

Bild 8. Sinterlager mit Ölspeicherräumen. (J. Haller)

brauchbare Ergebnisse mit gesinterten, flüssigkeitsdurchlässigen Schienen zum Enteisen von Flugzeugen gemacht⁴¹⁾. In dieser Richtung liegen auch Versuche mit dem sogenannten „sweat cooling“, d. h. die Verwendung flüssigkeitsdurchspülter, poröser Formkörper für die Wandungen zu kühlender Verbrennungskörper⁴²⁾.

Maschinen- und Geräteteile

Wohl den größten Aufschwung auf dem Gebiete der Pulvermetallurgie hat die Erzeugung von Maschinen- und Geräteteilen aus Sinterisen, Sinterstahl und Sinterbronze gebracht. Die Technik der „abfallfreien“ Verpressung von Metallpulvern zu fertigen Formkörpern hat auf vielen Gebieten klassische Verfahren wie die spangebende Verformung, das Gesenkschmieden, den Formguß usw. verdrängt^{43, 44)}. Bild 9 zeigt Beispiele für Sinterisen-

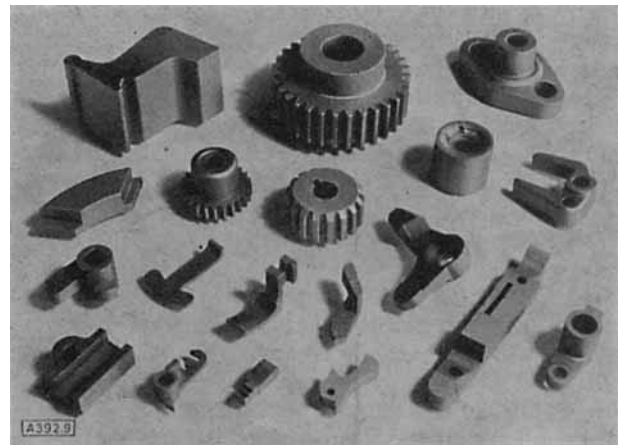


Bild 9. Sinterisen- und Sinterstahlteile

und Sinterstahlteile, welche heute in großen Serien für die Maschinen- und Fahrzeugindustrie, für den Gerätebau und viele andere Industriezweige geliefert werden.

Es werden heute im großen nicht nur einfache Kohlenstoffstähle, sondern auch Nickel-, Mangan- und Kupferhaltige Einsatzstähle und Kupfer-getränkte, ausscheidungs-härtbare Sinterstähle erzeugt⁴⁴⁻⁴⁷⁾. Ölbrünieren, Phosphatieren, elektrolytische Verchromung und Gasinchromierung haben sich zum Oberflächenschutz der Sinterstahlteile bestens bewährt^{4, 48)}.

Auf dem Gebiete der Sintermagnete, den ältesten Vertretern von Sinterstahl, werden heute aus den bekannten Dauermagnetlegierungen Magnetformstücke und Magnetsysteme, bei denen der Polschuh aus Weicheisen angesintert wird, hergestellt. Der Weltausstoß an gesinterten Magneten liegt derzeit bei etwa 50 t/Monat. In Alnico-Typen werden fabrikationsmäßig Energiewerte von 4,5 Mill. BH_{max} erreicht.

Eingegangen am 19. Oktober 1951 [A 392]

⁴¹⁾ T. K. S. Ltd.: Symposium on Powder Metallurgy, Iron Steel Inst. Spec. Rep. Nr. 38, London 1947, S. 110/12.

⁴²⁾ Anonym, Aircraft Prod. 11, S. 424/25 [1949].

⁴³⁾ P. Grootenhuis u. N. P. W. Moore: Symposium on High Temperature Steels and Alloys for Gas Turbines. Iron Steels Inst., London 1951, S. 281/88.

⁴⁴⁾ F. Benesovsky, Werkstatt u. Betrieb 83, 257/60 [1950].

⁴⁵⁾ R. Kieffer u. F. Benesovsky, Berg-, u. Hüttenmänn. Mh. 94, 284/94 [1949].

⁴⁶⁾ F. Benesovsky u. R. Kieffer, Berg-, u. Hüttenmänn. Mh. 95, 145/50 [1950].

⁴⁷⁾ F. Benesovsky, Berg-, u. Hüttenmänn. Mh. 96, 184/87 [1951].

⁴⁸⁾ G. Stern u. J. A. Gerzina, Iron Age 165, Nr. 8, 74/77 [1950].

⁴⁹⁾ E. A. Anderson, Materials u. Methods, 30, Nr. 2 55/57 [1949].

II. Teil: Die wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie

Von Prof. Dr. G. F. HÜTTIG¹⁾

Institut für anorganische und physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz

Der Aufstieg der Pulvermetallurgie verlieh zahlreichen Forschungsgebieten neue Impulse. Hervorzuheben sind die Lehre vom pulverförmigen Zustand, insbes. die Thermodynamik und Kinetik der Zermahlungsvorgänge, die Druckverteilung in einem gepreßten Pulver, der Mechanismus der Sintervorgänge, die Gesetze, nach welchen sich die verschiedenen Eigenschaften eines Sinterlings gegenseitig festlegen, die Zwischenzustände, welche beim Sintern von Pulvern durchschritten werden, welche aus einem Gemisch von zwei oder mehreren Metallen bestehen, die Benetzungsvorgänge beim Tränkverfahren und manches bisher nur wenig systematisch und umfassend bearbeitete Gebiet der präparativen anorganischen Chemie, wie die Carbide, Silicide, Boride u. a. m.

1. Die Metallpulver

Die nach irgendeinem Verfahren anfallenden Pulver sind gekennzeichnet durch die Gestalt, die Größe und die Feinstruktur der Oberfläche und des Inneren der Pulverkörnchen.

Wie verschiedenartig auch bei ein und demselben Metall die Gestalt sein kann und wie sehr dies von der Her-

¹⁾ Plenar-Vortrag auf der Hauptversammlung der GDCh, Köln 26. 9. 1951.

stellung und der Vorgeschichte abhängt, mögen folgende Angaben veranschaulichen:

Die Körner der durch mechanische Zerkleinerung entstandenen Eisenpulver haben die Gestalt runder Plättchen, deren Länge bzw. Breite bis zum Hundertfachen ihrer Dicke betragen kann. Die Körner der nach dem Zerstäubungs- oder Schleuder-Verfahren hergestellten Eisenpulver weisen größtenteils kugelige Gestalt auf. Sie ähneln darin dem aus der Gasphase abgeschiedenen Carbonyl-

Pulver, das meistens aus idealen Kugeln, allerdings erheblich geringerer Korngröße besteht. Die Körner der durch Reduktion aus Eisenoxyd hergestellten Pulver zeigen kristallinisch verfilzte, nadelige, häufig schwammige Haufwerke, wohingegen die Körner der elektrolytisch gewonnenen Eisenpulver gewöhnlich dendritische, farnartige Strukturen aufweisen. Das Verhalten bei dem Pressen der Pulver ist sehr abhängig von der Korngestalt; so war es beispielsweise für die nach dem Granulations- bzw. Schleuderverfahren hergestellten Pulver in Bezug auf die Verpreßbarkeit ein Fortschritt, als man durch bestimmte Maßnahmen bei der Herstellung den Körnern eine stark zerklüftete Oberfläche verleihen konnte.

Ein jedes Herstellungsverfahren liefert Pulver, bei welchen die Größe und dementsprechend das Gewicht der einzelnen Körner untereinander verschieden sind. Für manche Zwecke mag es ausreichen, die „Feinheit“ des Pulvers durch die Angabe einer mittleren Korngröße bzw. eines mittleren Korngewichtes zu kennzeichnen. Eine erschöpfende Charakteristik ist aber nur dann gegeben, wenn die Gewichtsverteilung der Korngrößen bzw. die dadurch bedingte Häufigkeitskurve vorliegt, so wie es in den Bildern 1–3 dargestellt ist.

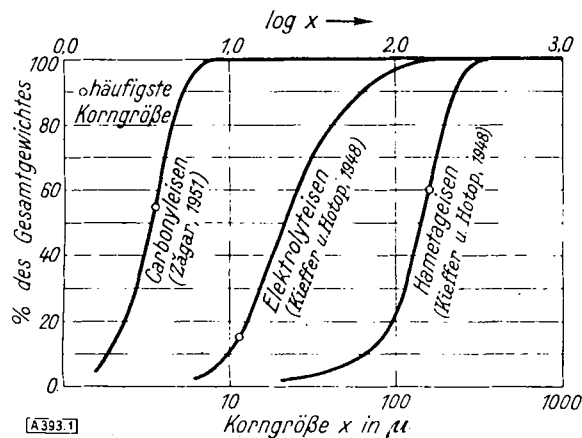


Bild 1
Korngrößenverteilung („Summenkurven“) einiger Eisenpulver

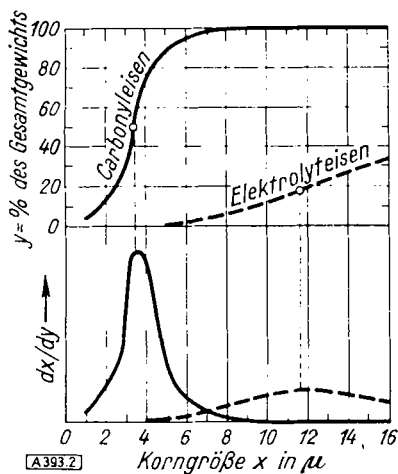


Bild 2
Kurven der Korngrößenverteilung und der Kornhäufigkeit

In Bild 1 sind für die oben beschriebenen Eisensorten die „Kurven der Korngrößenverteilung“ (= „Summenkurven“) aufgetragen. Dies bedeutet, daß auf der Abszisse der Durchmesser des Kornes = x (im Interesse einer anschaulicheren Darstellung ist in

