

Institut für Angewandte Werkstofforschung

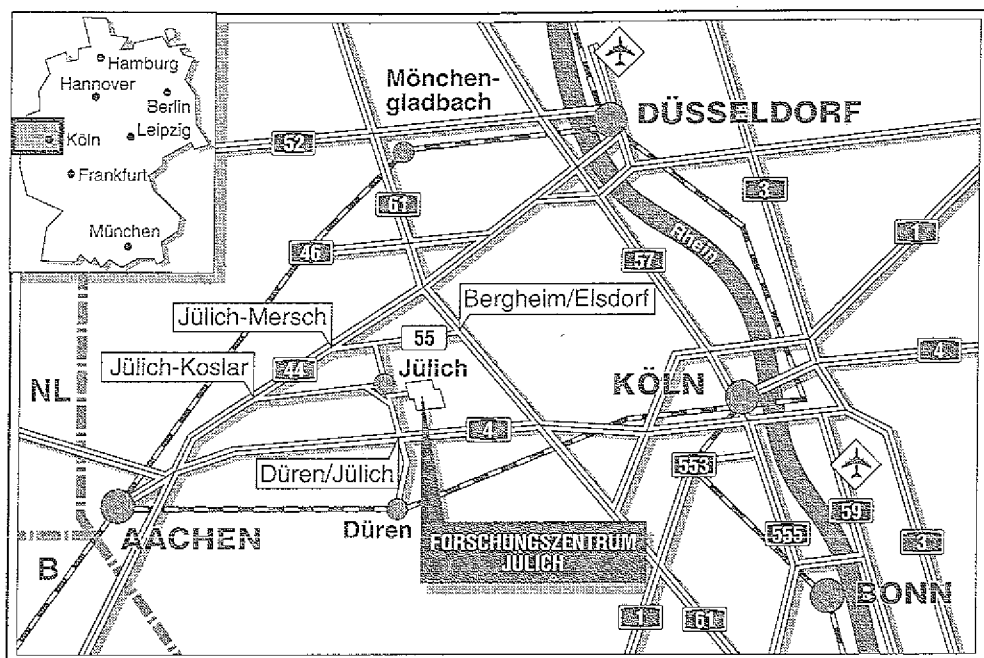
**Metallformspritzen (MFS) und Heißisostatisches
Pressen (HIP) von Formkörpern aus Ni_3Al und
Untersuchung ihres Festigkeitsverhaltens**

Wie-Soo KANG

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
54 EAST LAKE STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60607
TEL: 773-707-5000
FAX: 773-707-5001
WWW.UCHICAGO.PRESS.EDU

THE UNIVERSITY OF CHICAGO PRESS
54 EAST LAKE STREET
CHICAGO, ILLINOIS 60607
TEL: 773-707-5000
FAX: 773-707-5001
WWW.UCHICAGO.PRESS.EDU



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2724

ISSN 0366-0885

Institut für Angewandte Werkstofforschung Jül-2724

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 19 13 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Metallformspritzen (MFS) und Heißisostatisches Pressen (HIP) von Formkörpern aus Ni, Al und Untersuchung ihres Festigkeitsverhaltens

Wie-Soo KANG

Metallformspritzen (MFS) und Heißisostatisches Pressen (HIP) von Formkörpern aus Ni_3Al und Untersuchung ihres Festigkeitsverhaltens

Kurzfassung

Da das MFS-Verfahren ein noch junges pulvermetallurgisches Formgebungsverfahren zur Herstellung kleiner komplex geformter Massenbauteile darstellt, waren zahlreiche Herstellungsprobleme bei jedem Verfahrensschritt zu lösen, insbesondere die Verformung der Formteile bei der Binderentfernung und die benötigte lange Dauer zur Binderentfernung. Durch den Melt-Wicking-Prozeß wurde jedoch die reproduzierbare Herstellung fehlerfreier Teile ermöglicht. Daher konnte die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert werden. Durch das MFS- und das HIP-Verfahren wurden die Proben aus Ni_3Al hergestellt und danach deren mechanische Eigenschaften untersucht.

Durch Metallformspritzen(MFS) konnten die Probleme beim Gießen oder bei HIP-Behandlungen von Bauteilen aus Ni_3Al -Werkstoffen hinsichtlich der Formgebungs- und Fertigungstechniken beseitigt werden.

Mittels dieses Verfahrens läßt sich ein Bauteil aus dem Ni_3Al -Werkstoff ohne Nacharbeit in einem Fertigungsschritt realisieren. Damit ist eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet. Dies bedeutet eine hohe Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens von Ni_3Al -Werkstoffen im Vergleich zu den konventionellen Herstellungsverfahren.

Inhaltsverzeichnis

1 Einleitung, Ziel der Arbeit	1
2 Grundlage zu der intermetallischen Ni₃Al-Phase	5
2.1 Die Struktur der Ni ₃ Al-Phase	6
2.1.1 Das Ni-Al-Phasendiagramm im Bereich der Ni ₃ Al-Phase	6
2.1.2 Ni ₃ Al-Kristallstruktur	7
2.1.3 Gitterfehler in der γ -Phase	9
2.2 Mechanische Eigenschaften von Ni ₃ Al	10
2.2.1 Duktilität der Ni ₃ Al-Phase	11
2.2.2 Festigkeit	14
2.2.2.1 Effekt der Korngröße	18
3 Formgebung des Ni₃Al-Werkstoffes mittels Metallformspritzen	21
3.1 Metallformspritzen	21
3.2 Werkstoff für das Metallformspritzen	23
3.2.1 Pulver	23
3.2.1.1 Untersuchung der Ni ₃ Al-Pulverqualität	23
3.2.1.2 Untersuchungsergebnisse und Diskussion	25
3.2.2 Binder	32
3.2.2.1 Versuchsbinder für Ni ₃ Al Spritzguß	33
3.3 Mischung	34
3.3.1 Mischungsherstellung für Ni ₃ Al Spritzgießmasse	35
3.4 Rheologische Eigenschaften von Ni ₃ Al Spritzgießmasse	36
3.4.1 Rheologische Eigenschaften für PM-Spritzgießmasse	36

3.4.2 Rheologische Untersuchung der Ni_3Al -Spritzgießmasse	39
3.4.3 Ergebnisse und Diskussion	40
3.5 Ni_3Al -Pulver-Spritzgießen	44
3.5.1 Spritzgießversuch für Ni_3Al -Pulver	46
3.5.2 Ergebnisse und Diskussion	48
3.6 Binderentfernung	51
3.6.1 Binderentfernung	51
3.6.1.1 Thermische Binderentfernung durch Verdampfung	51
3.6.1.2 Thermische Binderentfernung durch Melt-Wicking-Prozeß	54
3.6.2 Versuch der Binderentfernung	58
3.6.3 Ergebnisse und Diskussion	62
3.6.3.1 Verdampfungs-Prozeß	62
3.6.3.2 Melt-Wicking-Prozeß	72
3.7 Sintern und kapsellose Nachverdichtung durch HIP-Behandlung	82
3.7.1 Sinterverhalten und kapsellosen Nachverdichtung durch HIP-Behandlung	84
3.7.2 Ergebnisse und Diskussion	85
4 Mechanische Eigenschaften von Ni_3Al	93
4.1 Probenherstellung	93
4.1.1 Metallformspritzen	93
4.1.2 HIP-Prozeß	94
4.2 Versuchsdurchführung	95
4.2.1 Einfluß der thermischen Nachbehandlung	95
4.2.2 Zugversuch	96
4.2.3 Probengeometrie	96
4.2.4 Metallographische Untersuchung	97

4.3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen	98
4.3.1 HIP-Behandlung	98
4.3.1.1 Optimierung der HIP-Parameter	98
4.3.1.2 Optimierung der thermischen Nachbehandlung	103
4.3.2 Metallformspritzen(MFS)	107
4.4 Diskussion der Ergebnisse	110
4.4.1 HIP-Behandlung	110
4.4.2 Metallformspritzen(MFS)	112
 5 Zusammenfassung	 114
 Literaturverzeichnis	 116

Kapitel 1

Einleitung, Ziel der Arbeit

Intermetallische Phasen - d.h. Verbindungen von Metallen mit geordneten Atomverteilungen - zeichnen sich durch besonders starke metallische Bindungen zwischen den Atomen aus. Hieraus resultieren die besonderen physikalischen und mechanischen Eigenschaften der intermetallischen Phasen, die in der Vergangenheit und erst recht in diesem Jahrhundert zu speziellen und wichtigen Anwendungen geführt haben. Aus der starken Atombindung resultiert eine besonders hohe mechanische Festigkeit auch bei hohen Temperaturen, so daß inzwischen weltweit - insbesondere in den USA und Japan - auf der Basis geeigneter intermetallischer Phasen, Werkstoffe für den Einsatz als Konstruktionswerkstoffe bei hohen Temperaturen z.B. Gas-, Wasser- und Dampfturbinenkomponenten entwickelt worden sind /4, 5, 90/.

Werkstoffe für Hochtemperaturanwendungen müssen eine hohe Warmfestigkeit, eine genügend hohe Korrosionsbeständigkeit und eine nicht zu geringe Verformbarkeit bei Raumtemperatur haben. Daneben ist im Hinblick auf bewegte Bauteile eine möglichst geringe Dichte von großer Wichtigkeit. Die intermetallische Ni_3Al -Phase hat eine gute Hochtemperaturfestigkeit und gute Korrosionsbeständigkeit.

Das Ziel vieler Forschungsaktivitäten besteht seit langem in der Weiterentwicklung der Ni_3Al -Phase hinsichtlich einer Verbesserung der Temperaturabhängigkeit der Fließspannung (Fließspannungsanomalie) durch /1 - 5/:

- (i) Gefügeoptimierung, z.B. durch eine thermische Nachbehandlung
- (ii) Förderung einer geringen Dichte bezogen auf Nickelbasis-Legierungen, z.B. Ni_3Al und NiAl .
- (iii) Entwicklung von Formgebungs- und Fertigungstechniken wie ökonomischen und schnellen Kompaktierungsmethoden für Pulver, Gußblöcke und komplizierte Bauteile ohne Nachbehandlung mittels Metallformspritzen
- (iv) Untersuchung des Einflusses einer Mikrolegierung durch geringe Borbeimengungen zur Duktilitätserhöhung und geringe Hafniumbeimengungen auf die Kohäsionskraft der Korngrenzen.

Die polykristalline γ -Phase des Ni_3Al -Werkstoffes hat eine geringere Duktilität und intergranularen Bruchmodus wegen intrinsischer und extrinsischer Stapelfehler /4/. Erst

1979 gelang Aoki und Izumi /6/ durch eine Ni₂₄at%Al-Legierung mit Bor(0,1 Gew.%) eine erhebliche Duktilitätserhöhung. Im Zugversuch erreichte dieser Werkstoff bei Raumtemperatur eine Dehnung von ca 35%. Der Bruchmodus ändert sich vom inter- zum transgranularen Typ für bordotiertes Ni₃Al.

Obwohl die Duktilitätserhöhung dotierten Nickelaluminids im Labormaßstab gelang, stieß man bei der Fabrikation größerer Mengen durch konventionelles Gießen und bei der Warmumformung auf große Probleme. Vor allem bilden sich aufgrund der geringen Abkühlrate größerer Gußblöcke dendritische Segregationen. Da die Duktilität von der Stöchiometrie und der Borbeimengung abhängig ist, erzeugt die Segregation zum einen spröde Bereiche im Gußblock sowie Schwierigkeiten bei der Weiterverarbeitung ; zum zweiten zeigen die Duktilität und die Streckgrenze von geordneten Ni₃Al Legierungen eine anormale Temperaturabhängigkeit /7/.

Alternativ zu den konventionellen Herstellverfahren von Ni₃Al kann man die Pulvermetallurgie heranziehen.

Von besonderem Interesse sind in diesem Zusammenhang moderne Formgebungsverfahren (Heißisostatisches Pressen, Metallformspritzen), die unter anderem zur Erstellung endkonturnaher Bauteile aus pulverförmigen Werkstoffen führen /7-11/.

Die bekannten typischen Vorteile des Metallformspritzens(MFS) sind der Grund für den Rückgriff auf diese Formgebungstechnik : Große Stückzahlen komplizierter Bauteile lassen sich mit engen Maßtoleranzen einbaufertig mit endgültiger Geometrie evtl. ohne Nacharbeit in einem Fertigungsschritt realisieren. Neben diesem Aspekt spielt die materialsparende Formgebung bei teuren Werkstoffen oder die ausschließliche Herstellbarkeit aus schwer formbaren Werkstoffen eine durchaus gleichwertige Rolle beim Einsatz und der Weiterentwicklung dieses Verfahrens /12,13/.

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die Entwicklung der Formgebung von Ni₇₅Al₂₅- und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtpm Bor durch Metallformspritzen und die Kompaktierung polykristalliner intermetallischer γ -Phase von Ni₇₅Al₂₅- und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtpm Bor-Pulver durch HIP-Verfahren behandelt. Die oben genannten Probleme, sowie die Machbarkeit komplizierter Geometrien und deren Reproduzierbarkeit werden erörtert.

Die Entwicklungsarbeiten im Bereich des Pulvermetallspritzgießens führen weltweit dazu, daß eine Reihe von verfahrensbedingten Problemen wie Erhaltung der Formstabilität, die Verkürzung der Gesamtproduktionszeit und Erzielung hoher Dichte gelöst werden konnten.

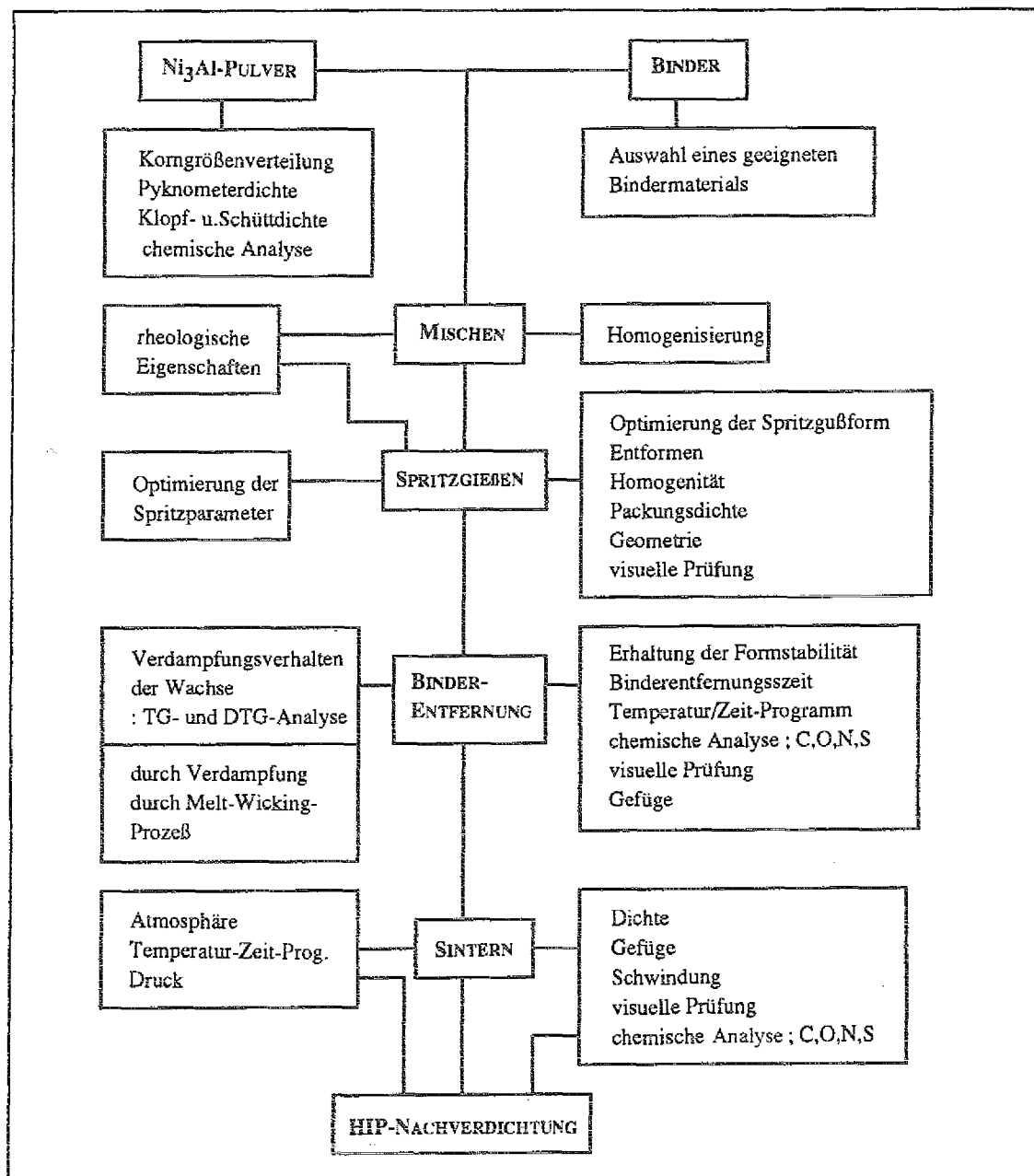


Bild 1.1: Verfahrensablauf der Herstellung von Ni_3Al -Teilen mittels Metallformspritzen (MFS)

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden Binderauswahl, Spritzgießparameter, Binderentfernung, Sintern und Nachverdichten durch heißisostatisches Pressen (HIP-Behandlung) für die Herstellung der Ni_3Al -Spritzgußmasse für das PM-Spritzgießverfahren optimiert. Bild 1.1 zeigt den Verfahrensablauf für die Herstellung spritzgegossener pulvermetallurgischer Bauteile mit den Prozeßparametern und der Quali-

tätskontrolle nach den einzelnen Verfahrensschritten. Da jeder einzelne Verfahrensschritt die Qualität des Endproduktes beeinflusst, ist die Durchführung prozeßbegleitender Qualitätskontrollen unumgänglich.

Durch die unterschiedliche Prozeßführung solcher Verfahren werden in den produzierten Legierungen unterschiedliche mikrostrukturelle Gefügekonfigurationen induziert, die mit Hilfe gezielter Nachbehandlungen ausgeglichen und verbessert werden können.

Anschließend wurde die Optimierung geeigneter thermischer Nachbehandlungen zur Verbesserung der mechanischen Eigenschaften vorgenommen.

Kapitel 2

Grundlagen zu der intermetallischen Ni_3Al -Phase

Das intermetallische Nickelaluminid Ni_3Al mit L1_2 Struktur gilt als ein hoch temperaturfester Strukturwerkstoff. Die kritische Ordnungstemperatur (Ordnungs-Unordnung-Übergangstemperatur) von Ni_3Al liegt nahe der Schmelztemperatur und besitzt einen hohen Schmelzpunkt und eine geringe Selbstdiffusionsrate [5, 32, 62]. Es besitzt für die Hochtemperaturanwendung eine gute Korrosionsbeständigkeit und relativ geringe Dichte.

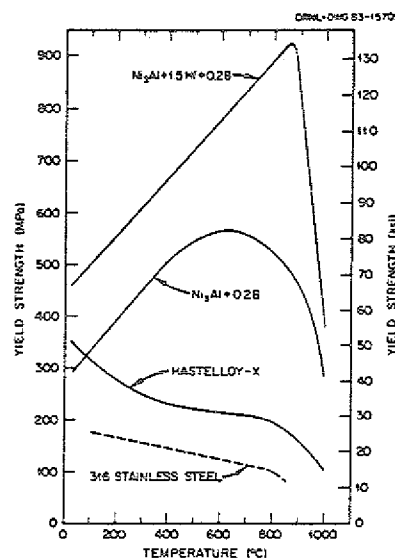


Bild 2.1: Temperaturabhängigkeit der Fließspannung für Ni_3Al -Legierung im Vergleich zu kommerziellen Werkstoffen wie Stahl 316 und Hastelloy-X [5/

Wie aus Bild 2.1 ersichtlich ist, nimmt im allgemeinen die Streckgrenze von Stahl 316 und Hastelloy-X mit steigender Temperatur ab. Die Streckgrenze des Ni_3Al steigt mit steigender Temperatur signifikant von ca. 290 MPa bei Raumtemperatur auf ca. 570 MPa bei 570 - 650°C an. Solches mechanische Verhalten wird als anomale Temperaturabhängigkeit der Fließgrenze genannt. Wenn im Bor-dotierten Ni_3Al durch die Zugabe von Hafnium das sogenannte "advanced Aluminide" hergestellt wird, führt es zu einer erheblichen Erhöhung sowohl der Fließgrenze als auch der Peak-Temperatur. Solches Material wird z.B. für Turbinenteile verwendet. Ni_3Al wird bisher als ausscheidungshärtende Phase in Nickel-Basislegierungen mit ca. 60 Vol.% Ni_3Al -Phase eingesetzt (z.B. Udimet 700 und MA 6000).

Wie die meisten intermetallischen Phasen ist Ni_3Al spröde, jedoch nur als Polykristall, während der Einkristall duktil ist. Die Ursachen der Sprödigkeit von polykristallinem Ni_3Al sind /4,62/ :

- 1) die schwache Korngrenzenkohäsion,
- 2) die geringere Mobilität der Superpartialversetzung und
- 3) Hindernisse für die weitere Abgleitung auf der Gleitebene.

Sie führen zum interkristallinen Bruchmodus. Diese Sprödigkeit bei Raumtemperatur beschränkt die Anwendung der intermetallischen Ni_3Al -Phase als "Engineering Material". Die Sprödigkeit des polykristallinen Ni_3Al kann durch die Mikrolegierung mit Bor-Dotierung bzw. durch Substitutionsatome beseitigt werden /5,62/.

Das mechanische Verhalten von Ni_3Al Werkstoffen wird durch die Ni_3Al -Kristallstruktur und stabile Phasen bestimmt. Da in Ni_3Al die kritische Ordnungstemperatur nahe der Schmelztemperatur liegt, bleibt die ferngeordnete Kristallstruktur im gesamten Anwendungsbereich als Hochtemperaturwerkstoff erhalten /1-5, 32, 65/.

2.1 Die Struktur der Ni_3Al -Phase

2.1.1 Das Ni-Al-Phasendiagramm im Bereich der Ni_3Al -Phase

Das Ni-Al-Phasendiagramm im Bereich der Ni_3Al -Phase wurde von Hansen im Metals Handbook beschrieben /63/. Dabei wurde das $\gamma(\text{Ni}_3\text{Al})/\beta(\text{NiAl})$ -Eutektikum bei einer Temperatur von 1385°C und die peritektische Reaktion : Schmelz + $\beta \longrightarrow \gamma'$ -Phase bei 1395°C ermittelt. Dieses Phasendiagramm wurde von Singleton modifiziert übernommen und um die Ni_5Al_3 -Phase erweitert (Bild 2.2.a) /64/. Beim neuen Ni-Al-Phasendiagramm wurde nach DTA-Untersuchungen von Hilpert /65/ das β/γ' -Eutektikum bei 1369°C ($\Delta T = 16^\circ\text{C}$) und 75.2 at.% Ni sowie der peritektische Punkt bei 75.5 at.% Ni und 1372°C ($\Delta T = 23^\circ\text{C}$) ermittelt (Bild 2.2.b).

Ni_3Al ist in einem schmalen Bereich mit einer Nickelzusammensetzung von 73 bis 76 at.% Ni stabil. Beim metastabilen $\gamma(\text{Ni}_3\text{Al})/\beta(\text{NiAl})$ -Bereich sind 61 - 73 at.% Ni und beim metastabilen $\gamma(\text{Ni}_3\text{Al})/\gamma(\text{Ni})$ -Bereich 76 - 91 at.%-Ni vorhanden.

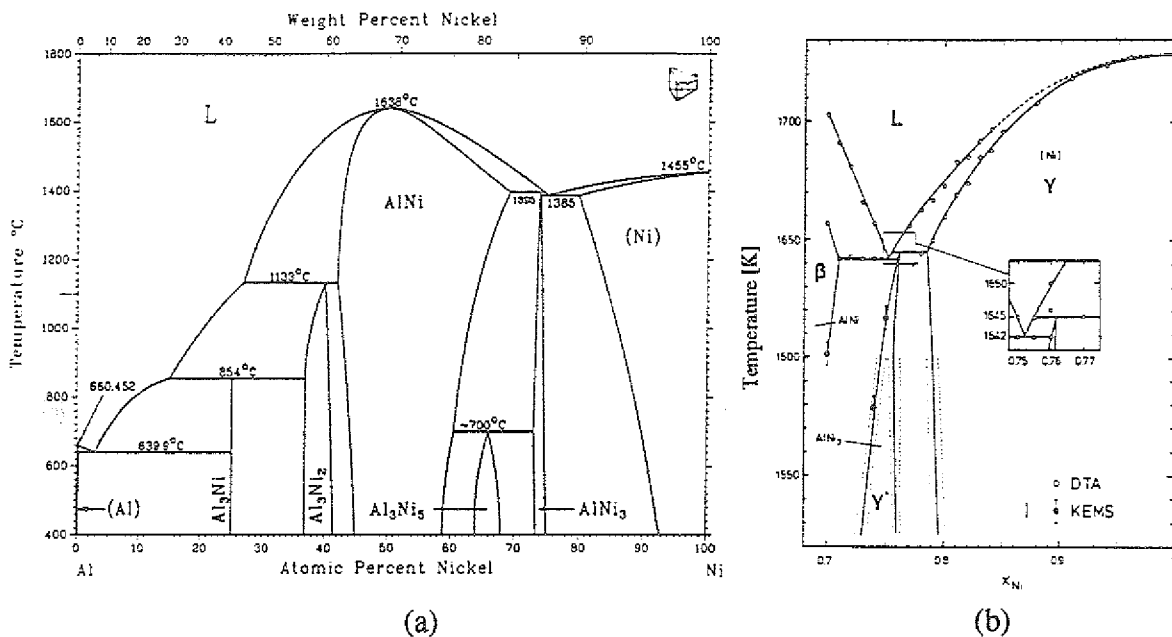


Bild 2.2 : Ni-Al-Phasendiagramm nach Singleton (a) /64/ und Hilpert (b) /65/

2.1.2 Ni₃Al-Kristallstruktur

Die intermetallische Ni₃Al-Phase (Tabelle 2.1) weist eine geordnete Kristallstruktur des L1₂-Typs (Cu₃Au-Kristallstruktur (Bild 2.3.b)) und eine kubisch flächenzentrierte Struktur (kfz) auf, bei deren Elementarzelle Ni-Atome auf dem Flächenmittelpunkt und Al-Atome auf den Würfecken sind. Die intermetallische NiAl-Phase besitzt sowohl eine geordnete B2 Kristallstruktur des CsCl-Typs (Bild 2.3.a) als auch eine martensitische NiAl-Phase mit L1₀-Kristallstruktur (Bild 2.3.d), die bei rascher Erstarrung in der stöchiometrischen Ni₃Al-Pulverlegierung entsteht /30/. Nach Huang, S.C et.al /22/ wird bei der Teilchengröße von < 2µm keine NiAl-Phase in der Ni₃Al + B-Pulverlegierung beobachtet. Die Ni₅Al₃-Phase hat eine orthorhombische Kristallstruktur (Bild 2.3.c).

Phase	Maximaler Bereich [at.% Ni]	Raumgruppe	Kristallstruktur	Dichte [g/cm]	Gitterparameter [°A]
Ni ₃ Al	73.0-76.0	Pm3m	L1 ₂ (Cu ₃ Au)	7.45*	3.5600**
Ni ₅ Al ₃	68.0-64.0	Cmmm	- (Pt ₅ Ga ₃)		
NiAl	69.2-42.0	Pm3m	B2(CsCl)	5.83	2.8832***

Tabelle 2.1 : Kristallstruktur und maximaler Bereich der Zusammensetzung von Ni-Al-System / * ; 32, ** ; 39 und *** ; 65/

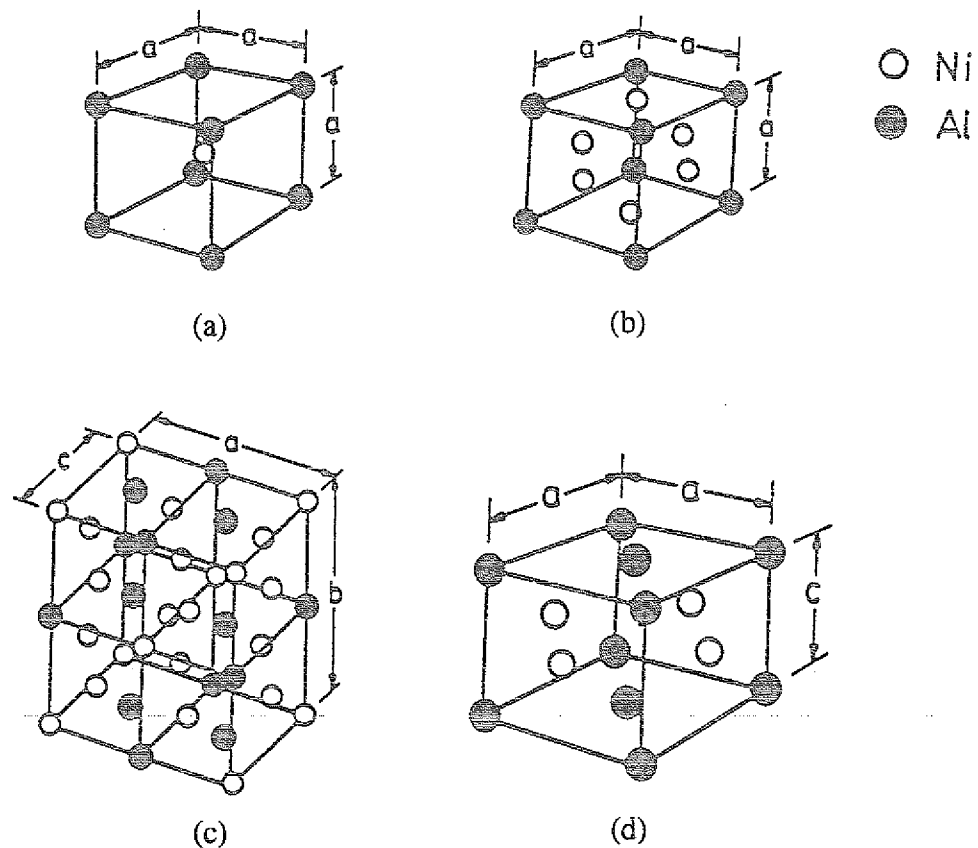


Bild 2.3 : Kristallstruktur von (a) B2 NiAl, (b) L1₂ Ni₃Al, (c) Ni₅Al₃ und (d) L1₀ Martensit /38/

2.1.3 Gitterfehler in der γ' -Phase

Da das Auftreten von Inkohärenz zwischen γ -Phase und β -Phase an der Phasengrenze während der Erstarrung zu Schwierigkeiten bei der Gitteranpassung (Bild 2.5b) und dadurch zu einem vermehrten Einbau von Versetzungen führt, ist eine Klärung des Phasendiagramms im relevanten Bereich für eine erfolgreiche Herstellung des Ni_3Al -Materials mittels Pulvermetallurgie von besonderer Bedeutung.

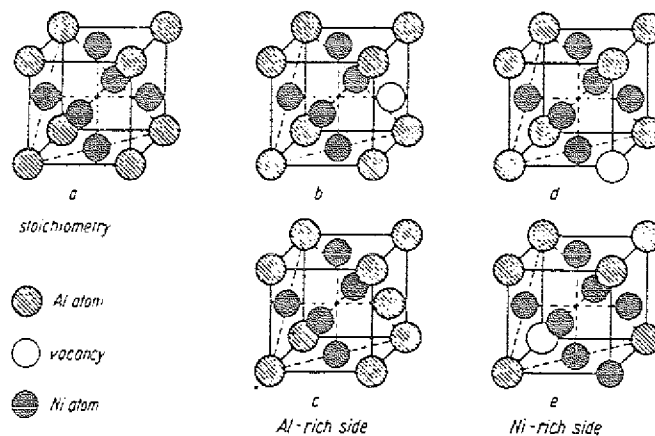


Bild 2.4 : Schematische Darstellung der Kristallstruktur von stöchiometrischen Ni_3Al und von vier Möglichkeiten von nicht stöchiometrischem Ni_3Al /39/

Bei einer Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung in Ni_3Al -Legierungen, die drei unterschiedliche Phasen (γ' -, $\gamma' + \beta$ und $\gamma' + \gamma$) beinhalten können, ändern sich der Gitterparameter, die Dichte und der Ordnungsgrad S /39/. Dadurch liegen entweder die überschüssigen Ni-Atome im metastabilen Bereich von $\gamma' + \gamma(\text{Ni})$ auf den Würfecken der leeren Aluminiumstellen (Bild 2.4.d bzw. e) oder überschüssige Al-Atome im $\gamma' + \beta$ -Bereich auf der Würfelmitte der leeren Nickelstellen (Bild 2.4.b bzw. c). Diese mit der Bildung der Überstruktur verbundene Änderung der Atomverteilung verläuft stets unter Symmetrieverlust, entweder unter Beibehaltung des Kristallsystems und Bildung der γ -Phase oder mit Bildung der β -Phase.

Wachsen die γ/β -Bereiche im Mischkristallgitter von verschiedenen Keimpunkten aus, dann entsteht beim Zusammenstoßen einer Ni- und einer Al-Ebene in der gleichen Netzebene eine Antiphasengrenze.

Haben zwei Phasen von γ/γ oder γ/β unterschiedliche Gitterparameter, so kann die eine Phase durch Gitterverzerrung in die andere übergehen ; die Grenzfläche ist kohärent (Bild 2.5.a). Sind die Unterschiede der Gitterparameter größer, so daß eine Anpassung nur teilweise beim gleichzeitigen regelmäßigen Einbau von Versetzungen möglich ist, liegt eine teilkohärente Grenzfläche vor (Bild 2.5.b).

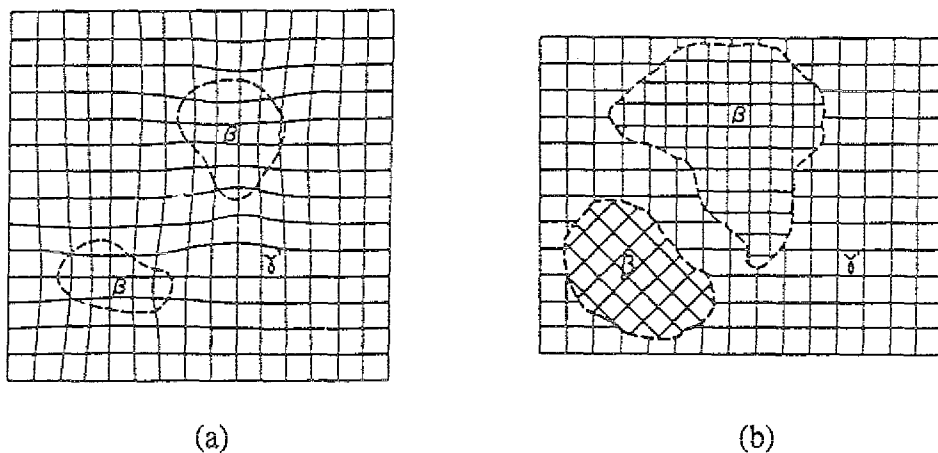


Bild 2.5 : Kohärente (a) und inkohärente (b) Ausscheidungen der β -Phase in der γ -Matrix /32/

Sind die aneinander grenzenden Phasen in ihrem Aufbau so unterschiedlich, daß auch durch eine regelmäßige Versetzungsanordnung keine Anpassung mehr erfolgen kann, dann ist die Grenzfläche inkohärent (Großwinkelkorngrenze). Die Grenzfläche nimmt vom kohärenten zum inkohärenten Zustand zu.

2.2. Mechanische Eigenschaften von Ni_3Al

Bereits im Jahr 1957 fiel Guard und Westbrook /66/ anhand von Warmhärtemessungen ein im Rahmen der allgemeinen Metallkunde anomales Verhalten von Ni_3Al (γ -Phase) auf : Die Härte steigt mit steigender Temperatur bis ca 600°C an, bevor sie wieder abfällt. Flinn /67/ bestätigte 1960 anhand von Zugversuchen die Zunahme der Fließspannung von polykristallinem Ni_3Al mit steigender Temperatur. Die Fließspannung

von Ni_3Al und manchen anderen intermetallischen Verbindungen mit der L1_2 -Struktur, wie Zr_3Al , $(\text{Fe,Co,Ni})_3\text{V}$, nimmt sowohl bei einkristallinem als auch bei polykristallinem Werkstoff zu /1-5,68,69/.

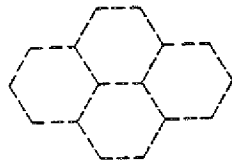
2.2.1 Duktilität der Ni_3Al -Phase

Im Gegensatz zu den Ni_3Al -Einkristallen, die eine hohe Duktilität aufweisen, zeigt der polykristalline Ni_3Al -Werkstoff sowohl bei Raumtemperatur als auch bei höheren Temperaturen sprödes Verhalten und versagt mit einem interkristallinen Bruchmodus. Das spröde Verhalten wird auf eine niedrige Korngrenzkohäsion zurückgeführt, welche durch zwei Mechanismen bestimmt wird (Bild 2.6.) /4,5/.

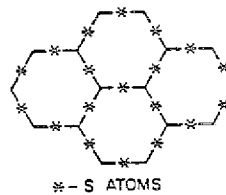
Bild 2.6 : Aufbau des duktilen Ni_3Al (24 at% Al) /5/

(A) Ursache für die Sprödigkeit an der Korngrenze (KG)

intrinsische : schwache KG-Kohäsion

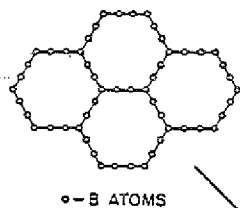


extrinsische : Segregation von versprödenden Elementen an der KG

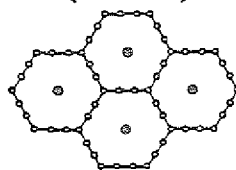
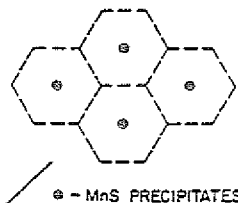


(B) Beseitigung des KG-Problems durch Mikrolegierung

Verstärkung der Korngrenzkohäsion



Entfernung der versprödenden Elemente durch Ausscheidung



Duktiles Ni_3Al mit Bor-dotiert und Mn

Die intrinsische Korngrenzensprödigkeit beruht auf der geschwächten Kohäsion an der Korngrenze im geordneten System. Die extrinsische Korngrenzensprödigkeit wird auf die Herabsetzung der Kohäsionskraft durch die Segregation der Verunreinigungen, wie Kohlenstoff, Schwefel und Sauerstoff zurückgeführt /24-28,70/. Wie Bild 2.6 zeigt, ist eine Verbesserung der Duktilität des Ni_3Al durch die Mikrolegierung mit Bor bzw. Substitutionsatome möglich /1-6/.

Erst 1979 gelang Aoki und Izumi /6/ durch $\text{Ni}_{24}\text{at}\%\text{Al}$ mit Bor (0,1 Gew.%) eine erhebliche Duktilitätserhöhung. Im Zugversuch erreichte dieser Werkstoff bei Raumtemperatur eine Dehnung von ca 35%. Der Bruchmodus ändert sich vom inter- zum transgranularen Typ für Bor-dotiertes Ni_3Al . Der positive Boreffekt bleibt nach Liu /71/ auf unterstöchiometrisches $\text{Ni}_3\text{Al}(\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24})$ beschränkt. Bor wird dabei interstitiell gelöst und bildet erst oberhalb von 0,3 Gew.% die spröde $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ -Phase. Der Einfluß der Al-Menge auf die Duktilität von Bor-dotiertem Ni_3Al wird nach /72/ ermittelt und in Bild 2.7 demonstriert.

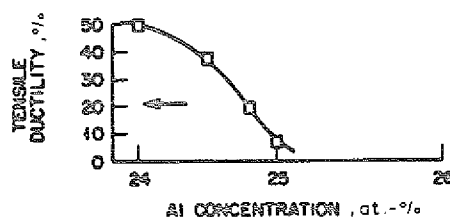


Bild 2.7: Der Einfluß der Al-Menge auf die Duktilität von Bor-dotiertem Ni_3Al bei Raumtemperatur /72/

Hierbei reduziert die Erhöhung der Al-Konzentration von 24 auf 25at.-% Al die Bruchdehnung von 48 % auf 6 % und der Bruchmodus ändert sich vom trans- zum intergranularen.

Die Diffusion von Bor zu den Korngrenzen wird nach /73,74/ bei genau stöchiometrischem Ni_3Al verhindert und es kommt nicht zur Erhöhung der Duktilität ("boron clustering"). Diffusionsmessungen von Ni und B in Ni_3Al -Einkristallen mit verschiedenen Ni- und B-Konzentrationen sowie nach den Dichte- und Gitterparametermessungen von Aoki und Izumi /39/ führen zu der Aussage, daß bei Abweichungen von der Stöchiometrie substitutionelle Umbesetzungen ("Antiste" -

Defekte) und nur vernachlässigbar wenige konstitutionelle Leerstellen im Homogenitätsbereich der Ni_3Al -Phase auftreten.

Auger-Elektronenspektroskopie an borlegierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ -Bruchflächen zeigt eine starke Segregation von Bor zu den Korngrenzen und nicht zu freien Oberflächen und eine überproportionale Anreicherung von Ni an den Korngrenzen. Offenbar verstärkt dort der Elektronendonator Bor die Ni-Ni-Bindungen, wodurch die Korngrenzkohäsion signifikant erhöht wird.

Makenz et al./75/ hat bei der TEM-Untersuchung eine Versetzung in $\langle 100 \rangle$ -Richtung von der Kleinwinkel-Korngrenze (KW-KG) für $\text{Ni}_{24\text{at.}\%}\text{Al}$ gefunden, d.h. eine dünne ungeordnete Ni_3Al -Phase kann entlang der Korngrenze erzeugt werden.

Beim Abschrecken von mit Bor dotiertem $24\text{at.}\%\text{-Al}$ wird die Duktilität durch die Verhinderung der Segregation zur Korngrenze reduziert /72/.

Der positive Effekt einiger Substitutionsatome wird auf ihre Valenzdifferenz zu den substituierten Atomen zurückgeführt. Die Valenzdifferenz und die Elektronegativitätsdifferenz der Ni- und Al-Atome führen zu einer heterogenen Ladungsverteilung im Kristall /77,78/. Zur Vermeidung der extrinsischen Sprödigkeit (Stapelfehler) von Ni_3Al , hervorgerufen z.B. durch die Segregation von Sauerstoff zu den Korngrenzen, kann ein drittes Element, wie z.B. Chrom, Eisen, Mangan und Hafnium hinzulegiert werden, welches schädliche Verunreinigungen an Ausscheidungen bindet, wie aus Bild 2.6 ersichtlich ist /5/.

Im nickelreichen Ni_3Al (22at.-% Al) nehmen die Nickelatome Gitterplätze des Aluminiums ein und verringern somit die Heterogenität der Ladungsverteilung in der Korngrenze /77/. Diese Aussage konkurriert jedoch mit den Erklärungsansätzen von Baker und Schulson, die die Zunahme der Duktilität auf das beobachtete Auftreten der ungeordneten Phase im Bereich der Korngrenze mit steigendem Nickelgehalt zurückführen /79/.

Die Gefügeausbildung beeinflusst die Duktilität und das Bruchverhalten des Werkstoffs. Oberhalb eines kritischen Wertes führt die Zunahme der Korngröße zu einem Duktilitätsverlust.

