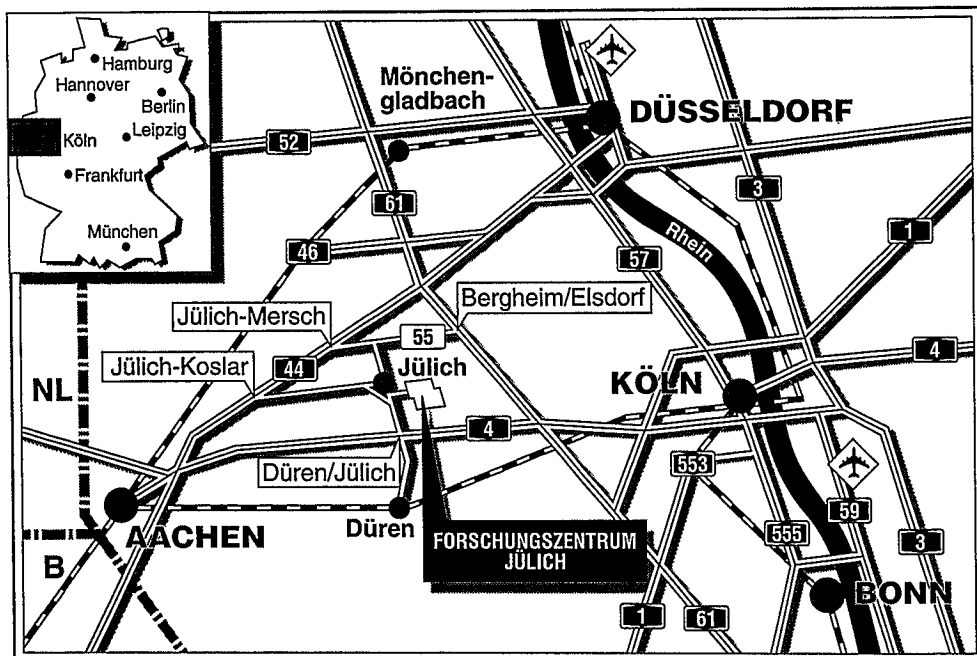


Institut für Angewandte Werkstofforschung

Pulvermetallurgischer Spritzguß von Niob-Superlegierungen

Martin Dropmann



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2773

ISSN 0944-2952

Institut für Angewandte Werkstofforschung Jül-2773

D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

Postfach 1913 · D-5170 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

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

Pulvermetallurgischer Spritzguß von Niob-Superlegierungen

Martin Dropmann

Abstract

The new Metal Injection Molding (MIM) technique utilizes the shaping of plastic injection molding to produce of powder metallurgy parts.

After applying a suitable binder, the powder can be processed in an injection molding machine as a highly filled suspension. In a subsequent step, the formed part is debound. Afterwards, the final metal part is solidified by sintering.

In the work herewith presented, the MIM process was applied to two Niobium-base superalloys, i.e. C-129-Y and C-3009.

As high temperature alloys with a comparatively low specific weight, they are ideal candidates for a space and aviation application. However, until now, their low oxidation resistance at elevated temperature as well as extreme manufacturing problems have opposed a broad industrial use. The later can be mastered by the MIM-technology, but due to the specific mechanical properties of Niobium-superalloys, the selected materials as well as the processing conditions have to meet extreme requirements in order to minimize the uptake of non-metallic impurities.

Problems are encountered with the immediate oxidation of Niobium-superalloy particles as exposed to air as well as the complete removal of binder polymer chains composed of carbon and oxygen. Therefore, contrary to the general practise in MIM, coarse powders are preferred to minimize non metal purities.

With general relevance to the processing technique, the present work documents the complex flow behaviour of MIM-feedstock as well as the significance of rheological studies. They lead to the minimal amount of binder necessary to mix a flowable feedstock, which is crucial for a successful realization of the entire process. Furthermore, rheological studies can qualify the homogeneity of the mixture as well as the wetting behaviour of the binder

Even if the flowability of the mixture is guaranteed, molding remains to be a critical processing step. Compared with unfilled polymers the PM-feedstock's increased thermal conductivity, the reduced viscoelastic properties and a possible separation of components deteriorate the

overall moldability. Furthermore, injection molding of Niobium-superalloy needs specific precautions respecting the coarse particles. These precautions are exemplary for the general use of coarser powders, which is of economical importance.

As thermophysical data are essential to simulate the filling behaviour, an appropriate model is presented, that determines the thermal conductivity as a function of the solid loading and the solid's as well as the binder's thermal conductivity.

With a combination of different debinding techniques, molded parts were debound within about 11 h. As thermogravimetric measurements indicate, a further optimization of this processing step is possible.

Requirements for high performance were only met by MIM-parts made out of C-3009. With the carbodithermic reduction mechanism the binder's carbon will reduce the oxygen at appropriate processing conditions by forming carbonmonoxide. This will lead to parts with a high chemical purity despite the initial contamination and despite the chosen grain size distribution.

Mechanical properties of containerless HIP'ed MIM samples exhibited an ultimate tensile strength of 230 MPa at 1400 °C and a creep rupture at 150 MPa and 1000°C after 870 h. That was in the range of wrought processed and or just container HIP PM-material.

This thesis evidences, that the existing processing problems with Niobium-superalloys can be prevailed by using the metal injection molding technique. Near net shape parts, that meet the requirements of the space and aviation industry can be manufactured. Still, the problem of an effective corrosion resistance needs to be solved to use these materials more widely.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung	1
2	Zielsetzung und Vorgehensweise	3
2.1	Zielsetzung	3
2.2	Vorgehensweise	4
3	Zum Verfahren PM-Spritzguß	5
3.1	Verfahrensablauf	6
3.2	Wirtschaftliche Aspekte	9
4	Herstellen einer fließfähigen Mischung aus Pulver und Binder	11
4.1	Ausgangsmaterialien	11
4.1.1	Pulver	12
4.1.2	Binder	15
4.2	Bestimmen des notwendigen Binderanteils	18
4.2.1	Grundgleichungen, Nomenklatur	19
4.2.2	Minimaler Binderanteil	20
4.2.3	Abhängigkeit zwischen Pulvercharakteristik und minimalem Binderanteil	21
4.2.4	Zusammenfassung	24
5	Fließverhalten	25
5.1	Grundbegriffe rheologischer Betrachtungen	27
5.2	Rheologie von Suspensionen	30
5.2.1	Modelle	31
5.2.2	Makroskopische Aspekte	31
5.2.3	Mikroskopische Aspekte	33
5.2.4	Zusammenfassung	36
5.3	Rheometer für PM-Spritzgußmassen	37
5.3.1	Anforderungen an das Kapillarviskosimeter	39
5.3.2	Konstruktion des Kapillarviskosimeters	40

5.4	Rheologische Untersuchungen an PM-Spritzgußmassen.....	4 3
5.4.1	Vorgehen und Auswertung	4 3
5.4.2	Aussagefähigkeit.....	4 4
5.4.3	Rheologische Fließkurve von PM-Feedstock aus Nb-Superlegierungspulver.....	4 6
6	Thermische Stoffdaten von PM-Feedstock.....	5 0
6.1	Spezifische Wärme.....	5 1
6.2	Wärmeleitfähigkeit.....	5 1
6.2.1	Vorgehen und Auswertung	5 2
6.2.2	Ergebnisse	5 2
6.2.3	Auswahl eines geeigneten Modells.....	5 3
6.3	Zusammenfassung.....	5 6
7	Prozeßschritte Spritzguß und Entbindern.....	5 8
7.1	Spritzgießen.....	5 8
7.1.1	Konstruktive Anforderungen.....	5 9
7.1.1.1	Plastifizieraggregat.....	5 9
7.1.1.2	Werkzeug.....	6 0
7.1.2	Prozeßführung.....	6 2
7.1.2.1	Formfüllung.....	6 3
7.1.2.2	Erstarrung.....	6 6
7.1.2.3	Aufbereitung	6 9
7.1.2.4	Zusammenfassung	7 1
7.2	Entbindern.....	7 2
7.2.1	Einleitung.....	7 2
7.2.2	Durchführung der Entbinderung.....	7 3
7.2.3	Zusammenfassung.....	8 0
8.	Niob-Superlegierungen.....	8 1
8.1	Entwicklung und Einsatz	8 1
8.2	Konsolidierung.....	8 3
8.2.1	Versuchsdurchführung.....	8 4
8.2.2	Eigenschaften konsolidierter PM-Spritzgußteile	8 6
8.2.2.1	Mikrostruktur	8 6
8.2.2.2	Verunreinigung	8 9
8.2.2.3	Mechanische Eigenschaften	9 1
8.3	Zusammenfassung.....	9 4

9	Zusammenfassung und Ausblick.....	9 6
10	Literatur.....	9 9
11	Nomenklatur.....	123
12	Anhang.....	125

1 Einleitung

Pulvermetallurgische (PM) Fertigungsverfahren konnten sich in der Vergangenheit auf einem breiten Gebiet der endkonturnahen Fertigung durchsetzen. Mit ihnen lassen sich einerseits Massenartikel wirtschaftlich herstellen, andererseits werden werkstoffkundliche Anforderungen wie beispielsweise spezifische Gefügestrukturen oft nur von Bauteilen aus konsolidierten Pulvern erfüllt /1, 2/.

Werkstoffe aus hochschmelzenden Metallen werden in der Regel nach pulvermetallurgischen Methoden hergestellt /3/. Einbaufertige Konstruktionsteile können in wenigen Fertigungsschritten bei geringem Energieaufwand und nahezu vollständiger Ausnutzung der eingesetzten Werkstoffe gefertigt werden /4/.

In jüngster Zeit wurden mit dem Verfahren des pulvermetallurgischen Spritzgießens Möglichkeiten geschaffen, wesentliche Nachteile der traditionellen PM-Formgebungsverfahren zu beseitigen. Durch Zugabe eines Plastifizierungsmittels lassen sich Metallpulver in einer fließfähigen Masse zu Bauteilen von größerer geometrischer Komplexität formen /5/. Bei quasihydrostatischen Bedingungen ergeben sich Bauteile gleichmäßiger Dichte /6/.

Das Formgebungsverfahren PM-Spritzguß basiert auf dem Prinzip der Kunststoff-Spritzgußtechnik. Jedoch werden unter der Zielsetzung, geformte Bauteile nach rückstandsloser Binderentfernung über Sintern zu dichten Sinterkörpern zu konsolidieren, Mischungen mit einem sehr hohen Pulveranteil verarbeitet, die sich in ihrem Formgebungs- und Erstarrungsverhalten von Kunststoffen unterscheiden.

Während die Vereinigten Staaten von Amerika und Japan den Markt, für den bis zum Jahr 1996 weltweit ein Umsatz von mehr als 10 Milliarden Dollar prognostiziert wird, beherrschen, konnte sich das Verfahren in Europa nur wenig etablieren /7-11/. Hier

überwiegen bislang die Zweifel an einer ökonomischen Durchführbarkeit und es fehlen Vorstellungen möglicher Bauteilgeometrien für die konstruktive Umsetzung.

Gerade die Herstellung von Bauteile aus hochschmelzenden Legierungen durch das PM-Spritzgießen kann sinnvoll sein /12/, da häufig andere konventionelle Fertigungstechniken wie das Gießen oder Schmieden für komplexe Bauteile aus diesen Legierungen nicht möglich sind. Unter ihnen zeichnen sich Niob-Superlegierungen durch gute Hochtemperaturfestigkeit bei geringer Dichte und hoher Wärmeleitfähigkeit aus. Hierdurch sind sie geeignete Konstruktionswerkstoffe für Bauteile in Triebwerken, für Verbrennungsanlagen oder andere Hochtemperaturanwendungen /13/.

Eine aus wirtschaftlicher Sicht sinnvolle Fertigung von Massenbauteilen mit dem Verfahren "PM-Spritzguß" muß jedoch die speziellen Werkstoffeigenschaften von Niob-Superlegierungen berücksichtigen. Diese erfordern die Einhaltung engster Grenzwerte hinsichtlich der Verunreinigungen durch nichtmetallische Elemente und stellen somit höchste Anforderungen sowohl an die Ausgangsmaterialien als auch an die Prozeßtechnik und Prozeßführung /14/.

2 Zielsetzung und Vorgehensweise

2.1 Zielsetzung

Unter den hochwarmfesten Legierungen auf der Basis von Refraktärmetallen, zählen Niob-Superlegierungen zu den leichtesten, und sind damit attraktive Werkstoffe für die Luft- und Raumfahrt. Extreme Fertigungsprobleme verhinderten eine breite industrielle Anwendung der Legierungen. Für pulvermetallurgische Fertigungsverfahren werden herstellungs- und werkstoffbedingt Niob-Superlegierungspulver irregulärer Kornform angeboten. Sie bilden bei der Behandlung an Luft eine Oxidschicht aus, so daß zur Reduktion des Sauerstoffeintrags bevorzugt grobe Pulverkörner Verwendung finden.

Bei dem hier angewendeten Verfahren "PM-Spritzguß" kommen jedoch feinkörnige ($<20\text{ }\mu\text{m}$), sphärische Metallpulver zum Einsatz.

Ziel der vorliegenden Arbeit ist es, die Verarbeitbarkeit von Niob-Superlegierungen durch den PM-Spritzguß zu zeigen.

Unter verfahrenstechnischen Aspekten muß geprüft werden, ob grobe Pulver mit irregulärer Kornform durch das Spritzgießen verarbeitet werden können. Hierbei muß eine Methode gefunden werden, die Fließfähigkeit der Mischung zu bewerten. Wesentliche Einflußgrößen auf die Formteilqualität sollen herausgearbeitet werden, wobei eine werkstoffübergreifende Sicht der interessierenden Fragestellungen angestrebt werden soll.

Unter werkstoffkundlichen Aspekten soll untersucht werden, ob die kommerziellen Niob-Superlegierungen C-129-Y und C-3009 durch das PM-Spritzgießverfahren zu dichten Sinterkörpern mit geringen Verunreinigungen an nichtmetallischen Elementen geformt werden

können. In orientierenden Untersuchungen sollen die thermomechanischen Eigenschaften von gesinterten PM-Spritzgußteilen erfaßt werden, wobei eine Optimierung der Konsolidierungsschritte nachfolgenden Studien überlassen bleiben soll.

2.2 Vorgehensweise

Im Anschluß an eine einführende Beschreibung aller Prozeßschritte werden in Kapitel 4 die Anforderungen an Binder und Pulver diskutiert und die Eigenschaften der eingesetzten Ausgangsmaterialien vorgestellt. Ein allgemeiner Teilabschnitt bewertet Ansätze, über die reine Pulvercharakteristik den notwendigen Binderanteil zu ermitteln und empfiehlt eine Methode zu seiner Bestimmung. Der entscheidende Einfluß der Bindemittelkonzentration auf die erfolgreiche Durchführbarkeit des Verfahrens wird erarbeitet, wobei die umfassende Betrachtung sowohl die komplexen rheologischen Vorgänge als auch die Mechanismen bei der Binderaustreibung einschließt.

In Vorbereitung auf eine analytische Beschreibung prozeßrelevanter Vorgänge wird neben experimentellen Untersuchungen der Werkstoffkennwerte auch ein allgemein gültiges Modell zur Berechnung der Wärmeleitfähigkeit vorgestellt.

Kapitel 7 dokumentiert die Durchführung des Verfahrens mit Niob-Superlegierungspulver, wobei die werkstoffkundlichen Aspekte einem eigenen Kapitel vorbehalten bleiben.

3 Zum Verfahren PM-Spritzguß

Das Verfahren "PM-Spritzgießen", auch im deutschen Sprachraum kurz MIM (Metal Injection Molding) genannt, kombiniert die pulvermetallurgische Herstellungsrouten mit dem Formgebungsverfahren "Spritzgießen" aus der Kunststofftechnik.

Pulvermetallurgische Fertigung bedeutet höchste Produktivität bei nahezu vollständiger Ausnutzung des eingesetzten Materials und geringem Energieaufwand. Neben diesen wirtschaftlichen Aspekten machen häufig technologische Kriterien den pulvermetallurgischen Weg erforderlich. So lassen sich Gefüge definiert einstellen, unterschiedliche Werkstoffpaarungen kombinieren und hochschmelzende Legierungen verarbeiten /15/.

Das Kunststoffspritzgießen ermöglicht die Herstellung komplizierter Teile ohne Nachbearbeitung bei hohem Automatisierungsgrad. Aufgrund der wirtschaftlichen Bedeutung der Kunststoffverarbeitung gehören eine Vielfalt von Maschinentypen, normierte Werkzeugsysteme sowie ausgereifte analytische Methoden zur Auslegung von Anlagenteilen und Betriebspunkt zum Stand der heutigen Technik.

Die wesentlichen Nachteile der traditionellen Formgebung durch Pulverpressen werden durch das Spritzen der Pulver in Verbindung mit einem Plastifizierungsmittel beseitigt /16, 17/: Zum einen lassen sich komplizierte Geometrien mit Bohrungen, Wanddickensprüngen und Hinterschneidungen realisieren, zum anderen zeichnen isotrope mechanischen Eigenschaften die Sinterteile aus, da durch hydrostatische Formgebungsdrücke im Gegensatz zu konventionellen PM-Verfahren störende Dichtegradienten vermieden werden können /18/.

3.1 Verfahrensablauf

Voraussetzung für die Formgebung ist eine fließfähige Masse aus dem verwendeten Metallpulver und einem Bindemittel. Diese PM-

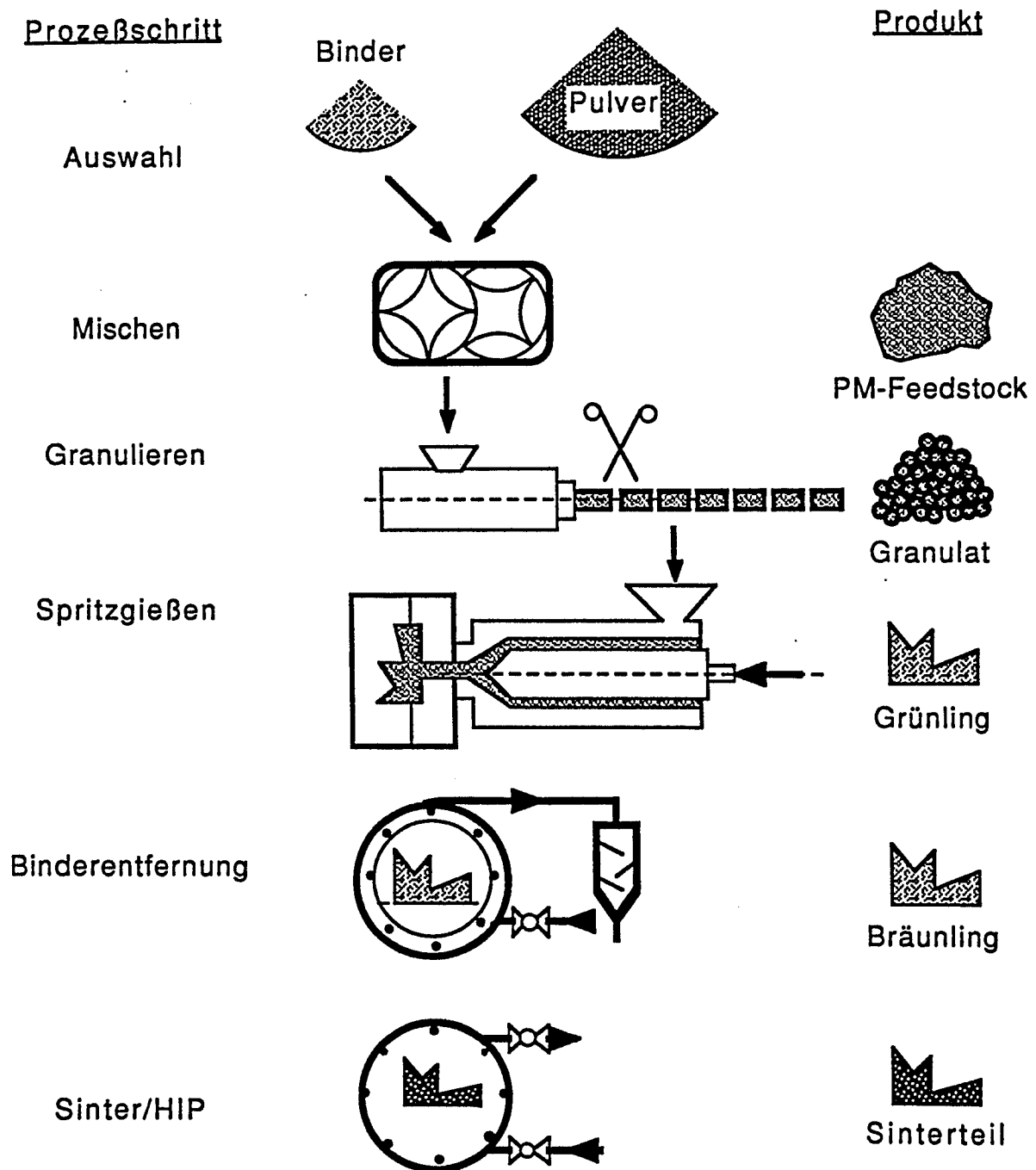


Abb. 3.1: Verfahrensablauf

Spritzgußmasse - auch "Feedstock" genannt - wird nach der Auswahl geeigneter Ausgangsmaterialien über Mischen der beiden Komponenten hergestellt. Als Granulat wird dieser Feedstock in die Schneckenmaschine eingegeben und zu einem Bauteil, dem sogenannten Grünling, geformt.

Die Spritzgießmaschine erfüllt dabei die folgenden Funktionen: Auf dem Weg zur Düse des Plastifizieraggregates wird der Binderanteil aufgeschmolzen, die Masse homogenisiert und dort als dosiertes Volumen bereitgestellt. Nach dem Einspritzen erfolgt eine Nachdruckphase zur Kompensation der thermischen Schwindung. Danach wird gegen die gefüllte Form erneut dosiert; nach Öffnen und Entnehmen des Bauteils aus der Form beginnt der nächste Zyklus.

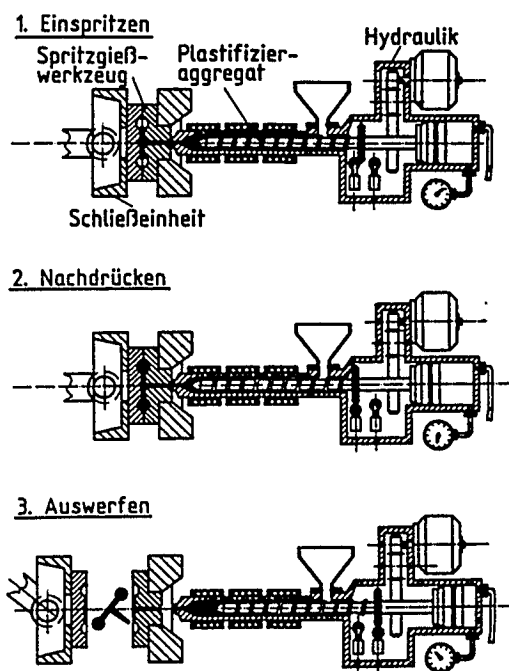


Abb. 3.2: Spritzgußprozeß: Anlagenteile und Ablauf /19/

Die benötigte Zykluszeit für die Formgebung ergibt sich aus Abbildung 3.3. Bei erhöhter Wärmeleitfähigkeit der PM-Spritzgußmassen lassen sich jedoch die notwendige Nachdruck- und Kühlzeit verringern, so daß insgesamt kürzere Zykluszeiten möglich sind.

Nach der Formgebung muß die Verarbeitungshilfe "Binder" aus dem gespritzten Formteil unter Beibehaltung der Geometrie möglichst rückstandsfrei ausgetrieben werden. Die Entbinderung gilt trotz aller Fortschritte bei der Binderentwicklung als der langwierigste Prozeßschritt und beschränkt mit den derzeitigen Bindersystemen eine wirtschaftliche Anwendung des Verfahrens auf dünnwandige Bauteile /20/.

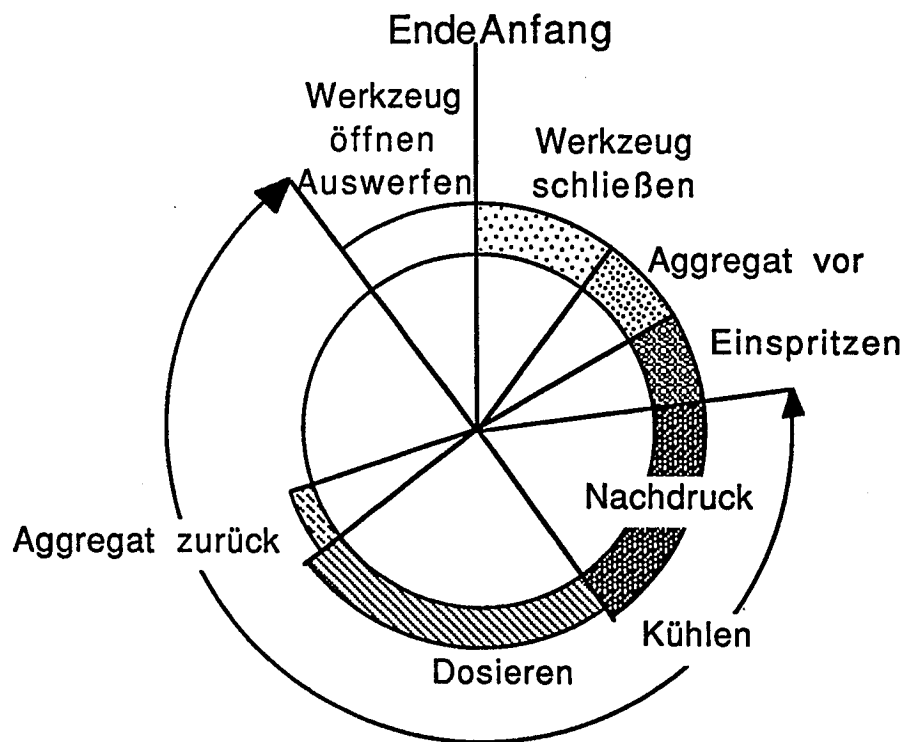


Abb. 3.3: Spritzgußzyklus: Ablauf und Zeiten /21/

Das schwache Gerüst der Metallpulver, der "Bräunling", wird im Anschluß über Sintern konsolidiert, wobei idealerweise das Abdampfen von Binderresten von der Ausbildung erster Sinterbrücken überlagert wird.

Bei Bauteilen aus Hochleistungswerkstoffen wird in der Regel ein kapselloses Endverdichten über heißisostatisches Pressen (HIP) nachgeschaltet /22-24/.

3.2 Wirtschaftliche Aspekte

Bei der Durchführung der oben beschriebenen Prozeßschritte kommen verschiedene Geräte zum Einsatz, deren Betriebsparameter überwiegend empirisch nach der "trial and error Methode" bestimmt werden. Dieser apparative und methodische Aufwand amortisiert sich lediglich bei einer Großserienfertigung komplexer Bauteile (Abb. 3.3) /25/.

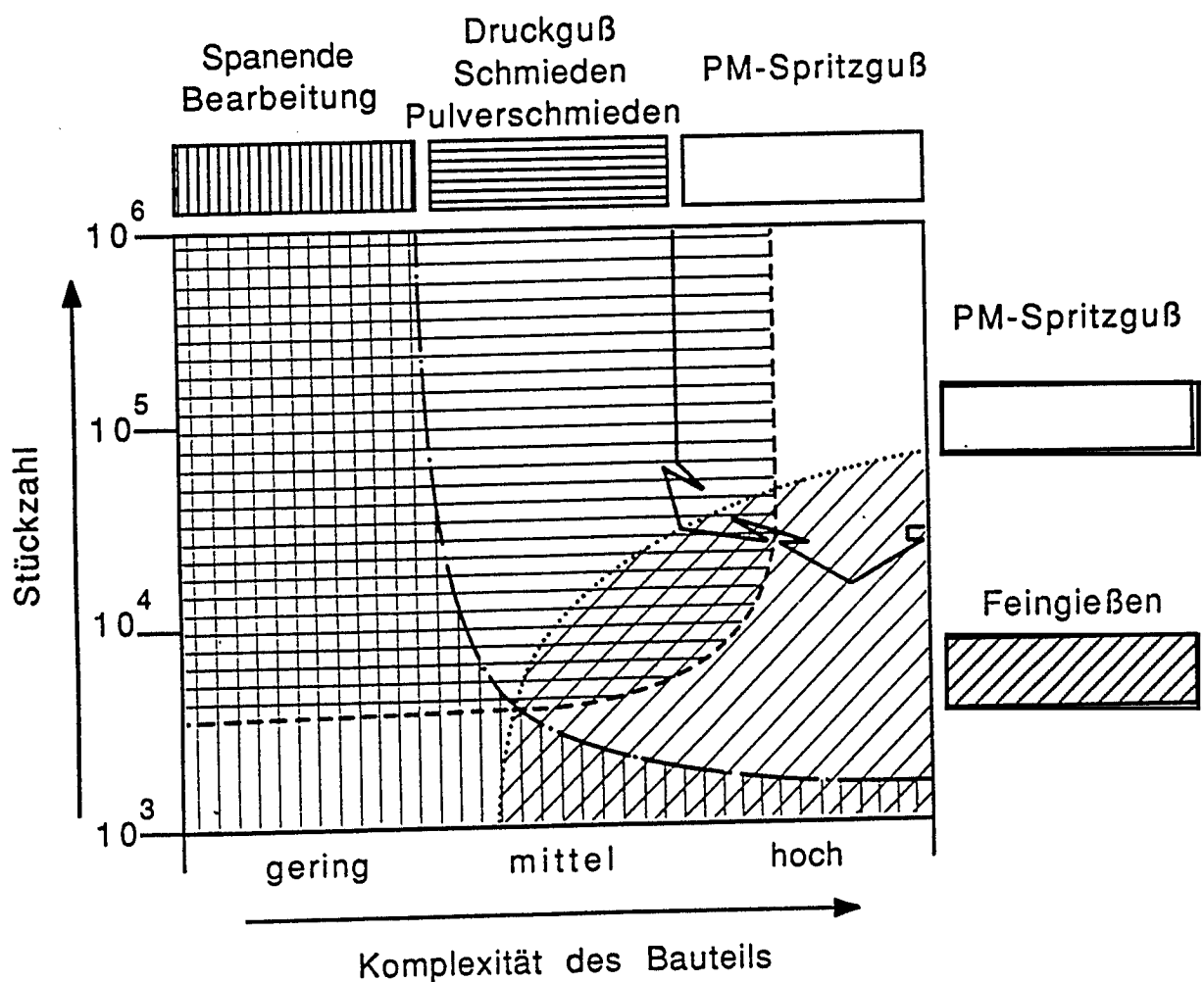


Abb. 3.4: Wirtschaftliche Anwendungsbereiche verschiedener Fertigungsverfahren in Abhängigkeit von der Produktionsmenge und geometrischen Komplexität des Bauteils /26/

Die Wirtschaftlichkeit des Verfahrens kann bei Verwendung preiswerter gröberer Metallpulver und der Verkürzung von Entbindezeiten verbessert werden. Von entscheidender Bedeutung für die Akzeptanz wird jedoch der Grad der wissenschaftlichen Durchdringung sein. Forschungsarbeiten müssen daher zu einem Kenntnisstand führen, der eine planbare Auslegung und Durchführung des Fertigungsprozesses erlaubt.

