

F Nov. 1972

Die Technologie von Cermets

S Nazaré, G Ondracek, F Thümmeler

Institut für Material- und Festkörperforschung, Kernforschungszentrum Karlsruhe, BRD/West Germany
Presented at the 7th Plansee Seminar, 21–25 June 1971, Reutte, Austria

Abstract. The definition of a cermet adopted by the authors is stated and fields of application for such materials are pointed out. The reasons for the predominance of powder metallurgical methods in their preparation are given. With reference to the various preparation steps (e.g. powder characterisation, combination or aggregation of the components, compaction and forming) the special features which are technologically specific to cermets are discussed, particularly those that influence the behaviour at the interface between the metal and ceramic particles in the powder or compact. Thus the particle size and shape affect the integral interface area and therefore influence the densification during compaction and sintering. Low amounts of alloying additions in one of the cermet components can have a decisive effect on the stability of the combination as well on the bonding at the interface. This bonding can be improved by thin 'auxilliary' coatings on the particles. The various methods of combining the components are discussed, and it is shown that a good distribution and idealized structure can be obtained even when the ceramic content is high. The dependence of the density on compacting pressure and on metal-ceramic ratio is considered and the effect of friction between metal and ceramic particles in relation to the friction between metal and metal, and ceramic and ceramic particles is discussed. Some aspects of sintering are considered including the selection of temperature and protective atmosphere, sintering under pressure, and the formation of microcracks on cooling. Methods of preparation of cermets by directional solidification are also mentioned. The combination of densification and shaping in a single step is discussed with reference to the picture-frame-technique (for 1–3 mm thick plate-type nuclear fuel elements) and coextrusion (for 5 mm diameter rod-type UO_2 -stainless steel dispersion fuel elements).

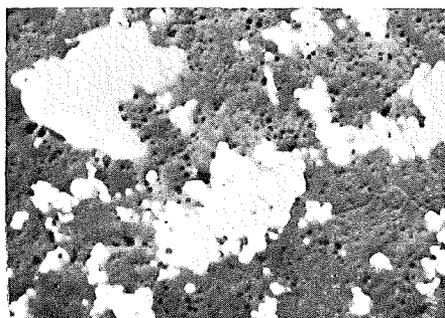
1 Einleitung

Die steigenden -und wechselnden- Anforderungen der Technik an den Werkstoff vor allem bei extremen Beanspruchungen wie bei hoher Temperatur haben u.a. auch zur Entwicklung jener Werkstoffgruppe geführt, die man Cermets nennt. Definitionsgemäss sind Cermets 'Materialkombinationen, die aus mindestens einer Phase mit überwiegend metallischer (nichtlokalisierter) Gitterbindung und mindestens einer Phase mit überwiegend nichtmetallisch (lokalisiert) gebundenem Gitter bestehen, wobei am Aufbau des letzteren Atome metallischer und nichtmetallischer Elemente beteiligt sein sollen' (Ondracek und Splichal, 1971).

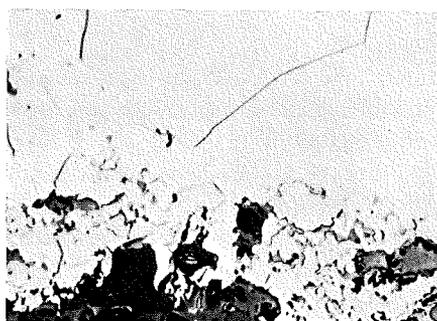
Diese stoffliche Abgrenzung der Cermets gegenüber anderen Werkstoffgruppen bedeutet nicht, daß die hier zu erörternden technologischen Aspekte nicht auch für andere mehrphasige Werkstoffe gültig sind, oder von diesen auf Cermets übertragen werden können. Es werden daher im folgenden auch gelegentlich Materialkombinationen als Beispiele herangezogen, die aus metallischen und intermetallischen Phasen bestehen.

Cermets werden in Schaltkontakten und elektrischen bzw. elektronischen Bauelementen (Schreiner, 1964; Kieffer *et al.*, 1969; N.N., 1965), als Kathodenwerkstoff in thermionischen Wandlern (Schmidt, 1969; Ondracek und Schmidt, 1970; Cooper *et al.*, 1967, Schmidt *et al.*, 1968), in Reaktorbrennelementen, verschleißfesten Maschinenteilen und Werkzeugen (Tinklepaugh und Crandall, 1960; Nazaré und Ondracek, 1970a; Kieffer *et al.*, 1969; Leibold und Rönigk, 1971) sowie als Heizleiter oder korrosionsbeständige Werkstoffe (Petzow *et al.*, 1968; Kieffer *et al.*, 1969) verwendet. Technische Zielsetzung für diese Werkstoffe ist die Kombination der günstigen Eigenschaften der metallischen und keramischen Cermetphasen (Petzow

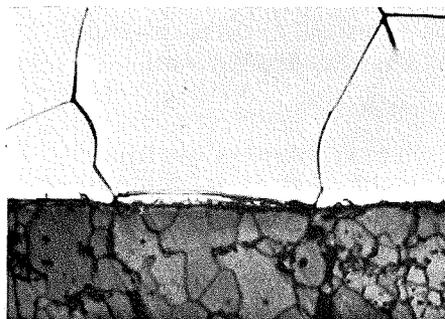
et al., 1968; Föhl und Nazaré, 1971; Föhl und Ondracek, 1971; Nazaré *et al.*, 1970; Rüdiger *et al.*, 1971; Thümmeler *et al.*, 1967; Dawihl und Frisch, 1967; Holden, 1968; Kieffer *et al.*, 1969). Bei Schaltkontakten wird beispielsweise durch die—meist oxidkeramische—Phase die Kontaktverschweissung gemindert. Ausserdem wird die Einsatzdauer, die durch Abbrand und Materialwanderung begrenzt wird, erhöht. In Emitterkathoden bietet das Metallskelett die Gewähr für Dimensionsstabilität und gute Leitfähigkeit und die metallische Phase ist es auch im Dispersions-Brennelement in Reaktoren mit hohen Neutronenflüssen, die die Leitfähigkeit erhöht, die Betriebstemperatur des Brennelements niedrig hält und damit Festigkeits- und Korrosionsanforderungen erfüllbar macht. Da jedoch die Eigenschaften nicht unabhängig voneinander variierbar sind [Eigenschaftsspektren (Schreiner, 1964)], kombinieren sich oft sowohl günstige wie ungünstige Eigenschaftsmerkmale. Angestrebt wird daher eine Optimalisierung, die sowohl durch den materialbedingten als auch durch den stereometrischen Aufbau bestimmt wird (Ondracek und Schulz, 1970, 1971a, 1971b; Ondracek, 1971, 1972; Nazaré *et al.*, 1971; Weimar *et al.*, 1969; Weimar, 1969). Sie wird bereits durch den technologischen Prozess eingeleitet. Neben diesen anwendungstechnischen Gesichtspunkten sei für die Beschäftigung mit Cermets noch ein wesentlich anderer Grund angeführt: Für mehrphasige Systeme besteht ein grundsätzliches Interesse an der quantitativen Untersuchung der Zusammenhänge zwischen dem stereometrischen Gefügebau und den Eigenschaften (Nazaré und Ondracek, 1970a). Dieser Einfluß der Geometrie und geometrischen Anordnung der Phasen, also einmal ihrer Form und Größe, zum anderen ihrer Orientierung und Verteilung auf ihre Eigenschaften, ist bei keinem anderen mehrphasigen kristallinen Werkstoff so gut erfaßbar, wie gerade beim Cermet (Nazaré und Ondracek, 1970a). Metallische Mehrphasensysteme scheiden hier meistens wegen der geringen Unterschiede in den Eigenschaftswerten ihrer Phasen aus. Der Einfluß stereometrischer Parameter geht



(a)



(b)



(c)

Bild 1. Entmischung in UO_2 -Mo-Cermets. Gefüge nach: (a) mechanischer Mischung und Sintern in fester Phase; (b) Sintern mit flüssiger Mo-Phase; (c) Schmelzen beider Phasen.

im Streubereich der Eigenschaften unter. Solche metallischen Mehrphasensysteme können als der eine Extremfall von Cermets angesehen werden. Im entgegengesetzten Fall wären die Eigenschaften der Cermetphasen extrem unterschiedlich. Dies entspräche einem einphasigen porösen Sinterwerkstoff, in dem die Poren als zweite Phase betrachtet werden. In diesem Fall lassen sich die stereometrischen Faktoren Form und Größe sowie Orientierung und Verteilung jedoch nur schwierig unabhängig voneinander variieren.

Erwägt man die Brauchbarkeit aller Verfahren, die zur Herstellung von keramischen und metallischen Werkstoffen benutzt werden, im Hinblick auf die Technologie von Cermets, so scheiden in den meisten Fällen schmelztechnologische Methoden aus. Die Gründe dafür sind die oft sehr unterschiedlichen Schmelzpunkte der Cermetphasen, die starke Verdampfungsverluste zur Folge haben können. Schmelzpunkt- und Dichteunterschiede führen ausserdem zu Entmischung der Phasen, wie in Bild 1 gezeigt ist. Schließlich ist die Benetzbarkeit zwischen der geschmolzenen Phase mit niedrigem Schmelzpunkt und der festen mit hohem Schmelzpunkt oft sehr schlecht. Daher kommen für die Technologie von Cermets hauptsächlich die bekannten pulvermetallurgischen Methoden in Frage. Man darf einen großen Teil von Cermetkombinationen deswegen den gesinterten Hochtemperaturwerkstoffen zurechnen. Gemäss den pulvermetallurgischen Verfahrensschritten umfaßt die Technologie von Cermets die Charakterisierung und Kombination ihrer Phasen, die Verdichtung der Pulvermischungen und die Umformung der Formkörper. Dabei können Verdichtung und Formgebung in einem technologischen Arbeitsgang zusammengefaßt sein. Ziel der folgenden Ausführungen soll es sein, die technologischen Besonderheiten in den einzelnen Verfahrensabschnitten herauszustellen, die *spezifisch* für Cermets sind. Die Erörterungen werden für zweiphasige Cermetkombinationen durchgeführt, sind jedoch immer auch auf mehrphasige Cermets übertragbar.

