ist dadurch zu begründen, dass Stickstoff das Chrompotential senkt und dadurch die Löslichkeit für Chrom im Austenit erhöht, während Chrom die Löslichkeit für Stickstoff in Ferrit erhöht. Es kommt folglich zu einem Ausgleich dieser Elemente [31]. Aufgrund der Zweiphasigkeit sind die Legierungselemente im Duplexstahl nicht gleichmäßig sondern vermehrt im Austenit (Ni, N) oder im Ferrit (Cr, Mo) gelöst. Hierdurch begründet weisen beide Phasen einen unterschiedlichen Widerstand gegen Lochkorrosion auf, welcher durch die PREN-Kennzahl (Pitting Resistance Equivalent Number) angenähert werden kann. Aufgrund der höheren Cr- und Mo-Gehalte weist Ferrit eine höhere PREN-Kennzahl auf als Austenit. Hier birgt Stickstoff das Potential die PREN-Kennzahl von Austenit zu erhöhen und folglich die Differenz des Lochkorrosionswiderstandes anzugleichen bzw. auszugleichen oder gar umzukehren [33].

In dieser Arbeit wird die Standardgüte 1.4462, X2CrNiMoN22-5-3 (X2), mit einem Stickstoffgehalt im Ausgangszustand von ungefähr 0,3 Ma.-% untersucht. Wie in Tabelle 1 aufgeführt, weicht die Realzusammensetzung hinsichtlich des Kohlenstoffgehaltes mit 0,11 Ma.-% deutlich von der Sollzusammensetzung ab. Kohlenstoff stabilisiert die austenitische Phase und begünstigt die Ausscheidung von Karbiden [32].

Das Ziel einer Reduktion des Nickelgehaltes durch Zulegieren von Stickstoff wird über den Gussprozess durch die primär-ferritische Erstarrung (Bild 4) des Stahls limitiert, da Ferrit eine geringere Stickstofflöslichkeit aufweist als Austenit. Hier bietet das Legieren via Gas-Festkörperinteraktion neue Möglichkeiten. Pulvermetallurgisch hergestellte Duplexstähle weisen aufgrund der verbleibenden Porosität sowie oxidischer Einschlüsse bisher jedoch eine geringere Korrosionsbeständigkeit und schlechtere mechanische Eigenschaften auf als die gegossenen Güten [29, 30, 34], wenngleich mittels HIP verdichtete Duplexstahlpulver bereits die hohen an Duplexstähle gestellten Anforderungen erfüllen und somit eine Alternative zu gegossenen Güten darstellen [35, 36].

Die für die Praxis relevante Herausforderung ist es somit zum einen den Stickstoffgehalt während des Sinterns einzustellen ohne eine Ausscheidung versprödenender Nitride zu provozieren und zum anderen eine möglichst hohe Dichte des Sinterlings zu errei-

chen. Gleichzeitig ist eine wissenschaftliche Herausforderung durch die Zweiphasigkeit des Stahls und deren unterschiedliche Löslichkeiten für Stickstoff gegeben.

2.2 Pulvermetallurgie

Unter Pulvermetallurgie werden die zahlreichen technologischen und werkstofftechnischen Varianten der Sintertechnik zusammengefasst [37]. Sie stellt aufgrund der hohen Flexibilität und Maßgenauigkeit insbesondere bei hoher Bauteilkomplexität und bei Verarbeitung teurer Werkstoffe eine Alternative zu der schmelzmetallurgischen Herstellroute dar [37]. Insbesondere karbidreiche Stähle, so wie die im Rahmen dieser Arbeit untersuchten Kaltarbeitsstähle, weisen grobe eutektische Karbide auf, welche nur sehr schwer oder gar nicht durch Warmumformung aufzubrechen sind, wenn Sie schmelzmetallurgisch hergestellt wurden. Zudem resultieren ein hohes Kornwachstum, eine ungleichmäßige Härte und schlechte Zähigkeit aus dieser ungewünschten Karbidgröße und -verteilung [38]. Pulvermetallurgisch hergestellte Bauteile haben eine homogene und feine Mikrostruktur ohne Makroseigerungen mit fein verteilten Ausscheidungen [37, 39–41]. Diese mikrostrukturellen Vorteile basieren auf der schnellen Abkühlung der Pulverpartikel und dem damit verbundenen feinen Gefüge.

2.2.1 Pulverherstellung

Ausgangspunkt eines jeden pulvermetallurgisch hergestellten Produkts ist das Pulvermaterial. Die Herstellung des Pulvers erfolgt nach *Schatt* [37] in der Regel durch mechanische Zerkleinerung ohne oder mit Phasenumwandlung. Unter ersterem wird das mechanische Zerkleinern eines Festkörpers und unter letzterem die Verdüsung einer Schmelze verstanden. Welches Verdüsumedium eingesetzt wird, hängt von dem Werkstoff und den Anforderungen an die Pulverform und -reinheit ab.

Die Verdüsung kann mit Hilfe von mechanisch bewegten Teilchen, mittels Ultraschall oder auf Basis einer Flüssigkeit oder eines Gases geschehen. Hierbei nimmt die Teilchengröße mit steigender auf die Schmelze einwirkende Energie, also mit steigender Temperatur und steigender Geschwindigkeit des Verdüsumediums, ab [37]. Eine zunehmende Temperatur bzw. abnehmende Erstarrungsgeschwindigkeit fördert die Eiformung der länglichen Schmelztropfen zu kugelförmigen Teilchen, weswegen wasserverdüstes Material eine spratzige Form und gasverdüstes Pulver eine kugelige Form aufweist. Für die Produktion von vorlegierten Stahlpulvern wird größtenteils Wasser als Verdüsumedium eingesetzt. Dieses Verfahren ist jedoch für Werkstoffe mit höheren Gehalten an sauerstoffaffinen Elementen, wie Mn, Si und Cr ($\sim 1 \text{ Ma.-%}$), nicht mehr sinnvoll anzuwenden, da der durch Oxidation eingetragene Sauerstoffgehalt zu

hoch wäre [42]. Bei hochlegierten und oxidationsempfindlichen Werkstoffen wird als Verdüsungsmedium Inertgas bzw. Stickstoff verwendet, um eine Oxidation weitgehend einzuschränken [37, 42]. Im Rahmen dieser Arbeit wird ausschließlich gasverdüstes Pulvermaterial verwendet. Die Verdüsung erfolgt, indem der schmelzflüssige Werkstoff durch eine Zerstäuberdüse läuft und durch das Verdüsungsmedium, z.B. Stickstoff, mit hohem Druck in kleine Tropfen zerstäubt wird. Während des Falls in der abgeschlossenen Verdüsungskammer erstarren die Tropfen. Als mittlere Teilchengröße von gasverdüsten Pulvern werden in der Literatur etwa 45-150 μm angegeben [37]. Zudem konnte für die Teilchengröße von 40-500 μm über den Dendritenabstand, welcher mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit abnimmt, abhängig von der Teilchengröße auf eine Abkühlgeschwindigkeit von 10^4 bis 10^6 K/min geschlossen werden [37, 43]. Ein Nachteil dieser Verdüsung kann jedoch neben den höheren Kosten die entstehende kugelige Pulverform sein. Diese sphärische Pulverform lässt sich durch Pressen schlechter zu einem Grünling kompaktieren und erfordert daher kostenintensivere Verdichtungsmethoden (z.B. HIP) [42].

Nach der Herstellung der Pulver folgt zunächst eine Aufbereitung, welche eine Klassierung, eine Glühbehandlung, die Zugabe von Presshilfsmitteln, das Mischen oder das Legieren der Pulver beinhalten kann [37]. Daraufhin kann die Formgebung des Pulvers zu einem Rohling angeschlossen werden, welche zur Vorbereitung des herkömmlichen drucklosen Festphasensinterns zumeist durch mechanisches Pressen realisiert wird. Der Pulverpressling bzw. die Pulverschüttung kann anschließend unter Wärmeeinwirkung verdichtet werden.

2.2.2 Sintern

Unter Sintern werden zum einen die physikalischen Vorgänge während der Verdichtung einer losen Pulverhäufung und zum anderen das dabei angewendete Wärmebehandlungsverfahren verstanden [39]. Die Triebkraft hierbei ist die Reduzierung aller äußeren und inneren Begrenzungen im Ausgangszustand (Pulverschüttung) durch die fortschreitende Verdichtung. Der Materialtransportmechanismus des Festkörpersinterns ist die Diffusion. Hierbei wird das Pulver auf 2/3 bis 4/5 der Schmelztemperatur erwärmt. Bei gleichzeitiger Anwendung von äußerem Druck, wie beispielsweise beim heißisostatischem Pressen (HIP), kommt bei ausreichender Temperatur noch plastische und Fließdeformation sowie Kriechen hinzu [39].

Allgemein wird die Verdichtung während des *Festphasensinterns* in drei Stufen unterteilt. Zunächst bilden sich an Berührungspunkten einzelner Pulverpartikel Stege aus, die sogenannten Sinterhalse. Durch die Zunahme der Stegdicke in der zweiten Stufe wird gleichermaßen das dazwischenliegende Volumen verringert bis voneinander getrennt vorliegende Poren entstehen. Die Verringerung dieser geschlossenen Porosität wird dann als die dritte Stufe der Verdichtung bezeichnet [39].

Supersolidus Flüssigphasensintern

Im Rahmen dieser Arbeit wird als Prozesstechnik eine Sonderform des *Flüssigphasensinterns*, das Supersolidus Flüssigphasensintern (englisch: Supersolidus Liquid Phase Sintering, SLPS), verwendet. SLPS bietet sich bei hochlegierten Stahlpulvern an, da diese bedingt durch stabile Oxidschichten und den aus der Gasverdüsung resultierenden relativ großen Pulverkorndurchmessern eine geringe Sinteraktivität aufweisen und somit durch druckloses Festphasensintern nicht vollständig verdichtet werden.

Beim Flüssigphasensintern befindet sich die Flüssigphase während des isothermen Sinterns mit der festen Phase im Gleichgewicht. Die Triebkraft der Verdichtung unter Einbeziehung der flüssigen Phase ist, analog zum Festkörpersintern, die Minimierung des Energiezustandes. Unter Bezug auf frühere Arbeiten fasst *Schatt* [37] die Verdichtung während des Sinterns mit Flüssigphase in drei Stadien zusammen; dem Umordnungsprozess, dem Auflösungs- und Wiederausscheidungsprozess inklusive Konvaleszenz und dem Festphasensintern. Ersteres Stadium beschreibt das Abgleiten von Festphasenteilchen auf den Schmelzhäuten, wodurch eine Verringerung der Hohlräume und damit eine rasche Verdichtung erfolgt. Das zweite Stadium umfasst die Bewegung von Festphasen in der Schmelze und die Gefügevergrößerung und das letztere die Endverdichtung innerhalb der festen Phase. Die Verdichtungsgeschwindigkeit nimmt vom ersten zum letzten Stadium ab. Voraussetzung für den Umordnungsprozess ist eine möglichst vollständige Benetzung der Pulverpartikel mit Flüssigphase und die Ausbildung einer konvexen Flüssigphasenbrücke. Auf die zwischen zwei Pulverteilchen befindliche Flüssigphasenbrücke wirkt hierbei basierend auf Kapillarkräften eine Kraft, welche sie in Richtung Hohlraum auseinander drückt und folglich eine Annäherung der Teilchenzentren zu Folge hat (Schwindung). Dieser Mechanismus erinnert an die auf die Sinterhalse wirkende Kraft während des Festphasensinterns. Der Anteil der Verdichtung durch diesen Mechanismus erhöht sich linear mit dem Volumen der Flüssigphase. Unter Voraussetzung eines Volumenanteils von mehr als 35 % Flüssig-

phase kann basierend auf diesem Mechanismus eine vollständige Verdichtung erfolgen [37]. Wird der kritische Wert des Flüssigphasenvolumens unterschritten, verbleiben isolierte Poren.

Obwohl sich das *SLPS* vom konventionellen Flüssigphasensintern abgrenzt, gibt es eine weitreichende Analogie, wie von *German* in [40] beschrieben. *SLPS* basiert auf der Eigenschaft vorlegierter Materialien keinen Schmelzpunkt sondern vielmehr ein Schmelzintervall aufzuweisen. Wird als Prozesstemperatur eine Temperatur innerhalb des Schmelzintervalls, im sogenannten Sinterfenster, gewählt, wird die Legierung teilweise flüssig. Hierbei schmilzt der zuletzt erstarrte Bereich eines jeden Pulverkorns auf. Aufgrund der Erstarrung im Ungleichgewicht tritt die erste Flüssigphase bei einer um ca. 25 K geringeren Temperatur auf als im Gleichgewicht [40]. Dies ist auf die Ausbildung von Elementseigerungen und daraus resultierenden niedriger schmelzenden Phasen entlang der Korngrenzen während der Erstarrung der Pulverkörner zurückzuführen. Bei Überschreitung der Solidustemperatur kommt es aufgrund des Aufschmelzens der Korngrenzen zunächst zu einer Vereinzelung des Pulverkorns entlang der flüssigen Korngrenzen. Daraufhin folgt der Umordnungsprozess analog zum konventionellen Flüssigphasensintern. Hauptsächlich durch Kapillarkräfte getrieben, dringt die Flüssigphase in die Pulverzwischenräume ein und führt zu einer raschen Verdichtung der vorherigen Pulverschüttung [44]. Die Verdichtung ist abhängig vom Grad des Aufschmelzens der Korngrenzen. Sie steigt proportional mit dem Volumenanteil der flüssigen Phase [40]. Hierbei sei erwähnt, dass aufgrund der Verknüpfung von Pulverkorndurchmesser und Abkühlrate grobe Pulverkörner eine homogenere Mikrostruktur und somit eine geringere Menge tiefschmelzender Bereiche entlang der Korngrenzen aufweisen, wodurch die gewünschte Entstehung von Flüssigphase entlang der Korngrenzen zu höheren Temperaturen verzögert wird [40]. Dieser Effekt basiert auf dem weiter fortgeschrittenen Abbau von Seigerungen in größeren Pulverkornfraktionen und wird in Kapitel 4.1.1 sowie der jeweiligen Diskussion weiterführend betrachtet. Da eine geringe Aufheizrate zu einer Homogenisierung der Seigerungen während des Aufheizens mittels Festkörperdiffusion führen kann, verschiebt sich die Temperatur der ersten Flüssigphasenbildung mit sinkender Aufheizrate zu höheren Temperaturen. Als typische Aufheizgeschwindigkeiten nennt *German* Werte zwischen 0,5 und 10 K/min [40].

Während die Verwendung eines Prozessgases die Wärmeleitung in der Ofenkammer positiv beeinflusst, kann es andererseits während der Verdichtung in Poren einge-

geschlossen werden. Bei Unlöslichkeit der Gase im Werkstoff, was z.B. bei Helium oder Argon in Stählen der Fall ist, verbleiben diese Gasporen im Sinterling. Die Prozessführung unter Vakuum verhindert das beschriebene Problem und verbessert das Mikroklima und die Oxidreduktion (vgl. Kapitel 2.3.2), kann jedoch zu einem Verlust von Elementen mit einem hohen Dampfdruck, wie Chrom oder Mangan, durch Sublimation führen.

Die technologische Herausforderung ist es, eine hinreichende Verdichtung zu erzielen, was eng mit der Einstellung der gewünschten Menge an Flüssigphase verknüpft ist. Als optimale Flüssigphasengehalte werden in der Literatur ca. 30 Vol.-% angegeben, wohingegen eine Überschreitung von 40 Vol.-% nicht empfehlenswert sei [40]. Ein zu hoher Anteil an flüssiger Phase bedingt einen Formverlust, ein zu geringer Anteil hingegen eine unzureichende Verdichtung. Prozesstechnisch ist ein möglichst ausgeprägter Temperaturunterschied der Solidus- und Liquidustemperatur, also eine möglichst geringe Steigung des Flüssigphasengehaltes mit zunehmender Temperatur, von Vorteil, da die gewünschte Menge Flüssigphase besser einstellbar und somit der Prozess besser kontrollierbar wird [40]. Als Voraussetzung für eine erfolgreiche Prozessdurchführung nennt *German* eine Temperaturdifferenz von 100 K [40]. Zudem sollten die bei steigender Temperatur erhöhte Vergrößerungsneigung und der steigende Energieaufwand beachtet werden, wodurch der Vorteil einer geringen Solidustemperatur ersichtlich wird. Die Vergrößerung des Gefüges nimmt ebenfalls mit steigender Haltezeit bei Sintertemperatur zu, wohingegen die Verdichtung im wesentlichen innerhalb weniger Minuten rasch fortschreitet und anschließend nur noch eine geringe Zunahme der Dichte bewirkt. Typische Haltezeiten sind nach *German* [40] etwa 10 bis 60 Minuten. Für die hier untersuchten Stahlpulver wurde das Verdichtungsverhalten mittels Dilatometrie von *Krasokha* [8] untersucht. *Krasokha* ermittelte für den im Rahmen dieser Arbeit untersuchten KAS X245 eine Dichte oberhalb von 99 % nach einer isothermen Haltezeit von 30 min, der KAS X230 erreicht bereits nach 15 min eine Verdichtung oberhalb 98 %. Weiterhin stellte *Krasokha* fest, dass der untersuchte austenitische Stahl in den ersten 40 min der isothermen Haltestufe vom Schmelzverhalten beeinflusst wird.

Die Verdichtung loser Pulverschüttungen erfolgt drucklos und in offenen Formen, wodurch Interaktionen mit der Atmosphäre bedingt werden. Die Interaktion mit der umgebenden Atmosphäre stellt zum einen die Herausforderung dar, bestehende Oberflächenoxide möglichst vollständig zu reduzieren sowie die Bildung neuer Oxide zu

vermeiden, um ein erfolgreiches Sintern zu gewährleisten. Zum anderen wird durch Elementabgabe (Mn, N, C) oder Aufnahme (N) eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung bedingt, wodurch prozesstechnische Eigenschaften des Materials, wie Solidustemperatur, und mikrostrukturelle, mechanische sowie physikalische Eigenschaften beeinflusst werden können.

2.3 Betrachtung der ablaufenden Interaktionen

2.3.1 Betrachtung des Pulverkorns

Stickstoff ist als Molekül gebunden gasförmig, in dissoziierter Form kann er jedoch im Stahl gelöst werden. Für eine Stickstoffaufnahme ist eine Dissoziation des dreifach gebundenen Stickstoffmoleküls Voraussetzung. Ohne Katalysator, also durch rein thermische Triebkraft, ist das Stickstoffmolekül bis etwa 3600 °C stabil. Unter Anwesenheit einer metallischen Oberfläche erfolgt eine Dissoziation bei etwa 750-800 °C gefolgt von einer Absorption des Stickstoffs [45]. Zunächst wird das Stickstoffmolekül an die Oberfläche chemisorbiert (Adsorption mit einer chemischen Veränderung der beteiligten Komponenten), woraufhin eine dissoziative Chemisorption, also eine Lösung der Bindung des Stickstoffmoleküls, folgt. Die dissoziierten Atome sind daraufhin sehr reaktiv und diffundieren in das Metall ein [46].

Stickstoff in Matrixphasen

Mit einem Atomradius, der mit 65 pm kleiner als der des Kohlenstoffs (70 pm) ist, besetzt Stickstoff als interstitielles Element sowohl im kubisch flächenzentrierten als auch im kubisch raumzentrierten Eisen die Oktaederlücken und trägt somit zur Mischkristallhärtung bei [15].

Die N-Löslichkeit von Stahlschmelzen ist in der Regel gering. Sie beträgt in reinem Eisen etwa 450 ppm unter Umgebungsdruck Stickstoff [15]. Durch die Zugabe von Chrom erhöht sich die Löslichkeit der Schmelze [15]. Austenit weist aufgrund seiner kubisch flächenzentrierten Struktur eine höhere Löslichkeit für den interstitiell eingelagerten Stickstoff als der kubisch raumzentrierte Ferrit auf, wobei die Löslichkeit von Ferrit geringer als die der Stahlschmelze ist.

Die Stickstoffaufnahme eines Stahls hängt von dem Stickstoffpartialdruck, der Temperatur und der chemischen Zusammensetzung ab [15]. So steigt die Löslichkeit mit steigendem Stickstoffpartialdruck (Sievert'sches Gesetz). Durch die Zugabe von Elementen, welche die Stickstoffaktivität senken, wird die Stickstofflöslichkeit angehoben. Diese Elemente sind W, Mo, Mn, Cr, Nb, V und Ti. Hierbei führen die starken Nitridbildner wie V und Ti jedoch zu Nitridausscheidungen, weswegen zur Erhöhung der Matrixlöslichkeit Cr und Mn bevorzugt eingesetzt werden. Die Elemente Cu, Co, Ni, Al, Si, C und N steigern die Aktivität und senken somit die Löslichkeit [6].

Interstitiell in der martensitischen oder austenitischen Matrix gelöst führt Stickstoff zu einer Erhöhung der Festigkeit und der Korrosionsbeständigkeit und ermöglicht weiterhin eine Martensitbildung [7, 15, 33]. Aufgrund seiner austenitstabilisierenden Wirkung begünstigt gelöster Stickstoff in umwandlungshärtenden Stählen, wie KAS, den Restaustenitgehalt nach dem Härten und hemmt die Umwandlung in Martensit während des Anlassens [47]. Die Untersuchung der atomaren Struktur eines martensitischen Stahls (15Cr-1Mo) mittels Mössbauer Spektrometrie deutete auf eine Begünstigung einer gewünschten Nahordnung von im Martensit gebundenen Legierungselementen hin, wenn Stickstoff oder Stickstoff und Kohlenstoff im Stahl gelöst sind, wohingegen das Legieren mit reinem Kohlenstoff zu einer ungewünschten Clusterbildung dieser Elemente führt [47].

Gelöst im austenitischen Gitter erhöht Stickstoff die Zugfestigkeit und Streckgrenze durch Mischkristallhärtung und Korngrenzenverfestigung sowie die Korrosionsbeständigkeit [15, 33]. Bei Raumtemperatur gibt es eine lineare Steigerung der Festigkeit mit steigendem gelösten Stickstoffgehalt, wobei Stickstoff sogar eine höhere Wirksamkeit als Kohlenstoff aufweist. Weiterhin verzögert Stickstoff die Ausscheidung verspröden wirkender intermetallischer Phasen (vgl. auch Kap. 2.1.3).

Im austenitischen Gitter beeinflusst Stickstoff als interstitielles Element zudem die Zustandsdichte an der Fermikante. Hierbei ergaben ab-initio Berechnungen, dass Kohlenstoff zu einer Abnahme, Stickstoff und insbesondere ein kombiniertes Zulegieren beider Elemente zu einer Zunahme der Zustandsdichte führt [23, 48]. Um die Zusammenhänge zu verstehen, ist es notwendig einen tieferen Blick in die atomare Struktur zu werfen. Die Fermikante ist definiert als die Grenze, an dem das Elektron eine Bindungsenergie von null eV durchschreitet. Sie trennt damit den gebundenen von dem ungebundenen Zustand. Während ungebundene Elektronen, also freie Elektronen oder auch Elektronenwolke, Elektronengas genannt, sich relativ frei im Material bewegen können, sind gebundene Elektronen lokalisiert. Freie Elektronen scheinen sich hierbei bevorzugt um Stickstoffatome aufzuhalten, wohingegen Kohlenstoffatome zu einer lokalen Abnahme dieser um sie herum führt. Für C+N-Stähle zeigen sich die höchsten Elektronendichten in den interatomaren Zwischenräumen [48].

Nur metallische Bindungen werden durch das Auftreten dieser freien Elektronen gekennzeichnet. Diesem Zustand werden die hohe Duktilität sowie die elektrische Leitfähigkeit metallischer Bindungen zugeschrieben, während lokalisierte gebundene Elektronen aufgrund ihres „starren“ Charakters zu einem spröden Verhalten beitragen und

keinen Beitrag zu elektrischer oder thermischer Leitfähigkeit leisten. Das Verhältnis von gebundenen zu ungebundenen Elektronen wird daher als Schlüsselfaktor für die Eigenschaften von Metallen bezeichnet [48].

Übergangsmetalle, wie Eisen, weisen die Eigenschaft auf, dass ein gewisser Anteil der Elektronen nahe der Fermikante von dem gebundenen zum ungebundenen Zustand wechseln können. Die Dichte der Elektronen nahe der Fermigrenze ist hierbei von besonderer Bedeutung, da dies die Anzahl an Elektronen ist, welche vom gebundenen in den ungebundenen Zustand übergehen und somit Eigenschaftsänderungen bewirken können [48]. Diese Elektronen, welche zeitweise gebunden und ungebunden sind, sind im Falle des Eisens Valenzelektronen des äußeren 3d Orbitals [21]. Eine genaue Beschreibung der Bezeichnung der Atomschalen kann in Kapitel 3.2.3 gefunden werden. Die Verteilung der Elektronen in diesen Schalen kann durch Legieren beeinflusst werden. Zudem kann die Lage der Fermikante verschoben werden, wodurch neue Valenzbänder der Moleküle entstehen können. Eisen zeichnet sich durch eine relativ hohe Anzahl freier Elektronen aus, welche durch Zulegieren von Elementen rechtsseitig im Periodensystem (Ni, Co, Cu) erhöht und linksseitig (Mn, Cr, Mo, V) verringert wird [48].

Die beschriebene Änderung in der Elektronenstruktur durch das gemeinsame Legieren von C+N stärkt somit die metallische Bindung, wodurch die Zähigkeit des Materials ansteigt. Zudem steigert die Anzahl der freien Elektronen die Nahordnung im Gefüge, wodurch die Löslichkeit für interstitielle Elemente erhöht und ihr Ausscheidungsbestreben verringert wird. Die Ausscheidungstemperatur von Karbiden und Nitriden kann somit durch Zulegieren von Stickstoff trotz Erhöhung der Menge der gelösten interstitiellen Atome gesenkt werden. Hierdurch kann die Lösungsglüh-temperatur reduziert werden [49]. Da Stickstoff zudem als interstitielles Element wesentlich zu einer Erhöhung der Festigkeit durch Mischkristallverfestigung beiträgt, führt das gemeinsame Legieren von Stickstoff und Kohlenstoff zu einer Erhöhung der Festigkeit ohne nennenswertes Absenken der Duktilität.

Thier et al. [50] zeigen in ihrer Studie, dass Stickstoff die Aktivierungsenergie der Chromdiffusion verringert und somit die Chromdiffusion beschleunigt. Die Beschleunigung der Chromdiffusion bei höheren Temperaturen begründet in der Studie [50] die geringere Anfälligkeit des dort untersuchten stickstofflegierten austenitischen Stahls gegen interkristalline Korrosion bei erhöhter Temperatur. Gleichzeitig behindert Stickstoff die Keimbildung aufgrund der Unlösbarkeit des Stickstoffs im $M_{23}C_6$ -Karbide.

Hierdurch begründet verschiebt ein steigender Stickstoffgehalt bei Temperaturen oberhalb von 550 °C die Ausscheidung der $M_{23}C_6$ -Karbide zu längeren Haltezeiten [50]. Die Ausscheidung dieser Cr-reichen Karbide ist aufgrund der Herabsenkung der Korrosionsbeständigkeit durch Verarmung des austenitischen Gitters an Chrom unerwünscht, eine Verschiebung zu längeren Haltezeiten durch ein Stickstofflegieren somit positiv. Die Unterdrückung der Bildung der $M_{23}C_6$ -Karbide ist ein wesentlicher Grund für die positive Beeinflussung austenitischer Stähle durch Stickstoff im Vergleich zu Kohlenstoff, wie *Graviljuk* und *Berns* in [15] beschreiben, da die Karbidausscheidung mit einer Abnahme der Korrosionsbeständigkeit einhergeht. Die Ausscheidung der thermodynamisch günstigeren Nitride geschieht aufgrund der geringeren Neigung für Korngrenzenseigerungen verzögert. Zugleich werden weniger der für die Korrosionsbeständigkeit benötigten Cr-Atome abgebunden, da zum einen dem Metall- zu Metalloidverhältnis der Karbide (4 zu 1) ein wesentlich günstigeres Verhältnis der Nitride (2 zu 1, bzw. 1 zu 1) entgegensteht und zum anderen der Cr-Anteil der Metallatome im Falle des Karbids deutlich höher als der des Nitrids ist. Der Volumenanteil der Nitride wird in CrMn-Stählen entscheidend durch die Diffusion der Substitutionsatome, also in diesem Falle hauptsächlich Cr und Mo, bestimmt, wohingegen in CrNi-Stählen die Diffusion des Metalloids als bestimmender Faktor definiert wurde [15].

Stickstoff in Hartphasen

Analog zu Kohlenstoff kann Stickstoff auch als Hartphasenbildner fungieren, indem er mit Metallatomen Nitride bildet [15, 51]. Die Nitride der Übergangsmetalle werden analog zu den Karbiden durch Einlagerung der Stickstoffatome in die Lückenpositionen des dicht gepackten Metallgitters gebildet, weswegen sie als Einlagerungsverbindung bezeichnet werden. Die Stickstoffatome nehmen hierbei die oktaedrischen und tetraedrischen Lücken ein [52].

Während Stickstoff in den $M_{23}C_6$ -, M_6C - und M_7C_3 -Karbiden nicht oder kaum löslich ist, bildet es bevorzugt Mono(karbo)nitride ($M(C,N)$) sowie Nitride des Typs M_2N [7, 15]. Mit steigendem N-Gehalt zeigen thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen eine Verringerung des Vanadiumgehaltes in den Cr-reichen M_7C_3 -Karbiden und eine Anreicherung in den Monokarbonitriden [13, 53], was experimentell untermauert werden konnte [7, 11]. Weiterhin steigt mit zunehmendem Stickstoffanteil der Metalloidanteil des $M(C,N)$ [7].

Im Falle der Monokarbid existieren weite stöchiometrische Existenzbereiche, wodurch sich weitreichende Eigenschaftsänderungen durch Einstellungen des Metall/Metalloid-Verhältnisses ergeben. Die gleichgeartete Kristallstruktur der meisten Monokarbid bedingt weiterhin eine oftmals große bzw. vollständige gegenseitige Löslichkeit, wodurch sich die Möglichkeit der Eigenschaftsänderung durch Einstellung der Metall- und/ oder Metalloidart ergibt [52].

Die Löslichkeit für Stickstoff in den in dieser Arbeit wichtigen Vanadiumkarbiden ist hoch, da das Vanadiumkarbid isotyp mit dem thermodynamisch günstigeren Vanadiumnitrid ist. Die Standardbildungsenthalpie, welche ein Maß für die Beständigkeit der chemischen Verbindung ist, ist mit -117 kJ/mol im Falle des VC deutlich weniger negativ als mit -172 kJ/mol im Falle des VN, wie *Kieffer et al.* in [54] unter Bezug auf [55] tabellieren. VN ist somit thermodynamisch begünstigt. Während des Sinterns V-haltiger KAS unter Stickstoff kann N in den Monokarbiden aufgenommen werden, was zu einer Umwandlung in Karbonitride analog zu $\text{MC} + \text{N} = \text{M}(\text{C}, \text{N}) + \text{C}$ führt. Aufgrund des geringeren Atomdurchmessers des N im Vergleich zu C nimmt die Gitterkonstante des $\text{M}(\text{C}, \text{N})$ mit steigendem N-Anteil ab [56, 57]. Da das Stickstoffatom zunächst freie Gitterplätze besetzt, bevor es zu einer Abgabe von Kohlenstoff kommt [54], gehorcht diese Umwandlung jedoch nicht der Vegardschen Regel, d.h. die Gitterkonstante des $\text{M}(\text{C}, \text{N})$ ändert sich nicht vollkommen linear mit dem Stickstoffanteil [54, 57]. Weiterhin nimmt im Gleichgewicht der Stickstoffgehalt der Karbonitride bei gleichbleibender Temperatur mit steigendem Stickstoffdruck zu und bei gleichbleibendem Stickstoffdruck mit steigender Temperatur ab, wie *Kieffer et al.* experimentell bestätigen konnten. Ist das Karbid in einer metallischen Matrix gebunden, wird der frei werdende Kohlenstoff an die umgebende Matrix abgegeben und dort gelöst. Hierdurch wird die Solidustemperatur abgesenkt und das Sinterfenster erweitert, wie in zahlreichen Studien experimentell gezeigt werden konnte [10, 12, 13, 27, 58, 59] und was anhand des Phasendiagramms des Stahls X245 (Bild 3) nachvollzogen werden kann. Ist die Löslichkeit der Matrix für den ausgeschiedenen Kohlenstoff überschritten, werden weitere Karbide ausgeschieden [59]. In korrosionsbeständigen Stählen wird aufgrund der daraus resultierenden höheren Anzahl an Phasengrenzen die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffs leicht herabgesenkt. Dieser Effekt verstärkt sich, falls Chrom in den Karbiden abgebunden wird [13, 53].

2.3.2 Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Eine Verbindung eines chemischen Elementes mit Sauerstoff wird als Oxid bezeichnet. Die im Bereich des Stahls vorliegenden Metalloxidverbindungen können sowohl gezielt durch Zulegieren sauerstoffaffiner Metalle eingestellt worden sein als auch auf ungewollte Oxidation, welche oftmals mit Masseverlust durch Korrosion einhergeht, zurückgeführt werden. Hier sei das Beispiel der durch ein gezielt hohes Chromlegieren eingestellten Chromoxidschicht bei nichtrostenden Stählen erwähnt, welche vor dem Masseverlust des Stahls durch Eisenoxidation schützt.

Im Bereich der Pulvermetallurgie ist die Betrachtung der Oberflächenoxide von besonderer Bedeutung, da Pulver eine im Verhältnis ca. 10.000 mal größere Oberfläche als Bulkmaterialien und somit eine hohe Reaktivität und Oxidationsneigung aufweisen [60, 61]. Oberflächenoxide auf Pulverkörnern stellen für eine erfolgreiche pulvermetallurgische Verdichtung eine Herausforderung dar. Zum einen hemmen Oxidschichten den Massetransport zwischen benachbarten Pulverpartikeln und somit die Bildung von Sinterhälsen [61–63] und verschlechtern die Benetzungseigenschaften der Pulveroberflächen [64], wodurch die Verdichtung negativ beeinträchtigt wird. Zum anderen können Oxide während der Verdichtung eingeschlossen werden, wodurch sie im Sinterling verbleiben und zu einer Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften, wie die Duktilität und die Ermüdungseigenschaften des Sinterlings [62] führen können. Zudem stellen die Oberflächenoxide eine Barriere für die Aufnahme von Stickstoff aus der Atmosphäre dar [65], was im Rahmen dieser Arbeit eine besondere Bedeutung einnimmt. Eine karbothermische Reduktion der Oxide während des Sinterprozesses kann zu einer ungewünschten Entkohlung der Pulveroberfläche führen. Daher wird die Oberflächenbeschaffenheit der Pulver als Schlüsselfaktor und die erfolgreiche Reduktion der Oberflächenoxide als wichtige Voraussetzung für einen erfolgreichen Sinterprozess bezeichnet [62, 66].

Ziel der Untersuchungen von Oxidschichten ist es, die Sinterroute und ihre Parameter hinsichtlich der bestmöglichen Reduktion anzupassen. Je nach Stahlpulver bilden sich unterschiedliche Oxidarten aus, welche in ihrer Stabilität und Morphologie variieren. Da Kenntnisse dieser unterschiedlichen Eigenschaften grundlegend für eine erfolgreiche Sinterprozessführung sind, soll im Folgenden näher auf Reduktionsmechanismen, auf die Oxidstabilität sowie -morphologie eingegangen werden. Daraufhin wird ein Überblick über zahlreiche Forschungsergebnisse bezüglich Metalloxidbildung, -reduktion und ihren Einfluss auf den Sinterprozess gegeben.

Thermodynamische Betrachtung der Oxidreduktion

Thermodynamische Stabilität und Dissoziation

Bei einer chemischen Reaktion wird zum einen ein Energieminimum, also eine Abnahme der Enthalpie H , und zum anderen eine Zunahme der Unordnung, also eine Zunahme der Entropie S , angestrebt. Beide Faktoren werden in der freien Reaktionsenthalpie ΔG berücksichtigt [67].

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (2.1)$$

ΔG ist die Änderung der freien Enthalpie G während einer chemischen Reaktion und sagt aus, ob die Reaktion freiwillig ($\Delta G < 0$) oder nur unter Energiezufuhr ($\Delta G > 0$) abläuft.

Für die Entstehung eines Mols einer Verbindung unter Standardbedingungen (25 °C, 101,3 kPa) sind freie Standard-Bildungsenthalpien ΔG^0 tabelliert, welche ein Maß für die Beständigkeit einer Verbindung sind. Standard-Bildungsenthalpien von Metalloxiden sind zumeist stark negativ, die Bildung bei Raumtemperatur läuft somit freiwillig ab. Bei steigender Temperatur gewinnt der Faktor $T\Delta S$ jedoch an Bedeutung und kann somit zu einer Umkehr der Reaktionsrichtung führen, was im Falle von Metalloxiden mit einer Reduktion durch Dissoziation gleichzusetzen ist [67].

Diese Abhängigkeit der freien Reaktionsenthalpie ΔG von der Temperatur T und der freien Standard-Bildungsenthalpie ΔG^0 wird in Gleichung 2.2 deutlich, welche neben Gleichung 2.1 für die Bestimmung von ΔG herangezogen werden kann:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln \frac{a_{\text{Reaktanden}}}{a_{\text{Produkt}}} \quad (2.2)$$

R entspricht der idealen Gaskonstante. Die Aktivität einer Substanz a ist das Verhältnis des Dampfdrucks in seinem aktuellen Zustand (z.B. Kohlenstoff in Lösung einer Metallmatrix) zu dem Dampfdruck der Substanz im Standardzustand (z.B. bei Kohlenstoff Graphit) [65]. Eine reine Substanz besitzt im Standardzustand eine Aktivität von 1. Die Aktivität eines idealen Gases ist seinem Partialdruck p gleichzusetzen [65, 67].

Die Reaktionsgleichung der thermischen Dissoziation eines Oxids entspricht [65, 67]:



Dadurch folgt unter Berücksichtigung von Gleichung 2.2:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln\left(\frac{a^{\frac{2x}{y}}(\text{Me}) \cdot a(\text{O}_2)}{a^{\frac{y}{2}}(\text{Me}_x\text{O}_y)}\right) \quad (2.4)$$

sowie nach Einsetzen der Aktivitäten:

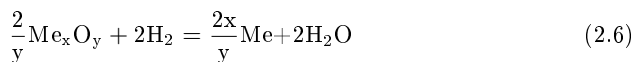
$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \cdot \ln(p(\text{O}_2)) \quad (2.5)$$

Gleichung 2.5 verdeutlicht die Bedeutung der Temperatur sowie des Sauerstoffpartialdrucks $p(\text{O}_2)$ für die Oxidreduktion durch Dissoziation. Je höher die Temperatur und tiefer der Sauerstoffpartialdruck, desto besser sind die Reduktionsbedingungen.

Das Ellingham-Diagramm, wie in Bild 6 dargestellt, zeigt den Verlauf der freien Reaktionsenthalpie verschiedener Oxidverbindungen als Funktion der Temperatur. ΔG steigt mit steigender Temperatur, bleibt jedoch für die Mehrzahl an Oxidverbindungen negativ, da der Schmelzpunkt erreicht wird, bevor ΔG positive Werte annehmen kann. Der Sauerstoffpartialdruck, welcher für eine Dissoziation benötigt wird (vgl. Gl. 2.5), kann anhand einer Verbindungslinie zwischen dem oben links befindlichen Markierungspunkt und ΔG der Oxidverbindung bei der gewünschten Temperatur anhand der rechts befindlichen Skala bestimmt werden. Hier wird deutlich, je geringer die Temperatur und je stabiler das Oxid, desto geringer ist $p(\text{O}_2)$. In der Praxis bedeutet dies, dass eine Dissoziation mit technisch nicht erreichbaren Vakuumwerten bzw. erst bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt des Oxids erreichbar und damit nicht umsetzbar ist [65].

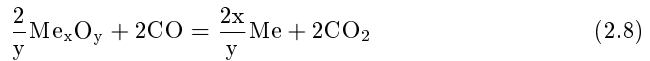
Reduktion durch Reduktionsmittel

In der Praxis ist die Oxidreduktion durch die Reduktionsmittel Kohlenstoff und Wasserstoff von Bedeutung. Die Reduktion durch Wasserstoff folgt:



Erfolgt nun analog zu Gleichungen 2.4 und 2.5 die Berechnung der freien Reaktionsenthalpie, folgt, dass diese neben der Temperatur von dem Partialdruckverhältnis $\frac{p_{\text{H}_2}}{p_{\text{H}_2\text{O}}}$ abhängig ist. Bei Verwendung von wasserstoffhaltigen Atmosphären ist somit ein möglichst hohes Partialdruckverhältnis von Wasserstoff zu Wasserdampf reduktionsfördernd.

Wasserstoff ist insbesondere im niedrigen Temperaturbereich ein effektives Reduktionsmittel. Ist zudem Kohlenstoff im System vorhanden, wird eine Reduktion durch Kohlenstoff durch eine karbothermische Reduktion ab $\sim 800^\circ\text{C}$ effektiver (vgl. auch das Ellingham-Diagramm, Bild 6). Hierbei wird zwischen der direkten karbothermischen Reduktion durch elementaren oder legierten Kohlenstoff analog zu 2.7 und der indirekten karbothermischen Reduktion durch Kohlenstoffmonoxid analog zu 2.8 unterschieden:



Die direkte karbothermische Reduktion erfolgt sobald die Reaktivität des Kohlenstoffs ausreichend ist, was abhängig von der Temperatur und der Aktivität des Kohlenstoffs ist [65, 68]. Hierbei besitzt Kohlenstoff in Form von reinem Grafit eine Aktivität von 1, in stabilen Karbiden gebunden von nahezu null [65]. Gelöst in einer austenitischen Metallmatrix sinkt seine Aktivität mit der Temperatur und steigt mit seinem Gehalt [63, 65, 68]. Weiterhin beeinflussen Legierungselemente die Aktivität des gelösten Kohlenstoffs, wobei karbidbildende Elemente generell eine Absenkung bewirken [63, 65, 68].

Allgemein gilt die indirekte karbothermische Reduktion (Gleichung 2.8) als der bedeutendere Reduktionsmechanismus [62]. Durch Berechnung der freien Reaktionsenthalpie analog zu Gleichungen 2.4 und 2.5 kann gefolgert werden, dass für die Reduktion mit Kohlenmonoxid ein hohes Partialdruckverhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ reduktionsfördernd ist. Dieser Zusammenhang kann auch dem Ellingham-Diagramm entnommen werden (Bild 6), da das für die Reaktion geforderte Partialdruckverhältnis $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ mit sinkender Temperatur und steigender Oxidstabilität zunimmt.

Aus der Betrachtung der Reduktionsgleichung 2.7 ist ersichtlich, dass auch ohne direkte Zugabe von Kohlenstoffmonoxid eine Bildung dieses Reduktionsmittels durch die direkte karbothermische Reduktion erfolgt. Zudem kann das durch die zweite karbothermische Reaktion entstehende Kohlenstoffdioxid durch Reaktion mit Kohlenstoff erneut zu Kohlenstoffmonoxid zersetzt werden:



Ein Gleichgewicht der Gase, das sogenannte Boudouard-Gleichgewicht, stellt sich bei $\sim 700^\circ\text{C}$ ein [60, 61, 69, 70]. Dies wird auch anhand des Schnittpunkts der Reakti-

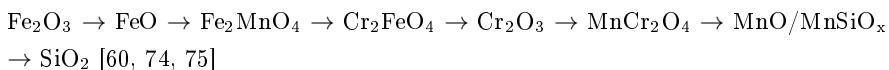
onsenthalpien im Ellingham-Diagramm deutlich (Bild 6). Bei niedrigeren Temperaturen ist die Bildung von CO_2 , bei höheren die Bildung von CO thermodynamisch begünstigt, wodurch das $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ -Verhältnis erhöht und die karbothermische Reduktion verstärkt wird [69].

Aus diesen Betrachtungen folgt, dass neben der Temperatur die Sinteratmosphäre, bestimmt durch ihre Reinheit ($p(\text{O}_2)$) sowie ihre Zusammensetzung ($\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}$ und $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ -Verhältnis) einen wesentlichen Einfluss auf die Reduktionsvorgänge hat [71].

Oberflächenoxide auf Metallpulvern

Wenn ein reines Metall mehrere stabile Oxide bildet, findet sich das sauerstoffreichste (z.B. Fe_2O_3) an der Grenze zur Atmosphäre, wohingegen das sauerstoffärmste (z.B. FeO) in Kontakt zu dem Metall steht [71]. Die Oxidbildung von Legierungen wird durch die Thermodynamik der Oxide und der Legierung, durch Diffusionsprozesse sowie ihre gegenseitige Löslichkeit bestimmt und ist somit sehr komplex [72]. Wenn das reaktivere Legierungselement zunächst oxidiert, wird dies als selektive Oxidation bezeichnet. Hieraus folgt eine lokale Verarmung des Elementes an der Oberfläche, wodurch zum einen die Diffusion des Elementes aus dem Bulkmaterial angeregt und zum anderen die Konzentration anderer sauerstoffaffinen Elemente erhöht wird mit der Folge, dass diese ebenfalls oxidieren und zu der Oxidschichtbildung beitragen [72]. Besteht eine gegenseitige Löslichkeit, so können gemischte Oxide (z.B. Spinelle) entstehen [72]. Der Aufbau der Oxidschicht hängt somit entscheidend von der Diffusivität und Reaktivität der einzelnen Elemente ab und kann zu Oxidschichten, Oxidinseln und Kombinationen hieraus führen [72].

Im Bereich der hochlegierten Stähle sind neben Karbiden, Nitriden und Sulfiden eine Fülle verschiedener Metalloxide auf der Pulverkornoberfläche anzutreffen [73]. Im Rahmen dieser Arbeit werden insbesondere Oxide der Elemente Chrom, Mangan, Silizium und Eisen betrachtet. Einen Überblick über die vorkommenden Oxide gibt die folgende Aufreihung, welche aufsteigend nach thermodynamischer Stabilität geordnet ist:



Um die jeweilige Bedeutung der Oxide für den Sinterprozess zu evaluieren, zählt neben ihrer thermodynamischen Stabilität auch ihre Morphologie. Untersuchungen von wasserverdünnten Cr- (0,2 Ma.-%) und Mn-haltigen (0,3-1,8 Ma.-%) [60, 66, 76] sowie

gasverdüsterten Cr-haltigen (12 Ma.-% Cr, [73]) Stahlpulvern ergaben, dass sich während der Verdüstung stabile durchschnittlich 12-15 nm große Cr-Mn-Si-Oxide auf der Oberfläche bilden, wobei Mn das dominierende Element ist. Umgeben sind diese inselartig vorliegenden Oxidpartikel von einer homogenen 5-7 nm dicken Eisenoxidschicht, hauptsächlich bestehend aus Fe_2O_3 , welche etwa 90 % der Oberfläche bedeckt und 40-50 % des Sauerstoffs enthält [66]. Bei höherem Legierungsgehalt an sauerstoffaffinen Elementen, wie Mn, nimmt zwar die Anzahl der Partikel leicht ab, jedoch die Größe und somit letztendlich der Anteil der Oxidpartikel an der Oxidschicht zu. Die Dicke der Eisenoxidschicht sinkt mit steigendem Mangangehalt. Die Mn-reichen Oxidpartikel weisen eine sphärische Form auf und sind homogen auf der Pulverkornoberfläche verteilt [60, 66]. Die Größe der Partikel nimmt entlang der Korngrenzen zu [66].

Vanadium weist eine hohe Sauerstoffaffinität auf, bei V-reichen Schnellarbeitsstählen [65] und gasverdüsterten Cr-Stählen mit 0,3 Ma.-% V [73] wurde jedoch nicht nur seine oxidische sondern zum hohen Anteil seine karbidische/karbonitridische Verbindung an der Oberfläche charakterisiert [65, 73].

Nichtrostende Stähle bilden eine passivierende Chromoxidschicht des Typs Cr_2O_3 auf ihrer Oberfläche aus [60, 77], wodurch eine weitere Oxidation des Stahls unterbunden wird. Mittels Sekundärionenmassenspektrometrie konnte zudem gezeigt werden, dass auf dieser Chromoxidschicht eine dünne (< 2 nm) Eisenoxidschicht des Typs Fe_2O_3 vorliegt [78]. Grundlage der Passivierung ist die Abschirmung des Metalls von dem korrosiv wirkenden Gas durch Aufbau einer Schicht, welche die Diffusion von Sauerstoff und Metallatomen zueinander verhindert [79]. Bei Zugabe von Mn wurde eine zusätzliche Schicht bestehend aus einem Mangan-Chrom-Spinell beobachtet [60, 72].

Reduktion und Oxidation von Metalloxiden während des Sinterzyklus

Wie der Aufreihung der hier betrachteten Oxide (vgl. Kap. 2.3.2) zu entnehmen ist, weisen reine Eisenoxide und eisenreiche Oxide die geringste thermodynamische Stabilität auf und können somit während des Sinterprozesses bei geringen Temperaturen durch Wasserstoff (~ 300 - 500 °C) [60, 62, 70, 80, 81] oder Kohlenstoff (~ 600 - 1000 °C) [60, 61, 68, 73, 76, 81, 82] reduziert werden. Hierbei wurde beobachtet, dass die Temperatur der ersten Eisenoxidreduktion (~ 600 - 750 °C) [60, 69, 80, 81] durch die direkte karbothermische Reduktion mit steigendem Gehalt an Elementen mit hoher Elektro negativität (Mn, Si) sinkt [60].

Eisenhaltige Mischoxide werden ab etwa 800 °C [68] bis 900 °C [83] partiell reduziert, wodurch höher stabile Oxide auf Cr/Mn/Si-Basis verbleiben [60, 83]. Insbesondere Cr-haltige Stähle zeigen in diesem Temperaturbereich eine ausgeprägte karbothermische Reduktion, da Cr die Bildung von Cr-Fe-Oxiden stärkt und die der reinen Eisenoxide schwächt [61, 82]. Die Reduktion von Vanadiumoxid ist bei etwa 900 °C bereits abgeschlossen [65].

Höher stabile chrom- und manganhaltige Oxide können in erhöhten Temperaturbereichen reduziert werden, in denen Wasserstoff ein geringeres Reduktionspotential als Kohlenmonoxid aufweist. Die Reduktion von Chromoxiden erfordert Temperaturen über 1000 °C [60–62], in herkömmlichen Sinteratmosphären wird eine Chromoxidreduktion bei ~1120 °C beobachtet [83, 84]. Durch die Verwendung von Hochvakuum kann die Reduktionstemperatur aufgrund des abgesenkten O₂-Partialdrucks abgesenkt werden.

Die karbothermische Reduktion von Manganoxiden erfolgt im Temperaturbereich zwischen 1110 °C und 1250 °C [60, 66, 69], wobei sich die Reduktion mit steigendem Mn-Gehalt zu höheren Temperaturen verschiebt [60]. Für ein gutes Reduktionsergebnis werden Temperaturen oberhalb 1200 °C empfohlen [74].

Eingeschlossene Oxide können ebenfalls ab etwa 1200 °C reduziert werden [60, 61, 70, 80], wobei höhere Temperaturen aufgrund der abnehmenden Reaktivität von Kohlenstoff und Kohlenstoffmonoxid nicht unbedingt verbesserte Reduktionsbedingungen bedeuten [60]. Studien zeigten, dass auch während des einstündigen Sinterns bei 1300 °C keine vollständige Reduktion eingeschlossener Oxidpartikel gelingt [60, 61, 66].

Selbstverständlich sind alle genannten Temperaturen abhängig von den in Kapitel 2.3.2 erläuterten Einflüssen der Umgebungsatmosphäre. Auch eventuelle Haltezeiten können die Reduktion beeinflussen, wie in [65] gezeigt wurde.

Während der Aufheizphase des Sinterprozesses kann es neben Reduktionsprozessen auch zu einer fortschreitenden Oxidation kommen. Ursache hierfür ist eine ausreichend hohe Temperatur für Diffusionsprozesse der sauerstoffaffinen metallischen Elemente an die Oberfläche kombiniert mit unzureichenden Reduktionsbedingungen [70, 73, 80]. Eine fortschreitende Oxidation während des Sinterns wird durch einen steigenden Legierungsanteil an Mn, Cr und Si verstärkt und spielt somit insbesondere bei hochlegierten Stählen eine nicht zu vernachlässigende Rolle. Als Sauerstoffquelle stehen neben dem umgebenden Sauerstoffpartialdruck auch gasförmige sauerstofffrei-

che Reduktionsprodukte (Wasserdampf/Kohlenstoffmonoxid) aus Reduktionsprozessen der Oxide mit niedriger thermodynamischer Stabilität, wie Eisenoxide, zur Verfügung [60, 68, 80]. Daher sollte eine Reduktion der thermodynamisch weniger stabilen Oxide bei möglichst geringen Temperaturen angestrebt werden, um ein Transfer der frei werdenden Sauerstoffatome zu vermeiden [66, 70].

Eine fortschreitende Oxidation wurde zwischen 700-900 °C beobachtet [60], wodurch sich in diesem Temperaturbereich eine Erhöhung der Aufheizgeschwindigkeit empfiehlt, um eine Diffusion der sauerstoffaffinen Elemente vom Bulk an die Oberfläche zu beschränken [60]. Derselbe Mechanismus der Transformation zu thermodynamisch stabileren Oxiden ist ab 900 °C auch bei Einschluss von Fe-basierten Oxiden in Poren zu beobachten [70, 83, 84], weswegen auch hier auf die vollständige Reduktion der Eisenoxidschicht vor dem Aufbau durchgehender Sinterhalse zu achten ist. Hierzu wurden die Reduktion durch Wasserstoff [83] und eine Erhöhung der Heizrate im kritischen Temperaturbereich sowie eine Haltezeit bei 900 °C empfohlen [70].

Da Mangan einen hohen Dampfdruck aufweist, ist neben der Bildung von thermodynamisch stabilen Oxiden auch die Gefahr der Sublimation zu beachten. Die Kombination aus hohem Dampfdruck und hoher Sauerstoffaffinität des Mangans bedingt zusätzlich, dass der entstehende Mangandampf mit dem umgebenden Sauerstoff aus der Atmosphäre oder aus gasförmigen Reduktionsprodukten eine oxidische Verbindung eingeht und sich auf der Werkstoffoberfläche niederschlägt, wodurch die Bildung von Sinterhälsen verzögert wird [68]. Aufgrund der hohen Reaktivität des Mangandampfes ist eine Vermeidung seiner Oxidation technisch nicht umzusetzen [75]. Thermodynamische Berechnungen von *Mitchell und Cias* [69] besagen zudem, dass der Mangandampf zu einer Reduktion von Chromoxid (Cr_2O_3) führen kann. Jedoch ist auch dieser Reduktionsmechanismus mit einer Oxidation des Mangans zu MnO verbunden. Zwar liegt bei vorlegierten Systemen aufgrund der geringeren Mn-Aktivität eine geringere Neigung zur Sublimation sowie zur Oxidation vor als bei Mischungen mit Elementpulvern [60, 68, 75, 76], jedoch ist diese Problematik bei der Planung von Sinterwegen nicht zu vernachlässigen. Als kritischer Temperaturbereich sei hier 700-1000 °C genannt [68, 69, 75].

Auch während der Abkühlphase kann eine Reoxidation der Oberfläche insbesondere durch Bildung von Eisenoxiden geschehen. Im kritischen Temperaturbereich bis 600 °C [76] empfiehlt sich daher eine möglichst rasche Abkühlung.

Die Wahl einer geeigneten Sinteratmosphäre hat einen direkten Einfluss auf die Oxidreduktion und folglich auf die Verdichtung. Im Falle von vorlegierten Metallpulvern mit geringem Cr- und Mn-Gehalten (0,14 Ma.-% Cr und 0,8 Ma.-% Mn [69] bzw. 1,8 Ma.-% Cr und 0,1 Ma.-% Mn [70] sowie 1,5 Ma.-% Cr und 0,2 Ma.-% Mo [83, 84]) zeigten sich während des Sinterns in H_2/N_2 -haltiger Atmosphäre mit beigesetztem Kohlenstoff bereits bei 700 °C [70] bis 740 °C [69] erste Sinterhalsbildungen, welche aufgrund der besseren Diffusionsbedingungen und der fortschreitenden Reduktion bei 900 °C zu starken Verbindungen zwischen den einzelnen Pulverkörnern führten [69]. Unter Hochvakuum (10^{-5} mbar) wurden gleichwertige Verbindungen erst bei einer um 100 K, unter reinem Stickstoff bei einer um 200 K erhöhten Temperatur nachgewiesen [70]. Diese unterschiedliche Verdichtung in den genannten Atmosphären ist auf die bei tieferen Temperaturen stattfindende Reduktion der diffusionshemmenden Eisenoxidschicht mittels Wasserstoff im H_2/N_2 -Gemisch im Gegensatz zur Reduktion durch Kohlenstoff unter N_2 bzw. Vakuum zurückzuführen, welche erst bei höheren Temperaturen einsetzt. Die bei niedrigeren Temperaturen stattfindende Reduktion unter Vakuum im Vergleich zu N_2 ist durch die ständige Entfernung der Reduktionsgase sowie durch den niedrigen Sauerstoffpartialdruck und der damit verbundenen Einstellung eines besseren Reduktionsklimas verbunden (geringerer Sauerstoffpartialdruck $p(\text{O}_2)$, höheres $\frac{\text{H}_2}{\text{H}_2\text{O}}$ und $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ -Verhältnis) [61, 83].

Ebenfalls zu berücksichtigen ist das Ofenmaterial der verwendeten Sinteröfen. Im Rahmen dieser Arbeit findet ein Ofen mit Graphitheizkammer Verwendung. Der dort verwendete Grafit kann in Verbindung mit Sauerstoff, stammend aus der Ofenatmosphäre oder eingebracht durch das zu verdichtende Pulver, Kohlenstoffmonoxid sowie Kohlenstoffdioxid bilden, wodurch das Reduktionsklima beeinflusst wird. *Feng und Lombardo* [85] stellten fest, dass der CO_2 - und der H_2O -Partialdruck im Ofenraum unter Verwendung einer Graphitheizkammer unter Argonatmosphäre zwischen 30 °C und 800 °C ansteigt, während der O_2 -Gehalt abnimmt. Oberhalb von 800 °C übersteigt der CO -Partialdruck jenen des CO_2 und bleibt auch während der Haltezeit bei 1400 °C das dominierende Gas im Ofenraum. Diese Erhöhung des CO -Gehaltes im Ofenraum führt folglich zu einem reduktionsfreundlicheren Klima durch Erhöhung des $\frac{\text{CO}}{\text{CO}_2}$ -Verhältnis verglichen mit Öfen mit einer Molybdänheizkammer.

Bei Pulverschüttungen, insbesondere bei zuvor kompaktierten, sowie nach Einsetzen der Sinterhalsbildung kann die Atmosphäre im Inneren der Pulverschüttung und bei fortschreitender Verdichtung in den Poren stark von der eingestellten Sinteratmosphäre

re im Sinterofen abweichen. Hierbei wird von einem lokalen *Mikroklima* gesprochen [69]. Daher ist die Verdichtung im Sinterling lokal unterschiedlich fortgeschritten und gleicht sich bei Vakuum und H_2/N_2 bei etwa 1000°C , bei N_2 bei etwa 1120°C aus [61, 70, 86].

Kapitel 3

Versuchsdurchführung

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Abschreckversuche

Um den Zustand der Pulver bzw. Sinterlinge bei verschiedenen Temperaturen während der Aufheizphase des Sinterzyklus untersuchen zu können, wurden Abschreckversuche durchgeführt. Im Fokus stand hierbei die Ermittlung des aufgenommenen Stickstoffgehaltes der Pulver. Hierzu wurden lose Pulverschüttungen unter der gewünschten Atmosphäre aufgeheizt und mittels Inertgas (He oder Ar) rasch abgeschreckt, um den Zustand während der Wärmebehandlung für eine spätere Probenuntersuchung zu konservieren. Die Durchführung dieser Abschreckversuche erfolgte im Abschreckdilatometer DIL805 der Fa. Bähr Thermoanalyse.

Da die Erwärmung im Abschreckdilatometer mittels Induktion durchgeführt wurde, erfolgte die Erwärmung der Pulver indirekt über einen ferritischen Stahlzylinder. Eine Skizze der Kapsel ist in Bild 7 dargestellt. Die Temperaturregelung der Solltemperatur (T_{soll}) erfolgte anhand eines Thermoelementes an der Stahlkapsel. Um die Realtemperatur (T_{ist}) aufzuzeichnen, wurde ein zweites Thermoelement über eine Bohrung in die Pulverschüttung gesteckt. Eine Ummantlung des Thermoelementes mit einer Keramikhülle verhindert hierbei einen direkten Kontakt des Elementes mit der Stahlkapsel. Um die Oberfläche zu maximieren, welche mit der Gasatmosphäre in Berührung stand, nahm die Pulverschüttung etwa die Hälfte des Stahlkapselvolumens ein. Damit es während des Abschreckens im Gasstrom nicht zu einer Aufwirbelung der

Pulverschüttung kommen konnte, wurde eine gelochte Manschette aus Wärmebehandlungsfolie zur Abdeckung der Bohrung verwendet. Eine Gas-Festkörperinteraktion wurde durch eine weitere Bohrung in der Kapsel ermöglicht. Vor der Versuchsdurchführung wurde die Dilatometerkammer zweimal mit Argon oder Helium gespült. Als Aufheizrate wurden 10 K/min gewählt. Bei Maximaltemperatur erfolgte eine kurze Haltezeit von 5 min, um eine Annäherung der stets niedrigeren Proben temperatur an die Solltemperatur zu erlauben ohne einen Einfluss der Haltezeit zu bewirken. Die Erwärmung war unter Vakuum (10^{-5} mbar), Argon oder Helium sowie unter unterschiedlichen Stickstoffpartialdrücken möglich. Zudem war es möglich, unter statischer Stickstoffatmosphäre wärmezubehandeln und mit Inertgas abzuschrecken, um eine Stickstoffaufnahme während des Abschreckens zu vermeiden.

Als Solltemperaturen wurden 800, 1000, 1200 und 1300 °C festgelegt, wobei 1300 °C die Maximaltemperatur der Versuchseinrichtung darstellt. Als Atmosphäre diente Inertgas (1 bar He oder Ar) oder Stickstoff (0,3 oder 1 bar). Die Probenbezeichnung setzt sich aus dem Werkstoff, der Ist-Temperatur und der Atmosphäre zusammen. Beispielsweise steht X40/1He/1125 für den Stahl X40, erwärmt unter 1 bar Helium bis zu einer Ist-Temperatur von 1150 °C ($T_{\text{soll}} = 1200$ °C wird hier nicht explizit angegeben). Eine Übersicht aller Abschreckversuche und der ermittelten Stickstoffgehalte kann Tabelle 2 entnommen werden. Der Versuchsaufbau bedingte, dass das innere Thermoelement oftmals fehlerbehaftet war und eine Aufzeichnung der Temperatur nicht immer gelang. In diesen Fällen wurde daher die Temperatur aus anderen Versuchen approximiert. Dies ist durch ein * gekennzeichnet.

Aufgrund eines Gerätedefekts sind die Versuchsreihen teilweise nicht vollständig. So konnte für die Stähle X230 und X2 keine Versuchsreihe unter 1 bar Stickstoff aufgenommen werden.

3.1.2 Sinterversuche

Austenitischer Stahl

Die durchgeführten Sinterreihen und die verwendeten Parameter können den Tabellen 3 bis 7 entnommen werden. Die Nomenklatur setzt sich aus der Nummer der Sinterreihe, dem verwendeten Stickstoffpartialdruck und der Sintermethode zusammen. Der Probenname wird gegebenenfalls mit der Temperatur der verwendeten Vakuumhaltstufe ergänzt. So steht der Probenname 4_0,3N_SLPS+700 für eine in der vierten

Sinterreihe bei 0,3 bar Stickstoff mittels SLPS verdichteten Probe, welche bei 700 °C eine Vakuumhaltestufe durchlaufen hat. Die Herstellung der Proben erfolgte in einem Vakuumsinterofen der Fa. Schmetz. Die lose Pulverschüttungen wurden in einem Aluminiumoxidtiegel mit einer Aufheizrate von 10 K/min auf Sintertemperatur erhitzt. Teilweise wurde vor dem Sintern eine Vakuumhaltestufe bei 700 °C durchgeführt. Nach einer Haltezeit von 2 h auf Sintertemperatur erfolgte eine schnellstmögliche Abkühlung mit aktiver Inertgaskühlung. Die Auswahl der für die Einstellung der gewünschten Stickstoffgehalte geforderten Stickstoffpartialdrücke erfolgte mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen. Für den Sollwert von 0,4 % N wurde ein Stickstoffpartialdruck von 0,3 bar eingestellt, für $N_{\text{soll}} = 0,6$ erfolgte die Sinterung unter 0,8 bar N_2 und für $N_{\text{soll}} = 0,825$ unter 1,75 bar N_2 . Nach der Abkühlung erfolgte eine Wärmebehandlung bei 1200 °C mit anschließender Abschreckung in Wasser, um ein ausscheidungsfreies Gefüge einzustellen.

Die Sinterreihen werden im Folgenden erklärt:

Um die Anwendbarkeit der Gas-Festkörperinteraktion zu validieren, wurden in der Sinterreihe 1 zunächst vier Sinterversuche mit einem geringen Probengewicht von etwa 100 g gefahren. Hierbei wurde zum einen der Einfluss der Sintertemperatur bzw. der damit verbundenen Sinterart (Festphasensintern sowie SLPS) untersucht. Da aus dem Schrifttum bekannt ist, dass eine Wärmebehandlung unter Vakuum zu einem besseren Reduktionsergebnis verglichen mit Stickstoff führt (vgl. Kap. 2.3.2), sollte zum anderen die Auswirkung einer Vakuumhaltestufe während des Aufheizprozesses untersucht werden.

Die Sintertemperaturen wurden auf Basis von Differenz-Thermoanalysen im Rahmen früherer Untersuchungen gewählt, welche eine Schmelztemperatur des Stahls X40 unter einem Stickstoffpartialdruck von 0,8 bar von 1345 °C ergaben [8]. Folglich wurden zum einen Proben oberhalb der Solidustemperatur bei 1360 °C, also mittels SLPS, verdichtet und zum anderen bei 1340 °C, also mittels Festphasensintern. Für alle Proben dieser Sinterreihe wurde ein Stickstoffgehalt von 0,825 Ma.-% angestrebt, welcher über Gas-Festkörperinteraktion legiert werden soll. Hierzu wurde der benötigte Stickstoffpartialdruck mittels thermodynamischen Berechnungen auf 1,75 bar für eine Temperatur von 1360 °C berechnet. Für eine Sintertemperatur von 1340 °C ist ein um 100 mbar geringerer Stickstoffdruck notwendig. Aufgrund der Genauigkeit der Druckeinstellung im verwendeten Ofen von ebenfalls 100 mbar wurde allerdings auf eine Anpassung des Drucks verzichtet und ebenfalls ein Druck von 1,75 bar verwendet.

Aus den daraufhin wärmebehandelten Materialien wurden Proben mit Sollbruchstellen hergestellt. Diese Proben wurden zur Analyse der Bruchflächen mittels XPS, REM und EDX verwendet.

Für die Auslegung der Vakuumhaltestufe wurden Ergebnisse aus der Dissertation *Krasokha* [8] herangezogen, welche auf Basis von Restgasanalysen auf eine fortschrittene Reduktion von Oberflächenoxiden bei 1150 °C hinweisen. Jedoch ist ebenfalls bekannt, dass die Verwendung von Vakuum eine Sublimation von Mangan ab etwa 700 °C bedingen kann und eine erhöhte Temperatur die Diffusion von sauerstoffaffinen Elementen gefolgt von einer möglichen fortschreitenden Oxidation begünstigt. Daher wurde das Festphasensintern ergänzt mit einer Haltestufe bei relativ geringer Temperatur von 700 °C (FPS+700) und von 1150 °C (FPS+1150) unter Vakuum, um eine mögliche positive Beeinflussung auf die Oxidreduktion untersuchen zu können.

Die zweite Sinterreihe wurde zum Zwecke der Herstellung von Proben für die Messungen der Zustandsdichte durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.3). Das Probengewicht betrug etwa 400 g pro Sinterversuch. Hierbei wurden drei unterschiedliche Stickstoffgehalte eingestellt mit dem Ziel, den Einfluss des N-Gehaltes auf die Konzentration der freien Elektronen zu untersuchen. Um diese Ergebnisse mit den physikalischen Eigenschaften zu korrelieren, wurden die elektrische Leitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit der Proben gemessen. Als Sollstickstoffwerte wurden 0,4, 0,6 und 0,825 Ma.-% gewählt. Die Probe mit $N_{\text{soll}} = 0,4 \text{ Ma.-%}$ soll die DOS der Probe mit dem Stickstoffgehalt des gasverdünnten Zustandes widerspiegeln und somit als Referenzwert für die beiden erhöhten Stickstoffgehalte dienen. Der Stickstoffgehalt von $N_{\text{soll}} = 0,6 \text{ Ma.-%}$ begründet sich in den Messungen von *Gavrilyuk et al.*, welche bei der Kombination aus ca. 0,4 Ma.-% C und 0,6 Ma.-% N die bislang höchste Elektronendichte ergaben. Der höchste gewählte Stickstoffgehalt beträgt $N_{\text{soll}} = 0,825 \text{ Ma.-%}$. Die Auswahl begründet sich in der mit diesem Gehalt einhergehenden, größtmöglichen Aufweitung des Austenitfeldes in Richtung niedriger Temperaturen und der damit verbundenen niedrigsten Ausscheidungstemperatur für Karbide und Nitride (vgl. Bild 1).

Aufgrund gewonnener Erkenntnisse der ersten beiden Sinterreihen wurde bei der dritten Sinterreihe die Auswirkung einer Auskleidung des Aluminiumtiegels mit Reineisenfolie auf die Verdichtung überprüft, indem zwei Tiegel mit und ohne Auskleidung verwendet wurden. Das Probengewicht betrug etwa 400 g pro Sinterversuch.

Die vierte Sinterreihe diente zur Herstellung von Zugproben. Um Erkenntnisse der vorherigen Sinterreihen zu verifizieren, wurden drei unterschiedliche Stickstoffpartial-

drücke mit dem Ziel der Einstellung der Stickstoffgehalte von 0,4, 0,6 und 0,825 Ma.-% jeweils mit und ohne eine vorgestellten Haltestufe unter Vakuum verwendet. Das Probengewicht betrug jeweils etwa 1 kg.

Die fünfte Sinterreihe wurde ergänzend zur vierten Sinterreihe mit einer detaillierteren Variation der Stickstoffpartialdrücke durchgeführt.

Kaltarbeitsstahl

Um den Einfluss des Stickstoffs auf das Gefüge und die Härtebarkeit des Kaltarbeitsstahls zu evaluieren, wurde eine Sinterreihe zur Herstellung von Sinterlingen aus X245 durchgeführt.

Ziel war es, die Verdichtung und das Härten in einem Verfahrensschritt durchzuführen (Direkthärten, vgl. Dissertation *Blüm* [9]). Das Sintern wurde im Vakuumofen der Firma Schmetz durchgeführt.

Eine Sinterkurve ist schematisch in Bild 8 dargestellt. Zunächst wurde mit 10 K/min aufgeheizt und bei 700 °C (T_{Dwell1}) unter Vakuum eine Haltestufe zur Reduktion der Oberflächenoxide durchgeführt. Diese Reduktionshaltestufe wurde aufgrund der positiven Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften des Stahls X40 (vgl. SR1) gewählt. Es folgte eine Haltestufe zum homogenen Aufsticken des Pulvers. Die Temperatur von 1100 °C (T_{Dwell2}) und die Haltezeit von 120 min wurden auf Basis der Dissertation *Blüm* [9] gewählt. Die Verdichtung erfolgte bei Sintertemperatur (T_{sint}) für 30 min. Der Sinterling wurde daraufhin langsam (2 K/min [9]) auf die Härtetemperatur (T_{Dwell3}) abgekühlt und anschließend mit Gas abgeschreckt. Die Bestimmung von T_{sint} und T_{Dwell3} wird in Kapitel 4.3.2 erläutert. Zusammenfassend ist der Ablauf des Sinterzyklus im Falle der stickstoffgesinterten Probe wie folgt:

- Vakuumhaltestufe zur Oxidreduktion bei T_{Dwell1}
- Aufheizen auf Durchstickungstemperatur T_{Dwell2} mit 10 K/min
- Halten auf T_{Dwell2} unter einem Stickstoffpartialdruck zur Einstellung des Sollstickstoffgehaltes
- Aufheizen auf Sintertemperatur T_{sint} mit 10 K/min
- Halten auf T_{sint} zur Verdichtung
- Langsames Abkühlen auf Härtetemperatur T_{Dwell3} mit 2 K/min

- Halten auf $T_{D_{well}3}$ zur Einstellung eines gleichgewichtsnahen Gefüges
- Abschrecken mit 3 bar Stickstoff auf Raumtemperatur

Duplexstahl

Die für die Verdichtung des Duplexstahlpulvers durchgeführten Sinterreihen wurden ebenfalls im Vakuumsinterofen der Fa. Schmetz durchgeführt. Die Abfolge des Sinterzyklus besteht aus einer Reduktionshaltestufe unter Vakuum, einer Aufstickstufe, einer Verdichtungsstufe sowie einer darauffolgende Haltestufe. Sie wird somit analog zu der im obigen Abschnitt beschriebenen Sinterroute des KAS X245 durchgeführt. Die letzte Haltestufe dient im Falle des Duplexstahls der Einstellung der gewünschten Phasenverhältnisse vor dem schnellstmöglichen Abkühlung unter 3 bar Gasdruck. Die Auslegung der geeigneten Sinterparameter erfolgte mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen und wird unter Kapitel 4.3.3 beschrieben.

3.2 Röntgenographische Untersuchungsmethoden

3.2.1 Röntgenstrahlung

Röntgenstrahlen sind masselose elektromagnetische Strahlen. Klassische Röntgenstrahlung wird in Röntgenröhren erzeugt, indem Elektronen in einem Vakuum zwischen einer Kathode und einer Anode zunächst stark beschleunigt werden, bevor sie beim Auftreffen auf die Anode Röntgenstrahlung in Form einer *kontinuierlichen Bremsstrahlung* emittieren [87]. Die Intensität der Bremsstrahlung erhöht sich mit der Bremsenergie und somit mit der Anzahl und Geschwindigkeit der abgebremsten Elektronen.

In Elektronenspeicherringen werden Elektronen bis nahezu Lichtgeschwindigkeit beschleunigt und durch gereichte Elektromagnete (Wiggler) gezielt abgelenkt und somit abgebremst. Dabei geben die Elektronen sehr energiereiche Strahlung ab, die sogenannte *Synchrotronstrahlung*, welche im Rahmen dieser Arbeit in ihrem fast ungefilterten Spektrum für die energiedispersive (Energy Dispersive Diffraction, EDD) sowie gefiltert für die winkeldispersive Diffraction (Angle Dispersive Diffraction, ADD) genutzt wird [87]. Die hohe Strahlintensität im gesamten Spektrum ermöglicht es durch Filtern nahezu beliebige Wellenlängen in ausreichender Intensität aus dem Synchro-

tronstrahl zu generieren. In Bild 9 ist der Aufbau der im Rahmen dieser Arbeit genutzten Beamline EDDI am Elektronenspeicherring Bessy skizziert.

Von der *kontinuierlichen Bremsstrahlung* wird die *charakteristische Röntgenstrahlung* unterschieden. Diese basiert auf Übergängen von Elektronen innerhalb unterschiedlicher Schalen des Atoms in Richtung geringerer Energien unter Abgabe eines Röntgenquants. Voraussetzung für diesen Vorgang ist das Herausschlagen eines Elektrons aus einer inneren Schale durch Energieübertragung durch beschleunigte Elektronen oder anderer energiereicher Strahlung. Die freigewordene Position wird durch ein Elektron einer höheren Schale aufgefüllt, welches die Energiedifferenz anhand eines Röntgenquants emittiert. Da die Elektronen nur diskrete Energieniveaus in den Schalen um den Atomkern einnehmen können, sind auch die entstehenden Röntgenquanten spezifisch für das jeweilige Element. Daher emittieren klassische Röntgenröhren neben der kontinuierlichen Bremsstrahlung auch die für das Anodenmaterial charakteristische Röntgenstrahlung, welche aus dem Bremsspektrum gefiltert und für Materialanalysen in der winkeldispersiven Röntgendiffraktion verwendet werden [87].

Im Folgenden sollen die verwendeten Methoden in Kürze vorgestellt werden.

3.2.2 Diffraction

Die Diffraction verfolgt das Ziel der Untersuchung des kristallinen Aufbaus der einzelnen Gefügebestandteile und damit der Analyse der Phasen des Pulvers.

Trifft Röntgenstrahlung auf Materie kommt es zu Wechselwirkungen. So wird die Energie und Intensität geschwächt (Absorption) sowie die Richtung der Strahlung geändert (Streuung) [87]. Für die Diffraction ist die Streuung der Röntgenstrahlung wesentlich, welche in diesem Kontext auch als Beugung bezeichnet wird [87].

Eine ideale Kristallstruktur besteht aus der periodischen Wiederholung von einzelnen oder gruppierten Atomen, Ionen oder Molekülen. Ersetzt man diese sich wiederholende Struktur, auch *Basis* genannt, durch Punkte, so nennt man die entstehende Darstellungsart *Gitter* [87]. In dieses Gitter können *Netzebenen* gelegt werden, indem mindestens drei Gitterpunkte verbunden werden. Die Netzebenen können durch ein von außen aufgeprägtes dreidimensionales Koordinatensystem in ihrer Lage eindeutig beschrieben werden. Da jedoch nicht die einzelne sondern vielmehr die periodische Wiederholung dieser Netzebenen, also die *Netzebenenschar* von Bedeutung für die Röntgendiffraktion ist, nutzt man zur Beschreibung der Netzebenenschar den kleinsten Teiler der reziproken Achsenabschnitte, genannt *Millersche Indizes* h , k und

l [87]. Jede Netzebenenschar hat einen definierten Abstand zwischen den einzelnen Ebenen, den Netzebenenabstand d_{hkl} .

Nach *Bragg* werden die einfallenden Röntgenstrahlen an eben diesen Netzebenen reflektiert. Hierbei wird die Strahlung nicht nur an der obersten, sondern auch in den darunter liegenden Netzebenen gebeugt. Weiterhin gilt die geometrische Gegebenheit, dass der Einfallswinkel gleich dem Ausfallswinkel ist. Aufgrund der Parallelität der Ebenen wird der Strahl in tiefer liegenden Ebenen gleichermaßen reflektiert und tritt parallel zum ersten Teilstrahl aus der Probe aus. Da der zurückgelegte Weg des Strahls in tiefer liegenden Netzebenen weiter ist, ist der Strahl jedoch phasenverschoben. Die einzelnen gebeugten Strahlen können aufgrund ihrer Natur als elektromagnetische Welle miteinander interferieren und sich somit verstärken oder auslöschen. Nur, wenn die Wegdifferenz zwischen dem ersten und zweiten Teilstrahl ein vielfaches der Wellenlänge beträgt, führt die Phasenverschiebung zu einer positiven Interferenz, d.h., die Strahlung wird verstärkt. Da der Gitterebenenabstand d_{hkl} substanzspezifisch und die Wellenlänge λ im Fall eines monochromen Strahls vorgegeben ist, hängt die Art der Interferenz (Schwächung/Verstärkung) von dem Einfallswinkel des Strahls auf die Netzebenenschar θ_{hkl} ab. Die Bedingung zur Verstärkung der Wellen wurde von Bragg in der *Braggschen Gleichung* zusammengefasst:

$$n \cdot \lambda = 2 \cdot d_{hkl} \cdot \sin(\theta_{hkl}) \quad (3.1)$$

Jedes Kristallgitter besitzt also eine regelmäßige Kristallstruktur, welche als Beugungsgitter fungiert. Da diese Struktur spezifisch für die jeweilige Substanz ist, ist auch das entstehende Beugungsdiagramm charakteristisch und erlaubt eine Identifikation des Materials [87]. Für die Auswertung der Diffraktogramme liegen Datenblätter vor. Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Datenblätter sind in Tabelle 8 aufgelistet.

Winkeldispersive Diffraction

Die winkeldispersive Röntgendiffraktion basiert auf der Streuung des monochromen Röntgenstrahls an einer Netzebenenschar. Da es, wie beschrieben, mehrere Netzebenen in einem Kristallgitter gibt, weist eine Substanz mehrere spezifische Einfallswinkel auf, welche zu einer Verstärkung der gebeugten Röntgenstrahlen führt, sogenannte Glanzwinkel. Um diese Reflexe zu erhalten, ist folglich ein Abfahren der Probe in einem breiten Winkelbereich notwendig. Die Reflexionen können analog zu

der zugrunde liegenden Netzebenenchar (hkl) bezeichnet werden. Die charakteristischen Reflexe bei den spezifischen Winkeln erlauben eine Identifikation der Substanz. Hierfür wird die Intensität über den Winkel aufgetragen. Besteht das Material aus mehreren Phasen, so überlagern sich die Reflexionen dieser im Diffraktogramm.

Im Rahmen dieser Arbeit wird die winkeldispersive Diffraktion an einem Röntgendiffraktometer Bruker D8 Advance mit einer Kupfer-Anode ($\lambda = 0,154 \text{ nm}$) sowie anhand von monochomatisierter Synchrotronstrahlung ($\lambda = 0,459 \text{ nm}$) am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA an der Beamline 9 durchgeführt (vgl. auch [88]).

Die Untersuchungen am Röntgendiffraktometer bei Raumtemperatur erfolgten an polykristallinen Pulver- und Bulkproben. Um einen Einfluss der Textur zu reduzieren, wurden die Proben während der Messung rotiert. Eine Auswertung der Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe der Software Diffrac.eva der Firma Bruker. Zusätzlich wurden Hochtemperaturversuche (HT-XRD) durchgeführt. Hierzu wurden Pulverproben zwischen 500°C und 1200°C mit einer Aufheizrate von 10 K/min in der an der XRD angeschlossenen Hochtemperatur-Heizkammer HTK16N der Firma Anton Paar erwärmt. Es erfolgten Messreihen unter 1 bar Argon sowie unter 1 bar Stickstoff. Während des Aufheizens wurde alle 60 s für 60 s ein Spektrum aufgenommen. Der verwendete Detektor besteht aus 192 gereihten Streifendetektoren, wodurch eine zeitgleiche Messung über einen Winkelbereich von $2,99\ 2\theta$ ohne Abfahren des Winkelbereiches ermöglicht wird. Diese Versuchsanordnung wurde für die Hochtemperaturversuche gewählt, um in dem gewählten Winkelbereich in einer möglichst kurzen Zeitspanne auswertbare Diffraktogramme zu generieren.

