

**KERNFORSCHUNGSZENTRUM
KARLSRUHE**

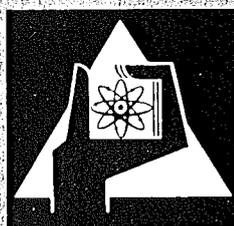
Dezember 1972

KFK 1762

Institut für Material- und Festkörperforschung

Neuere Entwicklungen in der Pulvermetallurgie

F. Thümmeler

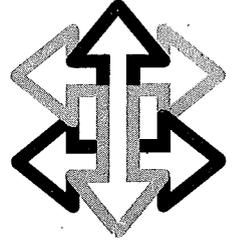


GESELLSCHAFT FÜR KERNFORSCHUNG M. B. H.
KARLSRUHE



Sonderdruck aus

Zeitschrift für Werkstofftechnik / Journal of Materials Technology



3. Jahrgang · Heft 8 (1972) · Seite 394–414

Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr.

Neuere Entwicklungen in der Pulvermetallurgie

Fritz Thümmler

Institut für Material- und Festkörperforschung des Kern-
forschungszentrums Karlsruhe und Institut für Werkstoffkunde II
der Universität (TH) Karlsruhe

Neuere Entwicklungen in der Pulvermetallurgie

Fritz Thümmler

Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe und Institut für Werkstoffkunde II der Universität (TH) Karlsruhe

Es wird die neuere Entwicklung der Pulvermetallurgie unter vorwiegend technologischen Gesichtspunkten dargestellt. Hierzu wurden besonders die wichtigen Tagungen der letzten Jahre und eine Auswahl der Zeitschriftenliteratur berücksichtigt. Nach einem einführenden Abschnitt werden zunächst die wichtigsten technologischen Grundlagen (Ausgangsstoffe, Formgebung, Sintern, Drucksintern u. a.) und anschließend die Werkstoffgruppen besprochen. Die Abgrenzung zur Keramik erfolgt durch Einbeziehung der metallischen (Karbide), aber Nichtberücksichtigung der nichtmetallischen Hartstoffe. Auch Verbundwerkstoffe mit metallischen Komponenten finden Erwähnung. Im folgenden Abschnitt über grundsätzliche Untersuchungen wird auf Teilgebiete hingewiesen, deren Bearbeitung auch für die technologische Weiterentwicklung nützlich sein dürften. Durch die Wettbewerbssituation mit anderen Fertigungstechniken, die Erschließung neuer Werkstoffgruppen, Technologien und Anwendungsgebiete, durch Erfolge und gelegentliche Rückschläge, ist dieses Gebiet von besonderer Dynamik.

1. Allgemeines

Das Gebiet der Pulvermetallurgie — oder allgemeiner — der gesinterten Werkstoffe, hat im vergangenen Jahrzehnt in Technik und Wissenschaft sehr erheblich an Interesse zugenommen. So sind die Zahl der Tagungen und Konferenzen sowie die Berichte über Fortschritte und Neuentwicklungen bedeutend gestiegen. Die Produktionsziffern vieler Teilgebiete sind, wenn auch nicht immer regelmäßig, so doch insgesamt stark gewachsen. Es finden sich zahlreiche Prognosen über Pulververbrauch, Fertigungsziffern und Stückgewichte von Formteilen in der Literatur. Neuartige Werkstoffgruppen sind durch pulvermetallurgische Verfahrenstechniken erschlossen worden. Das Gebiet der gesinterten Superlegierungen befindet sich derzeit in intensiver Bearbeitung. Neben die klassische Preß- und Sintertechnik sind weitere Methoden der Formgebung, wie isostatisches Pressen, Explosionsverdichtung und Warmnachverdichten (Sinterschmieden) getreten. Welche Bedeutung dem Gebiet in der Bundesrepublik Deutschland auch seitens staatlicher Stellen beigemessen wird, erkennt man aus dem Förderungsprogramm „Neue Technologien“, in dem die Werkstofftechnik und innerhalb dieser die Sondermetalle und Sinterwerkstoffe eine bedeutende Rolle spielen. Auch befassen sich heute wesentlich mehr Industrieunternehmen sowie Forschungs- und Entwicklungslaboratorien mit diesem Gebiet.

Andererseits befindet sich die Pulvermetallurgie in scharfem Wettbewerb mit anderen Fertigungsverfahren, wie speziellen Gieß- und Schmiedetechniken, dem Kaltfließpressen u. a. In manchen Fällen hat sie — anscheinend nur vorübergehend — eine wichtige Rolle bei der Formteilherstellung gespielt, so bei Zirkonium und Titan, um dann von Hochleistungs-Schmelzverfahren abgelöst zu werden. Diese wenigen Sätze sollen die Dynamik dieses Gebietes andeuten.

In den folgenden Abschnitten wird der Versuch unternommen, den Stand der wichtigsten Teilgebiete und besonders die erzielten Fortschritte zu umreißen, wobei die technolo-

New Developments in Powder Metallurgy. The new development in powder metallurgy is discussed with special emphasis of technological aspects. The most important meetings held during the last years as well as some other literature have been considered. After introductory paragraphs the basic technologies and then the materials themselves are discussed. The limits to the field of ceramics are fixed by involving metallic hard compounds (carbides), but leaving out nonmetallic materials. Also compound materials with metallic components are considered. In the following paragraph on basic investigations some approaches with importance for further technological development are focussed. The competition with other technological processes, opening of new groups of materials for powder metallurgy, new technological processes, new fields of application, successes and sometimes failures make considerable dynamics in this field.

gischen Gesichtspunkte im Vordergrund stehen sollen. Dabei wird besonders auf einige wichtige Tagungen der jüngsten Vergangenheit Bezug genommen. Auch der pulvermetallurgischen Verfahrenstechnik wird Beachtung gewidmet. Naturgemäß muß eine Abgrenzung zur Keramik hin erfolgen, obwohl sie nicht streng zu ziehen ist. In diesem Sinne werden z. B. Oxidwerkstoffe und nichtmetallische Hartstoffe (außer Ferriten) nicht behandelt, während metallische Hartstoffe, vor allem Karbide und Hartmetalle besprochen werden. Die hochschmelzenden Metalle und Legierungen der IVa-, Va- und VIa-Gruppe des periodischen Systems bleiben außer Betracht, da die Fortschritte auf diesem Gebiet besonders in der Schmelz-, Legierungs- und Verarbeitungstechnik liegen. Auch Teile des Verbundwerkstoffgebietes (Schichtwerkstoffe, Lamine, gerichtete Eutektika) werden nicht behandelt.

Wenn man die Entwicklung der Pulvermetallurgie mit Produktionsziffern belegen will, gibt man gewöhnlich die Jahreserzeugung bzw. den Verbrauch an Metallpulvern und davon den Verbrauch für Sinterteile an [1]. Die Angaben beziehen sich meist auf das Gebiet der Eisen- und NE-Metall-Formteile, ohne andere Teilgebiete mit ihrer viel geringeren Tonnage zu berücksichtigen. So betrug der Weltverbrauch an Eisen- und NE-Pulvern für Sinterteile 1971 ca. 175 000 t, davon entfallen auf USA und Kanada 110 000 t, auf Westeuropa 37 000 t, Osteuropa 13 000 t und Japan 15 000 t. Die Bundesrepublik und Großbritannien lagen bei je 10 000 bis 11 000 t. Die Ziffer für 1970 betrug für die BRD 12 000 t. Ca. 90 % der Erzeugung fällt auf Sinterisen und Stahl, der Rest größtenteils auf Bronze. Der Gesamtpulververbrauch lag 1971 in der BRD bei 22 500 t, wovon ca. 8000 t Eisenpulver für die Herstellung von Schweißelektroden Verwendung fanden, geringere Mengen auch für die Saatgutreinigung und andere Zwecke. Insgesamt nahm der Pulververbrauch für Sinterteile seit 1947 bis 1970 stetig zu, abgesehen von den Jahren 1966 und 1967, in denen insbesondere der Hauptabnehmer, die Automobilindustrie, eine

verringerte Aufnahmefähigkeit zeigte (Abb. 1). Der Rückgang nach 1970 hat ganz andere Ursachen: er dürfte durch teilweise Substitution von Sinterteilen durch importierte noch kostengünstigere Produkte aus Ländern mit niedrigeren Löhnen sowie durch einen gewissen Strukturwandel im Büromaschinenbau (Übergang zu elektronischen Geräten) bedingt sein. Wenn auch viele Fachleute auf längere Sicht mit weiterem Wachstum rechnen, so wird doch mancherseits vor zu großen Investitionen gewarnt. Der sehr große Anteil der Automobilindustrie als Verbraucher von Sinterteilen erfüllt angesichts der Erfahrungen 1966/67 mit Unbehagen. Eine größere Streuung durch Erschließung weiterer Absatzmärkte würde die Abhängigkeit von einem einzelnen Industriezweig verringern. Zur Erreichung dieses Zieles könnte ein stärkeres Heranführen des Ingenieurs der verschiedensten Fertigungsbereiche an die Erzeugnisse der Pulvermetallurgie beitragen. Dies muß bereits während der Ausbildung erfolgen. Darüber hinaus wird immer deutlicher, daß auch die Konkurrenzverfahren einschließlich der spangebenden Fertigungsverfahren weiterentwickelt worden sind und der Ausdehnung der pulvermetallurgischen Technik Grenzen setzen.

Auch der Stand der Normung, der Terminologie und anderer Konventionen ist in gewisser Hinsicht für die Entwicklung eines Gebietes charakteristisch. Wollte man Pulvermetallurgie und Keramik gemeinsam behandeln, dann könnte

man den Begriff Pulvertechnologie verwenden. Dies geschieht im deutschen Sprachgebrauch kaum und würde auch andere, hier nicht eingeschlossene Gebiete der Pulveranwendung, z. B. in der Chemischen Technologie und Pharmazie, umfassen müssen. Kürzlich erschien nach längerer Vorarbeit das Normblatt Din 30900: *Terminologie der Pulvermetallurgie* [2], dessen Inhalt auf verschiedenen Sitzungen der ISO international abgestimmt werden konnte. Bereits vor längerer Zeit sind für das Gebiet der Eisen- und Stahl- sowie der NE-Metall-Sinterteile die Werkstoffleistungsblätter [3] erschienen, in denen vor allem mechanische Eigenschaften und Dichtewerte angegeben und mit den Herstellungsverfahren in Zusammenhang gebracht werden. Die Werkstoffleistungsblätter sind als Vorbereitung für eine Normung anzusehen.

2. Technologische Grundlagen

2.1. Herstellung Prüfung der Ausgangsstoffe

2.1.1. Eisen- und NE-Metallpulver

Die wichtigsten Ausgangspulver für die Formteilherstellung sind nach wie vor das durch Reduktion von hochwertigem Erz hergestellte *Schwammeisenpulver* und die *verdünsten Pulver*. Ca. 62 % der Weltproduktion von Eisenpulver ist Schwammeisen, dessen günstige Verarbeitungseigenschaften seit langem geschätzt werden. Die Produktionskapazität ist außerordentlich groß. Der größte bei der *Höganäs AB* (Schweden) in Betrieb befindliche Reduktionsofen hat eine Länge von über 300 m. Das unlegierte Schwammeisen wird in mehreren, preß- und sintertechnisch sich unterscheidenden Qualitäten angeboten [4], die Spitzenqualität erreicht etwa die Reinheit sowie die Preß- und Sinterseigenschaften des Elektrolyseisenpulvers. Schwammeisenpulver wird vom Hersteller [5] auch als prinzipiell geeignet für das Warmpressen bzw. Sinterschmieden angesehen, wenn auch die Entwicklung hierfür noch im Gange ist. Problematisch ist der SiO_2 -Gehalt der Standardsorten von 0,16–0,20 %. Bei den verdünsten Pulvern, die besonders Mannesmann-Pulvermetall erzeugt, sind gleichermaßen die Wasserverdüsung (*WP-Pulver*) wie die Luftverdüsung, letzteres besonders als Roheisen-Zunder- (*RZ*)-Verfahren, von Bedeutung. RZ-Pulver sind wegen ihrer hohlkugel- oder halbschalenartigen Beschaffenheit sehr gut preßbar. Wegen der rauen Oberflächenstruktur sind sie auch unempfindlich gegen Entmischungen und haben gute Sinter- und (bei Pulvermischungen) gute Homogenisierungseigenschaften. In letzter Zeit werden RZ-Pulver auch mit nachgeschalteter Fremdgasreduktion hergestellt [6], wodurch die chemische Reinheit sowie die Verarbeitungseigenschaften weiter verbessert werden.

Die WP-Pulver zeigten bislang nach dem Pressen eine nicht so gute Grünfestigkeit wie die RZ-Pulver (ca. 2 gegenüber 3–4 kp/mm^2 bei üblichem Druck). Durch die Entwicklung eines sog. WP-Leicht-Pulvers scheint hier eine vollkommene Angleichung gelungen zu sein. Auch werden nach dem WP-Prozeß jetzt Qualitäten mit nur sehr geringen Anteilen an nichtmetallischen Einschlüssen angeboten, was für warmgepreßte Formteile (s. diese), insbesondere für deren Dauerfestigkeits- bzw. Ermüdungsverhalten, als sehr bedeutsam angesehen wird. Insgesamt sind den Verdüsungspulvern trotz der starken Konkurrenz der Reduktionspulver gute Zukunftsaussichten beizumessen.

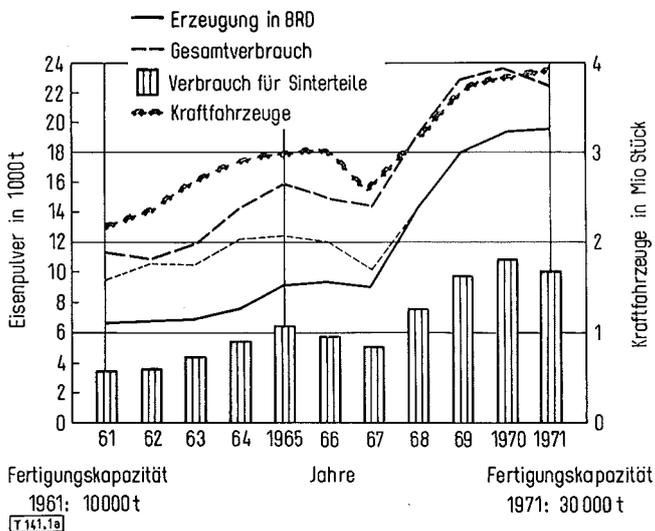


Abb. 1a. Erzeugung und Verbrauch von Eisenpulver in der BRD im Vergleich zur Kraftfahrzeugproduktion (teilweise nach [159]).

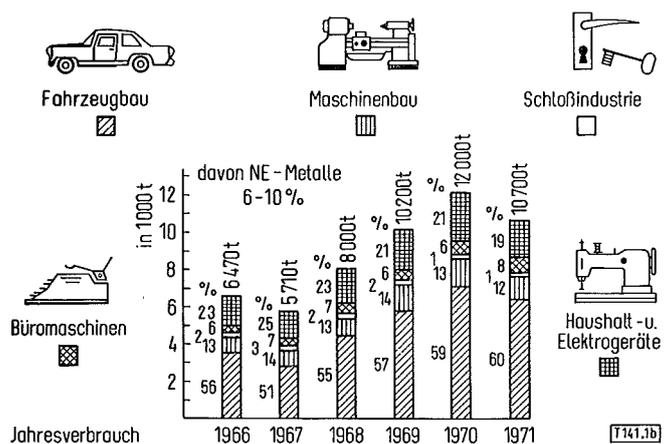


Abb. 1b. Fertigung von Sinterformteilen in der BRD für verschiedene Verbraucher 1966 bis 1971 (teilweise nach [159]).

Bei den *legierten Pulvern* ist zwischen fertiglegierten und Mischpulvern, als Zwischenstufe auch teillegierten (vorlegierten, gemischt legierten, diffusionsgebundenen) Pulvern zu unterscheiden. Die niedrig legierten Schwammeisenpulver sind teillegiert. Der WP-Prozeß eignet sich auch zur Herstellung von fertiglegierten, d. h. weitgehend homogenen Pulvern. Allerdings ist die Preßbarkeit solcher mischkristallverfestigter Pulver in vielen Fällen schlechter als die von Pulvermischungen, außerdem wird in Systemen, bei denen die Homogenisierung schon bei der Pulverherstellung vorweggenommen worden ist, die Möglichkeit der Schwundkompensation erschwert. Deshalb werden, abgesehen von austenitischen Stahlpulvern, auch bei verdüsten Pulvern allgemein mehr Gemische als fertiglegierte Pulver eingesetzt. Angeboten werden neben austenitischen Pulvern z. B. solche mit Kupfer (bis 20 %), Phosphor, Chrom, Molybdän, Vanadin sowie ternäre Pulver mit Kupfer und Nickel bis je 5 %. Auch Ferromangan, Ferrochrom u. a. werden versuchsweise verwendet. Für die Herstellung chromlegierter Sinterstähle ist eine Legierung mit ca. 45 % Cr, die durch Wärmebehandlung in σ -Phase überführt wird, dadurch leicht zu zerkleinern ist und gute Sintereigenschaften zeigt, verwendet worden. Der Einsatz von teillegierten Pulvern gestattet in gewissen Grenzen sowohl die Einstellung des Preßverhaltens und der Schwindung, als auch des Homogenisierungsgrades und der Eigenschaften. Diese Möglichkeit der Optimierung ist für das Legierungsgebiet von großem Interesse [7, 8].

Die Bedeutung des *Elektrolyteisenpulvers* ist in den letzten Jahren offenbar zurückgegangen, da seine guten Verarbeitungseigenschaften sowohl durch besondere Qualitäten von Schwammeisen- als auch durch Verdüsungspulver annähernd erreicht werden können, besonders in scharf reduziertem Zustand. Die besondere Bedeutung dieser hochverdichtbaren Pulver liegt darin, daß bei gleichen Preß- und Sinterbedingungen höhere Dichtewerte (z. B. $\geq 7,0$ statt $6,8 \text{ g/cm}^3$) erzielt werden, was wesentlich höhere Festigkeits- und Dehnungswerte mit sich bringt.

Den Hauptanteil der *NE-Metallpulver* für die Formteilherstellung stellen Kupfer- und Bronzepulver (4–10 % Sn) dar [9], letztere besonders für die Herstellung von Lagerbüchsen. Hierfür hat sich eine wasserverdünnte Vorlegierung mit 94 % Cu und 6 % Sn mit einer Zumischung von 4 % Sn bewährt. Zur Kupferpulverherstellung ist in [10] ein elektrolytisches Verfahren mit einer Zelle von besonderer Konstruktion beschrieben worden, das sich besonders zur Aufarbeitung von Hüttenlaugen, Rückständen und Schrott eignen soll. Es wird für die Herstellung von Halbzeugen durch Pulverwalzen vorgeschlagen. Die Pulverherstellung aus Lösungen durch Druckwasserstoff (Hydrometallurgie, *Sheriff-Gordon-Prozeß*) scheint sich für Cu, Co und besonders Ni in gewissem Umfang etabliert zu haben und kommt ebenfalls für das Pulverwalzen in Betracht.

Die *Prüfung der Pulver* erfolgt weiterhin nach den bekannten Methoden (Siebanalyse, Schüttdichte, Fließverhalten, Grünfestigkeit und Abriebfestigkeit der Preßlinge, sowie chemische Zusammensetzung). Der Sauerstoffgehalt wird sowohl durch Wasserstoffreduktion als auch durch Heißextraktion bestimmt. Je kleiner die Differenz, um so günstiger wird das Pulver für das Sinterschmieden eingeschätzt. Der Sauerstoffgehalt der Standardpulver liegt bei 0,4–0,6 % [5].

2.1.2. Superlegierungen und reaktive Metalle

Die steigende Nachfrage nach Pulvern sehr geringen Sauerstoffgehaltes führte zur Entwicklung der *Verdüsung in Inertgasen* (Ar, He). Hierbei muß auch die Abkühlung in Schutzgas statt in Wasser erfolgen. Die Pulvermetallurgie der hochwarmfesten Legierungen und Werkzeugstähle mit ihren stauerstoffaffinen Legierungselementen (Al, Ti, Nb u. a.) oder Karbidphasen wird mit immer sauerstoffärmeren Produkten betrieben, weshalb die Installierung des Verfahrens in technischem Maßstab an verschiedenen Stellen erfolgt ist [z. B. 11]. Für Superlegierungen werden Sauerstoffgehalte von $< 150 \text{ ppm}$ gewünscht, was durchaus erreicht oder unterschritten werden kann (in [11] wird 50 ppm angegeben). Vor einigen Jahren verwendete Sorten hatten wesentlich höhere Gehalte, z. B. 400–600 ppm [13]. Lagerung und Transport sehr sauerstoffarmer Pulver sollten unter Inertgas erfolgen.