4 Herstellen einer fließfähigen Mischung aus Pulver und Binder

Der Prozeßschritt "Mischen" wird mit dem Ziel durchgeführt, eine homogene Masse aus Pulver und Binder herzustellen. Ihre Fließfähigkeit unter Verarbeitungsbedingungen ist Voraussetzung für die Formgebung mit einer Spritzgießmaschine.

4.1 Ausgangsmaterialien

Die Fließfähigkeit der Mischung aus Pulver und Binder kann durch Zugabe einer geeigneten Bindermenge erreicht werden. Einer Modellvorstellung entsprechend soll der Binder die Oberfläche der Pulverpartikel benetzen und mindestens das freie Volumen zwischen den Partikeln ausfüllen. Demnach werden mit dem Ziel der Binderminimierung bevorzugt kleine ($< 20 \mu\text{m}$) Pulver sphärischer Kornform mit glatter Oberfläche und hoher relativer Klopfdichte verarbeitet /27-29/.

Abhängig von wirtschaftlichen oder auch technologischen Bedingungen können Metallpulver als Folge unterschiedlicher Herstellungsverfahren auch von den o.g. bevorzugten Eigenschaften abweichen. So sind unregelmäßige und kantige Kornformen, aber auch Partikel mit poröser Oberfläche über MIM verarbeitet worden /30, 31/.

Herstellungs- oder materialbedingt variieren neben der Kornform auch die Korngrößen und -größenverteilung der Pulver. Pyrophore Materialien werden ohne Feinanteil verarbeitet, um bei geringerer spezifischer Oberfläche die Gefahr der Selbstentzündung zu verringern. Bilden Legierungen eine Oxidschicht aus, so kann durch Ausschluß der feinen Körner die Sauerstoffverunreinigung gesenkt werden. Dann zeigen die Werkstoffe u.U. eine erhöhte Sinteraktivität und verbesserte mechanische Eigenschaften /32, 33/.

4.1.1 Pulver

Darüber hinaus müssen die verwendeten Metallpulver verfahrensbedingte Anforderungen erfüllen, welche von den Prozeßschritten "Spritzgießen" und "Sintern" aufgestellt werden. So kommt die Formfüllung durch Brückenbildung der Partikel zum Erliegen, wenn das Verhältnis von minimalem Querschnitt der Werkzeuggeometrie zu maximaler Korngröße zu groß wird /34/. Aus der Pulvermetallurgie ist bekannt, daß die Sinteraktivität mit zunehmender Korngröße abnimmt, so daß mit gröberen Pulvern die erreichbare Dichte der gesinterten Bauteile verringert wird /35/.

Es werden für jeden Prozeßschritt Empfehlungen gegeben, denen die Pulvereigenschaften entsprechen sollten. Sie sind, wie später näher ausgeführt wird, zum Teil gegenläufig, so daß sie nicht als eindeutig und bindend angesehen werden können.

Bei den hier vorgestellten Untersuchungen werden im Gegensatz zur MIM-Technologie konventioneller Werkstoffe sehr grobe Pulver verwendet. Der folgende Abschnitt stellt die Merkmale der Niob-Superlegierungspulver vor und bewertet vergleichend ihren Einfluß auf die einzelnen Prozeßschritte.

In der vorliegenden Arbeit wurden Pulver im Anlieferungszustand verarbeitet. Die Herstellung der Metallpulver aus Nb-Superlegierungspulver erfolgte über den sogenannten HDH-Prozeß (Hydrate, Dehydrate) /36, 37/. Bei diesem Verfahren wird das Ausgangsmaterial nach Beladen mit Wasserstoff, was zu einer Versprödung führt, zu Pulver gemahlen. Abbildung 4.1 zeigt die herstellungsbedingte unregelmäßige Kornform sowie den auf größeren Körnern agglomerierten Feinstanteil.

Die Korngrößenverteilung stellt sich entsprechend der gewählten Prozeßzeit des Mahlens ein. Durch Klassierung kann die maximale Korngröße begrenzt werden.

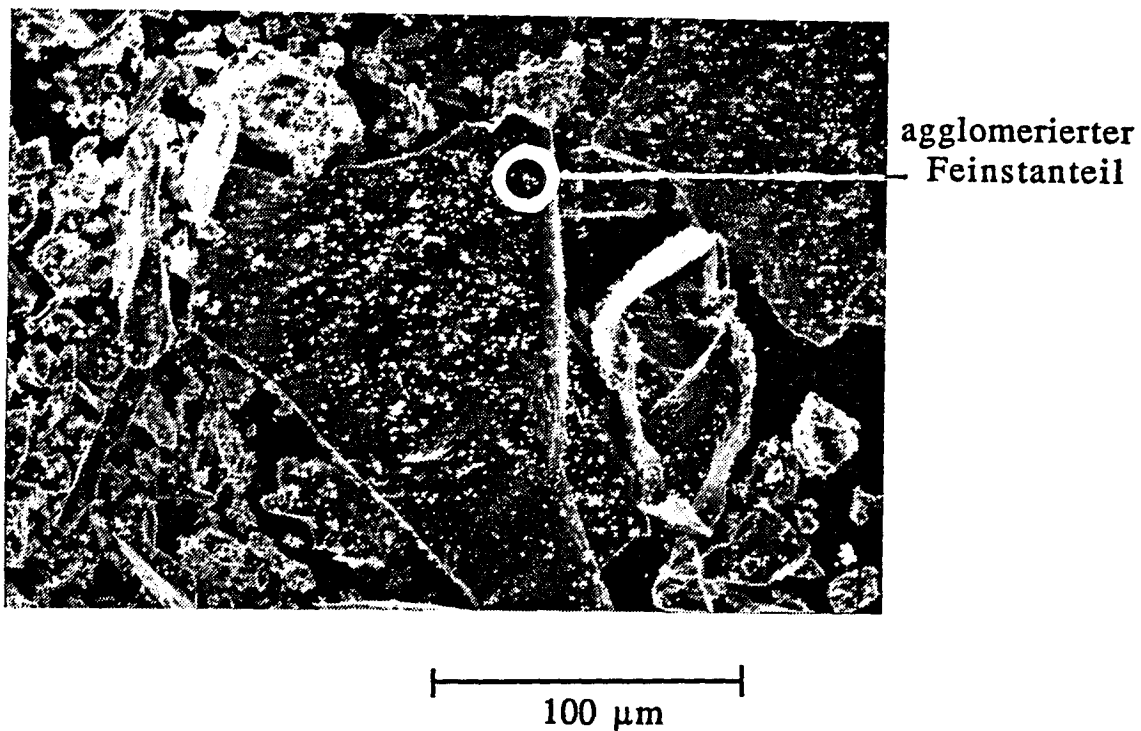


Abb. 4.1: REM Aufnahme Nb-Superlegierungspulver im Ausgangszustand

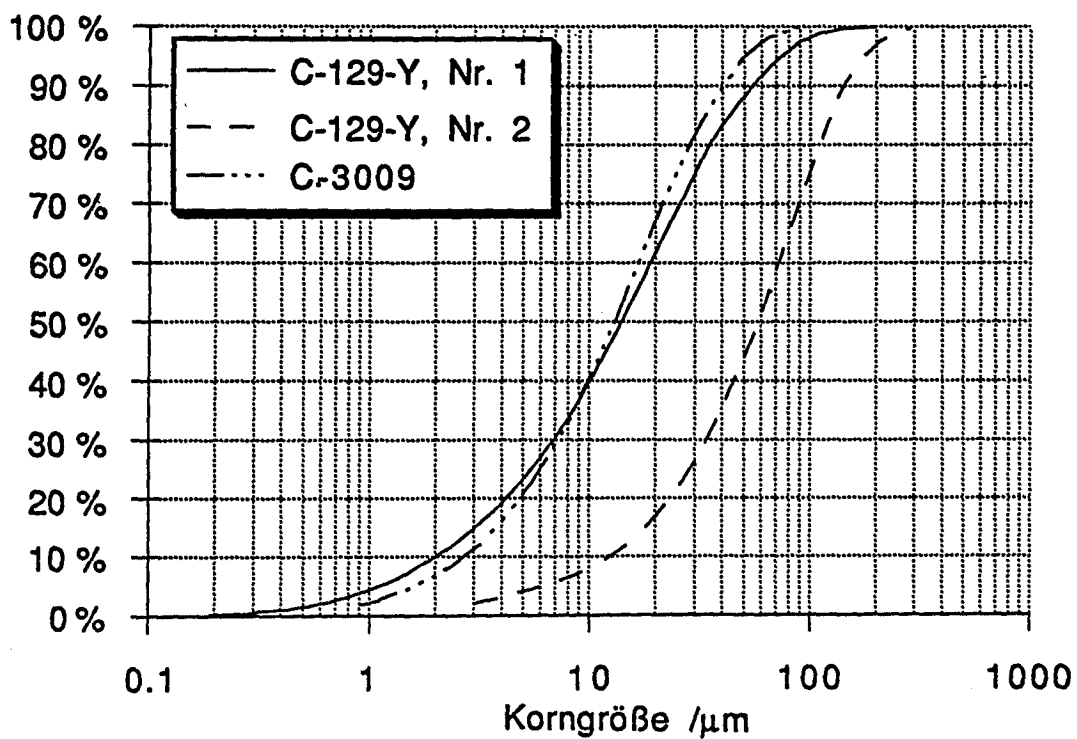


Abb 4.2: Korngrößenverteilung (massenbezogene Summenkurve) der Nb-Superlegierungspulver im Anlieferungszustand (Mit Fritsch, Teilchen-Laser-Analysator)

Die Benennung der Pulver erfolgt nach Konvention beginnend mit einem C für Columbium - engl. für Niob -. Die folgenden Zahlen geben die Zusammensetzung in Gewichtsprozenten für Hafnium und Wolfram an. Zur Verarbeitung kamen zwei Chargen des Pulvers C-129-Y (12 Gew% Hafnium, 9 Gew% Wolfram, Yttrium dotiert) sowie eine Charge C-3009 (30 Gew% Hafnium, 9 Gew% Wolfram). Ihre Korngrößenverteilung dokumentiert Abbildung 4.2. Weitere Angaben wie chemische Zusammensetzung, Schmelzpunkt, Verunreinigungsgrad sowie Herstellerangaben zur maximalen Korngröße nach ASTM E11-61 enthalten die Tabellen im Anhang A 1. Die Korngröße aller drei Pulver übersteigt die für das Formgebungsverfahren empfohlene maximale Korngröße von 20 μm . Wegen der starken Oxidationsneigung an Luft wurde aber die Verarbeitung der groben Pulver bevorzugt /38/. Dabei sollte mit dem Pulver C-129-Y, Nr. 2 geprüft werden, ob durch die Wahl maximal möglicher Korngrößen der Verunreinigungspegel im Sinterteil zu senken ist.

Die breite Korngrößenverteilung ermöglicht hohe Klopfdichten /39/. Sie erlauben die Verwendung reduzierter Bindermengen und die Konsolidierung von gespritzten Bauteilen zu Sinterkörpern hoher Dichte bei geringer Schrumpfung und Verzug. Für die Formgebung sind geringe Bindermengen wünschenswert, da kleinere kapillare Zwischenräume das Auspressen von Binder durch einen wirkenden Druckgradienten behindern; die verengten Transportwege verlängern jedoch den Entbinderungsschritt.

Als Nachteile der Verwendung grober Ausgangspulver sind die reduzierte Sinterneigung, die Ausbildung eines gröberen Gefüges, ein evtl. anisotropes Sinterverhalten sowie eine erhöhte Rauigkeit der Oberfläche konsolidierter Bauteile zu nennen /40, 41/.

Die Kornform der Superlegierungspulver führt zu einer erhöhten interpartikulären Reibung, die über den Schüttwinkel oder Hausner-Index quantifiziert wird (Tabelle 4.1) /42, 43/.

Pulver	Mittlerer Durchmesser / μm ¹⁾	Klopfdichte/% ²⁾	Schüttwinkel/° ³⁾	Hausner Index ⁴⁾
C-129-Y, Nr. 1	24	64	42,8	1,34
C-129-Y, Nr. 2	77	60	44,3	1,38
C-3009	20	58	44,8	1,43

1) Mit Fritsch, Teilchen-Laser-Analysator, 2) Theoretische Dichte: C-129-Y=9,49 10^3 kg m^{-3} , C-3009=10,3 10^3 kg m^{-3} , 3) in Anlehnung an DIN-ISO 4324 /44/ nach /45/, 4) Quotient aus Klopfdichte zu Schüttdichte nach DIN-ISO 3953

Tabelle 4.1: Pulvercharakteristik der Nb-Superlegierungspulver

Ein gegenseitiges Verklammern der Partikel erhöht die Festigkeit der Bräunlinge /46/. Hohe Reibkräfte sind vor allem bei Superlegierungen wünschenswert, da hier die Ausbildung erster Sinterbrücken oftmals erst in Temperaturbereichen erfolgt, in denen sich der Binder bereits vollständig zersetzt hat. Positiv wirkt sich die irreguläre Kornform auch auf die Sinteraktivität aus /47/.

Mit diesen Niob-Superlegierungen werden sehr grobe Pulver (bis 230 μm) irregulärer Form eingesetzt (vgl. Anhang A1). Nach vorliegenden Erkenntnissen sind bis heute solche Ausgangspulver nicht über das PM-Spritzgießen verarbeitet worden /26/. Die hier vorgenommene Durchführung des Formgebungsverfahrens berücksichtigt die besonderen Anforderungen an die geometrischen Verhältnisse in der Spritzgießmaschine. Sie sind als exemplarisch für eine aus wirtschaftlicher Sicht wünschenswerte Verarbeitung grober Pulverkörner anzusehen /48, 49/.

4.1.2 Binder

Der Binder wird dem Pulver als Verarbeitungshilfe zugegeben. Er muß in Hinblick auf alle Prozeßschritte folgende Anforderungen erfüllen:

- Fließeigenschaften unter Spritzbedingungen
- Ausreichende Formstabilität nach Abschluß der Formgebung
- Rückstandsloses Austreiben ohne chemische Reaktion mit dem Pulver
- möglichst zügiges Entbindern
- möglichst geringe Volumenänderung bei der Erstarrung

Bei der Verarbeitung von Superlegierungen wird neben den notwendigen ersten beiden Kriterien besonders die nach allen Fertigungsschritten verbleibenden Rückstände die Binderwahl beeinflussen. Im Gegensatz dazu treten bei geringeren Anforderungen an das Material und seine Festigkeit, wirtschaftliche Überlegungen wie kurze Entbinderungszeiten in den Vordergrund. Diese haben seit den Anfängen des MIM-Verfahrens zu einer ständigen Weiterentwicklung der Entbinderungstechniken geführt, die sich bezüglich der wirksamen Transportmechanismen und des Zersetzungsverhaltens unterscheiden /50, 51/.

Weite Verbreitung haben thermoplastische Binder gefunden. Sie gewährleisten bei erhöhter Verarbeitungstemperatur die Fließfähigkeit des Feedstocks und erstarren im Werkzeug. Traditionell werden diese Binder über Verdampfen aus dem Bauteil ausgetrieben /52/. Gegenüber der rein thermischen Verdampfung und Zersetzung lassen sich durch eine Kombination mit Verfahren, denen andere Transportmechanismen zugrundeliegen, stark verkürzte Zykluszeiten realisieren. Selektiv können Komponenten geeigneter Bindermischung durch chemische Lösungsextraktion oder über die Ausnutzung von Kapillarkräften aus dem Bauteil entfernt werden /53-55/. Es verbleibt nur ein Netzwerk aus Binder. Dieser restliche Binder kann bei schnellem Aufheizen durch die offenen Poren ohne Blasenbildung aus dem Bauteil ausgetrieben werden.

Ein anderes Konzept verwendet gelbildende Methylzellulose und Wasser /56-58/. Hier wird in einer ersten Entbindungsstufe das Bauteil zügig getrocknet. Werkstoff- und maschinenseitig führt die korrosive Wirkung des Binders allerdings zu Problemen /59/. Eine

wesentliche Verkürzung des Austreibungsprozesses wird von dem Einsatz sublimierender Binder erwartet. Diese Idee wurde 1990 von C. Sundback vorgestellt /60/. Über geeignete Binder ist bis heute nichts Konkretes bekannt.

Im Hinblick auf die Formgebung werden von einem Bindersystem gute Benetzungs- und Fließeigenschaften gefordert. Nach einer Modellvorstellung setzt sich ein Binder aus mindestens zwei Komponenten zusammen, von denen die eine als Haftvermittler zu der Oberfläche der Pulverkörnern dient und die andere das viskose Gerüst bildet, welches der Masse die Fließeigenschaften verleiht /61, 62/. Durch das Mischungsverhältnis und die Zugabe weiterer Komponenten können Fließ- und Erstarrungseigenschaften modifiziert werden /63/.

Gegenläufig sind die Forderungen nach geringer Viskosität der Mischung und der Behinderung von Binderbewegung relativ zu den Pulverkörnern /64, 65/. Die Auswahl des Binders sollte aber immer mit dem obersten Ziel erfolgen, durch Vermeidung von Entmischung ein homogenes Formteil herzustellen /66/. Entmischungen können beobachtet werden, wenn der Partikelfluß z.B. durch Interaktionen mit der Wand des Fließkanals behindert und Binder durch das entstandene poröse Pulvergerüst hindurchgepreßt wird /67/. Solche Entmischungen bringen den Spritzgußzyklus durch Festfressen des Feedstocks in der Maschine zum Erliegen, woraus eine erhebliche Schädigung von Anlagenteilen resultieren kann.

Unter den aufgeführten Randbedingungen wurde in der KFA ein Zweikomponentenbinder entwickelt, welcher Superlegierungen gut benetzt, sich über ein zweistufiges Verfahren entbindern läßt und sich besonders durch einen geringen Verunreinigungspegel in gesinterten Proben auszeichnet /68, 69/.

Das viskose Gerüst dieses Binders wird von einem niedrigmolekularen Polyethylen (PE 520, Fa. Hoechst) gebildet, während ein polares Amid-Wachs (Ethylenebisstearoylamid, Handelsname "Wachs C", Fa. Hoechst /70/) für gute Benetzungseigenschaften mit der Metalloberfläche der Pulverpartikel sorgt.

	$\rho / 10^3 \text{ kg m}^{-3}$	$\eta / \text{mPa s}$	Tropfpunkt / °C
Wachs C	1,0	15 bei 150°C	141
PE 520	0,93	650 bei 140°C	120

Tabelle 4.2: Eigenschaften der Binderkomponenten /69/

Mit Viskositäten um 58 mPa (bei einer Temperatur von $\vartheta=160^\circ\text{C}$ und einer Schergeschwindigkeit von $\dot{\gamma}=100 \text{ s}^{-1}$) zählt der Binder zu den niedrigviskosen Bindermischungen, die beim PM-Spritzguß Verwendung finden (Abb. 4.3) /71, 72/. Die Viskosität ist bei Temperaturen oberhalb 150°C unabhängig von der Schergeschwindigkeit.

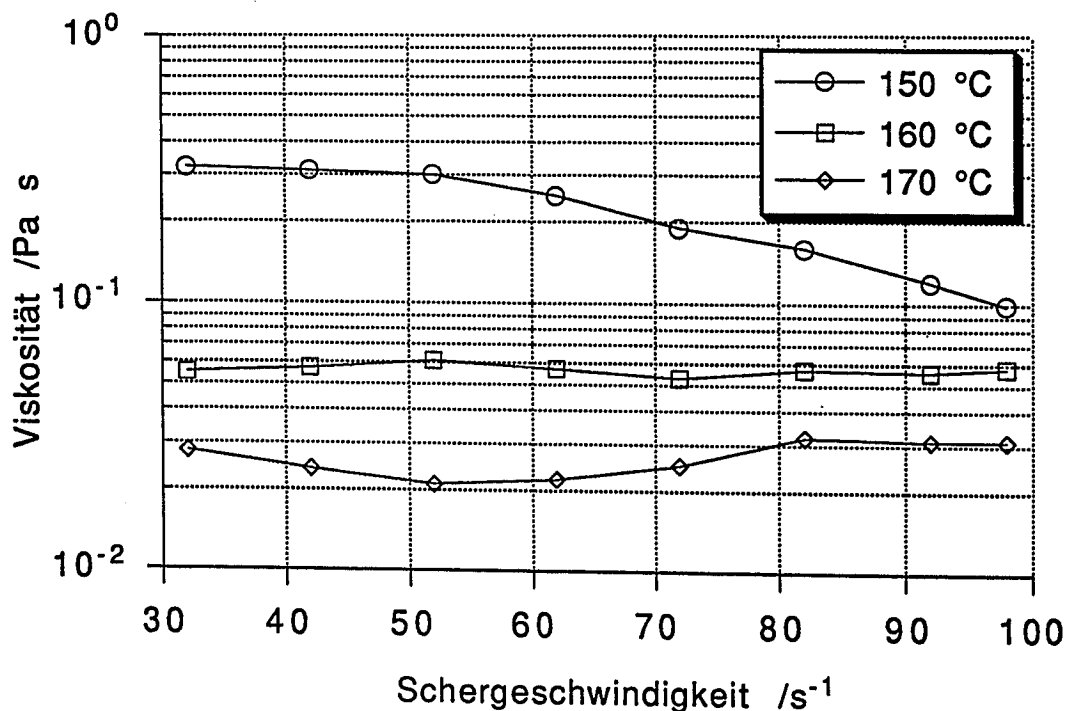


Abb. 4.3: Viskosität von KFA-Binder mit Searle-Viskosimeter ($H=20$, $R_a/R_i=2,175$, Geometrische Größen: vgl. auch Abb. 5.9)

4.2 Bestimmen des notwendigen Binderanteils

Neben den Eigenschaften der Mischungskomponenten entscheidet die Zusammensetzung der Mischung über die Durchführbarkeit des Fertigungsverfahrens "PM-Spritzguß". Da aus rheologischer Sicht

hydrodynamische Kräfte an der Oberfläche der gelösten Partikel angreifen und das Fließverhalten nicht vorrangig durch deren Dichte beeinflusst wird, hat sich bei der Beschreibung der Zusammensetzung eine Angabe der Konzentrationen in Volumenprozent durchgesetzt.

4.2.1 Grundgleichungen, Nomenklatur

Entsprechende Formeln zur Umrechnung und Beschreibung der Mischung seien hier kurz als Einführung in die verwendete Nomenklatur erwähnt: In der Mischapparatur werden Massenanteile Ψ_i von Pulver (Index P) und Binder (B) zu einem Feedstock (F) vermischt. Die Umrechnung in volumenbezogene Kenngrößen erfolgt mit der Definition von Massen- und Volumenanteilen:

$$\Psi_i = \frac{m_i}{m_F} \quad (4.1)$$

$$\Phi_i = \frac{V_i}{V_F} \quad (4.2)$$

über die Kombination mit der Grundgleichung:

$$m_i = \rho_i V_i \quad (4.3)$$

Durch Einführen der formelmäßigen Zusammenhänge in die Randbedingungen

$$\sum_i \Phi_i = 1 \quad (4.4)$$

$$\sum_i \Psi_i = 1 \quad (4.5)$$

erhält man die Berechnungsformel für die Dichte der Mischung

$$\rho_F = \frac{\sum_i m_i}{\sum_i \left(\frac{m_i}{\rho_i} \right)} \quad (4.6)$$

sowie die Umrechnungsgleichung:

$$\Phi_i = \Psi_i \frac{\rho_F}{\rho_i} \quad (4.7)$$

4.2.2 Minimaler Binderanteil

Die Quantifizierung des notwendigen Binderanteils erfolgt heute weitgehend mit der Modellvorstellung, daß mindestens der Zwischenraum einer geklopften Pulverschüttung mit Binder ausgefüllt werden muß. Die erforderliche Bindermenge zu Herstellung einer Suspension aus Pulver und Binder errechnet sich somit zu /73/:

$$\Phi_B \geq \left(1 - \frac{\rho_{\text{klopf}}}{\rho_{\text{theor.}}} \right) \quad (4.8)$$

In eigenen Untersuchungen wurde jedoch gezeigt, daß auch mit wesentlich geringeren Binderanteilen fließfähige Mischungen hergestellt und über Spritzguß verarbeitet werden können /74/.

Obwohl beim PM-Spritzguß die Techniken aus dem Bereich der Kunststoffverarbeitung zum Einsatz kommen, muß der Binder letztendlich als Verarbeitungshilfe angesehen werden. Der Prozeßschritt "Mischen" sollte daher nicht mit dem Ziel verfolgt werden, einen Kunststoff mit einem sehr hohen Feststoffanteil herzustellen, sondern die Formgebung des Pulvers mittels Spritzgießmaschine unter Einhaltung der geforderten Qualitätskriterien zu gewährleisten. Konsequenterweise muß also immer eine Minimierung des Binderanteils angestrebt werden.

Besonders der Prozeßschritt "Entbindern" kann durch Minimierung des Binderanteils unter wirtschaftlichen und technologischen Gesichtspunkten verbessert werden. Mit reduzierter Bindermenge verringert sich zum einen die Entbinderungszeit. Aus technologischer Sicht wird zum anderen die Bewegung einzelner Pulverkörner während der Entbinderung vermindert. Sie tritt auf, wenn Partikel in durch Binderentfernung entstandene Freiräume nachrücken. Diese Bewegung wirkt destabilisierend auf die schwache Anordnung der Pulverpartikel. Dagegen wird durch eine Minimierung des Binderanteils die Maßhaltigkeit verbessert und damit die Wahrscheinlichkeit von Zerstörungen an den Bauteilen verringert /66/.

Durch Minimieren des Binderanteils werden darüberhinaus thermische Spannungen im Grünling verringert. Sie treten auf, wenn

während der Abkühlung das spezifische Volumen des Binders abnimmt, eine Schrumpfung aber durch die Werkzeuggeometrie behindert wird. Der Grünling wird dann wegen seiner geringen Elastizität abhängig vom Druck-Volumen-Temperatur (p-v-T)-Verhalten des Feedstocks bereits im Werkzeug zerstört (vgl. auch Kap. 7.1). Auch die erreichbare Sinterdichte steigt mit dem Anteil an Pulver /75/.

4.2.3 Abhängigkeit zwischen Pulvercharakteristik und minimalem Binderanteil

Nachdem über Gl. 4.8 nur mit unzureichender Genauigkeit der erforderliche Binderanteil bestimmt werden konnte (Abb 4.4), wurde die Abhängigkeit von Pulvereigenschaften und notwendigem Binderanteil experimentell untersucht.

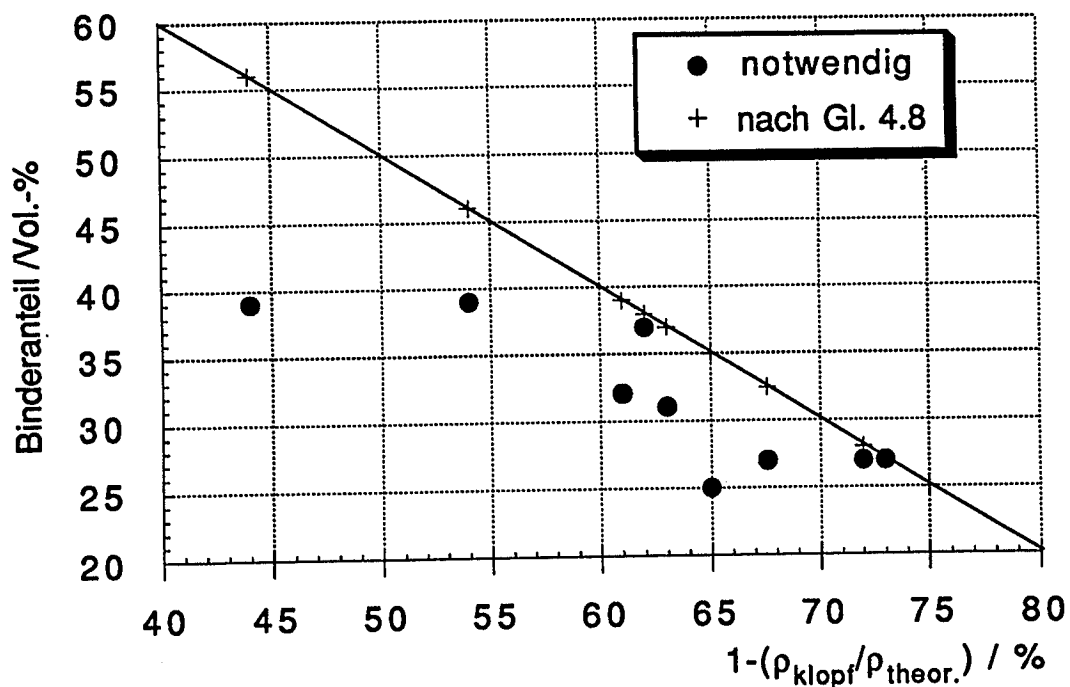


Abb. 4.4: Vergleich zwischen notwendigem Binderanteil (Meßpunkte) zum Herstellen einer fließfähigen Masse und berechnetem Binderanteil nach Gl. 4.8 (linearer Verlauf)

Ausgehend von der Annahme, daß die notwendige Bindermenge von den interpartikulären Reibkräften der Partikel beeinflusst wird und mit diesem Merkmal a priori bestimmt werden kann, wurden

pulvercharakteristische Größen von Metallpulvern unterschiedlicher Kornform mit mittleren Korngrößen zwischen 3,5 und 115 μm erfaßt /45, 76, 77/. In guter Übereinstimmung mit den Messungen von Grey, Beddow /78/ und Balasubramanian et al. /79/ konnte dabei auch für PM-Spritzgußpulver eine lineare Beziehung zwischen den Kenngrößen für interpartikuläre Reibung - Schüttwinkel und Hausner-Index, als Quotient aus Klopfdichte und Schüttdichte nach DIN-ISO 3953 - ermittelt werden (Abb. 4.5).