Weitere Messungen bei Raumtemperatur wurden am Elektronenspeicherring DELTA durchgeführt. Als Pulver vorliegendes Untersuchungsmaterial wurde hierfür in Glaskapillare (Durchmesser $0,5 \text{ mm}$) gefüllt, die während der Messung rotierten. Durch die Strahlgenerierung am Elektronenspeicherring ist die Intensität (Photonenfluss) der Strahlung sehr hoch, wodurch lange Messzeiten, wie sie in der herkömmlichen auf Röntgenkathoden basierten Röntgendiffraktion üblich sind, vermieden werden. Jede Messung umfasste 30.000 counts, wozu Messzeiten von ca. 5 min benötigt wurden.

Die Spektren zeichnen sich durch eine hohe Brillanz und ein geringes Rauschen aus und erlauben somit eine Detektion selbst geringer Phasenanteile. Zudem können aus der Form der Reflexe Aussagen über die Kristallitgröße und Mikroeigenspannungen gewonnen werden [87]. Die am DELTA aufgenommenen Diffraktogramme werden zunächst normiert, damit Intensitätsunterschiede, die durch variierende Primärstrahl-

lung bedingt sind, ausgeglichen werden. Diese Normierung geschieht an dem intensitätsreichsten Reflex, welcher folglich der dominierenden Phase zuzuordnen ist. Die Auswertung der normierten Diffraktogramme erlaubt dann eine qualitative Aussage über das Verhältnis der anderen auftretenden Phasen zu der dominierenden Phase in Abhängigkeit von der Pulverkorngröße. Die Auswertung der normierten Diffraktogramme erfolgte mit Hilfe des vom DELTA bereitgestellten Programms *Light Graphics Windows*, die Darstellung anhand Origin.

Energiedispersive Diffraction

Wie in Kapitel 3.2.2 beschrieben, wechselwirkt die elektromagnetische Welle der Röntgenstrahlung mit Materie und es kommt analog zu Gleichung 3.1 zu positiven Interferenzen. Im Gegensatz zur winkeldispersiven Anordnung blickt in der energiedispersiven Anordnung der Primärstrahl in einem festen engen Raumwinkel θ auf die Probe. Trifft nun der polychromatische Strahl auf eine Netzebenenchar, so ist in dem ungefilterten Spektrum auch die Wellenlänge enthalten, welche für den aufgeprägten Winkel zu einer positiven Interferenz führt. Es wird somit ohne Variation des Einstrahlwinkels ein Spektrum aus spezifischen Wellenlängen reflektiert, welches zur Charakterisierung des Materials herangezogen werden kann. In polykristallinen mehrphasigen Materialien ist dieses Spektrum eine Überlagerung der einzelnen spezifischen Spektren. Jeder an einer Netzebenenchar (hkl) reflektierten Wellenlänge λ lässt sich leicht eine spezifische Energie E_{hkl} zuordnen:

$$\lambda = \frac{hc}{E_{hkl}} \quad (3.2)$$

Hierbei ist h die Plancksche Konstante und c die Lichtgeschwindigkeit. Die energiedispersive Braggsche Gleichung setzt die Energie in Zusammenhang mit dem Netzebenenabstand d_{hkl} :

$$E_{hkl} = n \cdot \frac{hc}{2\sin\theta} \cdot \frac{1}{d_{hkl}} \quad (3.3)$$

Energiedispersive Diffraction wurde im Rahmen dieser Arbeit am Elektronenspeicherring Bessy II in Berlin an der Beamline EDDI durchgeführt.

Ein großer Vorteil der energiedispersiven Diffraction ist, dass ein Abfahren der Winkel entfällt. In Kombination mit der hohen Intensität der verwendeten Synchrotronstrahlung ist die Aufnahme von Spektren in kurzen Messzeiten möglich. Hierdurch ist eine

Materialuntersuchung während des Aufheizens der Pulver (in-situ) und die damit verbundene Detektion von Phasenveränderungen möglich.

Die Messzeit betrug 60 s pro Spektrum, die Messfläche betrug 1 x 1 mm, der Einstrahlwinkel θ wurde mit $\theta = 3^\circ$, bzw 6° gewählt. die Messungen an losen Pulverschüttungen wurden kontinuierlich während des Aufheizens der Probe mit einer Heizrate von 10 K/min bis zum Erreichen der maximal erreichbaren Temperatur von $\sim 1000^\circ\text{C}$ aufgenommen. Die Wärmebehandlung der Proben erfolgte in einem diffraktionsgeeigneten Ofen TK1100 der Fa. Anton Paar wahlweise unter Helium oder Stickstoff mit einem leichten Überdruck von etwa 1,25 bar. Die Auswertung wurde mit Hilfe des von Bessy zur Verfügung gestellten auf Mathematica-basierten Programms *EDDI* durchgeführt, die graphische Darstellung erfolgte mittels Origin.

Bestimmung der Gitterkonstanten mit Hilfe der Diffraktion

Über den Netzebenenabstand d_{hkl} (Gleichung 3.1 im Falle der winkeldispersiven und 3.3 im Falle der energiedispersiven Diffraktion) lässt sich bei kubischen Materialien die Gitterkonstante a_{hkl} bestimmen:

$$d_{hkl} = \frac{a_{hkl}}{\sqrt{h^2 + k^2 + l^2}} \quad (3.4)$$

Die Gitterkonstante wird neben mechanischen Spannungen auch durch Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Phasen beeinflusst. So bewirkt z.B. die Einlagerung von Stickstoff oder Kohlenstoff im austenitischen Gitter oder die Umwandlung von MC in M(C,N) eine Änderung der jeweiligen Gitterkonstante. Eine Aufweitung des Gitters führt zu einer Verschiebung der Peak- oder Reflexposition zu geringeren Energien (EDD) bzw. Winkeln (ADD) und vice versa. Daher ist der Verlauf der Gitterkonstanten der einzelnen Phasen von großer Aussagekraft für die im Rahmen dieser Arbeit wichtigen Fragestellungen der Gas-Festkörperinteraktion. Die Auswertung der Peakpositionen erfolgt für die in-situ-Spektren mit Hilfe des Mathematica-Makros *EDDI*. Soweit möglich, werden für die Untersuchung einer Phase mehrere nicht überlagerte Peaks bzw. Reflexe ausgewertet und ein Mittelwert bestimmt. Anhand einer manuellen Eingabe der ungefähren Peakposition und Peakbreite erfolgt ein Fit nach Gauss der einzelnen Peaks. Dieser Fit liefert unter anderem die Position des Peakmaximums, welche als Funktion der Temperatur aufgetragen werden kann. Um eine Beeinflussung durch die manuell eingegebenen Anfangswerte auszuschließen, wurden diese Parameter für beide verwendeten Atmosphären, Helium und

Stickstoff, und über das gesamten Temperaturintervall beibehalten. Die Parameter können Tabelle 9 entnommen werden.

Die während des Aufheizens gemessene Veränderung der Gitterkonstante aufgrund der chemischen Veränderungen überlagert sich mit einer Aufweitung durch die Wärmeausdehnung des Gitters. Die Wärmeausdehnung einer Phase verläuft linear und kann somit anhand eines linearen Fits bestimmt werden. Eine Abweichung der Gitterkonstanten von diesem linearen Verlauf kann auf eine Stickstoff- bzw. Kohlenstoffaufnahme oder -abgabe hinweisen. Um den Zusammenhang mit der Stickstoffatmosphäre sicherzustellen, erfolgt zudem stets ein Vergleich zu dem Verlauf der Gitterkonstanten unter Inertgas.

Im Falle von Austenit kann aus der Gitterkonstanten zudem auf die Menge des gelösten Stickstoffs oder Kohlenstoffs geschlussfolgert werden, wie in [15] beschrieben wird. Hier gilt der Zusammenhang zwischen Gitteraufweitung Δa_{hkl} und gelöstem Stickstoff in At.-% x wie folgt:

$$x \cdot c = 100 \cdot \frac{\Delta a_{hkl}}{a_{hkl}} \quad (3.5)$$

Zu beachten ist, dass auch innere und äußere Spannungen sowie gelöste Substitutionsatome die Gitterkonstante beeinflussen. Im Falle dieser Arbeit wird die Metalloidkonzentration bei hohen Temperaturen berechnet, wodurch der Einfluss der Spannungen als vernachlässigbar angenommen wird. Da diese Faktoren jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden können, kann diese indirekte Messmethode der Metalloidkonzentration keine vollkommene Messsicherheit bieten. Zudem wird die durchschnittliche Konzentration berechnet, die lokale Konzentration kann abweichen.

Der Faktor c ist materialspezifisch. In [15] sowie in [89] kann eine tabellarische Auflistung der in der Literatur gefundenen Konstanten gefunden werden. Im Falle des Stahls X40 wird im Rahmen dieser Arbeit $c = 0,24$ angenommen. Dieser Faktor wurde von *Ledbetter und Austin* [90] für einen Fe-18Cr-10Ni Stahl experimentell bestimmt. Für die Kaltarbeitsstähle X245 und X230 wird c mit 0,224 angenommen. Diese Konstante wurde von *Liu Cheng et al.* [91] für reines Eisen bestimmt. Diese Faktoren können von der Realität abweichen und sind für die Aufweitung bei Raumtemperatur bestimmt. Die Anwendung der Gleichung 3.5 bei erhöhter Temperatur und die daraus resultierende mögliche Abweichungen werden in Kapitel 5.1.2 betrachtet.

3.2.3 Photoelektronenspektroskopie

Bei der Photoelektronenspektroskopie, auch XPS nach der englischen Bezeichnung X-ray photoelectron spectroscopy genannt, wird die Oberfläche eines Materials mit niederenergetischer Röntgenstrahlung einer definierten Wellenlänge bestrahlt. Diese Photonen mit der spezifischen Energie E_{ph} dringen nur in die ersten Schichten des Materials ein und bedingen eine Ionisation kernnaher Elektronen. Außerhalb des Probenmaterials wird das emittierte Elektron detektiert und seine kinetische Energie E_{kin} bestimmt. Aufgrund der Energieerhaltung muss E_{kin} gleich der primären Photonenenergie abzüglich der Bindungsenergie E_{Bin} und der bekannten Austrittsarbeit θ sein:

$$E_{\text{ph}} = E_{\text{Bin}} + E_{\text{kin}} + \theta \quad (3.6)$$

Die Bindungsenergie ist spezifisch für die Schale und das Element. Da der Bindungsstatus (z.B. metallisch oder oxidisch) die Bindungsenergie leicht verschiebt, kann zusätzlich seine Bindungsart bestimmt werden. Dadurch ist XPS hervorragend zur Identifikation selbst dünnster Oxidschichten geeignet.

Um die in dieser Arbeit verwendeten Bezeichnungen zu verstehen, ist eine genauere Betrachtung der Schalen und ihrer Energieniveaus notwendig.

Um den positiv geladenen Atomkern befinden sich negativ geladene Elektronen, welchen je nach ihrer Position verschiedene Energien zugeordnet werden können. Ähnliche Energieniveaus werden zu Schalen zusammengefasst. Schalen werden mit der Hauptquantenzahl n , oftmals symbolisiert durch Buchstaben ($1 = K$, $2 = L$, $3 = M$, $4 = N$, $5 = O$) benannt [67, 87]. Je höher die Hauptquantenzahl, desto weiter ist das Elektron vom Atomkern entfernt und desto geringer ist sein Energiebetrag [67]. Die Besetzung der Schalen erfolgt nach dem Pauliprinzip von innen nach außen.

Die Hauptschalen spalten sich in insgesamt n Unterschalen auf, bezeichnet durch die Nebenquantenzahl $l = 0, 1, 2, \dots, n-1$. Auch die Nebenquantenzahl werden häufig mit den Kleinbuchstaben s ($l = 0$), p ($l = 1$), d ($l = 2$) und f ($l = 3$) bezeichnet. Die Unterschalen bestehen wiederum aus Orbitalen. Die Anzahl der Orbitale berechnet sich über $2l + 1$. Sie werden mit der Magnetquantenzahl m bezeichnet, wobei gilt $m = -l, -(l-1), \dots, 0, \dots, (l-1), +l$. Auf jeder Hauptschale und ihren Unterschalen mit Orbitalen befinden sich maximal $2n^2$ Elektronen. Die Elektronen weisen eine Drehbewegung, den sogenannten Spin, auf. Selbst zwei sich auf einer Unterschale

befindlichen Elektronen weisen somit unterschiedliche Drehimpulse, bezeichnet durch die Spinquantenzahl s , auf. s kann hierbei $\pm \frac{1}{2}$ betragen.

Beispiel: Die L-Schale hat die Hauptquantenzahl $n = 2$ und besitzt damit zwei Unterschalen, bezeichnet durch die Nebenquantenzahlen $l = 0$ (bzw. s) und $l = 1$ (bzw. p). Die Unterschale $2s$ besteht aus einer ($m = 0$), die Unterschale $2p$ aus drei ($m = -1, 0, 1$) Orbitalen ($2l+1$). Insgesamt können somit auf vier Orbitalen aufgrund der zwei unterschiedlichen Spins acht Elektronen aufgenommen werden ($2n^2$).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Photoelektronenspektroskopie zur Charakterisierung der Oberflächenoxide der verwendeten Pulver verwendet. Zudem wurde eine abgewandelte Form der Photoelektronenspektroskopie zur Evaluierung des Zustandes an der Fermikante verwendet. Hierzu wurde als Primärstrahlung eine weiche Röntgenstrahlung verwendet, wie später erläutert.

Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung $> 1\text{ keV}$

Die Untersuchung des Ausgangszustandes sowie des Zustands nach einer Wärmebehandlung unter Vakuum bei 900 °C wurden am Lehrstuhl für Technische Chemie an der Ruhr-Universität durchgeführt. Hierzu wurde Röntgenstrahlung mit einer Primärenergie von 1487 eV (Al K_{α}) verwendet.

Die Messung im Ausgangszustand erfolgte an losen Pulverschüttungen. Anschließend erfolgte eine Wärmebehandlung mit einer Heizrate von 10 K/min bei 900 °C für 15 min unter Vakuum (ca. 10^{-5} mbar) in einem an der Messkammer angeschlossenen Ofen. Nach der Abkühlung unter Vakuum erfolgte die zweite Messung an der wärmebehandelten Probe ex-situ. Die Messung im Ausgangszustand konnte für allen vier untersuchten Pulvern durchgeführt werden, die Messung der wärmebehandelten Proben aufgrund der begrenzten Messkapazität für die Stähle X40 und X245. Mit Hilfe des Übersichtsscans, dem Survey-Spektrum, wurden zunächst die Elementgehalte der Oberfläche bestimmt und daraufhin in Detailscans der Bindungsstatus einiger Elemente.

Die weiterführende Untersuchung des Stahls X40 erfolgte an einer XPS des Typs PHI 5500 an der Chalmers Universität in Schweden am Departement of Materials and Manufacturing Technology. Die Pulver wurden vor der Messung zu dünnen Plättchen kompaktiert. Dank einer an die Messkammer angeschlossene Kammer mit einer Heizvorrichtung war es möglich, die Proben unter Stickstoff oder Vakuum vor der Messung wärmezubehandeln. Diese Wärmebehandlung erfolgte für eine Dauer von 1 h entwe-

der unter Hochvakuum (ca. 10^{-7} mbar) oder unter Umgebungsdruck Stickstoff. Die höchste erreichbare Temperatur war hierbei 1000°C unter Vakuum und 800°C unter Stickstoffatmosphäre. Der Transport und die Messung der abgekühlten Probe kann daraufhin im Vakuum und somit ohne eine erneute Kontamination mit der Atmosphäre erfolgen. Eine Messfläche mit einem Durchmesser von $\sim 0,8$ mm ermöglicht die Messung einer ausreichenden Anzahl an Pulverkörnern. Mit Hilfe von Ar-Sputtern konnte zwischen den Messungen Material abgetragen werden, wodurch die Erfassung von Tiefenprofilen ermöglicht wurde.

Die Kammer verfügte über eine Brechvorrichtung, wodurch die Untersuchung von Bruchflächen bereits versinterter Materialien ermöglicht wurde. Zur Herstellung von Proben für die Bruchflächenanalyse wurden Proben der Maße $4 \times 4 \times 10 \text{ mm}^3$ vorgefertigt und mit einer umlaufenden Nut von $0,75 \text{ mm}$ versehen, um die Sollbruchstelle zu definieren. Hieraus resultierte eine Bruchfläche von $2,5 \times 2,5 \text{ mm}^2$. Das Brechen erfolgte in einer an die XPS angeschlossene Hochvakuumkammer. Anschließend wurde die Probe in die Messkammer transferiert und mittels XPS gemessen. Hierbei wurde durch Ätzung schrittweise Material abgetragen, um ein Tiefenprofil zu erzeugen.

Photoelektronenspektroskopie mit Röntgenstrahlung $< 1 \text{ keV}$

Für die Messung der Zustandsdichte wird die Dichte der Elektronen nahe der Fermikante gemessen. Diese ist, wie in Kapitel 2.1.1 beschrieben, bedeutend für das Potential der Erhöhung der Konzentration freier Elektronen und somit für die Stärkung des duktilen metallischen Charakters des Stahls. Die Messung der Zustandsdichte wurde lediglich am Stahl X40 durchgeführt, da hier die Konzentration der Elektronen an der Fermigrenze von hoher Bedeutung für die mechanischen und physikalischen Eigenschaften ist. Es wurden drei pulvermetallurgisch hergestellte Proben gemessen, mit den Sollstickstoffwerten (N_{soll}) von $0,4$, $0,6$ und $0,825 \text{ Ma.-%}$. Der Gehalt des Kohlenstoffs wurde nicht variiert.

Diese Messung wurde am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA, an der Beamline 5 (zugehörig FZ Jülich) durchgeführt. Die hierzu verwendete Anlage ist von Grundsatz ein XPS-System und wird mit geringer Primärstrahlintensität ($100 - 860 \text{ eV}$) betrieben. Diese Primärstrahlenergie wird zum größten Teil der weichen Röntgenstrahlung zugeordnet, überschneidet sich jedoch teilweise bereits mit der XUV (extrem ultraviolette Strahlung, $< 100 \text{ eV}$). Aufgrund dieser geringen Primärstrahlung

besitzt das Verfahren eine sehr geringe Eindringtiefe und eine hohe Oberflächensensitivität.

Für die Messung der Zustandsdichte steht im Gegensatz zur klassischen XPS-Messung nicht die Erfassung der charakteristischen Elementpeaks, sondern der Bereich um die Fermikante im Vordergrund. Die durch die Primärstrahlung herausgeschlagenen Elektronen in der Nähe der Fermikante werden hierbei detektiert, ihre Bindungsenergie ermittelt und ihre Verteilung aufgezeichnet.

Die zuvor verdichteten Proben (Sinterreihe 2, vgl. Kap. 3.1.2 und 4) wurden vor der Messung getrennt, auf 1 μm poliert und unter Aceton und Ethanol im Ultraschallbad gereinigt. Die Durchführung dieser Experimente am Elektronenspeicherring erlaubt eine Variation der Primärstrahlenergie, wobei gilt, je höher die Energie des Primärstrahls, desto größer die Informationstiefe. Da ausschließlich niederenergetische Strahlung (100 - 860 eV) verwendet wurde, war eine Entfernung der Oberflächenoxide vor der Messung notwendig, um eine Beeinflussung der Messungen durch die Oxide möglichst zu vermeiden. Diese Entfernung erfolgte durch eine eigens für diese Arbeit konzipierte Kratzeinrichtung, welche eine Beseitigung der Oxidschichten im Vakuumsystem der Anlage erlaubte, um eine erneute Oxidation an der Atmosphäre zu vermeiden. Zudem erfolgte vor der Messung eine Erwärmung auf 100 °C, um kondensiertes Wasser von der Probenoberfläche zu entfernen. Da das Kratzen manuell erfolgte, wurde der Erfolg des Kratzens mittels Augerelektronenmessung überprüft. Hierbei wurden der Kohlenstoff- und Sauerstoffpeak betrachtet, welche sich bei einer erfolgreichen Entfernung der Oxidschicht auf dem Grundniveau befinden sollten.

Es galt herauszufinden, ob die mit einem erhöhten N-Gehalt einhergehenden Vorteile ebenfalls mit einer gesteigerten DOS einhergehen oder ob der Wert absinkt und somit mit einer Verschlechterung der Duktilität und Leitfähigkeit zu rechnen ist. Da die Strahlintensität am DELTA nicht konstant ist, ist die Anzahl der auf die Probe auftreffenden primären Photonen nicht für jede Probe gleich. Die Intensität der aufgenommenen Spektren kann folglich nicht direkt verglichen werden. Daher wurden die Spektren zunächst integriert und anhand der ermittelten Fläche normiert. Da die Fläche unter dem Spektrum der Anzahl der detektierten Photonen gleichzusetzen ist, entsteht durch dieses Gleichsetzen der Fläche bzw. der detektierten Photonen eine Vergleichbarkeit der Intensitäten.

Wie in Formel 3.6 ersichtlich ist, hängt die Berechnung der Bindungsenergie von der Primärenergie der Photonen ab. Aufgrund möglicher Ungenauigkeiten des verwendete-

ten Monochromators ist die Primärenergie jedoch leichten Schwankungen unterworfen und muss ebenfalls korrigiert werden. Hierzu werden die Spektren an dem intensitätsreichsten Peak, dem Fe3p-Peak, ausgerichtet. Dieser hat eine definierte Bindungsenergie von 53,1 eV.

3.2.4 Energiedispersive Röntgenspektrometrie

Bei der energiedispersiven Röntgenspektrometrie, auch EDX für energy dispersive X-ray spectrometry, wird die Probe mit einem Elektronenstrahl angeregt, wodurch kernnahe Elektronen ionisiert werden. Besetzen höherenergetische Elektronen diesen energetisch günstigeren Platz in der Atomschale, wird die Differenzenergie als Röntgenquant emittiert. Diese *charakteristische Röntgenstrahlung* wird detektiert und erlaubt eine Identifikation eines oder mehrerer Elemente. Die Bezeichnung erfolgt analog zu dem in Kapitel 3.2.3 beschriebenen Muster.

EDX-Messungen wurden zur Charakterisierung einzelner Phasen genutzt. Hierfür wurde die in den verwendeten Rasterelektronenmikroskopen (Kapitel. 3.3.3) installierten Röntgenanalyseeinheiten der Typen Gemini (LWT), bzw. INCA (Chalmers) verwendet. Der Arbeitsabstand betrug 8 mm, die Beschleunigungsspannung wurde variiert und wird im einzelnen angegeben.

3.2.5 Augerelektronenspektroskopie

Wird ein durch Ionisation generiertes Loch in der Elektronenstruktur durch ein höherenergetisches Elektron aufgefüllt, wie unter Kapitel 3.2.4 beschrieben, dann kann die freiwerdende Energie auf ein anderes Elektron des Atoms übertragen werden, welches daraufhin als Auger-Elektron das Atom verlässt und detektiert werden kann. Aufgrund der kinetischen Energie dieses Elektrons kann es eindeutig einem Element zugeordnet werden. Der Auger-Effekt ist sehr oberflächensensitiv und wird im Rahmen dieser Arbeit zur Evaluierung der erfolgreichen mechanischen Entfernung der Oxidschicht als Vorbereitung zur Messung der Density of States am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA genutzt.

3.3 Bildgebende Verfahren

3.3.1 Probenpräparation

Für rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen von Querschliffen wurden die Proben zunächst warm in elektrisch leitendes Kunstharz eingebettet, dann mit Hilfe der Schleifmaschine Phoenix 200 (Fa. Buehler) auf SiC-Papier geschliffen, auf der Mehrpoliermaschine Phoenix 4000 (Fa. Buehler) bis auf 1 μm poliert und anschließend feinst-poliert mit einer Oxid-Polier-Suspension. Anschließend wurden die Proben im Ultraschallbad gereinigt.

3.3.2 Lichtmikroskopie

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (LiMi-Aufnahmen) wurden im Hellfeldkontrast an dem Lichtmikroskop BX60M der Fa. Olympus und der angeschlossenen Digitalkamera SpeedXT core5 (Fa. Jenoptik) aufgenommen. Die gewählten Vergrößerungen sind der Bildunterschrift zu entnehmen. Das Auflösungsvermögen der Lichtmikroskopie ist durch die Wellenlänge des Lichts auf 0,5 μm begrenzt [92].

3.3.3 Rasterelektronenmikroskopie

Die maximale Auflösung des Rasterelektronenmikroskops (REM) ist mit $\leq 2 \text{ nm}$ sehr hoch [92], wodurch Vergrößerungen von über 100.000 x erzielt werden können. Bei der Rasterelektronenmikroskopie wird die Probe unter Vakuum mit einem Elektronenstrahl abgerastert. Die Primärelektronen wechselwirken mit einem charakteristischen Probenvolumen, der sogenannten Anregungsbirne. Das Volumen nimmt dabei mit steigender Beschleunigungsspannung des Primärelektronenstrahls und sinkender Ordnungszahl des Probenmaterials zu. Hierbei werden charakteristische Röntgenstrahlung sowie Elektronen im Material freigesetzt (vgl. Kapitel 3.2), welche je nach ihrer Ursprungstiefe noch im Material geschwächt bzw. absorbiert werden. Die charakteristische Röntgenstrahlung kann, wie in Kapitel 3.2.4 erläutert, mit Hilfe der EDX-Analyseeinheit für die chemische Analyse verwendet werden. Zur Abbildung der Probenoberfläche wird zumeist der Sekundärelektronenkontrast verwendet (SE), dieser nutzt die in der Probe durch Primärelektronen freigesetzte Sekundärelektronen. Diese stammen aus dem oberflächennahen Bereich, etwa 5 nm, der Probe und

erzeugen ein stark topographisches Bild. Hierbei erscheinen erhabene Flächen hell und zurückgesetzte dunkel, wodurch ein plastisches Bild entsteht [93, 94].

Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Bild von Oberflächenoxiden zudem ein In-Lens Detektor verwendet. Dieser ermöglicht aufgrund seiner räumlichen Anordnung eine höhere laterale Auflösungen auf Basis von Sekundärelektronen [94].

Ebenfalls verwendet wurde der Rücksteuelektronenkontrast, welcher von der Probe elastisch reflektierte Primärelektronen nutzt. Die Anzahl der reflektierten Elektronen ist von der Ordnungszahl des reflektierenden Materials abhängig, wodurch Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung abgebildet werden können.

REM-Aufnahmen wurden am LWT an einem Rasterelektronenmikroskop des Typs Leo Gemini 1530VP und an der Chalmers University des Typs Leo Gemini 1550VP aufgenommen.

3.4 Analysen der chemischen Zusammensetzung

3.4.1 Optische Funkenspektrometrie

Mit Hilfe des Funkenspektrometers QSG 750 der Fa. OLBf kann die Gesamtzusammensetzung der Materialien untersucht werden. Hierzu wird die Probe zunächst geschliffen. Daraufhin wird zwischen der Probe und einer Kathode ein Lichtbogen gezündet, welcher Teile der Probe verdampft und gleichzeitig die verdampften Atome anregt. Die daraufhin entsandte elektromagnetische Strahlung, welche charakteristisch für die Atome ist (vgl. Kapitel 3.2.4), wird zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung herangezogen [95]. Im Rahmen dieser Arbeit wurden heißisostatisch gepresste Proben jeweils drei mal gemessen und anschließend ein Mittelwert bestimmt.

3.4.2 Stickstoff- und Sauerstoffanalyse

Die Stickstoff- und Sauerstoffanalysen erfolgten anhand der Verbrennungsanalyse mittels des Analysators ONH 2000 der Fa. Eltra GmbH. Hierzu wird das Gerät zunächst kalibriert, woraufhin die Probe in einem Grafittiegel unter einem Lichtbogen verbrannt wird. Die Stickstoffkonzentration wird von einer Wärmeleitzelle, die Sauerstoffkonzentration per Infrarotsystem erfasst. Die Messungen der Konzentrationen erfolgte anhand dreier Einzelproben.

3.5 Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften

3.5.1 Zugversuch

Die Zugversuche wurden an der Zugmaschine Roell Z100 der Fa. Zwick unter Einhaltung von DIN EN 10002-1 durchgeführt. Hierzu wurden Zugproben (M5, $\varnothing = 3 \text{ mm}$, $l = 17 \text{ mm}$) bei Raumtemperatur im quasistatischen Zugversuch mit $0,5 \text{ mm/min}$ ($0,00049/\text{s}^{-1}$) bis zum Bruch gezogen. Der Traversenfahrweg sowie die Dehnung wurden aufgezeichnet und dienen zur Ermittlung der mechanischen Zugkennwerte. Die Kennwerte wurden aus mindestens drei erfolgreich gezogenen Proben gemittelt.

3.5.2 Härtemessung

Die Makrohärtemessungen der Proben wurde nach DIN 17021-1 an Querschliffen mit dem Härteprüfverfahren nach Vickers an dem Härteprüfer KB30 der Fa. KB Prüftechnik durchgeführt. Die Last wurde mit $294,2 \text{ N}$ (HV 30) gewählt. Die Mikrohärtete wurde am Härtemesser Metaplan der Firma Richter-Jung gemessen. Hierzu wurde die Last mit $0,49 \text{ N}$ (HV 0,05) gewählt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens fünf Einzelmessungen.

3.6 Untersuchungen der physikalischen Eigenschaften

3.6.1 Wärmeleitfähigkeit

In Festkörpern erfolgt die Wärmeleitung durch die Bewegung von Elektronen und durch die Weitergabe von Gitterschwingungen. Diese Gitterschwingungen werden durch Stoßprozesse der Phononen (Energiequanten) beschrieben. Folglich wird die Wärmeleitung in einen elektronischen und einen phononischen Anteil unterteilt, wobei der elektronische bei Metallen in der Regel aufgrund der hohen Anzahl freier Elektronen überwiegt. Beide Leitungszweige werden jedoch durch Streuprozesse geschwächt.

Eine Streuung kann an den Teilchen selbst, aber auch an äußeren Streuzentren erfolgen, wie an Gitterfehlern (Fremdatome, Leerstellen, Versetzungen und Phasengrenzen).

Um das Vermögen eines Körpers Wärme zu leiten auszudrücken, wird die Wärmeleitzahl λ_{th} verwendet, welche das Produkt aus der Dichte ρ , der materialspezifischen Temperaturleitfähigkeit a_{th} und der Wärmekapazität c_p des Materials ist:

$$\lambda_{th} = \rho \cdot a_{th} \cdot c_p \quad (3.7)$$

Der Kehrwert der Wärmeleitzahl ist der Wärmeleitwiderstand, welcher ebenfalls in einen elektronischen und einen phononischen Anteil unterteilt werden kann. Allgemein gilt, je ausgeprägter die Streuung, desto höher der Wärmeleitwiderstand. Der elektronische Teil der Wärmeleitung erfährt durch Gitterdefekte eine stärkere Schwächung als der phononische. Dies ist für jene Materialien besonders zu beachten, welche über eine hohe Anzahl von freien Elektronen als Ladungsträgern verfügt - so wie es für Metalle der Fall ist.

Allgemein steigt der Widerstand somit mit steigender Anzahl an Fremdatomen, also bei einphasigen Werkstoffen mit dem Legierungsgrad [96, 97]. Jedoch weisen unterschiedliche Legierungselemente unterschiedliche Wirksamkeiten bezüglich des Beitrages zum Wärmeleitwiderstandes auf. So steigt die Wirksamkeit der Elemente rechtsseitig des Eisens im Periodensystem mit steigender Ordnungszahldifferenz, linksseitig des Eisens ist diese Tendenz nicht aufzufinden [98].

Bei hochlegierten Werkstoffen liegen die Legierungselemente nicht nur gelöst im Gitter vor, sondern bedingen die Bildung von Ausscheidungen. Hierdurch wird die Anzahl der gelösten Atome reduziert und die Leitfähigkeit des Material zunächst gesteigert [99]. Zugleich stellen die entstehenden neuen Phasen und ihre Phasengrenzen neue Streuzentren dar. Neben der Wärmeleitfähigkeit dieser Phasen ist auch ihre Morphologie von großer Bedeutung für die Wärmeleitfähigkeit des mehrphasigen Materials. Die Leitfähigkeit ist somit nicht nur abhängig vom Legierungssystem, sondern auch zu einem großen Teil von der Gefügebeschaffenheit und damit vom Wärmebehandlungszustand.

Wie anhand Gleichung 3.7 deutlich wird, ist die Wärmeleitfähigkeit von drei Messgrößen abhängig. Die Messung wird folglich in die Messung der Temperaturleitfähigkeit mittels der Laser-Flash-Methode (LFA-1250 der Fa. Linseis), der Messung der Wärmekapazität mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (DSC 20920 der Fa. TA Instruments) und der Messung der Dichte nach Archimedes unterteilt. Die Temperaturleitfähigkeit wurde anhand von mindestens drei Proben mit einer Dicke von 1-3 mm ermittelt. Pro Probe erfolgten je 10 Einzelmessungen. Die Messung der Wär-

mekapazität erfolgte anhand dreier Proben mit einem Probengewicht von ~ 100 mg. Vor jeder Messung erfolgte eine Kalibration mit einer Referenzprobe aus Saphir. Die Dichte nach Archimedes wurde mit Hilfe von mindestens drei Proben ermittelt.

3.6.2 Elektrische Leitfähigkeit

Die Fähigkeit eines Materials elektrischen Strom zu leiten wird anhand der spezifischen elektrischen Leitfähigkeit σ beschrieben. Transportiert wird der Strom durch Bewegungen der Elektronen im Gitter. Hierbei partizipieren nur die freien Elektronen. Diese können, analog zur Wärmeleitfähigkeit, gestreut und die elektrische Leitfähigkeit dadurch geschwächt werden. Die Streuung unterliegt denselben Effekten, wie in Kapitel 3.6.1 beschrieben und nimmt mit steigender Anzahl an Gitterfehlern sowie aufgrund der steigenden Anzahl der Phononen mit steigender Temperatur zu.

Der Kehrwert der Leitfähigkeit ist der spezifische Widerstand ρ_{el} , welcher verbunden mit der Länge l_0 und der Querschnittsfläche A_A des Körpers den elektrischen Widerstand R_{el} bestimmt [100].

$$R_{el} = \rho_{el} \cdot \frac{l_0}{A_A} \quad (3.8)$$

Die Messungen der elektrischen Leitfähigkeit wurden mit Hilfe der Vier-Punkt-Messmethode mittels des Geräts LSR-3 Seebeck der Fa. Linseis bei Raumtemperatur an mindestens drei Proben und je mindestens fünf Messungen pro Werkstoff/Sinterling durchgeführt.

Kapitel 4

Ergebnisse

4.1 Betrachtung des Pulverkorns

4.1.1 Ausgangszustand

Die in dieser Arbeit untersuchten Stahlpulver sind gasverdüst. Während der Verdüstung erfährt der Werkstoff eine rasche Abkühlung, wodurch sich kein gleichgewichtsnahes Gefüge einstellt.

Die Untersuchung des Ausgangszustandes ist von hoher Wichtigkeit, da er den Ausgangspunkt der während der Sinterung auftretenden Phasenumwandlungen darstellt. Die grundsätzlichen Fragestellungen hierbei waren:

- Welche Phasen liegen im Ausgangszustand vor?
- Wie ist die quantitative Verteilung der vorliegenden Matrixphasen?
- Hat die Pulverkorngröße einen Einfluss auf die Phasengehalte?

Um die vorliegenden Phasen der verdüsten Pulver im Ausgangszustand in Abhängigkeit von der Pulverkorngröße zu analysieren, wurde das Pulver in drei Fraktionen gesiebt, fein ($< 36 \mu\text{m}$), grob ($150\text{-}200 \mu\text{m}$) sowie gemischt ($< 200 \mu\text{m}$). Die Phasen der Pulverfraktionen wurden daraufhin röntgenographisch am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA mit Hilfe von monochromatischer Synchrotronstrahlung analysiert (vgl. Kap. 3.2.2).

Zudem wurde eine quantitative Analyse der Phasengehalte durchgeführt. Im Falle der im Ausgangszustand mehrphasig vorliegenden KAS (X245, X230) wurden auftretende Karbide nicht berücksichtigt. Die quantitativen Untersuchungen beinhalten somit nur Aussagen über die Zusammensetzung der Matrix. Die Auswertung erfolgte anhand der am Berliner Elektronenspeicherring BESSY aufgenommenen Spektren des Pulvers der gemischten Fraktion im Ausgangszustand mit Hilfe der Auswertesoftware EDDI (vgl. Kap. 3.2.2).

Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Querschliffen der Pulverkörner im Ausgangszustand erlauben eine Verknüpfung der Phasenanalyse mit dem Gefüge der Werkstoffe.

Austenitischer Stahl

Der CrMn-Stahl X40 besteht im gasverdünsten Zustand unabhängig von der untersuchten Fraktion aus Ferrit und Austenit. Hierbei ist die austenitische Phase dominierend, wie in Bild 10a zu sehen ist. Weitere Phasen können nicht detektiert werden. Um eine Aussage über das Verhältnis der beiden Phasen zueinander in Abhängigkeit von der Pulverkorngröße treffen zu können, wurden die Diffraktogramme anhand des (111)-Austenit-Reflex normiert. In den Bildern 10b-d ist zu erkennen, dass die Ferrit-Reflexe der einzelnen Fraktionen schwach unterschiedlich hohe Intensitäten aufweisen. Die Ferrit-Reflexe der feinen und der gemischten Fraktion weisen stets eine höhere Intensität auf als der Reflex der groben Fraktion. Zudem zeigen der (200)- (Bild 10c) sowie der (211)-Reflex (Bild 10d) der feinen Fraktion eine höhere Intensität verglichen mit der gemischten Fraktion. Dies deutet auf einen leicht höheren Ferritanteil im feinen Pulver hin. Somit kann geschlussfolgert werden, dass der Ferritanteil mit steigender Pulverkorngröße abnimmt.

Die quantitative Phasenanalyse wurde anhand dreier EDD-Spektren von drei unterschiedlichen Pulverschüttungen der gemischten Fraktion durchgeführt. Der Ferritanteil wurde zu 1,48, 2,62 und 1,30 Vol.-% ermittelt, wodurch ein mittlerer Ferritanteil von 1,8 Vol.-% bestimmt werden kann.

In den Gefügaufnahmen des Stahlpulvers aus X40 im Ausgangszustand (Bild 11) ist ein ausscheidungsfreies Gefüge zu erkennen.

Vanadiumhaltige Kaltarbeitsstähle

X230

Die Diffraktogramme des Stahls X230 (Bild 12 und Bild 13) zeigen intensitätsreiche Austenit-Reflexe. Zudem sind weniger intensitätsreiche α -Fe-Reflexe sowie zahlreiche karbidische Reflexe vorzufinden.

Anhand des (110)-Reflexes (Bild 12b) und des (211)-Reflexes (Bild 13b) kann ein leichter Abfall des Martensitanteils mit abnehmender Pulverkorngröße erkannt werden. Der (200)-Reflex (Bild 12c) hingegen kann aufgrund der Überlagerung mit dem (440)-Reflex des M_8C_7 nicht ausgewertet werden.

Die Karbide lassen sich als M_8C_7 und M_7C_3 identifizieren. Zudem ist M_2C identifizierbar, jedoch sind die Intensitäten der zugehörigen Reflexe sehr gering (vgl. Bild 13c), wodurch auf einen sehr geringen Phasenanteil geschlossen werden kann. Die Existenz des Cr-reichen Karbids $M_{23}C_6$ ist zweifelhaft, da lediglich ein nicht überlagelter Reflex auffindbar ist, welcher auf das Vorhandensein dieser Phase hindeutet (Bild 13b). Es scheint mit abnehmender Pulverkorngröße einen leicht geringeren Phasenanteil zu erreichen. Alle anderen Reflexe dieser Phase sind von anderen Phasen überlagert.

Der M_8C_7 -Gehalt des feinen Pulvers scheint höher als der des groben Pulvers, was jedoch lediglich an dem einzigen nicht überlagerten (222)-Reflex (Bild 13d) festgemacht werden kann.

Der Anteil des Cr-reichen Karbids M_7C_3 nimmt ebenfalls mit abnehmender Pulverkorngröße, also zunehmender Abkühlgeschwindigkeit, ab. Dies kann an drei nicht überlagerten Reflexen ((440) (Bild 13c), (403) (Bild 13e) und (750) (Bild 13b)) einstimmig festgestellt werden.

Die quantitative Phasenanalyse des Matrixgefüges wurde anhand zweier Spektren von zwei unterschiedlichen Pulverschüttungen durchgeführt. Die einzelnen Ergebnisse für den Martensitanteil sind 4,45 und 4,67 Vol.-% woraus ein mittlerer Martensitanteil von 4,56 Vol.-% ermittelt werden kann.

Zusammenfassend besteht der Stahl X230 im gasverdünsten Zustand aus Restaustenit mit geringen Teilen Martensit. Während die Karbide der Typen M_8C_7 , M_2C und M_7C_3 zweifelsfrei identifiziert werden konnten, ist die Existenz des $M_{23}C_6$ -Karbids zweifelhaft.

Die Gefügaufnahmen des Stahlpulvers aus X230 im Ausgangszustand zeigen ein Netzwerk aus eutektisch erstarrten Karbiden (Bild 14). Die Detailaufnahmen der

eutektischen Struktur lassen aufgrund der Morphologie und Topografie auf zwei unterschiedliche Karbidarten schließen.

X245

Analog zum Stahl X230 besteht die Matrix des KAS X245 zum größten Teil aus Restaustenit, wohingegen α -Fe nur einen geringen Teil der Matrix ausmacht, was anhand der Intensitätsverhältnisse der jeweiligen Reflexe festgestellt werden kann (Bild 15a). Auch beim Stahl X245 wird aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit angenommen, dass es sich bei α -Fe um Martensit handelt. Zudem sind die Karbide der Typen M_8C_7 und M_2C identifizierbar.

Bild 15a zeigt den intensitätsreichsten Austenit-Reflex (111) neben dem intensitätsreichsten Martensit-Reflex (110). Der Martensit-Reflex der gemischten Fraktion hat eine deutlich höhere Intensität als der Reflex der feinen und der groben Fraktion. Da dies werkstofftechnisch nicht erklärbar ist, wird davon ausgegangen, dass die Ergebnisse der gemischten Fraktion verfälscht wurden, vermutlich durch eine Beimischung eines Fremdpulvers. Daher wird das Diffraktogramm der gemischten Fraktion für die weitere Auswertung nicht herangezogen. Der Vergleich der nicht überlagerten Martensit-Reflexe der feinen und der groben Fraktion ((110) und (211)) zeigt einen leicht höheren Reflex für die feine Fraktion (Bilder 15b und c), wodurch geschlossen werden kann, dass der Martensitanteil mit zunehmender Pulverkorngröße schwach abnimmt. Der Anteil des Martensits beider Fraktionen sowie der Unterschied des Anteils zwischen beiden Fraktionen ist jedoch sehr gering.

Die Intensität der Reflexe des V-reichen unterstöchiometrischen Monokarbid M_8C_7 ist in beiden Fraktionen gleich hoch, wie an den Reflexen (222) (Bild 15e), (440) (Bild 15d) und (622) (Bild 15f) gesehen werden kann.

Das Mo-reiche M_2C macht nur einen geringen Anteil des Werkstoffvolumens aus, was anhand der geringen Intensitäten der Reflexe festgestellt werden kann (Bilder 15e und f). Dennoch können diesem Karbid sechs Reflexe ohne bekannte Überlagerung zugeordnet werden ((100), (002), (101), (102), (110), (103)). Alle zeigen eine geringe Intensität, es ist kein einheitlicher Trend abhängig von der Pulverkorngröße zu erkennen.

Die normierte Intensität des einzigen nicht überlagerten M_8C_7 -Reflexes ((222)-Reflex, 92 %, $I = 0,06$) ist etwa um den Faktor zehn höher als der des intensitätsreichsten M_2C -Reflexes ((511)-Reflex, 100 %, $I = 0,008$), was auf einen weitaus größeren Volumenanteil der M_8C_7 hindeutet.

Die quantitative Analyse der Matrixzusammensetzung wurde anhand zweier Spektren durchgeführt, welche an zwei unterschiedlichen Pulverschüttungen bei Raumtemperatur aufgenommen wurden. Diese ergaben einen mittleren Martensitgehalt von 4,2 Vol.-% (2,99 und 5,32 Vol.-%).

Es kann somit zusammengefasst werden, dass der Stahl X245 im gasverdünsten Zustand aus einer hauptsächlich austenitischen Matrix mit geringem Martensitanteil besteht, welcher mit zunehmender Pulverkorngröße abnimmt. Zudem liegen M_8C_7 und M_2C vor. Die Volumenanteile beider Karbidarten scheinen von der Pulverkorngröße unabhängig zu sein.

Die Gefügebilder der Pulvergefüge zeigen die dispers verteilten V-reichen globularen Karbide in der metallischen Matrix (Bild 16). In der Detailaufnahme (Bild 16b) sind neben den Monokarbiden auch hellere Strukturen erkennbar, welche auf Basis der Ergebnisse der Diffraktometrie als M_2C -Karbide identifiziert werden.

Duplexstahl

Der Duplexstahl X2 liegt nach der Verdüsung zweiphasig, austenitisch-ferritisch, vor. Die ferritische Phase nimmt hierbei einen deutlich größeren Volumenanteil als die austenitische Phase ein, was an den Intensitätsverhältnissen der Reflexe deutlich ersichtlich ist (Bild 17a).

Die Austenit-Reflexe der feinen und der groben Fraktion zeigen eine höhere Intensität auf als die der gemischten Fraktion (Bilder 17b bis d). Hieraus lässt sich keine Tendenz einer Zu- oder Abnahme des Austenitgehaltes mit der Pulverkorngröße bzw. Abkühlrate erkennen.

Die Diffraktogramme zeigen keine Reflexe, welche auf eine Präsenz von Nitriden oder intermetallischen Phasen hinweisen. Die feine Fraktion zeigt jedoch als einzige Fraktion neben den Reflexen der metallischen Phasen noch weitere Reflexe, welche mit den Glanzwinkeln des Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbids übereinstimmen (Bild 17e). Auf den Gefügebildern, dargestellt in Bild 18, sind keine Ausscheidungen detektierbar. Im Rückstreukontrast des Rasterelektronenmikroskops können die metallischen Zellen in zwei Arten unterschieden werden. Zum einen liegen größere Zellen vor, in deren Zwischenräumen längliche ebenfalls metallische Zellen liegen.

Die quantitative Analyse erfolgte anhand zweier Messreihen mit jeweils zwei Messungen. Die Ergebnisse sind 0,96 und 0,36 Vol.-% Austenit in der ersten und 4,94 und 4,99 Vol.-% Austenit in der zweiten Messreihe. Diese Unterschiede in Abhängigkeit

von der Messreihe werden in der Diskussion weiter betrachtet. Im Mittel besteht der Duplexstahl im gasverdüsteten Ausgangszustand bei Raumtemperatur aus 2,8 Vol.-% Austenit und 97,2 Vol.-% Ferrit.

4.1.2 Aufheizphase

Wie in Kap. 4.1.1 beschrieben, liegt das gasverdüste Pulver nicht im Gleichgewicht vor. Während des Aufheizens im Sinterprozess werden folglich Phasenumwandlungen erwartet, welche eine Annäherung an das Gleichgewicht als Triebkraft haben. Die im Gleichgewicht vorliegenden Phasen und ihre Volumenanteile sind, wie in den Phasendiagrammen ersichtlich (vgl. Bilder 1 bis 4), neben der Temperatur auch von der Sinteratmosphäre abhängig. Während des Sinterns unter einem Stickstoffpartialdruck werden die thermisch bedingten Phasenumwandlungen mit den Phasenumwandlungen überlagert, welche durch die Interaktion mit der Atmosphäre bedingt sind.

Um den Einfluss der Stickstoffatmosphäre auf den Werkstoff untersuchen zu können, wird somit eine Referenzmessung in Inertgas benötigt. Die Analyse der Phasen bei aufgeprägter Temperatur erfolgte daher sowohl unter Helium als auch unter einem leichten Überdruck Stickstoff. Sie wurden am Berliner Elektronenspeicherring Bessy II mit Hilfe von energiedispersiver Röntgendiffraktion durchgeführt. Aufgrund der kurzen Messzeiten konnten während des Aufheizens kontinuierlich Spektren aufgenommen werden. Da sich die Übersichten der in-situ-Spektren unter den beiden verwendeten Atmosphären sehr ähneln und detektierte Unterschiede in gesonderten detaillierten Abbildungen erläutert werden, wird auf die Darstellung der Übersichten unter Helium bei allen Stählen verzichtet.

Die grundsätzlichen Fragestellungen dieser Messreihe waren:

- Welche Phasenumwandlungen finden unter Inertgasatmosphäre statt?
- Bei welchen Temperaturen treten diese Phasenumwandlungen auf?
- Welchen Einfluss hat Stickstoff auf die Phasenumwandlungen?
- Bei welcher Temperatur wird Stickstoff aufgenommen?
- In welchen Phasen wird Stickstoff aufgenommen?
- Wie viel Stickstoff wird aufgenommen?

Austenitischer Stahl

Wie bereits anhand der am DELTA aufgenommenen Diffraktogramme (Kap. 4.1.1) festgestellt werden konnte, besteht das gasverdüste Pulver des Stahls X40 hauptsäch-

lich aus Austenit und zu einem geringen Teil aus Ferrit. Dieses Ergebnis kann durch die am Bessy aufgenommenen Spektren bestätigt werden.

Bild 19a zeigt den Verlauf der Spektren des Stahlpulvers aus X40 in Abhängigkeit von der Temperatur unter Stickstoffatmosphäre. Eine detaillierte Auswertung der Spektren ergab entscheidende Unterschiede der Phasenverläufe in Abhängigkeit von der Atmosphäre. Die Ergebnisse sind kompakt in Tabelle 10 zusammengestellt.

Die Intensität der nicht überlagerten (211)- und (200)- α -Peaks und somit der Anteil der ferritischen Phase nimmt mit steigender Temperatur ab. Unter Heliumatmosphäre ist der Ferrit-Peak bei 633 °C und unter Stickstoff ab 619 °C schließlich nicht mehr auffindbar, der Ferrit ist vollständig in Austenit umgewandelt.

Neben den beiden Matrixphasen kann bei erhöhter Temperatur die Ausscheidung des Cr-reichen Karbids $M_{23}C_6$ detektiert werden. Aufgrund der Überlagerung des intensitätsreichsten (511)-Peaks erfolgt die Auswertung des $M_{23}C_6$ -Karbids anhand des (422)-Peaks ($I = 28 \%$). Dieser Peak ist unter Helium ab 723 °C zu detektieren, unter Stickstoff kann $M_{23}C_6$ ab 735 °C detektiert werden. Während das Karbid unter Helium bis zur höchsten gemessenen Temperatur aufzufinden ist, ist es unter Stickstoffatmosphäre ab 875 °C nicht mehr zu identifizieren. Dafür scheidet sich unter Stickstoff das Cr-reiche M_2N aus, was anhand der (110)- (300)- und (112)-Peaks festgestellt werden kann, welche ab 859 °C detektiert werden können. Zudem erscheinen bei 910 °C weitere Peaks, welche dem Cr-reichen Mononitrid MN zugeordnet werden können. Ab 723 °C unter He bzw. 693 °C unter N_2 , werden zudem Peaks detektiert, welche dem stabilen Mn-Oxid MnO zugeordnet werden können ((200), (220)).

Wie im Kapitel 3.2.2 beschrieben, kann über die Peakposition entlang der Energieskala E auf den Netzebenenabstand der Phase d_{hkl} und weiter auf die Gitterkonstante a_{hkl} geschlossen werden. Zudem kann mit Hilfe der Aufweitung des Gitters die aufgenommene Menge Stickstoff berechnet werden (vgl. Gl. 3.5). Die Auswertung der Gitterkonstanten erfolgte anhand des Mittelwertes der (200)-, (220)- und (311)- γ -Peaks. Die zur Auswertung verwendeten Fitparameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst. Der Verlauf des daraus bestimmten Mittelwertes der Gitterkonstanten unter Helium und Stickstoff ist in Bild 19b dargestellt. Es ist zu erkennen, dass die Gitterkonstante des Austenits unter beiden verwendeten Atmosphären zunächst linear zunimmt, was auf die Wärmeausdehnung zurückzuführen ist. Der dargestellte lineare Fit wurde anhand der Messpunkte unter Stickstoff bis 700 °C erstellt und zeigt somit die Wärmeausdehnung des austenitischen Gitters unter Stickstoffatmosphäre. Ab 700 °C

weicht die Gitterkonstante unter N_2 deutlich von dem linearen Verlauf ab und nimmt zu, wohingegen sie unter Helium ab etwa $860^\circ C$ leicht abnimmt.

Bild 19c zeigt den berechneten Stickstoffgehalt, basierend auf der Gitteraufweitung (vgl. Gleichung 3.5). Es ist somit nicht der Gesamtgehalt an Stickstoff, sondern die Zunahme an gelösten Stickstoff in Relation zu dem Ausgangswert dargestellt. Um den Gesamtstickstoffgehalt gelöst im austenitischen Gitter zu berechnen, muss somit der Anfangswert von 1,11 At.-% hinzuaddiert werden. Zudem wird angenommen, dass keine weitere Beeinflussung des Gitters durch äußere Spannungen oder andere chemische Veränderungen auftritt. Die Darstellung verdeutlicht die Zunahme des Stickstoffgehaltes ab $700^\circ C$. Bei $870^\circ C$ stellt sich ein Wert von 1,22 At.-% ein, welcher bis zur Temperatur von $930^\circ C$ konstant verläuft und daraufhin leicht abnimmt. Die Genauigkeit dieser Aussagen unterliegt den in Kapitel 3.2.2 aufgeführten Einschränkungen.

Die Ergebnisse der Abschreckversuche sind in Tabelle 2 zusammengefasst. In Bild 20 sind die aus den Abschreckversuchen ermittelten Stickstoffgehalte der Pulver während des Aufheizens im Vergleich zu thermodynamisch berechneten Stickstoffgehalten im Gleichgewicht über der Temperatur dargestellt. Die Verläufe zeigen, dass bei der geringsten getesteten Temperatur von $T_{\text{soil}} = 800^\circ C$ eine Erhöhung des Stickstoffgehaltes unter Stickstoffdruck gemessen werden kann. Hierbei steigt der Stickstoffgehalt mit steigendem Druck. Unter 1 bar Stickstoff stellt sich nach einem Aufheizen auf $966^\circ C$ ein stark erhöhter Stickstoffgehalt von 2,16 Ma.-% ein, welcher daraufhin abnimmt. Dies entspricht dem berechneten Verlauf, welcher einen mit steigender Temperatur abnehmenden Stickstoffgehalt ergibt. Unter 0,3 bar N_2 weist der Werkstoff mit 0,72 Ma.-% einen wesentlich niedrigeren Stickstoffgehalt bei $938^\circ C$ auf als unter 1 bar. Folglich nimmt der Gehalt auch bei steigender Temperatur weniger stark ab und zeigt bei der höchsten gemessenen Abschrecktemperatur ($1233^\circ C$) mit 0,72 % eine gute Übereinstimmung mit dem berechneten Stickstoffgehalt. Unter Vakuum ist nach dem Abschrecken von $782^\circ C$ (0,329 Ma.-%) und $960^\circ C$ (0,316 Ma.-%) ein mit dem Ausgangszustand (0,315 Ma.-%) vergleichbarer Stickstoffgehalt messbar. Nach dem Aufheizen auf $1120^\circ C$ kann jedoch ein Verlust des Stickstoffs festgestellt werden (0,006 Ma.-%).

Vanadiumhaltige Kaltarbeitsstähle

X230

Die Spektren des Stahls X230 zeigen übereinstimmend mit den am DELTA bestimmten Ergebnissen bei Raumtemperatur eine Matrix bestehend aus einem hohen Anteil Restaustenit sowie geringen Anteilen an Martensit. Zudem sind die Karbide M_7C_3 und M_8C_7 zu identifizieren.

Das Mo-reiche M_2C , welches auf den am DELTA aufgenommenen Diffraktogrammen detektiert werden konnte, ist im Spektrum bei Raumtemperatur nicht zu detektieren. Dies liegt an der höheren Brillanz der DELTA Diffraktogramme.

Bild 21 zeigt die am Bessy aufgenommenen Spektren des Stahls X230 unter Stickstoffatmosphäre in Abhängigkeit von der Temperatur. Die Phasenverläufe zeigen eine Änderung der Matrixzusammensetzung in Abhängigkeit von der Temperatur. Es erfolgt eine Umwandlung von Restaustenit in Ferrit, welcher wiederum bei Austenitisierungstemperatur in Austenit umwandelt. Die Transformation von Restaustenit in Ferrit ist unabhängig von der Atmosphäre bei $730 \pm 6^\circ\text{C}$ abgeschlossen, die Austenitisierungstemperatur kann ebenfalls unabhängig von der Atmosphäre auf $845 \pm 13^\circ\text{C}$ bestimmt werden. Die einzelnen den Spektren entnommenen Umwandlungstemperaturen sind in Tabelle 11 aufgelistet.

Abgesehen von den beschriebenen Phasenumwandlungen des Matrixgefüges, kann keine Ausscheidung weiterer Karbide oder Nitride detektiert werden. Ein Einfluss der Atmosphäre auf die Phasenzusammensetzung oder -gehalte des KAS X230 kann daher anhand der Peakverläufe zunächst nicht erkannt werden.

Um einen detaillierten Einblick zu erlangen, wurden die Gitterkonstanten der austenitischen Matrix und des M_8C_7 bestimmt. Die verwendeten Fitparameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Wie Bild 21b zeigt, nimmt die Gitterkonstante des Austenits oberhalb der Austenitisierungstemperatur sowohl unter Stickstoff als auch unter Helium zunächst linear mit der Temperatur zu, was durch die Wärmeausdehnung zu begründen ist. Während die Gitterkonstante unter Helium bis zur maximalen Temperatur diesem linearen Verlauf folgt, steigt sie unter Stickstoff ab 910°C stärker an.

In Bild 21c ist der Verlauf der Gitterkonstanten des V-reichen Monokarbids unter Helium- und Stickstoffatmosphäre dargestellt. Der Verlauf konnte aufgrund der Überlagerungen bzw. einer zu geringen Intensität der anderen Peaks nur an dem (222)-Peak erfolgen. Die Kurven zeigen einen zunächst linearen Verlauf aufgrund der Wärme-

ausdehnung. Zwischen 650 und 710 °C zeigt der Verlauf der Gitterkonstanten unter beiden betrachteten Atmosphären ein Plateau. Ab 710 °C folgt erneut ein linearer Anstieg der Gitterkonstanten. Der Verlauf unter Stickstoff zeigt ab etwa 860 °C einen deutlich geringeren Anstieg, wohingegen die Gitterkonstante unter Helium bis 960 °C weiterhin annähernd linear ansteigt und daraufhin ebenfalls leicht abflacht.

Die Abschreckversuche zeigen bei einem Stickstoffpartialdruck von 0,3 bar N₂ und einer Abschrecktemperatur von 749 °C noch keine messbare Stickstoffaufnahme (vgl. Tab. 2). Daraufhin ist eine leichte Erhöhung des Stickstoffgehaltes bei 929 °C (0,13 Ma.-%) und ein deutlicher Anstieg nach einem Abschrecken von 1121 °C (0,53 Ma.-%) zu erkennen. Die berechneten Stickstoffgehalte liegen jedoch wesentlich höher als die gemessenen Werte, wie in Bild 22 deutlich wird.

X245

Wie im Kapitel 4.1.1 beschrieben, besteht die Matrix des Stahls X245 im gasverdünsten Zustand aus Restaustenit und Martensit. Zudem kann das V-reiche Karbid M₈C₇ vorgefunden werden. Das Mo-reiche M₂C, welches auf den am DELTA aufgenommenen Diffraktogrammen mit geringer Intensität zu finden war, kann auf den in-situ-Spektren nicht vorgefunden werden.

Bild 23a zeigt die am Bessy aufgenommenen Spektren des Stahls X245 unter Stickstoffatmosphäre. Analog zu dem Stahl X230 zeigen die Phasenverläufe eine Änderung der Matrixstruktur. Im Falle des Stahls X245 ist die Umwandlung von Restaustenit in Ferrit unabhängig von der Atmosphäre bei 702 °C (He) bzw. 712 °C (N₂) abgeschlossen. Die Austenitisierungstemperatur kann ebenfalls unabhängig von der Atmosphäre auf ca. 820±10 °C bestimmt werden.

Zudem zeigen die Spektren das Auftreten des Cr-reichen M₂₃C₆ bei 595 °C unter Helium und bei 535 °C unter Stickstoffatmosphäre. Dieses Karbid löst sich bei einer Temperatur von etwa 830 °C sowohl unter He als auch unter N₂ auf. Der Verlauf des M₂₃C₆ kann anhand der (420)- (422)- (440)-Peaks detektiert werden.

Somit zeigen die Spektren keine signifikanten Unterschiede der Peakverläufe in Abhängigkeit von der Atmosphäre. Eine Übersicht der Phasenumwandlungen und ihrer Temperaturen kann Tabelle 12 entnommen werden.

Für weitere Untersuchungen erfolgte eine Analyse der Peakverläufe des austenitischen Gitters (Bild 23b) sowie des V-reichen Monokarbids (Bild 23c). Aufgrund der $\gamma - \alpha - \gamma$ -Umwandlung ist die Untersuchung des Gitterparameters des Austenits auf Temperaturen oberhalb der Austenitisierungstemperatur (830 °C) beschränkt. Auf-

grund der zunächst sehr geringen austenitischen Anteile kann ein ausreichend genauer Fit jedoch erst ab 880 °C erfolgen. Die Analyse des M_8C_7 erfolgt ab 500 °C, da zuvor keine Beeinflussung erwartet wird. Die hierzu verwendeten Fitparameter sind in Tabelle 9 zusammengefasst.

Wie in Bild 23b dargestellt ist, nehmen die Gitterkonstanten des Austenits mit steigender Temperatur linear zu, was auf die Aufweitung des Gitters durch die Wärmeausdehnung zurückzuführen ist. Die Steigung unter Stickstoffatmosphäre ist hierbei durchgängig etwas größer als unter Helium. Unter N_2 zeigt der letzte ermittelte Wert der Gitterkonstanten (960 °C) jedoch einen überproportional starken Anstieg.

Der Verlauf der Gitterkonstanten des M_8C_7 unter He und N_2 zeigt ebenfalls eine lineare Zunahme mit steigender Temperatur (Bild 23c). Bei 700 °C und 830 °C ist ein leichtes Absinken der Gitterkonstanten unter Stickstoff zu erkennen. Ein signifikanter Unterschied ist ab 920 °C zu erkennen. Ab dieser Temperatur nimmt die Gitterkonstante unter Stickstoff trotz steigender Temperatur deutlich ab, wohingegen unter Helium eine weitere lineare Zunahme zu erkennen ist.

Der Vergleich der Stickstoffgehalte der abgeschreckten Pulverproben (Bild 24, Tabelle 2) zeigt nach dem Abschrecken von 771 °C unter 0,3 bar N_2 (0,064 Ma.-%) bzw. 789 °C unter 1 bar N_2 (0,079 Ma.-%) keine deutliche Erhöhung des Stickstoffgehaltes im Vergleich zum Ausgangszustand (0,052 Ma.-%). Eine Beeinflussung durch die Stickstoff-atmosphäre ist jedoch deutlich nach dem Abschrecken von 904 °C unter 0,3 bar N_2 festzustellen (0,245 Ma.-%). Nach dem Abschrecken von ~1150 °C weist die unter 1 bar N_2 erwärmte Probe 1,4 Ma.-% N auf und somit deutlich mehr als die unter 0,3 bar N_2 (0,7 Ma.-%). Während der N-Gehalt unter 0,3 bar N_2 weiter zunimmt (0,93 Ma.-% bei ~1233 °C), nimmt der N-Gehalt unter 1 bar N_2 bei weiterer Temperaturerhöhung ab (1,04 Ma.-% bei 1233 °C).

Duplexstahl

Wie in Kapitel 4.1.2 gezeigt werden konnte, ist Ferrit im gasverdünsten Ausgangszustand des Duplexstahls X2 die dominierende Phase (etwa 97 Vol.-%).

Ab etwa 650 °C sind unabhängig von der Atmosphäre Peaks zu identifizieren, die den Glanzwinkeln des Cr-reichen M_2N -Nitrids entsprechen ((002), (111) und (112)). Sie sind jedoch nur sehr schwach ausgeprägt. Ab etwa 870 °C werden ebenfalls unabhängig von der verwendeten Atmosphäre weitere Peaks sichtbar, welche der intermetallischen Sigma-Phase zugeordnet werden können (CrFe, σ). Diese Peaks bleiben bis

zur maximalen Messtemperatur in allen vier durchgeführten Messungen erhalten. Die genauen aus den Spektren abgelesenen Umwandlungstemperaturen sind Tabelle 13 zu entnehmen.

Weitere Peaks können nicht identifiziert werden.

Unabhängig von der Atmosphäre ist ab etwa 645 °C eine Zunahme der Intensität der Austenit-Peaks zu beobachten (Bild 25a). Um diese Zunahme besser bewerten zu können, ist in Bild 26 die Intensität des intensitätsreichsten Austenit-Peaks (111) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die Austenit-Peaks nehmen ab 645 °C mit steigender Temperatur an Intensität zu.

Um das Verhältnis der beiden Matrixphasen Ferrit und Austenit abschätzen zu können, ist in Bild 27 die Relation zwischen dem intensitätsreichsten Ferrit-Peak (110) ($I(\alpha)$) zum intensitätsreichsten Austenit-Peak (111) ($I(\gamma)$) als Funktion der Temperatur aufgetragen. Die in Bild 26 detektierte Zunahme des Austenit-Peaks ab 645 °C kann auch in dieser Abbildung anhand einer Abnahme des $I(\alpha)/I(\gamma)$ -Verhältnisses erkannt werden. Beginnend bei etwa 775 °C ist ein langsamerer Abfall des Verhältnisses zu erkennen, woraufhin sich ab etwa 800 °C ein $I(\alpha)/I(\gamma)$ -Verhältnis von etwa 1/1 einstellt.

Eine Auswertung der Gitterkonstanten der Matrixphasen erfolgte im Falle der EDD-Spektren an den intensitätsreichsten Peaks mit Hilfe der in Tabelle 9 zusammengefassten Fitparameter. Auf der Darstellung des Verlaufes der Gitterkonstanten des Austenits (Bild 25c) ist zunächst für alle vier Messungen ein linearer Anstieg zu erkennen. Bei 475 °C zeigen die Messungen eine schwach ausgeprägte Abnahme, gefolgt von einem weiteren linearen Anstieg bis etwa 645 °C. Zwischen 645 °C und 775 °C nimmt die Gitterkonstante ab, ab 775 °C erneut bis zum Erreichen der Maximaltemperaturen zu. Ab 750 °C verläuft die Gitterkonstante des Austenits unter Stickstoff geringfügig über der Gitterkonstanten des Austenits unter Helium.

Die Gitterkonstante des Ferrits, dargestellt in Bild 25c, zeigt keine signifikanten Abweichungen von der linearen Steigung aufgrund der Wärmeausdehnung des Gitters. Ab 700 °C ist jedoch ein leichter Anstieg der Steigungen zu erkennen. Ebenfalls ab 700 °C sind die Gitterkonstanten des Ferrits unter Stickstoffatmosphäre etwas größer als die unter Helium.

Für die Untersuchung der Phasenumwandlung und des Verlaufs der Gitterkonstanten bei erhöhter Temperatur wurden zusätzliche Messreihen an einem Röntgendiffraktometer kombiniert mit einer Hochtemperaturheizkammer (HT-XRD) durchgeführt,

welche Messungen bis zu einer Temperatur von 1600 °C erlaubt. Die Messung war auf einen Winkelbereich von $2,99\ 2\theta$ limitiert. Der Austenit-Reflex kann in der HT-XRD-Messung bei Raumtemperatur aufgrund der geringeren Brillianz verglichen mit den Synchrotronmessungen nicht detektiert werden. Erst bei 770 °C (N₂) bzw. 810 °C (He) ist der Austenit-Reflex detektierbar (Bild 28). Die Intensität des Austenit-Reflexes nimmt unter Stickstoffatmosphäre mit steigender Temperatur zu, während der Ferrit-Reflex gleichermaßen an Intensität verliert bis ab 1070 °C kein Ferrit-Reflex mehr detektierbar ist. Bis zur höchsten im Experiment erreichten Solltemperatur von 1300 °C ist daraufhin ausschließlich der Austenit-Reflex auf den Diffraktogrammen sichtbar. Nach dem Abkühlen auf Raumtemperatur mit 60 °C/min (graue Kurve, Bild 28b) ist ebenfalls lediglich der Austenit-Reflex und kein Ferrit-Reflex detektierbar. Unter Heliumatmosphäre bleibt der Ferrit-Reflex bis einschließlich 1300 °C (höchste im Experiment gemessene Temperatur) detektierbar. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur können sowohl der Ferrit- als auch der Austenit-Reflex gefunden werden. Die Anzahl der durchgeführten Abschreckversuche wurde durch einen Gerätedefekt limitiert. Die Messungen des Stickstoffgehaltes unter 0,3 bar N₂ (vgl. Bild 29 sowie Tabelle 2) zeigt nach dem Abschrecken von 778 °C mit 0,21 Ma.-% N einen mit dem Ausgangsgehalt (0,19 Ma.-%) vergleichbaren und nach 926 °C einen leicht erhöhten Stickstoffgehalt (0,35 Ma.-%).

4.2 Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Wie in Kapitel 2.3.2 beschrieben, spielt der Zustand der Oberfläche eine Schlüsselrolle für eine erfolgreiche Verdichtung. Unter anderem abhängig von der Atmosphäre und der Temperatur finden Oxidations- und Reduktionsvorgänge auf der Pulverkornoberfläche statt, welche die Sinterhalsbildung hemmen oder beschleunigen und damit einhergehend oxidische Einschlüsse begünstigen oder vermeiden können. Außerdem führt eine mit der karbothermischen Reduktion verbundene Entkohlung oder eine Sublimation einiger Elemente, wie Mangan und Stickstoff, zu einer Veränderung der chemischen Zusammensetzung. Unter stickstoffhaltiger Atmosphäre kann zudem eine Aufnahme von Stickstoff auftreten, die durch die Oxidschicht beeinträchtigt wird. Gleichzeitig kann die Oxidreduktion in der Stickstoffatmosphäre stark von der im Vakuum abweichen.

Um diese komplexen Wechselwirkungen zu verstehen, wurden umfangreiche Messungen mit Hilfe der oberflächensensitiven Photoelektronenspektroskopie durchgeführt (vgl. Kapitel 3.2.3). Zunächst wurden die Ausgangszustände der Stahlpulver gemessen. Im Falle des Stahls X40 wurde zudem mittels einer schrittweisen Ätzung ein Tiefenprofil erstellt. Da der damit verbundene Messaufwand erheblich ist, konnte dieses Tiefenprofil nur für den Stahl X40 durchgeführt werden. Die Wahl dieses Stahls ist durch seinen hohen Gehalt an sauerstoffaffinen Elementen begründet. Im Falle des KAS X245 und des CrMn-Stahls X40 war zusätzlich eine Messung nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C für 15 min unter Hochvakuum möglich, um den Reduktionsfortschritt bei dieser Temperatur einschätzen zu können. Diese Messungen sind der Übersicht halber bereits in den Abbildungen mit dargestellt, die Beschreibung der Ergebnisse erfolgt jedoch in Kapitel 4.2.2.

Die grundsätzlichen Fragestellungen dieser Messreihe waren:

- Welcher Zustand der Pulverkornoberfläche liegt im Ausgangszustand vor?
- Welche Reduktions- bzw. Oxidationsvorgänge geschehen auf der Pulverkornoberfläche?
- Welchen Einfluss hat die verwendete Atmosphäre auf die Reduktionsvorgänge?

Basierend auf diesen Erkenntnissen soll schließlich folgende Fragestellung beantwortet werden:

- Beeinträchtigt die Oxidschicht der Pulver eine Aufnahme von Stickstoff?

Die Übersichtsscans dienen hierbei der Detektion der vorhandenen Elemente und können zur quantitativen Analyse der Elementzusammensetzung genutzt werden. Die Auswertung der Elementscans liefert Aussagen zur Bindung der Atome. Die Lage der Intensitätsmaxima kann den Bindungsarten der Elemente zugeordnet werden. Die Fläche unter den Peaks kann zur quantitativen Auswertung genutzt werden. In den Abbildungen sind die hierzu verwendeten Fitkurven mit dargestellt.

Die exakten Werte der ermittelten Elementgehalte sind Tabelle 14 zu entnehmen. Da die Elementgehalte durch einen Fit der Kurven ermittelt werden, entspricht ein auf zwei Kommastellen angegebener Elementgehalt jedoch nicht der Messgenauigkeit. Im Folgenden werden daher gerundete Werte angegeben.

4.2.1 Ausgangszustand

Austenitischer Stahl

Die Übersichtsspektren des Stahls X40 sind in Bild 30a dargestellt. Die ihnen entnommenen Elementverteilungen der Oberfläche des Stahls X40 im Ausgangszustand sowie nach der Wärmebehandlung können Tabelle 14 entnommen werden. Ausgewertet wurden die Peaks der Elemente Fe, Mn, Cr, O, C und S.

Im Ausgangszustand wird die Elementverteilung an der Oberfläche von Sauerstoff dominiert (57,6 At.-%). Bei den metallischen Elementen nimmt Mangan mit 16,2 At.-% den größten Teil ein. Eisen liegt mit 5,5 At.-% und Chrom mit 1,9 At.-% vor. Der Rest, 18,8 At.-%, ist Kohlenstoff.

Die Elementscans der metallischen Elemente Fe, Mn und Cr und die zur Auswertung der Bindungszustände verwendeten Fitkurven sind in den Bildern 30b-d dargestellt. Der Elementscan des Eisens zeigt einen Doppelpeak, bestehend aus einem dem metallischen Element zuzuordnenden Peak (ca. 12 At.-%) und einem oxidischen. Hier kann durch die Peaklage geschlossen werden, dass es sich im Ausgangszustand vornehmlich um Fe_2O_3 handelt.

Mangan liegt im Ausgangszustand vollständig oxidisch vor, vermutlich Mn_2O_3 oder MnO (Bild 30c).

Im Falle des Chroms lag im Ausgangszustand kein Elementscan vor.

Zur detaillierten Analyse des Ausgangszustandes wurde das Pulver im nicht wärmebehandelten Zustand oberflächensensitiv per XPS und mittels REM kombiniert

mit EDX untersucht. Die an der Universität Chalmers in Schweden durchgeführten XPS-Analysen erlauben es, das Material zwischen den Messungen zu ätzen, wodurch Tiefenprofile erzeugt werden können. Die hier dargestellten Ergebnisse können auch in den studentischen Arbeiten [101] und [102] eingesehen werden, welche im Rahmen dieser Dissertation entstanden sind.

Im Ausgangszustand können im Übersichtsspektrum der XPS-Analyse die Elemente Fe, Mn, Cr, O, N, C, Mo, S, Se und Si detektiert werden. Ihre quantitative Verteilung als Funktion der Ätztiefe wird in Bild 31a dargestellt und ist in Tabelle 15 aufgelistet. Diese Messung zeigt einen höheren C-Gehalt (26,5 At.-%) sowie einen niedrigeren O-Gehalt (49,5 At.-%) im Vergleich zu der Messung am Lehrstuhl der Technischen Chemie der Ruhr-Universität. Der aufgrund der Verschmutzung der Pulverkornoberfläche hohe Kohlenstoffgehalt auf der äußeren Oberfläche sinkt nach einer Ätztiefe von 1 nm stark ab, wodurch der Gehalt der anderen Elemente proportional dazu ansteigt. Bild 31a zeigt, dass die Oberfläche in den ersten 4 nm einen Sauerstoffgehalt von ungefähr 50 At.-% aufweist, welcher daraufhin abnimmt. Ab einer Ätztiefe von 10 nm nimmt der O-Gehalt weniger stark ab, so dass auch nach einer Ätzung von 50 nm noch ca. 17 At.-% Sauerstoff im Material enthalten sind. Der Anteil des Mangans, welches mit ca. 30 At.-% das dominierende metallische Element an der Oberfläche ist, nimmt mit steigender Ätztiefe ab und erreicht nach 50 nm 18 At.-%, was der Bulkzusammensetzung entspricht. Der Eisengehalt nimmt zwischen 1 und 2 nm ab, woraufhin er zunächst bis 10 nm auf 25,3 At.-% ansteigt. Bei 50 nm repräsentiert Eisen 49 % der Atome. Der Chromgehalt ist zunächst mit 1 At.-% vergleichsweise niedrig, nimmt aber in den ersten 4 nm auf 6,3 At.-% zu und verläuft ab 20 nm bei etwa 10 At.-% bis zur maximalen Ätztiefe.

Die Elementscans der metallischen Elemente erlauben eine Auswertung der Bindungszustände der Elemente. Bild 31b zeigt, dass der metallische Anteil der Elemente Cr, Mn und Fe mit zunehmender Ätztiefe ansteigt, der in Oxiden gebundene Anteil somit abnimmt. Der metallische Anteil des Eisens und des Chroms steigt in den ersten 4 bzw. 6 nm stark an, während der des Mangans schwach steigt und auch bei einer Ätztiefe von 50 nm lediglich 50 % erreicht.

Die in Bild 31c dargestellte relative Kationenkonzentration zeigt den Anteil der Atome eines Elements, welches in Oxiden gebunden ist in Relation zu der Gesamtzahl der Kationen der metallischen Elemente. Sie gibt somit Auskunft über die Zusammensetzung der Oxide. Die Kationenkonzentration zeigt, dass die Oxidschicht entlang der

gesamten Ätztiefe von Mangan dominiert wird. Die Konzentration der Eisenkationen hat ihr Maximum bei einer Ätztiefe von 1 nm, die der Chromkationen zwischen 3 und 7 nm.

Bild 32 zeigt REM-Aufnahmen des Stahls X40. In Bild 32a ist die sphärische Form des gasverdüsteten Pulvers zu erkennen. Zudem können bei höheren Vergrößerungen Partikel mit verschiedenen Morphologien detektiert werden, welche in drei Gruppen eingeordnet werden können. Sehr feine rundliche Partikel mit einer Größe bis 100 nm sind in Bild 32b zu sehen. In dieser Abbildung ist ebenfalls eine ansonsten oxidfreie metallische Oberfläche zu erkennen. Der weitaus größte Teil der Oberfläche ist jedoch mit flockigen größeren Partikeln, wie in Bild 32c zu sehen, bedeckt. Zudem sind einige bis zu 1 µm große Agglomerate aufzufinden, wie in Bild 32d sichtbar.

Zur chemischen Analyse der Partikel wurden EDX-Analysen durchgeführt. Die Lage der Messpunkte ist in Bild 32 dargestellt, die Ergebnisse der quantitativen Auswertung der EDX-Analyse sind in Tab. 16 zusammengefasst. Für die Quantifizierung wurden nur die metallischen Elemente und Sauerstoff berücksichtigt. Die Analysen der unterschiedlichen Partikelarten zeigen einen hohen Sauerstoff- und Mangananteil (Spektrum 1 und 3). Zusätzlich wurde vergleichend die Zusammensetzung der metallischen Oberfläche gemessen (Spektrum 2 und 4).

Vanadiumhaltige Kaltarbeitsstähle

X230

Bild 33a zeigt den Übersichtsscan des Stahls X230 im Ausgangszustand. Für die quantitative Analyse wurden die Elemente Fe, Mn, Cr, V, Zn, O und C berücksichtigt (Tabelle 14). Die Oberfläche des KAS X230 besteht im Ausgangszustand zu 52 At.-% aus Sauerstoff. Kohlenstoff macht etwa 20 At.-% der Atome aus. Zudem können 1,5 At.-% Mn, 5 At.-% Cr, 1,3 At.-% V und 14 At.-% Fe quantifiziert werden. Wie in Tabelle 14 aufgelistet, besteht zudem 6 At.-% der Oberfläche aus Zinkatomen. Diese resultieren vermutlich aus einer Verschmutzung der Kammer, des Probenhalters oder des Pulvers.

Neben dem Übersichtsscan liegen Elementscans der metallischen Elemente Fe und Cr vor. Wie in Bild 33b zu sehen, dominiert beim Eisen der oxidische Peak, welcher dem Fe_2O_3 -Oxid zuzuordnen ist. Ein schwach ausgeprägter Peak des metallischen Eisens lässt auf einen Anteil von etwa 5 At.-% schließen.

Das Element Chrom (Bild 33c) ist zum Großteil, ca 80 At.-%, oxidisch gebunden, vermutlich zu gleichen Teilen in Cr_2O_3 und einem Cr-haltigen M_3O_4 -Oxid. Etwa 20 At.-% liegen entweder karbidisch oder metallisch vor. Hier kann leider nicht differenziert werden.

X245

Die Oberfläche des KAS X245 wurde im Ausgangszustand und nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C im Hochvakuum untersucht. Hierbei wurden für die Analyse des Bindungszustandes sowie für die quantitative Analyse der Elementzusammensetzung die Elemente Fe, Mn, Cr, V, Mo, Zn, O, C und S berücksichtigt. Die Übersichtsscans sind in Bild 34a abgebildet.

Im Ausgangszustand beträgt der Sauerstoffgehalt 48 At.-%, der Eisengehalt etwa 7 At.-%, der V-Gehalt etwa 3 At.-% und der Cr-Gehalt etwa 1,5 At.-%.

Das Element Eisen liegt im Ausgangszustand zu ungefähr 96 At.-% in Oxiden gebunden vor, vermutlich Fe_2O_3 , wie in Bild 34 anhand der Peaklage nachvollzogen werden kann.

Das Element Chrom liegt zu etwa 2/3 oxidisch vor. Dieser Anteil teilt sich gleichermaßen in Cr_2O_3 und ein Cr-haltiges M_3O_4 -Oxid auf. Zudem ist ein Peak auf der Position detektierbar, welche sowohl dem metallischen als auch dem karbidischen Zustand zugeordnet werden kann (Bild 34c).

Die an der Oberfläche analysierten Vanadiumatome liegen im Ausgangszustand etwa zur Hälfte (53 At.-%) metallisch und/oder karbidisch, der Rest oxidisch, vor. Im Falle des Vanadiums überlagern sich ebenfalls die metallischen und karbidischen Signale zu stark, um diese im Rahmen dieser Arbeit sicher trennen zu können.

Duplexstahl

Der Übersichtsscan des Stahls X2, abgebildet in Bild 35a, wurde unter Berücksichtigung der Elemente Fe, Mn, Cr, Mo, Zn, O und C zur Bestimmung der Elementzusammensetzung verwendet. Im Ausgangszustand sind ca. 58 At.-% der gemessenen Atome Sauerstoffatome. Circa 18 At.-% machen Kohlenstoffatome aus. Das dominierende metallische Element ist mit 10,5 At.-% Chrom. Zudem wurden 7,5 At.-% Mangan, 5 At.-% Eisen, 1,5 At.-% Zink und etwa 1 At.-% Molybdän ermittelt (vgl. Tabelle 14).

