



# Über die Bildung von porenfreien Ferrosiliziumschichten auf Stahl und ihre Folgeerscheinungen nach Diffusionsglühen

メタデータ	言語: deu 出版者: 公開日: 2010-04-05 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Mitani, Hiroyasu, Onishi, Masami メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00009097">https://doi.org/10.24729/00009097</a>

# Über die Bildung von porenfreien Ferrosiliziumschichten auf Stahl und ihre Folgeerscheinungen nach Diffusionsglühen

Hiroyasu MITANI\* und Masami ONISHI\*\*

(Angenommen am 30. September 1959)

Es ist wahrscheinlich, daß die Lochbildung der Ferrosiliziumschicht bei höherer Silizierungstemperatur auf die ungleiche Diffusion (Kirkendallsche Diffusion) zwischen Si und Fe zurückzuführen ist. Bei Silizierungsbehandlungen bei nahezu 1200°C, die von Fitzer<sup>1)</sup> "Sintersilizierung" genannt wurden, wird der Sintervorgang stark befördert, so wird die äußere Oberflächenschicht von Poren befreit. Aber je mehr die Zeitdauer für Silizierung verlängert wird, umso mehr ist die ungleiche Diffusion<sup>2)</sup> beschleunigt, und neue Löcher werden in der Schutzschicht wiedergebildet. Wird die Silizierung bei höherer Temperatur und in kürzerer Zeit durchgeführt, so gewinnt man eine vollständig porenfreie Schicht. In diesem Falle spielt wahrscheinlich die Verdichtung durch Sinterung eine größere Rolle als die Lochbildung durch die ungleiche Diffusion. Z. B., durch Silizierung bei 1180°C, 20 Minuten ist es möglich, eine porenfreie Schutzschicht von 0,3 mm Dicke an der Oberfläche von Stahl mit 0,4% C zu gewinnen.

Bei Verwendung von den porenfreien Proben wurden die Folgeerscheinungen nach SiCl<sub>4</sub>-leerem Diffusionsglühen von 1000° bis 1180°C versucht. In kurzer Zeit bildet sich ein Porensaum in der porenfreien Ferrosiliziumschicht aus, aber bei 1100° und 1180°C sintert mit Zunahme der Glühensdauer der Porensaum allmählich zusammen, und verschwindet wieder. Diese Erscheinungen beruhen auch auf der Sinterung und der ungleichen Diffusion. Bei 1000°C jedoch tritt keine Sinterungserscheinung auf.

## 1. Einleitung

Bekanntlich sind die 12~15% Si-enthaltenden Fe-Si-Legierungen hoch beständig gegen Mineralsäuren, aber stark spröde. Dementsprechend sind zahlreiche Untersuchungen über Bildung von Ferrosiliziumschutzschicht durch Eindiffundieren von Si in Stahl durchgeführt worden. Die etwa 7% Si-enthaltenden Fe-Si-Legierungen durch elektromagnetische Eigenschaften von höherer Permeabilität und kleinerer Hysterese lassen sich auf den Eisenkern des Transformators und den Staubkern anwenden. Für diese Anwendung auch handelt es sich um die Silizierung. Trotz solcher zahlreichen Untersuchungen ist die Insilizierung auf Stahl zu wirtschaftlichen Anwendungen noch nicht gelangt, weil alle Ferrosiliziumschichten von Stahl stark pörig waren.

Im Jahre 1942 beobachtete Kirkendall<sup>3)</sup> einen Massefluß von der ursprünglichen Trennfläche des Cu- $\alpha$ -Messing-Partners. Die Richtung des Masseflusses ist gerade, als ob der Strom des Zinks vom  $\alpha$ -Messing hinaus schneller als der des Kupfers hinein fortschreite. Im Jahre 1947 wurde von Smigelskas und Kirkendall<sup>4)</sup> eine weitere Feststellung gemacht, daß bei der Diffusion im Cu- $\alpha$ -Messing-Cu-Partner die als inerte Markierungen in die Trennfläche eingebrachten Molybdändrättchen wandern, und daß

\*, \*\* Department der Metallurgie, Fakultät der Ingenieurkunst.

\* Der erstere Autor hat seinen Vornamen am 10. April 1956 geändert, und heißt jetzt "Hiroyasu". Sein früherer Vorname war "Toshishige".

sich Markierungsstäbchen ebenfalls proportional der Wurzel aus der Diffusionszeit verschieben. Diese Erscheinung ist auf die ungleiche Diffusion zurückzuführen, und heißt "Kirkendall-Effekt".

Diese Beobachtung hat nun Darken<sup>2)</sup> dadurch zu deuten versucht, daß er jeden Komponenten einem partiellen Diffusionskoeffizienten zuordnete. Nach den Darkenschen Formeln werden folgende Beziehungen abgeleitet:

$$D = N_A \cdot D_B + N_B \cdot D_A, \quad (D_A - D_B) \partial N / \partial x = v.$$

Hier bedeutet  $D$  den gemeinsamen  $DK$ ,  $D_A$  und  $D_B$  die partiellen  $DK$ -Werte der einzelnen Partner,  $N_A$  und  $N_B$  die Molenbrüche,  $\partial N / \partial x$  das Gefälle derselben,  $v$  die Geschwindigkeit, mit der die Markierungsstäbchen proportional der Wurzel aus der Versuchszeit  $t$  wandern.

Läßt sich die gewanderte Strecke mit  $l$  bezeichnen, und die Wachstumskonstante mit  $b$ , dann muß gelten:

$$v = dl/dt = d(b\sqrt{t})/dt = b/2\sqrt{t} = l/2t$$

Die ersten bemerkenswerten Folgeerscheinungen bei ungleicher Diffusion sind die oben erwähnte Markierungswanderung<sup>4)</sup>, d. h. den Kirkendall-Effekt, und die zweite ist die Lochbildung<sup>5)6)7)</sup>, als die dritte ist schließlich die Formänderung<sup>8)</sup> der Diffusionsproben zu erwähnen. Die ungleiche Diffusion mit diesen Folgeerscheinungen zusammen sind als Kirkendallsche Diffusion<sup>9)</sup> benannt.

Früher glaubte man, daß die Kirkendallsche Diffusion ausschließlich an einem flächenzentrierten Diffusionspartner aufträte, aber Shewmon und Bechtold<sup>10)</sup> klärten es auf, daß diese Erscheinung auch an einem raumzentrierten Diffusionspartner auftritt. So steht es nun fest, daß die Porensäumbildung in der Ferrosiliziumschicht auf die ungleiche Diffusion zwischen Fe und Si zurückzuführen ist.

Bei einer Silizierungsbehandlung bei über 1150°C beschleunigt sich der Sintervorgang in der Ferrosiliziumschicht, So gelangt es Fitzer<sup>1)</sup>, die porenfreie Schutzschicht zu gewinnen. Da aber die für Bildung der porenfreien Schutzschicht günstige Behandlungsdauer noch nicht bekanntlich war, versuchten die Autoren den Einfluß der Behandlungsdauer auf den Gewinn der porenfreien Ferrosiliziumschicht festzustellen.

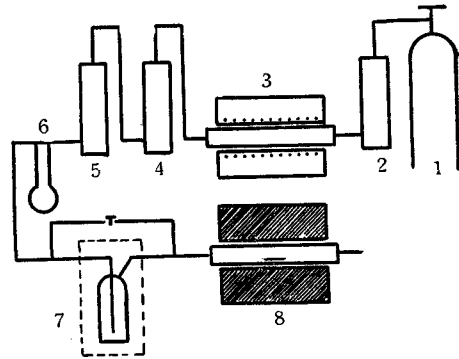
In Verwendung von den Reaktionspartnern mit verschiedenem Si-Gehalte versuchte Fitzer<sup>11)</sup> die Diffusionsvorgänge zwischen Fe und Fe-Si-Legierungen. Auch wir versuchten damals Wiedererzeugungen der Porensäume und Bildung der Zwischenschichten in den porenfreien Ferrosiliziumschichten nach Diffusionsglühen bei verschiedener Temperatur und Zeitdauer.

