

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

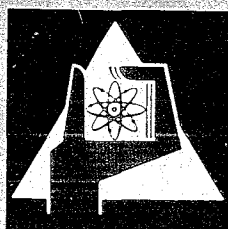
Januar 1969

KFK 928

Institut für Material- und Festkörperforschung

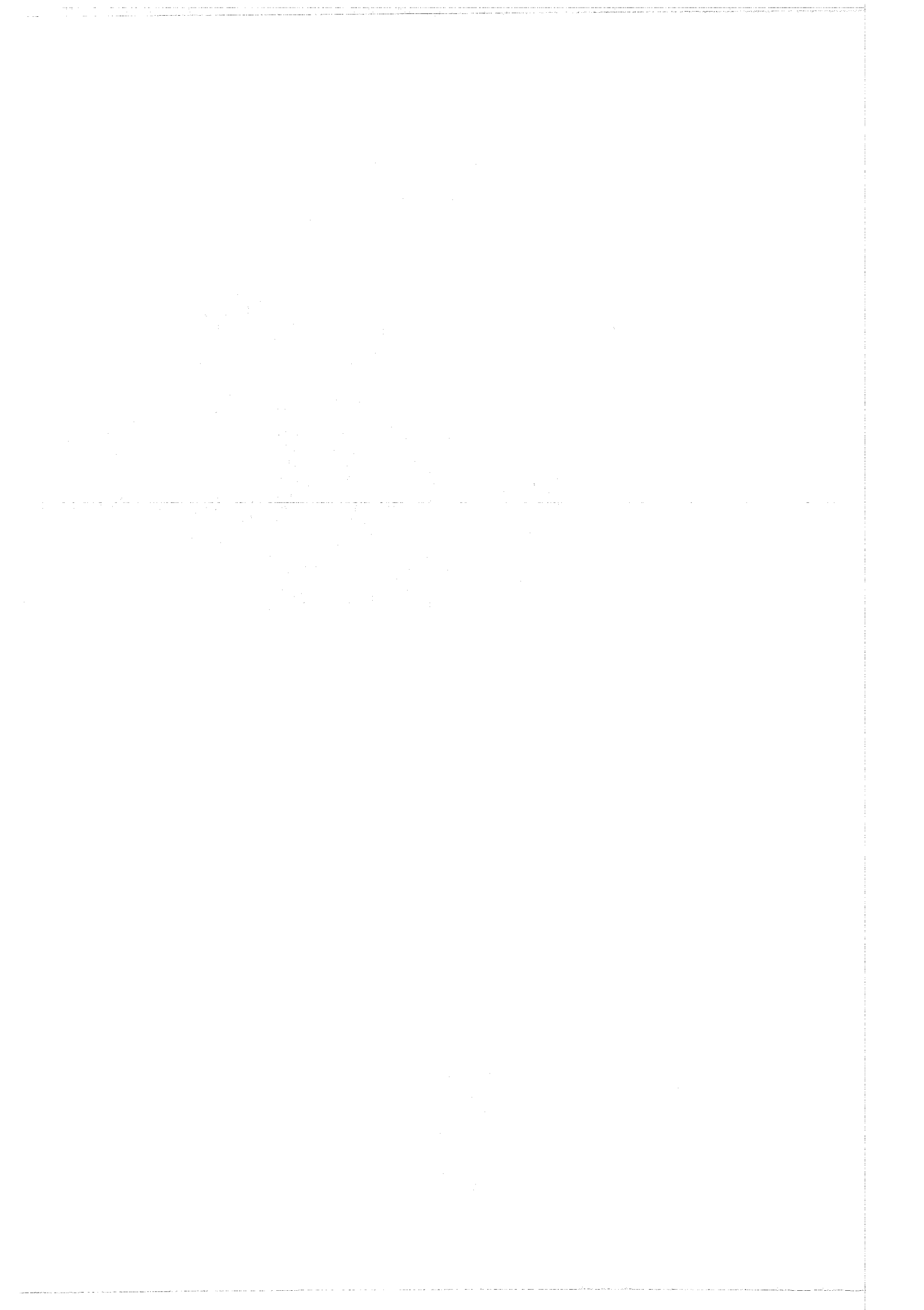
Über die beim Verdichten keramischer Pulver auftretenden
Erscheinungen, insbesondere die Zerkleinerungs-Vorgänge

H. Bumm, H. Liepelt



GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.

KARLSRUHE



KERNFORSCHUNGSZENTRUM KARLSRUHE

Januar 1969

KFK-928

Institut für Material- und Festkörperforschung

Über die beim Verdichten keramischer Pulver auftretenden
Erscheinungen, insbesondere die Zerkleinerungsvorgänge

von

H. Bumm, H. Liepelt

Gesellschaft für Kernforschung m.b.H., Karlsruhe

Über die beim Verdichten keramischer Pulver auftretenden Erscheinungen, insbesondere die Zerkleinerungs-Vorgänge.

1. Einleitung

Die Formgebung und Verdichtung pulverförmiger Werkstoffe ist ein wichtiger Verfahrensschritt, da er die mechanischen und physikalischen Eigenschaften der Preßkörper vor und nach dem Sintern maßgebend beeinflusst. Das Matrizenpressen und in neuerer Zeit das isostatische Pressen werden als leistungsfähigste Formgebungsverfahren in der Praxis in großem Umfange angewendet. Beim Matrizenpressen werden infolge Wandreibung und innere Reibung in den Formkörpern neben Axial- auch Radialspannung erzeugt, welche zu ungleichmäßiger Dichteverteilung und inneren Spannungen im Preßkörper führen. Das Verhältnis Länge : Durchmesser l/d zylindrischer Proben ist dadurch auf etwa 1 bis 2 begrenzt. Über diese beim Matrizenpressen auftretenden Erscheinungen haben G.A. Meerson (1) G.R. Bell (2), H. Silbereisen (3) W. Rutkowski (4) F. Pfrümmer (5) und G.H. Neuweiler (6) ausführlich berichtet. W.M. Long (7) führt speziell Untersuchungen über die Beziehung zwischen Axial- und Radial-Spannungen in Preßkörpern durch. Bockstiegel und Hewing (8) haben die beim Pressen von Metallpulvern aufzuwendende Arbeit, die Verfestigung der Pulverteilchen und den Seitendruck in Abhängigkeit vom Preßdruck bestimmt. Beim isostatischen Kaltpressen [9] wird das Pulver, das sich in einer geschlossenen Hülle befindet, einem allseitigen gleichmäßigen Druck ausgesetzt; dieser wird durch eine Flüssigkeit oder ein Gas auf den Preßling übertragen. Auf diese Weise werden die Formkörper gleichmäßig in radialer und axialer Richtung verdichtet. Man kann mit dieser Verfahrenstechnik Preßlinge in beliebigen Abmessungen und Formen herstellen, ohne Rücksicht auf das l/d Verhältnis nehmen zu müssen [10] [11]. Die erzielbaren Toleranzen sind jedoch größer als beim Matrizenpressen.

Die weichen Metallpulver lassen sich schon bei Raumtemperatur infolge ihrer guten Duktilität und leichten Verformbarkeit sehr hoch verdichten; die harten und spröden keramischen Pulver (Oxide, Karbide, Nitride) zeigen dagegen ein ganz anderes Verhalten. Wegen ihrer geringen Plastizität bei niedrigen Temperaturen können die starken, örtlichen Spannungen an den Berührungsflächen der Teilchen nicht über eine plastische Ver-

formung abgebaut werden. Anstatt dessen kommt es zu Fragmentierungen während des Pressens. Solche Pulver lassen sich bei gleicher Teilchengröße nicht so hoch verdichten wie die weichen Metallpulver. Über die beim Pressen keramischer Pulver auftretenden Erscheinungen, insbesondere die Zerkleinerungs-Vorgänge, soll im folgenden berichtet werden.

2. Versuchsdurchführung

Es wurden 3 verschiedene oxidkeramische Pulver (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2) unterschiedlicher Teilchengröße (63-100 μ und 100 bis 160 μ) gepreßt und anschließend die Veränderung an den Pulverteilchen bestimmt. Beim Matrizenpressen wurden die Pulver definierter Teilchengröße in einer gehärteten Stahlform (Probendurchmesser 22 mm, Probenhöhe 10 mm) mit Hilfe einer hydraulischen Presse stark verdichtet. Beim isostatischen Pressen wurden die gleichen Pulversorten in Gummischläuche (18 mm \varnothing , Wandstärke 1 mm, Probenlänge 100 mm) gefüllt und die Enden mit Gummistopfen verschlossen. Dabei wurden die zylindrischen Formkörper direkt ohne äußeres Schutzrohr in einer Hydraulikflüssigkeit mit einem bestimmten Druck isostatisch verdichtet; der höchste Preßdruck wurde dabei etwa eine Minute aufrecht erhalten und anschließend wieder langsam entspannt.

Nach dem Pressen wurden die verdichteten Formkörper den Formen entnommen und in einer Ultraschallwanne wieder vorsichtig in Methylalkohol desintegriert; nach Abfiltrieren und Trocknen der Pulver bei 200°C ermittelte man die Teilchengrößenverteilung durch Siebanalyse oder durch Windsichten. Die Preßversuche wurden sowohl mit trockenen als auch mit Pulvern, denen presserleichternde Zusätze (Carbowachs, Polyäthylenglycol-Lösung beige-mischt war, durchgeführt. Eine geringe Menge von Preßhilfen (2-5%) wird bekanntlich auch in der Praxis zur Verringerung der inneren Reibung schwerpreßbaren keramischen Pulver zugesetzt. Aus den Pulvern kann diese durch sorgfälliges Waschen und Spülen mit Methylalkohol praktisch vollständig wieder entfernt werden.

3. Versuchsergebnisse

3.1. Verdichtung keramischer Pulver durch Pressen.

Bild 1 zeigt die Verdichtungskurven von Al_2O_3 -, MgO - und ZrO_2 -Pulvern (Ausgangsteilchengröße 63-100 μ) nach dem isostatischen Pressen im Druckbereich bis 1000 Atmosphären. Auffallend ist hier besonders, daß

schon bei niederen isostatischen Drucken von 100 Atmosphären die Preßdichte der 3 Oxidpulver sprunghaft auf 55 bis 60% T.D. ansteigt, bei weiterer Druckerhöhung jedoch bei den Al_2O_3 - und Zirkonoxidpulvern nur noch ganz gering zunimmt. Bei diesen steigen die Dichtekurven auch nicht so gleichmäßig wie beim MgO-Pulver an; es sind deutlich zwei Stufen zu erkennen bei etwa 300 Atmosphären und 600 Atmosphären, an denen die Preßdichte unstetig zunimmt. Bei den weicheren MgO-Pulvern nimmt die Preßdichte in diesem Druckbereich stetig zu. Man erreicht mit 1000 Atmosphären eine Dichte von 75% T.D. Im Druckbereich oberhalb 1000 Atmosphären (Bild 2) nimmt die Dichte der oxidkeramischen Pulverpreßlinge zwar gleichmäßig, jedoch nur noch verhältnismäßig wenig zu. Von den 3 untersuchten Pulversorten läßt sich das MgO-Pulver wieder am stärksten verdichten; mit einem Druck von 15000 Atmosphären erreicht man Preßdichten von etwa 86% T.D. Beim Al_2O_3 -Pulver tritt eine deutliche Dichtesteigerung-bis auf etwa 72% T.D.-nur bis zu einem Druck von 7000 Atmosphären ein. Mit einer Verdoppelung des Druckes bis auf 15000 Atmosphären erreicht man schließlich Preßdichten von 74% T.D. Beim ZrO_2 -Pulver wird sogar schon bei einem Druck von 3000 Atmosphären ein der Enddichte nahekommender Wert von 70% T.D. erzielt. Auch durch eine Steigerung des Druckes um das 5-fache d.h. 15.000 Atmosphären kann die Preßdichte nur wenig erhöht werden. Auch mit sehr starken isostatischen Drucken läßt sich das grobkörnige ZrO_2 -Pulver am schlechtesten verdichten. Das stark von einander abweichende Verhalten kann wohl mit den unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften der Pulver erklärt werden.

Ähnliche Versuchsergebnisse in bezug auf die Preßdichte erhält man auch beim Tabletten-Pressen der gleichen Pulversorten mit Preßhilfe in Stahlmatrizen. An Tabletten von 20 mm \varnothing und 5 mm Höhe wurden vergleichsweise bei Drucken zwischen 1 und 10 to pro cm^2 die Preßdichten bestimmt. Beim Verdichten dieser Pulver in Matrizen erreicht man praktisch den gleichen Dichteendwert wie beim isostatischen Pressen; auch mit dieser Verfahrenstechnik läßt sich MgO am besten und ZrO_2 am schlechtesten verdichten. (Bild 3)

3.2. Teilchengrößenveränderungen beim Pressen von Al_2O_3 -Pulver.

Untersucht man nach der oben beschriebenen Desintegration die Teilchengröße der mit verschiedenen Drucken gepreßten Pulverkörper durch eine Siebanalyse, so stellt man fest, daß durch den Preßvorgang die Verteilungsfunktion deutlich verändert wird und zwar in der Weise, daß eine mehr oder weniger starke Zerkleinerung der groben Teilchen eingetreten ist.

(Bild 4) zeigt die Versuchsergebnisse bei Al_2O_3 -Pulver mit einer Ausgangsteilchengröße von 63-100 μ nach dem isostatischen Pressen; die Siebkurve des Ausgangspulvers ist auch bei allen folgenden Abbildungen immer mit eingezeichnet. Man erkennt deutlich, daß sich schon durch einen geringen isostatischen Druck von 100 Atmosphären die Teilchengröße des Pulvers ändert. Mit zunehmendem Preßdruck wird das Pulver immer feinkörniger; die Wirkung der Preßhilfe macht sich ebenfalls bei der Zerkleinerung bemerkbar. Am feinkörnigsten wird beim isostatischen Pressen das trockene Al_2O_3 -Pulver.

Ein etwas gröberes Al_2O_3 -Pulver (Teilchengröße 100-160 μ) (Bild 5) wird beim isostatischen Pressen ebenfalls stark zerkleinert. Die Preßhilfe wirkt hierbei in sofern günstig, daß man die Teilchen auch nach dem höchsten Drucken noch leicht desintegrieren kann. Es zeigt sich hier jedoch keine Tendenz der Preßhilfe, den Fragmentierungsvorgang zu behindern; eher der umgekehrte Einfluß ist feststellbar. Mit Preßhilfe ist ein eindeutiger Gang der Durchgangskurve mit steigendem Druck zu erkennen als ohne Preßhilfe. Die Tatsache, daß ein höherer Druck zu einer anscheinend geringeren Fragmentierung führen kann, wird beim Zirkonoxid erörtert. Durch eine Ultraschallbehandlung wird die Kornverteilungskurve eines ungepreßten Ausgangspulvers nicht geändert. Durch Matrizenpressen ändert sich die Teilchengröße der beiden Pulver ebenfalls deutlich (Bild 6 und 7). Je höher der Preßdruck gewählt wird, desto größer wird der feinkörnige Anteil des Pulvers. Mit Preßhilfe ist die Reibung zwischen den einzelnen Pulverteilchen und der Matrizenoberfläche geringer, und damit auch die Zerkleinerung. Das reine Al_2O_3 -Pulver-ohne Preßhilfeszusatz-wird nach dem Matrizenpressen mit einem Druck von z.B. 10 t/cm² gegenüber dem Ausgangszustand wesentlich feinkörniger (Bild 6). Der Anteil der Pulverteilchen von 63 μ steigt z.B. von 2 auf 62% an; während die noch feineren Teilchen unter 63 μ beim Ausgangspulver ganz fehlen, sind sie nach dem Matrizenpressen in Mengen

bis zu 40% vorhanden. Ein gröberes Al_2O_3 -Pulver (Teilchengröße 100-160 μ) verhält sich nach dem Matrizenpressen in bezug auf die Zerkleinerung zwar ähnlich wie das feinkörnige Pulver (Bild 7), aber der Einfluß der Preßhilfe zeigt wieder die umgekehrte Tendenz, indem mit Preßhilfe die weitgehendere Fragmentierung erreicht wird.