Bild 35b zeigt den Elementscan des Eisens. An dem ausgeprägten oxidischen Peak kann bestimmt werden, dass ca. 92 At.-% der Eisenatome oxidisch gebunden vorliegen, vermutlich im Oxid der Struktur Fe_2O_3 . Der Rest liegt metallisch vor.

Wie dem Elementscan des Chroms, Bild 35c, entnommen werden kann, sind etwa 3/4 aller Chromatome oxidisch gebunden, etwa in gleichen Teilen in dem Cr_2O_3 -Oxid und in einem Cr-haltigen M_3O_4 -Oxid. Der Rest, etwa 25 At.-%, liegt karbidisch und/oder metallisch vor.

4.2.2 Aufheizphase

Um den Zustand der Oberfläche bei erhöhter Temperatur untersuchen zu können, wurden ex-situ Untersuchungen nach Wärmebehandlungen unter Vakuum und Stickstoff mittels Photoelektronenspektroskopie kombiniert mit EDX- und REM-Analysen durchgeführt. Aufgrund des hohen Messaufwands konnte nur eine Auswahl der untersuchten Stähle nach der Wärmebehandlung untersucht werden. Der austenitische Stahl X40 wurde aufgrund seiner hohen Gehalte der sauerstoffaffinen Elemente Cr und Mn detailliert untersucht. Hierzu erfolgten Messreihen nach Wärmebehandlungen unter Vakuum und Stickstoff nach unterschiedlichen Wärmebehandlungstemperaturen an der Chalmers Universität in Schweden. Für den KAS X245 konnte ebenfalls eine Untersuchung nach einer Wärmebehandlung unter Vakuum bei 900 °C durchgeführt werden, welche an der Ruhr-Universität Bochum erfolgte.

Austenitischer Stahl

Aufheizphase unter Vakuum

Nach der Wärmebehandlung bei 900 °C, durchgeführt am Lehrstuhl für Technische Chemie der Ruhr-Universität Bochum unter einem Vakuum von ca. 10^{-5} mbar, ist der Sauerstoffgehalt von ca. 60 At.-% auf 37,6 At.-% gesunken und der Mangangehalt von etwa 16 At.-% auf 30,2 At.-% angestiegen. Der Chromgehalt hat sich verdoppelt (3,8 At.-%). Der Eisen- und der Kohlenstoffgehalt sind mit 4,5 und 19,1 At.-% nahezu konstant geblieben. Zudem sind nach der Wärmebehandlung 4,7 At.-% Schwefelatome an der Oberfläche vorzufinden. Insgesamt steigt der im metallischen Zustand vorliegende Anteil der Eisenatome (ca. 12 At.-% im Ausgangszustand) durch die Wärmebehandlung auf etwa 35 At.-% an. Die Verschiebung des oxidischen Peaks (Bild 30b) zeigt zudem eine Veränderung der Bindungsart des Oxids. Hier kann aufgrund der Peaklage die Annahme getroffen werden, dass es sich im Ausgangszustand vornehmlich um Fe_2O_3 handelt, wohingegen nach der Wärmebehandlung auf die Präsenz einer Spinellstruktur geschlossen werden kann, also ein Oxid mit einer $\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_4$ -Struktur, vermutlich unter Einbindung eines anderen Elementes, z.B. Chrom.

In Bild 30c kann ein geringer metallischer Peak identifiziert werden, welcher auf etwa 7 At.-% metallisches Mangan hinweist. Zudem ist ein zweiter oxidischer Peak hinzugekommen, welcher mit einem Satellitenpeak einhergeht. Die Präsenz des Satellitenpeaks weist auf eine Spinellstruktur ($\text{M}_1\text{M}_2\text{O}_4$) hin. Dieses Spinell macht etwa ein Drittel des oxidisch gebundenen Mangans aus. Zudem sind ein metallischer bzw.

karbidischer sowie ein oxidischer Doppelpeak des Chroms zu sehen (Bild 30d). Der metallisch/karbidische Anteil ist mit etwa 18 At.-% zu quantifizieren. Die Peakpositionen des Karbids und des Metalls liegen so dicht aneinander, um hier eine genaue Aussage über die Verteilung machen zu können. Der oxidische Peak kann vermutlich einer Spinellstruktur und dem Cr_2O_3 -Oxid zugeordnet werden. Zudem kann ein Peak identifiziert werden, welcher dem Cr-Oxid CrO_3 sowie dem Chromsulfat $\text{Cr}_2(\text{SO}_4)_3$ zugeordnet werden kann. Hier ist eine eindeutige Aussage auf Basis der Messergebnisse nicht möglich.

Aufheizphase unter Hochvakuum

Nach einer Wärmebehandlung unter Hochvakuum (ca. 10^{-7} mbar) bei Temperaturen zwischen 500 und 1000 °C für eine Haltezeit von je 1 h wurden die Pulverproben des Stahls X40 unter Hochvakuum abgekühlt und erneut mittels XPS und REM sowie EDX analysiert. Die Ergebnisse sollen Aussagen über die Reduktions- und Oxidationsvorgänge auf der Pulverkornoberfläche geben. Die Ergebnisse und Rückschlüsse sind auch in [101] dargestellt und in [103] publiziert worden.

Die Übersichtsspektren der Oberfläche des Stahlpulvers aus X40 vor und nach den einzelnen Wärmebehandlungen sind in Bild 36 dargestellt. Im Ausgangszustand wurde hierfür die Oberfläche nach einer Ätzung von 1 nm dargestellt, um den Einfluss der Oberflächenkontamination zu verringern. Die relative Veränderung der Peakintensitäten kann zur Einschätzung der Veränderungen der chemischen Zusammensetzung der Oberfläche genutzt werden. Die quantitative Auswertung sowie die Bestimmung des Bindungszustandes erfolgte anhand der Elementscans und erlaubt eine Übersicht der Elementverläufe, wie in Bild 37 für die verschiedenen Temperaturen dargestellt.

Nach der Wärmebehandlung bei 500 °C ist der Sauerstoffgehalt an der Oberfläche mit ca. 50 At.-% vergleichbar mit dem im Ausgangszustand (AZ) gemessenen Wert (Bild 37). Mit steigender Temperatur nimmt der Sauerstoffgehalt ab und erreicht ca. 5 At.-% bei 1000 °C. Der Mangangehalt bleibt bei 500 °C mit etwa 30 At.-% ebenfalls auf dem Niveau des Ausgangszustands und steigt bei 600 °C auf etwa 33 At.-%. Ab 700 °C nimmt der Mn-Gehalt ab und beträgt bei 1000 °C lediglich ca. 4 At.-%. Der Eisengehalt nimmt hingegen von etwa 2 At.-% bei 500 °C an der Oberfläche kontinuierlich zu, bis er bei 1000 °C etwa 40 At.-% erreicht. Besonders signifikant steigt der Eisengehalt zwischen 600 °C und 700 °C von 7 At.-% auf etwa 27 At.-% an der äußeren Oberfläche. Bei Ätztiefen größer 10 nm ist zwischen 900 und 1000 °C ein wesentlicher Anstieg sichtbar. Der Chromgehalt beträgt bis 600 °C etwa 5-10 At.-% entlang der Ätztiefe.

Ab 700 °C nimmt der Chromgehalt zu und erreicht etwa 30 At.-% bei 900 °C. Der Si-Gehalt steigt von 0,5 At.-% im AZ auf etwa 4 At.-% bei 800 °C und nimmt daraufhin auf einen vernachlässigbar geringen Wert bei Temperaturen von 900 °C und höher ab. Zudem sind Spuren der Elemente Mo, Nb und Se zu detektieren. Stickstoff ist ebenfalls in dem Spektrum vorzufinden und sein Gehalt nimmt von < 0,5 At.-% im AZ auf etwa 10 At.-% bei 1000 °C deutlich zu.

Elementscans der Elemente Fe, Cr und Mn (Bild 38) wurden für alle Temperaturen sowie Ätztiefen angefertigt und erlauben Aussagen über die chemische Bindung in Abhängigkeit von der Temperatur und Tiefe. Darstellung 38a zeigt, dass das im AZ noch hauptsächlich oxidisch vorliegende Eisen bereits nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C unter HV fast vollständig reduziert wurde. Dies ist an dem kaum vorhandenen oxidischen Elementpeak (Fe-O) festzustellen. Ab 600 °C ist auch dieser geringe oxidische Anteil reduziert und das Eisen liegt vollständig metallisch vor. Die ansteigende Fläche unter der Kurve deutet auf den zunehmenden Eisengehalt mit steigender Temperatur hin.

Die Elementscans des Chroms, das im AZ ebenfalls hauptsächlich oxidisch vorliegt, zeigen eine beginnende Oxidreduktion ab 600 °C (vgl. Bild 38b). Bei dieser Temperatur liegen etwa 25 At.-% der Atome metallisch (Cr⁰) vor. Zwischen 600 °C und 700 °C steigt dieser Anteil auf etwa 70 At.-% und bleibt bis 800 °C zunächst konstant bevor bei 900 °C ein erneuter Anstieg auf etwa 95 At.-% festzustellen ist.

Mangan liegt an der Oberfläche bei 500 °C noch vollständig oxidisch vor (vgl. Bild 38c). Ab 600 °C weist ein schwacher metallischer Peak auf geringe metallische Anteile hin. Ab 700 °C sinken die Peakintensitäten deutlich, was auf eine Abnahme des Mangangehaltes hinweist. Die Form des oxidischen Manganpeaks verändert sich ab 800 °C deutlich. Er verschiebt sich in Richtung höherer Bindungsenergien. Ab 900 °C sind die Intensitäten der Mn-Peaks sehr gering.

Bild 39 zeigt die Elementscans des Mangans nach einer Wärmebehandlung bei 700 °C in Abhängigkeit von der Ätztiefe. Hier ist zu erkennen, dass bereits im ungeätzten Zustand ein geringer Anteil des Mangans metallisch vorliegt. Dieser Anteil nimmt nach einer Ätztiefe von 1 nm zunächst ab, was als ungewöhnlich bezeichnet werden kann, und nimmt daraufhin erwartungsgemäß kontinuierlich zu. Jedoch liegen auch nach einer Wärmebehandlung bei 700 °C in einer Tiefe von 50 nm noch etwa 50 At.-% der Mn-Atome oxidisch vor.

Die Sauerstoffkonzentration ist ein Indikator für den Oxidgehalt an der Oberfläche. Sie wurde daher vergleichend in einem Diagramm für die verschiedenen Temperaturen aufgetragen (Bild 40a). Zu der Ermittlung der Konzentration im AZ wurde Kohlenstoff und damit die Kontamination herausgerechnet. Im Ausgangszustand beträgt die Sauerstoffkonzentration nach 1 nm Ätzung etwa 55 At.-% und nimmt in den ersten 10 nm stärker und daraufhin schwächer mit steigender Ätztiefe ab. Zwischen Raumtemperatur und 500 °C kann eine Abnahme des O-Gehaltes lediglich in den oberen 4 nm festgestellt werden. Daraufhin ist bei 600 °C eine Umverteilung des O-Gehaltes zu beobachten, wodurch wenige Nanometer unterhalb der Oberfläche eine Abnahme, ab einer Ätztiefe von 10 nm jedoch eine relative Zunahme des O-Gehaltes resultiert. Zwischen 600 °C und 700 °C nimmt der O-Gehalt deutlich ab, zwischen 700 °C und 800 °C schwächer. Eine starke Abnahme der O-Konzentration ist zwischen 800 °C und 900 °C zu beobachten, bei der sie ungefähr 10 At.-% erreicht und daraufhin bei 1000 °C auf etwa 5 At.-% sinkt.

Die Mn-Konzentration, dargestellt in Bild 40b, nimmt in den ersten 5 nm zwischen RT und 500 °C zu. Zwischen 500 °C und 600 °C ist eine erneute Zunahme der Konzentration entlang der gesamten Ätztiefe zu beobachten. Daraufhin nimmt die Mn-Konzentration mit steigender Temperatur deutlich ab.

Die Kationenkonzentrationen der metallischen Elemente Fe, Mn, Cr und Si wurden für alle Temperaturen bestimmt. Auf eine vollständige Darstellung wird verzichtet, es sollen jedoch die Verläufe nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C und 1000 °C gezeigt werden (Bild 41). Bei 900 °C wird die Oxidzusammensetzung von Mangan und Silizium dominiert. Die Chromkationenkonzentration beträgt etwa 30 At.-% an der äußeren Oberfläche. Sie nimmt kontinuierlich ab und ist schließlich bei 50 nm nahezu null. Die Eisenkationenkonzentration ist in den ersten 10 nm gering. Bei höheren Ätztiefen liegen keine Eisenatome mehr oxidisch gebunden vor. Nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C sind lediglich Si- und Mn-Kationen zu detektieren, dominiert von Si.

Die Oberfläche des Pulvers wurde nach der Wärmebehandlung und der XPS-Analyse mittels EDX weiterführend untersucht. Durch den Transport der Proben kann eine Reoxidation nicht ausgeschlossen werden. Da es sich hierbei jedoch zumeist um Eisenoxide handeln sollte, welche eine zu dünne Schicht bilden, um mittels REM und EDX detektiert zu werden, wird davon ausgegangen, dass die Aufnahmen den Status bei der jeweiligen Temperatur repräsentieren [103].

Bild 42a zeigt die Oberfläche des Pulvers nach der Wärmebehandlung bei 600 °C. Es sind flockige Partikel zu erkennen, welche zumeist agglomeriert vorliegen. Wie die EDX-Analyse (Bild 42b) zeigt, enthalten die Partikel einen erhöhten Sauerstoff- und Mangangehalt im Vergleich zu der umgebenden Matrix. Aufgrund der kleinen Partikelgrößen ist jedoch damit zu rechnen, dass neben dem zu messenden Partikel ebenfalls Informationen aus der umgebenden Matrix im Spektrum enthalten sind.

Nach der Wärmebehandlung bei 700 °C sind weniger Oxide auf der Oberfläche zu erkennen, wie Bild 43a im Vergleich mit Bild 42a beispielhaft zeigt. Dieser Eindruck konnte durch mehrere hier nicht dargestellte Aufnahmen bestätigt werden. Die Morphologie der Partikel scheint hierbei jedoch nicht verändert. Die EDX-Analyse, Bild 43b, zeigt erneut einen erhöhten Mn- und O-Gehalt der Partikel im Vergleich zur Matrix.

Nach der Wärmebehandlung bei 800 °C ist eine deutliche Veränderung der Partikelanzahl und -morphologie auf der REM-Aufnahme (Bild 44a) zu erkennen. Es sind weniger Partikel auf der Oberfläche vorhanden, welche nun eine rundliche Morphologie haben. Zusätzlich sind kleinere Partikel hinzugekommen, welche als helle Punkte auf der REM-Aufnahme sichtbar sind. Die EDX-Analyse (Bild 44b) zeigt neben einem erhöhten Mn- und O-Gehalt der rundlichen großen Partikel auch einen erhöhten Si-Gehalt. Aufgrund der geringen Dimension der kleinen Partikel ist eine EDX-Analyse nicht möglich.

Bild 45a zeigt, dass nach einer Wärmebehandlung bei 900 °C große unregelmäßig geformte Partikel auf der Pulverkornoberfläche vorzufinden sind, welche sich im REM stark aufladen. Trotz einer hohen Anzahl dieser Partikel sind große Flächen des Pulverkorns oxidfrei. Anhand der EDX-Analyse (Bild 45b) kann ein erhöhter Cr- und Mo-Gehalt der Partikel festgestellt werden. Der bei den bei 800 °C vorgefundenen Partikeln erhöhte Si-Gehalt kann nun nicht mehr festgestellt werden, auch der O-Gehalt ist nicht erhöht.

Nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C können keine größeren Partikel mehr detektiert werden (Bild 46a). Es sind jedoch kleine Partikel vorzufinden, welche in der EDX-Analyse aufgrund ihrer geringen Dimension lediglich schwach erhöhte Mn- und Cr-Gehalte bewirken (Bild 46b). Die Oberfläche liegt somit fast ausschließlich metallisch vor. Ihrer linienförmige Struktur weist auf Verdampfungsvorgänge hin [103].

Aufheizphase unter Stickstoff

Im Anschluss an die Versuche unter Hochvakuum wurde eine Messreihe unter Stickstoff 5.0 (Reinheit $\geq 99,999\%$, O-Gehalt $\leq 3\text{ppm}$) durchgeführt. Hierfür wurden die Proben unter 1 bar Stickstoff bei Temperaturen zwischen 500°C und 800°C für eine Haltezeit von je 1 h wärmebehandelt, anschließend unter Hochvakuum abgekühlt, in die XPS-Messkammer transferiert und unter Verwendung der Sputtereinrichtung oberflächensensitiv untersucht. Diese Messreihe wurde ebenfalls an der Chalmers University in Göteborg, Schweden durchgeführt. Die hier dargestellten Ergebnisse sind teilweise in [104] veröffentlicht.

Mit Hilfe von Elementscans konnten die Elementverläufe an der Pulverkornoberfläche bei den verschiedenen Temperaturen ermittelt werden. Diese sind in Bild 47 dargestellt. Berücksichtigt wurden die Elemente C, N, O, Si, S, Cr, Mn, Fe und Se. Der hohe C-Gehalt an der äußeren Oberfläche nach einer Wärmebehandlung bei 500°C resultiert aus der noch bestehenden Oberflächenkontamination. Bei steigender Temperatur wird diese durch die Wärmebehandlung jedoch verringert.

Bei 500°C , Bild 47a, ist eine Anreicherung von Mn und O in den ersten 5 nm zu erkennen, gefolgt von einer stetigen Abnahme mit steigender Ätztiefe. Eisen hingegen ist an der äußeren Oberfläche kaum zu detektieren, sein Gehalt nimmt aber mit steigender Tiefe zu. Der Chromgehalt ist mit 7-10 At.-% entlang der Ätztiefe relativ gering verglichen mit dem Bulkgehalt von etwa 20 At.-%. Bild 47b zeigt den Elementverlauf nach der Wärmebehandlung bei 600°C . Der Mn-Gehalt ist höher als nach der Wärmebehandlung bei 500°C , die O-Konzentration, abgesehen von der ungeätzten Oberfläche, ebenfalls. Es sind Spuren von Se und S an der ungeätzten Oberfläche zu detektieren. Nach der Wärmebehandlung bei 700°C (Bild 47c) ist eine deutlich Abnahme der Sauerstoffkonzentration zu sehen. Zudem nimmt der Mn-Gehalt in den ersten Nanometern ab. Im Gegensatz zu O und Mn ist der Eisengehalt gestiegen. Die Oberflächenseigerung von S und Se an der Oberfläche hat ebenfalls zwischen 600°C und 700°C auf jeweils etwa 2 At.-% zugenommen. Bild 47d zeigt den Verlauf der Elemente nach der Wärmebehandlung bei 800°C . Es ist zu erkennen, dass die O-Konzentration zwischen 700°C und 800°C erneut abnimmt, jedoch bei einer Ätztiefe von 50 nm mit etwa 20 At.-% den selben Wert aufweist. Der Mn-Gehalt nimmt an der äußeren Oberfläche deutlich zu, zeigt jedoch entlang der gesamten restlichen Ätztiefe eine Abnahme auf etwa 20 At.-%. Auch Selen ist an der äußeren Oberfläche vermehrt

zu messen. Ebenso ist der Chromgehalt mit etwa 15 At.-% gestiegen. Silizium ist mit etwa 5,5 At.-% und Stickstoff mit etwa 8 At.-% präsent.

Anhand der Elementscans wurde wie zuvor die Bindungsart der metallischen Elemente in Abhängigkeit von der Temperatur und Ätztiefe bestimmt. In Bild 48 ist der relative Anteil der metallisch gebundenen Atome in Abhängigkeit von der Ätztiefe dargestellt. Eisen ist bereits nach 500 °C weitgehend reduziert, wie in Bild 48a zu erkennen. Nach einer Wärmebehandlung bei 600 °C ist der oxidisch gebundenen Anteil bereits vernachlässigbar gering und ab 700 °C ist kein oxidisches Signal mehr zu erkennen. Der metallisch gebundene Anteil der Chromatome nimmt ab einer Ätztiefe von 5 nm nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C zunächst ab und erreicht etwa 55 At.-% bei 50 nm. Dieser Verlauf ist bei 600 °C gleichbleibend, gefolgt von einer deutlichen Zunahme zwischen 600 °C und 700 °C. Bei dieser Temperatur erreicht der metallische Chromanteil etwa 80 At.-% entlang der gesamten Ätztiefe mit Ausnahme der ungeätzten Oberfläche, welche einen geringeren Wert aufweist. Zwischen 700 °C und 800 °C ist in den ersten 10 nm eine schwache Zunahme zu erkennen. Der gebundene Anteil der Chromatome kann nicht mehr eindeutig den Oxiden zugeordnet werden, sondern kann ebenfalls in Nitriden, Karbonitriden oder Karbiden gebunden sein. Der metallische Anteil der Manganatome nimmt nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C ab einer Ätztiefe von 7 nm sehr deutlich ab (vgl. Bild 48c). Der metallische Anteil des Mangans nimmt erneut zwischen 500 °C und 600 °C ab und steigt daraufhin mit steigender Temperatur leicht, um bei 800 °C etwa 20 At.-% entlang der Ätztiefe zu erreichen.

Die Kationenkonzentration nach der Wärmebehandlung bei unterschiedlichen Temperaturen ist in Bild 49 dargestellt. Nach 500 °C wird die Oxidzusammensetzung durch Mangan dominiert. In den ersten 10 nm ist die Mn-Konzentration etwas geringer, jedoch zeigt sich an der äußeren Oberfläche eine leichte Zunahme. Bei 50 nm Ätztiefe sind ausschließlich Mn-Kationen vorhanden. Die Cr-Kationenkonzentration beträgt etwa 15 At.-% entlang der ersten 10 nm und nimmt daraufhin ab bis sie bei 50 nm gegen Null tendiert. Siliziumkationen sind in den ersten 10 nm zu detektieren, jedoch mit einem vergleichsweise geringen Anteil von unter 5 At.-%.

Zwischen 600 °C und 700 °C (Bilder 49b und c) bleibt Mn das dominierende metallische Element in der Oxidzusammensetzung. Die relative Anreicherung des Elements Mn an der äußeren Oberfläche ist bei beiden Temperaturen zu beobachten. Die bei 500 °C zu detektierende Abnahme der Mn-Konzentration bei einer Ätztiefe von 1 nm

ist bei 600 °C vorhanden, bei 700 °C jedoch nicht mehr. Der Chromanteil nimmt sowohl zwischen 500 °C und 600 °C als auch zwischen 600 °C und 700 °C ab und erreicht etwa 7 At.-%. Die Kationenkonzentration von Silizium nimmt hingegen mit steigender Temperatur zu und erreicht etwa 10 At.-% bei 700 °C.

Nach einer Wärmebehandlung bei 800 °C unter Stickstoff beträgt der Mn-Anteil an der Oxidzusammensetzung noch 70 At.-%. Die Mn-Anreicherung an der Oberfläche ist bei dieser Temperatur stark ausgeprägt. Der Chromanteil nimmt leicht (~ 12 At.-%), der Siliziumanteil stark (~ 25 At.-%) zu.

Nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C und 600 °C (Bilder 50a und 51a) sind auf der Pulverkornoberfläche mittels REM Partikel mit zwei unterschiedlichen Morphologien vorzufinden, zum einen flockige Oxide und zum anderen größere rundliche Agglomerate. EDX-Analysen zeigen einen stark erhöhten Mn- und O-Gehalt beider Partikelmorphologien, verglichen mit dem Untergrund (Bilder 50b und 51b), wodurch geschlussfolgert werden kann, dass es sich um Manganoxide handelt. Nach der Wärmebehandlung bei 700 °C ist weniger Oberfläche von Oxiden bedeckt (Bild 52a). Zudem sind weitere rundliche Partikel zu sehen, welche auf der Oberfläche wachsen und einen hohen Anteil der Oberfläche bedecken (Bild 52b). Diese Partikel weisen gemäß EDX-Analyse einen erhöhten N und Cr-Gehalt auf und werden somit als Chromnitride identifiziert (Bild 52c). Nach der Wärmebehandlung bei 800 °C unter 1 bar Stickstoff wachsen die Chromnitride an. Die Oxide verändern ihre Morphologie in Richtung einer rundlicheren Form, wie in Bild 53a zu sehen ist. Zudem steigt ihr Siliziumgehalt an (vgl. EDX-Analyse Bild 53b).

Vanadiumhaltige Kaltarbeitsstähle

Aufheizphase unter Vakuum

Eine XPS-Untersuchung kombiniert mit REM und EDX zur Bestimmung des Zustands der Oberfläche wurde im Falle der Kaltarbeitsstähle für den KAS X245 durchgeführt. Aufgrund des hohen Messaufwands für XPS-Untersuchungen musste auf eine entsprechende Untersuchung des KAS X230 verzichtet werden. Nach der Wärmebehandlung des KAS X245 unter Hochvakuum bei 900 °C für 15 min ist der Sauerstoffgehalt der Oberfläche auf 5 At.-% gesunken (Tabelle 14). Folglich müssen die anderen gemessenen Elemente in ihren Anteilen relativ zunehmen. Der Kohlenstoffgehalt bleibt jedoch mit ungefähr 30 At.-% konstant. Der Eisengehalt steigt auf ca. 35 At.-% überproportional stark an. Der V-Gehalt verdreifacht sich auf 9 At.-% und

der Cr-Gehalt auf 4 At.-%. Zudem steigt der Mo-Gehalt auf über 6 At.-%. Nach der Wärmebehandlung ist ebenfalls Schwefel an der Oberfläche aufzufinden (10 At.-%). Das Eisen ist nach der Wärmebehandlung vollständig reduziert und liegt somit metallisch vor, wie auf dem Elementscan (Bild 34b) anhand der Peaklage ersichtlich ist. Ebenfalls kann die Zunahme der Fläche unter der Kurve anhand dieser Abbildung erkannt werden, welche die starke Zunahme des Eisens an der Oberfläche widerspiegelt.

Der Anteil der karbidisch/metallisch gebundenen Chromatome steigt nach der Wärmebehandlung stark auf etwa $\frac{2}{3}$ an (Bild 34c). Der Rest verbleibt oxidisch gebunden. Das Verhältnis der in Cr_2O_3 -Oxid gebundenen Chromatome zu denen im stabileren Chromspinell gebundenen nimmt ab. Im Falle des Vanadiums kann nach der Wärmebehandlung kein oxidisches Signal mehr erkannt werden (Bild 34d).

4.3 Sintern

4.3.1 Austenitischer Stahl

Evaluierung der Sinterparameter

Chemische Zusammensetzung und Verdichtung

In Tabelle 17 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse sowie der lichtmikroskopischen Untersuchung (Korngröße und kombiniertes Volumen der Porosität und Einschlüsse) der in der Sinterreihe 1 (Tab. 3) hergestellten Proben zusammengefasst. Hierbei wurde der Gehalt der Poren und Einschlüsse mittels Bildanalyse kombiniert ausgewertet. Als Referenz wurde zudem eine mittels HIP hergestellte Probe hinzugezogen. Die Ergebnisse können auch in [105, 106] eingesehen werden.

Das kombinierte Volumen von Poren und Einschlüssen beträgt im Falle der HIP Probe 0,7 %. Da bei einer mittels HIP hergestellten Probe von einer vollständigen Verdichtung ausgegangen werden kann, repräsentiert der Gehalt von 0,7 Vol.-% das Volumen der nichtmetallischen Einschlüsse. Die mittels SLPS verdichtete Probe (1_1,75_SLPS) zeigt mit einem Volumengehalt von 1,2 Vol.-% Poren und Einschlüssen eine weitgehende Verdichtung, während die Werte im Falle der mittels Festphasensintern verdichteten Proben mit etwa 12 Vol.-% für 1_1,75_FPS⁰, 11 Vol.-% für 1_1,75_FPS+700 und 19,5 Vol.-% für 1_1,75_FPS+1150 weitaus höher liegen.

Die Korngröße nimmt erwartungsgemäß mit der während der Verdichtung verwendeten Maximaltemperatur zu. Sie steigt von 25 µm im Falle der mittels HIP verdichteten Probe auf 150 µm im Falle der mittels SLPS verdichteten Probe.

Die Stickstoffgehalte liegen zwischen 0,828 Ma.-% und 0,882 Ma.-% nah an dem angestrebten Gehalt von 0,825 Ma.-% N. Der Mangangehalt weicht bei keiner Probe signifikant vom Ausgangswert von etwa 20 Ma.-% ab. Der Gesamtsauerstoffgehalt der HIP-Probe beträgt 0,053 Ma.-%. Mit 0,049 Ma.-% zeigt die mittels Festphasensintern verdichtete Probe 1_1,75_FPS⁰ einen geringfügig geringeren Wert. Der Vergleich der festphasengesinterten Proben zeigt eine Abnahme des Sauerstoffgehaltes nach einer Vakuumhaltestufe von 700 °C auf 0,038 Ma.-% und nach 1150 °C auf 0,044 Ma.-%. Die mittels SLPS verdichtete Probe weist mit 0,071 Ma.-% den höchsten Sauerstoffgehalt auf.

Bruchflächenanalyse

Um detaillierte Aussagen über den Sintererfolg treffen und Optimierungspotentiale des Sinterzyklus aufdecken zu können, wurden die Proben der ersten Sinterreihe gebrochen und ihre Bruchflächen mittels Photoelektronenspektroskopie untersucht. Der Verlauf der Sauerstoffkonzentration als Funktion der Ätztiefe ist in Bild 54a dargestellt. Hierbei muss beachtet werden, dass die Rauheit der Bruchfläche die gemessenen Gehalte beeinflussen kann. Es ist zu erkennen, dass die mittels HIP und SLPS hergestellten Proben einen deutlich geringeren Sauerstoffgehalt aufweisen als die mittels FPS hergestellten. Ein Vergleich der FPS-Proben zeigt zudem eine Verringerung des Sauerstoffgehaltes durch eine Vakuumhaltestufe bei 700 °C, wohingegen eine Haltestufe bei 1150 °C den Sauerstoffgehalt der Bruchfläche leicht erhöht.

Die Kationenkonzentrationen der Oberfläche der Bruchflächen sind in den Bildern 54b bis f dargestellt. Unabhängig von der Herstellroute ist die Oxidzusammensetzung dominiert von Mangan. Der Anteil von Eisenkationen an der Oxidzusammensetzung zeigt hingegen einen deutlichen Einfluss der Sinterparameter. Er ist vernachlässigbar gering im Falle der SLPS und HIP Probe. Die FPS-Proben zeigen einen deutlich höheren Fe-Kationenanteil von etwa 20 At.-% im Falle von 1_1,75_FPS⁰ und 1_1,75_FPS+700 und 30 At.-% im Falle von 1_1,75_FPS+1150.

Der Elementscan des Sauerstoffs, abgebildet in Bild 55, gibt Informationen über den Sauerstoffgehalt und die Bindungsart anhand der Fläche unter der Kurve sowie der Peaklage. Der Peak bei ungefähr 530 eV kann Oxidverbindungen mit Mn, Cr oder Fe zugeordnet werden, wohingegen der Peak bei etwa 532 eV stabileren Mischoxidverbindungen mit Beteiligung von Si zugeordnet werden kann. Die Elementpeaks zeigen analog zu Bild 54a, dass der Sauerstoffanteil der Oberfläche im Falle der mittels SLPS und HIP hergestellten Proben weitaus geringer als der Sauerstoffgehalt der festphasengesinterten Proben ist. Zudem verrät die Position des O-Peaks, dass die festphasengesinterten Proben mehr einfache metallische Oxide als stabilere gemischte Oxide aufweisen, während die gehippte und mittels SLPS hergestellte Probe etwa gleichviel einfache und gemischte Oxide aufweisen.

In Bild 56 sind die REM-Aufnahmen der Bruchflächen abgebildet, welche Aussagen über die Bruchcharakteristik und die Morphologie der eingeschlossenen Oxide erlauben. Die festphasengesinterten Proben zeigen einen hohen Anteil an Poren entlang der Bruchfläche, während die SLPS- und HIP-Proben einen hohen Verdichtungsgrad aufzeigen. Diese Befunde sind im Einklang mit den ermittelten Dichtewerten. Die

Bruchcharakteristik ist größtenteils als inter- und transgranularer Wabenbruch zu identifizieren, welcher an eingeschlossenen Partikeln initiiert wurde. Die mittels SLPS verdichtete Probe zeigt etwas größere und kantige Einschlüsse als die anderen untersuchten Proben, welche rundliche Partikel aufweisen. Zudem kann in den durch den Bruch freigelegten Poren eine flockige Schicht vorgefunden werden (Bild 56h).

Repräsentative quantitative Ergebnisse von EDX-Analysen sowie die dazugehörigen REM-Aufnahmen sind in Bild 57 dargestellt und in Tabelle 18 gelistet. Die Ergebnisse zeigen einheitlich erhöhte Mn- Si- und O-Gehalte der Partikel im Vergleich zu den Referenzmessungen auf den umgebenen Matrixflächen. Es sei ebenfalls erwähnt, dass teilweise Aluminium in den Oxiden vorzufinden ist.

Zustandsdichte

Sinterreihe 2 wurde zeitgleich mit Sinterreihe 1 durchgeführt (vgl. Tab. 4) mit dem Ziel, Proben für die Messungen der Zustandsdichte, der Density of States, DOS, durchzuführen (Kapitel 3.2.3). Hierbei wurden am Dortmunder Elektronenspeicherung Röntgenstrahlen mit einer niedrigen Primärenergie verwendet, um eine Messung der Elektronendichte nahe der Fermigrenze zu ermitteln. Die gemessenen Stickstoffgehalte der Proben liegen mit 0,41, 0,67 und 0,93 Ma.-% etwas höher als die drei angestrebten Stickstoffgehalte 0,4, 0,6 und 0,825 Ma.-%. Bild 58a zeigt die aufgenommenen Spektren der Probe 2_0,3_SLPS ($N_{\text{sol}} = 0,4 \text{ Ma.-%}$) mit allen verwendeten Primärenergien E_{Ph} zwischen 100 und 860 eV. Da die freie Weglänge der Photonen innerhalb der Probe mit zunehmender Primärenergie zunimmt, stammen die gemessenen Informationen mit steigender Primärenergie aus tieferen Probenschichten. Da die DOS des Probenmaterials und nicht die der oxidierten Oberfläche von Interesse ist, wurden zunächst Auger-Spektren gemessen, um zu verifizieren, dass die Spektren eine möglichst geringe Beeinflussung durch Oxide aufweisen. Hierzu wurde ein Verhältnis der Auger-Peaks von Fe:Cr:Mn=60:20:20 angestrebt, welches die Bulkzusammensetzung widerspiegelt. Diese Voraussetzung wird für die Photoenergien von 500 eV und 860 eV erfüllt, wohingegen geringere Energien einen deutlichen Einfluss der Oberflächenoxide zeigen. Wie in Kapitel 3.2.3 erläutert, erforderte die Messeinrichtung eine Ausrichtung der Spektren anhand des Fe3p-Peaks. Da die Spektren bei 860 eV eine zu geringe Elektronenausbeute aufwiesen, um einen Fit des Peaks zu ermöglichen, konnten diese nicht zur Auswertung heran gezogen werden. Die Spektren bei 500 eV wurden jedoch, wie im Kapitel 3.2.3 beschrieben, anhand ihrer Fläche normiert und mit Hilfe des Fe3p-Peaks an der Energieachse ausgerichtet und in Bild 58b dargestellt.

In Bild 58c und d sind die Messungen der Fermikante dargestellt. Es sind geringe Unterschiede festzustellen. Der Peak nahe der Fermikante der Probe 2_0,8_SLPS ($N_{\text{soil}} = 0,6 \text{ Ma.-%}$) zeigt die höchste Intensität und das Peakmaximum liegt am nächsten an der Fermigrenze, gefolgt von 2_0,3_SLPS ($N_{\text{soil}} = 0,4 \text{ Ma.-%}$) und 2_1,7_SLPS ($N_{\text{soil}} = 0,825 \text{ Ma.-%}$), welche vergleichbare Intensitäten aufweisen.

Einfluss der Tiegelauskleidung

Aufgrund der in den EDX-Analysen (Bild 54 und Tab. 18) gemessenen Aluminiumgehalte in den gesinterten Proben der Sinterreihe 1 wurde in der dritten Sinterreihe der Einfluss des Korundtiegels auf den Sintererfolg untersucht. Hierbei konnte gezeigt werden, dass eine Auskleidung des Sintertiegels mit einer Reineisenfolie die Verdichtung maßgeblich verbessert, wie in Bild 59 ersichtlich ist. Die dargestellten Sinterlinge wurden innerhalb des gleichen Sintervorgangs nebeneinander stehend gesintert. Einziger Unterschied war die Auskleidung. Der mittels Funkenspektrometrie ermittelte Al-Gehalt ist mit Verwendung der Folie $0,019 \text{ Ma.-%}$ im Gegensatz zu $0,027 \text{ Ma.-%}$ ohne Verwendung der Folie.

Mechanische Eigenschaften

In Bild 60 sind die Ergebnisse der Härtemessung und der Zugversuche in Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Proben aus den Sinterreihen 4 (Tab. 6) und 5 (Tab. 7) dargestellt und in Tabelle 19 aufgelistet. Als Referenz wurde eine gehippte Probe denselben Untersuchungen unterzogen.

Makrohärte

Die Makrohärte der Proben des Stahls X40 im lösungsgeglühten Zustand (Bild 60a) steigt mit steigendem Stickstoffgehalt etwa linear an. Sie variiert zwischen $\sim 220 \text{ HV } 30$ bei $\sim 0,4 \text{ Ma.-% N}$ und $270 \text{ HV } 30$ bei $\sim 1 \text{ Ma.-% N}$. Die Durchführung einer Vakuumhaltestufe bei 700°C zeigt einen positiven Einfluss auf die Härte. Die Härte der gehipten Probe ist mit $\sim 255 \text{ HV } 30$ unter Berücksichtigung ihres relativ niedrigen Stickstoffgehaltes höher als die der SLPS-gesinterten Proben.

Zugkennwerte

Die Streckgrenze ($R_{p0,2}$) und die Zugfestigkeit (R_m) der gesinterten Proben steigen linear mit gelöstem Stickstoffgehalt von etwa 460 MPa bzw. 900 MPa bei einem N-Gehalt von ca. $0,4 \text{ Ma.-%}$ auf etwa 600 MPa bzw. 1050 MPa bei knapp 1 Ma.-% N , wie in den Bildern 60b und c dargestellt ist. Unter Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes liegen die mittels SLPS gesinterten Proben unter dem Referenzwert der gehipten

Probe (533 MPa). Es ist kein Einfluss der Sinterreihe oder Haltestufe auf die Streckgrenze oder Zugfestigkeit zu erkennen.

Die Gleichmaßdehnung und Bruchdehnung der Proben zeigen keine lineare Korrelation mit dem Stickstoffgehalt. Die Gleichmaßdehnung liegt im Bereich von etwa 55 %, die Bruchdehnung im Bereich von etwa 60 %. Die gehippte Referenzprobe zeigt mit 43,6 % (A_g) bzw. 44,3 % (A) deutlich geringere Dehnungskennwerte. Tendenziell nehmen die Werte leicht mit steigendem N-Gehalt ab, die Proben im Bereich von 0,6 bis 0,7 Ma.-% Stickstoff liegen jedoch jeweils sichtbar bei höheren Werten. Der Vergleich der Proben der Sinterreihe 4 mit und ohne Vakuumhaltestufe zeigt einen positiven Einfluss der Haltestufe auf die Dehnungskennwerte. Diese Erhöhung der Dehnungskennwerte durch eine Vakuumhaltestufe bei 700 °C kann durch die SR 5 nicht bestätigt werden.

Die Brucharbeit zeigt für alle getesteten Sinterreihen ein Maximum für Proben mit Stickstoffgehalten um 0,6 - 0,7 Ma.-%. Die Brucharbeiten betragen bei diesem Stickstoffgehalt zwischen 516 J/cm³ für die Sinterreihe SR5_SLPS+700 und 544 J/cm³ für die Sinterreihe SR4_SLPS+700. Die Werte der Brucharbeit der SR 4 weisen höhere Werte auf als die der SR 5. Die Proben der SR 4 mit vorheriger Vakuumhaltestufe zeigen höhere Werte als die Proben ohne Vakuumhaltestufe. Die gehippte Vergleichsprobe zeigt auch unter Berücksichtigung ihres geringeren Stickstoffgehaltes mit 384 J/cm³ eine deutlich geringere Brucharbeit.

Austenitstabilität

Die Bestimmung der Austenitstabilität unter mechanischer Spannung wurde anhand einer röntgenographischen Phasenuntersuchung (Kapitel 3.2.2) durchgeführt. Hierfür wurden Phasenanalysen im Bereich der Gleichmaßdehnung der Zugproben 4_1,75-_SLPS, 4_1,75-_SLPS+700 und einer gehippten Probe angefertigt und verglichen. Die Untersuchung zeigt, wie in Bild 61 dargestellt, dass im Falle der SLPS gesinterten Proben im Bereich der Gleichmaßdehnung keine kubisch flächenzentrierte Phase, also kein Martensit, vorliegt. Die Diffraktogramme dieser Proben zeigen ausschließlich Reflexe des kubisch flächenzentrierten Austenits. Die gehippte Probe zeigt neben dem Austenit-Reflex ebenfalls einen Reflex, welcher der ferritischen/martensitischen Phase zugeordnet werden kann. Die Austenitstabilität der SLPS-gesinterten Proben ist somit höher als die Stabilität der Austenits der mittels HIP verdichteten Probe.

Physikalische Eigenschaften

Elektrische Leitfähigkeit

Die elektrische Leitfähigkeit der Sinterreihen 4 und 5 sind in Bild 62a abgebildet und in Tabelle 20 aufgelistet. Die Werte zeigen teils hohe Standardabweichungen. Die Verläufe der Leitfähigkeiten der Sinterreihen als Funktion des Stickstoffgehaltes stellen Kurven mit einem Maximum bei etwa 0,6-0,7 Ma.-% N dar. Lediglich bei der Sinterreihe 5 ist in diesem Bereich eine Abweichung zu geringeren Leitfähigkeiten sichtbar, ein kurvenförmiger Verlauf ist jedoch weiterhin zu erkennen. Bei einem Stickstoffgehalt von etwa 0,6-0,7 Ma.-% beträgt die Leitfähigkeit $1,35 \mu\text{Sm}$ für die Proben der SR 4 und $1,3 \mu\text{Sm}$ für SR 5. Ebenfalls dargestellt ist die elektrische Leitfähigkeit der gehippten Probe als Vergleichswert. Ihre Leitfähigkeit liegt mit $1,3 \mu\text{Sm}$ unter Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes im Bereich der mittels SLPS gesinterten Proben.

Wärmeleitfähigkeit

Für die indirekte Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit wurden die Temperaturleitfähigkeit, die Wärmekapazität und die Dichte der Proben gemessen, dargestellt in den Bildern 62b-d, aufgelistet in Tab. 21.

Die Temperaturleitfähigkeit der SR 4 sinkt (ohne Vakuumhaltestufe) bzw. steigt (mit Vakuumhaltestufe) mit steigendem N-Gehalt, während die Messungen der SR 5 keine Tendenz aufweisen. Die gemessenen Werte liegen im Bereich von $0,033 \pm 0,002 \text{ cm}^2/\text{s}$. Die Temperaturleitfähigkeit der gehippten Probe ist mit $0,038 \text{ cm}^2/\text{s}$ deutlich höher als die der SLPS gesinterten Proben.

Die Wärmekapazität und die Dichte zeigen ebenfalls keine einheitliche Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt der Proben. Die Wärmekapazität der SR 5 zeigt keine lineare Abhängigkeit vom Stickstoffgehalt, während die Sinterreihe 4_SLPS einen Anstieg der Wärmekapazität und die Sinterreihe 4_SLPS+700 eine Abnahme der Werte mit steigendem Stickstoffgehalt zeigen. Die Werte der SR 5 liegen dabei durchgängig höher als die Werte der SR 4. Insgesamt variieren die Werte stark zwischen $0,385 \text{ J}/(\text{gK})$ für die Probe 4_0,8_SLPS+700 und $0,530 \text{ J}/(\text{gK})$ für die Probe 5_1,6_SLPS+700.

Die Dichtewerte liegen im Bereich von $7,625 \pm 0,047 \text{ g}/\text{cm}^3$ und damit unter dem Vergleichswert der gehippten Probe von $7,704 \text{ g}/\text{cm}^3$.

Die resultierende Wärmeleitfähigkeit der SR 4 zeigt eine etwa konstante Leitfähigkeit der Proben in Abhängigkeit von dem Stickstoffgehalt von $9,725 \pm 0,175 \text{ W}/\text{mK}$ für die Sinterreihe 4_SLPS+700 und $11,037 \pm 0,129 \text{ W}/\text{mK}$ für die Sinterreihe 4_SLPS. Die Proben mit $\sim 0,7 \text{ Ma.-% N}$ weisen eine höhere Leitfähigkeit auf. Die Wärmeleitfä-

higkeit der SR 5 beträgt $13,085 \pm 0,755 \text{ W/mK}$. Die ermittelte Wärmeleitfähigkeit der gehippten Probe ist mit $12,850 \text{ W/mK}$ größer als die der SR 4 und auf einem Niveau mit den Werten der SR 5.

4.3.2 Kaltarbeitsstahl

Design der Sinterroute

Für die Wahl der Sinter- und Härtetemperatur wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt.

Um den Einfluss des Stickstoffs zu untersuchen, wurde dieser in den thermodynamischen Berechnungen zwischen dem Ausgangsgehalt von 0,123 Ma.-% und 2 Ma.-% in Schritten von 0,5 Ma.-% variiert.

Zunächst erfolgte die Berechnung des Flüssigphasengehaltes als Funktion der Temperatur für den X245 für die genannten Stickstoffgehalte. Als Sintertemperaturen wurden die Temperaturen gewählt, bei der der Flüssigphasengehalt 30 Ma.-% beträgt. Wie Bild 63 zu entnehmen ist, sinkt mit steigendem Stickstoffgehalt die Solidustemperatur. Dementsprechend sinkt die berechnete Sintertemperatur ebenfalls mit steigendem Stickstoffgehalt. Diese sind in Tabelle 23 aufgelistet.

Daraufhin wurden für die Durchstickungstemperatur T_{Dwell2} von 1100 °C die Stickstoffpartialdrücke berechnet, um Stickstoffgehalte zwischen dem Ausgangsgehalt und 2 Ma.-% einzustellen (vgl. Tabelle 23).

Für die Wahl der Härtetemperaturen wurden zwei Kriterien verwendet. Zum einen die Anforderung, dass die Härtetemperatur oberhalb der Temperatur der Ferrit-Austenit-Umwandlung liegen muss, um eine Umwandlung in Ferrit zu vermeiden. Zum anderen, dass die Martensitstarttemperatur oberhalb 250 °C liegt. Dabei wurde angenommen, dass die Martensitfinishtemperatur unterhalb der Raumtemperatur liegt und dadurch die Bildung von Restaustenit verhindert wird. Das letztere Kriterium bezieht sich auf Aussagen der Literatur [107, 108], dass ab einer Martensitstarttemperatur von 200 °C–250 °C mit einer vollständigen Umwandlung von Austenit in Martensit während des Abschreckens bis auf Raumtemperatur zu rechnen ist.

Da der KAS X245 übereutektoid ist, sind zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen das Ende der Umwandlung von Ferrit+Karbid in Austenit+Karbid (Ac_{1e} bzw. Ar_{1e}) von Bedeutung. Das Anhängen des Buchstaben *c* steht hierbei für die Umwandlungstemperatur während des Aufheizens, *r* entsprechend für die Umwandlungstemperatur während der Abkühlung. Hierbei sei erwähnt, dass die Umwandlungstemperaturen während der Abkühlung geringer als während des Aufheizens sind. In Tabelle 23 sind die mittels der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen ermittelten α - γ -Umwandlungstemperaturen gelistet. Zur Bestimmung der Härtetempe-

raturen wurden 40 °C zu den Umwandlungstemperaturen addiert, um eine Umwandlung in Ferrit möglichst auszuschließen.

Die Martensitstarttemperatur des KAS X245 wurde angelehnt an die Arbeiten von Blüm [9, 109] mit Hilfe der Formel [108]:

$$M_S(^{\circ}\text{C}) = 539 - 423\text{C} - 30,4\text{Mn} - 17,7\text{Ni} - 12,1\text{Cr} - 7,5\text{Mo} \quad (4.1)$$

abgeschätzt. Die in Gleichung 4.1 einzugebenden Gehalte sind die Elementgehalte des Austenits bei Härtetemperatur in Ma.-%. Diese wurden mittels thermodynamischer Berechnungen als Funktion der Temperatur und des Gesamtstickstoffgehaltes des Werkstoffs bestimmt. Die resultierenden Verläufe der M_S sind in Bild 64 dargestellt. Stickstoff ist in dieser Formel nicht berücksichtigt. Nach thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen enthält der Austenit selbst bei dem höchsten angenommenen Gesamtstickstoffgehalt von 2 Ma.-% im relevanten Temperaturbereich bis 900 °C einen N-Gehalt unterhalb 0,01 Ma.-%. Würde dem Stickstoff ein ähnlicher Wirkfaktor wie der des Kohlenstoffs zugeschrieben (423, vgl. Gl. 4.1), wäre eine Absenkung der Martensitstarttemperatur von 4 bis 5 °C zu erwarten.

In den dargestellten Verläufen sind die α - γ -Umwandlungstemperaturen anhand der Richtungswechsel im Graphen zu erkennen (vgl. Bild 64). Für eine Härtung sind folglich Härtetemperaturen oberhalb (in der Abbildung rechtsseitig) der α - γ -Umwandlungstemperaturen zu wählen. Die Berechnungen zeigen weiterhin, dass für alle gewählten Stickstoffgehalte zwischen AZ und 2 Ma.-% Härtetemperaturen existieren, welche mit einer Martensitstarttemperatur oberhalb 250 °C vernüpft sind, also oberhalb der in der Abbildung eingezeichneten horizontalen Markierung liegen (vgl. Bild 64).

Um den Einfluss des Stickstoffs auf die Sinterroute, das resultierende Gefüge und die chemische Zusammensetzung möglichst deutlich aufzuzeigen und zu verifizieren, wurde für die Herstellung eines Sinterlings der höchste berechnete Stickstoffgehalt von 2 Ma.-% gewählt. Dieser zeigt die weiteste Absenkung der Sintertemperatur. Als Referenz wurde ein Sinterling unter Vakuum hergestellt. Basierend auf den beschriebenen Berechnungen wurde eine Sintertemperatur von 1260 °C für den Vakuumsinterversuch X245_SR1_Vac und eine Sintertemperatur von 1160 °C für den Sinterversuch unter Stickstoff X245_SR1_N2 gewählt (vgl. Tabelle 23). Der erforderliche Stickstoffpartialdruck bei einer Sintertemperatur von 1260 °C zur Vermeidung eines Ausgasens von X245_SR1_N2 wurde auf 2 bar berechnet.

Aufgrund der im Folgenden dargestellten Untersuchungen der Sinterlinge wurde eine weitere Sinterreihe, Sinterreihe 2, durchgeführt, bei der eine geringere Sinter Temperatur von 1160 °C und eine höhere Härtetemperatur von 815 °C gewählt wurde. Eine Übersicht der verwendeten Parameter ist Tabelle 23 zu entnehmen.

Evaluierung der Sinterparameter

Eine Verbrennungsanalyse der unter Stickstoff gesinterte Probe X245_SR1_N2 zeigt, dass mit 2,04 Ma.-% Stickstoff der angestrebte Stickstoffgehalt mittels des rechnerisch bestimmten Stickstoffpartialdrucks sehr nahe an dem Soll-Stickstoffgehalt von 2 Ma.-% liegt. Die vakuumgesinterte Probe weist einen N-Gehalt von 0,067 Ma.-% auf.

Gefügeschliffe der aus SR1 stammenden direktgehärteten Sinterlinge sind in Bild 65 dargestellt. Nach dem Sintern unter Vakuum (Bild 65a) ist ein vollständig verdichtetes Gefüge mit dispers verteilten Karbiden in einer metallischen Matrix zu erkennen. Die vorliegenden Monokarbide lassen sich in zwei Größenbereiche unterteilen; größere mit einem Durchmesser von etwa 5 - 10 µm sowie kleinere mit etwa 1 - 2 µm Durchmesser. EDX-Analysen (Bild 66a) zeigen, dass es sich bei den vorliegenden Karbiden um Monokarbide handelt, welche neben Vanadium auch Cr, Mo und Si lösen. Die Intensität des Stickstoffpeaks ist vernachlässigbar gering. Einige Korngrenzen sind mit heller erscheinenden Strukturen belegt, welche aufgrund des Kohlenstoffgehaltes als Karbid identifiziert werden können. Dieses heller erscheinende Karbid besteht neben Fe auch aus V, Mo und Cr. Aufgrund der geringen Größe kann allerdings ein Einfluss der Matrix nicht ausgeschlossen werden.

Das Gefüge der unter Stickstoff gesinterte Probe X245_SR1_N2 unterscheidet sich anhand ihres Schliffbildes deutlich von der vakuumgesinterten Probe X245_SR1_Vac. Auf der REM-Aufnahme, dargestellt auf Bild 65b, kann ein vollständig verdichtetes Gefüge erkannt werden. Die sphärolitischen Ausscheidungen können mittels EDX als Monokarbonitride identifiziert werden. Sie weisen mit etwa 1 µm einen deutlich geringeren Durchmesser auf und sind erheblich inhomogener verteilt im Vergleich zu der Vakuumprobe X245_SR1_Vac. Zudem liegen heller erscheinende nadelförmige Ausscheidungen vor. Diese sind bevorzugt in der Nähe der Monokarbonitride angesiedelt und weisen nach EDX-Analysen einen erhöhten Gehalt von Kohlenstoff, Molybdän und Silizium auf.

Ein Vergleich der EDX-Analysen der Monokarbide/-karbonitride (MX, X=C,N) der Proben X245_SR1_N2 und X245_SR1_Vac zeigt für das MX nach dem Sintern

unter Stickstoff neben einer deutlichen Erhöhung des Stickstoffpeaks auch eine leichte Absenkung des Cr-Peaks sowie eine deutliche Verringerung der Mo und Si-Intensitäten (vgl. Bild 65b).

Mittels Dilatometrie sollten die berechneten $\gamma - \alpha$ -Umwandlungstemperaturen (Tab. 23) experimentell überprüft werden. Für die Härthbarkeit beim Direkthärten sind der Beginn und das Ende der Umwandlung während des Abkühlens von Bedeutung (A_{r1b}/A_{r1e}). Folglich sollte die Längenänderung der Probe während der Abkühlung von Härtetemperatur gemessen werden. Eine erste Messung der Längenänderung während des Erwärmens auf Härtetemperatur zeigt jedoch, dass bei Erreichen der Härtetemperatur die Umwandlung des Martensits in Austenit noch nicht abgeschlossen ist. Ein langsames Abkühlen von der Härtetemperatur auf Raumtemperatur zur Bestimmung der Umwandlungstemperaturen kann somit nicht durchgeführt werden. Es wird daher auf die Bestimmung der Umwandlungstemperaturen während des Aufheizens (A_{c1b}/A_{c1e}) zurückgegriffen. Die gemessenen Kurven, dargestellt in Bild 67, zeigen eine beginnende Umwandlung des Martensits in Austenit (A_{c1b}) bei 805 °C für die unter Vakuum gesinterte Probe X245_SR1_Vac bzw. bei 770 °C für die unter Stickstoff verdichtete Probe X245_SR1_N2. Abgeschlossen sind die Umwandlungen bei 860 °C (Vakuum) bzw. bei 810 °C (Stickstoff). Die berechneten $\gamma - \alpha$ -Umwandlungstemperaturen (Tab. 22) sind niedriger als die experimentell ermittelten. Im Falle der vakuumgesinterten Probe liegt die gewählte Härtetemperatur von 850 °C um 10 °C unter der gemessenen A_{c1e} -Temperatur, im Falle der stickstoffgesinterten Probe wurde die Härtetemperatur mit 790 °C um 20 °C unterhalb der A_{c1e} -Temperatur gewählt. Folglich kann während des Sinterzyklus die Umwandlung des Austenits in Ferrit während der langsamen Abkühlung von Sinter- auf Härtetemperatur (vgl. Bild 8) bereits begonnen haben, woraus eine unvollständige Härtung resultieren kann.

Aufgrund dieser Erkenntnisse wurde eine zweite Sinterreihe unter Stickstoff durchgeführt (X245_SR2_N2). Hierbei wurde die Härtetemperatur auf 815 °C angehoben, um eine Unterschreitung der $\gamma - \alpha$ -Umwandlung während der Abkühlung von Sinter- auf Härtetemperatur zu vermeiden. Zudem wurde aufgrund der inhomogenen Verteilung der Monokarbonitride der Probe X245_SR1_N2 (Bild 65b) eine um 10 °C geringere Sintertemperatur von 1160 °C gewählt. Der Stickstoffdruck bei Sintertemperatur wurde entsprechend rechnerisch angepasst. Auf dem Schliffbild des Sinterlings dieser Sinterreihe (Bild 65c) kann eine nicht vollständige Verdichtung erkannt werden.

Die REM-Aufnahme zeigt dispers verteilte Hartphasen mit einer durchschnittlichen Größe von etwa $1\text{ }\mu\text{m}$ sowie die bereits bei der ersten Sinterreihe unter Stickstoff detektierten nadelförmigen Ausscheidungen.

Die XRD-Analyse der beiden Proben X245_SR1_Vac und X245_SR1_N2 zeigt (Bild 68), dass die Probe X245_SR1_Vac vollständig martensitisch/ferritisch ist. Die beiden kubisch raumzentrierten Phasen sind auf den Diffraktogrammen nicht eindeutig zu differenzieren. Im Falle der Probe X245_SR1_N2 sind zusätzlich Reflexe des Austenits zu identifizieren. Während bei der Probe X245_SR1_Vac keine weiteren Phasen zu detektieren sind, liegen im Falle der Probe X245_SR1_N2 zudem deutliche Reflexe des M_3X und M_7C_3 sowie schwache Reflexe des M_2X vor. In dem Diffraktogramm der Probe X245_SR2_N2 können die selben Phasen identifiziert werden, wie bei der Probe X245_SR1_N2. Der krz-Reflex (Martensit/Ferrit) ist im Falle der Probe X245_SR2_N2 intensitätsreicher im Verhältnis zum kfz-Reflex (Austenit). Die krz-Reflex der stickstoffgesinterten Proben sind zudem zu höheren Winkeln verschoben. In allen Diffraktogrammen sind die Reflexe des leicht unterstöchiometrischen Monokarbid/Monokarbonitrids M_8X_7 deutlich sichtbar. Die Reflexe liegen beim vakuumgesinterten Werkstoff bei höheren Winkeln als beim stickstoffgesinterten.

Mechanische Eigenschaften

In Bild 69 sind die Härte-Anlasskurven der direktgehärteten Proben der beiden Sinterreihen SR 1 und SR 2 dargestellt, vergleiche auch [110]. Die vakuumgesinterte Probe der SR 1 (X245_SR1_Vac) zeigt mit 870 HV 30 die höchste Ansprunghärte, gefolgt von der stickstoffgesinterten Probe der SR 1 (X245_SR1_N2) mit 850 HV 30. Die stickstoffgesinterte Probe der SR 2 (X245_SR2_N2) weist mit 800 HV 30 die geringste Ansprunghärte auf.

Bei der geringsten gewählten Anlasstemperatur von $450\text{ }^\circ\text{C}$ weisen alle drei Proben nach dreimaligen Anlassen eine ähnliche Härte auf woraufhin ebenfalls bei allen Proben ein Anstieg der Härte zu beobachten ist. Die Probe X245_SR1_N2 zeigt bis zu einer Anlasstemperatur von $550\text{ }^\circ\text{C}$ höhere Härten als die Proben X245_SR1_Vac und X245_SR2_N2, welche bis $525\text{ }^\circ\text{C}$ nahezu identische Härtewerte zeigen. Bei der höchsten gewählten Anlasstemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ liegen die ermittelten Härtewerte der beiden stickstoffgesinterten Proben mit 700 HV 30 deutlich über der Härte der vakuumgesinterten Probe von 570 HV 30.

4.3.3 Duplexstahl

Design der Sinterroute

Neben dem Ziel der vollständigen Verdichtung soll bei der Wahl der Sinterparameter die Möglichkeit der Beeinflussung der PREN-Kennzahlen der beiden Matrixphasen durch Legieren mit Stickstoff berücksichtigt werden. Zudem soll nach dem Sintern ein ausgeglichenes Phasenverhältnis von α/γ vorliegen ohne Existenz versprödender Nitride oder intermetallischer Phasen.

Zur Wahl der Sinterparameter wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt (Bild 70). Zunächst wurde die PREN-Kennzahl der beiden Matrixphasen als Funktion der Temperatur unter verschiedenen Stickstoffpartialdrücken berechnet (Bild 70a). Hierbei wurde die PREN-Kennzahl anhand der empirischen Formel $\%Cr + 3,3\%Mo + 20\%N$ berechnet. Ohne Berücksichtigung der Gas-Festkörperinteraktion mit Stickstoff liegt die PREN-Kennzahl des Ferrits oberhalb der PREN-Zahl des Austenits. Mit steigendem Stickstoffpartialdruck steigt die PREN-Zahl der Austenits und die des Ferrits sinkt. Bei einem N-Partialdruck von 0,25 bar zeigen beide Phasen im Temperaturbereich von 1200-1280 °C eine PREN-Kennzahl von etwa 35. Eine PREN-Kennzahl von 35 liegt oberhalb des Ausgangswerts des Austenits in diesem Temperaturintervall (ca. 32) und im Bereich des Ausgangswertes des Ferrits. Ein Angleich der beiden Lochkorrosionswiderstände wäre somit mit einer Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Stahls verknüpft.

Im folgenden Schritt wurde der Stickstoffpartialdruck auf 0,25 bar festgesetzt und der Verlauf der Phasenverhältnisse berechnet (Bild 70b). Dieser zeigt bei 1220 °C ein ausgeglichenes Phasenverhältnis von α/γ ohne Existenz weiterer Phasen. Unter dem gegebenen Druck und der gegebenen Temperatur lässt sich ein Gesamtstickstoffgehalt von 0,237 Ma.-% berechnen. Unter diesem Stickstoffgehalt weist der Ferrit einen Stickstoffgehalt von 0,071 Ma.-% und der Austenit von 0,41 Ma.-% auf.

Zur Evaluierung der Sintertemperatur (T_{sint}) wurde der Phasenverlauf mit einem festgesetzten Stickstoffgehalt von 0,237 Ma.-% berechnet (Bild 70c). Hier zeigt sich, dass sich bei 1365 °C eine Zusammensetzung aus 83 Vol.-% Ferrit und 17 Vol.-% Flüssigphase einstellt. Aufgrund der hohen Diffusivität von Ferrit und der beginnenden Aufschmelzung des Werkstoffs wurde diese Temperatur als Sintertemperatur für die erste Sinterreihe gewählt. Die Aufstickung soll noch in der unversinterten Pulverkornschüttung erfolgen, um eine komplette Durchstickung zu gewährleisten. Aus Sinter-

reihen der Kaltarbeitsstähle (vgl. auch [9]) hat sich hier eine Temperatur von 1100 °C (T_{Dwell2}) als geeignet herausgestellt, welche auch in dieser Sinterreihe Anwendung finden soll. Zur Ermittlung der geforderten Stickstoffpartialdrücke bei Durchstickungs- und Sintertemperatur wurde der Stickstoffpartialdruck über der Temperatur für den festgesetzten Stickstoffgehalt von 0,237 Ma.-% berechnet (Bild 70d). Hieraus kann für T_{Dwell2} ein Partialdruck von 0,185 bar und für T_{sint} ein N-Partialdruck von 0,41 bar berechnet werden (Tabelle 24).

Zudem soll aufgrund der positiven Beeinflussung der Oxidreduktion bei Verwendung einer Vakuumhaltestufe bei 700 °C für 30 min im Falle des X40 eine Vakuumhaltestufe ergänzt werden.

Zusammenfassend unterteilt sich der Sinterzyklus analog zu dem in Bild 8 dargestellten Sinterzyklus des KAS in vier Temperaturstufen mit unterschiedlichen Atmosphären:

- Vakuumhaltestufe zur Oxidreduktion (700 °C, 30 min, Vakuum)
- Aufheizen auf Durchstickungstemperatur T_{Dwell2} mit 10 K/min
- Halten auf T_{Dwell2} unter einem Stickstoffpartialdruck zur Einstellung des Sollstickstoffgehaltes von 0,237 Ma.-% (1100 °C, 0,185 bar N_2 , 120 min)
- Aufheizen auf Sintertemperatur T_{sint} mit 10 K/min
- Halten auf T_{sint} zur Verdichtung (1365 °C, 0,41 bar N_2 , 30 min)
- Langsames Abkühlen auf Haltetemperatur T_{Dwell3} mit 2 K/min
- Halten auf T_{Dwell3} zur Einstellung des Phasenverhältnisses von 50/50 (1220 °C, 0,25 bar N_2 , 30 min)
- Schnellstmögliches Abkühlen auf Raumtemperatur

Aufgrund der Ergebnisse der Untersuchung des Sinterlings der SR1 (vgl. Kapitel 4.3.3) wurden zwei weitere Sinterreihen, SR2 und SR3, angeschlossen. Hierbei wurde der Stickstoffpartialdruck während der Haltestufe bei 1100 °C auf 0,11 bar angepasst (vgl. Kapitel 5.3.3) sowie mit 1410 °C und 1450 °C höhere Sintertemperaturen gewählt. Der Stickstoffpartialdruck wurde auf Basis der thermodynamischen Berechnungen während der Sinterstufe auf 470 mbar (SR2) bzw. 550 mbar (SR3) geregelt (vgl. Bild 70d). Die verwendeten Sinterparameter sind in Tabelle 24 zusammengefasst.

Evaluierung der Sinterparameter

Auf Basis von lichtmikroskopischen Aufnahmen kann eine nicht vollständige Verdichtung des Sinterlings aus der Sinterreihe 1 festgestellt werden (Bild 71a). Das Gefüge zeigt nach Ätzung einen höheren Anteil Austenit als Ferrit, zudem sind Ausscheidungen vorzufinden, welche bevorzugt im Ferrit vorliegen (Bild 71b). Eine EDX-Analyse beider Phasen bestätigt einen erwartungsgemäß höheren Chrom- und Molybdängehalt im Ferrit sowie einen erhöhten Nickel- und Stickstoffgehalt im Austenit (Bild 71c). Der Gesamtstickstoffgehalt wurde mittels Verbrennungsanalyse auf 0,93 Ma.-% bestimmt.

Die lichtmikroskopische Aufnahme des Sinterlings der SR 2 zeigt trotz des berechneten Flüssigphasenanteils von 35 Vol.-% eine unzureichende Verdichtung. Der Stickstoffgehalt konnte auf 0,24 Ma.-% ermittelt werden.

Eine weitere Erhöhung der Sintertemperatur auf 1450 °C bewirkt eine vollständige Verdichtung des Sinterlings X2_SR3 (Bild 72a). Der Austenit erscheint heller, der Ferrit dunkler. Eine EDX-Analyse bestätigt die Zuordnung der austenitischen Phase zu dem helleren Gefügebaustein (Bild 72b). Der Ferritanteil dominiert. Ausscheidungen können nicht detektiert werden. Der Stickstoffgehalt wurde mittels Verbrennungsanalyse auf 0,19 Ma.-% bestimmt.

Die Messung der Makrohärte nach Vickers ergab eine durchschnittliche Härte der Probe X2_SR3 von 245 HV 30 (Standardabweichung 6,18). Mittels einer Mikrohärtemessung (HV 0,05) konnte die Härte der beiden Phasenbestandteile auf 250,1 HV 0,05 für den Austenit und 283,3 HV 0,05 für den Ferrit bestimmt werden (vgl. Tab. 25).

Kapitel 5

Diskussion

Im Folgenden sollen die Ergebnisse, dargestellt in Kapitel 4, unter Berücksichtigung der einleitend formulierten Schwerpunkte

- Temperaturabhängige Wechselwirkungen zwischen Pulverkorn und stickstoffhaltiger Atmosphäre und deren Auswirkungen auf die Phasenzusammensetzung
- Temperaturabhängige Wechselwirkungen zwischen Pulverkornoberfläche und stickstoffhaltiger Atmosphäre und deren Auswirkung auf die Reduktionsmechanismen
- Gezielte Ausnutzung der Gas-Festkörperinteraktion zur Optimierung der Eigenschaften und/oder der Herstellroute

diskutiert werden.

Ausgangspunkt für die Betrachtung der Wechselwirkung ist die Charakterisierung des Ausgangszustands des Pulverkorns und der Pulverkornoberfläche. Aufgrund der schnellen Erstarrung während des Verdüsens liegen die Gefüge der untersuchten Pulver nicht im Gleichgewicht vor. Die schnelle Erstarrung schränkt die Diffusion der Elemente ein, was zum Auftreten gleichgewichtsferner Phasen führt. Für die Phasenanalyse wurden röntgenographische Untersuchungen durchgeführt (Kapitel 4.1.1), welche mit Hilfe von Scheil-Berechnungen diskutiert werden sollen. Diese thermodynamischen Berechnungen basieren auf der Annahme, dass keine Diffusion im Festkörper, jedoch eine unendlich schnelle Diffusion in der Schmelze stattfinden kann. Die

interstitiellen Elemente C und N werden hierbei als „fast diffusing“ definiert, wodurch das chemische Potential der Elemente in der flüssigen und festen Phase gleichgesetzt wird. Hierbei soll ebenfalls auf den Einfluss der Pulverfraktion auf die Phasengehalte eingegangen werden. Dieser Einfluss kann durch die unterschiedliche Pulverkorngroße und den damit einhergehenden unterschiedlichen Abkühlgeschwindigkeiten begründet werden.

Aus den Erkenntnissen über den Zustand der Pulverkornoberfläche (Kap. 4.2) soll abgeleitet werden, ob die Oberflächenoxide ein mögliches Hindernis für Verdichtungsprozesse oder Gas-Festkörperinteraktionen darstellen. Weiterhin ist die Kenntnis des Oberflächenzustandes Voraussetzung für eine geeignete Wahl der Sinterparameter, um einen Einschluss oxidischer Partikel in den Sinterling zu vermeiden.

Unterstützend für die Diskussion der mittels Röntgendiffraktion detektierten Phasen während der Aufheizphase (Kap. 4.1.2) soll zunächst der berechnete Verlauf der stabil vorliegenden Phasen als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht dargestellt werden. Hierzu wird der Verlauf ohne Gas-Festkörperinteraktion, welcher als theoretischer Vergleich für die Untersuchungen unter Helium dient, mit dem Phasenverlauf, berechnet unter der Annahme der Gas-Festkörperinteraktionen mit einer Gasphase von 1,25 bar N_2 , verglichen. Die Berechnung der Verläufe basiert auf dem Bestreben des Systems den energetisch günstigsten Zustand einzunehmen, also die freie Enthalpie zu minimieren. Er kann somit als angestrebter Zustand des Werkstoffes interpretiert werden. Unter der Annahme der Richtigkeit dieser Berechnungen, müssen in der Praxis jedoch grundsätzlich zwei Voraussetzungen erfüllt werden, die das Erreichen des angestrebten Zustandes ermöglichen. Zum einen ist dies die ausreichende Diffusivität der Elemente abhängig von Temperatur und Zeit und zum anderen die Interaktion mit der Atmosphäre. Beides ist in den Calphad Berechnungen bereits bei Raumtemperatur als gegeben angenommen, in der Praxis wird dies jedoch erst bei erhöhter Temperatur erwartet.

Die Betrachtung der Pulverkornoberfläche während der Aufheizphase dient der Bestimmung der Reduktionstemperaturen der verschiedenen vorliegenden Oberflächenoxiden. Hierdurch sollen Zusammenhänge zwischen Oberflächenoxide und Stickstoffaufnahme analysiert werden. Die Erkenntnisse dienen außerdem der Auslegung geeigneter Sinterwegen.

Schließlich sollen die gewählten Sinterwegen evaluiert werden, indem die Sinterlinge bezüglich ihrer Verdichtung, ihrer chemischen Zusammensetzung und vorliegenden

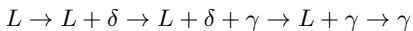
Phasen sowie ihrer mechanischen und physikalischen Eigenschaften in Abhängigkeit der Sinterroute diskutiert werden.

5.1 Austenitischer Stahl

5.1.1 Ausgangszustand

Betrachtung des Pulverkorns

Obwohl die chemische Zusammensetzung des Stahls X40 so konzipiert wurde, dass er im lösungsgeglühten Zustand voll austenitisch sein sollte, ergab die Phasenanalyse, dass ein geringer Anteil des Gefüges, 1,8 Vol.-%, im gasverdünsten Ausgangszustand ferritisch ist. Um das Auftreten der ferritischen Phase nachzuvollziehen, muss der Erstarrungsvorgang betrachtet werden. Dieser lässt sich im Gleichgewicht schematisch wie folgt zusammenfassen (vgl. Bild 73a):



Weitere diffusionskontrollierte Umwandlungen im festen Zustand würden während einer weiteren Abkühlung die Ausscheidung von $M_{23}C_6$ und M_2N bedingen.

Die Scheil-Simulation (Bild 74) zeigt ebenfalls eine primär ferritische Erstarrung gefolgt von der Erstarrung der austenitischen Phase. Vor Erreichen der Solidustemperatur scheiden sich geringe Mengen $M_{23}C_6$ aus.

Der Stahl X40 erstarrt also primär ferritisch. Während der Erstarrung der metallischen Dendriten werden daher zunächst jene Elemente in dem festen Material eingebunden, welche im Ferrit eine hohe Löslichkeit haben, wie z.B. Chrom. Austenitbildner wie Mangan, Kohlenstoff und Stickstoff werden vor der Erstarrungsfront hergeschoben, reichern sich im interdendritischen Bereich an und führen dort schließlich zu einer austenitischen Erstarrung, so dass der Werkstoff zunächst aus Delta-Ferrit und Austenit besteht. Eine langsame Abkühlung hätte ein diffusionsbedingten Ausgleich der Elementverteilung im Festkörper zu Folge, wodurch sich während der weiteren Abkühlung zunächst ein vollkommen austenitisches Gefüge einstellen würde, wie dem dargestellten Erstarrungsverlauf im Gleichgewicht zu entnehmen ist (Bild 73a).

Aufgrund der raschen Abkühlung während der Verdüsung ist dieser Diffusionsprozess im festen Zustand jedoch stark eingeschränkt. Folglich wandeln die primär ferritischen Bereiche teilweise nicht um, wodurch das Auftreten von δ -Ferrit im abgekühlten Pulverkorn bedingt wird. Insbesondere hoch Mn-haltige Stähle weisen eine hohe

Seigerungsneigung auf, welche ursächlich für die Bildung des δ -Ferrits ist. So ergab eine Studie von *Senk et al.* [111] Abweichungen in der Mangankonzentration von ca. 9 Ma.-% in einem hoch Mn-haltigen Stahl (< 20 Ma.-%). Demnach kann Mn in hohen Gehalten trotz seiner austenitstabilisierenden Wirkung aufgrund seiner Seigerungsneigung zu einem erhöhten Ferritgehalt führen [112].

Die im Gleichgewicht erwarteten diffusionskontrollierten Ausscheidungen bei tieferen Temperaturen, $M_{23}C_6$ bei etwa 1100 °C und M_2N bei etwa 900 °C, werden durch die rasche Abkühlung ebenfalls verhindert, wie durch die Diffraktogramme des Pulvers im Ausgangszustand gezeigt werden kann und durch die REM-Aufnahmen (Bild 11) bestätigt wird. Die in den erwarteten Ausscheidungen gelösten metallischen Elemente, hauptsächlich Chrom, und die Metalloide bleiben somit in der Matrix zwangsgelöst. Die röntgenographischen Untersuchungen haben gezeigt, dass der Gehalt an δ -Ferrit mit steigender Pulverkorngröße abnimmt. Dies kann durch die langsamere Abkühlung der größeren Pulverkörner begründet werden. Die langsamere Abkühlung geht mit einem verlängerten Zeitraum bei ausreichend hoher Temperatur einher, welcher im Falle des Stahls X40 eine Umwandlung des Ferrits in Austenit begünstigt.

Zusammengefasst kann der Ausgangszustand des Stahls X40 wie folgt beschrieben werden:

- Das Gefüge besteht aus Austenit sowie geringen Anteilen von Ferrit (~2 Vol.-%).
- Der Ferritgehalt nimmt mit steigender Pulverkorngröße leicht ab.

Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Für den austenitischen Stahl X40 liegen detaillierte Analysen des Oberflächenzustands vor, wie in Kapitel 4.2.1 beschrieben. Diese sollen genutzt werden, um den Oberflächenzustand des Pulvers im Ausgangszustand zu evaluieren.

Die gemessene hohe Sauerstoffkonzentration der Oberfläche (vgl. Tab. 14 und 15) deutet auf eine geschlossene Oxidschicht hin. Anhand des Verlaufs der Kationenkonzentration des Eisens (Bild 31c), welche ein Maximum der oxidisch gebundenen Eisenatome an der Oberfläche zeigt, kombiniert mit dem Verlauf des relativen Anteils des metallischen Eisens (Bild 31b), welcher innerhalb der ersten 4 Nanometer rapide steigt, kann geschlossen werden, dass die Pulverkornoberfläche mit einer Eisenoxidschicht bedeckt ist [60, 103]. Um die Dicke dieser Schicht abschätzen zu

können, wird die Ätztiefe bei der relativen Intensität des metallischen Eisenanteils von 70-75 At.-% bestimmt (Bild 31b). Dieses Vorgehen basiert auf Literaturangaben [60, 113, 114]. Hierdurch kann die Dicke der Schicht auf etwa 3-4 nm bestimmt werden. Unter dieser Eisenoxidschicht liegen kaum noch oxidisch gebundene Eisenatome vor, wie erneut anhand Bild 31b und Bild 31c nachvollziehbar ist. Die Ausbildung einer Fe-Oxidschicht auf der Cr-Oxid-reichen Schicht nichtrostender Stähle ist aus der Literatur bekannt [78].

Der starke Anstieg des Anteils der metallischen Chromatome bei etwa 7 nm (Bild 31b) und das Maximum der Chromkationen zwischen 3 und 7 nm (Bild 31c) lässt auf eine unter der Eisenoxidschicht liegende Chromoxidanhäufung schließen, welche zwischen 3 und 7 nm anzusiedeln ist. Da in diesem Bereich jedoch auch ein hoher Anteil metallischen Eisens detektiert wurde (Bild 31b), liegt das Chromoxid nicht als geschlossene Schicht vor, sondern als Anhäufung von chromdominierten Oxiden. In niedriglegierten Stählen weist die Eisenoxidschicht Dicken zwischen 5 und 7 nm auf [66]. Der Befund einer leicht geringeren Oxidschichtdicke deckt sich mit der in [66] an niedriglegierten Stählen beobachteten Abnahme der Eisenoxidschichtdicke mit zunehmendem Mn-Gehalt.

Der hohe Anteil von Manganatomen an der Elementzusammensetzung der Oberfläche (Bild 31a), verglichen mit seinem Bulkgehalt, zeigt eine starke Oberflächenanreicherung dieses Elements, begründet durch seine Sauerstoffaffinität. Besonders deutlich wird dies, wenn der an der Oberfläche vorliegende Mangangehalt mit dem Chromgehalt verglichen wird. Obwohl beide Metalle in etwa gleicher Konzentration im Bulk legiert sind (ca. 19 Ma.-%), übertrifft der an der Oberfläche vorliegende Mn-Gehalt (ca. 30 At.-%) den des Chroms (ca. 5 At.-%) deutlich.

Auf Basis des entlang der gesamten Ätztiefe (50 nm) vorliegenden hohen Anteils an oxidisch gebundenen Manganatomen (Bild 31b) kann geschlossen werden, dass Mangan in Oxidpartikeln gebunden ist. Die in dieser Ätztiefe bereits metallisch vorliegenden Cr- und Fe-Atome weisen darauf hin, dass es sich nicht um eine geschlossene Schicht handelt. Da selbst nach 50 nm Ätztiefe noch etwa 50 % der Manganatome oxidisch gebunden sind (Bild 31b), müssen diese Partikel relativ große Dimensionen (> 50 nm) aufweisen. Da ab einer Ätztiefe von etwa 8 nm kaum oxidisch gebundenen Chrom und Eisenatome detektiert wurden (Bild 31b), ist es wahrscheinlich, dass die mangandominierten Oxidpartikel höchstens geringe Anteile an Cr oder Fe aufweisen.

Die REM-Aufnahmen der Oberfläche zeigen Partikel, welche in ihrer Größe und Morphologie, agglomeriert und flockig (Bilder 32c und d), variieren. Daraus kann zunächst eine unterschiedliche chemische Zusammensetzung abgeleitet werden. Die EDX-Analyse der auf der Oberfläche vorgefundenen Partikel (Bild 32 und Tab. 16) bestätigt aufgrund hoher Sauerstoffgehalte, dass es sich um Oxide handelt. Aufgrund des im Verhältnis zu der Partikelgröße großen Volumens der Messbirne bei der EDX-Messung, wird die Messung durch Signale aus der die Partikel umgebenden Oberfläche verfälscht. Hieraus kann geschlossen werden, dass die tatsächlichen Cr- und Mn-Gehalte des Partikels die gemessenen übersteigen, da diese Werte durch den relativ großen Anteil der Eisenatome im mitgemessenen Probenvolumen proportional abgeschwächt werden. Um diesen Einfluss abzuschätzen, wurden die nachfolgenden Überlegungen getätigt.

Unter Berücksichtigung der zuvor dargestellten Ergebnisse der XPS-Analyse kann für die weitere Betrachtung der EDX-Messungen davon ausgegangen werden, dass die Partikel einen vernachlässigbaren Eisenanteil aufweisen. Über diese Annahme kann der mitgemessene Untergrund im EDX-Spektrum (X_U) abgeschätzt und herausgerechnet werden. Der Fe-Gehalt der oxidfreien Oberfläche ($Fe_{B_{ulk}}$) beträgt, wie die Messungen zeigen (Tab. 16, Spektrum 2 und 4), ca. 60 At.-%. Da der Eisenanteil der EDX-Messung (Fe_{EDX}) des Oxidagglomerats (Bild 32d) 12,5 At.-% beträgt und dieser vollständig dem Untergrund zugerechnet werden kann, kann der Anteil des Untergrunds auf etwa 20 % abgeschätzt werden ($Fe_{EDX}/Fe_{B_{ulk}} = 12,5/60 = X_U = 0,2$). Hieraus folgt, dass der gemessene Chromanteil von 4,8 At.-% fast vollständig dem Untergrund zugerechnet werden kann ($X_U \cdot Cr_{B_{ulk}} = 0,2 \cdot 20 \text{ At.-%} = 4 \approx Cr_{EDX}$). Auf gleiche Weise kann der Anteil des Mangansignals aus dem Untergrund auf etwa 4 At.-% abgeschätzt werden ($X_U \cdot Mn_{B_{ulk}} = 0,2 \cdot 20 \text{ At.-%} = 4,2$). Die restlichen etwa 36 At.-% sind dem Agglomerat zuzuordnen.