## 2. Versuchsdurchführung

Abb. 1 zeigt die schematische Darstellung der Versuchsanordnung. Sämtliche Silizierungen erfolgten mit  $\text{SiCl}_4$ -Dampf unter Verwendung von Stickstoff als Trägergas. Da die Zuteilung des Dampfes durch Sättigung mit Trägergas bei bestimmter Temperatur von 0°C erfolgte, enthielt das angewandte gemischte Gas 10 Vol.%  $\text{SiCl}_4$ . Der dabei

verwendete Stickstoff wurde durch Cu-Kontakt, der im Ofen gehitzt wurde, bei 600°C deoxydiert, und ferner durch CaCl<sub>2</sub>, KOH und P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> getrocknet. Die Geschwindigkeit der Ströme vom Trägergas war immer 60 CC/Min.

Die chemische Zusammensetzung der Proben ist 0,41% C, 0,28% Si, 0,36% Mn, 0,024% P und 0,015% S. Die Prüflinge mit einer Länge von 20 mm werden aus dem Draht mit einem Durchmesser von 5 mm geschnitten. Das Diffusionsglühen wurde ausschließlich im Stickstoffstrom durchgeführt, ohne daß der SiCl<sub>4</sub>-Dampf eingeleitet wurde.



- |                           |                                  |
|---------------------------|----------------------------------|
| 1. N <sub>2</sub> Flasche | 5. P <sub>2</sub> O <sub>5</sub> |
| 2. CaCl <sub>2</sub>      | 6. Strömungsmesser               |
| 3. Cu-Kontakt             | 7. SiCl <sub>4</sub> -Sättiger   |
| 4. KOH                    | 8. Silizierungs-ofen             |

Abb. 1 Apparat

### 3. Einfluß von Behandlungsdauer auf Schichtbildung bei 1150°C

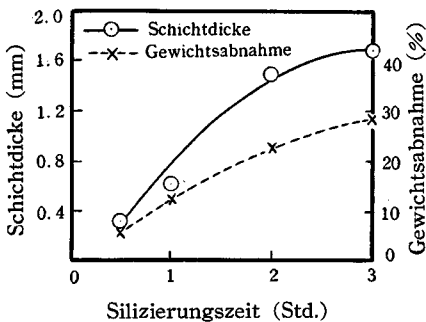


Abb. 2 Abhängigkeit der Schichtdicke und der Gewichtsabnahme von der Silizierungsdauer.

Die in Abb. 2 gezeichneten Kurven zeigen den Einfluß der Behandlungsdauer bei 1150°C auf Schichtdicken und Gewichtsabnahmen. In diesem Falle wachsen die beiden Kurven parabolisch mit der Zeit. Je mehr die Silizierungszeit verlängert wird, umso mehr Löcher werden in der Oberflächenschicht gebildet, wie man in Photo. 1, 2, 3 und 4 findet. Besonders kann die nahezu porenfreie Ferrosiliziumsschicht mit der 30-minütigen Silizierungszeit gewonnen werden.

### 4. Einfluß der Silizierungstemperatur zwischen 1100° und 1200°C bei Silizierungsdauer innerhalb 30 Minuten auf Schichtdicke, Gewichtsabnahme und Lochbildung

Nach den obigen Ergebnissen muß die für Bildung der porenfreien Schutzschicht günstige Behandlungsdauer innerhalb 30 Minuten beschränkt werden. So versuchten wir den Einfluß der Silizierungstemperaturen zwischen 1100° und 1200°C mit 30 und 20-minütiger Silizierungszeit auf die Schichtbildung festzustellen. Die Ergebnisse sollen zusammen in Abb. 3 gezeichnet werden.

Die Kurve von Schichtdicke mit 30-minütiger Behandlungsdauer, wie in Abb. 3 gezeigt wird, wächst von 0,2 mm bis 0,5 mm mit steigender Silizierungstemperatur, wobei sich aber die gezeichneten Punkte zerstreuen. Dagegen macht sich die Kurve der Schichtdicke mit 20-minütiger Behandlungsdauer glatt, und wächst von 0,14 mm bis

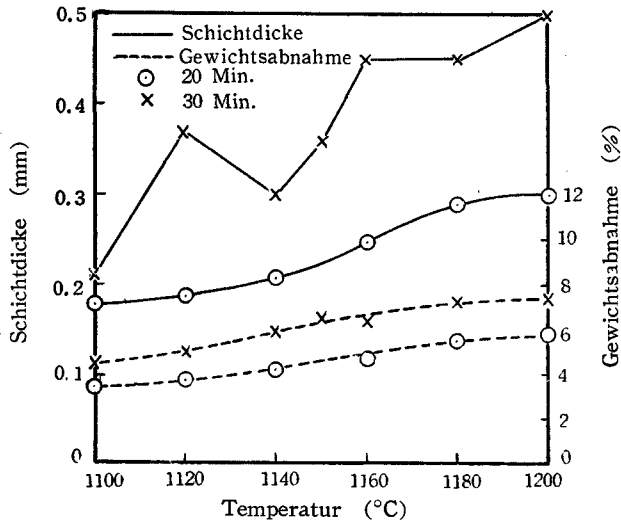


Abb. 3 Abhängigkeit der Schichtdicke und Gewichtsabnahme von der Silizierungstemperatur.

0,3 mm mit Zunahme der Silizierungstemperatur. Die zwei Kurven von Gewichtsabnahme wachsen miteinander parabolisch. Die Zerstreung der ersteren Kurve von Schichtdicke beruht wahrscheinlich auf der Lochbildung, dagegen beschleunigt sich die Porenbefreiungswirkung bei der 20-minütigen Silizierung allmählich mit Zunahme der Temperatur.

Photo. 5 weist zunächst ein Gefügebild der bei der höchsten Silizierungstemperatur von 1200°C 30-minütig behandelten Probe auf, in dem einige kohärierende Löcher vorhanden sind, aber keine Löcher befinden sich mehr nach der äußeren Schicht.

In Photo. 6, 7, 8, 9, 10 und 11 werden die Gefügebilder der 20-minütig behandelten Ferrosiliziumschichten mit den Silizierungstemperaturen von 1100°, 1120°, 1140°, 1160°, 1180° und 1200°C nacheinander dargestellt. Die Wirkung der Porenbefreiung beschleunigt sich augenscheinlich mit steigender Temperatur, über 1180°C befinden sich keine Löcher mehr in den sämtlichen Schutzschichten.

Um eine vollständige porenfreie Schutzschicht auf Stahl zu bilden, ist es notwendig, die Silizierungstemperatur zwischen 1180° und 1200°C und auch die Silizierungsdauer innerhalb 20 Minuten zu beschränken. Dabei gewinnt man die Schutzschicht mit einer Dicke von etwa 0,3 mm an der Oberfläche von Stahl.

## 5. Eigenschaften der porenfreien Ferrosiliziumschicht

### (a) Mikrohärtebestimmung in der porenfreien Schicht

Abb. 4 zeigt zwei Verteilungskurven der Mikrohärten über den vollständigen porenfreien Ferrosiliziumschichten, die bei 1180° und 1200°C durch 20-minütige Silizierungsbehandlung gewonnen wurden. Sie zeigt nachträglich auch eine Verteilungskurve der Mikrohärten über der nahezu porenfreien Schutzschicht, die bei 1150°C durch 30-

minutige Silizierungsbehandlung gewonnen wurde.

Es ist bemerkenswert, daß die Mikrohärten in Abstand von etwa 0,1 mm von den Silizierungsgrenzen weniger als die des anderen Teils sind, die ungefähr zwischen 500 und 600 begrenzt sind. Nach chemischer Analyse wurde der mittlere Si-Gehalt der porenfreien Schicht zu 13,49% bestimmt. Nach dem in Photo. 10 gezeigten Gefügebild und der in Abb. 4 gezeichneten Verteilungskurve zusammen zu urteilen, kann die porenfreie Ferrosiliziumschicht als ein einphasiger Mischkristall betrachtet werden.