Ein Vergleich zwischen den Pulvereigenschaften und dem über kapillarviskosimetrische Messungen (vgl. Kap. 5) bestimmten notwendigen Binderanteil ergab weder für das Merkmal "interpartikuläre Reibung" noch für die "spezifische Oberfläche" (als Maß für die zu benetzende Oberfläche) eine eindeutige Abhängigkeit (Abb. 4.6, Abb. 4.7).

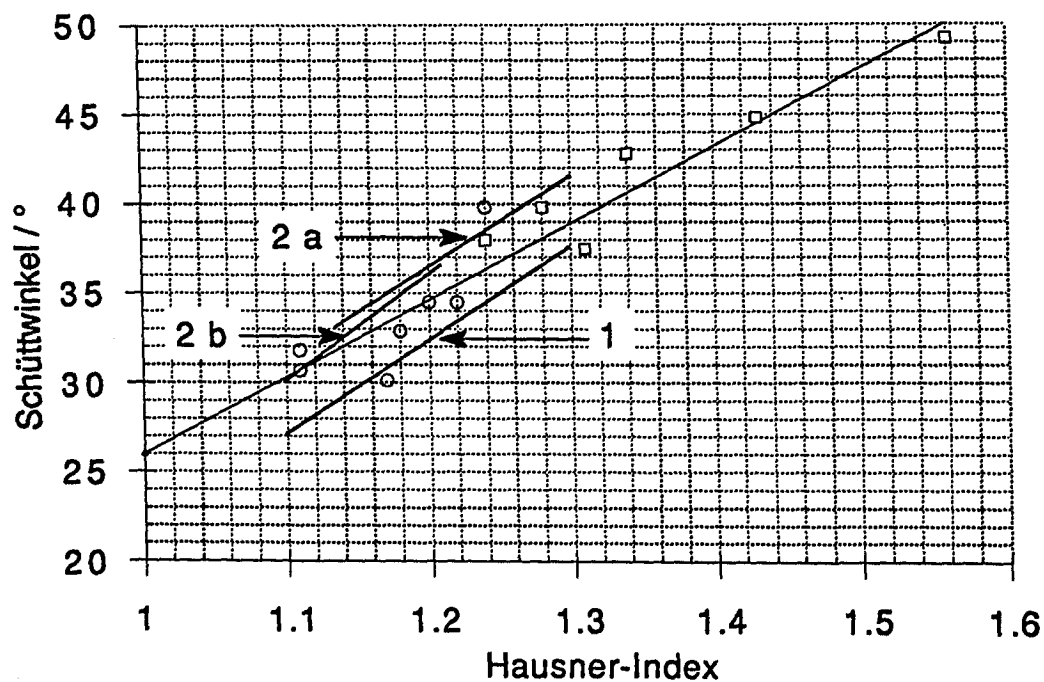


Abb. 4.5: Lineare Abhängigkeit zwischen den Kennzahlen für interpartikuläre Reibung. Regressionsgleichung: Schüttwinkel = $-18 + 46 \times (\text{Hausner-Index})$, Korrelation $R=0,96$, Runde Kornform (o); irreguläre Kornform (□). Zum Vergleich Ergebnisse anderer Untersuchungen: 1: Grey, Beddow /78/, 2: Balasubramanian /79/.

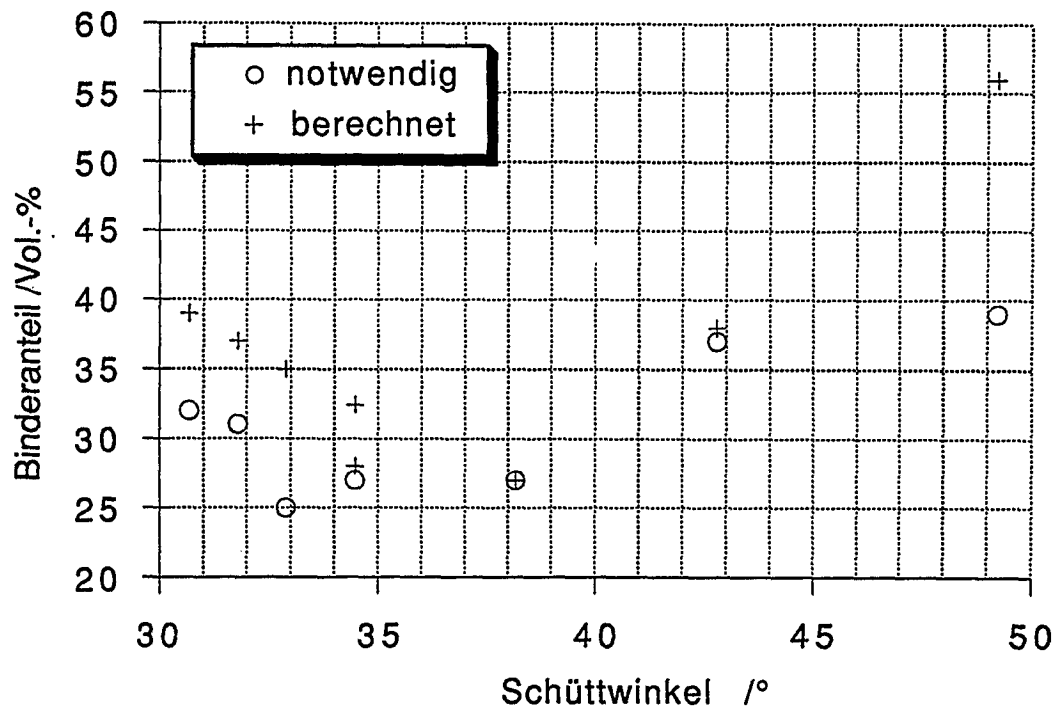


Abb. 4.6: Notwendiger Binderanteil und interpartikuläre Reibung

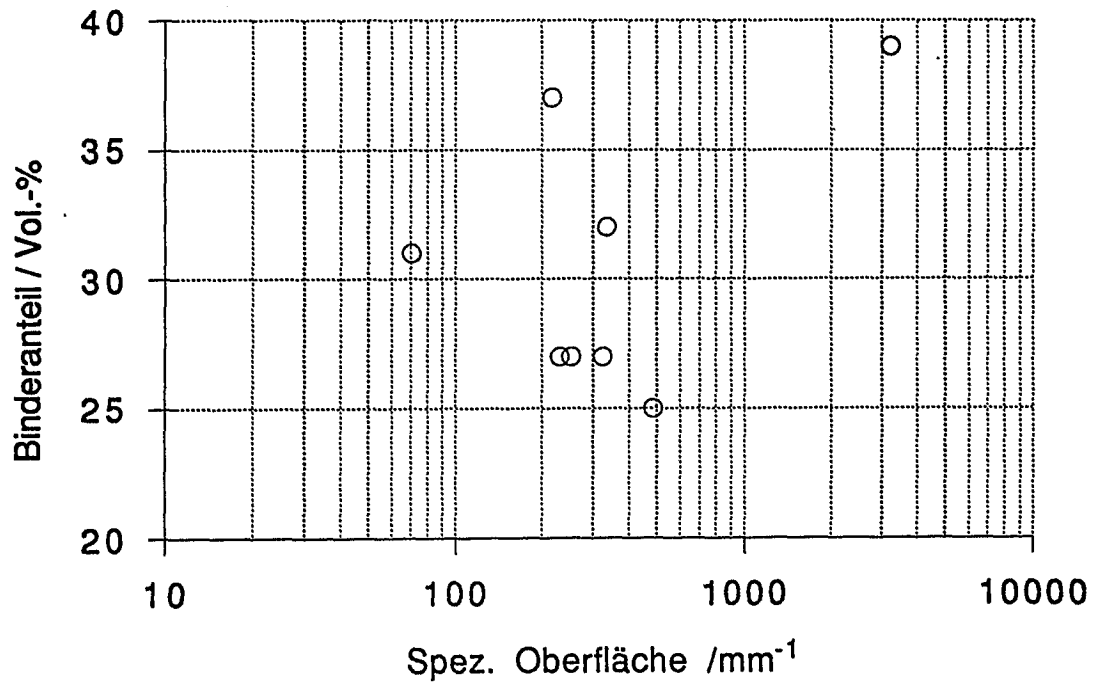


Abb. 4.7: Notwendiger Binderanteil und spezifische Oberfläche

4.2.4 Zusammenfassung

Eine optimale Durchführung des Verfahrens "PM-Spritzguß" erfolgt bei minimalem Binderanteil. Dieser hängt von den physikalischen Eigenschaften des Pulvers ab. Es entspricht ingenieurmäßigem Denken, Methoden zu entwickeln, mit denen der erforderliche Binderanteil zum Herstellen einer fließfähigen Masse vorab bestimmt werden kann. Nach Vergleich von pulvercharakteristischen Größen mit dem notwendigen Binderanteil konnten jedoch keine Gesetzmäßigkeiten festgestellt werden. Der exakte Binderanteil muß folglich über ein iteratives experimentelles Verfahren ermittelt werden.

5 Fließverhalten

Bei dem Fertigungsverfahren "PM-Spritzguß" werden mit Binder vermischte Pulver als fließfähige Masse in einer Spritzgießmaschine verarbeitet. Aus verfahrenstechnischer Sicht empfiehlt sich ein minimaler Binderanteil, der gerade das Ausfüllen der Formkavität mit Feedstock ermöglicht (vgl. Kap. 4). Mit dieser Maßgabe ergibt sich eine Suspension mit volumetrischen Füllgraden im Bereich maximal möglicher Füllstoffanteile. Nur praktische Untersuchungen zum Fließverhalten von PM-Spritzgußmassen geben Aufschluß über die Fließfähigkeit und Fließeigenschaften - genannt auch rheologische Eigenschaften - dieser Mischung. Sie werden mit dem primären Ziel durchgeführt, den notwendigen Binderanteil zu ermitteln und die Fließfähigkeit unter Verarbeitungsbedingungen sicherzustellen. Weiterhin führen geeignete rheologische Untersuchungen zu Erkenntnissen über

- die Mischungsgüte
- das Benetzungsverhalten des Binders
- die Reibzustände zwischen den Partikeln untereinander und Interaktionen mit der Wand
- Entmischungen quer zur Fließrichtung.

So ergibt sich eine unmittelbare Bedeutung rheologischer Untersuchungen für die wirtschaftliche Herstellung von Sinterteilen über das PM-Spritzgießverfahren bei minimalem Verschleiß der Schneckenmaschine und des Werkzeuges sowie optimaler Qualität des Bauteils.

Darüberhinaus können aus rheologischen Messungen Parameter bestimmt werden, die in geeigneten Ansätzen die Viskosität in Abhängigkeit von Druck, Temperatur und Schergeschwindigkeit unter Verarbeitungsbedingungen beschreiben. Solche Gleichungen sind Voraussetzung für den Einsatz von Programmen auf der Basis der Finite-Elemente-Methode, die sich bei der Auslegung der

Maschinenleistung und des Werkzeugs in der Kunststofftechnik bewährt haben /80/.

Ein analytisch oder empirisch ermittelter Betriebspunkt der Spritzgießmaschine kann nur dann konstant eingestellt werden, wenn Chargen konstanter Qualität verarbeitet werden. Wachse und Polymere verschiedener Chargen aber auch die pulvercharakteristischen Größen verschiedener Pulverlieferungen variieren teilweise erheblich /81-83/. Die Rheometrie muß daher auch bei etablierten Prozessen zur Qualitätssicherung eingesetzt werden.

Ein anwendungsorientiertes Vorgehen bedient sich der makroskopischen Sicht rheologischer Phänomene. Bei geringem experimentellem Aufwand kann dabei die Fließfähigkeit qualitativ und der Fließwiderstand quantitativ erfaßt werden. Wie später gezeigt wird, erlauben solche Versuche auch eine Bewertung des Benetzungsverhaltens des Binders sowie möglicherweise die Berechnung einer Stoffgröße aus Meßwerten.

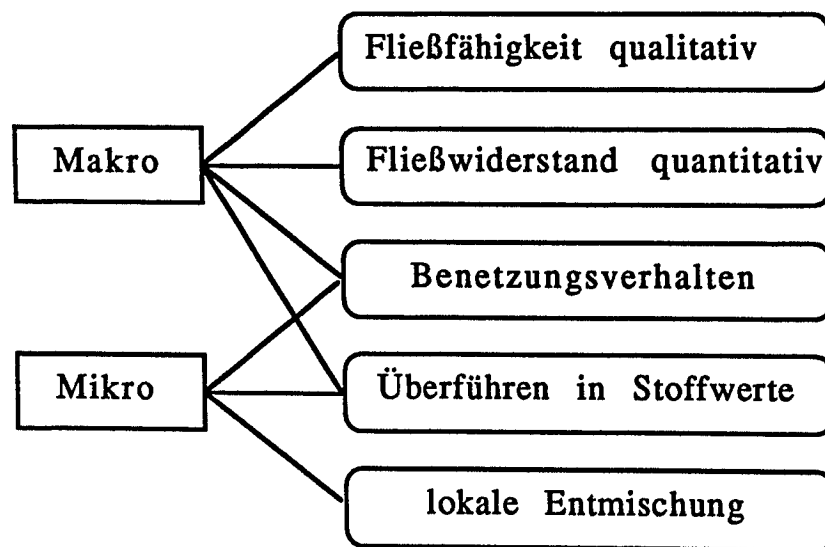


Abb. 5.1: Aussagefähigkeit rheologischer Untersuchungen

Die mikroskopisch orientierte Rheologie bemüht sich, die Vorgänge im Fluid und besonders an der Grenzschicht zur Gefäßwand zu erfassen. Mit der Beschreibung der komplexen Strömungsprofile,

wie sie sich bei hochgefüllten Suspensionen einstellen, versucht sie die Voraussetzung für die Überführung von Meßwerten in Stoffwerte zu schaffen. Obwohl mit zunehmender industrieller Verarbeitung hochgefüllter Suspensionen mikrorheologische Studien intensiviert wurden, hat sich kein entsprechendes Problembewußtsein für die komplexen Vorgänge in PM-Spritzgußmassen ausgeprägt.

Das folgende Kapitel dokumentiert daher neben praxisnahen Aspekten rheologischer Untersuchungen (Fließfähigkeit, Mischungsgüte, Benetzungsverhalten) auch einige mikroskopische Gesichtspunkte, die berücksichtigt werden müssen, wenn z.B. das Formfüllverhalten über FEM-Programm zuverlässig analytisch beschrieben werden soll.

Nach kurzer Einführung in die Grundbegriffe wird in diesem Kapitel auch anhand eigener Versuche ausgeführt, daß nur experimentelle Untersuchungen geeignet sind, das Fließverhalten von höchstgefüllten Suspensionen zu beschreiben. Mit der Verarbeitung sehr grober Pulver wurde zwangsläufig die Konstruktion eines besonderen Rheometers erforderlich, dessen Auslegung und Konstruktion in Abschnitt 5.3 beschrieben wird. Unter Verarbeitungsbedingungen wird mit diesem die Mischungsgüte und die zuverlässige Fließfähigkeit von Nb-Superlegierungspulver und Binder experimentell unter Beweis gestellt.

5.1 Grundbegriffe rheologischer Betrachtungen

Rheologische Informationen werden in der Regel durch Viskosimeter gewonnen, welche Stoffe einem Scherfeld aussetzen. Über geeignete Formeln kann aus dem Meßwert eine Spannung berechnet werden, die das Stoffsystem an seiner Grenzfläche der Scherung entgegensetzt und auf das Meßsystem überträgt. Mit dieser Spannung wird eine Stoffkonstante berechnet, die als Proportionalitätsfaktor η in eine lineare Beziehung zwischen Verformungs- oder Schergeschwindigkeit und Wandschubspannung eingeführt wird.

$$\eta = \frac{\tau_w}{\dot{\gamma}} \quad (5.1)$$

Da in Veröffentlichungen im Bereich PM-Spritzguß ein unkritischer Gebrauch von Gleichung 5.1 festzustellen ist, soll hier ausdrücklich darauf hingewiesen werden, daß o.g. Gleichung im physikalischen Sinn ausschließlich für Newtonsche Fluide mit $\eta \neq f(\dot{\gamma})$ Gültigkeit besitzt. Nur für diese Stoffgruppe läßt sich die Verformungsgeschwindigkeit aus dem Kräftegleichgewicht exakt berechnen, so daß der Schluß von den Meßwerten an der Wand auf geometrie-unabhängige Größen zulässig ist /84/.

Im Gegensatz dazu nimmt die Viskosität von reinen und gefüllten Kunststoffen oberhalb kleiner Schergeschwindigkeiten aufgrund von Veränderungen des inneren Aufbaus mit steigender Schergeschwindigkeit ab (vgl. auch Abb. 5.5). Man nennt das Verhalten daher strukturviskos. Mit einer von geometrischen Größen abhängigen Viskosität kann das Geschwindigkeitsprofil nicht einfach aus dem Kräftegleichgewicht berechnet werden.

Bei gewissenhafter Darstellung wird die Wandschubspannung daher über einer scheinbaren Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}^*$, die sich unter gleichen Bedingungen bei einem Newtonschen Fluid einstellen würde, aufgetragen. Scheinbare Werte können in geometrie-unabhängige Stoffgrößen durch die Methode repräsentativer Größen überführt werden /85/.

Wie bereits angesprochen erfolgt die Darstellung rheologischer Untersuchungen in Fließ- bzw. Viskositätskurven, in denen die Schubspannung bzw. die Viskosität über der Schergeschwindigkeit aufgetragen wird (Abb. 5.2).

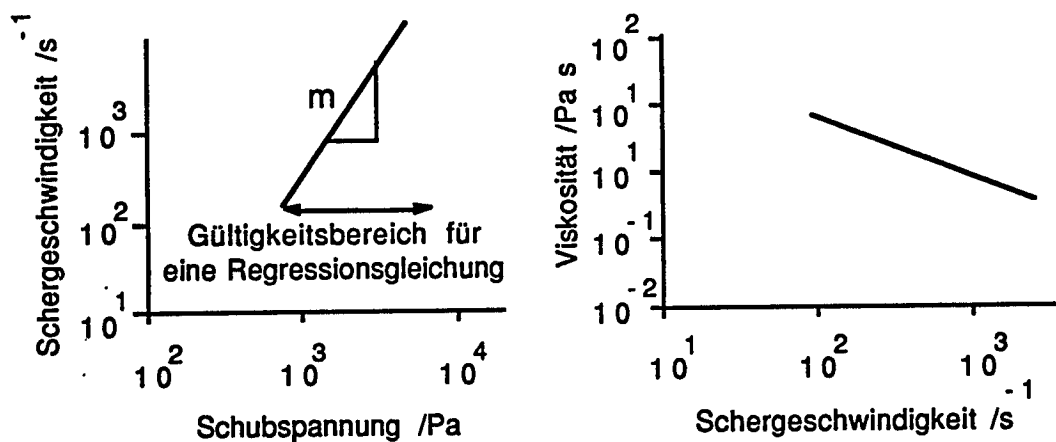


Abb. 5.2: Rheologische Fließkurve Viskositätsfunktion

Entsprechend der graphischen Darstellung erfolgt die analytische Beschreibung des Fließverhaltens von Polymeren über:

- die Fließfunktion, als Zusammenhang zwischen Schubspannung und Schergeschwindigkeit bei konstanter Temperatur mit

$$\log \tau = f(\log \dot{\gamma}) \quad (5.2)$$

- die Viskositätsfunktion, wenn die über Gl. 5.1 definierte Viskosität in Gl. 5.2 eingesetzt wird. Die Gleichung für die Viskositätsfunktion ergibt sich damit zu

$$\log \eta = f(\log \dot{\gamma}) \quad (5.3)$$

Beschreibende Gleichungen können entweder aus physikalischen Modellen hergeleitet oder empirischen Anpassungen experimenteller Werte gewonnen werden /86-90/.

Auch der Einfluß von Temperatur und Druck auf die Fließfähigkeit von Kunststoffschmelzen kann über entsprechende Anpassungen erfaßt werden. /91-93/. So läßt sich das Fließverhalten durch die Funktion

$$\dot{\gamma}(\tau, \vartheta, p) = K e^{(\alpha \vartheta)} e^{(-\beta p)} \tau^n \quad (5.4)$$

beschreiben (vgl. Abb. 5.2) /94/. Interessant für die nachfolgenden Ausführungen ist vor allem der Fließexponent "n" /95/.

$$n = \frac{\Delta \log \dot{\gamma}}{\Delta \log \tau} \quad (5.5)$$

Er beschreibt die bereichsweise linear anpaßbare Steigung der Fließkurve (vgl. Abb. 5.2) und unterteilt je nach Zahlenwert die Fluide in die Klassen:

n:	>1	=1	<1
Klasse:	Strukturviskos	Newtonisch	Dilatant
Viskosität mit steigender Scherrate:	fallend	unabhängig	steigend

Tabelle 5.1: Einteilung von Fluiden in Klassen

5.2 Rheologie von Suspensionen

Neben den Einflußgrößen "Schergeschwindigkeit", "Temperatur" und -mit geringem Einfluß- "Druck", beeinflusst auch der Füllstoffanteil die Viskositätsfunktion von Kunststoffen (Abb. 5.3). In theoretischen Abhandlungen wurden auch hier Ansätze entwickelt, welche die Viskosität des gefüllten Materials in Bezug zum ungefüllten Material setzen.

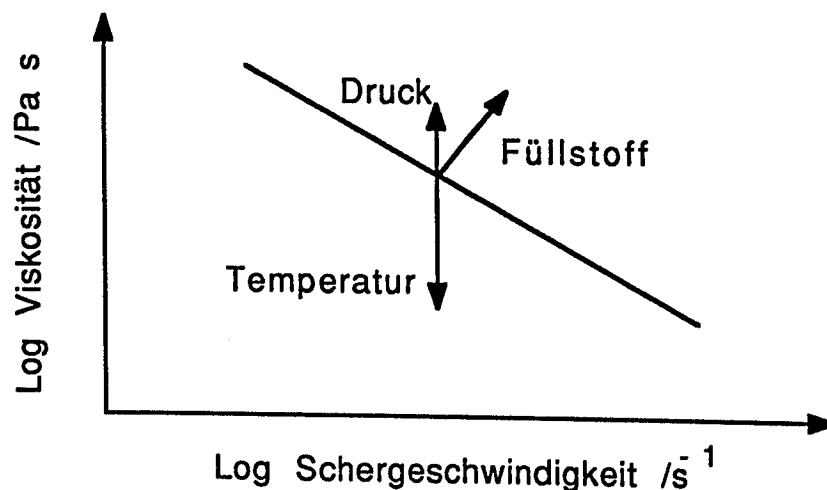


Abb. 5.3: Einflußgrößen auf den Fließwiderstand von Kunststoffen

5.2.1 Modelle

Auf den Theorien von Einstein aufbauend erfolgte die Durchführung solcher Untersuchungen anfänglich mit dem Ziel, Modelle zur Berechnung einer Viskositätserhöhung durch Erhöhung des Füllstoffanteils und später bei Variation der Füllstoffcharakteristik durchgeführt herzuleiten /96-105/. Physikalische Modelle wurden entwickelt und mit Versuchen an Modellfluiden und Modellpartikeln bis zu Füllstoffanteilen von ca. 60% überprüft. In praxis-näheren Studien wurde der Einfluß von Füllstoff auf das Fließverhalten nicht-Newtonscher Fluide auch unter Einschluß von Agglomeraten studiert /106-108/. Es ließ sich aber kein Modell finden, welches berechnete und gemessene Werte in zufriedenstellender Übereinstimmung verbindet.

5.2.2 Makroskopische Aspekte

Sämtlichen Modellen liegt ein kolloidaler Ansatz zugrunde, der davon ausgeht, daß durch eine disperse Phase feinsten Partikel lediglich die Viskosität erhöht wird. Prinzipiell wird aber auch die Viskositätsfunktion von Suspensionen in ihrem Verlauf durch eine Orientierung der gelösten Partikel im Scherfeld und Interaktionen der Partikel untereinander sowie mit der Gefäßwand verändert. Dieses Erkenntnis hat bis heute keinen Eingang in die rheologische Bewertung von PM-Spritzgußmassen gefunden.

Der qualitative Verlauf der Viskositätsfunktion einer Suspension in Abbildung 5.4 zeigt nach einem Newtonschen Bereich "A" ein strukturviskoses Verhalten. Hier brechen Agglomerate der gelösten Partikel auf (Abb. 5.5). Die Feststoffe orientieren sich in dem erzeugten Scherfeld, was auch zu einer energetisch bedingten Verringerung der Konzentration in Wandnähe führt. /109-112/. Nachdem diese Vorgänge abgeschlossen sind, stellt sich entsprechend dem Fließverhalten der kontinuierlichen Phase ein Newtonsches Plateau "C" ein /113/. Oberhalb einer kritischen Schergeschwindigkeit zeigt sich dilatantes Verhalten, also eine Zunahme der Vis-

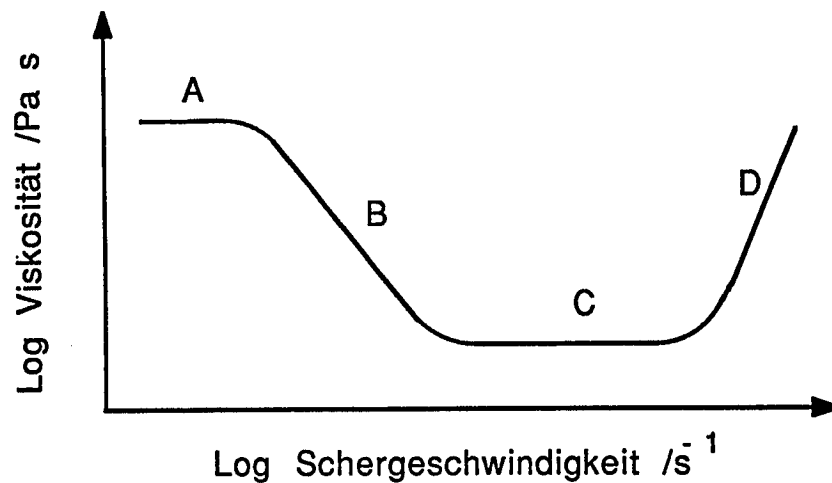
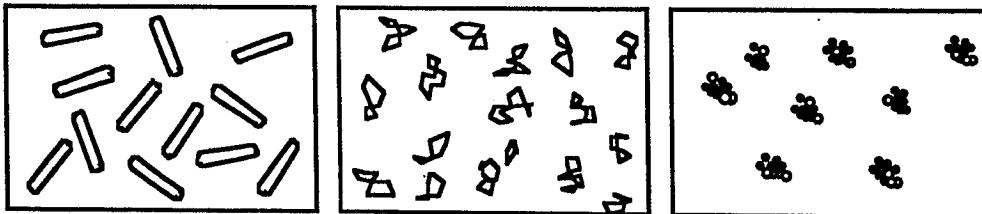


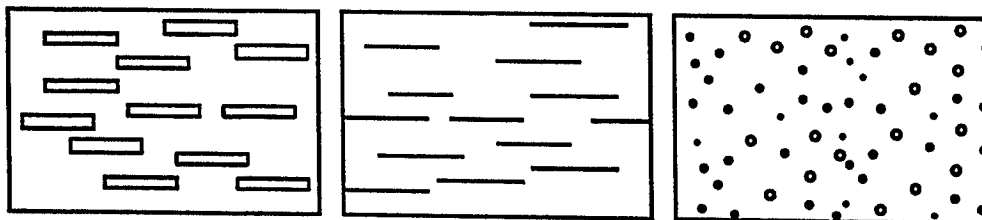
Abb. 5.4: Schematische Darstellung der Viskositätsfunktion einer Suspension /114/

kosität mit steigender Scherrate "D". Diese Zunahme der Viskosität ist bedingt durch ein Auflösen geordneter Strukturen, die von Hoffman /111/ experimentell nachgewiesen wurden, und möglicher Interaktionen zwischen Partikeln und Wand /115-117/.

1. Flüssigkeit in Ruhe



2. Strömende Flüssigkeit



Orientierung

Streckung

Zerfall von Aggregaten

Abb. 5.5: Dispersionen im Ruhezustand und beim Fließen durch ein Rohr, verändert von Schramm /118/

Mit zunehmender Konzentration steigt der Einfluß von Partikelinteraktionen auf das Fließverhalten der Suspension. Studien haben gezeigt, daß oberhalb eines Volumenanteils von 50% Feststoff die kritische Schergeschwindigkeit abfällt /119/. Durch breitere Streuung der Korngrößenverteilung und die Verwendung kleiner Körner sowie durch eine Erniedrigung der Viskosität der kontinuierlichen Phase kann der Beginn des dilatanten Fließverhaltens zu höheren Schergeschwindigkeiten verschoben werden /111, 120, 121/. Letzteres Phänomen hat zu der Ansicht geführt, daß dilatantes Verhalten mehr von der wirkenden Schubspannung und nicht so sehr von der Scherrate beeinflußt wird.

Neben dem Füllstoffanteil und der Pulvercharakteristik wird ein Abscheren des Binders vor allem durch verbessertes Benetzungsverhalten verhindert, so daß über die Messung der kritischen Schergeschwindigkeit auch das Benetzungsverhalten des Binders praxisnah bewertet werden kann.

5.2.3 Mikroskopische Aspekte

Um eine genauere wissenschaftliche Durchdringung der mikroskopischen Vorgänge, die makroskopisch in einer Fließfunktion nach Abb. 5.4 dargestellt werden können, bemüht sich die Grenzflächenrheologie. Die Extrusionsfertigung von präzisen High-Tech-Produkten hat dieser Disziplin in den letzten Jahren einen wirtschaftlich relevanten Hintergrund gegeben und so zu einer Intensivierung der Forschungsanstrengungen geführt /122/. Gewonnene Erkenntnisse lassen sich auch auf den PM-Spritzguß übertragen. So haben Untersuchungen gezeigt, daß eine Beschreibung des Strömungsprofils hochgefüllter Suspensionen durch Überlagerung von Scher- und Pfropfströmung möglich ist, wobei der starke Geschwindigkeitsgradient in der binderreichen Randschicht vereinfacht als "Gleiten" bezeichnet wird (Abb. 5.6).