3.3. Teilchengrößenveränderungen beim Pressen von ZrO_2 -Pulvern.

Die Siebanalysenkurven der beiden Zirkonoxidpulver (Bild 8 und 9) zeigen nach dem isostatischen Pressen einen ähnlichen Verlauf wie die beiden Aluminiumoxidpulver. Die stärkste Zerkleinerung der Teilchen tritt wieder bei den höchsten Drucken ein; der Einfluß der Preßhilfe ist bei der Verdichtung deutlich zu erkennen; vor allem aber bei der anschließenden Desintegration der Pulver wirkt sich der Zusatz günstig aus. Pulver, denen keine Preßhilfe zugesetzt ist, werden schon bei sehr niedrigen Preßdrucken (500 Atmosphären) verhältnismäßig stark zerkleinert; mit steigendem Druck nimmt die Teilchenzerkleinerung scheinbar nicht mehr im gleichen Maß zu. Die Siebanalysenkurven zeigen zum Teil sogar eine Kornvergrößerung an. Dieses Meßergebnis läßt sich am einfachsten wohl damit erklären, daß bei den höheren Drucken (1000-10000 at) die anfänglich gebrochenen und zerkleinerten Teile wieder so fest aneinander gepreßt werden, daß sie infolge wirksamer Adhäsionskräfte beim Desintegrieren nicht mehr völlig in ihre "intermediär auftretenden" Einzelteilchen aufgeteilt werden können. Ein wichtiger Einfluß der Preßhilfe liegt offenbar darin, daß die der Fragmentierung überlagerten Vorgänge der Teilchenvergrößerung stark behindert werden. Da der Preßhilfeszusatz kein grenzflächenaktiver Stoff ist, kann ein Einfluß auf die eigentliche Teilchenzerkleinerung, wie sie Rehbinder bei Metallen festgestellt hat (Rehbinder-Effekt), wohl ausgeschlossen werden. Beim Matrizenpressen der Zirkonoxidpulver ändert sich die Teilchengröße sogar noch stärker als beim isostatischen Pressen, wie die Siebanalysenkurven zeigen (Bild 10); auch hier wirkt sich der Preßhilfeszusatz besonders bei den höchsten Drucken im Sinne einer fortschreitenden Zerkleinerung bzw. der Verhinderung der Wiedervergrößerung aus, d.h. auf eine leichtere Desintegration nach dem Pressen. Bei einem Preßdruck von 10 to/cm^2 steigt der Anteil mit Teilchengröße 45 bis 63 μ (Ausgangsteilchengröße : 63 bis 100 μ) mit Preßhilfe bemerkenswert stark an; während im ungepreßten Zustand nur etwa 3% Pulverteilchen mit 63 μ Durchmesser vorhanden sind, wächst der Anteil nach dem Pressen auf etwa 65% an. Ohne Preßhilfe findet bei gleichem Preßdruck eine geringere Effektivzer-

kleinerung der Zirkonoxidteilchen statt, und zwar ändert sich der Anteil der 63 μ Teilchen nur von 3% auf etwa 28%. Auch bei den gröbereren Fraktionen des Zirkonoxidpulvers (Teilchengröße 100-160 μ) (Bild 11) findet man die stärkste Zerkleinerung wieder bei den Proben, die mit dem höchsten Druck gepreßt wurden. Der Anteil der 80 μ -Teilchen wächst von 3% im Ausgangszustand auf etwa 60% nach dem Pressen mit 10 t/cm². Der Einfluß der Preßhilfe ist aber umgekehrt: man findet die größte Teilchenzerkleinerung bei den Pulvern ohne Preßhilfeszusatz.

3.4. Teilchengrößenveränderungen beim Pressen von MgO-Pulvern.

Das Magnesiumoxidpulver, das wegen seiner verhältnismäßig guten Preßeigenschaften in diesen Untersuchungskreis einbezogen worden war, verhält sich nur wenig anders als Al₂O₃ und ZrO₂ (Bild 12 und 13). Nach dem isostatischen Pressen zeigen die Durchgangskurven der mit verschiedenen Drücken gepreßten Pulver, daß bei hohen Drücken starke Kornzerkleinerung eintritt. Der Anteil der 63 μ großen Teilchen nimmt z.B. von 4% bis auf über 30% zu; aber auch schon bei den niederen Preßdrücken von 100 bis 500 at tritt schon eine deutliche Zerkleinerung der Partikel ein. Der Einfluß der Preßhilfe ist bei dem isostatisch gepreßten MgO-Pulver nicht groß d.h. die einzelnen zerbrochenen Teilchen lassen sich nach dem Pressen mit und ohne Zusatz von Preßhilfe gleich gut desintegrieren. Ohne Preßhilfe läßt sich jedoch bei hohen Drücken ebenfalls die Tendenz zur scheinbar geringeren Fragmentierung erkennen. Durch Matrizenpressen erhält man ein etwas stärker zerkleinertes Pulver als durch isostatisches Pressen. Der Anteil der 63 μ - Teilchen steigt von 4% im Ausgangszustand auf über 50% nach dem Pressen mit 10 t/cm² an (Bild 14); auch für die grobere Fraktion kann eine analoge Feststellung getroffen werden (Bild 15).

3.5. Elektronische Messungen beim Matrizenpressen eines Pulvers.

Um die während des Matrizenpressens eines Pulverhaufwerks auftretenden Verdichtungs - und Fragmentierungsvorgänge direkt untersuchen zu können, wurde eine einfache elektronische Anordnung zusammengeschaltet, mit der man die Teilchensprünge und die Zerkleinerungsvorgänge kontinuierlich verfolgen kann. Die Apparatur besteht aus einer normalen Stahlmatrize, die auf einem Quarzgeber mit einer Grenzfrequenz von 80 k Hz steht. Mit Hilfe einer hydraulischen Presse kann man das Pulver in dieser Matrize langsam verdichten wobei die infolge der Teilchenzerkleinerung beim Pressen auftretenden schnellen Druckstöße auf einem Oszillogramm, verfolgt werden können. Das Bild 16 zeigt die Versuchsanordnung und zwei typische Oszillogramme bei der Verdichtung eines sehr groben MgO-Pulvers.

Beim langsamen Erhöhen des Preßdruckes sieht man anfangs auf dem Oszillogramm nur vereinzelte Druckimpulse; nach Erreichen eines Druckes von etwa $0,4 \text{ t/cm}^2$ sind die Druckimpulse besonders zahlreich; bei weiterer Drucksteigerung nimmt die Amplitude der Impulse wieder stark ab.

3.6. Beim Pressen von Pulvern auftretende Beanspruchungsarten.

Während des Pressens eines keramischen Pulverhaufwerks treten nach der heute vorherrschenden Ansicht drei verschiedene Vorgänge zum Teil gleichzeitig auf, die zu einer mehr oder weniger starken Zerkleinerung der Partikel führen.

a) Brückenbildung

In einem Pulverkörper sind einzelne Pulverteilchen anfangs nur locker aufeinander gefügt, so daß beim Pressen große Scher- und Biegespannungen auf die einzelnen Teilchen wirken können. Diese Beanspruchung führt schließlich nach statistischen Gesetzen zum Bruch der unterschiedlich großen Teilchen an den Stellen stärkster Beanspruchung. Man bezeichnet eine Anordnung, bei welcher mehrere Teilchen unter Druck so zusammengefügt sind, daß sie einen Hohlraum umschließen als Brücke. Die bei der Zerstörung solcher Brücken auftretenden Kräfte tragen beim Pressen zur Gesamtzerkleinerung der Partikel überwiegend bei.

b) Innere Reibung

Beim Verdichten eines Pulverkörpers durch Pressen machen die einzelnen Teilchen Relativbewegungen mit, die natürlich mit Reibung verbunden sind. Diese ist von der spezifischen normalen und tangentialen Flächenbelastung der einzelnen Berührungspunkte der Teilchen und somit von der Größe und Rauigkeit der Oberfläche, sowie der geometrischen Form der Teilchen abhängig. Durch die innere Reibung entsteht vor allem ein feiner Abrieb, welcher zur gesamten Zerkleinerung zwar beiträgt, aber auch ein weiteres Verdichten der Pulver erschwert. Durch Beifügen von Preßhilfen zum Pulver wird die innere Reibung deutlich vermindert; dadurch steigt auch die Preßlings-Dichte bei einem bestimmten Preßdruck gegenüber preßhilfefreien Pulvern an.

c) Wandreibung

Beim Matrizenpressen entsteht zwischen der Innenwand der Preßform und dem Pulver durch die Relativbewegung der Teilchen beim Verdichten eine starke Reibung an den Wandoberflächen, die mit einem feinen Abrieb verbunden ist. Auch beim isostatischen Pressen in weichen plastischen Formen bildet sich eine dünne feinkörnige Abreischicht aus, die beim Entnehmen der Preßlinge zum Teil an den Gumm wandflächen hängen bleibt.

Die im Anfangsdruckbereich auftretenden schwachen Impulse können wohl größtenteils auf eine Teilchenzerkleinerung durch innere Reibung zurückgeführt werden. Die im mittleren Druckbereiche (siehe die beiden Oszillogramme im Bild 16) aufgezeigten sehr kurzzeitig verlaufenden Druckänderungen (Mikrosekunden) sind dann auf die einstürzenden Brücken, verbunden mit einem groben Bruch der einzelnen Partikel zurückzuführen; auf den Abbildungen sind diese durch die hohen und breiten Linienzüge gekennzeichnet. Daß auch immer Reibungsvorgänge beim Pulverpressen überlagert sind, erkennt man an den zahlreichen, nadelförmigen kleinen Impulsen der Kurve. Da die Oszillogramme einen Zeitausschnitt von 250 Mikrosekunden zeigen, und die Bruchvorgänge, wie die Versuche von Rumpf und Schönert gezeigt haben, in Mikrosekunden erfolgen, kann man aus der Zeitdauer und der Amplitude der gemessenen Impulse auf die Anzahl der gebrochenen Teilchen schließen.

Verfolgt man dagegen die Vorgänge beim Pulververdichten in einer Matrize durch die Aufnahme einer Wegdruckkurve z.B. mit einer elektronischen Universal-Prüfmaschine (mit induktiven Druckaufnehmer), so kann man damit den gesamten Verdichtungs Vorgang verfolgen und aufzeichnen (Bild 17). Die Meßanordnung ist gegenüber der vorigen Apparatur stark gedämpft; da der Druckaufbau in etwa 1/2 Minute erfolgt, sind natürlich Einzelbruchvorgänge nicht mehr aufgezeichnet. Der sprunghafte Anstieg der Dichte (des Weges) mit gleichzeitigem Lastrückgang ist daher vor allen auf das gleichzeitige Einstürzen vieler Brücken zurückzuführen. Die Kurven der Abbildung 16 und 17 zeigen, daß die Vorstellung des Verdichtungs- und Zerkleinerungsmechanismus im Bezug auf Brückenbildung und innere Reibung (Wandreibung) mit den experimentellen Versuchsergebnissen gut übereinstimmt.

3.7. Licht- und elektronenmikroskopische Aufnahmen von gepreßten Pulvern.

Einen direkten Nachweis für das Zerschneiden der Pulverteilchen und die Bildung von staubförmigen Abriebprodukten beim Pressen, geben die folgenden

licht- und elektronenmikroskopischen Aufnahmen (Bild 18 und 21). Hierzu wurden die verschiedenen Pulver mit etwa 20 vol% eines aushärtbaren Kunstharzes (Araldit) gemischt, in einen Gummischlauch gefüllt und isostatisch mit verschieden hohen Drucken gepreßt. Anschließend wurden die Preßkörper 20 Stunden an der Luft gelagert bzw. kaltausgehärtet, dann weiter für 6 Stunden bei 60°C nachgehärtet. Von den harten, gutbearbeitbaren, zylindrischen Körpern ließen sich einwandfreie keramographische Querschliffe und von den ungeätzten Oberflächen Lackabdrücke herstellen.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen eines groben Al_2O_3 -Pulvers (Teilchengröße 63-100 μ) zeigen Unterschiede zwischen dem ungepreßten Ausgangszustand und den Pulvern die mit 3000 bzw. 6000 at isostatisch gepreßt wurden (Bild 18); neben den groben Bruchstücken sieht man auch besonders deutlich feinen Abrieb, der sich vor allem an groben Teilchen angelagert hat. Ähnliche Ergebnisse erhält man auch bei gepreßten Zirkonoxid- und Magnesiumoxidpulvern (Teilchengröße 63-100 μ) [Bild 19 und 20]. Die folgenden elektronenmikroskopischen Aufnahmen eines sehr feinkörnigen ($< 16 \mu$) Al_2O_3 -Pulvers zeigen das Zerbrechen der Pulverteilchen beim Pressen noch deutlicher. Auf dem Bild 21 ist in 3000-facher Vergrößerung ein grober Bruch eines einzelnen Teilchens in mehrere etwa gleichgroße Stücke zu sehen; in 10.000-facher Vergrößerung sind neben den groben Bruchstücken auch Feinabriebprodukte deutlich zu erkennen.

3.8. Messungen der spezifischen Oberflächen gepreßter Pulver.

Das unterschiedliche Zerkleinerungsverhalten beim isostatischen Pressen von Al_2O_3 -Pulvern (Teilchengröße 63-100 μ) mit und ohne Preßhilfe in Abhängigkeit vom Druck kann schließlich auch durch Messungen der spezifischen Oberfläche deutlich gemacht bzw. bestätigt werden, wie das Bild 22 zeigt. Mit Preßhilfe nimmt die spezifische Oberfläche des groben Pulvers von 300 cm^2/g (Ausgangswert) ziemlich linear mit steigendem Druck auf 1200 cm^2/g bei 5000 at zu. Bei dem höchsten Druck-10.000 at - findet man für die spezifische Oberfläche einen nur noch geringfügig höheren Meßwert-1260 cm^2/g . Ohne Preßhilfe steigt dagegen infolge der größeren inneren Reibung die spezifische Oberfläche, vor allem bei niedrigen Preßdrucken, stärker an und nähert sich einem Maximum von etwa 2000 cm^2/g bei 5000 at. Bei weiterer Druckerhöhung bis auf 10.000 at vermindert sich infolge Teilchenvergrößerung die spezifische Oberfläche sogar wieder auf 1550 cm^2/g . Durch den Zusatz

von Preßhilfe beim Pressen oxidkeramischer Pulver wird eine für den anschließenden Sinterprozess erwünschte Zerkleinerung der Teilchen nicht behindert, wie der Verlauf der Durchgangskurven auch schon gezeigt hat; nur der Feinabrieb wird wegen der geringeren inneren Reibung kleiner.

4.1. Diskussion der Ergebnisse

Die Verdichtungskurven von Al_2O_3 , MgO- und ZrO_2 -Pulver für das Matrizen- und isostatische Pressen zeigen im Druckbereich bis 3 t/cm^2 bzw. 3000 at deutlich, daß die Preßdichte mit dem Preßdruck stark ansteigt. Durch Siebanalysen der gepreßten und wieder desintegrierten Pulver konnte nachgewiesen werden, daß die Verdichtung der oxidkeramischen Pulver durch Pressen über eine Teilchenzerkleinerung und ein Einordnen der Bruchstücke der Teilchen erfolgt. Der schon im niedrigen Druckbereich (bis 200 at) auftretende sprunghafte Anstieg der Preßdichte wird vor allem durch einstürzende Brücken verursacht. Bei weiterer Drucksteigerung bis 10 t/cm^2 bzw. 10000 at wurde bei den hochelastischen Al_2O_3 - und ZrO_2 -Pulvern nur noch eine geringe Dichtezunahme gefunden, weil die fortschreitende Zerkleinerung des Pulvers die wirksamen äußeren Kräfte immer mehr verteilt (wachsende Anzahl der Berührungspunkte der Teilchen). Das MgO-Pulver besitzt bekanntlich beim Pressen schon bei Raumtemperatur eine gewisse Plastizität; man erhält daher bei gleichem Preßdruck beim MgO-Pulver eine höhere Preßdichte als bei den Al_2O_3 - oder ZrO_2 -Pulvern. Beim Pressen von MgO-Pulver wurde jedoch trotz seiner Plastizität ebenso wie bei den spröden Proben eine deutliche, druckabhängige Fragmentierung gefunden.