Innerhalb der porenfreien Schicht ist ferner eine dünne Diffusionsschicht vorhanden.

Um die Bildung der weicheren Zone, die in der Nähe von Silizierungsgrenze der porenfreien Schicht vorhanden ist, zu versuchen, wurden fortlaufend Nachglühsexperimente durchgeführt.

Nachdem die porenfreie Schutzschicht mit 20-minütiger Silizierung bei 1180°C gebildet wurde, wurde sofort ein 10-minütiges Diffusionsglühen bei der gleichen Temperatur mit Ausnahme von SiCl<sub>4</sub>-Dampf durchgeführt. Photo. 12 zeigt den nach Diffusionsglühen in der porenfreien Schicht erzeugten Porensaum, der an der eigentlich weicheren Zone der porenfreien Schicht entsprechend auftritt. In dieser weicheren Zone befinden sich wahrscheinlich zahlreiche Fehlstellen, die wahrscheinlich mit der nach der ungleichen Diffusion erzeugten Fehlstellenkonzentration<sup>12)</sup> im Zusammenhang stehen.

(b) Einfluß der Nachglühendauer bei verschiedenen Temperaturen auf Lochbildung in den porenfreien Ferrosiliziumschichten

Nach Bildung der porenfreien Ferrosiliziumschichten auf allen Proben mit der obigen Silizierungsbehandlung wurden sofort die Proben in N<sub>2</sub>-Gasstrom allein mit Ausnahme von SiCl<sub>4</sub>-Dampf bei der gleichen Temperatur von 1180°C mit verschiedener Glühendauer geglüht.

Photo. 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 und 20 zeigen nacheinander die Gefügebilder mit den Nachglühendauern von 5, 20, 30 Minuten, 1, 2, 3, 5 und 7 Stunden. Der Porensaum tritt selbst bei 5-minütigem Nachglühen auf, und wächst bis 20 Minuten. Über 30 Minuten jedoch verkleinert sich der Porensaum (Photo. 15), und teilt sich in kleine Löcher, die sich teilweise in Korngrenzlinien verschieben (Photo. 17), und schließlich zusammensintern (Photo. 18).

Mit Zunahme der Nachglühendauer wächst die Diffusionsschicht nach innen, über 3 Stunden jedoch verschwindet der Unterschied des Gefüges zwischen

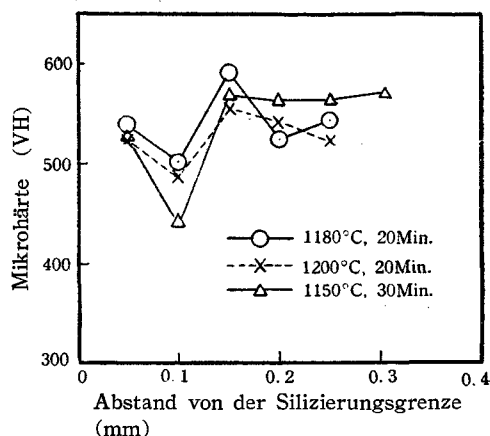


Abb. 4 Verteilungskurven der Mikrohärten über den porenfreien Schichten.

Oberflächenschicht und Diffusionsschicht, zugleich macht sich die Stelle des Porensaumes unklar (Photo. 19). Bei über 5-stündigem Nachglühen wird schließlich die sämtliche Schicht ausgeglichen (Photo. 20).

Zweitens wurden die Nachglühensexperimente bei 1100°C mit verschiedenen Glühensdauern durchgeführt. Nach den porenfreien Silizierungsbehandlungen bei 1180°C wurden sich die Proben in N<sub>2</sub>-Gasstrom allein ohne SiCl<sub>4</sub>-Dampf auf 1100°C herunter gebracht. Zur Absteigung der Ofentemperatur von 1180°C auf 1100°C wurde eine Minute benötigt.

Photo. 21, 22, 23, 24, 25 und 26 zeigen die Gefügebilder der Ferrosiliziumschichten mit den Nachglühensdauern von 10 und 30 Minuten, 1, 3, 5 und 7 Stunden nacheinander. Kein Porensaum ist noch bis 5-minütige Glühensdauer in der porenfreien Schicht aufgetreten. Erst wenn die Glühensdauer zu 10 Minuten gelangt, läßt sich ein schmaler Porensaum erkennen, (Photo. 21), und dieser wächst mit Zunahme der Glühensdauer bis 1 Stunde (Photo. 23). Wie bei Glühentemperatur von 1180°C, zerteilt sich dann der Porensaum in kleine Löcher, und diese verschieben sich auch in Korngrenzlinien (Photo. 25), verschwinden aber niemals in diesem Falle (Photo. 26).

Drittens tritt bei 1000°C bis 20-minütigem Glühen kein Porensaum mehr auf (Photo. 27), über 20 Minuten jedoch wächst der Porensaum mit Zunahme der Glühensdauer ausschließlich (Photo. 28), und dann spaltet sich endlich die Schutzschicht am Porensaum in zwei Teile (Photo. 29). Weil man 4 Minuten zur Absteigung der Ofentemperatur von 1180° auf 1000°C erfordert, läßt es sich feststellen, daß sich keine Porensäume während der Abkühlung von 1180° auf 1000°C bilden.

In diesen Nachglühensexperimenten treten zunächst die Porensäume jedenfalls in den porenfreien Schutzschichten auf, und wachsen bis zu einer bestimmten Glühensdauer. Mit Zunahme der Glühentemperatur beschleunigen sich die Porensaumbildung und das Porensaumverschwinden zugleich. Es ist bemerkenswert, daß der erzeugte Porensaum bei 1000°C nicht mehr verschwindet. Später werden einige Erörterungen über die obigen Ergebnisse gestellt werden.

Da die Autoren noch keine chemischen Bestimmung über die Schicht durchgeführt haben, ist deshalb eine genaue Erklärung der Konzentrationsgefälle der Schicht unmöglich, nach Mikrohärtbestimmung jedoch kann man die Diffusionsvorgänge gewissermaßen erklären.

Abb. 5 zeigt eine Verteilungskurve der Mikrohärt über der bei 1180°C 20-minütig geglühten Ferrosiliziumschicht, deren Gefüge zum Vergleich oben herangezogen wird, dabei stimmen die Stellen der Mikrohärteneindrücke je mit den Punkten über der gezeichneten Verteilungskurve überein.

In diesem Falle ist die Größe der Mikrohärt zwischen der Oberfläche und dem Porensaum unveränderlich. In der Nähe vom Porensaum war jedoch eine Mikrohärtmessung unmöglich. Ein gleichartiges Gefüge wie die äußere Oberflächenschicht fährt quer über den Porensaum, und läuft bis an die Zerfressungsgrenzfläche fort. Die Dicke der Schicht vom Porensaum bis an die Zerfressungsgrenzfläche beträgt um 0.075 mm, und Mikrohärtewerte in dieser Schicht ist etwas kleiner als die in der äußeren Schicht,

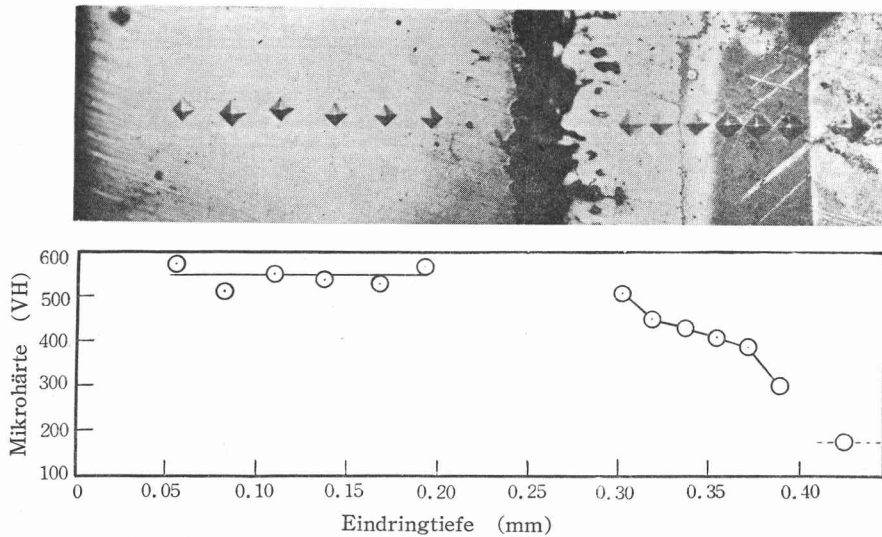


Abb. 5 Verteilungskurve der Mikrohärte über der bei 1180°C 20-minütig geglüht Ferrosiliziumsschicht.