Bild 1 der Wert $\log x$) aufgetragen ist, während die Ordinaten-Längen y proportional dem Gesamtgewicht aller Körner sind, welche gleich oder kleiner als x sind. Trägt man auf der Ordinate statt y den Wert $dy/dx = y'$ auf, so erhält man die Kurve der Kornhäufigkeit; der unmittelbare Vergleich dieser beiden Kurvenarten

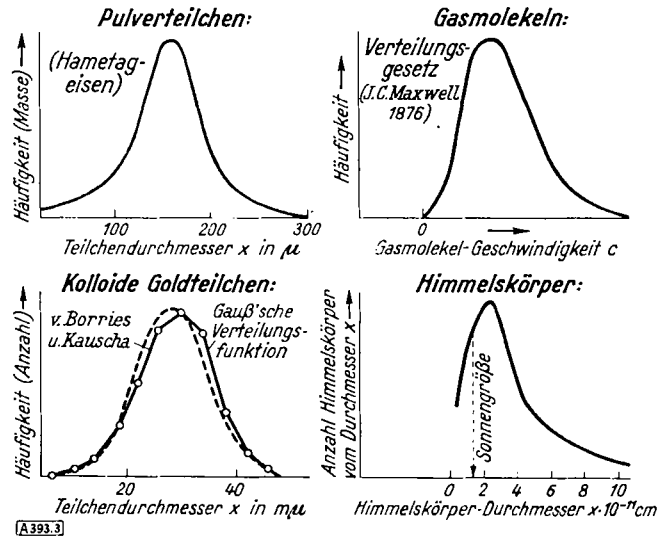


Bild 3
Verteilungsgesetze in der Natur

und ihre gegenseitige Bedingtheit zeigt Bild 2. Die Kurven der Kornhäufigkeit geben ein anschauliches Bild darüber, mit welcher Häufigkeit die einzelnen Korngrößen vertreten sind (= y'). Da die Häufigkeitskurven je nach Herstellung und Vorgeschichte sehr verschieden sein können, können auch die Pulver des gleichen Materials und der gleichen „mittleren“ Korngröße von verschiedenen pulvermetallurgischen Wert sein; für viele Zwecke wird eine bestimmte „Siebfraktion“ des ursprünglich entstehenden („nativen“) Pulvers verwendet. Charakteristisch für die Häufigkeitskurven der nativen Pulver ist es, daß sie ein Maximum besitzen, daß also eine gewichtsmäßig häufigste Korngröße vorhanden ist.

Für die natürlich entstandenen Kollektiven von Körpern oder sonstigen physikalischen Größen lassen sich auf vielen Gebieten Häufigkeitskurven aufstellen (vgl. Bild 3). Am gründlichsten untersucht und einfachen ungestörten Gesetzen der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung folgend, ist die Verteilung des Energiegehaltes auf die einzelnen Molekeln eines Gases. Die Art der in der kinetischen Gastheorie erfolgreichen Erfassung der Häufigkeitsfunktionen war auch das Vorbild für die rechnerische Behandlung analoger Pulverprobleme, nur daß hier die Ergänzung durch empirisch ermittelte Elemente unvermeidbar ist (vgl. Abschnitt 2, Bild 4). Solche Gleichungen sind gegeben worden von Martin²⁾ (1923-1926), Weinig³⁾ (1933), Rosin, Rammler und Sperling⁴⁾ (1933) und Bennett⁵⁾ (1936). Die häufig verwendete Rosin-Rammlersche Gleichung lautet

$$y = 100 (1 - e^{-bx^n})$$

wobei b und n die beiden (empirisch zu ermittelnden) individuellen Konstanten des Systems sind und y in Prozenten des Gesamtgewichtes zum Ausdruck kommt.

K. Konopicky⁶⁾ (1948) fand, daß die Rosin-Rammlersche Gleichung für die Mahlzerkleinerung und Feinzerkleinerung silicatischer Werkstoffe, aber auch gemahlene metallische Werkstoffe, sogar für Dreh- und Feilspäne Gültigkeit besitzt. Dieses Gesetz konnte aber nicht für Metallpulver bestätigt werden, die aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand oder durch Elektrolyse abgeschieden wurden und wohl allgemein bei allen Herstellungsvorgängen, bei denen keine mechanische Energie für Zerkleinerungs-Arbeit aufgewendet wird. In diesen Fällen gilt das aus der Mathematik bekannte Gauß'sche Verteilungsgesetz.

²⁾ G. Martin, Trans. Brit. Ceram. Soc. 23, 61–109 [1923].

³⁾ A. J. Weinig, Quart. Colorado School Mines 28, Nr. 3 [1933].

⁴⁾ P. Rosin, E. Rammler, Ber. Deutsch. Keram. Ges. 15, 399–316 [1934].

⁵⁾ J. G. Bennett, J. Inst. Fuel 15 (Dez.-Heft) [1936].

⁶⁾ K. Konopicky, Radex-Rundschau 1948, 141.

Auf die Preß- und Sintervorgänge ist auch die Feinstruktur der Oberfläche von Einfluß; in dieser Beziehung sind wichtige Aufklärungen von den elektronenmikroskopischen Aufnahmen zu erhoffen.

2. Die Mahlvorgänge

Die für technische Zwecke verwendeten Pulver werden nach prinzipiell sehr verschiedenen Verfahren hergestellt. Die chemischen Verfahren, zu welchen wir auch die elektrolytische Abscheidung in Pulverform zu rechnen haben, beruhen entweder auf der Reduktion von Oxyden oder Salzen oder auf der thermischen Zersetzung von gasförmigen Metall-Verbindungen wie z. B. des $\text{Fe}(\text{CO})_5$. Das an sich recht umfangreiche Beobachtungsmaterial liegt ziemlich zerstreut in der Literatur vor (R. Fricke, G. F. Hüttig u. a.) und knüpft sich an die Fragen der Herstellung und der Eigenschaften der festen Materie im aktiven (= energiereichen) Zustande. Eine chemische Reaktion führt zu um so feinteiligeren und infolge von Gitterstörungen aktiveren Pulvern, bei je tieferer Temperatur sie verlaufen ist. Eine nachfolgende Mahlung vermag eine Kornvergrößerung bzw. Aktivitätsverminderung, also eine dem normalen Mahlvorgang entgegengesetzte Wirkung herbeizuführen. Die mechanischen Verfahren gehen entweder von dem flüssigen Metall aus, das durch Eingießen in Wasser („Granulieren“) oder Zerstäuben, allenfalls gleichzeitiger Schlagwirkung (DPG-Schleuderverfahren), nach dem Abkühlen als Pulver vorliegt. Oder die Verfahren gehen von größeren festen Stücken aus, die in Mühlen zu Pulver zermahlen werden. Hierbei wird man zweckmäßigerweise unterscheiden zwischen den Anordnungen für eine Grobzerkleinerung, wie beispielsweise die Backen-, Hammer- und Walzenbrecher und diejenigen für Feinzerkleinerung, wie etwa die Kugelmühlen, Schwingmühlen, Hammermühlen, Walzenmühlen, sowie die Schlagmühlen in verschiedenen Ausführungsarten; die Leistungen einzelner Typen können bis zu mittleren Korngrößen in kolloiden Dimensionen führen.

Die Mahlvorgänge gehören über das Gebiet der Pulvermetallurgie hinaus zu den wichtigsten und häufigsten Operationen der chemischen Industrie. Die Literatur behandelt diese Fragen ganz überwiegend vom empirisch-technologischen Gesichtspunkt, wohingegen die reine Grundlagenforschung, insbes. physikalisch-chemischer Richtung, von diesen Problemen bis jetzt fast unberührt blieb. Die Voraussetzung zur Schaffung einer wissenschaftlich fundierten Kinetik der Mahlvorgänge ist einmal eine genaue Kenntnis des sich an dem Korn abspielenden Einzelvorganges, so wie es A. Smekal⁷⁾ etwa seit 1933 in seinen Studien über Kohäsion, Sprödigkeit, Bruchvorgänge, Hartzerkleinerung usw. in die Wege geleitet hat. Außerdem gehören dazu aber auch systematische, möglichst in die Breite gehende Beobachtungen an dem als Pulver bezeichneten Kollektiv, bezüglich der Veränderungen, welche die Verteilungskurven im Verlaufe des Mahlvorganges erleiden, und dem endgültigen thermodynamischen Reaktionsziel, dem das Mahlgut unter den innerhalb der Mühle herrschenden energetischen Verhältnissen zustrebt. Eine an solche, für eine rationale theoretische Auswertung geeignete Versuchsreihen zu stellende Forderung ist der isotherme Ablauf des Mahlvorganges.

Ein Beispiel für die Zustände, welche im Verlaufe einer Zermahlung durchschritten werden, und für die Geschwindigkeit, mit welcher dies geschieht, geben die in Bild 4 gezeichneten Kurven.

⁷⁾ A. Smekal, VDI-Verfahrenstechnik 1937, Nr. 1, 1; Nr. 6, 159, 1938, 159.