Durch einen Preßhilfeszusatz von Polyäthylenglycol (5%) in wäßriger Lösung wird die Preßdichte und die mechanische Festigkeit der Proben gegenüber dem reinen trockenen Pulvern ohne Preßhilfe erhöht. Aus den Siebanalysen für die verschiedenen Pulver mit Preßhilfe geht hervor, daß die Preßhilfe die Teilchenzerkleinerung nur wenig beeinflusst; der Abrieb des Pulvers durch innere Reibung wird dagegen stark vermindert und auch die beim Pressen mit hohen Drucken auftretenden Erscheinungen infolge Teilchenvergrößerung werden teilweise unterdrückt.

Die durch Matrizenpressen verdichteten Pulver zeigen eine stärkere Fragmentierung als die rein isostatisch gepreßten Pulver. Bei Untersuchungen an Metallpulvern wurde gefunden, daß bei gleichem Druck beim Matrizenpressen eine stärkere Brückenbildung eintritt als beim isostatischen Pressen. Die stärkere Fragmentierung beim Matrizenpressen der keramischen Pulver könnte demnach darauf zurückgeführt werden, daß die einmal gebildeten Brücken beim Matrizenpressen bis zu höheren Drucken erhalten bleiben bzw. daß beim isostatischen Pressen die Wahrscheinlichkeit für das Einstürzen der Brücken schon im niedrigen Druckbereich wesentlich größer ist als beim Matrizenpressen.

Die Ergebnisse der Messungen der spezifischen Oberfläche von Al_2O_3 -
"Bikorit" - Pulver 63-100 μ nach dem isostatischen Pressen zeigen, daß sich diese-besonders für das Sintern-wichtige Kenngröße des Pulvers mit dem Preßdruck stark ändert. Im untersuchten Druckbereich bis 5000 at wurde eine stetige spezifische Oberflächenzunahme mit steigendem Druck gefunden. Bei trockenen Pulvern (ohne Preßhilfe) ist die spezifische Oberfläche wegen der höheren inneren Reibung und der stärkeren Fragmentierung wesentlich größer. Die Kurve der spezifischen Oberfläche in Abhängigkeit von dem isostatischen Preßdruck erreicht ein Maximum und fällt bei weiterer Druckerhöhung sogar wieder etwas ab. Die spezifische Oberfläche des Pulvers mit Preßhilfe nähert sich bei einem Druck von 10000 at schon einem Grenzwert. Dieser abfallende Verlauf der Kurven mit einer auch durch die Siebanalysen festgestellten Kornvergrößerung kann zwanglos erklärt werden.

Messungen der spezifischen Oberfläche und die Siebanalysenkurven ergänzen sich demnach sehr gut und kommen praktisch zum gleichen Ergebnis. Überraschend ist vielleicht nur, daß die spezifische Oberfläche trotz der starken Zerkleinerung, die beim Pressen immer eintritt, nur verhältnismäßig wenig um das 4-fache bzw. 7-fache zunimmt. Legt man aber die mikroskopischen Aufnahmen zugrunde, die zeigen, daß die Einzelpartikel meist nur in der Mitte durchbrechen bzw. in 2 oder 3 Teile aufspalten, so ist auch dieses Ergebnis zu verstehen.

Die Bruchvorgänge bei der Zerkleinerung pulverförmiger Teilchen mit bestimmter Teilchengrößenverteilung in einer Pulverschüttung [12] sind leider trotz vieler Untersuchungen noch wenig geklärt. Besonders für die

technisch gebräuchlichen Pulver mit unregelmäßigen Teilchenformen ist eine Deutung schwierig. Nach E.V. Szantho und K.H. Lindner [13] sowie A. Smekal [14] wird durch eine Zerkleinerung des Pulvers nicht nur die Oberfläche vergrößert, sondern durch Änderung der Gitterfehlerdichte werden zusätzlich die Festigkeitseigenschaften beeinflusst. Nach F. Palat [15] setzt die Bruchauslösung bei der Teilchenzerkleinerung stets an einer einzelnen Kerbstelle bzw. an mehreren miteinander in Wechselwirkung stehenden Kerbstellen der äußeren oder inneren Körperoberflächen mit einer Einkerbung ein. Die für die Bruchauslösung verantwortliche Zugspannung wird als molekulare Zerreißspannung bezeichnet. Bei ein und demselben Werkstoff streuen die Meßwerte selbst bei konstanter Beanspruchungsgeschwindigkeit über einen weiten Bereich; mit steigender Beanspruchungsgeschwindigkeit werden sie kleiner. Die volumenbezogene Arbeit A/M der Teilchenzerkleinerung wurde von F. Palat für Quarz, und von H. Rumpf und K. Schönert [16] an Glaskugeln in Abhängigkeit von der Teilchengröße gemessen. Da die Meßwerte aus Einzelteilchenversuchen (Prallversuche) gewonnen worden sind, kann man sie nicht ohne Einschränkung auf ein Haufwerk übertragen. Wie zu erwarten ist, steigt die volumen- bzw. massenbezogene Zerkleinerungsenergie wegen der Abnahme der Gitterfehlerdichte und wegen des Fortfalles der die Festigkeit am stärksten herabsetzender Fehler mit abnehmender Größe der Teilchen.

Der experimentelle Befund, daß beim Pressen und Verdichten spröder pulverförmiger Werkstoffe eine starke Änderung der Teilchengrößenverteilung eintritt, macht es erforderlich, auch die Beziehungen zwischen Sinterverhalten und Preßbedingungen solcher Stoffe neu zu interpretieren.

Danksagung

Allen Mitarbeitern, die bei der Aufstellung der Teilchengrößenverteilungskurven geholfen haben, besonders Frl. Groß, die viele aufschlußreiche mikroskopische und elektronenmikroskopische Aufnahmen hergestellt hat, sowie Herrn DI. Schwenk, Institut für mechanische Verfahrenstechnik Universität Karlsruhe, der die Messungen der spezifischen Oberfläche der isostatisch gepreßten Pulver mit seiner speziell entwickelten Apparatur durchgeführt hat, danken wir hiermit. Herrn Prof. Thümmeler, der die Versuche immer mit großem Interesse verfolgte und unterstützte, möchten wir ebenfalls vor allem auch für die bei der Niederschrift gegebenen Anregungen und Ratschläge unseren aufrichtigen Dank sagen.

Zusammenfassung

Beim Verdichten pulverförmiger oxidischer Werkstoffe (Al_2O_3 , ZrO_2 , MgO) durch Pressen ändern sich die Teilchengröße und die spezifische Oberfläche des Ausgangszustandes des Pulvers stark. Die Zerkleinerung der gepreßten Pulver wurde durch eine Siebanalyse und teils durch Bestimmung der spezifischen Oberfläche nach B.E.T. messend verfolgt. Der Einfluß eines Preßhilfeszusatzes macht sich dabei sowohl bei der Verdichtung als auch der Zerkleinerung bemerkbar. Die drei Pulversorten lassen sich ganz verschieden stark verdichten, verhalten sich aber im Bezug auf die Zerkleinerung beim Pressen ähnlich. Schon bei geringen Preßdrücken ändern sich die Durchgangskurven merklich. Je höher der Preßdruck gewählt wird, desto größer ist auch die Zerkleinerung des Pulvers. Beim Matrizenpressen erhält man unter den gewählten Bedingungen eine etwas stärkere Zerkleinerung als beim isostatischen Pressen. Durch Schlifffilmbildaufnahmen gepreßter Körper kann man die zerkleinerten Teilchen mikroskopisch sichtbar machen. Es wird eine Modellvorstellung über die beim Pressen eintretenden Erscheinungen gegeben und diese durch verschiedene experimentelle Befunde bestätigt.

Literatur-Verzeichnis

- [1] Meerson, G.A.: Derzeitiger Stand der Theorie über die grundlegenden Verfahren in der Pulvermetallurgie
Woprossy poroschkowoj metallurgie Kiew 1955
- [2] Bell, G.R.: Metall Powder Rep. 13 (1958) 1, S. 4
- [3] Silbereisen, H.: Technologie des Pressens metallischer Pulver.
Metallurg. ital. 49 (1957) 8, S. 561-567
- [4] Rutkowski, W.: Prasowanie proszkow kruchych.
Hutnik 25 (1958) 10.S. 397-402
- [5] Pfrümmer, F.: Physikalische Erscheinungen beim Preßvorgang.
Fertigungstechnik 7 (1957) 11, S. 493-495
- [6] Neuweiler, G.H.: Schweiz. techn. Z. 52 (1955)
S. 39-43, 55-59 und 70-73
- [7] Long, W.M.: Radial pressures in powder compaction. Powder
Metallurgy (1960) 6, S. 73-86
- [8] Bockstiegel, G.: Verformungsarbeit, Verfestigung und Seitendruck
Hewing, J.: beim Pressen von Metallpulvern.
2. Europäisches Symposium über Pulvermetallurgie,
Stuttgart Zusammenstellung der Fachberichte Band I
Bericht 1,2
- [9] Lohrengel, H.: Isostatisches Preßverfahren.
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44 (1967) H.3
- [10] Papen, E.L.J.: Isostatische Preßtechnik.
Ber. Dtsch. Keram. Ges. 44 (1967) H.3
- [11] Lachmann, I.C. : Compacting Refractory metal powders.
Indust. and Engineering Chemistry Vol 53, 12,
(1961) S. 56-59
- [12] van Buren, C. E. :New Methods for the consolidation of metal powders.
Hirsch Perspectives in powder metallurgy, Vol. 1, 1967
Harald H.:

- [13] Rumpf, H.: Grundlegende physikalische Probleme bei der Zerkleinerung
Chemie-Ingenieur-Technik 34, (1962) 731-741
- [14] Szantho, E.: Untersuchung der Änderung der physikalischen und
Lindner, K.H.: chemischen Eigenschaften des Mahlgutes bei der
Feinstzermahlung.
Dechema-Monographien, Band 57 Teil 1, 1966 Verlag
Chemie Weinheim/Bergstr.
- [15] Smekal, A.G.: Symposion "Zerkleinern" Verlag Chemie Winheim/Bergstr.
VDI Verlag Düsseldorf 1962
- [16] Palat, F.: Die physikalische Realität formalkinetischer Ansätze
in der Zerkleinerungstechnik
Dechema-Monographien Band 57 Teil 1, 1966
- [17] Rumpf, H.: Analyse der Brucherscheinungen in Glaskugeln und kreis-
Schönert, K.: runden Glasplatten. Dechema-Monographien Band 57 Teil
1, (1966)

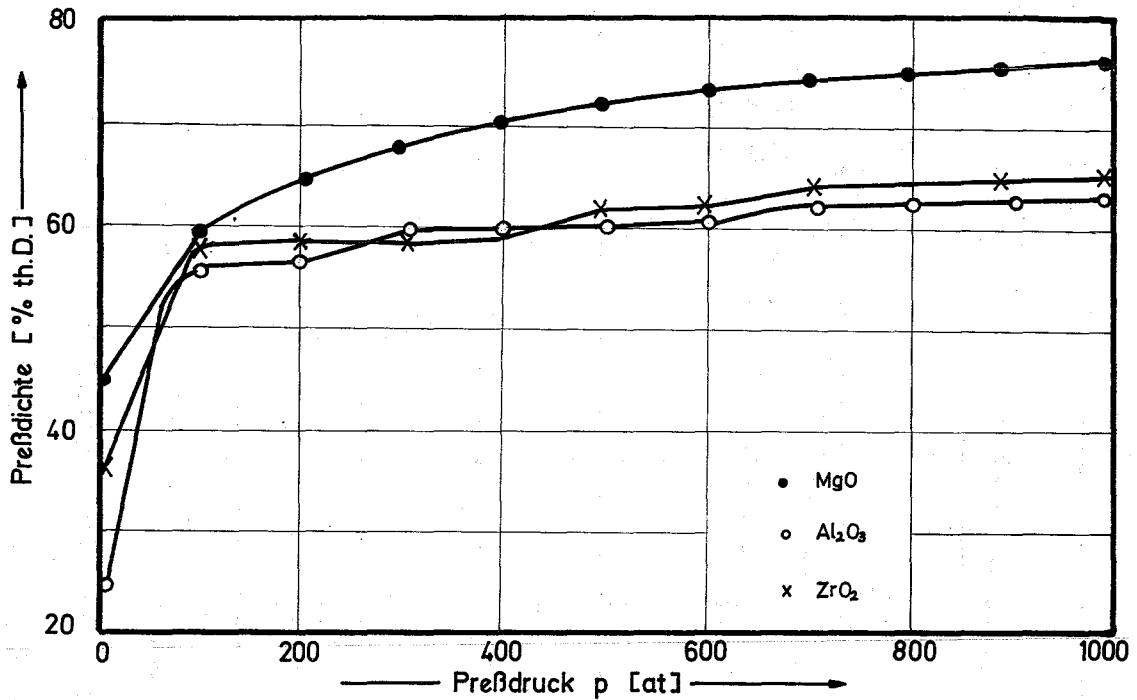


Bild 1 Preßdichten von MgO-, ZrO₂- und Al₂O₃- Pulver im niederen Druckbereich nach dem isostatischen Pressen.

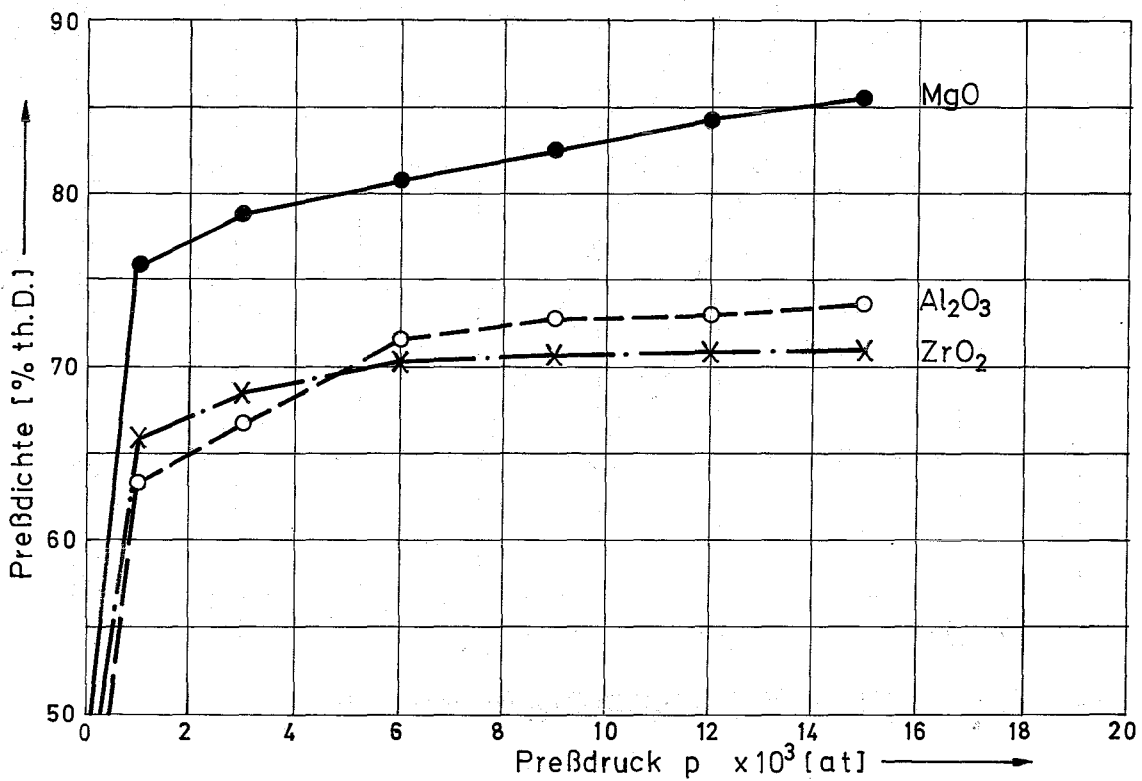


Bild 2 Verdichtungskurven von 3 verschiedenen Metall-oxyd-Pulvern 63 - 100 μ mit Preßhilfe, nach dem isostatischen Pressen.