Aus diesen Überlegungen kann abgeleitet werden, dass das Agglomerat ein Oxid, hauptsächlich bestehend aus Mangan und Sauerstoff, ist. Werden selbige Abschätzungen auch für die EDX-Messung des flockigen Partikels (Bild 32c) angewendet, so kann festgestellt werden, dass hier dieselben Ergebnisse vorliegen. Aufgrund der kleineren Dimensionen der Partikel und des daraus resultierenden größeren Anteils des Untergrundsignals von etwa 60 % ($Fe_{EDX}/Fe_{B_{ulk}} = 37/60 = X_U = 0,62$) ist der gemessene Chromgehalt ebenfalls fast vollständig dem Untergrund zuzurechnen ($X_U \cdot Cr_{B_{ulk}} = 0,6 \cdot 20 \text{ At.-%} = 12 \approx Cr_{EDX}$).

Hieraus kann geschlossen werden, dass die auf der Oberfläche vorgefundenen und auf den REM-Aufnahmen abgebildeten Oxide manganbasierte Oxide sind, welche in ihrer Morphologie variieren.

Zusammenfassend kann aus den angewendeten oberflächensensitiven Messungen eine Skizze des Oberflächenzustands angefertigt werden, wie in Bild 75 dargestellt. Die gewonnenen Aussagen können wie folgt zusammengefasst werden:

- Es ist eine hohe Mangananreicherung der Oberfläche festzustellen.
- Eisen bildet eine Eisenoxidschicht von etwa 3 nm Dicke, gefolgt von einer Anreicherung von Chromoxiden im Bereich zwischen 3 und 7 nm. Diese Schichten sind durch große Manganoxide unterbrochen, welche verschiedene Morphologien aufweisen können.

5.1.2 Aufheizphase

Betrachtung des Pulverkorns

Die Untersuchungen der Phasenzusammensetzung des Stahls X40 in Abhängigkeit von der Temperatur und der Gasatmosphäre ergaben eine Beeinflussung der Phasenzusammensetzung durch Temperatur und Atmosphäre.

Die Berechnung der Phasengehalte ohne die Annahme einer Gas-Festkörperinteraktion (Bild 73a) zeigt neben der austenitischen Matrix Cr- und N-reiche M_2X sowie $M_{23}C_6$ -Karbide, welche bei etwa 950 °C bzw. 1050 °C in Lösung gehen.

Bild 73b zeigt den nach Calphad berechneten Verlauf der Phasengehalte unter 1,25 bar N_2 . Nach diesen Berechnungen sind im Gleichgewicht unter Stickstoff neben der austenitischen Matrix bis etwa 735 °C M_2X - und bis etwa 1060 °C MX-Karbontride zu finden. Während diese Nitride unter Stickstoff zusammen bis etwa 1000 °C ungefähr ein Viertel des Werkstoffvolumens ausmachen, bleibt der Gehalt der Ausscheidungen im Falle der Rechnung ohne Gas-Festkörperinteraktion bei höchstens 10 Vol.-%.

Die EDD-Messreihen ergaben, dass die Umwandlung des δ -Ferrits in Austenit unabhängig von der Atmosphäre bei 630 °C abgeschlossen ist. Auch die Ausscheidung der $M_{23}C_6$ -Karbide wurde unabhängig von der Atmosphäre bei 730 °C festgestellt (vgl. Tab. 10). Die $\alpha - \gamma$ -Umwandlung und die Ausscheidung der Karbide ohne Atmosphäreinfluss zeigt eine Annäherung an den oben beschriebenen Gleichgewichtszustand ohne Annahme einer Interaktion mit Stickstoff, wohingegen unter Stickstoff eine

Ausscheidung von Nitriden berechnet wurde, welche nicht beobachtet wurde. Diese Annäherung ist auf die erhöhte Diffusion bei steigender Temperatur zurückzuführen.

Erst bei 860 °C sind stickstoffhaltige M_2X -Ausscheidungen in den Spektren unter N-Atmosphäre zu identifizieren. Diese Nitridausscheidungen korrelieren mit dem oben beschriebenen Gleichgewichtszustand des Stahls X40 unter Stickstoffatmosphäre und sind somit ein zweifelloser Nachweis für das Auftreten einer Gas-Festkörperinteraktion zwischen Pulverkorn und Stickstoffatmosphäre bei dieser Temperatur. Trotz höherer thermodynamischer Stabilität der MN-Nitride in diesem Temperaturbereich (Bild 73b) bilden sich zunächst M_2N -Nitride. Diese sind im berechneten thermodynamischen Gleichgewicht bereits ab 735 °C nicht mehr präsent (Bild 73b). Dies ist durch das geringere Metalloid- zu Metallatom-Verhältnis kombiniert mit der geringen Verfügbarkeit von Stickstoffatomen bei beginnender Gas-Festkörperinteraktion zurückzuführen. Das Auftreten der Cr-reichen M_2N -Nitride unter Stickstoffatmosphäre geht mit der Auflösung der ebenfalls Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbide einher. Da diese Karbide unter Heliumatmosphäre bis zur höchsten gemessenen Temperatur stabil bleiben, scheint die Interaktion mit Stickstoff Ursache der Auflösung zu sein. Die Literatur bestätigt die Substitution der Karbide durch Nitride in austenitischen CrNi Stählen ab 600 °C [15]. Aufgrund des Einflusses des Mangans auf die N-Aktivität sind die Zeiten zur Ausscheidung der Nitride in CrMn-Austeniten länger [15], wodurch sich die in diesem Falle beobachtete Ausscheidung ab 730 °C erklären lässt. Zudem muss berücksichtigt werden, dass es sich um einen Aufheizprozess handelt und nicht um einen isothermen Versuch.

Ab 910 °C sind ebenfalls Reflexe der Mononitride (MN) in den Spektren zu identifizieren, was auf eine fortschreitende Annäherung an das Gleichgewicht und auf eine ebenfalls fortschreitende N-Aufnahme und -Diffusion zurückgeführt werden kann.

Der Vergleich der Verläufe der Gitterkonstanten zeigt einen deutlichen Anstieg der Gitterkonstante unter N_2 ab 700 °C (Bild 19b). Dies deutet darauf hin, dass bereits ab 700 °C eine Stickstoffaufnahme im austenitischen Gitter erfolgt. Ab etwa 860 °C, was ebenfalls die beobachtete Temperatur der ersten Nitridausscheidungen ist, verläuft die Gitterkonstante unter Stickstoff wieder parallel zur linearen Wärmeausdehnung, was auf einen fortan gleichbleibenden Gehalt an interstitiell gelösten Atomen im austenitischen Gitter hindeutet. Für die quantitative Beschreibung der Stickstoffaufnahme wurde Gleichung 3.5 verwendet.

Da Gleichung 3.5 bei Raumtemperatur gilt, soll im Folgenden der Einfluss der Temperatur auf die Anwendbarkeit betrachtet werden. Stickstoff wird im austenitischen Gitter in Oktaederlücken gelöst. Eine Skizze der Oktaederlücke ist in Bild 76, angelehnt an [15], Fig 1.1, dargestellt. Die Größe der Oktaederlücke kann durch den Radius der in die Oktaederlücke passenden Inkugel r_{Okt} beschrieben werden. Der Radius der Inkugel berechnet sich durch:

$$r_{\text{Okt}} = R \cdot (\sqrt{2} - 1) \quad (5.1)$$

Wobei R der Radius eines Außenatoms ist. Die Länge einer Oktaederseite a_{Okt} entspricht dem doppelten Radius des Außenatoms R (in Bild 76 nicht maßstabsgerecht dargestellt):

$$a_{\text{Okt}} = R \cdot 2 \quad (5.2)$$

Weiterhin kann a_{Okt} mit Hilfe des Satzes von Pythagoras durch die Gitterkonstante des Austenits a_γ ausgedrückt werden:

$$a_{\text{Okt}} = a_\gamma \cdot \frac{\sqrt{2}}{2} \quad (5.3)$$

Dadurch ergibt sich:

$$r_{\text{Okt}} = a_\gamma \cdot \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} \quad (5.4)$$

Wird nun die lineare Wärmeausdehnung des austenitischen Gitters berücksichtigt, folgt für den Radius der Oktaederlücke in Abhängigkeit der Temperatur:

$$r_{\text{Okt}} = a_\gamma \cdot (1 + \alpha \cdot \Delta T) \cdot \frac{(2 - \sqrt{2})}{4} \quad (5.5)$$

Unter Berücksichtigung einer Gitterkonstanten des Austenit a_γ von 0,36 nm und einem linearen Wärmeausdehnungskoeffizienten α von $16 \cdot 10^{-6} \text{ 1/K}$ folgt aus Gleichung 5.5 bei Raumtemperatur eine Oktaederlücke mit einem Radius r_{Okt} von 0,0527 nm. Unter Berücksichtigung des Atomradius des Stickstoffatoms r_N von 0,065 nm ergibt sich ein Verhältnis zwischen r_N und r_{Okt} von 0,81.

Eine Einlagerung des Atoms führt folglich zu einer Aufweitung des Gitters. Bei einer Temperatur von 860 °C beträgt r_{Okt} 0,0599 nm, das Verhältnis zwischen r_N und r_{Okt} entsprechend 0,92. Grundsätzlich ist somit mit einer mit steigender Temperatur abnehmenden Aufweitung pro Stickstoffatom zu rechnen. Die Wärmeausdehnung

des Gitters im relevanten Temperaturbereich bis 860 °C verursacht eine Aufweitung der Oktaederlücke, welche etwa 10 % des Radius des Stickstoffatoms entspricht. Da die fcc-Einheitszelle 4 Eisenatome umfasst und ebenfalls 4 Oktaederlücken aufweist, muss für ein Stickstoffgehalt von 1 At.-% jede 100ste Lücke besetzt werden, welche wiederum bei 860 °C um 10 % weniger geweitet wird als bei Raumtemperatur. Dies müsste folglich für den Koeffizienten c , welcher die pro Atomprozent Stickstoff relative Aufweitung des Gitters beschreibt, mit 0,1 berücksichtigt werden. Dieser Koeffizient wird in der Literatur mit 0,24 angegeben. Die thermisch bedingte Änderung der durch Einlagerung bedingten Gitteraufweitung pro Atomprozent Stickstoffatome wird dementsprechend auf etwa 40 % berechnet.

Nicht berücksichtigt wird hier die aus der thermischen Anregung resultierende Schwingung der Atome. In den zuvor getroffenen geometrischen Überlegungen zur Aufstellung der Gleichung 5.5 werden die Atome im Gitter als ruhend betrachtet. Die Schwingung der Atome um ihre Ruhelage wird durch die mittlere quadratische Auslenkung $\langle u^2 \rangle$ ausgedrückt (vgl. weiterführende Literatur [87, 115]). Die Auslenkung sinkt zum einen mit ihrer Atommasse und ist zudem von seiner chemischen Umgebung und Bindungskonfiguration abhängig. Nach dem Lindemann-Kriterium schmilzt ein Kristall, wenn die mittlere thermische Auslenkung $\sqrt{\langle u^2 \rangle}$ zwei bis drei Zehntel des Abstands zum nächsten Nachbarn, also im Falle der kubischen Zellen 20 % bis 30 % der Gitterkonstanten, erreicht [116]. Wird eine Auslenkung der Eisenatome berücksichtigt, muss dies zu einer geometrischen Verkleinerung der tatsächlichen Oktaederlücke und folglich zu einer pro eingelagerten Stickstoffatom größeren Aufweitung folgen. Hieraus würde eine Verringerung des angenommenen Fehlers resultieren. Neben der Auslenkung der Eisenatome muss ebenfalls die Auslenkung des schwingenden Stickstoffatoms berücksichtigt werden, welches wiederum zu einer Verringerung des angenommenen Fehlers führt. Da die jeweiligen mittleren Auslenkungen jedoch hier nicht quantitativ berechnet werden können, bleibt ihr Einfluss für die Fehlereinschätzung jedoch unberücksichtigt.

Bei 860 °C, also bei Stagnation der Gitteraufweitung unter Stickstoffatmosphäre sowie der beobachteten Temperatur der Nitridausscheidung hat das austenitische Gitter folglich etwa 1,22(+0,5) At.-% N aufgenommen (Bild 19c). Wird der Anfangsstickstoffgehalt von 1,11 At.-% N hinzuaddiert, sind somit 2,33(+0,5) At.-% N im Gitter gelöst, wenn es zu einer Stagnation der N-Aufnahme im Gitter und zu einer Ausscheidung der Cr-Nitride einhergehend mit der Auflösung der Cr-Karbide kommt.

Während die Karbide keine Löslichkeit für Stickstoff aufweisen, kann Kohlenstoff in den Cr_2N -Nitriden gelöst werden [15]. Daher ist eine Aussage über den gelösten Kohlenstoff im Gitter und somit über die Stickstoffaufnahme ab 860°C auf Basis der Gitterkonstanten nicht mehr verlässlich zu treffen. Die hier getroffenen Aussagen sind stark von den aus der Literatur zu entnehmenden Konstanten abhängig. Die Abnahme der Gitterkonstanten unter Helium ab ca. 860°C kann zum einen auf ein Ausgasen von Stickstoff und zum anderen auf ein Herausdiffundieren großer Substitutionsatome aus dem austenitischen Gitter hindeuten.

Dilatometerkurven, dargestellt in der Dissertation von *Krasokha* [8], können die hier gewonnenen Erkenntnisse untermauern. So zeigen die Längenänderungen des Stahls X40 ab 700°C einen deutlich höheren Anstieg, wenn das Pulvermaterial unter Stickstoff erwärmt wird im Vergleich zu der unter Vakuum aufgenommenen Kurve. Dies ist auf die Ausdehnung des Gitters durch Stickstoffeinbau zurückzuführen.

Die aus den Abschreckversuchen ermittelten Stickstoffgehalte des Stahls X40 nach einer Wärmebehandlung unter 1 bar N_2 bis $T_{\text{ist}} = 749^\circ\text{C}$ bestätigen ebenfalls die hier getroffene Aussage, dass die Stickstoffaufnahme bereits ab 700°C beginnt (vgl. Tab. 2). Der Stickstoffgehalt ist mit 0,985 Ma.-% stark erhöht. Jedoch zeigt die unter Vakuum wärmebehandelte Probe X40/V/960 mit 0,316 Ma.-% N keinen Stickstoffverlust im Vergleich zum Ausgangszustand. Folglich kann die bei 860°C beobachtete Abnahme der Gitterkonstanten unter Helium nicht mit einem Ausgasen verbunden sein, insbesondere da ein Ausgasen unter Vakuum stärker ausgeprägt sein sollte als unter Umgebungsdruck Helium. Daher ist zu vermuten, dass diese Abnahme der Gitterkonstanten mit einer Diffusion von Substitutionsatomen aus dem Gitter verbunden ist. Da Chrom bereits in niedrigeren Temperaturbereichen rasch genug im Gitter diffundieren kann, um Karbide zu bilden, wird es sich vermutlich um eine Diffusion von Mangan aus dem austenitischen Gitter handeln. Zwar weist Mangan mit 140 pm einen gleichgroßen Atomradius wie Eisen auf, jedoch wird das Fe-Gitter durch Mangan geweitet, wie von *Dijk et al.* sowie von *Dizon und Holmes* belegt und von *Scott und Drillet* zusammengefasst wurde [89]. Diese Diffusion hat jedoch keine Ausscheidung von Karbiden zu Folge, sondern ist vielmehr mit einem Manganverlust durch Sublimation verbunden, wie es im Rahmen der XPS-Versuche verdeutlicht und durch den deutlichen Anstieg des Gleichgewichtspartialdrucks des Mangans, abgebildet in Bild 77, untermauert werden kann.

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die $\alpha - \gamma$ -Umwandlung ist unabhängig von der Atmosphäre bei 630 °C abgeschlossen.
- Bei 730 °C scheiden sich unter beiden verwendeten Atmosphären $M_{23}C_6$ -Karbide aus.
- Unter Stickstoffatmosphäre wird Stickstoff ab 700 °C im austenitischen Gitter des Stahls X40 aufgenommen.
- Der Stickstoffgehalt des Gitters erreicht einen berechneten Maximalwert von insgesamt 2,33(+0,5) At.-%.
- Bei diesem Stickstoffgehalt kommt es zu einer Ausscheidung Cr-reicher M_2N -Nitride unter Auflösung der Cr-reichen $M_{23}C_6$ -Karbide bei etwa 860 °C.
- Ab 860 °C ist eine Abnahme der Gitterkonstanten des Stahls X40 unter Heliumatmosphäre zu beobachten, welche auf eine Sublimation von Mangan hindeutet.
- Ab etwa 910 °C werden unter Stickstoffatmosphäre Mononitride ausgeschieden.

Die Temperatur der ersten Stickstoffaufnahme von 700 °C liegt um 50 °C niedriger als es in Literaturangaben zu finden ist [45]. Die Betrachtung der Pulverkornoberfläche mittels oberflächensensitiver Analytik soll Aufschluss über die Reduktionsvorgänge geben und die Frage der Bedeutung der Oxidschicht auf die Stickstoffaufnahme klären.

Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Aufheizphase unter Hochvakuum

Die Elementscans des Eisens nach der Wärmebehandlung bei 500 °C und höher unter Hochvakuum (10^{-7} mbar), dargestellt in Bild 38a, zeigen, dass Eisenoxid bereits bei 500 °C fast ausschließlich metallisch vorliegt. Die Eisenoxidschicht, welche im AZ auf der Oberfläche vorliegt und etwa eine Dicke von 4 nm aufweist, ist somit bereits bei der niedrigsten hier angewendeten Glüh Temperatur reduziert. Der Verlauf der O-Konzentration (Bild 40a) zeigt zudem eine Abnahme in den ersten Nanometern, was auf eben diese Reduktion zurückgeführt werden kann. Eine Dissoziation des Eisenoxids ist bei dieser verhältnismäßig niedrigen Temperatur thermodynamisch nicht möglich, sie würde einen Sauerstoffpartialdruck von 10^{-28} bar erfordern (vgl. Bild

6). Es handelt es sich bei dem Reduktionsmechanismus folglich um die karbothermische Reduktion, obwohl das Boudouard-Gleichgewicht und die Eisenoxidreduktion erst bei etwa 700 °C und höher erwartet wird, wie in Kapitel 2.3.2 erläutert wurde. Dies kann durch die Verschiebung der karbothermischen Reduktion in Richtung geringerer Temperaturen anhand des hohen Vakuums und durch die hohe Anzahl an sauerstoffaffinen Elementen begründet werden. Gleichzeitig ist eine Reduktion durch umgebene Elemente mit höherer Sauerstoffaffinität, wie Mn und Si, eine mögliche Begründung für die frühe Eisenoxidreduktion. Jedoch ist eine direkte Übergabe des Sauerstoffs von dem Eisenoxid zu einem anderen metallischen Element unwahrscheinlich, da hierfür dennoch zunächst eine Reduktion des Eisens erforderlich ist. Der für die karbothermische Reduktion benötigte Kohlenstoff stammt aus dem Pulvermaterial selber, da dieser im austenitischen Gitter gelöst ist. *Krasokha* [8] stellte mittels einer Restgasanalyse des Stahlpulvers aus X40 eine Erhöhung des CO-Gehaltes und somit eine karbothermische Reduktion ab 790 °C fest. Das in der Kammer vorliegende Vakuum lag mit 10^{-4} mbar niedriger. Wie in den XPS-Untersuchungen des Ausgangspulvers festgestellt, ist jedoch der in Eisenoxiden gebundene Anteil der Sauerstoffatome weitaus geringer als jener in anderen Oxiden gebundene. Hierdurch kann die von *Krasokha* nachgewiesene stattfindende karbothermische Reduktion beginnend bei 790 °C mit der beginnenden Reduktion der Chrom(-Eisen)-Oxide verbunden sein, wohingegen die Reduktion der Eisenoxide nicht detektiert wird.

Zwischen 500 °C und 600 °C ist keine Abnahme, sondern vielmehr eine Umverteilung der Sauerstoffkonzentration entlang der Probentiefe zu beobachten (Bild 40a). Gleichzeitig sinkt der oxidische Anteil des Chroms stark, was anhand der abnehmenden Höhe des Cr-O-Peaks festgestellt werden kann (Bild 38b). Diese Reduktion des Chromoxids geht somit nicht mit einem Verlust von Sauerstoff aus der Probenoberfläche einher. Der Sauerstoff muss folglich in stabileren Oxiden gebunden sein. Kombiniert mit dem Anstieg der Mangankonzentration an der Oberfläche bei 600 °C (Bild 40b), kann geschlossen werden, dass es sich um ein Wachstum der manganbasierten Oxide handelt, deren Präsenz ebenfalls mittels REM und EDX bestätigt werden kann (Bild 42a).

Ab 700 °C kann aufgrund der Abnahme der O-Konzentration (Bild 40a) auf eine fortschreitende Reduktion der Oberfläche geschlossen werden. Dies wird durch die Zunahme der Konzentration der metallischen Eisenatome zwischen 600 °C und 700 °C, Bild 38a, bestätigt. Die ansteigende Eisenkonzentration ist ein Indikator für eine zunehmend oxidfreie, also metallische Oberfläche des Pulverkorns. Die REM-Aufnahmen

ab 700 °C bestätigen die Zunahme der sichtbaren metallisch vorliegenden Oberfläche (Bild 43a).

Ab einer Temperatur über 700 °C deutet die abnehmende Höhe der Mn-Elementpeaks (Bild 38c) ebenfalls auf eine Abnahme der Mn-Konzentration an der Oberfläche hin. Dies ist auch anhand der Übersicht aller Scans zu beobachten (Bild 36). Als Grund ist hier die Sublimation des Mangans, das einen hohen Dampfdruck aufweist, aufgrund des hohen Vakuums zu nennen. Thermodynamische Berechnungen zeigen, dass die Sublimation bei dem gegebenen Druck ab etwa 580 °C zu erwarten ist [103]. Die Verschiebung zu höheren Temperaturen kann zum einen durch die Deckschicht aus Oxiden begründet werden, welche eine Barriere bildet. Zum anderen bezieht sich der berechnete Wert auf metallisches Mangan. Dieses ist jedoch aufgrund der starken Mn-Oxidation an der Oberfläche bis 700 °C kaum vorhanden (vgl. Bild 38c). Zusammengefasst war somit mit einer Sublimation des Mangans zu rechnen, die Intensität ist jedoch unerwartet hoch. Bei 1000 °C liegt der Mn-Gehalt schließlich nur noch unter 5 At.-%. Des Weiteren zeigt der Mn-Elementscan bei 700 °C in Abhängigkeit von der Ätztiefe, Bild 39, dass der metallische Peak an der ungeätzten Oberfläche höher als nach der Ätzung mit 1 nm ist. Da üblicherweise der metallische Anteil mit steigender Ätztiefe ansteigt, ist dieses Ergebnis unerwartet. Der Effekt ist einer Resublimation von aus der Oberfläche sublimierten Mangans während der Abkühlung zuzuschreiben.

Erwartungsgemäß ist mit einer Abnahme der Mn-Konzentration eine Abnahme der O-Konzentration verbunden, da die Analyse des AZ einen hohen Gehalt an Mn-basierten Oxiden ergab (vgl. Kap. 4.2.1). Jedoch nimmt der Mn-Gehalt zwischen 700 °C und 800 °C aufgrund der beginnenden Mn-Sublimation deutlich von etwa 25 At.-% auf etwa 10 At.-% ab, während der O-Gehalt lediglich geringfügig abnimmt (Bild 40). Bei gleicher Temperatur ist anhand des Elementscans des Mangans eine Veränderung der Peakform zu erkennen (Bild 38c). Diese deutet auf eine Umwandlung der Mn-Oxide hin. Die REM-Analyse zeigt zudem eine Änderung der Oxidmorphologie in diesem Temperaturbereich (Bild 44a). Die EDX-Analyse ergab einen erhöhten Si-Gehalt dieser Oxide (Bild 44b). Aufgrund der beschriebenen Beobachtungen, kombiniert mit der deutlichen Zunahme von Silizium zwischen 700 °C und 800 °C (Bild 37d), kann abgeleitet werden, dass es sich um ein gemischtes Mn-Si-Oxid handelt, wie das MnSiO_3 .

Erwähnenswert ist die stark geänderte Partikelmorphologie und -zusammensetzung bei 900 °C (Bild 45). Diese Partikel zeigen einen erhöhten Chromgehalt, jedoch kaum Sauerstoff. Zusätzlich sind die Mo- und C-Gehalte erhöht. Hierdurch kann abgeleitet

werden, dass es sich um Chromkarbide handelt. Die Gleichgewichtsberechnungen der Phasengehalte des Stahls X40 zeigen ohne den berechneten Einfluss von Stickstoff ab etwa 950 °C die Präsenz von Chromkarbiden (Bild 73a), mit Berücksichtigung der Gas-Festkörperinteraktion bereits bei niedrigeren Temperaturen (Bild 73b). Da die Peakposition des in Karbiden gebundenen Chroms die des metallischen Chroms überlagert, kann dies anhand der Cr-Elementscans weder bewiesen noch ausgeschlossen werden. Bei 1000 °C sind diese Karbide nicht mehr präsent (Bild 46).

Wie erwähnt, ist der Mn-Gehalt der Oberfläche nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C unter Hochvakuum auf < 5 At.-% gesunken. Auch der Si-Gehalt beträgt fast vernachlässigbare 0,1 At.-%. Dennoch zeigt die Kationenkonzentration bei 1000 °C (Bild 41) eine von Silizium dominierte Oxidzusammensetzung. Hierdurch ist ersichtlich, dass die Reduktion bei dieser Temperatur sehr weit fortgeschritten ist. Zudem kann durch die Anreicherung von Se bei ansteigender Temperatur vermutet werden, dass sich Manganselenide MnSe bilden. Diese sind thermodynamisch stabiler als Manganoxide und weisen eine ähnliche Bindungsenergie auf. Dadurch ist es möglich, dass die bei erhöhter Temperatur ohnehin geringe Manganoxidkonzentration noch zu hoch gewertet wurde.

Bei 1000 °C ist der N-Gehalt an der Oberfläche erhöht (ca. 10 Ma.-%, vgl. Bild 37f). Mittels Calphad lässt sich die Stickstofflöslichkeit des Austenits bei 800 °C bei dem angewendeten Vakuum auf 0,0026 At.-% berechnen. Somit kann Stickstoff nicht in der Matrix gelöst sein. Es ist daher zu vermuten, dass sich stabile Nitride oder Karbonitride gebildet haben, welche sich als kleine Partikel auf der Oberfläche in den REM-Aufnahmen (Bild 46a) bemerkbar machen. Diese können aus thermodynamischen Gesichtspunkten Cr- oder Nb-basiert sein. In der Tat lässt sich ab 900 °C ein Nb-Peak auf den Übersichtsspektren erkennen, welcher bei 1000 °C nochmals in der Intensität ansteigt (Bild 36). Dennoch kann die Nb-Konzentration auf lediglich 1,3 At.-% quantifiziert werden. Da der N-Gehalt etwa 5 At.-% ausmacht, können nicht alle N-Atome in dem Niobnitrid NbN gebunden sein. Vielmehr kann daraus gefolgert werden, dass zudem Chromnitride präsent sind.

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Reduktion der Eisenoxidschicht ist im Hochvakuum bei Temperaturen unterhalb 500 °C abgeschlossen.
- Zwischen 500 und 600 °C werden die Chromoxide zu Gunsten des Wachstums der Mn-Oxide reduziert.

- Beginnend bei 700 °C ist eine fortschreitende Reduktion der Oberflächenoxide festzustellen, einhergehend mit einer ausgeprägten Sublimation des Mangans.
- Bei 800 °C kommt es zu einer Transformation der Mn-Oxide in Richtung stabilerer Si-Mn-Oxide.
- Bei 900 °C sind Partikel vorzufinden, welche sehr wahrscheinlich Chromkarbide sind.
- Ab 900 °C ist die Oxidzusammensetzung Si-dominiert.
- Ab 900 °C sind Nb- und Cr-Nitride auf der Oberfläche präsent.

Aufheizphase unter Stickstoffatmosphäre

Wie in Kapitel 5.1.1 gezeigt wurde, ist Eisen das einzige Element, welches auf der Oberfläche des Stahls X40 als Schicht im oxidierten Zustand vorliegt. Eine geschlossene Oxidschicht stellt laut Literatur eine Barriere für die Stickstoffaufnahme sowie für die Sinterhalsbildung dar (vgl. Kapitel 2.3, insb. [65]). Die Ergebnisse, dargestellt in Kapitel 4.2.2, zeigen, dass Eisen unter Stickstoffatmosphäre bereits nach einer Wärmebehandlung bei 500 °C größtenteils reduziert ist und somit als hemmender Faktor für eine Gas-Festkörperinteraktion und den Verdichtungsprozess ausgeschlossen werden kann. Die Dissoziation als Reduktionsmechanismus des Fe-Oxids kann thermodynamisch bei diesen Temperaturen ausgeschlossen werden. Eine karbothermische Reduktion wird nach Angaben aus der Literatur, vgl. Kap. 2.3.2, bei Temperaturen zwischen 600 °C und 750 °C durch die direkte karbothermische Reduktion erwartet, was auch anhand des Ellingham-Diagramms (Bild 6) nachvollzogen werden kann. Die Präsenz von legiertem Kohlenstoff kann hier als mögliche Ursache für eine Verschiebung der karbothermischen Reduktion zu geringeren Temperaturen genannt werden. Da die Wärmebehandlung unter einer statischen Atmosphäre stattfindet und es zwischen RT und 500 °C zu einer Zunahme des Gesamtsauerstoffgehaltes des Pulvers kommt, ist der Sauerstoffpartialdruck als relativ hoch einzuschätzen, was einer Verschiebung der karbothermischen Reduktion zu geringeren Temperaturen widersprechen würde. Zusammenfassend kann analog zu der Wärmebehandlung unter Hochvakuum eine Reduktion durch Kohlenstoff weder bestätigt noch nachgewiesen werden, da die hierfür benötigten Daten der CO- und CO₂-Konzentration nicht vorliegen.

Während der O-Gehalt nach der Wärmebehandlung bei 500 °C in den ersten 5 nm geringer ist als im Ausgangszustand (Bild 47a), nimmt er in Ätztiefen größer 5 nm zu.

Aus dem Anstieg der relativen Intensität der oxidisch gebundenen Cr- und Mn-Atome zwischen RT und 500 °C (Bilder 48b und c), kombiniert mit dem relativen Anstieg des Mn und Cr-Gehalts in diesen Ätztiefen (> 5 nm), kann geschlussfolgert werden, dass die Eisenoxidschicht zwar reduziert wurde, die Mn- und Cr-Oxide jedoch gleichzeitig anwachsen. Da die Diffusion dieser metallischen Elemente bei 500 °C jedoch langsam erfolgt, ist zu vermuten, dass Sauerstoff in Richtung des Pulverkorninneren diffundiert. Da der Gesamtsauerstoffgehalt zwischen RT und 500 °C zunimmt, ist die Sauerstoffquelle in der Ofenatmosphäre zu finden. Die statische Stickstoffatmosphäre wird in Probennähe zusätzlich durch die Eisenoxidreduktion mit Sauerstoffatomen angereichert, wodurch das „Mikroklima“ oxidationsfreundlicher wird. Zudem kann eine Diffusion von im Pulverkorn eingeschlossenen Sauerstoffatomen aus Oxideinschlüssen nicht ausgeschlossen werden. Im Gegensatz zu der Reduktionsstudie unter Vakuum kommt es somit unter Stickstoff zu einer fortschreitenden Oxidation von sauerstoffaffinen Oxiden während der Wärmebehandlung bei 500 °C. Hierdurch wird die Bedeutung einer reinen Ofenatmosphäre für die Herstellung von Cr- und Mn-haltigen pulvermetallurgischen Produkten mittels SLPS deutlich.

Bedingt durch die mit höherer Temperatur ansteigende Diffusivität ist bei 600 °C eine Zunahme des Mn-Gehaltes zu beobachten, während der Cr-Gehalt leicht sinkt (Bild 47b). Zudem steigt der in Oxiden gebundene Anteil beider Elemente (Bilder 48b und c) erneut. Der oxidisch gebundene Anteil des Eisens sinkt indessen weiter (Bild 48a). Hieraus lässt sich ein erneutes Anwachsen der stabilen Oxide basierend auf einer Sauerstoffaufnahme aus der Ofenatmosphäre schlussfolgern. Dies ist hierbei für die Mn-basierten Oxide wesentlich stärker ausgeprägt als für die Cr-basierten. Erneut zeigt der Vergleich mit den Daten unter Hochvakuum, dass Vakuum bei 600 °C eine wesentlich reduktionsfördernde Wirkung aufweist als die angewendete statische Stickstoffatmosphäre.

Zwischen 600 °C und 700 °C setzt die Chromoxidreduktion ein (vgl. Bild 48b). Diese Reduktionstemperatur korreliert mit der Temperatur der ersten Stickstoffaufnahme. Des Weiteren ist eine Abnahme des Mn-Gehaltes sowie des O-Gehaltes zu beobachten. Aufgrund des bei 700 °C stark ansteigenden Gleichgewichtspartialdrucks des Mangans, abgebildet in Bild 77, ist davon auszugehen, dass die Ursache zumindest teilweise in einer Sublimation des Mangans liegt. Hier sei jedoch ausdrücklich darauf hingewiesen, dass der Mn-Verlust viel geringer ist als unter Vakuum. Selbst nach der Wärmebehandlung bei 800 °C liegt der Mn-Gehalt über dem des Chroms, was

auf einen moderaten Elementverlust hindeutet. Die statische Atmosphäre unter Umgebungsdruck sorgt für einen höheren Manganpartialdruck im Vergleich zum Vakuum, insbesondere in der direkten Probenumgebung, wodurch die Verdampfungsrate sinkt. Die Kationenkonzentration des Mangans, Bild 49, zeigt ein relatives Maximum an der äußeren Oberfläche. Dies kann zum einen durch die Präsenz von Seleniden und/oder Sulfiden begründet werden oder zum anderen durch die Ausbildung eines Manganoxidfilms an der Oberfläche. S und Se reichern sich mit steigender Temperatur vermehrt an der Oberfläche an, was aus den Elementverläufen erkannt werden kann. Die thermodynamische Stabilität der Mn-S und Mn-Se Verbindungen ist zudem höher als die des Mn-O und ihre Bindungsenergie liegt nahe an der des Oxids. Hierdurch ist eine Bildung der Verbindungen wahrscheinlich, jedoch nicht zu beweisen, da die entsprechenden Peaks eine Überlagerung mit Manganoxid aufweisen. Eine Kondensation von zuvor sublimiertem Mangan während der Abkühlung, also vor der XPS-Untersuchung, kann jedoch ebenfalls nicht ausgeschlossen werden. Insbesondere nach der Wärmebehandlung bei 800 °C ist die Mn-Kationenkonzentration an der Oberfläche zu stark erhöht, um den Effekt durch Mn-Selenide und Sulfide erklären zu können, woraus geschlossen werden kann, dass diese Resublimation stattgefunden hat.

Da eine Sublimation des Mangans mit einer Reduktion einhergeht, kann ab 700 °C eine Vergrößerung der freien metallischen Oberfläche des Pulverkorns beobachtet werden, was sich zum einen durch eine Zunahme des metallisch vorliegenden Eisens und Mangans an der äußeren Oberfläche ausdrückt (Bild 48) und zum anderen auf den REM-Aufnahmen ersichtlich ist (Bilder 52a und b). Die Zunahme der oxidfreien Oberfläche geht zudem mit einer Stickstoffaufnahme einher. Nach der Wärmebehandlung bei 700 °C beträgt der N-Gehalt der Oberfläche 2 At.-% (Bild 47c). Gleichzeitig steigt der Chromgehalt. Dies kann jedoch auch durch die relative Abnahme der Mn- und O-Gehalte durch die Sublimation bzw. Reduktion begründet werden und ist somit nicht oder nicht ausschließlich durch eine tatsächliche Chromdiffusion aus dem Bulk zu erklären. Die REM-Aufnahmen zeigen die Präsenz von Partikeln, welche durch ihren hohen Cr- und N-Gehalt, nachgewiesen in der EDX-Analyse (Bild 52c), als Nitride identifiziert werden können und während der Wärmebehandlung bei 700 °C entstanden sind, wodurch die gleichmäßige Verteilung des Stickstoffgehaltes entlang der Ätztiefe begründet werden kann. Diese ermittelte Temperatur der Stickstoffaufnahme korreliert mit der mittels EDD und Dilatometrie ermittelten Stickstoffaufnahme

bei 700 °C. Da die als Schicht vorliegenden Eisenoxide jedoch nachweislich bereits bei 500 °C weitgehend reduziert sind, kann geschlussfolgert werden, dass die Reduktion der Eisenoxidschicht nicht den limitierenden Faktor der Stickstoffaufnahme darstellt. Stattdessen deckt sich die Temperatur der ersten Stickstoffaufnahme mit der Reduktion der Chromoxid-reichen Schicht.

Nach der Wärmebehandlung bei 800 °C ist eine fortschreitende Reduktion der manganbasierten Oxide anhand der Abnahme der Mn- und O-Konzentration (Bild 47d) sowie anhand der Zunahme der relativen Intensität der metallisch vorliegenden Manganatome (Bild 48c) festzumachen. Jedoch ist die Abnahme der Mn-Konzentration ausgeprägter als die des Sauerstoffs, wodurch geschlussfolgert werden kann, dass es zudem zu einer Sublimation von Mangan aus dem Bulk kommt. Der Mn-Gehalt bleibt jedoch, im Gegensatz zu der Wärmebehandlung unter Hochvakuum, höher als der des Chroms. Der Mangan Gehalt des Bulks wird durch die Sublimation somit nicht maßgeblich verringert. Die REM-Aufnahmen (Bild 53a) zeigen eine veränderte Morphologie der Oxide. Kombiniert mit der hohen, in der EDX-Analyse (Bild 53c) nachgewiesenen Siliziumkonzentration der Oxide kann auf eine Transformation der Manganoxide in Richtung stabilerer Mn-Si-Oxide geschlossen werden. Der Elementscan des Mangans (Bild 78) bestätigt diese Vermutung, da sein Maximum zwischen 700 °C und 800 °C eine andere Position aufzeigt. Eben diese beobachtete Transformation in höher stabile Oxide sollte während eines Sinterzyklus möglichst vermieden werden, da hochstabile Oxide nicht während des Aufheizens reduziert und damit in den Sinterling eingeschlossen werden. Eine Möglichkeit der Einschränkung dieser Transformation ist die Verbesserung des Sinterklimas, um die Verfügbarkeit von Sauerstoff zu begrenzen. Hier wird in der Literatur empfohlen, eine Vakuumhaltestufe bei Temperaturen unterhalb 900 °C durchzuführen, um aus der Eisenoxidreduktion freiwerdende sauerstoffhaltige Reduktionsgase abzuführen bevor höherstabile Oxide diese Gase als Sauerstoffdonatoren nutzen [60, 66, 68, 70, 80].

Zusammenfassend können folgende Aussagen getroffen werden:

- Die Reduktion der Eisenoxidschicht ist bei Temperaturen < 500 °C fortgeschritten.
- Zwischen 500 °C und 600 °C liegt eine fortschreitende Mn-Oxidation vor.
- Die Chromoxidreduktion beginnt bei 700 °C und somit bei einer um 100 °C höheren Temperatur als unter Hochvakuum.

- Einhergehend mit der Chromoxidreduktion bei 700 °C ist eine Stickstoffaufnahme und eine Bildung von Chromnitriden festzustellen.
- Die Stickstoffaufnahme erfolgt somit bei einer um 200 °C höheren Temperatur als die Reduktion der Eisenoxidschicht, wodurch die Reduktion der Eisenoxidschicht als limitierender Faktor der Stickstoffaufnahme ausgeschlossen werden kann.
- Ab 700 °C werden Manganoxide reduziert, einhergehend mit einem mäßigen Manganverlust durch Sublimation.
- Bei 800 °C kommt es zu einer Transformation der Mn-Oxide in Richtung stabilerer Si-Mn-Oxide.

5.1.3 Sintern

Optimierung der Sinterroute

Chemische Zusammensetzung und Verdichtung

Die Ergebnisse der Sinterreihe 1 deuten auf eine hinreichende Verdichtung durch SLPS bei einer Sintertemperatur von 1360 °C hin, zeigen jedoch deutlich, dass eine Verdichtung mittels Festphasensintern bei 1340 °C unzureichend ist. Weiterhin kann geschlussfolgert werden, dass eine Vakuumhaltestufe bei 700 °C zu einer besseren Verdichtung des austenitischen Stahls führt, wohingegen eine Vakuumhaltestufe bei 1150 °C in einer Abnahme der Sinterdichte resultiert.

Die chemische Analyse zeigt eine gute Übereinstimmung des erreichten Stickstoffgehaltes mit dem angestrebten N-Gehalt und bestätigt die Eignung der thermodynamischen Berechnungen zur Bestimmung von Stickstoffpartialdrücken für das Legieren des austenitischen Stahls über Gas-Festkörperinteraktion. Der Mangangehalt zeigt mit 19,3 bis 20,2 Ma.-% keine Abhängigkeit von dem verwendeten Herstellungsverfahren bzw. der Prozesstemperatur. Weiterhin kann kein Verlust des Elementes durch Sublimation festgestellt werden, was auf die statische Sinteratmosphäre zurückgeführt werden kann. Aufgrund des angewendeten statischen Stickstoffdrucks werden gasförmige Manganatome nicht vom Bereich der Pulverkornoberfläche abgesaugt, wie es bei einem Vakuum der Fall wäre. Insbesondere im Bereich der Oberfläche erhöht sich somit der Manganpartialdruck, welcher in Folge eine Unterschreitung des Sättigungs-

dampfdrucks des Mangans verhindert. Der Sättigungsdampfdruck beträgt bei 1360 °C etwa 2,5 mbar (Bild 77).

Auf Basis der Messung des Sauerstoffgehaltes mittels Verbrennungsanalyse kann eine Aussage über den Gesamtoxidgehalt der Proben getroffen werden. Der Sauerstoffgehalt der mittels HIP hergestellten Probe (0,053 Ma.-%) kann hierbei als Ausgangswert definiert werden, da der Sauerstoffgehalt durch die Einkapselung des Pulvermaterials durch die Verdichtung nicht beeinflusst werden kann. Die mittels FPS hergestellte Probe zeigt mit 0,049 Ma.-% einen vergleichbaren Sauerstoffgehalt, während die mittels SLPS hergestellte Probe mit 0,071 Ma.-% den höchsten Sauerstoffgehalt aufweist. Die Erhöhung des Sauerstoffgehaltes zwischen 1_1,75_FPS⁰ und 1_1,75_SLPS kann durch eine fortschreitende Mobilität der sauerstoffaffinen Elemente Mn und Cr bei erhöhter Temperatur in Kombination mit einem relativ hohen Sauerstoffpartialdruck der statischen Ofenatmosphäre erklärt werden. Weiterhin zeigen die Ergebnisse eine Verringerung des Gesamtsauerstoffgehaltes durch die Einführung einer Vakuumhaltestufe. Hierbei ist der Gehalt nach einer Haltestufe bei 700 °C mit 0,038 Ma.-% geringer als bei einer Haltestufe bei 1150 °C (0,044 Ma.-%). Dadurch kann auf eine effektivere Reduktion bei 700 °C bzw. eine fortschreitende Oxidation bei 1150 °C geschlossen werden. Dieses Ergebnis deckt sich mit der im vorherigen Kapitel diskutierten Transformation Mn-haltiger Oxide in Richtung höherer thermodynamischer Stabilität bei 800 °C. Die Reduktion des Sauerstoffgehaltes bei Anwendung einer Vakuumhaltestufe ist auf den positiven Einfluss des Vakuums auf das Mikroklima durch die Reduktion des Sauerstoffpartialdrucks und der Abfuhr der Reduktionsgase, insbesondere CO₂, zurückzuführen. Der im Vergleich höhere Sauerstoffgehalt nach einer Behandlung bei 1150 °C kann erneut auf die erhöhte Mobilität der sauerstoffaffinen Elemente sowie auf die fortschreitende Transformation der Mn-Oxide in Mn-Si-Oxide ab 800 °C zurückgeführt werden.

Bruchflächenanalyse

Die XPS-Analyse der Bruchflächen ergab eine wesentlich höhere Eisenkationenkonzentration der mittels FPS gesinterten Proben im Vergleich zu SLPS und HIP, was auf eine höhere Beteiligung von Eisen an der Oxidzusammensetzung schließen lässt. Da Eisenoxide jedoch bei den verwendeten Sintertemperaturen reduziert werden, muss es sich um Eisenoxide handeln, die während der Abkühlung bzw. während der weiteren Handhabung der Proben gebildet worden sind. Dies lässt auf die Existenz einer verbundenen Porosität im Falle der FPS-Proben schließen. Diese Erkenntnis deckt

sich mit Aussagen von *Chawla und Deng* [117], welche beschreiben, dass bei einem Porositätsvolumen von über 5 Vol.-% zumeist eine verbundene und nach außen offene Porosität vorliegt. Die hier untersuchten FPS-Proben liegen mit ~ 20 Vol.-% Poren und Einschlüssen deutlich über dem genannten Grenzwert. Zudem steigt der relative Anteil der Eisenkationen mit einer abnehmenden Dichte (Tab. 17), einem zunehmenden Sauerstoffgehalt der Bruchflächen (Bild 54a) sowie einem relativen Anstieg der weniger stabilen Oxide (Bild 55). Hieraus kann geschlussfolgert werden, dass die flockig vorliegenden Partikel auf der Porenoberfläche der Bruchflächen (56h und j) Eisenoxide sind, welche aufgrund der unzureichenden Verdichtung innerhalb der offenen Porosität gebildet werden.

Die EDX-Analysen der auf den Bruchflächen vorliegenden Partikel (vgl. Tab. 18) bestätigen ihren oxidischen Charakter und zeigen weiterhin, dass ihre Zusammensetzung nur unwesentlich variiert, also unabhängig von der Herstellroute ist. Es handelt sich um stabile Mn-Cr-Si-Oxide, was in Einklang mit den Kationenkonzentrationen (Bild 54), der Lage des Sauerstoffelementpeaks (Bild 55) sowie der Literatur [118] ist. Hierbei ist hervorzuheben, dass die auf den Bruchflächen der SLPS-Probe vorgefundenen Oxide zwar in ihrer Morphologie jedoch nicht in ihrer Zusammensetzung von den Oxiden der gehippten und der festphasengesinterten Proben abweichen. Es kann daher geschlussfolgert werden, dass die Oxide während des SLPS-Prozesses agglomerieren. Hier scheint die Flüssigphase die Agglomeration zu beschleunigen, wodurch die Oxide vergrößert werden. Hieraus resultiert der beobachtete niedrige Sauerstoff- bzw. Oxidanteil der Bruchfläche.

Trotz dieser unzureichenden Verdichtung kann anhand des Elementscans des Sauerstoffs (Bild 55), des Gesamtsauerstoffgehaltes sowie des Porenvolumens (Tab. 17) einheitlich eine positive Beeinflussung der Verdichtung durch die Vakuumhaltestufe bei 700 °C festgestellt werden. Diese Beobachtung wird ebenfalls durch die REM-Aufnahmen der Bruchflächen bestätigt. Folglich wird eine positive Beeinflussung der Vakuumhaltestufe auf die mechanischen und physikalischen Kennwerte als wahrscheinlich angesehen.

Zustandsdichte

Ausgangspunkt der hier durchgeführten Untersuchungen war, dass ab-initio-Berechnungen zeigten, dass das gemeinsame Legieren eines austenitischen Stahls mit C und N zu einer Steigerung der Zustandsdichte an der Fermikante führt, wodurch die metallische Bindung gestärkt und damit das duktile Verhalten des Werkstoffes positiv beeinflusst wird. Dies wurde durch experimentelle Untersuchungen untermauert, wie in zahlreichen Veröffentlichungen [21–23, 49, 119] beschrieben und in [15, 20] zusammengefasst wird. In der konventionellen Schmelzmetallurgie wird der Stickstoffgehalt jedoch durch die primär ferritische Erstarrung der untersuchten austenitischen Stähle auf 0,6 Ma.-% limitiert. *Riedner* [6] diskutiert in seiner Dissertation, dass eine Erhöhung des interstitiellen Gehaltes aufgrund dieser Limitierung folglich ohne aufwendige Hochdruckverfahren nur über Zugabe von Kohlenstoff realisiert werden kann, was jedoch zu einer Reduktion der Nahordnung und Erhöhung der Tendenz zur Clusterbildung führt. Die in dieser Arbeit angewendete pulvermetallurgische Route kombiniert mit dem Stickstofflegieren über Gas-Festkörperinteraktion erlaubt eine breitere Variation des Stickstoffgehaltes, auch über die bisherige Grenze von 0,6 Ma.-% hinaus. Die Beeinflussung der Zustandsdichte an der Fermigrenze sollte hierbei Aussagen über die Beeinflussung der Anzahl der freien Elektronen durch diese erweiterte Stickstoffvariation liefern.

Die Herausforderung der Messung der Zustandsdichte war es, mit einer oberflächensensitiven Messmethode Eigenschaften des Bulkmaterials zu messen. Daher wurden unterschiedliche Primärenergien getestet und auf ihre Eignung zur Messung der Zustandsdichte des CrMn-Stahls untersucht. Die Primärenergie $E_{Ph} = 500$ eV wurde als geeignet evaluiert, wie in Kapitel 4.3.1 erläutert ist. Das die gewählte Messmethode realistische und verlässliche Aussagen liefern kann, wird bei Betrachtung des Peaks nahe der Fermigrenze (ca. 0 - 10 eV) der Probe 0,3_SLPS deutlich (Bild 58a). Das Maximum des Peaks wandert mit steigender Primärstrahlenergie in Richtung Fermilevel, was auf eine Stärkung der metallischen Bindung hinweist. Da Oxide durch ihre keramische Bindung keine freien Elektronen aufweisen, entspricht diese Verschiebung des Peakmaximums den Erwartungen, da die bei geringen Primärenergien mitgemessenen Oberflächenoxide den ferminahen Peak zu höheren Energien verschieben müssen.

In Bild 58b ist zu erkennen, dass bei den gewählten Primärenergien das angestrebte Verhältnis von Fe:Cr:Mn=60:20:20 erreicht wurde, jedoch dennoch Sauerstoff gemessen wird, wie anhand des Sauerstoff-Auger-Peaks festgestellt werden kann. Das

mechanische Entfernen der Oberflächenoxide im Hochvakuum führt folglich nicht zu einer vollständigen Entfernung der Oxide.

Die Betrachtung der ferminahen Peaks (Bilder 58b und c) zeigt zwar sehr geringe Unterschiede der Peaks, jedoch weisen die Peakintensität und der Peakverlauf der Probe mit 0,6 Ma.-% N (0,8 SLPS) auf eine höhere Dichte von Elektronen nahe der Fermigrenze hin. Dieses Ergebnis ist aufgrund der geringen Statistik, den geringen Unterschieden und den benötigten Datenkorrekturen (Normierung und Ausrichtung) kein belastbarer Nachweis einer höheren DOS bei 0,6 Ma.-% N, es kann jedoch unterstützend zu den bereits gewonnenen Erkenntnissen hinzugezogen werden.

Zusammenfassend deuten die hier durchgeführten Messungen der Zustandsdichte somit auf eine Steigerung der Konzentration der freien Elektronen durch eine Erhöhung des N-Gehaltes von 0,4 auf 0,6 Ma.-% hin, es ist jedoch keine Steigerung der Zustandsdichte bei einer Erhöhung des N-Gehaltes auf 0,825 Ma.-% zu beobachten. Der von *Riedner* [6] als optimal erwartete C+N-Gehalt von etwa 0,9-1,0 Ma.-% wird somit untermauert.

Mechanische Eigenschaften

Der Vergleich der Härten, Streckgrenzen und Zugfestigkeiten der SLPS-gesinterten Proben zeigt, dass die SLPS-gesinterten Proben bei vergleichbarem Stickstoffgehalt niedrigere Werte aufweisen als das gehippte Material. Dies kann auf die unterschiedlichen Korngrößen der gehippten Probe mit durchschnittlich 25 μm und der SLPS-gesinterten Proben mit durchschnittlich 100 μm zurückgeführt werden (Tab. 17), da eine geringe Korngröße mit einer Steigerung der Festigkeit und damit auch der Härte einhergeht. Des Weiteren ist nach dem heißisostatischen Pressen durch den hohen Druck eine vollständige Verdichtung gegeben, wohingegen im Falle der SLPS-gesinterten Proben eine geringe Restporosität vorliegt (Tab. 17). Auch der aufgrund der Reduktionsvorgänge Durch die Möglichkeit des Stickstofflegierens erreichen die SLPS-gesinterten Proben jedoch ab einem Stickstoffgehalt von $\sim 0,7$ Ma.-% die Härte- und Festigkeitswerte der gehippten Probe (vgl. Bilder 60a-c). Wie der Vergleich der Dehnungskennwerte zeigt, übertreffen die SLPS-gesinterten Proben die gehippte Referenzprobe deutlich in ihrer Duktilität. Die Duktilität nimmt weiterhin nicht gleichmäßig mit steigendem Stickstoffgehalt bzw. steigender Festigkeit ab, sondern zeigt eine Kurvenform mit einem Maximum im Bereich von 0,6-0,7 Ma.-% Stickstoff bei gleichbleibendem Kohlenstoffgehalt von 0,4 Ma.-%.

Diese relative Steigerung der Dehnungskennwerte korreliert mit den Ergebnissen der Messungen der Konzentration der freien Elektronen im Rahmen dieser Arbeit sowie mit den Studien von *Graviljuk*, *Berns* und *Riedner*, welche bei diesem Stickstoffgehalt eine auf atomare Effekte begründete Steigerung der freien Elektronenkonzentration und einen damit verbundene gesteigerten metallischen Bindungsanteil feststellten (vgl. Kap. 2.1.1). Besonders deutlich wird der Einfluss des Stickstoffs auf die mechanischen Eigenschaften bei Betrachtung der spezifischen Brucharbeit, also der Kombination aus Festigkeit und Duktilität. Diese zeigt einen deutlichen Kurvenverlauf mit einem Maximum im genannten Bereich von 0,6-0,7 Ma.-% N. Die für schmelzmetallurgisch hergestellte, austenitische C+N legierte CrMn-Stähle entdeckte positive Beeinflussung der Eigenschaften durch einen gezielt eingestellten N-Gehalt kann somit ebenfalls auf pulvermetallurgisch hergestellte Erzeugnisse übertragen werden.

Im direkten Vergleich der Proben der SR 4 zeigt eine Verwendung der Vakuumhaltestufe bei 700 °C eine deutliche positive Beeinflussung der Dehnungskennwerte. Diese kann durch die SR 5 nicht bestätigt werden, da die hier erreichten Kennwerte stets leicht unter denen der SR 4 liegen. Die gehippte Probe liegt mit 384 J/cm³ deutlich unter den erreichten spezifischen Brucharbeiten der SLPS-gesinterten Proben von bis zu 544 J/cm³. Im Vergleich mit der schmelzmetallurgischen Variante mit etwa 0,4 Ma.-% C und 0,58 Ma.-% N [6] (Bezeichnung in Dissertation *Riedner* GCN0.98), welche eine Brucharbeit von 433 J/cm³ erreichte, zeigt die SLPS-gesinterte Variante somit einen deutlich höheren Wert. Die Knetlegierung CN0.96 mit 0,34 Ma.-% C und 0,61 Ma.-% N wies jedoch eine mit 676 J/cm³ höhere Brucharbeit als die im Rahmen dieser Arbeit gesinterten Proben auf. Beiden genannten Vergleichsproben ist gemein, dass sie im Gegensatz zu dem hier verwendeten Stahl X40 nicht Mo-legiert sind. Die ebenfalls in der Dissertation *Riedner* entwickelte gegossene, umgeschmolzene und warmgewalzte Probe mit der Bezeichnung CN0.94Mo1 weist mit 0,96 Ma.-% Mo, 0,32 Ma.-% C und 0,62 Ma.-% N eine dem X40 sehr ähnliche Zusammensetzung auf. Diese Legierung erreichte eine durchschnittliche Brucharbeit von 676 J/cm³, was die Brucharbeit der SLPS-gesinterten Probe übertrifft.

Zusammenfassend erreichen die SLPS-gesinterten Proben Streckgrenzen bis zu 598 MPa und Zugfestigkeiten bis 1037 MPa kombiniert mit einer Bruchdehnung von ~60 % bei einem Stickstoffgehalt von 0,825 Ma.-%. Mit einem Stickstoffgehalt von 0,6 Ma.-% wird eine Zugfestigkeit von ~970 MPa in Kombination mit einer Gleichmaßdehnung von über 55 % erreicht. Der unter Stickstoffatmosphäre SLPS-gesinterte CrMn-

Austenit erreicht somit im lösungsgeglühten Zustand Festigkeitskennwerte, welche mit konventionellen vergüteten korrosionsbeständigen martensitischen Stählen wie dem 1.4021 (X20Cr13) ($R_{p0,2}$: ~ 600 MPa, R_m : ~ 850 - 950 MPa) oder dem 1.4122-1 (X39CrMo17) ($R_{p0,2}$: ~ 550 MPa, R_m : ~ 750 - 950 MPa) vergleichbar sind, während die erreichten Dehnkennwerte für pulvermetallurgisch hergestellte Werkstoffe unerwartet hoch sind und weiterhin die Dehnkennwerte der martensitischen Güten ($A \sim 10$ - 15 %) deutlich übersteigen. Die hervorragenden mechanischen Eigenschaften der gesinterten Stähle werden durch den Vergleich mit korrosionsbeständigen austenitischen CrNi-Stähle ebenfalls hervorgehoben, dessen Grundgüte 1.4301 (X5CrNi18-10) im lösungsgeglühten Zustand eine Streckgrenzen von unter 200 MPa und eine Zugfestigkeit von 500 - 700 MPa mit einer Bruchdehnung von ≥ 45 % aufweist.

Des Weiteren zeigen die Diffraktogramme, aufgenommen an den gezogenen Proben 4_1,75_SLPS und 4_1,75_SLPS+700 im Bereich der Gleichmaßdehnung keine Umwandlung des austenitischen Gefüges in Martensit. Das Diffraktogramm einer gehippten Probe hingegen lässt die mechanisch induzierte Umwandlung eines Teils des Austenits in Martensit erkennen (Bild 61). Dieses Ergebnis ist durch die Stabilisierung des Austenits der mittels SLPS gesinterten Proben durch den erhöhten Stickstoffanteil zurückzuführen. Durch die chemische Stabilisierung des Austenits durch Stickstoff wird die für die diffusionslose Umwandlung des Austenits in Martensit notwendige Energie erhöht. Folglich wird diese Energie im Falle der SLPS gesinterten Proben durch die mechanische Spannung nicht erreicht und eine Umwandlung des austenitischen Gitters wird verhindert. Eine mechanisch induzierte Umwandlung des Austenits in Martensit, wie es bei der gehippten Probe der Fall ist, ist aufgrund der Änderung der Gebrauchs- und Fertigungseigenschaften unerwünscht. So steigt bei Martensitbildung die Festigkeit und die Härte bei gleichzeitigem Abfall der Duktilität und die Nichtmagnetisierbarkeit geht verloren.

Physikalische Eigenschaften

Während die Messung der Wärmeleitfähigkeit auf keine systematische Beeinflussung durch den Stickstoffgehalt schließen lässt, zeigt der Verlauf der elektrischen Leitfähigkeit, dass ein mittlerer Stickstoffgehalt von $0,6$ - $0,7$ Ma.-% zu einer gesteigerten Leitfähigkeit führt. Da die elektrische Leitfähigkeit auf der Anzahl und Mobilität freier Elektronen basiert, besteht ein direkter Zusammenhang mit der ebenfalls im Rahmen dieser Arbeit gemessenen Zustandsdichte. Die Ergebnisse der Messung der

Zustandsdichte lassen ebenfalls auf eine positive Beeinflussung der Dichte der freien Elektronen bei einem N-Gehalt von 0,6 Ma.-% schließen.

Diese Korrelation zwischen der Anzahl der Ladungsträger, also der freien Elektronen und der Leitfähigkeit, kann ebenfalls für die Temperaturleitfähigkeit und die Wärmeleitfähigkeit erwartet werden, da diese ebenfalls unter Anderem auf der Bewegung von Elektronen im Metallgitter basieren. Jedoch erlauben die Messungen der Temperaturleitfähigkeit keine Aussagen über eine systematische Beeinflussung durch den Stickstoffgehalt. Selbiges trifft für die Wärmekapazität, die Dichte und die ermittelte Wärmeleitfähigkeit zu. Es ist jedoch zu erwähnen, dass die Erhöhung des gelösten Stickstoffgehaltes keine Abnahme der Wärmeleitfähigkeit bedingt, obwohl die Anzahl der Streuzentren erhöht wird. Wärme wird im Gegensatz zu Elektrizität bei Raumtemperatur nicht nur durch Elektronen transportiert, sondern auch durch Übertragung von Gitterschwingungen, den Phononen. Bei hochlegierten Stählen existieren aufgrund der Anzahl gelöster Fremdatomen viele Streuzentren für den Elektronentransport, wodurch der Einfluss des phononischen Anteils proportional ansteigt. Es bleibt somit zusammenzufassen, dass die Messung der elektrischen Leitfähigkeit für alle drei durchgeführten Sinterreihen eine Erhöhung der Leitfähigkeit für einen N-Gehalt von 0,6-0,7 Ma.-% zeigt, während die indirekte Messung der Wärmeleitfähigkeit keine Aussagen über eine Beeinflussung durch Stickstoff erlaubt.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend können für den austenitischen CrMn-Stahl X40 folgende Aussagen getroffen werden:

- Eine vollständige Verdichtung des Stahlpulvers mittels SLPS ist möglich.
- Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen eignen sich zur Wahl der zu verwendenden Stickstoffpartialdrücke, um gewünschte Sollstickstoffgehalte einzustellen.
- Eine Vakuumhaltestufe bei 700 °C zeigt einen positiven Einfluss auf die Verdichtung und den Sauerstoffgehalt des Sinterlings.
- Die Sinterproben zeigen ein Maximum der Dehnungskennwerte, der Bruchzähigkeit und der elektrischen Leitfähigkeit bei einem Stickstoffgehalt von 0,6 Ma.-%.

Hiermit korreliert die detektierte Erhöhung der Zustandsdichte an der Fermikante bei diesem Stickstoffgehalt.

- Die Festigkeit der Proben steigt linear mit Erhöhung des Stickstoffgehaltes.
- SLPS-gesinterte Proben zeigen hervorragende mechanische Eigenschaften.

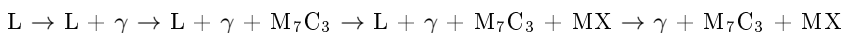
5.2 Kaltarbeitsstahl

5.2.1 Ausgangszustand

Betrachtung des Pulverkorns

Kaltarbeitsstahl X230

Der Stahl X230 erstarrt primär austenitisch. Im Gleichgewicht führt eine fortschreitende Abkühlung zur Ausscheidung Cr-reicher M_7C_3 -Karbide. Während der weiteren Erstarrung scheiden sich Monokarbide vom Typ MX aus. In der weiteren gleichgewichtsnahen Abkühlung würde eine diffusionsgesteuerte Umwandlung des Austenits in Ferrit folgen (vgl. Bild 2 und Bild 79). Schematisch lässt sich die Erstarrungsreihenfolge im Gleichgewicht folgendermaßen darstellen:



Die Ergebnisse der Scheil-Simulation, dargestellt in Bild 80, zeigen ebenfalls eine primäre Erstarrung der austenitischen Matrix gefolgt von den Cr-reichen M_7C_3 -Karbiden und den MX.

Für die Berechnung der hier angeführten Erstarrungsreihenfolgen stellte sich die Frage, ob das Element Stickstoff, welches im Ausgangspulver des KAS X230 enthalten ist, zu berücksichtigen sei. Es kann argumentiert werden, dass Stickstoff erst während der Verdüsung im Stickstoffgasstrom in das Pulver eingetragen wird und daher eine Ausbildung dieser berechneten primären MX in der Realität nicht zu erwarten sind. Messungen des Stickstoffgehaltes unterschiedlicher Pulverkornfraktionen hochlegierter stickstoffgasverdünster Pulver zeigten jedoch keine Abhängigkeit des Stickstoffgehaltes von der Pulverkorngröße [120]. Diese Abhängigkeit wäre bei einem Eintrag während des VerdüSENS grundsätzlich zu erwarten. Im Falle des KAS X230 resultiert eine Berücksichtigung des Stickstoffgehaltes in der Ausgangszusammensetzung in der thermodynamischen Berechnung einer Ausbildung primärer Vanadiumnitride, welche allerdings in den REM-Aufnahmen des gasverdünsten Ausgangszustand nicht vorzufinden sind (Bild 14), weswegen auf die Berücksichtigung des Stickstoffs in der Scheil-Simulation verzichtet wurde.

Im Falle des Stahls X230 werden also zunächst die austenitbildenden Elemente in den Dendriten gebunden, während die ferritbildenden Elemente sich in dem interdendritischen Raum anreichern, bis es zu einer Ausscheidung der eutektischen M_7C_3 -Karbide kommt. Diese M_7C_3 -Karbide sind reich an den ferritbildenden Elementen Chrom und

Molybdän. Die Monokarbide sind V-reich und scheiden sich zuletzt aus der Schmelze aus.

Die Gefügebilder zeigen das Netzwerk der eutektischen Karbide (Bild 14). In den Detailaufnahmen sind zwei Eutektika zu unterscheiden. Von dem Eutektium mit Cr-reichen Karbiden ist das Eutektikum mit V-reichen Karbiden im nicht geätzten Zustand (Bild 14b) am deutlichsten zu unterscheiden. Aufgrund ihrer hohen Härte stehen die V-Karbide leicht hervor und erscheinen deutlich heller.

Die Diffraktogramme zeigen, dass die Matrix von Restaustenit dominiert wird (ca. 95 Vol.-%) und lediglich zu einem geringen Anteil aus α -Fe besteht. Diese α -Fe-Reflexe sind aufgrund der raschen Erstarrung Martensit zuzuordnen. Entscheidender Faktor für die Austenitstabilität und somit für den Restaustenitgehalt ist der gelöste Kohlenstoffgehalt [89]. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit ist die Diffusivität des Kohlenstoffs im erstarrten austenitischen Gitter stark eingeschränkt. Teile des kfz Gefüges wandeln trotz hoher Kohlenstoffgehalte in Martensit um, welches tetragonal verzerrt ist (Martensit, trz).

Die Ergebnisse der röntgenographischen Untersuchung des Stahls X230 zeigen einen mit abnehmender Pulverkorngröße abnehmenden Martensitgehalt, wodurch unter gegebener Annahme eines nahezu gleichen Matrixvolumens auf einen zunehmenden Restaustenitgehalt geschlossen werden kann.

Lerchbacher et al. [121] beobachteten eine mit zunehmender Abkühlgeschwindigkeit abnehmende Dicke der Restaustenitplättchen, verbunden mit einem abnehmenden Volumen des Restaustenits im Warmarbeitsstahl X38CrMoV5-1. Zur Begründung führen sie Studien von *Porter und Easterling* [122] sowie *Morito et al.* [123] an. Erstere postulieren einen Zusammenhang zwischen einer langsamen Abkühlung und einer damit verbundenen Abnahme der Versetzungsdichte, welche als Keimstellen für die Martensitumwandlung dienen. Letztere verbinden eine geringe Abkühlrate mit einer längeren Zeitspanne für den diffusionskontrollierten Transport von Kohlenstoff vom Martensit in den verbleibenden Austenit, wodurch der Austenit stabilisiert und folglich sein Anteil im abgekühlten Material erhöht wird. Untersuchungen von *Bangaru und Sachdev* [124] zeigen ebenfalls, dass der Restaustenitgehalt eines Dualphasenstahls mit steigender Abkühlgeschwindigkeit abnimmt. In ihrer Studie weist der in Öl abgeschreckte Stahl einen deutlich geringeren Restaustenitgehalt (3 Vol.-%) als der an Luft abgekühlte Stahl auf (10 Vol.-%). Die Autoren begründen diesen Effekt durch die bei langsamerer Abkühlung längere Zeit für die Diffusion des Kohlenstoffs vom

δ -Ferrit in den koexistenten Austenit, wodurch die Bereiche, welche den kritischen Kohlenstoffgehalt für den Verbleib von Restaustenit aufweisen, zunehmen.

Zusammengefasst stimmen die hier gewonnenen Ergebnisse der Diffraktogramme (höherer Restaustenitgehalt bei schnellerer Abkühlung) nicht mit der in der Literatur gefundenen Ergebnissen (höherer Restaustenitgehalt bei langsamerer Abkühlung) überein. Während es sich bei beiden der genannten Studien um nahezu karbidfreie Stähle handelt, welche primär ferritisch erstarren, handelt es sich bei dem hier untersuchten verdüsten X230 um einen Stahl mit einem deutlichen Anteil an eutektischen Karbiden und einer primär austenitischen Erstarrung. Der diesen Theorien gemeinsame Ansatz über die Betrachtung der Kohlenstoffdiffusion soll hier jedoch ebenfalls angewendet werden.

Die Diffraktogramme zeigen neben den Matrixphasen die Präsenz der M_7C_3 -Karbide (Bild 12). Bei der größeren Fraktion nimmt deren Anteil an der Phasenzusammensetzung zu, was durch die Annäherung an das Gleichgewicht begründet werden kann. Die Volumenzunahme der eutektischen Karbide mit abnehmender Abkühlgeschwindigkeit wurde ebenfalls für Schnellarbeitsstähle (1.3343 und 1.3348) beobachtet [43].

Auf Basis der dargestellten Untersuchungen aus der Literatur kann geschlossen werden, dass der mit abnehmender Pulverkorngröße zunehmende Restaustenitgehalt der gleichzeitigen Zunahme des Karbidgehalts zuzuschreiben ist. Die Zunahme des M_7C_3 -Karbids mit zunehmender Pulverkorngröße ist trotz der gleichzeitigen leichten Abnahme der M_8C_7 mit einem abnehmenden Matrixkohlenstoffgehalt verbunden. Diese Abnahme des Kohlenstoffs führt folglich während der Verdüsung zu einer Umwandlung größerer Teile des Werkstoffvolumens in Martensit.

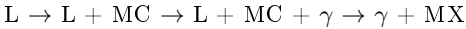
Die beschriebenen Ergebnisse können wie folgt zusammengefasst werden:

- Der Stahl X230 besteht im Ausgangszustand aus Restaustenit, Martensit sowie M_7C_3 - und M_8C_7 -Karbiden.
- Das Matrixvolumen besteht aus ~ 95 Vol.-% Austenit und ~ 5 Vol.-% Martensit.
- Mit steigender Pulverkorngröße sinkt der Gehalt an Restaustenit, während die Gehalte der detektierten Karbide geringfügig steigen.

Kaltarbeitsstahl X245

Die Diffraktogramme des Stahls X245 zeigen analog zum Stahl X230 eine Matrix, welche hauptsächlich aus Restaustenit (ca. 96 Vol.-%) und nur zu einem sehr geringen Teil aus Martensit besteht.

Dem Phasendiagramm (Bild 3) und dem Phasenverlauf (Bild 81) lässt sich folgende Erstarrungsabfolge im Gleichgewicht entnehmen:



Im festen Zustand treten bei tieferen Temperaturen noch M_2C -Karbide auf, gefolgt von einer Umwandlung des Austenits in Ferrit und der Präsenz chromreicher Karbide. Im Gegensatz zum Stahl X230 wird im Stahl X245 im Gleichgewicht die Präsenz primärer vanadiumreicher Monokarbide berechnet. Nach der Scheil-Simulation (Bild 82) erstarren als letzte Phasen noch geringe Mengen von M_7C_3 , M_2C und M_6C .

Die röntgenographische Untersuchung der verschiedenen Fraktionen kann die Scheil-Simulation größtenteils bestätigen. Die Matrix wird von Restaustenit dominiert. Wie bereits im Stahlpulver aus X230 festgestellt, können auch im Stahl X245 anstatt stöchiometrischer MC leicht unterstöchiometrische M_8C_7 identifiziert werden. Ein sehr geringer Anteil an M_2C -Karbiden kann ebenfalls detektiert werden. Die prognostizierten M_7C_3 - und M_6C -Karbide können jedoch trotz sorgfältiger Prüfung der Diffraktogramme nicht nachgewiesen werden. Es ist nicht auszuschließen, dass sich sehr geringe Anteile im Gefüge befinden, welche im Untergrund des Diffraktogramms nicht herauszufiltern sind.

Die Gefügebilder (Bild 16) stehen im Einklang mit der Phasenanalyse. Es sind deutlich die dispers verteilten Monokarbide erkennbar. Zudem ist ein hellerer Gefügebestandteil, das M_2C -Karbid, zu erkennen.

Der Martensitanteil nimmt mit zunehmender Pulverkorngröße leicht ab. Dies bestätigt die in der Literatur gefundenen Zusammenhänge, widerspricht jedoch der im X230 beobachteten Zunahme des Martensitgehaltes. Um diese Beobachtung zu diskutieren, sollen im Folgenden analog zum Stahl X230 der Karbidgehalt und der damit verbundenen Matrixkohlenstoffgehalt betrachtet werden.

Im Gegensatz zum Stahl X230 bleibt der Volumenanteil der Monokarbide im Stahl X245 von der Abkühlrate unbeeinflusst. Die Menge an M_2C scheint ebenfalls konstant zu sein. Der Gesamtkarbidgehalt sollte folglich durch die Abkühlrate kaum beeinflusst sein. Demnach kann ein für alle drei Fraktionen etwa gleichbleibender Matrixkohlenstoffgehalt angenommen werden. Wie im vorangegangenen Kapitel erläutert, weist die Literatur auf einen mit zunehmender Abkühlrate abnehmenden Restaustenitgehalt hin, was zum einen mit der ausgeprägteren Kohlenstoffdiffusion von Ferrit bzw. Martensit in den Austenit bei einer langsameren Abkühlung als auch mit einer Abnahme von Keimstellen für die Martensitumwandlung begründet wird. Diese der Li-

teratur entnommene Theorie des abnehmenden Restaustenitgehaltes mit steigender Abkühlrate kann auch für den Stahl X245 angenommen werden.

Zusammengefasst können folgende Aussagen getroffen werden:

- Das Pulver des Stahls X245 besteht im Ausgangszustand aus Restaustenit, Martensit sowie M_2C und M_8C_7 -Karbiden.
- Das Matrixvolumen besteht aus ~ 96 Vol.-% Austenit und ~ 4 Vol.-% Martensit.
- Mit steigender Pulverkorngröße nimmt der Gehalt an Restaustenit leicht zu während die Gehalte der M_2C - und M_8C_7 -Karbiden konstant bleiben.

Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Kaltarbeitsstahl X230

Der KAS X230 weist mit knapp 12 Ma.-% einen hohen Chromanteil auf. Da dieser jedoch nicht vollständig in der Matrix gelöst ist, sondern als Hartphasenbildner in Cr-reichen Karbiden fungiert, ist der KAS X230 nicht korrosionsbeständig. An der Oberfläche macht Chrom mit mit 5 At.-% einen geringen Anteil aller detektierten Atome aus. Werden nur metallische Atome betrachtet, beträgt der Chromanteil dieser etwa 20 At.-%. Eisen ist mit 14 At.-% insgesamt bzw. 50 At.-% der metallischen Atome weitaus stärker präsent. Die Ausbildung einer geschlossenen Chromoxidschicht kann somit erwartungsgemäß nicht festgestellt werden. Sowohl Chrom als auch Eisen liegt in der M_2O_3 -Struktur vor. Eisen liegt somit nicht in seiner stabilsten Form (FeO) sondern in einer thermodynamisch weniger stabilen Form vor (vgl. Kap. 2.3.2), dies deckt sich mit Aussagen der Literatur [66].

Vergleichen mit dem geringen Mangangehalt des KAS X230 (0,32 Ma.-%) ist Mangan mit rund 5 At.-% der metallischen Elemente an der Oberfläche stark angereichert. Um den Einfluss der chemischen Zusammensetzung auf die Zusammensetzung der Oberfläche zu verdeutlichen, werden diese in Bild 83 gegenübergestellt. Hierzu werden neben den Ergebnissen des KAS X230 auch die anderen drei in dieser Arbeit untersuchten Stahlgüten betrachtet. In der jeweiligen Diskussion soll hier erneut darauf verwiesen werden.

Bei geringem Mangangehalt (< 1 Ma.-%), wie es bei dem KAS X230 mit 0,32 At.-% der Fall ist, steigt der Chromanteil der Oberfläche sowie der Anteil der in Oxiden gebundenen Chromatome mit dem Gesamtchromgehalt etwa linear mit dem Faktor 0,5,

wie Bild 83a zeigt. Lediglich der X40 zeigt einen unterproportionalen Chromgehalt, was auf seinen Mangangehalt von etwa 18 Ma.-% zurückzuführen ist.

Der Mangangehalt an der Oberfläche steigt bei den hier untersuchten Stählen etwa logarithmisch mit dem Mn-Bulkgehalt, wie Darstellung 83b zeigt. Die hohe Sauerstoffaffinität des Mangans wird durch diese Darstellung verdeutlicht.

Bezüglich der Verdichtung und Stickstoffaufnahme sind diese Ergebnisse positiv zu werten, da das thermodynamisch wenig stabile Eisenoxid bereits bei geringen Temperaturen, etwa ab 600 °C, durch die karbothermische Reduktion reduziert werden kann (vgl. Kap. 2.3.2, [60, 61, 68, 73, 76, 81, 82]). Die Reduktion des Chromoxids wird nach Angaben aus der Literatur ab ~1120 °C erwartet [83, 84].

Da die Chromoxide nicht als eine geschlossene Schicht vorliegen, kann diese als Barriere für eine Sinterhalsbildung sowie für eine Stickstoffaufnahme ausgeschlossen werden (vgl. [61–63, 65]). Wie unter Kapitel 2.3.2 erläutert, ist es empfehlenswert, weniger stabile Oxide zu reduzieren bevor der aus ihrer Reduktion freiwerdende Sauerstoff zu einer fortschreitenden Oxidation von stabileren Oxiden führen kann. Als kritischer Temperaturbereich ist der Literatur 700-900 °C zu entnehmen [60, 66, 68, 70, 80]. Dies sollte in der Auslegung einer Sinterroute Beachtung finden.

Kaltarbeitsstahl X245

Der Chromgehalt des X245 ist mit 4 Ma.-% der geringste der in dieser Arbeit untersuchten Pulverstähle. Dementsprechend bildet sich keine geschlossene Chromoxidschicht an der Oberfläche aus, wie anhand des hohen Eisenoxidanteils bestätigt werden kann. Wie Bild 83a entnommen werden kann, zeigt der KAS X245 entsprechend seines geringsten Chromanteils auch den geringsten Anteil Chrom an der Oberfläche. Das sauerstoffaffine Element Mangan hat einen Massenanteil von 0,43 Ma.-%. Relativ zum geringen Bulkgehalt ist mit 2,5 Ma.-% eine starke Anreicherung des Mangans an der Oberfläche festzustellen. Das am stärksten an der Oberfläche vertretende Element ist mit 7 At.-% Eisen, welches fast ausschließlich in dem thermodynamisch wenig stabilen Oxid Fe_2O_3 gebunden ist, wie es auch für den KAS X230 festgestellt wurde.

Analog zu dem KAS X230 kann somit geschlossen werden, dass das wenig stabile Eisenoxid bereits bei geringen Temperaturen von 600-1000 °C reduziert werden kann (vgl. Kap. 2.3.2, [60, 61, 68, 73, 76, 81, 82]). Da keine geschlossene Chromoxidschicht vorliegt, ist zudem mit keiner Behinderung der Verdichtung oder der Stickstoffaufnahme zu rechnen. Aufgrund des hohen Anteils der wenig stabilen Oxide an der Oxidzusammensetzung ist analog zum KAS X230 auch für den KAS X245 eine Reduktion

dieser Oxide in einem niedrigen Temperaturbereich ($< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$, [60, 66, 68, 70, 80]) empfehlenswert, um die Abfuhr der sauerstoffhaltigen Reduktionsgase zu ermöglichen, damit eine fortschreitende Oxidation stabiler Oxide verhindert wird.

5.2.2 Aufheizphase

Betrachtung des Pulverkorns

Kaltarbeitsstahl X230

Die Calphad-Berechnung für den Stahl X230 ohne Annahme einer Gas-Festkörperinteraktion mit Stickstoff (Bild 79a) zeigt bis zur Austenitisierungstemperatur (T_A) von etwa $800\text{ }^{\circ}\text{C}$ ein Gefüge aus Ferrit, den Cr-reichen Karbiden M_7C_3 sowie V-reichen Monokarbiden. Da diese sowohl C als auch N als Metalloid lösen können, werden sie hier als MX ($X = C, N$) bezeichnet. Während die M_7C_3 und MX bis über die Solidustemperatur (T_{Sol}) als stabil berechnet werden, lösen sich die $M_{23}C_6$ bereits bei $700\text{ }^{\circ}\text{C}$ auf.

Die Gleichgewichtsberechnung des Phasenverlaufs des Stahls X230 mit Berücksichtigung einer Stickstoffatmosphäre von 1,25 bar ist in Bild 79b dargestellt. T_A ist mit etwa $750\text{ }^{\circ}\text{C}$ bei einer etwa $50\text{ }^{\circ}\text{C}$ niedrigeren Temperatur berechnet als in der Gleichgewichtsberechnung ohne Berücksichtigung einer Gas-Festkörperinteraktion. Bis $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ ist die Existenz der M_3X -Karbids berechnet, welches ohne die Berücksichtigung der Stickstoffatmosphäre nicht im Phasenverlauf berechnet wird. Auch der Volumenanteil der MX ist unter Annahme der Stickstoffatmosphäre bis $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ wesentlich höher (etwa 25 %). Ihr Volumenanteil nimmt ab $950\text{ }^{\circ}\text{C}$ stark ab, die Berechnung zeigt jedoch bis zur Liquidustemperatur einen geringen Anteil der MX am Werkstoffvolumen. Ab $900\text{ }^{\circ}\text{C}$ wird die Existenz des M_7C_3 -Karbids berechnet. Dieses Karbid ist ohne Gas-Festkörperinteraktion bereits bei tieferen Temperaturen stabil.