Es handelt sich hierbei um die Ergebnisse systematischer Mahlversuche, welche A. Langer (Diplom-Arbeit, TH Graz 1951) in einer kleinen Kugelmühle mit Glasröhrenabfällen durchgeführt hat. Bild 4 bringt die Summenkurven, wie sie nach 1 bzw. 2, 3 und

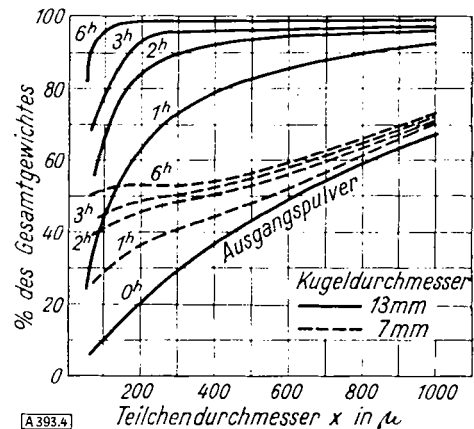


Bild 4
Veränderung der Summationskurven im Verlaufe der Mahlung

6 h dem Mahlgute zukommen. Hierbei beziehen sich die voll ausgezogenen Kurven auf die mit Stahlkugeln vom Durchmesser ≈ 13 mm beschickte Mühle, wohingegen die gestrichelten Kurven genau dieselben Mahlbedingungen betreffen, nur daß hier die Stahlkugeln den Durchmesser von 7 mm haben. Eine Auswertung solcher Ergebnisse nach den Prinzipien der chemischen Reaktionskinetik ist bisher kaum verursacht worden und ist wohl auch recht verwickelt, zumal die beobachteten Werte auch von der Mühlenanordnung, also auch beispielsweise von der Größe ihrer Stahlkugeln abhängen. So sind auch in dem Bild 5 für das gleiche Material und

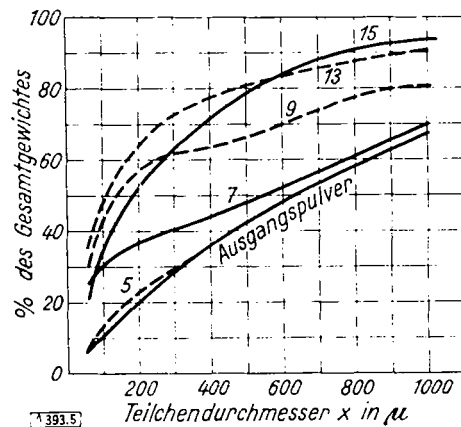


Bild 5
Abhängigkeit der Pulvercharakteristik von der Mahlvorrichtung (A. Langer 1951). Mahlen von Glas mit Stahlkugeln von 5, 7, 9, 13 und 15 mm Durchmesser, Mahldauer 1 h.

stets die gleiche Mahldauer von 1 h die Summenkurven bei der Verwendung von Stahlkugeln mit 15 bzw. 13, 9, 7 und 5 mm Durchmesser gezeichnet. Man sieht, daß hier technisch die besten Ergebnisse mit den Stahlkugeln von 13 mm Durchmesser erzielt werden, wohingegen sowohl die größeren als auch die kleineren Kugeln bei den gleichen Mahldauern schlechtere Ergebnisse liefern. Allgemein läßt sich sagen, daß die kleinen Kugeln besser im Bereiche der kleinen, die großen Kugeln besser im Bereiche der großen Körner mahlen, so daß bei Verwendung von nur einer einzigen Kugelgröße der günstigste Ausgleich zwischen diesen Extremen bei Verwendung irgend einer mittleren Kugelgröße erhalten wird.

Eine rein deduktive Überlegung zeigt, daß die Zerreibung schließlich zu einem durch weitere Mahlung nicht mehr veränderlichen Endzustand gelangen muß. Es ist ein Zustand, bei welchem die Geschwindigkeit der Teilchenzerkleinerung ebenso groß wird wie die Geschwindigkeit der

Teilchenvergrößerung infolge Verschweißung (oder „Rückkondensation“ in der Ausdrucksweise von P. P. v. Weimarn⁸⁾, 1907), und bei dem somit ein im thermodynamischen Sinn reversibles Gleichgewicht vorliegt. Natürlich muß die Lage des Gleichgewichtes von der Beschaffenheit und Arbeitsweise der Mühle abhängen, was deren Kennzeichnung etwa durch ein „Zerreibungs-Potential“ nahelegt. In diesem Zusammenhang sei auch auf die energetischen Betrachtungen des Zerkleinerungsvorganges von E. Podszus⁹⁾ (1947, 1949) hingewiesen.

3. Druckverteilung in gepreßten Pulvern

Man darf annehmen, daß die Verteilung eines auf ein Pulver ausgeübten, gerichteten Druckes eine Mittelstellung einnehmen wird zwischen dem Verhalten eines ideal starren und eines ideal flüssigen Körpers. Zusammenfassende Berichte über dieses Gebiet liegen von R. P. Seelig¹⁰⁾ vor, wesentliche Fortschritte auf experimenteller Grundlage haben die Versuche von P. Duwez und L. Zwell¹¹⁾ und in theoretischer Hinsicht die Ableitungen von C. Ballhausen¹²⁾ gebracht.

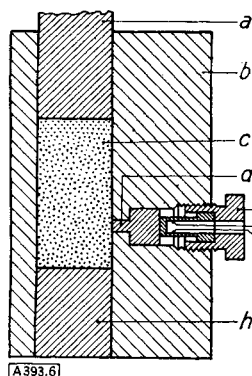


Bild 6

Messung des Seitendruckes (P. Duwez u. L. Zwell, 1949). a = beweglicher Stempel, b = Matrize, c = Metallpulver, d = Stempel, e = Schraube, f = Dynamometer, g = Spannungsmesser, h = fester Stempel

Das Prinzip der Versuchsanordnung von P. Duwez und L. Zwell zeigt Bild 6, wobei in diesem Bild nur die Vorrichtung zur Messung des Seitendruckes, und zwar an einer einzigen Stelle eingezeichnet ist. Einige an zylindrischen Kupfer-Preßlingen verschiedener Länge erhaltene Ergebnisse über die Druckverteilung sind in Bild 7 als Niveaulinien eingezeichnet. Hier sind die Druckwerte in Bezug auf die von oben nach unten wirkende Druckrichtung beobachtet worden. Wir nennen den von oben ausgeübten Druck den Oberdruck, wohingegen der durch die Unterlage bewirkte Gegendruck („Auflagereaktion“) als Unterdruck bezeichnet sei. Der Oberdruck ist am Rande des Preßlings größer als in der Mitte, wohingegen für den Unterdruck gerade das Gegenteil gilt; bei sehr niedrigen Preßlingen kann der Unterdruck im Zentrum der Bodenfläche sogar größer werden als der angewandte Preßdruck. Der Seitendruck (in Bild 7 nicht eingezeichnet) nimmt in der Preßrichtung von oben nach unten rasch ab.

Die vorwiegend deduktive Ableitung der Druckverteilungsgesetze von C. Ballhausen nimmt eine Analogie zwi-

schen der bekannten Seilreibungsgleichung und der bei den gepreßten Pulvern auftretenden Reibung an der Matrizenwand („Wandreibung“) an, wobei angenommen wird, daß

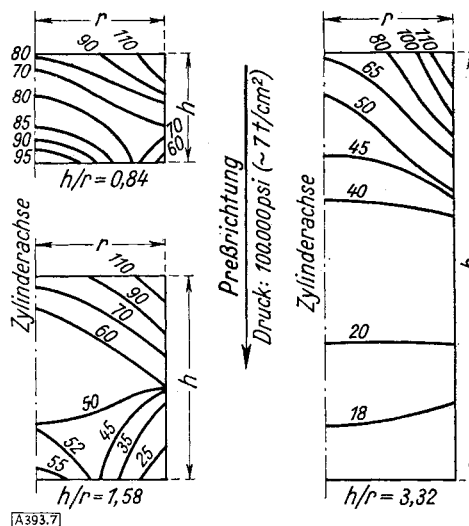


Bild 7

Niveaulinien gleichen Druckes bei Kupferpreßlingen (P. Duwez u. L. Zwell)

dies vor allem die Druckverteilung bestimmt. Er gelangt so zu der Beziehung:

$$\frac{P_2}{P_1} = e^{\frac{4H}{D} \tan \alpha \cdot \mu}$$

Hierbei bedeutet P_2 den Oberdruck, P_1 den Unterdruck, H die Höhe und D den Durchmesser des zylindrischen Preßlings, des ferner α den Schüttwinkel des Pulvers und μ den Reibungskoeffizienten des Pulvers an der Matrizenwand.

Außer dieser „äußeren Gesetzmäßigkeit“ hat C. Ballhausen auch eine „innere Gesetzmäßigkeit“ behandelt und hierfür die folgende „Preßdruck- und Preßweg-Gleichung“ abgeleitet:

$$P = \frac{F_i}{h_f} \cdot k_d$$

P bedeutet den Preßdruck/cm², welcher auf einen Körper von dem Querschnitt F_i und der Höhe h_f ausgeübt wird. k_d ist die „Druckfestigkeit des Materials“. Es wird ferner der Begriff des „Preßweges“ = x eingeführt, wobei x so definiert wird, daß es bei Preßbeginn = Null und bei der Verdichtung bis zum porenlosen kompakten Körper $x = 1$ gesetzt wird. Schließlich wird die Annahme $F_i = x$ gemacht.

Die beiden obigen Gleichungen wurden an den Versuchsergebnissen von H. Unckel (1944/45) und an eigenen Modellversuchen, welche in einem Pressen von Kugeln aus Blei, Kupfer und Eisen bestanden, geprüft und befriedigende Übereinstimmung gefunden. Nicht zufriedenstellend ist die Übereinstimmung zwischen Beobachtung und Theorie, wenn man die Versuche von P. Duwez und L. Zwell heranzieht. Nach Überlegungen und Berechnungen, welche von K. Torkar und R. Klein (bisher unveröffentl.) in unserem Institut vorgenommen wurden, gelangt man auch hier zu einer befriedigenden Übereinstimmung, wenn man α nicht mit dem Schüttwinkel des Pulvers, sondern mit dem Winkel identifiziert, unter dem der Druck eines Pulverkornes auf das benachbarte übertragen wird. Dieser ist abhängig von der Lage der Teilchen zueinander und somit auch druckabhängig. Ferner wird aber auch der Reibungskoeffizient μ druckabhängig sein, da bei höheren Preßdrücken es nicht mehr das Pulver ist, das sich an den Wandungen reibt, sondern der einem kompakten Körper ähnlichere Preßling, dessen Reibungskoeffizient im Vergleich zu demjenigen des losen Pulvers um so kleiner ist, je weiter der Preßvorgang fortschreitet.