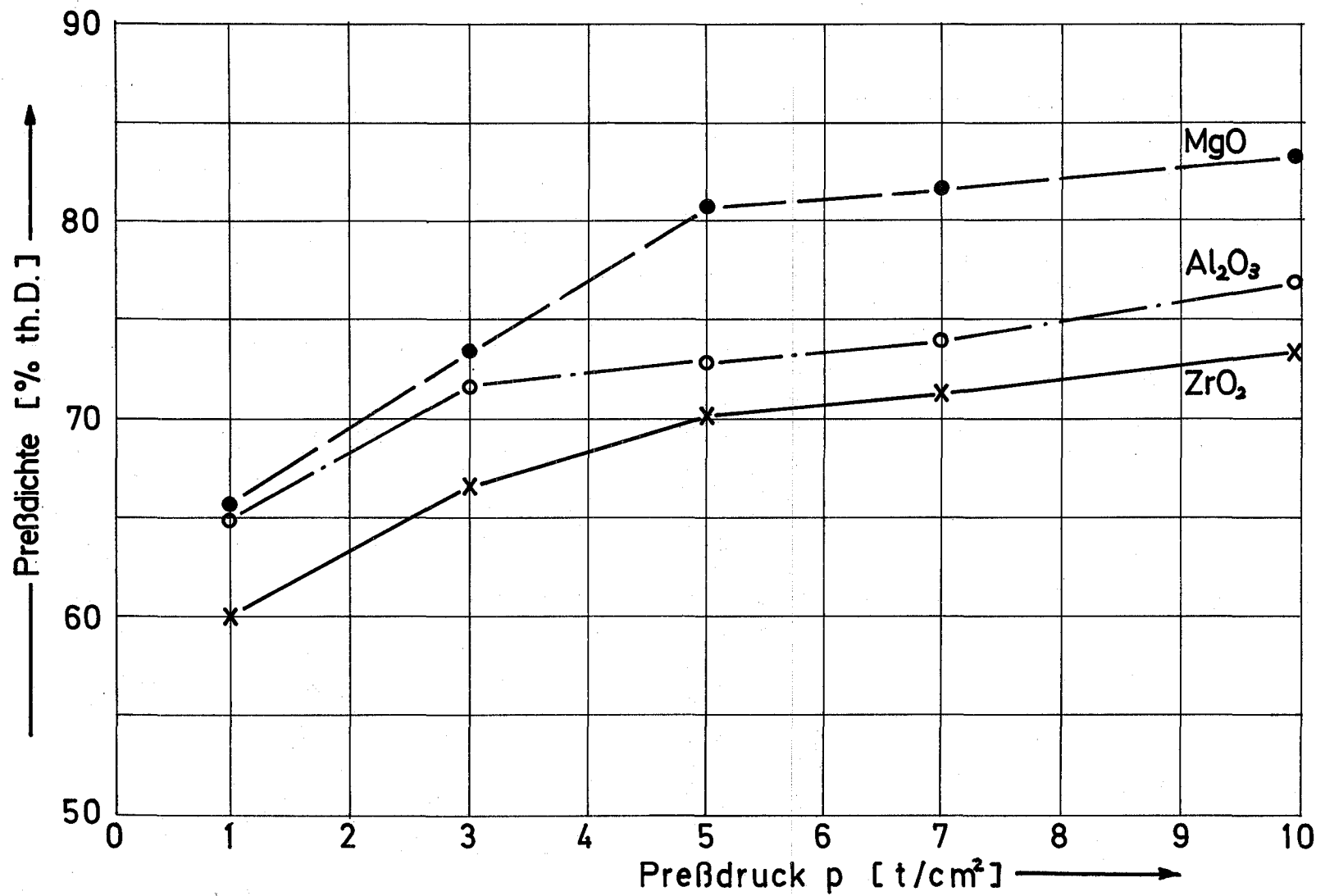


Bild 3 Verdichtungskurven von verschiedenen Metall-oxyd - Pulvern 63 - 100 μ , mit Preßhilfe, nach dem Matrizen - Pressen.

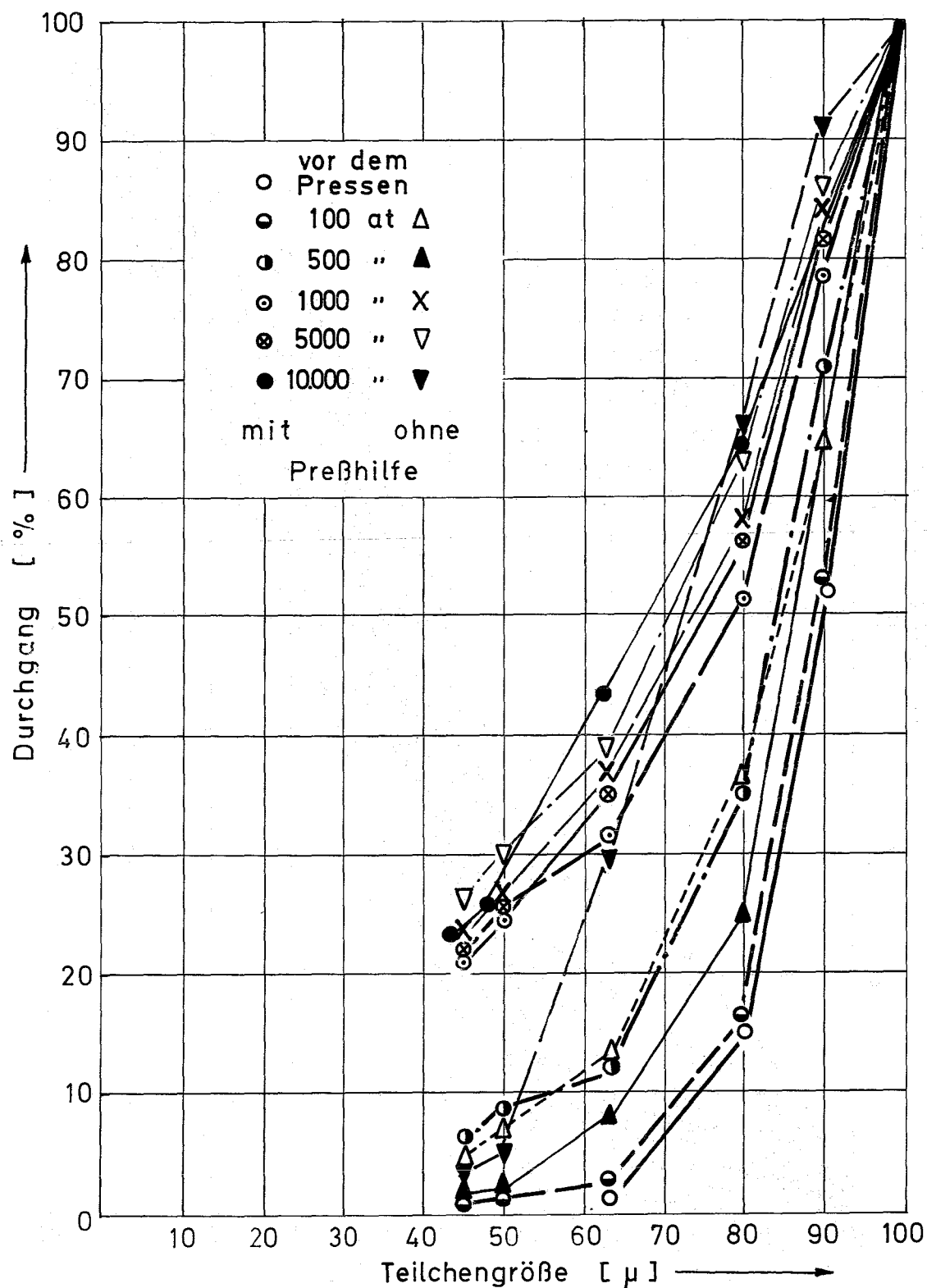


Bild 4 Durchgangskurven von Al_2O_3 63 - 100 μ nach dem isostatischen Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

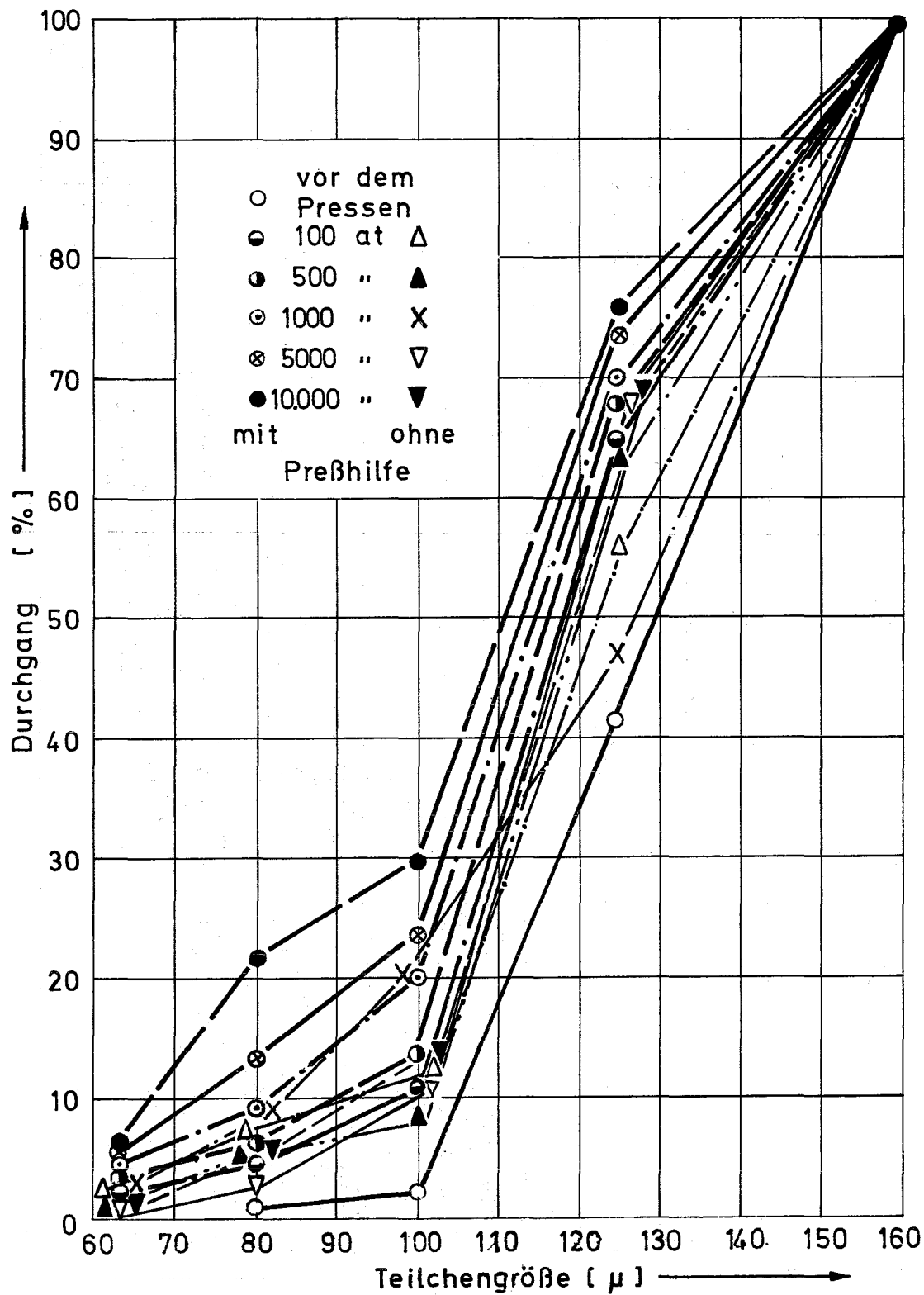


Bild 5 Durchgangskurven von Al_2O_3 100 - 160 μ nach dem isostatischen Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

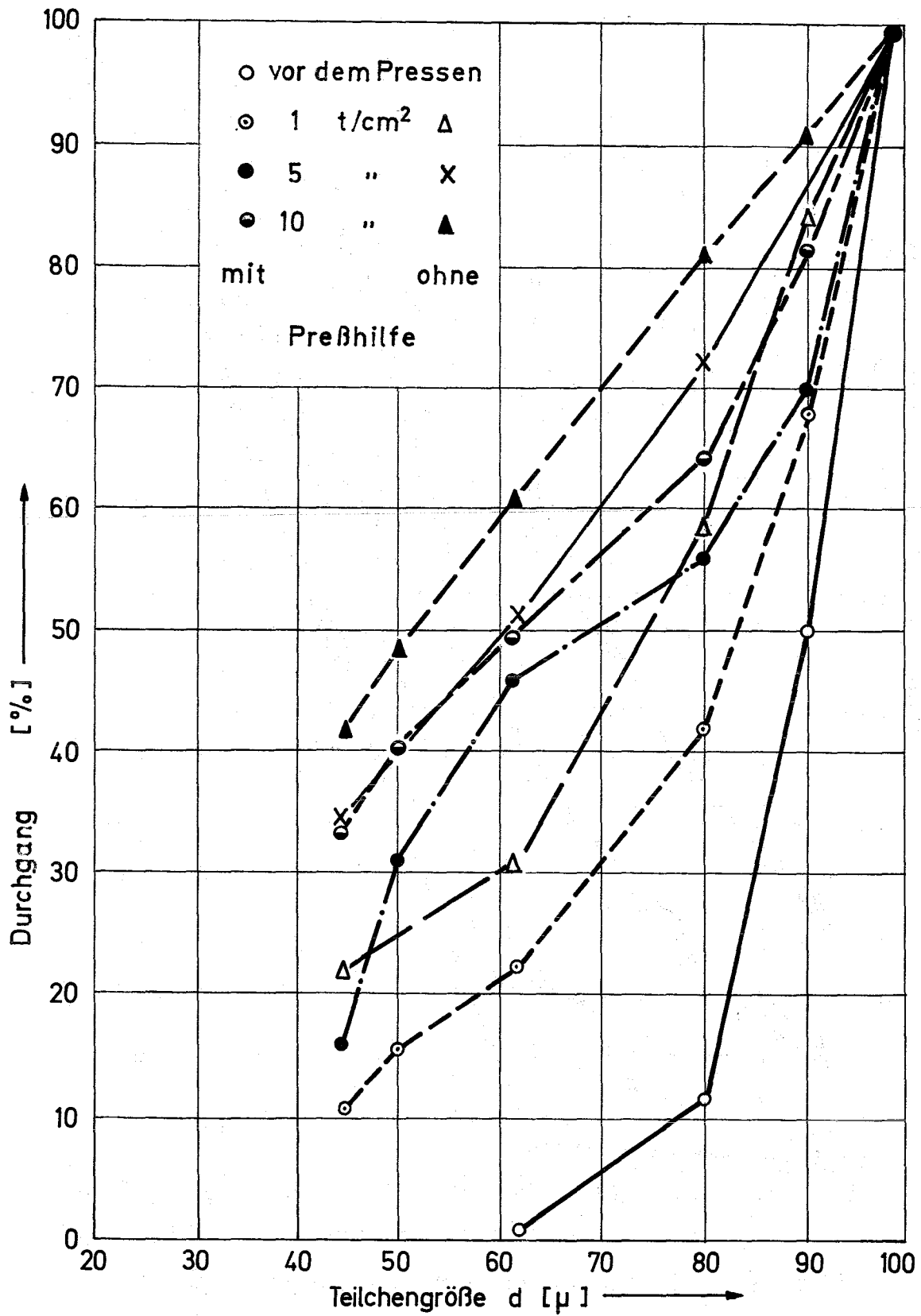


Bild 6 Durchgangskurven von Al₂O₃ 63 - 100 μ nach dem Matrizen - Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