damit läßt es sich annehmen, daß der Si-Gehalt dabei auch etwas weniger als der in der äußeren Schicht ist. Ferner tritt eine Diffusionsschicht nach innen auf, die sich von der äußeren Schicht leicht unterscheiden läßt. Die Grenzfläche zwischen der Diffusionsschicht und der äußeren Schicht, die sich als sogenannte "Resistenzgrenze" annehmen läßt, hat einen bestimmten Si-Gehalt darzustellen, muß damit auch einen bestimmten Mikrohärtewert besitzen. In diesem Falle beträgt der Mikrohärtewert an der Grenzfläche um 460.

Zum Vergleich zeigt auch Abb. 6 die Verteilungskurven über den bei 1180°C, 1, 3, 5 und 7-stündig geglühten Ferrosiliziumsschichten. Mit Zunahme der Glühensdauer

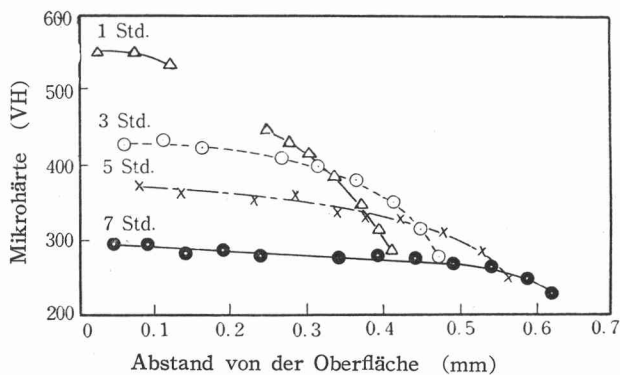


Abb. 6 Verteilungskurven der Mikrohärten über den bei 1180°C geglühten Ferrosiliziumsschichten.

verflachen sich die Gefälle der Schichten, und dann verbreitet sich die Dicke der Diffusionsschichten. Nach 3-stündigem Glühen sinkt zunächst die Mikrohärte der äußeren Schicht, zugleich vermindert sich der durchschnittliche Si-Gehalt an der



gesamten Schicht, und dann schwächt sich das Gefälle der Verteilungskurve, damit verschwindet der Porensaum, dennoch ist die Grenzfläche noch erkennbar, bei über 5-stündigem Glühen wird sich schließlich unerkennbar.

Die Folgeerscheinungen nach dem Diffusionsglühen bei 1100°C scheinen gleichartig wie bei 1180°C, mit Absteigerung der Glühentemperatur wird jedoch der Diffusionsvorgang verzögert. Auch nach 7-stündigem Glühen ist die Grenzfläche noch nicht verschwunden. In diesem Falle bleiben zahlreiche Löcher nach 7-stündigem Glühen in der Schutzschicht zurück. Da der Sintervorgang am Diffusionsvorgang (bzw. an der Lochbildung) während des Glühens teilnimmt, verschwindet der Porensaum leichter bei höherer Temperatur, und deshalb läßt sich kein Nachglühexperiment mit der tieferen Glühentemperatur von 1000°C durchführen.

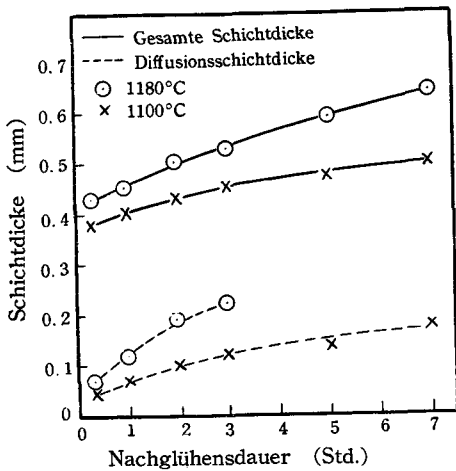


Abb. 7 Abhängigkeit der gesamten Schichtdicken und der Diffusionsschichtdicken von den Nachglühensdauern bei 1100°C und 1180°C.

Abb. 7 faßt die obigen Versuchsergebnisse zusammen; d.h., die Abhängigkeit der gesamten Schichtdicken und der Diffusionsschichtdicken bei 1180° und 1100 °C von den Behandlungsdauern.

Wenn auch die Diffusionsschichtdicken mit Zunahme der Glühensdauer wachsen, wird doch kein Wachstum in den von den Grenzflächen gemessenen Oberflächenschichtdicken bemerkt, und die Eindringtiefen der Grenzflächen bleiben nun konstant.

Die höchsten Mikrohärtewerte in den Oberflächenschichten und die durchschnittlichen Mikrohärtewerte an den Grenzflächen werden in Abhängigkeit von den Nachglühensdauern in Abb. 8 gezeichnet.

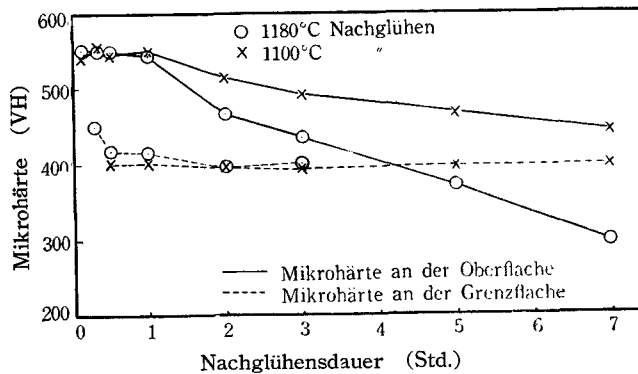
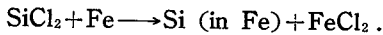
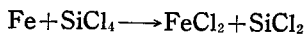


Abb. 8 Die höchsten Mikrohärtewerte an den Oberflächen und die durchschnittliche Mikrohärtewerte an den Grenzflächen in Abhängigkeit von den Nachglühensdauern bei 1100° und 1180°C.

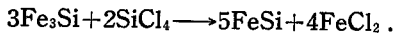
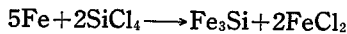
Während sich die Kurven der höchsten Mikrohärtten mit Zunahme der Glühensdauer verringern, weisen doch die Mikrohärtten der Grenzflächen einen bestimmten Wert von 400 auf, dabei läßt es sich vermuten, daß sich die Si-Gehalte an den Grenzflächen auch mit Zunahme der Glühensdauer konstant bleiben. Daß die Mikrohärtten der Grenzflächen höher als 400 in den kürzeren Glühensdauern betragen, wird später erörtert werden.

### 6. Erörterung

Nach Someno und seinen Mitarbeitern<sup>13)</sup> wurden für die chemischen Reaktionen der Eisensilizierung in der N<sub>2</sub>-Atmosphäre folgende Gleichungen gefunden:



Nach Fitzer und Nießner<sup>14)</sup> auch:



Da die Verdampfungstemperatur von FeCl<sub>2</sub> 1023°C ist, verflüchtigt sich vollständig FeCl<sub>2</sub> bei der Silizierungstemperatur über 1023°C.

Nach den erstgenannten Autoren ist es gefunden, daß der höchste Si-Gehalt an der Ferrosiliziumschicht um 33% Si erreicht. Bei der Pulversilizierung bereits gewonnen die letzteren das gleiche Ergebnis wie die ersteren, ferner bei der Silizierung von dünnen Eisenbändern stellten sie fest, daß die langsame Bildung des FeSi, das der 33% Si-gehaltigen ε-Phase entspricht, von seinem schnellen Zerfall begleitet wird, weil die ε-Phase durch die Eisenaufnahme aus der inneren Schicht sofort zum Fe<sub>3</sub>Si umgewandelt wird.