In [14] wird die *Zerteilung* elektronenstrahlgeschmolzener Metalltropfen *im Hochvakuum* (10^{-5} – 10^{-6} Torr) durch schnell rotierende Schläger beschrieben. Das Metall wird in Stabform in den Elektronenstrahl eingeführt und mit definierter Geschwindigkeit abgeschmolzen. Die abfallenden Tropfen werden bei 1000–6000 Schlägerumdrehungen/min. zu einigermaßen einstellbaren Partikelgrößen zerteilt. So wird bei ca. 2000 U/min. eine mittlere Teilchengröße von 30–50 μm , bei 6000 U/min. ca. 5 μm erreicht. Das Verfahren arbeitet bislang im Laboratoriumsmaßstab. Die Sauerstoffgehalte liegen bei etwa 100 ppm, wobei ein wesentlicher Teil bei der Entnahme aus der Anlage und bei der Handhabung der Pulver aufgenommen werden dürfte. Der Prozeß ist mit Cu-, Ni- und Co-Legierungen, Mo, Werkzeugstählen und auch Al_2O_3 durchgeführt worden.

Große Aufmerksamkeit hat auch der sog. *Cold-stream-Prozeß* [15, 16] gefunden. Er beruht auf der Zerkleinerung von Grobpulvern (Teilchengröße $\approx 2 \text{ mm}$) in einem Luft- oder Inertgasstrom sehr hoher Geschwindigkeit auf harten und verschleißfesten Prallplatten. Die Strahlgeschwindigkeiten liegen bei Mach 1 oder höher, der Druck des Gasstrahles z. B. bei 70 at. Durch die adiabatische Ausdehnung in der Zerkleinerungskammer, die mit Unterdruck betrieben wird, kühlt sich das Metall unter Versprödung stark ab, was die Zerkleinerung sehr fördert. Der entstandene Feinanteil wird jeweils in außerhalb des eigentlichen Kreislaufes angeordneten Kammern abgeschieden, während der gröbere Anteil im Kreislauf bleibt. Die erzielbaren Teilchengrößen liegen für viele Metalle und Legierungen um 5–10 μm oder noch darunter und es sind auch duktile Metalle zu zerkleinern. Die Partikel sind hochgradig kaltverformt. Die Sauerstoffgehalte dürften, je nach Teilchengröße, um 1000–2000 ppm, u. U. auch darunter liegen. Die oxidischen Oberflächenschichten des Ausgangsmaterials werden zu feinstem Staub zerteilt, der leicht aus dem System zu entfernen ist. Das Verfahren ist zuerst für die Aufarbeitung von Hartmetallschrott eingesetzt worden. Ob es sich gegenüber der Verdüsung für hochlegierte Pulver durchsetzen kann, ist offen.

Speziell zur Herstellung disperionsgehärteter Werkstoffe wurden *Legierungspulver* über *Bäder aus leichtschmelzenden Metallen* (Al, Mg, Zn u. a.) hergestellt [177]. Hierzu werden Ni-umhüllte ThO_2 -Teilchen unter Luftabschluß in die Metallschmelze eingebracht und Cr-Metall hinzugefügt. Bei geeigneter Temperaturführung scheiden sich Cr-Ni-Mischkristal-

le ab, in denen die ThO_2 -Partikel dispergiert sind. Das Hilfsmetallbad wird im Vakuum abgedampft. Dieser sog. Menstruumprozeß liefert offenbar sehr sauerstoffarme Legierungspulver, konnte sich aber bisher nicht durchsetzen.

2.1.3. Weitere Spezialpulver

2.1.3.1. Feinstpulver

In der Keramik, der Hartmetalltechnik, für die Sintertechnik hochschmelzender Metalle und andere Gebiete, werden Feinstpulver mit Teilchengrößen im μm -Bereich seit langem verwendet. Einige Arbeiten [17, 18, 171] zielen darauf ab, durch Wasserstoffreduktion, Plasmaspritzen oder über Amalgamverfahren besonders feine, z. T. sehr gleichmäßige Teilchen ($\ll 1 \mu\text{m}$) zu erhalten, aus denen Sinterkörper mit besonders günstigen Eigenschaften herzustellen sind. Andere Entwicklungen betreffen Feinstpulver für die Dispersionshärtung, wobei jedoch nach den üblichen Mischverfahren meist nicht die optimale Wirkung erzielt werden kann. Jüngste Ergebnisse zur Anwendung feinsten Pulver in der Eisenpulvermetallurgie sind in [19] beschrieben. Die Wasserstoffreduktion sehr feiner, vorgepreßter Eisenoxyde bei ca. 500°C ergibt ein Pulver mit einer Teilchengröße wesentlich unter $1 \mu\text{m}$ (spez. Oberfläche um $4 \text{ m}^2/\text{g}$). Durch Granulation in inerte Atmosphäre ist ein gut fließfähiges Pulver mit guter Preß- und Sinterfähigkeit zu erhalten, was wegen der Selbstentzündungsgefahr am besten in inerte Atmosphäre weiterverarbeitet wird. Den Vorteilen eines niedrigen Preßdruckes bei der Formteilherstellung (bis $154 \text{ MN}/\text{m}^2 = \text{ca. } 1,6 \text{ Mp}/\text{cm}^2$), einer bis zu 300°C niedrigeren Sintertemperatur, relativ hoher Festigkeit und Bruchdehnung sowie einstellbarer Korngröße des Sinterproduktes bei einer Dichte von ca. 97 % TD stehen hohe Schwindungswerte (17–33 %) und höhere Kosten gegenüber. Sehr interessant ist die Entwicklung eines „Gefriertrocknungsverfahrens“ mit anschließender Reduktion [168]. In Wasser gelöste Metallsalze werden in einen Behälter mit flüssigem Stickstoff oder Freon gesprüht und aus den gefrorenen Teilchen durch Druckerniedrigung bei geeigneter Temperatur das Wasser wegsublimiert. Nach Reduktion in Wasserstoff wird sehr feinteiliges Metall ($< 1 \mu\text{m}$) erhalten. Das Verfahren wird als interessant für die Herstellung von Wolfram für ultrafeines WC, aber auch für Mischpulver zur Dispersionshärtung (Pb-MgO, Cu-Tho₂ u. a.) bezeichnet.

Metallische Feinstpulver sind im Vergleich zu keramischem Material teuer, da sie in der Regel nicht durch Mahlen erhalten werden können.

2.1.3.2. Sphärische Pulver

Sphärische Pulver werden z. B. zur Herstellung von Bronzefiltern und als Kernbrennstoff in Form beschichteter Teilchen (coated particles) benutzt. Für Metalle werden Verdünnungsverfahren, für keramische Kernbrennstoffe der sog. Sol-Gel-Prozeß und seine Varianten verwendet. Auch das Rundschmelzen im Lichtbogen oder Plasma sowie die Agglomeration im feuchten Zustand mit Binder ist beschrieben worden. In [20] wird ein neuartiges Verfahren der trockenen mechanischen Agglomeration angegeben, mit dem Kugeln im Bereich von 0,1–3 mm durch Bewegung von Pulvern oder Agglomeraten in taumelnd rotierenden Zylindern gewonnen werden. Unter bestimmten Bedingungen werden völlig einheitliche Teilchengrößen erhalten. Der Aufbau der Kugeln erfolgt in verschiedenen Stufen

schalenförmig, der Prozeß ist besonders am Al_2O_3 demonstriert worden. Solches Material könnte für Sonderanwendungen (Katalysatorträger, Kugelschreiberkugeln, Mahlkörper, Teilchenschüttungen) interessant werden.

2.1.4. Whisker, Fasern und Dünndrähte

Für verschiedene Sonderwerkstoffe mit hohen, ggf. richtungsabhängigen Festigkeitseigenschaften, werden Whisker, Fasern oder Dünndrähte als Verbundwerkstoffkomponente verwendet oder in Betracht gezogen. Als *Whisker* werden bekanntlich einkristalline Metall- oder Verbindungsfasern, die in der Regel durch thermische Zersetzung geeigneter Metallverbindungen entstehen, bezeichnet. Ihre Abmessungen liegen etwa zwischen 1 und $10 \mu\text{m}$ Durchmesser und einigen mm bis zu wenigen cm Länge. Sie sind, besonders bei geringen Durchmessern, frei von Gleitversetzungen und haben somit sehr hohe Zugfestigkeiten (5 bis einige $10 \text{ kN}/\text{mm}^2 = 500$ bis einige Tausend kp/mm^2). Hierbei sind allerdings nicht die Spitzenwerte, sondern die Mittelwerte technologisch interessant. Obwohl es heute technisch möglich ist, größere Mengen von Whiskern z. B. von Eisen, Aluminiumoxid u. a. herzustellen, ist der Preis bei geringer Durchschnittslänge allgemein noch so hoch (tausende DM/kg), daß eine breite Werkstoffentwicklung auf Whiskerbasis derzeit nicht denkbar ist.

Eine andere Art von Metallfasern, deren Durchmesser bei einigen mm Länge bis herab zu $0,1 \mu\text{m}$ liegen kann, wird in [21] beschrieben. Sie werden ebenfalls als Whisker bezeichnet, obwohl sie polykristallin (mit sehr kleiner Kristallitgröße) sind und ein hochgradig verspanntes Gitter mit Versetzungsdichten von $1,5 \cdot 10^{12}/\text{cm}^2$ aufweisen. Besonders Eisen und Eisenlegierungen mit einigen % Cr oder Mo wurden im kg-Maßstab und mehr mit Festigkeiten um 4–8 kN/mm^2 (400–800 kp/mm^2) erzeugt. Es handelt sich um eine Abscheidung aus gasförmigem Eisenpentakarbonyl im Magnetfeld bei 100 – 300°C , ggf. unter Zumischung von flüchtigen Verbindungen anderer Metalle. Diese Fasern sind weit billiger (50–100 DM/kg [21a]) als einkristalline Whisker und kommen sicherlich eher als diese für einen Einsatz als Verstärkungsmaterial in Betracht [22]. Auch Netzwerke können hergestellt werden [22a].

Eine weitere Entwicklung, die die Grenzen der Pulvermetallurgie überschreitet, sind *Fasern größerer Länge* bzw. kontinuierlich hergestellte *Dünndrähte*. Ihre Herstellung aus Eisen- oder Chrom-Nickel-Stahl erfolgte z. B. durch induktive Erwärmung eines glasumhüllten Metallstabes bzw. Drahtes mit anschließendem Dünnziehen bei geeigneter Temperaturführung und Aufwickeln [23, 24]. Die Drähte haben nach Entfernung der Glashülle (mechanisch oder chemisch) Durchmesser von 6–12 μm und Festigkeiten — je nach Legierung und Herstellungsbedingungen — zwischen 1 und $4 \text{ kN}/\text{mm}^2$ (100 und 400 kp/mm^2) mit nicht sehr großen Streuungen. Sie sind einkristallin mit Mosaikstruktur und weisen Versetzungsdichten $> 10^8/\text{cm}^3$ auf. Als weitere interessante Fasermaterialien sind B, BN, SiC, Al_2O_3 und W sowie (für die Verstärkung von Kunststoffen) Glas, SiO_2 , C und wiederum B zu erwähnen. Besonders mit SiC beschichtete Borfasern sind von großem praktischen Interesse [25], wobei das SiC z. B. die Reaktion des Bors mit einer Al-Matrix wirkungsvoll behindert. Bor-SiC-Fasern kosten derzeit um 2000 DM/kg.

2.2. Formgebung und Sintern

2.2.1. Konventionelle Preßtechnik

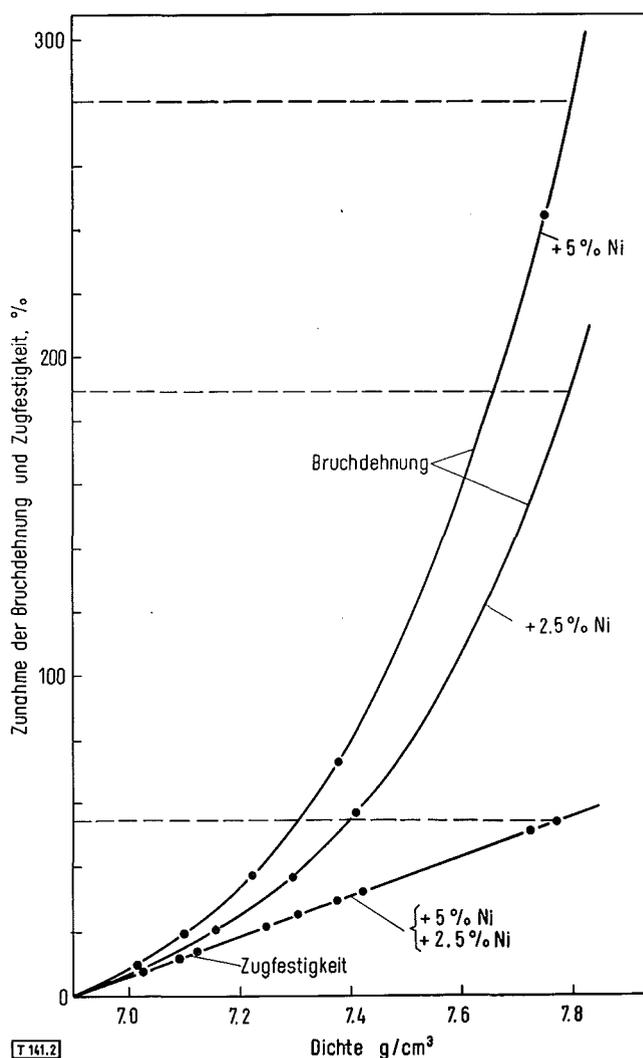
Die Entwicklung der Preßtechnik für die Formteil-Herstellung geht derzeit zu großen Einheiten. Während früher Pressen mit Drucken über ca. 400 Mp in der Pulvermetallurgie nur Spezialanwendungen¹ vorbehalten waren, finden sie jetzt Eingang in die Sinterereisenfertigung. Z. Z. werden *Mannesmann*-Pressen bis 650 Mp Preßkraft angeboten und 1250Mp-Pressen befinden sich im Bau. Die schwedische Firma *ASEA* liefert Pulverpressen bis 2500 Mp nach dem sog. *Quintus*-Prinzip, d. i. mit einem drahtumwickelten Rahmen. Die Stückgewichte der Formteile liegen z. T. im Kilogramm-bereich und die Durchschnittsstückgewichte sind in den letzten Jahren bedeutend gestiegen. Neben dem Abziehverfahren mit gesteuerten oder mit Schwebematrizen und erforderlichenfalls vielstempigen Werkzeugen wird auch das Ausstoßverfahren benutzt. Für höhere Anforderungen hat die Doppelpreß- und Sinterertechnik ihren festen Platz, mit ihr wird in der Eisenpulvermetallurgie der Dichtebereich $> 7,0 \text{ g/cm}^3$ mit hohen Zähigkeitswerten erreicht. Letzteres ist durch Kaltnachpressen nicht immer gegeben. Ein großer Teil der Preßwerkzeuge wird zur Erzielung möglichst großer Stückzahlen bei hoher Oberflächenqualität mit Hartmetallauskleidung verwendet. Da der Werkzeugverschleiß in hohem Maße die Wirtschaftlichkeit der Sintererteilherstellung beeinflusst, sind Untersuchungen hierzu [27] von großem Interesse. Parameter wie Gleitmittelkonzentration, Preßdruck und Spiel zwischen Stempel und Matrize haben einen größeren Einfluß als die Pulverbeschaffenheit. Die Standzeiten von Kaltpreßwerkzeugen reichen bis zu Stückzahlen der Größenordnung von 1 Million.

Nach wie vor ist man bei der Formteilherstellung auf die Verwendung von *Preßhilfsmitteln* (0,5–1 % Zn- oder Li-Stearat) angewiesen, wenngleich man diese wegen der Ofenverschmutzungen beim Sintern als äußerst lästig empfindet. In der Nuklearkeramik (UO_2 und $\text{UO}_2\text{-PuO}_2$ -Pellets) ist man davon abgekommen und verwendet eine automatische Matrizeschmierung. Ähnliche Entwicklungen in der Pulvermetallurgie hatten bisher offenbar keinen Erfolg. Für die Herstellung von Halbzeugen, Stäben, Rohren sowie dem Matrizenpressen nicht zugänglicher Formkörper (z. B. Filterkerzen) ist das *isostatische Pressen* zu erwähnen, das sich jedoch auf dem Formteilgebiet keineswegs in dem Umfange wie noch vor einigen Jahren erhofft, eingeführt hat. Anlagen der verschiedensten Größe für Betrieb und Labor werden von mehreren Firmen angeboten [28]. Die Herstellung großer Berylliumblöcke und die Halbzeugherstellung der hochschmelzenden Metalle geht teilweise über das isostatische Pressen. Eine Weiterentwicklung dieses Gebietes ist zu erwarten.

2.2.2. Warmnachpressen (Sinterschmieden)²

Die hierunter zu subsumierenden Verfahren sind in der Pulvermetallurgie in den letzten Jahren besonders beachtet worden und stellen insgesamt sehr wichtige Neuentwicklungen dar. Sie werden im angelsächsischen als *sinterforming*,

sinterforming or hot forging bezeichnet und reichen (prinzipiell) vom Warmpressen kaltvorgeformter Pulver bis zum Warmnachpressen gesinterter Teile, beides u. U. mit Nachsintern. Hierbei wird der Werkstoff unter einem mehrachsigen Spannungszustand stark plastisch deformiert. Die erzielbaren Dichtewerte reichen praktisch bis 100 % TD. Die Hauptbedeutung ist auf dem Gebiet des legierten Sinterstahles zu sehen, jedoch sind auch unlegierte Stähle, hochschmelzende und hochreaktive Metalle, Ti, Cu-Legierungen, Al u. a. untersucht worden [5, 29, 30, 31]. Eine wichtige Motivierung liegt in der starken Zunahme der mechanischen Eigenschaften von Sinterereisen im oberen Dichtebereich (Abb. 2), der durch die bisherige Sintererteilfertigung nur unzureichend erschlossen werden konnte, sowie in den geringen Maßtoleranzen der Teile. In Abb. 3 sind verschiedene, hochdichte Teile dargestellt. Auch bestand (besonders in der Anfangsphase dieser Entwicklung!) die Vorstellung einer echten Konkurrenz zur konventionellen Schmiedetechnik. Man erkannte aber rasch, daß das Warmpressen von Pulvern oder vorgeformten Teilen im allgemeinen wirtschaftlich klar unterlegen ist, daß aber bei Stückgrößen, -Formen sowie



T 141.2

Abb. 2. Relative Zunahme der Zugfestigkeit und Bruchdehnung im oberen Dichtebereich von Ni-legiertem Sinterereisen [38].

1 Die Hersteller von Friktionswerkstoffen verwenden schon lange schwere Pressen von z. B. 1200 Mp für überwiegend geringe Presshöhen und teilweise großflächige und schwere Teile (bis 25 kg) [26].

2 Da es sich hier um einen Preß- bzw. Umformvorgang mit gleichzeitiger starker Verdichtung handelt, sollten Wortbildungen unter Verwendung des Begriffes Schmieden nach Ansicht verschiedener Fachleute vermieden werden.

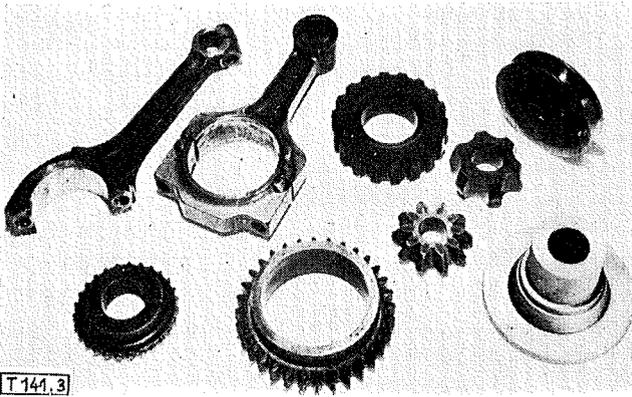


Abb. 3. Auswahl sintergeschmiedeter Teile (G.T. Brown [30]).