2 Pulvercharakteristik

In Bild 2 sind tabellarisch jene Daten erfaßt, durch die vor pulvermetallurgischen Verdichtungsverfahren die Pulver charakterisiert werden und die für Cermets von Bedeutung sind (Ondracek und Schulz, 1968; Gebhardt und Ondracek, 1964; Ondracek und Kanellakopulos, 1969). Sie haben—bezüglich der einzelnen Cermetphasen—grundsätzlich einen ähnlichen Einfluß auf den Verdichtungsprozess, wie wenn diese rein vorlägen. Darüber hinaus aber sind sie von spezifischem Interesse, weil sie auf Vorgänge an den Phasengrenzflächen zwischen metallischen und keramischen Partikeln Einfluß haben. So kann die *chemische Zusammensetzung* bedeutend dazu beitragen, wie die Bindung an der Phasengrenzfläche ausfällt. Dies trifft z.B. für die Benetzung zu, wenn die Verdichtung der Pulvermischung das Sintern mit flüssiger Phase einschließt (Rüdiger *et al.*, 1971). Zusatzelemente können—ebenso wie die Stöchiometrie der Verbindungen oder die Konzentration bei einphasigen Legierungen als Cermetphasen—das Benetzungsverhalten stark verändern (s. Bild 3). Ein Zusatzelement kann außerdem stabilisierend wirken und auf diese Weise entscheiden, ob sich eine Cermetkombination *stabil* oder *instabil* verhält (Ondracek und Splichal, 1971). Hat man es mit Pulvern zu tun, die eine instabile Cermetkombination ergeben (Ondracek und Schulz, 1968; Ondracek und Patrassi, 1968; Ondracek und Thümmeler, 1968), so werden Vergleiche von *Röntgenfeinkonstruktordiagrammen* und *Phasengefügen* nach der Verdichtung mit den Angaben dazu in der Pulvercharakteristik Aufschlüsse über die Art der Wechselwirkung, wie Löslichkeit oder Reaktion, geben. Die *spezifische Oberfläche* der Pulver wird in instabilen Cermets die Wechselwirkungskinetik beeinflussen.

Bei stabilen und instabilen Cermetkombinationen gleichermaßen wird man durch die *Partikelgestalt* und die *Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen* die Reibungs-

Material	Urandioxid	Stahl	
Chemische Zusammensetzung (Gew. %)	Al	0,0003	-
	C	-	0,016
	Cr	0,0001	18,260
	Fe	0,0007	70,983
	Mn	0,0002	0,140
	Ni	0,0001	9,630
	O ₂	12,7996 (UO _{2,21})	0,200
	P	0,0006	0,045
	Si	0,0007	0,700
	U	87,1972 (UO _{2,21})	-
V	0,0001	-	
Rest	0,0004	0,026	
Röntgenfeinstrukturdiagramm			
Partikelgefüge	Ätzung: 50ml H ₂ O ₂ 50ml H ₂ SO ₄ 0,02mm	Ätzung: V ₂ A-Beize 0,02mm	
Partikeldichte g/cm ³ - % TD	10,72 - 98	7,85 - 100	
Partikelgestalt			
Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen			
Spez. Partikeloberfläche cm ² /g	50,9	522,0	
Füllichte g/cm ³ - % TD	1,75 / 16	3,25 / 41,1	
Klopfichte g/cm ³ - % TD	2,23 / 20,4	3,40 / 43,3	
GFK	Daten zur Pulvercharakteristik		
IMF			

Bild 2. Daten zur Pulvercharakteristik am Beispiel einer UO₂-Stahl-Kombination.

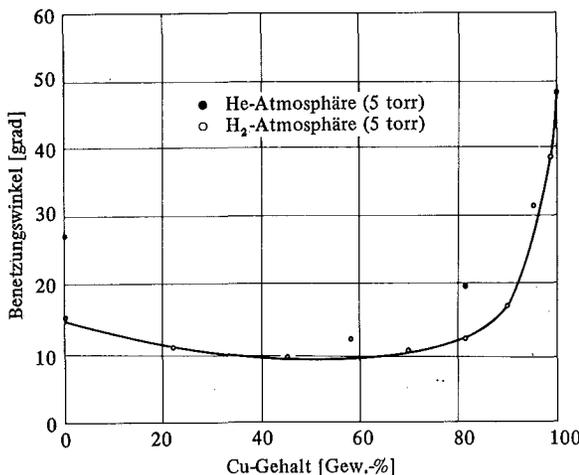


Bild 3. Änderung des Benetzungswinkels zwischen Titankarbid und Nickel durch Cu-Zusatz (Humenik und Whalen, 1960).

vorgänge an den Phasengrenzflächen beim Kaltpressen beeinflussen und man wird unterschiedliche kritische Konzentrationsverhältnisse erhalten, bei denen noch das Metallpulverkontinuum auftritt. Das beeinflusst die Duktilität des Verbundwerkstoffs bei schwierigen Umformungsprozessen. Die Bedeutung der Partikelgröße bzw. der Angabe ihrer Häufigkeitsverteilungen wird noch deutlicher am folgendem Beispiel: Bei der Technologie von plattenförmigen Brennelementen für Reaktoren werden die Platten durch Bilderrahmentchnik hergestellt und bestehen aus einer Dispersion mit metallischer Matrix, eingeschlossen in eine metallische Hülle (Nazaré *et al.*, 1970). Während des Einsatzes solcher Brennelemente im Reaktor wird im Brennstoff (Dispersion) eine Veränderung eintreten. In der Umgebung des Spaltstoffes (Dispergent) wird die Matrix durch Spaltprodukte Strahlenschädigung erleiden. Die Ausdehnung der strahlengeschädigten Zone (Recoilzone) ist je nach Matrixmaterial verschieden ($Al = 13,7 \mu m$; $Stahl = 9,4 \mu m$). Es ist nun z.B. aus Gründen der Wärmeableitung dafür Sorge zu tragen, daß die Recoilzonen die metallische Matrix nicht zerstören, d.h. sich nicht gegenseitig berühren. Aus dieser Forderung ergibt sich rechnerisch bzw. graphisch eine bestimmte Partikelgröße, die nicht unterschritten werden darf bzw. deren Häufigkeit einen Grenzwert nicht übersteigen sollte (Föhl und Nazaré, 1971; Föhl und Ondracek, 1971; Nazaré *et al.*, 1970; Thümmler *et al.*, 1967). Durch die Häufigkeitsverteilung des dispergierten Pulvers trägt man dieser Forderung Rechnung. Sie muß—bei richtiger Ausnutzung der Plastizität der metallischen Matrix während des Walzens der Platten (geringe Deformation durch schrittweise Verformung mit kleinen Reduktionsstufen)—erhalten bleiben. Der Vergleich zwischen der Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen, gegeben in der Pulvercharakteristik und umgerechnet auf die Schliffebene und derjenigen gemessen am verdichteten Gefüge, gibt Aufschluß darüber, ob die gestellte Forderung an die Partikelgrößenverteilung technologisch erfüllt wurde. Bild 4 zeigt die Verschiebung der Häufigkeitsverteilung im gewählten Beispiel. Die Forderung zur Aufrechterhaltung der Kontinuität der Matrixphase (75% müßten $\geq 33 \mu m$ Partikelgröße aufweisen) wurde hier nicht erfüllt, weil die Querschnittsreduktion pro Walzschrift zu groß gewählt worden war.

Bei diesen Überlegungen wurde stets vorausgesetzt, daß die Pulver in Mischungen mit statistischer Verteilung vorliegen. Der bestimmende Schritt für die Verteilung der Phasen bzw. den erreichten Verteilungsgrad ist der Mischprozeß, allgemeiner die 'Kombination der Phasen', die nun erörtert werden soll.

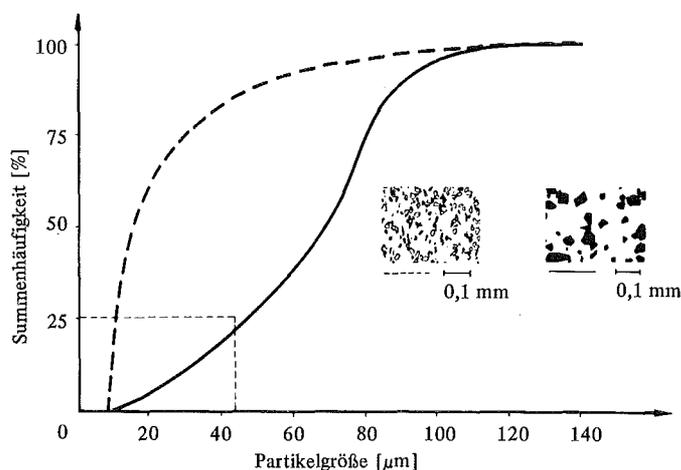


Bild 4. Häufigkeitsverteilung der Partikelgrößen einer dispergierten Phase vor (—Pulver) und nach (--Brennelement) der Verdichtung.

3 Kombination

Die Kombinationsverfahren kann man nach dem Aggregatzustand der Phasen einteilen. Das bekannteste Verfahren für die Kombination kondensierter Phasen ist die *mechanische Mischung* der festen Pulver, die trocken oder naß erfolgen kann. Andere Verfahren sind die *Wälzbeschichtung* oder die *chemische Abscheidung* einer Phase aus einer Schmelze oder Lösung, in der die Partikel der anderen Phase *suspergiert* sind (Holden, 1968; Smalley, 1962; Williams, 1964). Bei der Wälzbeschichtung werden Feinstpulver der einen Phase auf die Partikel der anderen aufgesprüht. Gefüge aus wälzbeschichteten und durch Abscheidung aus der Schmelze kombinierten Cermetphasen sind in Bild 5 gezeigt.

Die bisher beschriebenen Kombinationsverfahren führen zu Einlagerungs- oder Durchdringungsstrukturen. Durchdringungsstruktur ergibt sich etwa dann, wenn die Pulver Faserform haben oder wenn man mechanisch gemischte Pulver isostatisch verdichtet und dann über einen Zonenschmelzprozeß gerichtet erstarren läßt (Chapman *et al.*, 1970). Eine Kombinationsmethode, die ausschließlich zu Durchdringungsstrukturen führt, ist das *Tränkverfahren* (Goetzel, 1960), bei dem das Benetzungsverhalten zwischen den Phasen entscheidende Bedeutung gewinnt (Hivert, 1971). Es bietet den Vorteil, daß die unter gleichen Verdichtungsbedingungen meist ungleich verdichteten Phasen sehr hoch verdichtet vorliegen. Der Verdichtungsprozeß der Phasen ist hier getrennt von (Skelett) oder direkt kombiniert mit (flüssige Phase) dem Mischprozeß. Nicht mehr zu den Kombinationsverfahren im festen Zustand gehört die *innere Oxydation*, über die der Kontaktwerkstoff Silber-Kadmiumoxid hergestellt werden kann (Schreiner, 1964). Eine Kombination kondensierter und gasförmiger Phasen liegt auch vor, wenn eine Phase aus dem Dampfzustand auf den festen Partikeln der anderen Phase niedergeschlagen wird. Die festen Partikeln befinden sich dabei in einem Fließbett (Schneider und Schönwald, 1967). Bild 5 zeigt ein sogenanntes 'idealisiertes' Gefüge, das aus molybdänbeschichtetem sphärischem UO_2 -Pulver hergestellt wurde (Bumm *et al.*, 1968a, 1968b, 1970; Weimar, 1969; Weimar *et al.*, 1969).