2.2.2 Festigkeit

Die Streckgrenze des Nickelaluminides Ni_3Al und anderer intermetallischer Verbindungen mit L1_2 -Struktur nimmt mit steigender Temperatur zu und fällt dann oberhalb der Peaktemperatur ab. Diese Peaktemperatur liegt bei etwa 600°C bis 700°C .

Die anomale Temperaturabhängigkeit der Fließspannung von Ni_3Al wird durch die Struktur der Ni_3Al -Phase, die Löslichkeit der Substitutionsatome und die Korngröße beeinflusst /4/. Diese anomale Temperaturabhängigkeit der Fließspannung bei intermetallischen Verbindungen mit L1_2 -Struktur wird nach dem Quergleitungs-Mechanismus von Kear-Wilsdorf erklärt /80/. Dieses Modell wurde später noch von Takeuchi und Kuramotor und auch Paidar erweitert /81,82/.

Entsprechend den Regeln für das kfz-Gitter können die vollständigen Versetzungen der L1_2 -Struktur in ihre Shockley-Partialversetzung aufspalten :

$$\mathbf{b} = (a_0/2) [\bar{1}01] \longrightarrow (a_0/6) [\bar{1}12] + (a_0/6) [\bar{2}11]$$

Während der Verformung kann die Abgleitung der Shockley-Partialversetzung mit unterschiedlichen Burgersvektoren auf der (111)-Ebene durch Versetzungsreaktionen vier Fehlertypen in der A_3B -Legierung mit L1_2 -Struktur erzeugen, wie in Bilder 2.8 und 2.9 zu sehen sind, da der Burgersvektor in der A_3B -Legierung mit L1_2 -Struktur länger ist als der in allgemeiner kfz-Struktur /1-2/ :

1) Antiphasengrenze (APB antiphase boundaries)

Normalerweise werden in der L1_2 -Struktur Superversetzungen beobachtet, die aus zwei Teilversetzungen des Typs $(a_0/2) \langle 110 \rangle$ auf der {111}-Ebene und $\langle 110 \rangle \{100\}$ bestehen, die ihrerseits noch in Shockley-Partialversetzung aufgespalten werden können.

Bild 2.8.a zeigt drei Schichten auf der (111)-Ebene eines A_3B -Materials mit L1_2 -Struktur. Hier haben B-Atome zwölf A-Atome als Nachbaratome, aber A-Atome haben vier B-Atome und acht A-atome als nächste Nachbaratome.

Wenn die obere Schicht mit dem Burgersvektor $\mathbf{b}_a = (a_0/2) [\bar{1}01]$ verschoben ist, wird dabei eine APG auf der (111)-Ebene erzeugt und somit treten gleiche Nachbaratome auf, wie in Bild 2.8.b gezeigt (gestrichelte Linie). Die Energie einer

APG auf der (111)-Ebene beträgt $250 - 350 \text{ mJ/m}^2$ nach /88/. Eine APG auf der (010)-Ebene besitzt eine geringe Energie ($90 - 197 \text{ mJ/m}^2$ nach /4/), weil keine gleichen nächsten Nachbaratome auftreten.

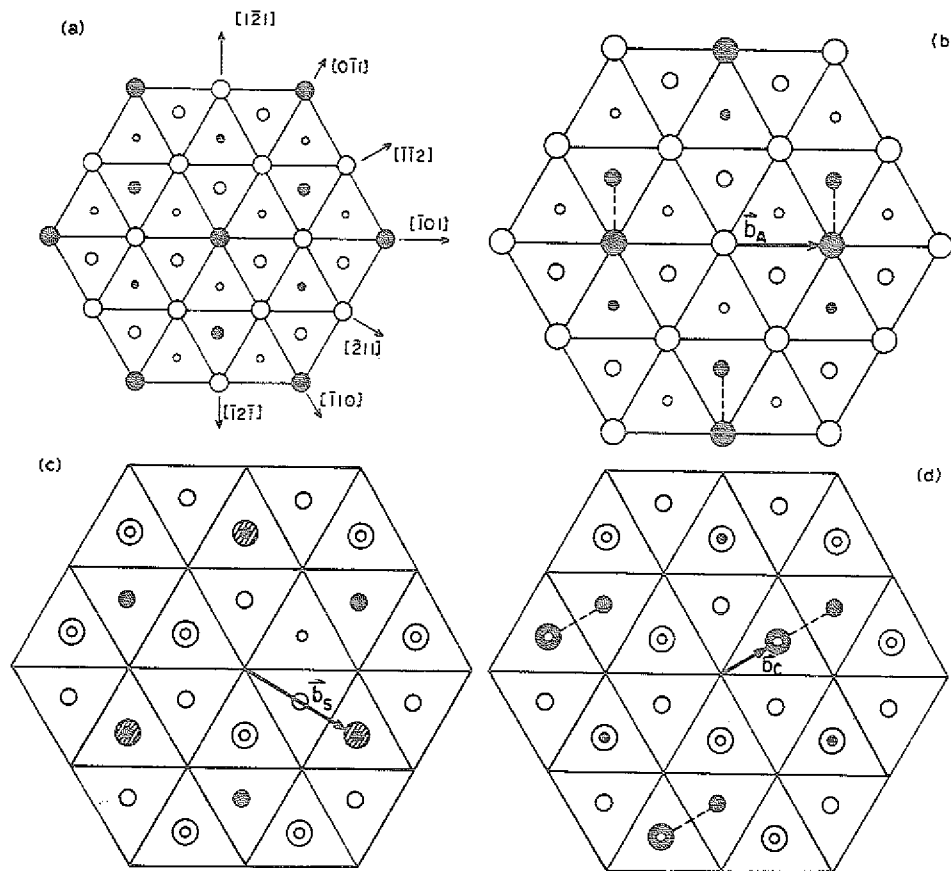


Bild 2.8 : Vier Fehlertypen in der A_3B Legierung mit $L1_2$ -Struktur : Die großen, mittleren und kleinen Kreise stellen Atome der oberen, mittleren und unteren Ebene dar. Die offenen Kreise stehen für die A-Atome und die geschlossenen Kreise für die B-Atome /1/

2) Intrinsischer Stapelfehler im Überstrukturgitter (SISF : superlattice intrinsic stacking faults)

Alle drei Vektoren liegen in der (111)-Ebene und erzeugen einen Stapelfehler. Eine Verschiebung in der oberen (111)-Ebene um den Vektor $b_s = (a_0/3) [\bar{2}11]$ führt zu einem SISF in der $L1_2$ -Struktur (Bild 2.8.c), d.h. die Stapelfolge ändert sich von $\dots cbacba \dots$ zu $\dots cb\{cba \dots$. Die Verschiebung des SESF (superlattice extrinsic

stacking fault) ist der von SISF ähnlich, aber die Stapelfolge ändert sich von ...cbacba... zu cbcacb.... Die Energie ist daher klein (5 - 15 mJ/m²), da keine gleiche Nachbaratome auftreten.

3) komplexer Stapelfehler (CSF : complex stacking fault)

Wenn die obere Schicht um den Vektor $b_c = (a_0/6) [\bar{1}\bar{1}2]$ verschoben wird, so daß die B-Atome in der oberen Schicht direkt über den A-Atomen der unteren Schicht liegen, wird ein CSF erzeugt (Bild 2.8.d). Dieser Fehler besteht sowohl aus einer Veränderung der Stapelfolge, als auch aus einer Änderung der Konfiguration zu den nächsten Nachbaratomen. Deshalb ist die Energie dieses Fehlers höher als die von der APG. Dieser Fehler in der L1₂-Struktur ist identisch mit dem Stapelfehler in der kfz-Struktur, überlagert mit einer APG.

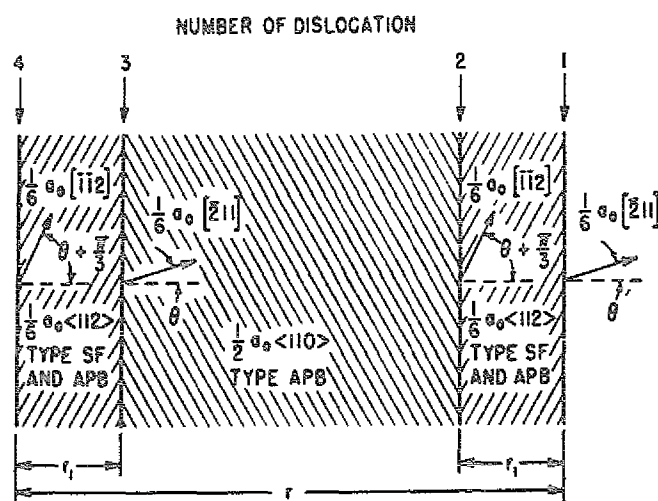


Bild 2.9: Schematische Darstellung von Superpartialversetzungen ; APB : Antiphasengrenze und SF : Stapelfehler /2/

Wenn die Energie der APG auf der (111)-Ebene klein ist, wird die Aufspaltung der Superversetzungen mit dem Burgersvektor $b = [\bar{1}01]$ auf der (111)-Ebene durch folgende Versetzungsreaktion mit der Bildung einer APG und eines CSF bevorzugt (Bild 2.9):

$$[\bar{1}01] = (a_0/6) [\bar{1}\bar{1}2] + (a_0/6) [\bar{2}11] + (a_0/6) [\bar{1}\bar{1}2] + (a_0/6) [\bar{2}11]$$

Wenn die Energie der APG auf der (111)-Ebene hoch ist und die Energie der SISF klein ist, können die Superversetzungen mit dem Burgersvektor $b = [\bar{1}01]$ auf der (111)-Ebene durch die Versetzungsreaktion von APG :

$$[\bar{1}01] = (a_0/2) [\bar{2}11] + (a_0/2) [\bar{1}\bar{1}2]$$

oder durch Versetzungsreaktion von SISF :

$$[\bar{1}01] = (a_0/3) [\bar{2}11] + (a_0/3) [\bar{1}\bar{1}2]$$

aufgespalten werden /89/. Die Superversetzung mit dem Burgersvektor $b_S = (a_0/3) [\bar{2}11]$ auf der (111)-Ebene kann in vier Partialversetzungen mit der $(a_0/3) \langle 112 \rangle$ -Richtung aufgespalten werden und erzeugt somit einen Stapelfehler vom Typ SISF oder SESF (Bild 2.9) /1, 2/.

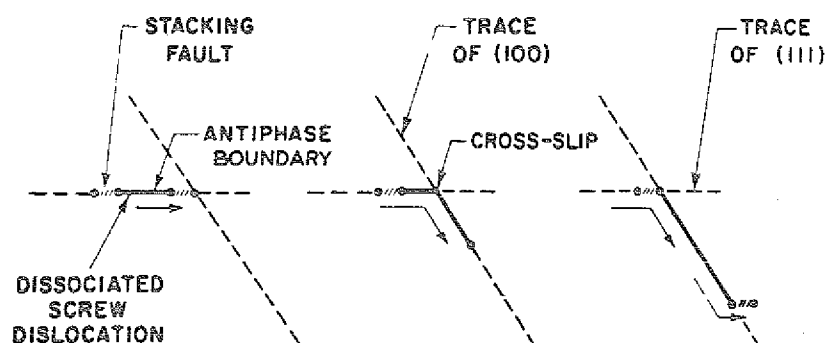


Bild 2.10: Quergleitungs-Modell nach Kear und Wilsdorf /80/

Die anomale Temperaturabhängigkeit der Fließspannung in Ni_3Al wird durch den Quergleitungs-Mechanismus nach dem Kear-Wilsdorf-Modell zwischen den nächsten Nachbaratomen erklärt, wie in Bild 2.10 ersichtlich ist /67/. Bei zunehmender Temperatur können durch die thermische Aktivierung Superversetzungen von der (111)- auf die (010)-Ebene quergleiten und liegen in Folge dann auf der (010)-Ebene vor, wo sie sesshaft werden. Sie sind in der (010)-Ebene deshalb praktisch unbeweglich, weil sie sich wieder in Shockley-Partialversetzung in der (111)-Ebene aufspalten.

Takeuchi und Kuramoto /81/ haben durch die TEM-Untersuchung die Struktur der Versetzungen mit steigender Temperatur beobachtet. Unterhalb der Peaktemperatur findet die Gleitung im $\{111\} \langle 110 \rangle$ -System statt und dieses System der Versetzungen besteht fast nur aus den Quergleitungen von Schraubenversetzungen. Oberhalb der Peaktemperatur wird das $(001)[110]$ -Gleitsystem festgestellt.

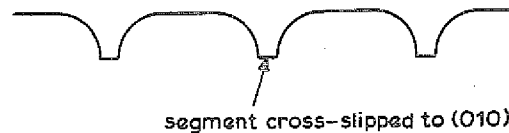


Bild 2.11: Schematische Darstellung von gebeugten Versetzungen mit dem Burgersvektor $[\bar{1}01]$ zwischen quergleitendem Ausschnitt auf der (111) -Gleitebene /81/

Die Zunahme der Fließspannung mit steigender Temperatur kann als Resultat einer thermisch aktivierten Quergleitung einer Schraubenversetzung von einer $\{111\}$ -Ebene auf eine $\{100\}$ -Ebene interpretiert werden /1/. Gleitet dann ein kleines Segment auf eine $\{111\}$ -Ebene, so bilden sich die lokal seßhaften Punkte (local pinning points) auf den sich bewegenden Versetzungen, zwischen denen die Versetzung beugen muß, um sich weiter zu bewegen (Bild 2.11).

Mit steigender Temperatur beobachtet man deshalb einen Anstieg der kritischen Schubspannung für die $(111)[\bar{1}01]$ -Gleitung. Oberhalb der Peaktemperatur werden die seßhaften Versetzungen trotz des hohen Peierlspotentials auf den (010) -Ebenen durch thermische Aktivierung gleitfähig /82/. Dieses führt zu einer erleichterten Abgleitung des Kristalls bei der anliegenden Spannung. Dadurch nimmt die maximale Fließspannung wieder ab.

2.2.1.1. Effekt der Korngröße

Die Korngrößenabhängigkeit der Streckgrenze $R_{p\ 0,2}$ von polykristallinen Ni_3Al und Ni_3Al mit Bor bei Raumtemperatur wird durch die HALL-PETCH-Beziehung

$$R_{p\ 0,2} = \sigma_K + k D^{-1/2}$$

oder

$$\sigma(\epsilon) = \sigma_K(\epsilon) + k(\epsilon) d^{-0.5} \quad (2-1),$$

wobei k der Petch-Koeffizient (Korngrenzenwiderstand) ist, ermittelt (Bild 2.12) /83/.

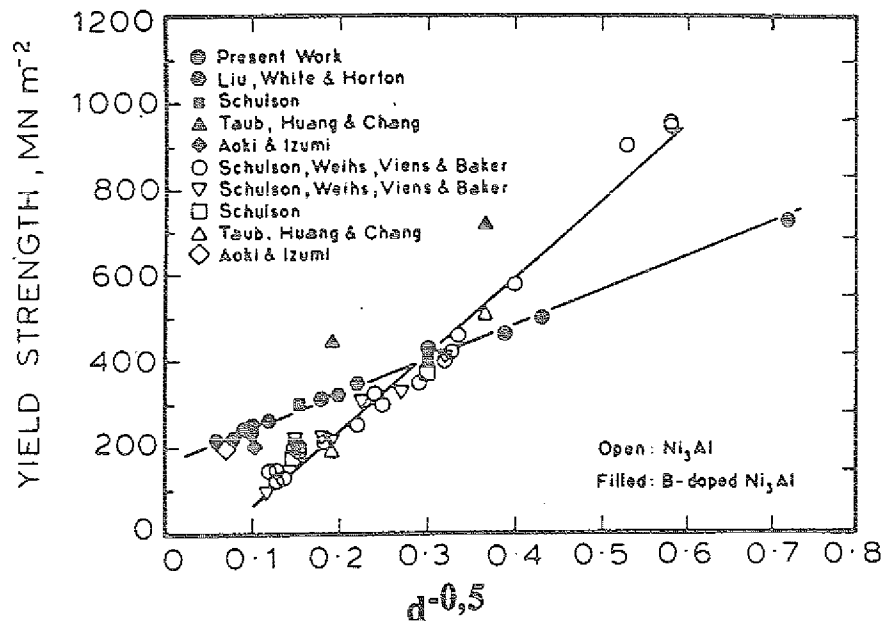


Bild 2.12: Vergleich der Hall-Petch-Beziehung für Ni₃Al und Ni₃Al + B (d : Korngröße[μm]) /83/

Aus Bild 2.12 können folgende Schlüsse für den Einfluß der Korngröße auf die Fließgrenze bei RT gezogen werden /83-85/:

1. Bor-Zusatz zu stöchiometrischem Ni₃Al hat einen geringen oder keinen Einfluß auf den Petch-Koeffizienten k
2. Bor-Zusatz zu Ni₇₆Al₂₄ reduziert die Steigung des Petch-Koeffizienten um 25 at.%Al
3. Bor steigert σ_K , wobei der Effekt für stöchiometrisches Ni₃Al dreimal größer ist als der für Ni-reiches Material.
4. Die Kornstrespannung σ_K ist negativ nur für stranggepresstes Ni₃Al, weil das Gehalt an Verunreinigungselementen, wie z.B Sauerstoff, in pulvermetallurgisch hergestelltem Ni₃Al höher ist als in gegossenem Material.
5. Die Streckgrenze $R_p 0.2$ folgt der HALL-PETCH-Beziehung.

Der Einfluß der Korngröße und der Temperatur (77 bis 1023K) auf die Festigkeit, Härte und Duktilität von stöchiometrischem Ni_3Al mit 0,25 at.-% Bor und ohne Bor wurde nach Weihs et al ermittelt /76/. Kornverfeinerung festigt und härtet die Legierung bei $< 600^\circ\text{C}$, schwächt sie jedoch bei höheren Temperaturen und erniedrigt das Ausmaß der anomalen thermischen Festigung. Die Kornverfeinerung beeinflusst die Duktilität von Ni_3Al und die Verfestigungsrate bei RT nur wenig. Zugabe von Bor härtet das grobkörnige Material, entfestigt jedoch das Feinkörnige.

Kapitel 3

Formgebung des Ni_3Al -Werkstoffes mittels Metallformspritzen

3.1 Metallformspritzen

Der Metallformspritzen(MFS) bedient sich der Verfahrensvorteile unterschiedlicher Technologien (Bild 3.1). Dies ist einmal die aus der konventionellen Pulvermetallurgie entlehnte Möglichkeit der Legierungsvielfalt durch Mischen verschiedenster Metallpulver oder Metall- und Keramikpulver sowie die Möglichkeit zur Verarbeitung nicht gießbarer oder auch hochschmelzender Metalle und Legierungen. Aus der Kunststofftechnologie stammt die Formgebungsvielfalt durch Spritzgießen /43/. Hierbei können beliebig kompliziert geformte Kleinteile hergestellt werden.

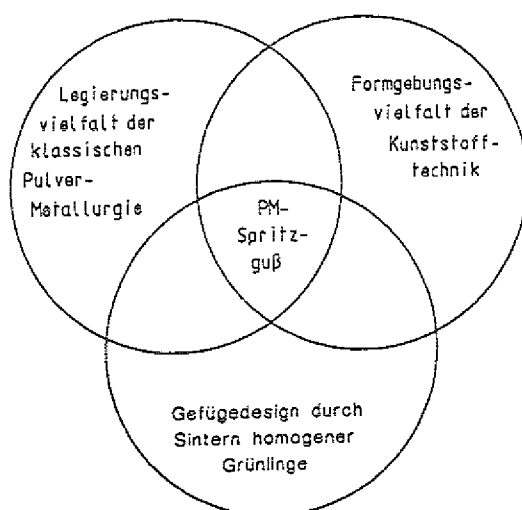


Bild 3.1 : Verfahrensvorteile des Metallformspritzens (MFS) /14/

Diese Kombination ergibt eine endkonturnahe Fertigungsmethode für kleine, komplex aufgebaute Präzisionsteile, die für eine kostengünstige hohe Stückzahlproduktion geeignet ist. Die Produktionskosten der hergestellten Metallformspritzenteile : Stahl, Nickel-Eisen, Wolfram-Kupfer und Nickel-Basis-Legierung können bis zu 30 % - 40% billiger sein als bei anderen Prozessen : Gießen + Weiterverarbeiten (spannabhebend), Strangpressen + Weiterverarbeiten, Weiterverarbeiten + Lötung, Strangpressen + Lötung und Preßling + Lötung + Prägung ; deshalb hat sich der Umsatz beim MFS im

Jahr 1989 gegenüber dem Jahr 1988 verdoppelt /15/, da die Produktion kleiner metallischer Bauteile (bis ca 50 Gramm) mit komplexer Geometrie sich mit anderen Verfahren in der Praxis als sehr aufwendig erweist.

Die Pulvermetall-Spritzgießverfahren werden auf dem Markt für Superlegierungen, Hartmetalle, Schwermetalle, Wolframlegierung, aber auch für Eisen und Stahllegierungen (316L) angeboten /16/.

Die Metallformspritztechnik bietet sich für folgende Bereiche an /14/ :

- Maschinenbau : Textilmaschinen, Fahrzeugbau, Hydraulik, Pneumatik, Teile von Nähmaschinen
- Elektrotechnik : Motorenbau und Magnettechnik, Computerperipherie
- Wehrtechnik : Waffenteile, Munitionsteile
- Feinmechanik und Optik : Brillen, Armbanduhren, Armaturen, Büromaschinenteile
- zahnmedizinischer Bereich

Obwohl für das Verfahren hohe Zuwachsraten prognostiziert werden, scheitert die Anwendung teilweise an der unausgereiften Verfahrenstechnik, z.B. Binderentfernung, die zumeist auf Empirie beruht.

Beispielsweise ist die Herstellung von Ni_3Al -Teilen nach dem Metallformspritzen bis heute noch nicht befriedigend gelungen, da sich beim Entbindern die Ni_3Al -Spritzgußmasse stark deformiert /9,17/.

Wie im Kapitel 1 erwähnt, verursacht die Sprödigkeit der polykristallinen γ' -Phase des entweder mit dem konventionellen Gießen oder HIP-Behandlung hergestellten Ni_3Al -Werkstoffes einen hohen Fertigungsaufwand bei der spanabhebenden Verarbeitung. Die daraus resultierenden 20 mal höheren Fertigungskosten im Vergleich zu den Pulverkosten sind ein gravierender Nachteil der konventionellen Herstellungsverfahren im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit. Durch den MFS-Prozeß kann dieser Nachteil jedoch vermieden werden, da mit diesem Prozeß in einem Fertigungsschritt einbaufertige Bauteile hergestellt werden können.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde der MFS-Prozeß mit der Zielsetzung einer hohen Qualität des pulvermetallurischen Bauteils untersucht.

3.2 Werkstoff für das Metallformspritzen

3.2.1 Pulver

In der pulvermetallurgischen Formgebung hängt die Entwicklung des Metallformspritzens(MFS) und auch des heißisostatischen Pressens(HIP) von der Verfügbarkeit entsprechender Pulverqualitäten ab. Die Pulvercharakteristik des verwendeten Pulvers (Schütt- und Klopfdichte, Korngröße, -verteilung, -geometrie und spezifische Oberfläche) beeinflusst die Fließfähigkeit, Spritzbarkeit beim Spritzgießen und Sinterfähigkeit.

Wichtige Pulverkenngößen im Hinblick auf die obengenannten Einflußgrößen beim Metallformspritzen sind in Tabelle 3.1 zusammengefaßt /18/.

Tabelle 3.1 : Pulverkenngößen und deren Effekt auf Metallformspritzen (V = Vorteil und N = Nachteil)

Kleine Korngröße	V : hohe Sinterrate V : weniger Defekte in der Spritzgußmasse N : langsamere Entwachsungsrate N : hohe Kosten N : hoher Verunreinigungsgehalt N : größere Sinterschwindung N : hohe Viskosität der Spritzgußmasse N : hohe Agglomeration
Kugelförmige Partikel	V : höhere Packungsdichte V : geringere Viskosität der Spritzmasse N : größere Verformung der Spritzrohlinge während des Entwachsens
Breite Kornverteilung	V : höhere Packungsdichte V : geringere Sinterschwindung N : langsamere Entwachsungsrate N : inhomogene Mikrostruktur N : schwierige Qualitätssicherung

3.2.1.1 Untersuchung der Ni₃Al-Pulverqualität

Als Ausgangsmaterial standen zwei Pulver mit Korngröße < 120 µm (Ni₇₅Al₂₅- und (Ni₇₆Al₂₄)_{99,5}B_{0,5}-Pulverlegierung) zur Verfügung (Firma Herman C. Starck & Berlin : vakuumerschmolzen, gasverdüst, kugelige Form).

Bei der pulvermetallurgischen Herstellung der polykristallinen, intermetallischen Ni_3Al -Phase aus Ni_3Al -Pulver ist auf folgende Bedingung zu achten :

- 1) ein bestimmtes Mengenverhältnis von 3Ni zu Al und Bor /6,19-22/
- 2) geringe Verunreinigung mit O, C, S, N /21-26/
- 3) feine mikrokristalline Struktur /27-30/
- 4) geringer Anteil β -Phase(NiAl) und Borid-Phase(M_{23}B_6) innerhalb der Ni_3Al -Teilchen /19-23/.

Bei bestimmten Mengenverhältnissen von Ni zu Al im Pulver ergibt sich je nach Temperatur, daß sich die ehemals statistisch verteilten Atomarten auf bestimmten Gitterplätzen anordnen und somit eine intermetallische Ni_3Al -Phase bilden. Dieser Effekt beeinflußt die Verdichtung und besonders die starke Verfestigung des Ni_3Al -Werkstoffs /20,23,26-29/.

Für die Qualitätskontrolle der eingesetzten Ni_3Al Pulver wurden die Pulvercharakteristik, die chemische Zusammensetzung und die Gefügebestandteile in den Partikeln des Ausgangsmaterials $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor untersucht.

Die Pulvercharakteristik der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierung wurde durch die Messung der Dichte (Schütt-, Klopff- und Pyknometerdichte) nach DIN/ISO 3953 und DIN 1306, der Korngröße, der Korngrößenverteilung und des Schüttwinkels untersucht.

Die Messung der Korngröße und Korngrößenverteilung der eingesetzten Ni_3Al Pulver wurde durch den Laser-Partikel-Analysator (Fa. Fritsch, Idar-Oberstein) durchgeführt. Die chemische Zusammensetzung der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulver wurde durch AES-ICP (Atom-Emissions-Spektrometrie mit induktiv gekoppeltem Argonplasma) analysiert.

Durch eine metallographische Untersuchung, Raster-Elektronen-Mikroskopie (REM) und Röntgendiffraktometrie wurden die Kristallstruktur und die zugehörigen Phasen des Ausgangsmaterials $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierung untersucht.

Die metallographische Untersuchung wurde an Preßlingen aus $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierung durchgeführt.

Die Preßlinge wurden zunächst in Kunststoff eingebettet und einer 4-stufigen Schleifbehandlung unterzogen, bei der sie bis zu einer Rauigkeit von $0,1\text{ }\mu\text{m}$ poliert wurden. Zur Herstellung des Gefügekontrastes wurden die Preßlinge elektrolytisch und anschließend chemisch geätzt (Tabelle 3.2).

Die Gefügeaufnahmen wurden mittels Lichtmikroskopie hergestellt.

elektrolytisches Ätzmittel	chemisches Ätzmittel
$\text{H}_2\text{SO}_4 : \text{H}_2\text{O}_{\text{dest.}} = 1 : 9$ Spannung 4V Zeit 2 - 3 sec	H_2SO_4 (D = 1,84) : 1 Teile H_3PO_4 (D = 1,71) : 1 Teile HNO_3 (D = 1,40) : 3 Teile Essigsäure : 5 Teile Temperatur 90°C Zeit ca. 3 sec

Tabelle 3.2 : Parameter des elektrolytischen und chemischen Ätzens für Ni_3Al -Phase

Die Analyse der Phasen und die Bestimmung der Gitterparameter von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierung wurde durch die Röntgendiffraktometrie mittels Co-K_{α} -Strahlung (Wellenlänge λ : 1,7889Å) durchgeführt. Die Auswertung des Röntgendiagramms erfolgte mit Hilfe der Bragg-Gleichung :

$$n \lambda = 2d_{hkl} \sin \theta \quad (3-1)$$

indem man die d-Werte (Netzebenenabstand) der entsprechenden Interferenzen bestimmt und in der JCPDS-(Joint Comitee of Powder and Diffraction Standard)Kartei die dazugehörige Phase : Ni_3Al , NiAl , Ni , Ni_5Al_3 ermittelt.

Den Zusammenhang zwischen Beugungswinkel θ in der Röntgenaufnahme und den Millerschen Indizes (hkl) der Netzebene im Kristall kann man durch eine quadratische Form ausdrücken. Diese hat für das kubische Kristallsystem folgendes Aussehen /31/:

$$\sin^2 \theta = \frac{(h^2 + k^2 + l^2)}{4a^2} \quad (3-2)$$

Die Gitterkonstante a der Ni_3Al -Phase in der Netzebene (100) wird mittels Gl.(3-2) berechnet.

3.2.1.2 Untersuchungsergebnisse und Diskussion

Die Phasenzusammensetzung des Ausgangsmaterials $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierung wurde zu $\text{Ni}_{74,65}\text{Al}_{25,35}$ und $\text{Ni}_{75,76}\text{Al}_{24,24} + 1300$ wtpm Bor ($(\text{Ni}_{75,76}\text{Al}_{24,24})_{99.39}\text{B}_{0.61}$) bestimmt.

Die Tabelle 3.3 zeigt die Analyse der Verunreinigungen. Beim Ausgangsmaterial $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wrppm Bor wurde Sauerstoff zu 190 - 221 ppm, C zu 20 - 30 ppm, S zu 70 - 100 ppm und Si zu 140 - 320 ppm gemessen.

chemische Zusammensetzung				
	$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$		$\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wrppm Bor	
Element	nominal	analysiert	nominal	analysiert
Ni	86,714	Rest	87,238	Rest
Al	13,286	13,5000	12,548	12,8000
B		0,0070	0,10	0,1300
Hf		0,0030		0,0030
Co		0,0780		0,0760
Fe		0,0170		0,0230
Si		0,0140		0,0320
Mn		0,0005		0,0007
Zn		0,0080		<0,0080
V		0,0005		<0,0005
O		0,0190		0,0221
C		0,0020		<0,0030
N		0,0002		0,0002
S		0,0100		0,0070
at. %	$\text{Ni}_{74,65}\text{Al}_{25,35}$		$(\text{Ni}_{75,76}\text{Al}_{24,24})99,39\text{B}_{0,61}$	

Tabelle 3.3 : Chemische Analyse von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wrppm Bor-Pulverlegierung

Die theoretische Dichte des Ausgangsmaterials $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wrppm Bor-Pulverlegierung wurde als $7,44 \text{ g/cm}^3$ und $7,43 \text{ g/cm}^3$ gemessen. Die gemessene Pyknometerdichte ist $0,016 \text{ g/cm}^3$ kleiner als die berechnete theoretische Dichte der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Phase ($7,456 \text{ g/cm}^3$ nach Bremer /32/), da in der Ni_3Al -Pulverlegierung die Verunreinigungen enthalten sind und 0,35 at.% Al-Überschuß in der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Pulverlegierung vorhanden sind.

Das Dichteverhältnis von Klopfdichte zu Pyknometerdichte von beiden Pulverlegierungen wurde zu 72 % festgestellt. Das Verhältnis von Klopf- zu Schüttdichte im $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wrppm Bor-Pulver war jeweils 1,19 (Tabelle 3.4). Dieser Meßwert ist im allgemeinen charakteristisch für kugelförmiges Verdüsungspulver /33/.

Der Schüttwinkel in der kugelförmigen $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wrppm Bor-Pulverlegierung wurde jeweils $< 35^\circ$ gemessen. Wenn der Schüttwinkel 55° unterschreitet, bewegt sich wegen der kleinen Reibungskraft zwischen den kugeligen

Partikeln das Pulver während des Entbinderns (z.B. durch thermische Verdampfung) und damit ändert sich die Porenstruktur zwischen den Partikeln in einer PM-Spritzgußmasse /18,34/.

Eigenschaft	Ni ₇₅ Al ₂₅	Ni ₇₆ Al ₂₄ + 1300 wtppm B
Schüttdichte [g/cm ³]	4,49	4,50
Klopfichte [g/cm ³]	5,36	5,36
Pyknometerdichte [g/cm ³]	7,44	7,43
Schüttwinkel [°]	34,48	34,47
Formfaktor	0,993	0,991
Kornverteilung Rückstand		
16%	16,32µm	10,42µm
50%	43,02µm	29,29µm
84%	84,86µm	62,76µm
90%	101,43µm	76,93µm
100%	164,60µm	128,60µm
Mittl.Durchmesser	56,19µm	39,63µm

Tabelle 3.4 : Pulvercharakteristik von Ni₇₅Al₂₅- und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm Bor-Pulverlegierung

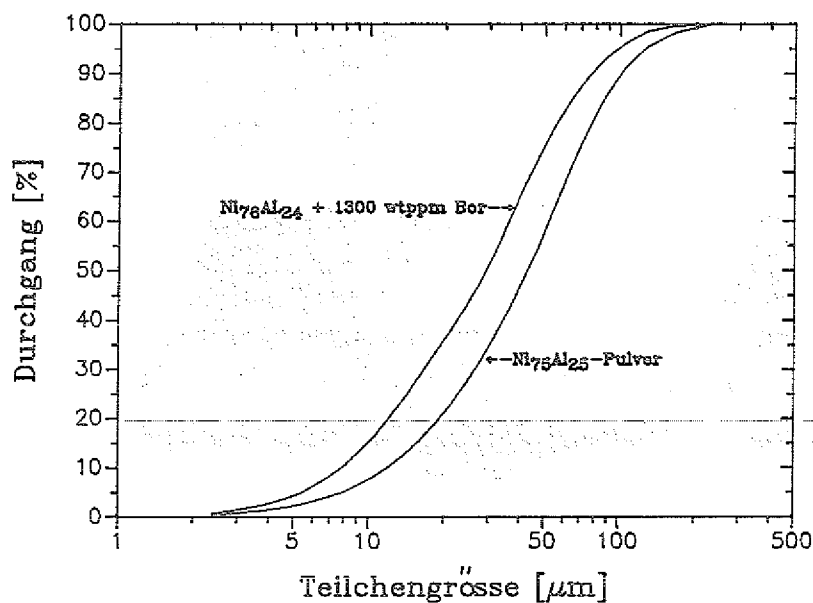
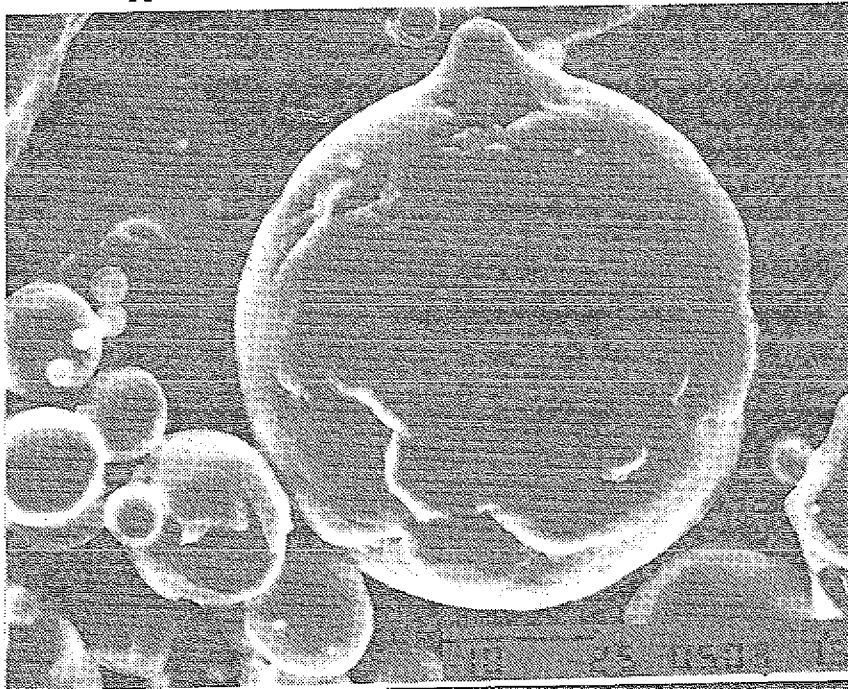


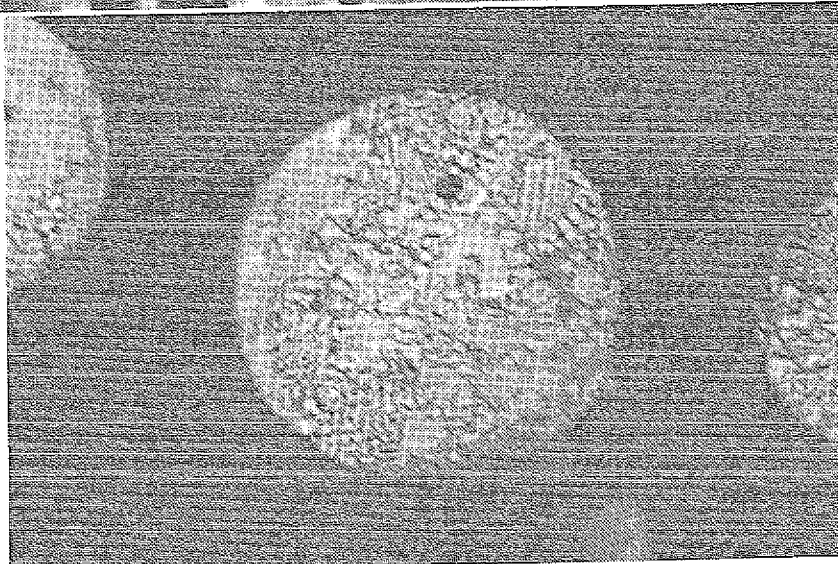
Bild 3.2 : Schematische Darstellung der Kornverteilung der a) Ni₇₅Al₂₅- und b) Ni₇₆Al₂₄ + 0,5 at. %B-Pulverlegierung

Der mittlere Korngrößendurchmesser von Ni₇₅Al₂₅- und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm B-Pulverlegierung war 56,19 µm und 39,63 µm (Tabelle 3.4 und Bild 3.2).

In Bild 3.3 und 3.4 sind die Aufnahmen der Gefüge von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 1300 wtppm Bor-Pulverlegierung dargestellt.



Vergrößerung :
500 x

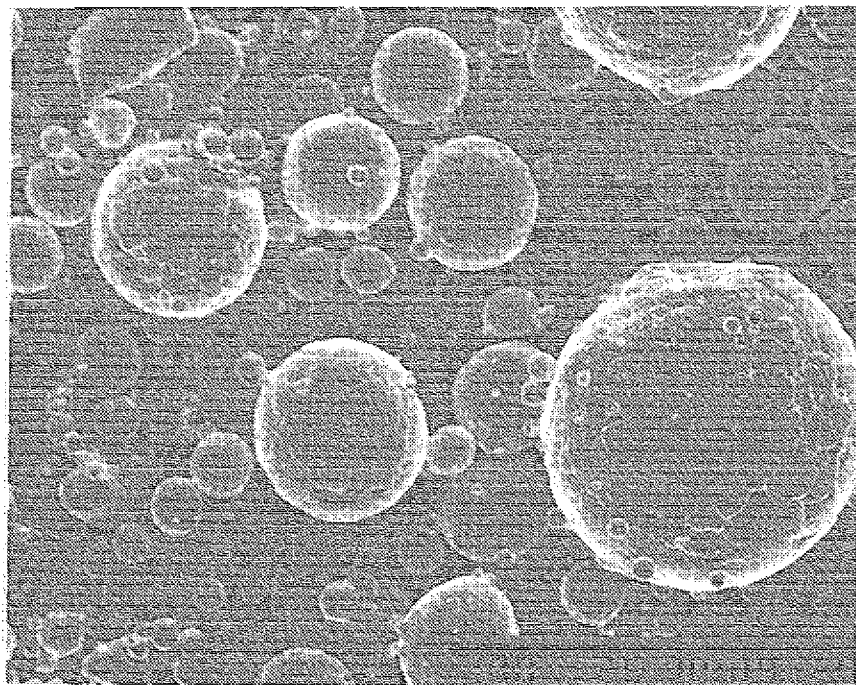


Vergrößerung :
1000x
1cm = 10µm

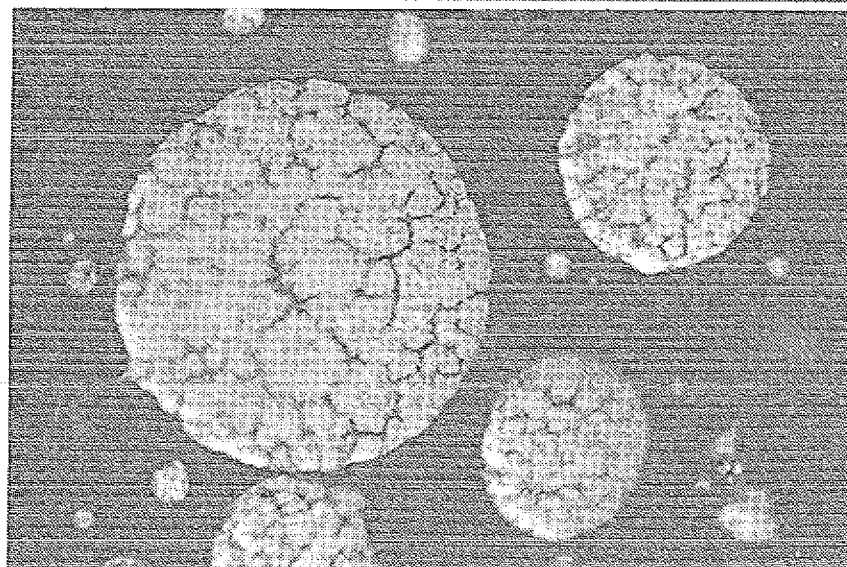
Bild 3.3: a) REM-Aufnahme der Teilchengestalt und b) Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Pulverlegierung ; hell : Ni_3Al -Phase und dunkel : NiAl -Phase

Das Gefüge von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Pulverlegierung im Bild 3.3.b zeigt eine zellulardendritische Struktur mit 3 - 5 µm Lamellenabstand aus eutektischer Reaktion. Darüberhinaus erkennt man, daß es aus Ni_3Al - (heller Bereich) und NiAl (dunkler Bereich) besteht, da die NiAl -Phase entlang der Korngrenzen auftritt /32/.

Das Gefüge von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 1300 wtppm B-Pulverlegierung zeigt eine zelluläre Struktur mit Zellgrenzen von 5 - 10 μm aus peritektischer Reaktion (Bild 3.4a und b). Darüberhinaus erkennt man, daß Ni_3Al - (heller Bereich) und Ni-Phase (dunkler Bereich) vorliegt (Bild 3.4.b).