Ein Zustandsschaubild des Fe-Si-Systems ist in der neuesten Darstellung von Hansen<sup>15)</sup> in Abb. 9 wiedergegeben. Der Si-Gehalt an der äußeren Schicht beträgt etwa 14~15%, das der Zusammensetzung von Fe<sub>3</sub>Si (14,35% Si) entspricht. Jedoch ist diese Phase meistens im Zustandsschaubild nicht dargestellt, vielmehr läßt sie sich für eine Übersstruktur halten. Da der höchste Si-Gehalt des α-Mischkristalls um 15% beträgt, so läßt es sich vermuten, daß der Si-Gehalt an der äußeren Schicht nur eine nahezu Sättigungskonzentration des α-Mischkristalls aufweist.

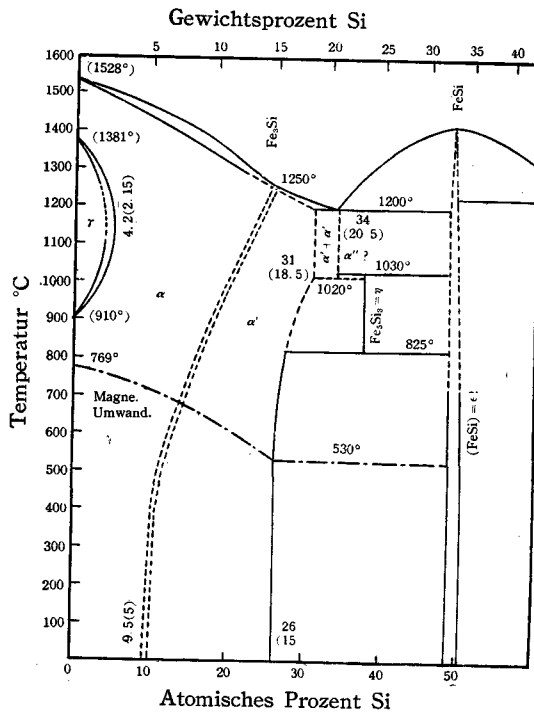


Abb. 9 Fe-Si Zustandsschaubild.

Wenn auch diese chemischen Reaktionen auf eine Gewichtsabnahme der Schicht einwirken, ist es jedoch noch unklar, ob die Lochbildung der Schicht von diesen chemischen Reaktionen auch abhängig sei. Immerhin spielen die chemischen Reaktionen keine größere Rolle in den Silizierungen bei über  $1100^{\circ}\text{C}$ <sup>16)</sup>.

Die Porensaumbildung, welche in den porenfreien Ferrosiliziumschichten nach dem Diffusionsglühen auftritt, gibt die erste Erkenntnis des Anlasses zu der Lochbildung. Bei der Eisensilizierung bei über  $1100^{\circ}\text{C}$  beruht das Wachsen der Ferrosiliziumschicht hauptsächlich auf den Platzwechselreaktionen, indem sich Porensäume stets in der Ferrosiliziumschicht bilden, dagegen beruht die Porenbefreiung auf dem Sintervorgang. Da sowohl Diffusion als auch Sinterung mit der steigenden Silizierungstemperatur beschleunigt werden, ist es also in diesem Falle schwer, über Diffusion und Sinterung einzeln für sich Versuche anzustellen.

Die mit der kürzeren Silizierungsdauer bei der höheren Silizierungstemperatur gebildete porenfreie Ferrosiliziumschicht ergibt sich daraus, daß die Verdichtung durch Sinterung eine größere Rolle als die Porensaumbildung (bzw. die Lochbildung) durch Fremddiffusion spielt; mit anderen Worten, bei der kürzeren Silizierungsdauer entwickelt sich mit steigender Temperatur der Sintervorgang stärker als der Fremddiffusionsvorgang, wobei die erzeugten Porensäume und Löcher zusammensintern, dagegen entfaltet sich der Fremddiffusionsvorgang stärker als der Sintervorgang mit Zunahme der Silizierungsdauer bei einer bestimmten höheren Temperatur, und dann bleiben zahlreiche Löcher in der Schicht zurück.

Im Nachglühensexperiment traten zunächst die Porensäume in den Ferrosiliziumschichten auf, und wuchsen in kurzen Glühensdauern. Da das Gefälle des Si-Gehaltes in der Ferrosiliziumschicht mit Zunahme der Diffusionsdauer abnimmt, vermindert sich dementsprechend eine neue Porensaumbildung, und dann sintert der in der Schicht gebildete Porensaum zusammen, z.B., nach dem 30-minütigen Glühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$  trennten sich die Porensäume in zahlreiche Löcher, aber mit Zunahme der Glühensdauer verschwanden schließlich, bei  $1100^{\circ}\text{C}$  jedoch verschwanden sie sich nicht mehr, bei  $1000^{\circ}\text{C}$  war keine Sinterungswirkung mehr sichtbar. Um diese Erscheinungen kurz zu beschreiben, die Sinterungswirkung während des Diffusionsglühens ist stark abhängig von der Glühentemperatur. Die Autoren beabsichtigen, bei nächster Gelegenheit die Experimente fortsetzend wieder aufzunehmen, um die reinen Sinterungswirkungen in den Ferrosiliziumschichten klar zu machen.

Fortlaufend wollen wir die nach Diffusion in der porenfreien Schicht aufgetretene Porensaumbildung erörtern. Wenn auch keine Löcher in der porenfreien Schicht mikroskopisch sichtbar sind, doch läßt es sich vermuten, daß die Fehlstellenkonzentration in der porenfreien Schicht ursprünglich höher ist, denn die porenfreie Schicht infolge der Zusammensinterung der Löcher während der Silizierung erzeugt wird. Da die in Abb. 4 gezeigte weichere Zone mit dem nach Diffusionsglühen erzeugten Porensaum übereinstimmt, mag das Maximum der Fehlstellenkonzentration<sup>9)17)</sup> in der porenfreien Schicht liegen. Diese Erscheinung beruht natürlich auf der ungleichen Diffusion. Derartige Erscheinungen sind bereits in den Systemen Cu-Ni<sup>6)7)8)18)19)20)</sup>, Cu-Zn<sup>18)20)</sup>, Cu-Al<sup>15)6)</sup>, Ag-

Au<sup>8)19)20)</sup>, Ag-Pd<sup>8)19)</sup>, Ni-Au<sup>8)19)</sup> und Ni-Fe<sup>4)19)</sup> gefunden worden, und alle diese Mischkristallreihen haben ein flächenzentriertes kubisches Gitter. Dabei kann die ungleiche Diffusion durch die Lückendiffusion<sup>21)22)</sup> leicht vonstatten gehen.

Der  $\alpha$ -Mischkristall des Fe-Si-Systems weist dagegen ein raumzentriertes kubisches Gitter auf. Die Lückendiffusion war dabei früher nicht erkannt. Unlängst wurde die Kirkendallsche Diffusion in den raumzentrierten kubischen Mischkristallen des Ti-Mo-Systems<sup>10)</sup> und des Cu- $\beta$ -Messing-Partners<sup>23)</sup> gefunden, und infolgedessen läßt es sich in der Gegenwart annehmen, daß die Lückendiffusion sich auch im raumzentrierten kubischen Mischkristall geltend macht. Damit ist es richtig anzunehmen, daß die in der porenfreien Ferrosiliziumschicht nach Diffusionsglühen auftretende Porensaumbildung auf der Kirkendallschen Diffusion beruht. Der Mechanismus des Diffusionsvorgangs in diesem Falle ist jedoch sehr kompliziert, weil der austenitische Stahl und das niedrigere Si-gehaltige  $\gamma$ -Mischkristall mit dem höheren Si-gehaltigen  $\alpha$ -Mischkristall während des Diffusionsglühens zusammenwirken.