Vergleicht man die verschiedenen Möglichkeiten, so ergibt sich, daß der technische Schwierigkeitsgrad bei der mechanischen Mischung pulverisierter Phasen am geringsten ist. Tritt eine flüssige Komponente auf, so ist das Benetzungsverhalten und das Dichteverhältnis der Phasen von Einfluß. Innere Oxydation (oder auch Nitrierung)

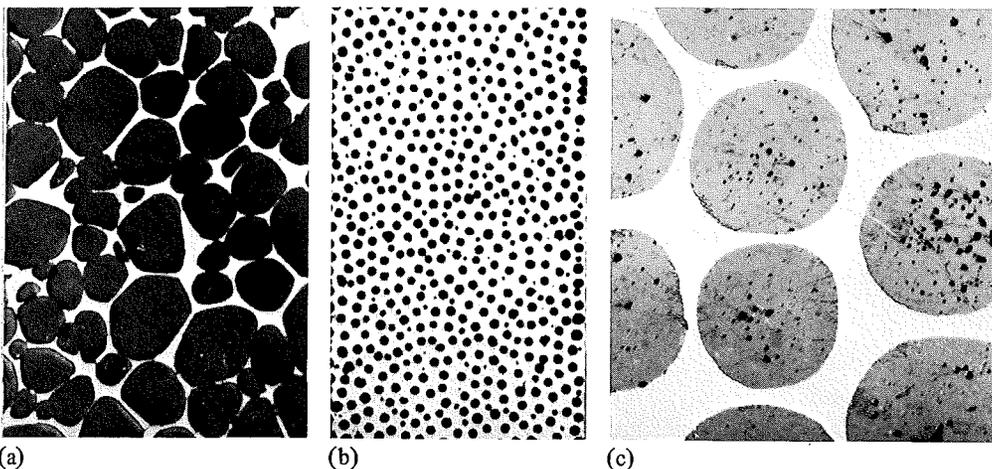


Bild 5. Gefüge von Cermetkombinationen aus beschichteten Partikeln: (a) Niederschlag aus der Schmelze (UO_2 -Mo) n. Grossmann; (b) nach Wälzbeschichtung (UO_2 -Stahl) n. Paris; (c) nach Niederschlag aus der Dampfphase (UO_2 -Mo) n. Bumm *et al.*

ist nur möglich, wenn das zu begasende Metall in der Verbindung mit dem Gas eine größere negative freie Bildungsenthalpie besitzt als im Mischkristall. Bei Niederschlägen aus Lösungen oder Schmelzen ist die Löslichkeit einer Phase und die Zersetzbarkeit ihrer Salze bzw. Schmelze Voraussetzung. Niederschläge aus der Dampfphase dagegen bringen einen größeren Aufwand mit sich. Hinzu kommt, daß die Schichtdicke begrenzt ist und somit Kombinationen nicht über den ganzen Konzentrationsbereich möglich sind. Will man dies dennoch erreichen, so muß man die beschichteten Partikeln mit Pulver des Beschichtungsmaterials wieder mechanisch mischen.

Nachteilig bei der mechanischen Mischung ist einmal die Gefahr, daß sich— insbesondere beim Trockenmischen— Gestalt und Größe der Partikeln durch gegenseitige Reibung ändern. Dies kann man durch Naßmischen in einem neutralen Medium verhindern. Außerdem kann Agglomeration (Dawihl und Frisch, 1967) und insbesondere Entmischung eintreten, da die Phasen unterschiedliche Dichte, ihre Partikeln verschiedene Gestalt und Größe haben. Zusätzlich können die Partikeln einer und derselben Cermetphase porös sein und daher unterschiedliche Dichten besitzen. Zur Vermeidung von Entmischung kann man in solchen Fällen sedimentativ angepaßte Fraktionen mischen. Dabei wird zunächst die Sinkgeschwindigkeit jeder Phase in Abhängigkeit von der Partikelgröße in der Mischflüssigkeit separat aufgenommen. Dann werden Fraktionen etwa gleicher Sinkgeschwindigkeit ausgewählt und miteinander gemischt. Bild 6 zeigt solche Kurven der Kombination Zirkonoxid-Stahl für sedimentativ angepaßte Fraktionen gleicher Sinkgeschwindigkeit.

Sedimentative Anpassung ist allerdings nur in Sonderfällen erforderlich. Meist führt die mechanische Mischung bei richtiger Wahl der Mischbedingungen [Mischdauer, Mischgeschwindigkeit, Mischmedium wie z.B. Luft oder Aceton, Mischapparatur wie z.B. Schaufel- oder Taumelmischer (Ondracek und Schulz, 1968)] zu guter Verteilung der Phasen in der Mischung. Diese Verteilung ist das eigentliche Kriterium für die Güte des Mischprozesses. Ihre quantitative Messung erfolgt über den Verteilungsgrad (V_g) (Nazaré *et al.*, 1971):

$$V_g = \left(1 - \frac{S}{x}\right) \times 100 (\%) \quad (1)$$

(x = Verhältnis der Konzentration der Phase, deren Verteilung ermittelt wird zur Summe der Konzentrationen der anderen Phasen; S = Mass der Streuung).

Da sich Cermet-Pulvermischungen durch die Gauss'sche Normalverteilung beschreiben lassen (Ondracek, 1971a; Jesse und Ondracek, 1969), kann für das

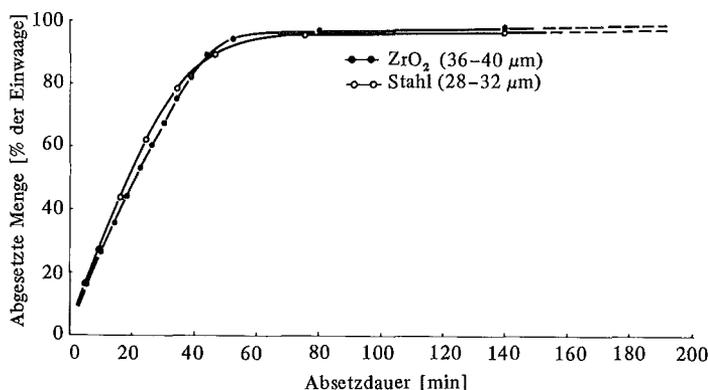


Bild 6. Sedimentativ angepaßte Fraktionen von Zirkonoxid- und Stahlpulver.

Streumaß (S) entweder der wahre mittlere Fehler (S_w)

$$S_w = \left[\frac{1}{N} \sum_1^N (x_i - x_s)^2 \right]^{1/2} \quad (2)$$

oder der mittlere Fehler des Mittelwertes (S_m)

$$S_m = \left[\frac{1}{N} \sum_1^N (x_i - \bar{x})^2 \right]^{1/2} \quad (3)$$

(N = Anzahl der Messungen; x_i = Einzelmessung zum Konzentrationsverhältnis) in die Gleichung für den Verteilungsgrad eingesetzt werden. Welcher Fehler von beiden verwendet wird, hängt davon ab, ob der Sollwert der Konzentration (x_s) für die betrachtete Phase bekannt ist oder ob ihre Konzentration über einen Mittelwert (\bar{x}) bestimmt werden mußte.

Es ist wiederholt darauf hingewiesen worden (Nazaré *et al.*, 1970; Ondracek, 1971a), daß so ermittelte Verteilungsgrade von der gewählten Probengröße für die Einzelmessung abhängig und daher keine Absolutwerte sind. Für relative Betrachtungen, etwa über den Einfluß bestimmter Mischbedingungen bei der gleichen Cermetkombination, spielt dies jedoch keine Rolle. Man hat die Probengröße lediglich immer gleich zu wählen, d.h. als konstantes Vielfaches der minimalen Probengröße. Diese ist durch die Pulvercharakteristik vorgegeben und kann für jedes Meßverfahren—z.B. chemische Analyse an Pulverproben oder quantitative Gefügeanalyse an verdichteten Formkörpern—errechnet werden (Nazaré *et al.*, 1970; Ondracek, 1971a).

Verteilungsgradmessungen an jeweils zehn Proben von UO_2 -Stahl-Cermets nach unterschiedlichen Mischbedingungen ergaben folgende Werte:

Mischmedium	Mischdauer [h]	Mischgeschwindigkeit [U min ⁻¹]	Verteilungsgrad [%]
Luft (Trockenmischung)	1	75	75 ± 4
Luft (Trockenmischung)	7	75	74 ± 7
Stearin-in-Aceton-Lösung	1,5	30	80 ± 6

Trotz der unterschiedlichen Streubereiche für den Verteilungsgrad kann aus diesen Messungen geschlossen werden, daß die Mischung in Lösung eine bessere Verteilung bringt, obwohl Mischdauer und -geschwindigkeit klein waren. Dies deckt sich mit dem qualitativen Eindruck, den man beim Betrachten solcher UO_2 -Stahl-Cermetgefüge in Bild 7 bekommt.

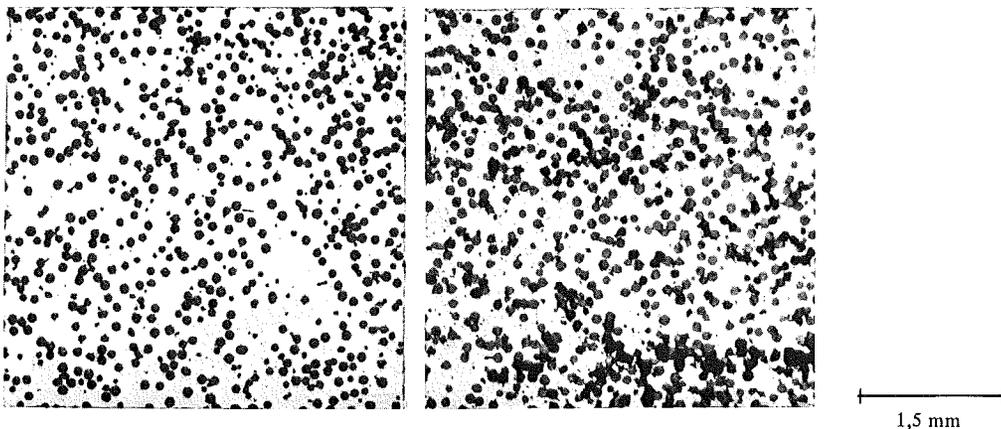


Bild 7. UO_2 -Stahl-Gefüge nach 'Naß'- (links) und 'Trocken'-Mischung (rechts).

4 Verdichtung

4.1 Pressen

Die entscheidenden Parameter zur Verdichtung von Pulvern sind der Druck, die Temperatur und die Atmosphäre. Solange hierbei an den Grenzflächen der Partikeln keine interatomaren Wechselwirkungen (z.B. Diffusion) stattfinden, spricht man vom Pressen; beispielsweise vom *Heißpressen*, wenn die Verdichtung bei erhöhter Temperatur und unter Druck erfolgt, aber lediglich auf die folgenden für das Pressen charakteristischen drei Teilvorgänge zurückzuführen ist (Heckel, 1961; Seelig und Wulff, 1946; Bockstiegel, 1965):

- Geometrische Umordnung im Pulverhaufwerk;
- Plastische Verformung und Verfestigung;
- Partikelzertrümmerung.