Vergrößerung :
200 x



Vergrößerung :
1000x
1cm = 10 μm

Bild 3.4: a) REM-Aufnahme der Teilchengestalt und b) Lichtmikroskopische Aufnahme des Gefüges von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 1300 wtppm Bor-Pulverlegierung ; hell : Ni_3Al -Phase und dunkel : Ni-Phase

In der Phasenanalyse von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$ -Pulverlegierung wurde durch Röntgendiffraktometrie nur Ni_3Al -Phase ermittelt, da die martensitische β -Phase wegen der feinen Mikrostruktur mit 2 - 3 nm Größe mittels der Röntgendiffraktometrie nicht identifiziert werden konnte [35-37]. Ni ist evtl. in kleiner Menge vorhanden, aber wegen der Überlagerung der Beugungswinkel 2θ ($= 51,4^\circ$, $60,2^\circ$ und $90,5^\circ$) von Ni_3Al und Ni ist dies nicht entscheidbar (Bild 3.5).

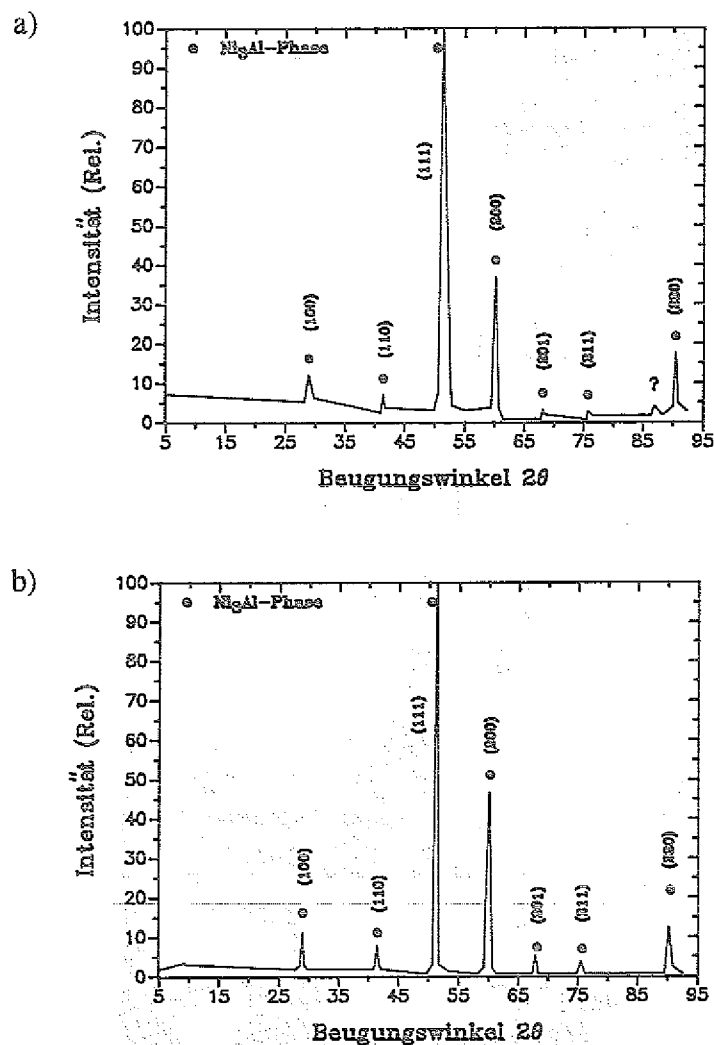


Bild 3.5: Phasenanalyse durch Röntgendiffraktometrie für a) $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und b) $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$ -Pulverlegierung

Durch Röntgendiffraktometrie wurden Gitterparameter von $3,5699 \text{ \AA}$ beim $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und von $3,5754 \text{ \AA}$ beim $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$ -Pulverlegierung ermittelt. Diese

gemessenen Gitterparameterwerte sind höher als die Werte in der Literatur (Tabelle 3.5), da die Gitterparameter von beiden Ni_3Al -Pulverlegierungen wegen der Verunreinigung durch O, S und B vergrößert sind.

Zusammensetzung	Gitterkonstante	Literatur
$\text{Ni}_{74,66}\text{Al}_{25,24}$ -Pulver	3,5699 Å*	diese Arbeit
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ (Metallband)	3,5677 Å*	Huang /21/
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ (Guß)	3,5635 Å*	Izumi /39/
$(\text{Ni}_{75,76}\text{Al}_{24,24})_{99,39}\text{B}_{0,61}$ -Pulver	3,5754 Å*	diese Arbeit
$(\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24})_{99,50}\text{B}_{0,5}$ (Guß)	3,5725 Å*	Huang /21/
$(\text{Ni}_{76,15}\text{Al}_{23,85})_{99,8}\text{B}_{0,2}$ -Pulver	3,5738 Å*	Khadkikar/38/

Tabelle 3.5 : Gitterparameter der polykristallinen $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierungen

Nach der Untersuchung der eingesetzten Ni_3Al -Pulverqualitäten ergeben sich folgende Ergebnisse :

- 1) Durch die Untersuchung der Ni_3Al -Pulvercharakteristik (Verhältnis von Klopff- zu Schüttdichte = 1,19) konnten die gute Fließfähigkeit beim Mischen und die Spritzbarkeit beim Spritzgießen mittels Spritzgießmaschine vorhergesagt werden.
- 2) Durch die Untersuchung der chemischen Zusammensetzung der eingesetzten Ni_3Al -Pulverlegierungen konnten die Verunreinigungen O, S und Si und der Al-Überschuß erkannt werden und damit die Vergrößerung der Gitterparameter der beiden $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Pulverlegierungen erklärt werden.
- 3) Durch die metallographische Untersuchung von Ni_3Al -Pulver war eine eutektische Struktur der beiden Phasen β und γ bei $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Teilchen und eine peritektische Struktur der beiden Phasen γ und γ -Phase bei $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor nachzuweisen.

Das mechanische Verhalten des pulvermetallurgisch hergestellten Ni_3Al Werkstoffes wird bei Al-Überschuß und Verunreinigung durch O und S schlechter. Daher ist es wichtig, bei der pulvermetallurgischen Herstellung von Ni_3Al -Teilen auf eine gute Pulverqualität zu achten.

3.2.2 Binder

An das Bindemittel wird eine Vielzahl von Anforderungen vor, während und nach der Verarbeitung auf der Spritzgießmaschine gestellt, die bei dessen Auswahl eine wichtige Rolle spielen.

Zur Herstellung einer homogenen Mischung und Verkürzung des Mischprozesses besteht die Aufgabe des Binders darin, die Pulverpartikel zusammenzuhalten und zu umhüllen, so daß die Spritzmasse in die gewünschte Spritzform befördert werden kann. Das Bindemittel stellt dabei zunächst auch den Zusammenhalt des Grünlings sicher. Beim Binderentfernungsvorgang soll der Binder möglichst vor dem Sintern vollständig ausgetrieben werden, um ein Aufkohlen zu vermeiden und dabei die Partikel im Grünling trotzdem zusammenzuhalten.

Beim PM-Spritzgießen verwendet man in allgemeinen fünf Typen von Bindern /40/ :

- 1) thermoplastische Verbindungen wie Phenole und Epoxidharze
- 2) thermoplastische Mischungen mit Kunststoffen und Wachsen
- 3) Wasserbasissystem mit Gefriertocknung,
- 4) gelbindende Systeme wie Methylzellulose und
- 5) anorganische Systeme wie Natriumsilikat oder Wasserglas.

Die am meisten benutzten Binder sind Thermoplaste und Wachse /41.42/. Tabelle 3.6 zeigt die Eigenschaften von idealen thermoplastischen Bindern. Die Eigenschaften des Binders sind beim PM-Spritzgießprozeß ausschlaggebend für die Fließcharakteristik, die Wechselwirkung zwischen Binder und Pulver, die Binderentfernung und die Fabrikation /18/.

Die primäre Anforderung an den Binder ist ein möglichst hoher Metallpulverfüllgrad bei gutem Fließverhalten und guter innerer Bindung. Während des Spritzgießprozesses soll sich die Viskosität des Binders bei der Spritztemperatur erniedrigen, um eine gute Fließfähigkeit zu gewährleisten, und beim Abkühlen wieder erhöhen. D.h., der eingesetzte Binder darf sich bei der Spritztemperatur nicht zersetzen und sein Verhalten soll reversibel sein. Wenn die Viskosität sehr niedrig ist, können sich Binder und Pulver während des Spritzgießens trennen. Bei hoher Viskosität können die Mischung und Formung behindert sein /43/.

Die zweite Anforderung an den Binder ist eine ausreichende chemische Stabilität, so

daß während der Mischungsherstellung und der Verarbeitung keine Veränderung oder chemische Reaktion stattfindet.

Während der Mischung und des Spritzgießens darf der Binder in der Luft und auf der Oberfläche des Metallpulvers nicht oxidieren und nicht reagieren.

Tabelle 3.6 : Eigenschaften eines idealen Binders

Fließcharakteristik	-Viskosität <10 Pa s bei Spritztemperatur -geringer Temperaturabhängigkeit der Binderviskosität während des Spritzgießens und Entwachsens -ausreichende Festigkeit nach Abkühlung -kleine Abmessung der Binderteilchen
Wechselwirkung zwischen Binder und Pulver	-geringer Kontaktwinkel und gute Adhäsion aus Pulver -kapillare Anziehung des Partikels. -kleine Reaktionsfähigkeit mit Pulver
Entwachsen	-mehrfache Komponenten mit unterschiedlicher Charakteristik -korrosionsfreie, nichttoxische Zersetzungsprodukte -Zersetzungstemperatur höher als Mischungs- und Spritztemperatur
Fabrikation	-lange Haltbarkeit -leicht fließend, nicht hygroskopisch -hohe Wärmeleitfähigkeit und Festigkeit -geringer thermischer Ausdehnungskoeffizient -kurze Kettenlänge

Eine weitere wichtige Anforderung an das Bindemittel ist ein gutes Verdampfungsverhalten des Bindemittels bei der Binderentfernung aus dem spritzgeformten Grünling, so daß weder Risse noch Lunker und Binderreste im Bauteil zurückbleiben. Zur Vermeidung von Fehlern und zur Verkürzung der Binderentfernungszeit verwendet man meist einen mehrkomponentigen Aufbau des Binders, da die Einzelbestandteile nacheinander ausgetrieben werden.

3.2.2.1 Versuchsbinder für Ni₃Al-Spritzgießen

Die Versuchsbindemittel waren Amidwachs mit niedrigem Molekulargewicht (Firma Hoechst : Wachs C) und Polyolefinwachs mit mittlerem Molekulargewicht (Firma Hoechst : Polyäthylenwachs PE 520). Tabelle 3.7 zeigt die chemischen und physika-

lischen Eigenschaften der eingesetzten Binder /45,46/.

	Wachs C Mikropulver PM	PE 520
Tropfpunkt [°C]	139 - 141	117 - 122
Flammpunkt [°C]	270	
Säurezahl [KOH/g]	<8	0
Verseifungszahl [KOH/g]	<8	0
Dichte bei 20°C [g/cm ³]	0.99- 1.00	0.92 - 0.94
Schüttdichte [g/cm ³]	0.3	
Viskosität		
statische [mm ² /s]	10 bei 150°C	
dynamische [mPa s]	15 bei 150°C	650 bei 140°C
Korngröße [µm]	<40	<2000

Tabelle 3.7 : Chemische und physikalische Eigenschaften der eingesetzten Bindemittel für Ni₃Al-Spritzgießen

Solche Amidwachse entstehen durch Reaktion von Stearinsäure mit Ammoniak /47/ und sie schmelzen bei 141°C. Hoechst-Wachs C Mikropulver PM benutzt man als Gleitmittel in der Pulvermetallurgie. Es ist ein sehr hartes, sprödes Ethylen-bisstearoylamid folgender Zusammensetzung /45/ :



Die PE 520-Wachse als unpolare Polyolefin-Wachse haben eine lineare Molekülstruktur mit kürzeren Seitenketten. Sie haben eine mittlere Kettenlänge und eine enge Kettenlängenverteilung /48/.

3.3 Mischung

Unter Mischen versteht man allgemein das Verteilen von Masseteilchen in einem vorgegebenen Volumen, wobei sich die Teilchen in wenigstens einer Eigenschaft unterscheiden müssen. Zur Lösung von Mischaufgaben gibt es in der Mischtechnik einige Verfahren.

Zur Erzeugung einer Mischung werden beim Spritzgießverfahren zumeist Knetter eingesetzt. Zur Herstellung von Granulat folgt dem Kneten ein Extrusionsvorgang.

Der Homogenität der zu verarbeitenden Spritzgießmasse kommt im gesamten

Produktionsprozeß besonderes Augenmerk zu. Inhomogenitäten führen beim PM-Spritzgießen-Verfahren zu /43/ :

- einem Verblocken der Metallpulverpartikel im Plastifizieraggregat, was zum Schneckenstillstand führen kann
- einem Verblocken beim Einspritzvorgang, was zu einer unvollständigen Füllung der Kavität führt
- zur Zerstörung der Grünlinge beim Austreibungprozeß, aufgrund der geringeren Festigkeit bei großen Poren
- zu anisotroper Schwindung beim Sintern, aufgrund von Binderanhäufungen im Grünling.

3.3.1 Mischungsherstellung für Ni₃Al-Spritzgießmasse

Berechnung der theoretischen Gründichte :

$$\rho_{th} = \frac{\rho_B \rho_{Py} (G_B + G_P)}{G_B \rho_P + G_P \rho_B} \quad (3-3)$$

und

$$\psi = \frac{G_P / \rho_{Py}}{(G_P / \rho_{Py}) + (G_B / \rho_B)} \quad (3-4)$$

Hierin bedeuten :

G_P = Gewicht des Pulvers
 G_B = Gewicht des Binders
 ρ_{Py} = Pyknometerdichte des Pulvers
 ρ_B = theoretische Dichte des Binders
 ρ_{th} = theoretische Gründichte
 ψ = Volumenfraktion des Pulvers

Durch Gleichung (3-4) kann die Volumenfraktion von Ni₇₅Al₂₅- und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtpm Bor-Pulver im Binder berechnet werden. Tabelle 3.8 zeigt die fünf unterschiedlichen Mischungen für Ni₃Al-Pulverspritzgußmasse. Die Volumenfraktion der Spritzgießmasse von Ni₃Al-Pulver mit Binder wird zu 72,7 - 73,5 Vol.% Ni₃Al-Pulver (95,5 Gew.%) und 26,4 - 27,3 Vol.% Binder (4,5 Gew.%) ermittelt. Diese wurden im

Kneten bei einer Temperatur von 160°C und einer Mischzeit von 30 min hergestellt.

Ni ₃ Al Pulver [Gew.%]	Binder		Ni ₃ Al Pulver [Vol.%]	Binder		theor. Dichte [g/cm ³]
	Wachs C [Gew.%]	PE 520 [Gew.%]		Wachs C [Vol.%]	PE 520 [Vol.%]	
95,5	3,0	1,5	73,5	17,38	9,03	5,73
95,5	2,5	2,0	73,47	14,28	12,29	5,71
95,5	2,25	2,25	73,22	12,84	13,71	5,71
95,5	1,5	3,0	73,09	8,53	18,35	5,69
95,5	0,0	4,0	72,68	0,00	27,35	5,65

Tabelle 3.8 : Die Zusammensetzung der fünf unterschiedlichen Mischungen für die Spritzgußmasse von Ni₇₅Al₂₅ und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm Bor-Pulver mit fünf unterschiedlichen Binderrezepten

3.4 Rheologische Eigenschaften von Ni₃Al-Spritzgießmasse

3.4.1 Rheologische Eigenschaften für PM-Spritzgießmasse

Zur Charakterisierung und Qualitätskontrolle von PM- Spritzgießmassen in Bezug auf ihre rheologischen Eigenschaften werden zwei unterschiedliche Untersuchungsmethoden, der Spiralfießtest und die Viskositätsmessung, angewandt /18,50/. Beim Spiralfießtest bestimmt man unter standardisierten Spritzbedingungen den Fließweg der Spritzgießmasse in Abhängigkeit vom Spritzdruck und der Spritztemperatur. Durch die Viskositätsmessung vor dem Spritzgießen kann vorab eine Beurteilung der Verspritzbarkeit von Spritzgießmassen getroffen werden.

Beim Spritzgießen ist die Viskosität der Spritzgießmasse nicht nur von örtlich stark veränderlichen Schergeschwindigkeiten, sondern auch von veränderlichen lokalen Temperaturverhältnissen abhängig, die sich ihrerseits auf die Viskosität auswirken /44/. Außerdem zeigt die Thermoplastschmelze noch elastische Deformationsanteile. Die Gesamtdeformation besteht also aus viskosen und elastischen Anteilen. Daher wird von viskoelastischen Flüssigkeiten gesprochen /44/.

Das rheologische Verhalten von Thermoplastschmelzen und PM-Spritzgießmassen ist in der Literatur hinreichend beschrieben /18,44,51/. Für die einfachste aller rheologi-

schen Flüssigkeiten, der Newtonschen Flüssigkeit, ist bei der Scherströmung die Scherviskosität unabhängig von der Schergeschwindigkeit $dv/dx = D$ (wie Wasser). Hierbei stehen Schubspannung τ in Pa und Schergeschwindigkeit $dv/dx = D$ in $1/s$ in einer Proportionalität. Als Proportionalitätsfaktor führt man die Scherviskosität η ein :

$$\tau = \eta (dv/dx) \quad (3-5)$$

Viele Polymerschmelzen weisen nicht-Newtonsches Fließverhalten auf. Das nicht ideal viskose Verhalten macht sich durch eine nicht lineare Abhängigkeit zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit bemerkbar, d.h., eine Verdoppelung der Schergeschwindigkeit führt nicht zu einer Verdoppelung der Schubspannung. Dies stellt das allgemeine Potenzgesetz-Verhalten von Kunststoffschmelzen dar, deren rheologische Gleichung :

$$\tau = \eta (dv/dx)^m \quad (3-6)$$

ist, wobei m der Exponent der Fließcharakteristik ist.

Viele Mischungen von Metallpulvern mit Thermoplasten bzw. Wachsen weisen zudem plastisches Verhalten auf /52-54/. Dies äußert sich im unteren Schergeschwindigkeitsbereich in einer Fließgrenze. Auch für dieses rheologische Verhalten stehen Gleichungen zur Beschreibung der Fließfunktion zur Verfügung.

-Bingham

mit $\tau = \tau_0 + \eta (dv/dx) \quad (3-7)$

- Herschel-Buklea

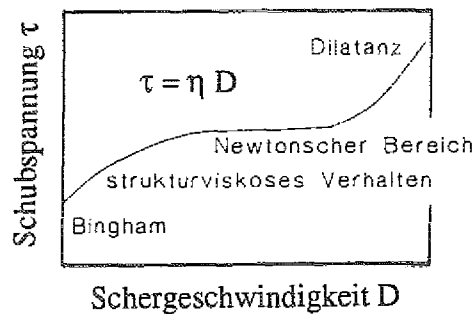
mit $\tau = \tau_0 + K (dv/dx)^m \quad (3-8)$

Bild 3.6 zeigt das Fließverhalten für die PM-Spritzgießmasse. Die Fließ- bzw. Viskositätskurve kann man in vier unterschiedliche Viskositätsbereiche einteilen :

- 1) einen oberen Grenzviskositätsbereich bei niedriger Schergeschwindigkeit von $D = 1$ $1/s$ ($m < 1$: strukturviskoses Verhalten),

- 2) einen Viskositätsabfall bei der Fließgrenze τ_0 ($m < 1$)
- 3) konstante Viskositätswerte, sog. zweiter Newtonscher Bereich bei zunehmender Schergeschwindigkeit ($m = 1$) und
- 4) eine Viskositätserhöhung bei weiter zunehmender Schergeschwindigkeit ($m > 1$: Dilatanz)

Fließkurve



Viskositätskurven

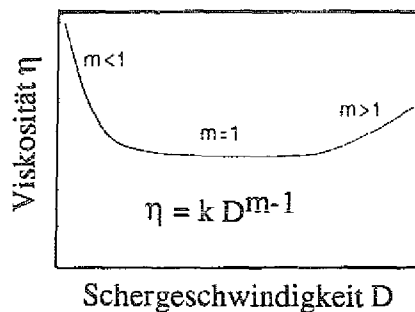


Bild 3.6: Die Variation der Schubspannung und Viskosität über die Schergeschwindigkeit für PM-Spritzgießmasse

Die Viskosität der Spritzgießmasse ist abhängig von dem Molekulargewicht des verwendeten Binders, der Pulvercharakteristik des verwendeten Pulvers, dem Mischungsverhältnis von Pulver zu Binder und den Spritzparametern : Spritztemperatur und -druck)

3.4.2 Rheologische Untersuchung der Ni_3Al -Spritzgießmasse

Beim Spritzgießprozeß müssen die Spritzbedingungen so eingestellt werden, daß optimale Fließfähigkeit und somit die Bildung einer einheitlichen Fließfront garantiert werden.

Mittels rheologischer Untersuchungen der Mischungen von Ni_3Al -Pulver mit Binder erhält man ein Maß für die Fließfähigkeit in Abhängigkeit von der Spritztemperatur und der Schergeschwindigkeit beim Spritzgießen mittels Spritzgießmaschine. Bei der Messung der rheologischen Eigenschaften für die Ni_3Al -Spritzgießmasse wurden der Einfluß

1. der zwei unterschiedlichen Molekulargewichte ;

- Wachs C mit niedrigem Molekulargewicht,
 - PE520 mit mittlerem Molekulargewicht und
 - Mischung aus 60 Gew.% Wachs C und 40 Gew.% PE520
- auf die Viskosität reiner Schmelzwachse und

2. unterschiedlicher Massenverhältnisse M_V von Wachs zu PE 520 ;

$M_V = 3,0/1,5, 2,5/2,0, 2,25/2,25, 1,5/3,0$ und $0/4,5$ auf die Viskosität der Mischung von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Binder

in Abhängigkeit von der Schergeschwindigkeit bei der Temperatur von $150^\circ\text{C} < T < 170^\circ\text{C}$ untersucht.

Die Viskositätsmessung der Mischung von Ni_3Al -Pulver mit Binder wurde mittels eines Rotationsviskosimeters (Firma Haake Rotovisco RV 20) mit der Meßeinrichtung M5 bei einer Temperatur von $150^\circ\text{C} < T < 170^\circ\text{C}$ und der Schergeschwindigkeit D von $0 < D < 100$ [1/s] und der Meßzeit t von 3 Minuten durchgeführt. Die Meßergebnisse wurden mittels eines Haake PG 242 (computergesteuertes System) automatisch registriert.

3.4.3 Ergebnisse und Diskussion

Rheologische Eigenschaften der Wachse

Die Ergebnisse der Untersuchung sind im Bild 3.7 und der Tabelle 3.9 dargestellt.

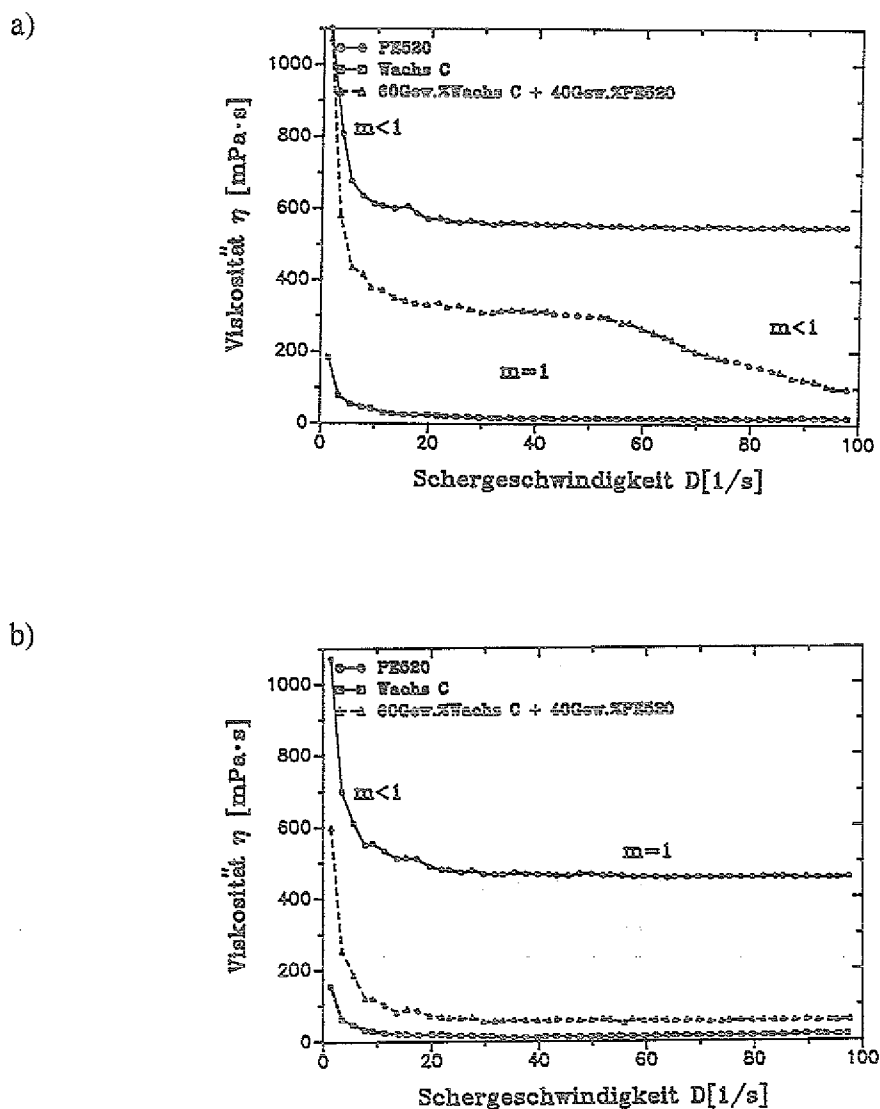


Bild 3.7: Die gemessene Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit für Wachs C, PE 520 und die Mischung aus 60 Gew.% Wachs C + 40 Gew.% PE520 bei Temperaturen von a) 150°C und b) 160°C

Das Fließverhalten reiner Schmelzwachse ist vergleichbar dem einer strukturviskosen

Flüssigkeit. Im oberen Grenzviskositätsbereich (bei $D = 1,4 \text{ 1/s}$) konnte der Einfluß des Molekulargewichts auf die Viskosität bei der Temperatur von $150^\circ\text{C} < T < 170^\circ\text{C}$ betrachtet werden : die obere Grenzviskosität von reinem Wachs C und PE 520 ist $195 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und $1090 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei der Temperatur von 150°C . Bei steigender Temperatur von $150^\circ\text{C} < T < 170^\circ\text{C}$ ändert sich die obere Grenzviskosität von reinem Wachs C geringfügig ($43 \text{ mPa}\cdot\text{s}$), während die von PE 520 größere Temperaturabhängigkeit zeigt.

Bei der Schergeschwindigkeit von $D > 30 \text{ 1/s}$ (Schubspannung τ ; $\tau_{\text{Wachs C}} : 0,55 \text{ Pa}$ und $\tau_{\text{PE 520}} : 0,8 - 1,2 \text{ Pa}$) fällt die Viskosität von reinem Wachs C und PE 520 in die untere Grenzviskosität ab und bleibt bis zur Schergeschwindigkeit von 100 1/s konstant. Bei der Mischung von 60 Gew.% Wachs C + 40 Gew.% PE 520 ist die obere Grenzviskosität der Mischung stark abhängig von der Temperatur (Tabelle 3.9). Mit zunehmender Schergeschwindigkeit von $D = 100 \text{ 1/s}$ fällt die Viskosität der Mischung bei der Temperatur von 150°C weiter ab. Bei 160°C erreicht sie bei $D > 30 \text{ 1/s}$ eine konstante untere Grenzviskosität.

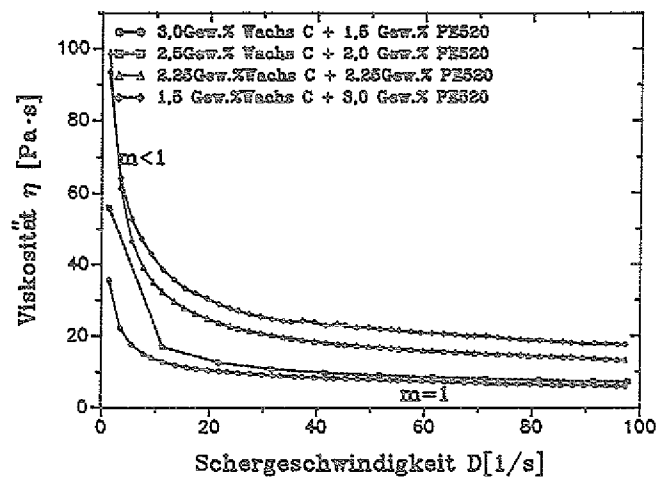
Binder	obere Grenzviskosität η [mPa·s] bei $D = 1,4 \text{ [1/s]}$			untere Grenzviskosität η [mPa·s] bei $D = 100 \text{ [1/s]}$		
	Temperatur [$^\circ\text{C}$]			Temperatur [$^\circ\text{C}$]		
	150	160	170	150	160	170
Wachs C	195	152	178	17,6	16,7	14,0
PE 520	1090	927	843	548,0	455,0	380,0
Mischung: 60Gew.% Wachs C + 40Gew.% PE 520	1070	597	227	99,0	58,1	32,2

Tabelle 3.9 : Die gemessene Viskosität als Funktion der Schergeschwindigkeit für Wachs C, PE 520 und der Mischung aus 60 Gew.% Wachs C + 40Gew.% PE520 bei Temperaturen von $150^\circ\text{C} < T < 170^\circ\text{C}$

Rheologische Eigenschaften für den Ni_3Al -Feedstock

Das Fließverhalten der Mischungen von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew. % Binder und unterschiedlichen Massenverhältnissen von Wachs C zu PE 520 wurde als strukturviskos ermittelt. Die Massen besitzen eine zusätzliche Fließgrenze (Plastizität). Die Untersuchungsergebnisse sind in Bild 3.8 und Tabelle 3.10 gezeigt.

a)



b)

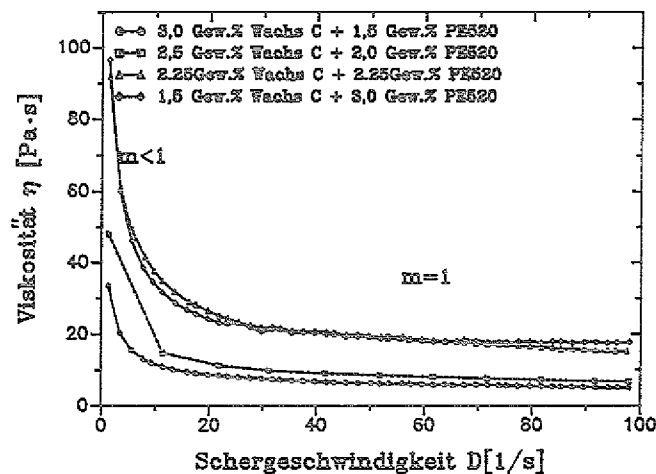


Bild 3.8: Die gemessene Viskositätskurve unterschiedlicher Massenverhältnisse $M_V = \text{Wachs C} / \text{PE 520} = 3,0/1,5, 2,5/2,0, 2,25/2,25, 1,5/3,0$ als Funktion der Schergeschwindigkeit für 95,5 Gew.% $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 0,5at.%B-Pulver - 4,5Gew.% Binder -Mischung bei einer Temperatur von a) 150°C und b) 160°C

Bei reinem PE 520 erhöht sich der obere Grenzviskositätswert von 1260 Pa s der Mischung von Ni_{76}Al -Pulver mit Binder bei einer Temperatur von 160°C (Tabelle 3.10), da sich das Polyolefin zwischen den einzelnen Metallpartikeln und dem Plastifizieraggregat ablagert /43/. Um dieses nachteilige Verhalten abzustellen, werden dem PE 520 langkettige Fettsäuren oder Amide zugesetzt.

Beim Binder von 2,5Gew.% Wachs C + 2,0Gew.% PE 520 erniedrigt sich die obere Grenzviskosität von 56 Pa·s bei der Scherrate von 1,4 1/s und der Temperatur von 150°C : bei steigender Temperatur von 150°C < T < 170°C ändert sie sich gering, aber beim Binder von 2,25 Gew.% Wachs C + 2,25 Gew. % PE 520 Gew.% PE 520 ist sie abhängig von der Temperatur.

Beim Binder von 2,25 Gew.% Wachs C + 2,25 Gew.% PE 520 bzw. 1,5 Gew.% Wachs C + 3,0 Gew.% PE 520 fällt die Viskosität der Mischung des Ni₃Al-Pulvers mit Binder mit der Schergeschwindigkeit von D > 20 1/s stark ab und erniedrigt sich weiter bei zunehmendem D bis 100 1/s.

Beim Binder von 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520 bzw. 3,0 Gew.% Wachs C + 1,5 Gew.% PE 520 fällt die Viskosität bei D > 20 1/s (Schubspannung : > 200 Pa) stark ab und erreicht ein konstantes Niveau bei D = 100 1/s, da dieses durch die Ausrichtung der Ni₃Al-Pulverteilchen bzw. der Moleküle der Schmelzwachse aneinander zu einer verminderten inneren Reibung bzw. Viskosität führt.

Mischung			obere Grenzviskosität η [Pa·s] bei D= 1,4[1/s]			untere Grenzviskosität η [Pa·s] bei D= 1,4[1/s]		
Pulver	Binder 4,5 Gew.% Wachs CPE520		Temperatur			Temperatur		
			150 [°C]	160 [°C]	170 [°C]	150 [°C]	160 [°C]	170 [°C]
95,5 Gew.-%- Ni ₇₆ Al ₂₄ + 0,5at.B	3,0	1,5	35,3	33,3	45,7	5,0	4,9	4,1
	2,5	2,0	55,8	51,5	43,8	7,2	6,7	6,3
	2,25	2,25	102,9	74,2	62,5	17,5	15,0	13,4
	1,5	3,0	98,9	96,5	94,3	13,1	17,6	16,1
	0	4,5		1260,0	1160,0		94,6	97,0

Tabelle 3.10 : Die gemessene Viskosität unterschiedlicher Massenverhältnisse von Wachs C zu PE 520 als Funktion der Schergeschwindigkeit für die Mischung von 95,5 Gew.% Ni₇₆Al₂₄ + 1000 wtppm B-Pulver mit 4,5Gew.% Binder bei einer Temperatur T von 150°C < T < 170°C

Die Schergeschwindigkeit während des Spritzgießens mittels Spritzgießmaschine bewegt sich allgemein zwischen 10² und 10⁵ 1/s /18/. Mit zunehmender Schergeschwindigkeit darf sich die Viskosität einer PM-Spritzgießmasse während des PM-Spritzgießens nicht stark ändern, d.h. keine Dilatanz erreichen, sonst wird durch eine

ungenügende Schmierung ein Reibungswirbel erzeugt, der die Pulverteilchen in ihrer Bewegung hemmt /44/.

Aus dieser rheologischen Untersuchung der Ni_3Al -Spritzgußmasse von 73,5 Vol.% Ni_3Al -Pulver mit 26,5 Vol.% Binder ergeben sich folgende Ergebnisse :

- 1) Bei reinem PE 520 war die Viskosität für die Ni_3Al Spritzgußmasse sehr hoch.
- 2) Bei der Mischung aus 2,25 Gew.% Wachs C + 2,25 Gew.% PE war die obere Viskosität abhängig von der Temperatur von $150^\circ\text{C} < T < 170^\circ\text{C}$.
- 3) Bei der Mischung aus 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520-Binder bzw. 3,0 Gew.% Wachs C + 1,5 Gew.% PE 520- Binder konnten optimale rheologische Eigenschaften für Ni_3Al - Spritzgießmass bei einer Scherrate D von $20 < D < 100$ 1/s und der Temperatur von $150^\circ\text{C} < T < 160^\circ\text{C}$ erzielt werden.

Die Spritzbarkeit beim Spritzgießen sowie die Homogenität der gespritzten Grünlinge wurden untersucht (Kapitel : 3.5).

3.5 Ni_3Al -Pulver-Spritzgießen

Das PM-Spritzgießverfahren bietet gegenüber den traditionellen Technologien eine Reihe von Vorteilen /18,42/ :

- Es können geometrisch komplexe Teile hergestellt werden. Dadurch lassen sich mehrere Funktionselemente in ein Bauteil integrieren.
- Die Teile können reproduzierbar in engen Abmessungstoleranzen gefertigt werden.
- Dichtegradienten, die durch Reibungsvorgänge beim herkömmlichen Pressen der Grünlinge auftreten, werden vermieden.

- Durch eine optimale Werkstoffausnutzung kann nahezu abfallfrei gearbeitet werden.

Der Spritzgießprozeß ist in Bild 3.9 dargestellt. Die Spritzgießmasse wird über einen Trichter in das Plastifizieraggregat gefüllt. Die Schnecke hat die Aufgabe, die Spritzgießmasse zu entlüften, evtl. zu verdichten, zu homogenisieren und zu dosieren. Nach dem Dosieren, bei dem die Schnecke zurückfährt, wird durch die Vorwärtsbewegung der Schnecke die Spritzgießmasse in das geschlossene Werkzeug eingespritzt. Die Spritzgießmasse kühlt nach dem Einspritzvorgang unter Druck ab. Dabei wird PM-Spritzgießmasse nachgeführt, um die Volumenschwindung der Spritzgießmasse auszugleichen. Nach dem Abkühlen wird das Formteil entformt und der Zyklus beginnt wieder von vorn. Beim Entformen reißt der Anguß am Angußkanal ab. Der Anguß verbleibt also am Grünling und muß in einem zusätzlichen Arbeitsschritt entfernt werden /54/.

Für die Formteilqualität sind die Temperatur des Schmelzbinders, des Werkzeugs, und der Druckverlauf beim Füllen und Erstarren die entscheidenden Einflußgrößen. Von ihnen hängen Eigenspannung und Schwindung ab /54/.

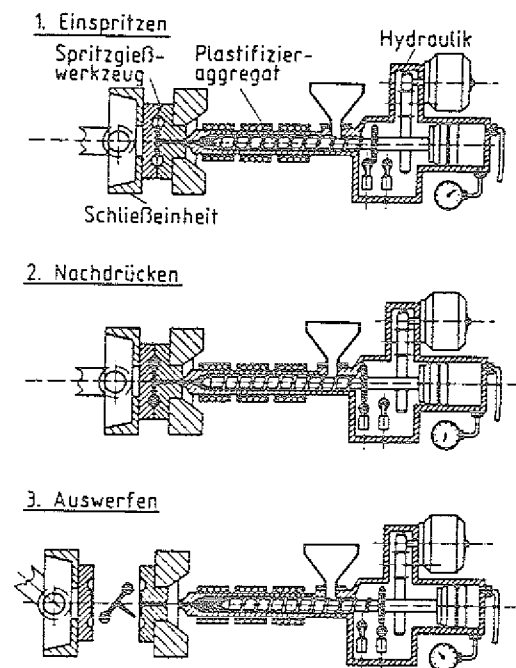


Bild 3.9: Schneckenstrichgießmaschine, Schematische Darstellung des Verfahrensablaufs /54/

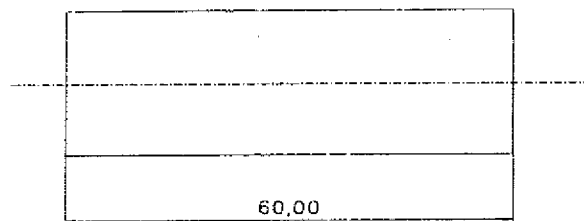
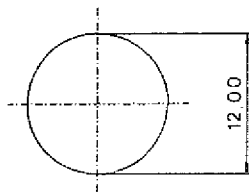
3.5.1 Spritzgießversuch für Ni_3Al -Pulver

Zur Herstellung der Ni_3Al -Spritzgußformteile mittels eines PM-Spritzgießverfahrens wurden der Einfluß der Spritzgießparameter (Temperaturen, Drücke und Zeiten) auf die Homogenität und Qualität der Grünlinge untersucht, da die spritzgeformten Bauteile gleichbleibende Qualität, z.B. Formmaße, Dichteverteilung, gute Oberflächenqualität, und gleichmäßige Fließrichtung haben müssen.

Im Spritzgießversuch wurden zwei unterschiedliche Formteile (Zylinder und Zugproben) mittels einer Spritzgießmaschine der Firma Arburg hergestellt. Die Geometrie der zylindrischen Form und der Zugprobenform ist in Bild 3.10 dargestellt. Das zu verspritzende Material hatte folgende Zusammensetzung :

- 73,5 Vol.% Ni_3Al -Pulver : 95,5 Gew.% $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 1300 wtppm Pulverlegierung
- 26,5 Vol.% Binder : 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520 bzw. 1,5 Gew.% Wachs C + 3,0 Gew.% PE 520

Zylindrische Form



Zugprobenform

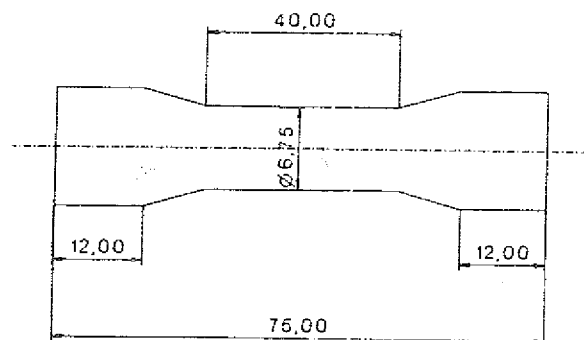
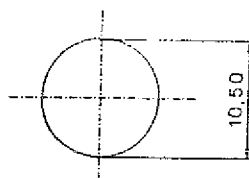


Bild 3.10 : Geometrie des Prüfkörpers für Ni_3Al -Spritzgießen

Die zu untersuchenden Spritzgießparameter sind in der Tabelle 3.11 dargestellt. Anhand der Viskositätsmessungen (Kapitel 3.4.3) an einer Ni₃Al Pulver-Binder-Mischung sind die geeigneten Temperaturen für die Zylinderheizzonen eingestellt worden, um die Ni₃Al-Spritzgießmasse zu plastifizieren und auszudosieren.

Die Ni₃Al-Spritzgießmasse wurde im Plastifizierzylinder unter Staudruck von 150 bar bei einer Düsentemperatur von 155°C in die Kavität gespritzt. Hierbei wurde mit einem Einspritzdruck von 1850 bar gearbeitet.

Nach Beendigung des Formfüllens wurde der eingestellte Einspritzdruck in der Kompressionsphase wirksam. Die Schwindung wurde durch einen Nachdruck von 900 bar kompensiert. Bei einer Werkzeugtemperatur von 60°C verblieb die Spritzgießmasse 30 Sekunden bis zur Entfernung in der Kavität.

Zur Qualitätskontrolle der gespritzten Ni₃Al Pulver-Grünlinge wurde mittels eines REM und Röntgen mit Feinfokus die Homogenität der Metallpulververteilung und des Binders in gespritzten Ni₃Al-Prüfkörpern untersucht.

Spritzgießparameter		
Schnecken	Durchmesser [mm]	25
	Temperaturprofil [°C] : Einzugszone	60
	Kompressionszone	105, 125, 145
	Düse	155
Dosieren	Scheckenumfanggeschwindigkeit [U/min]	5
	Staudruck [bar]	150
Schließkraft	Zuhaltekraft [KN]	180
	Auffahrkraft [KN]	25
Einspritzen	Einspritzstrom [ccm/s]	20
	Einspritzdruck [bar]	1850
	Einspritzzeit [sec]	2
Nachdruck	Nachdruckstrom [ccm/s]	40
	Nachdruck [bar]	900
	Nachdruckzeit [sec]	3
Abkühlung	Druck	Atmosphäre
	Zeit [sec]	30

Tabelle 3.11 : Die untersuchten Spritzgießparameter für Ni₃Al-Spritzgießmasse

3.5.2 Ergebnisse und Diskussion

Aufgrund systematischen Vorgehens und durch vorherige Ermittlung von Parametern wie Temperatur, Druck und Viskosität konnten Formteile produziert werden, welche lunker-, poren- und rißfrei waren. Ebenfalls wurde eine sehr gute Oberflächenqualität und Formtreue erhalten (Bild 3.11).