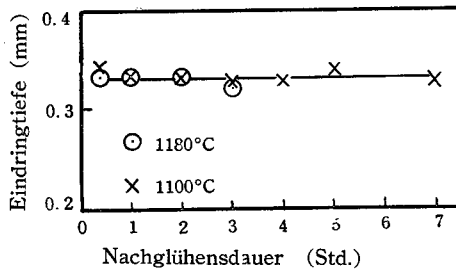


Abb. 10 Eindringtiefen der Grenzflächen in Abhängigkeit von der Nachglühensdauer bei 1100° und 1180°C.

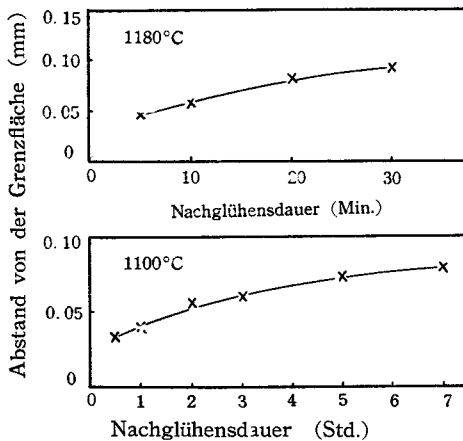


Abb. 11 Die mittleren Abstände der Porensäume von den Grenzflächen in Abhängigkeit von den Nachglühensdauern bei 1100° und 1180°C.

Während die Abstände der Grenzflächen von den Oberflächen mit zunehmenden Glühensdauern keine Verschiebungen aufweisen (Abb. 10), verschieben sich dagegen die mittleren Abstände der Porensäume von den Grenzflächen mit Zunahme der Glühensdauer nach außen hin (Abb. 11), und

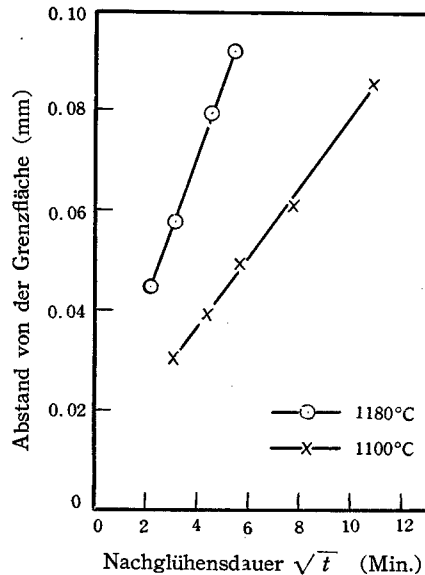


Abb. 12 Die mittleren Abstände der Porensäume von den Grenzflächen in Abhängigkeit von den Nachglühensdauern bei 1100° und 1180°C.

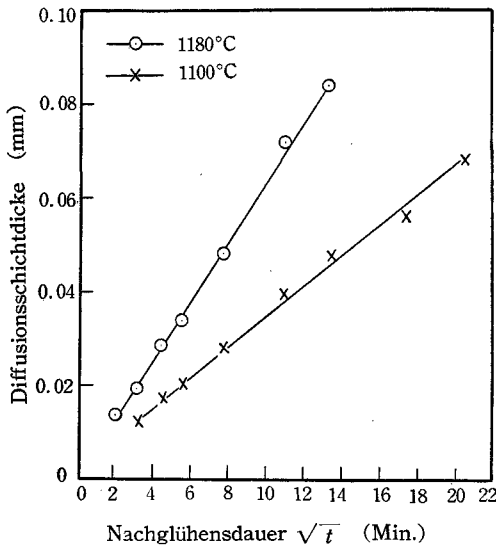


Abb. 13 Abhängigkeit der Diffusionsschichtdicken von den Nachglühensdauern bei 1100° und 1180°C.

verschieben sich von den Grenzflächen proportional der Wurzel aus den Diffusionszeiten (Abb. 12), wie Heumann und Kottmann<sup>17)</sup> darstellten. In diesen Experimenten jedoch wurde die im Kirkendallschen Effekt auftretende Markierungswanderung, d.h., die Grenzflächenverschiebung noch nicht erkannt.

Wie Abb. 13 zeigt, wächst die Diffusionsschicht auch proportional der Wurzel aus der Diffusionszeit, und beherrscht das Wachstum der Schicht. Damit wirkt solche beständige Grenzfläche als die Grundebene auf den gesamten Diffusionsvorgang.

In Verwendung von den in Abb. 13 gezeichneten Linien kann der Diffusionskoeffizient aus der folgenden Gleichung<sup>24)</sup>

roh bestimmt werden:

$$D = x^2 / 2t,$$

$x$  ist die mittlere Eindringtiefe,  $t$  die Diffusionszeit,  $D$  der Diffusionskoeffizient, und dann erhält man für:

$$T = 1100^\circ\text{C} \text{ (1373}^\circ\text{K)}; \quad D = 6,4 \times 10^{-9} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1},$$

$$\text{und } T = 1180^\circ\text{C} \text{ (1453}^\circ\text{K)}; \quad D = 2,2 \times 10^{-8} \text{ cm}^2\text{sec}^{-1}.$$

In Verwendung von obigen zwei Diffusionskoeffizientenswerten kann man die Ablösearbeit  $Q$  aus der folgenden Gleichung<sup>25)26)27)</sup> berechnen:

$$D = D_0 \exp(-Q/RT),$$

wobei  $D_0$  die Konstante ist,  $R$  die Gaskonstante,  $T$  die absolute Temperatur, dann erhält man:

$$Q = 62900 \text{ cal/mol.}$$

Um die Konzentrationsgefälle der Schichten zu bestimmen, wurde die Mikrohärtmessung nur an Stelle der chemischen Analyse durchgeführt. Also ist der Si-Gehalt an der Grenzfläche jetzt noch unbekannt, dennoch läßt es sich vermuten, daß alle Grenzflächen einen bestimmten Si-Gehalt besitzen, weil diese Mikrohärtewerte gleichmäßig 400 betragen. Daß die Mikrohärtenswerte der Grenzflächen höher als 400 nach den kürzeren Glühensdauern bei 1180°C stiegen, beruht wahrscheinlich auf den kleinen Fehlstellenkonzentrationen an den Grenzflächen, weil die Fehlstellenkonzentration an diesem Platz mit der längeren Glühensdauer steigt.

## 7. Zusammenfassung

Nach den Diffusionsexperimenten ließen sich die Mechanismen der Porensaum und Lochbildung in Verwendung von den porenfreien Ferrosiliziumschichten erkennen, und so ist es klargestellt worden, daß diese Erscheinungen auf der ungleichen Diffusion (bzw. Kirkendallschen Diffusion) beruhen.

Wie Fitzer schreibt, wird der Sintervorgang mit steigender Silizierungstemperatur allmählich beschleunigt. Aber auch bei der für Porenbefreiung günstigen Silizierungstemperatur wachsen jedoch die Löcher in den Ferrosiliziumschichten mit Zunahme der Silizierungsdauer an. Wie im Obigen von den Autoren dargestellt ist, um die porenfreien Ferrosiliziumschichten zu gewinnen, die Silizierung bei höherer Temperatur und in kürzerer Zeit benötigt, z.B., eine Silizierung bei über 1160°C innerhalb 20 Minuten für die Bedingungen, unter denen die betreffenden Experimente durchgeführt wurden.

Später werde die Versuche über die Sinterung, die röntgengraphische Bestimmung der Konzentrationsgefälle und auch über die wirtschaftliche Anwendung angestellt werden.