Zusammenfassend ist somit neben der Verschiebung von T_A zu einer geringeren Temperatur eine wesentliche Erhöhung des Karbid-/Karbonitridvolumens, insbesondere bis zu T_A , die Konsequenz der Berücksichtigung der Gas-Festkörperinteraktion mit 1,25 bar N_2 .

Die in der EDD-Messreihe beobachteten Phasenumwandlungen der Matrix beim Erwärmen, $\gamma \rightarrow \alpha$ (abgeschlossen bei $730\text{ }^{\circ}\text{C}$) und $\alpha \rightarrow \gamma$ (beginnend bei $845\text{ }^{\circ}\text{C}$), finden unabhängig von der Atmosphäre bei ähnlichen Temperaturen statt. Die berechnete Verschiebung von T_A zu geringeren Temperaturen ist somit nicht festzustellen. Dies

ist ein Indiz dafür, dass es bis mindestens 850 °C zu keiner Beeinflussung der Matrix durch die umgebende Stickstoffatmosphäre gekommen ist. Zudem werden auch bis zur maximalen Versuchstemperatur keine zusätzlichen Ausscheidungen beobachtet. Die alleinige Betrachtung der Phasengehalte zeigt somit keinerlei Beeinflussung des Stahls X230 durch die Stickstoffatmosphäre.

Es wird jedoch erwartet, dass bei ausreichend hoher Temperatur eine Umwandlung des Vanadiumkarbids in Vanadiumkarbonitrid analog zu $MC + N \rightarrow M(C,N) + C$ auftritt. Der abgesonderte Kohlenstoff wird dann von der Matrix aufgenommen, wodurch es zu einer Absenkung von T_{sol} und gegebenenfalls zu einer Ausscheidung weiterer Karbide kommt. Diese Absenkung von T_{sol} ist zwar in den dargestellten berechneten Phasenverläufen nicht erkennbar, jedoch sind der beschriebene Umwandlungsmechanismus und seine Auswirkung auf die Solidustemperatur bei diesem Stahl bekannt und experimentell nachgewiesen [7]. *Krasokha* [8] diskutiert den Effekt der Unstimmigkeit zwischen Gleichgewichtsberechnung und experimentellen Ergebnissen der T_{sol} und kommt zu dem Schluss, dass im Falle der Legierung X230 aufgrund der inhomogenen Elementverteilung im Ausgangsgefüge keine plausible Simulation des Einflusses der Stickstoffatmosphäre auf das Aufschmelzverhalten durchgeführt werden kann.

Wie kann es nun sein, dass diese Wechselwirkung nicht auf den Spektren zu erkennen ist? Stickstoff kann im Gefüge des X230 lediglich in der Matrix und in den MX gelöst werden, das M_7C_3 -Karbid weist keine Stickstofflöslichkeit auf. Im MX nimmt Stickstoff die Plätze des Kohlenstoffatoms ein, im Austenit besetzt es zum Großteil die Oktaederlücken. Folglich führt diese Aufnahme zu keiner Änderung der Gitterstruktur und somit zu keinem Erscheinen oder Verschwinden von Peaks.

Ein detaillierter Blick auf den Verlauf der Gitterkonstanten der austenitischen Matrix und der MX zeigt hingegen sehr wohl, dass eine Interaktion stattfindet, welche wiederum zu veränderten Werkstoffeigenschaften führt. Die Kurve der Gitterkonstante der MX unter Helium und Stickstoff verläuft bis etwa 860 °C ähnlich. Da das zwischen 650 °C und 710 °C erkennbare Plateau für beide Atmosphären zu beobachten ist, ist das hiermit verbundene Ereignis nicht dem Einfluss des Stickstoffs zuzuschreiben. Es ist vielmehr zu vermuten, dass es zu einer Umwandlung der Karbide von ihrem gleichgewichtsferneren Zustand im abgeschreckten Pulverkorn in Richtung einer gleichgewichtsnäheren Zusammensetzung im wärmebehandelten Pulver kommt. Dem Bild 21c sind die Gitterkonstanten des Karbids nach der Wärmebehandlung unter Helium bzw. Stickstoff nach Abkühlung auf Raumtemperatur hinzugefügt. Es ist

deutlich zu erkennen, dass die Wärmebehandlung unter Stickstoff zu einer Abnahme der Gitterkonstanten des MX im Vergleich zu dem unter Helium wärmebehandelten Werkstoff führt. Beide Gitterkonstanten liegen jedoch deutlich höher ($\sim 0,825$ nm) im Vergleich zum Ausgangspunkt ($\sim 0,817$ nm). Dies ist auf die eben beschriebene, von der Atmosphäre unabhängigen Änderung der Stöchiometrie der im KAS X230 zuletzt erstarrenden eutektischen MX in Richtung Gleichgewichtszusammensetzung zurückzuführen. Der Vergleich der Gitterkonstanten der MX im Stahl X230 mit der Gitterkonstanten des MX im Stahl X245 (Bild 23c), zeigt, dass die Gitterkonstante des MX im KAS X230 nach der Wärmebehandlung Werte aufweist, welche denen der primär erstarrten und somit gleichgewichtsnäheren MX im KAS X245 ($\sim 0,83$ nm) ähnlich sind. Diese Beobachtung bestätigt somit, dass es im Temperaturbereich zwischen 650°C und 710°C zu einer von der Atmosphäre unabhängigen Änderung der Stöchiometrie kommt. Die erwartete Umwandlung des Karbids in ein Karbonitrid ist wahrscheinlich anhand der ab etwa 860°C geringeren Gitterkonstanten des MX unter Stickstoffatmosphäre verglichen mit der unter Heliumatmosphäre zu erkennen. Das Karbonitrid weist aufgrund des geringeren Atomradius des Stickstoffatoms im Vergleich zum Kohlenstoffatom eine geringere Gitterkonstante auf (VC: $4,3$ nm, VN: $4,14$ nm).

Der Verlauf der Gitterkonstanten des Austenits lässt ebenfalls auf eine Beeinflussung des Werkstoffes durch die Gas-Festkörperinteraktion schließen. Etwa bei 910°C zeigt die Gitterkonstante des Austenits unter Stickstoff eine deutliche Zunahme. Da diese Zunahme unter Helium nicht beobachtet wird, kann die Gitteraufweitung mit dem Einfluss der Stickstoffatmosphäre, genauer mit der Aufnahme von Kohlenstoff, begründet durch die $\text{MC} + \text{N} \rightarrow \text{M}(\text{C},\text{N}) + \text{C}$ -Umwandlung, korreliert werden. Da die Umwandlung des Karbids in ein Karbonitrid ebenfalls eine Abgabe von Molybdän mit sich zieht, wie thermodynamische Berechnungen [125] sowie experimentelle Befunde [126, 127] zeigen, kann auch die Aufnahme des Molybdäns im austenitischen Gitters zu einer Aufweitung führen. Da die Diffusion von Substitutionsatomen jedoch im Vergleich zu interstitiellen Atomen sehr langsam stattfindet, ist die durch Mo bedingte Aufweitung bei diesen Temperaturen folglich vernachlässigbar (vgl. Kap. 5.3.2). Die in der Dissertation von *Krasokha* [8] dargestellten Dilatometerkurven des Stahls X230 können die hier beobachtete Gitteraufweitung bei 910°C ebenfalls bestätigen.

Die MC-M(C,N)-Umwandlung wurde, wie im vorigen Absatz beschrieben, jedoch bereits bei 860°C , bei einer um 50°C niedrigeren Temperatur, beobachtet. Es stellt sich

somit die Frage, wieso die Umwandlung des Karbids in Nitrid nicht unmittelbar, sondern erst bei einer um 50 °C höheren Temperatur zu einer Anreicherung der Matrix mit Kohlenstoff führt. Hierzu soll der Ablauf der Stickstoffaufnahme und ihr Einfluss auf die Gitterkonstante mit Hilfe von in der Literatur beschriebenen Ergebnissen genauer betrachtet werden.

Thermodynamische Berechnungen von *Ohtami und Hillert* [128] zeigen, dass das Metalloid zu Metallatomverhältnis eines Vanadiumkarbids ($\frac{x_N+x_C}{x_V}$) von dem Stickstoffanteil der gebundenen Metalloide ($\frac{x_N}{x_N+x_C}$) abhängig ist. So ist der Metalloidgehalt im reinen VC unterstöchiometrisch und steigt zunächst mit steigendem Stickstoffanteil an. Erst ab einem Stickstoffanteil im Metalloidanteil von 40 % ($\frac{x_N}{x_N+x_C} = 0,4$) führt eine Zunahme des Stickstoffanteils zu keinem weiteren Anstieg des Metalloid- zu Metallatomverhältnisses. Folglich kann ein reines VC weniger Metalloidatome binden als ein V(C,N). Für den KAS X230 bedeutet das, dass Stickstoff aufgenommen werden kann ohne, dass dies zu einer Abgabe von Kohlenstoff führt, bis es zu einem kritischen Stickstoffgehalt von etwa 40 At.-% kommt. Erst bei einer fortschreitenden Stickstoffaufnahme müsste es demnach entweder zu einer Aufnahme von Metallatomen, also zu einem Wachsen der Karbide, oder zu einer Abgabe von Kohlenstoffatomen kommen.

Neben dieser auf thermodynamischen Berechnungen basierenden Studien sind auch experimentelle Arbeiten zum Einfluss der MC-M(C,N)-Umwandlung auf die Gitterkonstante zu finden. Während *Duwez und Odell* [56] experimentell eine fast lineare Abnahme der Gitterkonstanten des VX mit zunehmendem Stickstoffgehalt ermittelt haben, zeigen *Kieffer et al.* experimentell, dass die Gitterkonstante des Vanadiumkarbonitrids nicht vollkommen linear vom Stickstoffgehalt abhängt [54]. Sie verweisen zur Begründung auf *Brauer und Schnell* [57], die bereits feststellten, dass Stickstoff zunächst die nicht besetzten Gitterplätze des Kohlenstoffteilgitters einnimmt. Hierbei wird Stickstoff aufgenommen, ohne dass die Gitterkonstante stark geändert wird. Diese Aussage deckt sich somit mit den von *Ohtami und Hillert* dargestellten berechneten Zusammenhängen.

Diese Studien geben die Begründung für die beobachtete Temperaturdifferenz zwischen der Abnahme der Gitterkonstanten des MX (N-Aufnahme) und der Zunahme der Gitterkonstanten des Austenits aufgrund der C-Aufnahme.

Die Ergebnisse der im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Stickstoffmessungen aus den Abschreckversuchen zeigen nach dem Abschrecken von 735 °C keine Beeinflus-

sung durch die stickstoffhaltige Atmosphäre, nach dem Abschrecken von 929 °C ist eine Stickstoffaufnahme nachzuweisen. Diese Ergebnisse decken sich somit mit den Ergebnissen der Gitterkonstanten.

Unter Berücksichtigung der beobachteten Verläufe der Phasenzusammensetzung und der Gitterkonstanten sowie der aus der Literatur gewonnenen Erkenntnisse kann folgender Ablauf geschlussfolgert werden:

- RT - 860 °C: Keine erkennbare Gas-Festkörperinteraktion
- 730 °C: $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung abgeschlossen
- 650 - 710 °C: Änderung der MC-Stöchiometrie in Richtung des Gleichgewichtszustandes
- 845 °C: Beginn der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung unabhängig von der Atmosphäre
- 860 °C: Stickstoffaufnahme in den MX ($MC + N \rightarrow M(C,N)$), Einbau der Stickstoffatome in den Gitterleerstellen
- 910 °C: Beginnende Abgabe von Kohlenstoffatomen der MX ($MC + N \rightarrow M(C,N) + C$), Aufnahme des Kohlenstoffs in der umgebenen austenitischen Matrix

Die Stickstoffaufnahme ab 860 °C setzt im KAS X230 somit bei einer wesentlich höheren Temperatur ein als im austenitischen Stahl X40, welcher bereits ab 700 °C eine Aufnahme von Stickstoff im austenitischen Gitter zeigte (Kap. 5.1.2). Da die Legierung X230 im Gegensatz zum Cr-reichen Stahl X40 nicht korrosionsbeständig ist (vgl. Untersuchung der Oberfläche mittels XPS, Kap. 5.2.1), ist der Einfluss der Oxidschicht als limitierender Faktor der Stickstoffaufnahme im Falle des KAS X230 ausgeschlossen. Da die Löslichkeit des Ferrits für Stickstoff im Vergleich zu Austenit vernachlässigbar gering ist, ist vielmehr davon auszugehen, dass die Umwandlung von Ferrit in Austenit (845 °C) der limitierende Faktor der Stickstoffaufnahme ist.

Die N-Gehalte der Abschreckversuche, dargestellt in Bild 22, stimmen mit den hier gefolgerten Abläufen überein. Der Abstand der für die Abschreckversuche gewählten Temperaturen erlaubt jedoch keine weiteren Erkenntnisse. Die Erhöhung des Kohlenstoffgehaltes in der metallischen Matrix wird im höheren Temperaturbereich eine Absenkung der Solidustemperatur und somit eine Aufweitung des Sinterfensters in Richtung tieferer Temperaturen zur Folge haben.

Kaltarbeitsstahl X245

Der mittels Calphad berechnete Verlauf der Phasengehalte der Legierung X245 ohne (Bild 81a) und mit (Bild 81b) Gas-Festkörperinteraktion zeigt eine Transformation des Ferrits in Austenit bei 830 °C ohne bzw. bei 720 °C mit Berücksichtigung der Stickstoffatmosphäre. Während das $M_{23}C_6$ -Karbid ohne Berücksichtigung der Gasatmosphäre bis 800 °C als stabil berechnet wird, löst es sich unter N_2 erst bei ca. 970 °C auf. Der Volumenanteil ist zudem unter Berücksichtigung der Gasatmosphäre mit ungefähr 35 Vol.-% deutlich höher als ohne (7 Vol.-%). In beiden Berechnungen ist bei höheren Temperaturen M_7C_3 -Karbid präsent. Im Phasenverlauf ohne Gas-Festkörperinteraktion ist es zwischen etwa 800 °C und 880 °C mit einem geringen Volumenanteil (< 5 Vol.-%) stabil, während der Einfluss der Stickstoffatmosphäre erneut zu einer Aufweitung und Verschiebung des Existenzbereiches zu höheren Temperaturen (ca. 900-1150 °C) sowie zu einer Erhöhung des Volumenanteils des Karbids (ca. 10 Vol.-%) führt. Beide Berechnungen ergeben bis etwa 900 °C ein geringer Volumenanteil M_6C . Das MX wird mit einem Volumenanteil von etwa 20 Vol.-% über den gesamten Temperaturbereich als stabil berechnet. Es nimmt erst bei Überschreitung der Solidustemperatur stark (ohne Gas-Festkörperinteraktion) bzw. leicht (mit Gas-Festkörperinteraktion) ab, bleibt jedoch die höchstschmelzende Phase des Systems. T_{Sol} liegt mit 1120 °C unter Annahme einer Interaktion mit Stickstoff tiefer als ohne (1255 °C).

Analog zum Stahlpulver aus X230 zeigen auch im Falle des KAS X245 die mittels EDD aufgenommenen Spektren keine Beeinflussung der Phasenzusammensetzung von der Stickstoffatmosphäre (Bild 23a). Die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung ist bei etwa 700 °C abgeschlossen, die Austenitbildung beginnt unter beiden Atmosphären etwa bei 830 °C, was sehr gut mit der berechneten Austenitisierungstemperatur ohne Annahme einer Gas-Festkörperinteraktion übereinstimmt. Die berechnete Verschiebung von T_A zu geringeren Temperaturen unter Stickstoff ist jedoch nicht zu beobachten. Die Matrix scheint somit bis zum Erreichen der Austenitisierungstemperatur bei 830 °C von der Stickstoffatmosphäre unbeeinflusst zu sein.

Die Ausscheidung sowie die Auflösung des $M_{23}C_6$ -Karbids wird ebenfalls unabhängig von der Atmosphäre bei etwa 550 °C bzw. 830 °C beobachtet. Die gemessene Temperatur der Karbidauflösung stimmt somit ebenfalls gut mit den Gleichgewichtsberechnungen ohne Annahme der Gas-Festkörperinteraktion überein (Bild 81a), zeigt jedoch nicht die prognostizierte Ausweitung des Existenzbereiches dieses Karbids zu

höheren Temperaturen durch die Stickstoffatmosphäre (Bild 81b). Dies untermauert, dass es bis mindestens 830 °C (T_A) zu keiner messbaren Beeinflussung der Phasenzusammensetzung gekommen ist. Die berechnete Ausscheidung der M_7C_3 -Karbide kann nicht festgestellt werden.

Basierend auf den im vorangegangenen Abschnitt diskutierten Abläufen soll auch im Falle der Legierung X245 die Betrachtung der Gitterkonstanten der austenitischen Matrix (a_γ , Bild 23b) und der MX-Karbide/Karbonitride (a_{MX} , Bild 23c) Aussagen zu der Gas-Festkörperinteraktion liefern. Die Gitterkonstante a_{MX} steigt unter beiden Atmosphären bis circa 920 °C aufgrund der Wärmeausdehnung in guter Näherung linear an. Unter Stickstoff ist bei 700 °C ein leichtes, nicht signifikantes Abflachen und bei 830 °C eine deutlichere relative Abnahme der Gitterkonstanten zu erkennen. Da diese Temperaturen sich mit den Matrixumwandlungen überlagern, ist hier der Einfluss von Stickstoff nicht eindeutig und bedarf weiterer Untersuchungen. Ab 920 °C nimmt die Gitterkonstante unter Stickstoff jedoch deutlich ab, während sie unter Helium weiterhin linear ansteigt. Ein Plateau, wie es im Falle des KAS X230 beobachtet und auf eine Änderung der Stöchiometrie zurückgeführt wurde, kann hier nicht beobachtet werden. Dies ist auf die primäre Ausscheidung der V-reichen Monokarbide zurückzuführen, welche eine thermodynamisch günstigere Zusammensetzung erlaubt als im Falle der Legierung X230, bei dem die Monokarbide als letzte Phase erstarren und somit von der thermodynamisch idealen Stöchiometrie abweichen können.

Die Interpretation des Verlaufes von a_γ ist aufgrund des eingeschränkten Temperaturbereichs, resultierend aus der $\alpha - \gamma$ -Umwandlung, schwierig. Die Steigung der Gitterkonstanten, also die Aufweitung des Gitters mit ansteigender Temperatur, ist unter Stickstoff stärker als unter Helium. Signifikant ist jedoch lediglich eine deutliche Erhöhung des letzten Messpunktes von a_γ bei 960 °C unter N_2 zu erkennen. Dies könnte auf eine Kohlenstoffanreicherung des Gitters aufgrund der $MC + N \rightarrow M(C,N) + C$ -Umwandlung zurückzuführen sein, widerspricht jedoch den dilatometrischen Messungen, dargestellt in [8]. Die Längenänderungen der unter Stickstoff aufgenommenen Kurven lassen hier auf eine Kohlenstoffaufnahme des austenitischen Gitters bei 875 °C schließen.

Die Temperatur der ersten Gas-Festkörperinteraktion kann somit aus dem Verlauf der Gitterkonstanten nicht eindeutig bestimmt werden. Die erste signifikante Beeinflussung der MX ist bei 920 °C bei einer höheren Temperatur als erwartet und nicht im Einklang mit den dilatometrischen Messungen, insbesondere im Vergleich zum

Stahl X230, welcher bereits bei 860 °C eine deutliche Beeinflussung zeigt. Daher ist zu hinterfragen, ob die beginnende Abflachung im Verlauf der a_{MX} unter Stickstoff bei 830 °C ein Indiz für eine Stickstoffaufnahme sein kann. Hier sollen nun die aus den Abschreckversuchen gewonnenen Stickstoffgehalte dieser Proben hinzugezogen werden.

Die Verbrennungsanalyse zeigte nach einer Wärmebehandlung unter Stickstoff (1 bar) mit 10 K/min bis 775 °C einen mit 0,072 Ma.-% nicht erhöhten Gehalt. Unter Vakuum betrug dieser Stickstoffgehalt 0,065 Ma.-% ($T_{max} = 771$ °C). Nach der Wärmebehandlung bis $T_{max} = 904$ °C ist eine Stickstoffaufnahme mit 0,245 Ma.-% unter 0,3 bar Stickstoff jedoch bereits nachweisbar (vgl. Bild 24). Die beobachtete starke Abflachung von a_{MX} bei 920 °C unter N_2 kann somit nicht mit der ersten Stickstoffaufnahme korrelieren, diese muss bereits zuvor geschehen sein. Dies bestätigen die EDD-Untersuchungen. Folglich erfolgt eine Stickstoffaufnahme der MX zwischen 770 und 900 °C, vermutlich bei 830 °C ohne einen signifikanten Einfluss auf die Gitterkonstante.

Wie bereits im Falle des KAS X230 festgestellt wurde, kann auch für den KAS X245 die $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung und die damit einhergehende deutliche Erhöhung der Stickstofflöslichkeit als entscheidender Faktor der Stickstoffaufnahme angeführt werden. Eine Behinderung der Stickstoffaufnahme durch Oberflächenoxide ist aufgrund der Messergebnisse auszuschließen. Aufgrund des geringen Chromgehaltes des Stahls X245 (4 Ma.-%), ist auf dem Pulverkorn keine geschlossene Chromoxidschicht vorgefunden worden (vgl. Kap. 5.2.1). Des Weiteren wurden die auf dem KAS X245 detektierten Eisenoxide des Typs Fe_2O_3 bei XPS-Untersuchungen des austenitischen Stahls X40 selbst unter Stickstoffatmosphäre bereits ab 500 °C reduziert.

Eine Kohlenstoffabgabe ist nach den Dilatometerkurven bei 875 °C festzustellen [8, 129], was anhand der Spektren aufgrund der Matrixumwandlung in diesem Temperaturbereich nicht zu verifizieren ist. Weiterhin kann diese Temperatur mit keiner markanten Änderung der Gitterkonstanten der MX im X245 in Verbindung gebracht werden. Einhergehend mit der Stickstoffaufnahme der MX steigt ihre Löslichkeit für Chrom und sinkt für Molybdän, wie aus thermodynamischen Berechnungen abgeleitet werden kann. Die starke Abnahme der Gitterkonstanten bei etwa 920 °C kann nicht zweifelsfrei erklärt werden. Es ist zu vermuten, dass es aufgrund der mit ansteigender Temperatur erhöhten Diffusivität zu einer fortschreitenden Umwandlung kommt.

Analog zu X230 lässt sich unter Berücksichtigung aller Experimente daher folgender Ablauf interpretieren:

- RT - 830 °C: Keine erkennbare Gas-Festkörperinteraktion
- 700 °C: $\gamma \rightarrow \alpha$ -Umwandlung abgeschlossen
- 830 °C: Beginn der $\alpha \rightarrow \gamma$ -Umwandlung unabhängig von der Atmosphäre
- 830 °C: Stickstoffaufnahme in den MX ($MC + N \rightarrow M(C,N)$), Einbau der Stickstoffatome in die Gitterleerstellen
- 875 °C: Beginnende Abgabe von Kohlenstoff- und Molybdänatomen aus den MX ($MC + N \rightarrow M(C,N) + C$), Aufnahme des Kohlenstoffs in der umgebenen austenitischen Matrix
- 925 °C: Fortschreitende Umwandlung der Karbide in Karbonitride ($MC + N \rightarrow M(C,N)$)

Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Im Falle der KAS wurde eine XPS-Analyse des bei 900 °C unter Hochvakuum wärmebehandelten X245-Pulvers durchgeführt. Nach der Wärmebehandlung bei 900 °C liegen noch ca. 17 At.-% aller gemessenen metallischen Elemente oxidisch gebunden vor, der Gesamtsauerstoffgehalt ist von knapp 50 At.-% im Ausgangszustand auf 5 At.-% gesunken.

Die im Ausgangszustand präsenten Eisenoxide sind nach der Wärmebehandlung vollständig reduziert, als Reduktionsmechanismus ist hier im Einklang mit der Literatur (vgl. Kap. 2.3.2) die karbothermische Reduktion unter Verwendung des im Pulvermaterial legierten Kohlenstoffs zu nennen. Der starke Anstieg der Konzentration der Eisenatome von 7,5 At.-% auf 31 At.-% ist ein klarer Indikator für die Erhöhung der oxid- und karbidfreien metallischen Oberfläche.

Der Chromgehalt der Oberfläche beträgt 4 At.-% nach der Wärmebehandlung. Chrom liegt nach der Wärmebehandlung zu 63 At.-% karbidisch bzw. metallisch vor. Eine Differenzierung der Bindungszustände war im Rahmen dieser Arbeit nicht möglich. Gleichzeitig bleibt der Kohlenstoffgehalt der Oberfläche trotz Wärmebehandlung und karbothermischer Reduktion der Eisenoxide nahezu konstant. Es kann daher abgeleitet werden, dass das Element Chrom zumindest teilweise in Chromoxiden an der

Oberfläche gebunden ist. Die Anzahl der in einem Spinell gebundenen Chromatome nimmt leicht zu, wie anhand der Fläche unter der Kurve in Bild 34c erkennbar ist. Diese Zunahme ist ein Indiz für eine fortschreitende Oxidation der sauerstoffaffinen Elemente. Als Sauerstoffquelle können die Reduktionsgase der Eisenoxidreduktion fungieren. Dieser Effekt der Oxidation der sauerstoffaffinen Elemente unter Verwendung der durch Reduktion der thermodynamisch weniger stabilen Oxide freiwerdenden Sauerstoffatome ist in der Literatur bekannt und unter Kapitel 2.3.2 beschrieben. Als typischer Temperaturbereich wird 700 °C bis 900 °C genannt. Folglich ist für die Konzeption einer Sinterroute des KAS X245 eine Reduktion der Eisenoxide in einem Temperaturbereich von bis zu 700 °C anzustreben.

Der Gehalt der Manganatome an der Oberfläche steigt nach der Wärmebehandlung von 2,5 At.-% auf 5,6 At.-%. In Korrelation mit dem Anstieg des Schwefelgehaltes der Oberfläche ist eine Bildung von Mangansulfiden abzuleiten.

Da der KAS X230 im Ausgangszustand ebenfalls einen hohen Anteil von Eisenoxiden an der Oxidzusammensetzung aufweist, können die hier anhand des KAS X245 getroffenen Aussagen auf die Legierung X230 übertragen werden. Da der KAS X230 einen höheren Chromanteil aufweist, ist die Intensität der fortschreitenden Oxidation durch Aufnahme von Sauerstoff aus den Reduktionsgasen als höher einzuschätzen, wodurch sich auch für den X230 die Empfehlung einer Reduktionswärmebehandlung bei einer Temperatur von etwa 700 °C ableitet.

Dieses Ergebnis nach der Wärmebehandlung bei 900 °C zeigt somit eine fortgeschrittene Reduktion im Einklang mit der unter Kapitel 2.3.2 zusammengefassten Literatur. Die unter Kapitel 5.2.1 getroffene Annahme, dass die im Ausgangszustand vorliegende Oxidschicht zu keiner Behinderung der Sinterhalsbildung oder der Stickstoffaufnahme führt, kann auch durch diese Messung bestätigt werden. Dennoch muss für die Konzeption einer Sinterroute die festgestellte Zunahme der stabilen Oxide beachtet werden, welche durch eine Reduktionshaltestufe bei 700 °C begegnet werden kann. Die vermehrte Bildung von thermodynamisch stabilen Oxiden birgt ansonsten die Gefahr eines Einschlusses der Oxide während des Sinterns.

Optimierung der Sinterroute

Die auf Basis der Dissertation von *Blüm* gewählte Sinterroute wurde im Rahmen dieser Arbeit mit Hilfe thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ausgelegt (Kap. 3.1.2 und Kap. 4.3.2). Details zum Direkthärten aus der Sinterhitze sowie eine aus-

fürliche Diskussion der Beeinflussung durch Stickstoff können in [9, 109] nachgelesen werden. Auf Basis des Stahlpulvers aus X245 sollen durch den Vergleich eines unter Vakuum und eines unter Stickstoff verdichteten Sinterlings die Möglichkeiten der Beeinflussung der Sinterparameter sowie der Eigenschaftsvariation durch Stickstofflegieren verdeutlicht werden. Weiterhin soll die Eignung thermodynamischer Berechnungen zur Auslegung der Sinterroute validiert werden.

5.2.3 Sintern

Chemische Zusammensetzung und Verdichtung

Der ermittelte N-Gehalt der Probe X245_SR1_N2 von 2,04 Ma.-% N weist eine sehr genaue Übereinstimmung mit dem Zielgehalt von 2 Ma.-% auf. Der mittels Calphad berechnete Stickstoffpartialdruck von 2 bar (Tabelle 22) resultiert somit in einem Probenstickstoffgehalt mit einer sehr guten Übereinstimmung mit dem Zielstickstoffgehalt.

Anhand der Gefügeschliffe kann eine vollständige Verdichtung der Proben X245_SR1_Vac und X245_SR1_N2 (Bild 65a und b) erkannt werden. Eine erfolgreiche Verdichtung mittels SLPS ist folglich unter Stickstoff mit 1170 °C bereits bei einer um 100 °C geringeren Temperatur möglich als unter Vakuum (1270 °C), was Ergebnisse von *Weber et al.* sowie *Blüm* bestätigt [9, 27]. Es kann folglich festgestellt werden, dass die aus thermodynamischen Berechnungen (Bild 63) abgeleiteten Sintertemperaturen in einer vollständigen Verdichtung resultieren. Die niedrigere Sintertemperatur geht mit einer geringeren Vergrößerung des Gefüges einher, wie deutlich anhand der Größe der Hartphasen in den Gefügeschliffen nachvollziehbar ist (vgl. Bild 65).

Im Falle der stickstoffgesinterten Probe X245_SR1_N2 (Bild 65b) kann eine inhomogenere Verteilung der Hartphasen erkannt werden. Die Hartphasen sammeln sich hierbei bevorzugt an Korngrenzen an, was auf einen zu hohen Flüssigphasenanteil zurückgeführt wird. Daher wurde die Sintertemperatur um 10 °C gesenkt, was zu einer homogenen Verteilung bei einer nicht vollständigen Verdichtung führt. Dieses Ergebnis macht deutlich, dass die Sintertemperatur von 1160 °C für eine vollständige Verdichtung nicht ausreichend und folglich eine Sintertemperatur von 1170 °C notwendig ist.

Die röntgenographische Analyse zeigt, dass die direktgehärteten stickstoffgesinterten Proben geringe Anteile Restaustenit sowie Ausscheidungen der Typen M_2X , M_7C_3 und M_3X aufweisen (vgl. Bild 68). Das M_2X - und das M_7C_3 -Karbide wurden bereits

im Ausgangszustand detektiert. Das M_3X -Karbid wird bei dem angewendeten Stickstoffgehalt von 2 Ma.-% bei Härtetemperatur als stabil berechnet (vgl. Tab. 26). Das in den Gleichgewichtsberechnungen unter Annahme einer Stickstoffatmosphäre bei Härtetemperatur ebenfalls präsenste $M_{23}C_6$ -Karbide kann nicht in den Diffraktogrammen nachgewiesen werden.

Die Präsenz des Restaustenits ist in dieser Stahlgüte i. d. R. nicht erwünscht, da Austenit eine geringere Festigkeit und eine geringere Härte als Martensit aufweist [109]. Die Berechnung der Martensitstarttemperatur M_S als Funktion der Härtetemperatur (Bild 64) ergab für den Stahl X245 mit einem N-Gehalt von 2 Ma.-% für Härtetemperaturen unterhalb von 850 °C eine M_S oberhalb 200 °C-250 °C, wodurch eine vollständige Umwandlung des Austenits in Martensit prognostiziert werden kann [9, 107–109]. Die anhand der XRD-Messung nachgewiesene Existenz des Restaustenits in der Probe X245_SR1_N2 (Härtetemperatur: 790 °C) sowie in der Probe X245_SR2_N2 (Härtetemperatur: 815 °C) zeigt, dass diese prognostizierte vollständige Umwandlung im Experiment nicht erreicht wurde. Hier können zum einen die empirische Berechnung der M_S und zum anderen die Annahme der vollständigen Umwandlung bei Überschreitung einer M_S von 200 °C-250 °C (vgl. Kap. 4.3.2 [107, 108]) als nicht zutreffend bewertet werden. Weiterhin ist die Eingangsgröße für die Berechnung der M_S , dargestellt in Bild 64, die mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Austenitzusammensetzung bei unterschiedlichen Härtetemperaturen in Abhängigkeit von dem Stickstoffgehalt. Diese Berechnungen können ebenfalls von der Realität abweichen (vgl. [130]).

Um die Bildung des Restaustenits einzuschränken oder zu vermeiden ist folglich eine Verringerung der Härtetemperatur unterhalb von 790 °C notwendig, um M_S weiter zu erhöhen. Dies ist jedoch aufgrund der bei dieser Temperatur bereits beginnenden Umwandlung in Ferrit während des Abkühlens nicht sinnvoll. Hieraus folgt, dass eine Direkthärtung des KAS X245 mit einem Stickstoffgehalt von 2 Ma.-% aus der Sinterhitze ohne Bildung von Restaustenit nicht möglich ist. Eine Umwandlung des Austenits in Martensit während einer anschließenden Anlassbehandlung oder einem Tiefkühlen steht jedoch als Möglichkeit offen.

Es sei an dieser Stelle erwähnt, dass im Rahmen dieser Arbeit das Ziel verfolgt wurde, den Einfluss des Stickstoffs auf den Sinterling, seine Herstellroute sowie seine Eigenschaften grundsätzlich aufzuzeigen. Daher wurde basierend auf thermodynamischen Rechnungen ein hoher N-Gehalt von 2 Ma.-% Stickstoff gewählt. Unter Verwendung

geringerer N-Gehalte konnte bereits erfolgreich die Bildung von Restaustenit vermieden werden [8, 109]

Die aus der Berechnung (Bild 64) ablesbare Tendenz einer zunehmenden Martensitstarttemperatur mit abnehmender Härtetemperatur kann im Experiment nachvollzogen werden, da das Diffraktogramm der Probe X245_SR1_N2 (Härtetemperatur: 790 °C) einen γ -Reflex mit geringerer Intensität aufweist, als das Diffraktogramm der Probe X245_SR2_N2 (Härtetemperatur: 815 °C) (Bild 68).

Die werkstoffkundliche Ursache der Änderung der M_S in Abhängigkeit von der Härtetemperatur liegt in der chemischen Zusammensetzung des Austenits bei Härtetemperatur. Diese Zusammensetzung wird durch den Gesamtstickstoffgehalt des Stahls beeinflusst. Wie aus der Berechnung der Martensitstarttemperatur (Gl. 4.1) ersichtlich ist, besitzt der im Austenit gelöste Kohlenstoff den größten Einfluss auf M_S . Da der in der Matrix gelöste N-Gehalt für die betrachteten Proben sehr gering ist ($\leq 0,03$ Ma.-%, vgl. Tab. 27), wird sein Einfluss in diesem Falle als gering eingeschätzt. Die Abnahme von M_S mit sinkender Härtetemperatur ist mit der vermehrten Ausscheidung von Karbiden bei abnehmender Temperatur verknüpft. Durch diese Ausscheidungen verarmt der Austenit bei Härtetemperatur an Kohlenstoff sowie an Chrom und Molybdän, die Martensitstarttemperatur steigt und der Gehalt an Restaustenit nimmt ab.

Die in Bild 64 erkennbare Abnahme der M_S mit steigendem Gesamtstickstoffgehalt der Probe ist ebenfalls mit dem Kohlenstoffgehalt des Austenits bei Härtetemperatur verbunden, wie im Folgenden erläutert werden soll. Wie mittels EDD-Untersuchungen gezeigt werden konnte, wird Stickstoff bei Temperaturen oberhalb der α - γ -Umwandlung in den V-reichen Monokarbiden aufgenommen, welche folglich in isotype Karbonitride umwandeln. Die in den Diffraktogrammen des stickstoffgesinterten KAS (Bild 68) beobachtete Verschiebung des Reflexes des Vanadiumkarbids zu höheren Winkeln ist einer Abnahme der Gitterkonstanten gleichzusetzen, wodurch eine Umwandlung der Karbide in Karbonitride während des Sinterns bestätigt werden kann (vgl. [131]). Die mit dieser Umwandlung einhergehende Abgabe von Kohlenstoff führt zu einer Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration in der austenitischen Matrix bei Härtetemperatur (T_{Dwell3}). Diese Erhöhung wird anhand der thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen der Austenitzusammensetzung bei Härtetemperatur deutlich (vgl. Tab. 27). Die Kohlenstoffgehalte der stickstoffgesinterten Proben liegen mit etwa 0,7 Ma.-% deutlich über dem C-Gehalt der vakuumgesinter-

ten Probe X245_SR1_Vac mit 0,23 Ma.-%. Der Kohlenstoff stabilisiert den Austenit, senkt die Martensitstarttemperatur und resultiert in einer unvollständigen Martensitbildung während des Abschreckens [89], wie anhand der Austenit-Reflexe in den Diffraktogrammen erkennbar ist (vgl. Bild 68).

Des Weiteren sinkt die Löslichkeit für Molybdän und Silizium in den Karbonitriden mit steigendem Stickstoffgehalt, was zu einer Verarmung des $M(C,N)$ an Mo und Si (vgl. Bild 66c) führt. Diese Ergebnisse sind im Einklang mit EDX-Analysen stickstoffgesinterter KAS-Proben, angeführt in [127] sowie stickstoffgesinterter V-haltiger Schnellarbeitsstähle [126]. Hieraus resultiert ein Abgabe von Mo und Si an die Matrix, wodurch schließlich bei Übersättigung Ausscheidungen des Typs M_2X gebildet werden, welche sich als nadelförmige helle Ausscheidungen im REM detektieren lassen (Bilder 65b und c) wie anhand der EDX-Analyse festgestellt werden kann (vgl. Bild 66b).

Härte-Anlass-Verhalten

Um die Ergebnisse der Härte-Anlass-Reihen, dargestellt in Bild 69, zu diskutieren, wurden die Phasengehalte sowie die chemische Zusammensetzung des Austenits bei Härtetemperatur berechnet und in Tabelle 26 und 27 gelistet. Unter Annahme einer ausreichend schnellen Abkühlung kann die Zusammensetzung Aufschluss über die zu erwartende Härte geben. Die stickstoffgesinterten Proben weisen bei Härtetemperatur einen höheren Karbidgehalt sowie einen höheren Kohlenstoffgehalt des Austenits auf. Dies ist auf darauf zurückzuführen, dass anstatt der V-reichen Monokarbide die Karbonitride als stabil berechnet werden, wodurch der im System vorhandene Kohlenstoff zunächst im Austenit gelöst wird und zudem zusätzliche Karbide bildet. Der Vergleich der Zusammensetzung beider stickstoffgesinterten Proben zeigt, dass bei gleichbleibendem Stickstoffgehalt ein Anheben der Härtetemperatur zu einer vermehrten Auflösung von Karbiden führt, wodurch das Karbidvolumen sinkt (Tab. 26) und der Kohlenstoffgehalt des Austenits bei Härtetemperatur steigt (Tab. 27). Hierdurch wird die Martensitfinishtemperatur abgesenkt und der Gehalt an Restaustenit steigt. Für die Ausbildung eines Sekundärhärtemaximums sind hauptsächlich die in der Matrix gelösten Elemente W, Mo und V verantwortlich, welche mit dem gelösten Kohlenstoff bei ausreichender Temperatur ($> 450^\circ\text{C}$) Sekundärkarbide bilden. Die vakuumgesinterte Probe verfügt nach den thermodynamischen Berechnungen über den höchsten gelösten Gehalt der Elemente Mo und V, jedoch ist ihr gelöster Kohlenstoff-

gehalt gering. Im Falle der stickstoffgesinterten Proben erhöht sich der Gehalt an V, Mo und C in der Matrix mit steigender Härtetemperatur.

Die Ansprunghärte der stickstoffgesinterten Proben ist trotz des höheren Hartphasengehaltes geringer als die der vakuumgesinterte Probe. Dies kann durch den höheren Gehalt an Restaustenit, hervorgerufen durch den höheren Kohlenstoffgehalt im Austenit vor dem Abschrecken, erklärt werden (vgl. Tab. 27).

Die Härte-Anlass-Kurven zeigen jedoch, dass nach dreimaligen Anlassen bei Anlasstemperaturen zwischen 450 °C und 600 °C der stickstoffgesinterte Stahl X245_SR1_N2 eine höhere Härte aufweist als die anderen beiden Proben. Die Härtesteigerung durch das Anlassen ist auf die Umwandlung von Restaustenit in Martensit sowie auf die Ausscheidung der Sekundärkarbide zurückzuführen. Der vakuumgesinterte Stahl X245-SR1_Vac verbleibt unterhalb der Härte der Probe X245_SR1_N2. Dies kann durch den geringeren Gehalt an Hartphasen sowie den geringeren Gehalt an bei Härtetemperatur im Austenit gelösten Kohlenstoff und der aus dem Kohlenstoffgehalt resultierenden geringeren Härte des Martensits der Probe X245_SR1_Vac begründet werden. Der berechnete Gehalt an gelöstem Kohlenstoff im vakuumgesinterten Stahl ist mit 0,23 Ma.-% gering (Tab. 27), wodurch eine geringere Martensithärte resultiert als beim stickstoffgesinterten Stahl mit 0,67 Ma.-% (X245_SR1_N2) und 0,72 Ma.-% (X245_SR2_N2). Die Probe X245_SR2_N2 nähert sich erst bei einer Anlasstemperatur von 600 °C der Härte der stickstoffgesinterten Probe der SR 1 an. Die bis zu dieser Temperatur geringere Härte kann auf die Stabilisierung des Restaustenits durch den höheren Gehalt an C und N zurückgeführt werden.

Hervorzuheben ist die deutlich höhere Härte der stickstoffgesinterten Proben von 710 HV 30 im Vergleich zu der vakuumgesinterten Probe (570 HV 30) nach dem Anlassen bei 600 °C, was einer höheren Anlassbeständigkeit des stickstofflegierten X245 gleichzusetzen ist.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend können für den KAS X245 folgende Aussagen getroffen werden:

- Eine vollständige Verdichtung des Kaltarbeitsstahlpulvers mittels SLPS ist möglich.
- Thermodynamische Berechnungen eignen sich zur Bestimmung der Sintertemperatur und des Stickstoffpartialdrucks.

- Mit steigendem Stickstoffgehalt sinken die Solidus- und die Härtetemperatur.
- Stickstoffgesinterte Proben zeigen eine geringere Vergröberung des Gefüges, einen geringen Anteil von Restaustenit und ein höheres Karbidvolumen.
- Stickstoffgesinterte Proben zeigen eine Erhöhung des Sekundärhärtemaximums und eine höhere Anlassbeständigkeit, wodurch ihr Anwendungsspektrum bezüglich thermischer Folgeprozesse erweitert wird.

5.3 Duplexstahl

5.3.1 Ausgangszustand

Betrachtung des Pulverkorns

Das Stahlpulver aus X2 erstarrt primär ferritisch ($L \rightarrow L + \alpha \rightarrow \alpha$). Bei einem Stickstoffgehalt von knapp 0,2 Ma.-% erstarrt in einem kleinen Temperaturintervall von etwa 10 K Austenit aus der Schmelze bevor die Soliduslinie erreicht wird. Erst im festen Zustand erfolgt die diffusionsgesteuerte Transformation eines Teils des Ferrits in Austenit, wodurch das charakteristische halb ferritische halb austenitische Gefüge entsteht. Zudem treten bei weiterer Abkühlung die Phasen M_2X , $M_{23}C_6$ und die intermetallische σ -Phase auf (Bild 4).

Die Scheil-Berechnung (Bild 84) zeigt ebenfalls eine primär ferritische Erstarrung gefolgt von geringen Anteilen von M_2X , $M_{23}C_6$ und M_6C .

Auf den Gefügebildern (Bild 18) kann die oben genannte Erstarrungsreihenfolge nachvollzogen werden. So sind zwischen den primären Ferritzellen längliche Zellen sichtbar, welche als Austenit identifiziert werden können. Auf der Detailaufnahme (Bild 18b) kann die Dicke der Austenitzellen auf etwa $2\text{ }\mu\text{m}$ geschätzt werden. Die Ferritkörner weisen einen um den Faktor 10 größeren Durchmesser auf. Ausscheidungen können in den Gefügebildern nicht detektiert werden

Aufgrund der schnellen Erstarrung während des VerdüSENS werden im interdendritischen Bereich während der Erstarrung der ferritischen Dendriten jedoch vermehrt die schnell diffundierenden austenitstabilisierende Elemente Kohlenstoff und Stickstoff angereichert.

Die rasche Abkühlung behindert weiterhin die Diffusionsprozesse im Festen und verhindert die diffusionskontrollierte Einstellung des gewünschten ausgeglichenen ferritisch-austenitischen Gefüges, was deutlich anhand der wesentlich intensitätsreicheren Reflexe des Ferrits im am DELTA aufgenommenen Diffraktogramm des gasverdüsteten Pulvers gesehen werden kann (Bild 17). Je schneller die Abkühlung, also je kleiner das Pulverkorn, desto weniger Austenit sollte demnach im Gefüge gebildet werden. Dies kann jedoch nicht anhand der röntgenographischen Untersuchungen bestätigt werden. Die Diffraktogramme zeigen keinen Trend des Austenitanteils in Abhängigkeit von der Pulverkorngröße.

Zudem sind ausschließlich in der feinen Fraktion Spuren einer weiteren Phase zu finden. Diese stimmen mit den Glanzwinkeln des $M_{23}C_6$ überein. Dieses Ergebnis ist nicht schlüssig, da ein erhöhter Anteil an Austenit mit einer höheren Matrixlöslichkeit für Kohlenstoff einhergeht und somit die Ausscheidung von Karbiden eher verringert als erhöht. Des Weiteren zeigen die Gefügebildungen keine Ausscheidungen, weswegen die detektierten Karbid-Reflexe auf eine Beimischung von Fremdpartikeln zurückgeführt wird.

Aufgrund der unterschiedlichen Ergebnisse des Austenitanteils von < 1 Vol.-% bei der ersten Messreihe mit einem Einfallswinkel des Strahls von 6θ und ~ 5 Vol.-% bei der zweiten Messreihe mit 3θ (vgl. Bild 9) soll der Einfluss der Messgeometrie auf die Ergebnisse diskutiert werden. Mit steigendem Einfallswinkel erhöht sich die Eindringtiefe des Strahls in die Probe. Würde sich also aufgrund der nicht gleichgewichtsnahen Erstarrung weniger Austenit im Randbereich als in der Mitte der Pulverkörner bilden, würde der verwendete Winkel zu unterschiedlichen Ergebnissen führen. Hier soll daher eine Berechnung der Eindringtiefe eine Abschätzung des Einflusses der Messgeometrie erlauben. Hierzu kann unter der Annahme einer Primärstrahlenergie von 40 keV, diese Energie entspricht der Lage des für die quantitative Untersuchung verwendeten Ferrit-Peaks, die Eindringtiefe des Strahls senkrecht zur Oberfläche ermittelt werden nach welcher die Intensität des Strahls auf ein Zehntel seiner Primärenergie herabgefallen ist. Informationen zu Berechnung sowie die benötigte Auflistung der Koeffizienten ist unter der Homepage des National Institute of Standards and Technology (NIST) zu finden (www.nist.gov). Nach Berechnung des mittleren Massenschwächungskoeffizienten des Stahls kombiniert mit der Dichte des Materials und dem durch den Messaufbau gewählten Winkel kann eine Informationstiefe von $1550\text{ }\mu\text{m}$ im Falle von 3θ und $3100\text{ }\mu\text{m}$ im Falle von 6θ berechnet werden. Demnach werden unabhängig vom Winkel Informationen aus zahlreichen Pulverkörnern ausgewertet. Ein Einfluss von Inhomogenitäten in der Phasenverteilung auf die Messung kann somit ausgeschlossen werden. Als mögliche Ursache für die unterschiedliche Quantifizierung kann eine Textur der Pulverkörner genannt werden.

Zusammengefasst können folgende Aussagen getroffen werden:

- Das Pulver des Stahls X2 besteht im Ausgangszustand aus Ferrit und geringen Teilen Austenit.
- Das Matrixvolumen besteht aus ~ 97 Vol.-% Ferrit und ~ 3 Vol.-% Austenit.

- Es konnten keine einheitliche Beeinflussung der Phasengehalte von der Pulverkorngröße festgestellt werden.

Betrachtung der Pulverkornoberfläche

Der Duplexstahl X2 weist mit 22 Ma.-% den höchsten Chromgehalt der in dieser Arbeit untersuchten Stahlgüten auf. Aufgrund dieses hohen Gehaltes ist mit der Ausbildung einer geschlossenen Chromoxidschicht zu rechnen. An der Oberfläche ist Chrom mit 10 At.-% das dominierende metallische Atom. Trotz der Chromoxidschicht ist Eisenoxid mit der Struktur Fe_2O_3 an der Oberfläche zu detektieren, was Beobachtungen aus der Literatur bestätigt (vgl. Kap. 2.3.2, [78]). Wie bereits für die anderen beiden in dieser Arbeit untersuchten Stahlgüten mit geringem Mangangehalt (KAS X230 und X245) festgestellt, kann auch für den Pulverstahl X2 der lineare Zusammenhang zwischen Bulkchromgehalt und Chromanteil der Oberfläche bestätigt werden (Bild 83a). Der Mangangehalt ist im Bulk mit etwa 0,7 At.-% zwar relativ niedrig, an der Oberfläche des Pulverkorns aus X2 ist jedoch eine starke Anreicherung dieses Elementes auf 7 At.-% festzustellen (Bild 83b). Wie bereits in Kapitel 2.3.2 erwähnt, konnte unter Zugabe von Mn zu korrosionsbeständigen Stählen eine Bildung eines zusätzlich zur Chromoxidschicht bestehenden Chrom-Mangan-Spinells beobachtet werden [60, 72]. Diese Beobachtung kann auch im Rahmen dieser Untersuchung bestätigt werden, da der Anteil der oxidisch gebundenen Chromatome etwa zur Hälfte in einem Spinell gebunden vorliegt, wie dem Elementscan entnommen werden kann (Bild 35c).

Basierend auf diesen Erkenntnissen sollte mit einer Beeinträchtigung der Sinterhalbildung sowie der Stickstoffaufnahme durch die geschlossene Oxidschicht gerechnet werden (vgl. [61–63, 65]). Wie das folgende Kapitel jedoch zeigt, kann die Behinderung der Stickstoffaufnahme durch die Oxidschicht im Rahmen dieser Arbeit nicht festgestellt werden.

5.3.2 Aufheizphase

Betrachtung des Pulverkorns

In den berechneten Phasenverläufen mit und ohne Berücksichtigung der Gas-Festkörperinteraktion mit Stickstoff (Bild 85) kann ein deutlicher Einfluss von Stickstoff auf die Phasengehalte erkannt werden. Ohne die Berücksichtigung des Stickstoffs wird die Präsenz der intermetallischen σ -Phase berechnet. Der Volumengehalt der σ -Phase

beträgt im Gleichgewicht bei 700 °C etwa 22 Vol.-% und nimmt ab bis sie bei etwa 930 °C aufgelöst ist. Einhergehend mit der Abnahme der σ -Phase nimmt ebenfalls der Anteil des bei tieferen Temperaturen dominanten Austenits ab, wodurch sich ebenfalls bei etwa 930 °C ein α - γ -Verhältnis von ca. 45/55 einstellt. Ab etwa 1100 °C nimmt der Ferritanteil dann weiterhin zu, bis sich bei 1380 °C Flüssigphase bildet. Zudem werden bis etwa 1075 °C geringe Anteile des M_2X und $Cr_{23}C_6$ berechnet. Die Berechnungen zeigen unter Annahme einer Stickstoffatmosphäre hohe Volumenanteile (ca. 38 Vol.-%) Cr- und N-reicher MX, welches sich bei etwa 1050 °C zugunsten des sich bildenden ebenfalls Cr- und N-reichen M_2X auflöst. Der Volumenanteil des M_2X nimmt mit steigender Temperatur ab und ist bei etwa 1250 °C aufgelöst. Ebenfalls ab 1250 °C wandelt das austenitische Gitter in Ferrit um. Die erste Flüssigphase bildet sich auch unter Stickstoff bei etwa 1380 °C aus dem zuvor rein ferritischen Gitter.

Das Duplexstahlpulver weist im Ausgangszustand ein ferritisch-austenitisches Gefüge auf, wobei Ferrit mit ca. 97 Vol.-% stark dominiert. Die EDD-Spektren zeigen unabhängig von der Atmosphäre eine Zunahme des Volumens der austenitischen Phase ab 645 °C, bis diese bei etwa 775 °C stagniert und bei 800 °C ein ausgeglichenes Verhältnis der Intensitäten des Ferrit- und Austenit-Peaks erreicht wird (Bild 25b). Diese Beobachtung steht im Einklang mit den thermodynamischen Berechnungen ohne Gas-Festkörperinteraktion. Die Entwicklung ist durch den Ausgleich der austenitstabilisierenden Elemente durch Festkörperdiffusion bestimmt und zeigt vorerst keine Beeinflussung durch die aufgeprägte Stickstoffatmosphäre. Im relativ niedrigen Temperaturbereich von 650-800 °C ist mit der Diffusion der interstitiell gelösten Elemente Kohlenstoff und Stickstoff zu rechnen, wohingegen vergleichsweise große Substitutionsatome, wie Nickel und Chrom noch eine ungenügende Mobilität aufweisen. Um diese These zu untermauern, wurden Diffusionsberechnungen durchgeführt. Die Diffusionskoeffizienten D der Elemente im austenitischen Gitter wurden der Software ThermoCalc unter Verwendung der Datenbanken TCFE7 und MobFe2 entnommen. Hierzu wurde die in Tabelle 1 gelistete Zusammensetzung des Stahls berücksichtigt. Die Diffusionslänge ($2 \cdot \sqrt{Dt}$ [132]) des Kohlenstoffs im austenitischen Gitter bei 700 °C beträgt nach 60 s (entspricht der Aufnahmedauer eines EDD-Spektrums) 4,2 μm . Die des Stickstoffs im Austenit beträgt 5,4 μm . Unter gleichen Bedingungen ist die Diffusionslänge des Nickels mit 0,0044 μm wesentlich geringer. Eine Darstellung der Konzentrationsprofile der Elemente C, N und Ni im austenitischen Gitter bei 600 °C und 700 °C ist in Bild 86 dargestellt. Die zugrundeliegende Formel ist $c(x,t) = c_1 + \frac{c_2 - c_1}{c_1} (1 -$

$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{Dt}}\right)$) [132]. Die verwendeten Konzentrationen c_1 und c_2 sind ebenfalls Resultate von Gleichgewichtsberechnungen. Die Darstellung verdeutlicht die stärkere Diffusivität der Elemente C und N bei 700 °C im Vergleich zu 600 °C. Dies wird ebenfalls bei dem Vergleich der Diffusionslängen deutlich, die mit 1,3 µm für Kohlenstoff und 1,7 µm für Stickstoff bei 600 °C lediglich ein Drittel der Strecke beträgt, verglichen mit den Diffusionslängen bei 700 °C. Hierdurch wird deutlich, dass die bei 650 °C beobachtete einsetzende Volumenzunahme des Austenits auf die Diffusion der interstitiellen Elemente zurückzuführen ist, während die Substitutionselemente in guter Näherung als unbeweglich betrachtet werden können.

Die beobachtete Zunahme des Austenitvolumens korreliert mit der deutlichen Abnahme der Gitterkonstanten des austenitischen Gitters zwischen 640 °C und 775 °C (Bild 25b). Durch die Umwandlung des Ferrits in Austenit nimmt der Volumenanteil des Austenits zu, die Konzentration der interstitiellen Atome im Austenit muss folglich im Durchschnitt abnehmen. Eine Absenkung des jeweiligen Gehaltes der Fremdatome im austenitischen Gitter begründet die beobachtete Verringerung der Gitterkonstanten, da Stickstoff und Kohlenstoff als interstitielle Elemente das Gitter weiten.

Ein Resultat der beginnenden Diffusion der interstitiellen Elemente im austenitischen Gitter ist ebenfalls die ab 650 °C beobachtete Nitridausscheidung. Das Cr-reiche Cr₂N-Nitrid kann unabhängig von der Atmosphäre detektiert werden. Dieses Nitrid ist für diesen Werkstoff in den thermodynamischen Berechnungen mit und ohne Stickstoffeintrag als präsent berechnet worden und ist somit keine Folge einer Stickstoffaufnahme, es wird vielmehr der im Ausgangspulver befindliche Stickstoff in Nitriden ausgeschieden, die zudem auch Kohlenstoff lösen.

Eine schwächer ausgeprägte Abnahme der Gitterkonstanten des Austenits lässt sich in den EDD-Messreihen bereits bei 475 °C beobachten. Die Literatur beschreibt in diesem Temperaturintervall neben der α' -Versprödung (475 °C-Versprödung) die Ausscheidung von Nitriden und Karbiden. Diese α' -Versprödung wird auf eine Entmischung des chromreichen ferritischen Gitters in eine Cr-ärmere (α) und eine Cr-reichere Phase (α') und eine dadurch bedingte Fließbehinderung der Versetzungsbewegungen zurückgeführt [1, 32]. Da diese Ausscheidung jedoch selbst nach langen Glühauern sehr geringe Volumina aufweist, und diese Entmischung erst bei langen Haltezeiten (> 1 h) beobachtet wird [25, 32], ist der beobachtete leichte Abfall der Gitterkonstanten nicht mit diesem Versprödungsvorgang in Zusammenhang zu bringen, sondern mit hoher Wahrscheinlichkeit mit einer Ausscheidung eines Nitrids/Karbids

aus dem ferritischen Gitter, welches jedoch nicht einwandfrei anhand der Spektren zugeordnet werden kann.

Ab etwa 750 °C ist die Gitterkonstante des Austenits unter Stickstoff größer als unter Helium, was ein Indiz einer Stickstoffaufnahme sein kann (Bild 25b). Weiterhin nimmt die Differenz der Gitterkonstanten unter Stickstoff und Helium mit steigender Temperatur zu, was mit einer fortschreitenden Stickstoffaufnahme verbunden sein kann.

Zudem ist anhand der HT-XRD-Experimente eine Stabilisierung des Austenits durch aufgeprägte Stickstoffatmosphäre erkennbar, da der Austenit-Reflex unter Stickstoffatmosphäre bei einer um 40 °C niedrigeren Temperatur (770 °C) als unter Heliumatmosphäre (810 °C) detektierbar ist (Bild 28). Zuvor ist die Intensität der Austenit-Reflexes aufgrund der geringeren Brillanz der Messungen verglichen zu den EDD-Messreihen zu gering, um sich von dem Untergrund differenzieren zu lassen. Des Weiteren bleibt der Ferrit-Reflex unter Heliumatmosphäre durchgängig detektierbar, wohingegen unter Stickstoff eine vollständige Umwandlung von Ferrit in Austenit bei 1070 °C detektiert wurde. Die aus den Verläufen der Gitterkonstanten der EDD-Messreihe abgeleitete fortschreitende Stickstoffaufnahme ab ca. 750 °C kann somit durch die vollständige Umwandlung des Ferrits in Austenit, gemessen in der HT-XRD-Messung unter Stickstoff, bestätigt werden. Diese Ergebnisse korrelieren mit den Ergebnissen der Gleichgewichtsberechnungen (Bild 85).

Ab 870 °C kann die intermetallische Sigma-Phase (σ) detektiert werden, welche bis zur maximalen Probertemperatur unter beiden Atmosphären stabil bleibt. *Mola* erklärt die Bildung wie folgt [32]. Für die Bildung der σ -Phase an der Phasengrenze zwischen Ferrit und Austenit (sekundärer Austenit) diffundieren Mo und Cr aus dem Ferrit in die sich bildende Phase. Dadurch verarmt dieser Bereich an diesen ferritstabilisierenden Elementen und reichert sich gleichermaßen mit Nickel an, wodurch eine Umwandlung in Austenit folgt, welcher folglich an Mo und Cr verarmt ist. Zudem bewirkt die hohe Affinität von Mo und Cr zu N einen Ausgleich der Elementverteilung von Ferrit zu Austenit, wodurch die Ausscheidung der σ -Phase aus dem Ferrit gehemmt wird [32]. Stickstoff wirkt hemmend auf die Bildung der σ -Phase, was durch ihre fehlende Löslichkeit für Stickstoff aufgrund ihrer dichtestgepackten Struktur begründet wird [32]. Die vorgelagerte Ausscheidung der Nitride, wie sie auch hier beobachtet werden konnte, ist auf diese Unlöslichkeit von Stickstoff in der σ -Phase zurückzuführen [32].

Jedoch kann eine Verschiebung der Ausscheidung zu höheren Temperaturen unter Einfluss der Stickstoffatmosphäre in den EDD-Spektren nicht beobachtet werden. Das Auftreten der σ -Phase in diesem Temperaturbereich korreliert mit dem ZTU-Diagramm (Zeit-Temperatur-Umwandlung). Ihm ist zu entnehmen, dass die Ausscheidung der σ -Phase zwischen 850 °C und 900 °C am wenigsten Zeit benötigt ($< 0,2$ h) siehe [32, 133]. *Adhe et al.* [134] untersuchten die Korrosionsrate eines Super-Duplexstahls in Abhängigkeit von unterschiedlichen isothermen Haltestufen und stellten bereits bei einer 30 minütigen Wärmebehandlung bei 550 °C eine wesentliche Erhöhung der Korrosionsrate fest, bei 650 °C ist diese erneut gestiegen. Dies wird in der Studie auf eine Ausscheidung der σ -Phase zurückgeführt. Da diese jedoch im TEM nicht zu beobachten war, wird sie als submikroskopisch betitelt. Diese Studien zeigen somit, dass bereits vor der gemessenen Temperatur von 860 °C Ausscheidungen zu erwarten sind. Diese können jedoch in so geringen Mengen nicht in der EDD-Studie detektiert werden.

Pohl et al. [133] befassten sich mit den intermetallischen Ausscheidungen im Duplexstahl X2 bei isothermer Wärmebehandlung zwischen 750 °C und 950 °C. Sie beobachteten ein Ausscheiden der χ -Phase (χ) vor der σ -Phase. Ferner stellten sie eine Auflösung der χ -Phase beim Ausscheiden der σ -Phase fest. Das Ausscheiden dieser intermetallischen Phase wird ebenfalls im ZTU-Diagramm verzeichnet, kann jedoch nicht in den Spektren identifiziert werden.

Zusammengefasst zeigt der Duplexstahl unter Stickstoff eine stärkere Zunahme des Austenitanteils (HT-XRD-Messreihe), eine Verschiebung der Temperatur der beginnenden Umwandlung ist jedoch nicht beobachtet worden. Diese lag unter beiden Atmosphären bei etwa 645 °C (EDD). Die Gitterkonstanten des Austenits sowie des Ferrits sind zudem unter Stickstoffatmosphäre ab etwa 750 °C stets größer als unter Helium. Unter Berücksichtigung dieser Indizien kann von einer beginnenden Gas-Festkörperinteraktion ab etwa 700-750 °C ausgegangen werden.

Die Abläufe lassen sich somit wie folgt interpretieren:

- 475 °C: Beginnende Diffusion der interstitiellen Atome im Austenit
- 645 °C: Beginn der α - γ -Umwandlung
- 660 °C: Ausscheidung der Cr_2N -Nitride
- Ab 700 - 750 °C: Stärkere Zunahme des Austenitanteils unter Stickstoffatmosphäre

- 860 °C: Ausscheidung der σ -Phase

5.3.3 Sintern

Optimierung der Sinterroute

Die unvollständige Verdichtung des Sinterlings aus der ersten Sinterreihe bei einer Sinter Temperatur von 1365 °C lässt auf eine zu geringe Sinter Temperatur schließen (Bild 71a). Die gewünschte vollständige Verdichtung bei einem berechneten Flüssigphasengehalt von 17 Vol.-% wurde somit nicht erreicht. Es war zuvor vermutet worden, dass die ansonsten ferritisch vorliegende Matrix aufgrund ihres hohen Diffusionskoeffizienten kombiniert mit dem gewählten Flüssigphasenanteil zu einer vollständigen Verdichtung führt. Dies konnte nicht bestätigt werden. Der Stickstoffgehalt des Sinterlings der ersten Sinterreihe ist mit 0,9 Ma.-% wesentlich höher als der Sollgehalt von 0,237 Ma.-%. Aufgrund dieses höheren Gehalts an austenitstabilisierenden Stickstoffs kann auch das beobachtete unausgeglichene Phasenverhältnis zu Gunsten des Austenitanteils (Bild 71b, dunkel) erklärt werden. Nach thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen läge bei dem gemessenen Stickstoffgehalt und der verwendeten Glüh Temperatur von 1220 °C ein vollständig austenitisches Gefüge vor. Jedoch liegt Stickstoff nicht ausschließlich gelöst im Stahlgefüge vor, sondern ebenfalls in Ausscheidungen entlang der Korngrenzen (Bild 71b), wodurch die Bildung von Ferrit trotz des hohen Stickstoffgehaltes begründet werden kann.

Der in SR 1 verwendete Stickstoffpartialdruck von 0,185 bar bei Durchstickungstemperatur von 1100 °C wurde auf Basis der in Bild 70d dargestellten Verlaufs des Gleichgewichtsstickstoffpartialdrucks bei einem vorgegebenen Stickstoffgehalt von 0,237 Ma.-% als Funktion der Temperatur bestimmt. Wie in Bild 70d ersichtlich ist, zeigt die Berechnung im Temperaturbereich von 1100 °C ein relatives Maximum des geforderten Drucks. Diese Zunahme des Drucks korreliert mit der Auflösung der berechneten Phasen $M_{23}C_6$ und M_2X . Auf Basis des experimentell gemessenen hohen Stickstoffgehaltes von 0,9 Ma.-% folgt, dass der Effekt der Auflösung der genannten Phasen bzw. die Temperatur der Phasenauflösung auf den Stickstoffpartialdruck nicht der Realität entspricht und dieses berechnete Maximum für die Auslegung für folgenden Sinterreihe nicht mehr berücksichtigt werden soll. Folglich wurde für die zweite Sinterreihe der Verlauf des Stickstoffpartialdrucks ohne relatives Maximum im Temperaturbereich

von 1100 °C gefittet, wodurch ein neuer Stickstoffpartialdruck von 0,11 bar bestimmt wurde (Bild 70d).

Neben der Anpassung des Stickstoffpartialdrucks wurde im Rahmen der Sinterreihe 2 die Sintertemperatur auf 1410 °C erhöht. Bei dieser Temperatur beträgt der berechnete Flüssigphasengehalt 35 Vol.-% (Bild 70c), was dem von *Schatt* [37] genannten Flüssigphasengehalt zur Erreichung einer vollständigen Verdichtung entspricht. Eine makroskopische Untersuchung der Probe zeigte jedoch eine unvollständige Verdichtung. Daraus folgt, dass die Berechnung der Phasengehalte mittels der durchgeführten thermodynamischen Berechnungen nicht experimentell bestätigt werden kann. Ferner kann der von *Schatt* bestimmter optimaler Gehalt an Flüssigphase für die Verdichtung des Duplexstahls nicht ausreichend sein. Eine Bestimmung der Sintertemperatur auf Basis der Berechnungen kann daher nicht erfolgreich durchgeführt werden. Die Analyse des Stickstoffgehaltes zeigt allerdings mit 0,24 Ma.-% eine gute Übereinstimmung mit dem Sollstickstoffgehalt von 0,237 Ma.-%.

Eine erneute Erhöhung der Sintertemperatur auf 1450 °C führte schließlich zu einer vollständigen Verdichtung (Bild 72a). Der gemessene Stickstoffgehalt von 0,19 Ma.-% liegt unterhalb des angestrebten Stickstoffgehaltes von 0,237 Ma.-%, wodurch die Dominanz des Ferrits begründet werden kann. Dieser Abweichung kann mit einer Anhebung des Stickstoffdrucks bei Durchstickungstemperatur begegnet werden.

Insbesondere bezüglich des Einsatzes des Duplexstahls in korrosiv wirkenden Umgebungen ist die vollständige Verdichtung essentiell. Die im Vergleich zur Schmelzmetallurgie geringere Größe der Phasen und die daraus resultierende höhere Anzahl an Phasengrenzen muss aufgrund der Behinderung von Versetzungsbewegungen mit einer höheren Festigkeit und Härte einhergehen. Weiterhin ist mit einer durch die Erhöhung des Stickstoffanteils begründeten Anhebung der Festigkeit und Härte durch Mischkristallhärtung zu rechnen. Die Messung der Makrohärte des Sinterlings der Sinterreihe 3 (X2_SR3) ergab 245 HV 30 (vgl. Tab. 25). Dieser Härtewert liegt unterhalb der in Datenblättern angegebenen Härte von ≤ 270 HB (≈ 285 HV 30) für den korrekt wärmebehandelten Zustand des schmelzmetallurgisch hergestellten Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 (1.4462). Messungen von *Mola* [32], durchgeführt an der Ruhr-Universität Bochum, ergaben hingegen eine Makrohärte von 236 HV 30 für den wärmebehandelten Zustand des Stahls. Wird dieser Wert zugrunde gelegt, ist durch die Anhebung des Stickstoffgehaltes des Stahls von 0,16 auf 0,19 Ma.-% sowie durch die pulvermetallurgische Fertigung eine Erhöhung der Härte gelungen.

Schlussfolgerungen

Zusammenfassend können folgende Erkenntnisse getroffen werden:

- Der Duplexstahl X2 kann mittels SLPS vollständig verdichtet werden.
- Die Übertragung des für den Kaltarbeitsstahl konzipierten Direkthärteverfahrens auf die Legierung X2 erlaubt die Verdichtung und die Einstellung des gewünschten Gefüges in einem Sintervorgang, wodurch ein anschließendes Lösungsglühen entfällt.
- Eine Erhöhung des Stickstoffpartialdrucks erhöht den Stickstoffgehalt entsprechend thermodynamischer Berechnungen.
- Stickstoff erhöht den Phasenanteil des Austenits und birgt somit das Potential Nickel zu ersetzen.
- Das feinere Gefüge und der höhere Stickstoffgehalt des PM-Duplexstahls werden mit einer Erhöhung der Härte und Festigkeit verknüpft.
- Thermodynamische Berechnungen eignen sich nicht zur Bestimmung der Solidustemperatur der Legierung X2.

Kapitel 6

Zusammenfassung und Ausblick

6.1 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurde die Wechselwirkung zwischen hochlegierten Pulvern und der Atmosphäre während des Supersolidus Flüssigphasensinterns untersucht. Im Fokus stand die Interaktion mit einer stickstoffhaltigen Atmosphäre, da Stickstoff einen positiven Einfluss auf die untersuchten Werkstoffe bezüglich der Herstellroute sowie unterschiedlicher Eigenschaften haben kann.

Hierzu wurden zunächst die Phasen des Pulvermaterials im Ausgangszustand mittels winkeldispersiver Diffraktion mit Synchrotronstrahlung und der Oberflächenzustand der Pulverkörner mit Hilfe von Röntgenphotoelektronenspektroskopie (XPS) analysiert.

Daraufhin wurden die Phasenzusammensetzung und die Oberfläche der Pulverwerkstoffe während des Aufheizens auf Sintertemperatur anhand von in-situ energiedispersiver Diffraktion und ex-situ XPS untersucht. Dies diente dem Ziel, den Einfluss von Stickstoff auf die Vorgänge in und auf dem Pulverkorn während der Aufheizphase zu detektieren.

Thermodynamische Gleichgewichtsberechnungen unterstützten die Evaluierung und Diskussion der gewonnenen Messergebnisse. Zudem lieferten Abschreckversuche zusätzliche Erkenntnisse über die ablaufenden Mechanismen und die zugehörigen Temperaturen.

Die anhand dieser Untersuchungen gewonnenen Erkenntnisse wurden zur Auslegung von geeigneten Sinterwegen verwendet, welche neben dem Ziel der vollständigen Verdichtung das Ziel einer Optimierung unterschiedlicher Eigenschaften der Materialien verfolgten. Das Gefüge der produzierten Sinterlinge wurde anschließend untersucht und ihre physikalischen und/oder mechanischen Kennwerte wurden ermittelt, um die gewünschte erfolgreiche Optimierung der Eigenschaften zu evaluieren.

Die gewonnenen Erkenntnisse sollen im Folgenden kurz zusammengefasst werden.

Die Untersuchungen des Pulverkorns im Ausgangszustand zeigen erwartungsgemäß, dass die Phasenzusammensetzung der gemessenen Pulverwerkstoffe stark vom Gleichgewicht abweichen. Zudem sind geringe Einflüsse der Pulverkornfraktion auf die Phasengehalte zu beobachten, welche auf die unterschiedlichen Abkühlraten zurückgeführt werden. Da die Unterschiede der Zusammensetzungen der verschiedenen Fraktionen sehr gering sind, ist mit keiner Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften von Sinterlingen zu rechnen.

Anhand oberflächensensitiver Messungen der Pulverkornoberfläche im Ausgangszustand ist festzustellen, dass die Elementzusammensetzung der Oberfläche mit der gesamten chemischen Zusammensetzung des Pulvers korreliert. Hierbei bestimmt die Sauerstoffaffinität der Elemente ihren Einfluss auf die Oxidzusammensetzung. Dies wird deutlich bei Betrachtung des Chromanteils im Bulk, verglichen mit dem Anteil der oxidisch gebundenen Chromatomen und deren Beeinflussung durch das sauerstoffaffinere Mangan.

Während des Sinterns unter Stickstoff ist mit Hilfe von energiedispersiver Röntgendiffraktion eine Interaktion der pulverförmigen Werkstoffe mit der Atmosphäre festzustellen. Diese Interaktion konnte bei den untersuchten Stählen bei unterschiedlichen Temperaturen detektiert werden. Die erste Stickstoffaufnahme beim austenitischen X40MnCrMo19-17-1 ist ab etwa 700 °C im austenitischen Gitter nachweisbar. Der Duplexstahl X2CrNiMo22-5-3 zeigt ebenfalls im Temperaturbereich zwischen 700 °C und 750 °C erste Indizien einer Beeinflussung durch Stickstoff. Die umwandlungsfähigen Kaltarbeitsstähle X230CrVMo13-4 und X245VCrMo9-4-4 zeigen hingegen erst bei höheren Temperaturen von 830 °C bzw. 860 °C eine erste Beeinflussung, zurückzuführen auf die zuvor abgeschlossene $\alpha - \gamma$ -Umwandlung.

Eine Korrelation zwischen der Reduktion der Oberflächenoxide und der Temperatur der beginnenden Stickstoffaufnahme kann nicht eindeutig nachgewiesen werden. Mit der Temperatur der ersten Stickstoffaufnahme des korrosionsbeständigen X40MnCr-

Mo19-17-1 geht eine anfängliche Reduktion der Chromoxidschicht einher, wodurch nicht ausgeschlossen werden kann, dass die Reduktion eine Voraussetzung zur N-Aufnahme ist.

Die Oberfläche der untersuchten Kaltarbeitsstähle ist im Gegensatz zu den beiden anderen hochlegierten Stählen nicht von einer geschlossenen Chromoxidschicht bedeckt. Sie weisen eine von Eisen dominierte thermodynamisch weniger stabile Oxidzusammensetzung auf, welche bereits bei niedrigeren Temperaturen reduziert wird. Die Reduktion der Oberflächenoxide ist somit bereits fortgeschritten, bevor die erste Stickstoffaufnahme detektiert wird. Daher kann die Reduktion der Eisenoxide als begrenzender Faktor der Stickstoffaufnahme ausgeschlossen werden. Hier ist vielmehr eine Korrelation mit dem Zustand der Matrix festzustellen. Die Stickstoffaufnahme geht mit der Austenitisierung der Stähle einher.

Die durchgeführten Sinterreihen zeigen, dass alle untersuchten Stähle mittels SLPS vollständig verdichtet werden können. Zudem kann via Gas-Festkörperinteraktion mit dem eingestellten Stickstoffpartialdruck erfolgreich Stickstoff hinzulegiert werden. Der gewünschte Stickstoffgehalt kann hierbei über den aufgeprägten Stickstoffpartialdruck mit guter Genauigkeit eingestellt werden. Die Festlegung des geforderten Partialdrucks sowie der geforderten Sintertemperaturen erfolgt mit Hilfe von thermodynamischen Gleichgewichtsberechnungen, welche sich somit als geeignetes Mittel zur Ermittlung der Sinterparameter herausstellen. Des Weiteren wird gezeigt, dass die Verwendung einer Vakuumhaltestufe mit dem Ziel einer Reduktion der Oberflächenoxide die Sinterergebnisse positiv beeinflusst.

Während die Stickstoffatome in dem einphasigen Austenit und dem Duplexstahl in der austenitischen Eisenmatrix gelöst sind und bei Übersättigung in Nitriden ausgeschieden werden, werden sie in den Kaltarbeitsstählen bevorzugt in die vanadiumreichen Monokarbide eingebaut. Daraus resultieren unterschiedliche Einflüsse des Stickstoffs auf die Eigenschaften der genannten Stahlgüten.

Gelöst im austenitischen Gitter des X40MnCrMo19-17-1 bewirkt Stickstoff eine Erhöhung der Härte, der Streckgrenze und der Zugfestigkeit, wie es anhand von mechanischen Prüfverfahren bestätigt werden konnte. Zudem birgt das Legieren mit Stickstoff das Potential, die Anzahl der freien Elektronen im Metallgitter zu erhöhen und damit die metallische Bindung zu stärken, wodurch die Zähigkeit gesteigert wird. Bei einem Stickstoffgehalt von 0,6 Ma.-% deuten im Rahmen dieser Arbeit durchgeführte Messungen der Zustandsdichte auf eine Erhöhung der Anzahl der freien Elektronen hin,

was vorherige Messungen an schmelzmetallurgisch hergestellten CrMn-Austeniten bestätigt. Dieses Maximum der freien Elektronen korreliert mit einem Maximum der Brucharbeit sowie der elektrischen Leitfähigkeit des gesinterten Materials und bestätigt somit den positiven Einfluss eines gezielt eingestellten Stickstoffgehaltes auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Die SLPS gesinterten Proben zeigten weiterhin eine bessere Brucharbeit auf als die gehippte Referenzprobe. Die hergestellten stickstofflegierten Sinterlinge übertreffen zudem handelsübliche korrosionsbeständige austenitische und martensitische Güten in ihren Zugkennwerten.

Im Duplexstahl kann Stickstoff ein Angleichen des Lochkorrosionswiderstandes des Austenits an den Ferrit bewirken, was im Rahmen der Arbeit thermodynamisch berechnet wurde. Weiterhin wurde die Möglichkeit aufgezeigt, das gewünschte ausgeglichene Phasenverhältnis durch eine gezielte Abkühlung aus der Sinterhitze ohne nachgestellte Wärmebehandlungen einzustellen.

In den untersuchten Kaltarbeitsstählen konnte eine Aufnahme von Stickstoff in die unterstöchiometrischen Monokarbide nachgewiesen werden. Diese wandeln als Folge der Stickstoffaufnahme in Karbonitride um, ohne ihre Kristallstruktur zu ändern. Die Stöchiometrie sowie die Zusammensetzung werden hingegen beeinflusst. Eine aus der Umwandlung der Carbide in Karbonitride bedingte Abgabe von Kohlenstoff an die Matrix konnte ebenfalls erfolgreich detektiert werden. Die Anreicherung der Matrix an Kohlenstoff hat eine Absenkung der Solidustemperatur zu Folge, wodurch eine niedrigere Sintertemperatur während des SLPS gewählt werden kann. Dieser Zusammenhang konnte experimentell bestätigt werden. Stickstoffgesinterte Proben können von niedrigeren Austenitisierungstemperaturen gehärtet werden und zeigen nach dem Anlassen insbesondere im oberen Temperaturbereich ($< 550\text{ °C}$) eine deutlich höhere Härte als vakuumgesinterte Proben auf. So steigt die Härte bei 600 °C um über 100 HV 30, wenn mit Stickstoff legiert wird. Folglich kann die Einsatztemperatur des Werkstoffs erhöht werden, woraus ein wirtschaftlicher Vorteil resultiert.

Zusammenfassend ist die pulvermetallurgische Herstellung mittels SLPS für alle untersuchten Stahlpulver erfolgreich anwendbar. Das gezielte Legieren der hochlegierten Stahlpulver mit Stickstoff mittels Gas-Festkörperinteraktion zeigt für alle untersuchten Stahlgüten eine positive Beeinflussung unterschiedlicher Eigenschaften.

6.2 Ausblick

Die vorliegende Arbeit ist Teil eines größeren Forschungsprojektes, in dem neben den wissenschaftlichen Fragestellungen der Gas-Festkörperinteraktion auch die erfolgreiche Durchführung eines kontrollierten Stickstofflegierens während des Sinterns bis zur vollständigen Verdichtung untersucht wurde. Zudem wurde das Ziel einer gezielten Optimierung verschiedener Eigenschaften durch das Legieren mit Stickstoff verfolgt. Die werkstoffkundlichen Vorgänge in und auf dem Pulverkorn während des Sinterns unter Stickstoff wurden im Rahmen des Forschungsprojektes umfassend beantwortet. Die gewonnenen Erkenntnisse sind wertvoll für das wissenschaftliche Verständnis und lieferten die Basis für eine erfolgreiche und praxisrelevante Umsetzung der vollständigen Verdichtung unter Einbringung des gewünschten Stickstoffgehaltes mittels SLPS unter stickstoffhaltiger Atmosphäre.

Im Bereich der wissenschaftlichen Fragestellungen verbleibt die genaue Klärung der Bedeutung der Reduktion der Chromoxidschicht für die Stickstoffaufnahme korrosionsbeständiger Werkstoffe. Im Rahmen dieser Arbeit gewonnene Erkenntnisse zeigen eine mögliche Korrelation der Chromoxidreduktion mit beginnender Stickstoffaufnahme. Um diese Frage abschließend zu klären, wäre eine Untersuchung von Pulverschüttungen in einem Vertikaldilatometer sinnvoll. Hierbei kann über die Längenänderung der Pulverschüttung auf die Stickstoffaufnahme im austenitischen Gitter geschlossen werden, wie in [8] beschrieben. Es empfiehlt sich, vor dem Erwärmen unter stickstoffhaltiger Atmosphäre eine Reduktionsvorbehandlung unter Vakuum bei erhöhter Temperatur durchzuführen, um die Oberfläche weitgehend zu reduzieren. Sollte sich bei einem darauf folgenden Erwärmen unter Stickstoff eine Verschiebung der Temperatur der Stickstoffaufnahme in Richtung geringerer Temperaturen ergeben, wäre dies ein Indiz, dass die Oxidschicht eine maßgebliche Behinderung der Stickstoffaufnahme darstellt.