⁸⁾ P. P. v. Weimarn, Kolloid. Z. 2, 234 [1907].

⁹⁾ E. Podszus, Kolloid. Z. 20, 65 [1917]; 64, 130 [1933]. Archiv für Metallkunde 1, 318 [1947]; 3, 414 [1949].

¹⁰⁾ R. P. Seelig, Trans. AIME 171, 506 (1947) und Kapitel 21 (S. 344) in dem Buche W. E. Kingston „The Physics of Powder Metallurgy“ McGraw Hill Book Comp. New York 1951.

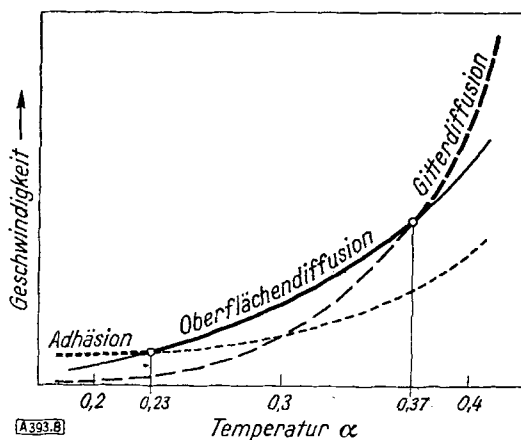
¹¹⁾ P. Duwez und L. Zwell, Metals Transact. February 1949 S. 137.

¹²⁾ C. Ballhausen, Archiv. Eisenhw. 22, 185 (1951).

4. Sinterverlauf in Anordnungen, aus einem einzigen Metall

Darüber sind in den letzten drei Jahrzehnten von verschiedenen Seiten Theorien aufgestellt worden, so von Sauerwald¹³⁾, Trzebiatowski¹⁴⁾, Balshin¹⁵⁾, Jones¹⁶⁾, Balke¹⁷⁾, Dawid¹⁸⁾, Hüttig¹⁹⁾, Wretblad und Wulff²⁰⁾, Reis u. a., die sich vielfach ergänzen und wo auch manche anfänglich hervortretende starke Widersprüche inzwischen gemildert oder experimentell geklärt worden sind. Man muß unterscheiden zwischen den Vorgängen, welche in ungepreßten und solchen, die in gepreßten Pulvern („Preßlingen“) stattfinden.

Bei den ungepreßten Pulvern wird man im Verlaufe der Sintervorgänge unterscheiden zwischen der Bildung der lockeren auf Adhäsion beruhenden Bindungen, den durch Oberflächendiffusion entstandenen, festeren Verkittungen und schließlich den vorwiegend durch Gitterdiffusion entstandenen, thermodynamisch stabilen Bindungen, welche wesensgleich den zwischen den Atomen



Dominierender Mechanismus der Bindungsbildung in verschiedenen Temperaturgebieten

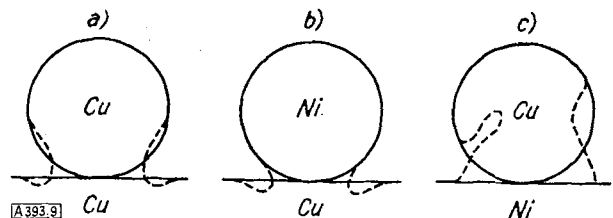
wirkenden Kräften eines Real-Kristalles sind. Natürlich setzt die Bildung aller drei Bindungsarten bei jeder realen Temperatur ein. Da aber die Adhäsionskräfte schon bei sehr tiefen Temperaturen merklich in Erscheinung treten, wohingegen die Oberflächendiffusion erst in mittleren Temperaturgebieten und die Gitterdiffusion erst bei noch höheren Temperaturen praktisch wirksam werden, können in verschiedenen Temperaturlagen recht verschiedene Sintermechanismen und Sinterprodukte beobachtet werden (Bild 8).

Auf der Abszisse ist nach dem Vorgang von Tamman der Quotient $\alpha = T/T_s$ aufgetragen, wobei T die betrachtete Temperatur und T_s die Schmelztemperatur, beide in absoluter Zählung, bedeuten. Diese Art der Temperatur-Zählung hat u. a. den Vorteil, daß die Abhängigkeit der Werte irgend einer Eigenschaft von der Sinter-Temperatur ($=\alpha$), für alle Metallpulver näherungsweise den gleichen Verlauf zeigt, vorausgesetzt daß nicht infolge von Modifikationsumwandlungen Komplikationen auftreten²¹⁾. Auf der Ordinate des Bildes 8 sind die Geschwindigkeiten für die drei oben umschriebenen Mechanismen der Bindungsbildung vorwiegend qualitativ-schematisch eingezeichnet.

Durch experimentelle Prüfung an einem sehr umfangreichen Material ist festgestellt worden, daß etwa unter-

halb $\alpha = 0,23$ der Vorgang der Adhäsion der rascheste ist, daß etwa bis $\alpha = 0,37$ die Oberflächendiffusion rascher als die Gitterdiffusion ist, während oberhalb dieser Temperatur das Umgekehrte zutrifft. Wenn man also ein Pulver unter langsam ansteigender Temperatur erhitzt, so werden sich zunächst Adhäsions-Konglomerate bilden, die dann durch den von der Oberflächendiffusion bewirkten Atomtransport in eine Verkittung der Pulverteilchen übergehen, um bei hohen Temperaturen eine auf der Gitterdiffusion beruhende Sammelkristallisation aufzuweisen. Der Übergang aus einer Bindungsart in eine andere kann mit einer Auflockerung („Aktivierung“) verbunden sein. Für die technische Pulvermetallurgie sind alle diese Vorgänge insofern von geringerem Belang, als diese fast immer in den hohen Temperaturgebieten arbeitet, in denen die Gitterdiffusion ausschließlich dominiert. Hingegen ist es eine praktisch wichtige und viel diskutierte Frage, nach welchen Prinzipien sich die zuletzt meist kugelförmigen Poren ihrem Volumen nach vermindern, um allenfalls ganz zu verschwinden.

In den letzten Jahren beschäftigt sich in den USA eine aufklärungsreiche Forschungsrichtung mit der modellmäßigen Realisierung und zeitlichen Verfolgung der gewissermaßen vergrößerten Einzelvorgänge des Sinterns. G. C. Kuczynski und B. H. Alexander²²⁾ (1951) haben beispielsweise sehr dünne Kupferdrähte um Kupferzylinder des gleichen Materials gewickelt und durch zeitliche mikroskopische Verfolgung des Verwachsungsvorganges unter den von ihnen eingehaltenen Verhältnissen auf das Vorliegen einer Gitterdiffusion („volume diffusion“) geschlossen. In dem Feld a des Bildes 9 ist schematisch der Querschnitt gezeichnet, der zu Beginn (voll ausgezogen) des Versuches und nach 25 h Erhitzung bei 1050° C (zusätzlich gestrichelt) beobachtet wurde. An der Ausfüllung der zwischen dem Draht und der Unterlage befindlichen Nut beteiligt sich das Material beider Körper.



Verwachsungsvorgänge zwischen Draht (Querschnitt) und Unterlage (G. C. Kuczynski u. B. H. Alexander, 1951)

Bei der Sinterung der gepreßten Pulver kommt ein für den Sinterungsverlauf entscheidender Umstand hinzu, der bis in das Innerste eines jeden Einzelkornes reichende Zwangszustand, der als elastische Deformation oder, allgemeiner, als eine alle Kristallgitter erfassende Aktivierung beschrieben werden kann. Um die hier aufeinanderfolgenden Vorgänge zu ergründen, ist eine kritische Deutung der Eigenschaftsänderungen im Verlaufe einer langsam eintretenden Temperaturerhöhung erforderlich. Die Literatur hierüber ist bereits fast unübersehbar groß. Angesichts der vielen Variablen, welche zur eindeutigen Festlegung einer Pulver-Identität gegeben sein müssen, sind aber für eine weitgehende theoretische Auswertung nur solche Ergebnisse von Wert, welche bei dem Sintern stets des gleichen Pulvers eine größere Anzahl verschie-

¹³⁾ F. Sauerwald, Kolloid. Z. 104, 144 [1943].

¹⁴⁾ W. Trzebiatowski, Z. physik. Chem. B 24, 87 [1934].

¹⁵⁾ M. Yu. Balshin, Vestnik Metalloprod. 18, Nr. 4, 89 [1938].

¹⁶⁾ W. D. Jones, Principles of Powder Metallurgy [London] 1937.

¹⁷⁾ C. C. Balke, Iron Age 147, Nr. 16, 23 [1941].

¹⁸⁾ W. Dawid, Stahl und Eisen 61, 907 [1941].

¹⁹⁾ G. F. Hüttig, Kolloid-Z. 97, 227, 281 [1941]; 98, 6, 263 [1942]; 104, 161, 189 [1943].

²⁰⁾ P. E. Wretblad u. J. Wulff, in J. Wulff, „Powder Metallurgy“ Am. Soc. Metals, Cleveland 1942, S. 36 ff.

²¹⁾ G. F. Hüttig: Handb. d. Katalyse Bd. VI S. 420, Fig. 12, Springer-Verlag Wien, 1943.

²²⁾ G. C. Kuczynski u. B. H. Alexander in W. E. Kingston, The Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill Book Company [New York] 1951.

dener Eigenschaften beobachten und womöglich auch den Preßdruck systematisch variieren. Solche Ergebnisse zeigen die Bilder 10–12.