Eine quantitative Erfassung der Gleitgeschwindigkeit und somit eine Bewertung der Randschicht, die als binderreiche Anisotropie in MIM-Bauteilen in Anschluß an die Formgebung erstarrt, kann über geeignete Versuche erfolgen /123/. Bei steigender Scherge-

schwindigkeit ließ sich dabei mit steigender Schubspannung ein Anstieg der Gleitgeschwindigkeit bis zu einem Maximalwert messen.

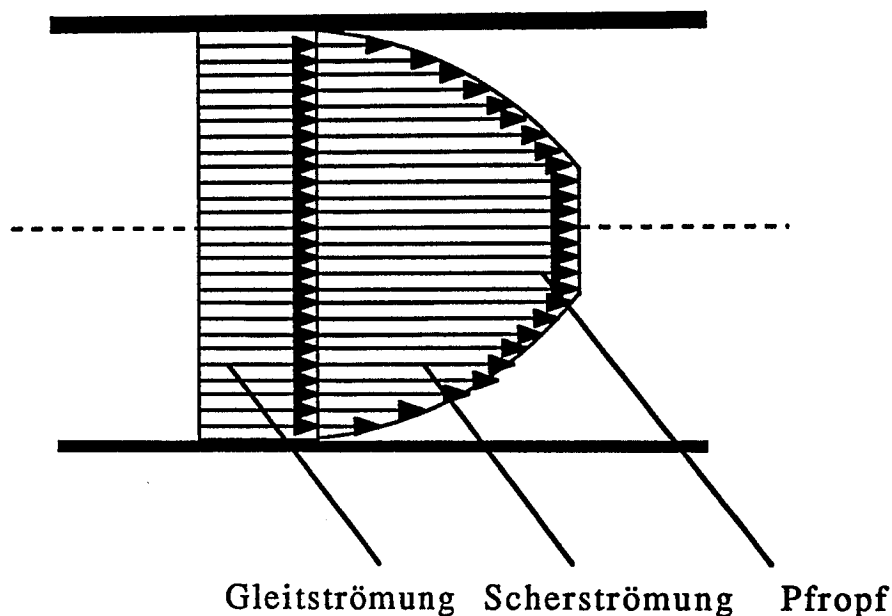


Abb. 5.6: Schematische Darstellung eines möglichen Strömungsprofils von Suspensionen

Mit steigender Temperatur, also sinkender Viskosität des Binders, stieg die Dicke der Randschicht /124/. Oberhalb der maximalen Gleitgeschwindigkeit wurden analog zu dem dilatanten Verhalten nach Abb. 5.4 Ablagerungen von suspendierten Partikeln an der Wand und damit eine Abnahme der Gleitgeschwindigkeit bis hin zu negativen Werten beobachtet (Abb. 5.7); (eine Gleitgeschwindigkeit darf keine Werte <0 annehmen, so daß dieser Begriff formal durch das Wort "Wandfunktion (Φ_W)" ersetzt wurde) /125/.

In eigenen Versuchen konnte gezeigt werden, daß Grenzflächeneffekte auch bei PM-Spritzgußmassen das Fließverhalten beeinflussen /126/. So wurden an Feedstock aus verschiedenen Metallpulvern und einem konstanten Binderanteil von 38 Vol.-% Binder die "Bagley-Korrektur" durchgeführt /127/.

Bei diesem Verfahren wird in einem Rheometer der Fließwiderstand (Δp) mit Kapillaren unterschiedlicher Längen zu Durchmesser-Verhältnissen (L/D) bei konstanter scheinbarer Scherrate gemessen.

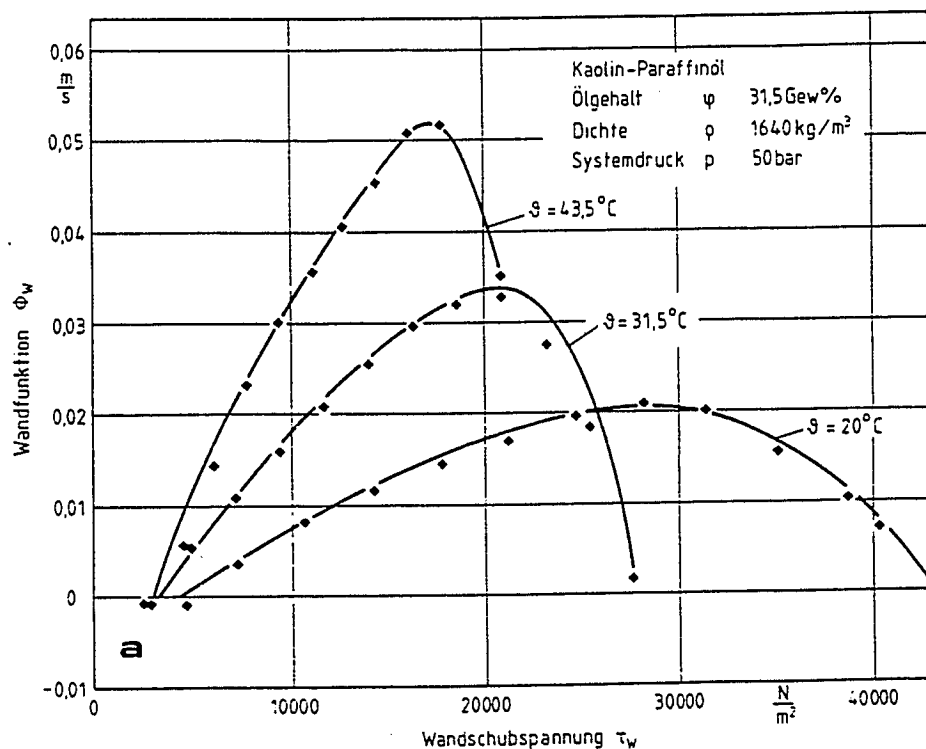


Abb. 5.7: Wandfunktion (Gleitgeschwindigkeit) bei verschiedenen Temperaturen, d.h. verschiedenen Viskositäten der kontinuierlichen Phase /125/

Durch Extrapolation der Meßwerte erhält man am Abzissenursprung den Ordinatenabschnitt p_c , der dem Druckabfall durch Einlauf- und Auslaufströmung entspricht. Für die Endkorrektur e besteht dabei folgender Zusammenhang /128/:

$$e = \frac{p_c}{4 \tau} \quad (5.6)$$

Nur Feedstock aus sehr feinen runden Partikeln zeigte einen linearen Verlauf von Δp mit steigendem L/D der Bagley-Korrektur. Mit steigender Korngröße ergab sich ein nichtlinearer Anstieg, welcher auch bei größeren Körnern irregulärer Form festgestellt wurde (Abb. 5.8). Ohne Grenzflächeneffekte muß bei der Bagley-Korrektur immer ein linearer Verlauf erwartet werden. Bei Berechnung der Viskosität aus den gezeigten Meßwerten würde sich ansonsten der Stoffwert "Viskosität" mit der Länge der Meßkapil-

lare ändern. Dies widerspricht der physikalischen Definition einer geometrieunabhängigen Stoffgröße.

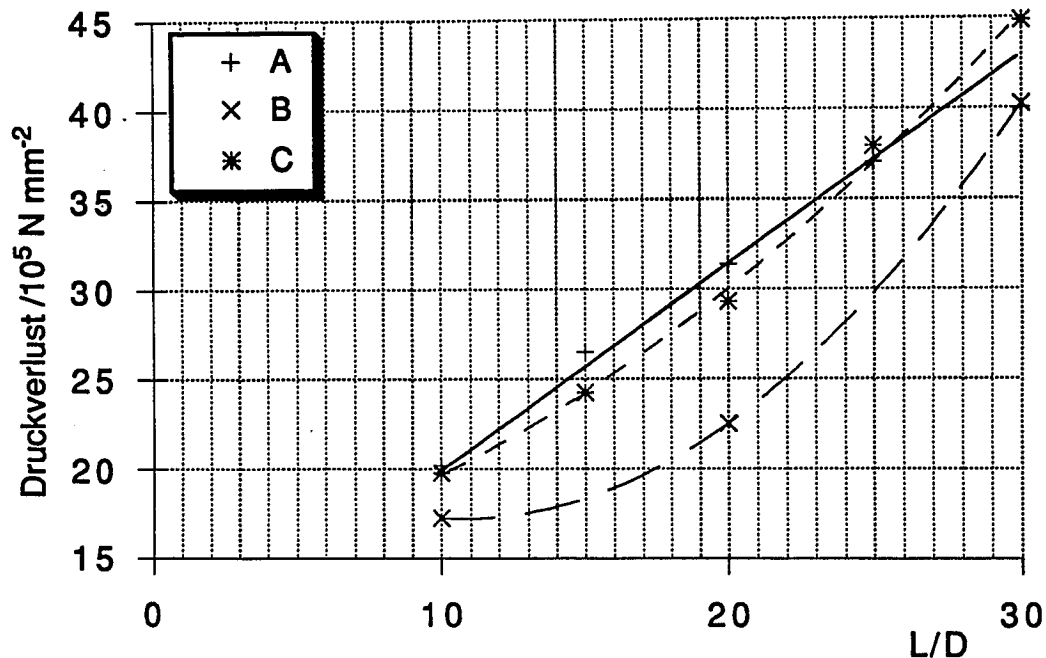


Abb. 5.8: Bagley-Korrektur für drei verschiedene Edelstahlpulver mit Kapillardurchmesser von 1 mm bei einer Schergeschwindigkeit von 15300 s^{-1} . Pulver A: sphärisch, mittlere Korngröße (MKG) = $2,2 \mu\text{m}$, Pulver B: sphärisch, MKG = $3,1 \mu\text{m}$, Pulver C: irregulär, MKG = $3,3 \mu\text{m}$

Wahrscheinlich führt eine ablagerungsbedingte Reduktion des Durchmessers zu dem nichtlinearen Anstieg der Bagley-Kurven /129/.

5.2.4 Zusammenfassung

Zusammenfassend wird nach Durchsicht der Literatur festgestellt, daß Vorausberechnungen der Viskositätsfunktion von PM-Spritzgußmassen, einer hochgefüllten Suspension von Metallpulvern mit variierender Kornform, produktionsbedingter Korngrößenverteilung und unbekannten Agglomerationsgraden, doch eine gewisse Zurückhaltung entgegengebracht werden sollte. Durch die Zugabe von Füllstoff wird nicht nur der Fließwiderstand erhöht. Es entstehen auch Wechselwirkungen der Partikel untereinander und

mit der Wand, die auch zu einer Veränderung des Fließverhaltens führen, so daß sich eine Extrapolation von Meßwerten verbietet.

Zur Reduzierung der abrasiven Wirkung von PM-Spritzgußmassen sind aus anwendungstechnischer Sicht gerade Erkenntnisse über kritische Größen interessant. Sie sollten sowohl bei der Auswahl geeigneter Mischungskomponenten wie auch bei der Festlegung der Spritzparameter Beachtung finden. Dies ist bis heute kaum berücksichtigt worden, obwohl an PM-Feedstock dilatantes Fließverhalten gemessen wurde /64, 130, 131/.

Die angesprochenen Phänomene müßten berücksichtigt werden, wenn eine allgemein gültige Fließfunktion formuliert werden soll, welche die Vorausberechnung des Formfüllverhaltens in komplexen Geometrien ermöglicht. Dies ist heute noch nicht möglich /132/.

Da zuverlässige Modelle fehlen, ist es die primäre Aufgabe rheologischer Untersuchungen, die Fließfähigkeit von PM-Spritzgußmassen unter Verarbeitungsbedingungen experimentell nachzuweisen. Es ist dabei zu prüfen, ob sich das Verhalten in dem interessierenden Bereich mathematisch beschreiben läßt (vgl. Abb. 5.13).

Darüber hinaus können in geeigneten rheologischen Experimenten die Homogenität und das Benetzungsverhalten sehr praxisnah bewertet werden.

5.3 Rheometer für PM-Spritzgußmassen

Zur Bestimmung und Beschreibung der Fließeigenschaften von PM-Spritzgußmassen kommen Methoden und Meßverfahren aus der Kunststofftechnik zum Einsatz. Im allgemeinen werden die Untersuchungen mit dem Ziel durchgeführt, die Höhe und den Verlauf der Viskosität in Abhängigkeit von der Verformungsgeschwindigkeit aufzunehmen.

Prinzipiell können Rheometer, die diese Aufgabe erfüllen, in zwei Typengruppen unterteilt werden. Bei der einen Bauform wird das Material durch eine definierte Geometrie gefördert und geschert. Als Meßwert wird der Druckabfall über dem Fließweg aufgenom-

men. Bei der zweiten Bauform wird das Drehmoment aufgenommen, welches durch das Material in einem Spalt zwischen einer rotierenden oder oszillierenden und einer ruhenden Seite übertragen wird (Abb. 5.9) /133, 134/.

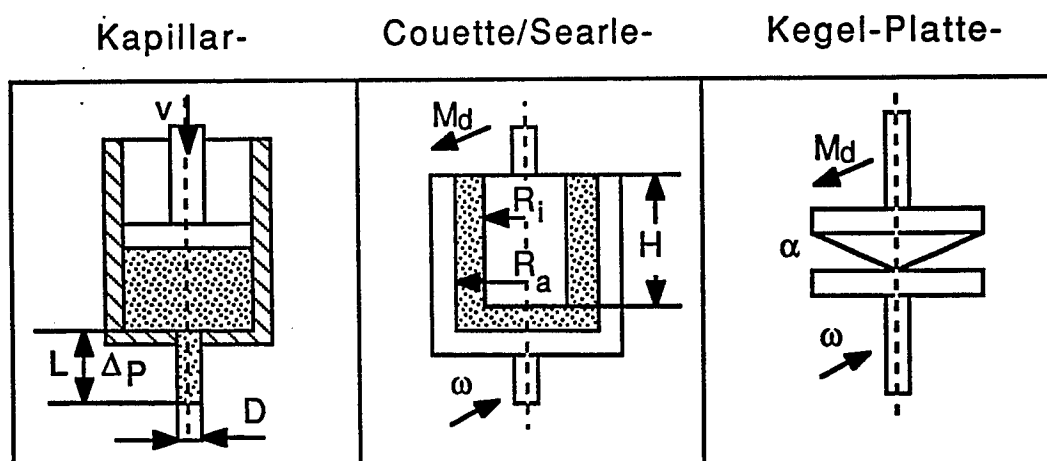


Abb. 5.9: Rheometertypen

Üblicherweise werden in Kunststoff- und PM-Spritzgießtechnik mit Kapillarviskosimeter und Meßextruder Rheometer des ersten Typs verwendet. Die physikalische Ähnlichkeit zu den Fließvorgängen während des Spritzgießens sowie die hohen erreichbaren Schergeschwindigkeiten und die gute Genauigkeit der Meßwerte zählen zu den Vorteilen dieser Systeme /135-137/. Weniger etabliert in der Kunststoff- und PM-Spritzgießtechnik haben sich Systeme, die Geschwindigkeitsgradienten durch Rotation aufbringen (Couette-, Searle-, Platte-Platte-, Kegel-Platte-Rheometer). Zentrifugale Kräfte führen, abhängig von den viskoelastischen Eigenschaften des zu vermessenden Stoffes, zu Entmischungen bis hin zum Abriß der Strömung vom Meßsystem. Ferner wird die Geometrie des Meßspaltes durch ungünstige Randbedingungen eingeschränkt /117, 138/. Darüberhinaus genügen diese Gerätetypen nicht der gestellten Anforderung nach physikalischer Ähnlichkeit mit der Druckströmung unter Verarbeitungsbedingungen.

5.3.1 Anforderungen an das Kapillarviskosimeter

Zur Bestimmung der rheologischen Eigenschaften müssen die Größenordnung der Einflußfaktoren bekannt sein, die in einem geeigneten Meßgerät erreicht werden, um die Verarbeitungsbedingungen zu simulieren. Wie bereits erwähnt zählen zu den relevanten Parametern die Temperatur und die Schergeschwindigkeit, welche zum einen die installierte Heizleistung, zum anderen den notwendigen Volumenstrom bei vorgegebener Kapillargeometrie bestimmen. Das Verhältnis von Suspensionspartikel- zu Strömungsquerschnitt setzt dabei die Randbedingungen für die rheologische Auslegung. Nur wenn das Verhältnis von $D_{\text{Partikel}}/D_{\text{Kapillare}} \ll 1$ ist, kann die untersuchte Suspension mit Berechtigung als Kontinuum angesehen werden. Bei relativ großen Verhältnissen ist auch ein Verklemmen der Partikel durch Brückenbildung möglich.

Bei gröberen Körnern (hier bis 230 μm , vgl. Anhang A1) werden folglich Strömungsquerschnitte erforderlich (vgl. Gl. 5.6), in denen mit herkömmlichen Kapillarrheometern nur geringe Schergeschwindigkeiten erreicht werden.

Maßgebend für die Auslegung sind die Schergeschwindigkeiten, die bei der Verarbeitung in der Spritzgießmaschine erreicht werden. Sie lassen sich durch einfache Berechnungen ermitteln. Scherung tritt in zwei Bereichen auf:

- beim Fördern im Schneckenkanal
- während der Formfüllung in Düse und Werkzeug.

Die Höhe der Schergeschwindigkeit in dem Schneckenkanal läßt sich über das Zweiplattenmodel abschätzen /139/. Wesentlich höher, und somit ausschlaggebend für die Auslegung des Kapillarrheometers, sind Scherraten, die während des Spritzens erreicht werden. Unter der Annahme eines Newtonschen Fluids ergibt sich der Zusammenhang zwischen Volumenstrom, Schergeschwindigkeit und Radius des Strömungsquerschnittes zu /118/:

$$\dot{\gamma} = \frac{4}{\pi} \frac{\dot{V}}{R^3} \quad (5.7)$$

Nach Berechnung mit Gl. 5.7 werden unter Verarbeitungsbedingungen Schergeschwindigkeiten bis 10^4 s^{-1} bestimmt, die in einem Rheometer simuliert werden müssen.

Neben rheologischen werden auch konstruktive Anforderungen an das Gerät gestellt. Da in dem Rheometer u.a. der minimal notwendige Binderanteil bestimmt werden soll (vgl. Kap. 4), muß ein Verklemmen und Verstopfen von Feedstock erlaubt sein. So muß das Rheometer besondere Bedingungen bezüglich Verschleißschutz und Handhabung erfüllen, die den Einsatz von Meßextrudern oder Spritzgießmaschinen /140-142/ zu rheometrischen Untersuchungen verbieten.

5.3.2 Konstruktion des Kapillarrisikosimeters

Da kein kommerzielles Kapillarrisometer den gestellten Anforderungen entspricht, wurde ein einfaches Meßsystem konstruiert, mit dem sich um 160°C temperierte Stoffe bei Volumenströmen bis ca. $10^4 \text{ mm}^3 \text{ s}^{-1}$ rheometrisch charakterisieren lassen (Abbildung in Anhang A2). Im Hinblick auf eine gute thermische Isolation wurde das Prinzip eines hängenden Meßgerätes realisiert. Hier kann Wärme über den Transportmechanismus der Leitung lediglich am kapillarfernen Ende abfließen. In Anbetracht der hohen Prüfdrücke, die durch dicke Wandstärken mechanisch in eine Halterung eingeleitet werden müssen, wird daher im Vergleich zu einem stehenden Aufbau eine konstante Temperatur im Bereich der Kapillare erreicht.

Mit Gleichung 5.7 und der Kontinuitätsgleichung wurde der Kolbendurchmesser rheologisch ausgelegt.

$$v_{\text{Kol.}} A_{\text{Kol.}} = \dot{V} = v_z A_{\text{Kapill.}} \quad (5.8)$$

mit: $v_{\text{Kol.}}$: Kolbengeschwindigkeit, $v_{\text{z Kapill.}}$: mittlere Strömungsgeschwindigkeit längs der Kapillarachse Kapillare, $A_{\text{Kol.}}$: Querschnittsfläche des Kolbens, $A_{\text{Kapill.}}$: Querschnittsfläche des Kapillare, vgl. auch Abb. 5.10.

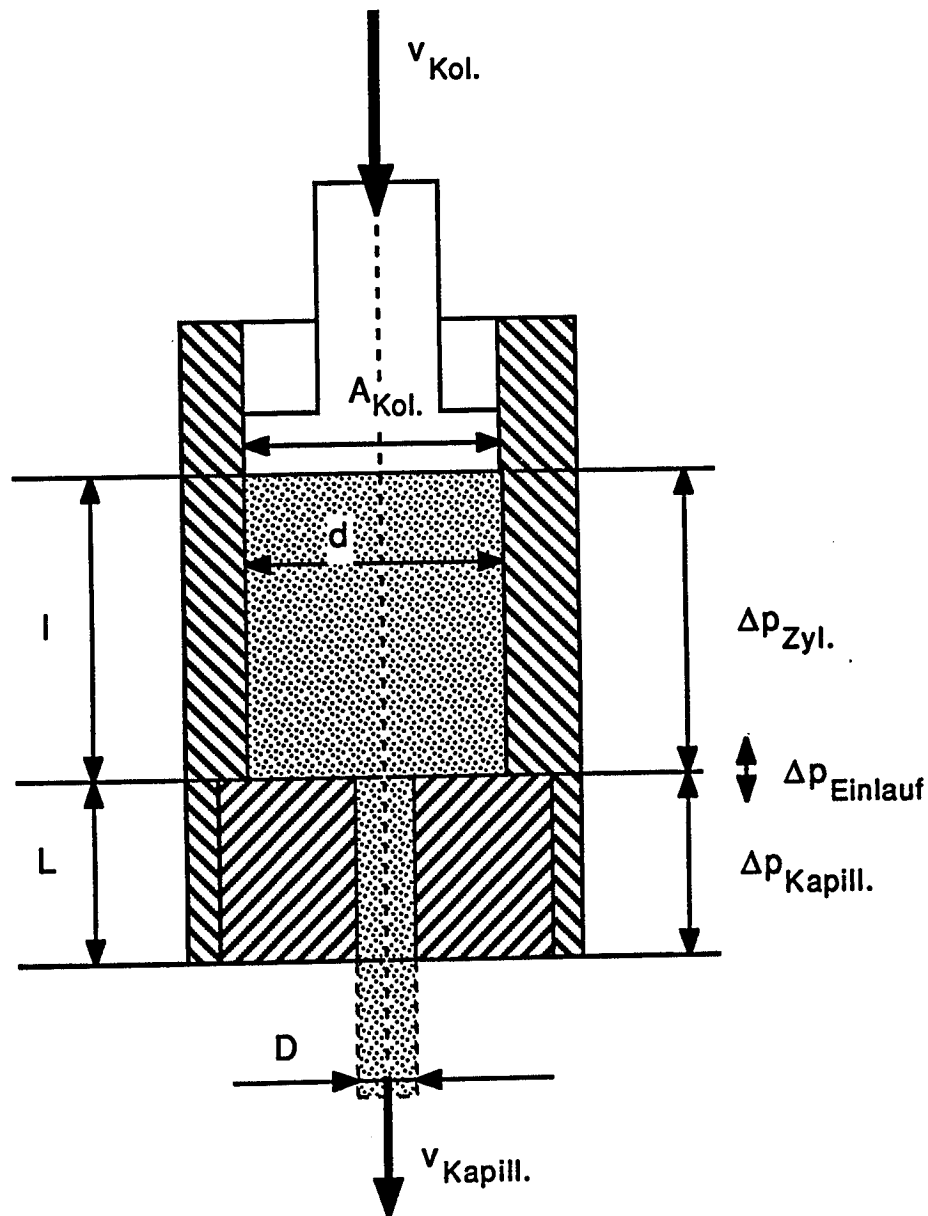


Abb. 5.10: Schema Kapillarviskosimeter

Eine mechanische Auslegung des Versuchsaufbaus erfolgte bei Annahme einer Viskosität über die Hagen-Poiseuille-Gleichung (5.9):

$$\dot{V} = \frac{\Delta p}{\eta} \frac{\pi R^4}{8 L} \quad (5.9)$$

Die auftretenden Kräfte ergaben sich aus Multiplikation des Prüfdrucks mit der Kolbenfläche nach Gl. 5.10.

$$F = \Delta p_{\text{ges.}} A_{\text{Kol.}} \approx 4 \pi r^2 \eta \dot{\gamma} \frac{L}{D} \quad (5.10)$$

Die Kraftaufbringung, der Vorschub sowie die Kraftmessung erfolgten über eine vorhandene Werkstoffprüfmaschine, so daß sich hinreichend große Prüfkraft bis 100 kN bei einer maximalen Kolbengeschwindigkeit von 8,3 mm s⁻¹ erreichen ließen. Um den gegenläufigen Forderungen nach einer aus thermischer Sicht erwünschten dünnen Zylinderwand und rheologisch wünschenswerten hohen Schergeschwindigkeiten, die aus mechanischer Sicht dicke Wandstärken erfordern (vgl. Gl. 5.10), zu genügen, wurde der Volumenstrom durch einen Kolbendurchmesser von 40 mm begrenzt.

Der modulare Aufbau des Meßsystems gewährleistet eine hohe Flexibilität, leichtes Austauschen und Reinigen der Kapillaren und des Zylinders. Temperiert wird das System mit drei Heizmanschetten von je 1000 W Heizleistung /143/. Weitere konstruktive Merkmale sind ein Rohr zur thermischen Isolation der Kapillare von der Befestigungsmutter sowie eine Dichtung aus PTFE zwischen Zylinder und Kapillare, die das selektive Auspressen von Binder während der Messung verhindert. Weiterhin werden isolierende Matten hoher Druckfestigkeit, wie sie in der Spritzgießtechnik zwischen Werkzeug und Aufspannung Verwendung finden /144/, zur Beschränkung der Wärmeleitung von dem Meßsystem auf die Halterung eingesetzt. Ein komplettes Datenblatt sowie die Prinzipskizze des Rheometers befinden sich im Anhang A2.

5.4 Rheologische Untersuchungen an PM-Spritzgußmassen

5.4.1 Vorgehen und Auswertung

Wie bereits dargestellt, zeigen Fließ- bzw. Viskositätskurven den Verlauf der Schubspannung bzw. der Viskosität über der Schergeschwindigkeit. Zur Aufnahme der Meßwerte wird an einem Kapillarrheometer in geeigneten Intervallen für jeden Meßpunkt die entsprechende Kolbengeschwindigkeit nach Gl. 5.7 und Gl. 5.8 berechnet und eingestellt. Normalerweise wird die Schergeschwindigkeit jeweils verdoppelt und der benötigte Druckbedarf zum Ausfordern der Masse aufgezeichnet.

Nach Erwärmen des Rheometers auf Arbeitstemperatur wird die PM-Spritzgußmasse in den Zylinder eingefüllt. Da bei dem Dichteunterschied zwischen Pulver und Binder trotz der extrem hohen Füllgrade eine Sedimentation nicht ganz ausgeschlossen werden kann, erfolgt mit Erreichen der Meßtemperatur eine Homogenisierung der Flüssigkeitssäule durch Rühren. Mit der eingestellten Kolbengeschwindigkeit wird die Spritzgußmasse extrudiert, bis sich eine konstante Prüfkraft deutlich abzeichnet. Die Aufnahme der Reibungskraft zwischen Kolbendichtung und Zylinderwand erfolgt, indem der Kolben erneut - diesmal ohne Masse auszuschieben - den Meßweg nach unten abfährt. Die Differenz der beiden Verläufe ergibt die zum Ausdosieren der Masse notwendige Kraft F . Mit

$$\Delta p_{\text{ges.}} = \frac{F}{A_{\text{Kol.}}} \quad (5.11)$$

kann aus den Meßwerten und der Kräftebilanz an einem Rohr

$$\tau_w = \frac{\Delta p_{\text{ges.}}}{4} \frac{D}{L} \quad (5.12)$$

die Wandschubspannung berechnet werden. Der gesamte Druckverlust ergibt sich jedoch durch den Fließwiderstand in der Kapillare, im Zylinder ($\Delta p_{\text{Zyl.}}$) sowie durch den Widerstand

beim Einlauf in die Kapillare (Gl. 5.13), so daß die Berechnung der Wandschubspannung fehlerbehaftet ist (vgl. Abb. 5.11).

$$\Delta p_{\text{ges.}} = \Delta p_{\text{Kapill.}} + \Delta p_{\text{Zyl.}} + \Delta p_{\text{Einlauf}} \quad (5.13)$$

$$\Delta p_{\text{ges.}} = 4 \tau_w \text{ Kapill.} \frac{L}{D} + 4 \tau_w \text{ Zyl.} \frac{l}{d} + \Delta p_{\text{Einlauf}} \quad (5.14)$$

Eine Abschätzung des Fehlers läßt sich unter der Annahme der Gültigkeit der Hagen-Poiseuille-Gleichung (Gl. 5.9) vornehmen, so daß Gl. 5.13 in Gl. 5.15 überführt werden kann:

$$\Delta p_{\text{ges.}} = \frac{8 \dot{V} L \eta}{\pi R^4} \left(1 + \frac{l}{L} \left(\frac{R}{r} \right)^4 \right) + \Delta p_{\text{Einlauf}} \quad (5.15)$$

Dabei ist l der Fließweg im Zylinder, der sich aufgrund der Bewegung des Kolbens während der Messung verringert. Der Druckabfall $\Delta p_{\text{Zyl.}}$ kann somit gegenüber $\Delta p_{\text{Kapill.}}$ vernachlässigt werden, da $r \gg R$ und $l \approx L$ wird

$$\frac{l}{L} \left(\frac{R}{r} \right)^4 \ll 1 \quad (5.16)$$

Der Druckabfall aufgrund von Einlaufeffekten läßt sich über die Bagley-Korrektur nach Gl. 5.6 ermitteln [126/.

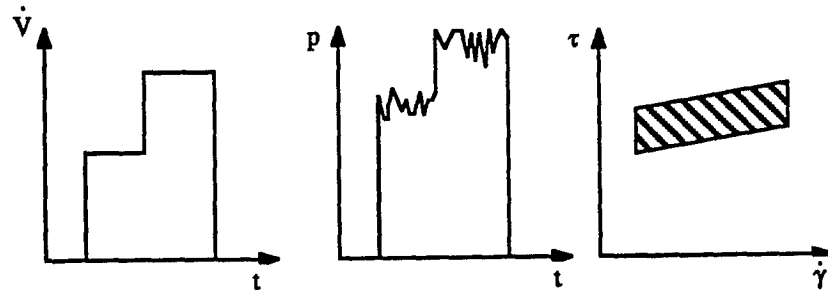
5.4.2 Aussagefähigkeit

Für aussagefähige Versuche muß bei konstantem Volumenstrom ein konstantes Drucksignal reproduzierbar gemessen werden. Mögliche Druckverläufe bei konstanter Schergeschwindigkeit sind schematisch in Abbildung 5.11 aufgezeigt.