Findet darüber hinaus Diffusion statt, müßte man vom Drucksintern sprechen, jedoch ist eine Unterscheidung beider Begriffe in praxi kaum möglich. Das Pressen kann einachsig in Formen erfolgen, wobei die Druckverteilung im Pulver zwischen der in einem idealen Festkörper (eindimensionale Druckweitergabe) und derjenigen in einer Flüssigkeit (gleichmäßig dreidimensionale Druckverteilung) liegt. In einem solchen Fall sind Preßtexturen und Dichteunterschiede im Preßling nicht auszuschließen (Schreiner, 1964; Kieffer und Hotop, 1948). Beim drucklosen Verdichten (Schlickerguß, Vibrationsverdichten) oder isostatischem Pressen werden diese Erscheinungen weitgehend vermieden (Schreiner, 1964). Letzteres ist bei Cermets erfolgreich angewendet worden (Schatt, 1959).

Die quantitative theoretische Erfassung der Zusammenhänge zwischen Preßdruck und Preßlingsdichte ist mehrfach versucht worden, ohne jedoch zu einem abschließendem Ergebnis zu führen (Bockstiegel, 1965, 1971; Müller, 1963). Trägt man die experimentellen Ergebnisse für Cermet-Pulver-Mischungen in einem mittleren Druckbereich

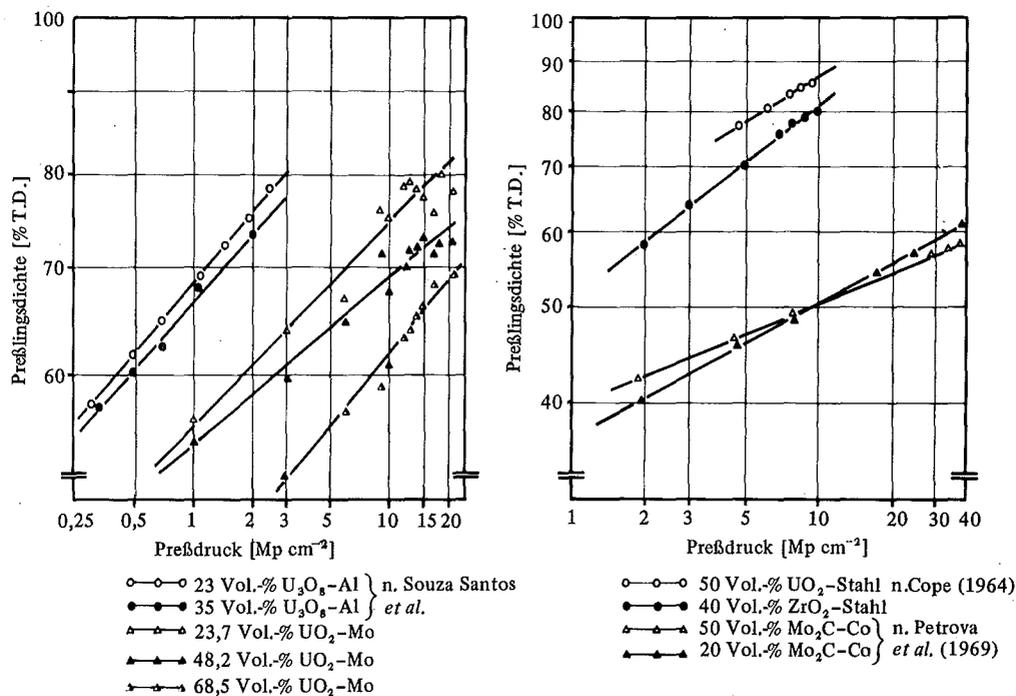


Bild 8. Preßlingsdichten von Cermets als Funktion des Preßdruckes (Ondracek und Schulz, 1968; Cope, 1964).

($1 < P < 20 \text{ Mp cm}^{-2}$) doppeltlogarithmisch auf, so ergeben sich näherungsweise Gerade (Schreiner, 1964; Cope, 1964; Bockstiegel, 1971; Merz, 1966, 1968). Dies entspricht einem Dichte-Preßdruck-Zusammenhang der Form

$$\rho_P \sim P^n \quad (4)$$

(ρ_P = Preßlingsdichte, P = Preßdruck, n = Verdichtungsexponent). Diese Beziehung gilt auch bei Cermets, wie Bild 8 zeigt (Föhl und Ondracek, 1971; Ondracek und Schulz, 1968; Cope, 1964; Brackpool, 1971; Radomysellskii und Slacherban, 1966; Yurchenko, 1969; Petrova *et al.*, 1969). Der Verdichtungsexponent (n) wird wesentlich bestimmt durch die Druckverteilung im Preßling, die letztlich festlegt, wo die Pulvermischung zwischen ideal starrem Festkörper und Flüssigkeit liegt. Sie hängt ihrerseits ab vom plastischen Verhalten, der Verfestigung der Phasen und den Reibungsverhältnissen im Pulver (Bockstiegel, 1965; Brackpool, 1971). Die Druckverteilung ändert sich dort offensichtlich, wo der verdichtungsbestimmende Vorgang beim Pressen wechselt. Im Bereich kleiner Drucke, in dem die geometrische Umordnung der Partikeln verdichtungsbestimmend sein dürfte, gilt Gleichung (4) nicht. Ebenso wenig dürfte sie auf sehr hohe Drucke zutreffen, bei denen bereits ein stark verfestigter Preßling vorliegt. Nach Bild 8 ist die Linearität entsprechend Gleichung (4) allerdings bei U_3O_8 -Al-Cermets bis zu relativ niedrigen, bei Mo_2C -Co-Cermets bis zu relativ hohen Drucken erfüllt. Solche Feststellungen—für Überlegungen zum Preßvorgang zweifellos notwendig—sind jedoch keineswegs hinreichend zu seiner physikalischen Deutung. Es ist an anderer Stelle daher bereits ausdrücklich betont worden, daß die formale mathematische Ableitung quantitativer Zusammenhänge zwischen Preßdruck und Dichte 'durch grafische Extrapolation von experimentellen Ergebnissen zu zweifelhaften Schlußfolgerungen führen kann, solange eine fundierte physikalische Theorie fehlt' (Bockstiegel, 1971).

Ein für Cermets spezifischer qualitativer Schluß ergibt sich hinsichtlich der Reibungsverhältnisse. In der Cermet-Pulvermischung entsteht eine neue Partikelgrenzfläche Metall-Keramik (M-K); die Reibungsverhältnisse an dieser Grenzfläche können schlechter ($>$) oder besser ($<$) sein im Sinne der Verdichtung, verglichen mit den Partikelgrenzflächen Metall-Metall (M-M) und Keramik-Keramik (K-K). Überträgt man diese qualitativen Betrachtungen auf die Konzentrationsfunktion der Preßlingsdichte von Cermets, so ergeben sich theoretische Kurven, wie sie in Bild 9, linke Spalte, schematisch gezeichnet sind. Die gerade Verbindungslinie zwischen den Preßlingsdichten der reinen Phasen gibt die Preßlingsdichten für den Fall der arithmetischen Mittelung der Reibungsverhältnisse an. Die Änderung der Preßlingsdichte mit der Konzentration entsteht in diesem Falle lediglich durch unterschiedliche Verdichtbarkeit der Cermetphasen infolge ihrer unterschiedlichen Plastizität. Im ersten Diagramm des Bildes 9 ist der Fall demonstriert, in dem die Reibungsverhältnisse an der Phasengrenzfläche (M-K) besser sind, als diejenigen zwischen den Metallpartikeln, aber schlechter als diejenigen zwischen den Keramikpartikeln ($M-M < M-K < K-K$). Metallzusatz zur keramischen Phase verbessert die Preßlingsdichte, Keramikzusatz zur Metallphase verschlechtert sie. Dementsprechend weichen die Kurven der Konzentrationsfunktion nach unten oder oben von der geraden Verbindungslinie ab. In analoger Weise ergibt sich der Kurvenverlauf für die anderen Fälle (Bild 9, linke Spalte). An Cermets gemessene Kurven zeigen die Diagramme rechts in Bild 9, wobei der Übergang zwischen den zwei Kurventeilen auf der keramischen bzw. auf der metallischen Seite den Bereich der Durchdringungsstruktur anzeigt. In ihm vollzieht sich der Matrixwechsel von der keramischen zur metallischen kontinuierlichen Phase. Messungen an U_3O_8 -Al- und ZrO_2 -Stahl-Cermets, die teilweise in Bild 8 wiedergegeben wurden, lassen sich ebenfalls den ersten beiden Fällen des Bildes 9 zuordnen. Der dritte in Bild 9 gegebene theoretische Fall ist bisher experimentell nicht beobachtet worden.

Die für die erreichte Preßlingsdichte also mitbestimmende Reibung an der Phasengrenzfläche ist durch die Gesamtgröße dieser Fläche, der integralen Phasengrenzfläche im Pulver, variierbar. Da diese durch die Pulvercharakteristik verändert werden kann, hängt die Preßlingsdichte bei Cermets von den Pulverkenngrößen ab und ist über sie in einem gewissen Bereich beeinflussbar. Daß die Form der Kurven in Bild 9 außerdem druckabhängig ist, läßt sich leicht aus der Überlegung ableiten, daß z.B. sphärisches Keramikpulver bei sehr geringen Preßdrücken aufgrund fehlender Brückenbildung im Pulverhaufwerk höhere Dichten ergibt, als sperriges Metallpulver. Erst wenn bei steigendem Druck die plastische Verformung dichtebestimmend wird, kehren sich die Verhältnisse um.

Die Dichte allein ist kein ausreichendes Kriterium für die Güte eines Preßlings. Die Gefahr, daß Mikrorisse beim Pressen von Cermets entstehen, ist besonders dann groß, wenn die meist plastisch gut verformbar metallische Phase nicht mehr ein Kontinuum bildet. Die Partikel der keramischen Phase erleiden dann mit steigendem Preßdruck wachsende elastische Verformung. Nach Wegnahme des Druckes führt die Entspannung im Preßling zu Mikrorissen. In der Praxis bedeutet dies, daß bei Cermets mit größerem Anteil an keramischer Phase die Preßdrücke nur so hoch gewählt werden sollten, wie sie zur Herstellung formstabiler Preßlinge gerade notwendig sind.