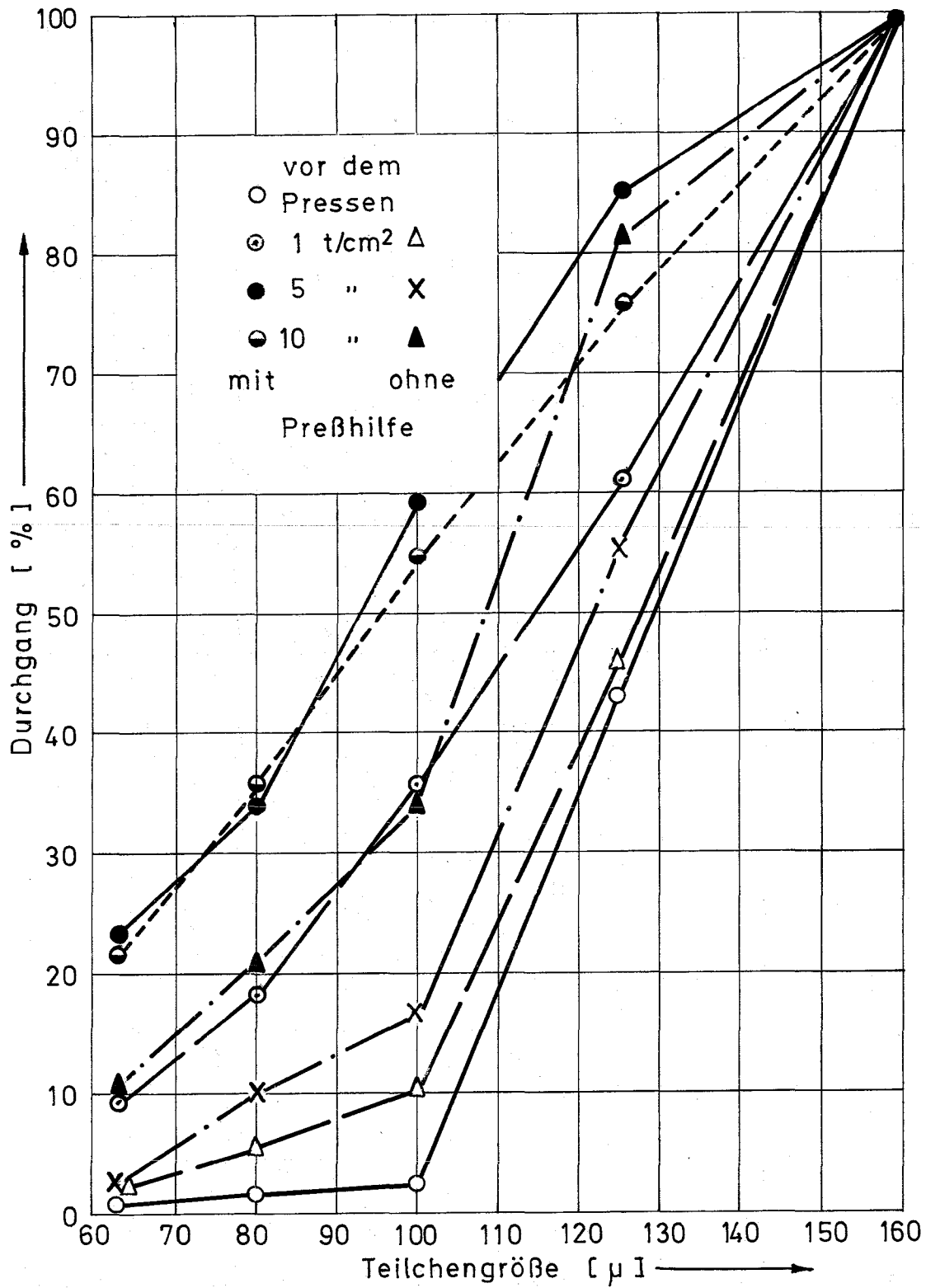


Bild 7 Durchgangskurven von Al₂O₃ 100 - 160 μ nach dem Matrizen - Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

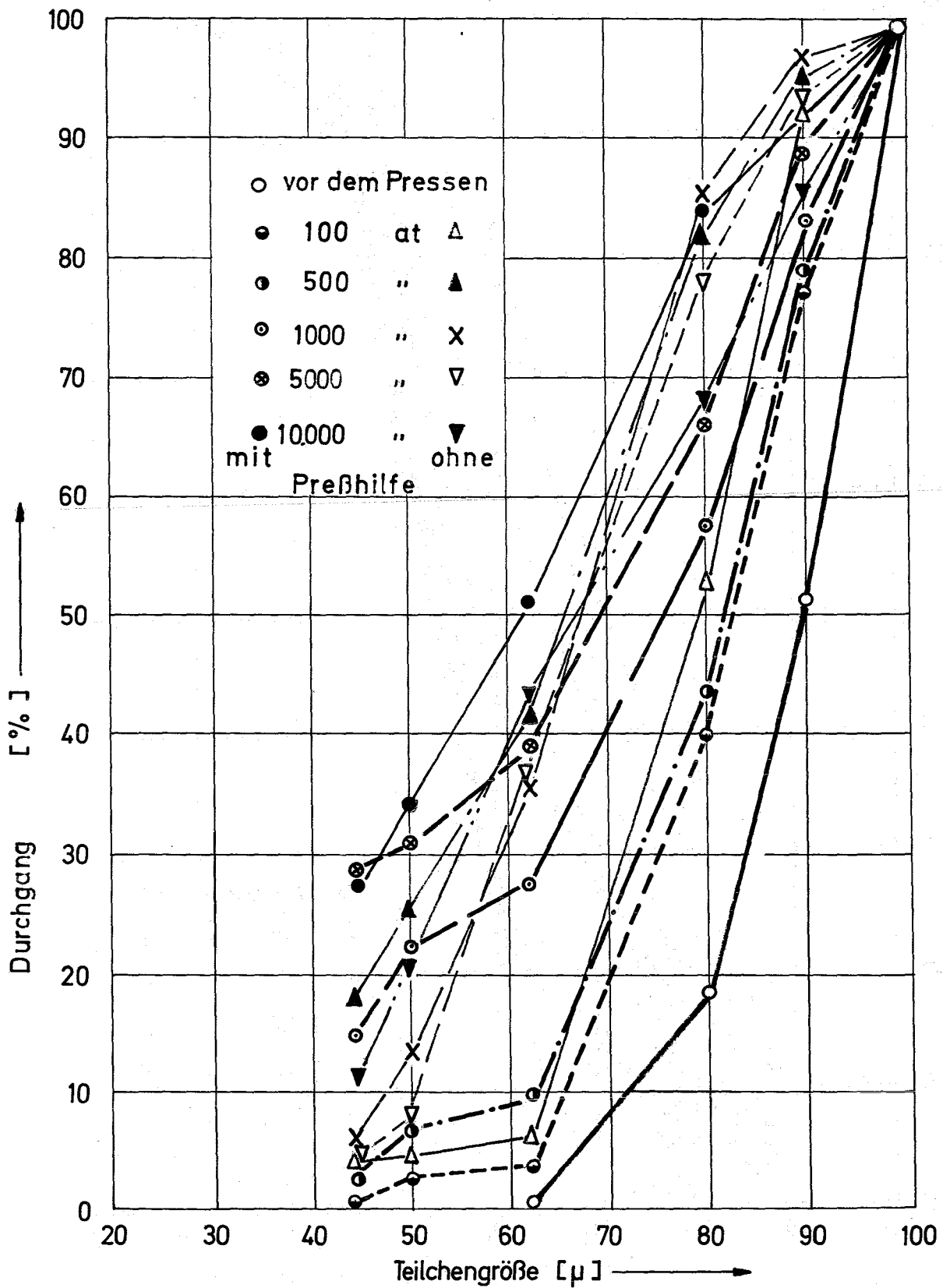


Bild 8 Teilchengrößenverteilung von ZrO_2 -Pulver 63-100 μ nach dem isost. Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

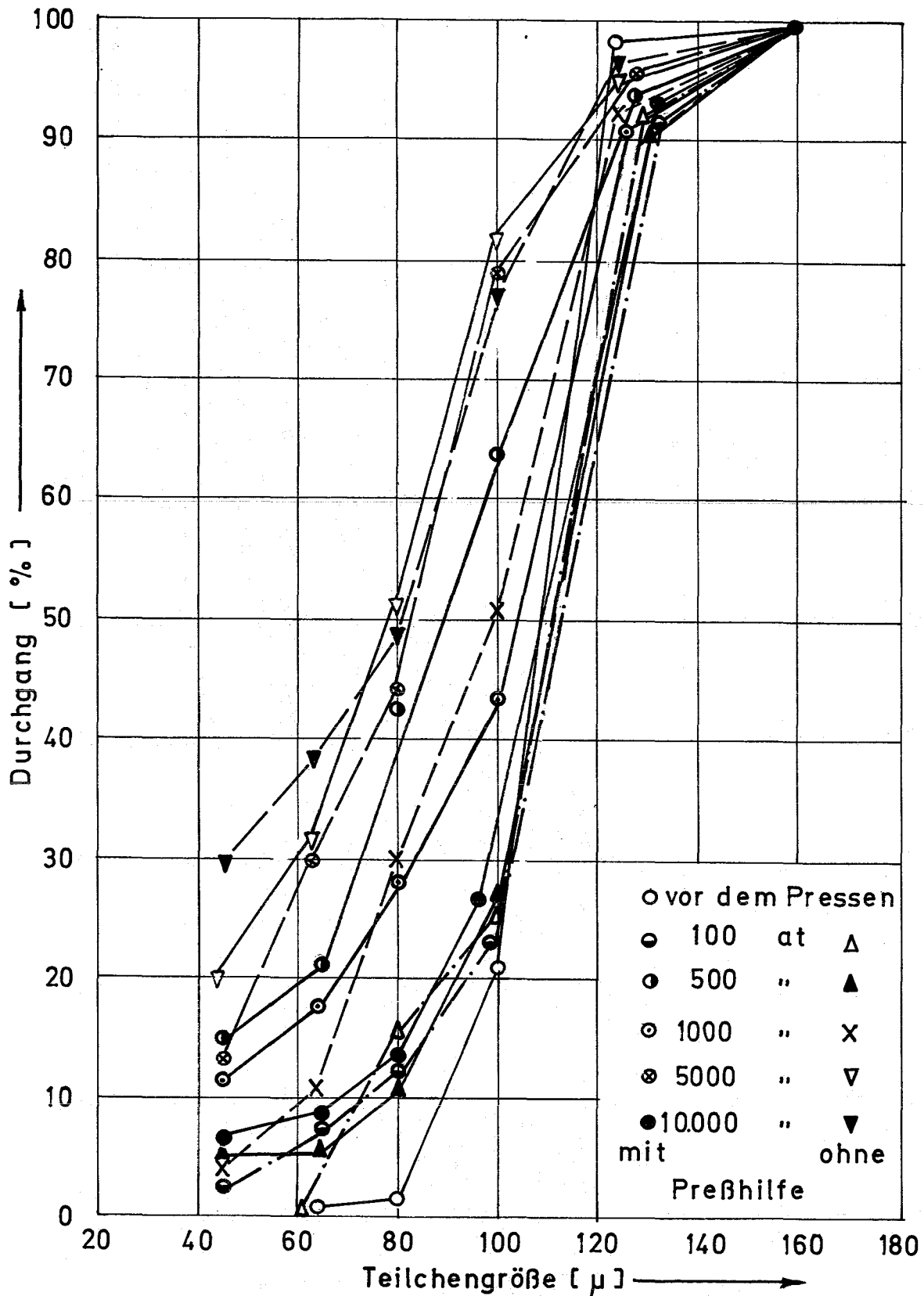


Bild 9 Durchgangskurven von ZrO_2 , 100 - 160 μ nach dem isostatischen Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

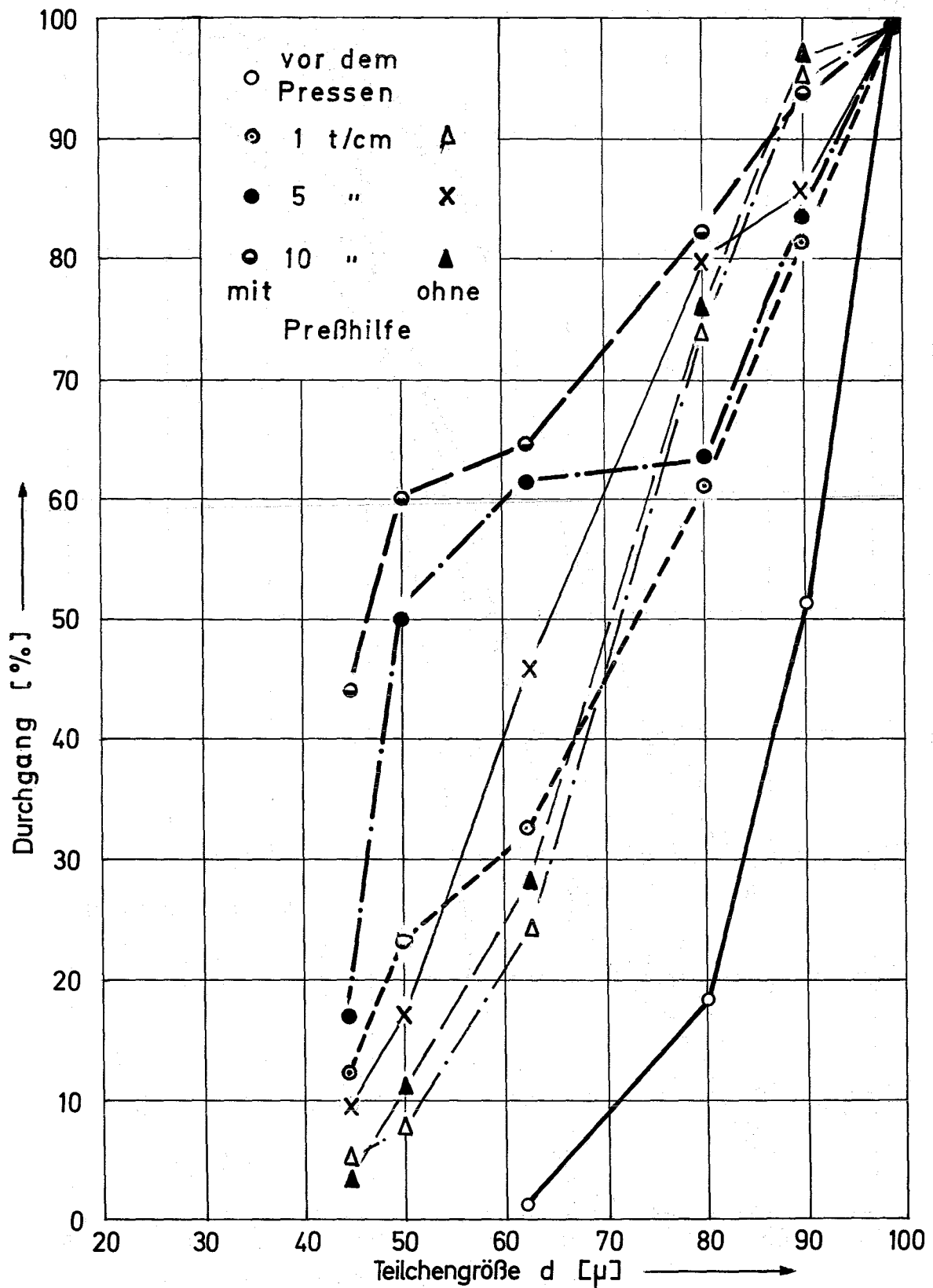


Bild 10 Durchgangskurven von ZrO_2 63 - 100 μ nach dem Matrizen-Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