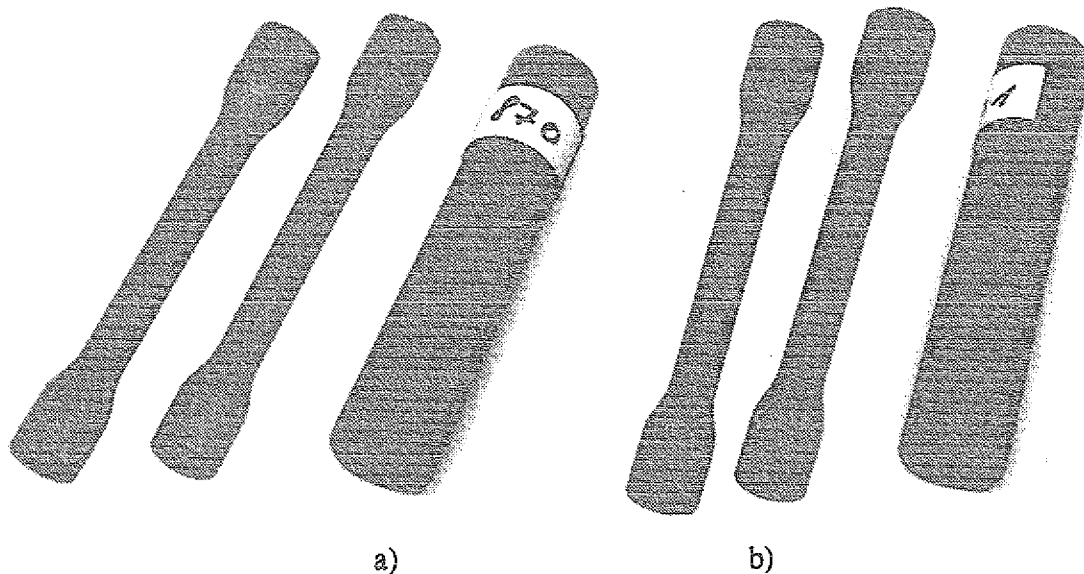


Bild 3.11 : Die hergestellten Zylinder- und Zugprobenformteile von 95,5Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5Gew.% Binder (2,0 Gew.% PE 520 + 2,5 Gew.% Wachs C) :
a) 73,5 Vol.% $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ + 26,5 Vol.% Binder und b) 73,5 Vol.% $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 1300 wtpm Bor-Pulver + 26,5 Vol.% Binder mittels Spritzgießmaschine und den Spritzparametern der Tabelle 3.11

Die durchschnittliche relative Gründichte der gespritzten Ni_3Al -Prüfkörper (Zugproben- und Zylinderform) bezogen auf die theoretische Gründichte von $5,71 \text{ g/cm}^3$ war ca $96,5 \% \pm 0,7 \%$.

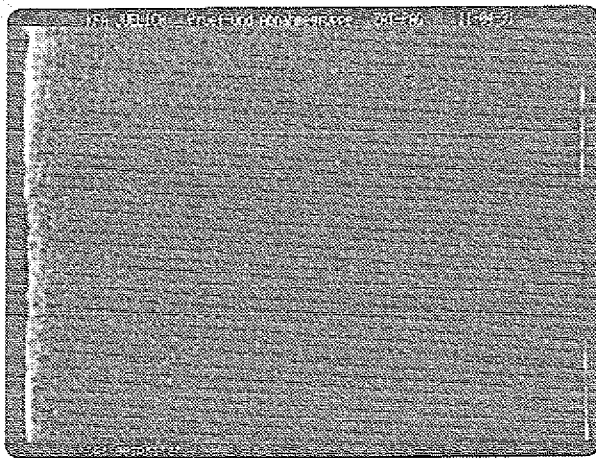
Durch die Dichtemessung entlang der Probengeometrie "Zugproben- und Zylinderform" wurde ein Dichtegradient von $\pm 0,03 \text{ g/cm}^3$ über den Fließweg des Grünlings festgestellt.

Bei der Abmessung der gespritzten Prüfkörper nach dem Entformen wurde keine Schwindung der Ni_3Al -Prüfkörper ermittelt.

Die Homogenität des spritzgeformten Ni_3Al -Grünlings wurde durch die Betrachtung mittels einer Röntgenprüfung für den Makrobereich und einer REM für den Mikrobereich ermittelt.

Durch die makroskopische Aufnahme mittels Röntgenstrahlung von gespritzten Ni_3Al -Prüfkörpern (Zugprobenform) konnten keine Lunker in den Prüfkörpern nachgewiesen werden (Bild 3.12). Durch die Betrachtung mittels REM wurde im Bereich des Formteilrandes (Bild 3.13) und der Mitte keine Entmischung bzw. Partikelanhäufung ermittelt.

a) Fließfront (Schulterbereich)



b) Formmitte

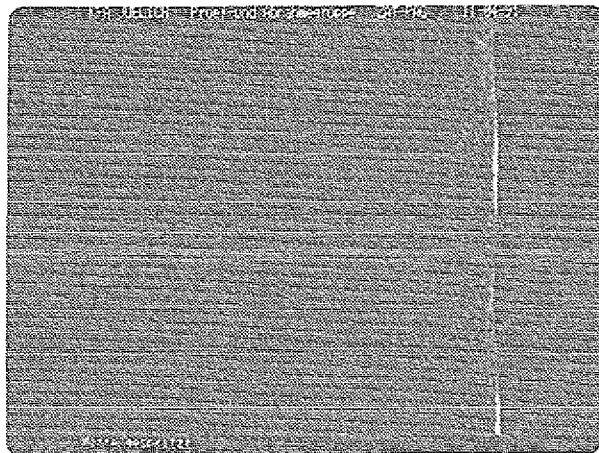


Bild 3.12 : Aufnahme mittels Röntgen mit Feinfokus von gespritzten Ni_3Al -Zugprobe von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew. % Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) (heller Bereich ; Metallpulverpartikel und dunkler Bereich : Binder)

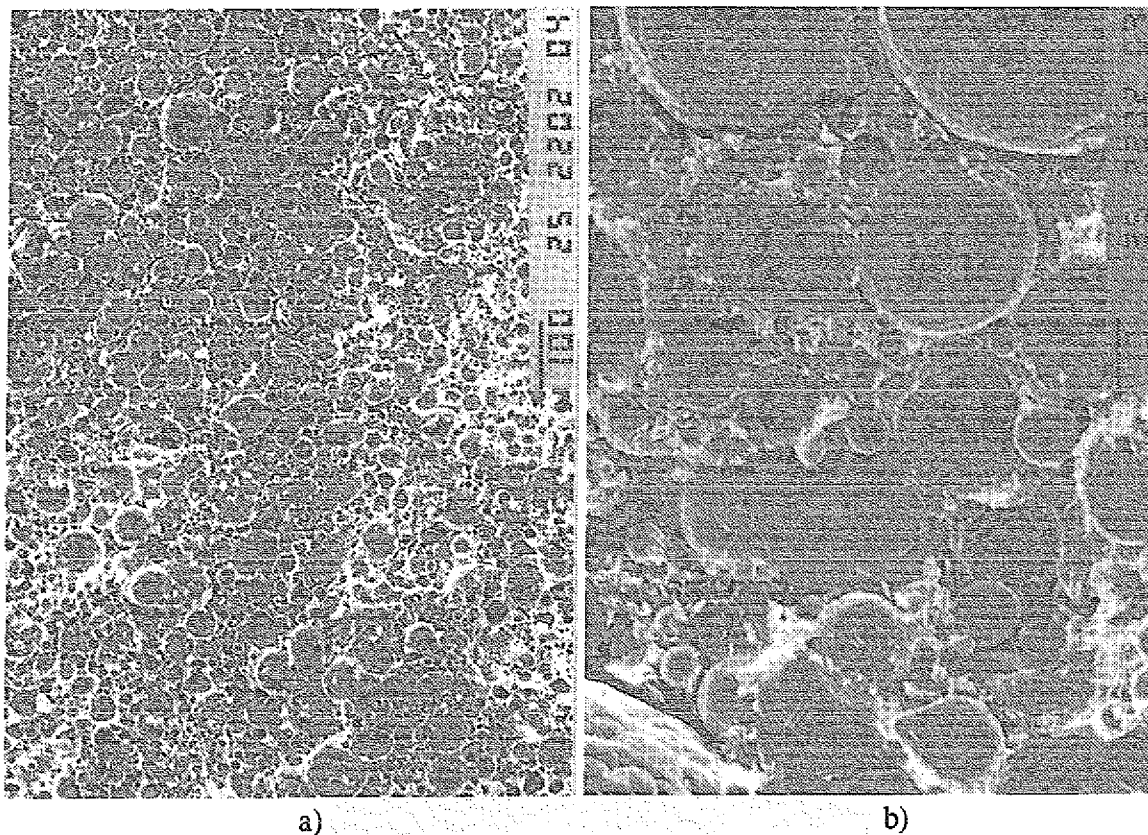


Bild 3.13 : Aufnahme mittels Raster-Elektronenmikroskop (REM) von spritzgeformter Ni_3Al -Zugprobe von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew. % Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) : a) 100x und b) 1000x

Bei der konstanten Viskosität von ca. 7 Pa s und einer Schergeschwindigkeit D von $30 < D < 100$ 1/s und der Temperatur von 150°C konnte eine Gründichte erreicht werden, die 96 % der theoretischen Gründichte betrug.

Durch die Kontrolle der Produktqualität von gespritzten Ni_3Al -Grünlingen konnte die gleichbleibende Qualität, d.h. gute Oberflächequalität, Homogenität (Dichte-, Partikel- und Binderverteilung), Geometrie (Formtreue, gleichbleibende Abmessungen) festgestellt werden.

3.6 Binderentfernung

3.6.1 Binderentfernung

Die Endproduktqualität aber auch die Wirtschaftlichkeit des PM-Spritzgießverfahrens wird wesentlich durch den Teilschritt der Binderentfernung bestimmt. Beim Binderentfernungsprozeß müssen die verwendeten Bindemittelanteile aus dem Grünling unter Beibehaltung der Gestalt der Bauteile möglichst schnell und vollständig entfernt werden.

Im PM-Spritzgießprozeß lassen sich die Methoden zur Binderentfernung je nach verwendetem Bindemittel in thermische Binderentfernung und Binderentfernung durch Lösungsmittel unterscheiden /55/.

Bei der Binderentfernungsmethode durch Lösungsmittel werden die gespritzten Grünlinge einige Stunden in organischen Lösungsmitteln gelagert, die eine Mischung von Binderkomponenten bei einer Temperatur unterhalb des Tropfpunktes der verwendeten Bindermischung selektiv lösen können /18,47/. Die löslichen Bestandteile werden entfernt und es bleibt ein löchriges Netzwerk übrig. Die Binderreste von ca 20 % werden durch Aufheizen im Vakuum entfernt. Hierdurch ergibt sich eine erhebliche Zeitersparnis /18,56/.

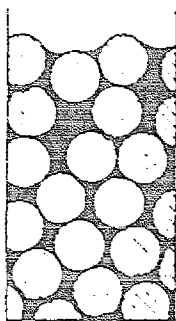
Beim thermischen Verfahren werden die Bindemittelanteile aus dem gespritzten Grünling aus der Festphase verdampft oder in der Flüssigphase ausgetrieben. Es resultieren zwei unterschiedliche thermische Binderentfernungsmethoden durch reine thermische Verdampfung und Saugwirkung der Kapillarität in eine umgebende Pulverschüttung.

3.6.1.1 Thermische Binderentfernung durch Verdampfung

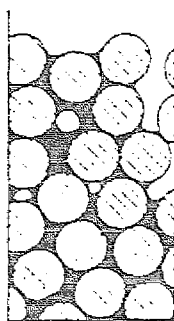
Beim thermischen Verdampfungsverfahren zur Binderentfernung wirken die Stofftransportmechanismen der Kapillarität und der diffusions- bzw. strömungskontrollierten Verdampfung.

Bei der Binderentfernung läßt sich der Binderentfernungsvorgang durch die Mengen-

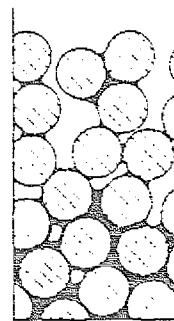
anteile der Flüssigkeit in den Porenräumen zwischen den Partikeln in drei unterschiedliche Bereiche einteilen (Bild 3.14) /18,57/. Im Kapillarbereich ist der gesamte Porenraum vollständig mit der Flüssigphase unterhalb des Siedepunktes des verwendeten Binders ausgefüllt (Bild 3-14.a). Im Übergangsbereich existieren die Flüssigphase und Gasphase nebeneinander in Porenräumen zwischen den Partikeln (Bild 3-14.b). Dadurch werden das Dampfdruckverhältnis P/P_0 verringert und der Kapillardruck P_K vergrößert. Im Spritzgießverfahren ist der Kapillardruck abhängig von der Oberflächenspannung der verwendeten Binderschmelze und der Porengröße. Die Oberflächenspannungen der Polymerschmelze und der Stearinsäure liegen bei 0,03 - 0,04 N/m und ca. 0,02 N/m /58/. Die Porengröße zwischen den Pulverteilchen wird durch die Pulverform und durch deren Durchmesser bestimmt. Das Verdampfungsverhalten des verwendeten Binders läßt sich mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) analysieren. Damit können der Gewichtsverlust und die Verdampfungsgeschwindigkeit des verwendeten Binders in Abhängigkeit von der Temperatur bei der Binderentfernung kontrolliert werden. Im Brückenbereich existiert die Flüssigphase nur noch in Form von Brücken zwischen den Partikeln (Bild 3-14.c). Die Binderreste können infolge gegenseitiger Berührung oder durch einen frei beweglichen Flüssigkeitsfilm in hydraulischer Verbindung stehen oder hydraulisch isoliert sein. Der zuletzt genannte Fall stellt sich bei hinreichend kleinem Bindergehalt ein.



a) Kapillarbereich



b) Übergangsbereich



c) Brückenbereich

Bild 3.14 : Schematische Darstellung typischer niedrigviskosen Flüssigkeitsverteilung bei Binderentfernung

Der Nachteil des thermischen Verdampfungsprozesses ist die niedrige mögliche Binderentfernungsrate. Damit kann die Binderentfernungszeit bis zu mehreren Tagen oder gar einer Woche dauern. Ein zu schnelles Entbindern kann den Spritzling aufgrund

des sich einstellenden hohen Druckes in seinem Inneren sprengen.

German /55/ schlägt ein Modell zur Berechnung des thermischen Verdampfungsprozesses vor, das als Randbedingungen voraussetzt, daß die Binderentfernung unter isothermen Bedingungen geschieht, mit einem einzigen beteiligten Bestandteil und Dampf mit niedrigem Molekulargewicht. Die Metallpartikel sind im Modell kugelförmig und haben alle den gleichen Durchmesser und denselben Abstand (Bild 3.15).

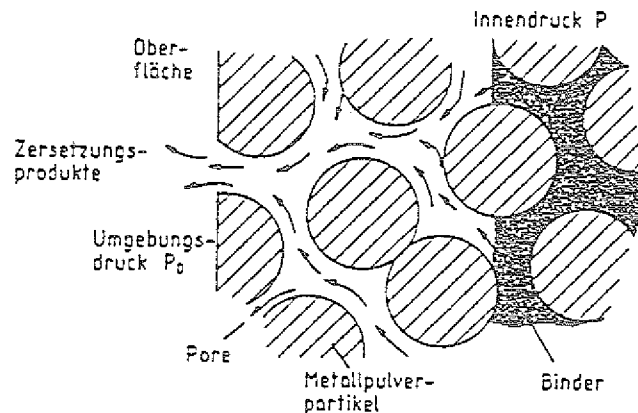


Bild 3.15 : Porenmodell für die Binderentfernung durch thermische Verdampfung /55/

Die resultierende Binderentfernungszeit t ergibt sich für den porediffusionskontrollierten Prozeß zu :

$$t = [H^2 (M_w k T)^{1/2}] / [2 D (P - P_0) \epsilon^2 V_m] \quad (3-9)$$

mit H = Kompaktdicke
 M_w = Molekulargewicht
 k = Boltzmannkonstante
 T = absolute Temperatur
 D = Partikeldurchmesser
 P = Innendruck
 P_0 = Umgebungsdruck
 ϵ = Porosität
 V_m = molekulares Volumen der Verdampfung

Diese Gleichung besagt, daß die Entbinderungszeit vom Quadrat des größten Quer-

schnitts des Formteils abhängt und sich umgekehrt proportional zum Partikeldurchmesser, Druckabfall und Quadrat der Porosität verhält. Die Temperatur geht in die Berechnung über einen exponentiellen Temperaturterm ein /55/.

Kürzere Entwachsungszeit ergibt sich somit durch hohe Temperaturen, geringe Querschnitte, große Partikel und hohe Druckgradienten. Dieses Modell liefert nur eine Abschätzung der Entwachsungszeit.

3.6.1.2 Thermische Binderentfernung durch Melt-Wicking-Prozeß

Wird ein gespritzter Grünling unterhalb des Siedepunktes des verwendeten Binders aufgeheizt, ist der gesamte Porenraum zwischen den Partikeln mit nur einer niedrigviskosen Flüssigkeit vollständig oder teilweise ausgefüllt, d.h. einphasige Porenströmung. Wenn ein gespritzter Grünling mit einer Pulverschüttung, die aus einem porösen Medium besteht, vollseitig umlagert wird, kann sie aufgrund ihres Kapillardruckes eine niedrigviskose Flüssigkeit als Schmelze aus dem gespritzten Grünling absaugen. Werden die niedrigviskosen Flüssigkeiten ausschließlich oder teilweise unter der Wirkung des Kapillardruckes transportiert, liegt ein kapillarer Flüssigkeitstransport vor /57/. Diese Methode wird als "thermische Binderentfernung durch Saugwirkung der Kapillarität in einer umgebenden Pulverschüttung" oder "Melt Wicking" genannt. Ein poröses Medium wird als "Wicking Substanz" bezeichnet und es wird Pulver aus Al_2O_3 , Ton, SiO_2 , ZrO_2 verwendet /59/. Die Saugwirkung der Kapillarität in porösen Systemen wird in unterschiedliche Disziplinen wie beispielweise Bodenkunde, Erdölgewinnung und mechanischer Entfeuchtung von Filterkuchen behandelt /57/.

Bei der thermischen Binderentfernung durch Melt Wicking wird das Binderentfernungsverhalten, d.h., der Gewichtsverlust des Binders in Abhängigkeit von der Entbinderungszeit und der Kompaktdicke, für den gespritzten Grünling durch den Kapillardruck, die dynamische Viskosität des verwendeten Binders bei niedriger Schergeschwindigkeit und die Saugwirkung der Kapillarität in einer umgebenden Pulverschüttung bestimmt.

Im Melt-Wicking-Prozeß besteht der Bindertransportmechanismus (Binderentfernungsvorgang) sowohl aus dem Saugvorgang auch dem Eindringungsvorgang vom Grünling in die umgebende Pulverschüttung.

Dringt die niedrigviskose Flüssigkeit aus dem Grünling dagegen hinreichend schnell in die Pulverschüttung ein, so bildet sich eine Flüssigkeitsfront. Sie wird aufgrund des Kapillardruckes P_K bewegt, der einen Druckverlust ΔP_S in der Pulverschüttung und ΔP_G im gespritzten Grünling zur Folge hat.

$$P_K = \Delta P_S + \Delta P_G \quad (3-10)$$

Die Geschwindigkeit der niedrigviskosen Flüssigkeit läßt sich angeben aus dem Kapillardruck P_K , der die Flüssigkeit in die Poren der Pulverschüttung einsaugt und dem Widerstand der Porenströmung, der dem Kapillardruck entgegenwirkt. Für die Eindringgeschwindigkeit V_E erhält man die bekannte Darcy-Gleichung

$$V_E = \varepsilon \frac{dy}{dt} = \frac{B_0}{\eta} \frac{P_K}{y} \quad (3-11)$$

Hierin bedeuten :

ε = Porosität der Schüttung

t = Eindringzeit

y = Eindringhöhe der Flüssigkeit bei der $t = 0$

η = die dynamische Zähigkeit der Flüssigkeit

B_0 = die Durchlässigkeit des Porensystems

Neben der bekannten Voraussetzung der Darcy-Gleichung (3-11) wie z.B. eindimensionale Flüssigkeitsströmung, homogene Packung, vernachlässigbare Trägheitskräfte und vernachlässigbarer Schwereeinfluß nimmt man an, daß sich der Kapillardruck zeitlich und örtlich nicht ändert. So liefert die Integration von Gl. (3-11) zwischen den Grenzen $y = 0$ und $y = H$ sowie $t = 0$ und der Eindringzeit (Penetrationszeit) $t = t_p$ die Gleichung von Washburn /57/ :

$$H^2 = \frac{2 B_0 P_K t_p}{\varepsilon \eta} \quad (3-12)$$

Das insgesamt eingesaugte Flüssigkeitsvolumen V_L lautet

$$V_L = \varepsilon H A \quad (3-13)$$

Für die benötigte Zeit t_p zum Einsaugen der niedrigviskosen Flüssigkeit aus dem gespritzten Grünling in eine umgebende Pulverschüttung erhält man folgende Gleichung

$$t_p = \frac{V_L^2 \eta}{2 B_0 \varepsilon A^2 P_K} \quad (3-14)$$

Aus Gl.(3.14) folgt, daß die Entbinderungszeit t_p (Eindringzeit) vom Quadrat des eingesaugten Bindervolumens und der dynamischen Viskosität des verwendeten Binders abhängt und sich umgekehrt proportional mit der Durchlässigkeit des Porensystems, der Porosität des porösen Stoffes, dem Quadrat der berührenden Querschnittsfläche A und dem Kapillardruck verhält. Der Kapillardruck während des Eindringens der Flüssigkeit bleibt nicht konstant, sondern ändert sich mit der Geschwindigkeit der Flüssigkeitsfront. Er hängt noch vom Randwinkel zwischen Feststoff und Flüssigkeit ab.

Schubert, H /91/ hat bei der Untersuchung des Zusammenfügens von feinen Partikeln zu größeren Agglomeraten eine Verringerung der Zeit für das Eindringen von Flüssigkeit in die Schüttung festgestellt (Bild 3.16) :

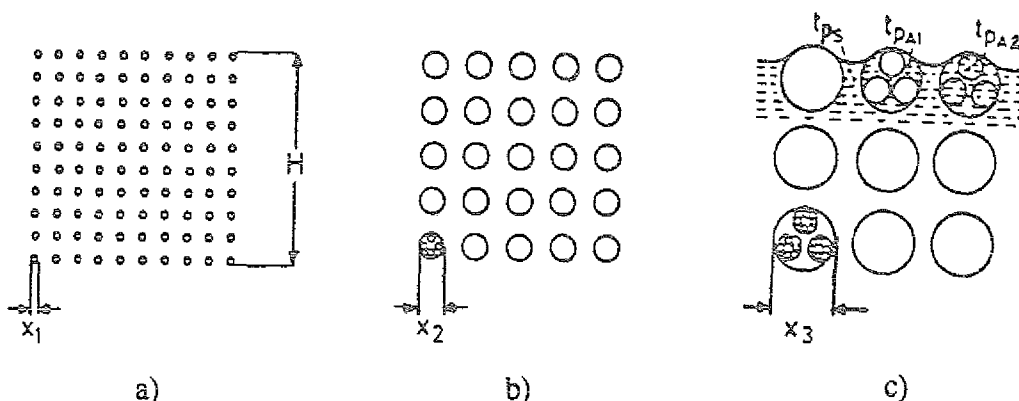


Bild 3.16: Schematische Darstellung von Schüttungen aus Primärpartikeln (a), Primäragglomeraten (b) und Sekundäragglomeraten (c)

Der Fall (a) stellt schematisch eine Schüttung aus Primärpartikeln der Größe x_1 dar. Werden diese Partikel zur Größe x_2 agglomeriert, so erhält man die schematisch dargestellte Packung (b). Man kann die kürzeste Gesamteindringzeit erreichen, wenn man die Primäragglomerate der Größe x_2 zu Sekundäragglomeraten der Größe x_3 vereinigt. Die Gesamte Eindringzeit setzt sich dann aus der Summe von t_{ps} (Eindringen von Flüssigkeit in die Schüttung), t_{pA1} (Eindringen in die Primäragglomerate), t_{pA2} (Ein-

dringen in die Sekundäragglomerate) zusammen, wie dies schematisch Bild 3.16.c zeigt. Die bezüglich einer schnellen Eindringzeit optimalen Agglomeratgrößen erhält man aus der Bedingung

$$t_{Pg} = t_{Ps} + t_{PA1} + t_{PA2} \longrightarrow \text{Min.} \quad (3-15)$$

Man erkennt, daß die benötigte Gesamtzeit zur Binderentfernung durch die Agglomeratschüttung verringert wird.

German/55/ hat ein Modell zur Berechnung der Binderentfernungszeit für die Binderentfernungsmethode durch dem Melt Wicking-Prozeß unter der Bedingungen der Partikelgröße von $d_K > d_S$ und der Isotherme vorgeschlagen.

$$t = \frac{4.5 \rho_K^2 \eta H^2 D_S}{[(1 - \rho_K)^3 \sigma D_K (D_K - D_S)]} \quad (3-16)$$

Hierin sind :

t = Binderentfernungszeit

ρ_K = Verhältnis von Gründichte zu theoretischer Dichte

$1 - \rho_K$ = Porosität

η = Dynamische Viskosität des verwendeten Binders

H = Kompaktdicke

D_S = Partikeldurchmesser der Pulverschüttung

σ = Oberflächenspannung des verwendeten Binders

D_K = Partikeldurchmesser des Pulvers

Aus Gl (3-16) folgt, daß die Zeit zum Entbindern vom Quadrat der Kompaktdicke und der dynamischen Viskosität und der Partikelgröße des porösen Stoffes abhängt und sich umgekehrt proportional zur Partikelgröße des Metallpulvers, $(d_K - d_S)$, und der Oberflächenspannung des verwendeten Binders verhält.

3.6.2 Versuch der Binderentfernung

Für die Binderentfernung der gespritzten Ni_3Al -Grünlinge ($\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ + 1300 wtppm Bor-Pulver mit 4,5 Gew.% Binder) wurden zwei unterschiedliche thermische Methoden eingesetzt :

- Verdampfung- und
- Melt-Wicking-Prozeß

Es wurden die Erhaltung der Formstabilität nach dem Entbindern und die Binderentfernungszeit untersucht, um die Produktqualität und die Wirtschaftlichkeit zu verbessern.

Untersuchung des Verdampfungsverhaltens von Wachsen

Mittels der thermogravimetrischen Analyse (TGA) und der differentiellen thermogravimetrischen Analyse (DTG) kann man das Verdampfungsverhalten, d.h. den Gewichtsverlust und den zeitlichen Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck, für ein- und mehrkomponentigen Aufbau des Binders beurteilen. Damit werden zu schnelle Verdampfungen erkannt und bei der Binderentfernung können unterschiedliche Programme mit verschiedenen Aufheizraten und einer Reihe von Haltepunkten erstellt werden.

Versuchsprobe	Betriebsdruck [mbar]
Reines Wachs C Reines PE520	1000, 1, 10^{-3} 1000, 1, 10^{-3}
Mischung aus 60 Gew.% Wachs C + 40.Gew.% PE520	1000, 1, 10^{-3}
95.5Gew.% Ni_3Al - 4.5Gew.% Binder - Mischung (2,5Gew.% Wachs C + 2,0.Gew.%PE520)	1000, 1

Tabelle 3.12 : Versuchsparameter der TG- und DTG-Analyse für zwei unterschiedliche Wachse und die Mischung von 73,5 Vol.% Ni_3Al Pulver mit 26.5 Vol.% Binder

In der Tabelle 3.12 sind die Versuchsparameter von TG- und DTG-Analysen dargestellt. Die TG- und DTG-Analysen wurden mit einer Thermowaage (Firma LINSEIS : Thermowaage L81) durchgeführt. Die Meßwerte von TG und DTG wurden gleichzeitig registriert. Die Versuchsproben wurden in einem Ofen in Argon bzw. unter Vakuum bei einer Temperatur von $20^{\circ}\text{C} < T < 600^{\circ}\text{C}$ mit einer Aufheizrate von 10 K/min erhitzt.

Binderentfernungsversuch durch die thermische Verdampfung

Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 3.13 dargestellt.

Versuch	Zusammensetzung des Binders- Wachs C PE520 [Gew. %] [Gew. %]		Temp.-Zeit Programm- Nr.	Bemerkungen
Effekt der Binder- massenverhältnisse	0	4.5	1	Die Versuchsproben sind alle gepressten Zylinder- formteile : ϕ 12 x 60mm
	1.5	3.0	1	
	2.25	2.25	1	
	2.5	2.0	1	
	3.0	1.5	1	
	0.5*	4.0	1	
Effekt der Temperatur	2.5	2.0	1	
	2.5	2.0	2	
	2.5	2.0	3	
Effekt der Aufheizrate V_A	2.5	2.0	V_A : 0,1 K/min, $RT < T < 420^{\circ}\text{C}$	
	2.5	2.0	0,25K/min, $RT < T < 420^{\circ}\text{C}$	
	2.5	2.0	0,5 K/min, $RT < T < 420^{\circ}\text{C}$	
	2.5	2.0	1,0 K/min, $RT < T < 420^{\circ}\text{C}$	
Effekt der Kompaktdicke	2.5	2.0	zylindrisches Formteil ; ϕ 12 x 60mm	
	2.5	2.0	Zugproben : ϕ 10,5 mm (Schulter) und ϕ 6,75mm(Mittel) Temp.-Zeit-Programm-Nr.3	
Effekt der Al_2O_3 - Partikelgröße	2.5	2.0	< 1 μm , $RT < T < 160^{\circ}\text{C}$, V_A : 5 K/min	
	2.5	2.0	< 60 μm , $RT < T < 160^{\circ}\text{C}$, 5 K/min	
	2.5	2.0	< 60 μm , $RT < T < 160^{\circ}\text{C}$, 0,25K/min	

Tabelle 3.13 : Versuchsparameter zur thermischen Verdampfung für die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge von 73,5 Vol. % Ni_3Al -Pulver + 26,5 Vol. % Binder unter Vakuum bei verschiedenen Temperatur-Zeit-Programmen (Bild 3.19) ; (* : Stearinsäure anstelle von Wachs C)

Im Binderentfernungsversuch durch die thermische Verdampfung für die Ni_3Al -Grünlinge von 95,5 Gew.% Ni_3Al + 4,5 Gew.% Binder wurden folgende Einflußgrößen auf den Entbinderungsvorgang von Ni_3Al -Spritzgußmasse untersucht ;

- 1) verwendetes Bindermittel,
- 2) Entbinderungstemperatur,
- 3) Aufheizrate,
- 4) Formteildicke, und
- 5) der Al_2O_3 -Partikelgröße

Die Zielsetzungen dieser Versuche waren :

1. Erhaltung der Formstabilität,
2. die Ermittlung eines optimalen Binderrezeptes mit einem zugehörigen Temperatur-Zeit-Programm und
3. ein Formenaufbau für die kritische Wanddicke.

Die gespritzten oder gepressten Ni_3Al -Prüfkörper wurden in einem Behälter halb- oder vollseitig in Al_2O_3 -Pulver gebettet. Anschließend wurden die Prüfkörper im Entwachsungs-ofen unter einem Druck von ca $< 5 \cdot 10^{-3}$ mbar (Anfangsdruck) und < 1 mbar (Betriebsdruck) bei verschiedenen Temperatur-Zeit-Programmen (Bild 3.19) aufgeheizt.

Thermische Binderentfernung durch Melt-Wicking-Prozeß

Im thermischen Binderentfernungsversuch durch den Melt-Wicking-Prozeß für die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge wurden

- 1) der Einfluß der Schüttung unterschiedlicher Al_2O_3 -Partikelgrößen auf das Saugvermögen der Wachsschmelze aus der Ni_3Al -Spritzgußmasse und die Erhaltung der Formstabilität,
- 2) das Entwachsungsverhalten und die Betrachtung des Binderentfernungs-vorgangs mittels REM-Untersuchung

3) die kritische Bindermenge nach dem 1. Zyklus des Entbinderns für das direkte Sintern und die dafür benötigte Gesamtzeit zum Entbindern und Sintern

4) die Produktionskontrolle durch Dichtemessung, visuelle Prüfung und chemische Analyse auf Verunreinigungen

untersucht, um eine gute Produktqualität sowie die Erhaltung der Formstabilität sicherzustellen und die Gesamtproduktionszeit zu verkürzen. Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 3.14 dargestellt.

Experiment	Versuchsparameter
Effekt auf Saugvermögen-	Schüttung mit verschiedener Al_2O_3 -Partikelgröße : <1 μm , <60 μm , <180 μm und <350 μm Temperatur : $160 \pm 5^\circ\text{C}$, Atmosphäre : Luft Entwachsungsdauer : 24h Formkörper : Zugprobenformteil
Entwachsungsverhalten	Pulverschüttung ; <1 μm , Temp. : 160°C , Atmosphäre : Luft Entwachsungsdauer : 2h, 4h, 8h, 16, 24h und 42h Formkörper : Zylinder- und Zugprobenformteil
kritische Entwachsmenge für Sintern	Proben : die nach $160^\circ\text{C}/2\text{h}$, 4h, 8h, 16, 24h Verweildauer entwachsen Grünlinge Versuchsparameter $T=600^\circ\text{C} / A_V=10\text{K/mim} / t=1\text{h}$ 1200 $^\circ\text{C} / A_V=10\text{K/mim} / t=1\text{h}$ 1315 $^\circ\text{C} / A_V=10\text{K/mim} / t=1\text{h}$ Formkörper : zylindrisches Formteil (ϕ 12 mm x 60 mm)

Tabelle 3.14 : Versuchsparameter zur thermischen Binderentfernung durch Saugwirkung der Kapillarität in einer umgebenden Pulverschüttung für die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge von 73,5 Vol.% Ni_3Al mit 26,5 Vol.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520)
(A_V = Aufheizgeschwindigkeit)

Die gespritzten Ni_3Al -Prüfkörpern (Zugproben- und Zylinderformteil) wurden im Behälter mit verschiedenen Al_2O_3 -Pulvern eingebettet. Danach wurden sie in einem Wärmeschrank in Luft bei einer konstanten Temperatur von $160 \pm 5^\circ\text{C}$ eingelagert. Die Verweildauer wurde nach dem Versuchsplan (Tabelle 3.14) variiert. Anschließend wurden die Ni_3Al Prüfkörper im eingebetteten Zustand in Luft abgekühlt. Danach wurde mit einem Pinsel das Al_2O_3 Pulver auf der Oberfläche des Prüfkörpers entfernt.

Al ₂ O ₃ [Gew.%]	Schütt- dichte [g/cm ³]	theo. Dichte [g/cm ³]	Porosi- tät	spez. Oberfläche BET [m ² /g]	Partikel- größe [µm]
>99.7	2.22	3.99	0.4436	5.5 - 7.5	<1

Tabelle 3.15 : Die physikalischen Eigenschaften von < 1µm Al₂O₃-Pulver

Das Al₂O₃ mit der Pulvergröße kleiner als 1µm war agglomeriert (Firma ALCOA : CT 3000 SG). Die physikalischen Eigenschaften des <1µm Al₂O₃ Pulvers sind in der Tabelle 3.15 dargestellt.

3.6.3 Ergebnisse und Diskussion

3.6.3.1 Verdampfungs-Prozeß

Verdampfungsverhalten der Wachse

Die Bilder 3.17 und 3.18 zeigen das Verdampfungsverhalten, d.h., den Gewichtsverlust und den differentiellen Gewichtsverlust in Abhängigkeit von der Temperatur und dem Druck, für die verschiedenen Wachse und die Mischung von 95,5 Gew.% Ni₃Al-Pulver mit 4,5 Gew.% Binder.

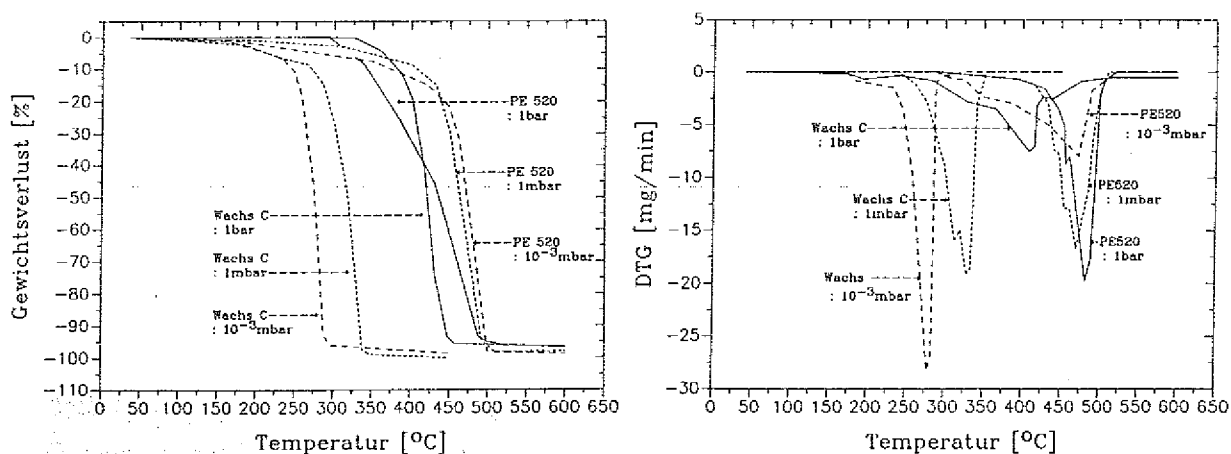
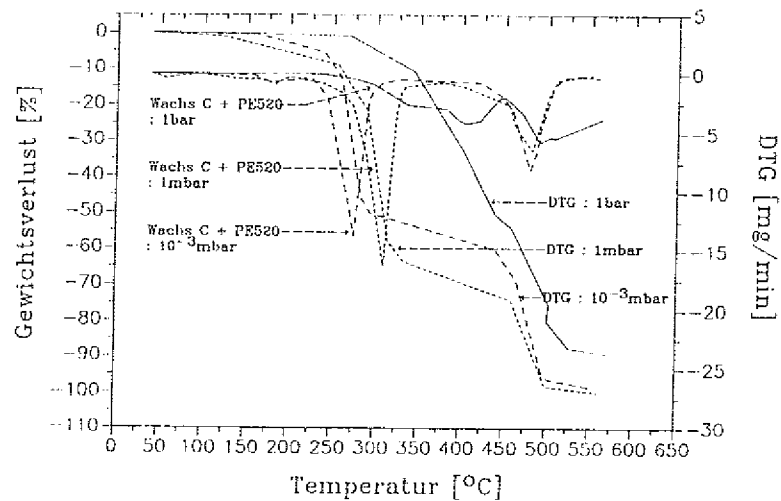


Bild 3.17 : TG- und DTG-Kurve unterschiedlicher Wachse (Wachs C und PE520)
bei einer Temperatur von 20°C < T < 600°C mit Aufheizrate von
10K/min in Abhängigkeit vom Druck : 1bar, 1mbar und 10⁻³mbar

Bei der Abnahme des Betriebsdruckes von 1 bar auf 10^{-3} mbar verringert sich der Siedepunkt von reinem Wachs C und PE 520 um ca. 100°C und ca. 60°C . Auch die Verdampfungsgeschwindigkeit der beiden Wachse erhöht sich (Bild 3.17).

a)



b)

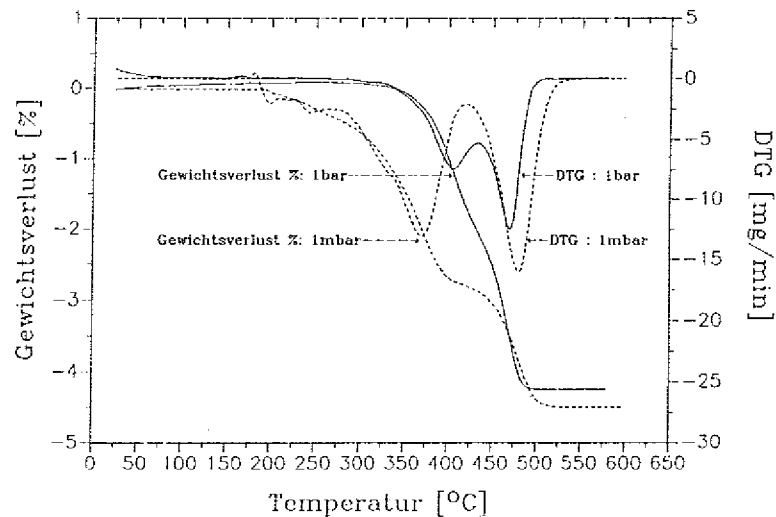


Bild 3.18 : Verdampfungsverhalten des a) Gemisches von 60 Gew.% Wachs C + 40 Gew.% PE 520 und b) der Mischung von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Binder (Wachs C/PE 520 = 2,5/2,0) bei einer Temperatur von $\text{RT} < T < 550^{\circ}\text{C}$ in Abhängigkeit vom Druck (1000 mbar, 1 mbar und 10^{-3} mbar)

Bei dem Gemisch von 60 Gew.% Wachs C + 40 Gew.% PE 520 und der Mischung von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Binder (Wachs C/PE 520 = 2,5/2,0) konnte der zweikomponentige Aufbau des Binders durch das nacheinanderfolgende Verdampfen der Einzelbestandteile bewiesen werden. Die Binder verdampften unter einem Druck von 1 mbar bei einer Temperatur von 550°C vollständig (Bild 3.18).

Aufgrund der Untersuchung des Verdampfungsverhaltens der Wachse und der Mischung von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew.% Binder ergeben sich folgende Ergebnisse :

Unter dem Betriebsdruck von 1 mbar verdampfte das Gemisch von Wachs C und PE 520 in der Mischung von Ni_3Al mit diesem Binder im Temperaturbereich von $\text{RT} < T < 550^\circ\text{C}$ vollständig.

Mit den Ergebnissen der Analyse ist das Temperatur-Zeit-Programm mit unterschiedlichen Aufheizgeschwindigkeiten und Haltezeiten unter Vakuum von 1mbar erstellt worden (Bild 3.19), das für den Ni_3Al -Entwachsungsvorgang im Produktionsmaßstab eingesetzt werden kann.