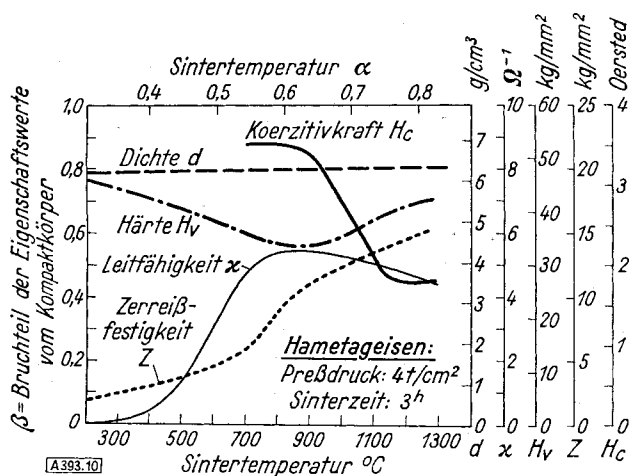


Bild 10
Verlauf einiger Eigenschaftswerte während des Sinterns (I)
(A. Vidmajer, 1951)

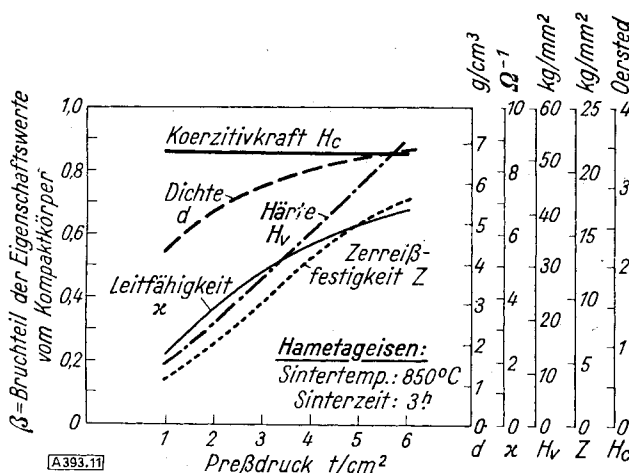


Bild 11
Abhängigkeit einiger Eigenschaftswerte vom Preßdruck
(A. Vidmajer, 1951)

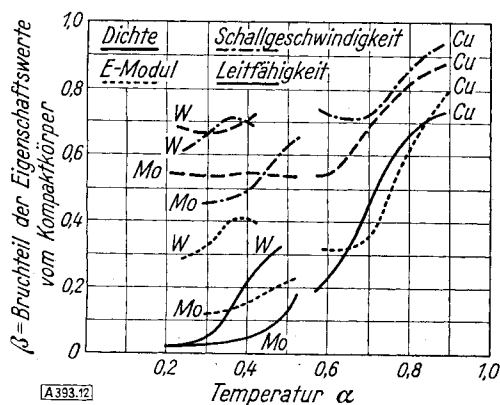


Bild 12
Verlauf einiger Eigenschaftswerte während des Sinterns (II) (K. Adlassnig u. O. Foglar 1951). Preßdruck: Cu = 0,7 t/cm²; Mo = 2,5 t/cm²; W = 5,6 t/cm². Sinterzeit = 2 h.

Die Bilder 10 und 12 geben Beispiele dafür, wie sich einige Eigenschaften bei ansteigender Sintertemperatur verändern. Der Preßling von stets gleicher Zusammensetzung und Vorgeschichte wird

immer während der gleichen Dauer auf der Sintertemperatur (Abszisse) gehalten und nach dem Abkühlen der Wert (Ordinate) für einige Eigenschaften bestimmt. Bild 11 zeigt für das gleiche Pulver-System wie Bild 10, in welcher Weise die beobachteten Eigenschaftswerte (Ordinate) von dem Drucke (Abszisse) abhängen, mit welchem das Pulver vor dem Sintern gepreßt wurde; die Temperatur und die Dauer des Sinterns sind hier immer die gleichen.

Vorwiegend gestützt auf mikroskopische und elektronenmikroskopische Beobachtungen hat W. E. Kingston²³⁾ (1948) für die Kinetik der Sinterung ein Bild entworfen, dessen wesentliche Merkmale Bild 13 darstellt. Die hoch gepreßten Pulver stellen mit ihren mechanisch deformierten Körnern ein an freier Energie reiches, im Vergleich zu den undeformierten Körnern instabiles System dar. Der Übergang in den stabileren Zustand geschieht durch Rekristallisation, ein Vorgang, der bei ungepreßten Pulvern unbekannt ist. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Keime der rekristallisierten

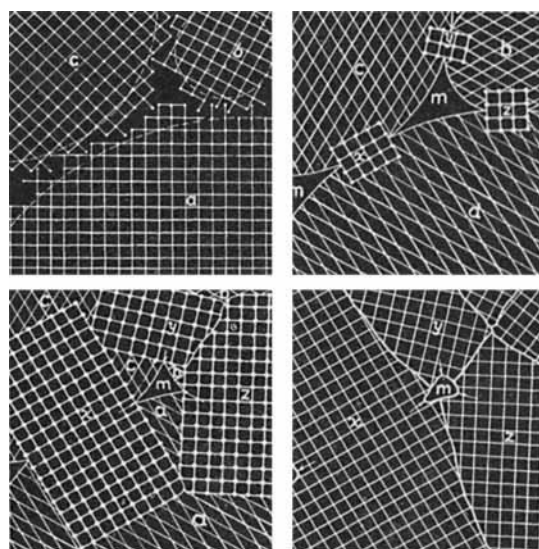


Bild 13
Kinetik der Sinterung (nach W. E. Kingston)

Phase werden an den Berührungsstellen, der sich gegenseitig drückenden Körner der ursprünglichen Phase liegen (Feld a). Von dort aus setzt das Wachstum der neuen nicht deformierten Kristalle ein (Feld b), die im weiteren Verlauf sich an ihren Wachstumsgrenzen berühren (Feld c), bis schließlich die ganze Pulvermasse in diesem Sinne umgewandelt ist (Feld c).

G. F. Hüttig²⁴⁾ (1950) hat als Maß für die Sinterungsgeschwindigkeit den reziproken Wert derjenigen Zeit eingeführt, welche erforderlich ist, um den betreffenden Preßling von seinem unvorhergehitzen Anfangszustand auf einen Zustand bestimmter Identität zu bringen. Bei Kupfer-Preßlingen beträgt im Sinne der Arrheniusschen Gleichung das Temperatur-Inkrement („Aktivierungswärme“) der so definierten Sinterungsgeschwindigkeit = 56000 cal; der gleiche Wert wurde von G. C. Kuczynski für das Temperatur-Inkrement der Gitter selbstdiffusion des Kupfers ermittelt (vgl. Bild 9). Somit kann die Annahme von Kingston, daß bei der von ihm postulierten Rekristallisation der Atomtransport durch die Gitter selbstdiffusion bewerkstelligt wird, als sichergestellt erscheinen.

²³⁾ W. E. Kingston, Proc. International Powder Metallurgy Conference Graz 1948, Ref. Nr. 62.

²⁴⁾ G. F. Hüttig, Z. Elektr. Chem. 50, 89 [1950], vgl. auch Handbuch der Katalyse, Bd. VI.

5. Eigenschaftsbeziehungen bei Sinterkörpern

Die nun folgende Betrachtung beschränkt sich auf Sinterkörper (und allgemein auf alle porösen Stoffe, also auch auf Pulver), welche aus einer einzigen Atom- oder Molekelart aufgebaut sind. Ein kompakter, chemisch einheitlicher Stoff stellt eine festgelegte Kombination von Eigenschaften dar. Bei genauer zahlenmäßiger Kenntnis einer einzigen Eigenschaft, sind alle anderen Eigenschaften festgelegt. Die aus mindestens zwei Atom- bzw. Molekelarten (gelöster Stoff und Lösungsmittel) bestehenden Lösungen stellen eine mit der Konzentration kontinuierlich veränderliche Reihe von Zuständen dar. Ist aber der Konzentrationswert festgelegt, so gilt auch hier die obige Aussage.

Anders ist es bei den Sinterkörpern. Auch hier ist wohl eine Analogie zu den Lösungen gegeben, indem sich der Stoff über einen größeren Raum verteilt, als dies im kompakten Zustand der Fall wäre. Somit ist auch der Konzentrationsbegriff (meist als „Raumerfüllungsgrad“ definiert) vor allem auch im Hinblick auf seinen kontinuierlich variablen Charakter anwendbar. Im Gegensatz zu echten Lösungen werden aber auch bei gegebenem Raumerfüllungsgrad viele Eigenschaften noch in weiten Grenzen variieren können. Die Eigenschaften hängen zusätzlich von der Gestalt und der gegenseitigen Lage der zu dem Sinterkörper vereinigten Pulverteilchen ab. Betrachten wir einen Sinterkörper mit dem Raumerfüllungsgrad $\beta_D = 0,9$ (das bedeutet, daß 10% des Gesamtraumes als Porenvolumen vorliegt) und quadratischen Plättchen als Baustein. Schon auf Grund rein geometrischer Betrachtung muß man schließen, daß sich in einer bestimmten Richtung die elektrische Leitfähigkeit gegenüber Gleichstrom mit jedem zwischen Null und 90% der Leitfähigkeit des kompakten Stoffes liegenden Wert wird realisieren lassen. Beide Grenzfälle sind gegeben, wenn in dem gleichen Raume einmal alle Plättchen parallel, das andere Mal in Serie geschaltet sind. Auf dieser größeren Zahl der Freiheitsgrade von Sinterkörpern gründen sich auch größere technische Möglichkeiten.