Im Bereich der Duplexstähle kann Stickstoff zum Angleichen der Lochkorrosionswiderstände der beiden Matrixphasen führen, was eine Erweiterung des Anwendungsspektrums in korrosiveren Medien ermöglicht. Die Berechnung des Lochkorrosionswiderstandes erfolgte mit Hilfe einer numerischen Formel, die Berechnung der geforderten Sinterparameter zur Einstellung des Stickstoffgehaltes mit Hilfe von thermodynamischen Berechnungen. Es bleibt jedoch zu klären, ob die Korrosionsbeständigkeit des dementsprechend stickstofflegierten Stahls die des konventionell hergestellten Duplexstahls in der Praxis tatsächlich übertrifft. Als kritischer Faktor wird hier eine

mögliche Restporosität sowie ein Einschluss von Oxiden angesehen, welche die Korrosionsbeständigkeit herabsetzen. Hier wären entsprechende Vergleichsuntersuchungen empfehlenswert.

Grundsätzlich wurde im Rahmen dieser Arbeit gezeigt, dass das Phasenverhältnis zwischen Austenit und Ferrit während des Sinterns in der festen Phase durch die umgebende Stickstoffatmosphäre zugunsten des Austenits beeinflusst werden kann. Dies zeigt die Machbarkeit des Aufstickens eines chromreichen und molybdänlegierten niedrig kohlenstoffhaltigen Pulvers (Fe-Cr-C-Mo) während des Sinterns mit dem Ziel der Ausbildung eines ferritisch-austenitischen Gefüges. Die Phasenverteilung wäre hierbei durch den aufgeprägten Stickstoffdruck modifizierbar. Wie im Rahmen der Arbeit allerdings gezeigt werden konnte, ist die Umwandlung des Gitters in Austenit Voraussetzung für ein Stickstofflegieren via Gas-Festkörperinteraktion. Da der Kohlenstoffgehalt von korrosionsbeständigen Duplexstählen begrenzt ist, ist ein Legieren des aufzustickenden Pulvers mit austenitstabilisierenden Substitutionslementen (Ni, Mn) nicht vollständig zu umgehen.

Wie bereits in [8] erwähnt und in [9] eingehend untersucht, ermöglicht die Absenkung der Solidustemperatur durch das Legieren von V-haltigen Kaltarbeitsstählen mit Stickstoff das Potential der Fertigung von Schichten sowie von MMCs mit einer weiten Variation von möglichen Substratwerkstoffen bzw. Hartphasen.

Der stickstofflegierte und mittels SLPS vollständig verdichtete CrMn-Austenit überzeugt mit hervorragenden mechanischen Eigenschaften. Besonders hervorzuheben sind hier die Dehnungskennwerte sowie die Brucharbeit, welche im Vergleich zu dem mittels HIP verdichteten Stahl wesentlich höher sind. Voraussetzung für diese Eigenschaftsoptimierung ist die Einstellung eines exakten N-Gehaltes. Eine Einbringung von Hartphasen in diesen korrosionsbeständigen und zähen Werkstoff hat das Potential, die hervorragenden Eigenschaften der untersuchten Stahlgüte mit einer Erhöhung des Abrasionswiderstandes zu kombinieren.

Während des Sinterns eines solchen pulvermetallurgischen Metall-Matrix-Verbundwerkstoffs (PM-MMC) aus CrMn-Austenit mit einer karbidischen Hartphase kann es zu Wechselwirkungen zwischen allen drei Komponenten des Systems Matrix-Hartphase-Atmosphäre kommen. Eine Skizze, dargestellt in Bild 87, zeigt eine Übersicht möglicher Interaktionen während des Sinterns unter stickstoffhaltiger Atmosphäre.

Erste Untersuchungen der Interaktion zwischen den Hartphasen VC und NbC mit Stickstoff bei erhöhter Temperatur (1360 °C) unter Stickstoffdrücken zwischen 1 und

4 bar wurden mittels XRD und Verbrennungsanalyse durchgeführt (vgl. Bild 88). Bild 88a zeigt eine deutliche Aufnahme von Stickstoff in den Vanadiumkarbiden einhergehend mit einer abnehmenden Gitterkonstanten. Im Falle der Niobkarbide konnte lediglich eine minimale Aufnahme von Stickstoff von $\sim 0,07$ Ma.-% gemessen werden, welche keine signifikante Änderung der Gitterkonstanten zur Folge hat (Bild 88b). Der Rückschluss, die Niobkarbide seien daher weitgehend inert gegen Stickstoff und eine Interaktion der NbC im MMC mit der Stickstoffatmosphäre wäre ausgeschlossen, ist jedoch nicht richtig. Nach der Beimengung des CrMn-Austenits konnte nach der Wärmebehandlung anhand der Bestimmung der Gitterkonstanten, welche von einem Ausgangswert von 4,46 nm auf 4,44 nm deutlich abnahm, eine Interaktion der Karbide mit der Atmosphäre und der Matrix gezeigt werden. Das Niobkarbid zeigt jedoch keine Interaktion mit der Matrix, wenn die Wärmebehandlung unter Argon durchgeführt wurde. In diesem Falle sind keine Änderungen der Gitterkonstanten messbar. Eine Interaktion zwischen Hartphase-Matrix und Atmosphäre wird ebenfalls anhand der Grenzflächen zwischen Hartphase und Matrix deutlich. Nach der Wärmebehandlung unter Stickstoff ist in REM-Aufnahmen ein deutlicher Unterschied der Ausbildung der Grenzflächen in Abhängigkeit von der Atmosphäre zu erkennen (Bild 89).

Zusammengefasst scheint die Präsenz einer metallischen Matrix eine Voraussetzung für die Umwandlung der Niobnitride in Niobkarbonitride zu sein. Dieses Phänomen ist vermutlich darauf zurückzuführen, dass Chrom und Stickstoff gegenseitig ihre Löslichkeit in Nb-basierten MX steigern und eine Ermöglichung einer Diffusion des Chroms aus der Matrix in das NbC Voraussetzung für die Umwandlung der Niobkarbide in Niobkarbonitride ist. Dieses Beispiel macht das komplexe Wechselspiel zwischen Matrix, Hartphase und Atmosphäre deutlich, welches zunächst verstanden werden muss, um erfolgreiche korrosionsbeständige MMCs unter Einbringung von Stickstoff konzipieren und herstellen zu können. Die Klärung der wissenschaftlichen Fragestellungen ist bereits angestoßen, eine praktische Umsetzung wäre angesichts des großen Potentials eines solchen Verbundwerkstoffes anzustreben.

Tabellen

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle in Ma.-%.

Werkstoff- bezeichnung	C	Co	Cr	Mn	Mo	N	Ni	Si	V	W	Fe
X40	0,40	0,02	17,08	19,67	0,99	0,40	0,46	0,45	0,02	0,05	Rest
X230	2,32	0,09	11,97	0,32	1,03	0,07	0,16	0,61	3,56	0,15	Rest
X245	2,55	1,28	4,08	0,43	3,51	0,10	0,17	0,45	9,61	0,88	Rest
X2	0,11	0,08	22,80	0,73	3,28	0,18	5,51	0,69	0,10	0,01	Rest

Tabelle 2: Durchgeführte Abschreckversuche und ihr durch Verbrennungsanalyse ermittelter Stickstoffgehalt. *Temperatur aus anderen Versuchen approximiert **Fehlerhafte Analyse.

Proben- abkürzung	Werkstoff	Atmosphäre	T _{soll} in °C	T _{ist} in °C	N-Gehalt in Ma.-%
X40 _AZ	X40	-	-	-	0,315
X40/V/782	X40	10 ⁻⁵ mbar	800	782	0,329
X40/V/960	X40	10 ⁻⁵ mbar	1000	960	0,316
X40/V/1120	X40	10 ⁻⁵ mbar	1200	1120	0,006
X40/V/1235*	X40	10 ⁻⁵ mbar	1300	1235	n.A.**
X40/0,3N/755	X40	0,3 bar N ₂	800	755	0,422
X40/0,3N/938	X40	0,3 bar N ₂	1000	938	0,722
X40/0,3N/1061*	X40	0,3 bar N ₂	1200	1061*	0,860
X40/0,3N/1233	X40	0,3 bar N ₂	1300	1233	0,720
X40/1N/749	X40	1 bar N ₂	800	749	0,985
X40/1N/966	X40	1 bar N ₂	1000	966	2,167
X40/1N/1061	X40	1 bar N ₂	1200	1061	1,097
X40/1N/1233*	X40	1 bar N ₂	1300	1233*	0,696
X245 _AZ	X245	-	-	-	0,052
X245/V/771	X245	10 ⁻⁵ mbar	800	771	0,065
X245/V/962	X245	10 ⁻⁵ mbar	1000	962	0,058
X245/V/1120	X245	10 ⁻⁵ mbar	1200	1120	0,061
X245/V/1235	X245	10 ⁻⁵ mbar	1300	1235	0,045
X245/0,3N/771	X245	0,3 bar N ₂	800	771	0,064
X245/0,3N/904	X245	0,3 bar N ₂	1000	904	0,245
X245/0,3N/1142	X245	0,3 bar N ₂	1200	1142	0,7
X245/0,3N/1233*	X245	0,3 bar N ₂	1300	1233*	0,935
X245/1N/775	X245	1 bar N ₂	800	775	0,072
X245/1N/789	X245	1 bar N ₂	1000	789	0,079
X245/1N/1142*	X245	1 bar N ₂	1200	1142*	1,434
X245/1N/1233*	X245	1 bar N ₂	1300	1233*	1,047
X230 _AZ	X230	-	-	-	0,076
X230/He/749	X230	1 bar He	800	749	0,072

Fortsetzung nächste Seite

Tabelle 2: Fortsetzung.

Proben- abkürzung	Werkstoff	Atmosphäre	T _{soll} in °C	T _{ist} in °C	N-Gehalt in Ma.-%
X230/He/925	X230	1 bar He	1000	925	0,072
X230/He/1123	X230	1 bar He	1200	1123	0,133
X230/0,3N/735	X230	0,3 bar N ₂	800	735	0,072
X230/0,3N/929	X230	0,3 bar N ₂	1000	929	0,106
X230/0,3N/1121	X230	0,3 bar N ₂	1200	1121	0,530
X2_AZ	X2	-	-	-	0,184
X2/He/748	X2	1 bar He	800	748	0,187
X2/He/930	X2	1 bar He	1000	930	0,191
X2/He/1123*	X2	1 bar He	1200	1123*	0,197
X2/0,3N/778	X2	0,3 bar N ₂	800	778	0,211
X2/0,3N/926	X2	0,3 bar N ₂	1000	926	0,351

Tabelle 3: Verwendete Parameter der Sinterreihe 1 des Stahls X40MnCrMol9-17-1.

	Probenname	1_1,75_FPS ⁰	1_1,75_FPS+700	1_1,75_FPS+1150	1_1,75_SLPS
	Angestrebter N-Gehalt in Ma.-%	0,825	0,825	0,825	0,825
	Tiegelauskleidung	nein	nein	nein	nein
	Probengewicht in g	60	60	60	60
Halte- stufe	Temperatur in °C	-	700	1150	-
	Vakuum	-	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar	-
	Zeit in min	-	7	30	-
Sinter- stufe	Temperatur in °C	1340	1340	1340	1360
	Atmosphäre	1,75 bar N ₂	1,75 bar N ₂	1,75 bar N ₂	1,75 bar N ₂
	Zeit in min	360	360	360	120

Tabelle 4: Verwendete Parameter der Sinterreihe 2 des Stahls X40MnCrMo19-17-1.

Probename		2_0,3_SLPS	2_0,8_SLPS	2_1,75_SLPS
Angestrebter N-Gehalt in Ma.-%	0,4	0,4	0,6	0,825
Tiegelaukleidung	nein	nein	nein	nein
Probengewicht in g	400	400	400	400
Temperatur in °C	-	-	-	-
Haltestufe				
Vakuum	-	-	-	-
Zeit in min	-	-	-	-
Temperatur in °C	1340	1340	1340	1340
Atmosphäre	0,3 bar N ₂	0,8 bar N ₂	1,75 bar N ₂	
Zeit in min	120	120	120	120
Sinterstufe				

Tabelle 5: Verwendete Parameter der Sinterreihe 3 des Stahls X40MnCrMol9-17-1.

Probenname		3_2,0_SLPS	3_2,0_SLPS_Fe-Folie
Haltestufe	Angestrebter N-Gehalt in Ma.-%	-	-
	Tiegelform	Zylinder	Zylinder
	Probengewicht in g	400	400
Haltestufe	Temperatur in °C	-	-
	Atmosphäre	-	-
	Zeit in min	-	-
Sinterstufe	Temperatur in °C	1360	1360
	Atmosphäre	2 bar N ₂	2 bar N ₂
	Zeit in min	120	120

Tabelle 6: Verwendete Parameter der Sinterreihe 4 des Stahls X40MnCrMo19-17-1.

Probenname	4_0,3_ SLPS	4_0,3_ SLPS+700	4_0,8_ SLPS	4_0,8_ SLPS+700	4_1,75_ SLPS	4_1,75_ SLPS+700
Angestrebler N-Gehalt in Ma.-%	0,4	0,4	0,6	0,6	0,825	0,825
Tiegel-	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie
auskleidung						
Proben-	1000	1000	1000	1000	1000	1000
gewicht in g						
Halte-	-	700	-	700	-	700
stufe	-	10 ⁻³ bar	-	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar	
Vakuum						
Zeit in min	-	30	-	30	-	30
Sinter-	1360	1360	1360	1360	1360	1360
stufe	0,3 bar N ₂	0,3 bar N ₂	0,8 bar N ₂	0,8 bar N ₂	1,75 bar N ₂	1,75 bar N ₂
Atmosphäre						
Zeit in min	120	120	120	120	120	120

Tabelle 7: Verwendete Parameter der Sinterreihe 5 des Stahls X40MnCrMo19-17-1.

Probenname		5_0,25_	5_0,33_	5_0,5_	5_0,8_	5_1,15_	5_1,6_
		SLPS+700	SLPS+700	SLPS+700	SLPS+700	SLPS+700	SLPS+700
Angestrebter N-Gehalt in Ma.-%		-	-	-	-	-	-
Tiegel- auskleidung		Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie	Fe-Folie
Probengewicht in g		1000	1000	1000	1000	1000	1000
Halte- stufe	Temperatur in °C	700	700	700	700	700	700
	Vakuum	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar	10 ⁻³ bar
Sinter- stufe	Zeit in min	30	30	30	30	30	30
	Temperatur in °C	1360	1360	1360	1360	1360	1360
Sinter- stufe	Atmosphäre	0,25 bar N ₂	0,33 bar N ₂	0,5 bar N ₂	0,8 bar N ₂	1,15 bar N ₂	1,6 bar N ₂
	Zeit in min	120	120	120	120	120	120

Tabelle 8: Verwendete JCPDS-Datenblätter zur Identifizierung der Phasen in den Diffraktogrammen und Spektren.

Phase	Kartennummer
Austenit	00-031-0619
Ferrit	00-006-0696
MC	01-074-1220
M_7C_3	00-005-0720
M_8C_7	00-035-0786
$M_{23}C_6$	00-035-0783
M_2C	00-031-0403
M_2N	00-035-0803
MN	01-076-2494
MnO	00-007-0230
FeCr (σ)	00-005-0708
Fe36Cr12Mo10 (χ)	00-031-0401

Tabelle 9: Verwendete Fitparameter für die Bestimmung der Gitterkonstanten.

Werkstoff	Phase	hkl	Winkel (θ)	Peakposition in keV	Peakbreite in keV
X40, X245	γ	200	6	32,4	0,7
X40, X245	γ	220	6	45,5	0,7
X40, X245	γ	311	6	53,4	0,7
X230	γ	200	6	32,4	1,5
X230	γ	220	6	45,7	1,5
X230	γ	222	6	56,0	1,5
X2	γ	110	6	28,5	1,5
X2	α	200	6	41,2	1,5
X2	γ	200	6	32,5	1,5
X2	γ	110	6	28,1	0,8
X2	α	110	3	57,6	1,5
X2	α	200	3	81,8	1,5
X2	γ	111	3	56,0	0,8
X2	γ	200	3	64,7	1,5
X245	M_8C_7	222	6	24,0	1,5
X245	M_8C_7	440	6	40,0	1,5
X230	M_8C_7	222	6	24,6	1,5

Tabelle 10: Übersicht der detektierten Phasen im Stahlpulver X40MnCrMo19-17-1 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen anhand der in-situ EDD-Spektren. *die höchste im Experiment gemessene Temperatur.

Phase	Atmosphäre	T _{start} in °C	T _{Ende} in °C
γ	He	RT	978*
	N ₂	RT	951*
α	He	RT	633
	N ₂	RT	619
M ₂₃ C ₆	He	723	978*
	N ₂	735	875
M ₂ N	He	-	-
	N ₂	859	951*
MN	He	-	-
	N ₂	910	951*
MnO	He	723	978*
	N ₂	693	951*

Tabelle 11: Übersicht der detektierten Phasen und Phasenumwandlungen im Stahlpulver X230CrVMo13-4 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen anhand der in-situ EDD-Spektren. *die höchste im Experiment gemessene Temperatur.

Phase / Umwandlung	Atmosphäre	T _{start} in °C	T _{Ende} in °C
γ - α	He	630	730
	N ₂	627	729
α - γ	He	839	-
	N ₂	853	-
M ₈ C ₇	He	RT	995*
	N ₂	RT	987*
M ₇ C ₃	He	RT	995*
	N ₂	RT	987*

Tabelle 12: Übersicht der detektierten Phasen und Phasenumwandlungen im Stahlpulver X245VCrMo9-4-4 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen anhand der in-situ EDD-Spektren. *die höchste im Experiment gemessene Temperatur.

Phase / Umwandlung	Atmosphäre	T _{start} in °C	T _{Ende} in °C
$\gamma - \alpha$	He	617	702
	N ₂	633	712
$\alpha - \gamma$	He	812	-
	N ₂	832	-
M ₈ C ₇	He	RT	970*
	N ₂	RT	958*
M ₂₃ C ₆	He	595	829
	N ₂	535	832

Tabelle 13: Übersicht der detektierten Phasen und Phasenumwandlungen im Stahlpulver X2CrNiMo22-5-3 in Abhängigkeit von der Temperatur, gemessen anhand der in-situ EDD-Spektren. *die höchste im Experiment gemessene Temperatur.

Phase / Umwandlung	Messreihe	Atmosphäre	T _{start} in °C	T _{Ende} in °C
$\alpha - \gamma$	1	He	676	993*
	1	N ₂	698	913*
	2	He	713	931*
	2	N ₂	715	968*
Cr ₂ N	1	He	658	993*
	1	N ₂	669	913*
	2	He	651	931*
	2	N ₂	673	968*
σ	1	He	888	993*
	1	N ₂	862	913*
	2	He	880	931*
	2	N ₂	868	968*

Tabelle 14: Mittels XPS ermittelte chemische Zusammensetzung der Oberfläche der untersuchten Stähle vor (AZ) und nach der Wärmebehandlung (WB) bei 900 °C für 15 min unter Hochvakuum in At.-%.

	C	Cr	Fe	Mn	Mo	Ni	O	S	Si	V	W	Zn
X40_AZ	18,82	1,91	5,48	16,2	-	-	57,59	-	-	-	-	0,002
X40_WB	19,13	3,77	4,53	30,23	-	-	37,63	4,72	-	-1	-	-
X230_AZ	19,83	5,36	13,68	1,54	-	-	52,36	-	-	1,28	-	5,95
X245_AZ	30,40	1,56	7,53	2,51	1,02	-	47,69	-	-	3,39	-	0,002
X245_WB	28,39	4,02	30,76	5,62	6,65	-	5,37	9,87	-	9,31	-	-
X2_AZ	17,47	10,51	4,99	7,42	0,66	-	57,58	-	-	-	-	1,35

Tabelle 15: Mittels XPS ermittelte chemische Zusammensetzung der Oberfläche des Stahlpulvers X40MnCrMo19-17-1 in Abhängigkeit von der Ätztiefe in At.-%.

Ätztiefe in nm /Element	C	Cr	Fe	Mn	Mo	N	O	S	Se	Si
0	26,5	1,0	4,1	17,4	0,2	0,3	49,5	0,5	0,2	0,4
1	7,2	2,9	10	26,6	0,2	0,6	51,9	-	-	0,5
3	4,4	6,3	8,5	28,6	0,2	0,4	51,2	-	-	0,4
4	5,3	6,3	10,5	27,5	0,3	0,5	48,7	-	-	0,7
5	5,5	6,6	14,1	28,1	0,3	-	45,5	-	-	-
7	5,1	6,5	19,9	27,3	0,4	-	40,9	-	-	-
10	6,0	7,7	25,3	25,9	0,6	-	34,6	-	-	-
20	5,6	10,5	32,4	23,4	0,8	-	26,8	-	-	-
50	5,4	13,6	45	18	0,8	-	17	-	-	-

Tabelle 16: Ergebnisse der EDX-Analyse der Partikel auf der Oberfläche des X40MnCrMo19-17-1 in At.-%, dargestellt in Bild 32.

EDX Messpunkt/Element	Bild	O	Cr	Fe	Mn	Mo	S
1 (Agglomerat)	32d	43,4	4,8	12,5	39,3	0,0	0,0
2 (Met. Oberfläche)	32b	0	22,3	54,6	21,0	0,9	1,3
3 (Flockiger Partikel)	32c	23,6	12,0	37,0	26,7	0,0	0,8
4 (Met. Oberfläche)	32c	0	19,7	61,0	19,3	0,0	0,0

Tabelle 17: Ergebnisse der chemischen und lichtmikroskopischen Untersuchungen der in der Sinterreihe 1 hergestellten Proben aus dem Stahlpulver X40MnCrMo19-17-1.

Probenname	HIP	1_1,75_	1_1,75_	1_1,75_	1_1,75_
	FPS ⁰	FPS+700	FPS+1150	SLPS	
Porosität/Einschlüsse in %	0,7	12,3	11,2	19,5	1,2
Korngröße in µm	25	100	100	100	150
N-Gehalt in Ma.-%	0,308	0,882	0,853	0,833	0,828
O-Gehalt in Ma.-%	0,053	0,049	0,038	0,044	0,071
Mn-Gehalt in Ma.-%	20,2	19,3	19,4	20,1	20,0

Tabelle 18: Ergebnisse der EDX-Analysen unterschiedlich gesinterter Proben der Sinterreihe 1 aus X40MnCrMo19-17-1 in At%. Ergänzend sind Ergebnisse selbiger Untersuchungen an einer gehüpften Probe als Referenz gelistet. Die zugehörigen Messpunkte auf der Probe sind auf den REM-Aufnahmen 57a-e dargestellt.

Probe	Spektrum	N	O	Si	Cr	Mn	Al	Mo	Se	S	Fe
HIP	1	-	54,79	6,62	3,62	25,56	-	-	-	2,18	7,25
HIP	2	-	45,08	4,70	3,51	30,49	-	2,55	1,76	2,94	8,98
HIP	3	-	42,39	4,81	6,08	24,95	1,91	2,74	1,55	-	15,6
HIP	4	-	-	-	20,48	19,93	-	-	-	-	59,59
1_1,75_SLPS	1	-	30,97	8,35	2,30	48,53	1,64	1,75	1,24	-	5,22
1_1,75_SLPS	2	5,02	-	-	18,33	20,25	-	-	-	-	56,40
1_1,75_FPS ⁰	1	-	8,20	-	7,42	33,88	2,39	8,10	11,66	8,39	19,96
1_1,75_FPS ⁰	2	-	54,42	0,92	4,46	15,96	14,81	-	-	1,34	8,09
1_1,75_FPS ⁰	3	3,45	-	1,02	18,33	18,3	-	0,96	-	-	57,94
1_1,75_FPS+700	1	-	41,38	5,51	5,75	31,25	-	1,40	0,92	1,09	12,71
1_1,75_FPS+700	2	-	53,13	4,59	5,00	18,01	6,89	0,67	-	-	11,73
1_1,75_FPS+700	3	-	-	-	19,45	19,65	-	-	-	-	60,90
1_1,75_FPS+1150	1	5,05	61,02	-	2,29	9,77	15,81	-	-	-	3,90
1_1,75_FPS+1150	2	6,74	57,68	-	4,29	7,82	12,52	-	-	-	3,98
1_1,75_FPS+1150	3	-	55,87	-	4,78	11,15	17,42	-	-	-	10,00
1_1,75_FPS+1150	4	3,31	-	-	18,34	19,11	1,26	-	-	-	57,99

Tabelle 19: Ergebnisse der Zugversuche durchgeführt an den in der Sinterreihe 4 und 5 hergestellten Proben sowie einer gehärteten Vergleichsprobe aus X40CrMnMo19-17-1.

Probename	R _{p0,2}		R _m		A _g		A		W _S	
	MPa	Stabw	MPa	Stabw	%	Stabw	%	Stabw	J/cm ³	Stabw
4_0,4_SLPs	478	5,9	906	3,1	55,1	0,6	61,6	0,9	496,8	7,6
4_0,4_SLPs+700	489	1	913	3	57,8	0,9	63,8	1,9	515,2	18,9
4_0,8_SLPs	546	2,1	965	9,9	55,6	2,0	62,5	2,2	536,8	17,4
4_0,8_SLPs+700	542	2	970,5	1,5	56,8	1,4	63,4	0,9	543,8	23
4_1,75_SLPs	594	5,9	1027,5	8,3	52,6	1,9	57,7	3,1	522,4	32,1
4_1,75_SLPs+700	598	2	1045	5	53,4	3,2	59,6	5,3	547,9	59,8
5_0,25_SLPs+700	473,5	6,2	892,9	7,1	45,5	3,2	60,1	4,0	468,2	36,5
5_0,33_SLPs+700	491	6,3	913,5	7,5	5,39	2,7	59,2	3,1	476,9	25,1
5_0,5_SLPs+700	512	7,9	930,1	12,2	53,1	1,9	58,9	4,2	493,4	30,1
5_0,8_SLPs+700	538	8,4	970,6	21,6	53,9	0,9	60,1	0,4	515,9	6,2
5_1,15_SLPs+700	578,8	9	996,7	13,4	52,0	0,9	57,1	0,8	500,0	14,3
5_1,6_SLPs+700	582,3	5,1	1016,4	17,4	49,9	3,9	54,0	5,8	477,6	62,9
HIP	533	6,4	982,3	4,1	43,6	0,25	44,3	0,4	384,1	19,3

Tabelle 20: Ergebnisse der Messung der elektrischen Leitfähigkeit durchgeführt an den in der Sinterreihe 4 und 5 hergestellten Proben sowie einer gehippten Vergleichsprobe aus X40CrMnMo19-17-1.

Probenname	Elektrische Leitfähigkeit σ	
	$\mu\text{S}/\text{m}$	Stabw
4_0,4_SLPS	1,317	0,073
4_0,4_SLPS+700	1,336	0,017
4_0,8_SLPS	1,351	0,005
4_0,8_SLPS+700	1,358	0,0026
4_1,75_SLPS	1,340	0,046
4_1,75_SLPS+700	1,285	0,013
5_0,25_SLPS+700	1,245	0,062
5_0,33_SLPS+700	1,315	0,047
5_0,5_SLPS+700	1,352	0,022
5_0,8_SLPS+700	1,303	0,032
5_1,15_SLPS+700	1,283	0,058
5_1,6_SLPS+700	1,129	0,010
HIP	1,303	0,016

Tabelle 21: Ergebnisse der Analyse der indirekt gemessenen Wärmeleitfähigkeit und ihrer Faktoren durchgeführt an den in der Sinterreihe 4 und 5 hergestellten Proben sowie einer gehüpften Vergleichsprobe aus X40CrMnMo19-17-1.

Probenname	Temperaturleitfähigkeit		Wärmekapazität		Dichte		Wärmeleitfähigkeit	
	cm^2/s	α_{th} Stabw	C_p J/(gK)	Stabw	ρ g/cm ³	Stabw	λ_{el} W/(mK)	Stabw
4_0,4_SLPs	0,032	0,0009	0,440	0,0350	7,676	0,04	10,975	0,927
4_0,4_SLPs+700	0,031	0,0028	0,421	0,0318	7,583	0,035	9,829	1,152
4_0,8_SLPs	0,032	0,0008	0,452	0,0213	7,629	0,06	11,166	0,606
4_0,8_SLPs+700	0,034	0,0011	0,384	0,0073	7,635	0,015	9,907	0,379
4_1,75_SLPs	0,031	0,0007	0,467	0,0257	7,644	0,02	10,908	0,653
4_1,75_SLPs+700	0,035	0,0008	0,360	0,0386	7,608	0,017	9,550	1,050
5_0,25_SLPs+700	0,034	0,0005	0,493	0,0170	7,666	0,008	12,899	0,497
5_0,33_SLPs+700	0,035	0,0012	0,520	0	7,669	0,081	13,839	0,512
5_0,5_SLPs+700	0,034	0,0021	0,503	0,0018	7,633	0,061	13,189	0,797
5_0,8_SLPs+700	0,033	0,0004	0,481	0,0088	7,672	0,030	12,330	0,269
5_1,15_SLPs+700	0,035	0,0018	0,483	0,0046	7,626	0,038	12,871	0,680
5_1,6_SLPs+700	0,033	0,0016	0,530	0,0170	7,578	0,010	13,247	0,758
HfP	0,038	0,0006	0,440	0,0061	7,704	0,03	12,850	0,273

Tabelle 22: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Sinterparameter für die erste Sinterreihe des X245VCrMo9-4-4.

Stickstoff- gehalt	Stickstoff- partialdruck bei 1100 °C	Sinter- temperatur T_{sint}	Austeniti- sierungs- temperaturen	Härte- temperatur	Stickstoff- partialdruck bei T_{sint}
Ma.-%	bar	°C	°C	°C	bar
0,122	-	1259	810/788	850	-
0,5	0,0025	1252	798/771	840	n.b.
1,0	0,053	1230	775/750	835	n.b.
1,5	0,3	1200	760/739	800	n.b.
2	1,98	1170	750/735	790	2

Tabelle 23: Durchgeführte Sinterversuche am Kaltarbeitsstahl X245VCrMo9-4-4.

Sinter- reihe	Proben- name	Stickstoff- sollgehalt	Stickstoff- partialdruck bei 1100 °C	Sinter- temperatur T_{sint} °C	Stickstoff- partialdruck bei T_{sint} bar	Härte- temperatur °C
1	X245_SRI_N2	2	2	1170	2,8	790
1	X245_SRI_Vac	-	-	1270	-	850
2	X245_SR2_N2	2	2	1160	2,6	815

Tabelle 24: Durchgeführte Sinterversuche am Duplexstahl X2NiCrMo22-5-3.

Proben- name	Stickstoff- sollgehalt	Stickstoff- partialdruck bei 1100 °C	Sinter- temperatur T _{sint}	Stickstoff- partialdruck bei T _{sint}	Lösungsglüh- temperatur	Stickstoff- gehalt
	Ma.-%	bar	°C	bar	°C	Ma.-%
X2_SR1	0,237	0,185	1365	0,41	1220	0,93
X2_SR2	0,237	0,11	1410	0,47	1220	0,24
X2_SR3	0,237	0,11	1450	0,55	1220	0,19

Tabelle 25: Ergebnisse der Makro- und Mikrohärteproofung der mittels SLPs gesinterten Duplexstahlprobe X2_SR3.

Probenname	Makrohärte		Mikrohärte Austenit		Mikrohärte Ferrit	
	HV 30	Stabw	HV 0,05	Stabw	HV 0,05	Stabw
X2_SR3	245	6,18	283,6	12,7	283,3	28,76

Tabelle 26: Mittels thermodynamischer Berechnungen ermittelte Phasenzusammensetzungen des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 bei Härtetemperatur im Gleichgewicht in Vol.-%.

	Austenit	MX	M ₂ X	M ₇ C ₃	M ₂₃ C ₆	M ₃ X	M ₆ X
X245_SR1_N2	55,8	16,9	-	-	27,1	-	0,2
X245_SR1_Vac	79,7	17,2	1,8	1,4	-	-	-
X245_SR2_N2	56,8	17	-	-	24,9	0,66	-

Tabelle 27: Mittels thermodynamischer Berechnungen ermittelte chemische Zusammensetzungen des Austenits des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 bei Härtetemperatur im Gleichgewicht in Ma.-%.

	C	Co	Cr	Mn	Mo	N	Ni	Si	V
X245_SR1_N2	0,67	2,08	0,77	0,47	0,42	0,02	0,26	0,76	0,005
X245_SR1_Vac	0,23	2,22	3,45	0,48	0,83	0,00	0,27	0,64	0,08
X245_SR2_N2	0,72	2,03	0,89	0,29	0,54	0,03	0,26	0,70	0,006

Bilder

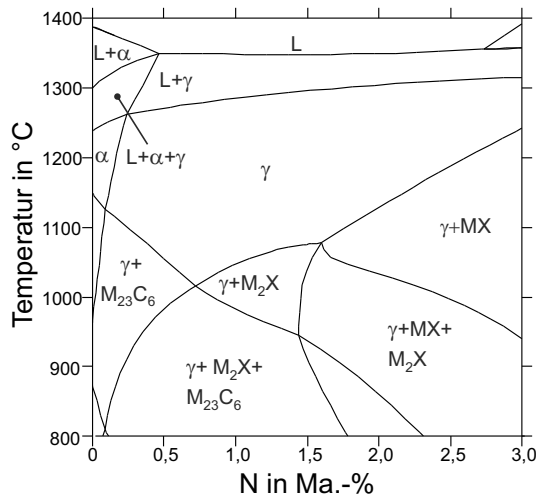


Bild 1: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen berechnetes Phasendiagramm über den Stickstoffgehalt des austenitischen Stahls X40MnCr19-17-1 (X40).

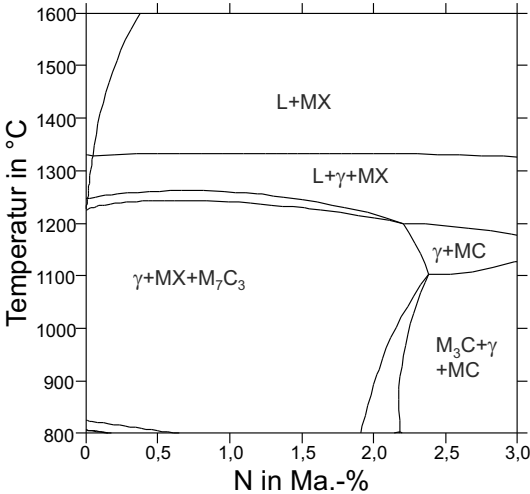


Bild 2: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen berechnetes Phasendiagramm über den Stickstoffgehalt des Kaltarbeitsstahls X230CrMoV13-4 (X230).

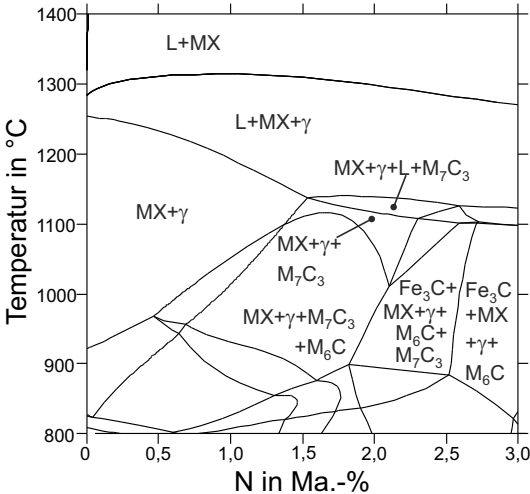


Bild 3: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen berechnetes Phasendiagramm über den Stickstoffgehalt des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4 (X245).

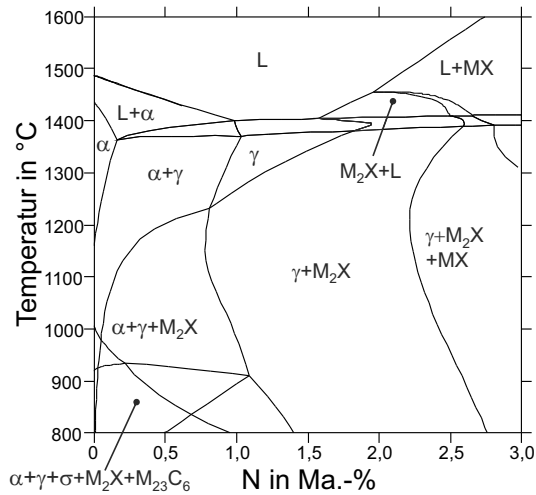


Bild 4: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen berechnetes Phasendiagramm über den Stickstoffgehalt des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 (X2).

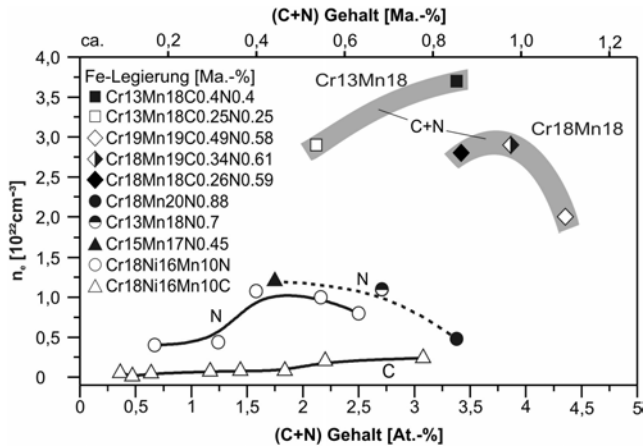


Bild 5: Ergebnisse der CESR-Messungen an unterschiedlichen C+N-Stählen aus [6].

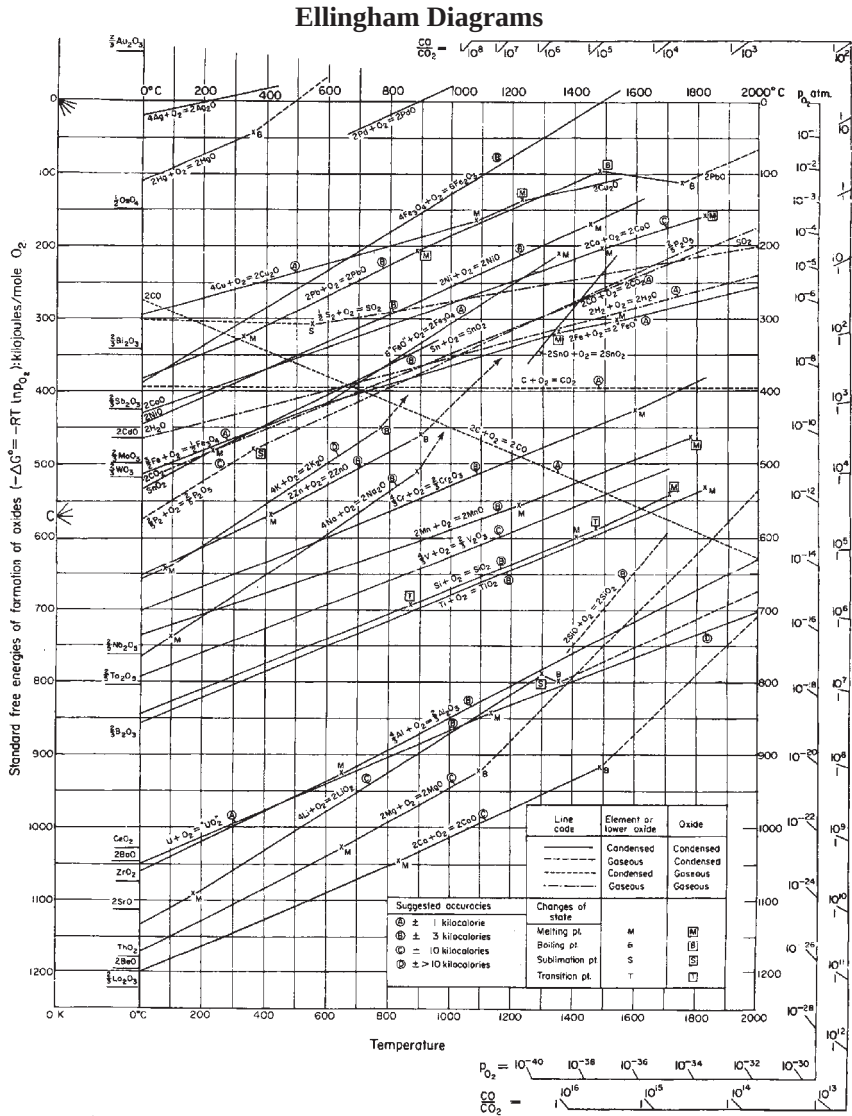


Bild 6: Ellingham-Diagramm ausgewählter Oxide [135].

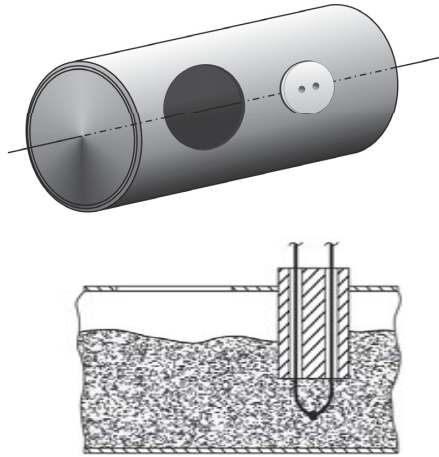


Bild 7: Skizze der Kapsel, verwendet für die indirekte induktive Erwärmung der Pulver im Abschreckdilatometer zu Herstellung von Abschreckproben.

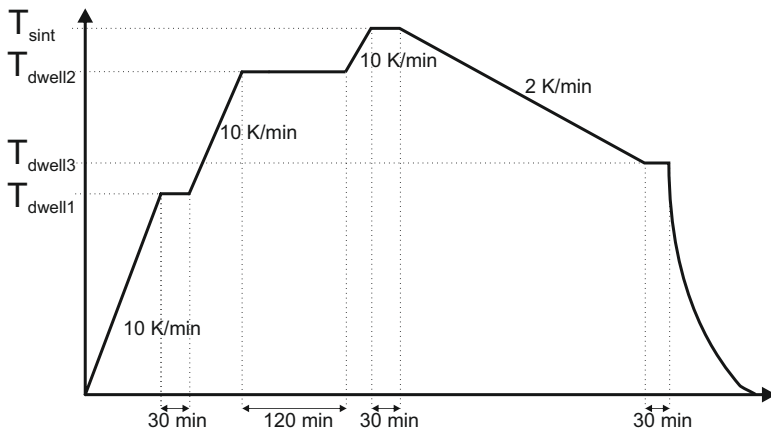


Bild 8: Schematische Darstellung der Sinterkurve zur Direkthärtung des Stahls X245 unter Vakuum bzw. Stickstoff. Dieses Sinterschema wurde auch für die Verdichtung des Duplexstahlpulvers X2 verwendet.

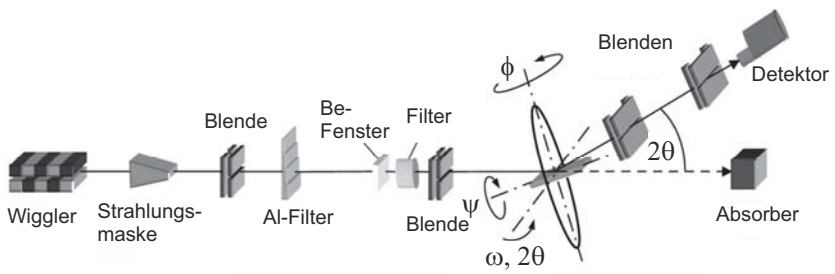
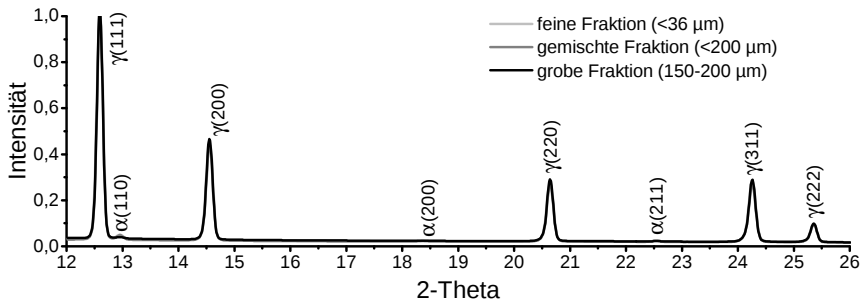


Bild 9: Skizze des Strahlgangs der Beamline EDDI am Elektronenspeicherring Bessy.



(a) Übersicht

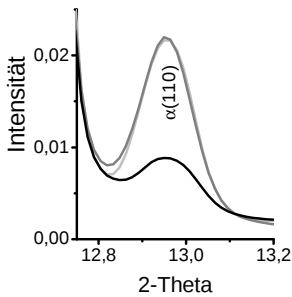
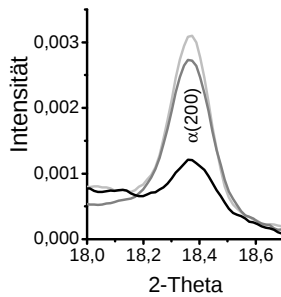
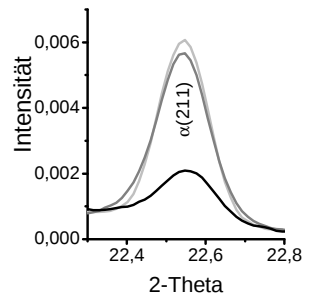
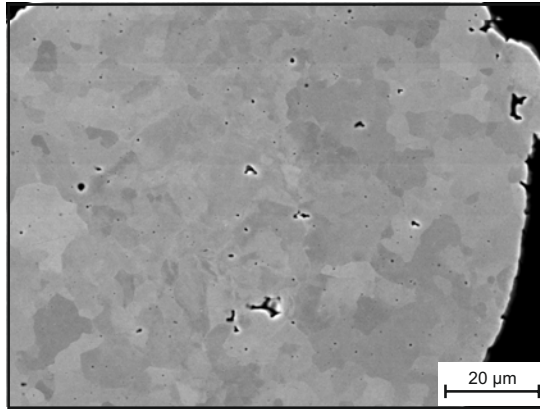
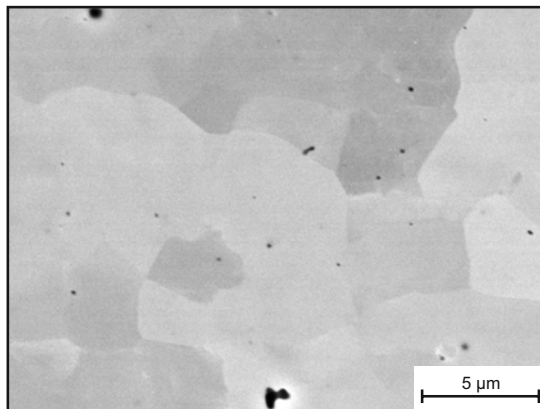
(b) Ausschnitt
um den
(110)- α -Reflex(c) Ausschnitt
um den
(200)- α -Reflex(d) Ausschnitt
um den
(211)- α -Reflex

Bild 10: Diffraktogramme dreier Fraktionen des austenitischen Stahls X40MnCrMo19-17-1 im gasverdünsten Ausgangszustand. Aufgenommen am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA, Beamline 9.

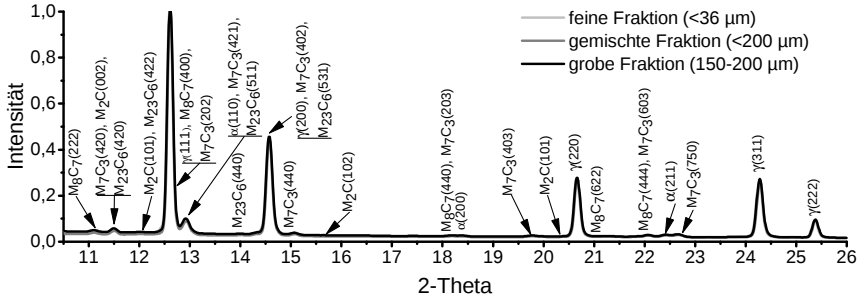


(a) Schlibbild eines Pulverkorns

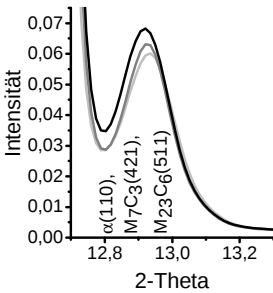


(b) Detailaufnahme

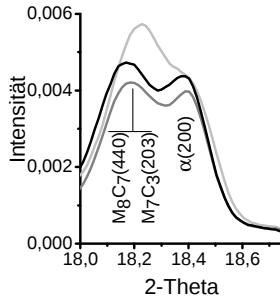
Bild 11: Pulvergefüge des X40MnCrMo19-17-1 im Ausgangszustand. Es ist ein ausscheidungsfreies Gefüge zu erkennen.



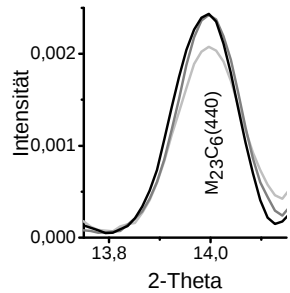
(a) Übersicht



(b) Ausschnitt um den überlagerten (110)- α -, (421)- M_7C_3 - und (511)- $M_{23}C_6$ -Reflex

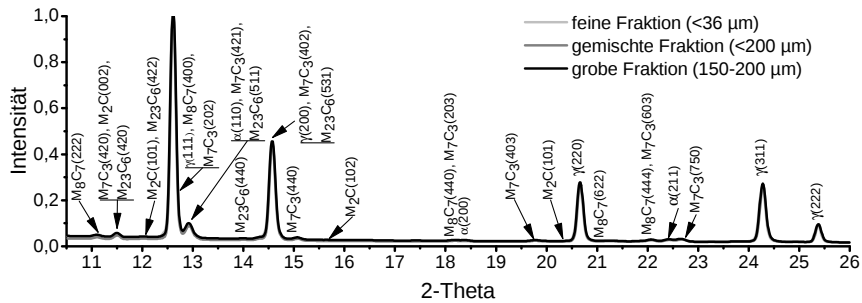


(c) Ausschnitt um den (200)- α - und den überlagerten (440)- M_8C_7 - und (203)- M_7C_3 -Reflex

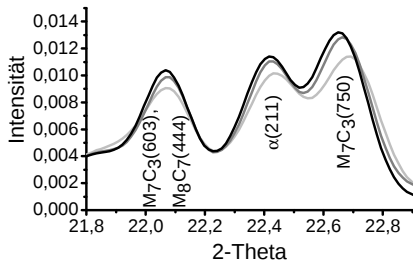


(d) Ausschnitt um den (440)- $M_{23}C_6$ -Reflex

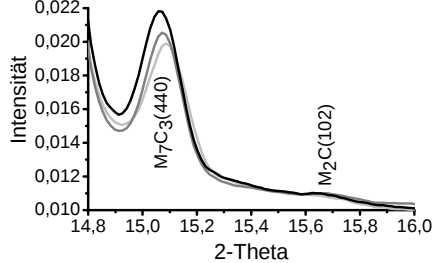
Bild 12: Diffraktogramme dreier Fraktionen des Kaltarbeitsstahls X230CrVoMo13-4 im gasverdünnten Ausgangszustand. Aufgenommen am Dortmunder Elektrospeicherring DELTA, Beamline 9.



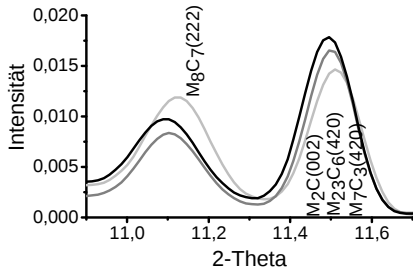
(a) Übersicht



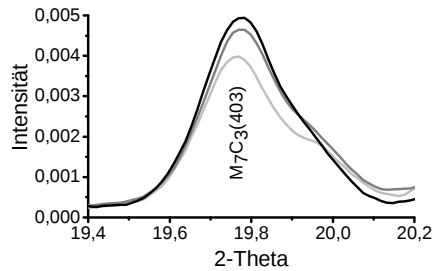
(b) Ausschnitt um den (211)- α , den (750)- M_7C_3 - und den überlagerten (444)- M_8C_7 - und (603)- M_7C_3 -Reflex



(c) Ausschnitt um den (440)- M_7C_3 - und den (102)- M_2C -Reflex

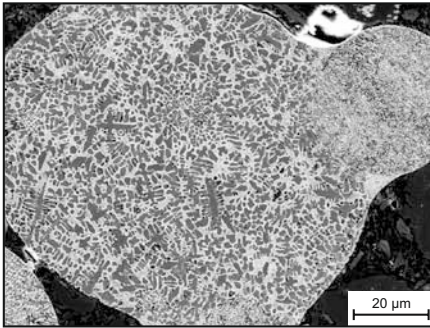


(d) Ausschnitt um den (222)- M_8C_7 - und den überlagerten (420)- M_7C_3 -, (002)- M_2C und (420)- $M_{23}C_6$ -Reflex

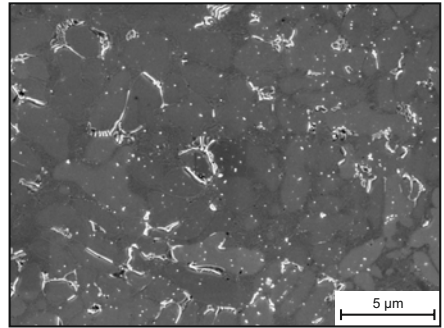


(e) Ausschnitt um den (403)- M_7C_3 -Reflex

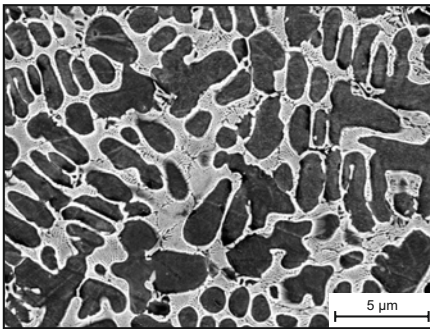
Bild 13: Diffraktogramme dreier Fraktionen des Kaltarbeitsstahls X230CrVMo13-4 im gasverdünnten Ausgangszustand. Aufgenommen am Dortmunder Elektromagnetisch-speicherring DELTA, Beamline 9.



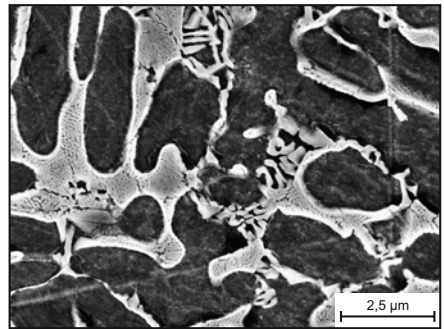
(a) Schliffbild eines Pulverkorns, geätzt in V2A, 2 s



(b) Schliffbild eines Pulverkorns im ungeätzten Zustand

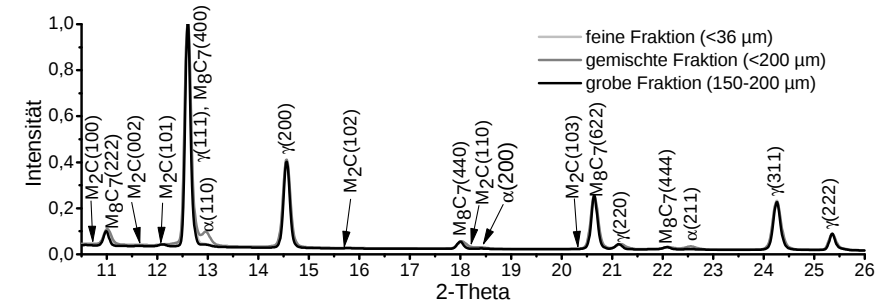


(c) Detailaufnahme des Gefüges, geätzt in V2A, 2 s

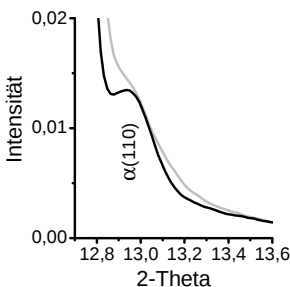


(d) Detailaufnahme der Eutektika, geätzt in V2A, 2 s

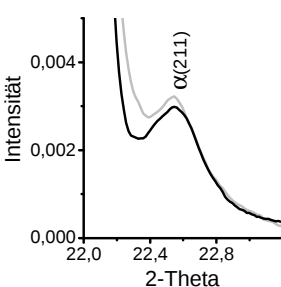
Bild 14: Pulvergefüge des X230CrVMo13-4 im Ausgangszustand. Erkennbar sind ein Netzwerk von eutektischen Karbiden sowie die metallische Matrix. Die Detailaufnahme (d) zeigt zwei unterschiedliche Morphologien der Eutektika.



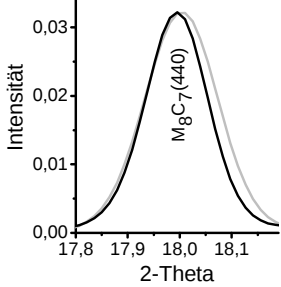
(a) Übersicht



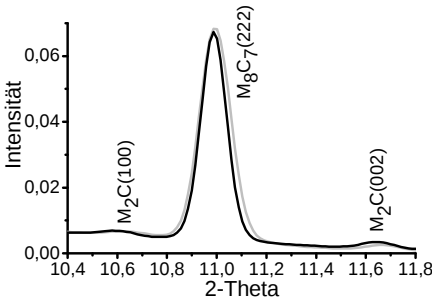
(b) Ausschnitt
um den
(110)- α -Reflex



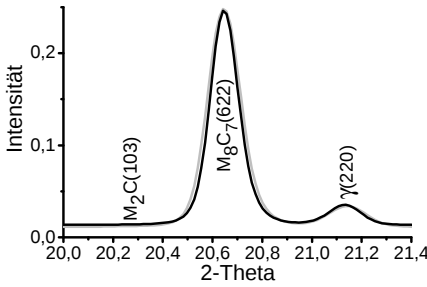
(c) Ausschnitt
um den
(211)- α -Reflex



(d) Ausschnitt
um den (440)-
 M_8C_7 -Reflex

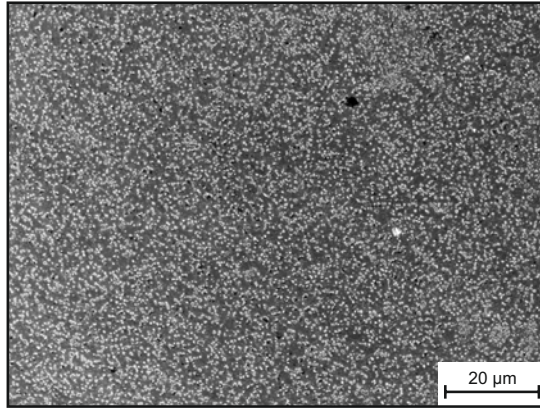


(e) Ausschnitt um den (222)-
 M_8C_7 - sowie zweier M_2C -
Reflexe

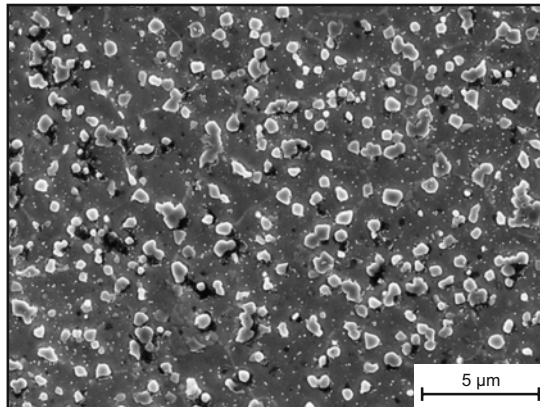


(f) Ausschnitt um den (622)-
 M_8C_7 -, den (103)- M_2C - und
den (220)- γ -Reflex

Bild 15: Diffraktogramme dreier Fraktionen des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 im gasverdühten Ausgangszustand. Aufgenommen am Dortmunder Elektro-
nenspeicherring DELTA, Beamline 9.

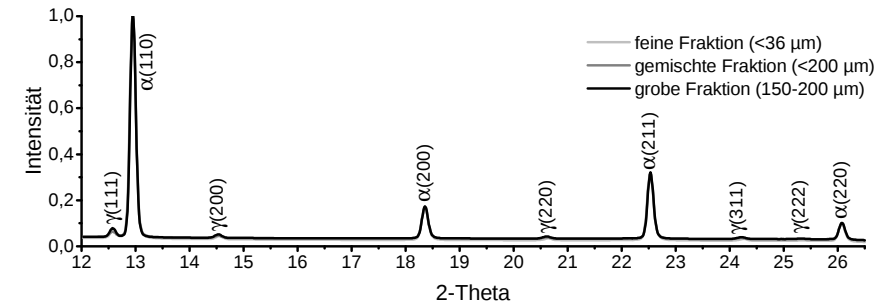


(a) Schliffbild eines Pulverkorns

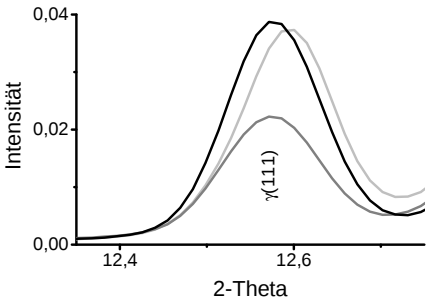


(b) Detailaufnahme

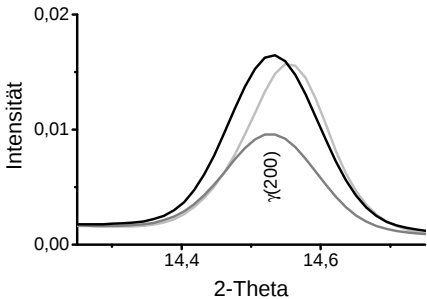
Bild 16: Pulvergefüge des X245VCrMo9-4-4 im Ausgangszustand.



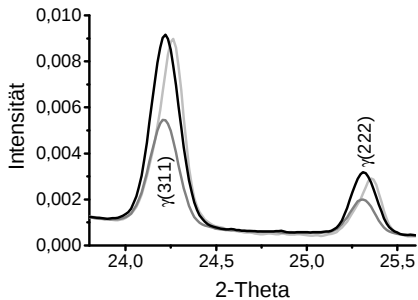
(a) Übersicht



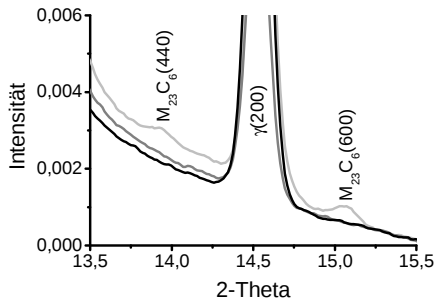
(b) Ausschnitt um den (111)- γ -Reflex



(c) Ausschnitt um den (200)- γ -Reflex

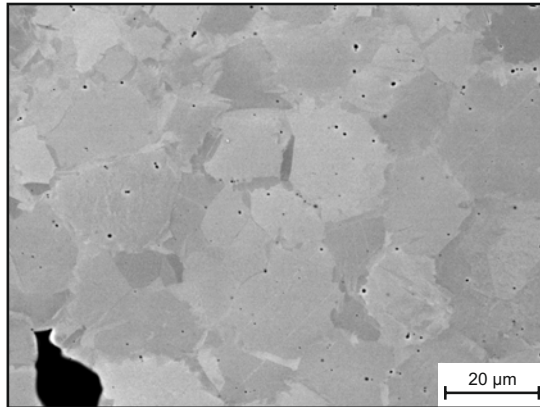


(d) Ausschnitt um den (311)- und (222)- γ -Reflex

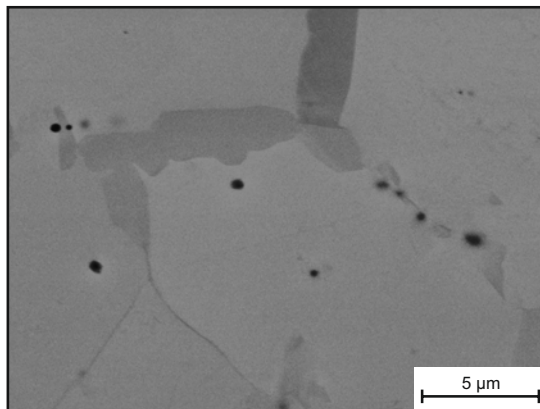


(e) Ausschnitt um den (440) und (600)- $M_{23}C_6$ -Reflex

Bild 17: Diffraktogramme dreier Fraktionen des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 im gasverdünnten Ausgangszustand. Aufgenommen am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA, Beamline 9.



(a) Schliffbild eines Pulverkorns



(b) Detailaufnahme

Bild 18: Pulvergefüge des Duplexstahlpulvers X2CrNiMo22-5-1 im Ausgangszustand.
Es ist ein ausscheidungsreiches Gefüge zu erkennen.

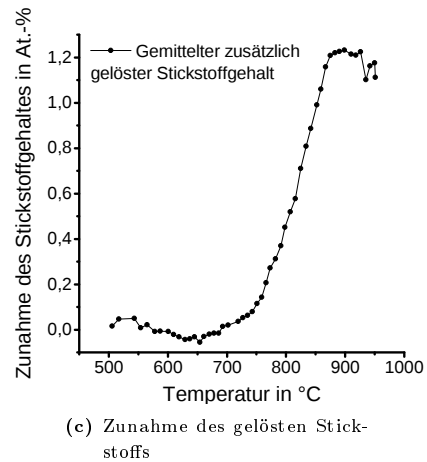
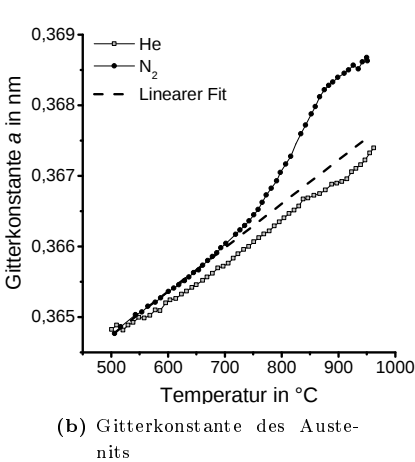
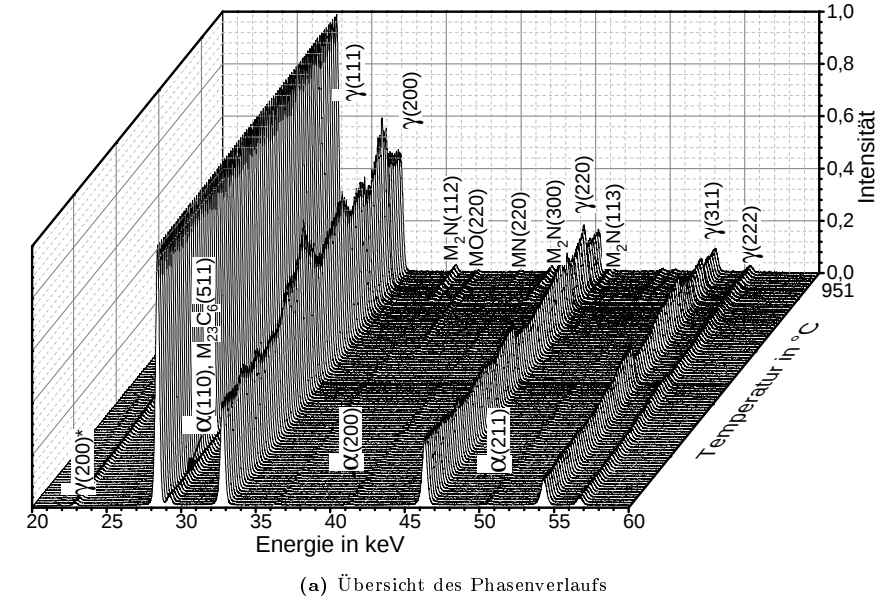


Bild 19: Ergebnisse der in-situ EDD-Messungen des Stahls X40MnCrMo19-17-1, aufgenommen am Elektronenspeicherring Bessy: a) Übersicht des Phasenverlaufs in Abh. der Temperatur unter N_2 -Atmosphäre b) Verlauf der gemittelten Gitterkonstanten der austenitischen Phase unter N_2 und He, ermittelt anhand der (200)-, (220)- und (311)-Peaks c) Zunahme des gelösten Stickstoffs unter N_2 -Atmosphäre.

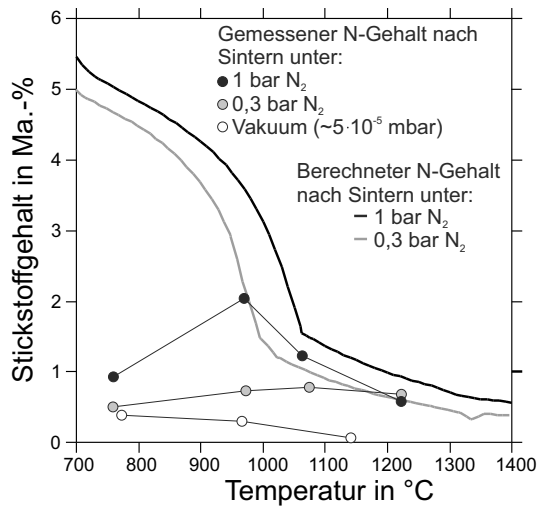
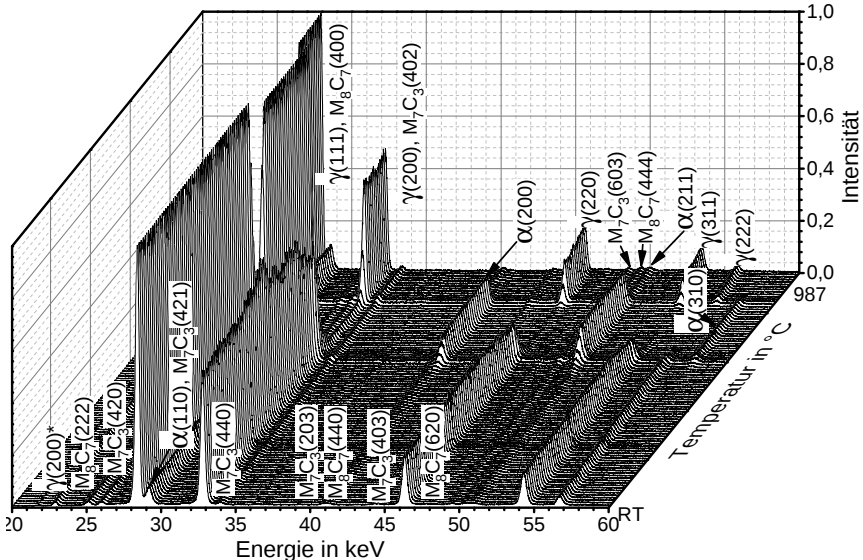
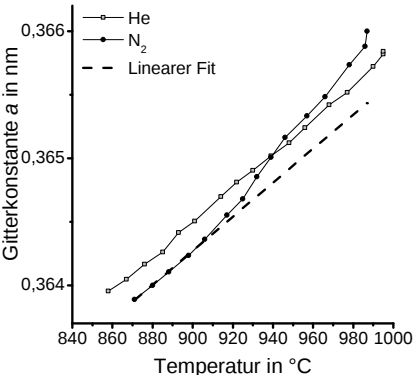


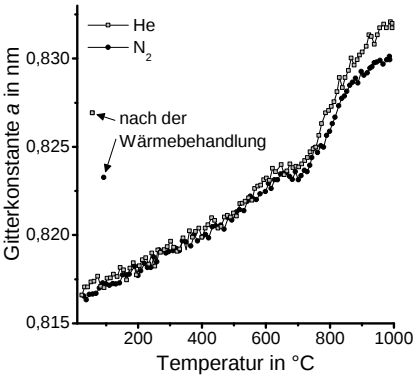
Bild 20: Vergleich der mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelten sowie der experimentell ermittelten Stickstoffgehalte des Stahls X40MnCrMo19-17-1 als Funktion der Temperatur.



(a) Übersicht des Phasenverlaufs



(b) Gitterkonstante des Austenits



(c) Gitterkonstante des M_8C_7 -Karbids

Bild 21: Ergebnisse der in-situ EDD-Messungen des Kaltarbeitsstahls X230CrVMo13-4, aufgenommen am Elektronenspeicherring Bessy: a) Übersicht des Phasenverlaufs in Abh. der Temperatur unter N_2 -Atmosphäre b) Verlauf der gemittelten Gitterkonstanten der austenitischen Phase unter N_2 und He, ermittelt anhand der (200)-, (220)- und (222)-Peaks c) Verlauf der Gitterkonstanten des M_8C_7 -Karbids unter N_2 und He, ermittelt anhand des (222)-Peaks.

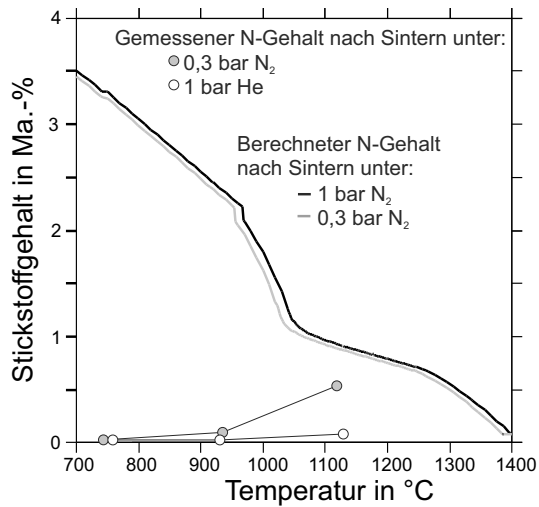


Bild 22: Vergleich der mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelten sowie der experimentell ermittelten Stickstoffgehalte des Kaltarbeitsstahls X230CrVMo13-4 als Funktion der Temperatur.

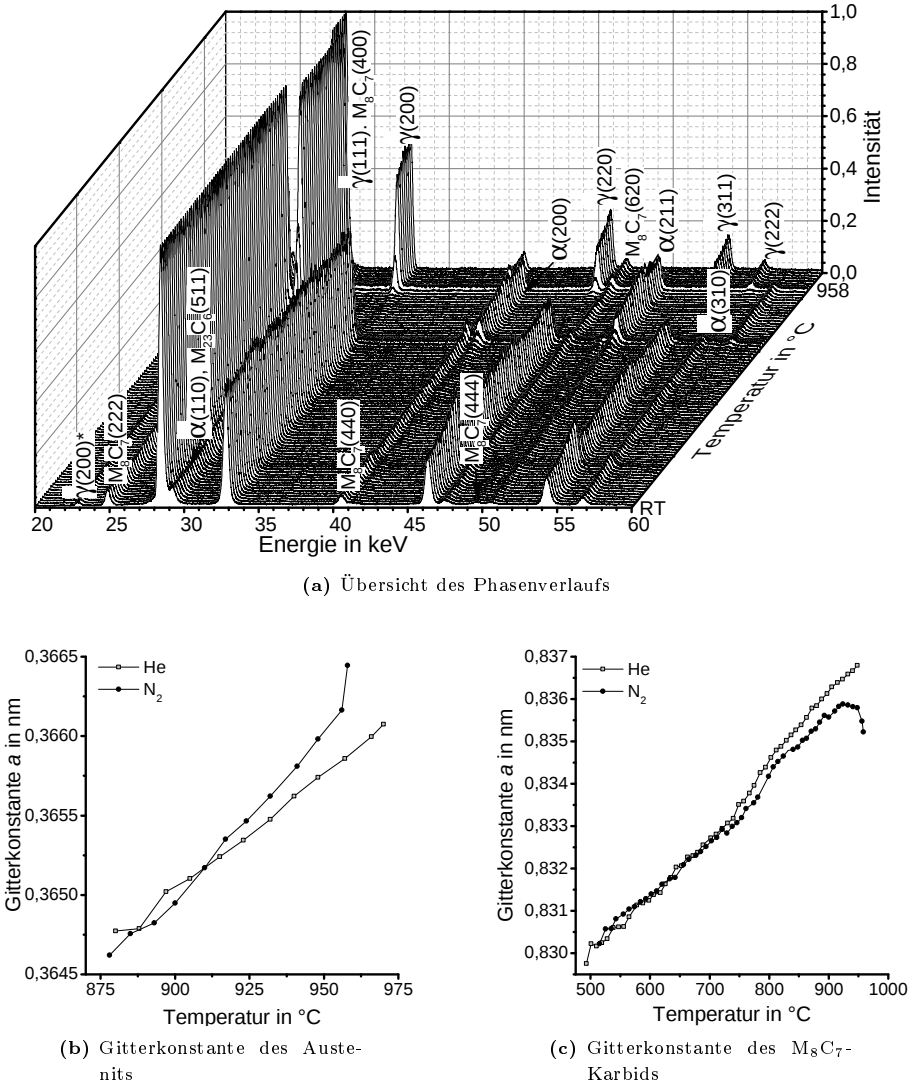


Bild 23: Ergebnisse der in-situ EDD-Messungen des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4, aufgenommen am Elektronenspeicherring Bessy: a) Übersicht des Phasenverlaufs in Abh. der Temperatur unter N_2 -Atmosphäre b) Verlauf der gemittelten Gitterkonstanten der austenitischen Phase unter N_2 und He, ermittelt anhand der (200)-, (220)- und (311)-Peaks c) Verlauf der gemittelten Gitterkonstanten des M_8C_7 -Karbids unter N_2 und He, ermittelt anhand der (222)- und (440)-Peaks.

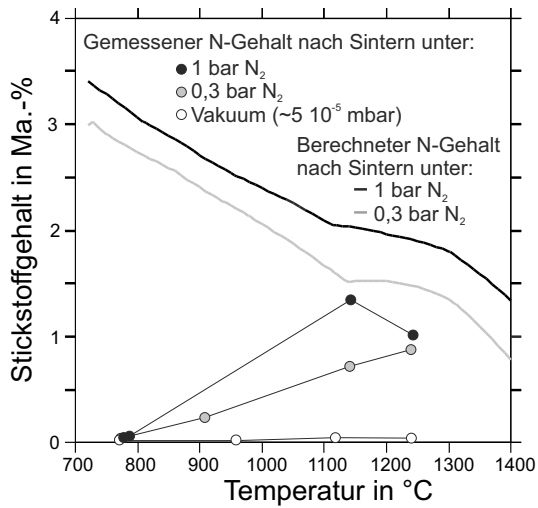
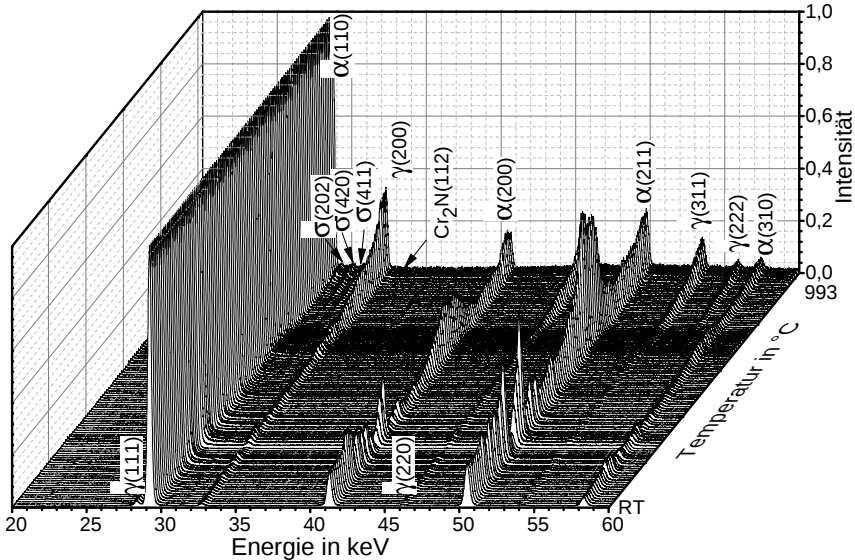
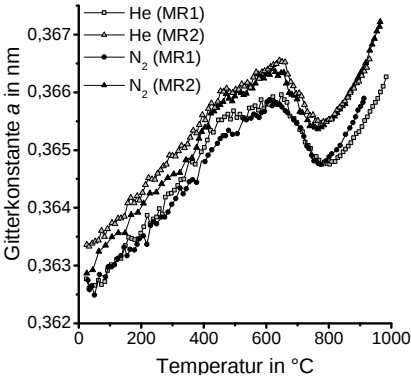


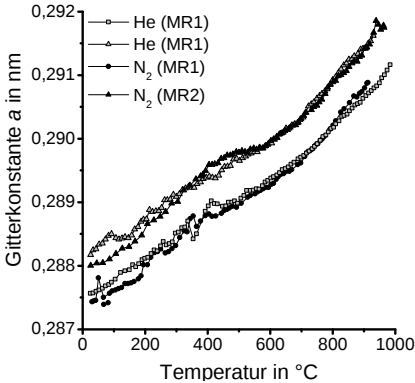
Bild 24: Vergleich der mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelten sowie der experimentell ermittelten Stickstoffgehalte des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 als Funktion der Temperatur.



(a) Übersicht des Phasenverlaufs



(b) Gitterkonstante des Austenits



(c) Gitterkonstante des Ferrits

Bild 25: Ergebnisse der in-situ EDD-Messungen des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3, aufgenommen am Elektronenspeicherring Bessy: a) Übersicht des Phasenverlaufs in Abh. der Temperatur unter N_2 -Atmosphäre b) Verlauf der Gitterkonstanten der austenitischen Phase unter N_2 und He, ermittelt anhand des (111)-Peaks zweier unabhängigen Messreihen MR1 und MR2 c) Verlauf der Gitterkonstanten der ferritischen Phase unter N_2 und He, ermittelt anhand des (110)-Peaks zweier unabhängigen Messreihen MR1 und MR2.

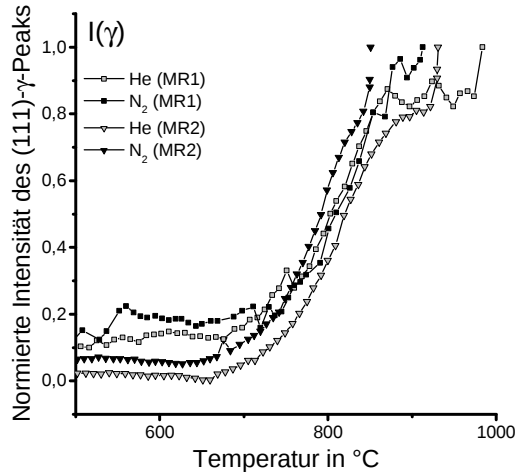


Bild 26: Normierte Intensitäten der (111)- γ -Reflexe des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 als Funktion der Temperatur und der Atmosphäre, ermittelt anhand des (110)- α -Reflexes zweier unabhängigen EDD-Messreihen MR1 und MR2.