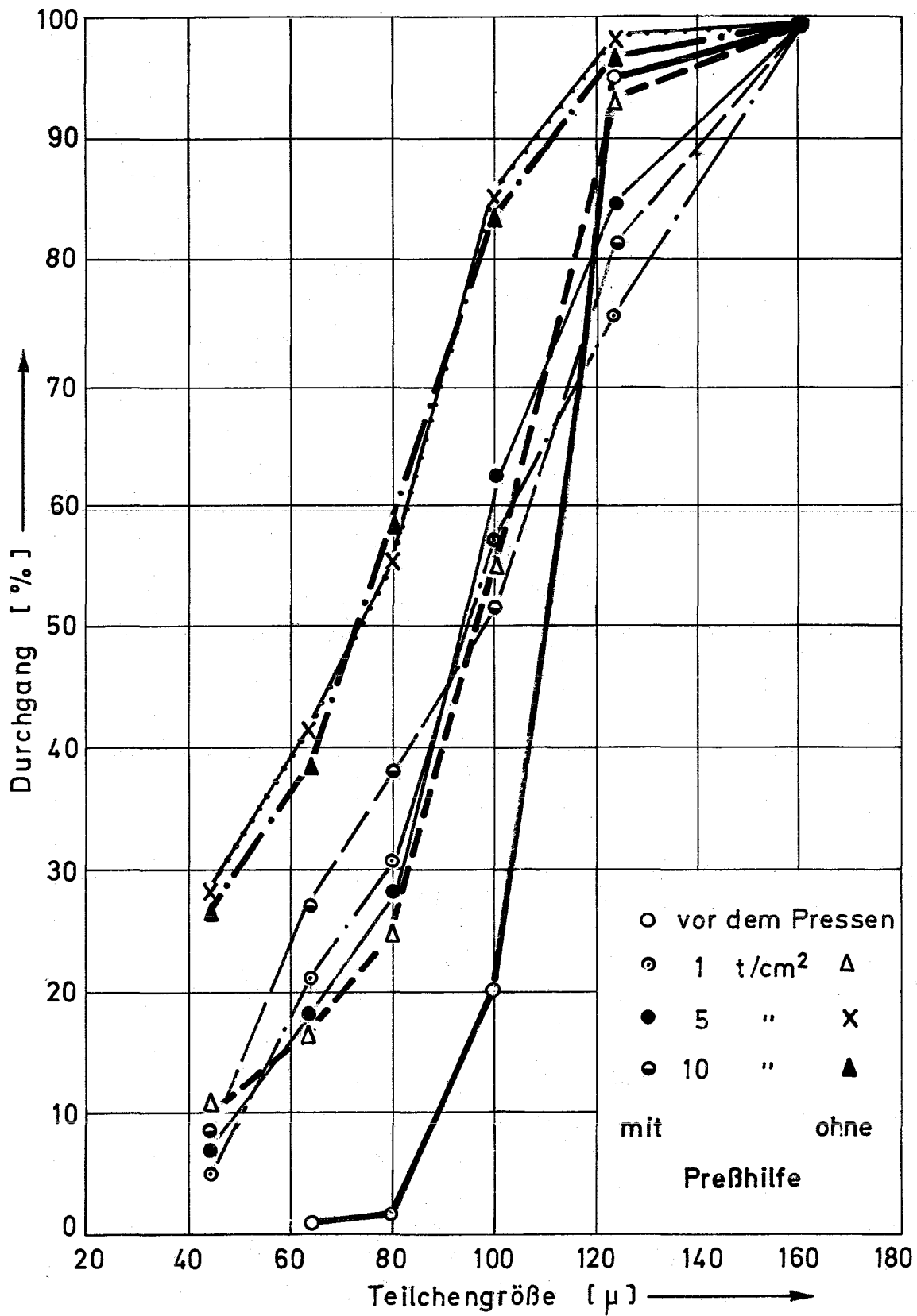


Bild 11 Durchgangskurven von ZrO₂ 100-160 μ nach dem Matrizen-Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

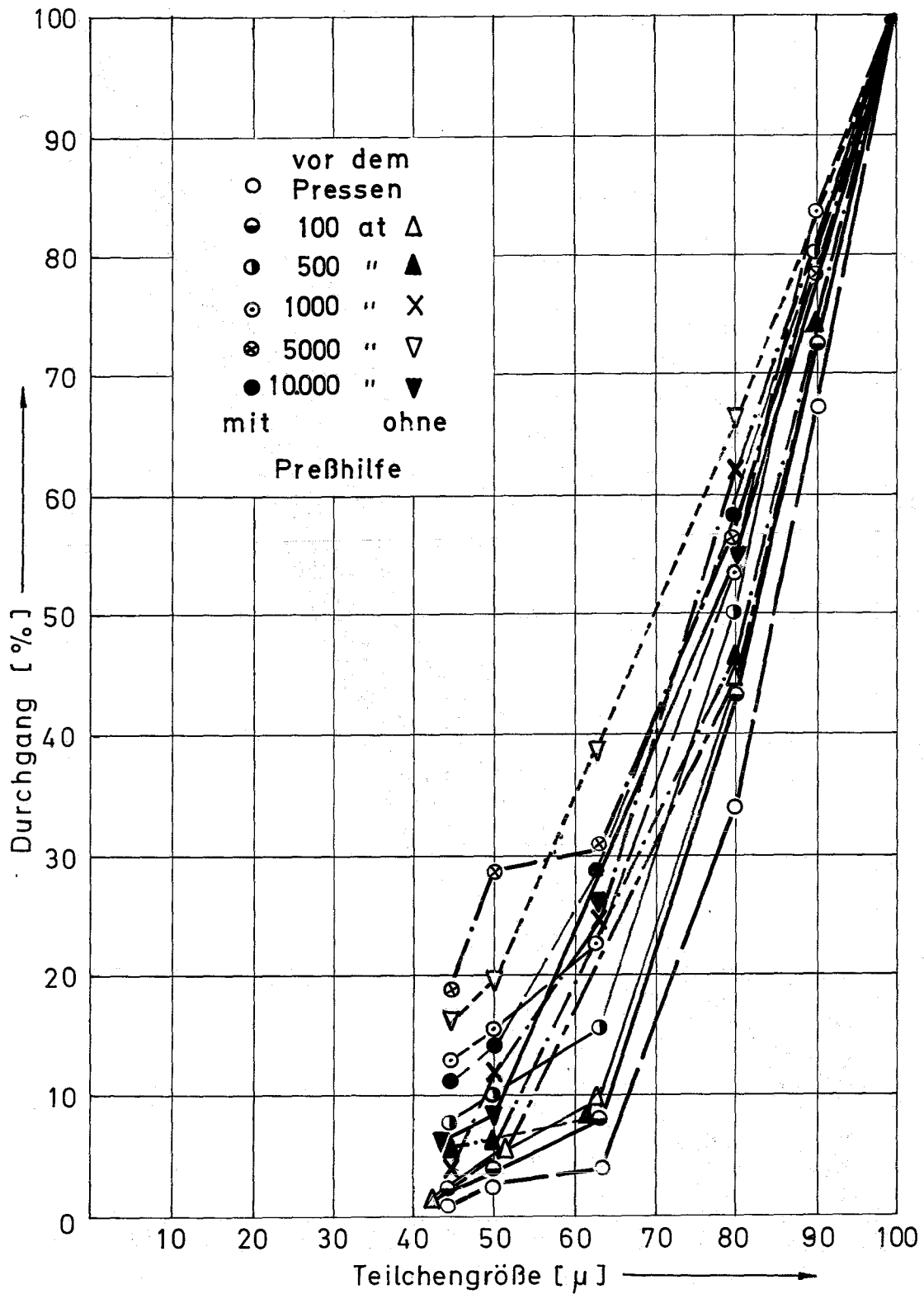


Bild 12 Durchgangskurven von MgO 63 - 100 μ
 nach dem isostatischen Pressen,
 mit und ohne Preßhilfe.

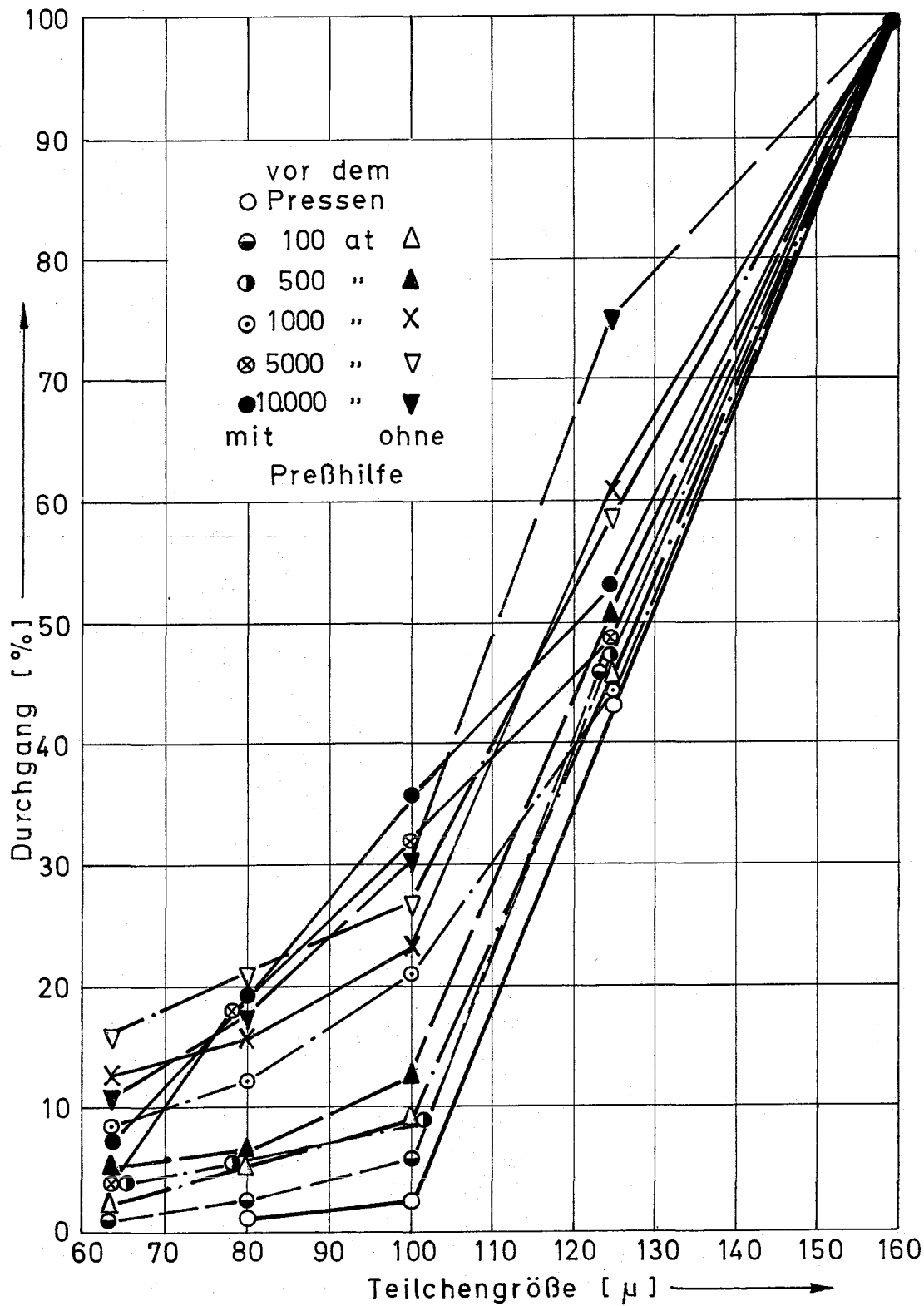


Bild 13 Durchgangskurven von MgO 100 - 160 μ nach dem isostatischen Pressen, mit und ohne Preßhilfe.

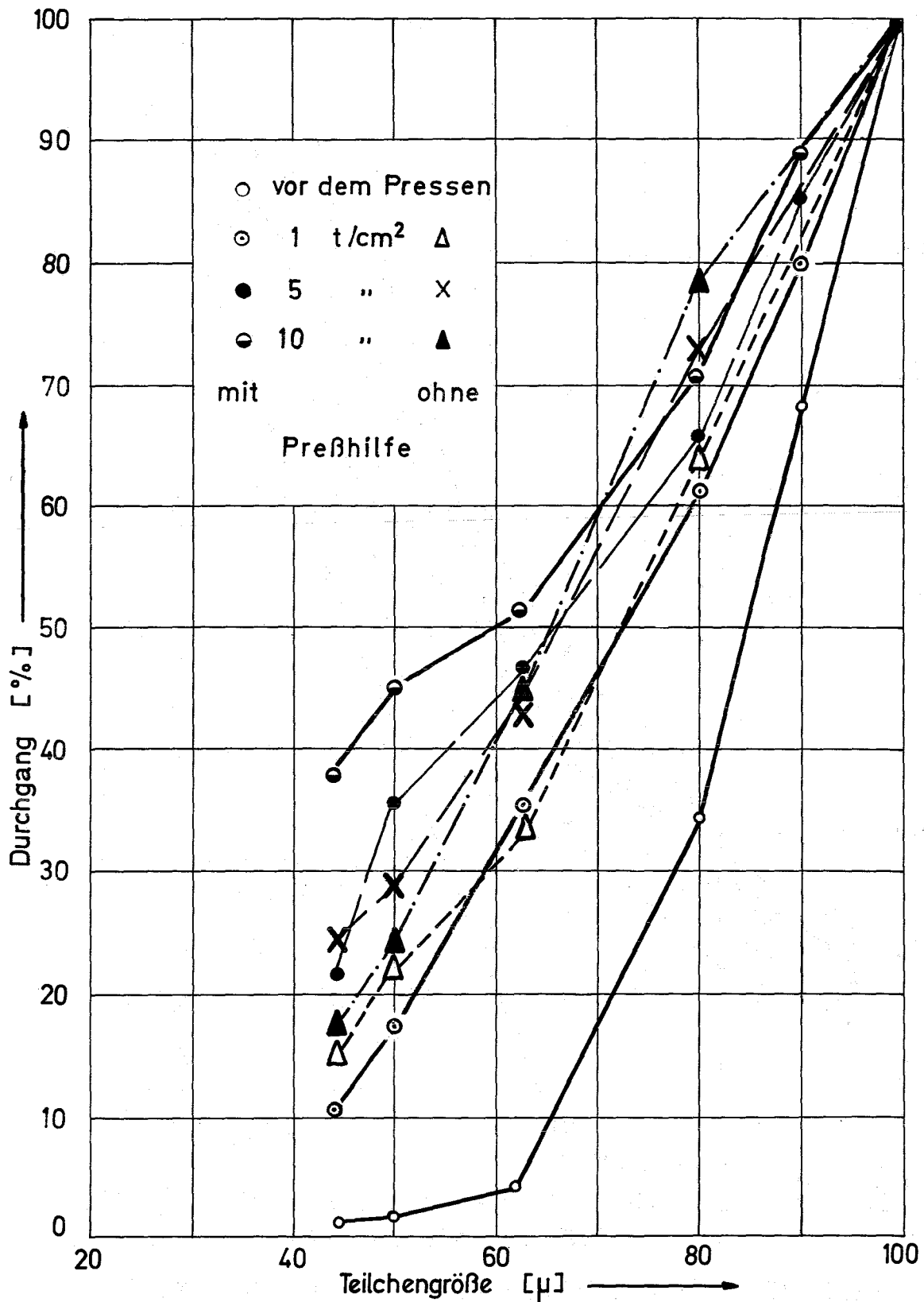


Bild 14 Durchgangskurven von MgO 63 - 100 μ, mit und ohne Preßhilfe, nach dem Matrizenpressen.