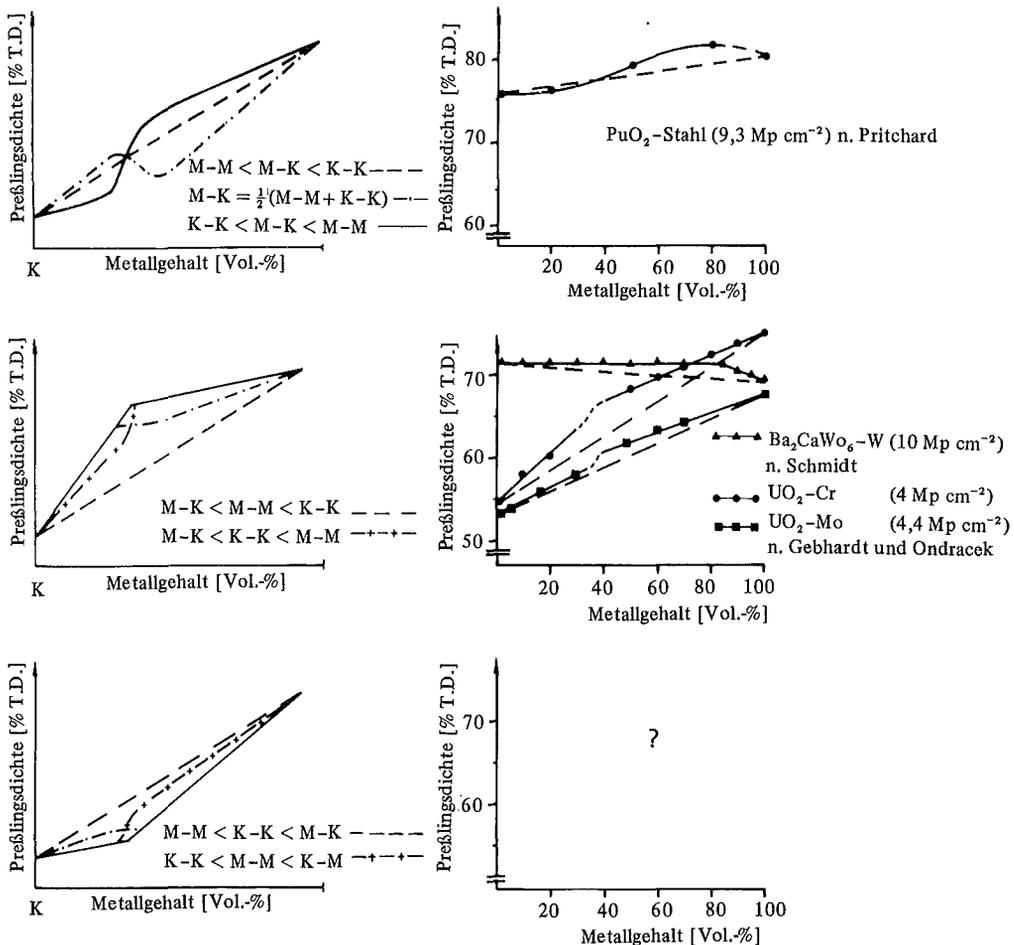


Bild 9. Preßlingsdichte von Cermets als Konzentrationsfunktion.

4.2 Sintern und Schmelzen

Der Sintervorgang kann als indirekte—meist isotherme—oder direkte Erhitzung (Widerstandserhitzung) erfolgen (Thomas *et al.*, 1963; Weber *et al.*, 1960; Kieffer und Schwarzkopf, 1953; Schatt, 1963; Strobel und Richter, 1955). Das Widerstandssintern kann wegen der Möglichkeit sehr kurzzeitiger Erhitzung mit Sinter-effekt zur 'Einfrierung' des Ungleichgewichtszustandes in instabilen Cermet-kombinationen oder auch zur Unterbindung des Kornwachstums etwa in WC-Co-Cermets verwendet werden. Der Sintervorgang beruht auf einem Materie-transport über die Partikelgrenzen hinweg, der durch verschiedene Mechanismen, vorrangig aber durch Diffusion ermöglicht wird. Die für die Sinterpraxis interes-sierenden Daten sind: Sintertemperatur, Sinterdauer, Sinteratmosphäre, Druck. Für Mehrphasensysteme, wie Cermets, kommt die Konzentration der Phasen als Parameter hinzu. Dem Sinterprozeß vorgegeben sind außerdem die über den Preßvorgang (integrale Berührungsfläche der Teilchen, elastische Spannungen) und die Pulvercharakteristik (Oberflächenenergie, Gitterenergie) bestimmten 'inneren Energien' des Formkörpers.

Der Zusammenhang zwischen diesen Faktoren und den Mechanismen, die den Sinterprozeß beherrschen, ist theoretisch bislang weder für einphasige, noch für mehrphasige Systeme wie Cermets quantitativ eindeutig erfaßt [Sintern (Thümmeler und Thomma, 1967; Easterling *et al.*, 1971; Thümmeler *et al.*, 1969; Ondracek, 1970) Drucksintern (Ramquist, 1966; Scholz und Lersmacher, 1964; Samsonov *et al.*, 1961)]. Gültig ist, daß die für Cermets gegenüber anderen Werkstoffen spezifische Grenzfläche Metall-Keramik nur dann sintern wird, wenn die Energiegleichung

$$E_{MK} < E_M + E_K \quad (5)$$

(E_{MK} = Grenzflächenenergie; E_M, E_K = Oberflächenenergie der metallischen bzw. keramischen Phase) erfüllt ist. Bezogen auf die Energiebilanz (freie Enthalpie) des Sintervorganges (ΔG_S) ergibt sich aus der Ungleichung (5)

$$\Delta G_S = E_{MK} - E_M - E_K \quad (6)$$

Für das Sintern mit flüssiger Metallphase ist die Bestimmung der Energiebilanz über die Messung des Benetzungswinkels (auch Randwinkel ϕ) relativ einfach möglich (Eisenkolb und Thümmeler, 1963; Zagar und Bernhardt, 1966). Die Oberflächen-energien flüssiger Metallphasen bei bestimmten Temperaturen und ihre Energiebilanz gemäß Gleichung (6) sind für mehrere Cermetkombinationen in Tabelle 1 wieder-gegeben (Zagar und Bernhardt, 1966; Humenik und Whalen, 1960). Die unter-schiedlichen Ergebnisse im Vakuum und unter Argon verdeutlichen den Einfluß der Sinteratmosphäre, durch deren gezielte Wahl demnach die Benetzungsverhältnisse und damit über die integrale Phasengrenzfläche der Sintervorgang verbessert werden könnte. Ein Sintern mit flüssiger Phase ist bei Cermets immer dann unumgänglich, wenn die 'Temperatur des Sinterbeginns' der einen Phase bereits über dem Schmelz-punkt der anderen liegt. Die Kenntnis dieser Temperatur des Sinterbeginns der einzelnen Cermetphasen ist daher von praktischem Interesse. Sie wird in erster Näherung durch die—dilatometrisch meßbare—Temperatur des Schwindungsbeginns beschrieben und sinnvollerweise als reduzierte Temperatur (Δ)

$$\Delta = \frac{T}{T_S} \quad (7)$$

(T = Temperatur des Schwindungsbeginns, T_S = Schmelztemperatur in K) angegeben.

Der weitaus häufigere Fall bei Cermets ist jedoch das Sintern ohne flüssige Phase. An den Phasengrenzen sollen Gitter mit metallischer und nichtmetallischer Bindung sintern. Dies bedeutet für die Atome der Grenzfläche eine Umordnung

(Versetzungsbildung) mit dem Ziel, die Phasengrenzflächenenergie möglichst klein zu machen. Grundsätzlich findet eine solche Umordnung wieder nur dann statt, wenn die Ungleichung (5) erfüllt ist. Da in stabilen Cermets das Auftreten polarer Bindungskräfte an der Phasengrenzfläche wegen der unterschiedlichen Gitterbindung nicht wahrscheinlich ist, wird die durch den Sintervorgang erreichbare Bindung über Kräfte zweiter Ordnung, also van der Waals-Kräfte (Adhäsion), erfolgen. Der vollständige Sintervorgang, im Falle von Cermets also die atomare Umordnung in der Phasengrenzfläche bis zum Gleichgewicht (Minimum der Grenzflächenenergie), ist vor allem durch Erleichterung der Atombeweglichkeit zu erreichen. Hierfür eröffnet sich technisch eine erfolgreiche Möglichkeit dadurch, daß man an den Phasengrenzen Lösungsbildung im festen Zustand herbeiführt. Durch sie wird jene Umordnung der Atome während des Sinterns herbeigeführt, die die Bindung Metall-Keramik verursacht. Beispielsweise sintern Aluminiumoxid-Chrom-Cermets dann besser, wenn das Chrompulver leicht oxydiert wurde. Ganz analog ist der mutmaßliche Mechanismus der Sinterförderung in Al_2O_3 -Ni- und Al_2O_3 -Fe-Kombinationen. Durch geringe Zusätze von Chrom, Titan, Silizium oder Zirkon zur Metallphase erhöht man deren Oxydationstendenz. Die gebildeten dünnen Oxidschichten ihrerseits zeigen Löslichkeit zum Aluminiumoxid (Ondracek und Patrassi, 1968). Eine gute Phasenbindung ohne Zwischenphase und schon bei relativ niedrigen Sinteremperaturen beim Sintern im festen Zustand wurde in der Kombination Titanmonokarbid-Nickel beobachtet (Humenik und Whalen, 1960). Dies ist wahrscheinlich darauf zurückzuführen, daß eine niedrige eutektische Temperatur (1290°C) existiert. Da die Phasen an den Kontaktstellen bereits bei dieser Temperatur flüssig würden, ist ihre Atombeweglichkeit und damit Fähigkeit zur Umordnung in der Phasengrenzfläche schon bei relativ niedrigen Sinteremperaturen gegeben.

Die bis hierher erörterte Folge eines Sintervorgangs ist die Bindung an den Phasengrenzflächen. Äusseres Zeichen der durch Sintern angestrebten Verdichtung ist dagegen die Schwindung der gepreßten Formkörper. Sie wird bei Cermets konzentrations- und stereometrieabhängig sein. Die Schwindung bei Cermets mit Einlagerungsstruktur wird grundsätzlich durch die Matrixphase bestimmt. Die Sinterbedingungen hinsichtlich der Verdichtung sind daher auf sie abzustimmen. Schwindet die dispergierte Phase stärker und ist die Phasenbindung zu schwach, um

Tabelle 1. Oberflächenenergien (E) und Energiebilanzen (W_{ad}) für die Phasengrenzfläche in Cermetkombinationen (Zagar und Bernhardt, 1966).

Cermetkombination	Vakuum		Argon		Temperatur [$^\circ\text{C}$]
	E [erg cm^{-2}]	W_{ad} [erg cm^{-2}]	E [erg cm^{-2}]	W_{ad} [erg cm^{-2}]	
Fe-MgO. Al_2O_3	1250	385	1288	380	1570
Co-ZrO ₂	1360	910	1530	850	1530
Co- Al_2O_3	1530	910	1600	490	1530
Co-CaO	1260	500	1490	640	1530
Ni-MgO. Al_2O_3	1520	240	1560	140	1480
Ni-CaO	1410	200	1570	380	1500
Cu-MgO. Al_2O_3	1070	45	1130	205	1120
Cu-ZrO ₂	1090	46	1110	9	1120
Cu- Al_2O_3	1170	360	1190	330	1120
Ag-MgO. Al_2O_3	810	145	810	91	1000
Ag-ZrO ₂	773	56	780	48	1000
Au-MgO. Al_2O_3	980	10	970	12	1090
Au-ZrO ₂	995	13	1010	813	1090
Sn-MgO. Al_2O_3	500	4	500	2	500/425
Sn-ZrO ₂	455	1	440	5	500/425

sie am Schrumpfen zu hindern, so entsteht Porosität an den Phasengrenzflächen. Will man sie beseitigen, so ist durch Druckaufbringung (Drucksintern) eine weitere plastische Verformung der Matrixphase notwendig.