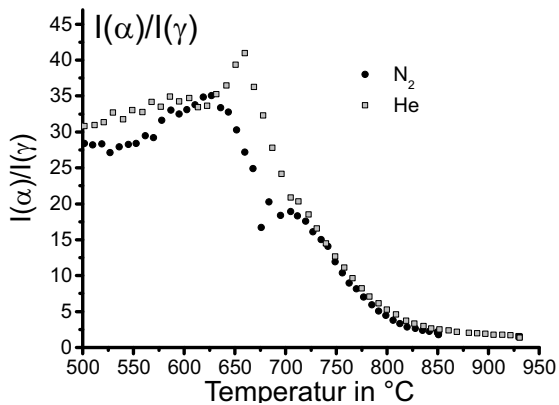
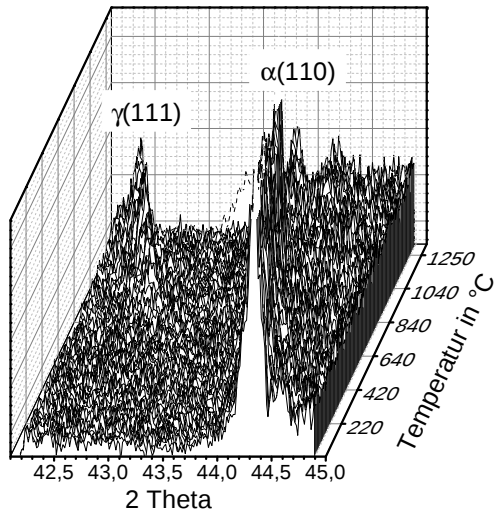
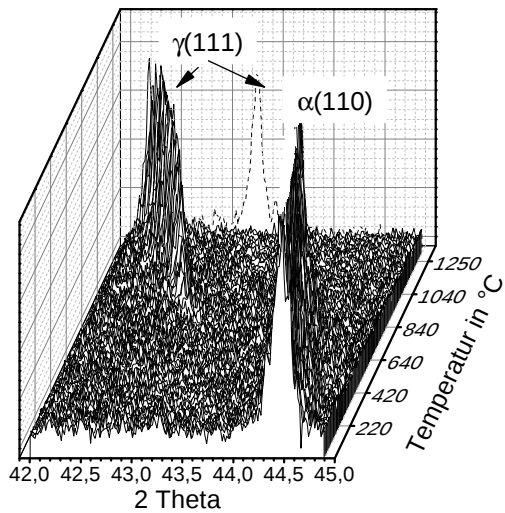


Bild 27: Verhältnis des intensitätsreichsten Ferrit-Reflexes ($I(\alpha)$) zum intensitätsreichsten Austenit-Reflex ($I(\gamma)$) des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 als Funktion der Temperatur und der Atmosphäre, ermittelt anhand der EDD-Messreihe MR1.



(a) HT-XRD unter 1 bar Helium



(b) HT-XRD unter 1 bar Stickstoff

Bild 28: Ergebnisse der in-situ XRD-Messungen unter a) 1 bar He und b) 1 bar N₂ für den Temperaturbereich von 500 - 1300 °C des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3. Zu sehen sind der intensitätsreichsten Ferrit- und Austenit-Reflexe.

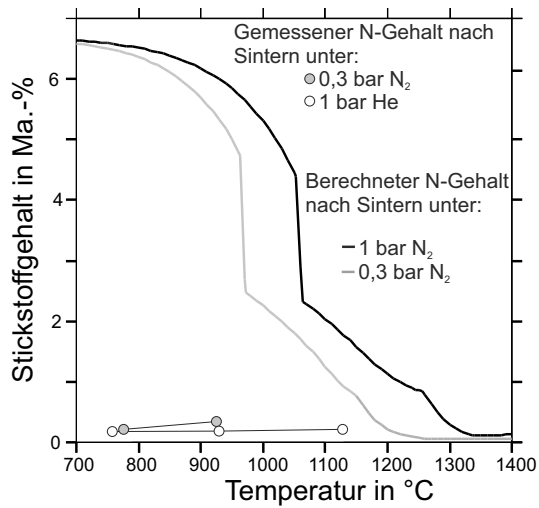


Bild 29: Vergleich der mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelten sowie der experimentell ermittelten Stickstoffgehalte des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 als Funktion der Temperatur.

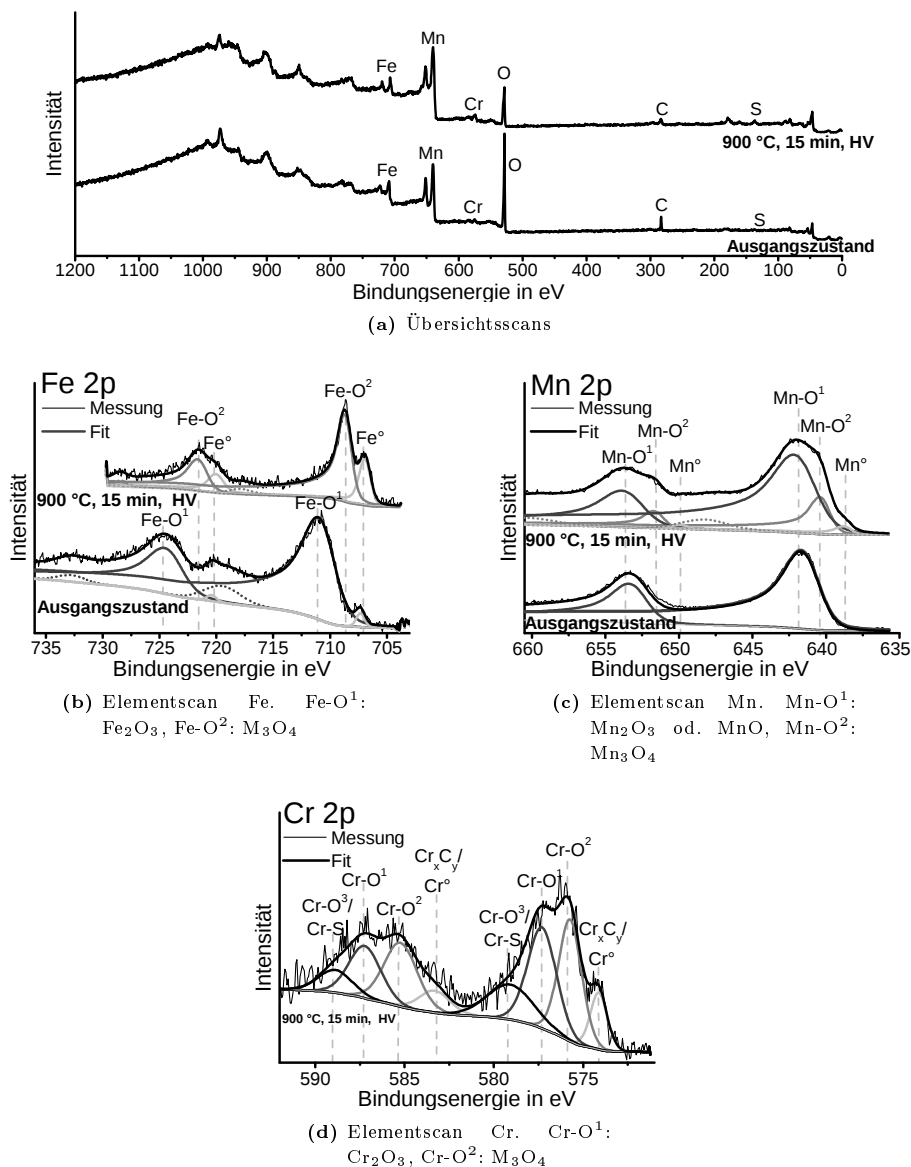
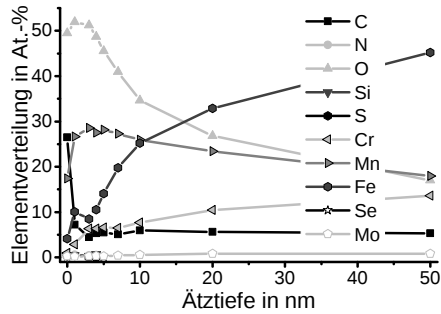
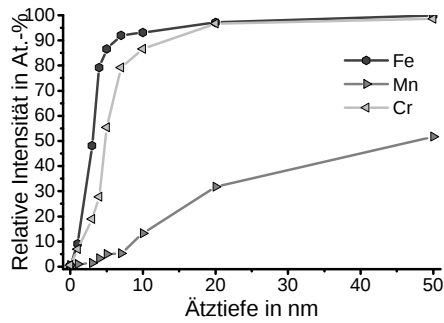


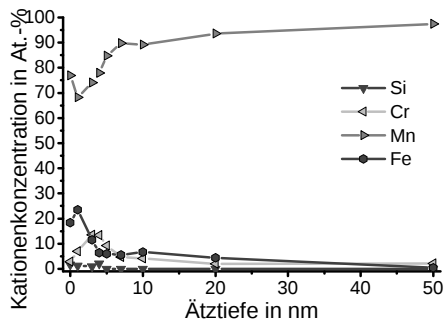
Bild 30: Ergebnisse der XPS-Untersuchung der Oberfläche des austenitischen Stahls X40MnCrMo19-17-1 im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung für 15 min bei 900 °C unter Hochvakuum: a) Übersichtsscan b)-d) Elementscans der metallischen Elemente Fe, Mn und Cr.



(a) Elementverteilung

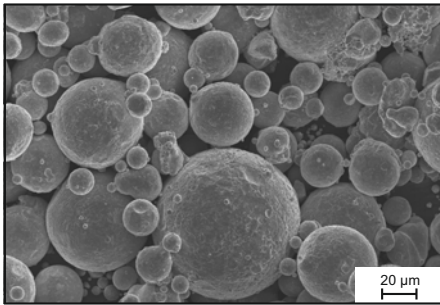


(b) Metallischer Anteil

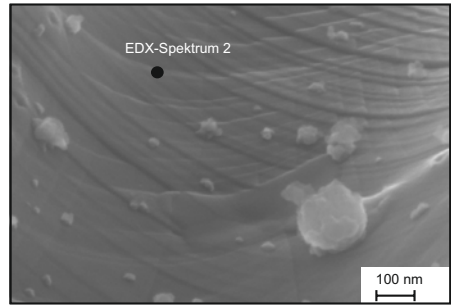


(c) Kationenkonzentration

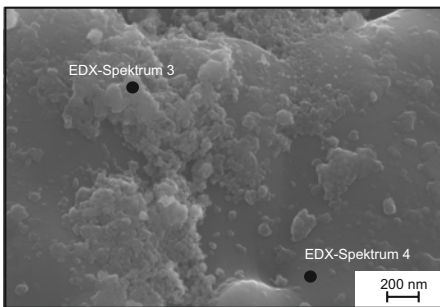
Bild 31: Ergebnisse der XPS-Untersuchung der Oberfläche des X40MnCrMo19-17-1 in Abhängigkeit von der Ätztiefe: a) Elementverteilung b) relative Intensität der Elemente Cr, Mn und Fe im metallischen Zustand c) Kationenkonzentration (Oxidzusammensetzung).



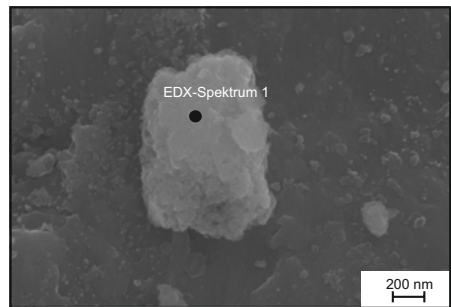
(a) Pulverkörner



(b) Partikel auf metallischem Grund

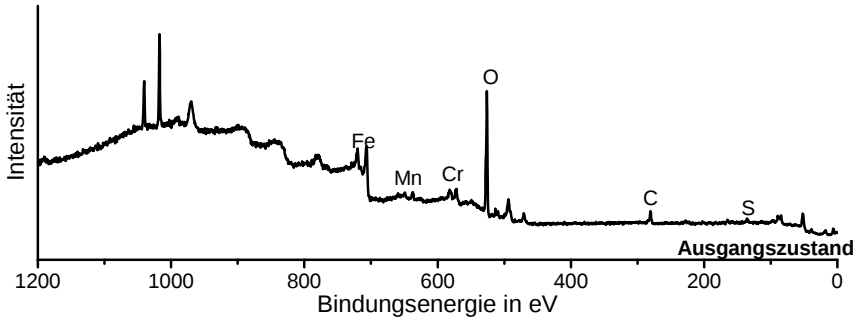


(c) Flockige Partikel

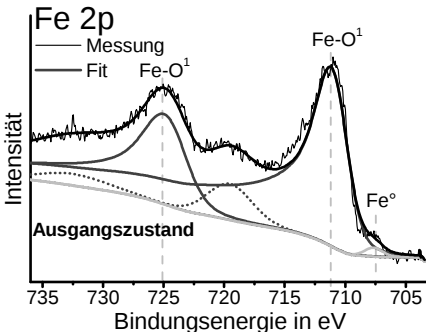


(d) Agglomerat

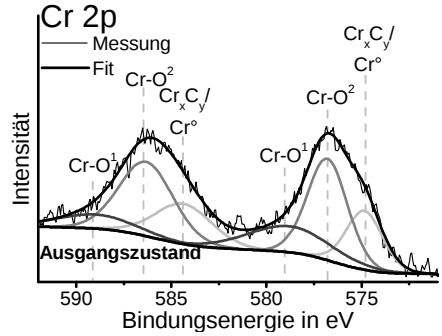
Bild 32: REM-Aufnahmen der Oberfläche des X40MnCrMo19-17-1 mit Markierungen der EDX-Analysen (vgl. Tabelle 16): a) Übersicht über die sphärische Pulverform der gasverdünsten Pulverkörner b)-d) Beispiele der drei auf der Pulverkornoberfläche vorgefundenen unterschiedlichen Oxidmorphologien.



(a) Übersichtsscan

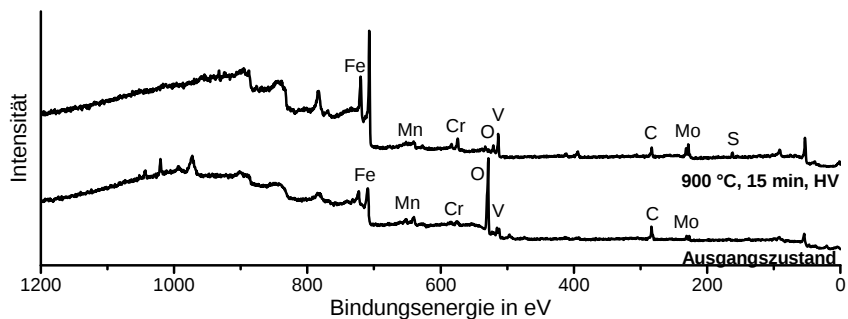


(b) Elementscan Fe. Fe-O¹: Fe₂O₃



(c) Elementscan Cr. Cr-O¹: Cr₂O₃,
Cr-O²: M₃O₄

Bild 33: Ergebnisse der XPS-Untersuchung des Kaltarbeitsstahls X230CrVMo13-4 im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung für 15 min bei 900 °C unter Hochvakuum: a) Übersichtsscan b) und c) Elementscans der metallischen Elemente Fe und Cr.



(a) Übersichtsscans

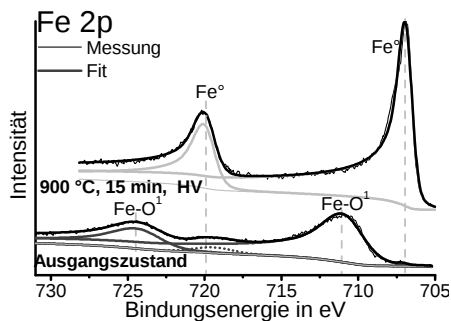
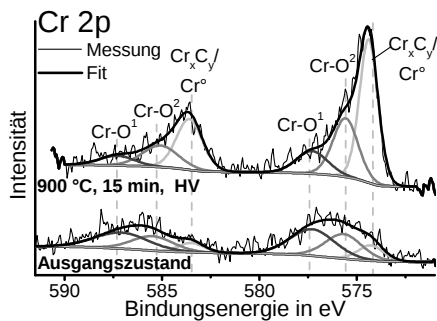
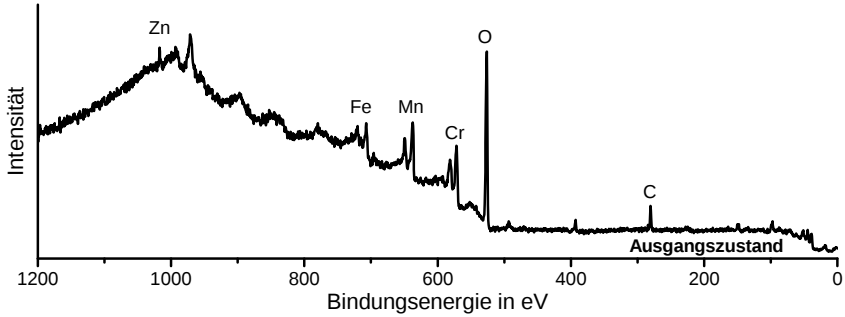
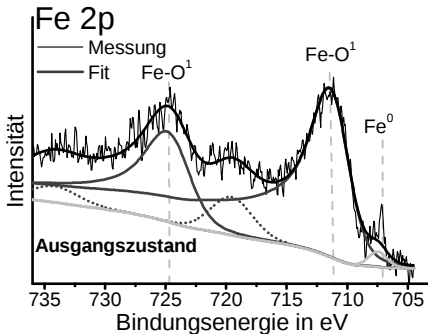
(b) Elementscan Fe. Fe-O¹: Fe₂O₃(c) Elementscan Cr. Cr-O¹: Cr₂O₃,
Cr-O²: M₃O₄

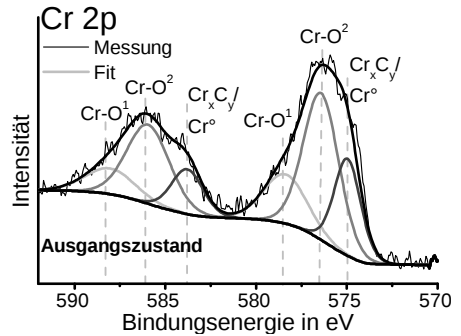
Bild 34: Ergebnisse der XPS-Untersuchung des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung für 15 min bei 900 °C unter Hochvakuum: a) Übersichtsscans b) und c) Elementscans der metallischen Elemente Fe und Cr.



(a) Übersichtsscan



(b) Elementscan Fe. Fe-O¹: Fe₂O₃



(c) Elementscan Cr. Cr-O¹: Cr₂O₃,
Cr-O²: M₃O₄

Bild 35: Ergebnisse der XPS-Untersuchung der Oberfläche des Duplexstahlpulvers aus X2CrNiMo22-5-3 im Ausgangszustand: a) Übersichtsscan b) und c) Elementscans der metallischen Elemente Fe und Cr.

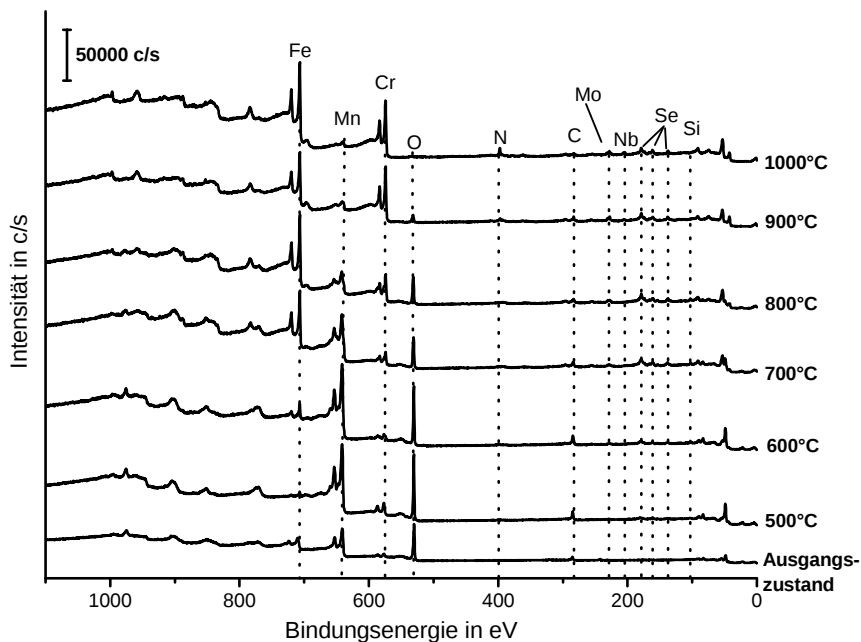
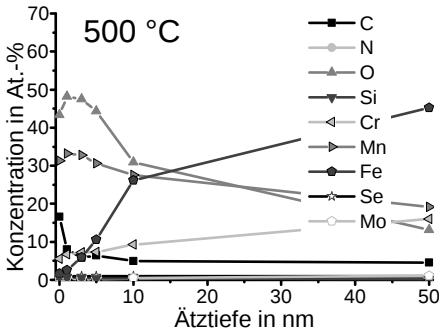
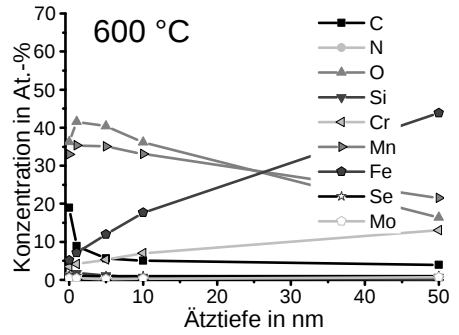


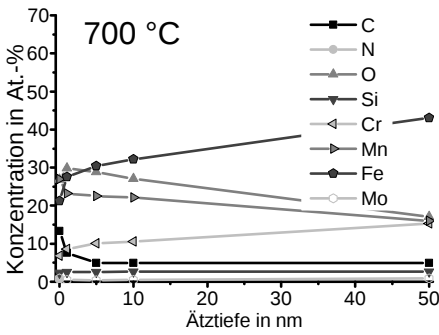
Bild 36: XPS-Übersichtscans des austenitischen Stahls X40MnCrMo19-17-1 im Ausgangszustand und nach der Wärmebehandlung bei 500 - 1000 °C für 1 h unter Hochvakuum. Siehe auch [101].



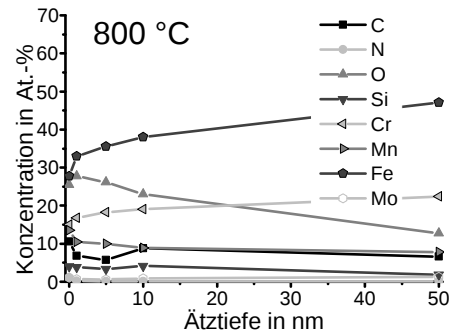
(a) Elementverlauf 500 °C



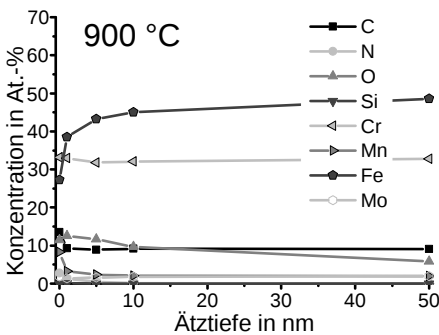
(b) Elementverlauf 600 °C



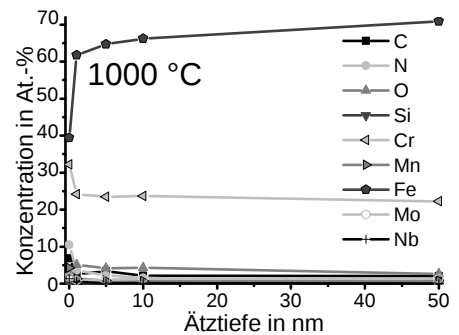
(c) Elementverlauf 700 °C



(d) Elementverlauf 800 °C

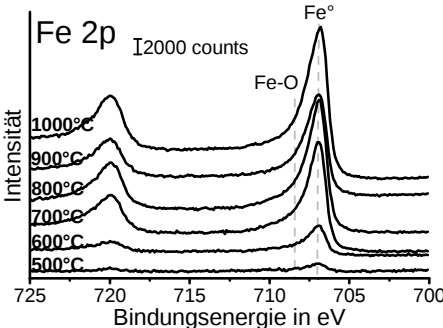


(e) Elementverlauf 900 °C

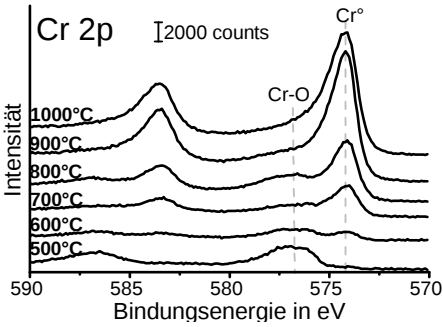


(f) Elementverlauf 1000 °C

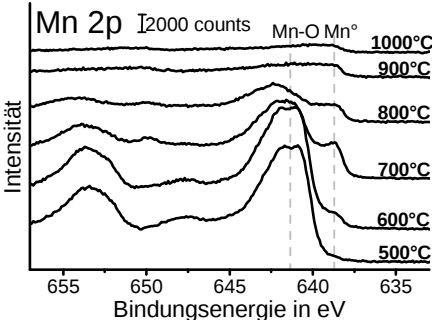
Bild 37: XPS-Elementverläufe an der Oberfläche des austenitischen Stahls X40MnCrMo19-17-1 in Abhängigkeit von der Ätztiefe nach einer Wärmebehandlung für je 1 h im Hochvakuum.



(a) Elementscans des Fe



(b) Elementscans des Cr



(c) Elementscans des Mn

Bild 38: XPS-Elementscans der Elemente a) Fe, b) Cr, und c) Mn in Abh. von der Temperatur an der ungeätzten Oberfläche des austenitischen Stahls X40MnCrMo19-17-1 nach der Wärmebehandlung für je 1 h im Hochvakuum.

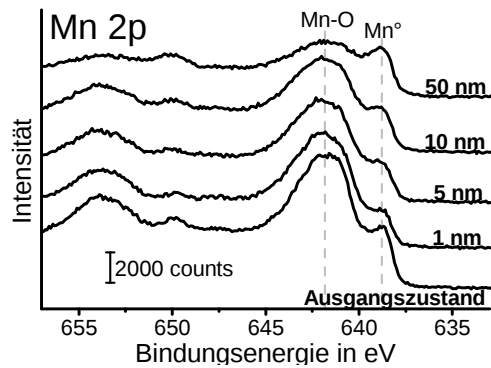
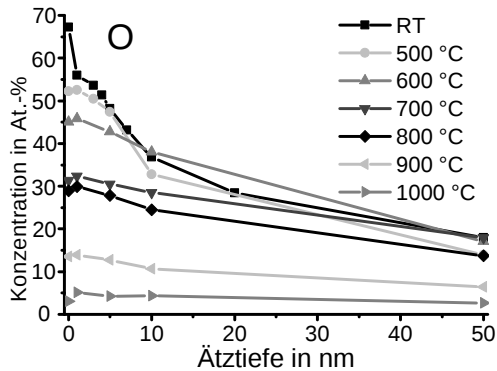
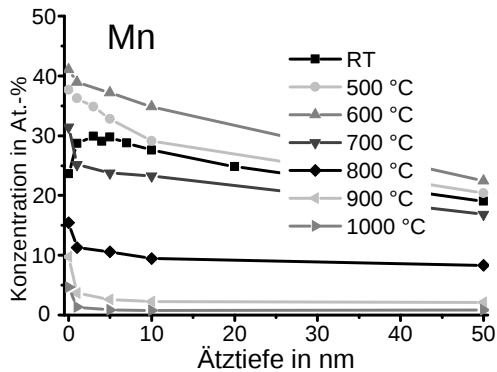


Bild 39: Übersicht der XPS-Elementscans des Mn in Abhängigkeit von der Ätztiefe nach einer Wärmebehandlung des Stahlpulvers aus X40MnCrMo19-17-1 bei 700 °C für 1 h unter Hochvakuum. Siehe auch [101].

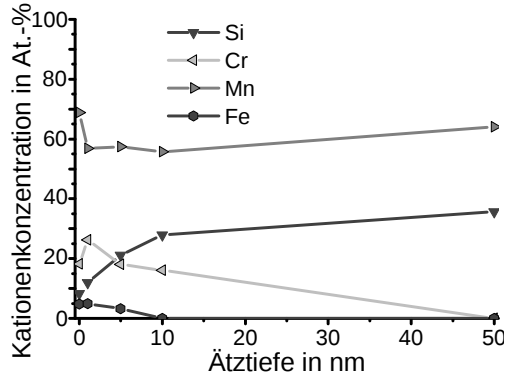


(a) Konzentrationsprofil O

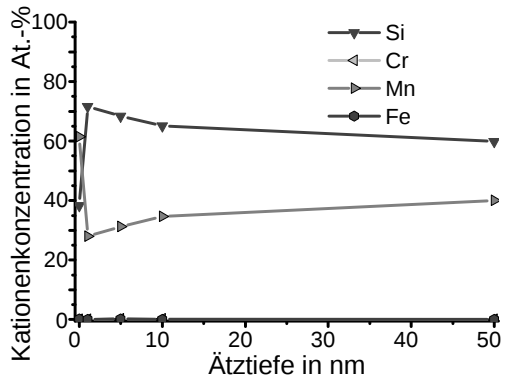


(b) Konzentrationsprofil Mn

Bild 40: Konzentrationsprofile der Elemente a) O und b) Mn in Abhängigkeit von der Temperatur und Ätztiefe nach einer Wärmebehandlung des Stahlpulvers aus X40MnCrMo19-17-1 für je 1 h im Hochvakuum.

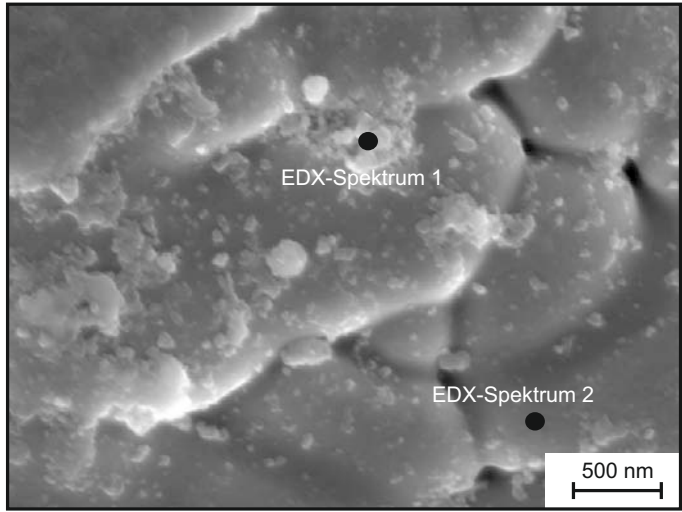


(a) Kationenkonzentration, 900 °C

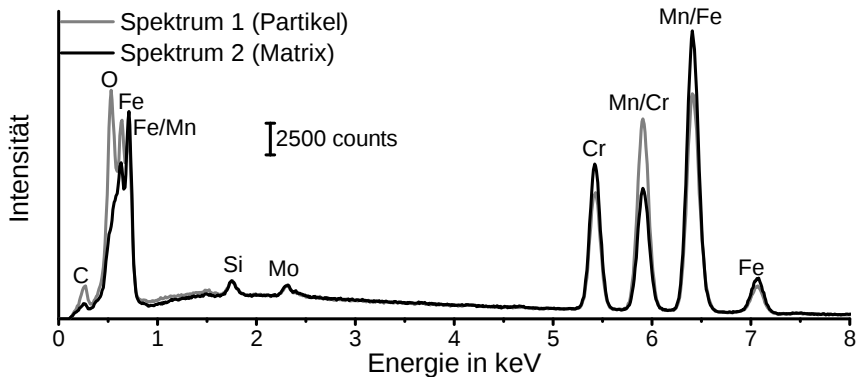


(b) Kationenkonzentration, 1000 °C

Bild 41: Kationenkonzentration der Elemente Fe, Mn, Cr und Si nach der Wärmebehandlung des Stahlpulvers aus X40MnCrMo19-17-1 für 1 h unter Hochvakuum bei a) 900 °C und b) 1000 °C in Abhängigkeit von der Äztiefe.

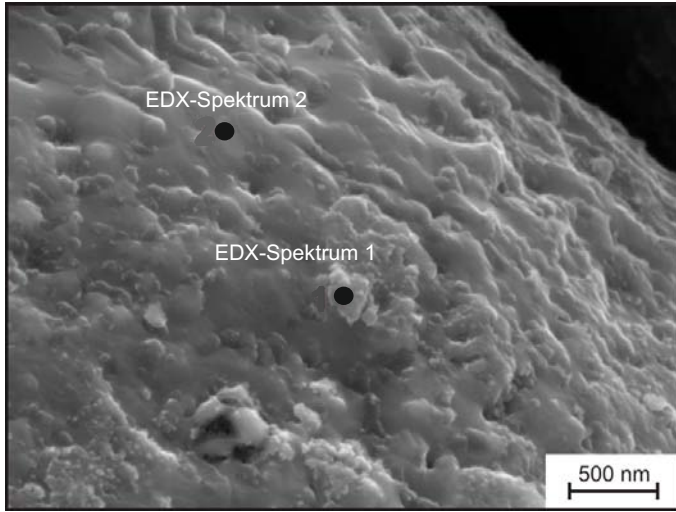


(a) REM-Aufnahme

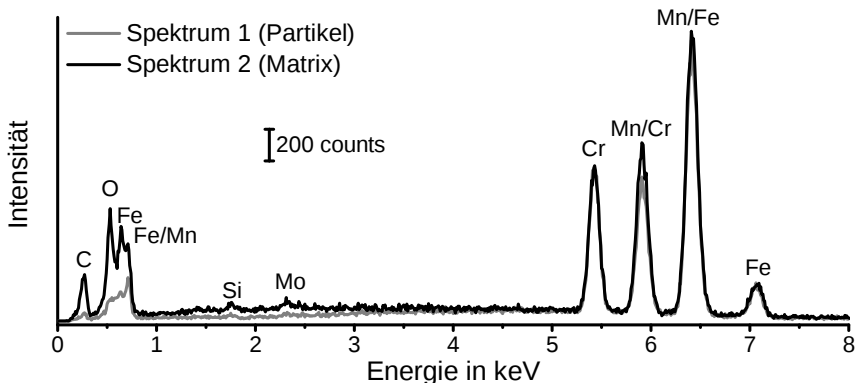


(b) EDX-Analyse

Bild 42: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 600 °C für 1 h unter Hochvakuum.

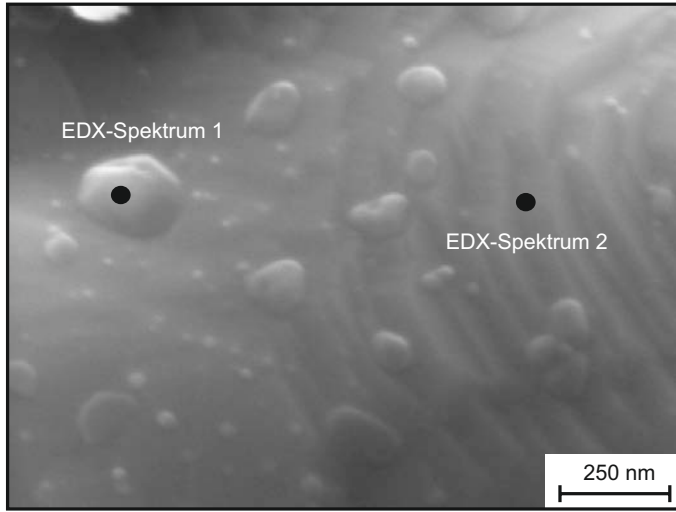


(a) REM-Aufnahme

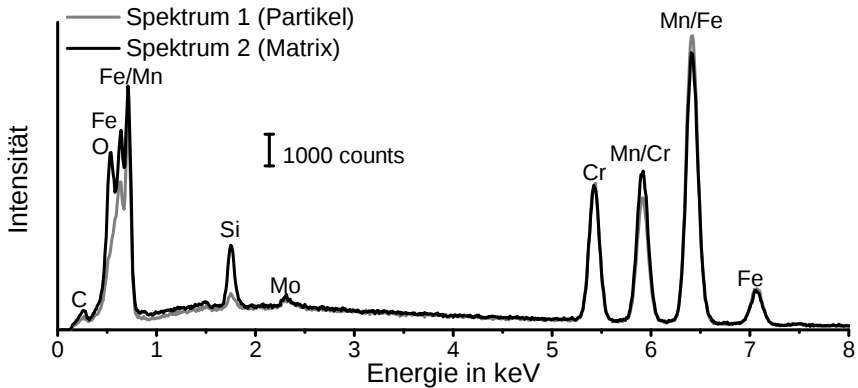


(b) EDX-Analyse

Bild 43: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 700 °C für 1 h unter Hochvakuum.

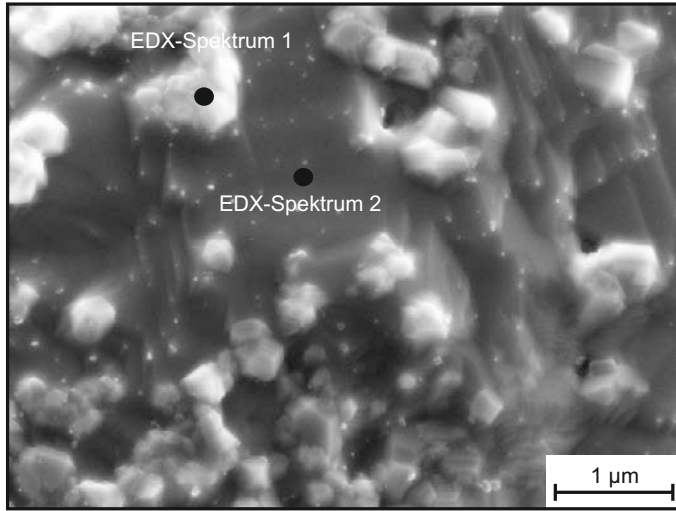


(a) REM-Aufnahme

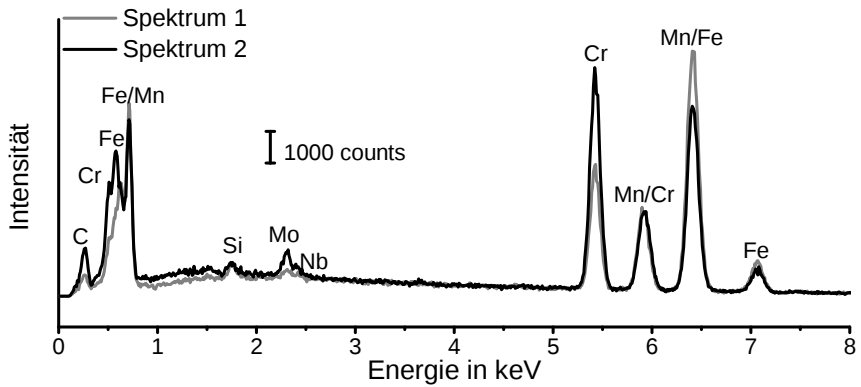


(b) EDX-Analyse

Bild 44: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 800 °C für 1 h unter Hochvakuum.

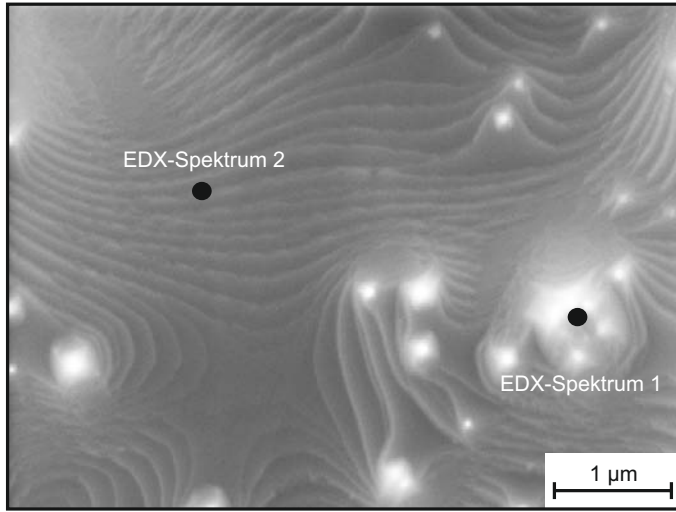


(a) REM-Aufnahme

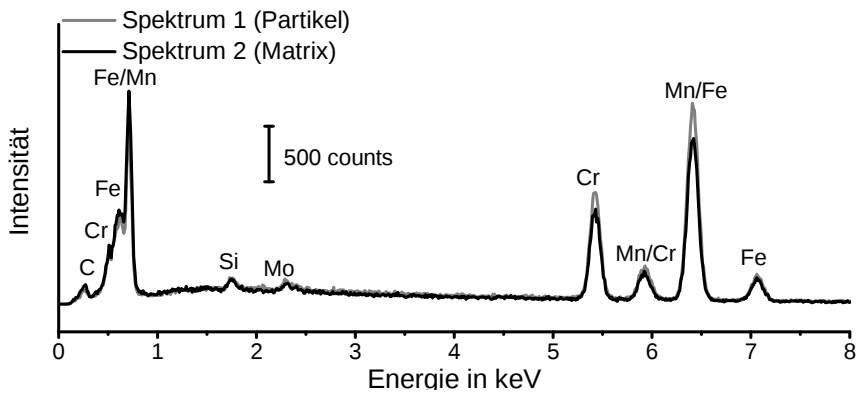


(b) EDX-Analyse

Bild 45: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 900 °C für 1 h unter Hochvakuum.

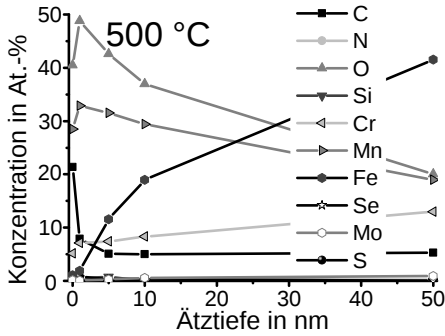


(a) REM-Aufnahme

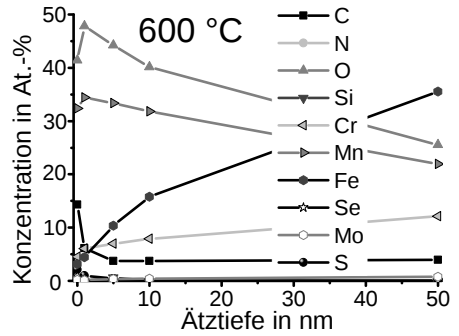


(b) EDX-Analyse

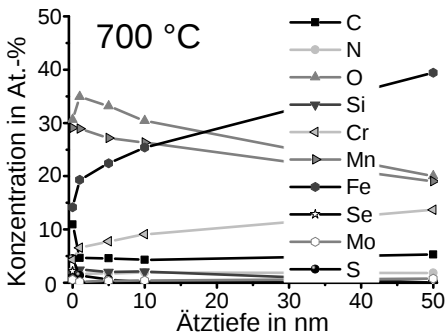
Bild 46: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 1000 °C für 1 h unter Hochvakuum.



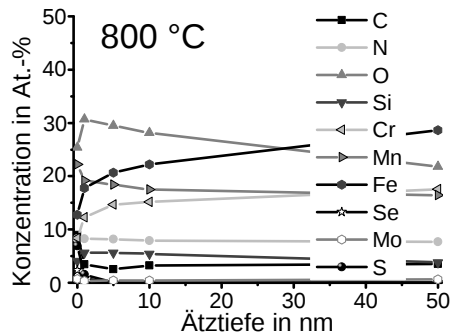
(a) Elementverlauf 500 °C



(b) Elementverlauf 600 °C

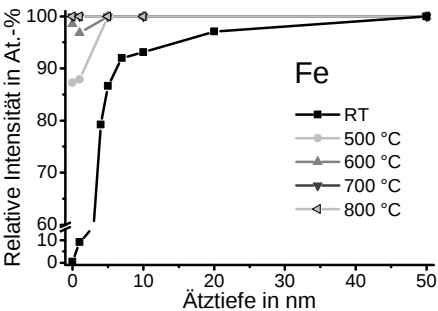


(c) Elementverlauf 700 °C

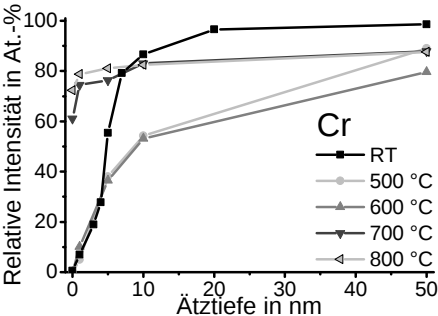


(d) Elementverlauf 800 °C

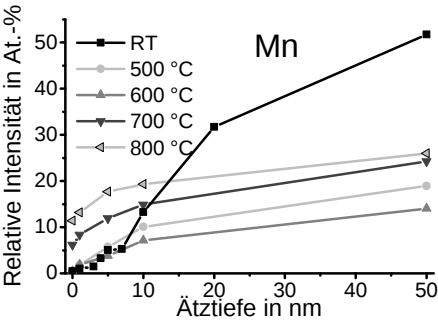
Bild 47: Elementverläufe an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 in Abhängigkeit von der Ätztiefe nach einer Wärmebehandlung für je 1 h in 1 bar Stickstoff.



(a) Eisen

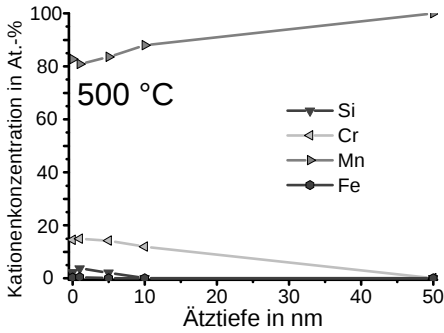


(b) Chrom

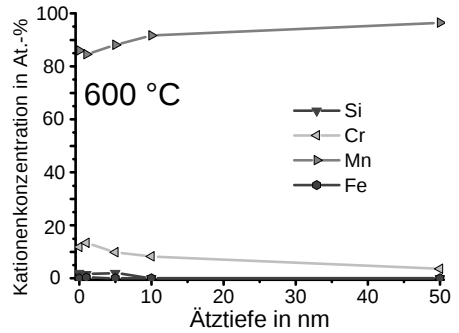


(c) Mangan

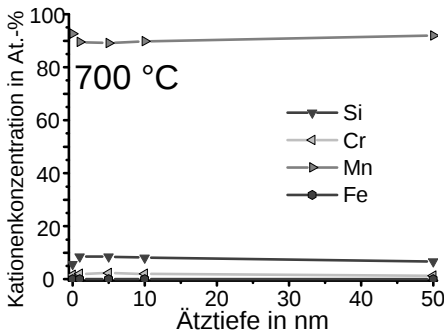
Bild 48: Relativer Anteil der metallisch gebundenen Atome der Elemente a) Eisen, b) Chrom und c) Mangan an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 in Abhängigkeit von der Ätztiefe nach einer Wärmebehandlung für je 1 h in 1 bar Stickstoff.



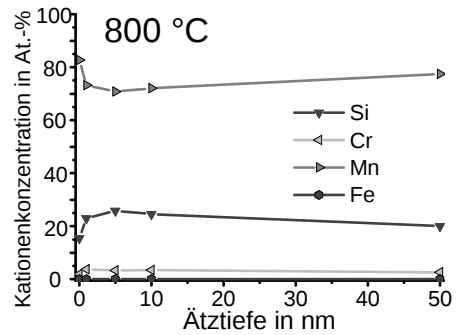
(a) Kationenkonzentration 500 °C



(b) Kationenkonzentration 600 °C

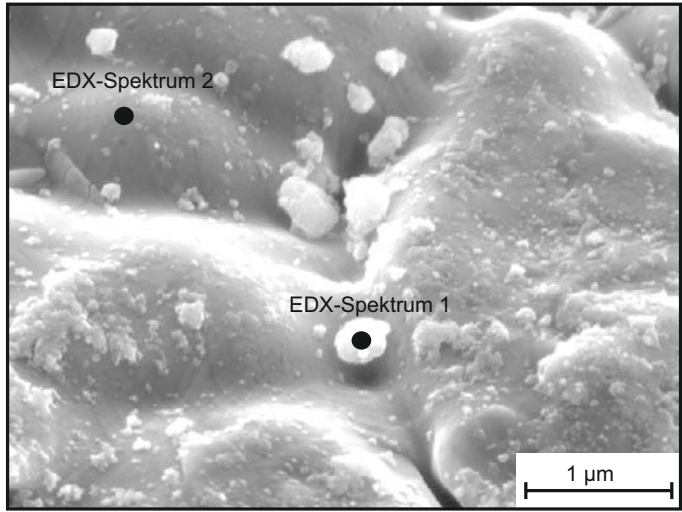


(c) Kationenkonzentration 700 °C

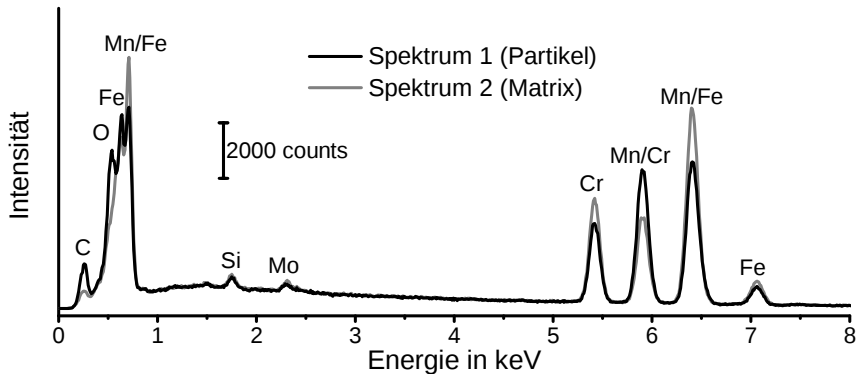


(d) Kationenkonzentration 800 °C

Bild 49: Kationenkonzentration der Elemente Fe, Mn, Cr und Si nach der Wärmebehandlung des Stahls X40MnCrMo19-17-1 für 1 h unter Stickstoff in Abhängigkeit von der Temperatur und Ätztiefe.

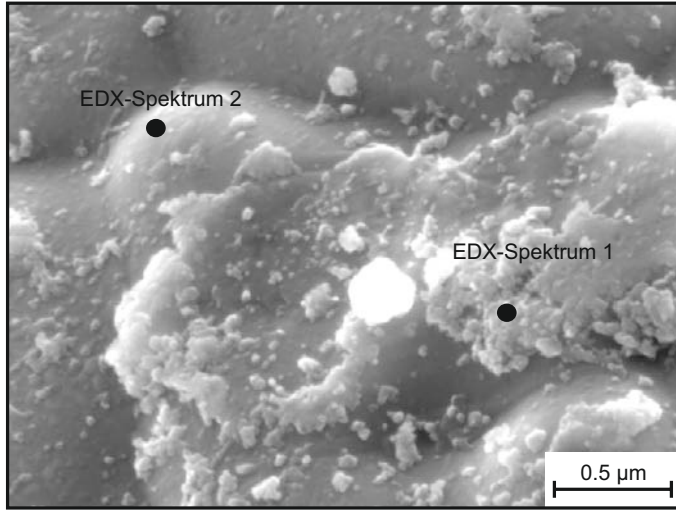


(a) REM-Aufnahme

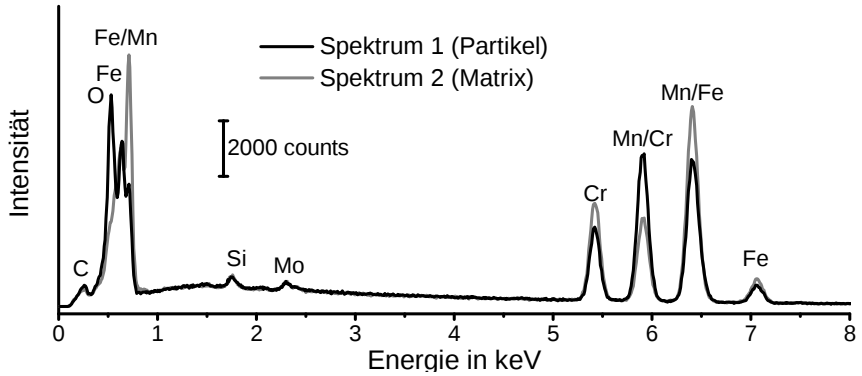


(b) EDX-Analyse

Bild 50: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 500 °C für 1 h unter Stickstoff.



(a) REM-Aufnahme



(b) EDX-Analyse

Bild 51: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 600 °C für 1 h unter Stickstoff.

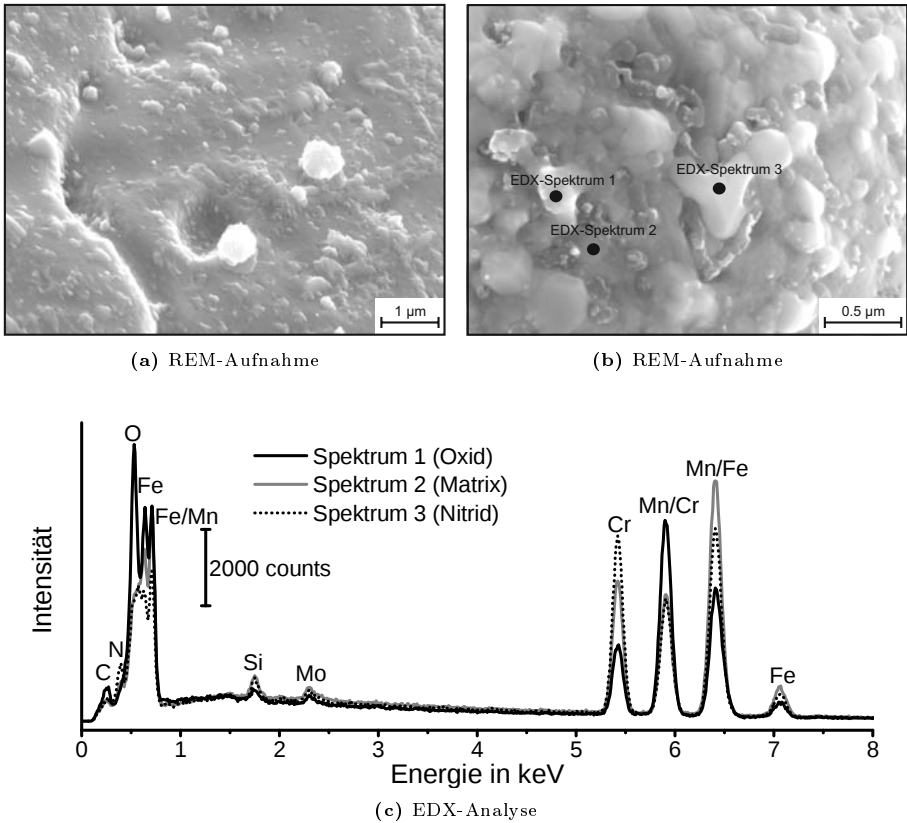
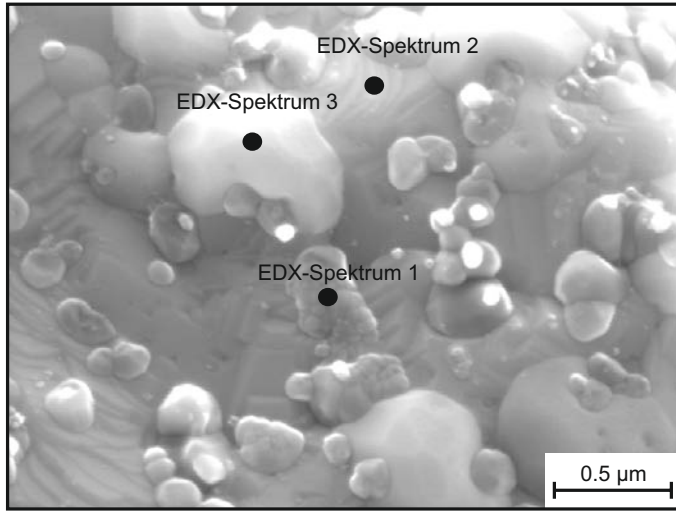
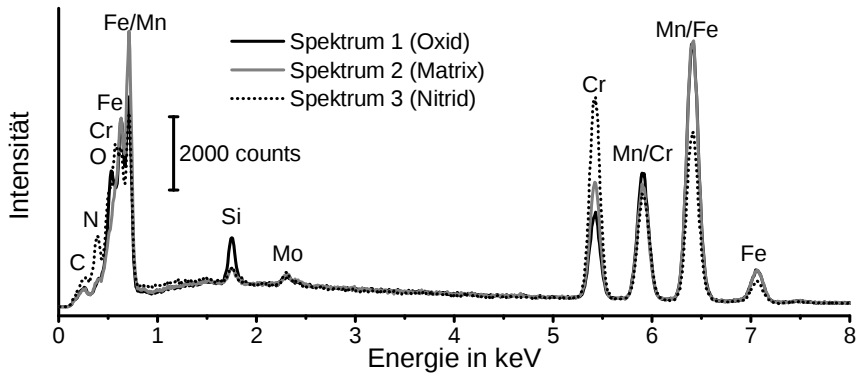


Bild 52: REM-Aufnahmen kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17-1 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 700 °C für 1 h unter Stickstoff.

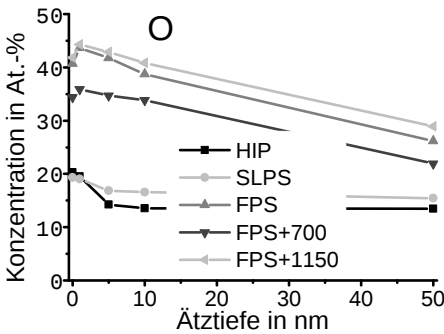


(a) REM-Aufnahme

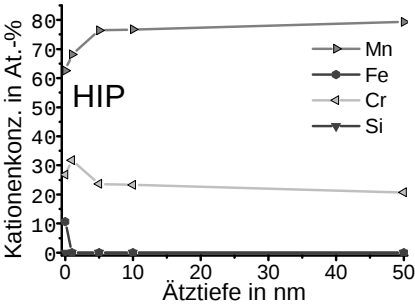


(b) EDX-Analyse

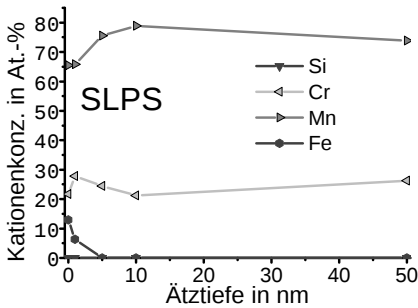
Bild 53: REM-Aufnahme kombiniert mit einer EDX-Analyse der an der Oberfläche des Stahls X40MnCrMo19-17 vorgefundenen Partikel nach der Wärmebehandlung bei 800 °C für 1 h unter Stickstoff.



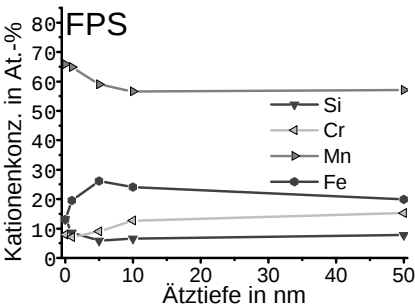
(a) Vergleich der O-Konzentration



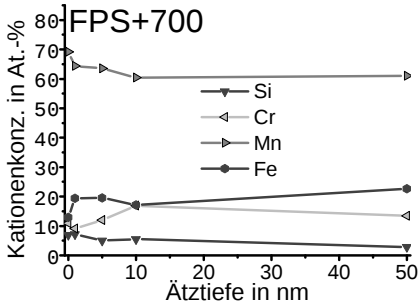
(b) HIP



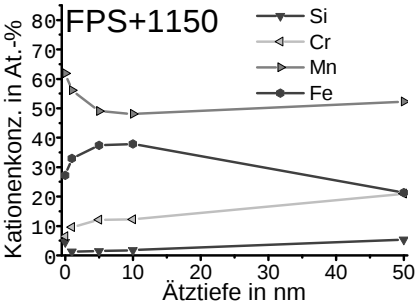
(c) 1_1,75_SLPS



(d) 1_1,75_FPS°



(e) 1_1,75_FPS+700



(f) 1_1,75_FPS+1150

Bild 54: Mittels XPS gemessene Sauerstoffkonzentration und Kationenkonzentrationen der Bruchflächen von unterschiedlich gesinterten Proben aus Pulver aus X40MnCrMo19-17-1 (Tab. 3) in Abhängigkeit von der Ätztiefe.

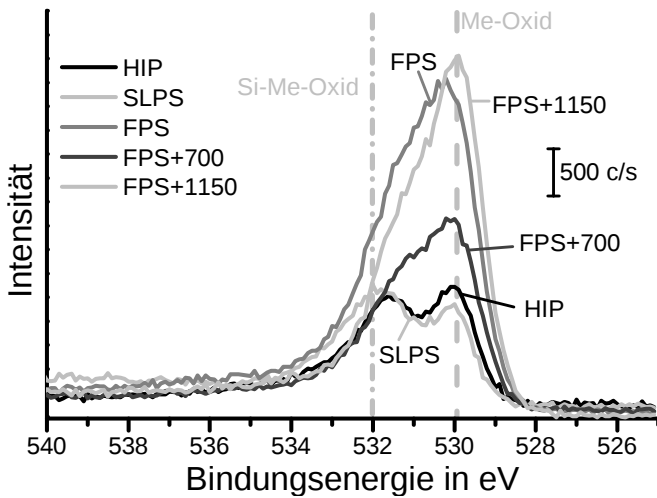
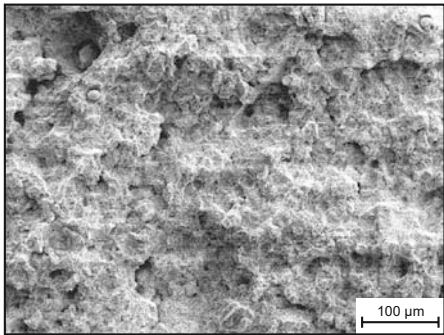
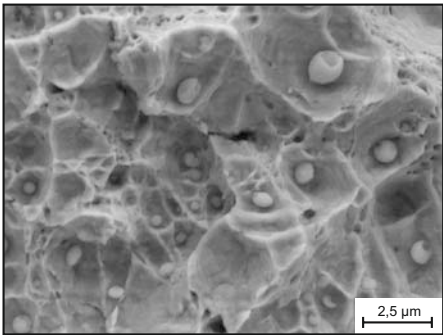


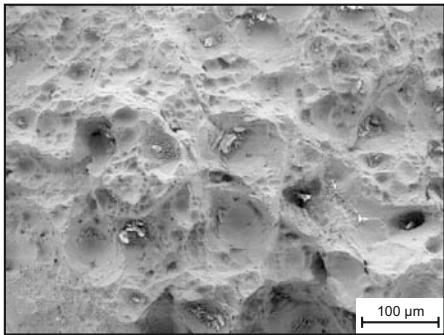
Bild 55: Mittels Photoelektronenspektroskopie gemessene Elementscans des Sauerstoffs der Bruchflächen von unterschiedlich gesinterten Proben aus X40MnCrMo19-17-1 (Tab. 3) in Abhängigkeit von der Ätztiefe.



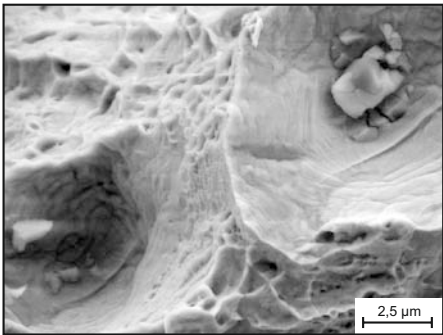
(a) HIP



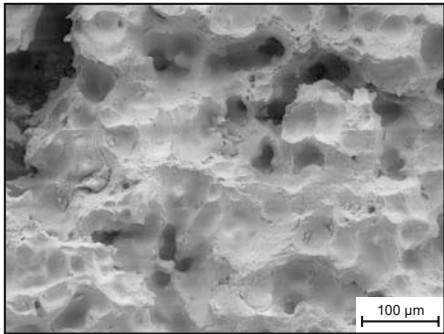
(b) HIP



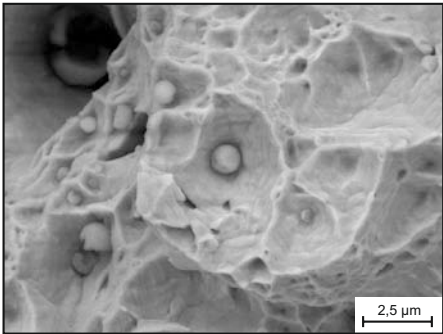
(c) 1_1,75_SLPS



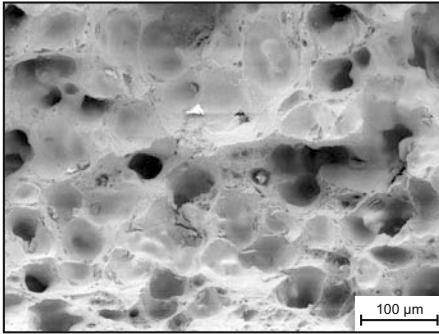
(d) 1_1,75_SLPS



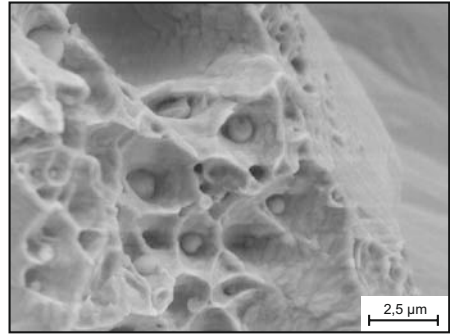
(e) 1_1,75_FPS⁰



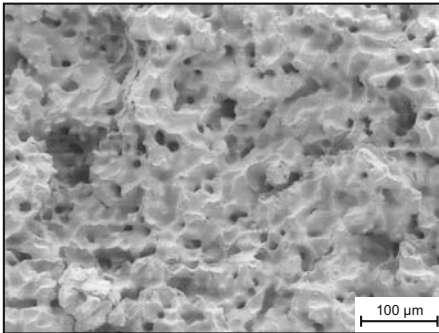
(f) 1_1,75_FPS⁰



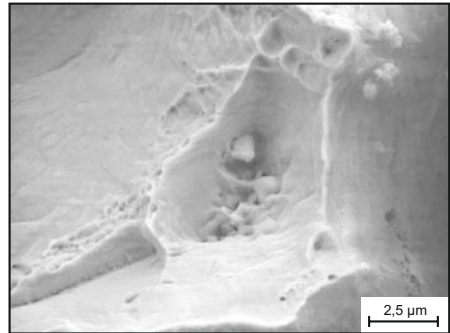
(g) 1_1,75_FPS+700



(h) 1_1,75_FPS+700

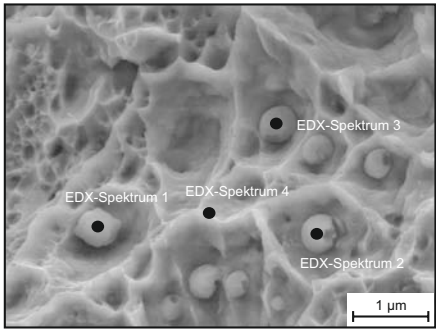


(i) 1_1,75_FPS+1150

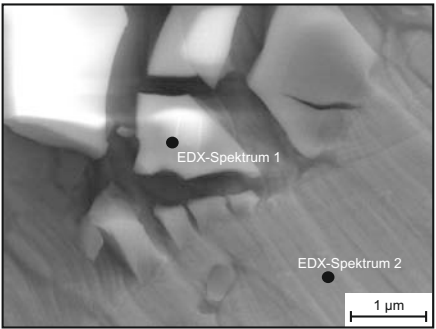


(j) 1_1,75_FPS+1150

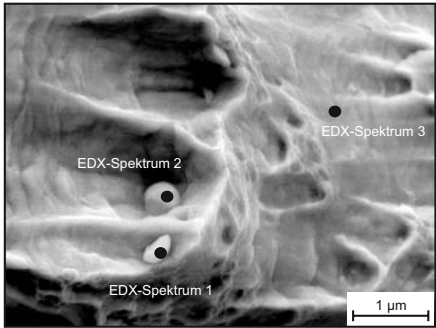
Bild 56: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von unterschiedlich gesinterten Proben aus X40MnCrMo19-17-1 (Tab. 3).



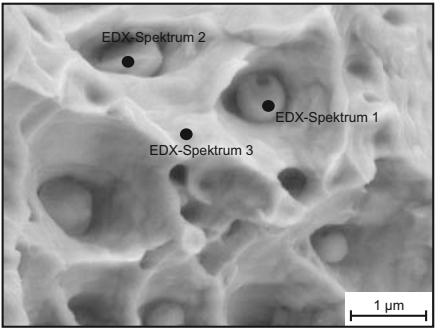
(a) HIP



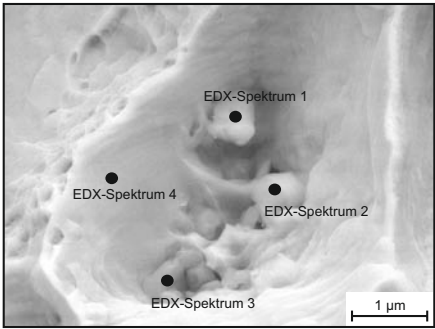
(b) 1_1,75_SLPS



(c) 1_1,75_FPS°



(d) 1_1,75_FPS+700



(e) 1_1,75_FPS+1150

Bild 57: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von unterschiedlich gesinterten Proben aus X40MnCrMo19-17-1(Tab. 3). Ergebnisse der quantitativen EDX-Analysen mit sind Tabelle 18 zu entnehmen.

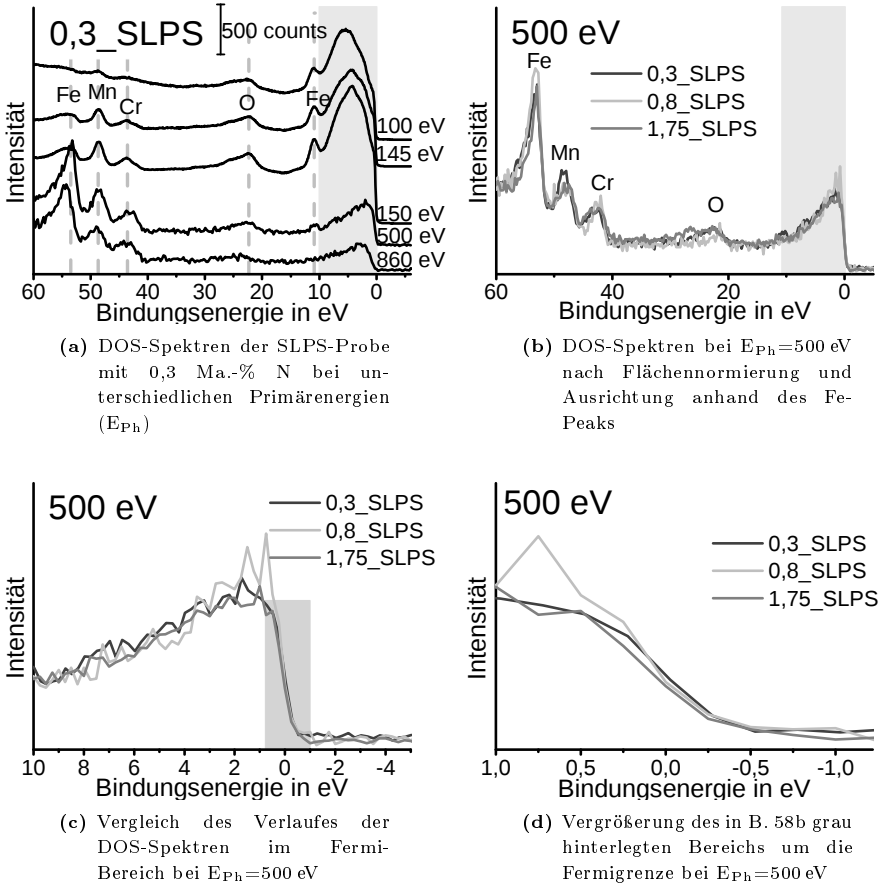


Bild 58: Ergebnisse der Untersuchung der Zustandsdichte von mittels SLPS verdichteten Proben des Stahls X40MnCrMo19-17-1 mit unterschiedlichen Stickstoffgehalten (Tab. 4) mittels Photoelektronenspektroskopie. Gemessen am Dortmunder Elektronenspeicherring DELTA, Beamline 5.

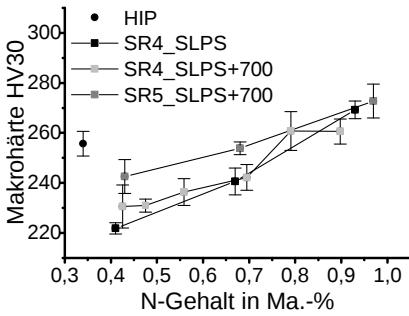


(a) mit Fe-Folie

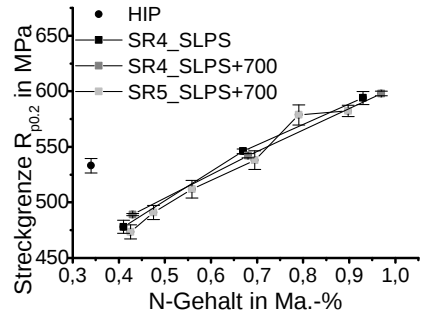


(b) ohne Fe-Folie

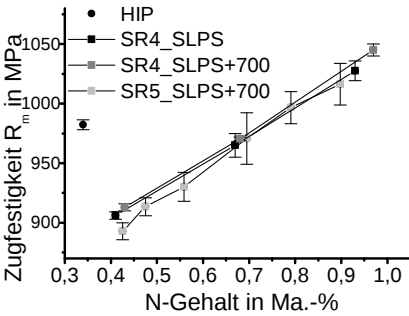
Bild 59: Gegenüberstellung zweier innerhalb eines Zyklus verdichteten Sinterproben aus X40MnCrMo19-17-1: a) mit und b) ohne Auskleidung des Korundtiegels mit Reineisenfolie.



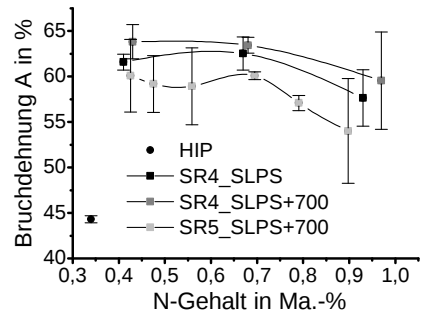
(a) Makrohärte



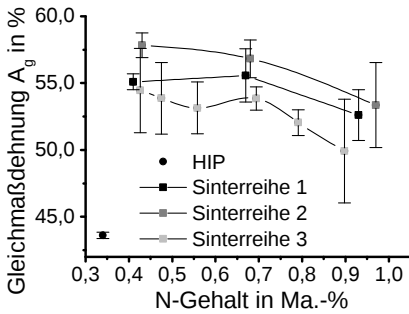
(b) Streckgrenze



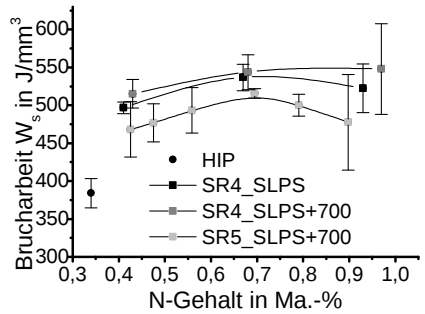
(c) Zugfestigkeit



(d) Bruchdehnung



(e) Gleichmaßdehnung



(f) Brucharbeit

Bild 60: Ergebnisse der Zugversuche an gesinterten Proben des Stahls X40MnCrMo19-17-1 der Sinterreihen 4 (Tab. 6) und 5 (Tab. 7) in Abhängigkeit von dem Stickstoffgehalt.

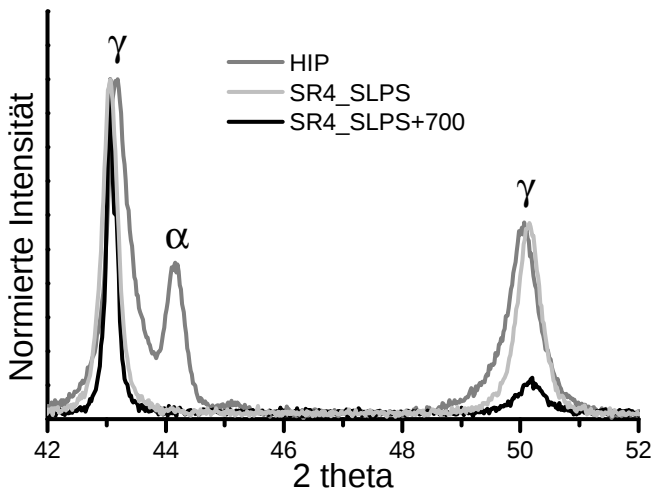
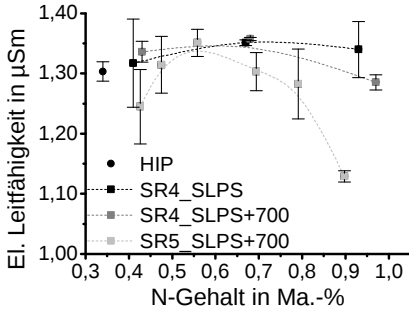
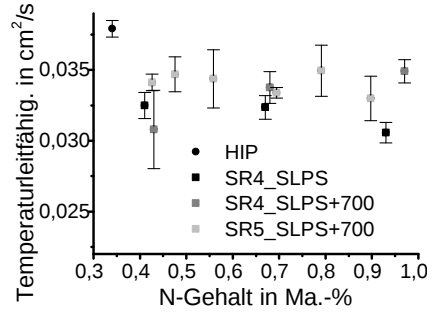


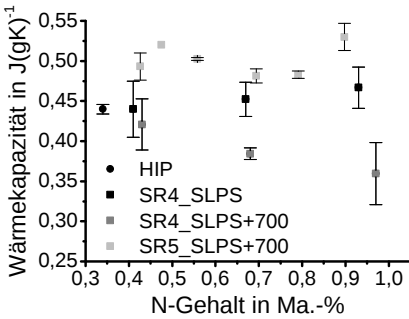
Bild 61: Ergebnisse der XRD-Analyse der gelängten Bereiche von gezogenen Proben aus den Sinterlingen 4_1,75_SLPS (Tab. 6) und 4_1,75_SLPS+700 (Tab. 7) sowie einer gehippten gelängten Probe.



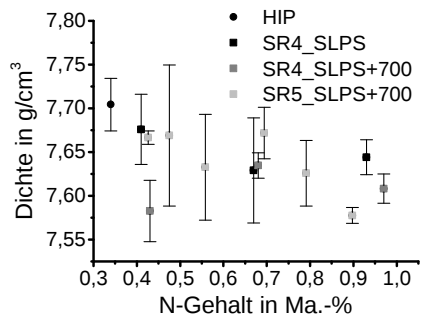
(a) Elektrische Leitfähigkeit



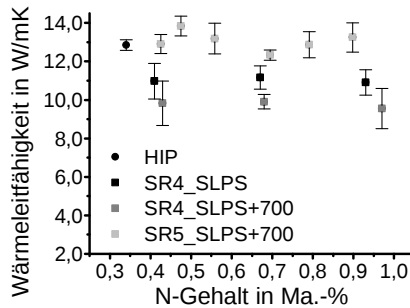
(b) Temperaturleitfähigkeit



(c) Wärmekapazität



(d) Dichte



(e) Wärmeleitfähigkeit

Bild 62: Physikalische Kennwerte, gemessen an gesinterten Proben des X40 der Sinterreihen 4 (Tab. 6) und 5 (Tab. 7) in Abhängigkeit von dem Stickstoffgehalt.

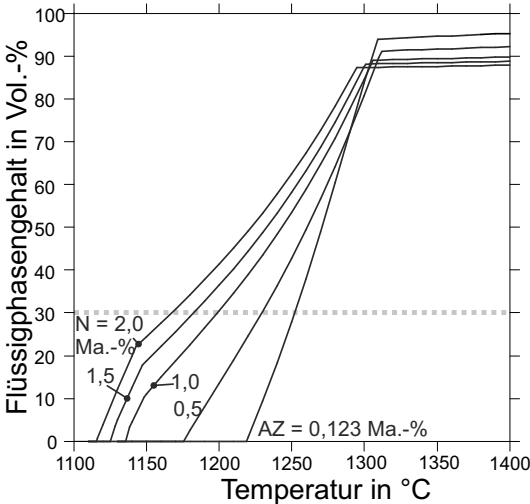


Bild 63: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Flüssigphasengehalte des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 mit unterschiedlichen N-Gehalten als Funktion der Temperatur.

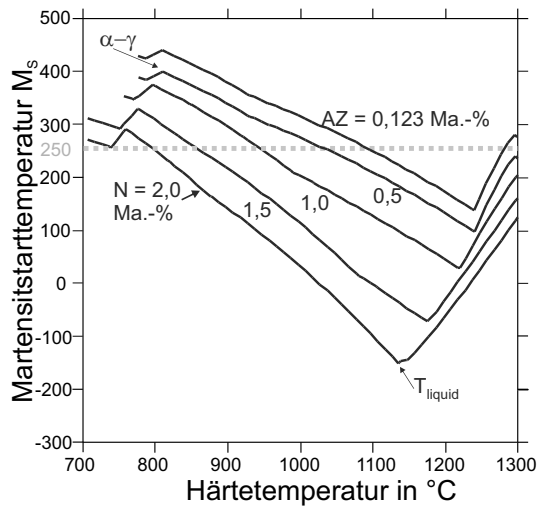
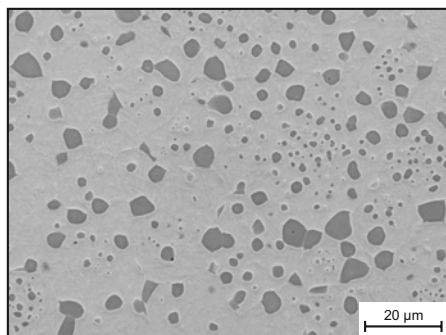
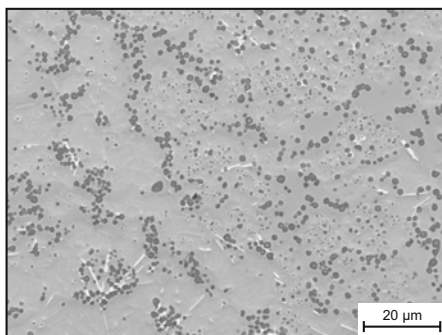


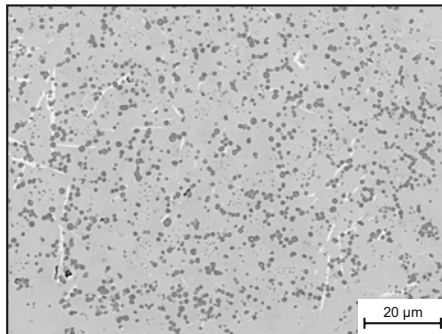
Bild 64: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Verläufe der Martensitstarttemperatur des Kaltarbeitsstahls X245VCrMo9-4-4 mit unterschiedlichen N-Gehalten als Funktion der Temperatur.