Für die Aufstellung allgemein gültiger Gesetzmäßigkeiten über die realisierbaren Eigenschaftsgrenzwerte und die gegenseitige Bedingtheit verschiedener Eigenschaften untereinander war es notwendig, ein Maßsystem einzuführen, das für alle Stoffe und für die große Mehrzahl der Eigenschaften anwendbar ist und daher jede Art von Vergleichbarkeit bringt. Zu diesem Zwecke hat G. F. Hüttig²⁵⁾

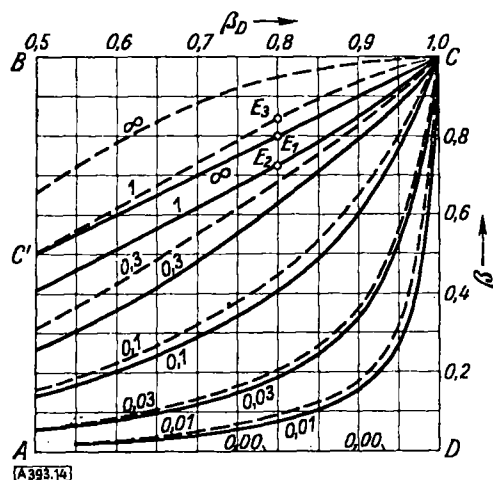


Bild 14
Beziehungen der Eigenschaften von Sinterkörpern untereinander

²⁵⁾ G. F. Hüttig u. K. Torkar, Kolloid. Z. 115, 24 [1949].

(1949) die Zählung in „bezogenen Eigenschaftswerten“ = β eingeführt. Es stellt β den Quotienten Y'/Y dar, wobei Y' den Wert für irgend eine Eigenschaft des Sinterkörpers und Y den Wert für die gleiche Eigenschaft im kompakten Zustand bedeutet. Voraussetzung ist, daß die Eigenschaften so definiert werden, daß sie für den kompakten Stoff irgend einen endlichen Wert und für das Vakuum den Wert = Null haben. Zweckmäßig werden die Veränderungen der Eigenschaften während des Sinterns und auch die übrigen vergleichenden Betrachtungen an Hand eines Koordinaten-Systems (= „bezogenes Koordinaten-System“) durchgeführt, in welchem auf der Abszisse die Raumerfüllung und auf der Ordinate die zugehörigen β -Werte eingetragen sind (s. Bild 14).

Bei der Verwendung des „bezogenen Koordinaten-Systems“ werden sich die meisten Eigenschaften in Gruppen einordnen lassen, innerhalb derer sich die Eigenschaftswerte völlig oder doch sehr angenähert identisch abbilden. Die eine Gruppe sind die „skalaren“ Eigenschaften, wie beispielsweise Dichte, Wärmekapazität, Sättigungsmagnetismus u. a. Ihr Merkmal ist es, daß bei gegebener Raumerfüllung ($= \beta_D$) die zugehörigen Eigenschaftswerte ($= \beta_E$) eindeutig festgelegt sind, und zwar gilt für jede dieser Eigenschaften die Beziehung $\beta_E = \beta_D$. In Bild 14 können sich solche Eigenschaften nur auf Punkten der Geraden CC' abbilden.

Eine zweite Gruppe von Eigenschaften sind diejenigen, welche wir hier kurz Leitfähigkeits-Eigenschaften nennen wollen. Zu ihnen gehören die elektrische und die Wärme-Leitfähigkeit, die magnetische Permeabilität, die Zugfestigkeit und einige andere mechanische Eigenschaften. Hier ist die bereits vorhin gestreifte Sachlage gegeben, daß nämlich bei gegebener Raumerfüllung ($= \beta_D$) die Werte ($= \beta_E'$) irgendwo innerhalb der Grenzen $\beta_E' = \text{Null}$ und $\beta_E' = \beta_D$ realisierbar sind. Andererseits muß für ein gegebenes System jeder in diese Gruppe gehörenden Eigenschaft der gleiche β_E' -Wert zukommen. Wo bei einem bestimmten Körper der β_E' -Wert innerhalb der eben gesteckten Grenzen nun wirklich beobachtet wird, hängt von der gegenseitigen Lage der Teilchen ab. Ausgehend von der Mischkörper-Theorie von K. Lichteneker (1909–1934) und der erweiterten Darstellung von W. Doebke²⁶⁾ (1930) hat K. Torkar²⁷⁾ (1951) als eine für die Form und Lagerung der Teilchen bzw. der Poren charakteristische Konstante den weiteren Überlegungen die „Lagerungskonstante“ = k unterstellt. Die in der betrachteten Richtung gemessenen Werte β_E' hängen von der in der gleichen Richtung gültigen Lagerungskonstante entsprechend der folgenden Relation ab:

$$\beta_E' = \frac{2k \beta_D}{1 + 2k - \beta_D}$$

Die für k möglichen Werte liegen innerhalb der Grenzen $k = \text{Null}$ (ideale Serienschaltung) und $k = \infty$ (ideale Parallelschaltung). Sind die Poren von dem Metall allseitig umgeben und haben sie Würfel-Gestalt, dann ist $k = 1$ und bei Kugelgestalt ist $k = 0,3$. In Bild 14 sind entsprechend der obigen Formel für einige k -Werte die zugehörigen β_E' als voll ausgezogene Kurven eingetragen. Eine gesonderte Frage ist es, in welcher Weise der in einer Richtung gemessene β_E' -Wert die realisierbaren β_E' -Werte in den anderen Richtungen eingrenzt. Ist beispielsweise in der einen Richtung $k = \text{Null}$, so kann in einer senkrecht dazu liegenden Richtung k nur mit dem Wert ∞ auftreten.

²⁶⁾ W. Doebke, Z. Techn. Physik 11, 12 [1930].

²⁷⁾ K. Torkar, Mh. Chemie 52, 689 [1951].

Für die nicht in die vorangehende Gruppe gehörige magnetische Remanenz hat *K. Torkar* in einem Näherungsverfahren die Relation

$$\beta_R = \frac{2k\beta_D}{1+2k(1-\beta_D+\beta_D^2)-\beta_D}$$

abgeleitet und an eigenen, sowie an Versuchsergebnissen von *R. Steinitz*²⁸⁾ (1949) geprüft. In Bild 14 sind gestrichelt die Werte eingetragen, welche für β_R gelten.

Auch für die Koerzitivkraft und den inneren Entmagnetisierungsfaktor hat *K. Torkar* Gleichungen entwickelt.

Für ein gegebenes Präparat bekannter Raumerfüllung ($=\beta_D$) genügt z. B. eine einzige elektrische Leitfähigkeitsmessung, um auch die Werte der übrigen in die gleiche Gruppe gehörenden Eigenschaften zu erhalten (identische Abbildung in dem bezogenen Koordinaten-System). Aber auch der für die Meßrichtung gültige k -Wert kann aus dem vorangehend für β_E angegebenen Ausdruck errechnet werden, und mit dessen Hilfe können auch die Werte von Eigenschaften errechnet werden, welche anderen Gruppen angehören. Vorausgesetzt ist, daß ihre funktionelle Abhängigkeit von k bekannt ist. Daß auch zwischen den so errechneten und den direkt beobachteten Werten Diskrepanzen auftreten können, sei nicht bestritten. Doch können gerade diese Verschiedenheiten sehr aufschlußreich sein. Wenn etwa der aus der elektrischen Leitfähigkeit (β_E) errechnete Wert für die Zugfestigkeit (β_F) höher liegt, so ist dies geradezu ein Beweis, daß fest zusammenhaftende Oxydhäutchen mit im Spiele sind, welche die elektrische Leitfähigkeit, aber nicht die Festigkeit herunterdrücken. Hier besteht aber das System schon nicht mehr aus einer einzigen Atomart (s. o.).

Im Verlaufe technischer Sinterungen nähert sich fast immer k dem Werte $=0,3$, um ihn bald zu erreichen und dann bei der weiteren Sinterung beizubehalten. Die hierbei durchschrittenen Zustände werden sich also dann in Bild 14 auf den mit $k=0,3$ eingezeichneten Kurven bewegen. Aus einer modellmäßigen Betrachtung kann man schließen, daß $k=0,3$ einem System mit allseits abgeschlossenen kugelförmigen Poren zukommt.

6. Sinterverlauf in Anordnungen aus zwei Metallen

Zu den aussichtsreichsten Merkmalen der Pulvermetallurgie gehört die Erfahrung, daß die aus Gemischen von Metallpulvern hergestellten Sinterlinge spezifische Eigenschaften aufweisen können, welche von den nach einer Mischungsregel aus den Eigenschaften der beiden Komponenten berechneten stark abweichen. Dies kann auch der Fall sein, wenn die beiden Komponenten zu keiner chemischen Verbindungsbildung oder zur Bildung von festen Lösungen im nennenswerteren Ausmaße befähigt sind. So ist es möglich, durch Zusatz von 5 bis 10% Bleipulver zu Eisenpulver und nachheriges Pressen und Erhitzen zu Sinterkörpern zu gelangen, deren Walzbarkeit der des reinen Zinns (Staniol) gleichkommt. Allgemein läßt sich sagen, daß, je feinteiliger ein Pulver wird, der Begriff der spezifischen Materialkonstanten kontinuierlich übergeht in den Begriff der chemischen Konstitution, welche von der Anzahl der Atome (Größe des Teilchens) und ihrer gegenseitigen Anordnung (Form des Teilchens) abhängt. Der Pulvermetallurgie eröffnen sich hier Gebiete und Möglichkeiten, welche der Schmelzmetallurgie unzugänglich sind. So können die für Turbinen-Schaufeln vorgesehenen aus Eisen und Kupfer entstandenen Sinterkörper Härten und mechanische Eigenschaften aufweisen, welche die der beiden einzelnen Komponenten bei weitem übertreffen

²⁸⁾ *R. Steinitz*, *J. Appl. Physics* 20, 712 [1949].

und in Bezug auf die Härte derjenigen eines Stahles nahekommen. (Vgl. Tabelle 1). Je feinteiliger die Mischung der Ausgangspulver ist, desto technisch günstiger. Dies führt zu neuen präparativen Aufgaben. *A. Vidmajer* (1951, unveröffentlicht) hat durch gemeinsames Fällen der Oxalate von Eisen und Kupfer und nachheriges Reduzieren eine extrem feinteilige Mischung erhalten. Wir befinden uns in solchen Fällen auf einer Brücke, die einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Zuständen eines „mechanischen Gemisches“ und einer „chemischen Verbindung“ oder „festen Lösung“ darstellt. Die Untersuchung der Frage nach der Art und Tiefe der Wirkung einer zwischen zwei starren Körpern vorhandenen Berührung gehört zu einer der Voraussetzungen für eine wissenschaftliche Klärung dieses Gebietes. In Bezug auf die Berührung starr gasförmig liegt eine experimentelle Untersuchung von *K. Torkar* (1951)*) vor.