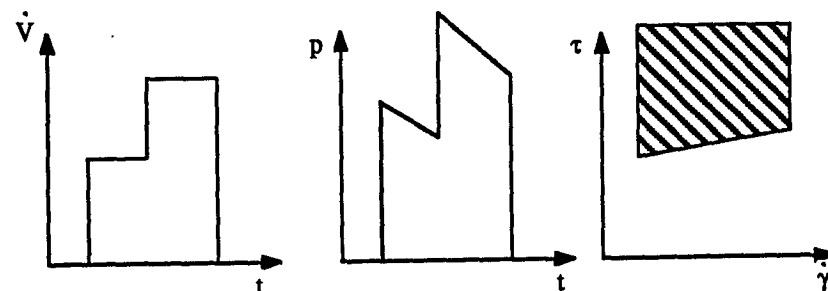
Üblicherweise zeigt sich bei kapillarrheometrischen Messungen der unter "A" dargestellte Druckverlauf: Abhängig von der Homogenität und dem Kapillardurchmesser schwankt der Druckverlauf um einen Mittelwert.

Bei einem Verlauf nach "A", Abb. 5.11, läßt sich die Schubspannung aus dem Mittelwert des Prüfdrucks berechnen. Verläufe wie sie unter "B" und "C" aufgezeigt sind, sind dagegen zur Darstellung einer Fließfunktion ungeeignet. Sie weisen auf Entmischungen hin.

A



B



C

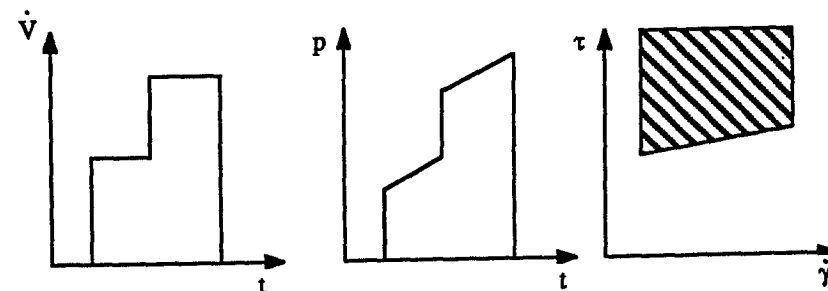


Abb. 5.11: Eine Auswahl möglicher Druckverläufe mit korrespondierender Schubspannung nach Gl. 5.12 in einem Kapillarrheometer

Dabei wird im Fall "B" der Binder schneller als das Pulver aus der Kapillare ausgefördert. Verläufe dieser Art wurden in eigenen Versuchen beobachtet, wenn sich Partikel durch Brückenbildung an den Innenwänden des Rheometers abstützen. Dabei kommt es zu einer Anreicherung und Verfestigung des Pulvers vor der Kapillare bis der Volumenstrom bei Erreichen des maximalen Prüfdruckes zum Erliegen kommt.

Ein Prüfdruckverlauf nach "C" wird aufgenommen, wenn die Mischung sedimentiert, so daß die Feststoffkonzentration und somit der Fließwiderstand in der Flüssigkeitssäule nach oben hin abnimmt.

Aber nicht nur das Fließverhalten von PM-Spritzgußmassen kann über kapillarrheometrische Untersuchungen bestimmt werden. Aus Höhe der Druckschwankung von "A", Abb. 5.11, kann auch die Mischungsgüte des Ansatzes bestimmt werden. Überraschenderweise hat dieser Aspekt rheometrischer Untersuchungen bisher keinen Eingang bei der Bewertung der Homogenität von PM-Feedstock gefunden.

Da lokale Konzentrationen einer Komponente des Feedstocks zu anisotropen Verhalten der Bauteile führen, sind zwar Methoden zur Bewertung der Mischungsgüte von PM-Spritzgußmassen entwickelt worden, diese sind jedoch in ihrer Aussagefähigkeit und Handhabbarkeit einer kapillarrheometrischen Untersuchung unterlegen. So wird beispielsweise über der Mischdauer an einem Mischer das Drehmoment aufgenommen /145/. Ein anderes Verfahren erfaßt optisch die Partikelverteilung /146/. Die erstgenannte Methode erlaubt lediglich nur eine relative Aussage über den Abschluß der Homogenisierung, nicht aber über die Homogenität.

5.4.3 Fließverhalten von PM-Feedstock aus Nb-Superlegierungspulver

Der Fließwiderstand von Mischungen aus Nb-Superlegierungspulver wurde mit einem Kapillardurchmesser von 3 mm gemessen. Abbildung 5.11 zeigt den Prüfdruckverlauf bei scheinbaren Schergeschwindigkeiten von 1000 s^{-1} und 2000 s^{-1} .

Die Schwankungen um den Mittelwert bleiben gering und weisen auf die hohe Mischungsgüte hin, die bei einstündigem Mischen mit einem auf 160°C temperierten Hochleistungsknetter erreicht wurde /147/.

Abbildung 5.13 zeigt Wandschubspannungen, die für kapillarviskosimetrische Messungen ($\dot{\gamma} \geq 1000 \text{ s}^{-1}$) aus dem Prüfdruck

berechnet wurden. Zusätzlich werden in dem Schergeschwindigkeitsbereich $\dot{\gamma} < 150 \text{ s}^{-1}$ rotationsviskosimetrische (Searle-Viskosimeter) Meßwerte gezeigt. Sedimentations- oder Entmischungsvorgänge konnten während der Messung trotz des hohen Dichteunterschiedes und der Verwendung eines niedrigviskosen Binders nicht festgestellt werden. Mehrfache Meßläufe dokumentieren die zufriedenstellende Reproduzierbarkeit der kapillarviskosimetrischen Messung mit dem entwickelten Gerät. Eine Tabelle der berechneten Daten ist im Anhang 3 aufgelistet.

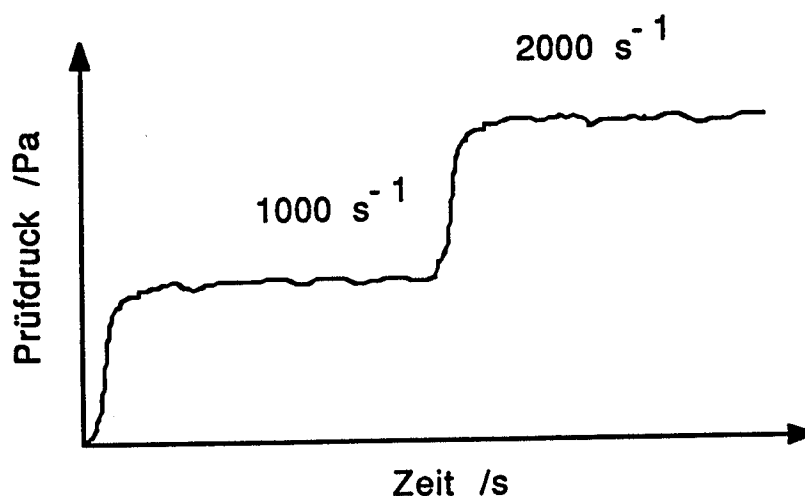


Abb. 5.12: Prüfdruckverlauf bei einer Mischung aus C-3009 mit 42 Vol.-% KFA-Binder; scheinbaren Schergeschwindigkeiten von 1000 s^{-1} und 2000 s^{-1}

Gegenüber dem reinen Binder (vgl. Abb. 4.3) erhöht sich bei gleicher Feststoffkonzentration der Fließwiderstand ungefähr um den Faktor 90 für das grobe C-129-Y Pulvers und um ca. 50 für das Pulver C-3009. Im Gegensatz dazu wurde in Untersuchungen an unimodalen Pulvern festgestellt, daß bei gleicher Konzentration feinere Pulver den Fließwiderstand stärker erhöhen [148]. Bei erhöhter spezifischer Oberfläche erfordern sie mehr Binder für die Benetzung; dieser fehlt für das viskose Gerüst (vgl. Kap. 4.1.2).

Es zeigt sich hier einmal mehr, wie wenig aus theoretischen Untersuchungen gewonnene Erkenntnisse über das reale Verhalten von PM-Spritzgußmassen aussagen (vgl. Kap. 5.2).

Durch den niedrigviskosen KFA-Binder wird im Vergleich zu anderen Spritzgußmassen ein insgesamt geringer Fließwiderstand gemessen. In der doppellogarithmischen Anpassung können die Fließkurven in guter Übereinstimmung mit einem Fließexponent von $m = 0,99$ linear angepaßt werden. Dieses Newtonsche Fließverhalten entspricht dem des puren Binders (vgl. Abb. 4.3). Gemäß den Ausführungen in Kapitel 5.2.3 kommt es demnach bis zu Schergeschwindigkeiten von 4000 s^{-1} zu keinen Interaktionen zwischen Partikel und Wand; die kantigen Partikel durchstoßen nicht die schmierende Binderschicht. Das fehlende dilatante Verhalten weist auf eine ausreichende Benetzung und somit günstige tribologische Verhältnisse unter Verarbeitungsbedingungen hin.

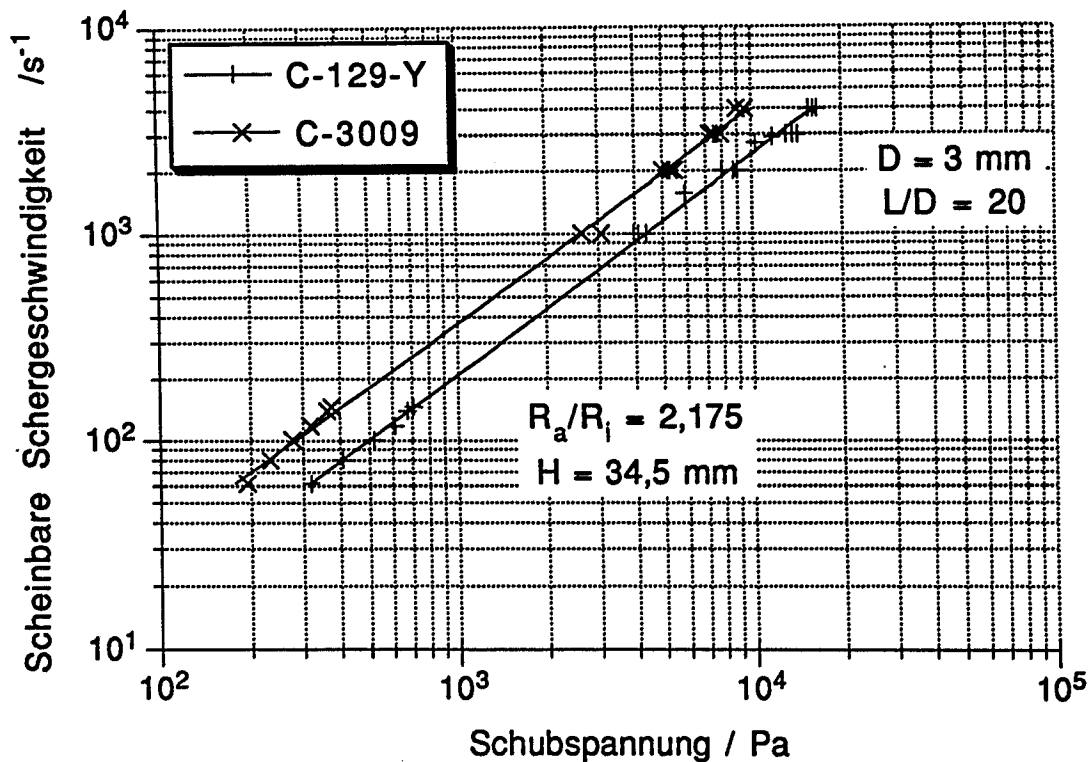


Abb. 5.13: Rheologische Fließkurve von Nb-Superlegierungspulvern (C-129-Y Nr. 2, C-3009) mit 42 Vol.-% KFA-Binder bei 160°C . Geometrische Größen vgl. Abb. 5.9.

Selbst Partikel bis $230 \text{ }\mu\text{m}$ können ohne Verklemmen durch Fließkanäle bis zu Durchmessern von 3 mm gefördert werden. Dies

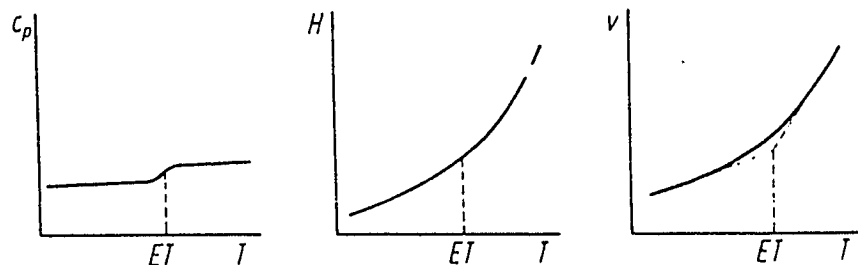
war bei Durchmessern von 2 mm nicht mehr möglich. Hier verstopfte die Kapillare.

Auf die Überführung der Meßwerte aus Abb. 5.13 in eine geometrieunabhängige Stoffgröße wird verzichtet. Einerseits darf bei dem vorliegenden Verhältnis zwischen Kapillar- und Partikeldurchmesser das Konzept der Kontinuumsmechanik nicht zugrundegelegt werden. Andererseits kann nach Erkenntnissen der Grenzflächenrheologie das Strömungsprofil einer Suspension mit 58 Vol.-% irregulärem Füllstoffanteil ohne genaue Untersuchung nicht als bekannt vorausgesetzt werden (vgl. Kap. 5.2).

6 Thermische Stoffdaten von PM-Feedstock

Neben dem rheologischen Verhalten der Spritzgußmassen müssen die thermischen Stoffdaten bekannt sein, wenn das Fließ- und Erstarrungsverhalten unter Verarbeitungsbedingungen beschrieben werden soll. Zu diesen Stoffdaten zählen die spezifische Wärme bei konstantem Druck c_{pF} sowie die Wärmeleitfähigkeit λ_F . Die Stoffwerte sind für die Komponenten Pulver und Binder abhängig von der Temperatur. In dem relevanten Temperaturintervall zwischen 25°C und 200°C können die thermischen Stoffdaten des Pulvers als konstant angesehen werden. Der Übergang in einen anderen Aggregatzustand und Veränderung der inneren Struktur wirken sich aber auf die thermischen Stoffwerte des Binders aus. Der Effekt verstärkt sich mit vermehrter Ausbildung von Kristallen bei teilkristallinen Thermoplasten (Abb. 6.1).

amorph



teilkristallin

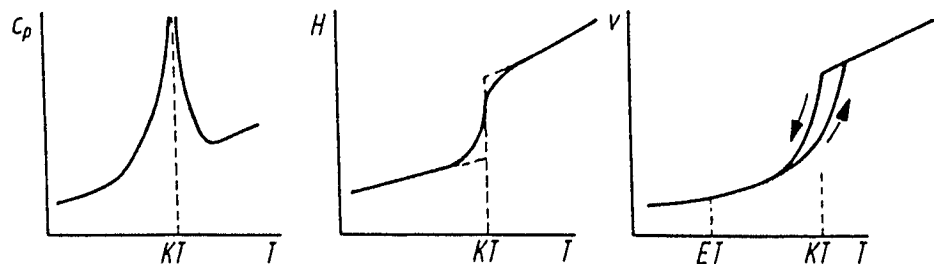


Abb. 6.1: Spezifische Wärme, Enthalpie und spezifisches Volumen von Binderkomponenten (amorph (Wachs C), teilkristallin (PE 520)). ET: Erstarrungstemperatur amorpher Anteile, KT: Erstarrungstemperatur kristalliner Anteile
/149/

Folglich führt die Verwendung teilkristalliner Binderkomponenten zu einer stärkeren Ausprägung des temperaturabhängigen Verhaltens von Feedstock.

Bei Kenntnis der Werkstoffkennwerte einzelner Komponenten und der Zusammensetzung der Spritzgußmasse lassen sich manche Kennwerte über mathematische Formeln exakt beschreiben. Andere müssen experimentell bestimmt werden, wobei aus solchen Experimenten eine formelmäßige Beschreibung der Kenngröße abgeleitet werden sollte, die eine a priori Berechnung dieser Größe mit hinreichender Genauigkeit gestattet /150/.

6.1 Spezifische Wärme

Die spezifische Wärme des Pulver-Binder-Gemisches läßt sich direkt aus der spezifischen Wärme der Einzelkomponenten nach der Formel 6.1

$$c_{pF} = \sum_i \Psi_i c_{pi} \quad (6.1)$$

berechnen. Bei PM-Spritzgußmassen kann dieser Kennwert in der Regel als temperaturunabhängig angesehen werden, wenn die Massenanteile des Pulvers Werte über 90 Gew% erreichen und der Binder nur zu einem Teil aus teilkristallinen Komponenten besteht. Ein zunehmender Einfluß der Temperatur ist mit höheren Massenanteilen bei Pulvern geringer spezifischer Dichte zu erwarten.

6.2 Wärmeleitfähigkeit

Da die genauen Wärmeleitungs- und Übergangsmechanismen durch Interaktionen der Partikel beeinflußt werden können, muß bei Füllgraden um 60 Vol.-% die Wärmeleitfähigkeit von PM-Spritzgußmassen experimentell bestimmt werden /151/.

Wie die folgenden Abschnitte näher darlegen, wurde nach Messung der Temperaturleitfähigkeit die Wärmeleitfähigkeit von Grünlingsproben unterschiedlicher Metallpulver mit volumetrischen Binder-

anteilen zwischen 30 Vol.-% und 40 Vol.-% berechnet. Es ließ sich ein halbtheoretisches Modell finden, welches in guter Übereinstimmung mit den gemessenen Werten die Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit von PM-Spritzgußmassen erlaubt.

6.2.1 Vorgehen und Auswertung

Über punktuelle Erwärmung mit einem Laserstrahl wurde die Temperaturleitfähigkeit "a" vorbereiteter Probenscheiben erfaßt. Schulz /152/ beschreibt die physikalischen Grundlagen und den Versuchsaufbau. Sölter /153/ berichtet über das verwendete Meßsystem. Nach Berechnung der spezifischen Wärme c_p für die Binderrezepturen und die Proben über die Gleichung 6.1 sowie der Dichte bei Prüftemperatur

$$\rho_F = \sum_i \Phi_i \rho_i \quad 6.2$$

wurde mit

$$\lambda_F = a \rho_F c_{pF} \quad 6.3$$

die Wärmeleitfähigkeit der Proben bei Prüftemperatur ermittelt. Bei Wärmeleitfähigkeiten der Pulver zwischen $7,3 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ und $59 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$ ergaben sich Werte für den Verbund aus Pulver und Binder zwischen $1,7$ und $3,7 \text{ W m}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

6.2.2 Ergebnisse

Die Ergebnisse der Messungen sind in Abb. 6.2 dargestellt. Um jeden Meßwert wurde entsprechend der Genauigkeit der verwendeten Meßmethode ein 5% Fehlerbalken gelegt. Über den für PM-Spritzgußmassen relevanten Bereich $0,5 \leq \Phi_P \leq 0,7$ zeigt sich ein nichtlinearer Anstieg der Wärmeleitfähigkeit mit zunehmendem Pulveranteil. Eine starke Streuung durch veränderliche Wärmeleitfähigkeit der Pulver wird nicht festgestellt (Tabelle im Anhang A4).

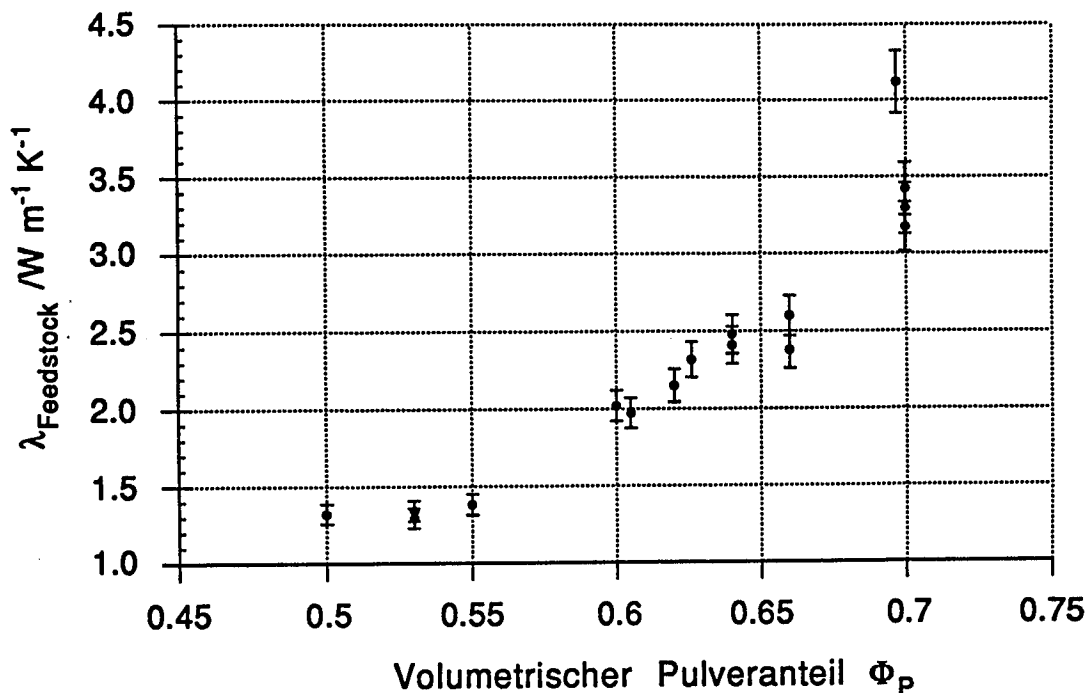


Abb. 6.2: Gemessene Wärmeleitfähigkeit von Grünlingen verschiedener Pulver bei unterschiedlichen Füllgraden, der 5-prozentige Fehlerbalken entspricht der Genauigkeit des Meßverfahrens

6.2.3 Auswahl eines geeigneten Modells

Die vermehrte Verarbeitung von gefüllten Kunststoffen führte auch zur Entwicklung von empirischen und theoretischen Modellen, welche die Wärmeleitfähigkeit dieser Materialgruppe in Abhängigkeit vom volumetrischen Füllstoffanteil beschreiben. Einen guten Überblick bestehender Korrelationen vermittelt der Artikel von Progelhof, Throne und Ruetsch /154/.

Geeignete Modelle dieser Textstelle wurden angesetzt, um die gemessenen Wärmeleitfähigkeiten zu beschreiben, wobei die Wärmeleitfähigkeit des Binders bei einer Versuchstemperatur von 25°C mit 0,3 W m⁻¹ K⁻¹ angenommen wurde /155-157/. Eine gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten konnte mit dem halbtheoretischen Modell von Lewis und Nielsen erreicht werden /158-161/. Unter Berücksichtigung der Pulverform über den Faktor A und der Anordnung der Partikel über den

Faktor C errechnet sich die Wärmeleitfähigkeit der Pulver-Binder-Mischung über:

$$\lambda_F = \lambda_B \left(\frac{1 + A B \Phi_P}{1 - B C \Phi_P} \right) \quad (6.4)$$

Die Leitfähigkeit des Füllstoffs geht über den Faktor B ein:

$$B = \left(\frac{1 - \frac{\lambda_B}{\lambda_P}}{1 + A \frac{\lambda_B}{\lambda_P}} \right) \quad (6.5)$$

und die Anordnung der Partikel über den Faktor C mit

$$C = 1 + \left(\frac{1 - \Phi_m}{\Phi_m^2} \right) \Phi_P \quad (6.6)$$

wobei mit Φ_m die maximal mögliche Packungsdichte definiert ist.

Die Übereinstimmung zwischen berechneten und gemessenen Werten bei $A=1,5$ für sphärische, nicht agglomerierte Partikel und $\Phi_m=0,7405$, für die kubisch flächenzentrierte dichteste Packung, war unbefriedigend. Nimmt man für Φ_m die relative Klopfdichte der Pulver an, so ergibt sich für relative Klopfdichten $54\% < \Phi_{\text{Klopf}} < 64\%$ ein stark asymptotisches Verhalten, wenn

$$B C \Phi_P \rightarrow 1 \quad (6.7)$$

In diesem Fall steigt die resultierende Wärmeleitfähigkeit λ_F nach Gl. 6.2 wesentlich stärker an, als die Messungen belegen. In Abbildung 6.2 ist dieses Verhalten für $\Phi_m=0,6; 0,65; 0,7; 0,75$ veranschaulicht.

Über Fehlerquadratminimierung wurde mit $A=1,5$ die Größe Φ_m zu 0,785 bei einem Korrelationskoeffizienten von 0,98 bestimmt. Eine Tabelle im Anhang A4 dokumentiert die gute Übereinstimmung zwischen gemessenen und berechneten Werten (vgl. Abb. 6.3). Mit den bestimmten Parametern wurde Abbildung 6.4 erstellt. Bei bekannter Zusammensetzung und Wärmeleitfähigkeit der Kompo-

nenten kann hier die Leitfähigkeit des Feedstocks abgelesen werden.

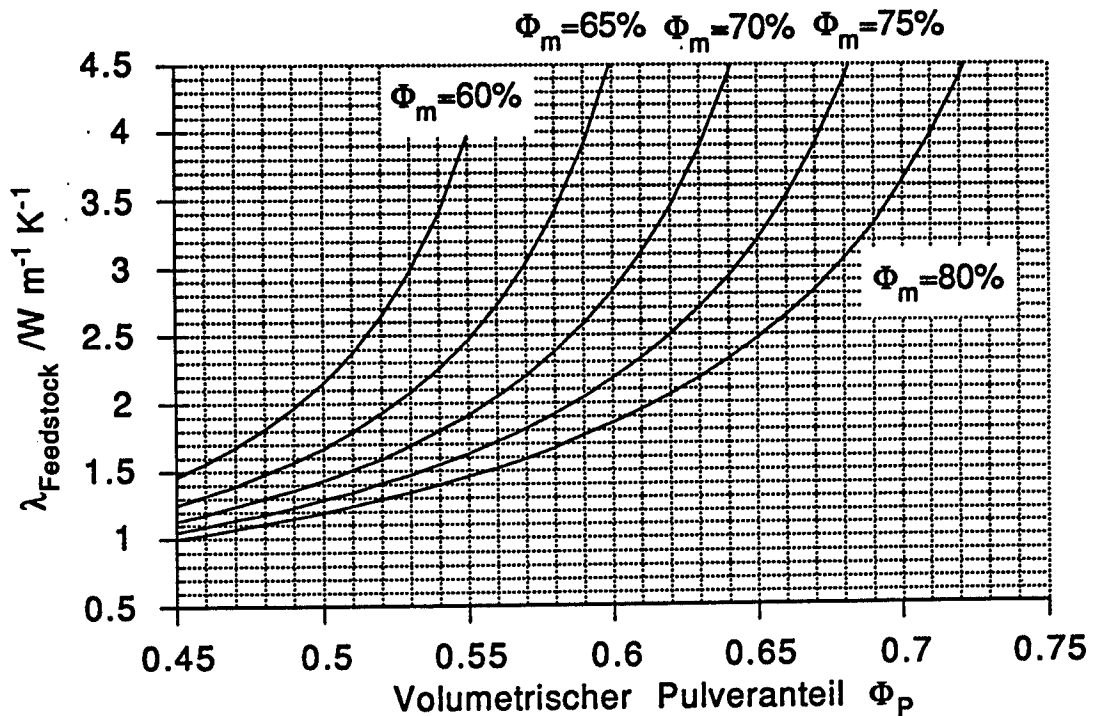


Abb. 6.2 Wärmeleitfähigkeit nach Gl. 6.2 in Abhängigkeit von Φ_p und Φ_m mit $A=1,5$ und $\lambda_p=30 \text{ W m}^{-1} \text{K}^{-1}$

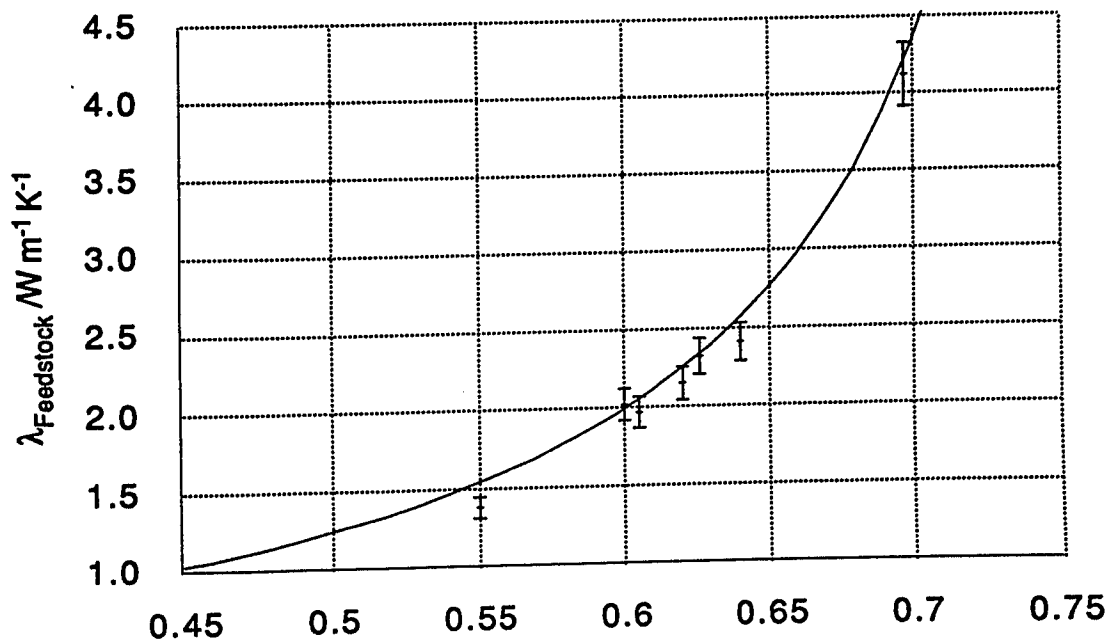


Abb. 6.3 Gemessene und berechnete Wärmeleitfähigkeit von Feedstock aus Nb-Superlegierungspulver

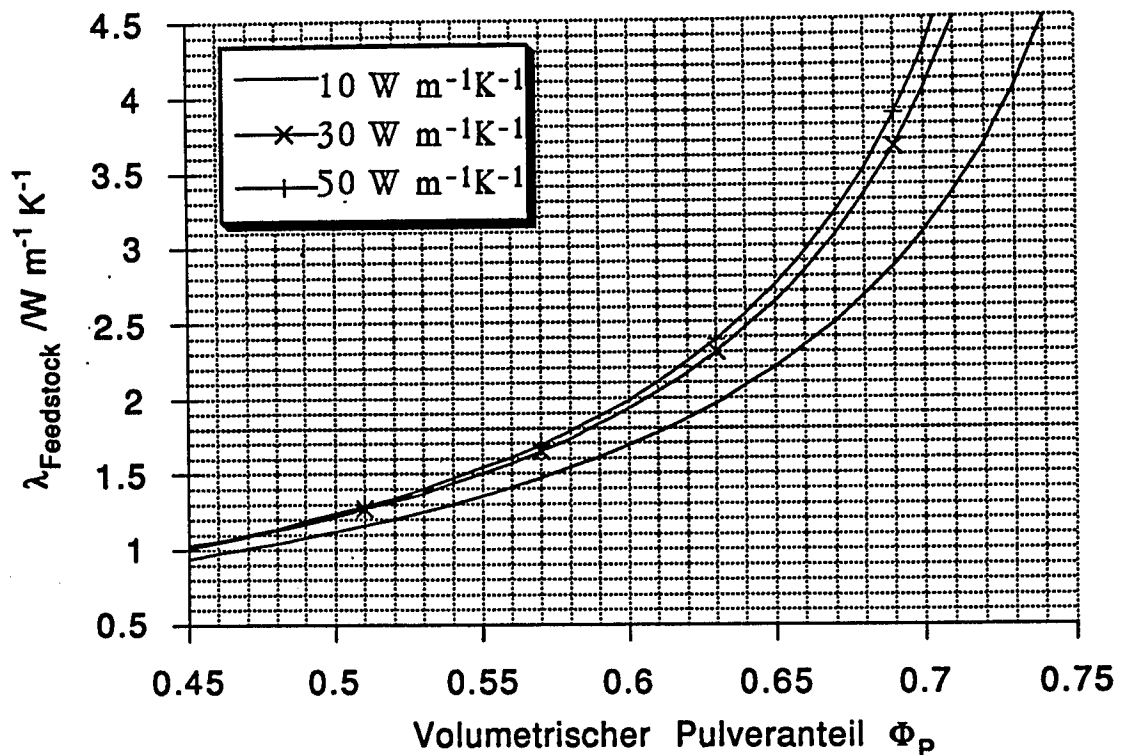


Abb. 6.4: Nomogramm für die Wärmeleitfähigkeit von PM-Spritzgußmassen bei unterschiedlichen Füllgraden und veränderlichen Leitfähigkeiten

Da die Wärmeleitfähigkeit verarbeiteter Metallpulver in der Regel die Wärmeleitfähigkeit der Binderkomponenten um den Faktor 50 übersteigt, kann in einer Überschlagsrechnungen der Faktor B in Gl. 6.4 mit der Abschätzung

$$\frac{\lambda_B}{\lambda_P} \ll 1$$

zu 1 gesetzt werden.