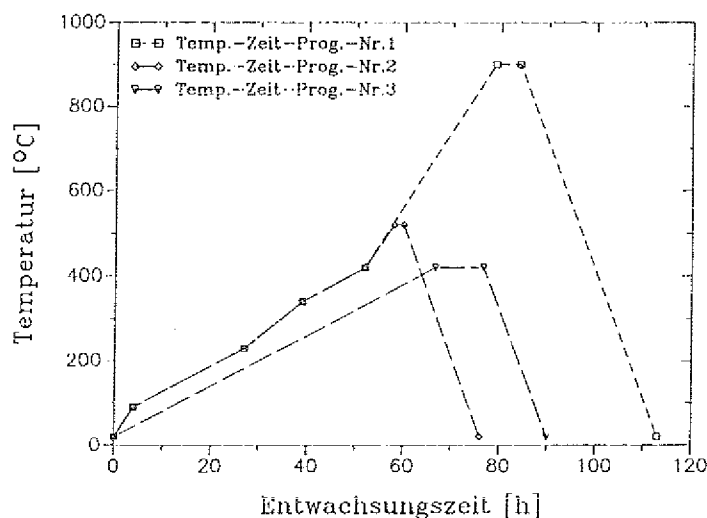


Bild 3.19: Schematische Darstellung unterschiedlicher Temperatur-Zeit-Programme unter Vakuum von 1mbar für die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge

Einfluß unterschiedlicher Binderrezepte auf die Erhaltung der Formstabilität

Bild 3.20 zeigt den Einfluß unterschiedlicher Massenverhältnisse von Wachs C zu PE 520 auf die Formstabilität für die gepressten zylindrischen Grünlinge nach dem Entwachsen bei Temperatur-Zeit-Programm-Nr.1 (Bild 3.19):

- 1) Bei dem Massenverhältnis $M_V = 2,5/2,0$ und $2,25/2,25$ von Wachs C zu PE 520 erhielt man formstabile Grünkörper (Bild 3.20.b und c).

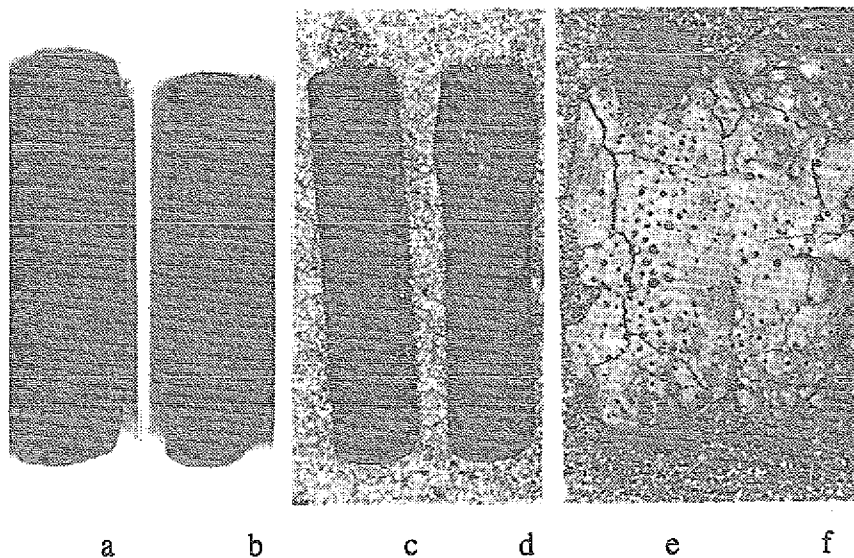


Bild 3.20 : Die zylindrischen Prüfkörper von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Wachs unterschiedlicher Massenverhältnisse von Wachs C zu PE520 nach dem Entwachsen beim Temperatur-Zeit-Programm-Nr.1 :

- Bild-Nr.a : 3,0 Gew.% Wachs C + 1,5 Gew.% PE520
b : 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE520
c : 2,25Gew.% Wachs C + 2,25Gew.% PE520
d : 1,5 Gew.% Wachs C + 3,0 Gew.% PE520
e : 4,5 Gew.% PE520
f : 0,5 Gew.% Stearinsäure + 4,0 Gew.% PE520

- 2) Bei dem Massenverhältnis $M_V = 3,0/1,5$ und $1,5/3,0$ von Wachs C zu PE 520 bildete sich eine Blase im Prüfkörper (Bild 3.20.a und d).

- 3) Bei 4,5 Gew.% PE 520 und 4,0 Gew.% PE 520 mit 0,5 Gew.% Stearinsäure zerliefen die Prüfkörper (Bild 3.20.e und f)

Nach den Untersuchungsergebnissen ist für das Entwachsen ein Binderrezept von 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520 für die Ni₃Al-Spritzgußmasse optimal.

Einfluß der Entwachsungs-Temperaturprogramme auf die Erhaltung der Formstabilität

Man sieht in Bild 3.21 den Einfluß der Entwachsungs-Temperaturprogramme auf die Erhaltung der Formstabilität für die gespritzten Ni₃Al-Zugprobenformkörper mit 95,5 Gew.% Ni₃Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) bei unterschiedlichen Temperatur-Zeit-Programmen-Nr. 1, 2, und 3 (Bild 3.19) :

- 1) Bei der Temperatur von 520°C und 900°C (Temperatur-Zeit-Programm-Nr.1 und 2) führte die hohe Sprödigkeit der Grünkörper zum Bruch (Bild 3.21.a).
- 2) Bei der Temperatur von 420°C (Temperatur-Zeit-Programm-Nr.3) konnten stabile handhabbare Prüfkörper hergestellt werden (Bild 3.21.b).

Nach dem 1. Zyklus des Entwachsens waren die Zugprobenformkörper stabil und handhabbar sowie oberflächenrein (Bild 3.21.b). Die Bindermenge wurde dabei zu ca. 85 Gew.% ausgetrieben.

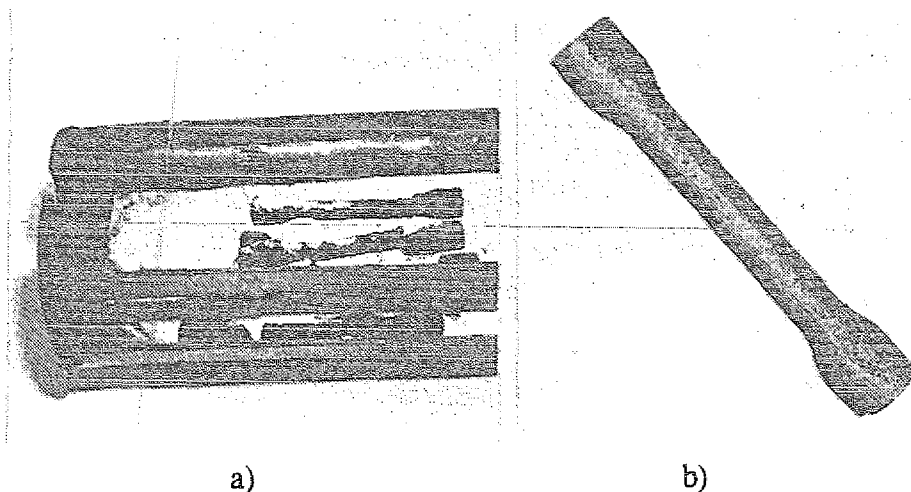


Bild 3.21 : Die Zugprobenformkörper mit 95,5 Gew.% Ni₃Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) nach den Temperatur-Zeit-Programmen (Bild 3.20): a) Nr.2 (RT < T < 520°C) und b) Nr.3 (RT < T < 420°C)

Einfluß unterschiedlicher Aufheizraten auf die Erhaltung der Formstabilität

Man sieht im Bild 3.22 den Einfluß unterschiedlicher Aufheizraten auf die Erhaltung der Formstabilität für die gespritzten Ni_3Al -Zugprobenformkörper von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew. % Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE520) nach dem Entwachsen bei einer Temperatur von $\text{RT} < T < 420^\circ\text{C}$:

- 1) Bei der Aufheizrate V_A von 0,1 K/min konnte die Erhaltung der Formstabilität ohne Entwachsungsfehler nachgewiesen werden (Bild 3.21.b).
- 2) Bei der Aufheizrate V_A von $> 0,25$ K/min bildeten sich in den Prüfkörpern Entwachsungsfehler und Lunker (Bild 3.22.a-c).

Man erkennt, daß man bei der thermischen Verdampfungsmethode eine Aufheizgeschwindigkeit von 0,1 K/min nicht überschreiten sollte.

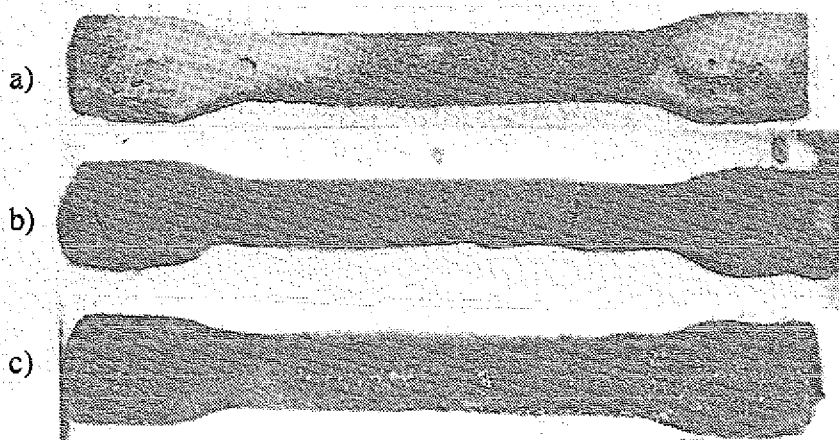


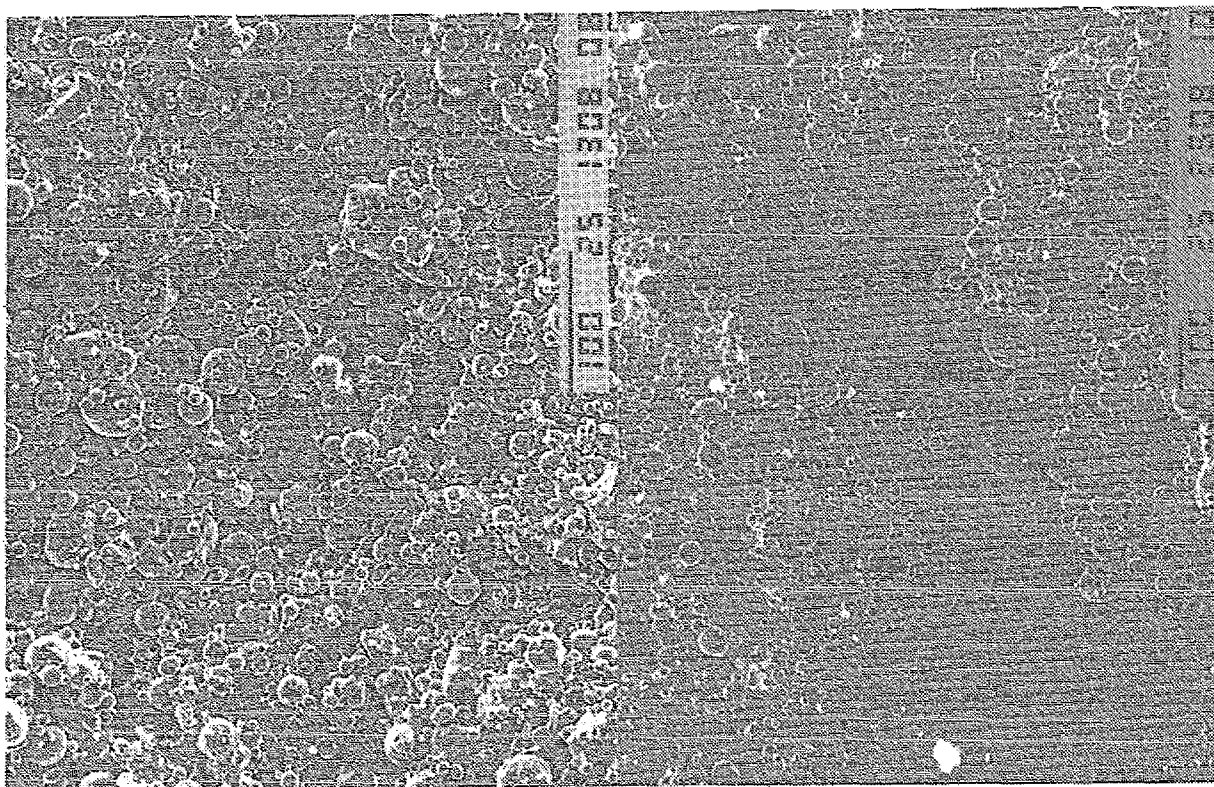
Bild 3.22 : Die Ni_3Al -Zugprobenformkörper mit 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) nach dem Entwachsen bei einer Temperatur von $\text{RT} < T < 420^\circ\text{C}$ mit unterschiedlichen Aufheizraten:
a) 0,25 K/min, b) 0,5 K/min und c) 1,0 K/min

Einfluß unterschiedlicher Formteildicke auf die Erhaltung der Formstabilität

Man sieht in den Bildern 3.23 und 3.24 den Einfluß unterschiedlicher Formteildicken auf die Erhaltung der Formstabilität von gespritzten Zylinder- und Zugprobenform-

körpern von 95,5 Gew.% Ni₃Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) nach dem Entwachsen mit dem Temperatur-Zeit-Programm-Nr.3 :

- 1) Bei den Zugprobenformlingen mit ϕ 10,5 mm (Schulterbereich) zeigt sich wie in den Bildern 3.23.b und Bild 3.24.b den Entwachsungsfehler (z.B. Blasenbildung). Mit ϕ 6,75 mm (Formteilmitte) konnte kein Entwachsungsfehler nachgewiesen werden (Bild 3.23.a und 3.24.b).



a) b)
Bild 3.23 : REM-Aufnahmen zum Einfluss der Wanddicke auf die Pulververteilung von gespritzten Zugprobenformkörpern nach dem Temperatur-Zeit-Programm-Nr.3 : Wanddicke ; a) ϕ 6,75 mm und b) ϕ 10,5 mm

- 2) Bei den zylindrischen Grünlingen mit ϕ 12 mm Kompaktdicke zeigt Bild 3.24.a eine starke Prüfkörperschädigung.

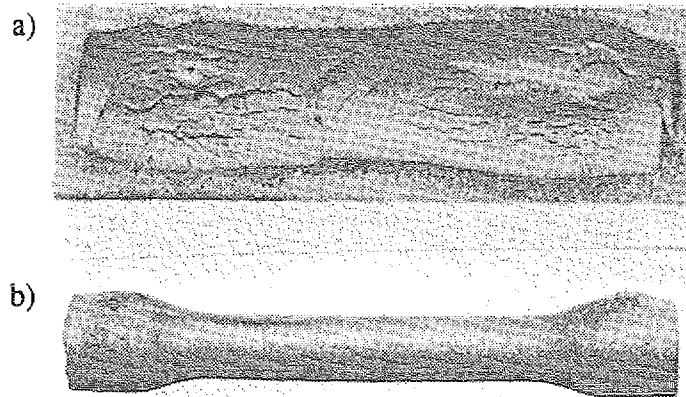


Bild 3.24: Die kritische Wanddicke der Ni_3Al Spritzgußmasse von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) nach dem Entwachsen beim Temperatur-Zeit-Programm-Nr.3
a) Zylinderformkörper : ϕ 12 mm x 60 mm
b) Zugprobenformkörper : ϕ 10,5 mm (Schulter) x ϕ 6,75 mm (Mitte) x 75 mm

Man erkennt, daß bei der thermischen Binderentfernung durch Verdampfung eine Formkörperdicke ϕ von $> 6,75$ mm kritisch ist.

Einfluß der Pulvereinbettung mit unterschiedlicher Al_2O_3 -Partikelgröße auf die Erhaltung der Formstabilität

Man sieht im Bild 3.25 den Einfluß der Pulvereinbettung mit unterschiedlicher Al_2O_3 -Partikelgröße auf die Erhaltung der Formstabilität für die gespritzten Ni_3Al -Zugprobenformkörper von 95,5 Gew.% Ni_3Al -Pulver mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) nach dem Entwachsen unter Vakuum von 1 mbar bei der Temperatur von $\text{RT} < T < 160^\circ\text{C}$:

- 1) Bei den im $< 1\mu\text{m}$ - Al_2O_3 Pulver liegenden Prüfkörpern konnten sehr oberflächenreine und stabile handhabbare Grünkörper hergestellt werden (Bild 3.25.a). Die Bindermenge wurde dabei zu ca. 60 % ausgetrieben.
- 2) Bei den im $< 60\mu\text{m}$ Al_2O_3 Pulver liegenden Prüfkörpern bildeten sich sichtbare Entwachsungsfehler aus (Blase) (Bild 3.25.b).

- 3) Bei den auf dem $< 60\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ Pulver liegenden Prüfkörpern wurde eine starke Formänderung der Grünkörper beobachtet (Bild 3.25.c).

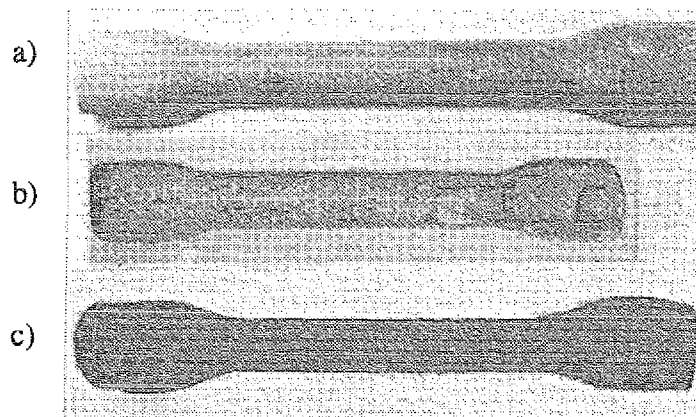


Bild 3.25 : Entwachte Zugprobenprüfkörper von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) in Pulverschüttungen mit unterschiedlicher Partikelgröße :

- a lag in der Pulverschüttung aus $< 1\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$,
 - b lag in der Pulverschüttung aus $< 60\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$
 - c lag auf der Pulverschüttung aus $< 60\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$
- Versuchsbedingungen :
- Temperatur : $\text{RT} < T < 160^\circ\text{C}$,
 - Aufheizrate : a) und b) 5 K/min und c) 0,5 K/min
 - Haltezeit : 4h
 - Vakuumbetrieb bei $< 10^{-2}$ mbar

Man erkennt, daß die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge mittels Melt-Wicking-Prozeß unter Vakuum ($< 1\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ -Pulver) in hochwertiger Qualität hergestellt werden konnten.

Aus dem thermischen Verdampfungsversuch ergeben sich folgende Schlußfolgerungen :

- 1) Beim thermischen Entbindern nur durch die Verdampfungs-methode für Ni_3Al -Spritzgußmasse konnte ein stabiler Ni_3Al Grünkörper im Temperaturbereich von $\text{RT} < T < 420^\circ\text{C}$ nur unter drei Bedingungen hergestellt werden. Sie lauten :

- Binderrezept : 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520
- Aufheizrate : 0,1 K/min und
- Formdicke : 6,75 mm.

Die Entwachsungszeit bei der Entwachsmenge von 85 Gew.% bezogen auf die

gesamte Bindermenge beträgt ca. 90 Stunden.

- 2) Beim thermischen Entbindern durch Melt Wicking-Prozeß (Pulverschüttung aus $< 1\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$) unter Vakuum bei 160°C konnten bei den Ni_3Al Grünkörpern fehlerfreie Formkörper hergestellt werden.

Durch die Untersuchungsergebnisse konnten die Fehler bei der Binderentfernung von Ni_3Al Spritzgußmasse beim Entbindern unterhalb des Siedepunktes des Wachses beurteilt werden.

Ist niedrigviskoses Wachs im gesamten Porenraum zwischen den Partikeln unter Vakuumdruck von < 1 mbar bei einer Temperatur von 160°C vorhanden, so ist eine kleine Druckdifferenz, d.h. ein vernachlässigbarer Kapillardruck, an der Grenzfläche zwischen der Flüssigphase und der Gasphase (Luft) vorhanden, weil nach der bekannten Kelvin-Gleichung (3-19), die aus den Gleichungen (3-17) und (3-18) abgeleitet ist, der Kapillardruck P_K null wird, wenn das Dampfdruckverhältnis des Binders unterhalb des Siedepunktes gleich 1 wird.

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{\sigma V_L m}{R T d} \quad (3-17)$$

$$P_K = 2 \sigma_L / d \quad (3-18)$$

$$\ln \frac{P}{P_0} = \frac{2 P_K V_L m}{R T} \quad (3-19)$$

Durch die Versuche mittels TG- und DTG-Analyse wurde festgestellt, daß die Wachse C und PE 520 unter einem Druck von 1 mbar bei einer Temperatur von 160°C nicht verdampfen (Bilder 3.18 und 3.25.c). Wenn die niedrigviskosen Wachse zwischen den Partikeln aufgrund vernachlässigbaren Kapillardruckes nicht verdampfen, erniedrigt sich die Viskosität weiter mit zunehmender Temperatur.

Wenn sie kleiner als die Viskosität an der Fließgenze der Spritzgußmasse wird, zerläuft der Grünling. Während der Bewegung der niedrigviskosen Wachse zwischen den Partikeln entstehen Entwachsungsfehler wie Blasen und Formänderungen.

Diese Entwachsungsfehler wurden bei Versuchen mit einer Formteildicke von ϕ 10,5mm (Bild 3-24.a), einem Binderkomponentenverhältnis 3/1,5 von Wachs C zu PE

520 (Bild 3-20.a) und einer Aufheizgeschwindigkeit von $> 0,25$ K/min (Bild 3.22.a-c) beobachtet. Die gleichen Bedingungen gelten auch für Feedstock mit einer Binderkomponente wie PE 520 allein (Bild 3-20.e).

Bei einer Aufheizrate von $0,1$ K/min von RT bis 420°C konnten stabile Grünkörper einer Formteildicke von $\phi 6,75$ mm mit dem Binderkomponentenverhältnis $2,5/2,0$ von Wachs zu PE 520 fehlerfrei hergestellt werden (Bild 3-21.b und 3.23.a). An der Grenzfläche zwischen der Flüssigphase und Gasphase greifen Kapillarkräfte an, die Binder an die Oberfläche des Formkörpers transportieren. Hier kann der Binder in die Gasphase übergehen. Beim Vorsintern konnten die Binderreste von ca 15% bezogen auf die gesamte Bindermenge entlang der offenen Porosität zwischen den Partikeln ohne Zerstörung der Bauteile vollkommen verdampft werden (Kapitel 3.6.3.2).

Die Nachteile des thermischen Verdampfungsprozesses sind die benötigte lange Zeit von 90 Stunden zur Entwachsung von 85 Gew.% bezogen auf die gesamte Bindermenge sowie eine schwierige und diskontinuierliche Qualitätskontrolle der Produktion.

Bei der Binderentfernung durch die thermische Verdampfungsmethode läßt sich erkennen, daß die Entwachsungsfehler unterhalb des Wachssiedepunktes entstehen. Als die niedrigviskose Wachsschmelze als Flüssigphase aus dem Grünling mittels des Kapillardruckes in eine umgebenden Pulvereinbettung aus Al_2O_3 mit der Partikelgröße $< 1\mu\text{m}$ gesaugt wurde, konnten die Entwachsungsfehler beseitigt werden und es konnten fehlerfreie Prüfkörper hergestellt werden (Bild 3.25.a).

3.6.3.2 Melt-Wicking-Prozeß

Einfluß der Pulverschüttung aus verschiedenen Al_2O_3 -Partikelgrößen auf die Saugwirkung der Kapillarität und die Erhaltung der Formstabilität

In den Bildern 3.26 und 3.27 ist der Einfluß einer umgebenden Pulverschüttung aus verschiedenen Al_2O_3 -Partikelgrößen auf die Saugwirkung der Kapillarität und die Erhaltung der Formstabilität für die gespritzten Ni_3Al -Zugprobenformen von $95,5$ Gew.% Ni_3Al mit $4,5$ Gew.% Binder ($2,5$ Gew.% Wachs C + $2,0$ Gew.% PE 520) nach dem 1. Zyklus des Entwachsens bei einer Temperatur von 160°C und der Zeit von 16 h erkennbar.

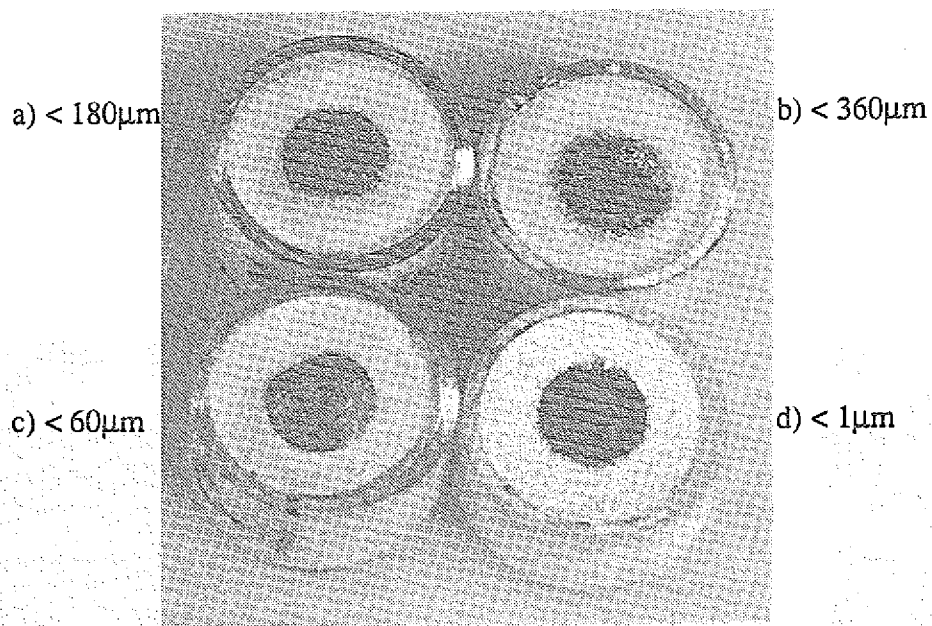


Bild 3.26 : Saugwirkung der Kapillarität der Schüttung aus verschiedenen Al_2O_3 -Partikelgrößen nach dem Entwachsen von Ni_3Al -Grünlingen bei 160°C und der Entwachsungszeit von 16 h

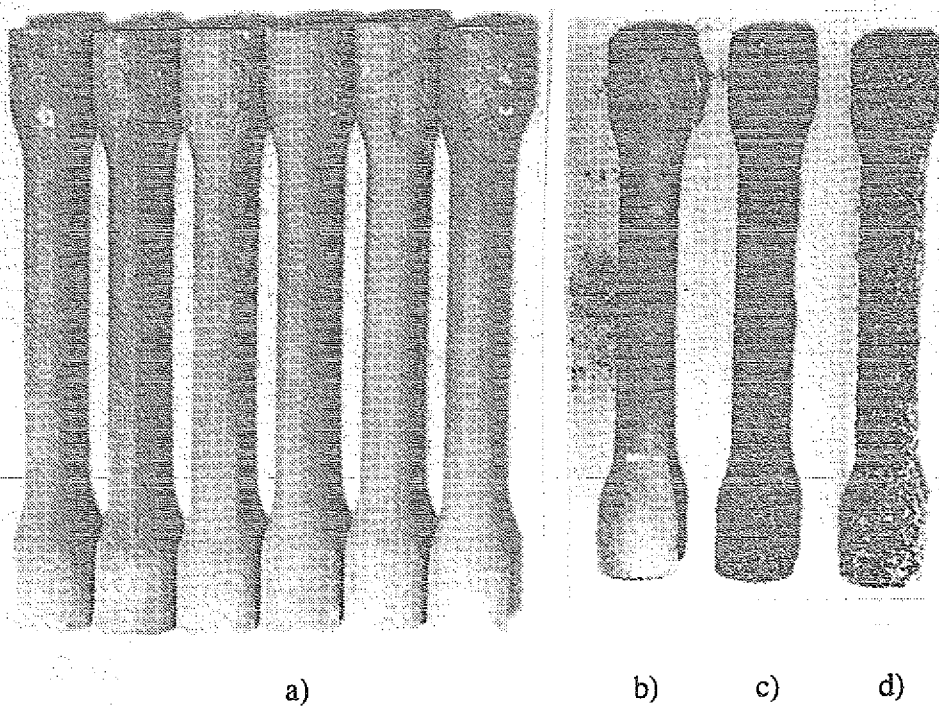


Bild 3.27 : Die nach 16h Verweildauer teilentwachsenen Ni_3Al -Zugprobenformkörper durch die umgebende Schüttung aus verschiedenen Al_2O_3 -Partikelgrößen bei 160°C Entwachsungstemperatur :
a) $< 1\mu\text{m}$, b) $< 60\mu\text{m}$, c) $< 180\mu\text{m}$ und d) $< 360\mu\text{m}$

Bei den Pulverschüttungen aus drei verschiedenen Partikelgrößen von $< 60\mu\text{m}$, $< 180\mu\text{m}$ und $< 360\mu\text{m}$ Al_2O_3 konnte die Wachsschmelze aus dem Ni_3Al Grünling nicht eingesaugt werden (Bild 3.26.a-c), sondern sie ist zwischen der Oberfläche des Prüfkörpers und der umgebenden Pulverschüttung geblieben und dort mit der Oberfläche des Prüfkörpers fest verbunden (Bild 3.27.b-d).

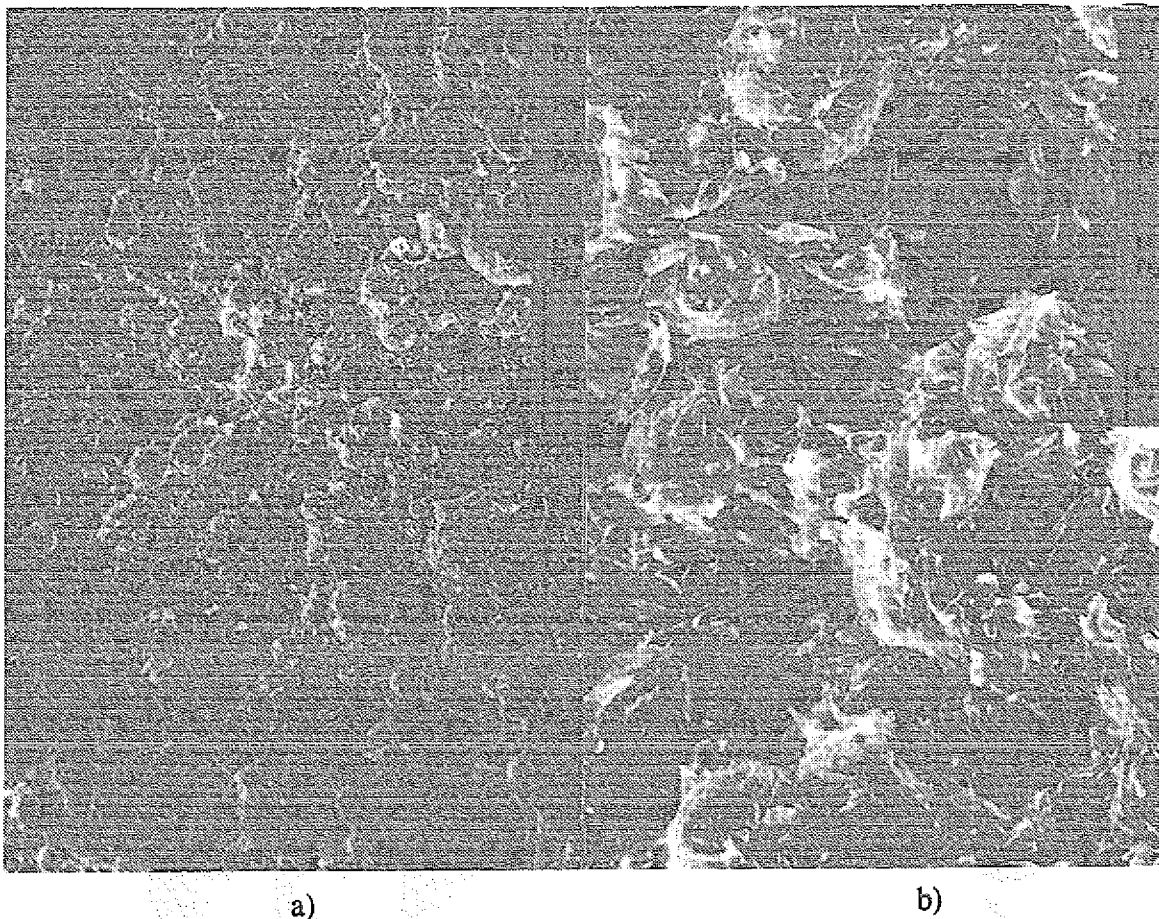
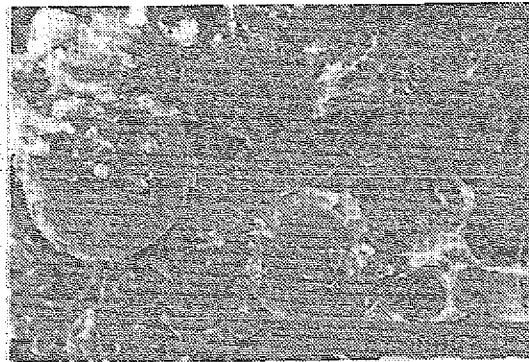
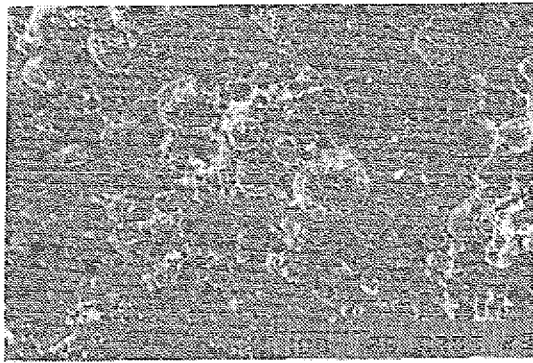
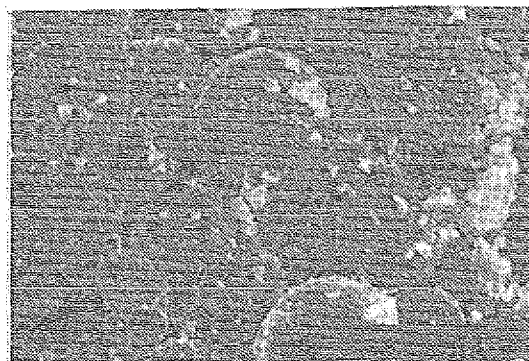
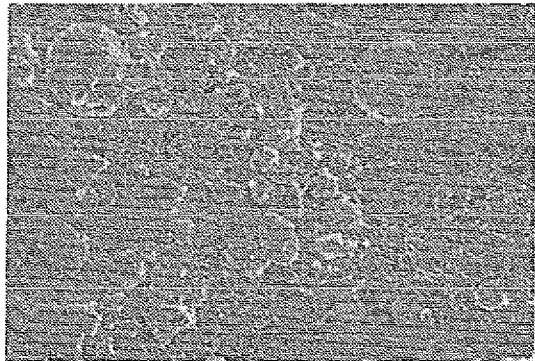


Bild 3.28 : REM-Aufnahme der Struktur von nach 16h Entwachsdauer erhaltenen Ni_3Al -Zugprobenkörpern in einer Al_2O_3 -Pulvereinbettung von $< 60\mu\text{m}$ Partikelgröße. Entwachstempertur : 160°C : a) 200 x und b) 1000 x

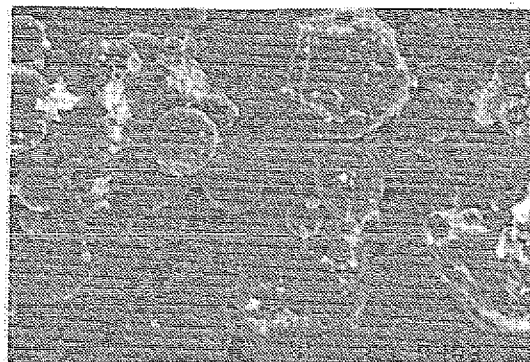
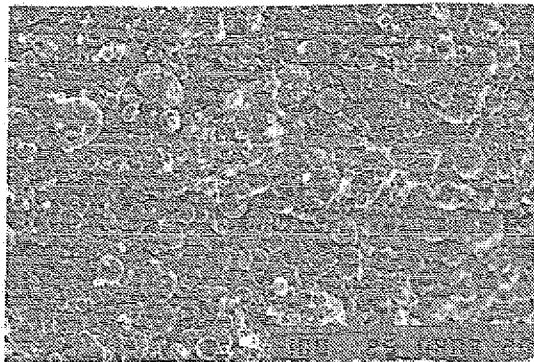
Bild 3.28 zeigt deutlich, daß die gesamten Porenräume zwischen den Partikeln nach dem 1. Zyklus des Entwachsens mit einer Pulverschüttung aus Al_2O_3 mit der Partikelgröße $< 60\mu\text{m}$ mit Wachs ausgefüllt sind. Der Grund dafür liegt in dem zu kleinen Kapillardruck, der nicht ausreicht, um die niedrigviskose Wachsschmelze in die Poren der Pulverschüttung einzusaugen. Aufgrund der schnellen Abkühlung an der Luft ist die Wachsschmelze erstarrt.



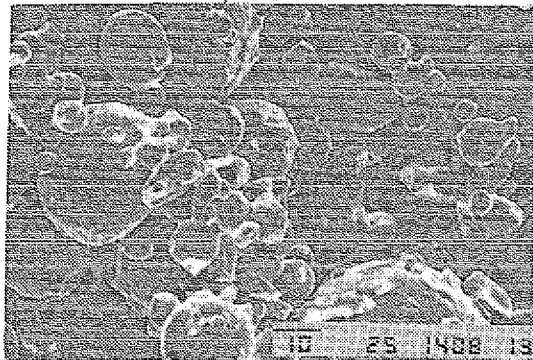
a) Bruchfläche nach 2h Entwachsdauer



b) Bruchfläche nach 8h Entwachsdauer



c) Bruchfläche nach 16h Entwachsdauer



d) Bruchfläche nach 1h Vorsintern im Vakuum

Bild 3.29: REM-Aufnahme der Struktur nach dem 1. und 2. Zyklus des Entwachsens für die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge von 95,5 Gew.% Ni_3Al + 2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520

Bei der Pulverschüttung aus Al_2O_3 mit der Partikelgröße $<1\text{ }\mu\text{m}$ konnte die Wachsschmelze aus dem Grünling in die Poren der Pulverschüttung eingesaugt werden (Bild 3.26.d). Nach einer Entwachsungsdauer von 16h bei 160°C waren die Ni_3Al -Prüfkörper der Zylinder- und Zugprobenformkörper stabil genug für die Handhabung. Darüberhinaus konnte eine feine Oberfläche erzielt werden (Bild 3.28.a). Die Bindermenge wurde dabei um ca 85 Gew.% bezogen auf die gesamte Bindermenge reduziert. Die REM-Aufnahme in Bild 3.29.c zeigt, daß noch restlicher Binder sowie eine Binderbrücke ("pendular bind") nach dem 1. Zyklus des Entwachsens auf der Oberfläche der Partikel sowie zwischen ihnen vorhanden ist. Es geht aus diesem Bild auch noch hervor, daß die Ausgangsporenstruktur nach dem Entwachsvorgang beibehalten wird.

Entwachsungsverhalten

Im Bild 3.30 ist das Entwachsungsverhalten, (d.h. der Gewichtsverlust der Wachse bzw. relative Gewichtverlust bezogen auf die gesamte Wachsmenge in Abhängigkeit von der Entwachsungsdauer und der Probengröße), durch eine umgebende Schüttung aus $<1\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 Partikel für die gespritzten zylindrischen Ni_3Al -Grünlinge mit den Formmaßen $\phi 12 \times 60\text{ mm}$ und $\phi 6,75 \times 30\text{ mm}$ bei der Entwachsungstemperatur von 160°C dargestellt.

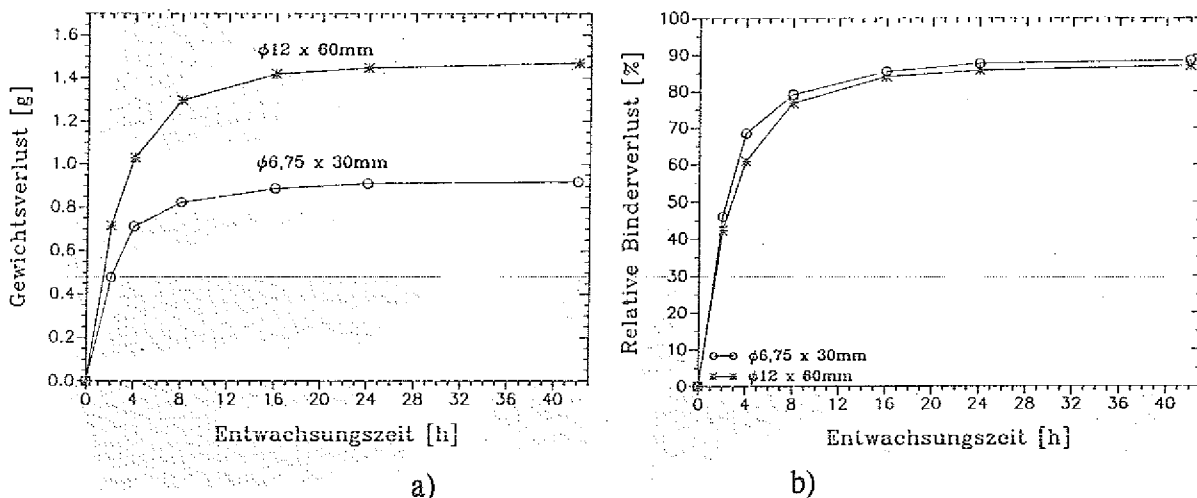


Bild 3.30 : Entwachsungsverhalten in einer die umgebenden Schüttung aus $<1\text{ }\mu\text{m}$ Al_2O_3 Partikel für die gespritzten zylindrischen Ni_3Al -Prüfkörper in Abhängigkeit von der Entwachsungszeit und der Probengröße bei 160°C Entwachsungstemperatur :

- a) Wachsgewichtsverlust-Entwachsungsdauer-Kurve und
- b) Relativer Wachsgewichtsverlust-Entwachsungsdauer-Kurve

Bei der Probengröße von ϕ 12 mm x 60 mm und ϕ 6,75 mm x 30 mm wurde der gleiche relative Gewichtsverlust von ca. 85 % bezogen auf die gesamte Wachsmenge bereits nach ca. 16h Entwachsdauer festgestellt. Ab 8h Entwachsdauer nimmt die Entwachsgeschwindigkeit aufgrund der Verringerung der Saugwirkung der Kapillarität in die umgebende Pulverschüttung ab.

Betrachtung des Entwachsvorgangs durch den Melt-Wicking-Prozeß

In Bild 3.31 und Tabelle 3.16 sind die Entwachsraten für die gespritzten zylindrischen Ni_3Al -Grünlinge dargestellt (die Entwachsraten wurden aus der Steigung der Kurven in Bild 3.30.a berechnet).