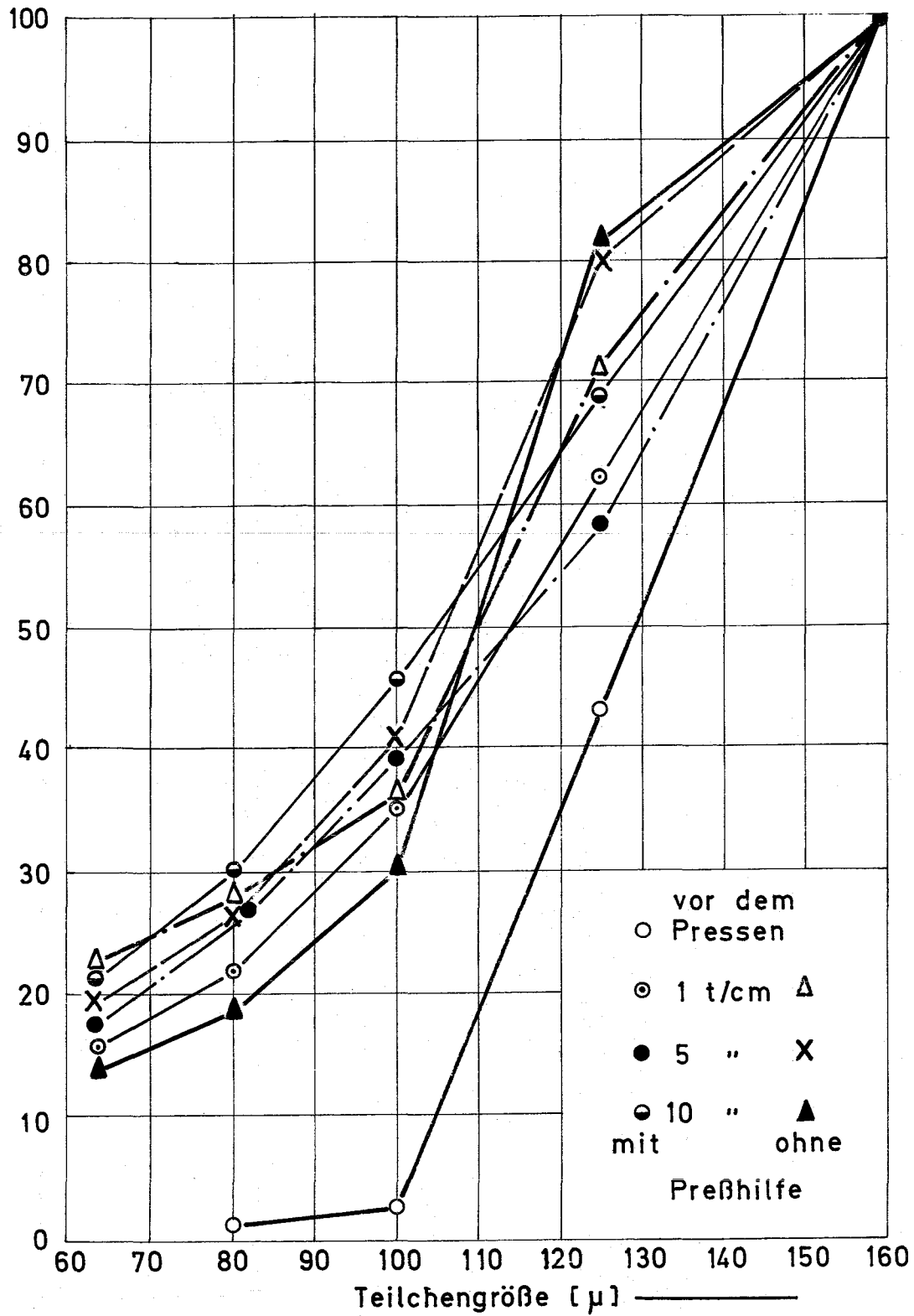


Bild 15 Durchgangskurven von MgO 100 - 160 μ nach dem Matrizen - Pressen , mit und ohne Preßhilfe.

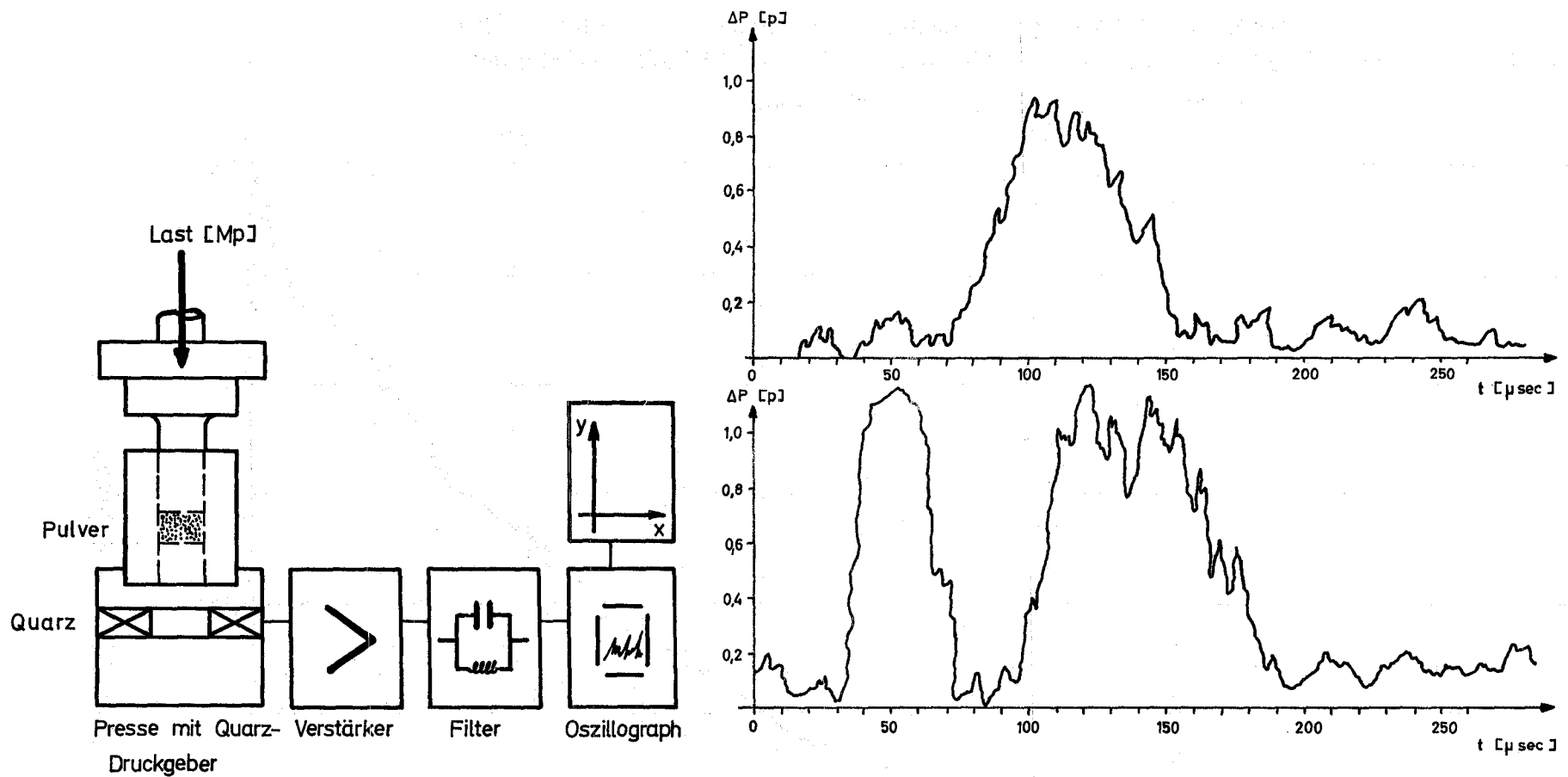


Bild 16 Elektronische Anordnung zur Aufnahme der Teilchensprünge (Zerkleinerung) beim Pressen.

(b) Oszillogramme der Teilchensprünge, für MgO ($< 1000 \mu$) ohne Preßhilfe, beim Matrizenpressen (Pressdruck $0,4 \text{ t/cm}^2$) aufgenommen.

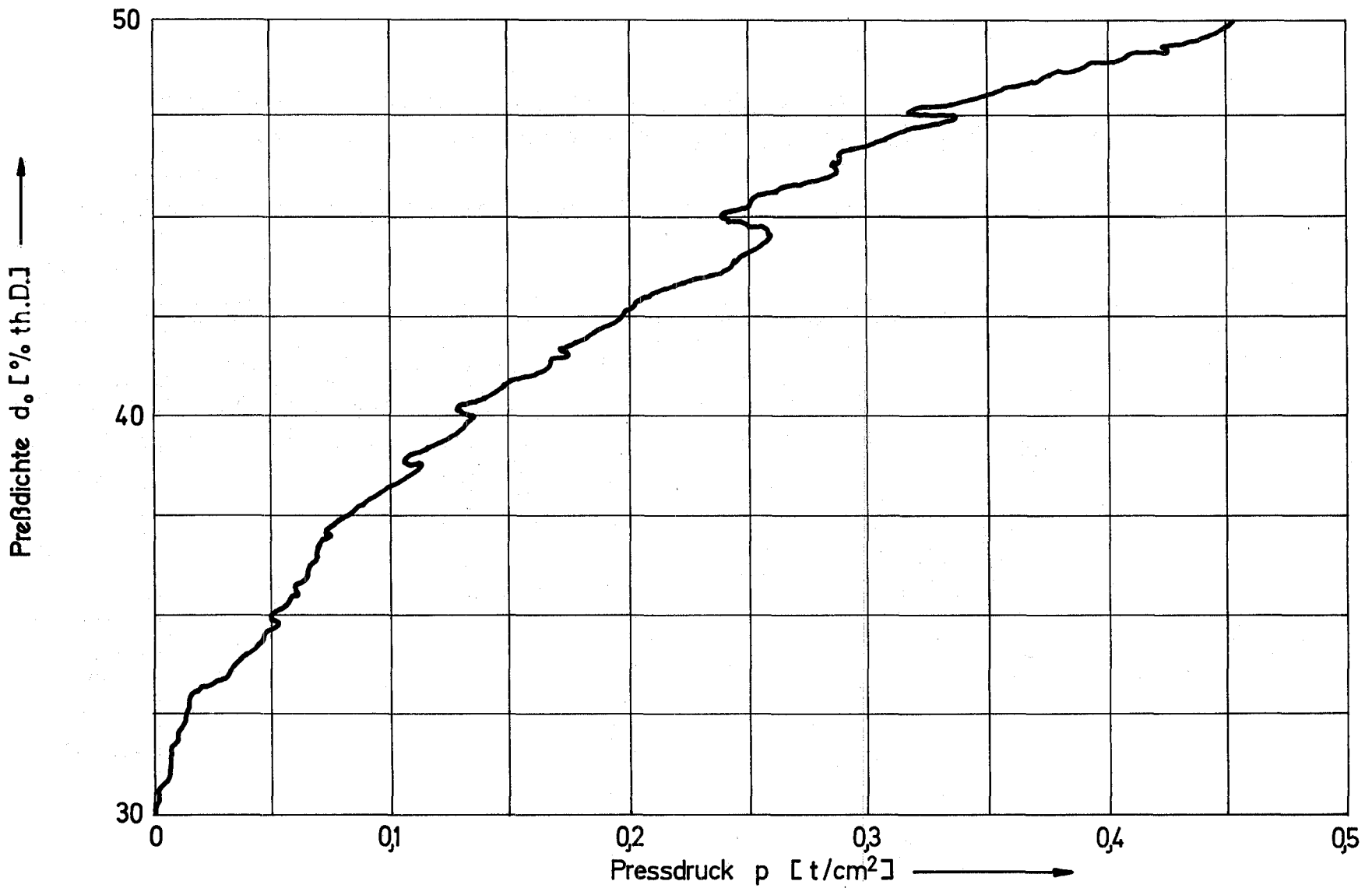
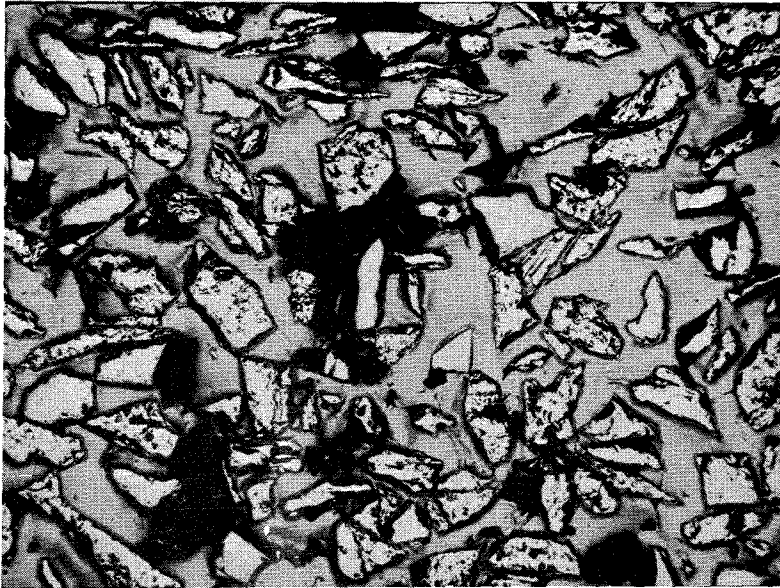


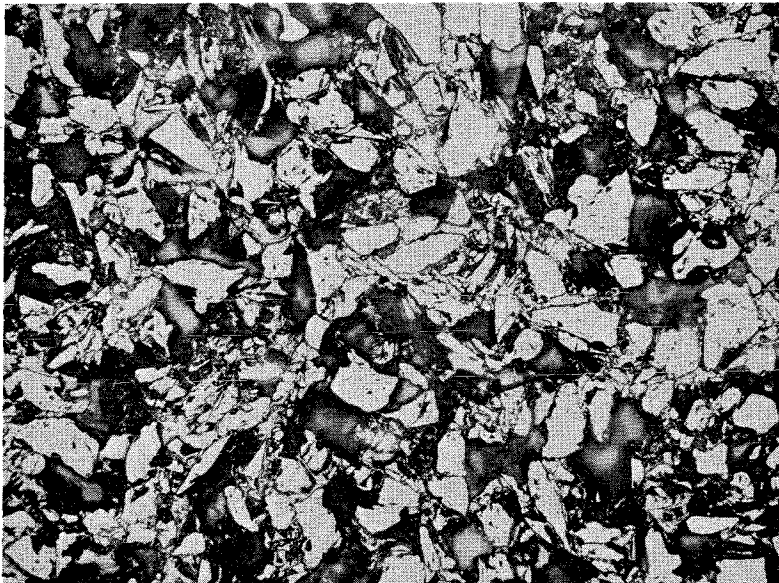
Bild 17

Preßdichte in Abhängigkeit vom Preßdruck für MgO ($< 1000 \mu$) ohne Preßhilfe.
 Aufgenommen mit einer elektronischen Universalprüfmaschine.