6.3 Zusammenfassung

Wie experimentelle Untersuchungen an PM-Spritzgußmassen aus verschiedenen Metallpulvern zeigen, steigt die Wärmeleitfähigkeit im relevanten Bereich von 30-45 Vol.-% Binder mit dem Pulveranteil erheblich an. Eine Beschreibung konnte durch ein halbempirisches Modell gefunden werden, welches die Leitfähigkeit des

Pulvers berücksichtigt. Die maximal mögliche Packungsdichte jedes einzelnen Pulvers bleibt in dem gefundenen Ansatz unberücksichtigt.

Die Wärmeleitfähigkeit von PM-Feedstock ist um den Faktor 10 höher als die ungefüllter Kunststoffe. Dies muß bei der thermischen und der geometrischen Auslegung von Spritzgießwerkzeugen berücksichtigt werden. Bei hoher Abkühlgeschwindigkeit verkürzt sich sowohl die Nachdruckzeit als auch die Kühlzeit, so daß beim PM-Spritzguß im Vergleich zum Spritzguß von Thermoplasten eine gesteigerte Produktivität erreicht werden kann (vgl. Abb. 3.2).

Wie dieser Abschnitt zeigt, können thermische Stoffdaten ermittelt werden, mit denen sich der Einfluß veränderter Fließgeometrien und Spritzparameter auf das Erstarrungsverhalten über Modellrechnungen an FEM-Programmen analytisch untersuchen läßt (vgl. Abb. 7.5).

7 Prozeßschritte Spritzguß und Entbindern

7.1 Spritzgießen

Bei der Formgebung kommen Geräte zum Einsatz, die für die kunststoffverarbeitende Industrie entwickelt wurden. So profitiert der PM-Spritzguß von dem hohen Stand dieser Technik, zu dem regelbare Maschinen ebenso zählen, wie analytische Methoden zu ihrer Auslegung und Vorherbestimmung von Prozeßparametern /162-164/. Einige Abweichungen ergeben sich jedoch aus den besonderen Eigenschaften der PM-Spritzgußmassen gegenüber Kunststoffen. Nach den Ausführungen der vorangegangenen Kapitel sind für die Massen aus Niob-Superlegierungspulver die Eigenschaften

- I suspendierte Partikel bis 230 µm Durchmesser (Kap. 5),
- II komplexes Fließverhalten, fließfähig mindestens bei Strömungsdurchmesser ≥ 3 mm und Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma} \leq 4000$ 1/s (Kap. 5),
- III zweiphasige Mischung mit hohem Dichteunterschied und relativ dünnflüssigem Binder (Kap. 4),

zu nennen, sowie allgemein für alle PM-Spritzgußmassen:

- IV geringe viskoelastische Eigenschaften /165, 166/,
- V geringe Festigkeit der Grünlinge /124/,
- VI hohe Wärmeleitfähigkeit (Kap. 6).

Unter Bezugnahme auf die Punkte I-VI sollen im folgenden Abschnitt die für den PM-Spritzguß spezifischen Anforderungen an Ausrüstung und Prozeßparameter herausgearbeitet werden. Neben den allgemeinen Aspekten wird den Kriterien für extrem grobe Pulverpartikel kantiger Form besondere Beachtung geschenkt.

bei einem äußeren Schneckendurchmesser von 24,5 mm ein radiales Spiel δ von 250 μm auf jeder Seite eine Leckströmung selbst grösster Partikel erlaubt.

7.1.1.2 Werkzeug

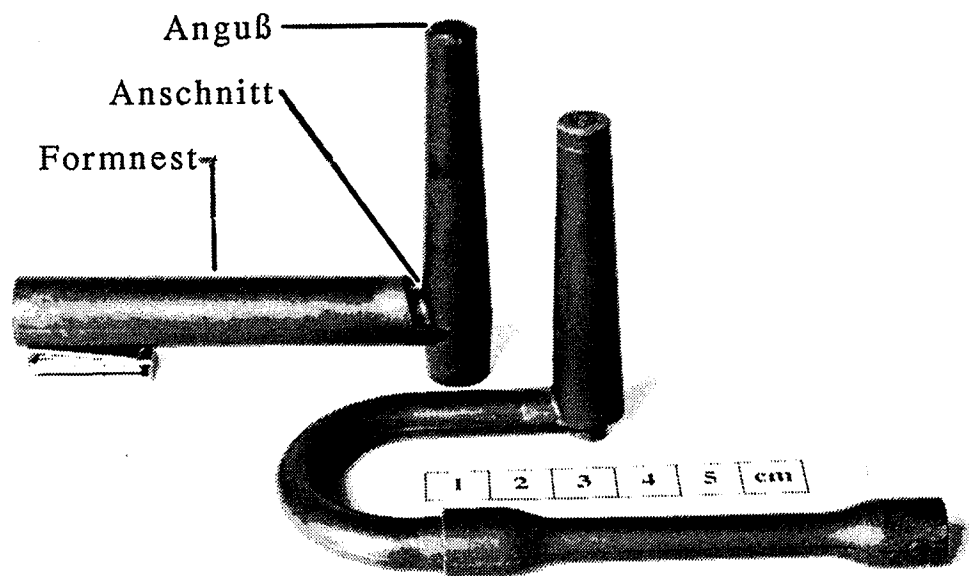
Bei der Dimensionierung der Fließkanäle und der Formteilgeometrie müssen sowohl die Formfüll- als auch das Erstarrungsverhalten berücksichtigt werden.

Unter tribologisch-rheologischen Gesichtspunkten erfolgt die Auslegung des Werkzeugs bei Berücksichtigung der Eigenschaft II oben genannter Auflistung mit Gl. 5.6, wobei eine Minimierung des Fließwiderstandes durch möglichst große Strömungsdurchmesser erwünscht ist. Darüberhinaus werden auch wegen der hohen Wärmeleitfähigkeit und der geringen viskoelastischen Eigenschaften von PM-Feedstock (Eigenschaft VI und IV) kurze Fließwege von Anguß und Anschnitt bei großen Durchmessern empfohlen (Abb. 7.2 a) /169/.

Auf einen Umlenkanal mit verengtem Durchmesser, wie er in der Kunststofftechnik üblich ist (Abb. 7.2 b), sollte verzichtet werden. Wie in einem Extrusionsprozeß versteift sich die Spritzgußmasse auf den Durchmesser des Umlenkanals. Fehlende viskoelastische Eigenschaften (IV) und eine verstärkte Abkühlung führen zwangsläufig zu einer unerwünschten Freistrahlbildung bei Eintritt in die Formteilkavität /170, 171/.

Der beschriebene Effekt wird maßgeblich von den spezifischen Eigenschaften von PM-Spritzgußmassen (VI und IV) hervorgerufen und sollte daher in Abgrenzung zu der üblichen Freistrahlbildung bei hohen Einspritzströmen als "abkühlungsbedingte Freistrahlbildung" bezeichnet werden.

Zur Vermeidung von Entmischungen (Eigenschaft III) und erhöhten Fließwiderständen sollte bei der Auslegung der Formteilgeometrie nach Möglichkeit auf eine abrupte Änderung der Fließrichtung verzichtet werden /172/.



a) Anguß nach Optimierung b) Anguß nach kunststoff-
technischer Auslegung

Abb. 7.2: Werkzeug für das PM-Spritzgießen

Während der Erstarrung können thermische Spannungen abhängig von der Volumenänderung und der Konzentration des Binders das Bauteil zerstören /173/. So kann z.B. die Zugprobengeometrie (Abb 7.2 b) im Bereich der Hantel bereits im Werkzeug reißen, da die äußeren Schulterstücke eine schrumpfungsbedingte Bewegung behindern. Es würde der Zielsetzung des Fertigungsverfahrens widersprechen, aus diesem Tatbestand konstruktive Beschränkungen für die Bauteilgeometrie abzuleiten. Statt dessen sollte versucht werden, den Binderanteil zu verringern (Kap. 4.2) oder auf einen anderen Binder mit vermindertem thermischen Schwund auszuweichen.

Anisotropes Verhalten während der Erstarrung, aber auch bei den nachfolgenden Prozeßschritten (Entbindern, Konsolidierung) läßt sich durch gleichmäßige Wanddicken des Bauteils verringern /174/.

Die Auslegung der Formteilgeometrie und der Auswerferstifte muß die geringe Festigkeit der Grünlinge berücksichtigen (Kriterium V). Generell gilt: gute Werkzeugoberflächenqualitäten verbessern die Entformbarkeit.

7.1.2 Prozeßführung

Nach optimaler Durchführung aller bisher behandelten Prozeßschritte (siehe Abb. 3.1) und geeigneter Auslegung der Spritzgußmaschine wird die erfolgreiche Formgebung von Bauteilen von der Einstellung der Maschinenparameter entschieden. Mit dem Ziel des Verfahrens, dichte, lunkerfreie Sinterteile isotroper Eigenschaften herzustellen, müssen die Grünlinge wesentliche Qualitätsmerkmale erfüllen:

- vollständige Abbildung der Formkavität
- lunkerfrei
- homogen
- spannungsarm.

Ein optimales Einrichten der Prozeßparameter ist jedoch sehr zeitraubend, da Spritzfehler u.U. erst in nachfolgenden Schritten erkannt werden. So können in Grünlingen eingefrorene Spannungen während der Binderentfernung in Form von Rissen freigesetzt werden /175-177/. Ein zerstörungsfreies Erkennen kleinerer Fehlstellen ist in der Regel erst im Anschluß an die Konsolidierung möglich /178-180/.

Moderne Spritzgießmaschinen erlauben über die Darstellung der Ist-Werte der Einstell- und Prozeßgrößen eine umfassende Prozeßüberwachung. Ihr Einfluß auf die Qualitätsgrößen ist aber bereits in der reinen Kunststofftechnik nur unzureichend bekannt /181/. Hier bemüht man sich derzeit um ein systematisiertes Vorgehen beim Einrichten einer Maschine /182/. Die besonderen Eigenschaften der PM-Spritzgußmassen erhöhen den Schwierigkeitsgrad beim Auffinden des Betriebspunktes.

Natürlich fehlen auch hier allgemein gültige Rezepte. In den folgenden Abschnitten sollen daher die Zusammenhänge zwischen Prozeßführung und Bauteilqualität erörtert werden. Darüberhinaus wird das Formgebungsverhalten von Feedstock aus Nb-Superlegierungspulver beschrieben. Es zeigt beispielhaft die speziellen Effekte für das PM-Spritzgießen mit Massen aus groben Pulvern kantiger

Form. Diese Teilzusammenhänge können jedoch nicht zwingend auf den PM-Spritzguß feiner Pulver übertragen werden.

Die Gültigkeit der gefundenen Maschineneinstellung beschränkt sich auf die hier verwendeten Spritzgußmassen und Werkzeuggeometrien. Eine Auflistung der wichtigsten Daten befindet sich in Anhang A5.

7.1.2.1 Formfüllung

Eine vollständige Füllung des Formnestes wird primär durch die Fließfähigkeit des Feedstocks ermöglicht. Sie läßt sich nach Herstellen der Mischung nur noch von der eingestellten Düsen- und Werkzeugtemperatur beeinflussen. Versuche haben gezeigt, daß diese Parameter nur in einem engen Bereich variiert werden können: Niedrige Temperaturen verhindern eine vollständige Füllung der Kavität. Die stark temperaturabhängige Viskosität des Binders führt schon bei geringer Erniedrigung der Düsentemperatur zu einem ungenügenden Formfüllverhalten. Dann werden erkaltete Massestränge in die Form extrudiert (Abb. 7.3).

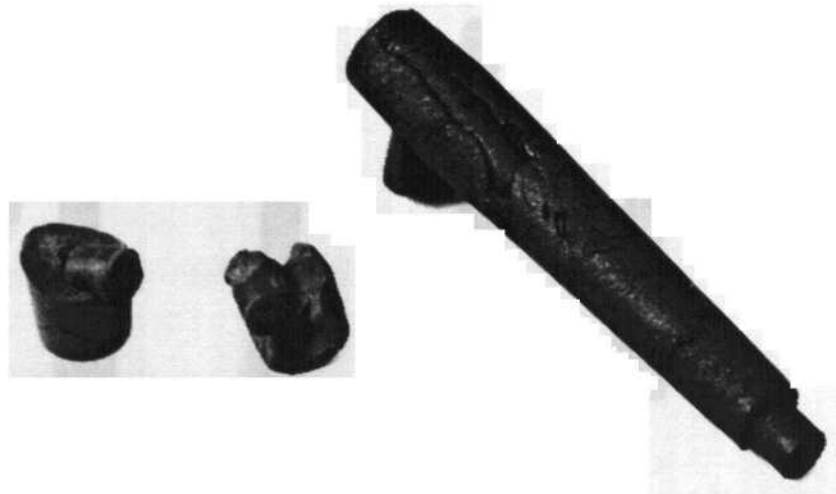


Abb. 7.3: Eingefrorene Massestränge als Teile der Anflußgeometrie

Andererseits verringert sich mit steigender Düsentemperatur die Viskosität des Binders, so daß eine Entmischung zwischen Pulver und dünnflüssigem Binder wahrscheinlich wird. Der obere Grenzwert der Werkzeugtemperatur wird erreicht, wenn der weiche Grünling an der Form haften bleibt oder durch die Entformungskräfte verbogen wird. Als nachrangiges Problem kann dabei die vermehrte Ausbildung einer binderreichen Randschicht mit steigender Temperatur - also sinkender Binderviskosität - angesehen werden (vgl. Kap. 5.2.3).

Bei den als optimal ermittelten Temperaturen für Feedstock und Werkzeug muß eine Einspritzgeschwindigkeit gefunden werden, die ein lunkerfreies Befüllen ermöglicht. Bei höheren Volumenströmen werden Lunker oft durch Freistrahlbildung in das Bauteil eingebracht /183/. Die geringen viskoelastischen Eigenschaften (IV) sowie die hohen Dichten der PM-Spritzgußmassen begünstigen die Ausbildung eines Freistrahls. Mit Teilfüllungen läßt sich das kontinuierliche Einströmen von Feedstock in die Werkzeuggeometrie überprüfen (Abb 7.4).

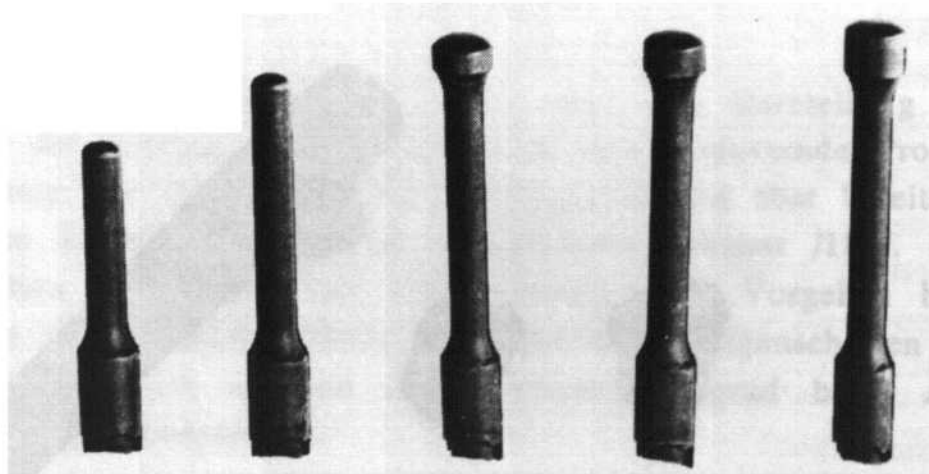


Abb. 7.4 Teilfüllungen mit steigendem Spritzvolumen

Auch die Wahl der Einspritzgeschwindigkeit ist auf einen engen Bereich beschränkt. Bei verlängerten Einspritzzeiten erstarrt der

Massestrom zunehmend, so daß eine abkühlungsbedingte Freistrahlbildung möglich wird. Im ungünstigsten Fall kommt der Massestrom durch Einfrieren vorzeitig zum Erliegen. So wurde mit FEM-Berechnungen für eigene Versuchsbedingungen eine Erstarrung von 50% der Anschnittfläche zum Abschluß der Formfüllung ermittelt (Abb. 7.5). Diese analytische Berechnung erfolgte mit dem Programm MOLDFLOW auf einem Convex C2010 Großrechner mit Unix-Betriebssystem /184/.

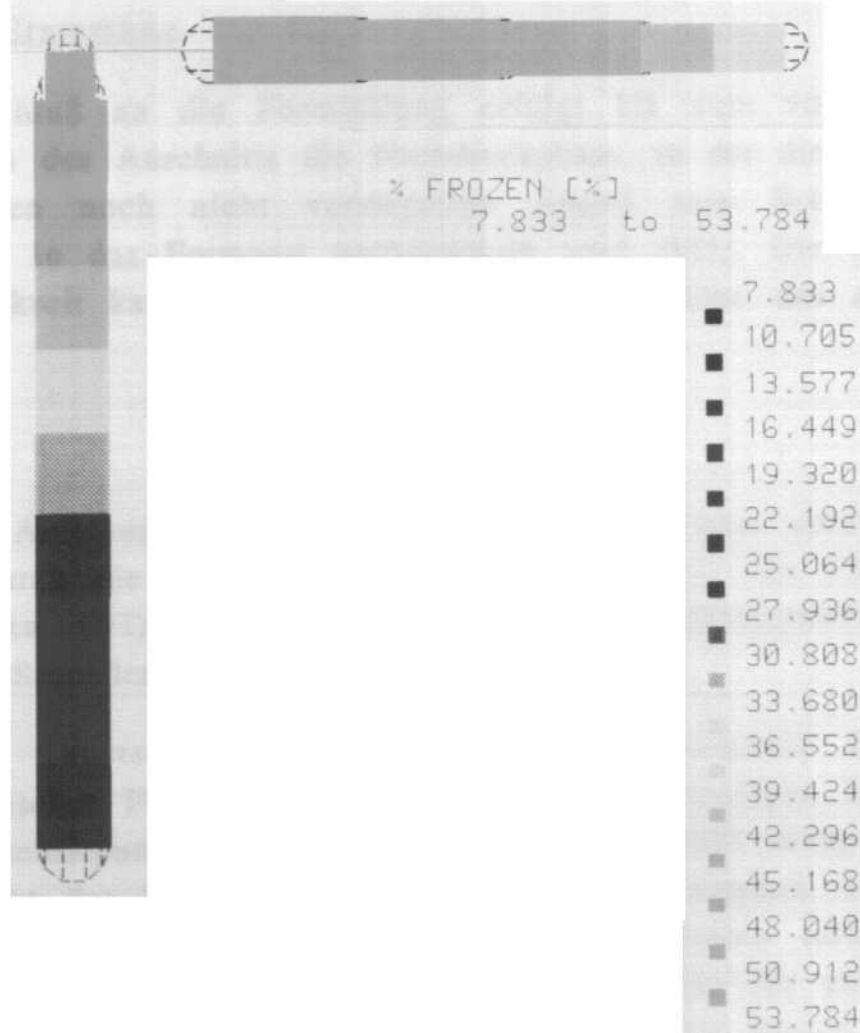


Abb. 7.5: Erstarrung bei Beendigung der Formfüllung mit einem Volumenstrom von 5 ccm/s für C-3009 + 42 Vol.-% KFA-Binder nach FEM-Berechnung (Unter der Annahme eines Newtonschen Fließverhaltens mit Potenzansatz /Gl. 5.4/ nach Abb. 5.13 und thermischen Stoffwerten nach Kap. 6, Massetemperatur: 155°C, Formtemperatur: 75°C, Siegeltemperatur: 145 °C, Einspritzgeschwindigkeit: 5 ccm/s)

Die gegenüber Kunststoffen verringerten viskoelastischen Eigenschaften (IV) des PM-Feedstocks behindern die Ausbildung einer Fließfront, die beim Spritzen ein gleichmäßiges Vorrücken der Schmelze und ein Ausschieben der Luft ermöglicht. Bei Bedarf läßt sich ihre Ausbreitung durch kurzzeitiges Verzögern der Einspritzgeschwindigkeit an Übergängen innerhalb der Fließgeometrie unterstützen /142/.

7.1.2.2 Erstarrung

Im Anschluß an die Formfüllung erfolgt bis zum vollständigen Einfrieren des Anschnitts die Nachdruckphase, in der die Schmelze durch den noch nicht versiegelten Anguß zum Schwindungsausgleich in das Formnest nachgedrückt wird /185/. Die wirksame Nachdruckzeit kann experimentell ermittelt oder über den Ansatz

$$\frac{\partial \vartheta}{\partial t} = a \frac{\partial^2 \vartheta}{\partial x^2} \quad (7.1)$$

mit der Auflösung über eine Fourier-Reihe berechnet werden /155, 186/. Durch die hohe Temperaturleitfähigkeit "a" von PM-Spritzgußmassen (VI) ergeben sich dabei Versiegelungszeiten von wenigen Sekunden (vgl. auch Abb. 7.5).

In der Kunststofftechnik wird in dem Zeitraum zwischen volumetrischer Füllung der Form bis zum vollständigen Einfrieren ein Umschaltzeitpunkt mit nachfolgendem Druckprofil festgelegt. In Anbetracht des kurzen Zeitintervalls wurde in eigenen Versuchen auf diesen Aufwand jedoch verzichtet. Statt dessen erfolgte die Abkühlung unter Kompressionsdruck. Dabei drückt der eingestellte Spritzdruck ohne Umschalten direkt auf das gefüllte Bauteil.

Die nachgeschobene Strömung verursacht qualitätsmindernde Orientierungen und Veränderungen der Struktur im Anschnittbereich /187, 188/. Diese Erkenntnisse haben zu besonderen konstruktiven Maßnahmen und verfahrenstechnischen Varianten bei der Herstellung qualitativ hochwertiger Kunststoffbauteile geführt /189/. Bei der Methode des "Nachdruckfreien Spritzgießens"

wird nach schnellem Befüllen mit hohen Drücken und kurzer Kompressionsphase die Spritzdüse mechanisch verschlossen. Das Bauteil erstarrt idealerweise isochor (Abb. 7.6).

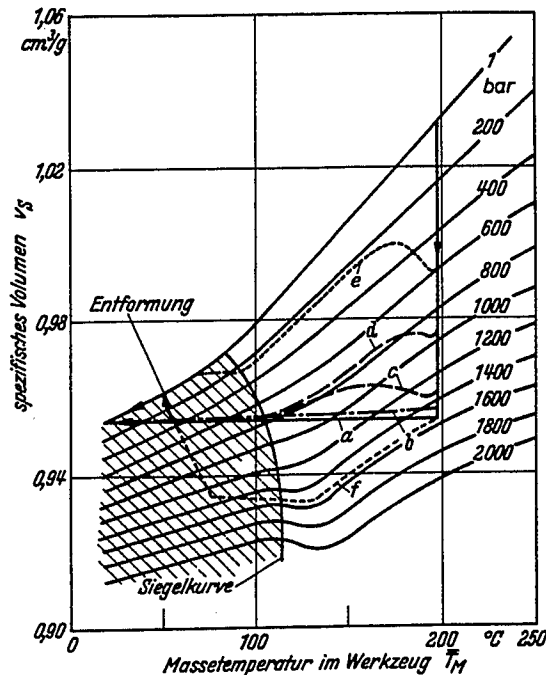


Abb. 7.6: Formfüllung und Abkühlung im p-v-T-Diagramm (hier amorpher Kunststoff) a) Einspritzen mit sehr hohen Kompressionsdrücken von ca. 1500 bar (vertikal, isotherm) und nachfolgende isochore (volumenkonstante) Abkühlung (horizontal) /190/.

Beim PM-Spritzguß werden generell geringe Drücke zur Vermeidung von inneren Spannungen und Entmischungen empfohlen /191/. Dies gilt - wie bereits mehrfach erwähnt - besonders bei dem hier verarbeiteten Feedstock: Grobe Körner irregulärer Form neigen zur Verklammerung. Mit steigenden Drücken erhöht sich die Gefahr der Verfestigung und des Auspressens von Binder. So kann lediglich die Intention des "Nachdruckfreien Spritzgießens" auf den PM-Spritzguß übertragen werden. Daraus folgt an erster Stelle eine Minimierung des nachgeführten Volumenstroms durch Optimierung des Schrumpungsverhalten und der Konzentration des Binders (vgl. Kap. 4). Alle nachgeschalteten Maßnahmen wie Nachfahren des Werkzeuginnendrucks mit dem Druckprofil der Maschine lassen sich während der kurzen Nachdruckzeit kaum erfolgreich durchführen.

Nach dem Spritzen verbleibt im Schneckenorraum (vgl. Abb 7.1) ein Massepolster, welches durch den Kompressionsdruck verfestigt wird. Dieses Volumen kann sich abhängig von den wirkenden Drücken und dem verwendeten Feedstock in seinen Eigenschaften von dem nachfolgend plastifizierten unterscheiden. Bauteile, die aus beiden Volumina geformt werden, weisen entsprechende qualitätsmindernde Inhomogenitäten auf.

Auch wenn das Massepolster durch Einstellen der Maschinenparameter klein gehalten werden kann, läßt sich seine Einbringung in das Formteil nur durch konstruktive Maßnahmen verhindern. Eine entsprechende Entwicklung, mit der Idee, das komprimierte Massepolster in Taschen der Angußkanäle aufzufangen, wurde zum Patent angemeldet /192/.

In eigenen Versuchen wurden bei geringem Ausschuß homogene Formteile mit Spritz- bzw. Kompressionsdrücken um 350 bar hergestellt (Abb 7.7). Geringere Werte führten zu einer vermehrten Lunkerbildung, während mit höheren Drücken anisotrope Material-

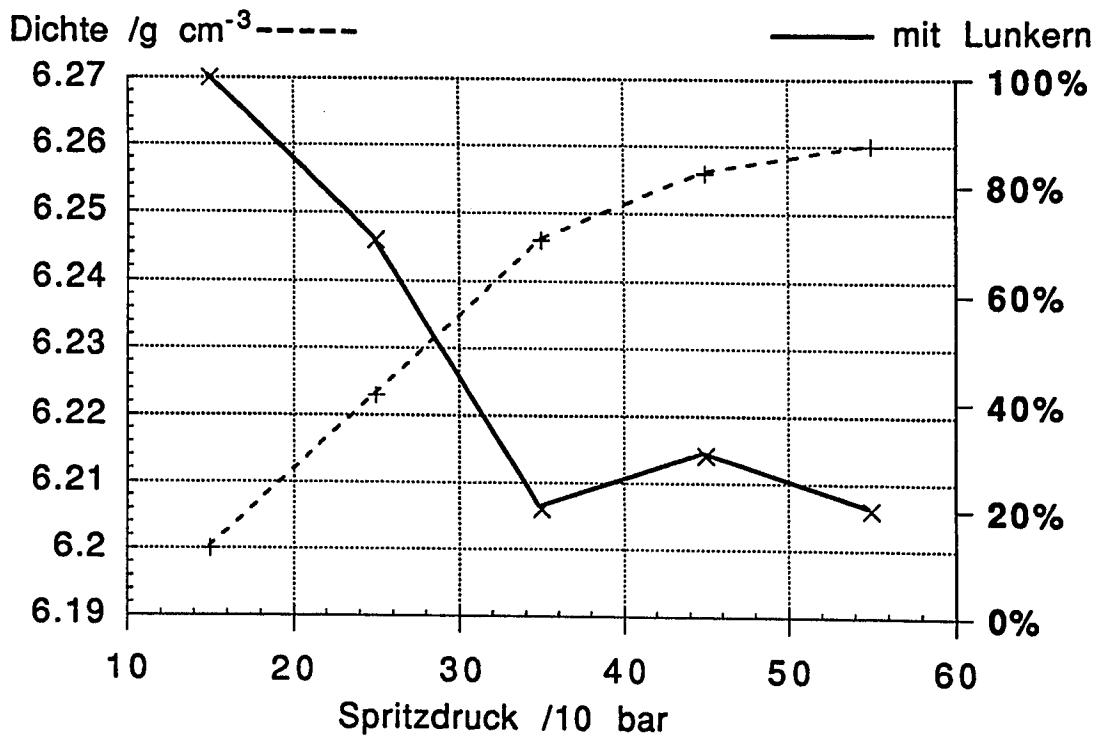


Abb. 7.7: Grünlingsqualität in Abhängigkeit vom Spritz- bzw. Kompressionsdruck.

eigenschaften beobachtet wurden. Zu den letzteren sind neben axialen Dichteunterschieden auch kantige Bruchflächen der Grünlinge zu zählen, die auf nachgeschobenen Binder schließen lassen /193/.