1. Zyklus des Entwachsens										2. Zyklus d. Entwachs.	
Entwachsungs-vorgang	Entwachsungs-dauer [h]	Gewichts-verlust an Binder		Vol.% in Prüfkörper			Entwachsungs-geschwindigkeit-		Binder- struktur zwischen den Partikeln	Maßhaltigkeit	
		φ6,75 [%]	φ12 [%]	Pulver [Vol.]	Binder [Vol.]	Luft [Vol.]	φ6,75 [%/h]	φ12 [%/h]			
I. Ab-schnitt	0	0,0	0,0	73,4	24,92	1,68	1,0	0,9	vollständiger Binder	zerlaufen sprungen	
	2	46,6	42,3	73,4	14,39	12,21	1,0	0,9			
II. Ab-schnitt	4	68,5	60,9	73,4	9,76	16,84	0,5	0,4	Binderbrücke und Porenbild.	sehr gut "	
	8	9,3	76,9	73,4	5,59	21,01	0,1	0,2			
III. Ab-schnitt	16	85,5	84,1	73,4	4,04	22,56	0,03	0,04	Binderbrücke und Porenbild.	sehr gut "	
	24	87,6	85,7	73,4	3,6	23,0	0,01	0,01			
	42	88,4	87,0	73,4	3,28	23,32	0,002	0,007			

Tabelle 3.16: Ergebnis des Entwachsungsprozesses für die Ni_3Al -Prüfkörper von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew. % Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520)

In den Bildern Bild 3.29, 3.30, 3.32 und der Tabelle 3.16 ist der Entwachsvorgang durch die Saugwirkung der Kapillarität in eine umgebende Pulverschüttung mit $< 1\mu\text{m}$ Al_2O_3 und in drei unterschiedlichen Entwachsungsabschnitten dargestellt :

- 1) Im ersten Entwachsungsabschnitt mit einer Entwachsdauer von bis zu 2h blieb die Entwachsungsrate im Bereich 0,9 bis 1,0 %/h konstant. Im diesem Bereich ist die

Saugwirkung der Kapillarität konstant (Bild 3.31). In der Struktur ist der Restbinder (ca. 55 Gew.%) im gesamten Porenraum zwischen den Partikeln verteilt, so daß noch keine Binderbrücken und Porenbildung erkennbar sind (Bild 3.29.a). Nach dem 2. Zyklus des Entwachsens sind die Prüfkörper im Inneren gesprungen (Bild 3.32.a). Ein zu schnelles Entwachsen der Prüfkörper führt nämlich aufgrund des sich dabei einstellenden hohen Dampfdrucks zur Zerstörung der Formkörper.

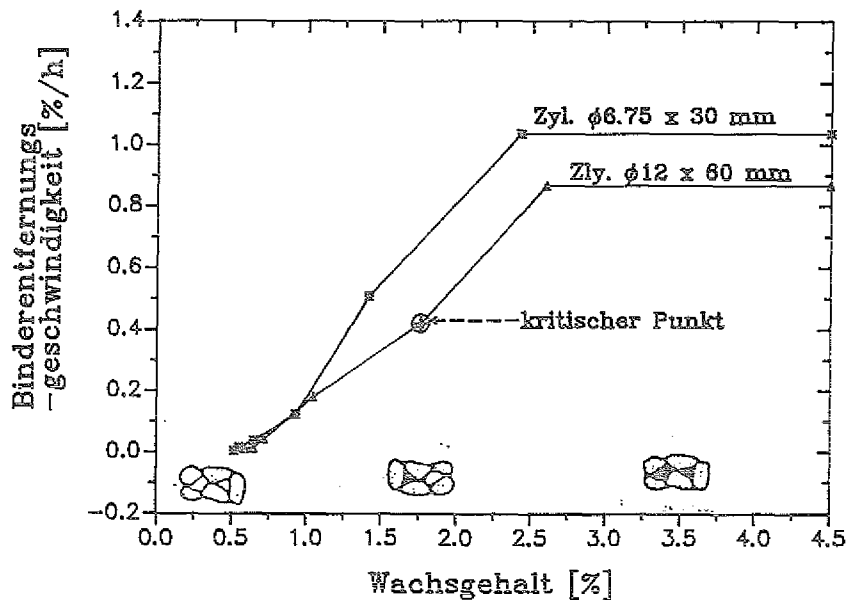


Bild 3.31: Entwachsungsraten in Abhängigkeit von der Formteilgröße und dem Wachsgehalt für gespritzte Ni_3Al -Prüfkörper bei einer Entwachstempertur von 160°C

- 2) Bei einer Entwachsdauer von $2\text{h} < t < 16\text{h}$ ist die Entwachsungsrate beim Durchmesser von 6,75 mm von 0,5 %/h auf 0,1 %/h und beim Durchmesser von 12 mm von 0,4 %/h auf 0,1 %/h im zweiten Entwachsungsabschnitt abgefallen. Diese Abnahme der Entwachsungsrate deutet auf eine Verringerung der Kapillarkräfte in der umgebenden Pulverschüttung hin (Bild 3.31). Nach einer Entwachsdauer von 8 Stunden blieben die Binderbrücken zwischen den Partikeln übrig. Diese Binderbrücken sind die 20 % Binderreste der ursprünglichen Bindermenge (Bild 3.29.b). Bei der nach einer Verweildauer $> 4\text{h}$ entwachsenen Ni_3Al -Grünlingen mit einer Bindermenge von ca. 40 % bezogen auf die gesamte Bindermenge sind die Grünkörper nach dem 2. Zyklus des Entwachsens bei 600°C bzw. 1200°C formstabil

(Bild 3.32.b und d). Der Grund für die Formstabilität liegt darin, daß der restliche Binder durch Verdampfung ohne Zerstörung der Prüfkörper entfernt wird.

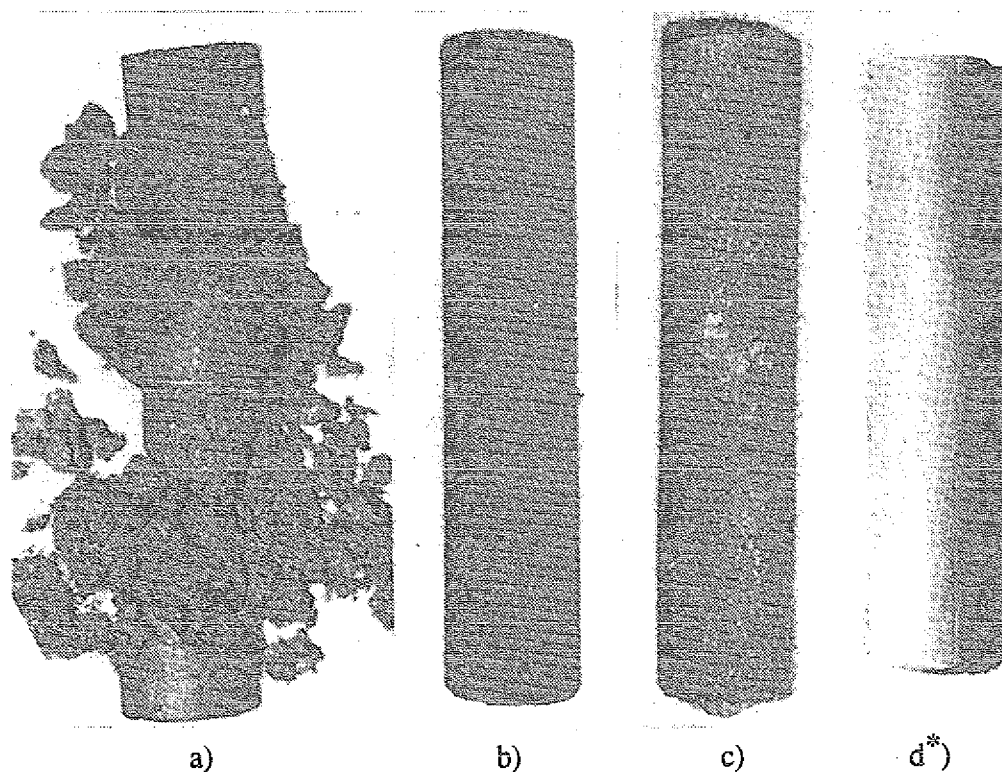


Bild 3.32 : Zylindrische Prüfkörper unterschiedlicher Entwachsdauer nach dem 2. Zyklus des Entwachsens
 bei dem 1. Zyklus des Entwachsens : a) 2h, b) 4h und c) 8h bei 160°C
 2. Zyklus : 600°C /10K/min /Vakuum $P = < 1 \text{ mbar}$
 d* : bei dem 1. Zyklus des Entwachsens : 4h/160°C
 Vorsintern : 1200°C /10K/min /Vakuum $P = < 10^{-3} \text{ mbar}$

3) Bei einer Entwachsdauer von $> 16 \text{ h}$ verringerte sich die Entwachsungsrate auf $< 0,03 \text{ K/min}$ im dritten Abschnitt, da die Saugwirkung der Kapillarität dabei vernachlässigbar ist (Bild 3.31).

Nach einer Entwachsdauer von 16h ist der Restbinder fast nur in Form von Brücken zwischen den berührenden Partikeln enthalten. Die vorhandene Restbindermenge betrug dabei ca 15 Gew.% bezogen auf die gesamte Bindermenge. Weiterhin existiert ein Porenraum zwischen den einzelnen Partikeln. (Bild 3.29.c).

4) Nach dem 2. Zyklus des Entwachsens der Grünkörper konnte der restliche Binder bei einer Temperatur von 1200°C und einer Haltezeit von 1h ausgetrieben werden. Die relative Dichte betrug ca. 90 % bezogen auf die theoretische Dichte. In Bild 3.29.d konnte durch eine REM-Untersuchung nach dem 2. Zyklus auf der Oberfläche von vorgesinterten Prüfkörpern kein restlicher Binder mehr detektiert werden.

Durch die Saugwirkung der Kapillarität in die umgebende Schüttung aus Al_2O_3 mit einer Partikelgröße $< 1\mu\text{m}$ ergeben sich folgende Ergebnisse :

- 1) Während des 1. Zyklusses des Entwachsens konnte mittels REM-Untersuchung keine Änderung der Porenausgangstruktur nachgewiesen werden
- 2) Beim 1. Zyklus des Entwachsens war die kritische Entwachsmenge von > 60 Gew.%. Die entwachsenen Prüfkörper konnten nach dem 2. Zyklus des Entwachsens bei 1200°C Vorsintertemperatur mit einer Aufheizrate von 10 K/min ohne Zerstörung hergestellt werden.
- 3) Bei der Pulverschüttung mit der Partikelgröße $< 1\mu\text{m}$ ist die Entwachsmenge beim 1. Zyklus bis zu 85 Gew.% möglich aufgrund der Kapillarkräfte. Bei einer Pulverschüttung mit Teilchen $< 60\mu\text{m}$ konnte aufgrund der geringen Kapillarkräfte keine Saugwirkung nachgewiesen werden.
- 4) Nach dem 2. Zyklus des Entwachsens konnte auf der Oberfläche von vorgesinterten Prüfkörpern kein restlicher Binder mehr detektiert werden.
- 5) Durch den Entwachsungsprozeß sind stabile Grünlinge bis zu einer Formteildicke von 12 mm herstellbar. Als weitere Vorzüge sind die Formstabilität und die Handhabbarkeit der Formkörper zu nennen. Es gibt keine Entwachsungsfehler und eine glatte Oberfläche.

Nach der Untersuchung der thermischen Binderentfernung durch Verdampfung und Melt-Wicking-Prozeß für die gespritzten Ni_3Al -Grünlinge von 95,5 Gew.% Ni_3Al mit 4,5 Gew.% Binder (2,5 Gew.% Wachs C + 2,0 Gew.% PE 520) ergeben sich folgende Schlußfolgerungen (Tabelle 3.17) :

Parameter	Entwachsungsmethode	
	Verdampfung	Melt-Wicking
Die benötigte Entwachsungszeit zur Entwachsung von ca.85 Gew.% Binderanteil	90h	16h
kritische Entwachsungsmenge beim 1.Zyklus des Entwachsens	-	60 Gew.% /4h
kritische Kompaktdicke	6,75 mm	12 mm
Produktionskontrolle	schwierig	leicht
Qualitätsmerkmal : Maßhaltigkeit Oberfläche Porenstruktur Entwachsungsfehler	keine Änderung glatt geringe Änderung viele	keine Änderung glatt keine Änderung keine

Tabelle 3.17 : Vergleich der thermischen Binderentfernung durch Verdampfung- und Melt-Wicking-Prozeß

- 1) Bei dem thermischen Entwachsen durch die Verdampfungsmethode wurde nur unter der Entwachsungsbedingung (Aufheizrate von $< 0,1$ K/min und Kompaktdicke ϕ von 6,75 mm) die reproduzierbare Herstellung fehlerfreier Teile gefunden.
- 2) Bei dem thermischen Entwachsen durch die Saugwirkung der Kapillarität in eine umgebende Schüttung aus Al_2O_3 von der Partikelgröße $< 1\mu m$ konnten gute Formkörper hergestellt werden.

3.7 Sintern und kapsellose Nachverdichtung durch HIP-Behandlung

Das Sintern des entbinderten Grünlings und die kapsellose Nachverdichtung des gesinterten Materials durch die HIP-Behandlung zur Erzielung der erforderlichen Enddichte und thermischen Nachbehandlung sind der letzte Verfahrensschritt im MFS-Prozeß.

Der entbinderte Grünling wird unter Vakuum oder Schutzgas gesintert, um eine Oxidation an der Oberfläche der Teile zu vermeiden. Der Effekt ist die Verdichtung und damit Verfestigung des Werkstoffes. Die Faktoren, die auf die Verdichtung und Verfestigung des Werkstoffes einen entscheidenden Einfluß haben, können wie folgt in Anlehnung an die Gliederung von Reijnen, P /60/ aufgelistet werden :

Pulver	-chemische Zusammensetzung und Homogenität -Verunreinigungen -Korngröße, -form und -größenverteilung
geformter Körper	-Packungsdichte -Porenverteilung und -größenverteilung -Dichteverteilung -Effekte durch Reste des Binders -kristallographische Textur
Sintern	-Temperatur, -gradienten und -zyklus -Atmosphäre (Vakuum oder Schutzgas) -Druck -Anteil und Verteilung der gelösten Dotierungen und Beimengungen -Anteil und Verteilung der Phasen -chemische Reaktionen (Reaktionssinterung)

Der Sintervorgang kann in Anfangs-, Zwischen- und Endstadium (Enddichte) unterteilt werden, wobei das erste Stadium im allgemeinen eine Schwindung bis zu 5% erfaßt und das letzte, d.h. das Endstadium dann beginnt, wenn die zunächst durchgehenden Kanalporen in geschlossene Poren übergehen, was etwa bei 5 % Gesamtporosität (theoretische Dichte von 95 %) eintritt.

Bild 3.33 zeigt ein Modell des Materialtransportmechanismus beim Sintern ohne Flüssigphase, für das vier unterschiedliche Vorgänge in betracht kommen : Verdampfung-Kondensation, Volumen-, Oberflächen- und Korngrenzendiffusion.

In der Pulvermetallurgie herrscht meist die Diffusion als Mechanismus gegenüber der Verdampfung-Kondensation vor. Dichtezunahme und Schwindung können nur bei

Korngrenzen- und Volumendiffusion stattfinden, wobei Poren die Leerstellenquellen und Korngrenzen die Leerstellensenken bilden. Verdampfung-Kondensation und Oberflächendiffusion bewirken einen Massetransport zwischen den unterschiedlich gekrümmten Oberflächen, der nicht zur Schwindung beiträgt.

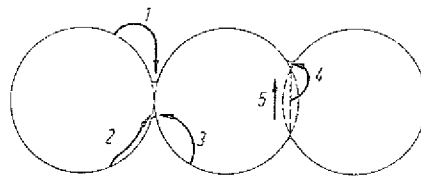


Bild 3.33 : Schematische Darstellung der Transportwege von Materie zum Hals bei einigen Sintermechanismen über /61/:

- 1 : Verdampfung-Kondensation
- 2 : Oberflächendiffusion
- 3 : Volumendiffusion, von der Oberfläche ausgehend
- 4 : Volumendiffusion, von Korngrenzen ausgehend
- 5 : Grenzdiffusion entlang der Korngrenze

Der entbinderte Grünling hat nach dem Sintern je nach Werkstoff und Pulvermorphologie 95 bis 98% der theoretischen Werkstoffdichte mit fast ausschließlich geschlossenen Poren. Eine weitere Verdichtung solcher Sinterkörper mittels HIP ist ohne Kapselung möglich und liefert 100 % dichtes Material /12/.

Die Kompaktierung polykristalliner, intermetallischer Ni_3Al -Werkstoffe mittels eines pulvermetallurgischen Verfahrens kann durch Sintern in drei unterschiedlichen Verfahrenswegen erfolgen :

- 1) Sintern unter Vakuum
- 2) Reaktionssintern /9,11,17/
- 3) Heißisostatisches Pressen /7,8,10/.

3.7.1 Sinterverhalten und kapsellose Nachverdichtung durch HIP-Behandlung

Das Sinterverhalten und die kapsellose Nachverdichtung durch HIP-Behandlung für die Verdichtung der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor- Spritzgußmasse wurde untersucht :

- das Sinterverhalten für die $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverschüttung in Abhängigkeit von den verschiedenen Sintertemperaturen und Haltezeiten
- das kapsellose Nachverdichtungsverhalten mittels HIP-Behandlung für diese Ni_3Al Sinterkörper mit einer Dichte 95 % in Abhängigkeit von den HIP-Parametern : Temperatur, Haltezeit und Druck

Nachdem die Sinterkenndaten für die verschiedenen Pulver ($\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor Pulverlegierung) und die HIP-Kenndaten für diese Ni_3Al Sinterkörper mit einer Dichte von > 95 % ohne Kapselanwendung bestimmt waren, wurde die Formgebung von Ni_3Al mittels Metallspritzgießen in Angriff genommen.

Die Versuchsparameter sind in der Tabelle 3.18 dargestellt.

		Versuchsparameter
Sintern	Temperatur Haltezeit Druck Aufheizrate Abkühlungsrate	1170°C - 1352°C 1/4h - 11h $< 5 \cdot 10^{-4}$ mbar 15°C/min 15°C/min
kapsellose HIP-Behandlg.	Temperatur Druck Haltezeit Aufheizrate Abkühlungsrate	1100°C - 1250°C 100 MPa - 200 MPa 1h - 3h 15°C/min 5°C/min - 20°C/min

Tabelle 3.18: Versuchsparameter des Sinterns und der HIP Behandlung für Ni_3Al Pulverschüttungen

Im Sinterversuch für die Ni_3Al Pulverschüttung wurde das lose $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulver in einem Al_2O_3 Tiegel eingefüllt und gerüttelt. Anschließend wurde in Vakuum von $< 5 \cdot 10^{-4}$ mbar gesintert.

Für die lineare Schwindung S_L während des Sinterns und der Nachverdichtung gibt es folgende Gleichung :

$$S_L = \frac{\sum_{i=1}^n \frac{(L - L_i)}{L_i}}{n} \quad (3-20)$$

Hierin bedeuten :

L = Länge eines gespritzten Prüfkörpers

L_i = Länge eines gesinterten oder nachverdichteten Prüfkörpers

n = Anzahl der gemessenen Prüfkörper

Die Dichte von gesinterten und nachverdichteten Prüfkörpern wurde mit Hilfe der Auftriebsmethode in Wasser ermittelt.

3.7.2 Ergebnisse und Diskussion

Sinterverhalten einer Ni_3Al -Pulverschüttung

Das Sinterverhalten der $Ni_{75}Al_{25}$ - und $Ni_{76}Al_{24} + 1300$ wtppm B-Pulverschüttungen als Funktion der Zeit und der Temperatur ergibt sich aus den Darstellungen in den Bildern 3.34 und 3.35.

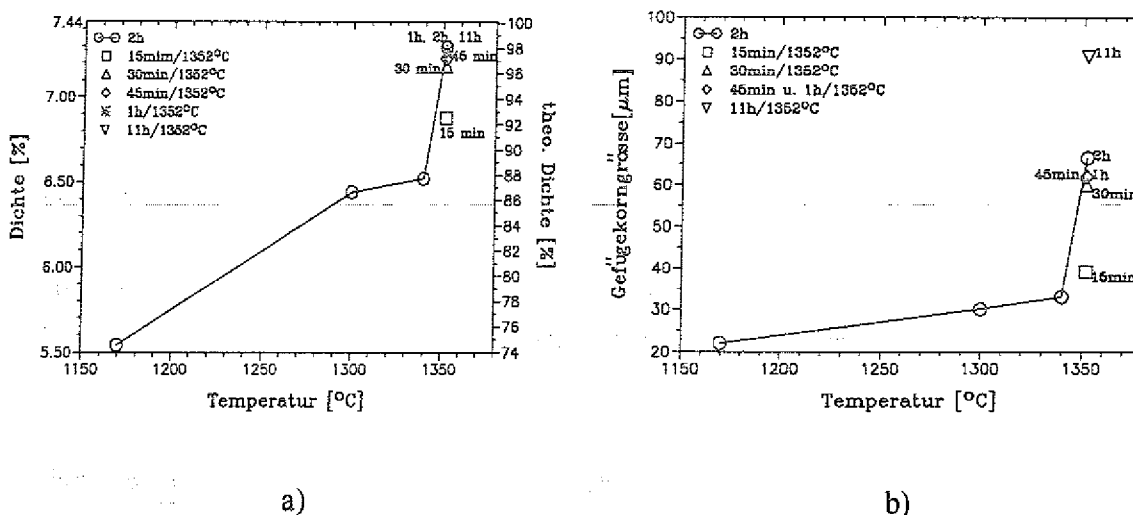


Bild 3.34: Sinterdichte der $Ni_{75}Al_{25}$ Pulverschüttung als Funktion der Sinter-temperatur und der Sinterdauer

Wie die Daten in Bild 3.34 zeigen, sind für die Erzielung von Dichten 95 % (Pyknometerdichte (theor. = 100%) : $7,44 \text{ g/cm}^3$) bei $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ eine Sintertemperatur von $1352 \pm 2^\circ\text{C}$ und eine Haltezeit > 30 Minuten erforderlich. Die mittlere Gefügekorngröße im $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ Sinterkörper wurde zu $62,4 \mu\text{m}$ festgestellt. Durch die Hochtemperatur-Differentialthermoanalyse (DTA) wurde eine Schmelztemperatur von $1367 \pm 2^\circ\text{C}$ der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ Pulverlegierung gemessen (Bild 3.36.a).

Die optimale Sintertemperatur von Ni_3Al für die Erzielung einer Dichte von $> 95\%$ liegt nur um 15°C unter der Schmelztemperatur.

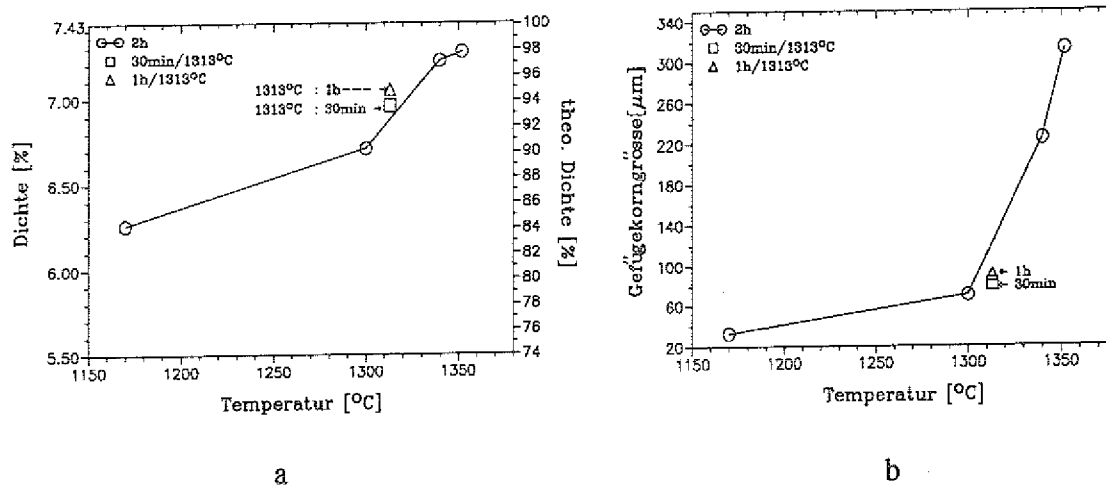
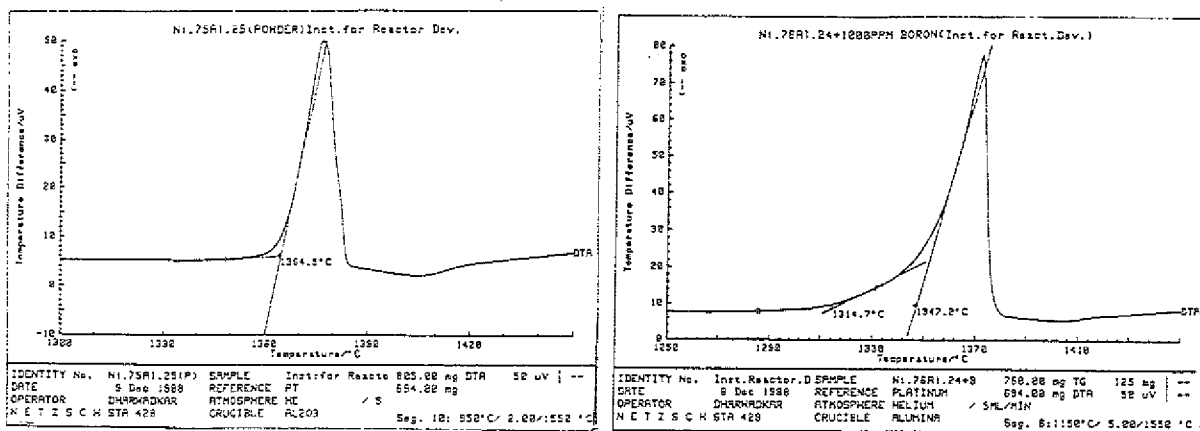


Bild 3.35: Sinterdichte von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor Pulverschüttung als Funktion der Sintertemperatur und der Sinterdauer

Bei der $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor Pulverschüttung wurde eine Dichte $> 95\%$ (Pyknometerdichte (theor. = 100%) : $7,43 \text{ g/cm}^3$) bei einer Sintertemperatur von $1312 \pm 2^\circ\text{C}$ und der Haltezeit von 1 h erreicht (Bild 3.35). Dabei wuchs die mittlere Gefügekorngröße auf ca. $90 \mu\text{m}$ an. Durch DTA wurde der Schmelztemperaturbereich T_S des $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ zu $1315 < T_S < 1350^\circ\text{C}$ ermittelt (Bild 3.36.b). Man erkennt, daß die optimale Sintertemperatur von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor Pulverlegierung nahe der Schmelztemperatur liegt (nur 2°C niedriger).

Durch die Nachverdichtung mittels HIP-Behandlung der Sinterkörper mit einer Dichte von $> 95\%$ ohne Kapselung wurden 99,2 bis 99,6 % Dichte bei einer HIP-Temperatur von 1100°C , einer Haltezeit von 3 Stunden und einem Druck von 1000 bar erreicht.



a)

b)

Bild 3.36 : Schmelztemperatur für a) $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und b) $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor mittels Hochtemperatur-Differentialthermoanalyse (DTA)

Kompaktierungsverhalten von Ni_3Al -Spritzgußformteilen durch Sinter- und HIP-Behandlung

Das Sinterverhalten von entbinderten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Spritzgußformteilen durch Sintern und Nachverdichtung durch kapsellose HIP-Behandlung als Funktion der Zeit und der Temperatur ist in der Tabelle 3.19 dargestellt.

Material	Versuchsbedingung				Dichte [g/cm ³]	relative Dichte [%]
		T [°C]	P [bar]	t [h]		
Ni ₇₅ Al ₂₅ : entwachster Prüfkörper gesinterter Prüfkörper	Sintern	1355	10 ⁻⁷	1	7,08 ± 0,02	95,16 ± 0,28
	HIP	1100	1100	3	7,42 ± 0,01	99,60 ± 0,14
Ni ₇₆ Al ₂₄ + 1300 wtppm Bor entwachster Prüfkörper gesinterter Prüfkörper	Sintern	1314	10 ⁻⁷	1	7,07 ± 0,02	95,15 ± 0,27
	HIP	1100	1100	3	7,42 ± 0,01	99,86 ± 0,10

Tabelle 3.19 : kompaktierungsverhalten von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Spritzgußformteilen nach dem Sintern und der kapsellosen HIP-Behandlung

theoretische Dichte (Pyknometerdichte) :

$\text{Ni}_{74,66}\text{Al}_{25,34}$ Pulverlegierung : 7,44 g/cm³

$\text{Ni}_{75,77}\text{Al}_{24,44} + 1300$ wtpm Bor Pulverlegierung : 7,43 g/cm³

Material		lineare Schwindung (%)			
		Entbindern	Vorsintern	Sintern	Verdichten
Zyl. Körper	φ 12mm	0,0	1,25 ± 0,73	10,09 ± 0,20	11,42 ± 0,13
	Länge (60mm)	0,0	1,07 ± 0,92	9,52 ± 0,26	11,22 ± 0,11
Zugproben körper	φ ₁ 10,5mm	0,0	1,33 ± 0,69	10,53 ± 0,23	11,46 ± 0,11
	φ ₂ 6,75mm	0,0	1,41 ± 0,73	10,56 ± 0,29	11,69 ± 0,09
	Länge(75mm)	0,0	1,11 ± 0,61	9,12 ± 0,42	11,19 ± 0,17

Tabelle 3.20: Die lineare Schwindung und der Schrumpfungsunterschied von gespritzten Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm Prüfkörpern nach dem Entbindern, dem Vorsintern, dem Sintern und der kapsellosen Nachverdichtung mittels HIP

Man kann den Tabellen 3.19 und 3.20 folgendes entnehmen :

- 1) Bei der Sinter Temperatur von $1355 \pm 2^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von 1 Stunde kann bei den Ni₇₅Al₂₅-Spritzgußformteilen eine Dichte von > 95 % der theoretischen Dichte erzielt werden. Durch die HIP-Behandlung der Ni₇₅Al₂₅ Sinterkörper mit einer Dichte 95 % ohne Kapselanwendung werden > 99,5 % der theoretischen Dichte erreicht. Die Korngröße von gesinterten und nachverdichtetem Ni₇₅Al₂₅ durch HIP-Behandlung ist fast gleich und beträgt im Mittel 85,1 µm (Bild 3.37).

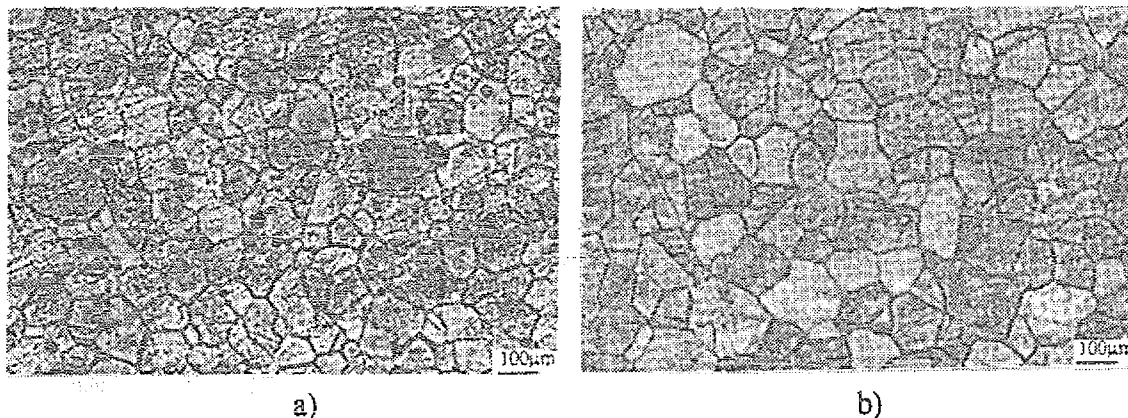


Bild 3.37 : Gefüge der a) gesinterten und b) nachverdichteten Ni₇₅Al₂₅ Spritzgußformteile : Sintern : 1355°C/1h und kapsellose HIP-Behandlung : 1100°C/100 MPa/3h

2) Bei einer Sinteremperatur von $1314 \pm 2^\circ\text{C}$ und einer Haltezeit von 1 Stunde wird bei den $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Spritzgußformteilen eine Dichte von 95 % der theoretischen Dichte erzielt. Durch HIP-Behandlung der $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor Sinterkörper ohne Kapselanwendung werden 99,8 % der theoret. Dichte erreicht. Die Gefügekorngröße von gesintertem und nachverdichtetem $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor durch HIP-Behandlung ist fast gleich und beträgt im Mittel $114,2 \mu\text{m}$ (Bild 3.38).

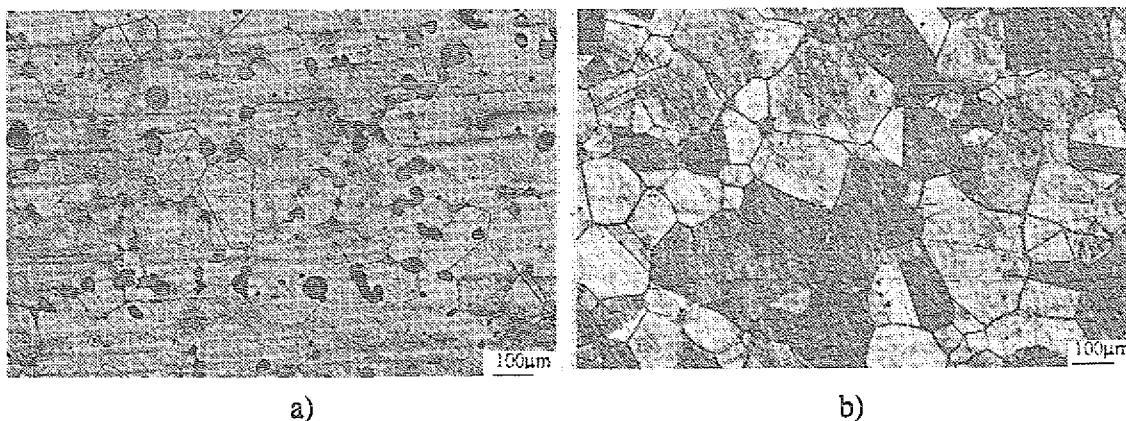


Bild 3.38 : Gefüge der a) gesinterten und b) nachverdichteten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor Spritzgußformteile : Sintern : $1315^\circ\text{C}/1\text{h}$ und kapsellose HIP-Behandlung : $1100^\circ\text{C}/100 \text{ MPa}/3\text{h}$

3) Nach dem Sintern und der kapsellosen Nachverdichtung der gespritzten Prüfkörper wurden die Toleranzen der Prüfkörper in Bezug auf die gespritzte Prüfkörperlänge zu maximal $\pm 0,42 \%$ nach dem Sintern und maximal $\pm 0,13 \%$ nach der HIP-Behandlung festgestellt.

Bild 3.39 zeigt die hergestellten Ni_3Al -Formteile nach dem PM-Spritzgießverfahren. Die Handhabung des durch die thermische Verdampfungsmethode entbinderten Grünlings ist kritisch, da seine mechanische Stabilität sehr gering ist. Dadurch entstehen bei der Vorbereitung zum Sintern oft Produktionsfehler wie im Bild 3.39.B.

Bei den durch Melt-Wicking-Prozeß ($< 1 \mu\text{m} \text{ Al}_2\text{O}_3$ Partikel) entbinderten Ni_3Al Prüfkörpern konnten die obengenannten Probleme gelöst werden, da der entbinderte Grünling sehr stabil ist (Bild 3.39.A-2. und A-3) und damit ein Vorsinterschritt entfallen kann. Nach dem Sintern der entbinderten Prüfkörper mittels des gewählten Sinterprogramms erhält man verwendbare Prüfkörper. Die gesamte Herstellzeit (Bild

3.40) konnte von 100 h auf 10h verkürzt werden.

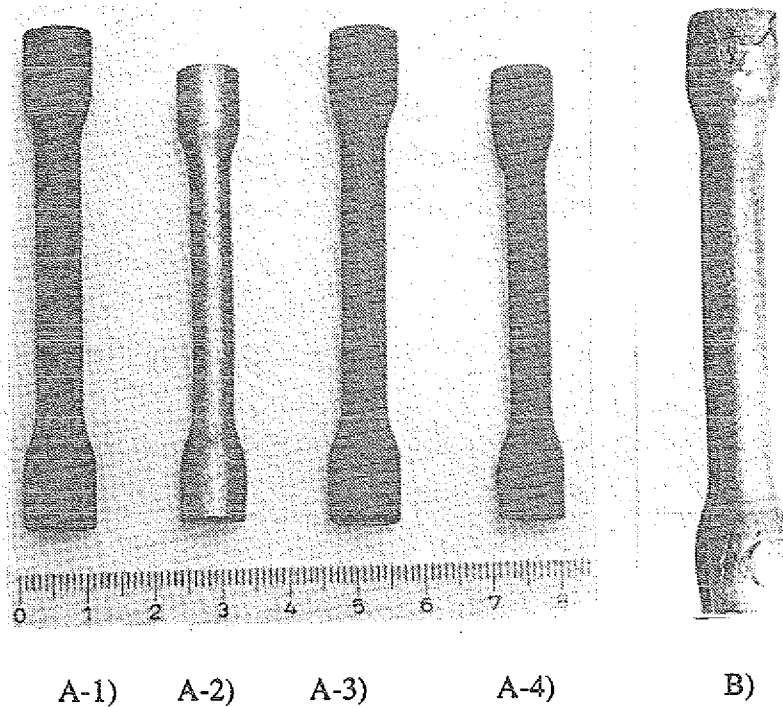


Bild 3.39: Die durch die zwei unterschiedlichen Entwachsungsprozesse hergestellten Ni_3Al Prüfkörper:
A) Saugwirkung des Melt-Wicking-Prozesses nach dem 1) Spritzten, 2) Sintern, 3) Entwachsen und 4) Nachverdichtung mittels HIP
B) Verdampfungsprozeß nach dem Sintern

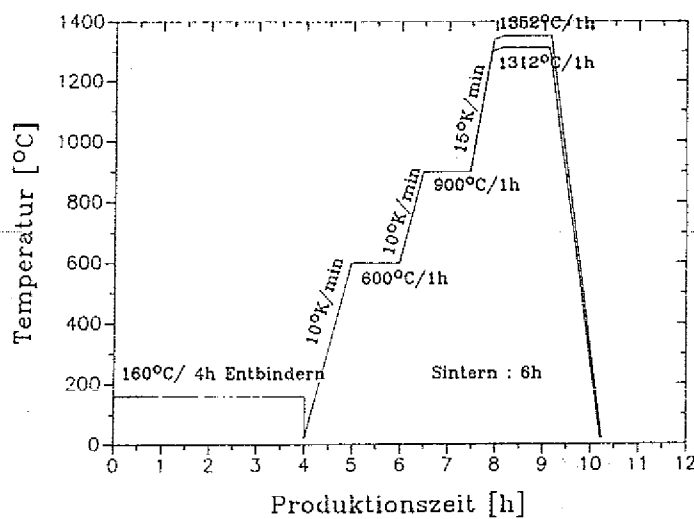


Bild 3.40: Die gesamte Herstellzeit für das Entbindern und Sintern von Ni_3Al Spritzgußmasse

Verunreinigungen

In der Tabelle 3.21 sind die Ergebnisse der chemischen Analyse der Verunreinigungen von gespritzten Ni_3Al -Grünlingen nach dem 2. Zyklus des Entwachsens unter Vakuum bei einer Temperatur von 600°C ($P = < 1 \text{ mbar}$ und $t = 4 \text{ h}$), nach dem Vorsintern bei einer Temperatur von 1200°C ($P = < 10^{-3} \text{ mbar}$ und $t = 1 \text{ h}$) und nach dem Sintern bei einer Temperatur von 1320°C ($P = < 10^{-3} \text{ mbar}$ und $t = 1 \text{ h}$) dargestellt.

	Entwachsungsparameter		Kohlenstoff [Gew. %]	Sauerstoff [Gew. %]	Schwefel [Gew. %]	Stickstoff [Gew. %]
	1te.Zyklus	2te.Zyklus				
$\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1000 \text{ wtppm Bor-Pulver}$			0,003	0,0221	0,007	0,0003
Melt- Wicking	$160^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	$600^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	0,064	0,0531	0,01	0,0034
: Ent- wachsen	$160^\circ\text{C}/8 \text{ h}$	$600^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	0,057	0,0575	0,009	0,0034
	$160^\circ\text{C}/16 \text{ h}$	$600^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	0,068	0,0571	0,011	0,0034
	$160^\circ\text{C}/24 \text{ h}$	$600^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	0,071	0,0738	0,011	0,0034
Melt- Wicking	$160^\circ\text{C}/4 \text{ h}$	$1200^\circ\text{C}/1 \text{ h}$	0,051	0,0243	0,002	0,0021
: Vor- sintern	$160^\circ\text{C}/8 \text{ h}$	$1200^\circ\text{C}/1 \text{ h}$	0,049	0,0264	0,002	0,0021
	$160^\circ\text{C}/16 \text{ h}$	$1200^\circ\text{C}/1 \text{ h}$	0,056	0,0241	0,002	0,0021
	$160^\circ\text{C}/24 \text{ h}$	$1200^\circ\text{C}/1 \text{ h}$	0,056	0,0232	0,002	0,0021
: Sintern	$160^\circ\text{C}/24 \text{ h}$	$1320^\circ\text{C}/1 \text{ h}$	0,052	0,0198	<0,002	0,0031
Verdampf- ungsprozeß	$420^\circ\text{C}/83 \text{ h}$	$1320^\circ\text{C}/1 \text{ h}$	0,061	0,0237	0,001	0,0009

Tabelle 3.21 : Die Ergebnisse der chemischen Analyse von Verunreinigungen in entwachsen bzw. gesinterten Ni_3Al -Prüfkörpern

Man erkennt, daß bei der Verarbeitung (Mischung, Spritzen und Entwachsen) der Ni_3Al -Pulver durch die Aufnahme von C und O aus dem Binder und der Umgebungsluft die Menge der Verunreinigungen von C, O, S und N erhöht wird.

Die nach dem 2.Zyklus entwachsenen Ni_3Al -Grünkörper wurden in demselben Ofen unter Vakuum gesintert. Es ergaben sich praktisch keine Unterschiede im Sauerstoffgehalt :

- Ausgangsmaterial : 221 ppm
- Melt-Wicking-Prozeß, gesintert: 198 ppm
- Verdampfungs-Prozeß, gesintert: 237 ppm

Dadurch konnte im Ni_3Al -Pulver mit den verwendeten Wachsen beim Mischen, Spritzgießen und Entbindern bei einer Temperatur von 160°C keine Oxidation nachgewiesen werden.

Aus diesen Versuchen zum Kompaktierungsverhalten durch Sintern- und kapselloser HIP-Behandlung der Sinterkörper ergibt sich folgendes :

- 1) Die gesamte Herstellzeit für das Entbindern und die Verdichtung konnte von ca. 100h (Verdampfungsprozeß) auf ca. 10h (1. Zyklus des Entwachsens durch Melt-Wicking-Prozeß : 4h und Sintern : 6h) verkürzt werden. Damit konnte die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert werden.
- 2) Bei den nur durch Melt-Wicking-Prozeß ($< 1\mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ Pulverschüttung) entbinderten Prüfkörpern hat das Endprodukt keine Fehler. Weiterhin besitzen die Teile eine gute Formstabilität zur Handhabung, eine hohe Oberflächengüte und sehr geringe Maßtoleranzen innerhalb $\pm 0,42\%$.
- 3) Beim Mischen, Spritzen und Entbindern bei einer Temperatur von $< 160^\circ\text{C}$ wurde der Prüfkörper nicht oxidiert. Der Kohlenstoffgehalt verbleibt beim Ausgangspegel.

4 Kapitel

Mechanische Eigenschaften

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden die $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ Bor-Werkstoffe auf zwei verschiedenen pulvermetallurgischen Wegen, dem Metallformspritzen (MFS)- und Heißisostatischem Pressen (HIP), hergestellt und bezüglich ihrer mechanischen Eigenschaften bei steigender Temperatur von $\text{RT} < T < 800^\circ\text{C}$ charakterisiert.