Konstante Sinterbedingungen über den gesamten Konzentrationsbereich werden im allgemeinen zu starken Dichteunterschieden führen, je nachdem, ob die metallische oder keramische Phase die Matrix bildet. Die in Bild 10 gezeigten Kurven spiegeln diese Tatsache wieder. Gleichzeitig lassen sie—wie entsprechende Kurven zur Preßlingsdichte (Bild 9)—wieder jenen Bereich erkennen, in dem der Matrixwechsel erfolgt, also Durchdringungsstruktur vorliegt.

In vielen Fällen ist höhere Verdichtung im Konzentrationsbereich mit keramischer Matrix einfach durch entsprechend andere Sinterbedingungen—etwa Temperaturerhöhung—möglich. Schwieriger wird es, wie bereits erwähnt, dann, wenn die keramische Phase erst oberhalb der Schmelztemperatur der metallischen Phase sintert. Man kommt dann zwangsläufig zum Sintern mit flüssiger Phase, wobei insbesondere für Durchdringungsstrukturen das Benetzungsverhalten zentrale Bedeutung gewinnt. Aber auch für Einlagerungsstrukturen kann mangelnde Benetzung der Phasen und der Dampfdruck der Schmelze das Sintern solcher Formkörper unmöglich machen (Ausschwitzn). Die Erniedrigung der Sintertemperatur durch Drucksintern führt aufgrund niedrigerer Sintertemperatur zu geringerem Kronwachstum und im allgemeinen zu höheren Sinterlingsdichten bei verkürzter Sinterdauer. Die

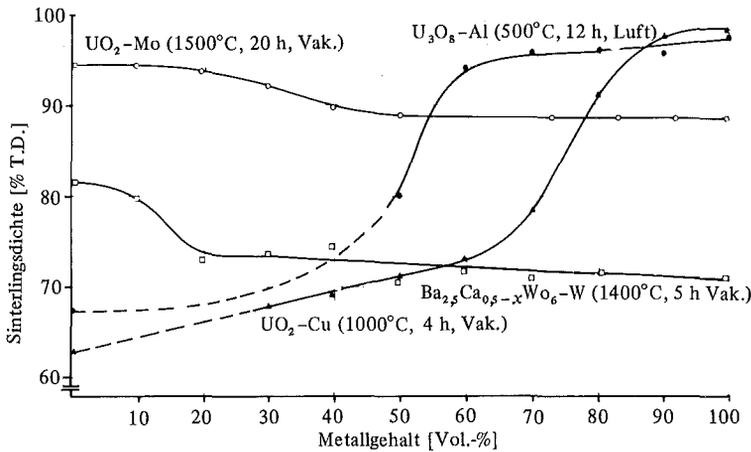


Bild 10. Sinterlingsdichten von Cermets als Konzentrationsfunktion.

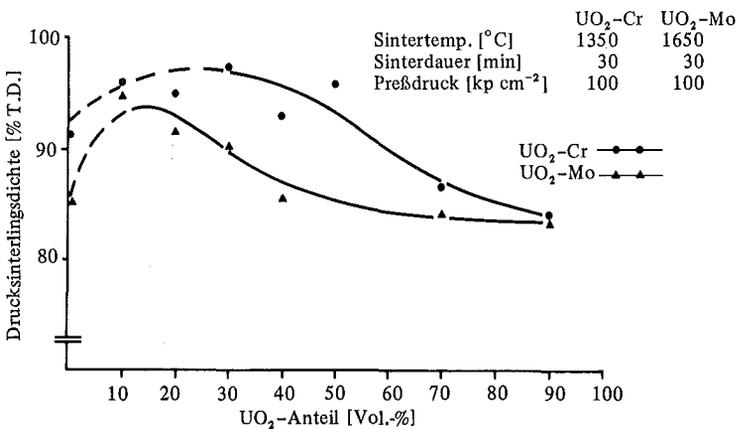


Bild 11. Drucksinterlingsdichten von Cermets als Konzentrationsfunktion.

Drucksinterdauer und erreichten Dichten für UO_2 -Mo-Cermets in Bild 11, verglichen mit den entsprechenden Daten und Dichten nach Bild 10, bestätigen diese Aussage hinsichtlich Sinterdauer und Formkörperdichte. Bei einaxialem Drucksintern treten möglicherweise Texturen auf. Will man sie vermeiden oder einschränken, so empfiehlt sich das isostatische Drucksintern, das ausführlich beschrieben wurde und zusätzlich den Vorteil bietet, Formteile mit großem Länge: Durchmesser-Verhältnis (z.B. Stäbe) herstellen zu können (Bumm *et al.*, 1968a, 1968b).

Schließlich sei noch auf ein Problem beim Sintern von Cermets hingewiesen, das durch das Abkühlen nach dem Sintern auftritt. Wegen der oft unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von Cermetphasen entstehen Spannungen im Formkörper, deren Auswirkungen je nach dem stereometrischen Aufbau des Cermets verschieden sein können. Für Cermets mit Durchdringungsstruktur werden die entstehenden Spannungen dann durch plastische Verformung abgebaut, wenn die Elastizitätsgrenze wenigstens einer Phase kleiner ist als die Festigkeit der Phasengrenzfläche. Mit fortschreitender Abkühlung steigt die Elastizitätsgrenze. Überschreitet sie den Wert der Phasengrenzflächenfestigkeit, so bilden sich Risse in der Phasengrenze. Hierbei ist vorausgesetzt, daß die Phasengrenzfläche plastisch kaum deformierbar und bezüglich der Festigkeit die schwächste Stelle im Formkörper ist, eine Annahme, die praktisch meistens zutreffen dürfte.

Für Cermets mit Einlagerungsstruktur sind zwei Fälle zu unterscheiden: (i) Ist der Ausdehnungskoeffizient der Matrixphase kleiner als derjenige der dispergierten Phase, so entstehen Zugspannungen in der Phasengrenze. Sie können durch plastische Deformation oder—bei tiefen Temperaturen—durch Abreißen der Phasengrenzfläche abgebaut werden. In keinem Falle ist mit Reißbildung in der Matrix zu rechnen. (ii) Ist dagegen der thermische Ausdehnungskoeffizient der dispergierten Phase kleiner als derjenige der Matrixphase, so schrumpft die letztere auf den Dispergenten auf. In diesem Fall spielt die Festigkeit der Phasengrenze keine Rolle. Ist die Matrixphase plastisch, so werden die entstehenden Spannungen wieder abgebaut.

Ist sie dagegen nur elastisch verformbar, wie dies für manche keramische Phasen von Cermets zutreffen kann, so entstehen erhebliche Spannungen in der Matrixphase. Wenn die Geometrie der dispergierten Partikel näherungsweise durch Kugeln beschrieben werden kann, läßt sich die Spannung abschätzen (Lundin, 1961; Selsing, 1961):

$$\sigma = \Delta\alpha\Delta T \left/ \left(\frac{1 + \nu_M}{2E_M} + \frac{1 - 2\nu_D}{E_M} \right) \right. \quad (8)$$

($\Delta\alpha$ = Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten; ΔT = Temperaturintervall; ν = Querkontraktionszahl; E = Elastizitätsmodul; M, D = Indizes für Matrix bzw. Dispergent). Die verschiedentlich abgeleiteten Formeln sind ähnlich, jedoch nicht identisch (Lundin, 1961; Selsing, 1961; Weyl, 1959; Freudenthal, 1957). Gleichung (8) scheint den tatsächlichen Verhältnissen am besten zu entsprechen. Der mit ihr ermittelte Spannungswert für eine Cermetkombination, die den gemachten Voraussetzungen entspricht, sollte möglichst beträchtlich unter der Bruchfestigkeit der Matrix liegen. Andernfalls muß mit Rissen im Sinterkörper gerechnet werden.

Dem bis hierher erörterten Sintern von Cermets ist ein Hinweis über eine Schmelzmethode anzuschließen, obwohl das Schmelzen im allgemeinen wegen der vorn erwähnten Entmischung und Schmelzpunktdifferenz der Phasen nicht in Betracht kommt. Die besagte Schmelzmethode betrifft das Zonenschmelzen und wurde für Cermets zur Erzielung gerichtet erstarrter Strukturen angewendet (Chapman *et al.*, 1970). Cermetpreßlinge oder -sinterlinge werden 'stückweise' aufgeschmolzen. Die Erstarrungsfront hinter der Schmelzzone wird durch starke Abschreckung in geeigneten Medien erzeugt und möglichst planar gehalten. Für das Entstehen gerichteter Strukturen ist der Quotient aus dem Temperaturgradienten an der

Erstarrungsfront und der Bewegungsgeschwindigkeit der Erstarrungsfront möglichst groß zu halten, weswegen hohe Temperaturgradienten und niedrige Erstarrungsgeschwindigkeiten nötig sind. Wesentliche Voraussetzung für den Erfolg der Methode ist eine möglichst geringe Differenz der Schmelztemperaturen der Phasen ('quasi-eutektische' Bedingung) und thermochemisches Gleichgewicht zwischen ihnen.

4.3 Formgebung bzw. Umformung

Wegen der meist pulvermetallurgischen Herstellung von Cermets sind für die Dimensionen der gesinterten Formkörper (z.B. Höhe-zu-Durchmesser-Verhältnis)