7.1.2.3 Aufbereitung

Zu den Aufgaben der Aufbereitung zählen das Plastifizieren, Fördern und Homogenisieren. Die hohe Wärmeleitfähigkeit erfordert ein spezielles Temperaturprofil entlang der Achse des Plastifizieraggregates. Besonders ein Aufschmelzen von Granulat im Einzugsbereich muß durch eine genaue Temperaturführung verhindert werden. Dagegen läßt sich im Vergleich zur Thermoplastverarbeitung problemlos ein thermisch homogener Feedstock im Düsenvorraum bereitstellen /194, 195/.

Für die Aufbereitung von PM-Spritzgußmassen aus groben Pulvern kantiger Kornform sind einige Besonderheiten zu nennen. So ist bekannt, daß Massen sehr grober Pulver ein schlechtes Förderverhalten aufweisen und sich u.U. nur durch Vorextrusion fördern lassen /196/. Dabei wird erst nach Zurückziehen der Schnecke Masse in den Schnekenvorraum gefördert. Da bei diesem Vorgehen kein konstanter Betriebspunkt eingestellt werden kann, genügen derart produzierte Bauteile nicht den engen qualitativen Anforderungen (Abb. 7.8).

Darüber hinaus wurde bei den hier verarbeiteten Materialien mit steigendem Staudruck eine erhöhte Verfestigung festgestellt und ein zunehmender Dichtegradient entlang der Fließachse gemessen. (Abb. 7.9).

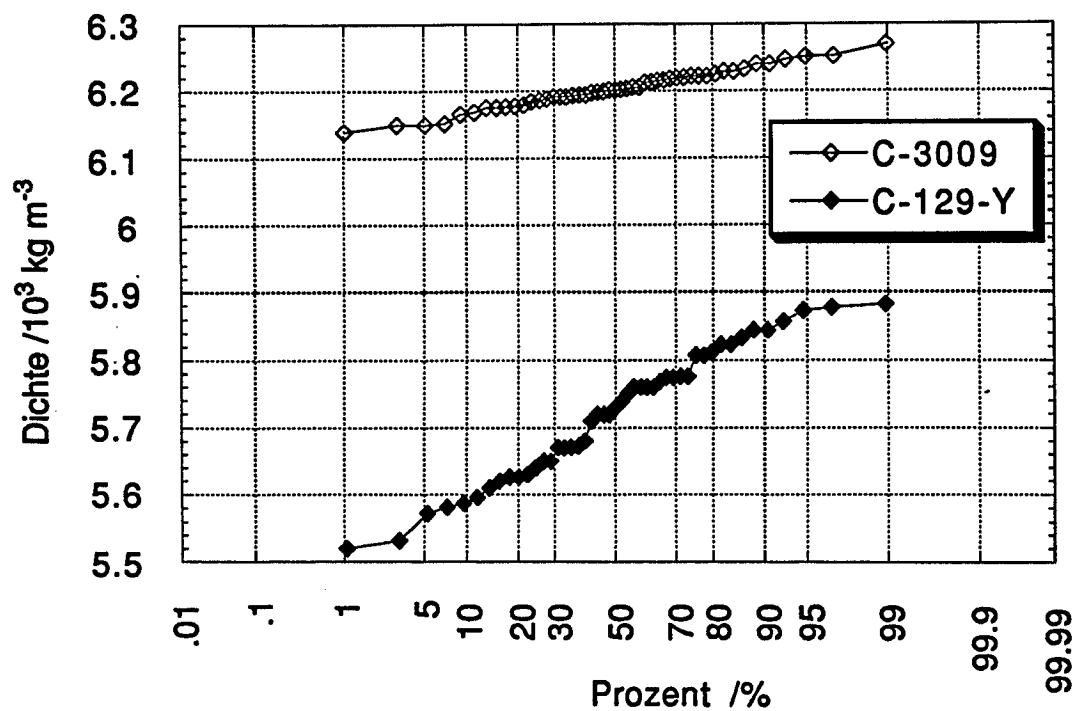


Abb. 7.8: Dichteverteilung für Grünlinge aus mit 42 Vol.-% KFA Binder. Automatischer Zyklus für C-3009, Vorextrusion für C-129-Y, Nr. 2. Theoretische Grünlingsdichte: C-3009: $6,38 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$, C-129-Y: $5,91 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$

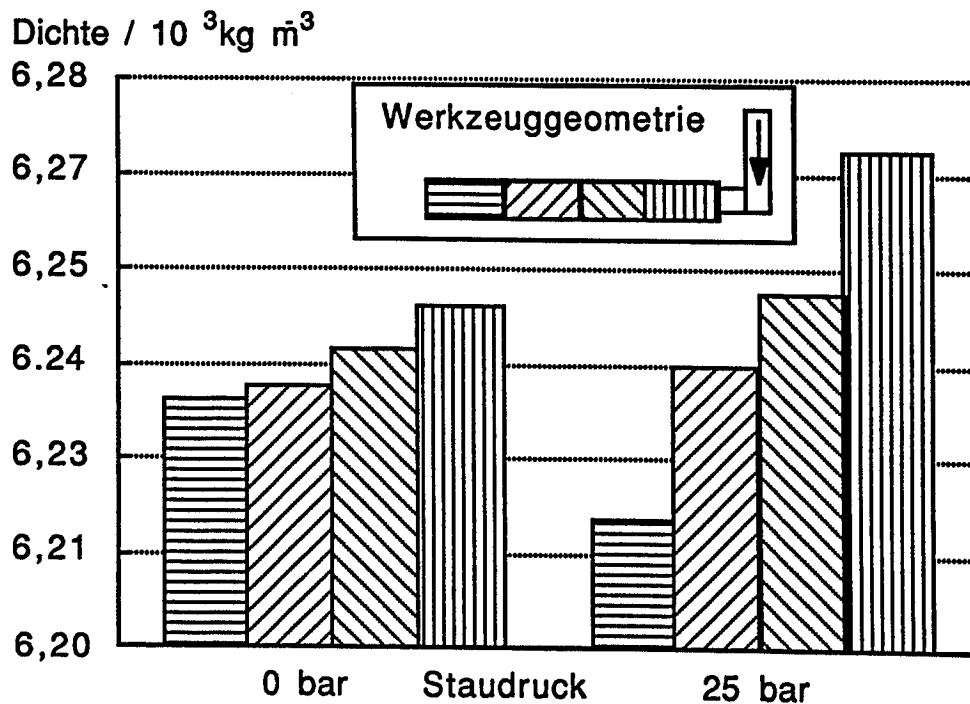


Abb. 7.9: Mittlere Dichte von vier zylindrischen Segmenten gleicher Länge bei variierendem Staudruck

7.1.2.4 Zusammenfassung

Es ergibt sich, daß die Formgebung von PM-Spritzgußmassen nur in einem begrenzten Verarbeitungsfenster erfolgen kann. Durch die hohe Wärmeleitfähigkeit der Spritzgußmassen kann nur kurze Zeit Einfluß auf das erstarrende Bauteil genommen werden. Versuche haben gezeigt, daß Drücke PM-Spritzgußmassen aus groben Pulverkörnern kantiger Form in negativer Weise verändern. So können aufbereitete Ansätze sich verfestigen und die Komponenten entmischen. Das Förderverhalten von Feedstock verschlechtert sich mit steigender Korngröße.

7.2 Entbindern

7.2.1 Einleitung

Die Entfernung der verbindenden Matrix unter Beibehaltung der Formteilgeometrie ist eine delikate Aufgabe. Sie läßt sich am besten bewältigen, wenn die Pulverkörner in den Grünlingen sehr dicht aneinanderliegen, ausreichende interpartikuläre Reibung ihr Abgleiten verhindern (vgl. Kap. 4) und das Bauteil bis zur Ausbildung erster Sinterbrücken von Binder oder Binderresten zusammengehalten wird. Letztlich entscheidet jedoch eine schonende Prozeßführung über das Resultat. Das wirkende Potential ist dabei so einzustellen, daß eine Zerstörung des schwachen Bauteils durch rapiden Bindertransport verhindert wird. Daraus resultieren Prozeßzeiten, welche die Wirtschaftlichkeit des gesamten Verfahrens u.U. stark vermindern können /197/.

Thermoplastische Binder lassen sich über Verdampfen entfernen. In den letzten Jahren kommen jedoch vermehrt zweistufige Verfahren zum Einsatz. Dabei wird abhängig von dem verwendeten Binder-gemisch eine Binderentfernung durch Lösungsextraktion oder die Wirkung der Kapillarkraft dem Verdampfen vorgeschaltet.

Der erste Entbinderungsschritt generiert in dem Grünling eine offene Porosität (Abb. 7.10): Durch die energetisch bedingte Minimierung der Phasengrenze zwischen Flüssigkeit und Gas verbleibt der restliche Binder an Kontaktstellen der Pulverpartikel. Er läßt sich auch bei hohen Entbinderungsraten - das ist der Gewichtsverlust über der Zeit - zerstörungsfrei aus dem Formteil verdampfen.

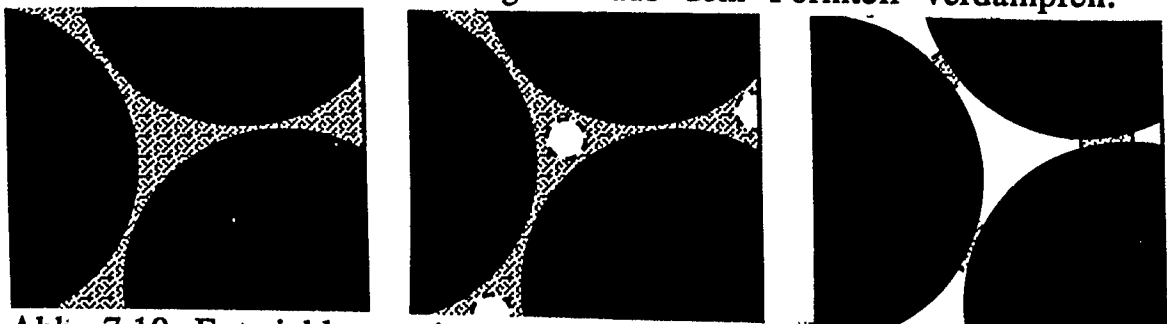


Abb. 7.10: Entwicklung einer porösen Struktur während des ersten Entbinderungsschrittes /198/

Besondere Anforderungen an die Prozeßführung stellen Grünlinge aus Superlegierungen. Bei dieser Werkstoffgruppe muß der Eintrag nichtmetallischer Verunreinigungen minimal gehalten werden. So verbieten sich oxidierende Atmosphären, welche die Zersetzung des Binders beschleunigen /158, 199/. Ein Verdampfen findet entweder in inerter Atmosphäre oder unter Vakuum statt, wobei eine Spülströmung mit Inertgas den Abtransport von Binderdampf gewährleisten muß.

Arbeiten zur Optimierung der Entbinderung sind aufwendig. Sie bleiben in der Regel nicht auf Studien der Zersetzungskinetik beschränkt, sondern sind gekoppelt an die Entwicklung neuer Binderrezepturen mit einem angepaßtem Entwachsungsverhalten. Eine gewissenhafte wissenschaftliche Durchdringung erfordert neben genaueren Kenntnissen der Polymerchemie auch eine intensive Beschäftigung mit den theoretischen Ansätzen der Trocknungstechnik. Entsprechende Untersuchungen werden derzeit am Institut für Angewandte Werkstofforschung der KFA durchgeführt /200/.

Der folgende Abschnitt bleibt auf die Beschreibung der Prozeßführung und Dokumentation der erzielten Eigenschaften beschränkt. Mit den experimentellen Ergebnissen soll darüber hinaus die Gültigkeit eines im Folgenden näher beschriebenen Modells zur Berechnung der Entbinderungsrate geprüft werden.

7.2.2 Durchführung der Entbinderung

Grünlinge aus Niob-Superlegierungspulver und KFA-Binder (Mischungszusammensetzung im Anhang A6) wurden in einem ersten Schritt kapillarkraftinduziert (engl.: wick) und über Lösungsextraktion entbindert (Abb 7.11). Mit dem letzteren Verfahren konnten in Al_2O_3 -Pulver $<1\ \mu\text{m}$ bei 160°C an Luft gute Entwachsungsraten erzielt werden. Durch Lösungsextraktion in flüssigem Heptan bei 80°C ließen sich vergleichsweise nur geringe Raten erzielen. Als unergiebig für das verwendete Bindersystem erwies sich auch die Variante mit kondensierendem Heptandampf. Der Versuchsaufbau ist bei LIN und GERMAN /201/ beschrieben. Nach 18 h konnten so lediglich 15 % des Binders entfernt werden.

In Übereinstimmung mit anderen experimentellen Untersuchungen weisen Proben mit dem sehr groben Pulver C-129-Y Nr.2 die höchsten Entbinderungsraten auf /202/.

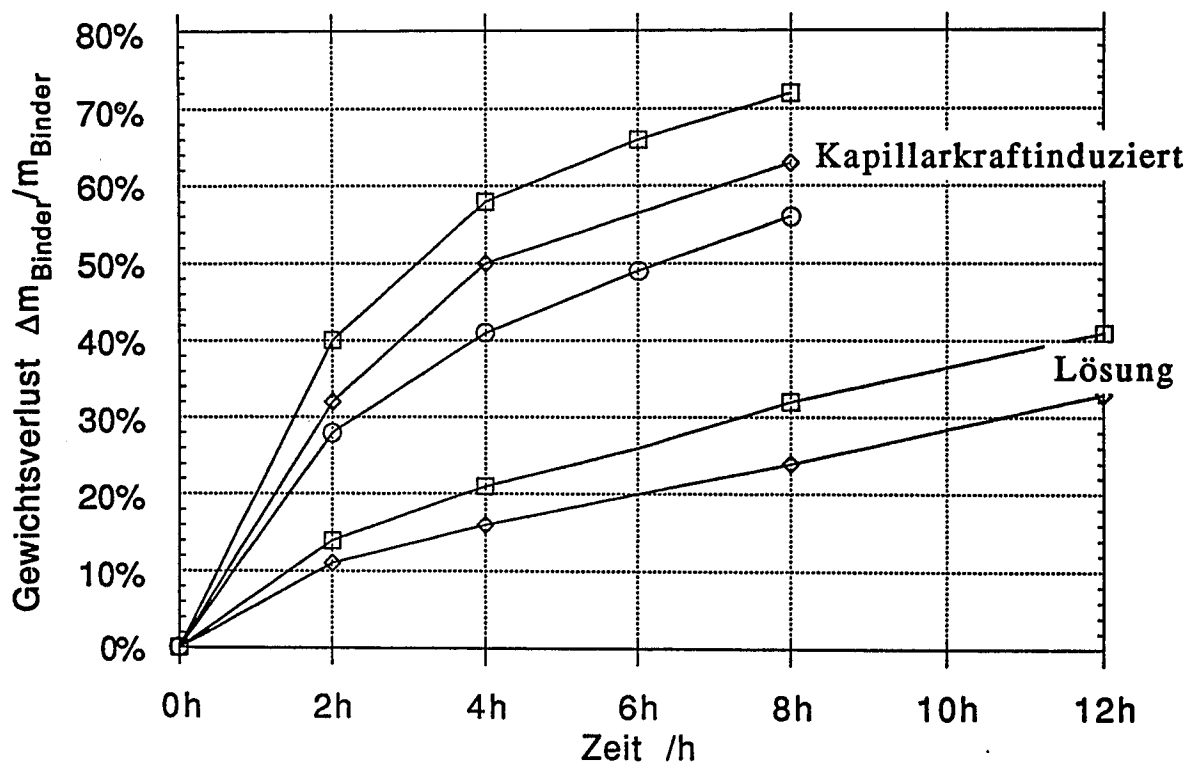


Abb. 7.11: Gewichtsverlust bei Lösungsextraktion mit flüssigem Heptan bei 80°C und kapillarkraftinduzierter Binderaus-treibung in Al₂O₃-Pulver <1 µm bei 160°C für Grünlinge aus Nb-Superlegierungspulver mit KFA-Binder. Binder-gehalte: Φ C-129-Y Nr.1 = 38 Vol.-% (O), Φ C-129-Y Nr.2 = 42 Vol.-% (O), Φ C-3009=42Vol.-% (◇)

Mit den experimentell bestimmten Gewichtsverlusten wurde die Modellrechnung von GERMAN auf ihre Gültigkeit überprüft. Aufbauend auf die Berechnung der Kapillarkräfte gibt sie eine Formel an, mit der bei bekannten Oberflächenspannungen zwischen Binder und Pulver die Entwachsungszeiten ermittelt werden können. Man geht von einem Grünling aus unimodalem Pulver aus, welchem der Binder durch die Kapillarwirkung des Wick-Pulvers schichtweise vollständig entzogen wird (Abb. 7.12). Die Entwicklung dieses vielzitierten Modells ist in der Veröffentlichung "The Theory of Thermal Debinding" genauer beschrieben /203/.

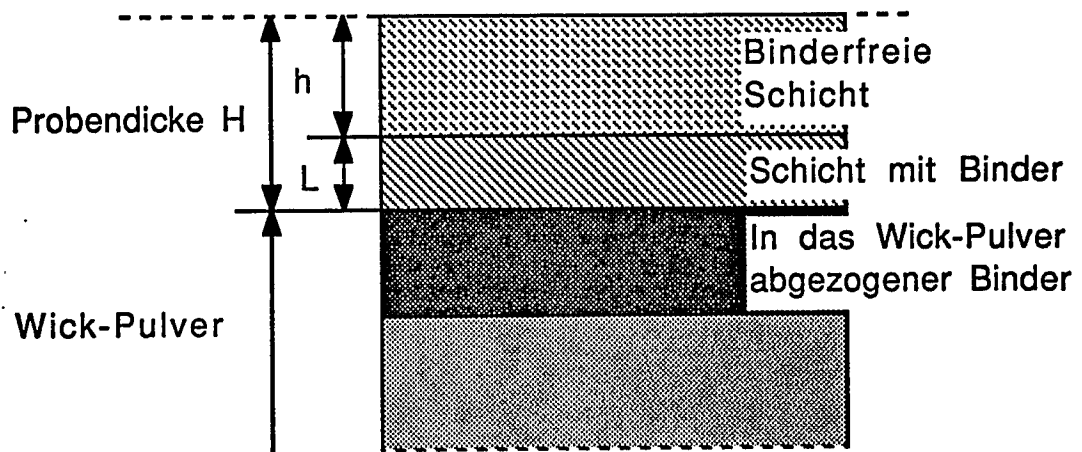


Abb. 7.12: Modell für die kapillarkraftinduzierte Entwachsung:
Schichtweise vollständiges Abziehen des Binders /203/

Da die Oberflächenspannung zwischen Pulver und Binder nicht bekannt ist, wurde sie aus der Berechnungsgleichung von GERMAN durch Bildung von Quotienten herausgekürzt. Die so entstandene Gleichung gibt das Verhältnis der Entbinderungszeit für zwei verschiedene Grünlinge i und $i+1$ bei gleicher Zusammensetzung und konstanter Entbinderungstemperatur, d.h. Viskosität, des Binders an:

$$\frac{t_i}{t_{i+1}} = \left(\frac{\Phi_{P \text{ grün } i}}{\Phi_{P \text{ grün } i+1}} \right)^2 \left(\frac{1 - \Phi_{P \text{ grün } i+1}}{1 - \Phi_{P \text{ grün } i}} \right)^3 \frac{\bar{d}_{P \text{ } i+1} (\bar{d}_{P \text{ } i+1} - \bar{d}_{\text{wick}})}{\bar{d}_{P \text{ } i} (\bar{d}_{P \text{ } i} - \bar{d}_{\text{wick}})} \quad (7.2)$$

mit $\Phi_{P \text{ grün } i} = \Phi_{\text{grün } i} \frac{\rho_{\text{grün } i}}{\rho_{F \text{ } i}}$ (7.3)

Nach dem Modell berechnete t_i/t_{i+1} -Verhältnisse werden in nachfolgender Tabelle aufgelistet und mit den experimentellen Werten bei 50-prozentiger Binderaustreibung verglichen.

Extreme Quotienten der Entbinderungszeiten werden für das sehr grobe C-129-Y-Pulver Nr. 2 berechnet, da der mittlere Korndurchmesser von $77 \mu\text{m}$ in die Berechnung des Kapillarpotentials eingeht.

Das tatsächliche Potential wird jedoch durch die in verteilter Korngröße vorliegenden Pulver - wie sie beim PM-Spritzguß zum Einsatz kommen - erheblich reduziert. Entsprechend reduzieren sich auch die experimentell bestimmten t_i/t_{i+1} -Verhältnisse.

1/2	t_1/t_2 nach Modell (Gl. 7.2)	t_1/t_2 nach Experiment (Abb. 7.11)
C-129-Y Nr. 1/C-129-Y Nr. 2	17	2,1
C-3009/C-129-Y Nr. 2	16,6	1,33
C-129-Y Nr. 1/C-3009	1,05	1,58

Tabelle 7.1: Vergleich der Modellrechnung mit experimentellen Werten nach Abb. 7.11

Es ist festzustellen, daß wie in Kap 5.2 auch für den Prozeßschritt Entbindern physikalisch abgeleitete Modelle die komplexen Vorgänge in einer verteilt vorliegenden Pulverschüttung beschreiben sollen. Die Zuverlässigkeit der Rechnung konnte zumindest mit unseren Meßwerten nicht bestätigt werden.

Über rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen wurde die radiale Binderverteilung nach vierstündigem Entbindern durch Kapillarkraft untersucht. Auch hier widersprechen die gewonnen Erkenntnisse der o.g. Modellvorstellung. Die vergrößerten Ausschnitte der Probe zeigen eine durchgehend offene Porosität bei gleichmäßiger Verteilung der verbleibenden Bindermenge (Abb. 7.13); die Modellrechnung geht jedoch von einer schichtweise vollständigen Binderentfernung aus (vgl. Abb. 7.10.).

Diese Proben konnten über Verdampfen bei Aufheizraten von 2 K min^{-1} bis 700°C in Vakuum (1 mbar Spülströmung, 1h Haltezeit, vgl. Anhang A7) zerstörungsfrei von dem verbleibenden Binder entfernt werden. Abb. 7.14 zeigt eine thermogravimetrische Analyse unter diesen Bedingungen.

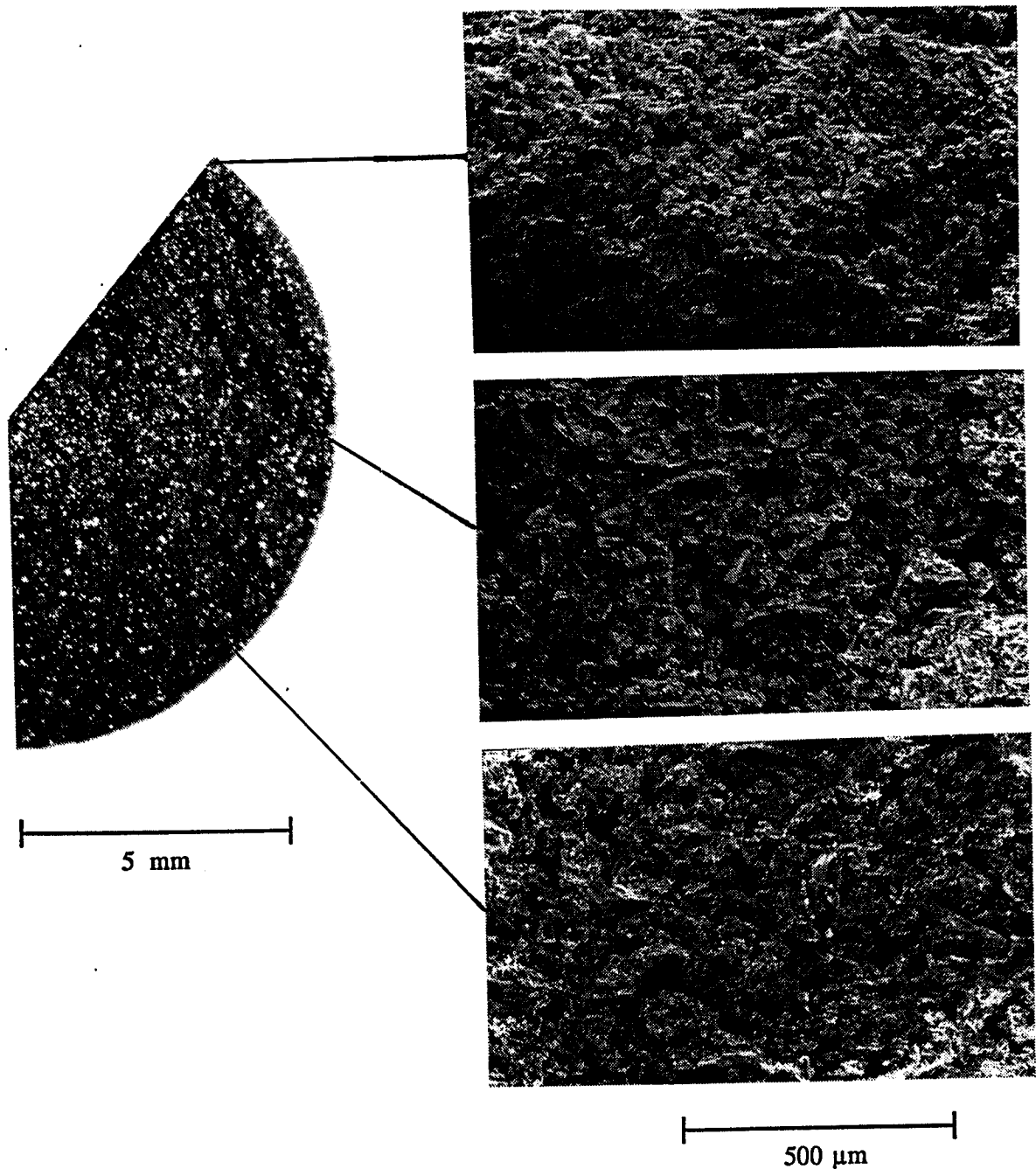


Abb. 7.13: Probe nach aus C-3009 + 42 Vol.-% KFA-Binder nach kapillarkraftinduziertem Entbindern (4h, 160°C), links: Stereoskopische Aufnahme der Bruchfläche, rechts: REM-Aufnahme der innere Struktur bei $r=0 R_{\text{Probe}}$, $r=0,5 R_{\text{Probe}}$, $r=1 R_{\text{Probe}}$

Der differential-thermogravimetrische Verlauf zeigt zwei Extrema, welche das Abdampfen der beiden Komponenten markieren: zuerst verläßt das Wachs C den Grünling, bei 450°C dampft das niedrigmolekulare Polyethylen ab. Auf der Grundlage dieser

Untersuchung kann der Entbinderungsprozeß optimiert werden. Unter wirtschaftlichen Aspekten wird eine Prozeßführung angestrebt, bei der die Probe unter der maximal möglichen Entbinderungsrate von ihrem Binder befreit wird /14, 204/.

Entsprechend müßten in den Temperaturbereichen neben den gemessenen Extremwerten die Aufheizgeschwindigkeiten erhöht und die maximal mögliche Entbinderungsrate bestimmt werden, wobei neben dem Erhalt der Bauteilgeometrie auch der Eintrag an Verunreinigungen zu berücksichtigen ist.

Insgesamt können aber die hier notwendigen Entbinderungszeiten um 11 h als akzeptabel angesehen werden; für Entbindern bei alleiniger Verdampfung waren noch über 190 h notwendig (vgl. Abb. 7.14).

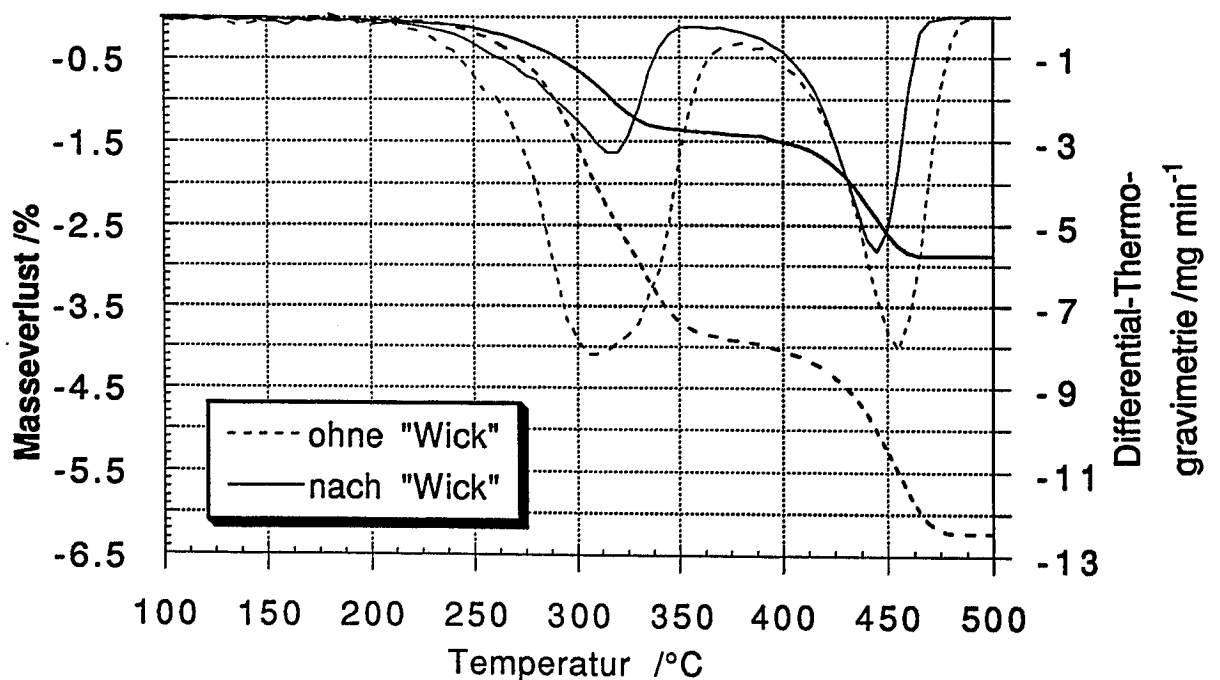


Abb. 7.14: Thermogravimetrische Analyse (dicke Linie) mit Berechnung der Differentiale (dünn) für C-3009 + 42 Vol.-% KFA Binder in Vakuum bei 1 mbar Argon Spülung; $\Psi_p=93,63\%$, $\Psi_B=6,37\%$

Wie bereits in Kapitel 4 erwähnt sind Bindersysteme so konzipiert, daß das Abdampfen festigkeitsgebender Binderreste von der Ausbildung der ersten Sinterhalse überlagert wird /205/. Bei den

hochschmelzenden Superlegierungen liegt zwischen beiden Effekten in der Regel ein Temperaturintervall von mehreren hundert Grad (Abb. 7.15), in dem interpartikuläre Kräfte maßgeblichen Anteil am Erhalt der Bauteilgeometrie haben. Zusätzlich kann das schwache Bauteil durch eine umgebende Pulverschüttung gestützt werden.