Bei der Beschreibung des Sinterverlaufes in Pulvern (Preßlingen), die aus zwei Metallen bestehen, wird man zweckmäßig die Fälle, wo das Reaktionsziel eine chemische Verbindung oder feste Lösung (z. B. Ag/Au) ist, unterscheiden von denjenigen, wo auch schließlich im Endziel nur ein „Gemisch“ der beiden Komponenten in des Wortes üblicher Bedeutung vorliegt. In dem ersten Fall hat die von *J. A. Hedvall* angebahnte Lehre von den zwischen festen Stoffen stattfindenden Reaktionen wichtige Vorarbeiten geleistet. Wird das innige Gemisch der Pulver von zwei Metallen, welche in allen Mischungsverhältnissen feste Lösungen bilden können (also etwa Ag/Au), bei langsam ansteigender Temperatur erhitzt, so resultiert als thermodynamisches Endziel selbstverständlich das, was sich auch bei der langsamen Abkühlung einer in den gleichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Schmelze ergibt, also hier eine homogene feste Lösung. Das allgemeine Schema für die Aufeinanderfolge von Zwischenzuständen, wie es für Additionsreaktionen innerhalb eines Pulvergemisches von *G. F. Hüttig*²⁹⁾ (1935) angegeben wurde, ist von *H. Zahorka*³⁰⁾ (1951) auch für den Sinterverlauf eines aus Silber und Gold bestehenden Pulvergemisches bestätigt worden (Bild 15).

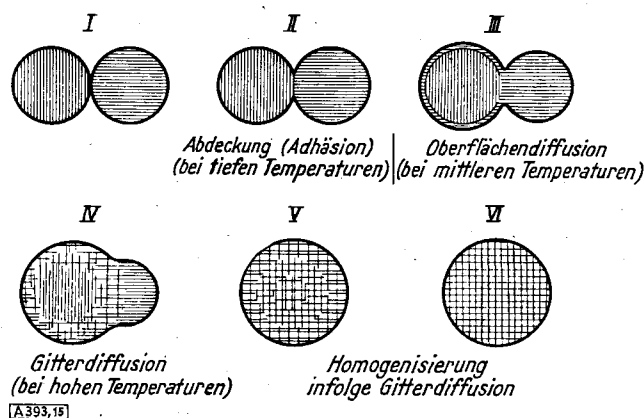


Bild 15

Schema der Bildung einer Legierung vollständiger Mischbarkeit durch Sintern bei langsam ansteigender Temperatur

Der Sinterverlauf ist weitgehend analog dem eines aus einem einzigen Metall bestehenden Pulvers. Die neuen Atomlagerungen und Atombindungen treten auch hier durch Adhäsion und durch Diffusion in der Oberfläche und im Gitter ein, nur daß man hier nicht mehr von „Selbst“-

*) *K. Torkar*, *Metallkundl. Ber.* (im Druck).

²⁹⁾ Vgl. a. *G. F. Hüttig*, *Kolloid. Z.* 98, 263 [1942], vgl. *Handbuch der Kalalyse* VI.

³⁰⁾ *H. Zahorka*, Dissertation, Universität Graz [1951].

Diffusion, sondern von „Fremd“-Diffusion sprechen muß. Beachtlich ist, daß den beiden metallischen Komponenten völlig verschiedene Rollen zufallen, indem die Objekte der Diffusionsvorgänge ganz vorwiegend die Atome des Metalles mit dem niedrigeren Schmelzpunkt sind. Die Körner (Kristallgitter) des Metalles mit dem höher liegenden Schmelzpunkt spielen eine mehr passive Rolle, indem sie zunächst von der anderen Komponente umhüllt und dann bei höheren Temperaturen durchdrungen werden.

Eine unmittelbare Anschauung über diese funktionellen Verschiedenheiten der beiden Komponenten geben die zitierten Untersuchungen von G. C. Kuczynski und B. H. Alexander (Bild 13, Feld b und c). Hierbei wird insbes. auf die geringere Oberflächenenergie und den höheren Dampfdruck des Metalles mit dem niedriger liegenden Schmelzpunkt hingewiesen. Bemerkenswert ist auch, daß das Ausmaß der beobachteten Erscheinungen von der Gasatmosphäre (Argon, Wasserstoff) abhängig ist, in welcher das Sintern stattfand.

Auch bei den Zweikomponenten-Systemen ist ein zusätzlicher Rekristallisationseffekt zu erwarten, wenn die Sinterung von stark gepreßten Pulvergemischen ausgeht. Doch liegen hier systematische Untersuchungen noch nicht vor.

7. Tränkverfahren

Eine technisch aussichtsreiche Variante in der Herstellung von Sinterkörpern, die aus zwei Metallen bestehen, stellt das „Tränkverfahren“ dar. Es besteht darin, daß nach den üblichen pulvermetallurgischen Verfahren aus dem höher schmelzenden Metall ein Sinterling („Skelettkörper“) hergestellt wird, in welchen man bei Temperaturen, die zwischen den Schmelz-Temperaturen der beiden Metalle liegen, das andere Metall in die Poren aufsaugen läßt. (Vgl. Bild 16 u. a. P. Schwarzkopf³¹⁾ 1950).

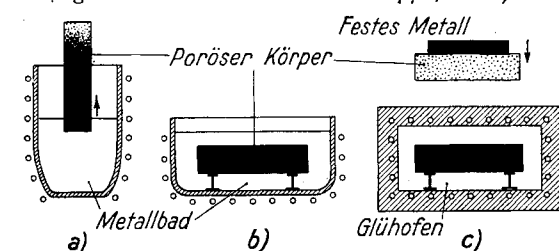


Bild 16
Praktische Durchführung der Tränkung, Schema nach Kieffer und Benesovsky

Aufschlußreich bezüglich der Struktur der nach diesen Verfahren resultierenden Tränkkörper ist das Schliffbild, wie es etwa für einen mit Kupfer getränkten Eisen-Skelettkörper Bild 17 zeigt. Auffallend ist dabei, daß sich nicht

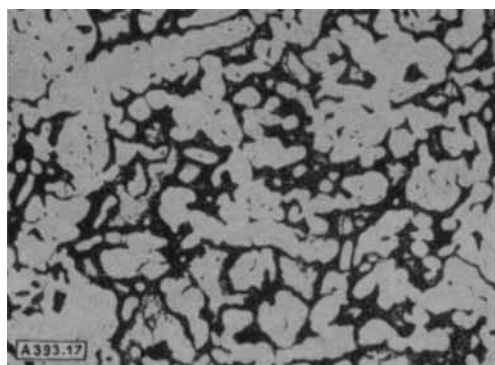


Bild 17
Vergrößertes Schliffbild eines mit Kupfer getränkten Eisenskeletts (×,150)

³¹⁾ P. Schwarzkopf, Z. anorg. Chemie 262, 218 [1950].

etwa das Kupfer in irgendwelchen Poren eines kompakt-dispersen Eisenkörpers vorfindet, sondern daß gerade umgekehrt das Kupfer die zwischen den Eisen-Pulverteilchen infolge des vorangehenden Sinterns gebildeten Brücken gelöst hat. Es stellt nun seinerseits ein kompakt-disperses System dar, innerhalb dessen sich die Eisen-Partikelchen als diskret-disperses System befinden. So ist es auch verständlich, daß das Kupfer auch in die allseitig geschlossenen Poren des Skelett-Körpers eindringen konnte.

Einen Vergleich einiger technisch interessierender Eigenschaftswerte des reinen und des mit Kupfer getränkten Skelett-Körpers gibt Tabelle 1. Die für die Tränk-

Hämte-tag-eisen 6 t/cm ² 3h bei °C:	Eigenschaften des Skelettkörpers					Eigenschaften des mit Kupfer getränkten Körpers				
	Dichte g/cm ³	Leitfähig- keit Siemens	Härte H _V kg/mm ²	Zug- festigkeit kg/mm ²		Dichte g/cm ³	Leitfähig- keit Siemens	Härte H _V kg/mm ²	Zug- festigkeit kg/mm ²	
20	6,71	0,15	84,4	2,2		7,56	7,93	168	42,2	
700	6,71	6,40	50,3	18,0		7,60	7,07	163	40,0	
850	6,78	6,70	53,6	22,1		7,70	7,96	190	37,5	
1000	6,88	6,57	55,8	25,8		7,52	7,32	184	42,2	
1150	6,90	6,13	59,0	29,7		7,58	6,85	206	43,0	
1260	6,86	5,73	62,8	31,0		7,64	6,45	219	41,5	

Cu-Gehalt des Tränkkörpers: 14-16 Vol.-%;
Porenvolumen: 5 %. Härte H_V: Fe...60kg/mm², Cu...45 kg/mm².