Bei der vorliegenden Arbeit sollen die Parameter für HIP von verdichteten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Werkstoffen durch Zugversuche optimiert werden, um deren Festigkeit zu erhöhen. Zum besseren Verständnis der Phasenumwandlung und der Gefügeoptimierung von verdichteten Ni_3Al -Werkstoffen sollen sie nachträglich wärmebehandelt werden (Homogenisierungsglühung), da die für die Umwandlung notwendige Konzentrationsänderung sich lediglich auf die inkohärente Grenzfläche beschränkt (Phasengrenzen γ - β und Korngrenze γ - γ'). Damit kann die Grenzfläche vom inkohärenten zum kohärenten Zustand zunehmen. Hierzu gehören insbesondere die Ermittlung des Einflusses unterschiedlicher Homogenisierungstemperaturen sowie die Ermittlung des Einflusses der Abkühlungsgeschwindigkeit auf das Festigkeits- und Fließverhalten im Temperaturbereich zwischen Raumtemperatur und 800°C . Eine metallographische Nachuntersuchung und Bruchflächenuntersuchung der geprüften Proben soll Aufschluß über die optimalen Bedingungen der HIP-Parameter und die thermische Nachbehandlung geben.

Die Prüfkörper wurden durch zwei unterschiedliche Verfahren, MFS- und HIP-Prozeß, hergestellt.

4.1 Probenherstellung

4.1.1 Metallformspritzen (MFS)

Zur Herstellung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit eingesetzten MFS-Zugproben wurden zwei unterschiedliche Ni_3Al -Werkstoffe ($\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$)

wtpm Bor) herangezogen (Kapitel 3). Die untersuchten Zugproben waren die gesinterten Prüfkörper und die kapsellosen nachverdichteten Prüfkörper mittels der HIP-Behandlung nach dem MFS-Verfahren.

4.1.2 HIP-Prozeß

Zur Herstellung der im Rahmen der vorliegenden Arbeit geprüften HIP-Proben wurden $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtpm Bor-Pulverlegierungen mit einer maximalen Pulverteilchengröße von $120\text{ }\mu\text{m}$ eingesetzt. Chemische und geometrische Daten dieser Pulver sind in der Tabelle 3.3 dargestellt.

Vor der Abfüllung von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 0,5\text{ at.\%B}$ -Pulver wurde in ein gasdichtes, zylindrisches Duranglasrohr (Länge = 160 mm , Außen- und Innendurchmesser von $\phi 16$ und $\phi 12\text{ mm}$) eine zylindrische Stahlfolie mit einem unteren Deckel von $0,2\text{ mm}$ Dicke als Kapsel eingesetzt, um die Reaktion zwischen den Komponenten aus Ni_3Al -Pulver und $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-CaO-B}_2\text{O}_5$ -System von Duranglas zu verhindern. Danach wurde dieses Pulver in die Stahlkapsel gefüllt und anschließend zur Füllung geklopft. Die Klopfdichte von Ni_3Al betrug dabei 72% der Pyknometerdichte (Tabelle 3.4). Zum Schluß wurde die Kapsel mit einem Deckel aus Stahlfolie abgedichtet. Zur Gewährleistung einer verunreinigungsarmen Atmosphäre innerhalb der Kapsel und zwischen den Pulverteilchen wurde diese vor dem thermischen Verschließen bei Raumtemperatur auf einen Druck von $P = <10^{-5}\text{ mbar}$ während 12 Stunden evakuiert. Die anschließende heißisostatische Kompaktierung fand bei definierten HIP-Parametern statt, die in Bild 4.1 schematisch dargestellt und in Tabelle 4.1 aufgelistet sind (HIP-Anlage : NATIONAL FORGE EUROPE, BELGIEN).

Material	V _{Aufheiz.} [°C/min]	Temperatur [°C]	Druck [MPa]	t _{Halte.} [h]	V _{Abkühl.} [°C/min]
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$	15	1100	140	3	15
	15	1290	200	1	15
$\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} +$ 1300 wtpm Bor	15	1100	200	3	15
	15	1240	200	1	15

Tabelle 4.1 : Prozeßparameter des heißisostatischen Pressens : Heizelement : Molybdän, Atmosphäre : Argon (Reinheit von Gas : $99,999\%$)

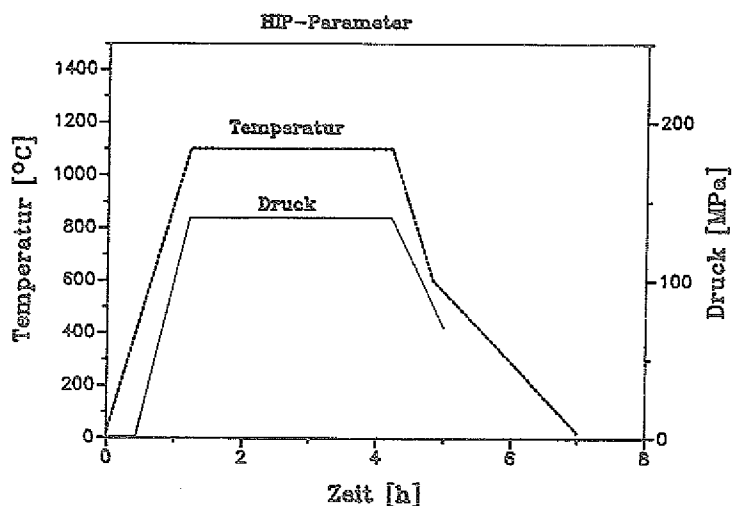


Bild 4.1: Schematische Darstellung der HIP-Parameter

Erreicht wurde eine Werkstoffdichte von $\rho_{th} = 0,995$ bezogen auf die Pyknometerdichte. Durch eine nachgeschaltete Gefügeuntersuchung konnte keine sichtbare Porosität nachgewiesen werden (Bild 4.4).

4.2 Versuchsdurchführung

4.2.1 Einfluß der thermischen Nachbehandlung

Zur Verminderung der Abweichung von der Zusammensetzung an der Grenzfläche zwischen der γ - und β -Phase und Gefügeoptimierung von Ni_3Al -Werkstoffen mittels der HIP-Behandlung und des MFS-Verfahrens wurde der Einfluß der unterschiedlichen Homogenisierungstemperaturen und der Abkühlungsgeschwindigkeiten auf Festigkeits- und Fließverhalten untersucht.

Für die Optimierung der Homogenisierungstemperatur wurde die Temperatur von 1000°C bis 1200°C in Schritten von 50°C bei einer Anlaßdauer von 4h variiert. Die Proben wurden dabei in zylindrischem Kristallquarzglas aus SiO_2 unter Vakuum von 10^{-6} mbar bei einer Haltezeit von 12 Stunden verschlossen. Diese Proben wurden in einem Ofen bei einer Aufheizgeschwindigkeit von 50 K/min bis zu den eingestellten

Glühtemperaturen aufgeheizt und anschließend in Luft abgekühlt.

Zur Verbesserung des mechanischen Verhaltens der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm wurde die Homogenisierungsglühung bei einer Temperatur von 1050°C und einer Anlaßzeit von 4h durchgeführt. Die Proben wurden im Ofen unter Vakuum von 10^{-6} mbar mit einer Aufheizrate von 25 K/min geglüht und bei der Abkühlung wurden im Temperaturintervall von $T = 1050^\circ\text{C}$ bis 700°C die Proben in Schritten von 50°C jeweils 30 Minuten lang angelassen. Die Abkühlungsrate war 2K/min.

Die gesinterten und nachverdichteten Ni_3Al MFS-Proben wurden mit der ermittelten, optimalen, thermischen Nachbehandlung für verdichtetes Ni_3Al der HIP-Behandlung unterzogen. Anschließend wurde deren mechanisches Verhalten untersucht.

4.2.2 Zugversuch

Es wurden verschiedene Versuchsreihen im Temperaturbereich zwischen RT und 800°C vor und nach der thermischen Nachbehandlung durchgeführt.

Bei den Zugversuchen oberhalb der Raumtemperatur wurde von Versuchsbeginn bis zum Erreichen der Versuchstemperatur eine Haltezeit der Probe von 1h eingehalten, die eine gleichmäßige Erwärmung der Probe ermöglichen sollte. Die Messung der Temperatur erfolgte mittels zweier Thermoelemente aus NiCr-Ni.

Bei den Zugversuchen wurde eine Dehngeschwindigkeit $\dot{\epsilon} = 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ (d.h. 0,3 mm/min) eingestellt. Aus dem Verlauf der Spannungs-Dehnungskurve wurden folgende Größen von $R_{p0,2}$ (Streckgrenze [MPa]) und R_m (Zugfestigkeit [MPa]) ermittelt. Die Bruchdehnung A [%] wurde durch die Vermessung der gebrochenen Proben ermittelt.

4.2.3 Probengeometrie

In den durchgeführten Zugversuchen wurden zwei unterschiedliche Geometrien der Zugproben verwendet.

Die Zugversuche für die gehippten $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Werkstoffe wurden an zylindrischen Zugproben mit einem Anfangsdurchmesser von 5 mm und

einer Anfangsmeßlänge von 50 mm durchgeführt, deren Geometrie und Abmessung Bild 4.2 zu entnehmen sind.

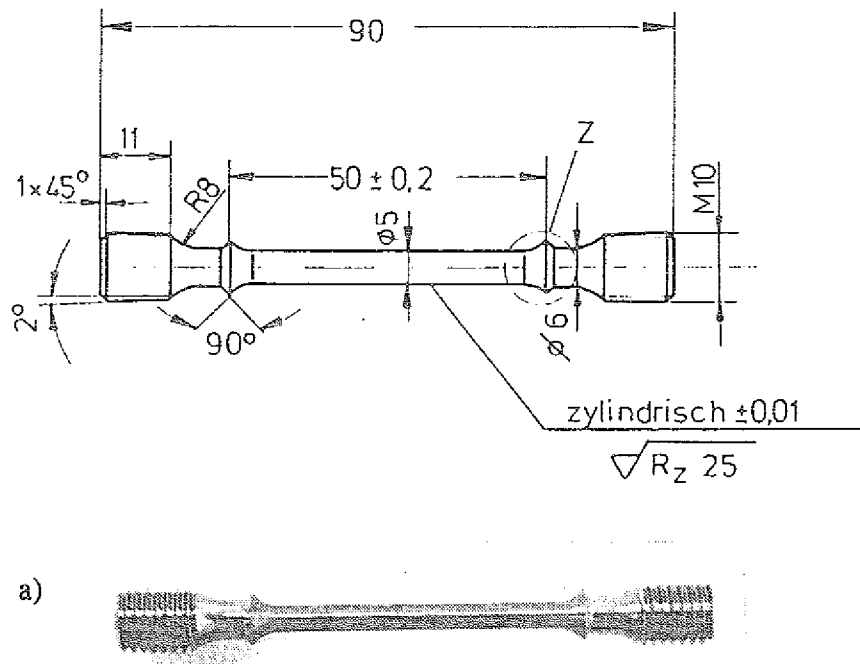


Bild 4.2: Geometrie und Abmessungen der verwendeten HIP-Zugproben :
a) $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtpm Bor}$

Die Zugversuche für die gespritzten $\text{Ni}_{25}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtpm}$ Werkstoffe wurden an zylindrischen Schulterzugproben mit einem Anfangsdurchmesser von 6 mm und einer Anfangsmeßlänge von 36 mm durchgeführt (Bild 3.10).

An allen Zugproben wurden vor und nach dem Versuch die Länge und der Durchmesser vermessen.

4.2.4 Metallographische Untersuchung

Den im Zugversuch belasteten Proben wurden Teilstücke zur metallographischen Untersuchung entnommen, die entweder ausgehend vom engsten Querschnitt bei eingeschnürten Proben oder vom Bruchquerschnitt mit einer Länge von 15 mm abgetrennt wurden. Das Ziel war die Charakterisierung des Verfestigungsverhaltens der Ni_3Al Werkstoffe bei plastischer Verformung und der Kornvergrößerung unter den verschiedenen HIP-Parametern. Zu diesem Zweck wurden die Präparate zunächst in Kunststoff

eingebettet und einer 6-stufigen Schleifbehandlung unterzogen. Zur Erzeugung des Gefügekontrastes wurden die Präparate elektrolytisch und anschließend chemisch geätzt (Tabelle 3.2).

Die Gefügaufnahmen wurden mittels Lichtmikroskopie durchgeführt.

Zur Charakterisierung der Ni_3Al Bruchmodus wurde die Bruchfläche an jeder Probe nach dem Zugversuch mit dem Rasterelektronenmikroskop (REM : Typ JEOL-JSM T300) untersucht.

4.3 Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen

4.3.1 HIP-Behandlung

4.3.1.1 Optimierung der HIP-Parameter

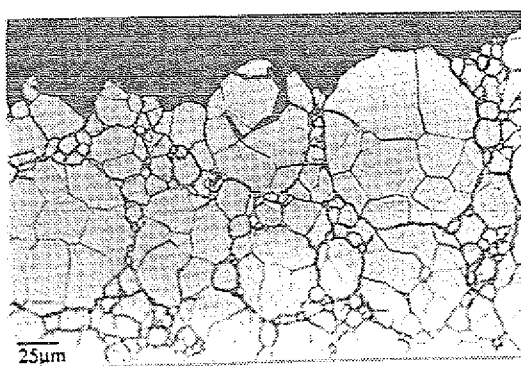
Bilder 4.4, 4.6 und Tabelle 4.2 zeigen den Einfluß der unterschiedlichen HIP-Parameter auf die Verdichtung und die Zugfestigkeit von untersuchten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor Werkstoffen bei einer steigenden Temperatur von $\text{RT} < T < 800^\circ\text{C}$.

Wie die Daten in Tabelle 4.2 zeigen, ist bei $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ 99,5 % und bei $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm mit 100 % die theoretische Dichte mit den HIP-Parametern (Temperatur von 1100°C , Druck von 140MPa und Haltezeit von 3h) erreicht.

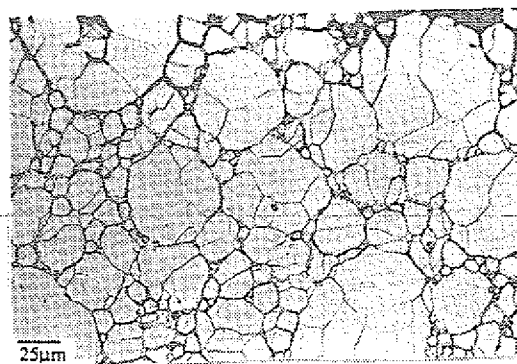
Bei der HIP-Temperatur von 1100°C wurde die $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ Pulverlegierung mit der Teilchengröße von $< 120 \mu\text{m}$ zur mittleren Gefügekorngröße von $15 \mu\text{m}$ kompaktiert (Bild 4.3.a). Bei der HIP-Temperatur auf 1290°C wurde die mittlere Gefügekorngröße auf $23,3 \mu\text{m}$ vergrößert.

Material	HIP-Parameter			Dichte [g/cm ³]	rel. Dichte [%]	d_{Mittel} [μm]	Prüftemperatur[°C]									
	T [°C]	P [MPa]	t [h]				RT	100	200	300	400	500	600	700	800	
Ni ₇₅ Al ₂₅	1100	140	3	7,40	99,5	9,5	R _m [MPa]	278	324	418			374		142	
							A [%]	0,1	0,1	0,1			0,1		0,1	
							Bruchmodus	I	I	I			I		I	
"	1290	200	1	7,40	99,5	23,3	R _m [MPa]	286		342			250		125	
							A [%]	0,1		0,1			0,1		0,1	
							Bruchmodus	I		I			I		I	
Ni ₇₆ Al ₂₄ + 1300 wtppm Bor	1100	140	1	7,43	100,0	4,9	R _{p0,2} [MPa]	572	570	629	705					
							R _m [MPa]	745	680	847	734	734	515	324	316	180
							A [%]	4,7	4,8	7,0	2,2	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
							Bruchmodus	I+T	I+T	I+T	I+T	I	I	I	I	I
"	1240	200	1	7,43	100,0	25,0	R _m [MPa]	471		524			300		70	
							A [%]	0,1		0,1			0,1		0,1	
							Bruchmodus	I		I			I		I	

Tabelle 4.2 : Einfluß der HIP-Parameter auf die Verdichtung und die Zugfestigkeit von verdichteten Ni₇₅Al₂₅ und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm Bor Werkstoffen :
theoretische Dichte (Pyknometerdichte) von
Ni_{74,66}Al_{25,34}-Pulverlegierung : 7,44 g/cm³
Ni_{75,77}Al_{24,44} + 1300 wtppm Bor-Pulverlegierung: 7,43g/cm³
(Bruchmodus ; I :Inter-, T : Transgranulare)



a)



b)

Bild 4.3 : Gefüge der verdichteten a) Ni₇₅Al₂₅ und b) Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm Bor-Zugproben durch HIP-Behandlung nach dem Zugversuch (HIP-Parameter : 1100°C/140MPa/3h))

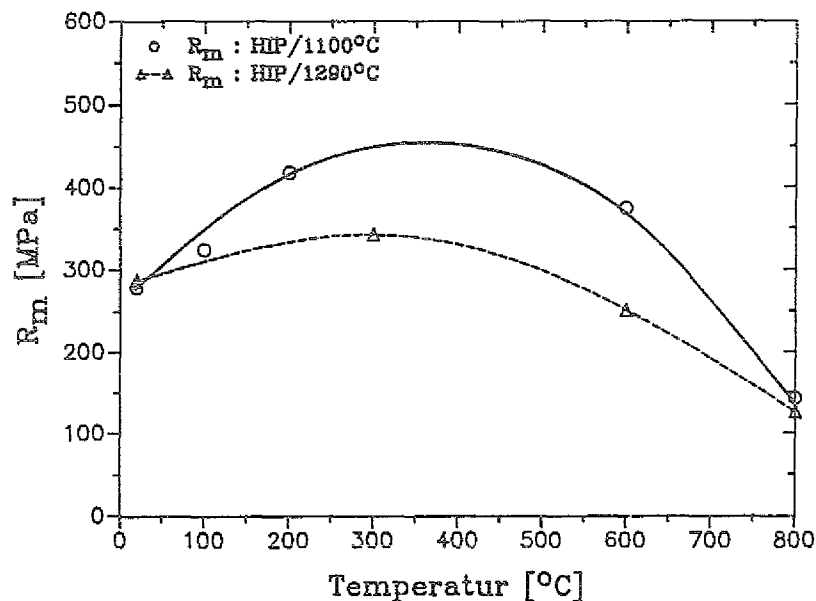


Bild 4.4 : Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit R_m für verdichtetes $Ni_{75}Al_{25}$ durch HIP-Behandlung

Der Verlauf der Zugfestigkeit wird in Bild 4.4 dargestellt. Die Bruchspannung von verdichtetem $Ni_{75}Al_{25}$ bei einer HIP-Temperatur von 1100°C ist im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 200°C erhöht. Im Temperaturbereich von 300°C < T < 500°C konnte die Warmfestigkeit wegen des Bruches im Übergangsbereich der Proben durch Zugversuche nicht deutlich gemessen werden. Durch den Vergleich der Warmfestigkeit bei Prüfungstemperaturen zwischen 600°C und 800°C wurde festgestellt, daß das $Ni_{75}Al_{25}$ mit der HIP-Temperatur von 1100°C einen 1,5 mal höheren Wert bei 600°C bzw. 1,14 mal höheren Wert bei 800°C besitzt als mit der HIP-Temperatur von 1290°C. Die Bruchfläche dieser Materialien wurde durch die REM-Untersuchung als interkristallischer Bruchmodus ermittelt, der als typischer Bruchmodus der intermetallischen Verbindungen gilt (Bild 4.5.a und b).

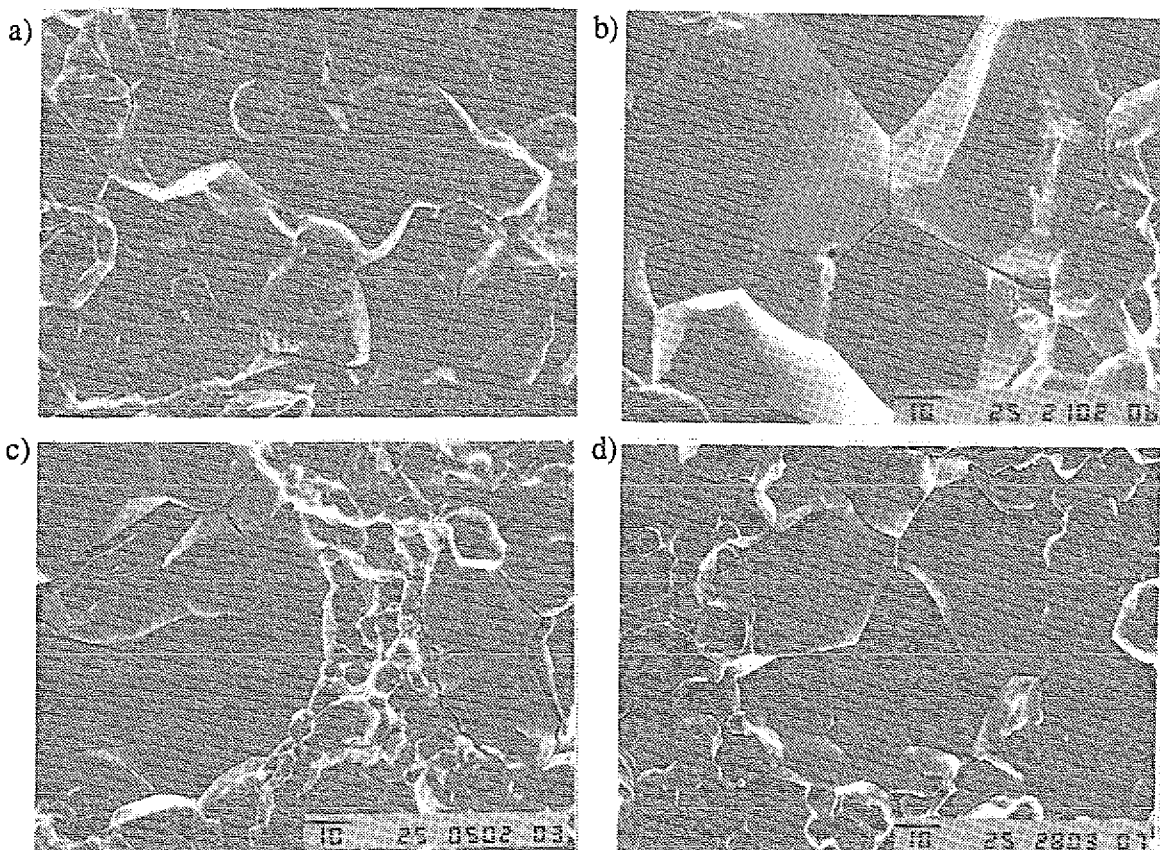


Bild 4.5 : REM-Aufnahme der Bruchfläche der bei RT durch HIP-Verfahren hergestellten Ni_3Al -Zugproben (HIP-Parameter :
 $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$: a) $1100^\circ\text{C}/140\text{MPa}/3\text{h}$ und b) $1290^\circ\text{C}/200\text{MPa}/1\text{h}$
 $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$: c) $1100^\circ\text{C}/140\text{MPa}/3\text{h}$ und
d) $1240^\circ\text{C}/200\text{MPa}/1\text{h}$)

Bei $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$ mit der Teilchengröße $< 120 \mu\text{m}$ wird die mittlere Gefügekorngröße von $17 \mu\text{m}$ bei der HIP-Temperatur von 1100°C ermittelt (Bild 4.4.b). Bei der HIP-Temperatur von 1240°C wächst die mittlere Gefügekorngröße auf $25 \mu\text{m}$. Wie im Bild 4.6 die Streckgrenze als Funktion der Temperatur gezeigt wird, steigt die Streckgrenze von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$ im Temperaturbereich von Raumtemperatur bis 400°C an und nimmt oberhalb von 500°C ab. Hierbei betrug die Bruchdehnung ca 5% im Temperaturbereich von $\text{RT} < T < 300^\circ\text{C}$ und oberhalb von 400°C verringerte sie sich auf 0,1 %. Durch die Verformung dieser Materialien wurde die Bruchfestigkeit von 750 MPa bis 850 MPa im Temperaturbereich von $\text{RT} < T < 300^\circ\text{C}$ gemessen.

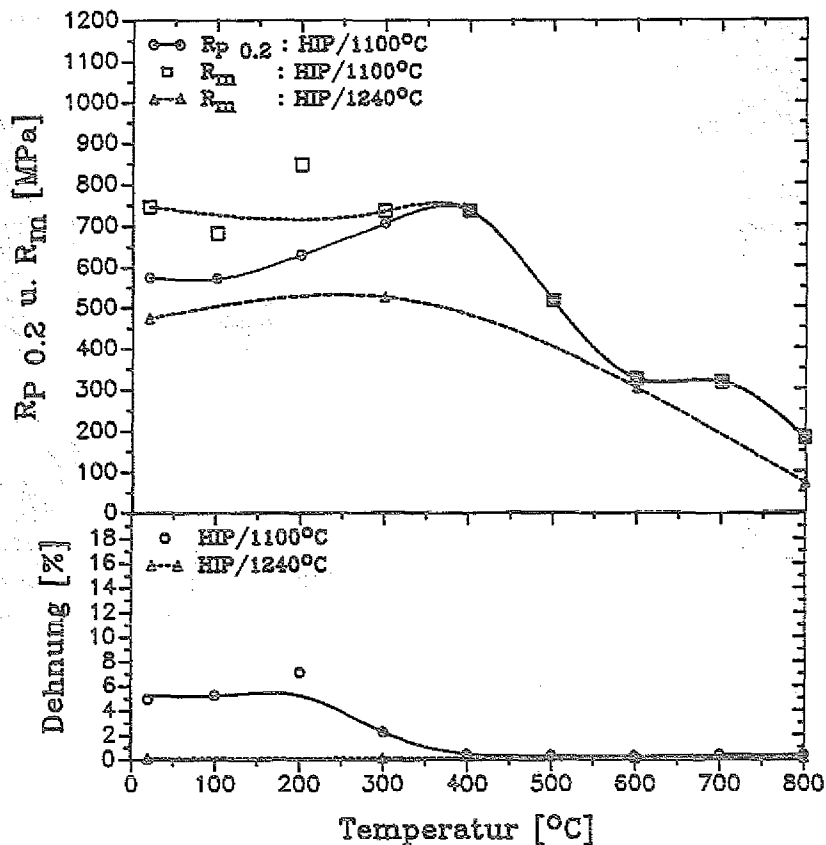


Bild 4.6: Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze $R_{p\ 0.2}$, Zugfestigkeit R_m und Dehnung A für verdichtetes $Ni_{76}Al_{24}$ + 1300 wtppm Bor durch HIP-Behandlung

Bei der Erhöhung der HIP-Temperatur von 1100°C auf 1240°C hat die Streckgrenze mit steigender Temperatur deutlich abgenommen und bei Raumtemperatur zeigte sich keine Bruchdehnung. Dabei änderte sich der Bruchmodus des Gemisches von inter- und transgranularem zum intergranularen Bruchmodus, wie aus Bild 4.5.c und d ersichtlich ist.

Nach diesen Zugversuchen wurde die HIP-Temperatur von 1100°C für die Kompaktierung der $Ni_{76}Al_{24}$ + 1300 wtppm Bor Pulverlegierung als optimal ausgesehen. Die Festigkeit des $Ni_{75}Al_{25}$ konnte durch den Zugversuch mit steigender Temperatur nicht weiter untersucht werden, da er im Temperaturbereich von $300\ ^\circ C < T < 500\ ^\circ C$ extrem spröde ist.

4.3.1.2 Optimierung der thermischen Nachbehandlung

In Tabelle 4.3 ist der Einfluß der unterschiedlichen Homogenisierungstemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften des verdichteten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm durch die HIP-Behandlung dargestellt. Diese Probe ist in Luft abgekühlt.

Zugversuchs- temperatur		Wärmebehandl.-Temperatur[°C](t = konst.=4h)					ohne WB
		1000	1050	1100	1150	1200	
RT	R _{p0,2} [MPa]	400	413	430	410	485	572
	R _m [MPa]	480	472	445	452	490	745
	A [%]	5,6	5,1	2,7	3,1	2,0	4,7
	Bruchmodus I+T	I+T	I+T	I+T	I+T	I+T	I+T
600°C	R _m [MPa]	302	317	236	207	142	324
	A [%]	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
	Bruchmodus	I	I	I	I	I	I

Tabelle 4.3 : Der Einfluß der unterschiedlichen Wärmebehandlungstemperaturen auf die mechanischen Eigenschaften für verdichtetes $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm durch die HIP-Behandlung (1100°C/140MPa/3h)

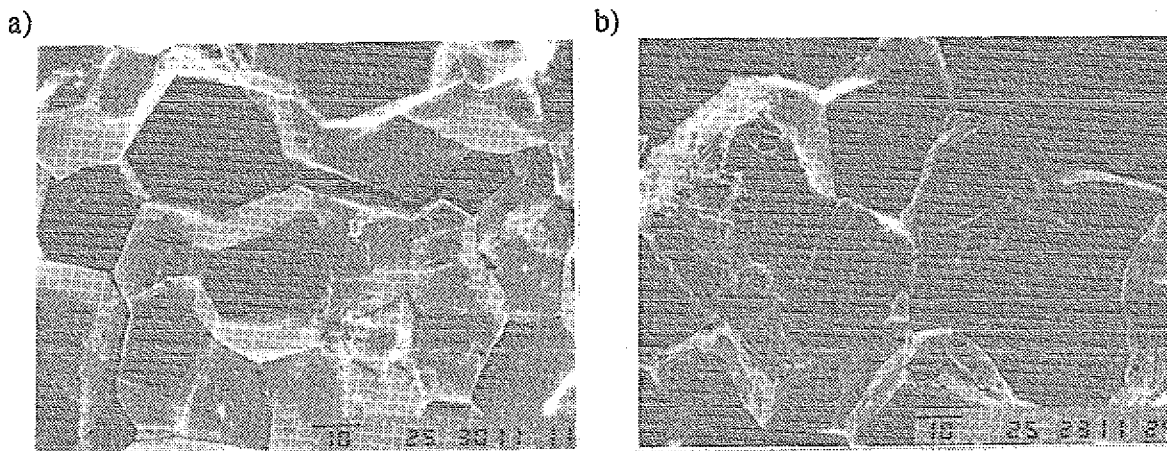


Bild 4.7 : REM-Aufnahme der Bruchfläche der bei a) RT und b) 600°C durch HIP-Verfahren hergestellten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor-Zugproben (HIP-Parameter : 1100°C/140MPa/3h) nach der Wärmebehandlung a) 1050°C/4h 10^{-5} mbar/Abkühlung in Luft und b) 1100°C/4h 10^{-5} mbar/Abkühlung in Luft

Die mechanischen Eigenschaften nach der thermischen Nachbehandlung verschlechtern sich im Vergleich zu denen vor der thermischen Nachbehandlung : Bei der Homogenisierungstemperatur von $1000^{\circ}\text{C} < T < 1050^{\circ}\text{C}$ wurde eine Bruchdehnung von ca. 5 % erreicht und die Bruchfestigkeit fiel auf die Hälfte der vor der Wärmebehandlung ab. Bei der Homogenisierungstemperatur ab 1150°C hat sich die Dehnung von $A > 5\%$ auf $A < 3\%$ verkleinert und die Warmfestigkeit bei 600°C beträgt nur zwei Drittel der vor der Wärmebehandlung (Tabelle 4.2). Wie Bild 4.7 zeigt, lässt sich die lokale Gleitung an der Korngrenze und die geschwächte Korngrenzenkohäsion auf der Bruchfläche erkennen.

Bei dieser Untersuchung wurde eine Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ ppm Bor nach der Wärmebehandlung festgestellt. Dies kann auf den Einfluß des Abschreckens während der thermischen Nachbehandlung zurückgeführt werden. Aus diesem Grund sollte die Homogenisierungstemperatur von 1050°C mit langsamer stufenweisen Abkühlung eingestellt werden.

Bei der langsamen stufenweisen Abkühlung von 1050°C auf 700°C konnten die mechanischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm verbessert werden. In Bild 4.8 und Tabelle 4.4 sind die Meßwerte der mechanische Eigenschaften von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm nach der thermischen Nachbehandlung dargestellt.

		Zugversuchstemperatur						
		RT	200	300	400	500	600	700
$R_{p0,2}$	[MPa]	498	620	700	762			
R_m	[MPa]	984	952	852	796	650	539	385
A	[%]	14,2	12,2	3,8	1,5	0,1	0,1	0,1
Bruchmodus		I+T	I+T	I+T	I	I	I	I

Tabelle 4.4 : Die mechanischen Eigenschaften für verdichtete $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor-Zugproben nach der langsamen stufenweisen Abkühlung (WB2) (HIP-Parameter : $1100^{\circ}\text{C}/140\text{MPa}/3\text{h}$)

Der Vergleich der Streckgrenze mit und ohne Wärmebehandlung zeigt die gleiche Tendenz der Streckgrenze bei steigender Temperatur von $\text{RT} < T < 400^{\circ}\text{C}$. Die Warmfestigkeit mit der Wärmebehandlung (WB2) stieg ab der Temperatur von 600°C um den Faktor 1,6 gegenüber der ohne Wärmebehandlung an (Bild 4.8)

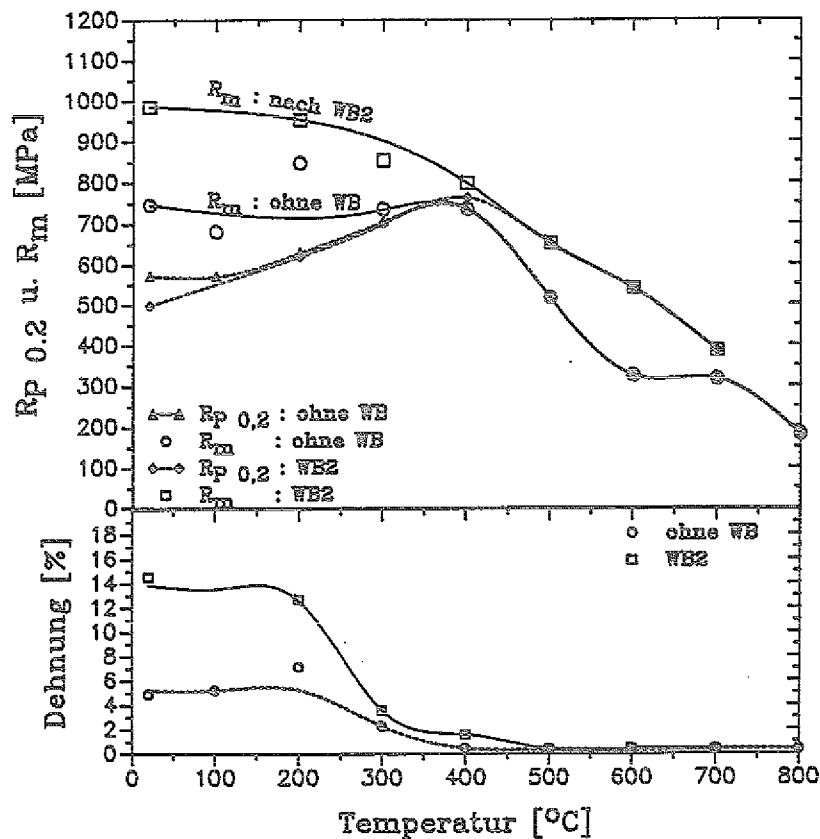


Bild 4.8 : Temperaturabhängigkeit der Streckgrenze $R_{p\ 0.2}$, der Zugfestigkeit R_m und Dehnung A für verdichtetes $Ni_{76}Al_{24}$ + 1300 wtppm Bor durch die HIP-Behandlung vor und nach der Wärmebehandlung mit langsamer stufenweisen Abkühlung : WB2

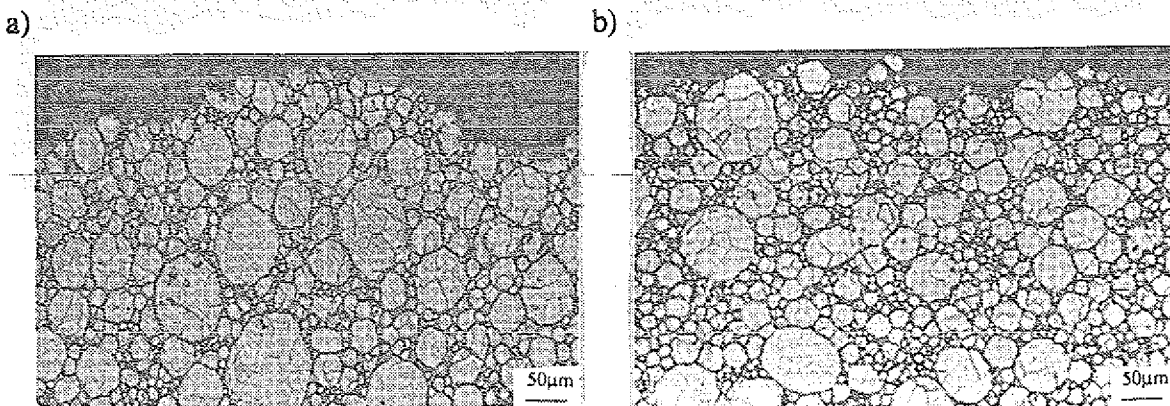


Bild 4.9 : Korngrenze im Gefüge der bei a) RT und b) 600°C durch HIP-Verfahren hergestellten $Ni_{76}Al_{24}$ + 1300 wtppm Bor-Zugproben (HIP-Parameter : 1100°C/140MPa/3h) nach der Wärmebehandlung mit langsamer stufenweisen Abkühlung (WB2)

Die Duktilität der $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Zugprobe bei Raumtemperatur konnte von ca. 4,7 % auf 14,2 % erhöht werden. Durch die metallographische Untersuchung anhand des Schliffbildes im Bild 4.9.a konnte die Bewegung der Korngrenze, d.h. Korngrenzgleitung, nachgewiesen werden. Damit konnte die Bruchfestigkeit der Zugprobe durch Nachbehandlung (WB2) um den Faktor 1,3 gegenüber der ohne Wärmebehandlung im Temperaturbereich von $\text{RT} < T < 200^\circ\text{C}$ erhöht werden. Bei der Versuchstemperatur von 600°C ist die Bewegung der Korngrenze nicht zu sehen (Bild 4.9.b).

Im Vergleich zu den $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor Bruchflächen der nicht wärmebehandelten Probe (Bild 4.5.c und d) und der wärmebehandelte Probe mit der Abkühlung in Luft (Bild 4.7.a) zeigt die Bruchfläche der wärmebehandelten Probe mit der stufenweisen langsamen Abkühlung (WB2 : Bild 4.10.a) eine größere plastische Verformung nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur. Ähnliches wurde teilweise bei der wärmebehandelten Proben mit der Luftabkühlung (Bild 4.7.b) und wärmebehandelten Proben mit der stufenweisen langsamen Abkühlung (WB2 : Bild 4.10.b) nach dem Zugversuch bei 600°C beobachtet.

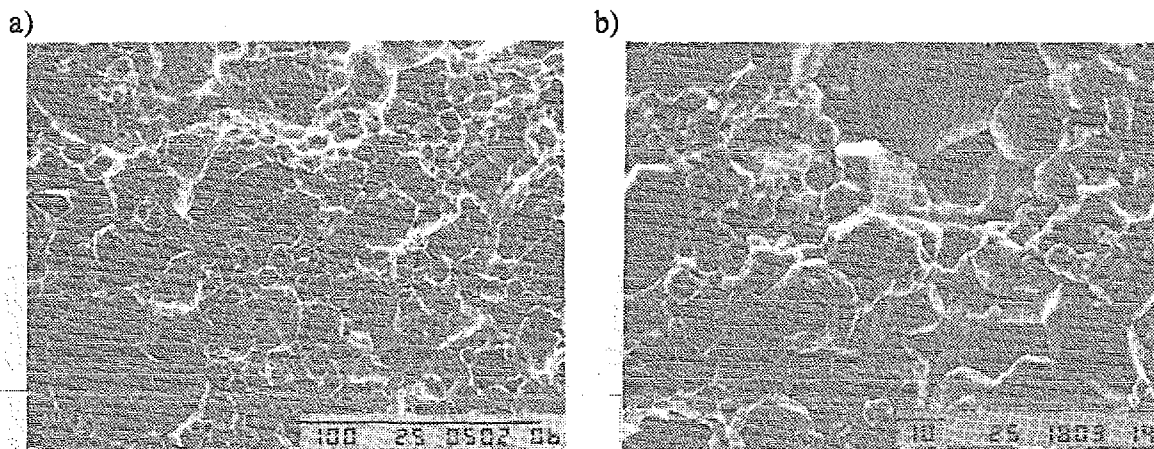


Bild 4.10 : REM-Aufnahme der Bruchfläche der bei a) RT und b) 600°C durch HIP-Verfahren hergestellten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor-Zugproben (HIP-Parameter : $1100^\circ\text{C}/140\text{MPa}/3\text{h}$) nach der Wärmebehandlung mit langsamer stufenweisen Abkühlung (WB2)

4.3.2 Metallformspritzen (MFS)-Behandlung

Die mechanischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor-Werkstoffe nach dem MFS-Verfahren wurden durch Zugversuche ermittelt.

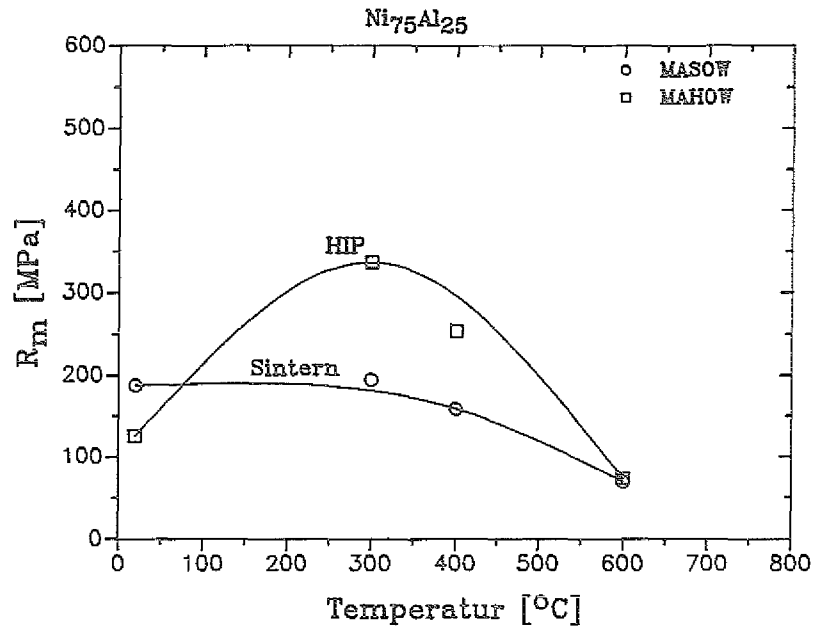
In der ersten Versuchsreihe wurden bei den Zugversuchen die mechanischen Eigenschaften der durch den MFS-Prozeß hergestellten Werkstoffe von $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm ohne eine vorangegangene Wärmebehandlung im Temperaturbereich zwischen RT und 600°C untersucht. Diese Ergebnisse sind in Bild 4.11 und Tabelle 4.5 dargestellt.