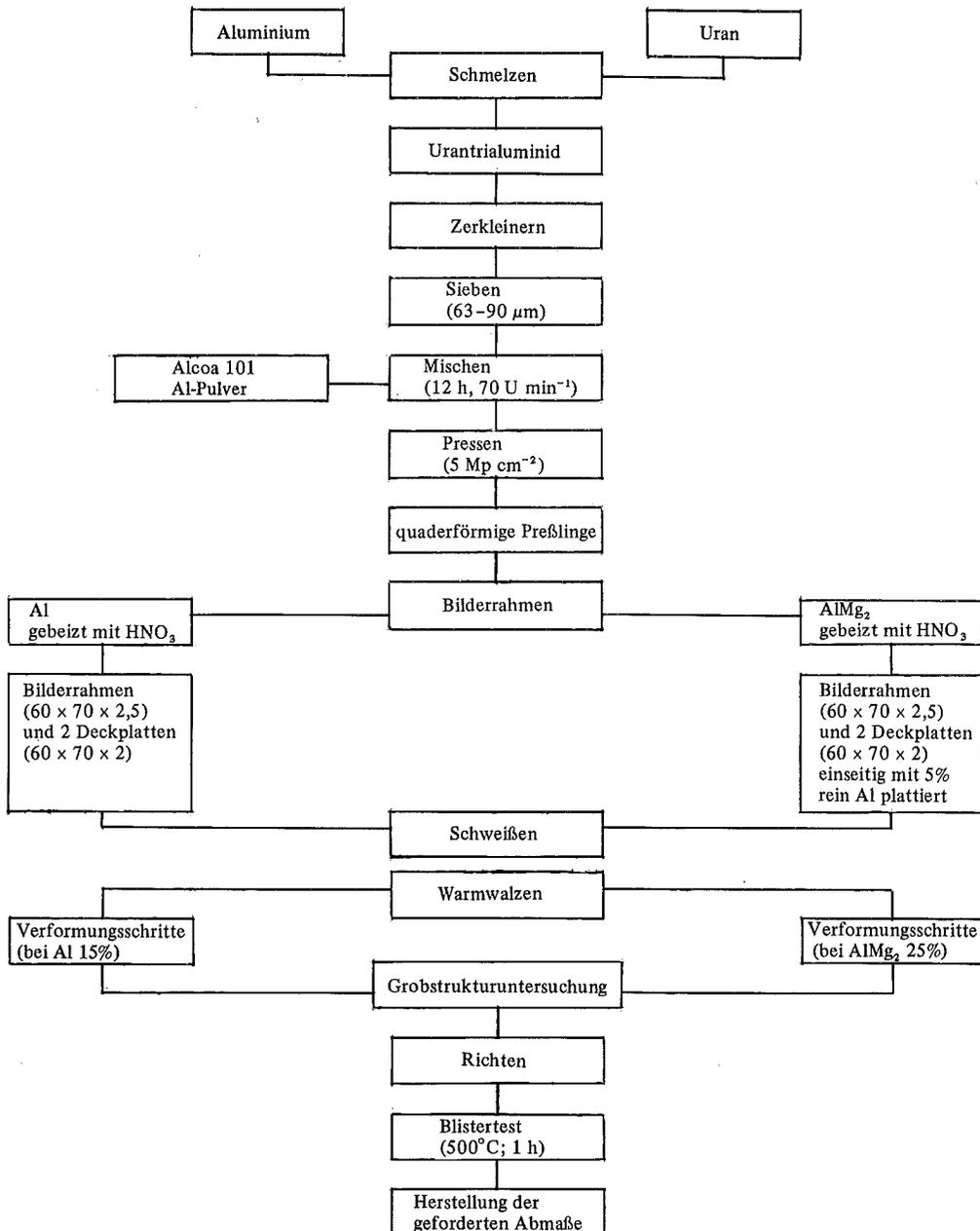


Bild 12. Schema der Technologie von plattenförmigen Brennelementen.

enge Grenzen gesetzt. Daraus ergibt sich oft die Notwendigkeit eines Umformprozesses. Für die Kerntechnik werden Cermets (UO_2 -Stahl, U_3O_8 -Al) bzw. Dispersionen (UAl_x -Al) in Form von langen Stäben oder Platten vorwiegend als Brennelemente in Forschungsreaktoren benötigt. Man versucht dabei, den Formgebungs- und Verdichtungsprozeß zu kombinieren, sodaß das Sintern als technologischer Schritt vielfach entfallen kann.

Die Voraussetzung für die Umformung von Cermets mit einem technologisch vernünftigen Aufwand ist bei Cermets dann gewährleistet, wenn sie als überwiegende Phase eine metallische Matrix besitzen. Verfahren und Bedingungen für die Umformung sind dann den Matrixmetallen ähnlich, allerdings werden mit steigendem Keramikanteil größere Kräfte benötigt und es wird schwieriger, fehlerfreie Formkörper herzustellen. Platten werden überwiegend durch Walzen, Stäbe dagegen durch Strangpressen oder Rundhämmern hergestellt.

Für die Herstellung von plattenförmigen Brennelementen hat sich die Bilderrahmentchnik bewährt (Nazaré *et al.*, 1971; Gibson und deBoisblanc, 1966). Sie wurde für die Herstellung von Elementen aus geschmolzenen U-Al-Legierungen entwickelt und später auf die Herstellung von Cermets und Dispersionen übertragen (Nazaré *et al.*, 1971; Thümmeler *et al.*, 1967; Thümmeler *et al.*, 1969; Gibson und deBoisblanc, 1966; Jesse, 1969). Eine Variante des Verfahrensschemas ist in Bild 12 dargestellt. Der Preßling einer UAl_x -Al-Dispersion wird in einen Bilderrahmen des Hüllwerkstoffes, in diesem Falle Aluminium, eingesetzt und mit den dazugehörigen Deckplatten in mehreren Schritten warmgewalzt (550°C). Mit der dabei erreichten Umformung und weiteren Verdichtung der Dispersion stellt sich gleichzeitig eine metallurgische Bindung zwischen dem UAl_x -Al-Brennstoff und dem Hüllmaterial aus Aluminium ein. Die hohen Anforderungen bezüglich der Dimensionen des Brennstoffes, die Bindung zwischen Brennstoff und Hülle und schließlich die Verteilung des Spaltstoffes in der Matrix können nur durch geeignete Auswahl der Walsparameter erfüllt werden (Hobsen, 1963). Die *Walztemperatur* muß beispielsweise so gewählt werden, daß die Duktilität der Dispersion und des Hüllwerkstoffes nicht stark unterschiedlich ist. Hierzu kann auch die Wahl geeigneter Legierungen (AlMg_2 statt Al) beitragen. Bestehen größere Unterschiede im Formänderungswiderstand, so können Brennstoffverdickungen (dog boning) bzw. Verdünnungen an den Enden des Brennelementes auftreten (Föhl und Nazaré, 1971; Kaufmann, 1962). Damit wird die Verteilung der Dispersion über das gesamte Element nachteilig beeinflusst. Die Gesamtverformung muß so hoch sein, daß die erwähnte metallurgische Bindung zwischen Brennstoff und Hülle durchgehend entsteht (Waldron, 1967). Dies setzt voraus, daß diffusionshemmende Oberflächenschichten beim Walzen zerstört werden. Andererseits muß die Verformung pro Walzstich niedrig genug sein, daß eine Teilchenzertrümmerung (s. Bild 4) oder Zeilenbildung nicht in größerem Umfange eintritt (Meny, 1961). Bild 13 zeigt Gefügebilder von UAl_3 -Al-Dispersionen, die im Labormaßstab mit Hilfe der Bilder-

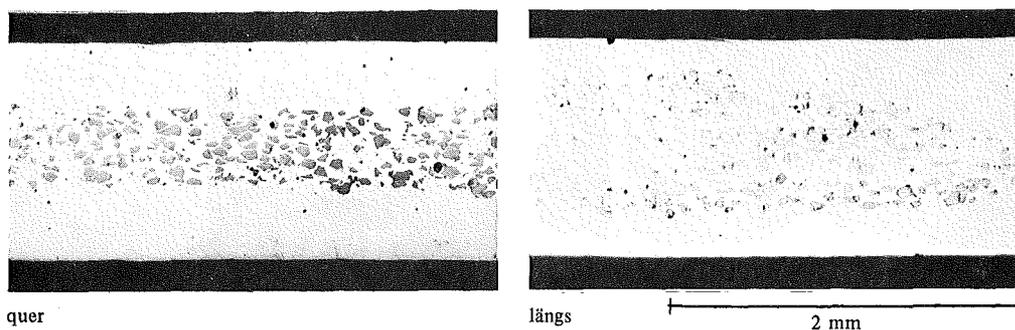


Bild 13. Gefüge von plattenförmigen Dispersionsbrennelementen;

rahmentechnik hergestellt wurden. Im Gegensatz zu den in Bild 4 gezeigten und vorn beschriebenen Ergebnissen zur Partikelzertrümmerung zeigen die Gefügebilder, daß unter den hier gewählten Bedingungen Brennelementplatten hergestellt wurden, die die gestellten Anforderungen erfüllen.

Bezüglich der erörterten Einflüsse unterscheidet sich die Herstellung von stabförmigen Brennelementen durch Strangpressen nicht prinzipiell von den besprochenen Walzverfahren. Jedoch stellt sich beim Strangpressen die spezielle Bedingung, daß die gesamte Verformung in einem Schritt aufgebracht werden muß. Das Verfahren wurde bisher erfolgreich zur Herstellung von stabförmigen UO_2 -Stahl- und U_3O_8 -Al-Cermets Brennelemente eingesetzt (Meny, 1961; Steinkopf und Loeffler, 1969; Shaw und Robinson, 1965). In Bild 14 ist das Verfahrensschema wiedergegeben, nach dem stabförmige Brennelemente aus UO_2 -Stahl-Cermets mit Stahlhülle für Testreaktoren mit Schnellen Neutronen hergestellt wurden. Obwohl technologisch schwierig erfüllbare Spezifikationen für die Brennstäbe gestellt waren (UO_2 -Anteil 35 Vol.-%, Länge des Stabes 1000 mm, Durchmesser des Stabes 5,6 mm, gleichmäßige Hüllstärke 0,3 mm) konnten die durch geeignete Strangpreßbedingungen (Strangpreßtemperatur 1000–1200°C, Rezipiententemperatur 500°C, Reduktion 15/1, Schmierung = Graphit) eingehalten werden. In Bild 15 ist das Gefüge so hergestellter UO_2 -Stahl-Cermets mit Stahlhülle wiedergegeben. Die technologisch wohl schwierigste Forderung nach Gleichmäßigkeit der Hüll-Wandstärke kann dabei durch geeignete Bolzengeometrie erreicht werden.

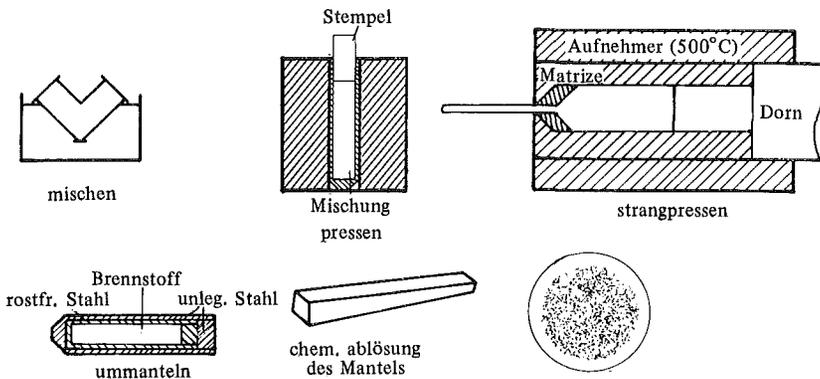


Bild 14. Verfahrensschema zum Strangpressen stabförmiger Dispersionsbrennelemente.

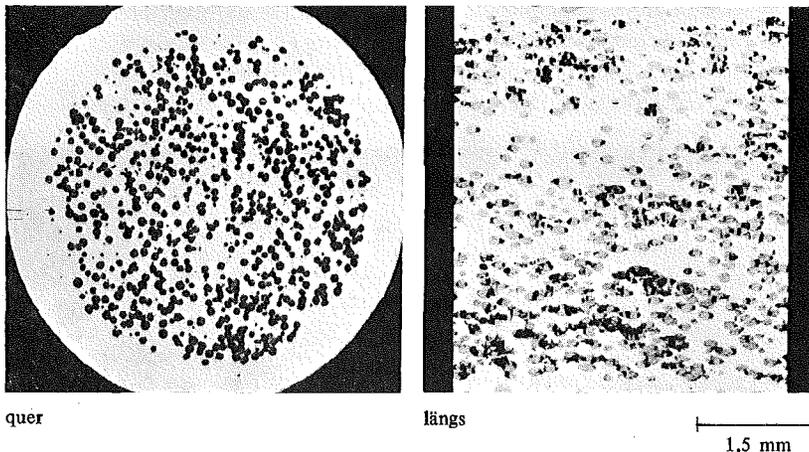


Bild 15. Gefüge von UO_2 -Stahl-Cermets-Brennelementstäben.