Klein- und Mittelserien, die für die Schmiedetechnik nicht interessant sind, das *sinterforging* eine Chance hat. Ein Produktionsumfang von 2 bis 5 % der Schmiedetechnik wurde 1971 als möglich betrachtet [5], wobei die Formteilerhersteller nur bei stark fallenden Pulverpreisen und adäquater Qualität größere Erfolgsmöglichkeiten sehen. Würden beispielsweise in der BRD 2000–5000 t/Jahr Formteile zusätzlich auf diese Weise erzeugt werden, so wäre dies ein bedeutender Aufschwung für die Pulvermetallurgie. Die technologischen Eigenschaften von auf diese Weise hergestellten und von gesenkgeschmiedeten Teilen werden als gleichwertig angegeben, sofern die Ausgangspulver einen nur geringen (noch zu spezifizierenden!) Anteil an nichtreduzierbaren Oxideinschlüssen aufweisen [32]. In Tabelle 1 finden sich einige Ergebnisse hierzu. In legierten Systemen sind Festigkeitswerte bis ca. 1700 N/mm² (≈ 170 kp/mm²) erreicht worden. Wahrscheinlich sind für die Praxis Legierungsteile zu bevorzugen, deren Oxide leicht reduzierbar sind (Ni, Mo, Cu).

Bezüglich der herzustellenden Teile sind folgende Varianten erkennbar:

1. Einfache, hochdichte Teile mittlerer und hoher Präzision
2. Komplizierte, nicht notwendigerweise hochdichte Teile mittl. Präzision
3. Komplizierte, hochdichte Teile höherer Präzision.

Dies ergibt zusammen mit den o. a. Verfahrensvarianten und den zahlreichen Legierungszusammensetzungen ein großes Spektrum der Möglichkeiten und gleichzeitig der Prozeßvariablen, wobei die unter 3 genannten Formteile zweifellos technologisch am schwierigsten zu beherrschen sind. Von Bedeutung sind zunächst die Eigenschaften, besonders die Dichte [33] der Vor-Formkörper (*Preforms*), die den Charakter eines porösen Halbzeuges, meist einfacher Geometrie haben. Die Ausgangspulver können gemischt oder fertilegiert vorliegen, wobei der Kohlenstoff meist elementar zugesetzt wird. Neben dem Kaltpressen, Vorsintern zum Entfernen des Gleitmittels³ und ggf. anschließend kurzem Hochsintern, ist auch das Funkensintern zur Preform-Herstellung in Betracht gezogen worden, besonders für hochschmelzende Metalle und Legierungen. Das Hochsintern des Preforms richtet sich nach seiner gewünschten Einsatztemperatur in das (vorgeheizte) Preßwerkzeug, wobei die Optimierung der Warmpreßbedingungen einschl. einer möglichst kurzen Preßdauer (einige sec.) entscheidend für die Produkteigenschaften und die Standzeit der Preßwerkzeuge und somit für die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens ist. Die Überführung der in Schutzgas aufgeheizten Preforms in den Warmpreßprozeß sowie das Pressen und Abkühlen kann zumindest bei unlegierten und niedrig legierten Qualitäten ohne Schutzatmosphäre erfolgen, wobei Oxida-

³ Auch hier besteht der dringende Wunsch, vom Gleitmittel wegzukommen.

Tabelle 1. Eigenschaften von sintergeschmiedeten Stählen im Vergleich zum konventionell hergestellten Werkstoff. Die Produkte A und B einer jeden Stahlorte haben jeweils sehr ähnliche Zusammensetzung (nach [32]) (1 kp = 9,81 N).

Material	Herstellung ¹	Zustand	ρ_s , g/cm ³	σ_{SO} , kp/mm ²	σ_B , kp/mm ²	δ_5 , %	ψ , %	HB30/2.5, kp/mm ²	α_K , m kp/mm ²	σ_{bW} , kp/mm ²	σ_{zB}
Ck 35	A	normalisiert	7.75	31.5	59.5	23	43	170	1.6	21	0.35
		wärmebehandelt	7.81	46.0	68.0	22	50	214	4.3	23	0.34
	B	normalisiert	7.87	40.0	57.6	30	57	186	+	22	0.38
		wärmebehandelt	7.84	45.6	65.1	25	67	194	+	28	0.43
AISI 4600	A	normalisiert	7.81	36.3	59.1	24	43	225	2.4	30	0.51
		wärmebehandelt	7.80	97.7	108.5	9	29	337	3.0	35	0.32
	B	normalisiert	7.82	50.2	68.6	19	60	215	+	33	0.48
		wärmebehandelt	7.82	65.5	85.0	19	55	227	+	35	0.41
AISI 8600	A	normalisiert	7.78	51.8	74.0	12	42	195	3.6	27	0.37
		wärmebehandelt	7.79	64.7	83.5	17	53	278	5.1	42	0.50
	B	normalisiert	7.85	48.1	68.9	22	73	225	+	33	0.48
		wärmebehandelt	7.87	61.9	73.9	21	61	227	+	41	0.55
34CrMo4	A	normalisiert	7.75	38.4	57.4	26	36	167	3.1	23	0.40
		wärmebehandelt	7.74	57.6	74.5	16	35	224	3.0	29	0.39
	B	normalisiert	7.86	40.6	61.0	29	69	252	+	+	+
		wärmebehandelt	7.87	58.2	78.5	16	55	262	+	+	+

¹ A: sintergeschmiedet aus Pulver
B: geschmiedeter massiver Stahl

ρ_s = Dichte nach dem Schmieden, σ_{SO} = obere Streckgrenze, σ_B = Zugfestigkeit, δ_5 = Bruchdehnung, ψ = Brucheinschnürung, HB = Brinellhärte, α_K = Kerbschlagzähigkeit, σ_{bW} = Dauerfestigkeit (Biegeversuch), + nicht bestimmt.

tion und Entkohlung durch geeignete Prozeßführung gering gehalten werden.

Eine Beurteilung verschiedener Prozeßvariablen auf die Produkteigenschaften findet sich in [33–36]. Die Variante des Warmverdichtens von aus Eisenpulverpreßlingen mit bis 10 % Ni oder 4,5 % Cu mit anschließendem Nachsintern wird in [37, 38] beschrieben, wobei ebenfalls der Einfluß der Warmpreßparameter untersucht wird. Die erzielten Dichten lagen bei ca. 98–99 % TD⁴, mit Nachsintern $\geq 99,5$ % TD. Die Praxis befindet sich im Stadium der Versuchsfertigung [39] bzw. kleinerer Produktionsziffern, wobei eine Vollautomatisierung des Verfahrens mit einem Ausstoß von zwei Zahnradern/min bereits realisiert worden ist. Eine Erhöhung dieser Ziffern auf das Dreifache wird als Wunschziel angesehen [177].

2.2.3. Heißpressen (Drucksintern)

Durch Heißpressen bei hohen Temperaturen, bevorzugt in Graphitmatrizen, werden bis heute nur wenige Werkstoffe produktionsmäßig hergestellt, da der Prozeß aufgrund der erforderlichen Zeiten und der geringen Matrizenlebensdauer im allgemeinen zu kostspielig ist. Berylliumformteile hoher Dichte werden jedoch durch Heißpressen hergestellt. Auch auf dem Gebiet der (nichtmetallischen und metallischen) Hartstoffe und Hartmetalle gibt es Anwendungen des Verfahrens, so bei Ziehsteinen, Teilen aus Borkarbid und Boriden. Es beschränkt sich auf relativ einfache Teile. Die Verdichtung durch *kontinuierliches Heißpressen*, speziell für Stäbe mit zylindrischem Querschnitt, ist in [40] beschrieben. Der Preßvorgang findet unter Schutzgas in einer zylindrischen, stahlgestützten Al₂O₃-Matrize statt, die durch eingelegte Wendeln beheizt wird. Zwischen den beiden beweglichen Preß-Stempeln wird eine druckbeaufschlagte Pulversäule langsam durch die heiße Zone geschoben, wobei in einer bestimmten Stellung nach Abheben des Oberstempels jeweils Pulver nachgefüllt werden kann. Die Arbeitsbedingungen liegen bei 1450 °C und ca. 200 MN/m² (2Mp/cm²). Es wurden hochdichte, feinkörnige Stäbe aus Al₂O₃, Ferriten, Stahl, SmCo₅ u. a. hergestellt. Bei den derzeit verwendeten geringen Preßgeschwindigkeiten dürfte das Verfahren im wesentlichen Laboratoriumscharakter haben.

Neben dem konventionellen Heißpressen ist als technisch fortgeschrittenstes, aber auch aufwendigstes Verdichtungsverfahren das *isostatische Heißpressen* im Gasdruckautoklaven eingeführt worden. Als Druckübertragungsmittel werden meist Edelgase, bevorzugt Helium, verwendet. Das vom *Battelle-Institut* in Columbus, Ohio, ab 1958 entwickelte Verfahren gestattet bei niedrigstmöglichen Temperaturen weitgehende Verdichtung (oft $\gg 99$ % TD) und somit kleinstmögliche Korngröße und ggf. eine gute Verteilung zweiter Phasen. Das zu verdichtende Material muß in dünnwandige Kapseln aus Weicheisen oder hochschmelzenden Metallen gefüllt und gasdicht verschlossen werden. Die Zusammenstellung einiger Ergebnisse findet sich in [41]. Eine besonders große Anlage wurde bei der Allied Chemical Co. zur Herstellung hochdichter und hochfester Wolframteile aus Fluorid-Wolfram für Raketendüsen erstellt. Für eine Produktion mehr konventioneller Teile ist das Verfahren noch nicht eingeführt, jedoch werden z. B. auf dem Gebiet

4 TD = Theoretische Dichte.

der Hartmetalle und hochlegierten Werkzeugstähle Möglichkeiten gesehen [42]. Im Rahmen der Kerntechnik wurden Cermets mit idealisiertem Gefüge und Brennstäbe daraus versuchsweise hergestellt [43]. Von verschiedenen Firmen werden Laboratoriums- und Produktionsanlagen mit Betriebsbedingungen bis ca. 3000 at und 1500 °C angeboten und einige Hersteller pulvermetallurgischer Produkte beschaffen sich solche Anlagen. Das technische und wirtschaftliche Potential wird sich erst in der Zukunft ergeben, wobei andere, mehr konventionelle pulvermetallurgische Verfahren, zum anderen das Warmstrangpressen (s. u.) als Konkurrenten auftreten.

Das *Warmstrangpressen* von Pulvern verbindet die Herstellung von Halbzeugen (oder sogar Fertigprodukten) und die Erzielung charakteristischer Gefügestände in einem Arbeitsgang. Das Verfahren hat bisher eine nur geringe Bedeutung; am meisten ist es von der Kerntechnik für die Herstellung von umhüllten Dispersions-Brennelementen, vorzugsweise Brennstäben, beachtet worden [44, 45]. Dort sind die Ergebnisse bzgl. der Verteilung des Dispergenten, der Herstellungstoleranzen und der Erhaltung der inneren Porosität in den Brennstoffteilchen zur Optimierung der Bestrahlungsbeständigkeit bei hohen Abbränden ermutigend. Zu einer Ausrüstung von Reaktoren mit solchen Brennelementen ist es bisher nicht gekommen. Auch zur Herstellung von Halbzeugen aus hochlegierten, ferritischen und austenitischen Stählen sind Entwicklungsarbeiten gelaufen [160]. Besonders für Superlegierungen und ggf. für plattierte Teile aus Verbund-Rohlingen konnte das Verfahren größere Bedeutung erlangen.

2.2.4 Pulverwalzen

Das ursprünglich von *G. Naeser* und *F. Zirm* [46] entwickelte Verfahren des Walzens von Metallpulvern kommt vor allem für die Herstellung von Bändern und Blechen in Betracht. Der Prozeß findet in mehreren Varianten Anwendung. Entweder werden die Pulver-(Mischungen) kaltgewalzt, gesintert und anschließend zur Erzielung hoher Verdichtung warmgewalzt, oder es wird schon im ersten Schritt bei erhöhter Temperatur gearbeitet. Auch binderhaltige Pulver, die als vorgetrockneter Schlicker in den Walzprozeß eingeführt werden, sind verwendet worden. Durch diese Varianten erhält das Verfahren sowohl im Hinblick auf die verarbeitbaren Pulver als auch hinsichtlich der Dimensionen der Produkte eine große Flexibilität. Eine zusammenfassende Darstellung des gegenwärtigen Standes findet sich in [47].

Wenn auch besondere Fragen der Dimensionstoleranzen sowie das Verhalten der Ecken und Kanten Schwierigkeiten bereiten, so sind doch technologisch recht interessante Ergebnisse erzielt worden. Allerdings ist die praktische Bedeutung des Verfahrens bisher gering und eine Fertigung erfolgt derzeit nur bei einigen Sonderwerkstoffen, z. B. Nickelblech für die Herstellung von Münzen in Kanada. Auch können z. B. Bänder aus Legierungen mit großem Erstarrungsintervall in homogener Form hergestellt werden. In [48] wird die Herstellung von faserverstärkten Platten aus Eisen-Aluminium-, Kupfer- und Titanpulver berichtet, in [49] von Nickelplatten mit 0,2 % ThO₂ als Kathodenwerkstoff. In [50] wird das Warmwalzen von Plattenheizelementen aus Aluminiumpulver beschrieben, wobei als wichtigster

Parameter die Walzgeschwindigkeit erkannt wurde. Die Herstellung von Bändern aus übereutektischen Al-Si-Legierungen mit 14 und 30 % Si [51] erfolgte gleichfalls durch Warmwalzen, am besten mit auf 400 °C vorgewärmtem Pulver. Die Bänder hatten fast theoretische Dichte und hohe Festigkeiten.

Dem Verfahren wird für die zukünftige Entwicklung der Pulvermetallurgie eine große Bedeutung beigemessen. Eine erstaunliche Prognose lautet, daß die Herstellung von Blechen und Bändern aus Pulvern zwischen 1975 und 1980 die Herstellung von Formteilen überflügeln wird [47]. Dies wäre nur im Falle eines erfolgreichen Wettbewerbes mit der konventionellen Blech- bzw. Bandherstellung, wenigstens auf bestimmten Gebieten, denkbar.

In der Variante *Bilderrahmenteknik* werden Metallpulverpreßlinge vor allem zur Herstellung von Dispersions-Brennelementen (U_3O_8 -Al; UAl_3 -Al; UAl_2 -Al) [52] warmgewalzt, eine Technik, die sich auf dem Gebiet der Brennelemente durchgesetzt hat. Sowohl die *klassischen* Materialprüfreaktoren als auch fortgeschrittene Reaktoren mit sehr hohen Neutronenflüssen werden mit solchen Brennelementen ausgerüstet.

2.2.5. Weitere Formgebungs-Verfahren

Von den zahlreichen Sonderverfahren sei zunächst auf die *Vibrationsverdichtung* hingewiesen. Man versprach sich besonders für die Herstellung von Brennstäben mit keramischem Brennstoff wirtschaftliche Vorteile, da bei Verwendung geeigneter Pulver zwischen 80 und 90 % der theoretischen Dichte erreicht werden und eine Sinterbehandlung aus Verdichtungsgründen nicht erforderlich ist. Schwierigkeiten der Dichtetoleranzen, der Brennstabprüfung und des Innenangriffes der Hüllwerkstoffe durch Feuchtigkeitsgehalt der Pulver verhinderten bisher die Durchsetzung des Verfahrens gegenüber der Pelletlinie. Bei der Brennstabherstellung durch *Hämmerverdichtung* bringt die starke Beanspruchung der Hülle eine zu große Gefahr der Reißbildung mit sich.

Eine sehr interessante Gruppe stellen die Verfahren der *Hochenergieverdichtung* dar. Ihre Entwicklung ist vor allem im Hinblick auf die schlechte Preßbarkeit von keramischen Pulvern und die Schwierigkeiten bei großen Abmessungen und ungeeigneter Geometrie zu sehen. Zusammenfassende Darstellungen finden sich in [53, 54]. Zu erwähnen sind die verschiedenen Möglichkeiten des *Explosionspressens*, bei denen Schockwellen entweder direkt übertragen oder in die kinetische Energie eines Stempels umgewandelt werden. Die erzielbaren Verdichtungen liegen in vielen Fällen wesentlich über 90 % TD, in [55] wird ein Verfahren zur Verdichtung von Titanlegierungspulver auf 98 % TD beschrieben. Die nach dem Sintern gemessene Festigkeit- und Kerbschlagzähigkeit ist bei gleicher Dichte in manchen Fällen besser als die matrizengepreßter Teile, offenbar als Folge besonders guter „Qualität“ der Sinterkontakte. Die notwendigen Anlagen und Sicherheitsvorkehrungen erschweren den Einsatz dieser Verfahren, der auf Sonderfälle beschränkt bleiben dürfte. Das Verdichten mittels *elektrodynamischer* Impulse ist ebenfalls in mehreren Varianten angewendet worden. Wenn man eine Kondensatorbatterie zwischen zwei in Wasser befindlichen Elektroden zur Entladung bringt, wandelt sich der elektrische Impuls in einen Druckimpuls um,

der über einen Stempel auf das Pulver übertragen werden kann. In modifizierter Form ist das Verfahren auch zur Verdichtung rohrförmiger Körper geeignet. Eine andere Möglichkeit besteht darin, die Entladung über eine Spule zu leiten, in deren Zentrum sich ein mit dem umschlossenen, zu verdichtenden Pulver verbundener Kurzschlußring als Sekundärspule befindet [56, 57]. Hierbei wird in dieser ein Strom induziert, der zu starken Abstoßungskräften und hohen Beschleunigungen (bis mehrere Tausend g) der Pulversäule führt, wobei durch geeignete Abbremsung des beschleunigten Teiles eine Wiederzerstörung des Pulverformteiles vermieden werden muß.

Das schon lange bekannte *Schlickergießen* hat in die Pulvermetallurgie trotz vieler Untersuchungen wenig Eingang gefunden, da es für die kommerzielle Herstellung der meisten Produkte einfach ungeeignet ist. Es könnte aber für die Herstellung von Faserverbundwerkstoffen interessant sein. Eine Variante dieses Verfahrens ist die Herstellung plastischer Massen mit Hilfe niedrigschmelzenden Paraffins, Oleinsäure, Stearinsäure u. a. [58]. So sind Formkörper der verschiedensten Hartstoffe erfolgreich hergestellt und gesintert worden.

2.2.6. Sinter- und Schutzgastechnik

Für die Formteilherstellung aus Eisen und NE-Metallen finden bevorzugt gasbeheizte Band-Durchlauföfen (bis ca. 1120 °C) und molybdänbeheizte Hubbalkenöfen mit keramischer Auskleidung (bis 1280–1350 °C) Verwendung. Teile aus nichtrostendem Stahl und Titan, die gängigen Hartmetallsorten und Magnete werden im Vakuum, z. T. in Wasserstoff, gesintert. Auf den Stand der Entwicklung im Ofenbau kann hier nicht eingegangen werden, s. hierzu z. B. [59]. Von den *gängigen Schutzgasen*, nämlich Spalt-Ammoniak und teilverbrannten Gasen (Exo- und Endogas), hat gegenwärtig das Spalt-Ammoniak eine gewisse Präferenz. Es hat aufgrund der hohen Reinheit des flüssigen Ammoniaks einen sehr niedrigen Taupunkt (≈ -30 °C), kommt allerdings nicht für höhergekohlte Sinterstähle in Betracht, da während des Sinterns eine Entkohlung eintritt. Dies kann bei den teilverbrannten Gasen, die allerdings einen höheren Taupunkt haben (0 bis 10 °C ist regelbar und durch Feintrocknung herabzudrücken), vermieden werden. Diese wirken je nach ihrem $H_2/CO/CO_2$ -Verhältnis und dem C-Gehalt des Sintergutes aufkohlend, entkohlend oder „kohlenstoffstabilisierend“. Die kohlenstoffhaltigen Gase können in elektrisch beheizten Öfen nur unter Benutzung von Muffeln verwendet werden. Ein allgemeiner Preisvergleich ist schwer zu ziehen. Da der Ammoniakpreis in den letzten Jahren stark gesunken ist, dürften nur bei ungünstigen Anlieferungsbedingungen für flüssiges Ammoniak teilverbrannte Gase wirtschaftlicher sein. Als ihr Nachteil könnte empfunden werden, daß die Anlagen nicht beliebig zu drosseln sind, auch ist ihre reduzierende Wirkung nicht so stark wie die von Spaltammoniak.