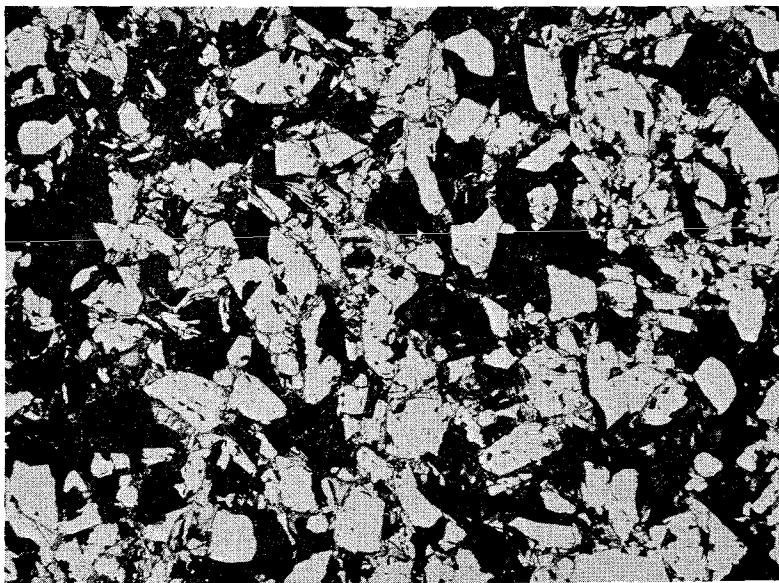
nicht gepreßt

100:1



gepreßt mit 3000 at

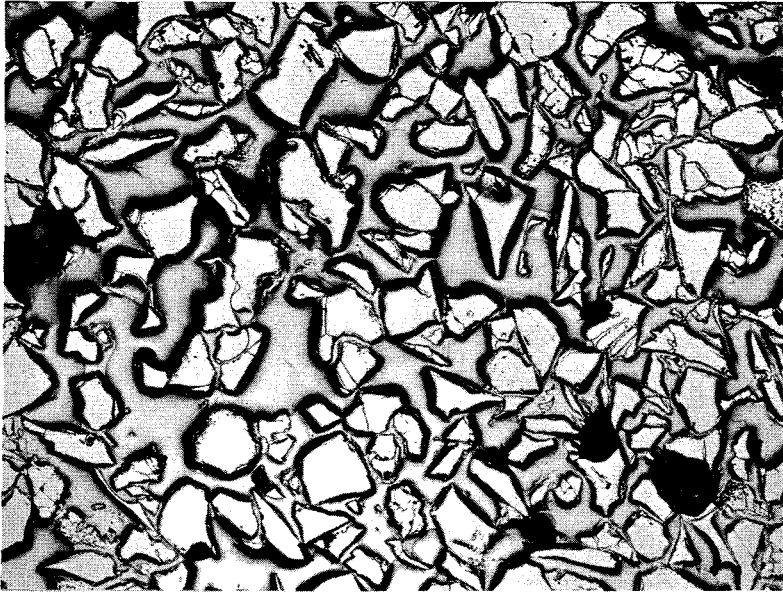
100:1



gepreßt mit 6000 at

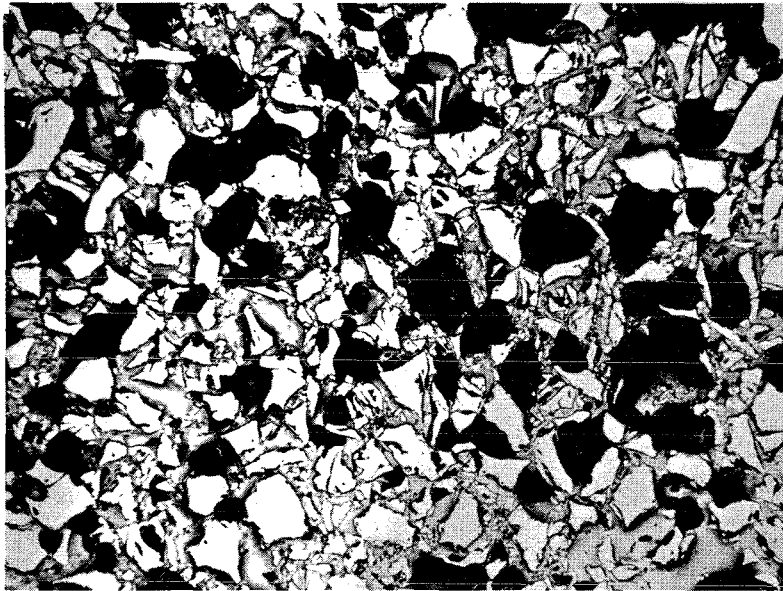
100:1

Bild 18 Schliffaufnahmen von Al₂O₃ - Pulver 63-100 µ mit Araldit^x, vor und nach dem isostatischen Pressen.



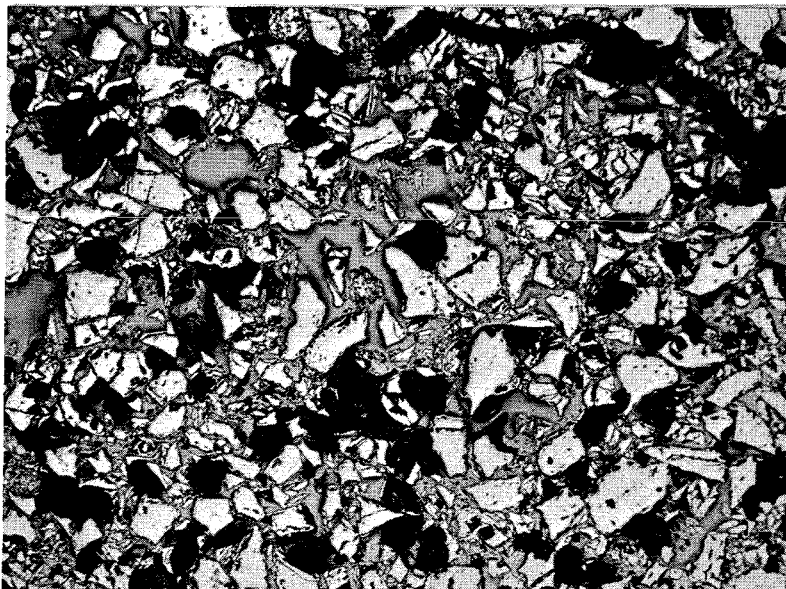
nicht gepreßt

100:1



gepreßt mit 3000 at

100:1



gepreßt mit 6000 at

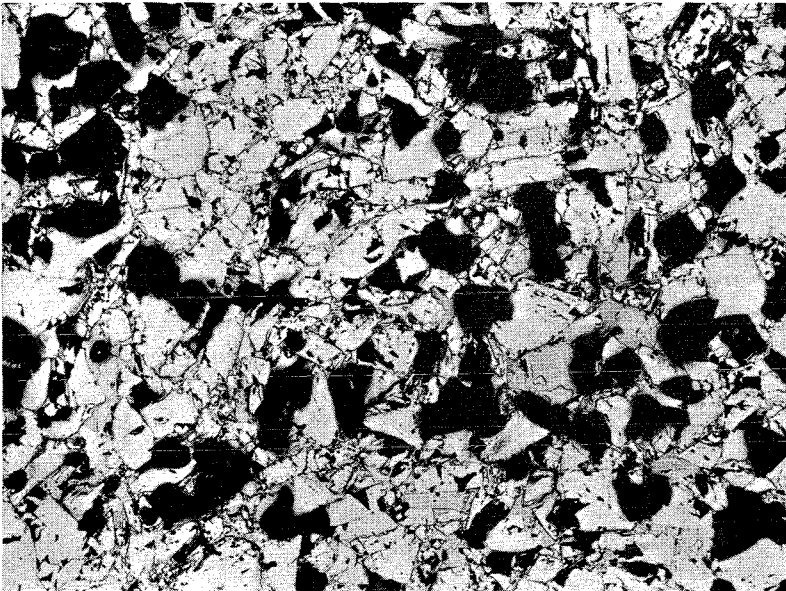
100:1

Bild 19 Schliffaufnahmen von ZrO_2 -Pulver 63 - 100 μ mit Araldit^x, vor und nach dem isostatischen Pressen.



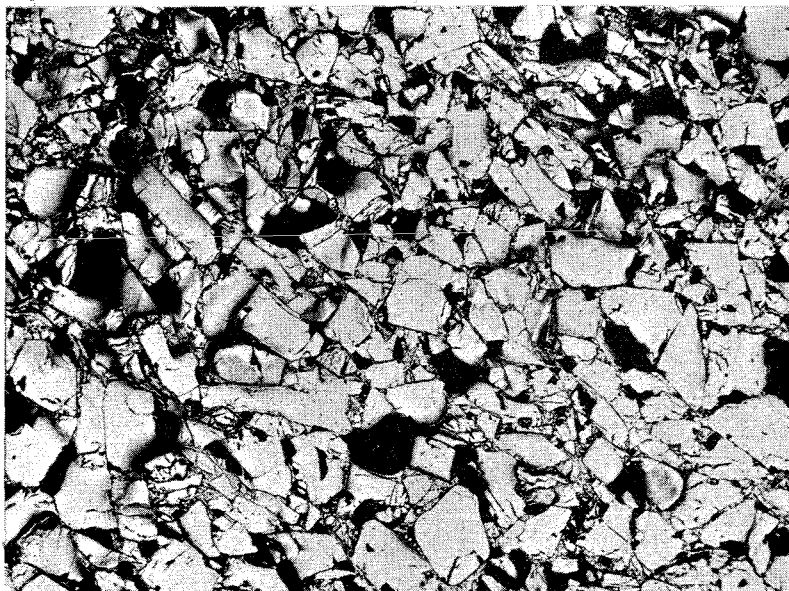
nicht gepreßt

100:1



gepreßt mit 3000 at

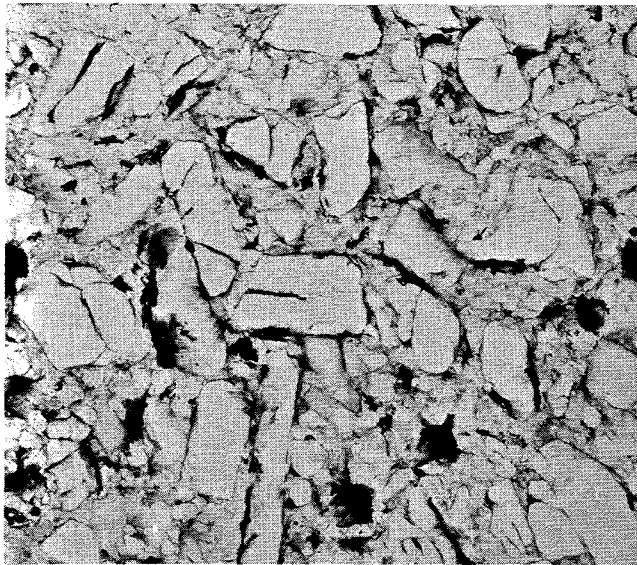
100:1



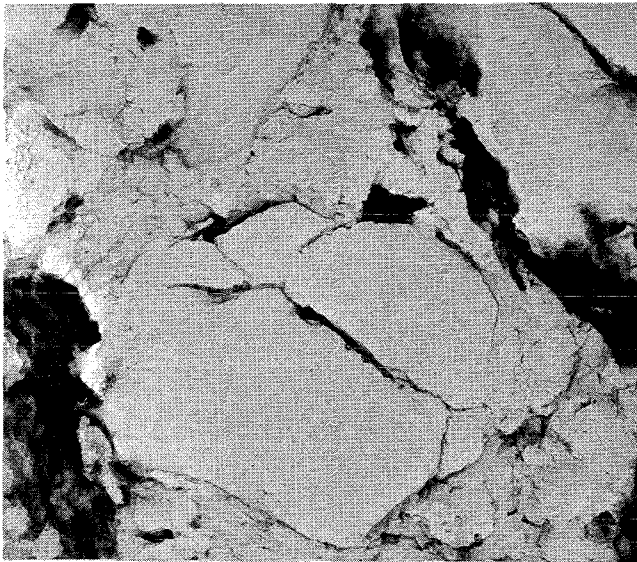
gepreßt mit 6000 at

100:1

Bild 20 Schliffaufnahmen von MgO - Pulver 63 - 100 μ mit Araldit^x, vor und nach dem isostatischen Pressen.



3.000:1



10.000:1

Bild 21 Elektronenmikroskopische Schliffaufnahmen von Al_2O_3 $<16\mu$ mit Araldit^x, nach dem isostatischen Pressen mit 1000 at.

^x Araldit-Behandlung siehe Text.

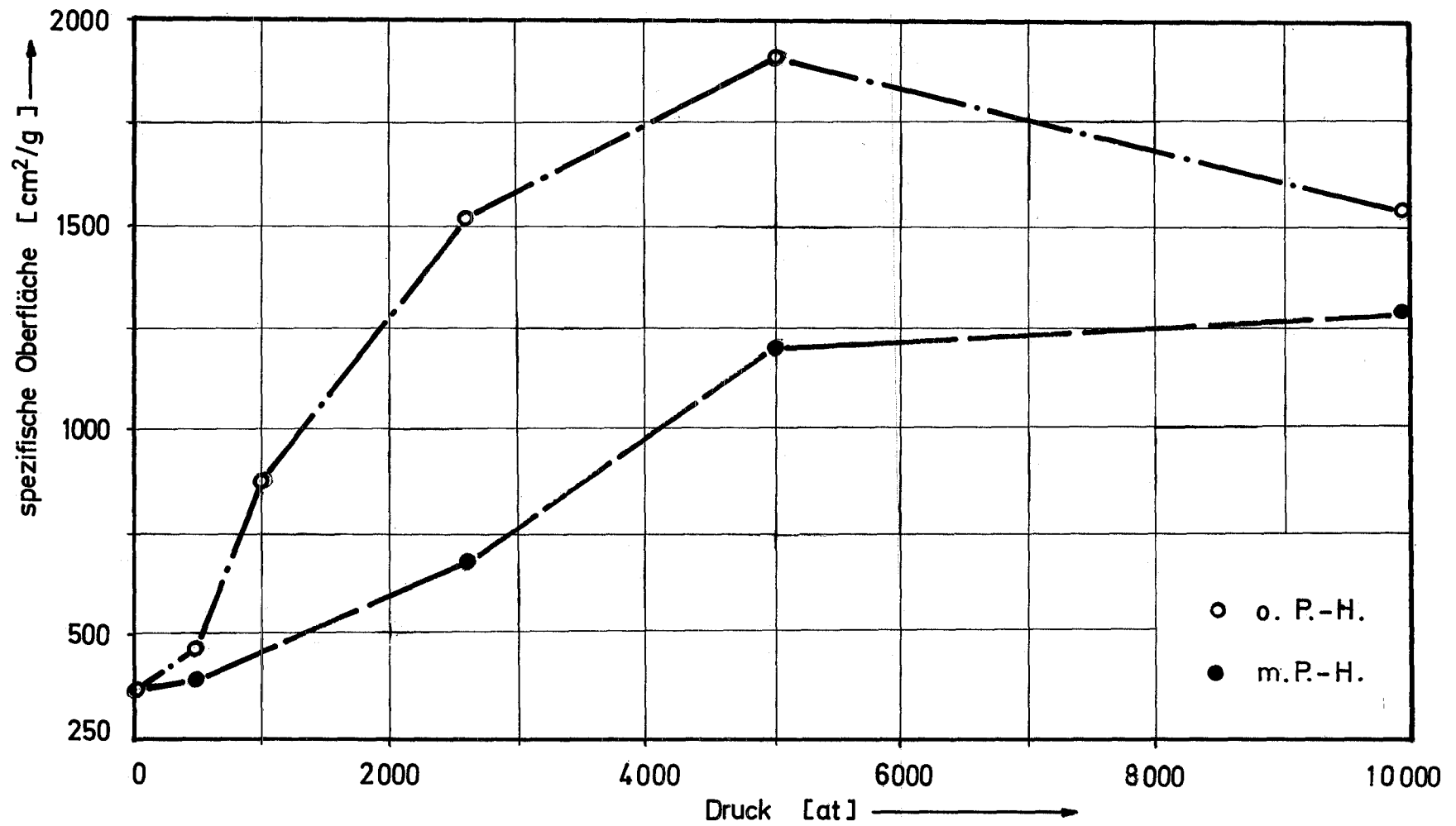


Bild 22 Spezifische Oberfläche von Al_2O_3 ($63 - 100 \mu$ Ausgangsteilchengröße) mit und ohne Preßhilfe, nach dem isostatischen Pressen für verschiedene Drücke.