Laufende Untersuchungen zur Herstellung solcher Hochleistungs-Brennstäbe befinden sich noch in einem frühen Stadium; so wurde z.B. die reproduzierbare Erzielung einer inneren Porosität noch nicht angegangen. Im Hinblick auf diese Forderung wäre für solche Brennstäbe auch das isostatische Drucksintern in Betracht zu ziehen, mit Hilfe dessen schon die Herstellung poröser Cermetgefüge im Brennstab möglich ist, zumindest bei großen Keramikgehalten (Bumm *et al.*, 1970). Bei hohen Metallgehalten liegt zunächst das Strangpreßverfahren näher.

Literatur

- Bockstiegel, H., 1965, *Arch. Eisenhüttenw.*, 36 (10), 751.
 Bockstiegel, G., 1971, *Powder Met. Int.*, 3 (1), 17.
 Brackpool, J. L., 1971, in *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Ed. H. Hausner Bd.4/5 (Plenum Press, New York).
 Bumm, H., Dienst, W., Nikopoulos, R., Thümmeler, F., Weimar, P., 1970, *Proceedings of the International Meeting on Fast Reactor Fuel and Fuel Elements*, S.474.
 Bumm, H., Thümmeler, R., Weimar, P., 1968a, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 45 (8), 406.
 Bumm, H., Thümmeler, F., Weimar, P., 1968b, Fachberichte des 2.Europäischen Symposiums über Pulvermetallurgie, Bd.I, Bericht Nr.412.
 Chapman, A. T., Clark, G. W., Hendrix, D. E., 1970, *J. Am. Ceram. Soc.*, 53 (1), 60.
 Cooper, R. S., Andelin, R. L., Robinson, R. K., 1967, *Transaction of ANS*, 10, 453.
 Cope, L. H., 1964, *Metallurgia*, 70, 59.
 Dawihl, W., Frisch, B., 1967, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 44, 44.
 Easterling, C. S., Johnson, B. L., Lenel, F. V., Rhines, F. N., Morgan, C. S., 1971, in *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Ed. H. H. Hausner, Bd. 4/5 (Plenum Press, New York).
 Eisenkolb, F., Thümmeler, F., 1963, *Fortschritte der Pulvermetallurgie*, Bd. 1 (Akademie-Verlag, Berlin), S.329.
 Föhl, C. A., Nazaré, S., 1971, *Atomkernenergie*, 17 (4), 245.
 Föhl, C. A., Ondracek, G., 1971, *Atomkernenergie*, 17 (3), 158.
 Freudenthal, A. M., 1957, in *Nuclear Engineering*, Ed. E. Bonilla (McGraw-Hill, New York), 578.
 Gebhardt, E., Ondracek, G., 1964, *J. Nucl. Mater.*, 13 (2), 210.
 Gibson, G. W., deBoisblanc, D. R., 1966, in *Proceedings of the International Powder Metallurgy Conference, New York*, Ed. H.H. Hausner (Plenum Press, New York).
 Goetzel, C., 1960, in *Cermets*, Eds. J. R. Tinklepaugh, W. B. Crandall (Reinhold, New York), S.73 und 130.
 Grossman, L. N., siehe Holden, A. N.
 Heckel, R. W., 1961, *Trans. Met. Soc. AIME*, 221, 671, 1001.
 Hivert, A., 1971, *L'Ind. Ceram.*, 645, 819.
 Hobsen, R. G., 1963, *Nucl. Eng. Bulletin* (3), 5.
 Holden, A. N., 1968, *Dispersion Fuel Elements* (Gordon and Breach, New York).
 Humenik, M., Whalen, T. J., 1960, in *Cermets*, Eds. J. R. Tinklepaugh, W. B. Crandall (Reinhold, New York), S.6.
 Jesse, A., 1969, Dissertation, Universität Karlsruhe, BRD.
 Jesse, A., Ondracek, G., 1969, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 845.
 Kaufmann, A. R., 1962, *Nuclear Reactor Fuel Elements* (International Scientific Publishers, New York).
 Kieffer, R., Eipeltauer, E., Gugel, E., 1969, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 46 (9), 489.
 Kieffer, R., Hotop, W., 1948, *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe* (Springer-Verlag, Berlin).
 Kieffer, R., Schwarzkopf, P., 1953, *Hartstoffe und Hartmetalle* (Springer Verlag, Wien).
 Leibold, H., Rönigk, B., 1971, *Z. Metallk.*, 62 (4), 271.
 Lundin, S. T., 1959, *Studies on Triaxial White-ware Bodies* (Almquist and Wicksell, Stockholm).
 Meny, L., 1961, *4th Plansee Seminar* (Springer Verlag, Wien) und AERE Trans 883.
 Merz, A., 1966, *Monatsber. Deut. Akad. Wiss. Berlin* (8), 717.
 Merz, A., 1968, *Wiss. Z. TU Dresden*, 17, 1019.
 Müller, K., 1963, in *Fortschritte der Pulvermetallurgie*, Ed. F. Eisenkolb, Bd.I, Kap.IV (Akademie Verlag, Berlin).
 Nazaré, S., Ondracek, G., 1970a, in "Verbundwerkstoffe", Fachausschuß Verbundwerkstoffe der DGM, Oberursel, S.316.
 Nazaré, S., Ondracek, G., Thümmeler, F., 1970, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 1252.
 Nazaré, S., Ondracek, G., Thümmeler, F., 1971, in *Modern Developments in Powder Metallurgy*, Ed. H. H. Hausner, Bd.5 (Plenum Press, New York), S.171.
 N. N., 1965, Beckman-Report Nr.1, S.23.

- Ondracek, G., 1970, *Sprechsaal 17-70*, 103, 755.
- Ondracek, G., 1971, *Praktische Metallographie*, Sonderheft 3, 263.
- Ondracek, G., 1972, *Radex-Rundschau* (3/4)
- Ondracek, G., Kanellakopoulos, B., 1969, *J. Nucl. Mater.*, 29, 169.
- Ondracek, G., Patrassi, E., 1968, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 45 (12), 617.
- Ondracek, G., Schmidt, D., 1970, *Vortragssammelband zur Verbundstofftagung der DGM (Konstanz)*, im Druck.
- Ondracek, G., Schulz, B., 1968, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 45 (10), 509.
- Ondracek, G., Schulz, B., 1970, *Rev. Int. Haute Tempér. et Refract. (7)*, 397.
- Ondracek, G., Schulz, B., 1971a, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 48 (10), 427.
- Ondracek, G., Schulz, B., 1971b, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 48 (12), 525.
- Ondracek, G., Splichal, K., 1971, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 48 (8), 343.
- Ondracek, G., 1970, *Sprechsaal 17-70*, 103, 755.
- Ondracek, G., Thümmeler, F., 1968, *2nd Europ. Symp. über Pulvermetallurgie, Stuttgart*, Band II, Ber. Nr.5.1.
- Paris, R., siehe Waldron, M. B.
- Petrova, E. M., Scherban, N. I., Sleptsov, V. M., 1969, *Sov. Powder Met. and Metal Ceramics* (2), 523.
- Petzow, G., Claussen, N., Exner, H. E., 1968, *Z. Metallk.*, 59 (3), 170.
- Pritchard, W. C., 1963, LAMS-2898.
- Radomyselskii, T. D., Slacherban, N. I., 1966, *Sov. Powder Met. and Metal Ceramics* (2), 297.
- Ramquist, L. R., 1966, *Powder Met.*, 9, 1.
- Rüdiger, O., Hirschfeld, D., Hoffmann, A., Koloska, G., Ostermann, G., Willbrand, J., 1971, *Int. J. Powder Met.*, 7 (1), 29
- Samsonov, G. V., Kovalchenko, M. S., Poroshkovaya, 1961, *Metallurgiya* (1), 20; (2), 3.
- Schatt, W., 1959, Dissertation, Technische Hochschule Dresden.
- Schatt, W., 1963, in *Fortschritte der Pulvermetallurgie*, Eds. F. Eisenkolb, F. Thümmeler, Bd II (Akademie-Verlag, Berlin).
- Schmidt, D., 1969, Forschungsbericht der DFVLR, DLR-FB-69/96.
- Schmidt, D., Ondracek, G., Gebhardt, E., 1968, *Proceedings of the 2nd International Conference on Thermionic Electrical Power Generation, Stresa*, Paper E-19,
- Schneider, H., Schönwald, D., 1967, Kernforschungszentrum Karlsruhe, KFK 555.
- Scholz, S., Lersmacher, B., 1964, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 41 (2), 98.
- Schreiner, H., 1964, *Pulvermetallurgie elektrischer Kontakte* (Springer Verlag, Berlin), S.8.
- Seelig, R. P., Wulff, ., 1946, *Trans. Am. Inst. Min. Met. Eng.*, 166, 492; 171, 506.
- Selsing, S., 1961, *J. Am. Ceram. Soc.*, 44 (8), 419.
- Shaw, C. H., Robinson, R. K., 1965, BNWL-91.
- Smalley, A. K., 1962, Report BMI-1579/TID 4500 (Battelle Memorial Institute, Columbus, Ohio).
- Souza Santos, T. D. de, Haydt, H. M., Freytas, C. T., 1964, A/Conf.28/P486.
- Steinkopf, H., Loeffler, L., 1969, *Kernenergie*, 6, 315.
- Strobel, W., Richter, W., 1955, in *Die Neuere Entwicklung der Pulvermetallurgie*, Ed. F. Eisenkolb (VEB Verlag Technik, Berlin).
- Thomas, A. G., Huffadine, J. B., Moore, N. C., 1963, *Metallurgical Rev.*, 8 (32), 461.
- Thümmeler, F., Lilienthal, H. E., Nazaré, S., 1969, *Powder Met.*, 12, 1.
- Thümmeler, F., Nazaré, S., Ondracek, G., 1967, *Powder Met.*, 10.(20), 264.
- Thümmeler, F., Thomma, W., 1967, *Metallurgical Rev.*, 115,
- Tinklepaugh, J. R., Crandall, W. B. (Eds.), 1960, in *Cermets* (Reinhold, New York)
- Waldron, M. B., 1967, *Powder Met.*, 10, 288.
- Weber, B. C., Lenel, F. V., Wambold, G., West, J. V., 1960, in *Cermets*, Eds. J. R. Tinklepaugh, W. B. Crandall (Reinhold, New York), S.58.
- Weimar, P., 1969, Dissertation, Universität Karlsruhe.
- Weimar, P., Thümmeler, F., Bumm, H., 1969, *J. Nucl. Mater.*, 31, 215.
- Weyl, D., 1959, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 36 (10), 319.
- Williams, H. P., 1964, *Ber. Deut. Keram. Ges.*, 41 (11), 639.
- Yurchenko, A. G., 1969, *Sov. Powder Met. and Metal Ceramics* (1), 355
- Zagar, L., Bernhardt, W., 1966, *Beitrag zur Frage der Bindefähigkeit verschiedener Metalle mit Nichtmetallen als Grundbedingung bei der Herstellung von Cermets* (Westdeutscher Verlag, Köln/Opladen).