In der Nähe von Luftverflüssigungswerken, d. h. wo reiner Stickstoff sehr preiswert ist, wird auch in stickstoffreicher Atmosphäre (zur Einstellung einer reduzierenden Wirkung mit 5–10 % Wasserstoff) gesintert. Solche Mischungen sind im Gegensatz zum teilverbrannten Ammoniak nicht explosiv. Offenbar bleibt die Stickstoffaufnahme der Sinterteile sehr begrenzt; eine Steigerung der Härte durch Sintern unter Nitrierung kann aber auch erwünscht sein, z. B. bei der

Herstellung von Strangpreßmatrizen [60]. Auch solche Gase sind mit einem sehr niedrigen Taupunkt verfügbar. Reiner Wasserstoff wird wegen seines höheren Preises nur dann verwendet, wenn mit anderen Gasen nicht die erforderliche Produktqualität zu erzielen ist, z. B. beim Sintern von hochschmelzenden Metallen und Magnetwerkstoffen.

Obwohl die in den Sinterraum eintretenden Schutzgase oft gut definiert (oder wenigstens gut definierbar) sind, ist die Gasqualität über dem Sintergut selbst meist unbekannt. Sowohl der Taupunkt als auch andere Verunreinigungen als Sauerstoff und Wasserdampf, die aus der Ofenauskleidung oder dem Sintergut selbst stammen, werden nur selten kontrolliert. Dies gilt gleichermaßen für die Schutzgase wie für die Vakua, z. B. in der Hartmetalltechnik. Diese von den Atmosphären herrührenden Unsicherheiten dürften wesentlich zu den Qualitätsschwankungen der Sinterprodukte beitragen.

Schließlich sei auf die Entwicklung des *Funkensinterns* (*spark sintering*) hingewiesen. Ähnlich wie beim Heißpressen, werden Temperatur und Druck gleichzeitig angewendet, darüber hinaus unterliegt das zu verdichtende Teil einem direkten Stromdurchgang [61–63]. Das Verfahren führt zu einer sehr effektiven inneren Aufheizung und zu einem raschen Verdichtungsprozeß. Der Prozeß kann in Luft, Inertgas oder im Vakuum durchgeführt werden. Das Matrizen- und Stempelmaterial ist in der Regel Graphit, jedoch werden auch Hochtemperaturlegierungen in Betracht gezogen. Einem mittelfrequenten Wechselstrom ist Gleichstrom sehr hoher Stromstärke überlagert, wobei die Spannungen nur bei einigen Volt liegen. Die Daten der verwendeten Maschinen finden sich in Tabelle 2.

Tabelle 2. Leistung von Funkensinteranlagen [61].

Maschinen-Nr.	1	2	3	4	5
max. Leistung [k VA]	35	165	165	225	1050
max. Stromstärke [k A] (Gleichstrom/ Wechselstrom)	3	11	11	15	70
max. Preßdruck [Mp]	1	20	48	100	100
max. Preßlings- Durchmesser [cm]	Al 5,1 TaC 2,0	9,7 3,8	9,7 3,8	11,2 4,6	24,4 9,7

Zunächst erfolgt bei niederem Druck und hoher Stromstärke die „Aktivierung“ des Pulvers. Dieser eigentliche Funkensinterprozeß führt zu zahlreichen Sinterkontakten, wobei sich bei gleichbleibender Stromstärke die Spannung erniedrigt. Anschließend wird bei stark erhöhtem Druck unter gleichbleibender Stromstärke während einiger Minuten *fertig gesintert*, wobei 98–100 % TD erzielbar sind. Bisher wurden erfolgreich Formteile aus Beryllium, Titanlegierungen, Superlegierungen, Wolfram, Molybdän, Hartmetallen u. a. hergestellt, z. T. als Vor-Formkörper zum Warmnachverdichten. Eine größere technische Bedeutung kann derzeit nicht vorausgesagt werden, eine Chance wird für die folgenden Gebiete gesehen [177]: Werkstoffe mit hohen Materialkosten, sehr große und dichte Teile sowie das Verbundwerkstoff-Gebiet.

3. Werkstoffe

3.1. Formteile mittlerer und geringer Porosität

Sintereisen und Sinterstahl

Die dominierende Stellung des Sintereisens und Sinterstahles gegenüber den NE-Metallen ist in den letzten Jahren eher noch ausgeprägter geworden. Die durch konkurrierende Verfahren hergestellten Formteile stellen jedoch eine sehr deutliche Begrenzung der technologischen und wirtschaftlichen Möglichkeiten dar. Demgegenüber stehen die Bemühungen, in Gebiete höherer Festigkeit vorzudringen. Die o. a. neuen Eisenpulversorten ergeben bei sonst gleichen Bedingungen Dichtewerte der Sinterkörper, z. B. von 7,0 statt 6,8 g/cm³. Dies bringt Festigkeits- und Dehnungserhöhungen mit sich, durch die bestimmte Anwendungsfälle (z. B. hochbeanspruchte Zahnräder) erst erschlossen werden.

Der andere, technisch interessantere Weg ist die Erschließung *neuer Legierungssysteme*. Neben die schon länger bekannten Cu-, Ni-, Cu-Ni-haltigen sowie die austenitischen Sinterstähle sind Systeme mit Sn, P, Mn, Cr-Cu u. a. getreten, die sich teils bereits in der Fertigung, teils in Entwicklung befinden. Darunter befinden sich Legierungen (mit Sn, P, Al, Si), die bei Sinter Temperatur im α -Zustand vorliegen und somit wegen der hohen Atombeweglichkeit sehr gute Sinterfähigkeit zeigen. Legierungen mit z. B. 2 % Sn und einigen Prozent Cu sind wegen der auftretenden flüssigen Phase durch sehr niedrige Sinter Temperaturen (950 °C) gekennzeichnet [64, 65]. Ihre Festigkeiten liegen um 300 N/mm² (30 kp/mm²), die Bruchdehnungen bei einigen Prozent, maximal bis 10 %. Die ursprünglich von *Lenel* [66] und *Eisenkolb* [67] entwickelten Eisen-Phosphor-Legierungen mit bis 0,8 % P sind in letzter Zeit (erneut) zur Produktionsreife gelangt, nachdem schon 1955/56 Versuchsfertigungen gelaufen sind. Mit ihnen werden hohe Festigkeiten (um 400–500 N/mm² (40–50 kp/mm²) bei 0,5–0,6 P und Dichtewerten um 7,2–7,4 g/cm³) bei hohen Bruchdehnungswerten (um 15 %) erzielt, wobei allerdings hohe Schwindungsbeträge in Kauf genommen werden müssen. Die Schwindung kann durch Kupferzugaben teilweise kompensiert werden, allerdings unter Rückgang der Dehnung. In letzter Zeit sind z. B. Millionen-Stückzahlen von Spike-Hülsen aus P-legiertem Sintereisen gefertigt worden. Der Stand des Gebietes mit den verschiedenen Varianten der Phosphorzugabe und unter Berücksichtigung Cu- und C-haltiger Legierungen wird in [68] beschrieben.

Sinterstähle mit 4–6 % Mn erreichen schon bei einer Dichte von 6,5 g/cm³ σ_B -Werte um 500 N/mm² (50 kp/mm²), die Mischungen haben jedoch nicht sehr günstige Preßeigenschaften. Interessante Werte werden auch mit Cr-Cu-legierten Stählen erhalten [69], besonders mit 9 % Cr und 4 % Cu (bei $D^5 = 6,8$ g/cm³ 750–800 N/mm² (75–80 kp/mm²)). Herstellung, Umwandlungsverhalten, Eigenschaften und Wärmebehandlung dieses Systems wurden ausführlich untersucht. Neuere Ergebnisse liegen auch über Fe-Al-, Fe-Si- (bis je 6 %) und Fe-Si-Al-Legierungen vor [70]. Während Fe-Al-Legierungen sehr sauerstoffempfindlich sind und keine günstigen Eigenschaftskombination ergeben, zeigten Fe-4 % Si (mit Fe₃Si-Vorlegierung als Si-Träger) nach Sin-

5 D = Dichte.

tern bei 1150 °C σ_B -Werte von 500–550 N/mm² bei 5–10 % Bruchdehnung ($D = 7,1 \text{ g/cm}^3$). Wegen der ungünstigen Preßbarkeit treten lineare Schwindungswerte von einigen Prozent auf. Wesentlich geringere Schwindung zeigt eine Legierung mit 2,5 % Si und 2 % Al. Die hiermit erzielbaren dichteabhängigen Festigkeitswerte (bei einigen Prozent Dehnung) werden sonst nur mit höherlegierten Systemen (z. B. 9 % Cr), allenfalls von Fe-P erzielt, wie aus Abb. 4 zu entnehmen ist. Über sehr hohe Festigkeitswerte (900–1200 N/mm² 90–120 kp/mm²) von Fe-5 % Ni-2 % Al-Legierungen mit geringen C-Gehalten nach Wärmebehandlung, bei allerdings geringer Bruchdehnung (0,5–1,5 %), wird in [71] berichtet. Der Ausbildung definierter Gefügestände wird hier besondere Bedeutung beigegeben. Komplexe Systeme, wie Fe-Cr-Mo-Mn-C erreichen Festigkeitswerte von $> 1000 \text{ N/mm}^2$ im Sinterzustand.

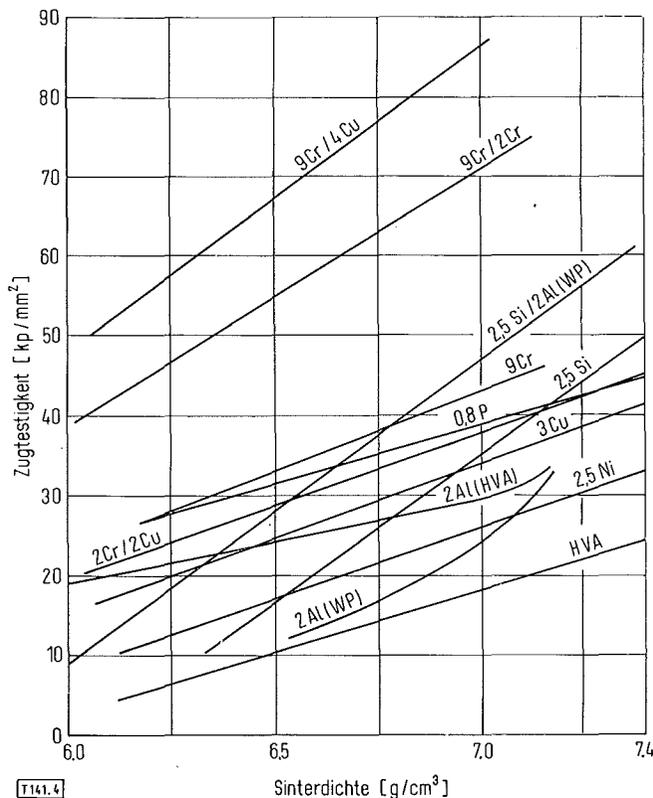


Abb. 4. Zugfestigkeit verschiedener Sinterstähle als Funktion der Sinterdichte [70]. (1 kp = 9,81 N.)

Es besteht kein Zweifel, daß die Möglichkeiten des Legierungsgebietes heute noch nicht voll ausgeschöpft sind. Schwierigkeiten liegen beim Preß- und Schwindungsverhalten sowie — im Falle oxydationsempfindlicher Elemente — bei den Sauerstoff- und Wasserdampfverunreinigungen der technischen Sinteratmosphären. Für die weitere Erschließung des Gebietes muß der Reinheit und Kontrolle der Schutzgase besondere Beachtung gewidmet werden.

Sinterbronze und Sintermessing

nehmen weniger als 10 % des Gebietes ein und ihr Anteil befindet sich im Rückgang. Die Zusammensetzung der Bronzen liegt größtenteils bei Cu/Sn 90/10, auch Ni- und P-haltige Bronzen werden verwendet. Die Bedeutung des Sintermessings ist in der BRD sehr gering; der Zn-Gehalt

liegt überwiegend bei 20 %. Oberhalb dieses Gehaltes wird das Sintern infolge Zn-Verdampfung schwieriger.

Sinteraluminium

Das Gebiet des Sinteraluminiums war lange Zeit technisch ungenügend entwickelt, da durch konventionelles Pressen und Sintern gewöhnlicher Al-Pulver keine brauchbaren Formteile zu erhalten sind. Ab 1962 erschienen mehrere Patente von S. Storchheim, in denen das Sintern von Al und Al-Legierungen (mit Cu und Mg), z. T. mit flüssiger Phase, beschrieben wird [72]. Darüber hinaus hat vor allem die *Alcoa* (Mervin, Penns. USA), dieses Gebiet weiter erschlossen [73, 74]. Die wichtigsten Probleme, nämlich das Fließverhalten des Pulvers, Verschweißen mit der Preßmatrize und die sinterhemmende Wirkung der Oxidschichten konnten gelöst werden. Verdüστε, relativ grobe Pulver mit Teilchengrößenspektrum von $< 0,044$ – $0,30 \text{ mm}$ haben bei geringem Oxidanteil (0,3 %) und genügend unregelmäßiger Teilchenform gute Fließ-, Preß- und Sinterereigenschaften. Preßdichten von 90–95 % TD werden schon bei Drucken von ca. 190–390 MN/m² (1,9–3,9 Mp/cm²) erzielt. Sehr gute Ergebnisse sind mit Mischpulvern (0,25–4,4 % Cu; 0,6–0,8 % Si; 0,4–1,0 % Mg) erhalten worden, wobei hohe Anforderungen an die Sinteratmosphäre (z. B. Stickstoff oder Spaltammoniak) zu stellen sind (Taupunkt – 40 bis – 50 °C) und Sintertemperaturen von 540–635 °C während 10–20 min. verwendet werden. In Stickstoffatmosphäre sind die besten Ergebnisse erhalten worden; die Herstellungsparameter sind genau einzuhalten. Die Festigkeitswerte, nach Wärmebehandlung dieser ausscheidungshärtbaren Legierungen liegen bis ca. 350 N/mm² (ca. 35 kp/mm²), im Sinterzustand bis ca. 200 N/mm² (ca. 20 kp/mm²). Für die höchsten Festigkeiten werden allerdings Dehnungsbeträge von nur 1–2 % angegeben. Die Einführung dieser Produkte ist noch nicht weit fortgeschritten.

Charakterisierung von Sinterwerkstoffen

Die Charakterisierung von Sinterwerkstoffen im Hinblick auf ihre mechanischen Eigenschaften erfolgt meist durch Angabe der Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Härte, teilweise auch durch die Dauerfestigkeit. In [146] wird gezeigt, daß die ersten beiden Angaben für viele Anwendungsfälle irrelevant sind, da makroskopische, plastische Verformungen meist nicht vorkommen und somit große Bruchdehnungswerte auch nicht unbedingt benötigt werden. Die Sinterwerkstoffe schneiden im Vergleich mit konventionellem Material hierbei nicht gut ab. Sinnvoller sind Angaben der (nicht immer gut meßbaren) Fließgrenze, des Verfestigungsverhaltens und der Bruchzähigkeit. Solche Daten könnten für die Beurteilung und weitere Einführung von Sinterteilen nützlicher sein, und ihre Messung sollte mehr als bisher erfolgen.

3.2. Formteile hoher Porosität

Gleitlager

Der Anteil der Bronzelager ist aufgrund der hohen Preise für Bronzepulver zugunsten der Sinterisenlager etwas im Rückgang. Für höhere Beanspruchungen wird Cu-haltiges Sinterisen verwendet; auch graphithaltige Qualitäten werden angeboten. Eine Neuentwicklung stellen Lager mit

Laufflächen verminderter Porosität [75, 76] dar, wodurch wesentlich höhere Belastungen ertragen werden können. Man kann dies durch höhere Verdichtung der inneren Laufflächenzone beim Preßvorgang, in geringerem Umfang auch beim Kalibrieren erreichen. Bei Lagern mit verdichteter Lauffläche ist der Einlaufvorgang mit seinen Begleiterscheinungen schon bei der Fertigung weitgehend vorweggenommen. An der Einführung der schon länger bekannten Lager mit Feststoffschmierung (z. B. Polytetrafluoräthylengetränkt) wird gearbeitet.

Filterkörper

aus Bronze werden wie bisher unter Verwendung kugelförmiger Ausgangspulver in Formen geschüttet oder gerüttelt gesintert. Neuere Anwendungsbeispiele sind Schalldämpfer in Preßluftschlämmern, Bauteile in der Fernsprechtechnik und in Tongebirnen. Auch ölhaltende Teile (Scharniere, Kipphebel u. a.) außerhalb der Lagertechnik sind bekannt geworden. Filter aus nichtrostendem Stahl werden großenteils als Preßlinge gesintert, die Ausgangspulver sind nicht kugelig. Wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit sind auch Titanfilter im Kommen, und die Pulvermetallurgie des Titans bekommt möglicherweise Auftrieb. Ein Ersatz von nichtrostendem Stahl durch Titan könnte mancherorts schon aus Gewichtsgründen interessant sein, und zwar nicht nur auf dem Gebiet der porösen Formteile [169]. Offensichtlich wird der Spezifikation der Permeabilität und des Porenspektrums oft große Aufmerksamkeit gewidmet, da verschiedene Anwendungsgebiete nur durch genaue Einhaltung vorgegebener Werte erhalten oder erschlossen werden können. In diesem Zusammenhang ist auch der Einsatz von schuppenförmigen Pulvern bekanntgeworden [177], die nach einer durch die Oberflächenspannung bedingten Einformung beim Sintern einen hohen, zusammenhängenden Porenanteil ergeben.

Elektrodenplatten

aus Ni und Ag hoher Porosität werden in alkalischen Batterien sowie für chemische Brennstoffzellen verwendet. Zur Herstellung werden leicht zersetzliche porenbildende Verbindungen dem Sintergut beigemischt [77] und auch Faserverstärkung zur Festigkeitserhöhung in Betracht gezogen. Dieses Gebiet wird nur gelegentlich ausführlicher behandelt [78].

3.3. Hochlegierte Werkstoffe (Werkzeugstähle und Superlegierungen ohne Dispersionshärtung)

Diese Legierungsgruppe auf Fe-, Ni- oder Co-Basis umfaßt zwei- oder mehrphasige Systeme, in denen Sonderkarbide oder Ausscheidungsphasen in einer ferritischen oder austenitischen Matrix auftreten. Die bei der konventionellen Herstellung auftretenden Seigerungen, Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung sowie die gegebenen Grenzen der Gleichmäßigkeit und Feinheit der zweiten Phase können durch pulvermetallurgische Verfahren verbessert (Abb. 5) bzw. herabgesetzt werden. Neben gleichmäßiger Karbidteilchengröße bis herab zu $1 \mu\text{m}$ ist auch eine geringere Matrix-Korngröße zu erzielen. Dies resultiert in Legierungen mit verbesserten physikalischen und mechanischen Eigenschaften. Entscheidende Probleme sind hierbei die Pulverherstellung und die technologische und wirtschaftliche Leistungsfähigkeit der Verdichtungsverfahren.

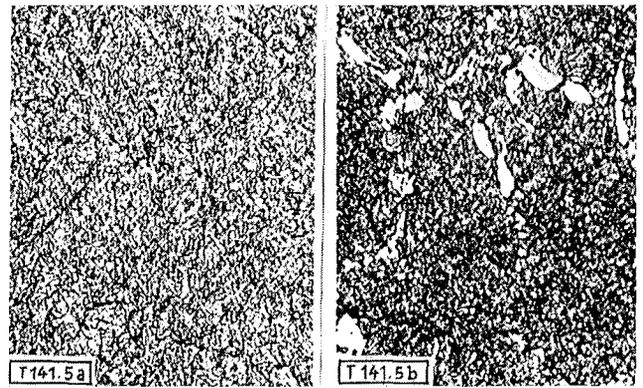


Abb. 5. Schnellarbeitsstahl, hergestellt aus verdüstem Pulver durch isostatisches Heißpressen (a); konventionell hergestellt (b); (1000 x) [42].

Die pulvermetallurgische Herstellung von hochlegierten Werkzeugstählen wird z. Z. an vielen Stellen untersucht und die Produkte erprobt [z. B. 79, 80]. Die argon- oder stickstoffverdüsten Pulver werden isostatisch kaltgepreßt und bei ca. 1100°C stranggepreßt oder isostatisch heißgepreßt. Weiterverarbeitung und Wärmebehandlung erfolgen konventionell. Die Schneidleistungen solcher Werkstoffe liegen noch nicht durchweg besser als die erschmolzener Legierungen, jedoch wird eine Verbesserung besonders der Zähigkeit beim Übergang auf sauerstoffärmere und ggf. feinere Pulver erwartet. Andererseits wird bereits jetzt von einer 40–50 % höheren Standzeit pulvermetallurgisch hergestellter Werkzeuge gesprochen [5], und bei isostatisch heißgepreßten Bohrern wird eine Erhöhung der Lebensdauer um 400 % erwähnt [42]. Für eine konsistente Beurteilung dürfte noch eine längere Entwicklung erforderlich sein.