(a) REM-Aufnahme der Probe
X245_SR1_Vac

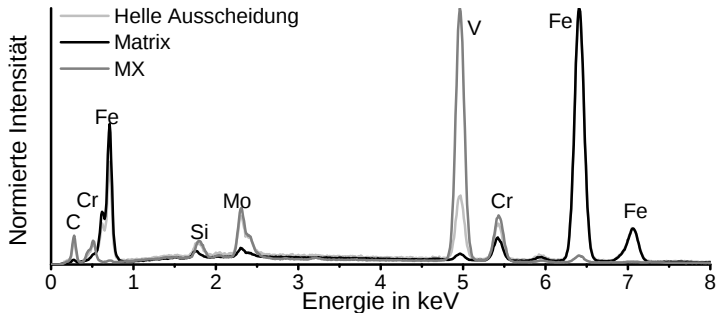


(b) REM-Aufnahme der Probe
X245_SR1_N2

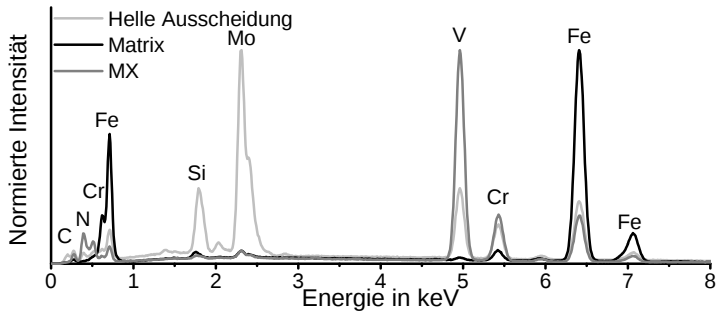


(c) REM-Aufnahme der Probe
X245_SR2_N2

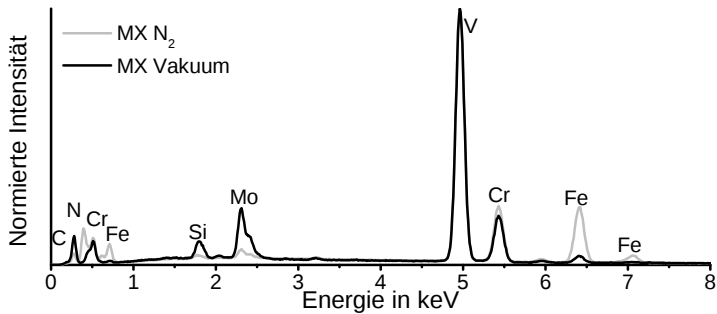
Bild 65: Gefügeschliffe gesinteter Proben aus Kaltarbeitsstahlpulver aus X245VCrMo9-4-4: a) unter Vakuum b) unter geregelter Stickstoffatmosphäre mit einer Sintertemperatur von 1170 °C und c) unter geregelter Stickstoffatmosphäre mit einer Sintertemperatur von 1160 °C.



(a) EDX-Analyse der Probe X245_SR1_Vac



(b) EDX-Analyse der Probe X245_SR1_N2



(c) EDX-Analyse der MX der Proben X245_SR1_Vac und X245_SR1_N2

Bild 66: EDX-Analysen der verschiedenen Phasen der direktgehärteten Proben des Stahls X245VCrMo9-4-4 unter Vakuum bzw. Stickstoff der Sinterreihe 1 (vgl. Bild 66a und b).

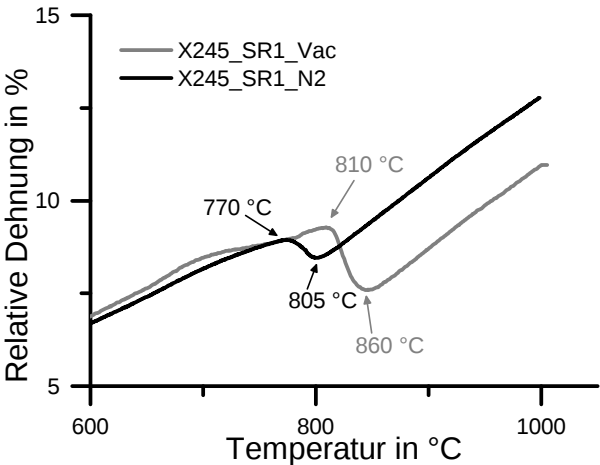


Bild 67: Dilatometrische Bestimmung der Umwandlungstemperaturen der direktgehärteten Proben des Stahls X245VCrMo9-4-4 unter Vakuum bzw. Stickstoff der Sinterreihe 1.

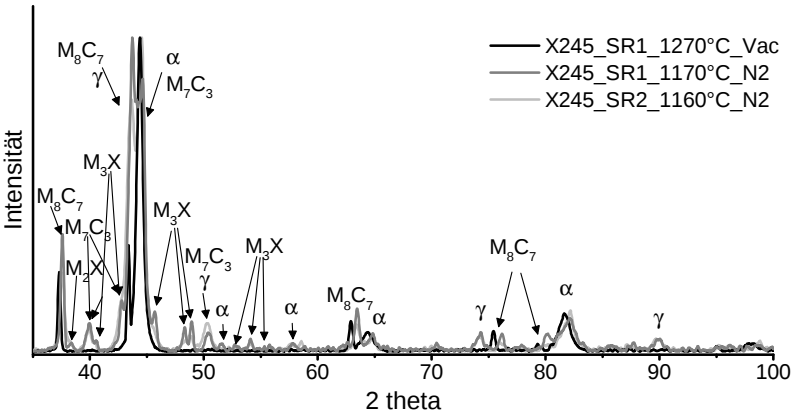


Bild 68: Diffraktogramme der direktgehärteten Proben des Stahls X245VCrMo9-4-4 unter Vakuum bzw. Stickstoff der Sinterreihen SR 1 und 2.

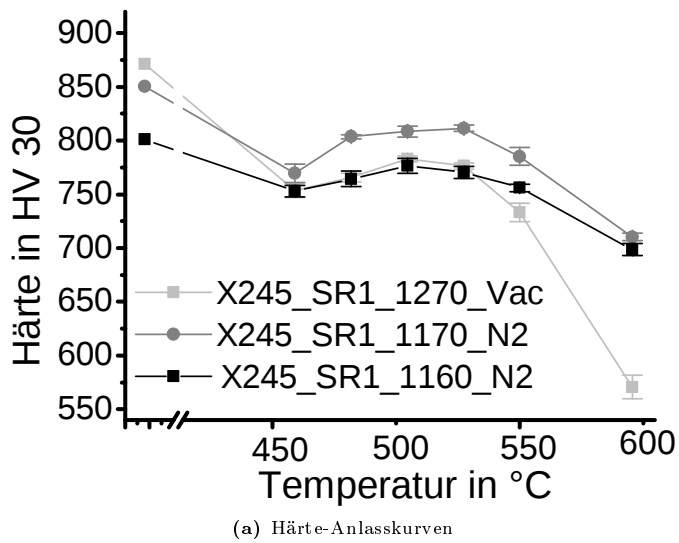


Bild 69: Härte-Anlasskurven der direktgehärteten Proben des Stahls X245VCrMo9-4-4 unter Vakuum bzw. Stickstoff der Sinterreihen SR 1 und SR 2.

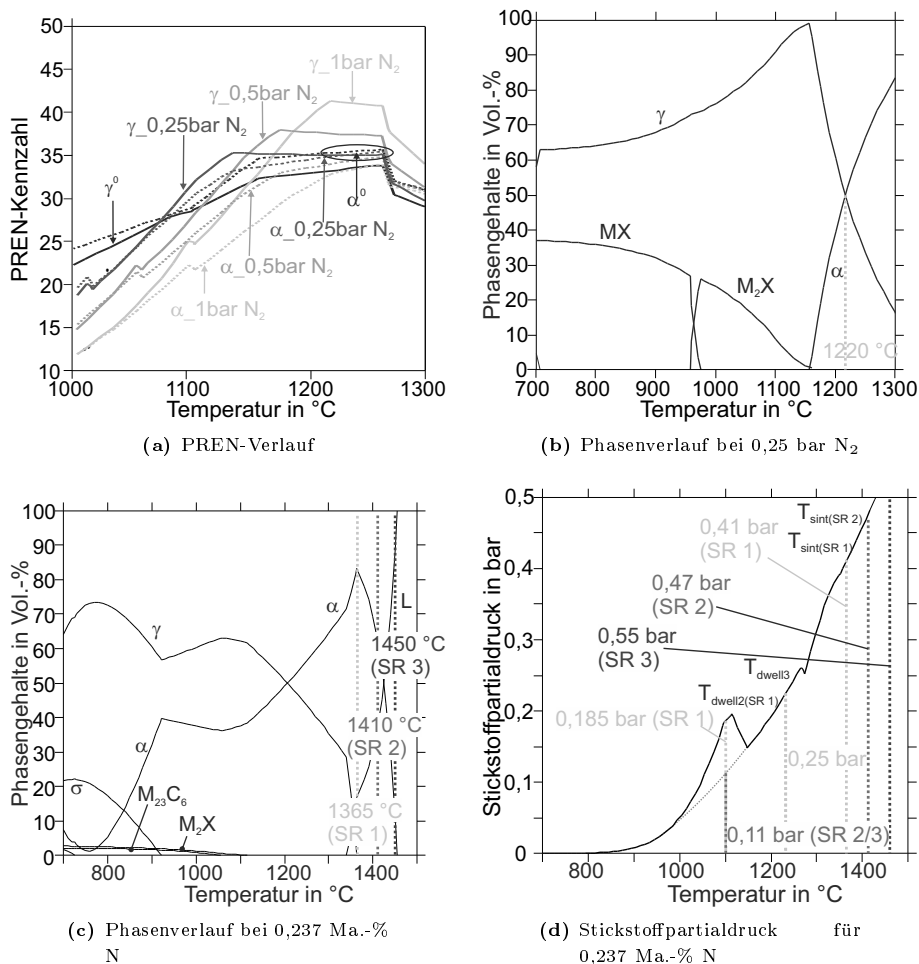
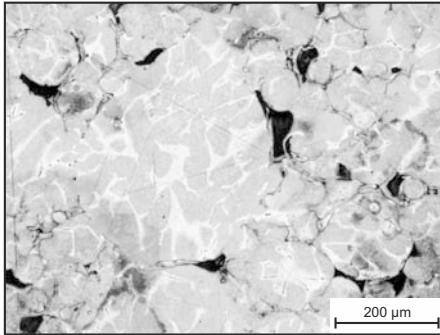
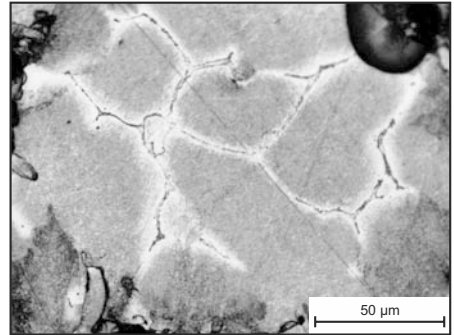


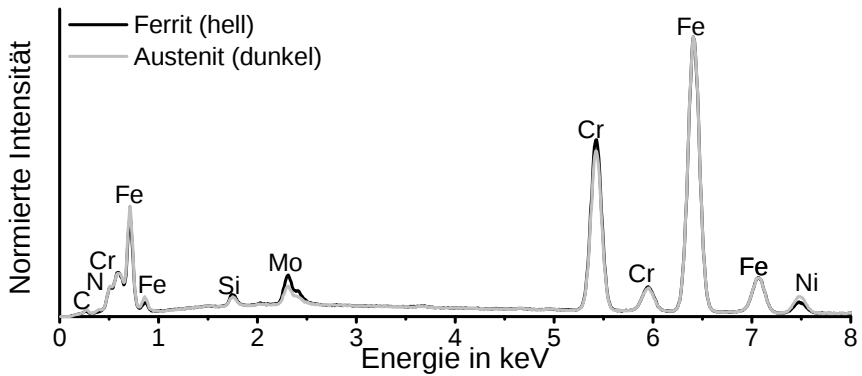
Bild 70: Thermodyn. Gleichgewichtsberechnungen zur Auslegung der Sinterreihe 1 und 2 des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3: a) PREN-Kennzahl der Matrixphasen in Abh. der Temperatur für verschiedene N-Partialdrücke. Gekennzeichnet ist der Bereich der ähnlichen PREN-Kennzahlen beider Phasen b) Phasenverlauf bei einem N-Partialdruck von 0,25 bar. Gekennzeichnet ist die Temperatur bei einem ausgeglichenem Phasenverhältnis. c) Phasenverlauf bei 0,237 Ma.-% N. Gekennzeichnet ist die gewählte Sintertemperatur (T_{sint}) d) N-Partialdruck für einen Sollstickstoffgehalt von 0,237 Ma.-%. Gekennzeichnet sind die Partialdrücke bei der Durchstickungshaltestufe ($T_{\text{dwell}2}(\text{SR 1})$), bei Sintertemperatur (T_{sint}) und bei der Haltestufe zur Einstellung eines ausgeglichenen Phasenverhältnisses ($T_{\text{dwell}3}$).



(a) Gefügebild des Sinterlings X2_SR 1

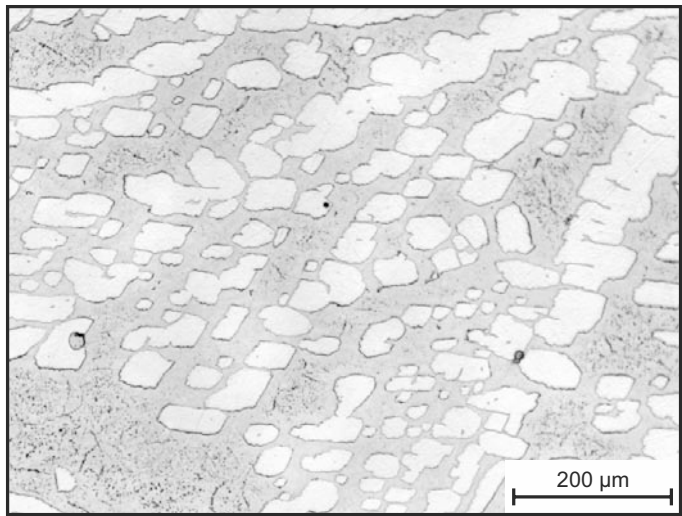


(b) Gefügebild des Sinterlings X2_SR 1, Detail

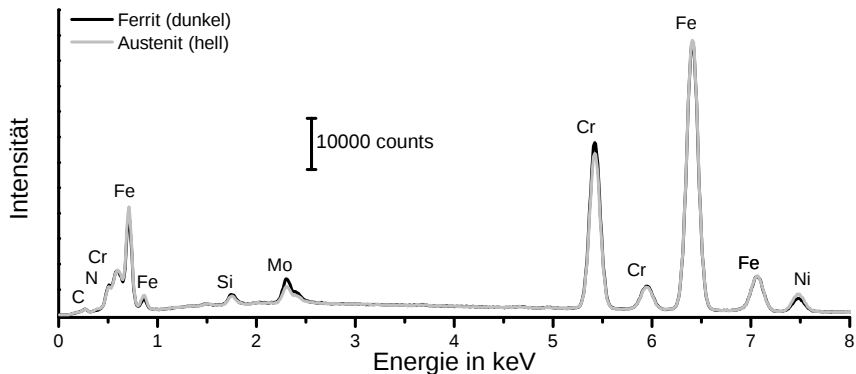


(c) EDX-Analyse der Probe SR 1

Bild 71: Ergebnisse der Sinterreihe 1 des Duplexstahls: a) Lichtmikroskopische Aufnahme nach Ätzung in V2A bei 50 °C, 2 s. Zu erkennen sind die beiden Phasen Ferrit (hell) und Austenit (dunkel) sowie Ausscheidungen a) Detailaufnahme der detektierten Ausscheidungen entlang der Korngrenzen c) EDX-Analyse der Matrixphasen im Vergleich.

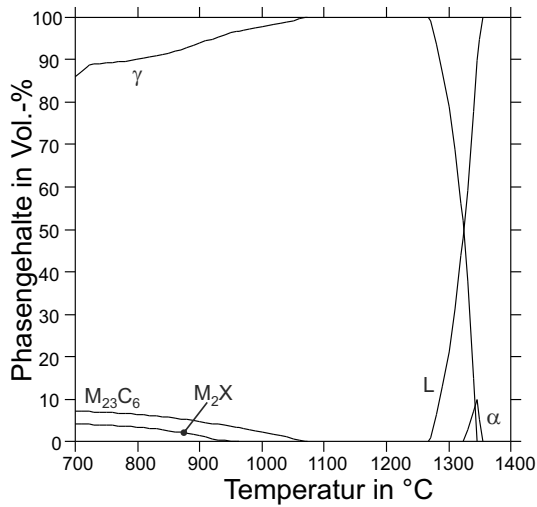


(a) Gefügebild des Sinterlings X2_SR 3

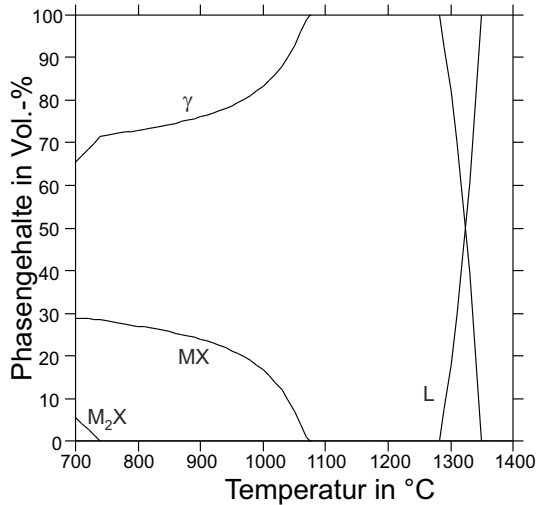


(b) EDX-Analyse der Probe X2_SR 3

Bild 72: Ergebnisse der Sinterreihe 3 des Duplexstahls: a) Lichtmikroskopische Aufnahme nach Ätzung in V2A bei 50 °C, 2 s b) EDX-Analyse der Matrixphasen im Vergleich.



(a) Ohne Gas-Festkörperinteraktion



(b) Mit Gas-Festkörperinteraktion

Bild 73: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Phasengehalte des Stahls X40MnCrMo19-17-1 als Funktion der Temperatur: a) mit und b) ohne Berücksichtigung einer Gas-Festkörperinteraktion.

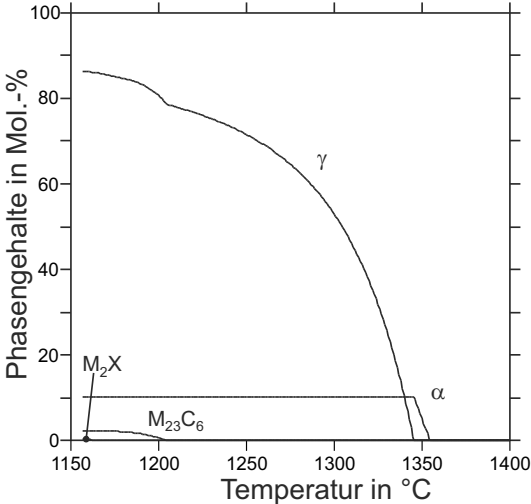


Bild 74: Scheil-Simulation des X40MnCrMo19-17-1.

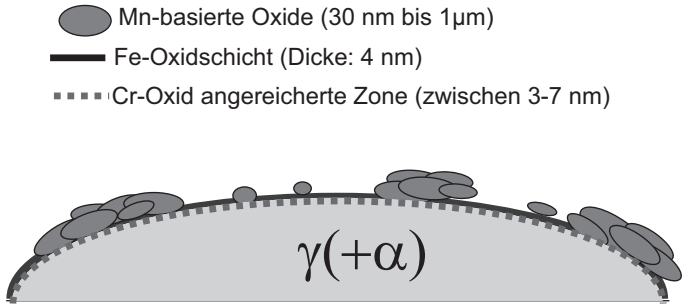


Bild 75: Skizze des Oberflächenzustands des Stahls X40MnCrMo19-17-1. Gewonnen aus den oberflächensensitiven XPS-, REM- und EDX-Messungen. Nach [101].

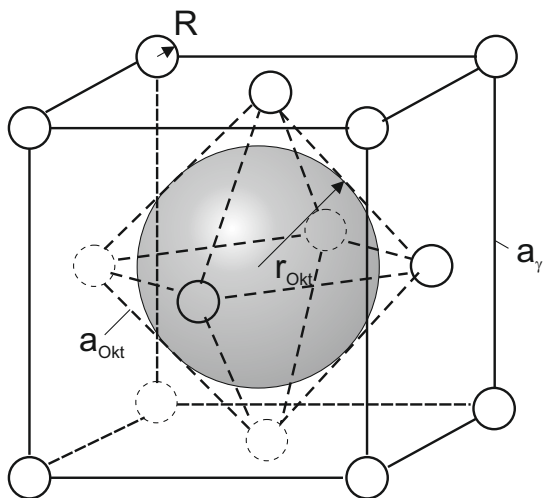


Bild 76: Skizze der fcc-Okttaederlücke und der Inkugel, Skizze basiert auf [15], Fig 1.1.

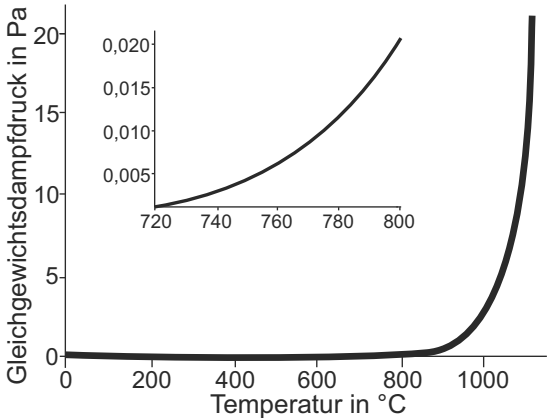


Bild 77: Partialdruck des Mangans im thermodynamischen Gleichgewicht.

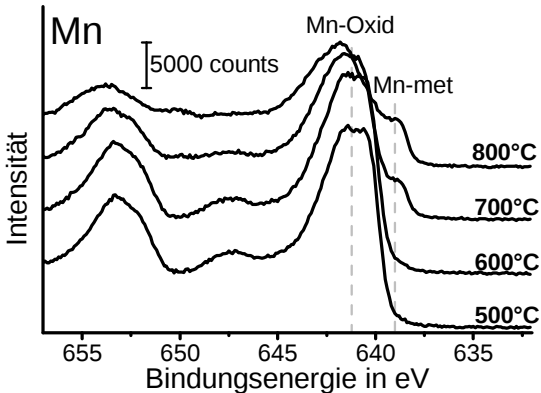
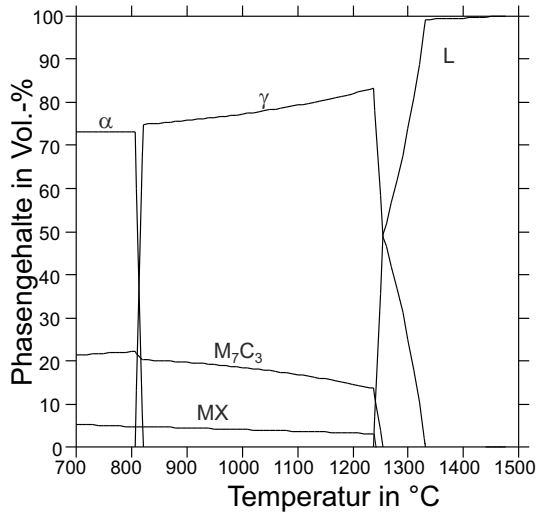
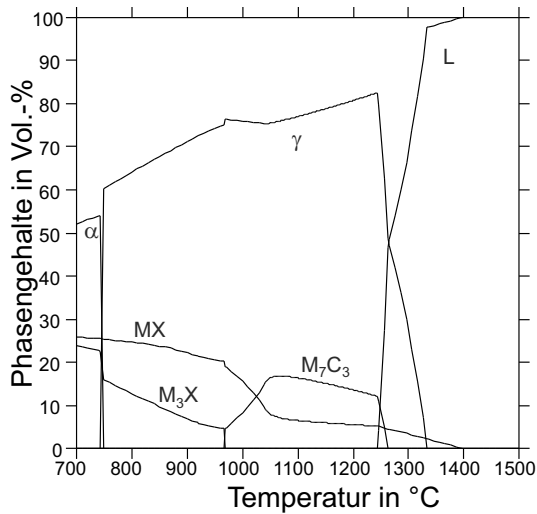


Bild 78: Elementscans des Mangans nach der Wärmebehandlung zwischen 500 °C und 800 °C unter 1 bar Stickstoff. Eine deutliche Verschiebung des Mn-Peaks bei 800 °C ist sichtbar.



(a) Ohne Gas-Festkörperinteraktion



(b) Mit Gas-Festkörperinteraktion

Bild 79: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Phasengehalte des Kaltarbeitsstahls X230CrVMo13-4 als Funktion der Temperatur: a) mit und b) ohne Berücksichtigung einer Gas-Festkörperinteraktion.

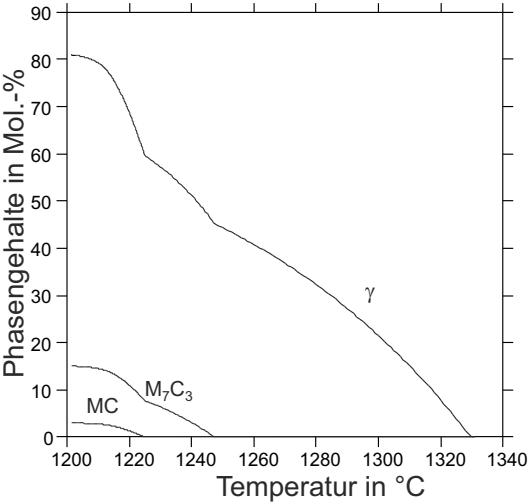
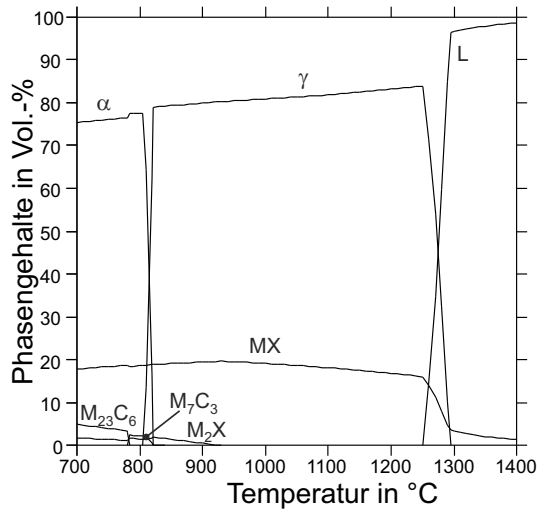
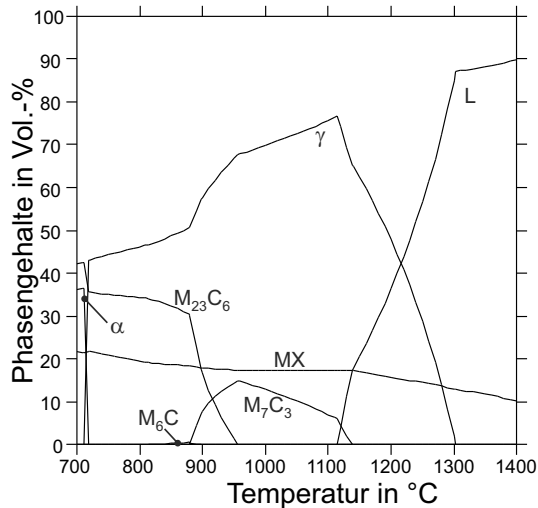


Bild 80: Scheil-Simulation des Stahls X230CrVMo13-4.



(a) Ohne Gas-Festkörperinteraktion



(b) Mit Gas-Festkörperinteraktion

Bild 81: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Phasengehalte des Stahls X245VCrMo9-4 als Funktion der Temperatur: a) mit und b) ohne Berücksichtigung einer Gas-Festkörperinteraktion.

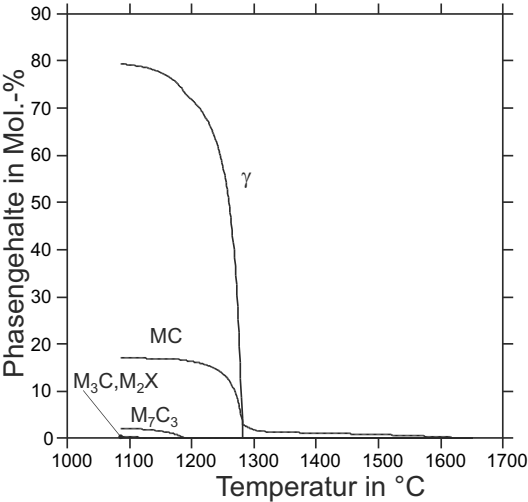
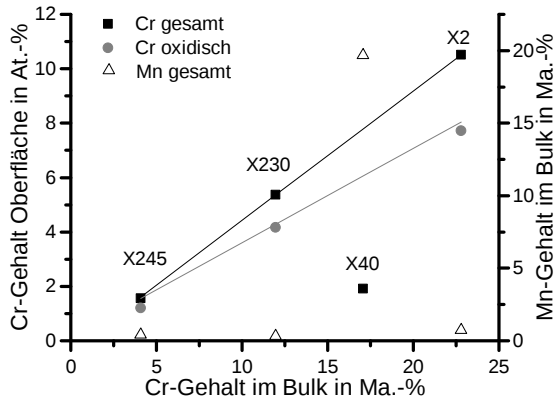
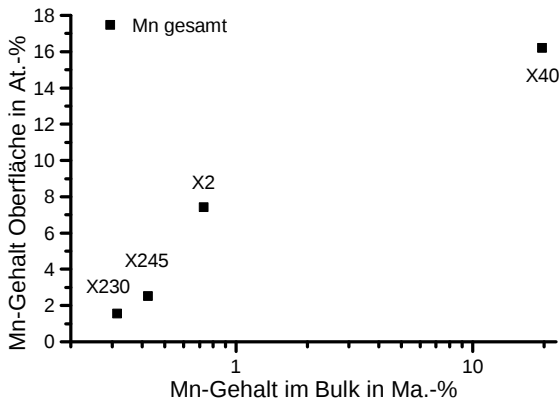


Bild 82: Scheil-Simulation des Stahls X245VCrMo9-4-4.



(a) Abhängigkeit der Chromatome an der Oberfläche vom Gesamtchromgehalt und deren Beeinflussung durch den Gesamt-mangangehalt.



(b) Abhängigkeit der Manganatome an der Oberfläche vom Gesamt-mangangehalt.

Bild 83: Einfluss der sauerstoffaffinen Elemente Cr und Mn auf die Oberflächenzusammensetzung der untersuchten Pulver.

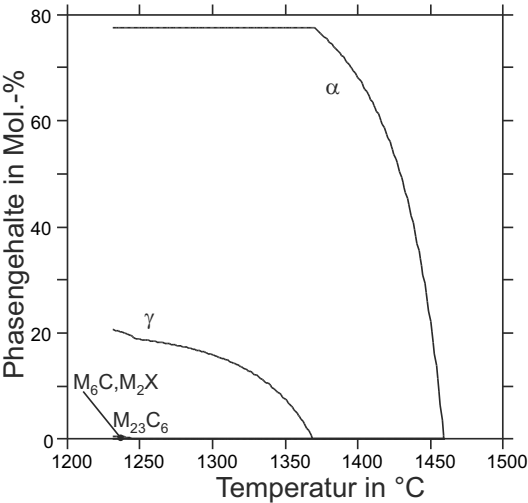
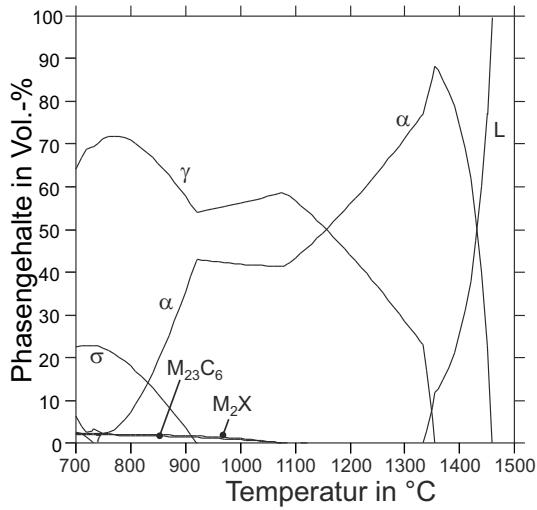
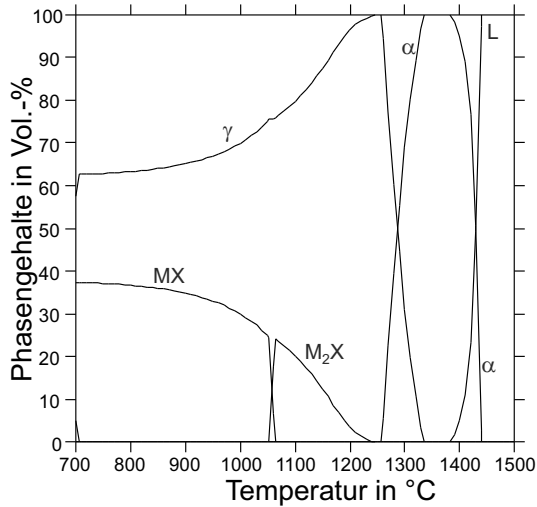


Bild 84: Scheil-Simulation des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3.



(a) Ohne Gas-Festkörperinteraktion



(b) Mit Gas-Festkörperinteraktion

Bild 85: Mittels thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen ermittelte Phasengehalte des Duplexstahls X2CrNiMo22-5-3 als Funktion der Temperatur: a) mit und b) ohne Berücksichtigung einer Gas-Festkörperinteraktion.

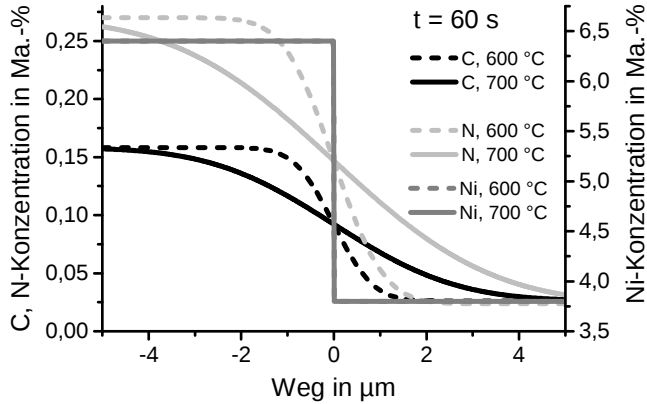


Bild 86: Darstellung der berechneten Konzentrationsprofile der Elemente C, N und Ni im austenitischen Gitter bei 600 °C und 700 °C nach 60 s.

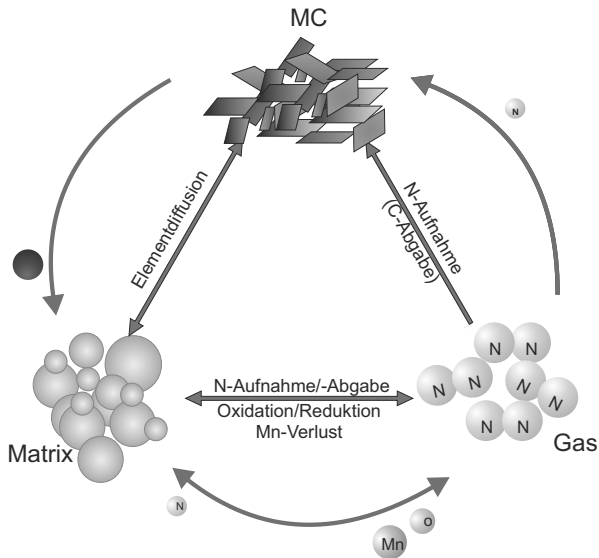


Bild 87: Darstellung der möglichen Wechselwirkungen im System Matrix-Hartphase-Atmosphäre während des Sinterns eines pulvermetallurgischen Metallverbundwerkstoffs aus dem CrMn-Austenit X40MnCrMo19-17-1 und kardi-schen Hartphasen.

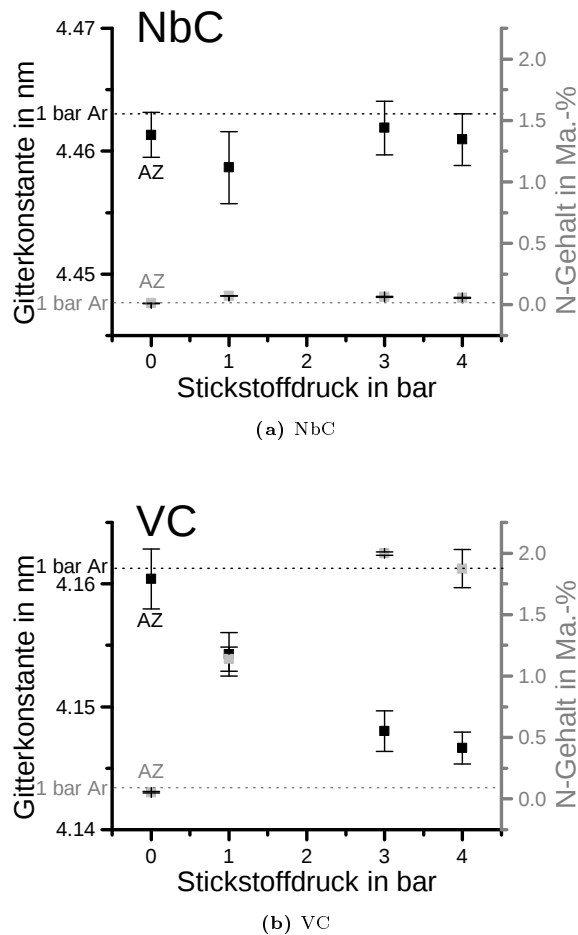
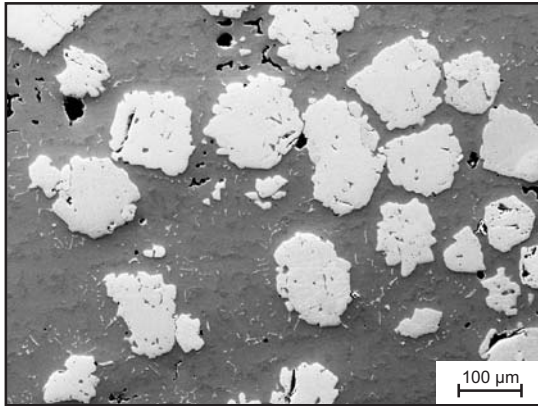
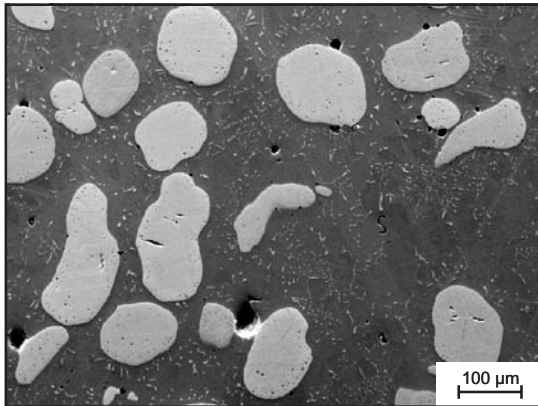


Bild 88: Gitterkonstanten und Stickstoffgehalt der Hartphasen NbC und VC nach einer Wärmebehandlung unter verschiedenen Stickstoffdrücken für 1 h bei 1360 °C sowie des Karbids im Ausgangszustand (AZ). Gestrichelte Linien zeigen die Ergebnisse einer Referenzmessreihe nach der Wärmebehandlung bei 1360 °C unter 1 bar Ar.



(a) MMC, gesintert unter Stickstoff



(b) MMC, gesintert unter Argon

Bild 89: REM-Aufnahmen von pulvermetallurgisch hergestellten Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen mit 80 Vol.-% X40MnCrMo19-17-1 und 20 Vol.-% NbC nach der Sinterung bei 1360 °C für 1 h unter a) 1 bar Stickstoff und b) 1 bar Ar.

Literaturverzeichnis

- [1] BARGEL, Hans-Jürgen ; HILBRANS, Hermann ; SCHULZE, Günter: *Werkstoffkunde*. 10. Berlin [u.a.] : Springer, 2008. – ISBN 9783540792963
- [2] WANG, Guixan: *Härtbare nichtrostende PM-Stähle und Stahlverbunde mit hohem Stickstoffgehalt*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 1992
- [3] ESCHER, Christoph: *Druckaufgestickte Stähle für Verbrennungsmotoren*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 1999
- [4] STREICH, Wolf-Dietrich: *Eignung neuer stickstofflegierter Stähle für Ventile in Verbrennungsmotoren*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2001
- [5] SCHMALT, Fabian: *Nutzung der Löslichkeit von C+N in nichtrostenden Stählen*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2004
- [6] RIEDNER, Sascha: *Höchstfeste nichtrostende austenitische CrMn-Stähle mit (C+N)*. Bochum and Germany, Ruhr-Universität, Diss., 2010
- [7] WEBER, Sebastian: *Gezielte Ausnutzung des Stofftransportes zur Herstellung neuartiger PM-Hartverbundwerkstoffe auf Eisenbasis*. Bochum and Germany, Ruhr-Universität, Diss., 2005
- [8] KRASOKHA, N.: *Einfluss der Sinteratmosphäre auf das Verdichtungsverhalten hochlegierter PM-Stähle*. Bochum and Germany, Ruhr-Universität, Diss., 2012
- [9] BLÜM, Michael: *Neuartige Schichtverbundwerkstoffe zur Standzeiterhöhung verschleißbeanspruchter Werkzeuge für die Mineralverarbeitung*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2014

- [10] AGUIRRE, I. ; GIMENEZ, S. ; GOMEZ-ACEBO, T. ; TALACCHIA, S. ; ITURRIZA, I.: Sintering of modified M35MHV HSS under different nitrogen pressures. In: *Powder Metallurgy* 44 (2001), Nr. 3, S. 211–220. <http://dx.doi.org/10.1179/003258901666365>. – DOI 10.1179/003258901666365. – ISSN 00000000
- [11] WEBER, Sebastian ; THEISEN, Werner: Critical investigation of high temperature gas nitriding of a PM tool steel. In: *International Journal of Materials Research (formerly Zeitschrift fuer Metallkunde)* 102 (2011), Nr. 01, S. 17–24. <http://dx.doi.org/10.3139/146.110447>. – DOI 10.3139/146.110447. – ISSN 18625282
- [12] AGUIRRE, I. ; GIMENEZ, S. ; TALACCHIA, S. ; GÓMEZ-ACEBO, T. ; ITURRIZA, I.: Effect of nitrogen on supersolidus sintering of modified M35M high speed steel. In: *Powder Metallurgy* 42 (1999), Nr. 4, S. 353–357. <http://dx.doi.org/10.1179/003258999665701>. – DOI 10.1179/003258999665701. – ISSN 00325899
- [13] HILL, H. ; WEBER, S. ; SIEBERT, S. ; HUTH, S. ; THEISEN, W.: Comprehensive Investigations of the Supersolidus Liquid-Phase Sintering of Two Plastic Mold Steels. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (2010), Nr. 3, S. 686–695. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-009-0148-z>. – DOI 10.1007/s11661-009-0148-z. – ISSN 1073–5623
- [14] WEBER, L. ; UGGOWITZER, P.J: Partitioning of chromium and molybdenum in super duplex stainless steels with respect to nitrogen and nickel content. In: *Materials Science and Engineering: A* 242 (1998), Nr. 1-2, S. 222–229. [http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093\(97\)00521-2](http://dx.doi.org/10.1016/S0921-5093(97)00521-2). – DOI 10.1016/S0921–5093(97)00521–2. – ISSN 09215093
- [15] GAVRILIUK, V. G. ; BERNS, Hans: *High nitrogen steels: Structure, properties, manufacture, applications*. Berlin and London : Springer, 2011. – ISBN 9783642085673
- [16] LUKAS, H. L. ; FRIES, Suzana G. ; SUNDMAN, Bo: *Computational thermodynamics: The CALPHAD method*. Cambridge : Cambridge University Press, 2007. – ISBN 9780521868112

- [17] SAUNDERS, N. ; MIODOWNIK, A. P.: *CALPHAD (calculation of phase diagrams): A comprehensive guide*. Oxford and New York : Pergamon, 1998. – ISBN 9780080421292
- [18] REIS, R. F. ; MALISKA, A. M. ; BORGES, P. C.: Nitrogen surface enrichment of austenitic stainless steel ISO 5832-1. In: *Journal of Materials Science* 46 (2011), Nr. 3, S. 846–854. <http://dx.doi.org/10.1007/s10853-010-4827-3>. – DOI 10.1007/s10853-010-4827-3. – ISSN 0022-2461
- [19] HERMAS, A. A. ; HASSAB-ALLAH, I. M.: In: *Journal of Materials Science* 36 (2001), Nr. 14, 3415–3422 S. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1017903810763>. – DOI 10.1023/A:1017903810763. – ISSN 00222461
- [20] BERNIS, Hans ; RIEDNER, Sascha ; GAVRILIUK, V. G.: High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Part I: Constitution, Heat Treatment, Properties, Application. In: *Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels (HNS 09)*, S. 140–149
- [21] GAVRILJUK, V.G ; SHANINA, B.D ; BERNIS, H.: A physical concept for alloying steels with carbon+nitrogen. In: *Materials Science and Engineering: A* 481-482 (2008), S. 707–712. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2006.11.186>. – DOI 10.1016/j.msea.2006.11.186. – ISSN 09215093
- [22] GAVRILJUK, V.G ; SHANINA, B.D ; BERNIS, H.: Ab initio development of a high-strength corrosion-resistant austenitic steel. In: *Acta Materialia* 56 (2008), Nr. 18, S. 5071–5082. <http://dx.doi.org/10.1016/j.actamat.2008.06.021>. – DOI 10.1016/j.actamat.2008.06.021. – ISSN 13596454
- [23] GAVRILJUK, V.G ; SHANINA, B.D ; BERNIS, Hans: On the correlation between electron structure and short range atomic order in iron-based alloys. In: *Acta Materialia* 48 (2000), Nr. 15, S. 3879–3893. – ISSN 13596454
- [24] SHANINA, B. D. ; GAVRILJUK, Valentin G. ; BERNIS, Hans: Atomic Interactions in Stainless Austenitic CrMn Steels Alloyed with C, N or (C+N). In: *Materials Science Forum* 539-543 (2007), S. 4993–4998. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.4993>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.539-543.4993. – ISSN 1662-9752

- [25] BERNs, Hans ; THEISEN, Werner: *Eisenwerkstoffe: Stahl und Gusseisen*. 4. Berlin : Springer, 2008. – ISBN 9783540799559
- [26] KOCAK, Hakan: *Tool Steel Handbook: A Handbook on Tool Steel Properties and Applications*. Turkey : Yonca Printing Services Ltd., 2009
- [27] WEBER, S. ; THEISEN, W. ; CASTRO, F. ; PYZALLA, A.: Influence of gas atmosphere and hard particle addition on the sintering behavior of high alloyed PM cold work tool steels. In: *Materials Science and Engineering: A* 515 (2009), Nr. 1-2, S. 175–182. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2009.02.056>. – DOI 10.1016/j.msea.2009.02.056. – ISSN 09215093
- [28] THEISEN, W. ; WEBER, S.: DFG-Forschungsantrag: Untersuchung des Flüssigphasensinterns vorlegierter Metallpulver auf Eisenbasis und dessen Beeinflussung durch Gas-Festkörperreaktionen. (2007/2008)
- [29] GARCÍA, C. ; MARTIN, F. ; BLANCO, Y. ; TIEDRA, M.P ; APARICIO, M.L: Influence of Sintering under Nitrogen Atmosphere on Microstructures of Powder Metallurgy Duplex Stainless Steels. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 40 (2009), Nr. 2, S. 292–301. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-008-9707-y>. – DOI 10.1007/s11661-008-9707-y. – ISSN 1073-5623
- [30] MARCU PUSCAS, T. ; MOLINARI, A. ; KAZIOR, J. ; PIECZONKA, T. ; NYKIEL, M.: Sintering transformations in mixtures of austenitic and ferritic stainless steel powders. In: *Powder Metallurgy* 44 (2001), Nr. 1, S. 48–52. <http://dx.doi.org/10.1179/003258901666167>. – DOI 10.1179/003258901666167. – ISSN 00000000
- [31] BERNs, Hans: *Hartlegierungen und Hartverbundwerkstoffe: Gefüge, Eigenschaften, Bearbeitung, Anwendung*. Berlin : Springer, 1998. – ISBN 3540629254
- [32] MOLA, M.: *Numerische Legierungsentwicklung eines nickelreduzierten Duplex-Stahls*. Bochum and Germany, Ruhr-Universität, Diss., 2004
- [33] HÄNNINEN, H. ; ROMU, J. ; ILOLA, R. ; TERVO, J. ; LAITINEN, A.: Effects of processing and manufacturing of high nitrogen-containing stainless steels on their mechanical, corrosion and wear properties. In: *Journal of Materials Processing Technology* 117 (2001), Nr. 3, S. 424–430. <http://dx.doi.org/>

- 10.1016/S0924-0136(01)00804-4. – DOI 10.1016/S0924-0136(01)00804-4. – ISSN 09240136
- [34] ORNATO, D.: High density sintering of duplex stainless steels. In: *Powder Metallurgy* 45 (2002), Nr. 4, S. 290–293. <http://dx.doi.org/10.1179/003258902225002491>. – DOI 10.1179/003258902225002491. – ISSN 00000000
- [35] BENGTTSSON, B.-O.: Progress in the Material Properties of Stainless Powder for Near Net Shape Parts. In: JERNKONTORET, THE SWEDISH STEEL PRODUCERS' ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of the 11th International Conference on Hot Isostatic Pressing*, 2014, S. 42–48
- [36] LARSSON, L. ; SÖDERBERG, H.: Properties of HIPed Hyper Duplex Stainless Steel. In: JERNKONTORET, THE SWEDISH STEEL PRODUCERS' ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of the 11th International Conference on Hot Isostatic Pressing*, 2014, S. 49–53
- [37] SCHATT, Werner (Hrsg.): *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Düsseldorf : VDI-Verl, 1994. – ISBN 3540621431
- [38] ROBERTS, G. A. ; KRAUSS, George ; KENNEDY, Richard L.: *Tool steels, fifth edition*. 5. Materials Park and Ohio : ASM International, 1998. – ISBN 0871705990
- [39] SCHATT, Werner: *Sintervorgänge*. Düsseldorf : VDI-Verl., 1992. – ISBN 3540621520
- [40] GERMAN, Randall M.: *Sintering theory and practice*. New York : Wiley, 1996. – ISBN 978-0-471-05786-4
- [41] LINDSKOG, Per: The future of ferrous PM In Europe. In: *Powder Metallurgy* 47 (2004), Nr. 1, S. 6–9. <http://dx.doi.org/10.1179/pom.2004.47.1.6>. – DOI 10.1179/pom.2004.47.1.6. – ISSN 00000000
- [42] CAPUS, Joseph M.: *Metal powders: A global survey of production, applications and markets, 1996-2005*. 3. Oxford : Elsevier Advanced Technology, 2000. – ISBN 1856173712
- [43] JERNKONTORET: *A guide to the solidification of steels*. Stockholm : Jernkontoret, 1977. – ISBN 9172601566

- [44] GERMAN, Randall M.: Supersolidus liquid-phase sintering of prealloyed powders. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 28 (1997), Nr. 7, S. 1553–1567. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-997-0217-0>. – DOI 10.1007/s11661-997-0217-0. – ISSN 1073–5623
- [45] BERNS, H. ; EDENHOFER, B. ; ZAUGG, R.: Industrial experience with case hardening of stainless steels by solution nitriding (SolNit). In: *Transactions of Materials and Heat Treatment Vol. 25* Bd. 5, S. 354–359
- [46] HAGEN, Jens: *Technische Katalyse: Eine Einführung*. Weinheim and New York and Basel and Cambridge and Tokyo : VCH, 1996. – ISBN 352728723x
- [47] BERNS, Hans ; GAVRILIUK, V. G.: Tempering of Martensitic Stainless Steel with 0.6 w/o Nitrogen and /or Carbon. In: *Journal de Physique IV* 7 (1997), Nr. C5, S. 263–268
- [48] GAVRILIUK, V. G. ; BERNS, HANS, RIEDNER, S.: *High Interstitial Stainless Austenitic Steels*. Springer Heidelberg New York Dordrecht London : Springer, 2013
- [49] SHANINA, B.D ; GAVRILJUK, V.G ; BERNS, Hans ; SCHMALT, Fabian: Concept of a new high-strength austenitic stainless steel. In: *Steel Research* 73 (2002), Nr. 3, S. 105–113
- [50] THIER, H. ; BÄUMEL, A. ; SCHMIDTMANN, E.: Einfluß von Stickstoff auf das Ausscheidungsverhalten des Stahles X 5CrNiMo 1713. In: *Archiv für Eisenhüttenwesen* 40 (1969), Nr. 4, S. 333–339
- [51] TOTTEN, George E.: *Steel heat treatment: Metallurgy and technologies*. 2. Boca Raton and FL : Taylor & Francis, 2007. – ISBN 0849384559
- [52] HOLLECK, Helmut: *Materialkundlich-technische Reihe*. Bd. 6: *Binäre und ternäre Carbid- und Nitridsysteme der Übergangsmetalle: Mit 29 Tabellen*. Berlin [u.a.] : Borntraeger, 1984. – ISBN 3–443–23007–5
- [53] HILL, H. ; WEBER, S. ; SIEBERT, S. ; THEISEN, W.: Liquid Phase Sintering of High-Alloyed Plastic Mould Steels: Calculations and Experimental Findings on

- Atmospheric Influences. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of Euro PM2009*, European Powder Metallurgy Ass, 2009. – ISBN 978 1 899072 07 1
- [54] KIEFFER, R. ; NOWOTNY, H. ; ETTMAYER, P. ; FREUDHOFMEISTER, M.: Über die Beständigkeit von Übergangsmetallcarbiden gegen Stickstoff bis zu 300 at. In: *Monatshefte für Chemie* 101 (1970), S. 65–82
- [55] SPRINGER ; SPRINGER (Hrsg.): *Landolt-Börnstein-Tabellenwerk Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik und Technik*
- [56] DUWEZ, P. ; ODELL, F.: Phase Relationships in the Binary Systems of Nitrides and Carbides of Zirconium, Columbium, Titanium, and Vanadium. In: *Journal of the electrochemical society* 97 (1950), Nr. 10, S. 299–304
- [57] BRAUER, G. ; SCHNELL, W.-D: Carbonitride des Vanadiums. In: *J. Less-Common Metals* 7 (1964), S. 23–30
- [58] WEBER, S. ; THEISEN, W.: Optimised sintering route for cold work tool steels. In: *Powder Metallurgy* 49 (2006), Nr. 4, S. 355–362. <http://dx.doi.org/10.1179/174329006X128359>. – DOI 10.1179/174329006X128359. – ISSN 00000000
- [59] GIMÉNEZ, S. ; ITURRIZA, I.: Study of the sintering behaviour of PM HSS under Nitrogen atmospheres: Application to alloy design. In: *Proceedings of EuroPM 2003* Bd. 1, S. 251–258
- [60] HRYHA, Eduard ; GIERL, Christian ; NYBORG, Lars ; DANNINGER, H. ; DUDROVA, Eva: Surface composition of the steel powders pre-alloyed with manganese. In: *Applied Surface Science* 256 (2010), Nr. 12, S. 3946–3961. <http://dx.doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.01.055>. – DOI 10.1016/j.apsusc.2010.01.055. – ISSN 01694332
- [61] DANNINGER, H. ; LEITNER, Gerd: Entgasungs- und Reduktionsprozesse beim Sintern von Eisenwerkstoffen. In: *Pulvermetallurgie: Material - Prozeß - Anwendung*. Hagen : ISL-Verl., 2003. – ISBN 3–933842–67–0, S. 211–234
- [62] CHASOGLOU, Dimitris: *Surface Chemical Characteristics of Chromium-alloyed Steel Powder and the Role of Process Parameters during Sintering*. Gothenburg and Sweden, Chalmers University of Technology, Diss., 2012

- [63] BEISS, P.: *Sintering Atmospheres for PM steels*. 1999 (Workshop "Sintering Atmospheres")
- [64] GERMAN, Randall M.: Supersolidus Liquid Phase Sintering Part I: Process Review. In: *The international Journal of Powder Metallurgy* 26 (1990), Nr. 1, S. 25–34
- [65] BORGSTRÖM, H. ; NYBORG, L.: Effect of vacuum annealing and nitrogen alloying on gas atomised M4 high speed steel powder. In: *Powder Metallurgy* 49 (2006), Nr. 1, S. 48–56. <http://dx.doi.org/10.1179/174329006X98353>. – DOI 10.1179/174329006X98353. – ISSN 00325899
- [66] HRYHA, Eduard ; NYBORG, Lars ; GIERL, Christian ; DANNINGER, H. ; BENGTSSON, S.: Surface Analysis of Prealloyed Steel Powders: Qualitative and Quantitative Aspects. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010* Bd. 1, 2010, S. 25–32
- [67] MORTIMER, Charles E. ; MÜLLER, Ulrich: *Chemie: Das Basiswissen der Chemie*. 8. Stuttgart : Thieme, 2003. – ISBN 3134843080
- [68] HRYHA, Eduard ; DUDROVA, Eva ; NYBORG, Lars: Critical Aspects of Alloying of Sintered Steels with Manganese. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 41 (2010), Nr. 11, 2880–2897. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-010-0357-5>. – DOI 10.1007/s11661-010-0357-5. – ISSN 1073-5623
- [69] MITCHELL, S. C. ; CIAS, A.: Carbothermic Reduction of Oxides During Nitrogen Sintering of Manganese and Chromium Steels. In: *Powder Metallurgy Progress* 4 (2004), Nr. 3, S. 132–142
- [70] HRYHA, Eduard ; NYBORG, Lars: Oxide Transformation During Sintering Of Prealloyed Water Atomized Steel Powder. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010* Bd. 2, 2010, S. 268–275
- [71] GRZESIK, Z.: Thermodynamics of Gaseous Corrosion. In: ASM INTERNATIONAL (Hrsg.): *ASM Handbook: Vol 13A*. 2003, S. 90–96
- [72] DANIELEWSKI, M.: Gaseous Corrosion Mechanisms. In: ASM INTERNATIONAL (Hrsg.): *ASM Handbook: Vol 13A*. 2003, S. 106–114

- [73] NYBORG, L. ; NORELL, M. ; OLEFJORD, I.: Surface studies of powder metallurgical stainless steel. In: *Surface and Interface Analysis* 19 (1992), Nr. 1-12, S. 607–614. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.7401901113>. – DOI 10.1002/sia.7401901113. – ISSN 0142–2421
- [74] HRYHA, Eduard ; DUDROVA, Eva ; NYBORG, Lars: On-line control of processing atmospheres for proper sintering of oxidation-sensitive PM steels. In: *Journal of Materials Processing Technology* 212 (2012), Nr. 4, S. 977–987. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2011.12.008>. – DOI 10.1016/j.jmatprotec.2011.12.008. – ISSN 09240136
- [75] HRYHA, Eduard ; DUDROVA, Eva: The Sintering Behaviour of Fe-Mn-C Powder System, Correlation between Thermodynamics and Sintering Process, Manganese Distribution and Microstructure Composition, Effect of Alloying Mode. Version: 2011. <http://publications.lib.chalmers.se/cpl/record/index.xsql?pubid=138142>. In: INTech (Hrsg.): *Application of Thermodynamics to Biological and Materials Science*. 2011, 573–602
- [76] BOCCHINI, G. F.: Influence of Controlled Atmospheres on the Proper Sintering of Carbon Steels. In: *Powder Metallurgy Progress* 4 (2004), Nr. 1, S. 1–34
- [77] KRUGER, J.: Passivity. In: ASM INTERNATIONAL (Hrsg.): *ASM Handbook: Vol 13A*. 2003, S. 61–67
- [78] IZAWA, C. ; WAGNER, S. ; MARTIN, M. ; WEBER, S. ; BOURGEON, A. ; PARGETER, R. ; MICHLER, T. ; PUNDT, A.: SIMS study on the surface chemistry of stainless steel AISI 304 cylindrical tensile test samples showing hydrogen embrittlement. In: *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011), S. S885–S890. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jallcom.2010.12.143>. – DOI 10.1016/j.jallcom.2010.12.143. – ISSN 09258388
- [79] DANIELEWSKI, M.: Introduction to Fundamentals of Corrosion in Gases. In: ASM INTERNATIONAL (Hrsg.): *ASM Handbook: Vol 13A*. 2003, S. 87–89
- [80] ORO, R. ; CAMPOS, M. ; GIERL, Christian ; DANNINGER, H. ; TORRALBA, J.M.: Atmosphere Effects on Liquid Phase Sintering of PM Steels Modified with Master Alloy Additions. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010*, 2010

- [81] HRYHA, Eduard ; DUDROVA, Eva: The Sintering Behaviour of Fe-Mn-C Powder System, Correlation between Thermodynamics and Sintering Process, Mn Distribution and Microstructure. In: *Materials Science Forum* 534-536 (2007), S. 761-764. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.761>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.761. – ISSN 1662-9752
- [82] ORTIZ, P. ; PENUELA, J. S. ; GAMBA, O. ; MORENO, S.: Reduction Kinetics of Oxides in PM Steels. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010*, 2010
- [83] CHASOGLOU, Dimitris ; HRYHA, Eduard ; NYBORG, Lars: Surface Interactions during Sintering of Chromium-alloyed PM Steels in Different Atmospheres. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010* Bd. 2, 2010, 3-12
- [84] CHASOGLOU, Dimitris ; HRYHA, Eduard ; NYBORG, Lars: Effect of Sintering Atmosphere on the Transformation of Surface Oxides during the Sintering of Chromium Alloyed Steel. In: *Powder Metallurgy Progress* 9 (2009), Nr. 3, 141-155. <http://publications.lib.chalmers.se/cpl/record/index.xsql?pubid=121485>
- [85] FENG, Kai ; LOMBARDO, J.: High-temperature reaction networks in graphite furnaces. In: *Journal of Materials Science* 37 (2002), S. 2747-2753. – ISSN 0022-2461
- [86] ORTIZ, P. ; VARGAS, W.: Modelling Solid-Gas Interactions During Sintering of PM Steels. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of World Congress & Exhibition PM2010*, 2010
- [87] SPIESS, Lothar: *Moderne Röntgenbeugung: Röntgendiffraktometrie für Materialwissenschaftler, Physiker und Chemiker*. 2. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2009. – ISBN 9783835101661
- [88] KRYWKA, Christina ; STERNEMANN, Christian ; PAULUS, Michael ; JAVID, Nadeem ; WINTER, Roland ; AL-SAWALMIH, Ali ; YI, Sangbong ; RAABE, Dierk ; TOLAN, Metin: The small-angle and wide-angle X-ray scattering set-up at beamline BL9 of DELTA. In: *Journal of synchrotron radiation* 14 (2007), Nr.

- Pt 3, S. 244–251. <http://dx.doi.org/10.1107/S0909049507009727>. – DOI 10.1107/S0909049507009727. – ISSN 0909–0495
- [89] SCOTT, C.P. ; DRILLET, J.: A study of the carbon distribution in retained austenite. In: *Scripta Materialia* 56 (2007), Nr. 6, S. 489–492. <http://dx.doi.org/10.1016/j.scriptamat.2006.11.033>. – DOI 10.1016/j.scriptamat.2006.11.033. – ISSN 13596462
- [90] LEDBETTER, H. M. ; AUSTIN, M. W.: Dilation of an fcc Fe–Cr–Ni alloy by interstitial carbon and nitrogen. In: *Materials Science and Technology* 3 (1987), Nr. 2, S. 101–104. <http://dx.doi.org/10.1179/026708387790122945>. – DOI 10.1179/026708387790122945. – ISSN 02670836
- [91] CHENG, Liu ; BÖTTGER, A. ; KEIJSER, Th.H d. ; MITTEMEIJER, E.J: Lattice parameters of iron-carbon and iron-nitrogen martensites and austenites. In: *Scripta Metallurgica et Materialia* 24 (1990), Nr. 3, S. 509–514. [http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X\(90\)90192-J](http://dx.doi.org/10.1016/0956-716X(90)90192-J). – DOI 10.1016/0956-716X(90)90192-J. – ISSN 0956716X
- [92] ILSCHNER, Bernhard ; SINGER, Robert F.: *Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik: Eigenschaften, Vorgänge, Technologien ; mit 31 Tabellen*. 5. Berlin and and Heidelberg : Springer, 2010. – ISBN 9783642017339
- [93] HEINE, Burkhard: *Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften ; mit zahlreichen Tabellen*. München and and Wien : Fachbuchverl. Leipzig im Carl-Hanser-Verl., 2003. – ISBN 3446222847
- [94] BUCHOLD, Daniel H. M.: *Ein Beitrag zur Darstellung komplexer nanoskaliger Cyanide und Oxide sowie nanoskaliger Hohlkugeln in w/o-Mikroemulsionen*. 1. Göttingen : Cuvillier, 2007. – ISBN 9783867273176
- [95] WEISSBACH, Wolfgang: *Werkstoffkunde: Strukturen, Eigenschaften, Prüfung*. 18. Wiesbaden : Vieweg+Teubner Verlag, 2012. – ISBN 9783834815873
- [96] K. BUNGARDT ; W. SPYRA: Wärmeleitfähigkeit unlegierter und legierter Stähle und Legierungen bei Temperaturen zwischen 20 Å°C und 700 Å°C. In: *Archiv für Eisenhüttenwesen* 36 (4), Nr. 1965, S. 257 ff.

- [97] R. KOHLHAAS ; W. KIERSPE: Wärmeleitfähigkeit von reinem Eisen und einigen ferritischen und austenitischen Stählen zwischen der Temperatur der flüssigen Luft und Raumtemperatur. In: *Archiv für Eisenhüttenwesen* 36 (1965), Nr. 4, S. 301 ff.
- [98] Y. TERADA ; K. OHKUBO ; T. MOHRI ; T. SOZUKI: Effects of Alloying Additions on Thermal Conductivity of Ferritic Iron. In: *ISIJ International* 42 (2002), Nr. 3, S. 322–324
- [99] WENZL, H. ; WELTER, J.-M: Elektrische Transporteigenschaften von Reinstmetallen und deren Beeinflussung durch Spurenverunreinigung. In: *Zeitschrift für Metallkunde* 65 (1974), Nr. 203 ff.
- [100] GOBRECHT, Jürgen ; RUMPLER, Erhard: *Werkstofftechnik - Metalle*. 2. München [u.a.] : Oldenbourg, 2006. – ISBN 3486579037
- [101] WEDDELING, Anna ; ZUMSANDE, Kathrin ; HRYHA, Eduard ; HUTH, Stephan ; WEBER, Sebastian: Characterization of High-Mn-Cr Austenitic Steel Powder Fe-19Mn-18Cr-C-N. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of Euro PM2011 Congress & Exhibition 2011* Bd. 2, 2011, 15–20
- [102] WEDDELING, Anna: *Surface Analysis of an Austenitic Fe-18Cr-19Mn-C-N Steel Powder*. Bochum and Germany, Ruhr-Universität, Diss., 2011
- [103] ZUMSANDE, K. ; WEDDELING, A. ; HRYHA, E. ; HUTH, S. ; NYBORG, L. ; WEBER, S. ; KRASOKHA, N. ; THEISEN, W.: Characterization of the surface of Fe-19Mn-18Cr-C-N during heat treatment in a high vacuum — An XPS study. In: *Materials Characterization* 71 (2012), S. 66–76. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2012.06.002>. – DOI 10.1016/j.matchar.2012.06.002. – ISSN 10445803
- [104] WEDDELING, Anna ; HUTH, S. ; HRYHA, Eduard ; ZUMSANDE, Kathrin ; NYBORG, Lars: Influence of Nitrogen Atmosphere on Reduction Mechanisms of a High Strength Austenitic Steel. <http://dx.doi.org/10.1179/0032589912Z.00000000091>. In: *European Powder Metallurgy Association (Hg.) 2012 – Proceedings of Euro PM2012* Bd. 1. – DOI 10.1179/0032589912Z.00000000091, S. 375–380

- [105] WALTER, Maximilian: *Inuence of the processing route on oxide transformation in austenitic Fe-19Mn-18Cr-C-N*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2012
- [106] LEFOR, Kathrin ; WALTER, M. ; WEDDELING, A. ; HRYHA, E. ; HUTH, S. ; WEBER, S. ; NYBORG, L. ; THEISEN, W.: Influence of the PM-Processing Route and Nitrogen Content on the Properties of Ni-Free Austenitic Stainless Steel. In: *Metallurgical and Materials Transactions A* 46 (2015), Nr. 3, S. 1154–1167. <http://dx.doi.org/10.1007/s11661-014-2701-7>. – DOI 10.1007/s11661-014-2701-7. – ISSN 1073–5623
- [107] KULMBURG, A.: Das Gefüge der Werkzeugstähle - ein Überblick für den Praktiker. Teil 1: Einteilung, Systematik und Wärmebehandlung der Werkzeugstähle. In: *Praktische Metallographie* 35 (1998), Nr. 4, S. 180–202
- [108] ANDREWS, K. W.: Empirical Formulae for the calculation of some transformation temperatures. In: *Journal of iron and steel institute* 203 (1965), Nr. 7, S. 721–727
- [109] BLÜM, Michael ; CONRADS, Janosch ; WEBER, Sebastian ; THEISEN, Werner: Influence of Solution Nitriding of Cold Work Tool Steel. In: *HTM J.Heat Treatm. Mat* 69 (2014), Nr. 5, S. 276–281
- [110] KOWALSKI, Sven: *Einfluss der Sinteratmosphäre auf die Ansprung- und Anlasshärte des X245VCrMo9-4-4*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2015
- [111] SENK, D. ; EMMERICH, H. ; REZENDE, J. ; SIQUIERI, R.: Estimation of Segregation in Iron-Manganese Steels. In: *Advanced Engineering Materials* 9 (2007), Nr. 8, S. 695–702. <http://dx.doi.org/10.1002/adem.200700138>. – DOI 10.1002/adem.200700138. – ISSN 14381656
- [112] DI SCHINO, A. ; MECOZZI, M. G. ; BARTERI, M. ; KENNY, J. M.: In: *Journal of Materials Science* 35 (2000), Nr. 2, 375–380 S. <http://dx.doi.org/10.1023/A:1004774130483>. – DOI 10.1023/A:1004774130483. – ISSN 00222461
- [113] OLEFJORD, I. ; NYBORG, Lars: Surface analysis of gas atomized ferritic steel powder. In: *Powder Metallurgy* 28 (1985), Nr. 4, S. 237–243. – ISSN 00325899

- [114] NYBORG, Lars ; NYLUND, A. ; OLEFJORD, I.: Thickness determination of oxide layers on spherically-shaped metal powders by ESCA. In: *Surface and Interface Analysis* 12 (1988), Nr. 2, S. 110–114. <http://dx.doi.org/10.1002/sia.740120209>. – DOI 10.1002/sia.740120209. – ISSN 0142–2421
- [115] FALTA, Jens ; MÖLLER, Thomas: *Forschung mit Synchrotronstrahlung: Eine Einführung in die Grundlagen und Anwendungen*. 1. Aufl. Wiesbaden : Vieweg + Teubner, 2010 (Studium). – ISBN 978–3–519–00357–1
- [116] GROSS, Rudolf ; MARX, Achim: *Festkörperphysik*. 2., aktualisierte Aufl. München [u.a.] : Oldenbourg [u.a.], 2014. – ISBN 978–3–11–035869–8
- [117] CHAWLA, N. ; DENG, X.: Microstructure and mechanical behavior of porous sintered steels. In: *Materials Science and Engineering: A* 390 (2005), Nr. 1-2, S. 98–112. <http://dx.doi.org/10.1016/j.msea.2004.08.046>. – DOI 10.1016/j.msea.2004.08.046. – ISSN 09215093
- [118] ORO, R. ; CAMPOS, M. ; HRYHA, Eduard ; NYBORG, Lars ; TORRALBA, J.M.: Surface Analysis at Different Sintering Stages of Steel Compacts with Mn and Si. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of Euro PM2011 Congress & Exhibition 2011* Bd. 1, 2011, S. 113–118
- [119] GAVRILIUK, V. G. ; SHANINA, B. ; TYSHCHENKO, A. ; BERNIS, Hans ; RIEDNER, Sascha: High Interstitial Stainless Austenitic Steels, Part II: Electronic and crystal structure, effect of loading. In: *Proceedings of 10-th International Conference on High Nitrogen Steels (HNS 09)*
- [120] KLEIN, Simon J. ; MOHR, Andreas: *Einuss von Atmosphäre und Aufheizrate auf das Verdichtungsverhalten hochlegierter PM-Stähle*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2011
- [121] LERCHBACHER, Christoph ; ZINNER, Silvia ; LEITNER, Harald: Atom probe study of the carbon distribution in a hardened martensitic hot-work tool steel X38CrMoV5-1. In: *Micron* 43 (2012), Nr. 7, S. 818–826. <http://dx.doi.org/10.1016/j.micron.2012.02.005>. – DOI 10.1016/j.micron.2012.02.005. – ISSN 09684328
- [122] PORTER, David A. ; EASTERLING, K. E.: *Phase transformations in metals and alloys*. 2. Cheltenham : Nelson Thornes, 2001. – ISBN 0748757414

- [123] MORITO, Shigekazu ; IGARASHI, Ryota ; KAMIYA, Keiichiro ; OHBA, Takuya ; MAKI, Tadashi: Effect of Cooling Rate on Morphology and Crystallography of Lath Martensite in Fe-Ni Alloys. In: *Materials Science Forum* 638-642 (2010), S. 1459–1463. <http://dx.doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.1459>. – DOI 10.4028/www.scientific.net/MSF.638-642.1459. – ISSN 1662-9752
- [124] BANGARU, N.-R. V. ; SACHDEV, A. K.: Influence of cooling rate on the microstructure and retained austenite in an intercritically annealed vanadium containing HSLA steel. In: *Metallurgical Transactions A* 13 (1982), Nr. 11, S. 1899–1906
- [125] BOES, Johannes: *Einsatz thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen zur Untersuchung*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2015
- [126] IRAOLA, Itziar ; LEFOR, Kathrin (Hrsg.): *Influence of nitrogen atmosphere on chemical composition of V-rich monocarbides in HSS: Mündlich*. 17.12.2014
- [127] WALTER, Maximilian: *Untersuchung der Mikrostruktur hochlegierter Stahlpulver während des Sinterprozesses unter Stickstoffatmosphäre*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2012
- [128] OHTANI, H. ; HILLERT, M.: Calculation of V-C-N and Ti-C-N Phase Diagrams. In: *Calphad* 17 (1993), Nr. 1, S. 93–99
- [129] HAHN, Isabel: *Einfluss der Eisenoxidschicht auf die Stickstoffaufnahme bei Kaltarbeitsstählen*. Bochum, Ruhr-Universität, Diss., 2015
- [130] KULMBURG, A. ; BUCHMAYR, B. ; KOZESCHNIK, E.: Prediction of carbides and transformation kinetics of tool steels. In: BERNIS, H. (Hrsg.) ; HINZ, H.-F. (Hrsg.) ; HUCKLENBROICH, I.-M. (Hrsg.): *Progress in Tool Steels*. Bochum : Verlag Schürmann + Klagges KG, 1996, S. 309–318
- [131] ZUMSANDE, Kathrin ; KRASOKHA, N. ; HUTH, Stephan ; WEBER, Sebastian ; THEISEN, Werner: In-Situ Synchrotron Study of a High Alloyed Cold Work Tool Steel During Heat Treatment under Nitrogen Atmosphere. In: EUROPEAN POWDER METALLURGY ASSOCIATION (Hrsg.): *Proceedings of Euro PM2011 Congress & Exhibition 2011* Bd. 3, 2011, S. 187–192

- [132] MEHRER, Helmut: *Springer series in solid state science*. Bd. 155: *Diffusion in solids: Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes*. Berlin and New York : Springer, ©2007. – ISBN 978-3-540-71488-0
- [133] POHL, Michael ; STORZ, Oliver ; GLOGOWSKI, Thomas: Effect of intermetallic precipitations on the properties of duplex stainless steel. In: *Materials Characterization* 58 (2007), Nr. 1, S. 65–71. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matchar.2006.03.015>. – DOI 10.1016/j.matchar.2006.03.015. – ISSN 10445803
- [134] ADHE, K.M ; KAIN, V. ; MADANGOPAL, K. ; GADIYAR, H.S: Influence of sigma-phase formation on the localized corrosion behavior of a duplex stainless steel. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 5 (1996), Nr. 4, S. 500–506
- [135] MASSACHUSETTS INSTITUTE OF TECHNOLOGY: *Ellingham Diagrams*. http://web.mit.edu/2.813/www/readings/Ellingham_diagrams.pdf

Lebenslauf

Name: Kathrin Lefor, geb. Zumsande

Geburtsdatum: 28.08.1984

Geburtsort: Bremen

Staatsangehörigkeit: Deutsch

Familienstand: verheiratet

Berufstätigkeit:	seit 03/2012	Wissenschaftliche Mitarbeiterin am Lehrstuhl Werkstofftechnik, Ruhr-Universität Bochum
	10/2012-10/2013	Elternzeit
	02/2010-02/2012	Wissenschaftliche Mitarbeiterin des Helmholtz-Zentrums Berlin, Arbeitsplatz am Lehrstuhl Werkstofftechnik, Ruhr-Universität Bochum
	02/2006-02/2010	Studentische Hilfskraft im Dekanat Maschinenbau der Technischen Universität Dortmund
Studium:	10/2004-12/2009	Studium des Maschinenbaus an der Technischen Universität Dortmund, Vertiefungsrichtung Werkstofftechnik/Qualitätsmanagement
	09/2008-02/2009	Abschluss: Diplom-Ingenieur
		Auslandssemester an der Stellenbosch University, Südafrika
Schul Ausbildung:	07/1991-07/2004	Grundschule, Orientierungsstufe und Gymnasiale Oberstufe der Kooperativen Gesamtschule Weyhe-Leeste
		Abschluss: Allgemeine Hochschulreife

Veröffentlichungen

Weddeling, A.; Lefor, K.; Hryha, E.; Huth, S.; Nyborg, L.; Weber, S.; Theisen, W.: Nitrogen uptake of nickel free austenitic stainless steel powder during heat treatment-an XPS study. Surface and Interface Analysis (2015), Volume 47, Issue 3, Pages 413-422.

Lefor, K.; Walter, M.; Weddeling, A.; Hryha, E.; Huth, S.; Weber, S.; Nyborg, L.; Theisen, W.: Influence of the PM-Processing Route and Nitrogen Content on the Properties of Ni-Free Austenitic Stainless Steel. Metallurgical and Materials Transactions A (2015), Volume 46, Issue 3, Pages 1154-1167.

Hryha, E.; Weddeling, A.; Walter, M.; Nyborg, L.; Huth, S.; Zumsande, K.; Weber, S.; Theisen, W.: Surface Oxide Transformation during HIP of Austenitic Fe-19Mn-18Cr-C-N PM steel. HIP 14 (2014), Pages 180-193 -Konferenzbeitrag-

Zumsande, K.; Huth, S.; Krasokha, N.; Weber, S.; Theisen, W.: Gas-Solid Interaction of a Cold Work Tool Steel with Nitrogen A Synchrotron Study. Euro PM 2012 (2012), Volume 1, Pages 113-118.-Konferenzbeitrag-

Weddeling, A.; Huth, S.; Hryha, E.; Zumsande, K.; Nyborg, L.: Influence of Nitrogen Atmosphere on Reduction Mechanisms of a High Strength Austenitic Steel. Euro PM 2012 (2012), Volume 1, Pages 375-380. -Konferenzbeitrag-

Huth, S.; Zumsande, K.; Mujica, L.; Krasokha, N.; Theisen, W.: Oxide Reduction During Carburization Nb-Rich Tool Steel Powders for Diffusion Alloying. Euro PM 2012 (2012), Volume 1, Pages 507-512. -Konferenzbeitrag-

Zumsande, K.; Weddeling, A.; Hryha, E.; Huth, S.; Nyborg, L.; Weber, S.; Krasokha, N.; Theisen, W.: Characterization of the surface of Fe19Mn18CrCN during heat treatment in a high vacuum An XPS study. Materials Characterization (2012), Volume 71, Pages 66-76.

Krasokha, N.; Weber, S.; Huth, S.; Zumsande, K.; Theisen, W.: Gas-Solid Interactions During Nonisothermal Heat Treatment of a High-Strength CrMnCN Austenitic Steel Powder: Influence of Atmospheric Conditions and Heating Rate on the Densification Behavior. Metallurgical and Materials Transactions A (2012).

Zumsande, K.; Krasokha, N.; Huth, S.; Weber, S.; Theisen, W.: In situ investigation of the gassolid interaction between high-alloyed steel powder and nitrogen by energy dispersive diffraction. Journal of Materials Science (2012), Volume 47, Issue 7, Pages 3214-3226.

Zumsande, K.; Krasokha, N.; Huth, S.; Weber, S.; Theisen, W.: In-Situ Synchrotron Study of a High Alloyed Cold Work Tool Steel During Heat Treatment under Nitrogen Atmosphere. Euro PM2011 Conference Proceedings (2011), Volume 3, Pages 187-192. -Konferenzbeitrag-

Weddeling, A.; Zumsande, K.; Hryha, E.; Huth, S.; Nyborg, L.; Weber, S.: Characterization of High-Mn-Cr Austenitic Steel Powder Fe-19Mn-18Cr-C-N. Euro PM2011 Conference Proceedings (2011), Volume 2, Pages 15-20. -Konferenzbeitrag-

Krasokha, N.; Zumsande, K.; Weber, S.; Theisen, W.: Influence of Atmosphere on the Sintering Behaviour of High Alloyed Steels During SLPS. Proceedings of the PM2010 Powder Metallurgy World Congress (2010), Pages 259266. -Konferenzbeitrag