Material			Prüfungstemperatur[°C]			
			RT	300	400	600
$\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor	MCSOW	R_m [MPa]	403	330	364	156
		A [%]	0,2	0,2	0,2	0,2
		Bruchmodus	I	I	I	I
	MCSW	R_m [MPa]	400	322	373	109
		A [%]	0,2	0,2	0,2	0,2
		Bruchmodus	I	I	I	I
$\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor	MCHOW	R_m [MPa]	403	510	428	173
		A [%]	1,0	0,7	0,3	0,2
		Bruchmodus	I	I	I	I
	MCHW	R_m [MPa]	403	461	388	173
		A [%]	0,6	0,2	0,2	0,2
		Bruchmodus	I	I	I	I
$\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$	MASOW	R_m [MPa]	187	194	158	69
		A [%]	0,1	0,1	0,1	0,1
		Bruchmodus	I	I	I	I
	MAHOW	R_m [MPa]	125	336	253	73
		A [%]	0,1	0,1	0,1	0,1
		Bruchmodus	I	I	I	I

Tabelle 4.5: Die mechanischen Eigenschaften für die durch MFS-Verfahren hergestellten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - (A) und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor-Proben (C) (Abkürzung : M ; MFS, S ; gesintert, H ; gehipt, OW und W ; vor und nach der Wärmebehandlung(WB 2))

Bei der gesinterten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ - und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ Bor-Werkstoffen wurde keine anomale Temperaturabhängigkeit der Fließgrenze beobachtet, wie in Bild 4.11 ersichtlich ist.

a)



b)

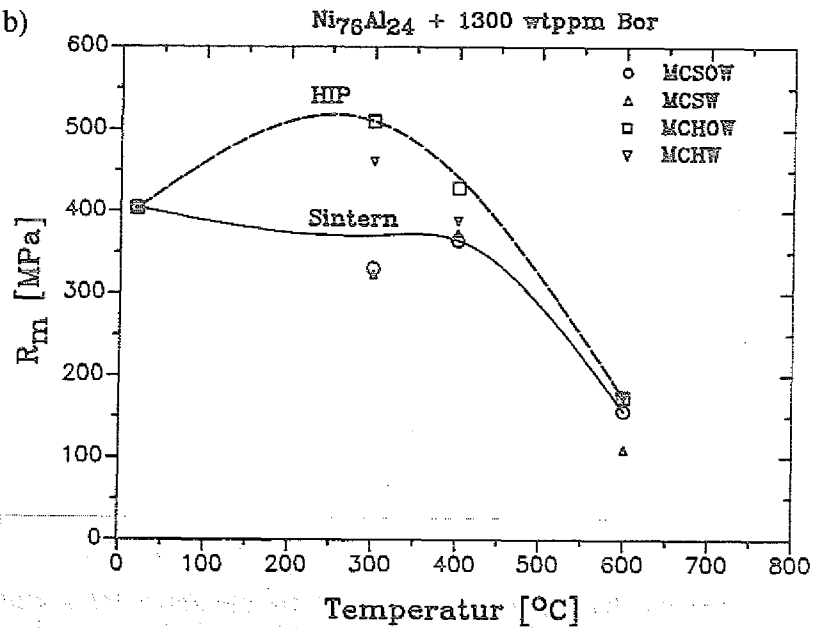


Bild 4. 11: Temperaturabhängigkeit der Zugfestigkeit R_m für die durch MFS-Verfahren hergestellten Ni₇₅Al₂₅- (A) und Ni₇₆Al₂₄ + 1300 wtppm Bor-Proben (C) (Abkürzung: M; MFS, S; gesintert, H; gehippt, OW und W; vor und nach der Wärmebehandlung(WB 2))

Durch die HIP-Behandlung als Nachverdichtung und dynamische Erholung stieg bei der gesinterten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ Probe die Bruchfestigkeit von 191 MPa auf 336 MPa bei der Prüfungstemperatur von $\text{RT} < T < 300^\circ\text{C}$ an. Bei den gesinterten Zugproben aus $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$ nimmt die Bruchfestigkeit von 330 MPa auf 510 MPa ebenfalls zu.

Die Untersuchung zeigt, daß eine thermische Nachbehandlung WB2 (langsame stufenweise Abkühlung) zu keiner Verbesserung des Festigkeitsverhaltens führt (Bild 4.11).

Anhand des Bildes 4.12 ist an der Bruchfläche der MFS-Proben der interkristalline Bruchmodus zu sehen.

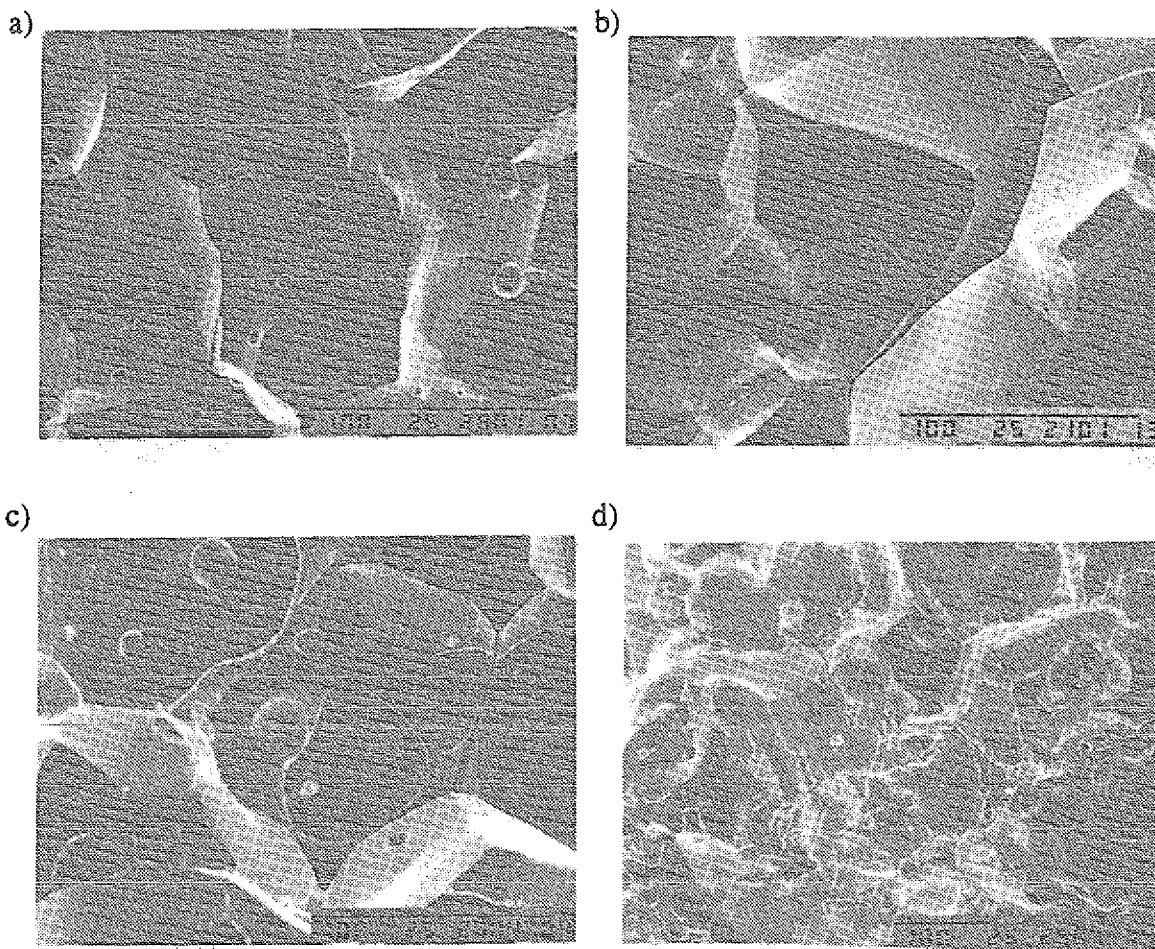


Bild 4.12: REM-Aufnahmen der Bruchflächen der bei RT durch MFS-Verfahren hergestellten Ni_3Al -Zugproben : a) gesintertes, b) gehiptes $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und c) gesintertes, d) gehiptes $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm Bor}$

4.4 Diskussion der Ergebnisse

Aus den bisher präsentierten Ergebnissen der experimentellen Untersuchung geht hervor, daß innerhalb jeder pulvermetallurgischen Herstellungsrouten (HIP, MIM) die mechanischen Werkstoffeigenschaften durch eine gezielte thermische Behandlung verbessert werden konnten. Im Verlauf dieser Optimierung entstanden somit repräsentative pulvermetallurgische Strukturen, anhand derer ein verfahrensübergreifender Vergleich vorgenommen werden kann.

4.4.1 HIP-Behandlung

Die mechanischen Eigenschaften von verdichtetem $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ B-Werkstoff durch die HIP-Behandlung werden durch die HIP-Temperatur, die Abkühlungsrate der Homogenisierungstemperatur, die Partikelgröße des Ausgangsmaterials und die Verunreinigungen durch Sauerstoff und Schwefel bestimmt (Kapitel 3.2.1 und 4.3.1).

Bei der HIP-Temperatur von 1100°C stieg die Streckgrenze mit steigender Temperatur von $\text{RT} < T < 400^\circ\text{C}$ an und die Bruchdehnung betrug bei $\text{RT} > 5\%$. Bei der HIP-Temperatur von 1240°C und bei der Glüh-Temperatur ab 1100°C wird das Sprödigkeitsverhalten festgestellt, da bei der HIP-Temperatur von $> 1170^\circ\text{C}$ durch die Reaktion von Nickel mit Bor eine spröde Borid-Phase z.B. Ni_3B_2 , oder M_{23}B_6 , bzw. $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ in B-dotierten Ni_3Al an der Korngrenze entsteht [22,71,86]. Durch diese neue Phase ist die Korngrenzenbewegung verhindert und damit kommt es zu diesem Sprödigkeitsverhalten.

Bei der Homogenisierungstemperatur von $1000^\circ\text{C} < T < 1050^\circ\text{C}$ verhält sich das Material nach dem Abkühlen in Luft spröde und zeigt einen intergranularen Bruchmodus (Bild 4.7). Durch langsames stufenweises Abkühlen konnte das Sprödigkeitsverhalten beseitigt werden.

Im Gegensatz zum Gefüge der nicht wärmebehandelten Probe von $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor wurde im Gefüge der wärmebehandelten Probe mit der stufenweisen langsamen Abkühlung eine Bewegung der Korngrenze nach dem Zugversuch bei Raumtemperatur beobachtet (Bild 4.9.a). Der daraus resultierende Anstieg der

Bruchdehnung von 4,7 % auf 14,2 % führte zu einer Erhöhung der Duktilität dieses Werkstoffes.

Trotz der Erhöhung der Duktilität wird sowohl bei den verdichteten als auch bei den thermisch behandelten Proben ein Gemisch aus inter- und transgranularem Bruchmodus beobachtet, da unterschiedliche Partikelgrößen und Zusammensetzungen der Ausgangsmaterialien vorliegen. Bei einer Partikelgröße von $> 45 \mu\text{m}$ konnte mit der optimalen HIP-Parametern und Homogenisierungstemperaturen keine gleichmäßige äquivalente Korngröße erreicht werden.

Die zweite Ursache ist nach Liu /22/ der Überschuß von 24 at.-% Al in Ni_3Al mit Bor (Ausgangsmaterial : 24,24 at.-% Al).

Das Sprödigkeitsverhalten wird auch durch die Verunreinigungen mit Schwefel (100 ppm) und Sauerstoff(230 ppm) verursacht. Nach Taub. et. al. /70/ führt eine Schwefelmenge von $> 70\text{ppm}$ in $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ zu interkristallinem Bruchmodus.

Vor der und nach der thermischen Behandlung von verdichtetem $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Werkstoff wird die maximale Streckgrenze bei der Temperatur von 400°C ermittelt, da bei der kritischen Korngröße von $< 20 \mu\text{m}$ durch die leichte Bewegung der Korngrenzengleitung die Streckgrenze oberhalb von 400°C abnimmt /87/. Solcher Effekt ist bereits in einem mit dem pulvermetallurgischen Verfahren hergestellten Ni_3Al Werkstoff (Korngröße $d_K = < 10\mu\text{m}$ durch : Plasmaspritzen) bei der Peaktemperatur von 400°C beobachtet worden /21/.

Nach der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften für $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ wtppm Bor mittels HIP-Behandlung ergeben sich folgende Schlußfolgerungen :

- 1) Die optimalen HIP-Parameter konnten nach den Zugversuchen bei einer HIP-Temperatur von 1100°C ermittelt werden.
- 2) Beim langsamen stufenweisen Abkühlen von der Homogenisierungstemperatur bei 1050°C konnten die mechanischen Eigenschaften verbessert werden.
- 3) Die höhere Verunreinigung durch O, S, der Al-Überschuß und die Pulverteilchengröße von $> 60\mu\text{m}$ in Ni_3Al -Pulverlegierung führt zu einem Gemisch aus inter - und transgranularem Bruchmodus.

4.4.2 Metallformspritzen(MFS)

Bei den Zugversuchen der gesinterten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Werkstoffe konnte keine Zunahme der Streckgrenze mit steigender Temperatur von $\text{RT} < T < 400^\circ\text{C}$ festgestellt werden.

Wie Bild 4.13 zeigt, ist bei $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ die Sintertemperatur von 1352°C im metastabilen Bereich der Ni_3Al - + NiAl -Phase für die erzielte Dichte von 95 % erforderlich. Bei dieser Temperatur konnte die APG-Domäne in der $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ -Pulverlegierung wachsen. Damit kann sich eine inkohärente Ausscheidung der β -Phase in der Ni_3Al -Matrix bilden. Aufgrund diesem Grund kann sich die Streckgrenze mit steigender Temperatur nicht erhöhen.

Beim $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 13000 \text{ wtppm}$ Bor konnte die erzielte Dichte von 95 % bei der Sintertemperatur von 1312°C erreicht werden (Kapitel 3.7). Bor kann in der Ni_3Al -Phase bei der Temperatur zwischen 1210°C und 1220°C gelöst werden /86/. Während des Sinterns kann eine neue Borid-Phase z.B Ni_3B , oder M_{23}B_6 oder $\text{Ni}_{20}\text{Al}_3\text{B}_6$ sich ausscheiden /22,71,86/.

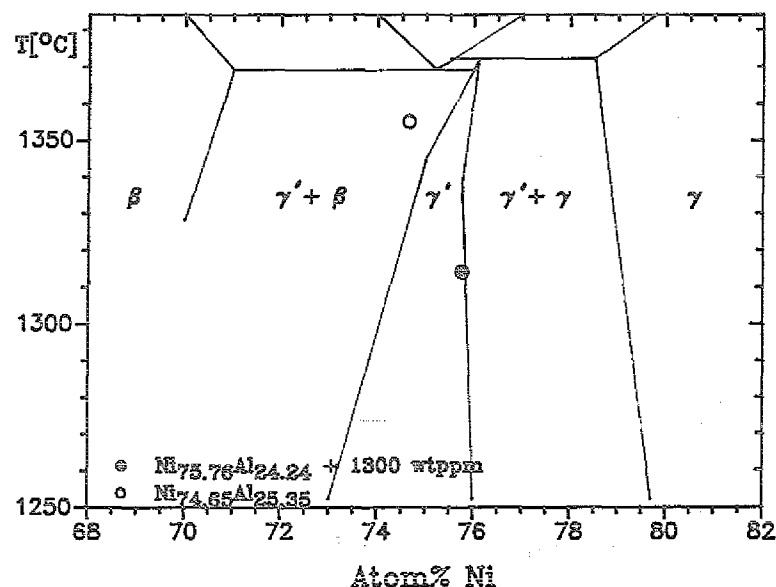


Bild 4.13: Sintertemperaturbereich für $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300 \text{ wtppm}$ Bor-Pulverlegierung

In den MFS-Proben wurden ein Kohlenstoffgehalt von $< 550 \text{ ppm}$, ein Sauerstoffgehalt von $< 200 \text{ ppm}$ gemessen (Tabelle 3.21). Bei der Verformung kann die Festigkeit durch

die extrinsischen (Verunreinigung) und intrinsischen Gitterfehler (Gitterverzerrung) gemindert werden. Durch das Verhindern der Abgleitung der Superversetzung wird die Versprödung verursacht. Durch die Schwächung der Korngrenzenkohäsion wird die Warmfestigkeit erniedrigt (Kapitel 2).

Wenn Kohlenstoff und Sauerstoff im Ni_3Al Pulver enthalten sind, kann eine Diffusion von Sauerstoff bzw. Kohlenstoff entlang der Korngrenze stattfinden. Infolge dieser Diffusion bildet sich ein extrinsischer Gitterfehler und sorgt für die Versprödung /24-28/.

Bei der HIP-Behandlung als dynamische Erholung konnte die Warmfestigkeit bei 300°C um den Faktor 1,6 erhöht werden. Durch die zusätzliche thermische Nachbehandlung konnte sie aber nicht erhöht werden.

Für die Erhöhung der Duktilität und Warmfestigkeit von B-dotierten Ni_3Al Werkstoff können Substitutionsatome wie Cr, Hf oder Ta zugegeben werden, weil sie zur Entfernung der versprödenden Elemente durch Ausscheidung dienen /1-5/.

Nach der Untersuchung der mechanischen Eigenschaften für Ni_3Al mittels MFS-Verfahren hergestellten Materials ergeben sich folgende Schlußfolgerungen :

- 1) Bei den mittels MFS-Verfahren hergestellten $\text{Ni}_{75}\text{Al}_{25}$ und $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24} + 1300$ -Werkstoffen konnte wegen der höheren Sintertemperatur und Verunreinigung keine Zunahme der Streckgrenze mit steigender Temperatur beobachtet werden.
- 2) Zur Verbesserung der Duktilität und Verfestigung des Ni_3Al -Werkstoffes mittels MFS-Verfahren sollte die Wirkung der Substitutionsatome weiter untersucht werden.

Kapitel 5

Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurde das Metallformspritzen (MFS-Verfahren) zur Formgebung der Ni_3Al -Pulverlegierung mit guter Reproduzierbarkeit durchgeführt. Da das MFS-Verfahren ein noch junges pulvermetallurgisches Formgebungsverfahren zur Herstellung kleiner komplex geformter Massenbauteile darstellt, waren zahlreiche Herstellungsprobleme bei jedem Verfahrensschritt zu lösen, insbesondere die Verformung der Formteile bei der Binderentfernung und die benötigte lange Dauer zur Binderentfernung. Durch den Melt-Wicking-Prozeß wurde jedoch die reproduzierbare Herstellung fehlerfreier Teile ermöglicht. Daher konnte die Wirtschaftlichkeit des Prozesses verbessert werden. Durch das MFS- und das HIP-Verfahren wurden die Proben aus Ni_3Al hergestellt und danach deren mechanische Eigenschaften untersucht. Die im Lauf dieser Vorgehensweise gewonnenen Erkenntnisse können in den folgenden Punkten zusammengefaßt werden :

- 1) Bei der Untersuchung der Ni_3Al -Pulverqualität wurden hohe Gehalte an den Verunreinigungselementen Sauerstoff und Schwefel gemessen und beim B-dotierten $\text{Ni}_{76}\text{Al}_{24}$ ein Überschuß an Al festgestellt. Sie führen beide zu einer Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften.
- 2) Bei der Mischung aus 73,5 Vol.% Ni_3Al -Pulver und 26,5 Vol.% Binder (12,8 Vol.% Wachs C + 13,7 Vol.% PE520) wurden durch Viskositätsmessungen gute rheologische Eigenschaften für das Ni_3Al -Spritzgießen festgestellt.
- 3) Beim Ni_3Al -Spritzgießverfahren konnte durch die gewählten Spritzparameter eine gleichbleibende Qualität erzielt werden.
- 4) Während beim thermischen Entwachsen durch die Verdampfungsmethode die benötigte Entwachsungszeit 90 h und die kritische Kompaktdicke ϕ 6,75 mm betrug, wurde beim Entwachsen durch den Melt-Wicking-Prozeß aufgrund der Kapillarität eine umgebenden Pulverschüttung aus $< 1 \mu\text{m Al}_2\text{O}_3$ die benötigte Entwachsungszeit auf 16h und 4h (kritische Entwachsungszeit) reduziert und die kritische

Kompaktdicke auf ϕ 12 mm vergrößert. Darüberhinaus wurde die Produktionskontrolle leichter.

- 5) Bei den Versuchen zum Kompaktierungsverhalten durch Sintern und kapsellose HIP-Behandlung der Sinterkörper wurde die gesamte Herstellzeit für das Entbindern und die Verdichtung durch Melt-Wicking-Prozeß von ca. 100h auf 10h verkürzt. Die nach diesem Prozeß hergestellten Prüfkörper hatten keine Fehler. Es wurde eine gute Formstabilität, eine hohe Oberflächengüte und sehr enge Maßtoleranzen erreicht. Bei einer Verarbeitungstemperatur von 160°C wurde keine Oxidation festgestellt.
- 6) Die optimalen HIP-Parameter wurden nach den Zugversuchen bei einer HIP-Temperatur von 1100°C ermittelt. Bei der langsamen stufenweisen Abkühlung von der Homogenisierungsglühtemperatur bei 1050°C wurde ein Anstieg der Bruchdehnung von 4,7 % auf 14,2 % erreicht. Die Warmfestigkeit konnte durch diese Wärmebehandlung ab der Temperatur von 600°C um den Faktor 1,6 gegenüber der ohne Wärmebehandlung gesteigert werden.
- 7) Bei den gesinterten MFS-Proben bleibt die Zugfestigkeit mit steigender Temperatur von Raumtemperatur bis 400°C konstant. Nach der HIP-Behandlung konnte die Warmfestigkeit bei 300°C um den Faktor 1,6 erhöht werden.

Durch Metallformspritzen(MFS) konnten die Probleme beim Gießen oder HIP-Behandlungen von Bauteilen aus Ni_3Al -Werkstoffen hinsichtlich der Formgebungs- und Fertigungstechniken beseitigt werden.

Mittels dieses Verfahrens läßt sich ein Bauteil aus dem Ni_3Al -Werkstoff ohne Nacharbeit in einem Fertigungsschritt realisieren. Damit ist eine hohe Reproduzierbarkeit gewährleistet. Dies bedeutet eine hohe Wirtschaftlichkeit des Herstellungsverfahrens von Ni_3Al -Werkstoffen im Vergleich zu den konventionellen Herstellungsverfahren.

Auf der anderen Seite wurden mit dem MFS-Prozeß aufgrund der Verunreinigungen von Ni_3Al -Pulver und des Kornwachstums die mechanischen Eigenschaften des HIP-bahandelten oder gegossenem Materials nicht erreicht.

In Zukunft soll dieses Verfahren etwa durch Hinzufügen von Substitutionsatomen zur Verbesserung der Duktilität und Festigkeitssteigerung weiter entwickelt werden.

Literaturverzeichnis

- /1/ Pope, D.P. und Ezz, S.S :
"Mechanical properties of Ni_3Al and Nickel-base alloys with high volume fraction of γ ", Int.Met.Rev., 29(1984) No.3, S 136-167
- /2/ Stoloff, N.S. :
"Ordered alloys - physical metallurgy and structural applications", Int.Met.Rev., 29(1984) No.3, S123-135
- /3/ Norman, S. und Stoloff, N.S. :
"Ordered alloys for high temperature Applications", High Temperatur ordered intermetallic alloy I (ed. Stoloff, N.S. et. al.), Material Res. Symp.Proc., Vol.39(1985), S.3-27
- /4/ Stoloff, N.S. :
"Physical and mechanical metallurgy of Ni_3Al and its alloys", Int.Met.Rev., 29(1989), No.3, S.123-135
- /5/ Liu, C.T. :
"Ordered-intermetallic alloys for structural uses", Proceedings of Japan-US seminar on Superalloys, Fuji Kyoiku Kenshuscho, Susono, Japan Dec. (1984), S. 353-368
- /6/ Aoki, K. und Izumi, O. :
"Improvement in Room Temperature Ductility of the L1_2 -Type Intermetallic Compound Ni_3Al by Boron Addition", Nippon Kinzoku Gakkaischi, 43(1979), S.1190 - 1196
- /7/ Taub, A.I.; Huang, S.C. und Chang, K.M. :
"Property comparison of melt-spun ribbons and consolidated powders of $\text{Ni}_3\text{Al-B}$, High temperatur ordered intermetallic alloys I(ed. Stoloff N.S. et. al.), Mat.Res.Symp.Proc. Vol.39, (1985) S.335-342
- /8/ Taub, A.I.; Huang, S.C. und Chang, K.M. :
"High temperatur ductility minimum in rapidly solidified $\text{Ni}_3\text{Al-B}$ ", High temperatur ordered intermetallic alloys I(ed. Stoloff N.S. et. al.), Mat.Res.Symp.Proc. Vol.39, (1985) S.221-228
- /9/ Bose, A. und German. R.M. :
"Injection Molding of an Intermetallic Matrix Composite", Modern Developments in Powder Metallurgy (ed. Gustafson, D.A), APMI, Vol. 18 (1988), S.299-314
- /10/ Wright, R.N.; Williamson, R.L. und Knibloe, J.R :
"Modelling of HIPping consolidation applied to Ni_3Al powders", Powder Metallurgy, Vol.33, No.33(1990), S.253-259
- /11/ German, R.M.; Bose, A. und Stoloff, N.S. :
"Powder processing of high temperature aluminides", High temperatur ordered intermetallic alloys III(ed. Stoloff N.S. et. al.), Mat.Res.Symp.Proc. Vol.133, (1989) S.403-414

- /12/ Diehl, W.; Buchkremer, H.P.; Stöver, D. und Kaiser, H. :
 "Spritzgießen von Superlegierungen und deren Kapsellose HIP-Behandlung",
 Werkstoff u. Innovation, Jahrg. 1, Nr.4(1988), S.48-51
- /13/ Diehl, W. und Stöver, D. :
 "Injection Moulding of Superalloys and Intermetallic Phases", Metal Powder
 Report, Vol.45, No.5 (1990), S.333-338
- /14/ Beuers, J; Lang, E. und Poniatowski, M. :
 "Pulvermetallurgischer Spritzguß-ein neues PM-Formgebungsverfahren eröffnet
 neue Anwendungsgebiete für die Pulvermetallurgie", Metall, 43.Jahrgang, Heft 10,
 Okt.(1989), S.963-967
- /15/ Verduzco, B.
 "Starting and Managing a Profitable MIM Company", Metal Powder Report, May,
 1990, S. 343 - 344
- /16/ Pease III, L. :
 "Overview of MIM in North America, World Market Size and Forecast", Metal
 Powder Report, May, 1990, S. 345 - 354
- /17/ Bose, A.und German, R.M. :
 "Potential of Powder Injection Molding and Hot Isostatic Pressing of Nickel
 Aluminide Matrix Composites", Industrial Heating, May (1988), S.38-41
- /18/ German, R.M. :
 "Powder Injection Modling", Metal Powder Industries Federation, Princeton
 New Jersey (1990)
- /19/ Koch, C.C. :
 "Rapid solidification of intermetallic compounds", International Materials
 Reviews, Vol.33, No.4, (1988) S.201-219
- /20/ Liu, C.T.; White, C.L. und Horton, J.A. :
 "Effect of Boron on Grain-Boundaries" in Ni_3Al ", Acta metall. Vol.33, No.2,
 (1985), S.213-229
- /21/ Huang, S.C.; Taub, A.I. und Chang, K.M. :
 "Boron Extended Solubility and Strengthening Potency in Rapidly Solidified
 Ni_3Al ", Act metall. Vol.32. No.10, (1984), S.1703-1707
- /22/ Huang, S.C. und Ritter, A.M. :
 "Microstructure of atomized Ni_3Al -B powder", J.Mater.Res., Vol.4, No.2.
 Mar/Apr (1989) S.288-293
- /23/ Liu, C.T. und Takeyama, M :
 "Effect of Preoxidation and Grain Size on Ductility of a Boron-Doped Ni_3Al at
 Elevated Temperatures", Acta metall. Vol.37, No.10, (1989) S.2681-2688
- /24/ Huang, S.C.; Briant, K.M.; Chang, A.I. und Hall, E.L. :
 "Carbon effects in rapidly solidified Ni_3Al ", J.Mater. Res.1(1), Jan/Feb (1986)
 S.60-67

- /25/ White, C.L und Stein, D.F :
 "Sulfur segregation to grain boundaries in Ni_3Al and $\text{Ni}_3(\text{Al,Ti})$ alloys"
 Metallurgical Transactions A, Vol.9A, Jan. (1978) S.13-22
- /26/ Briant, C.L. und Taub, A.I. :
 "Grain boundary segregation of boron and sulfur and its effect on ductility in rapidly solidified Ni-Base L_{12} compounds", Acta metall., Vol.36, No.10, (1988) S.2761-2770
- /27/ Liu, C.T und White, C.L. :
 "Dynamic Embrittlement of Boron-Doped Ni_3Al Alloys at 600°C ", Acta metall., Vol.35, No.3, (1987) S.643-649
- /28/ Takeyama, M und Liu, C.T. :
 "Grain-Boundary Contamination and Ductility Loss in Boron-Doped Ni_3Al ", Metall. Trans. A, Vol.20A, Oct. (1989) S. 2017-2023
- /29/ Fuchs, G.E. und Stoloff, N.S :
 "High Cycle Fatigue in Polycrystalline $\text{Ni}_3\text{Al}+\text{B}$ ", Scripta Metallurgica, Vol.21, (1987), S.863-868
- /30/ Maurer, R.; Galinski, G.; Laag, R. und Kaysser, W.A. :
 "Structural and chemical composition of Ni-Al-powders", (ed. Liu. C.T. et.al.) Mater. Res. Symp. Proc. Vol.133 (1988) S.421-425
- /31/ Harald, K. :
 "Einführung in die Röntgenfeinstrukturanalyse", Braunschweig, Wiesbaden :Vieweg, 1980
- /32/ Bremer F.J.:
 "Kristallwachstum, Phasendiagramm und Ordnungs-Unordnungs-Reaktion im Konzentrationsbereich der Ni_3Al -Phase", Diss. RWTH Aachen(1988)
- /33/ Schatt, W. :
 "Pulvermetallurgie Sinter- und Verwundwerkstoffe", Dr.Alfred Hüthig Verlag Heidelberg (1986)
- /34/ Riley G.S., Mann S. and Jesse R.O. :
 "Angles of Repose of Cohesive Powders", Journal of Powder and Bulk Solids Technology, Vol.2 (1978), S.15 - 18
- /35/ Baker, I.; Ichishita, F.S.; Surprenant, V.A. und Schulson, E.M. :
 "Rapidly Solidified and Annealed Powders of Ni_3Al ", Metallography 17 (1984) S.299-314
- /36/ Baker, I.; Horton, J.A. und Schulson, E.M. :
 "Transmission Electron Microscopy of Rapidly Solidified Powders of Ni_3Al ", Metallography 19 (1986) S.63-74
- /37/ Baker, I.; Ichishita, F. und Schulson, E.M. :
 "The structure of rapidly solidified powders of Ni_3Al and $\text{Ni}_3\text{Al} + \text{B} + \text{Ti}$ ", (ed. Kear, B.H. und Giessen, B.C.) Mater. Res. Symp. Proc. Vol.28 (1984) S.395-399 ; Amsterdam, North-Holland

- /38/ Khadkikar P.S. :
"Microstructures and Properties of two-phase nickel-aluminides and an investigation of the role of boron in ductilizing Ni₃Al", Ph.D., Case Western Reserve Uni. May (1988)
- /39/ Aoki K., Izumi O. :
"Defect Structures and Long-Range-Order Parameters in Off-Stoichiometrie Ni₃Al", Phys.Stat.Sol. (a)32(1975), 657-664
- /40/ Onoda, G.Y. :
"The Rheology of Organic Binder Solutions", Ceramic Processing Before Firing, Onoda, G.Y. and Hench, L.L.(eds.), John Wiley and Sons, New York, NY, 1978, SS. 235-251
- /41/ Chung, C.I.; Rhee, B.O.; Cao, M.Y. und Liu, C.X. :
"Requirements of Binder for Powder Injection Molding", Advances in Powder Metallurgy, Vol.3, (1989) S. 67-78
- /42/ German, R.M. :
"Optimization of the Podwer-Binder Mixture for Powder Injection Molding," Advances in Powder Metallurgy, Vol.3 (1989) S. 51-66
- /43/ Barth, W.P. :
"Pulvermetallspritzgießen ein Beitrag zur Verarbeitung Ultrahoch-Gefüllter Kunststoffe, Diss. RWTH Aachen, 1988
- /44/ Lenk, R.S. :
"Rheologie der Kunststoffe", Carl Hanser Verlag München 1971
- /45/ Hoechst-Wachs C, "Mikropulver PM für die Pulvermetallurgie", Datenblatt, WA32 (1/1986)
- /46/ Hoechst-Wachse, "Wachse auf Basis Rohmontanwachs, Polyolefinwachse, Wachse auf anderer Basis", Datenblatt, WA30(11/1988)
- /47/ Bennet, H. :
"Industrial Waxes", Volume I, Chemical Publisching Company, New York, 1963
- /48/ Illmann, G.; Schmidt, H.; Payer, W. und Diethsche, W. :
"Wachse", Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, Bartholomé, E. et.al (eds.), Verlag Chemi Wienheim Deerfield Beach, Florida Basel, Band 24, S.1-46.
- /49/ Warren J., German R.M.:
"The Effect of Powder Characteristics on Binder Incorporation for Injection Molding Feedstock", Modern Developments in Powder Metallurgy, Vol. 18, (ed. Grmmeson P.U. et al), Metal Podwer Industries Federation, Princeton, NJ, 1988, S. 392 -402
- /50/ Greim, J. :
"Keramische Formmaseen-Anwendung und Verarbeiten durch Spritzgießen", Neue Werkstoffe und Verfahren beim Spritzgießen, VDI Verlag., 1990, S.81-100

- /51/ Bauer, H. :
"Flüssigkeiten mit NEWTONschen Fließverhalten", Fließverhalten von Stoffen und Gemischen, Hüthig und Wolf Verlag, Heidelberg, 1986, S. 101-146
- /52/ Issitt, D.A und James. J.P. :
"Rheology of mixed powder plastisols", Powder Metallurgy, Vol.29. No.4, (1986), S. 259-263
- /53/ Martyn, M.T.; Issitt. D.A.; Haworth, B. und James, P.J. :
"Injection moulding of powders", Powder Metallurgy, Vol.31, No.2, (1988), S.106-111
- /54/ Menges, G. :
"Einführung in die Kunststoffverarbeitung", Carl Hanser Verlag München Wien
- /55/ German, R.M. :
"Theory of Thermal Debinding", The International Journal of Powder Metallurgy, vol.23, No.4, 1987, S. 237 -245
- /56/ Lin, S.T. und German, R.M. :
"Extraction Debinding of Injection Molded Parts by Condensed Solvent", Powder Metallurgy International, Vol.21, No.5, (1989), S.19-24
- /57/ Schubert, H. :
"Kapillarität in porösen Feststoffsystem", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York 1982
- /58/ Neumann, A.W. und Seil, von P.J. :
"Die Oberflächenspannung fester Körper", Angew. Chem. 78.Jahrg. Nr.6, (1966) S. 321-331
- /59/ Waikar, R.J. und Patterson, B.R. :
P/M Injection Molding", Horizons of Powder Metallurgy, Part II, Kaysser, W.A. und Huppmann, W.J. (eds.), Verlag Schmid, Freiburg, Federal Republic of Germany, (1986), S. 661-665
- /60/ Reijnen, P. und Firatil, A.C. :
"Sinterung und Gefügentwicklung in der Keramik", Vorlesungsumdruck, RWTH Aachen
- /61/ Scholze, H. :
"Keramik", Springer-Verlag Berlin Heidelberg New-York Tokyo 1983
- /62/ Liu, C.T. :
"Orderd Intermetallics and Nickel-Base Superalloys", Spring College on "Metallic Materials" (11. May - 19. June 1987)
- /63/ Hansen M. und Anderko K.:
Constituion of Binary Alloys, 2nd ed., McGraw Hill, New York(1958)118
- /64/ Singleton M.F., Murray J. and Nash P.:
Binary Alloy Phase Diagramm Vol 1, American Society for Metals(1987)

- /65/ Hilpert, K.; Kobertz, D.; Venugopal, V.; Miller, M.; Gerads, H.; Bremer, F.J. und Nickel, H. :
"Phase Diagram Studies on the Al-Ni System", Z.Naturforsch. A42(1987), S.1327-1332
- /66/ Westbrook J.H. :
"Temperature dependence of the hardness of secondary phases common in turbine bucket alloys", Trans. Met. Soc. AIME 209(1957) 889
- /67/ Flinn, P.A.:
"Theory of Deformation in Superlattices", Trans. Met. Soc. AIME 218(1960) 145
- /68/ Schulson, E.M.:
"Flow and fracture of Zr_3Al ", International Metals Reviews, Vol.29, No.3 (1984), S.195-209
- /69/ Liu, C.T. :
"Physical metallurgy and mechanical properties of ductile ordered alloys (Fe, Co, Ni) $_3$ V, International Metals Reviews, Vol.29, No.3 (1984), S.168-194
- /70/ Taub, A.I.; Chang, K.M. und Huang, S.C. :
"Effects of processing and impurities on the elevated temperature ductility loss in rapidly solidified Ni_3Al -B", Rapidly Solidified Materials (edi. Peter, W. et. al) Proceeding of an international Conference San Diego, California, USA, 3-5 Feb.1985
- /71/ Liu, C.T. und White, C.L.:
"Design of ductile polykristaline Ni_3Al alloys", Mat.Res.Soc.:Symp.Porc. 39(1985)S.365
- /72/ White, C.L. und Choudhury, A.:
"Grain boundary and surface segregation in Boron doped Ni_3Al ", Mat.Res.Soc.:Symp.Porc. 81(1987), S.427
- /73/ Baker, I.; Schulson, E.M. und Michael, J.R.:
"The effect of boron on the chemistry of grain boundaries in stoichiometric Ni_3Al ", Philos.Mag.B., Vol.57, No.3(1988), S.379-385
- /74/ Dasgupta, A.; Smedskjaer, L.C.; Legnini, D.G. und Siegwil, R.W.:
"Positron annihilation study of boron-doped Ni_3Al ", Materials Letters Vol. 3, No.11(1985), S.457-461
- /75/ Makenz R.A.O.; Vaudin, M.D.und Sass, S.L.:
in Proc.Materials Research Society Spring Meeting "Interfacial structure, properties and design", Rono, NV, Apr.1988
- /76/ Weihs, T.P.; Zinoviev, V., Viens, D.und Schulson, E.M.:
"The strength, hardness and ductility of Ni_3Al without boron." Acta Metall., 35(1987)1109-1118
- /77/ Izumi, O. und Tagasugi, J.:
"Mechanisms of ductility improvement in $L1_2$ compounds", J.Mat.Res., 3(3), May/Jun(1988), S.426-440

- /78/ Taub, A.J.; Briant, C.L.; Huang, S.C.; Chang, K.M. und Jackson, M.R. :
"Ductility in boron doped, nickel-base $L1_2$ alloys processed by rapid solidification", *Scr.Met.*, Vol.20, (1986), S.129-134
- /79/ Baker, I. und Schulson, E.M. :
"On Grain boundaries in nickel-rich Ni_3Al ", *Scr.Met.*, Vol.23, (1989), S.1883-1886
- /80/ Kear, B.H. und Wilsdorf, H.G.F. :
"Dislocation configurations in plastically deformed polycrystalline Cu_3Au alloys", *Trans.AIME* Vol. 224 April(1962), S.382-386
- /81/ Takeuchi, S. und Kuramoto, E. :
"Temperatur und orientation dependence of the yield stress in Ni_3Ga single crystals", *Acta Metall.*, Vol.21, April(1973), S.415-425
- /82/ Paidar, V. Pope, D.P und Vitek, V.:
"A theory of the anomalous yield behavior in $L1_2$ ordered alloys", *Acta Metall.* Vol.32, No.3(1984), S.435-448
- /83/ Khadkikar, P.S.; Vedula, K. und Shabel, B.S.:
"The role of boron in ductilizing Ni_3Al ", *Metall.Trans.*, Vol.18A, March(1987), S.425-428
- /84/ Takeyama, M. und Liu, C.T.:
"Effects of grain size and test temperature on ductility and Fracture behavior of a B-doped Ni_3Al alloy, *Acta Metall.* Vol. 36, No.5(1988), S.1241-1249
- /85/ Kim, M.S.; Hanada, S.; Watanabe, S. und Izumi, O.:
"Effect of grain size on strength, ductility and fracture in recrystallized Ni_3Al doped with boron,
Trans.Jpn.Inst.Met., Vol.29, No.4(1988), S.274-283
- /86/ Hack, G.A.J.; Eggar, J.W. und Symonds, C.H. :
"A comparison of APK 1 consolidated at HIP Temperatures above and below the Boride solvus", in *Powder Metallurgy Superalloys, Aerospace Materials for the 1980's, metal powder report conference Mövenpick/Holiday Inn, Zürich*, Vol.2, 18-20.Nov.1980, S.20.1 - 50
- /87/ Schulson, E.M.; Baker, I. und Frost, H.J. :
"The strength and ductility of intermetallic compounds : Grain size effects", *Mat.Res.Soc.* Vol. 39(1985) S.195 - 205
- /88/ Taunt, R.J. und Ralph, B. :
"Observations of the fine structure of superdislocations in Ni_3Al by field-ion microscopy", *Philos.Mag.*, Vol.30(1974), S.1379-1394
- /89/ Yamaguchi, M.; Paidar, V. und Pope, D.P. :
"Dissociation and core structure of $\langle 110 \rangle$ screw dislocations in $L1_2$ ordered alloys
I. Core structure in an unstressed crystal", *Philos.Mag.A*, Vol.45, No.5(1982), S.867-882

/90/ Destefani, J.D. :

"Advances in intermetallics", Advanced Materials & Processes 2/89, S.37-41

/91/ Schubert, H. :

"Optimierung der Größe und Porosität von Instantagglomeraten in bezug auf eine schnelle Durchfeuchtung", Verfahrenstechnik Vol.12, No.5(1978), S.296-301

Danksagung

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit am Institut für Angewandte Werkstoffforschung des Forschungszentrum Jülich.

Herr Prof. Dr. rer. nat. R. Hecker, der mir die Möglichkeit gab, diese Arbeit durchführen, gilt mein besonderer Dank für seine stetigen Förderungen und wissenschaftliche Betreuung, die zur vorliegenden Arbeit entscheidend beigetragen haben.

Bedanken möchte ich mich weiterhin bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. E. El-Magd für die Übernahme der Koreferates sowie bei Herrn Univ.-Prof. Dr.-Ing. D. Bohn für die Übernahme des Vorsitzes.

Den Herren Dr. D. Stöver, Dr. H. P. Buchkremer und Dipl.-Ing. W. Diehl danke ich für die zahlreichen und hilfreichen Diskussionen.

Allen Mitarbeitern des IAW sowie des Lehr- und Forschungsgebietes Werkstoffkunde/RWTH Aachen, die durch ihren persönlichen Einsatz den Fortgang dieser Arbeit gefördert haben, danke ich für die gute Zusammenarbeit und die tatkräftige Unterstützung.

Insbesondere möchte ich in dieser Arbeit und mit dieser Arbeit meinen Eltern und meiner Familie für ihre Unterstützung während meiner gesamten Ausbildung danken.

Jül-2724

Februar 1993

ISSN 0366-0885