## Literaturverzeichnis

- 1) E. Fitzer, Arch. Eisenhüttenw., **25**, 601, (1954).
- 2) L. S. Darken, Trans. AIME, **175**, 184, (1948).
- 3) E. O. Kirkendall, Trans. AIME, **147**, 104, (1942).
- 4) A. D. Smigelskas & E. O. Kirkendall, Trans. AIME, **171**, 130, (1947).
- 5) L. C. Correa Da Silva & R. F. Mehl, Trans. AIME, **191**, 155, (1951).
- 6) H. Bückle & J. Blin, J. Inst. Metals, **80**, 389, (1951~2).
- 7) R. S. Barnes, Proc. Phy. Soc., **B-65**, 512 (1952).
- 8) W. Seith u. A. Kottmann, Naturwiss., **39** 2-40, (1952).
- 9) H. Fara & R. W. Balluffi, J. Appl. Phys., **30**, 325, (1959).
- 10) P. G. Shewmon & J. H. Bechtold, Acta Met., **3**, 452, (1955).
- 11) E. Fitzer, Z. Metallkde., **44**, 462, (1953).
- 12) F. Seitz, Acta Met., **1**, 355, (1953).
- 13) M. Someno, H. Mizuno & M. Kawakami, J. Iron & Steel Inst. Japan, **42**, 360, (1956).
- 14) E. Fitzer u. M. Nießner, Metallkundliche Berichte, Band 22, Verlag Technik Berlin, (1951).
- 15) M. Hansen, Constitution of Binary Alloys, 2nd. Ed., **711**, (1958).
- 16) H. Mitani & M. Onishi, J. Japan Inst. Metals, **23**, 273, (1959).
- 17) T. Heumann u. A. Kottmann, Z. Metallkde., **44**, 139, (1953).
- 18) A. D. Le Claire & B. S. Barnes, J. Metals, **3**, 1060, (1951).
- 19) W. Seith u. A. Kottmann, Angewandte Chemie, **64**, 376, (1952).
- 20) R. W. Balluffi & R. H. Alexander, J. Appl. Phys., **23**, 1237, (1952).
- 21) F. Seitz, Phy. Rev., **74**, 1513, (1948).
- 22) F. Seitz, Acta Crystallographica, **3**, 355, (1950).
- 23) U. S. Landgren & R. F. Mehl, J. Metals, **5**, 153, (1953).
- 24) W. Seith, Diffusion in Metallen, 2. Aufl., Springer-Verlag, **9**, (1955).
- 25) C. Wert & C. Zener, Phy. Rev., **76**, 1169, (1949).
- 26) C. Wert & C. Zener, Phy. Rev., **79**, 601, (1950).
- 27) C. Wert & C. Zener, J. Appl. Phys., **21**, 1196, (1950).

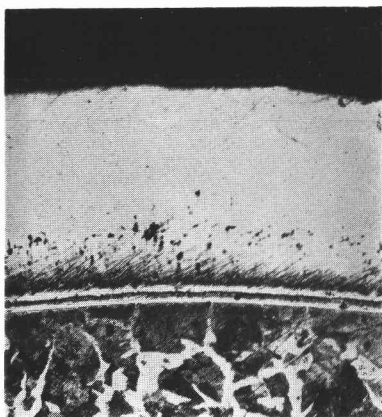


Photo. 1 ×100  
Silizierung bei 1150°C 30 Min.



Photo. 2 ×100  
Silizierung bei 1150°C 1 Std.

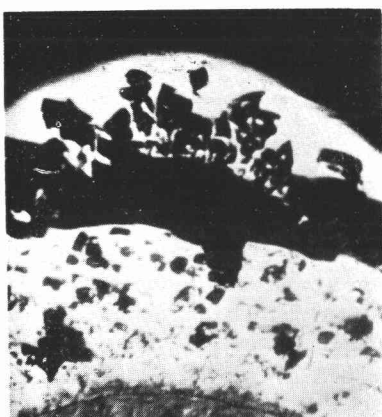


Photo. 3 ×35  
Silizierung bei 1150°C 2 Std.

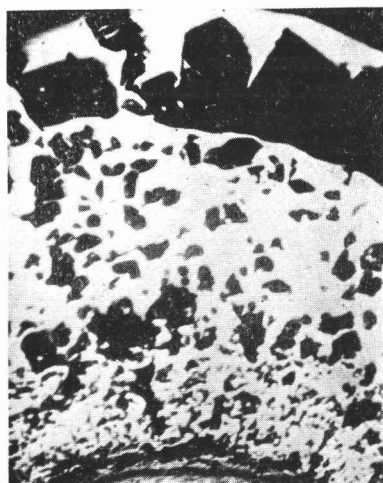


Photo. 4 ×35  
Silizierung bei 1150°C 3 Std.

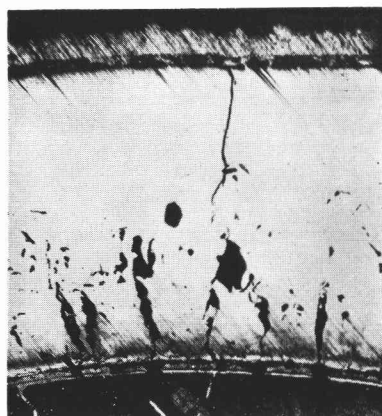


Photo. 5 ×100  
Silizierung bei 1200°C 30 Min.

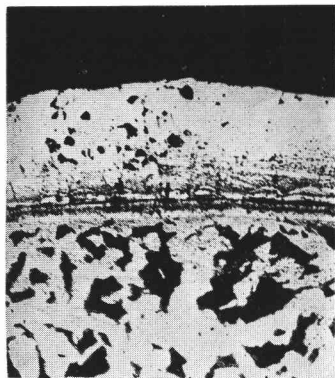


Photo. 6                       $\times 100$   
Silizierung bei 1100°C 20 Min.

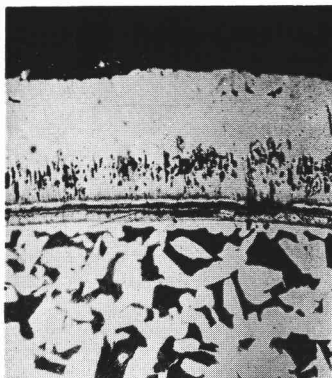


Photo. 7                       $\times 100$   
Silizierung bei 1120°C 20 Min.

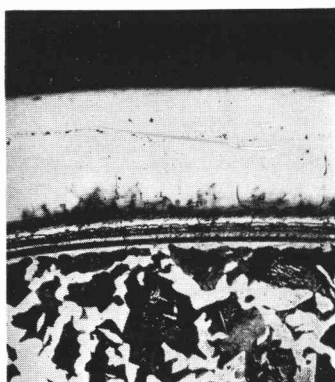


Photo. 8                       $\times 100$   
Silizierung bei 1140°C 20 Min.

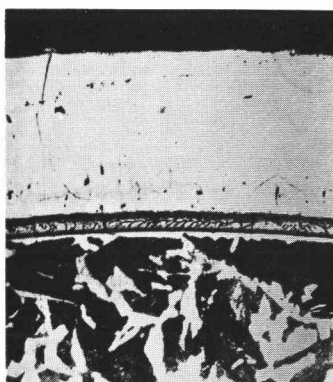


Photo. 9                       $\times 100$   
Silizierung bei 1160°C 20 Min.

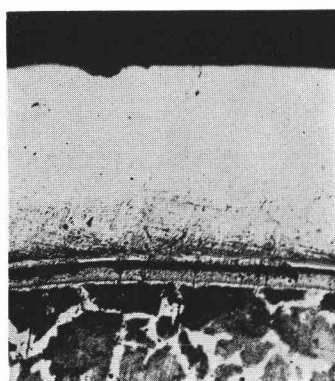


Photo. 10                      $\times 100$   
Silizierung bei 1180°C 20 Min.

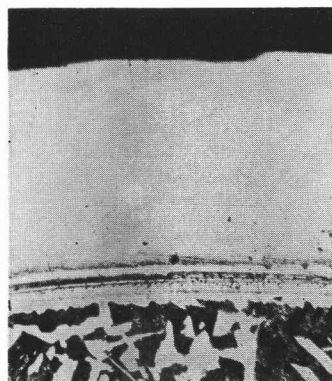


Photo. 11                      $\times 100$   
Silizierung bei 1200°C 20 Min.