Hochwarmfeste Legierungen auf Ni- und Co-Basis [79, 81]

werden aus sauerstoffarmen Pulvern hergestellt. Da isostatisches Pressen und Sintern zu nicht porenfreien Körpern führt, wurde auch Sintern mit flüssiger Phase versucht [82]. Für mechanische Eigenschaften wie Dauerfestigkeit und Schlagzähigkeit ergaben sich jedoch gegenüber den gegossenen Werkstoffen keine Vorteile, so daß sich die Warmverdichtung durch Heißstrangpressen oder isostatisches Pressen durchgesetzt hat. Für das isostatische Heißpressen vorgeformter Teile werden auch angesinterte Umhüllungen aus Glas verwendet, das eine dem Heißpreßvorgang angepaßte, temperaturabhängige Viskosität aufweisen muß. Es wurden auch (recht kostspielige) Verfahren entwickelt, bei denen der gesamte Prozeß bis zum schmiedbaren Block unter Schutzgas abläuft. Bei der Umformung kann im Falle genügender Feinkörnigkeit die Superplastizität nutzbar gemacht werden [11], die nach anschließender thermischer oder thermomechanischer Behandlung wieder verschwindet. Das einzustellende Gefüge soll zur Gewährleistung hoher Kriechfestigkeit eine hohe Dispersität der eingelagerten Phasen bei nicht zu feiner Korngröße der Matrix aufweisen.

Wenn auch ein umfassender Vergleich der Eigenschaftswerte noch nicht möglich erscheint, so wird doch anhand vorliegender Daten zur Zeitstandfestigkeit gefolgert [41], daß die gesinterten Legierungen den konventionell hergestellten vergleichbar oder teilweise etwas überlegen sind (Tab. 3). Bei mittleren Temperaturen (bis 760°C) sind aufgrund des Gefüges bessere Festigkeitseigenschaften erzielbar [11].

Hiernach befinden sich Turbinenschaufeln im praktischen Test, und eine größere Produktion ist für die Herstellung zukünftiger Flugtriebwerke zu erwarten. Diesen Legierungen ist neben erschmolzenen und geschmiedeten für Turbinenscheiben und Schaufeln eine reelle Chance einzuräumen, besonders wenn das Turbinenrad mit den Schaufeln im gleichen Arbeitsgang gefertigt werden könnte [177]. Eine Weiterentwicklung zum Verbundwerkstoff (dispersionsgehärtet oder faserverstärkt, s. diese) erscheint ebenfalls attraktiv.

Tabelle 3. Zeitstandfestigkeit von geschmiedeten und pulvermetallurgisch hergestellten Nickellegierungen (Beispiele aus [41], nach verschiedenen Autoren ($1 \text{ kp} = 9,81 \text{ N}$)).

Legierung: NiCr20Co18Ti (ATS 340)				
Standzeit	Zeitstandfestigkeit in kp/mm^2			
	815 °C		870 °C	
	geschmiedet	pulvermet. hergestellt	geschmiedet	pulvermet. hergestellt
100 h	20,4	22,0	10,2	12,6
1000 h	11,0	14,1	5,5	7,7

Legierung: NiCo15Cr15MoAlTi (ATS 390)		
Standzeit	Zeitstandfestigkeit in kp/mm^2	
	980 °C	
	geschmiedet	pulvermet. hergestellt
100 h	11,6	10,9
1000 h	7,0	7,4

Die bisherigen Bemühungen auf dem Gebiet der gesinterten Kobaltlegierungen sind in [83] zusammenfassend dargestellt, wobei besonders die verbesserten Raumtemperatur-Eigenschaften einschl. der Dauerfestigkeit herausgestellt werden.

3.4. Hartstoffe und Hartmetalle

Das Gebiet der *Hartstoffe*, insbesondere der *Karbide* und *Nitride*, ist in den letzten Jahren sehr intensiv bearbeitet worden. Hier finden sich die höchstschmelzenden Stoffe überhaupt. So erschienen zahlreiche Arbeiten über Elektronen- bzw. Bindungszustände, viele quasibinäre und ternäre Systeme wurden untersucht, die Strukturen neuer Phasen ermittelt und die Homogenitätsbereiche und Eigenschaften zahlreicher Phasen in Abhängigkeit der verschiedensten Variablen auch bei tiefen Temperaturen festgestellt. Man sieht für die Zukunft auch gewisse Chancen, die Eigenschaften der Hartstoffe theoretisch zu erklären bzw. quantitativ zu verstehen. In der Zeit nach dem Erscheinen der Bücher von Kieffer u. Benesovsky [84] sind mehrere umfassende Darstellungen bekannt geworden [85–89]. Das Gebiet der Nitride wurde zusammenfassend dargestellt [90–92]. Im folgenden seien die Möglichkeiten der Beeinflussung von Eigenschaftswerten durch die Stöchiometrie und durch Legierungsbildung (z. B. Karbonitride) erwähnt, die für die Hartmetalltechnik interessant sein können.

Man kennt jetzt mehrere Karbide, bei denen z. B. die Härte sehr ausgeprägt vom C/Me-Verhältnis abhängt. Beim Tantalkarbid steigt sie von $\text{TaC}_{1,0}$ bis $\text{TaC}_{0,65}$ um mehr als 40 % an [93]. Bei anderen Karbiden (z. B. TiC) ist die Abhängigkeit von der Stöchiometrie umgekehrt. Man bringt dies mit der Valenzelektronenkonzentration im Hartstoff zusammen und fand, daß bei einem formalen Wert von etwa 8,2 ein

Maximum der Härte erzielt wird. Auch in verschiedenen durch Heißpressen hergestellten Karbid-Nitrid-Mischkristallen existieren Härtemaxima, die sowohl von der Stöchiometrie als auch vom N-Gehalt beeinflusst werden [94]. Diese Effekte dürften für die Entwicklung spezieller Hochleistungshartmetalle technisch von Interesse sein. Die Feststellung eindeutiger Parameterabhängigkeiten der Eigenschaften erfordert vollständige chemische Analysen, unter Berücksichtigung der Stöchiometrie, des Sauerstoffgehaltes und anderer Verunreinigungen. Auf dem Gebiet der Ausscheidungshärtung von Hartstoffen liegen bisher nur vereinzelt Ergebnisse vor, verschiedene Systeme mit temperaturabhängiger Löslichkeit oder auftretenden Mischungslücken sind aber bekannt. An Systemen TaC-NbC, ZrC-HfC u. a. sind nach Wärmebehandlung bei mittleren Temperaturen beachtliche Härtezunahmen nachgewiesen worden, die auf Entmischungszonen mit Nahordnung zurückgeführt werden [172, 173]. Die Dispersionshärtung von TiC durch Bor-Zusatz wurde in [174] untersucht; sie macht sich bei höheren Temperaturen am Einkristall und am Pulver stark bemerkbar.

Erwähnenswert sind auch die Bemühungen, Einkristalle von Hartstoffen herzustellen, z. B. um die Richtungsabhängigkeit von Eigenschaftswerten und die elastischen Konstanten zu messen [95]. Ergebnisse wurden z. B. am Titankarbid und Wolframkarbid erhalten. Vom technisch besonders interessanten WC wurden bisher Kriställchen von ca. 7 mm Kantenlänge, von TiC wesentlich größere Einkristalle gewonnen. Auch die Herstellung sehr reiner Karbide aus einem Hilfsmetallbad [96] ist bedeutsam.

Bei der Entwicklung technischer *Hartmetalle* mit Bindemetall ist die steigende Anwendung von Mischsystemen zu erwähnen. Hier seien besonders die Bemühungen um hafniumkarbidhaltige [97] und nitridhaltige [98] Systeme genannt. Man nimmt an, daß Hafnium im Zuge der steigenden Gewinnung des Zirkoniums für die Kerntechnik zunehmend preiswerter wird und so die günstigen Eigenschaften hafniumkarbidhaltiger Hartmetalle auch wirtschaftlich relevant werden. Nitridhaltige Hartmetalle könnten wegen schlechterer Benetzung einen geringeren Werkzeugverschleiß und ggf. eine höhere Härte in bestimmten Konzentrationsbereichen aufweisen, allerdings müßte man wohl eine verringerte Zähigkeit gegenüber reinen Karbidhartmetallen in Kauf nehmen. Auch dürfte ihre Herstellung etwas schwieriger sein, da sich schlechtere Benetzung während des Sinterns ungünstig auswirkt.

Bezüglich der *Herstellungstechnik* findet man zahlreiche Arbeiten über Mahlvorgänge, Sintern, Kornwachstum u. a. Dies führte in den vergangenen Jahren zwar nicht zu spektakulären Verbesserungen der Produkte, jedoch offensichtlich zur Vergleichmäßigung der Qualität und zum besseren Verständnis der Vorgänge [95]. Die bei Verwendung von Hartstoffteilchen im Submikronbereich erzielbare Zähigkeitsverbesserung dürfte nach der Entwicklung einer wirtschaftlichen Herstellungstechnik in der Praxis Eingang finden [161]. Verbesserte Zähigkeit in WC-Co-Hartmetallen kann nicht nur durch feines WC-Korn, sondern auch durch Einlagerung feinsten Chromkarbid (CrC-) Teilchen ($< 0,2 \mu\text{m}$) erhalten werden [179]. Neben der konventionellen Preß- und Sintertechnik wurde auch das isostatische Heißpressen untersucht. Die überraschend guten Eigenschaften bzw. Ar-

beitsergebnisse [99, 42] haben ein weites Interesse an diesen Produkten geweckt. So soll die Porosität von WC-Hartmetallen um 2–3 Größenordnungen zu senken sein, was z. B. die Oberflächengüte von Kaltwalzen wesentlich verbessert. Die Lebensdauer bestimmter Matrizentypen soll um ein Mehrfaches höher liegen. Man prüft die bekanntgewordenen Ergebnisse mancherorts nach. Die technische Durchsetzung des Verfahrens ist z. Z. noch vollständig offen, da solche Hartmetalle ganz wesentlich teurer sind als Produkte konventioneller Herstellung. Hohe Härte und gute Verschleißfestigkeit von dünnen Hartstoffschichten führten zu einer Weiterentwicklung der Beschichtung von Schneidwerkzeugen mit Hartstoffen mit dem Ziel der Kombination guter Zähigkeit der Hartmetallplatten mit möglichst hoher Verschleißfestigkeit der Oberflächen. Titankarbid- bzw. titannitridbeschichtete Wendeschneidplatten sind bereits im Handel und zeigen gegenüber den unbeschichteten einen wesentlich besseren Verschleißwiderstand [162–164].

Untersuchungen des *Verformungsvorganges an Hartmetallen* haben ergeben, daß sowohl im Bindemetall als auch im Hartstoff selbst gut nachweisbar plastische Vorgänge ablaufen [95]. Man erhofft sich durch solche Untersuchungen sowie auch aus der Untersuchung der Bindemetalphase [100] ein besseres Verständnis der mechanischen Eigenschaften. Das als Bindephase verwendete Kobalt liegt im gesinterten Hartmetall als Mehrstofflegierung (mit W, C, ggf. Ti und Ta) vor und hat selbst eine bemerkenswert hohe Festigkeit.

Als *Anwendungsgebiete* stehen nach wie vor die spanabhebende Bearbeitung, die spanlose Formgebung und der Bergbau im Vordergrund. Die Möglichkeit, große Teile herstellen zu können, hat zu einer Ausweitung der Anwendung auf dem spanlosen Sektor geführt. In geringerem Umfang werden Hartmetalle als Verschleißteile verwendet, auch als verschleißfeste Oberflächenschichten, die aufgespritzt oder aufgetropft werden können. Ein rasch entwickeltes neues Gebiet sind Spikes für Winterreifen. Die Grenze der Leistungsfähigkeit, besonders im Hinblick auf die Anwendungstemperaturen, wird stark durch das Bindemetall beeinflusst. Aus diesem Grunde sind Bindemetalle mit hoher Warmfestigkeit von Interesse. Für hohe Schneidleistungen, d. h. hohe Temperaturen, dürfte besonders die Temperaturabhängigkeit der Biegebruchfestigkeit und der Härte von ausschlaggebender Bedeutung sein. In diesem Zusammenhang wurde auch versucht, durch Mahlung von WC-Co-ThO₂-Ansätzen eine dispersionsgehärtete Bindephase zu erzielen [178]. Bei Raumtemperatur werden hierdurch außerordentlich hohe Festigkeitswerte erzielt, jedoch ist der Effekt bei mittleren Anwendungstemperaturen nicht sehr ausgeprägt [177]. Außerdem darf hierbei nicht mit flüssiger Phase gesintert werden. Der schon vor vielen Jahren [101] propagierte Zusatz von Hartstoffen (TiC, Mo₂C u. a.) zu Al₂O₃-Schneidkeramiken hat in neuerer Zeit wiederum Beachtung gefunden. Die Anwendung von Hartstoffen für katalytische Zwecke und als Supraleiter könnte später in den Bereich der Möglichkeiten rücken. Das vor etwa zwei Jahrzehnten stark beachtete Gebiet der zunderfesten Hartmetalle als Hochtemperaturwerkstoff hat bisher kaum zu technischen Erfolgen geführt, mehr hingegen korrosionsbeständige Systeme auf Cr₃C₂-Basis.

Eine interessante Entwicklung des letzten Jahrzehntes ist eine Hartmetallgruppe mit ca. 35 % TiC, Rest Bindemetalle

auf Eisenbasis mit Zusätzen von 6–17 % Cr und geringen Anteilen an Mo, Cu, B und ggf. Mn und V. Sie ist unter der Bezeichnung „*Ferro-TiC*“ und später „*Ferro-Titanit*“ [102, 103] bekannt geworden. Sie steht zwischen den eigentlichen Hartmetallen und legierten Werkzeugstählen und ist härtbar (Luftwärter). Der Werkstoff besitzt eine Dichte von 6,45–6,50 g/cm³, eine Zugfestigkeit von 1800–2000 N/mm² (180–200 kp/mm²) und eine Härte von HRC 68–71, die bis ca. 500 °C voll erhalten bleibt. Es sind zahlreiche Anwendungen für Werkzeuge und Verschleißteile, besonders für höhere Arbeitstemperaturen bekannt geworden, in jüngster Zeit auch für Dichtleisten des Wankelmotors.

3.5. Magnetwerkstoffe

Die Pulvermetallurgie der *weichmagnetischen Werkstoffe* bezieht sich vor allem auf reines Eisen, Fe-Si-Legierungen mit z. B. 3 % Si und Fe-Ni (z. B. 50:50) und ist von mäßiger Bedeutung. Die wesentlichsten Kriterien zur Erzielung optimaler Eigenschaften sind neben der Soll-Zusammensetzung Reinheit und Sinterdichte. Fe-Si zeigt als α -Eisenlegierung ein außerordentlich gutes Sinterverhalten mit sehr hohen Enddichten, aber große Schwindungswerte, was bezüglich der Erzielung enger Toleranzen auf dem Magnetsektor nicht so schwerwiegend ist wie bei vielen anderen Konstruktionsteilen.

Von den *Dauermagnetwerkstoffen* stehen nach wie vor die Alnico-Legierungen und das hexagonale Bariumferrit (auch Strontiumferrit) im Vordergrund, wobei die produzierte Menge an Hartferriten in der BRD höher liegt als von Alnico. Besonders in Deutschland wird als Folge der früheren intensiven Entwicklung auf diesem Gebiet ein großer Teil der Alnico-Magnete pulvermetallurgisch hergestellt. Das gesamte Gebiet der Dauermagnete ist kürzlich umfassend dargestellt worden [104, 105], speziell das der Alnico-Legierungen in [106]. Fortschritte der letzten Zeit beziehen sich auf Verbesserungen der Dauermagnet-Kennwerte durch Übergang zu Vielstofflegierungen mit Cu und Ti, auf die Hochzüchtung der Richtungsabhängigkeit der Eigenschaften und auf verbesserte Schmelzbedingungen bzw. Desoxydation [107]. Seit mehreren Jahren ist auch die Zusammensetzung der in Alnico vorkommenden Phasen bekannt [106]. Bei den Ferriten wurden neben der Vervollkommnung und Erweiterung der Verfahrenstechnik die Vorgänge bei der Mahl- und Sinterbehandlung mehrfach untersucht [108–110], sowohl hinsichtlich der Erzielung optimaler Dichte und Magneteigenschaften als auch der ablaufenden Vorgänge. In diesem Zusammenhang finden die Beziehungen zwischen Eigenschaften und Mikrostruktur starke Beachtung [175a]. Es werden gleichermaßen isotrope wie anisotrope (magnetisch vorzugsgerichtete) Ferrite hergestellt, wobei die Ausrichtung beim Einfüllen oder beim Preßvorgang in der Matrizierung erfolgt. Beim Strangpressen findet eine Teilorientierung auf mechanischem Wege statt [111]. Das Gebiet ist, auch hinsichtlich der Anwendungsbereiche, in Expansion begriffen.

Als wohl bedeutsamste Entwicklung der letzten Jahre seien die Kobalt-Seltene Erden-Magnete erwähnt. Die in diesen Systemen auftretenden Phasen Co₅SE⁶ mit hexagonalem Gitter haben aufgrund sehr hoher Kristallanisotropiewerte,

6 SE = Seltene Erden.

genügend hoher Curietemperaturen und Sättigungsmagnetisierung Dauermagnetcharakter. Hohe Sättigung ergibt sich jedoch nur bei den leichten SE-Metallen durch Addition der Bahnmomente mit denen des Kobalts. Diese (spröden) Stoffe stellen, ähnlich wie s. Z. die hexagonalen Ferrite, als dichte gesinterte Körper eine neuartige Klasse von Dauermagneten dar, der einige Zukunftsaussichten eingeräumt werden.

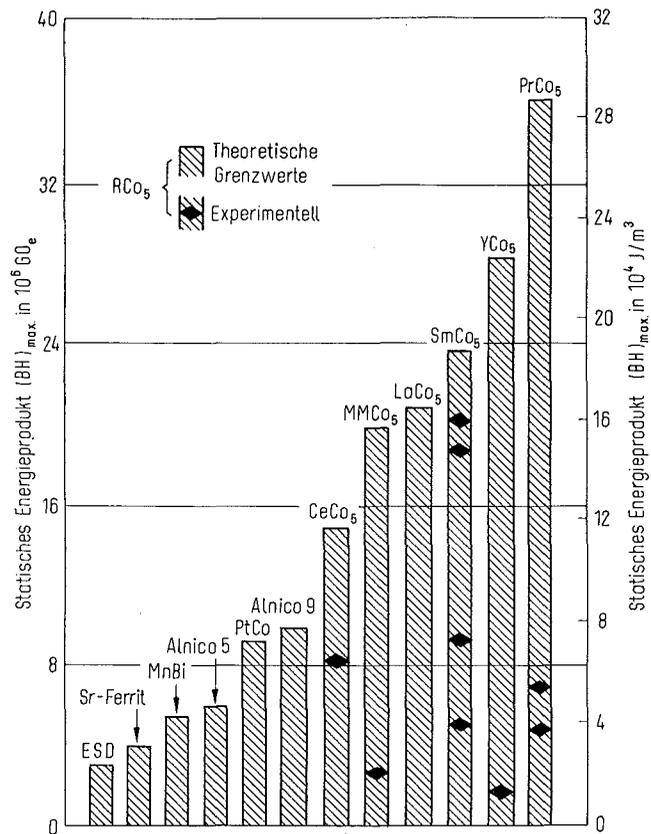
Besonders interessante Werte (BH_{\max} um 20 MOe [= 159 kJ/m²], bei hoher Remanenz, d. i. fast doppelt so hoch wie die besten Alnico-Magnete mit Stengelkristallisation) wurden im gesinterten Zustand mit Co₅Sm erzielt (Abb. 6). Wegen der hohen Sauerstoffempfindlichkeit dieser Legierung ist jedoch die Herstellungs-, besonders die Sinter-technik und auch die Wahl der genauen Zusammensetzung schwierig [112–114]. Der bevorzugt mit dem Sm reagierende Sauerstoff verringert den Co₅Sm-Anteil zugunsten anderer Phasen und verschlechtert dadurch die Dauermagneteigenschaften. In neuester Zeit wird auch über einen langsamen, eutektoiden Zerfall des ¹⁶²Co₅Sm zwischen 800 und 1000 °C berichtet [176]. Der Samariumgehalt (1 kg > 800 DM) bringt einen sehr hohen Stoffpreis mit sich, so daß diese Zusammensetzungen nur Sonderanwendungen vorbehalten bleiben dürften. Die neueste Entwicklung geht deshalb zur Verwendung des (samariumfreien) Cer-Mischmetalls [115], z. B. einer Zusammensetzung 54 Cer, 26 La, 15 Nd, 5 Pr aufweist, ggf. auch zu anderen SE-Mischungen. Die hiermit erreichten magnetischen Werte sind jedoch bisher nicht zufriedenstellend, was großenteils auf die noch unzureichenden Herstellungsbedingungen zurückgeführt wird. Auch bei erfolgreichem Einsatz von Cer-Mischmetall bleiben die Co₅-SE-Magnete teure Produkte.