Tabelle 1
Veränderungen von Eisen-Skelettkörpern infolge Tränkens
mit Kupfer (A. Vidmajer u. E. Cerwenka, 1951)

körper angegebenen Härtewerte können durch Wärmebehandlung gesteigert werden. Eine wesentliche Steigerung ist ferner möglich, wenn man von feinteiligerem Eisen ausgeht.

Die Aufzugegeschwindigkeit ist sehr groß. Bei 1200° C wird ein 10 cm langer Skelettstab bei einer Tauchtiefe von 0,5 cm binnen 1 min voll getränkt sein. Um zu technisch brauchbaren Ergebnissen zu gelangen, müssen nach R. Kieffer und F. Benesovsky³²⁾ die folgenden Voraussetzungen erfüllt sein: Die Schmelztemperaturen beider Metalle sollen möglichst weit auseinander liegen. Die gegenseitige Löslichkeit der beiden Metalle soll bei Zimmertemperatur möglichst gering sein, oder aber es soll die Abhängigkeit dieser Löslichkeit von der Temperatur möglichst groß sein. Die Tränktemperatur soll möglichst dicht oberhalb der Schmelztemperatur der flüssigen Komponente gewählt werden, und es sind kurze Tränkzeiten einzuhalten. Ein Mindestmaß an Benetzbarkeit ist erforderlich, ansonsten muß die Tränkung im Vakuum geschehen. Nach P. Schwarzkopf³³⁾ (1950) ist die Aufeinanderfolge von Auflösungs- und Ausscheidungs-Vorgängen für die Schaffung großer Kontaktflächen mit fester Bindung und für die Erzeugung von Zuständen gesteigerter Härte verantwortlich. Die Vorteile des Sinter- und des Schmelzverfahrens erscheinen hier vereinigt.

Eine andere Variante in den pulvermetallurgischen Verfahren besteht darin, daß man bei Temperaturen sintert, bei welchen bereits ein Teil des Sinterlings geschmolzen ist. Hierüber liegt ein ausführlicher Bericht von F. V. Lenel³⁴⁾

³²⁾ R. Kieffer u. F. Benesovsky, Berg- und Hüttenmänn. Monatsh. 95, S. 49-58 [1950].

³³⁾ P. Schwarzkopf, Metall Progress [1950], S. 64-68.

³⁴⁾ F. V. Lenel, in W. E. Kingston, The Physics of Powder Metallurgy, McGraw-Hill Book Company [New York] 1951, S. 309.

(1951) vor. Aussichtsreich sind auch die Bemühungen, zu technisch wertvollen Produkten durch Sintern von Pulverpreßlingen zu gelangen, die aus einem Gemisch von Metall- und Metalloxyd-Pulvern bestehen (M. Hauser und F. Held³⁵), 1948). Eine Kombination von Al/Al₂O₃ sind die als Sinter-Aluminium-Pulver („SAP“) bezeichneten, durch ihre hohe

³⁵) M. Hauser u. F. Held, Internationale Pulvermetallurgische Tagung (IPT) [Graz] 1948, Ref. 49.

Warmfestigkeit ausgezeichneten Werkstoffe (R. Irrmann³⁶) 1950).

Die von der industriellen Hartmetall-Herstellung angeregten systematischen wissenschaftlichen Untersuchungen über die Carbide, Silicide und Boride, vor allem der Übergangselemente des periodischen Systems, sind bereits in dem vorangehenden Bericht von R. Kieffer behandelt worden.

Eingegangen am 19. Oktober 1951

[A 393]

³⁶) R. Irrmann, Leichtmetalle 3 [1950], Heft 1/2.

Kohlenwasserstoffe aus Kohlenoxyd und Wasser

Von Dr. H. KÖLBEL und Dr. FR. ENGELHARDT*)

Rheinpreußen A.-G. für Bergbau und Chemie, Homberg/Niederrhein

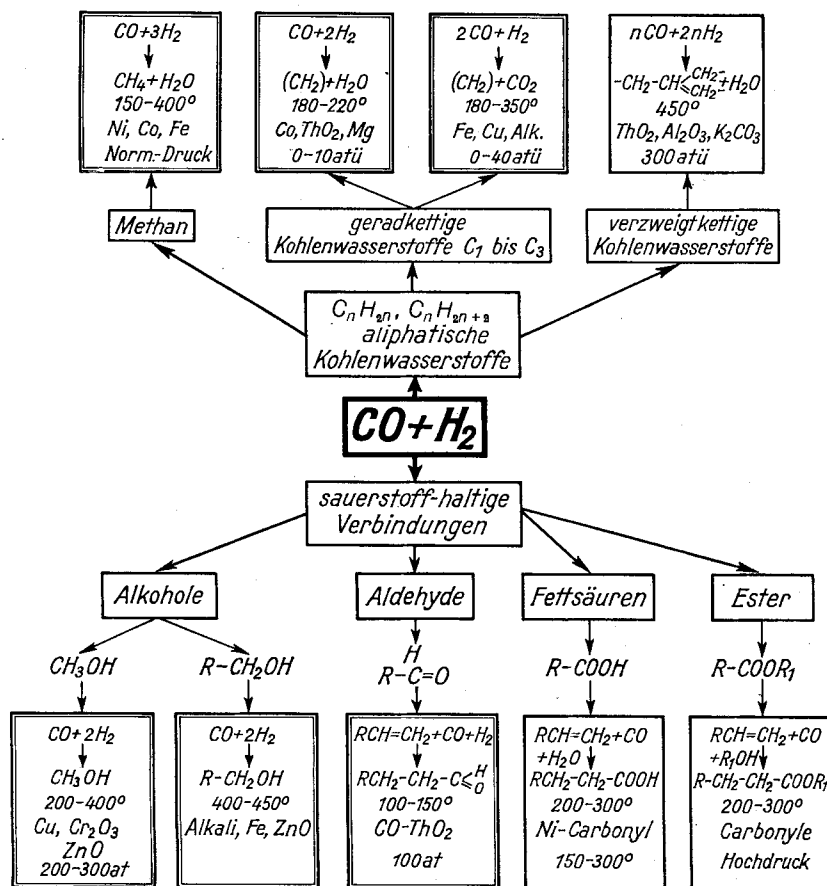
Kohlenoxyd und Wasser lassen sich an Katalysatoren der 8. Gruppe des periodischen Systems sowohl bei Normaldruck als auch bei Überdruck und Temperaturen zwischen 210 – 260° C in einer Stufe mit einem Umsatz von über 90% zu Paraffinkohlenwasserstoffen und sauerstoff-haltigen Verbindungen umsetzen.

Das große Reich der Verbindungen aus Kohlenstoff, Wasserstoff und Sauerstoff erschließt uns die Natur aus Wasser und Kohlendioxyd. Zwar gelang es, die für diesen Prozeß erforderlichen Energiequellen nachzuahmen, doch sind die Hoffnungen auf eine technische Verwirklichung der Assimilation vorläufig noch sehr gering. Allerdings hat die Entwicklung der Kohlenoxyd-Chemie in der ersten Jahrhunderthälfte gezeigt, daß auf dem Wege zu diesem

Ziel eine beachtenswerte Strecke zurückgelegt ist. Man beschränkte sich zunächst auf das sauerstoff-ärmere Oxyd des Kohlenstoffs, das Kohlenoxyd und auf einen Elementarbestandteil des Wassers, den Wasserstoff. Aus ihnen können heute technisch schon eine große Anzahl von Naturprodukten synthetisch hergestellt werden, wie in Bild 1 dargestellt ist. Es wurde nur eine kleine Auswahl unter den zur Verfügung stehenden Verfahren wiedergegeben, die bisher von Kohlenoxyd zu der gesamten

homologen Reihe der Paraffinkohlenwasserstoffe und zu den Hauptgruppen der sauerstoff-haltigen Verbindungen führen. Die Marksteine auf diesem Wege tragen die Namen Sabatier, B. A. S. F., Fischer, Tropsch, Reppe, Roelen und viele andere. Auch das Kohlendioxyd selbst ist später mit Hilfe von Wasserstoff zunächst in gasförmige Kohlenwasserstoffe übergeführt worden – es sei erinnert an die Arbeiten von Fischer, Koch, Küster¹⁾ und anderen –, und sogar flüssige und feste Kohlenwasserstoffe konnte der eine von uns (K.) mit Ackermann²⁾ in hinreichender Ausbeute auf diesem Wege erhalten. Der andere Ausgangsstoff der Assimilation, das Wasser, ist nicht in diesem Umfang als solches für technische Prozesse der Kohlenoxydchemie herangezogen worden. Mit der vorliegenden Arbeit möchten wir die Kenntnis der Reaktionen des Wassers und des Kohlenoxyds um einen kleinen Beitrag erweitern, nachdem es uns gelungen ist, beide Stoffe in einer Stufe und mit hoher Ausbeute zu Kohlenwasserstoffen und sauerstoff-haltigen Verbindungen umzusetzen.

Die Umsetzung von Wasser mit Kohlenoxyd verläuft verhältnismäßig glatt und einfach und führt zu praktisch vollständigem Umsatz.



[A 404.1]

Bild 1
Verfahren zur Kohlenoxyd-Hydrierung

*) Auszug aus einem Vortrag auf der Tagung der GDCh, Köln 28. 9. 1951.

¹) H. Koch u. H. Küster, Brennstoff-Chem. 14, 245 [1933]; F. Fischer u. H. Pichler, ebenda 14, 316 [1933]; H. Küster, ebenda 17, 203, 221 [1936].

²) H. Köbel u. P. Ackermann, Dtsch. Patentanm. St. 109 IVd/120 [1949].