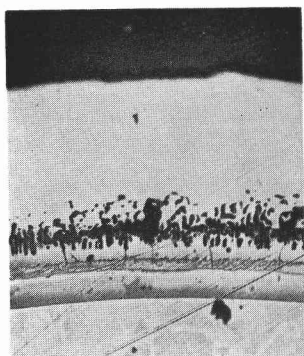


Photo. 12  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
10 Min.

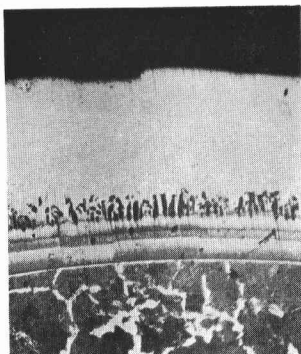


Photo. 13  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
5 Min.

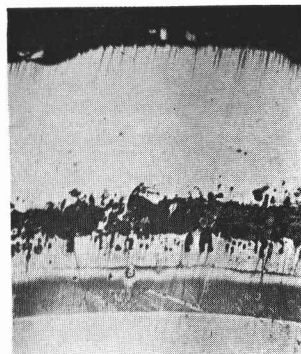


Photo. 14  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
20 Min.

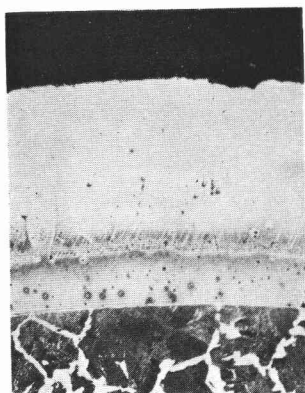


Photo. 15  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
30 Min.

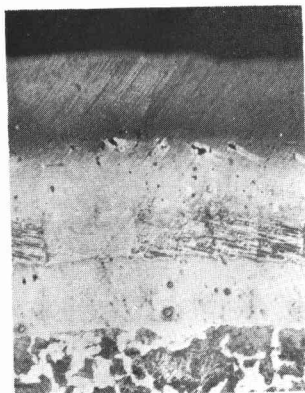


Photo. 16  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
1 Std.

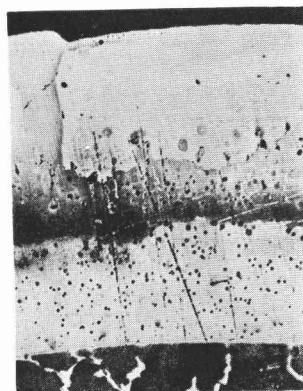


Photo. 17  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
2 Std.

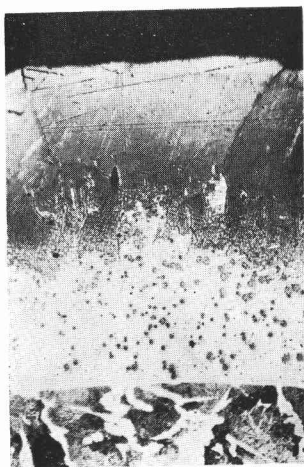


Photo. 18  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
3 Std.

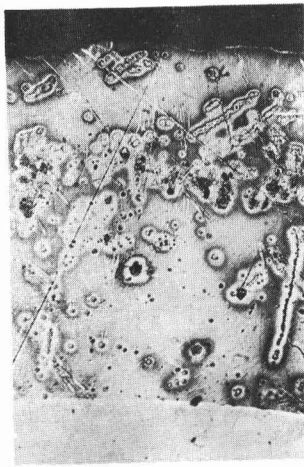


Photo. 19  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
5 Std.

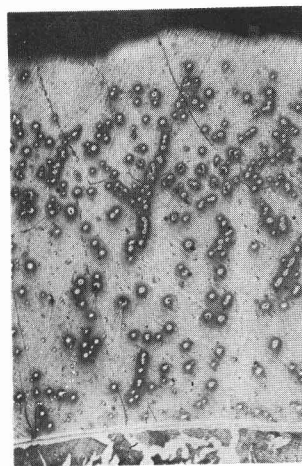


Photo. 20  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1180^{\circ}\text{C}$   
7 Std.

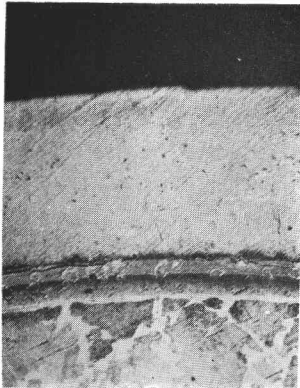


Photo. 21  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1100^{\circ}\text{C}$   
10 Min.

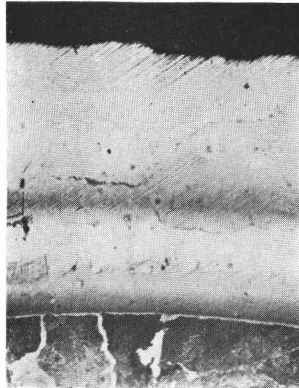


Photo. 22  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1100^{\circ}\text{C}$   
30 Min.

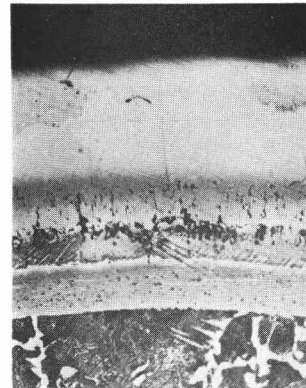


Photo. 23  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1100^{\circ}\text{C}$   
1 Std.

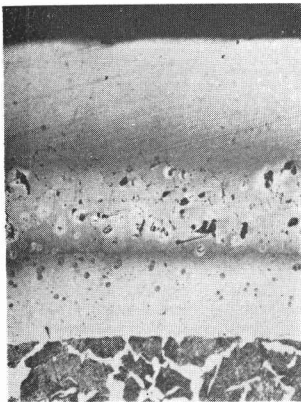


Photo. 24  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1100^{\circ}\text{C}$   
3 Std.



Photo. 25  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1100^{\circ}\text{C}$   
5 Std.

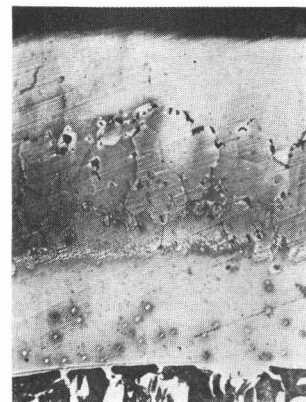


Photo. 26  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1100^{\circ}\text{C}$   
7 Std.

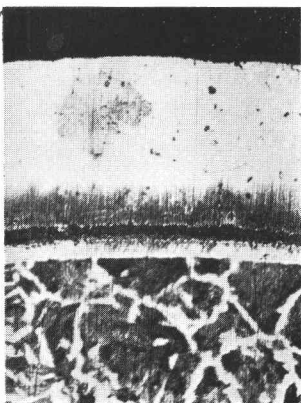


Photo. 27  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1000^{\circ}\text{C}$   
20 Min.

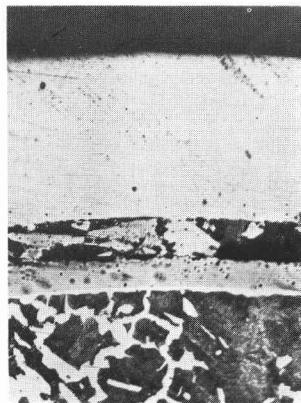


Photo. 28  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1000^{\circ}\text{C}$   
1 Std.

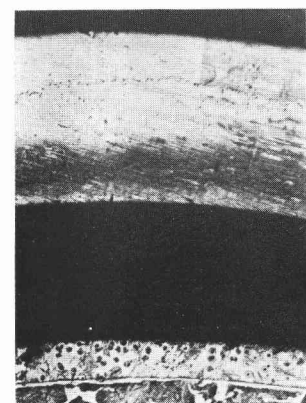


Photo. 29  $\times 80$   
Nachglühen bei  $1000^{\circ}\text{C}$   
7 Std.