3.6. Verbundwerkstoffe

Dieses Gebiet hat im letzten Jahrzehnt eine außerordentlich starke Beachtung gefunden, da man sich von ihm langfristig die optimale Lösung mancher Werkstoffprobleme, z. B. auf dem Gebiet der Luft- und Raumfahrt und rotierender, stationärer Maschinen, verspricht. Dies gilt besonders für Faser-Verbundwerkstoffe sowie Laminare, deren Behandlung weit über die eigentliche Pulvermetallurgie hinausgeht, weshalb hier nur einige Aspekte angeschnitten werden können. Eine ausführliche Behandlung erfolgte kürzlich auf zwei internationalen Tagungen [116, 117], in beiden Fällen mit Betonung der Faserverbundwerkstoffe. Auch sind viele zusammenfassende Darstellungen, speziell über faserverstärkte Werkstoffe erschienen [118–120].

3.6.1. Whisker- und Faserverbundwerkstoffe

Die Überführung in einen Verbundwerkstoff ist die einzige Möglichkeit, um die attraktiven Festigkeitseigenschaften von Whiskern, Fasern und Fäden in Bauteilen technisch nutzbar zu machen. Mit glasfaserverstärkten Kunststoffen liegen seit längerer Zeit gute Ergebnisse und Erfahrungen vor. Die erzielbaren maximalen Bruchfestigkeiten in Richtung der Faserachse des Verbundes ergeben sich nach der Mischungsregel, sofern folgende Voraussetzungen erfüllt sind: genügender Faseranteil und Faserlänge, genügende Faserhaftung (alles für Kraftübertragung wichtig), gleichmäßige Verteilung und vollständige Faserausrichtung, chemische Verträglichkeit zwischen Faser und Matrix. Andern-



[114.6]

Abb. 6. Statisches Energieprodukt $(BH)_{\max}$: Vergleich der theoretisch möglichen und experimentell erzielten Werte für MCo_5 -Phasen mit besten Produktionswerten für handelsübliche Magnetsorten [114].

falls werden geringere Festigkeitswerte erzielt. Die Theorie der Faserverstärkung zeigt auch, daß der E-Modul der Faser wesentlich über dem der Matrix liegen soll. Da *Fasern kristalliner Stoffe* theoretisch wie praktisch höhere Festigkeitswerte und E-Moduln als Glasfasern erreichen, sind Verbundwerkstoffe aus ihnen von hohem Interesse. Schwerwiegende Probleme liegen in den für eine effektive Verstärkung erforderlichen großen Volumenanteilen, der meist erforderlichen Ausrichtung des Faseranteiles sowie — für höhere Anwendungstemperaturen und bereits für die Herstellung — in der häufig ungenügenden Verträglichkeit der Komponenten. C- und B-faserverstärkte Kunststoffe sind in praktischem Einsatz und weiter aussichtsreich. Für *metallische Matrices* ergibt sich unter Berücksichtigung der wirtschaftlichen Aspekte, daß z. Z. nur wenigen Kombinationen die Chance eines Einsatzes als Bauteil zuzusprechen ist, so z. B. für Bor-faserverstärktes Aluminium, in dem die Borfasern mit SiC umhüllt sind [117]. Für die Herstellung spielen neben dem Metallspritzen Tränk- und Gießverfahren sowie das Heißpressen eine Rolle, das konventionelle Pressen und Sintern wird kaum angewandt. Für die Herstellung von Tapes werden Wickelverfahren verwendet. Bei 50 Vol-% Faseranteil werden für B-Al Mittelwerte der Raumtemperaturfestigkeit von 1500 N/mm² (ca. 150 kp/mm²) genannt, das sind etwa dreifach höhere Werte als diejenigen hochfester Al-Legierungen.

Sehr interessante Eigenschaften werden auch mit *faser- oder drabtverstärkten Hochtemperaturlegierungen* auf Ni-Basis erzielt. Von den hochschmelzenden Metallen kommen aus Verträglichkeitsgründen als Verstärkungsmaterial nur W oder

W-Re-Legierungen in Betracht. Keramische Fasern (Oxide, Carbide, Nitride u. a.) zeigen in Ni-Basislegierungen oberhalb ca. 1000 °C stärkere Reaktionen zwischen den Komponenten, zu starke Unterschiede der thermischen Ausdehnung oder schlechte Benetzung, so daß sie für Langzeitanwendungen nicht aussichtsreich erscheinen [168]. Abhängig vom Faserdurchmesser (bis 1 mm), Faservolumen (30–90 Vol.-%) und Verformungsgrad (75–99%) wurden an W-verstärkten Cr-Ni-Legierungen Zugfestigkeitswerte bei Raumtemperatur zwischen 1200 und 2000 N/mm² angegeben [121]. Neueste Entwicklungen führten zu Legierungen, deren Verstärkungsfasern aus W-3Re-2ThO₂ bestehen und somit selbst dispersionsgehärtet sind [168]. Weitere Verbesserungen der Kriechfestigkeit erwartet man durch Streckung der Dispersionspartikel zu Kurzfasern durch Hochgeschwindigkeits-Strangpressen, wodurch eine doppelte Faserverstärkung entsteht. Durch eine thermomechanische Behandlung (Streckung der Körner) kann auch das Grundgefüge durch Verringerung des Korngrenzengleitens kriechfester gemacht werden. Insgesamt ist das Gebiet der verstärkten Superlegierungen sehr beachtenswert. Es schließt auch gerichtet erstarrte eutektische Legierungen ein, deren Behandlung jedoch den Rahmen dieser Arbeit übersteigen würden. Diese Legierungsgruppe kommt mit hoher Wahrscheinlichkeit für zukünftige Triebwerke in Frage.

Für die Weiterentwicklung des gesamten Gebietes sind in Zukunft besonders die Ermittlung gesicherter Werkstoffkennwerte, unter Einschluß des Langzeitverhaltens, die Konstruktion und Entwicklung von Bauteilen, die Füge-technik sowie nicht zuletzt Wirtschaftlichkeitsfragen von großer Bedeutung. Das Potential dieser Werkstoffgruppe einschließlich der verstärkten Kunststoffe hinsichtlich der auf die Dichte bezogenen Festigkeiten und E-Modulen geht aus Abb. 7 hervor [122]⁷. Allgemein dürfte ein Einsatz solcher Verbundwerkstoffe nur lohnen, wenn eine gerichtete Beanspruchung vorliegt und dadurch die Vorteile eines gerichteten Verbundes voll zum Tragen kommen.

3.6.2. Teilchenverbundstoffe, Cermets und Tränklegerungen

Für *hohe mechanische Beanspruchungen* haben sich Oxid-Cermets wegen ihrer relativ niedrigen statischen und dynamischen Festigkeit nicht im früher erwarteten Umfange durchsetzen können. Die Raumtemperatur-Biegebruchfestigkeit liegt, auch unter Verwendung von die Phasenhaftung fördernden Zwischenphasen, bei geringen Dehnungsbeträgen kaum jemals über 300–400 N/mm² (ca. 30–40 kp/mm²), das sind Werte, die auch von reiner Oxidkeramik (wie Al₂O₃) erzielt und übertroffen werden. Liegt die metallische Komponente in Form eines gleichmäßigen Raumnetzes vor (das man z. B. durch axiales oder isostatisches Heißpressen von metallbeschichteten Teilchen erhalten kann), dann sind in bestimmten Konzentrationsbereichen (z. B. 30–40 Vol.-% Metall) höhere Festigkeitswerte (und auch viel höhere Leitfähigkeitswerte!) als mit „normalem“ Gefüge erzielbar. Auch dürfte sich über die Optimierung des Gefüges die Bruchzähigkeit erhöhen lassen. Diese Vorteile werden jedoch mit sehr hohem Aufwand erkaufte. Durch Tränkverfahren wur-

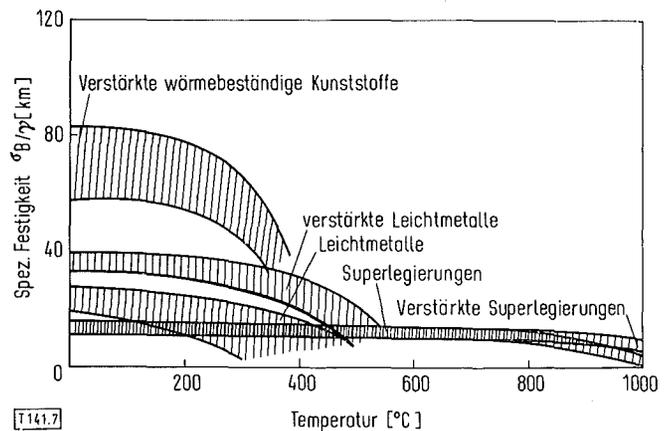


Abb. 7. Temperaturabhängigkeit der spezifischen Festigkeit verschiedener Verbundwerkstoffe und Metallegierungen [122].

den ebenfalls Oxidcermets mit maximal 40 kp/mm² Biegebruchfestigkeit erhalten [123]. Daß viele, früher für möglich gehaltene Einsatzfälle das Potential dieser Werkstoffgruppe übersteigen, ist besonders für das Gebiet der Turbinenschaufeln u. a. hochbeanspruchter Teile evident, zumindest angesichts des derzeitigen Entwicklungsstandes.

In anderen Fällen, z. B. als Thermoelement-Schutzrohre, Teile von Schmelz- und Gießanlagen, Strangpreßmatrizen u. a. werden Oxid-Cermets jedoch erfolgreich angewendet. Eine neue Entwicklung ist hier das „*Cermotherm*“ [124], bestehend aus ZrO₂/Mo 40/60–60/40. Sein Vorteil liegt in einer relativ niedrigen, thermischen Ausdehnung (6,5–9·10⁻⁶/°C bei 20–1000 °C), rel. hoher Wärmeleitfähigkeit (0,13 cal/cm·s°C bei 100 °C) und damit verbunden in einer hohen Temperaturwechselbeständigkeit. Die Zugfestigkeit liegt bei 200–320 N/mm² und fällt bis 1200 °C nur wenig ab. Die Oxydationsbeständigkeit ist nur mäßig, aber doch weit besser als die des Molybdäns, was z. B. den Einsatz als Thermoelementschutzrohr in Stahlschmelzen ermöglicht.

Ein wichtiges Gebiet der Anwendung von Cermets sind die *Kernreaktor-Brennelemente* [44, 125], wobei die keramische Phase aus Uran- und/oder Plutoniumverbindungen besteht. Hier steht im Vordergrund, daß auch nach hohem Abbrand noch eine metallische Matrix mit gewisser Duktilität und hoher Wärmeleitfähigkeit erhalten bleibt, während sich die mit der Kernspaltung zusammenhängenden Prozesse auf die eingelagerten Spaltstoffteilchen und eine umgebende Zone geringer Dicke konzentrieren. Die erforderlichen mechanischen Eigenschaften des Brennelementes werden im wesentlichen von der metallischen Umhüllung gewährleistet. Die Dispersion von Uranaluminiden (bes. UAl₃) in Al-Matrix ist für Plattenbrennelemente in Höchstflußreaktoren sehr erfolgreich zum praktischen Einsatz gekommen.

Auch auf dem Gebiet der *Reibwerkstoffe*, d. h. besonders der Kupplungs- und Bremsbeläge werden in großem Umfange Cermets eingesetzt. Sie ergänzen und erweitern die üblichen organischen oder Asbestbasis-Werkstoffe für besonders hohe Beanspruchungen hinsichtlich Flächenpressung, Gleitgeschwindigkeit und Betriebstemperatur, bei allerdings etwas niedrigeren Reibungskoeffizienten. Es handelt sich vor allem um Sinterkupfer- (Sinterbronze-) und Sinterisenwerkstoffe mit verschiedenen Zusätzen, wie Sn, Zn, Pb, Fe, SiO₂, Al₂O₃, Silikate, Graphit und MoS₂, wobei der keramische

⁷ Ähnliche Darstellungen existieren für die spezifischen Zeitstandfestigkeiten [158, 122].

Anteil bis ca. 30 % beträgt [26, 126, 127]. Für höchste Beanspruchungen werden auch keramikreichere Mischungen hergestellt. Die thermische Belastbarkeit beim Bremsvorgang kann bei Sinterbronze-Cermets bis 500–600 °C, bei Sintereisen-Cermets bis 800 °C liegen, was besonders für Schwerst- und Kettenfahrzeuge und Flugzeuge wichtig ist. Sinterbeläge auf einem Stahl-Grundwerkstoff ergeben die Möglichkeit geringster Reibflächendicken (z. T. nur einige Zehntel mm).

Die Fortschritte der letzten Zeit liegen einerseits in der verfahrenstechnischen Vervollkommnung der Sinterprodukte. Da das Betriebsverhalten stark von der chemischen Zusammensetzung und vom Gefügestand abhängt, ist der Beherrschung der Herstellungsparameter große Bedeutung beizumessen. Zum anderen werden neuartige Werkstoffgruppen erwähnt, nämlich Faser-Sinterwerkstoffe und hitzebeständige Graphitwerkstoffe, die die Vorteile der Sinterwerkstoffe und der organischen Werkstoffe mit ihrer geringeren Abhängigkeit des Reibwertes von der Gleitgeschwindigkeit vereinen sollen.

Für *elektrische Kontakte* haben Verbundwerkstoffe seit Jahrzehnten große Bedeutung. Dies gilt besonders für Tränklegerungen von W und Mo mit Ag und Cr, für Cermet-Kontakte und Metallkohlen. Der Stand und die Fortschritte werden regelmäßig auf Fachtagungen diskutiert, über die an verschiedenen Stellen berichtet worden ist [128, 129]. Die Fortschritte dieses Gebietes sind zum geringeren Teil durch Werkstoffentwicklungen gekennzeichnet, zum größeren Teil durch verbesserte Herstellungsverfahren und konstruktive Maßnahmen. Wichtige neue Werkstoffgruppen sind nicht bekannt geworden, jedoch sind neben den Ag-CdO-Kontakten auch Ag-SnO₂, Ag-ZnO und Ag-CdO-ZnO mehr in das Blickfeld gerückt. Ihre Bedeutung ist im Vergleich zu Ag-CdO jedoch nach wie vor gering. Die im Vordergrund stehenden Eigenschaften sind z. B. Schweißneigung, Kontaktabbrand und -wanderung, Lichtbogenlöschwirkung und allgemein die Lebensdauer des Kontaktes bei hohen Schaltleistungen. Alternative Herstellungsverfahren sind das Sintern der Pulvermischungen und die innere Oxydation der metallischen Legierungen. Wegen der Diffusionswege und der Abhängigkeit der Oxidmorphologie vom Ort der Entstehung ist die innere Oxydation nur bei kleinen Querschnitten zweckmäßig. Offenbar hat gerade die Optimierung der Fertigungsverfahren und der Gefügestände bei den Metall-Oxid-Kontakten zu Leistungssteigerungen geführt.

Weitere Entwicklungen beziehen sich auf die Eliminierung der umgebenden Atmosphäre beim Schaltvorgang (Schutzrohr-Kontakte) und auf Vakuum-Kontaktwerkstoffe. Für letztere sind besonders geringe Gasgehalte der Kontakte von ausschlaggebender Bedeutung, die durch geeignete Fertigungsverfahren erzielt werden müssen. Schließlich sei auf die Möglichkeiten der Oberflächenveredelung durch Ag, Pd, Rh oder Au-Schichten von einigen μm Dicke hingewiesen.

Tränklegerungen hochschmelzender Metalle, besonders W mit 12 Gew.-% Ag, haben als Düsen für Raketentriebwerke in bedeutendem Umfang Anwendung gefunden [130]. Durch das während des Betriebes schmelzende und teilweise verdampfende Silber können aus dem System grö-

ßere Wärmemengen abgeführt werden, als dies mit reinem Wolfram möglich ist (Prinzip der „Schwitzkühlung“).

In den letzten Jahren sind verschiedene Eigenschaften von Cermets, besonders ihre Abhängigkeit von Konzentration, Temperatur und Gefügeparametern, untersucht worden, wobei den „stereometrischen Faktoren“ (Phasen- und Porenverteilung, Form und Orientierung) Interesse zukam [z. B. 131]. Diese Einflüsse können hinsichtlich physikalischer und mechanischer Eigenschaften bedeutend sein. Ihre quantitative Erfassung trägt wesentlich zum allgemeinen Verständnis der Eigenschaften mehrphasiger und/oder poröser Werkstoffe bei [166]. Zur Technologie der Cermets findet sich eine zusammenfassende Darstellung in [132], die Entwicklung des Gesamtgebietes ist in [133] umrissen worden, die Grundlagen ihrer Konstitution in [167]. Aus der neuesten Entwicklung geht hervor, daß die technologischen Möglichkeiten dieses Gebietes noch keineswegs vollständig untersucht oder ausgeschöpft sind. Manche, besonders schwer verdichtbare und nichtoxidische Werkstoffe wie SiC, Si₃N₄ und B₄C lassen durch Bildung eines Gefügeverbundes mit Metallen oder Halbmetallen bedeutende Verbesserungen ihrer Eigenschaften, besonders der Dichte und Festigkeit erwarten. Hier erscheinen Tränkverfahren oder Reaktionsintervallverfahren aussichtsreich und könnten zur Weiterentwicklung dieser nichtmetallischen Hochtemperaturwerkstoffe führen. Besonders die Hochverdichtung von Si₃N₄ (durch Heißpressen oder Verbundbildung) ist von höchstem Interesse, und man gibt diesem Werkstoff für spätere stationäre und Fahrzeugturbinen eine reelle Chance.

3.6.3. Dispersionsverfestigte⁸ Werkstoffe

Die s. Z. spektakuläre Erfindung des dispersionsgehärteten Aluminiums durch *A. v. Zeerleder*, 1950, und die zahlreichen anschließenden Entwicklungsarbeiten führten nicht zu einer sehr bedeutenden Anwendung dieses Werkstoffes. Dies liegt an der teuren Herstellung im Vergleich zu hochfesten Al-Legierungen, an der schwierigen Umformbarkeit, der Nichtanwendbarkeit der Schmelzschweißtechniken ohne Zerstörung des Gefüges und vor allem am niedrigen Schmelzpunkt des Al selbst. Der Dispersionshärtungseffekt geht oberhalb 350–400 °C stark zurück. Aluminium ist kein geeignetes Basismetall, mit dem das Konzept der Dispersionshärtung einen Durchbruch erzielen könnte. Ein größerer Anwendungsfall schien sich in der Kerntechnik als Hüllwerkstoff für organisch-moderierte Reaktoren abzuzeichnen, jedoch kam dieser Reaktortyp nicht zur technischen Realisierung.

Die Anwendung der Dispersionshärtung auf *Metalle mit höherem Schmelzpunkt* erfolgte ab 1954 und wurde später besonders für Ni mit ThO₂ (bevorzugt 2 %, TD-Nickel) ausführlich untersucht und patentiert. Der Nachteil des TD-Nickels ist seine gegenüber ausscheidungsgehärteten Superlegierungen geringere Oxydationsbeständigkeit und geringere Festigkeit bei mittleren Temperaturen. Die weitere Entwicklung führte zum Konzept der *dispersionsverfestigten Legierungen*, z. B. Ni-Cr oder komplexere Systeme, die mischkristallverfestigt und oxydationsbeständig sind. Seine Realisierung

8 Der Begriff Dispersionshärtung ist geläufiger, jedoch trifft Dispersionsverfestigung besser das eigentliche Anliegen.

ist deshalb schwierig, da schon geringe Sauerstoffgehalte der Matrix zu einer unerwünschten Mischoxidbildung mit der dispergierten Phase führen, wodurch der Dispersionshärtungseffekt zumindest teilweise verlorenght. Deshalb müssen sauerstoffarme Feinstpulver zur Verwendung kommen. Ihre Teilchengröße muß im μm -Bereich liegen, damit die Partikelabstände der dispergierten Phase ($0,03\text{--}0,1\ \mu\text{m}$) im massiven Produkt klein genug sind. Als dispergierte Phase wird neben ThO_2 , Al_2O_3 , Y_2O_3 und MgO in Gehalten bis 5 Vol.-% verwendet, wobei die bekannten Verfahren (mechanisches Mischen, Tränken mit Salzlösungen und Glühbehandlung, chemische Fällung mit selektiver Reduktion, innere Oxydation von Legierungen) angewandt werden. Durch kleine Mg-Gehalte ($0,1\text{--}0,2\ \%$) kann eine Dispersion von Al_2O_3 in Ni thermisch etwas stabilisiert werden [134], offenbar durch verringerte Diffusivität der Dispergenten-Atome in der Matrix. Es wurde die Bildung von Al_2MgO_4 festgestellt. Zunehmende Bedeutung bei der weiteren Entwicklung gewinnt die thermomechanische Behandlung zur Einstellung bestimmter Kornformen, da langgestreckte Körner den Beitrag der Korngrenzgleitung zum Kriechen vermindern [165]. Bemerkenswert ist auch die Entwicklung von TiO_2 -dispersionsgehärteten, ferritischen Cr-Stählen als mögliche Hüllwerkstoffe für Brennelemente schneller Reaktoren. Solche Werkstoffe erreichen die Warmfestigkeit austenitischer Cr-Ni-Stähle und erleiden unter Neutronenbestrahlung wesentlich geringere Hochtemperaturversprödung als diese [182].

Eine neueste Entwicklung geht in Richtung *ausscheidungs- und gleichzeitig dispersionsverfestigter Legierungen*. Wichtige Voraussetzung ist die Vermeidung der Oxydation der die γ' -Phase bildenden Metalle, wie Ti, Al und Nb, während des Mischprozesses mit dem Dispergenten. In Feinstpulvern findet diese Oxydation, die den Ausscheidungshärtungseffekt zunichte machen kann, bei den bisherigen Verfahren in größerem Umfange statt. Es wurde deshalb das „mechanische Legieren“ in Hochleistungskugelmöhlen entwickelt, bei dem in [135] als Ausgangsmaterial Carbonylnickel, Cr-Pulver, ThO_2 oder Y_2O_3 und eine Ni-Al-Ti-Vorlegierung mit 65 at.-% Ni verwendet wurde. Es ergab sich unter Mitwirkung von Abrieb-, Bruch- und Wiederverschweißvorgängen ein genügend homogenes, grobes Pulver mit tiefeingelagertem Dispersoid, das durch Strangpressen mit Umhüllung und Wärmebehandlung zum massiven Werkstoff weiterverarbeitet werden konnte und keine schädlichen Oxidanteile aufgenommen hatte. Als Ursache hierfür wird die sehr geringe thermodynamische Aktivität des Al und Ti in der Ni-reichen Vorlegierung angesehen.

Diese Legierungen scheinen in der Tat die Vorteile der γ' - und der dispersionsgehärteten Systeme zu vereinen, wie Abb. 8 zeigt. Der typisch flache Verlauf der Zeitstandlinie wird im mittleren und niederen Temperaturbereich deutlich angehoben.

Auch die Dispersionshärtung von *Kobaltlegierungen* (Co-Ni; Co-Ni-Cr; Co-Ni-Cr-W-Mo; Co-Zr) mit ThO_2 zeigte erfolgversprechende Ergebnisse [136–138]. Ihre Herstellung erfolgt auf dem Wege der chemischen Fällung. Die Zeitstandfestigkeit bei $1100\ \text{°C}$ ist etwa gleichwertig der der dispersionsgehärteten Nickellegierungen. Die Warmfestigkeit bei $1100\ \text{°C}$ scheint etwas günstiger als die einiger Ni-Legierungen zu liegen und ist den erschmolzenen Co-Legierungen

überlegen. Ein umfassender Vergleich zwischen den hochgezüchteten Co- und Ni-Superlegierungen und den entsprechenden dispersionsverfestigten Systemen bleibt der Zukunft vorbehalten.

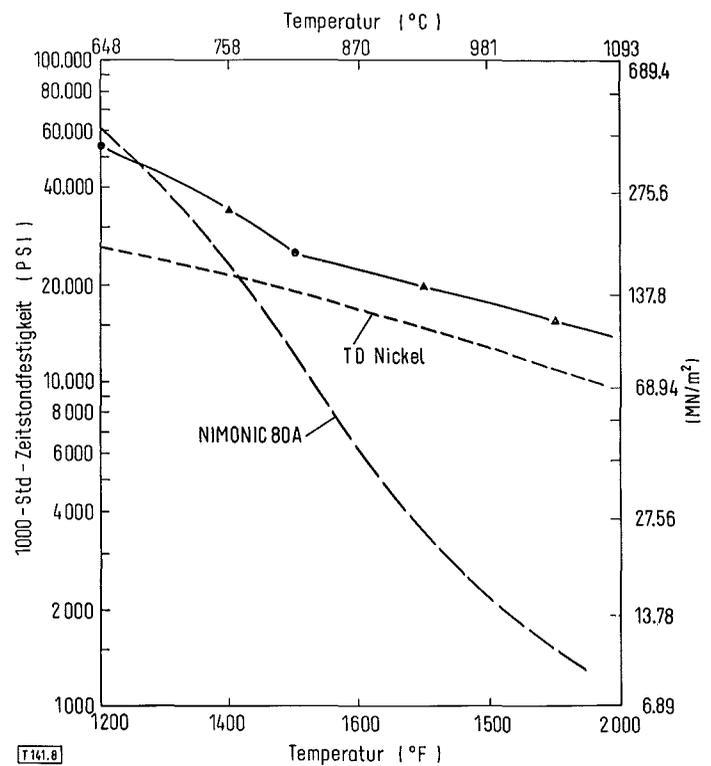


Abb. 8. 1000-Std.-Zeitstandfestigkeit von Y_2O_3 -dispersionsgehärteten Superlegierungen im Vergleich mit anderen Hochtemperaturwerkstoffen [135].

Schließlich wird auch die Dispersionshärtung von *höchstschmelzenden Metallen*, wie W-Re-Legierungen mit ThO_2 , basierend auf früheren Untersuchungen [139, 140], weiter bearbeitet [141]. Die gemeinsame Wirkung von Re und ThO_2 in verschiedenen Konzentrationen hinsichtlich Warmfestigkeit, Zeitstandfestigkeit und Kriechverhalten u.a. Eigenschaften ist kompliziert, wobei auch die von der Verformungsart abhängige Partikelform und Verteilung des ThO_2 eine Rolle spielt. Von einer W-3Re-2 ThO_2 -Legierung mit gestreckten ThO_2 -Partikeln wurde das Kriech- und Zeitstandverhalten von $1800\text{--}2200\ \text{°C}$ untersucht. Auch bisher schmelzmetallurgisch hergestellte Mo-Legierungen, wie TZM werden seit einigen Jahren auf dem Sinterwege erzeugt [142–144]. Bei genügender Feinkörnigkeit können die Sinterkörper — im Gegensatz zum geschmolzenen TZM — offenbar ohne vorheriges Strangpressen geschmiedet werden, wodurch die Herstellung viel größerer Teile möglich wird. In [143] wird ein 1300 kg Sinterkörper beschrieben. Interessant ist auch die Dispersionshärtung einer Mo-Legierung mit 1 at.-% Hf durch *Innere Nitrierung* [145]. Durch die feinverteilte, sehr stabile HfN-Dispersion werden Hochtemperatureigenschaften erzielt, die denen des TZM und TZC weit überlegen sind (Tab. 4). Leider bringt der Nitrierungsprozeß eine Beschränkung auf kleine Querschnitte mit sich.

Neben diesen hochschmelzenden Systemen sind auch *dispersionsgehärtetes Blei und Kupfer* zu erwähnen, deren Bedeutung für den Akkumulatorenbau, Elektrotechnik, chem. Verfahrenstechnik u. a. positiv zu beurteilen ist [165].

Tabelle 4. Warmfestigkeitseigenschaften von Mo-1%*Hf*-Legierungen nach innerer Nitrierung im Vergleich mit TZC und TZM [145]. (Das ebenfalls stark verbesserte Kriechverhalten bleibt hier unberücksichtigt.)

	Warmfestigkeit (N/mm ²)		
	1100 °C	1360 °C	1500 °C
Mo-Hf, nitriert bei			
1260 °C, 280 h	850	630	480
1310 °C, 186 h	790	630	490
1410 °C, 72 h	620	480	390
Mo-Hf, nicht nitriert	435	—	—
TZM, unbehandelt	440	210	117
TZC, unbehandelt	500	280	152

In den meisten Fällen ist der Anteil des Dispersoids auf einige Prozent beschränkt, da die Duktilität der Legierungen mit zunehmendem Anteil der harten Phase stark zurückgeht. Auch nimmt die Bruchdehnung aufgrund der Rißbildungs- und Ausbreitungsmechanismen mit steigender Temperatur ab. Die erzielbaren mechanischen Eigenschaften sind auch von der Partikelgestalt des Dispersoids abhängig, d. h. stark unregelmäßige Teilchen können infolge Spannungskonzentration an den Phasengrenzen zu geringen Festigkeiten führen [182]. Dies ist bei relativ grobem Dispersoid und bei stark verformtem Material mit Partikelfragmentationen von Bedeutung. Zur Erzielung von Werkstoffen mit höchstgezüchteten Eigenschaften muß zweifellos die Dispersionshärtung mit anderen Verfestigungsprinzipien (Mischkristallbildung, Gefügeoptimierung, ggf. Faserverstärkung) kombiniert vorliegen [165].

4. Grundsätzliche Untersuchungen

Trotz des technologischen Charakters dieser Arbeit sei auf einige grundsätzliche Untersuchungen hingewiesen, die auf die weitere Entwicklung des Gesamtgebietes nicht ohne Einfluß sein könnten. Nach wie vor wird der Untersuchung der Preß- und Sintervorgänge selbst große Aufmerksamkeit gewidmet. Wichtige Ergebnisse sind auf zahlreichen internationalen Tagungen vorgetragen worden. Eine neuere Gesamtdarstellung des Gebietes der Sintervorgänge findet sich in [147], aus dem die zahlreichen und quantitativ schwer faßbaren Einflußgrößen hervorgehen. Sehr interessant sind die Arbeiten, das Sinterverhalten wie auch viele andere kinetische Prozesse mit den Elektronenzuständen der Festkörper in Zusammenhang zu bringen [148, 149], ein Versuch, der wohl zum „Urgrund“ des Geschehens führt, aber derzeit kaum mehr als qualitative Zusammenhänge und Tendenzen erbringen kann. Neue Transportprinzipien beim Sintern wurden seit langem nicht gefunden, sind auch nicht zu erwarten. Der Einfluß von plastischem Fließen infolge Versetzungsbewegungen beim Sintern ohne äußeren Druck ist noch immer umstritten. Er scheint vernachlässigbar zu sein [150], dürfte aber schon bei geringen Lasten aufgrund der in den „necks“ auftretenden zusätzlichen Spannungen größer werden. Die Frage der effektiven Diffusionskoeffizienten während der Homogenisierung heterogener Pulverpreßlinge ist nur in Einzelfällen angegangen worden [69, 70]. Hingegen behandeln zahlreiche Arbeiten die Kinetik der Schwindung von Pulvern und die Entwicklung der Eigenschaften, weniger allerdings in den sogenannten Spätstadien des Sinterns. Versuche an Sintermodellen werden nicht

mehr allgemein als lohnend empfunden, obgleich sie für eine quantitative Beschreibung bestimmter Stadien und insgesamt für das Verständnis äußerst nützliche Ergebnisse brachten. Sie sind aber kaum auf das Sintern praktischer Pulver übertragbar. Die mathematische Beschreibung der Druckabhängigkeit der Pulververdichtung hat sich als recht schwierig erwiesen, wenn man größere Druckbereiche als allgemein üblich erfassen will [153–155]. Die Bemühungen um neue möglichst allgemeingültige Sintergleichungen halten an [149, 156].

Der Einsatz fortschrittlicher *Untersuchungstechniken* [151] (Elektronenmikroskopie, Scanning Mikroskop, Elektronenstrahl-Mikrosonde, Heiztischmikroskop, Quantitative Gefügeanalyse u. a.) zum Studium von Sintervorgängen ergab interessante Ergebnisse, so hinsichtlich der Direktbeobachtung von Sintervorgängen und der Vereinfachung der Auswertung zur Feststellung von Transportprozessen. Auch konnten Spannungsfelder in der Umgebung der Sinterkontakte direkt sichtbar gemacht werden [150].

Besondere Beachtung ist solchen Arbeiten zu widmen, die die systematische Untersuchung von *praxisrelevanten Einflußfaktoren* einschließlich der Wirkung von Sinteratmosphären beinhalten und somit auch Beiträge zur Beeinflussung und Reproduzierbarkeit des Sinterverhaltens, d. h. zur Erzielung definierter Produkteigenschaften liefern können. Die Anwendung von Sinteruntersuchungen für praktische Probleme ist kürzlich eingehend diskutiert worden [170]. Gebiete wie: Homogenisierung in Mehrstoffsystemen, Aktivierung oder Behinderung des Sinterns, Verbesserung und Verschlechterung von Sinter toleranzen, Erzielung kleiner Korngrößen und Wirkung von poren- und kornwachstumshemmenden Stoffen, Spätstadien des Sinterns und „Übersintern“ sind von hohem Interesse, aber teilweise wenig bearbeitet. In größerem Umfang erfolgten Untersuchungen zur Aktivierung des Sinterns (activated sintering), worüber kürzlich zusammenfassend berichtet wurde [152, 157]. In [180] wird die Bedeutung von Sinterstudien unter besonderer Berücksichtigung keramischer Systeme (z. B. Ferrite) besprochen, wobei z. B. die Notwendigkeit genauer Kenntnisse des Verhaltens von Korngrenzen und Poren und allgemeingültiger Deutung von Sinterphänomenen hervorgehoben wird. Man ist sich einig, daß zur Erzielung widerspruchsfreier Ergebnisse eine Verbesserung der Charakterisierung von Pulvern und Preßlingen und der Untersuchungsbedingungen insgesamt erforderlich ist, anderenfalls der Experimentator eher zur Konfusion statt zur Klärung beiträgt. Auf dem Gebiet der praxisrelevanten Einflußfaktoren bietet sich eine Zusammenarbeit zwischen Forschung und Praxis unmittelbar an, wobei Aufgabenstellung und Auswertung gemeinsam erfolgen sollten.

Da sich eine Verbesserung besonders der mechanischen und physikalischen Eigenschaften pulvermetallurgischer Erzeugnisse z. T. sehr effektiv über deren *Gefügestand* erzielen läßt, sind Arbeiten über solche Zusammenhänge von besonderem Wert. Systematische Untersuchungen im Sinne einer Gefügeoptimierung haben naturgemäß die Erzielbarkeit definierter Gefügestände zur Voraussetzung, was in den gewünschten Abstufungen oft schwierig ist. Dieses Gebiet ist außerordentlich kompliziert, da die physikalischen und mechanischen Gebrauchseigenschaften der Werkstoffe (Festigkeitseigenschaften, Verschleißverhalten, Standzeit u. a.)

überwiegend komplexer Natur sind und auf der Gefügeseite die Notwendigkeit der Berücksichtigung von Ungleichgewichtszuständen allgemein hinzukommt. Hier ergibt sich, angeregt durch die mit Hilfe der neuen Technologien erhaltenen Werkstoffeigenschaften ein sehr weites Feld, das nur schrittweise angegangen werden kann. Zur Bearbeitung sind die Methoden der quantitativen Gefügebeschreibung im weitesten Sinne eine notwendige experimentelle Voraussetzung, die für Sinterwerkstoffe noch viel allgemeiner als bisher zu erschließen ist. Am meisten ist bisher über die Abhängigkeit verschiedener Eigenschaften von der Porosität und von der Korngröße gearbeitet worden, einiges auch über den Einfluß stereometrischer Faktoren. Das Gebiet ist gleichermaßen für pulvermetallurgische [166] wie keramische [175a] Werkstoffe von hohem Interesse.

5. Schlußbemerkung

Dieser Bericht soll zeigen, daß trotz aller Begrenzungen viele Teilgebiete der Pulvermetallurgie im letzten Jahrzehnt eine beachtliche Weiterentwicklung und Ausdehnung gefunden haben. Hieran sind gleichermaßen die Bereitstellung verbesserter Ausgangspulver, die Weiterentwicklung der pulvermetallurgischen Verfahrenstechnik zur Erzielung besserer Eigenschaften der Fertigprodukte und die Erschließung neuer Werkstoffe bzw. Legierungssysteme beteiligt. Angesichts des erreichten Standes und der erkennbaren Möglichkeiten darf man dem Gebiet auch für die nächsten Jahre eine günstige Prognose stellen: Der Trend geht zu größeren und komplizierteren Teilen. Die Pulverhersteller werden in der Lage sein, bei steigendem Bedarf ihre Produkte zu verbilligen, und dadurch selbst einen weiteren Beitrag zur Verbesserung der Lage der Pulvermetallurgie liefern. Die Einführung des Warmverdichtens steht noch am Anfang. Die Optimierung des Gefüges bei Superlegierungen, Werkzeugstählen u. a. ist zusammen mit der dafür erforderlichen Verfahrenstechnik in vollem Fluß. Das Gebiet der Verbundwerkstoffe stellt in mancher Hinsicht eine natürliche Weiterentwicklung von Pulvermetallurgie und Keramik dar. Bei den Sinter- und Verbundwerkstoffen bieten sich für die Zukunft außerordentliche Möglichkeiten zur Herstellung von Produkten mit gewünschten Eigenschaftskombinationen („*tailor made materials*“).

Natürlich führt manche der skizzierten Neuentwicklungen zunächst zu sehr teuren Produkten, die für eine breitere Anwendung nicht unmittelbar geeignet sind. Dennoch geht man — glücklicherweise — den technisch interessanten Möglichkeiten intensiv nach und läßt sich durch technische Schwierigkeiten oder frühzeitige Wirtschaftlichkeitsbetrachtungen vom gesteckten Ziel meist nicht abhalten. In vielen Fällen werden später Wege zur Kostensenkung gefunden und/oder neue Anwendungsgebiete erschlossen.

Die Entwicklungen der letzten Jahre sind auch dazu angehtan, das Vertrauen der Konstrukteure und Verbraucher in die Produkte der Pulvermetallurgie zu festigen. Die steigenden Anforderungen einer fortgeschrittenen und sich weiterentwickelnden Technik werden diesem Gebiet weiteren Auftrieb und neue Impulse verleihen.

Herr Dr. Ondracek hat zur Gestaltung des Manuskriptes und zur Auswertung der Literatur beigetragen, Herr Dipl.-Chem. Friesser hat viele Literaturrecherchen durchgeführt. Beiden Herren sei bestens gedankt.

— Der Verfasser hat mehreren Fachkollegen aus der Praxis für ausführliche Diskussionen zu danken, so Herrn Dr. Zapf, Sintermetallwerk Krebsöge, Dir. Silbereisen und Mitarbeitern, Mannesmann-Pulvermetall, Dr. Brandis und Dr. Spyra, Deutsche Edelstahlwerke Krefeld, Dr. Schüler, Deutsche Edelstahlwerke Dortmund, Prof. Rüdiger und Mitarbeitern, Krupp-Forschungsinstitut, Dr. Gugel, Beratungs- und Arbeitsstab Keramik der Cremer-Gruppe, Dr. Wiemer, Ringsdorf-Werke, Bad Godesberg-Mehlem sowie Herrn Prof. Dr. C. G. Goetzl, Portola Valley, Calif., anlässlich eines Aufenthaltes im Kernforschungszentrum Karlsruhe. Des Manuskriptes haben sich in bewährter Weise Fr. A. Nufs und Fr. I. Kaufmann angenommen.

Literatur

- [1] Tagung des Fachverbandes Pulvermetallurgie, 14. 9. 70, Vortrag von G. Zapf, vgl. auch Powder Met. Intern. 3, 101 [1971].
- [2] Beuth-Verlag, Berlin u. Köln, Neuauflage 1970.
- [3] Beuth-Verlag, Berlin u. Köln, Neuauflage 1970.
- [4] Prospekte der Fa. Höganäs AB., Schweden [1969].
- [5] 3. Europ. Pulvermet. Symp. in Brighton, Nov. 1971 (Diskussionen). Tagungsband: Powder Metallurgy, Third Europ. Powder Met. Sympos. Conference Suppl. Part. I, 1971.
- [6] Prospekte der Fa. Mannesmann-Pulvermetall [1971].
- [7] P. Lindskog, G. Skoglund, in [5], 375—396.
- [8] G. Zapf, J. Niessen, in [5], 151—171.
- [9] s. z. B. Prospekte der Fa. Norddeutsche Affinerie, Hamburg.
- [10] A. Milner, T. M. Morris, in [5], 249—259.
- [11] 7. Plansee Seminar, Reutte/Tirol (Juni 1971); S. H. Reichman, J. W. Smythe, Bericht 35.
- [12] W. Spyra, in: Symposium über Entwicklungstendenzen von Bauelementen für Flugtriebwerke und stationäre Gasturbinen, Krefeld, Mai 1970.
- [13] N. M. Parikh, 6. Plansee Seminar, 1968, Reutte/Tirol, Tagungsband, 500—513 [1969].
- [14] A. G. Todd, A. J. R. Soler-Gomez, in [11], Bericht 3.
- [15] J. Walraedt, in Powder Met. Intern. 2, 77—80 [1970].
- [16] J. Walraedt, P. Marthy, in [11], Bericht 2.
- [17] J. H. Oxley u. a. in: 5. Plansee Seminar (Metalle für die Raumfahrt, Herausg. F. Benesovsky) 1964, 278, Springer, Wien 1965.
- [18] E. Neuschwander, J. Less Common Metals 11, 365 [1966].
- [19] R. G. Shephard, J. D. L. Harrison, L. E. Russel: in [5], 261—287.
- [20] N. Claussen, G. Petzow, in: [5], 225—248.
- [21] H. J. Schladitz, Z. Metallkunde 59, 18—22 [1968].
- [21a] F. Hombeck, Berg- und Hüttenmänn. Monatshefte 116, 483 [1971]
- [22] W. Dawidl, W. Eicke, Arch. Eisenhüttenwesen 43, 571—573 [1972].
- [22a] Tagung über Verbundwerkstoffe, Konstanz (16.—17. 3. 1972), Bericht von H. J. Schladitz.
- [23] J. Nixdorf, H. Rochow, Battelle-Informationen 3, 4—16 [1968].
- [24] J. Nixdorf, VDI-Zeitschrift 110, 543—550, 1081—1087 [1968]; 111, 641—646 [1969].
- [25] in [22] verschiedene Berichte und Diskussionen.
- [26] U. Völker, U. Gade, Antriebstechnik 7, 64—67 [1968].
- [27] G. Bockstiegel, Int. Conf. on Powder Met., New York, Juli 1970.
- [28] s. Prospekte der Firma Leybold-Übde; H. Hofer, Hochdrucktechnik, Mülheim/Ruhr; ASEA, Västerås/Schweden; National Forge Co., Sint Niklaas/Belgien; Autoclave Engineers, Erie, Pa./USA.
- [29] 1970 International Powder Met. Conf., New York, Juni 1970, Proceedings; Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 4 u. 5. Herausgeber: H. H. Hausner, Plenum Press 1971.
- [30] Mehrere Beiträge in: Powder Metallurgy 14, (Nr. 27) [1971].
- [31] 1970 Fall Powder Met. Conf. Proceedings, Cleveland, Ohio 20/21 Oct. 1971, Metal Powd. Ind. Fed., 1971.
- [32] N. Dautzenberg, J. Hewing, in [5].
- [33] H. F. Fischmeister, B. Aren, K. E. Easterling, in [30].
- [34] R. B. Bargamier, J. S. Hirschhorn, in [31].
- [35] J. P. Cook, in [31].
- [36] G. Bockstiegel, H. Olsen, in [5].
- [37] G. Zapf, Powder Metallurgy 13, 26, 130—155 [1970].
- [38] G. Zapf, J. Niessen, in [5].
- [39] R. F. Halter in [29] und [31].
- [40] R. J. Klein-Wassink in 7. Plansee Seminar, Reutte/Tirol (Juni 1971), Bericht Nr. 10.
- [41] H. Bumm, F. Thimmmler, P. Weimar, Ber. DKG 45, 406—412 [1968].

- [42] R. Johansson, S.-E. Isaksson, Powder Met. International 2, 49–50 [1970].
- [43] P. Weimar, F. Thümmler, H. Bumm, J. Nucl. Mat. 31, 215–225 [1969].
- [44] s. in F. Thümmler, E. Gebhardt, Reaktorwerkstoffe, Bd. 2, Teubner, Stuttgart, 1969.
- [45] S. Nazaré, G. Ondracek, F. Thümmler, Powder Metallurgy, im Druck.
- [46] G. Naeser, F. Zirm, Stahl u. Eisen 70, 995 [1950]; Metallurg. Rev. 4, 179 [1959].
- [47] H. S. Nayar, Powder Met. International 4, 1, 30–36 [1972].
- [48] I. Crivelli-Visconti, G. Tocchetti, in [29].
- [49] W. D. Lafferty, W. E. Buescher, J. P. Clare, in [29].
- [50] H. H. Hirsch, in [29].
- [51] P. Ramakrishnan, in [5], 363–373.
- [52] F. Thümmler, E. Gebhardt, in [44], 108.
- [53] L. Boginskij, Planseeber. Pulvermet. 17, 225–236 [1969].
- [54] D. Schmidt u. a. in [11], Bericht 11.
- [55] J. A. Regalbuto, in [5], 209–223.
- [56] H. Bumm, H. Liepelt, 2. Europ. Symp. Pulvermet., Stuttgart 1968, Ber. 4/14.
- [57] H. Bumm, H. Liepelt, Z. f. Werkstofftechnik 3, 7 [1972].
- [58] G. V. Samsonov, W. M. Slepzow, G. W. Trunow, in [11], Bericht 12.
- [59] H. M. Webber, Paper 1970 ASM Conference on Powder Metallurgy.
- [60] O. Wessel, in [5], 193–208.
- [61] R. W. Boesel, M. I. Jacobson, I. S. Yoshioka, Materials Engng., 32–35, Okt. 1969; C. G. Goetzel, ebenda, 53–61, Mai 1971.
- [62] C. G. Goetzel, V. S. de Marchi, in [29], Vol. 4, 127–150.
- [63] R. W. Boesel, C. G. Goetzel, Powder Met. International 3, 38–40 [1971].
- [64] F. J. Esper, R. Zeller, in [5], 311–322.
- [65] S. K. Barua, P. A. Ainsworth, in [5], 323–333.
- [66] F. Lenel, USA Patent Nr. 2226520.
- [67] F. Eisenkolb, Arch. Eisenhüttenw. 24, 257 [1953].
- [68] P. Lindskog, A. Carlsson, Powder Met. International 4, 39–43 [1972].
- [69] M. E. M. Ahmed, F. Thümmler, G. Zapf, Archiv Eisenhüttenw. 41, 612 u. 797 [1970].
- [70] G. Hoffmann, F. Thümmler, G. Zapf, in [5].
- [71] R. L. Terchek, J. S. Hirschhorn, in [5], 9–29.
- [72] neuere, z. B.: Brit. Pat. 1 115 465 vom 29. 5. 1968; 1 115 883 vom 25. 6. 1969.
- [73] z. B. J. H. Dudas, C. B. Thompson in [29], Vol. 5, 19–36.
- [74] H. J. Dudas, W. A. Dean, Intern. J. Powder Met. 5, 2, 21 [1969].
- [75] Offenlegungsschrift 1 450 035, Deutsches Patentamt München v. 22. 5. 1969 (Anmeldetag 31. 7. 1964).
- [76] Offenlegungsschrift 1 575 551, Deutsches Patentamt München v. 2. 1. 1970 (Anmeldetag 24. 8. 1966).
- [77] F. P. Dousek, J. Jansta, Powder Technology 4, 83–88 [1971].
- [78] verschiedene Vorträge zur Tagung der Electrochem. Soc., Detroit, 1969.
- [79] H. Brandis, W. Spyra, Vortrag Haus d. Technik, Essen, 10. 5. 1972. (Tagung 355–72.)
- [80] W. Spyra, H. E. Lilienthal, DEW-Techn. Berichte 11, 129–133 [1971].
- [81] W. Spyra, Intern. Symp.: Entwicklungstendenzen von Bauelementen für Flugtriebwerke und stat. Gasturbinen, Krefeld, Mai 1970.
- [82] A. J. R. Soler-Gomez, A. G. Todd, in [11], Bericht 36.
- [83] F. R. Morral, Plansee Berichte Pulvermet. 20, 3–19 [1972].
- [84] R. Kieffer, F. Benesovsky, Harstoffe, Wien 1963; Hartstoffe, Wien 1965.
- [85] K. Storms, Refractory Carbides, 1967.
- [86] H. J. Goldschmidt, Interstitial Alloys, Butterworth, London, 1967.
- [87] H. H. Hausner, M. G. Bowman (Herausgeber), Fundamentals of Refractory Compounds, Plenum Press, New York, 1968.
- [88] E. Rudy, AMFL-TR-65 [1969].
- [89] L. E. Toth, Transition Metal Carbides and Nitrides, Academic Press, New York, 1971.
- [90] G. V. Samsonov, Nitride, Naukova Dumka, Kiew, 1969.
- [91] G. V. Samsonov, Nichtmetallische Nitride, Isdatelstwo Metallurgija, Moskau, 1969.
- [92] Chemie und Physik der Nitride (Sammlung von Beiträgen), Naukova Dumka, Kiew, 1968.
- [93] R. Steinitz, in: Nucl. Appl. of Non-fissionable Ceramics, S. 75, Amer. Nucl. Soc., Hinsdale, Ill., 1966.
- [94] M. Komac, F. Thümmler, KFK Bericht 1592 [April 1972].
- [95] s. in: O. Rüdiger, G. Ostermann, H. Kolaska, Techn. Mitt. Krupp, 28, 33, 46 [1970].
- [96] R. Kieffer, H. Rasserts, L. Usner, Second Intern. Powder Metallurgy Conference, Stary Smokovec, CSSR, Sept. 27–30, 1966.
- [97] R. Kieffer, G. Trabesinger, N. Reiter, Planseeber. Pulvermet. 17, 25–35 [1969].
- [98] R. Kieffer, P. Ettmayer, G. Freudhofmeier, Metall 25, 1335–42 [1971].
- [99] R. Johansson, in [11], Bericht 8.
- [100] O. Rüdiger u. a., Techn. Mitt. Krupp 29, 1–14, [1971], u. in [29], Vol. 5, 215–224.
- [101] C. Agte, R. Koblermann, E. Heymel, Schneidkeramik — Akademie-Verlag, Berlin, 1959.
- [102] F. Frebn, DEW Techn. Berichte 8, 257–263 [1968].
- [103] Harstoff-Information Nr. 1 der DEW, Krefeld, März 1972.
- [104] K. Schüler, K. Brinkmann, Dauermagnete, Springer, Berlin—Heidelberg—New York, 1970, 628.
- [105] K. Schüler, DEW Techn. Berichte 8, 147–156, [1968].
- [106] H. Stäblein, Techn. Mitt. Krupp, Forsch.-Ber. 29, 101–109 [1971].
- [107] A. Hoffmann, P. Pant, Techn. Mitt. Krupp, Forsch. Ber. 28, 117–120 [1970].
- [108] K. Bungardt, P. Kassner, F. Thümmler, DEW Techn. Berichte 8, 157–187 [1968], dort weitere Lit.
- [109] H. G. Richter, DEW Techn. Berichte 8, 192–208 [1968].
- [110] Th. Maurer, H. G. Richter, DEW Techn. Berichte 10, 252–257 [1970].
- [111] H. G. Richter, H. Völler, DEW Techn. Berichte 8, 214–221 [1968].
- [112] Mehrere Beiträge in: Trans. IEEE. Magnetics 4 [1968]; 5 [1969]; 7 [1971].
- [113] M. G. Benz, D. L. Martin, Appl. Phys. Letters, 17, 176 [1970].
- [114] K. J. Strnat, A. E. Ray, Z. Metallkde. 61, 461–470 [1970].
- [115] H. Schubert, Techn. Mitt. Krupp 28, 121–126 [1970].
- [116] Tagung „Verbundwerkstoffe“ der Dt. Ges. f. Metallkunde in Konstanz, Okt. 1970 (Proceedings, erschienen März 1972).
- [117] Tagung „Verbundwerkstoffe“ der Dt. Ges. f. Metallkunde in Konstanz, März 1972 (Kurzberichte).
- [118] A. Herzog, Z. Metallkunde 58, 525–30 [1967].
- [119] P. Brenner, Z. Metallkunde 58, 585–600 [1967].
- [120] M. Clasing, VDI-Z. 112, 1333–1335 u. 1390–1392 [1970].
- [121] H. W. Grünling in [117].
- [122] R. Taprogge in [117] und ITE-Mitteilungen Nr. 2 (1971) (Institut zur Erforschung technologischer Entwicklungslinien, Hamburg).
- [123] G. Jangg, R. Kieffer, E. Gugel, W. Kollwenz, G. Jicinski, Ber. DKG 48, 262–68 (1971).
- [124] s. Prospekte der Plansee-Werke, Reutte/Tirol.
- [125] F. Thümmler, Berichte der Tagung: Verbundwerkstoffe, Konstanz, 1970, 333, Dt. Gesellschaft f. Metallkunde.
- [126] H. R. Ehlers, U. Völker, Antriebstechnik 8, 61–64 [1969].
- [127] Perspectives in Powder Metallurgy, Vol. 4, Friction and Antifriction Materials (Herausg.: H. H. Hausner, P. K. Johnson, K. H. Roll) Plenum Press, New York, London, 1970, 334.
- [128] A. Keil, W. Merl, Elektrotechn. Zeitschr. 88, 462–464 [1967] und 91, 637–638 [1970].
- [129] A. Keil u. weitere Autoren, VDE-Fachberichte 25, 69–83 [1968].
- [130] R. Kieffer, G. Jangg, Allg. u. Prakt. Chemie (Wien) 18, 383 [1967].
- [131] S. Nazaré, G. Ondracek, F. Thümmler, in [29], Vol. 5, 171–186.
- [132] S. Nazaré, G. Ondracek, F. Thümmler, in [11], Bericht 44.
- [133] R. Kieffer, E. Eipeltaufer, E. Gugel, Ber. DKG 46, 486–492 [1969].
- [134] T. B. Ashcroft, R. G. Faulkner, in [11], Bericht 47.
- [135] J. S. Benjamin, Metallurgical Trans. 1, 2943–51 [1970].
- [136] U. Bobnstedt, P. Schüler, W. Spyra, Z. f. Werkstofftechnik 2, 259–261 [1971].
- [137] H. Grünwald, Symp. über Entwicklungstendenzen von Bauelementen für Flugtriebwerke und stationäre Gasturbinen, Mai 1970, Krefeld.
- [138] J. M. Drapier, D. Coutouradis, L. Habraken in [11], Bericht 39.
- [139] WADD Techn. Report 60–37, Teil I–III, 1960/61.
- [140] R. I. Jaffee u. a. (Herausg.), Refractory Metals and Alloys IV. Vol. 1, Gordon u. Breach N. Y., 1967, S. 597 ff.

- [141] G. Wirth, in [11] Bericht 23 und: J. Less Common Metals 29, 41–63 [1972].
- [142] L. P. Clare, A. J. Vazquez, Intern. Powder Met. Conf. New York, Juli 1970.
- [143] L. P. Clare, u. a. in [11], Bericht 30.
- [144] R. Eck in [11], Bericht 31.
- [145] J. S. Kane in [11], Bericht 28.
- [146] H. Fischmeister u. a., in [5].
- [147] F. Thümmeler, W. Thomma, The Sintering Prozeß, Metallurgical Review 115, J. Inst. Metals 12, 69–108 [1967] und KFK-Bericht 615 (Juni 1967).
- [148] G. V. Samsonov, Plansee-Ber. Pulvermet. 15, 3–12 [1967].
- [149] Mehrere Beiträge in: 2nd Intern. Round Table Meeting on Sintering, Herceg Novi, Sept. 1971 (Physics of Sintering, Spec. Issue Sept. 1971).
- [150] K. E. Easterling, A. R. Thölen, Metal Sci. Journal 4, 130–35 [1970] sowie in [149], 77–84.
- [151] Perspectives in Powder Metallurgy, Vol. 5; Advanced Experimental Techniques in Powder Metallurgy, J. S. Hirschborn, K. H. Roll (Herausg.) Plenum Press New York — London, 1970.
- [152] A. S. Reshamwala, G. S. Tendolkar, Powder Met. International 1, 58–61, [1969]; 2, 15–19 [1970].
- [153] H. Bockstiegel, Arch. Eisenhüttenw. 36, 757 [1968].
- [154] J. Hewing, Dissertation, Berlin, 1972.
- [155] J. Vdovic, Plansee-Ber. Pulvermet. 17, 159–171 [1969].
- [156] J. Vdovic, Plansee-Ber. Pulvermet. 19, 71–79 [1971].
- [157] J. Baria, Powder Met. International 2, 52–57 [1970].
- [158] G. Elssner in [116].
- [159] H. Silbereisen, Metall 22, 1245–1251 [1968].
- [160] G. Naeser, O. Wessel, 2. Europ. Symp. Pulvermet., Stuttgart 1968, Ber. 4/16.
- [161] R. Kieffer, N. Reiter u. D. Fister, BJSRA-JSJ Conference on Materials for Cutting, Scarborough 1970, The Iron and Steel Institute.
- [162] R. Kieffer, D. Fister und E. Heidler, Metall 26, 128/32 [1972].
- [163] G. Schumacher, T. Z. f. prakt. Metallbearb. 63, 275 [1969].
- [164] A. Reinartz, Wf-Z. ind. Fertig. 61, 561/62 [1971].
- [165] R. Sebramächter, ite Mitteilungen Nr. 7/1972.
- [166] G. Ondracek, B. Schulz, Ber. DKG 48, 427 u. 525 [1971].
- [167] G. Ondracek, K. Splichal, Ber. DKG 48, 343 [1971].
- [168] New Scientist 55, 23 [Juli 1972].
- [169] R. H. Gassner, S. M. Weiman, W. R. Raymond, Metal Progress (April), 66–68 [1971].
- [170] F. Thümmeler in [149], dazu etwa 20 Diskussionsbeiträge.
- [171] L. Ramquist in [29], Vol. 4, 75–84.
- [172] Ya. S. Umanski, V. E. Fadeeva, Fiz. Met. Metalloved. 20, 472–75; 719–723 [1965].
- [173] Ya. S. Umanski, V. E. Fadeeva, Isvest. Akad. Nauk SSSR., Neorg. Mat. 82–86, 1966.
- [174] W. S. Williams, Trans. Met. Soc. AIME 236, 211–216 [1966].
- [175] Aufsätze im Heft 4 der Z. f. Werkstofftechnik 3 [1972].
- [175a] (zusammenfassend:) G. H. Jonker, A. L. Stuijts, Philips techn. Rev. 32, 79–95 [1971].
- [176] F. J. A. Den Broeder, K. H. J. Buschow, J. Less Common Metals 29, 65–71 [1972].
- [177] C. G. Goetzel, persönliche Mitteilung.
- [178] US-Patent Nr. 3 249 407 vom 3. 5. 1966.
- [179] US-Patent Nr. 3 480 410 vom 25. 11. 1969.
- [180] A. L. Stuijts, Paper on Third Intern. Conf. on “Sintering and Related Phenomena”, University of Notre Dame, Indiana, USA, 5.–7. Juli 1972.
- [181] J. J. Huet u. a. in: Fast Reactor Fuel and Fuel Elements, Karlsruhe, 28.–30. Sept. 1970, Proceedings, S. 782–798.
- [182] B. N. Singh, P. Cotterill, M. B. Waldron: Powder Metallurgy 12, 23, 157–168 [1969].

Anschrift: Professor Dr. F. Thümmeler, Institut für Werkstoffkunde II der Universität (TH) und Institut für Material- und Festkörperforschung des Kernforschungszentrums Karlsruhe, 75 Karlsruhe, Postfach 36 40.

Manuskripteingang Juli 1972 [T 141]