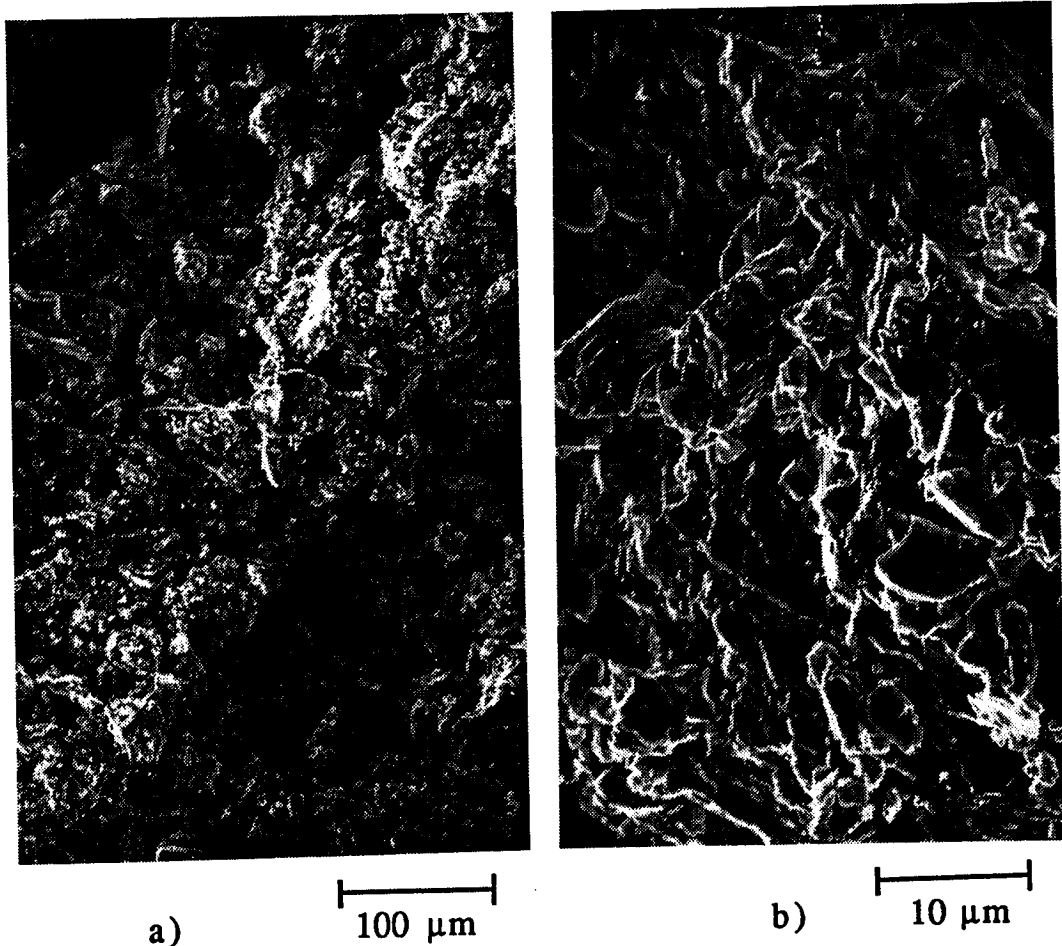


Abb. 7.15: Bruchfläche von Probenkörper aus C-3009, a) nach dem Entwachsen bis 700 °C fehlen verbindende Binderreste und Sinterhalse b) erste Sinterhalse nach dem Vorsintern bei 1300 °C.

Ein Vorsintern, welches ein zerstörungsfreies Umbetten in den Sinterofen ermöglicht, muß gegebenenfalls in einem gesonderten Sinterlauf vorgenommen werden. Die Proben sind vor dem vollständigen Verdampfen des Binders in geeigneten Tiegeln zu lagern, da eine sichere Handhabung erst nach dem Vorsintern erfolgen kann.

7.2.3 Zusammenfassung

Tabelle 7.2 faßt die Prozeßschritte und die Lagerung für Grünlinge aus Niob-Superlegierungspulver zusammen. Bei allen Schritten wurden die Proben vollständig von Sand umschlossen.

<u>Prozeßschritt:</u>	<u>Kapillarkraft</u>	<u>Verdampfen</u>	<u>Vorsintern</u>
Parameter:	-	2K/min	5 K/min
	160°C, 4h	700°C, 1h	1300°C, 1 h
Atmosphäre:	Luft	Vakuum	Argon
	1 bar	1 mbar	10 ⁻⁴ mbar
Lagerung:	Al ₂ O ₃ -Sand < 1 µm	Al ₂ O ₃ -Sand, unspez.	
Tiegel:	unspez.	Al ₂ O ₃	

Tabelle 7.2: Prozeßparameter der Binderentfernung

8. Niob-Superlegierungen

In den vorangegangenen Kapiteln wurden verfahrensspezifische Aspekte der Verarbeitung besprochen. Dabei gingen die produktionsbedingten Pulvereigenschaften von Nb-Superlegierungen in die Bewertung des Verarbeitungsverhaltens ein. Es wurde gezeigt, daß auch grobe, kantige Pulver über den PM-Spritzguß verarbeitet werden können.

Bevor Techniken zur Konsolidierung vorgestellt und diskutiert werden, sollen Nb-Superlegierungen aus werkstoffkundlicher Sicht kurz charakterisiert werden.

8.1 Entwicklung und Einsatz

Unter den Refraktärmetallen, die sich definitionsgemäß durch einen Schmelzpunkt über 1925°C auszeichnen, ist Niob mit einer Dichte von $8,58 \cdot 10^3 \text{ kg m}^{-3}$ bei einem Schmelzpunkt von 2468°C das leichteste Metall /206, 207/. Reines Niob ist ein ausgesprochen weiches, duktiles Material /208/. Ziel intensiver Forschungs- und Entwicklungsarbeiten in den 60er und 70er Jahren war es daher, eine Niob-Basislegierung mit verbesserter Hochtemperaturfestigkeit für die Luft- und Raumfahrt zu entwickeln /209, 210/.

Durch Zugabe von Wolfram und Hafnium konnten zwar gute Zug- und Kriechfestigkeiten erreicht werden, jedoch verhinderten schlechte Korrosionseigenschaften und extreme Fertigungsprobleme eine industrielle Anwendung der Legierungen. Das kommerzielle Angebot beschränkt sich auf Legierungen, die leicht und zuverlässig hergestellt werden können. Zu diesen gehören Nb-1Zr, SCb 291 (Nb-10W-10Ta), C-129-Y (Nb-10W-10Hf-0,1Y), FS-85 (Nb-27Ta-10W-0,8Zr) und C-103 (Nb-10Hf-1Ti). Letztere ist in ihrer Anwendung am weitesten verbreitet. Aus diesem Werkstoff wurden

verschiedene Teile der F 100 Turbine, der Trident- und der Minuteman-Rakete sowie des Spaceshuttles gefertigt /211, 212/.

Bei gängigen Anwendungen in der Raumfahrt werden Niob-Superlegierungen nur wenige Minuten den Betriebsbedingungen ausgesetzt, so daß hier auf eine Schutzschicht gegen Oxidation verzichtet werden kann. Bei längeren Einsatzzeiten in korrosiver Atmosphäre werden Bauteile z.B. mit einer Silicidschicht gegen Oxidation geschützt /213-216/.

Mit dem Ziel eine Niob-Superlegierung mit höheren Festigkeitswerten anzubieten, wurde von der Firma Teledyne Wah Chang, Albany, Oregon, U.S.A. die Legierung C-3009 (Nb-30Hf-9W) entwickelt. Sie gilt als Weiterentwicklung der Legierung C-129-Y und übertrifft deren Festigkeit bei erhöhtem Oxidationswiderstand um den Faktor 2 /217-220/. Der Verfestigung liegt eine Mischkristallbildung der in Niob löslichen Legierungselemente W und Hf zugrunde /221-223/.

Nachdem mit Niob-Superlegierungen einige Herausforderungen der Raumfahrt erfolgreich bewältigt wurden, der Mensch auf dem Mond gelandet ist und routiniert in wiederverwendbaren Weltraumgleitern bei Temperaturen um 1300°C in die Erdatmosphäre eintritt, werden die Forschungsaktivitäten an diesen Werkstoffen heute neu belebt. Sie sind mögliche Kandidaten für den Einsatz in einer neuen Generation von Flugzeugtriebwerken, in denen bei höheren Temperaturen bei verbessertem Wirkungsgrad und geringerer Abgasbelastung mehr Schubkraft entwickelt werden kann /13/.

Neben ihrer guten Warmfestigkeit sind Niob-Superlegierungen besonders interessant, da durch ihre hohe Wärmeleitfähigkeit Maßnahmen zur konvektiven Kühlung heißer Turbinenbereiche verringert werden können (Abb. 8.1). Dies führt zu einer weiteren Steigerung des Wirkungsgrades der Turbinen /224, 225/.

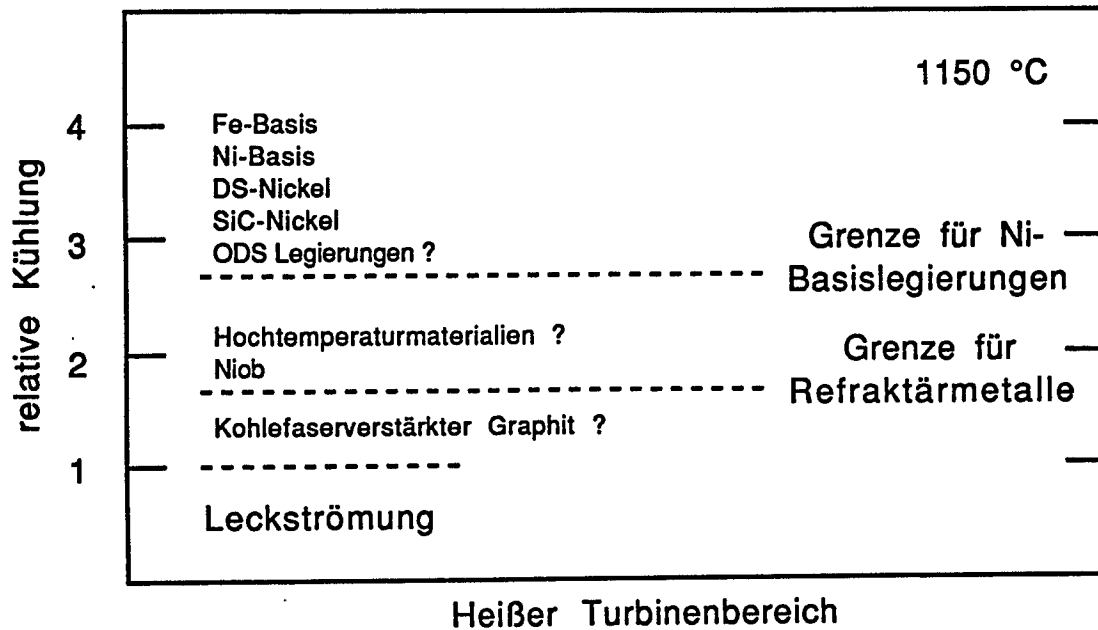


Abb. 8.1: Einsatzbereich verschiedener Materialien auf der Basis der notwendigen (relativen) Kühlung /226/

8.2 Konsolidierung

Werkstoffe der hochschmelzenden Metalle, zu denen auch Niob und seine Legierungen zu zählen sind, werden in der Regel nach pulvermetallurgischen Methoden hergestellt /227/. Ihre Eigenschaften werden sowohl von den Merkmalen der Grün- bzw. Bräunlinge als auch von der Prozeßführung, also dem Temperatur-Zeit-Regime und der Atmosphäre, beeinflußt.

Sinterbauteile aus Hochleistungswerkstoffen für die Luft- und Raumfahrt müssen besonderen Anforderungen genügen. Angestrebt wird die Reduktion festigkeitsmindernder Poren auf Werte unter 3 Vol.-%, wobei bei optimierten Bedingungen ein feinkörniges Gefüge durch Vermeidung von Kornwachstum erhalten bleiben soll /228/.

Die gewählte Atmosphäre hat entscheidenden Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften der Formteile aus Niob-Superlegierungen: Als Element der Va-Gruppe des Periodensystems besitzt Niob die Fähigkeit, kleinatome Elemente - Metalloide wie C, O, N und H - auf Zwischengitterplätzen einzulagern /229, 230/. Obwohl

durch das Legierungselement Hafnium die Löslichkeit vor allem von Sauerstoff und, nach erheblichem Zuschlag von Hafnium, auch von Kohlenstoff herabgesetzt werden kann, wurde auch in Niob-Superlegierungen eine gute interstitielle Aufnahme mit Metalloiden festgestellt /231-233/. Generell steigt mit der Temperatur auch die Löslichkeit. Die entstehenden Verbindungen sind sehr stabil; sie lassen sich nicht durch reduzierende Atmosphären aufbrechen /234-238/.

Bereits durch kleine Mengen interstitieller Fremdatome werden die mechanischen Eigenschaften erheblich verändert. Sie erhöhen die Härte und verschlechtern vor allem aber die Duktilität /221, 239-241/. Sprödes Versagen muß bei den in Frage kommenden Anwendungen jedoch unbedingt ausgeschlossen werden /242/.

Um den ausgeführten Anforderungen für Hochleistungswerkstoffe zu genügen, müssen elementares Niob und Niob-Superlegierungen bei hohen Temperaturen und gutem Vakuum gesintert werden /227, 235, 243, 244/.

8.2.1 Versuchsdurchführung

Diese Bedingungen wurden in einem Sinterofen vom Typ VSL 10/18 der Firma Degussa erreicht. Erhitzt wurde der Ofenraum mit einem Wolframheizer. Die Temperaturmessung erfolgte indirekt mit einem Quotientenpyrometer QP 31 der Firma M. Pflaum, Giesenhausen. Das Pyrometer war mit einer W-Bandlampe und einem an der Physikalisch-Technischen Bundesanstalt Braunschweig geeichten Pyrometer kalibriert worden /245/. Für das Gerät wird bei 2300°C eine Genauigkeit von ± 5 K angegeben. Als "Schwarzer Körper" wurde ein W-Zylinder mit einem 15 mm Sackloch und einem 5 mm Durchmesser eingesetzt.

Orientierende Versuche zum Verdichtungsverhalten der Superlegierungen wurden an klopftverdichteten Pulverschüttungen in W-Tiegeln durchgeführt (Liste in Anhang A8). Eine Konsolidierung auf Probenkörper geschlossener Porosität - Voraussetzung für die kapsellose Endverdichtung durch heißisostatisches Pressen (HIP) -

konnte dabei erst bei Sintertemperaturen im Bereich der Solidustemperatur erreicht werden (Tabelle 8.1).

	$\vartheta_{\text{Solidus}} / ^\circ\text{C}$	$\vartheta_{\text{Sinter}} / ^\circ\text{C}$	$\frac{\vartheta_{\text{Sinter}}}{\vartheta_{\text{Solidus}}}$	Zeit/h ¹⁾	Dichte/% ²⁾
C-129-Y, Nr.1	2350 $\pm$ 50 ³⁾	$\approx$ 2350	$\approx$ 1	2-4	96
C-129-Y, Nr.2		$\approx$ 2350	$\approx$ 1	2-4	90
C-3009	2399 $\pm$ 32 ⁴⁾	$\approx$ 2250	$\approx$ 0,938	4	96

1) Haltezeit auf Endtemperatur, 2) Feststoffdichte Tabelle 4.2, 3) Quelle: /246/,
4) Quelle: /247/.

Tabelle 8.1: Konsolidierung klopffverdichteter Nb-Superlegierungen

Im Vergleich ist bei ähnlicher Korngrößenverteilung für die Legierung C-3009 eine gegenüber der Legierung C-129-Y, Nr. 1 verbesserte Sinteraktivität festzustellen. Dieses Ergebnis konnte von der Herstellerfirma Teledyne Wah Chang bestätigt werden /248/.

Probleme bereitete das Sintern der Legierung C-129-Y zu Proben mit geschlossener Porosität. Durch am Schauglas kondensierende Gase war eine Temperaturerfassung nur mit einer Genauigkeit von ca. $\pm 50^\circ\text{C}$ möglich, so daß in Versuchen verschiedentlich die Solidustemperatur überschritten wurde (vgl. Anhang A8). Darüber hinaus konnte das Pulver Nr. 2 wegen der verringerten Sinteraktivität der groben Körner nicht auf Dichten über 90 % der theoretischen Dichte konsolidiert werden.

PM-Spritzgußteile aus Niob-Superlegierungspulver wurden auf Tantal-Bleichen gesintert. Nach Evakuieren des Ofens wurde mit 20 K min^{-1} bis zu einer Temperatur 20 K unterhalb der Haltetemperatur aufgeheizt. Eine verlangsamte Aufheizrate von 5 K min^{-1} bis zur Endtemperatur verhinderte ein Überspringen der Ofenregelung. Während der Aufheizphase fiel das Vakuum von $6 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ auf $6 \cdot 10^{-3}\text{ mbar}$ ab, erreichte aber während der Haltephase wieder einen Enddruck von $6 \cdot 10^{-5}\text{ mbar}$ (Verlauf Anhang A9).

8.2.2 Eigenschaften konsolidierter PM-Spritzgußteile

Bei maximalen Temperaturen ließen sich PM-Spritzgußteile aus C-129-Y nur bis zu Dichten von 91% bzw. 85% der theoretischen konsolidieren. Dies entspricht einer 5-prozentigen Reduktion gegenüber klopferverdichteten Pulvern (vgl. Tab. 8.1) und korrespondiert gut mit der festgestellten Passivierung an Nickelbasislegierungen durch das PM-Spritzgußverfahren /249/

	$\vartheta_{\text{Sinter}} / ^\circ\text{C}$	Zeit /h	Dichte /%
C-129-Y, Nr.1	≈ 2350	4	91
C-129-Y, Nr.2	≈ 2350	4	85
C-3009	≈ 2250	2	95

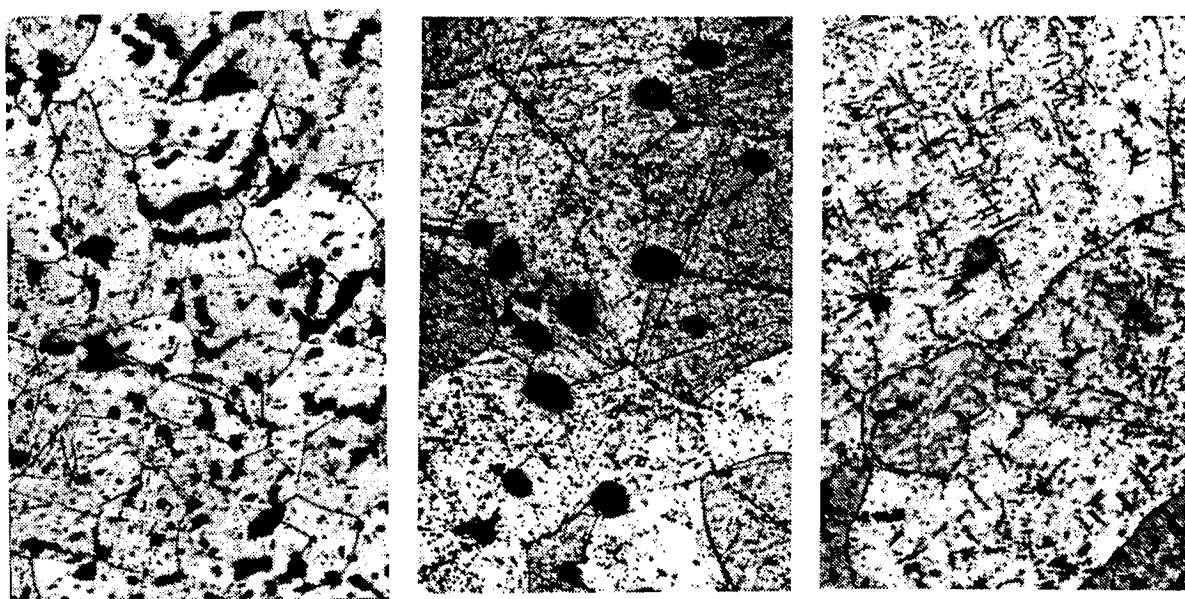
Tabelle 8.2: Konsolidierung von PM-Spritzgußproben

Gute Sinterdichten wurden an Bräunlingen aus C-3009 erzielt, so daß sie nach einer kapsellosen Nachverdichtung über HIP die Anforderungen für Hochleistungswerkstoffe erfüllten: Bei 1700°C, 200 MPa und 3 h Haltezeit (Verlauf im Anhang A10) konnte die Restporosität auf Werte unter 2 Vol.-% verringert werden.

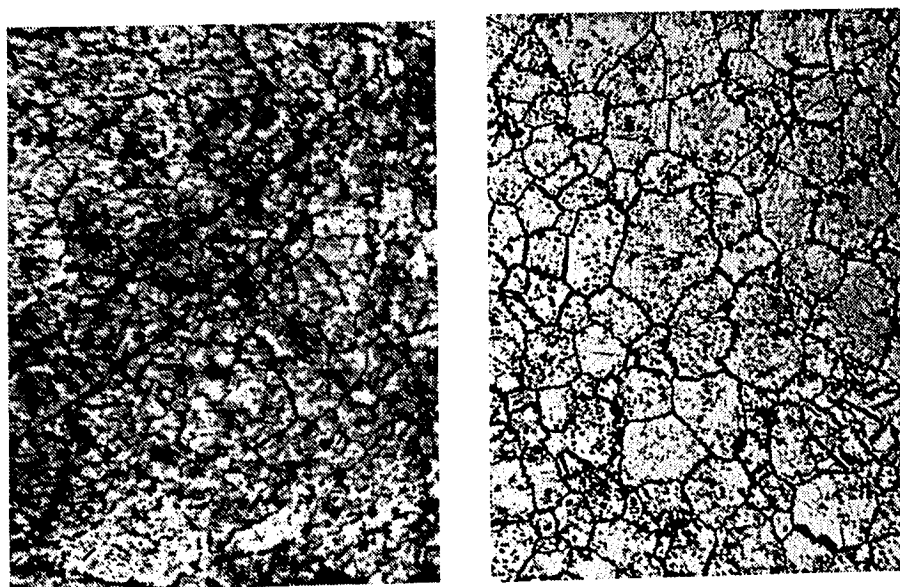
8.2.2.1 Mikrostruktur

Die metallographische Präparation der Proben erfolgte über Schleifen, Polieren und nachfolgendes Ätzen mit H₂O, HF, HNO₃, H₂SO₄ in einem Verhältnis von 5 : 2 : 1 : 1,5 nach McCall /250/. Die Gefügebilder gesinterter PM-Spritzgußteile sind in Abbildung 8.2 zu sehen.

Die Proben aus C-3009 zeigen deutliches Kornwachstum nach dem Sintern sowie im Anschluß an den HIP-Zyklus. Die Vergrößerung der Gefügekörner wird in einem Vergleich mit gekapselt gehippten Material besonders deutlich (Abb. 8.3). Das durch die Y-Dotierung gehemmte Kornwachstum /251/ führt trotz höherer Sintertemperaturen zu einem feineren Gefüge bei der Legierung C-129-Y.



a) 50 μm b) 50 μm c) 200 μm
 Abb. 8.2: Gefügebilder geätzter Proben a) C-129-Y, Nr.1 nach Sintern: 91% dicht, b) C-3009 nach Sintern: 95% dicht, c) C-3009 nach HIP: 98% dicht (Sinterparameter vgl. Tabelle 8.2)



a) 50 μm b) 50 μm
 Abb. 8.3: Gefügebilder geätzter Proben nach HIP-Lauf in Ta-Kapsel a) C-129-Y, Nr.1: 1900°C, 250 MPa, 3h, $\approx$ 100% dicht, b) C-3009 nach Sintern: 1700°C, 200 MPa, 3h, $\approx$ 100% dicht

Sekundäre Strukturen im Gefüge der C-3009-Proben wurden mit der energiedispersiven Elementanalyse näher untersucht. Hierbei konnten die Ausscheidungen in dem Gefüge und an den Korngrenzen als Hafnium identifiziert werden (Abb. 8.4). Aussagefähigere Analysen mit der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie an der ZCH der KFA (Anhang A11) bestätigten die Vermutung von Wojcik /217/: Der vorhandene Sauerstoff lagert sich an dieses Hafnium an.

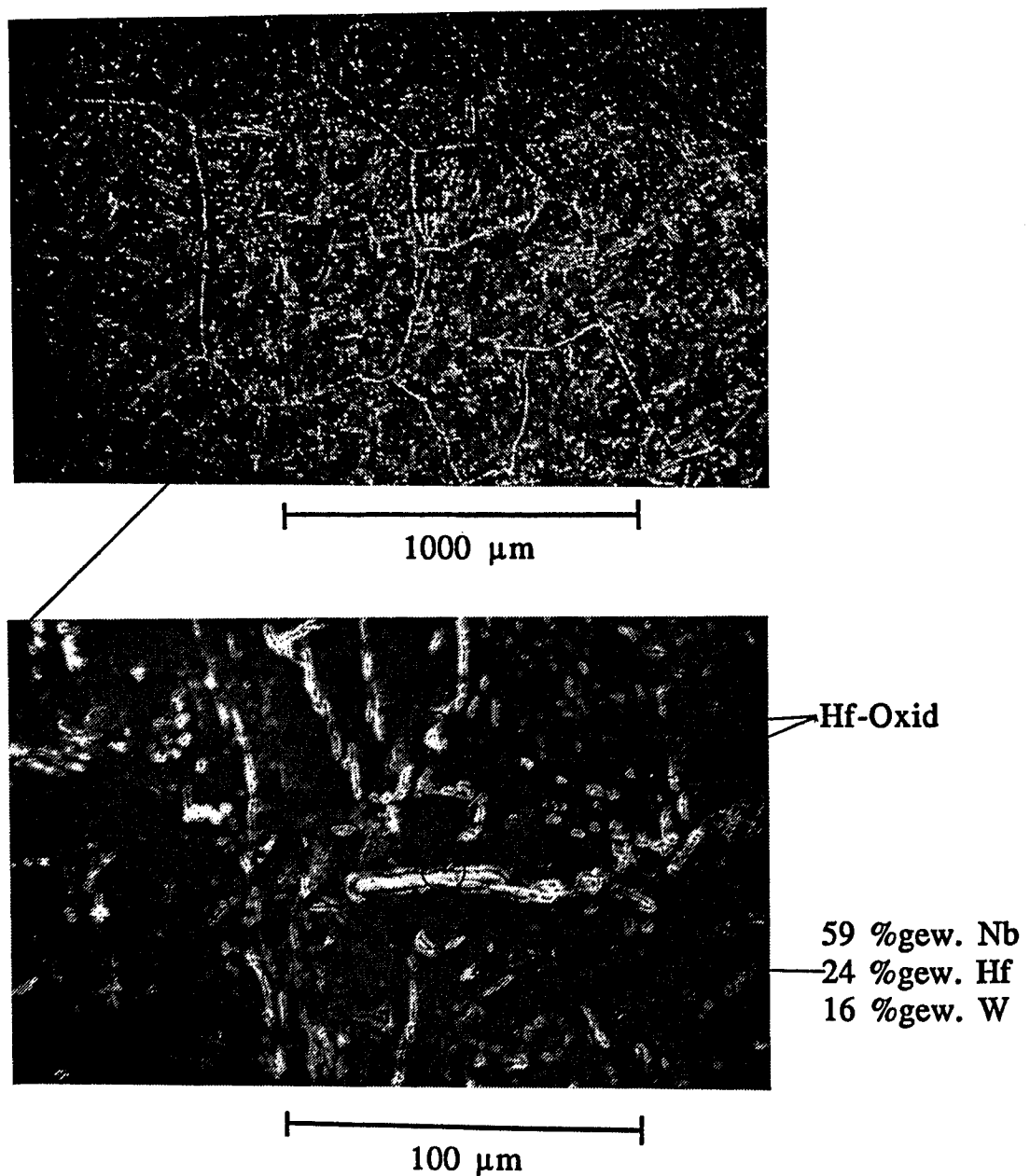


Abb. 8.4: REM-Gefügebilder geätzter Proben von C-3009 nach HIP-Lauf

8.2.2.2 Verunreinigung

Die Verunreinigungen an interstitiell gelösten Fremdatomen (C, N, S, O) wurden mit den Standardmethoden der Heiß-Extraktion quantifiziert [252]. Das Element Schwefel konnte bei einer Nachweisgrenze von 10 ppm nicht erfaßt werden. Die Werte für Stickstoff lagen mit maximal 25 ppm deutlich unter der Ausgangsverunreinigung der Pulver (vgl. Anhang A1) .

Interessanter war der Eintrag an Kohlenstoff und Sauerstoff durch das Verfahren. Bereits in den Ausgangspulvern waren Konzentrationen festgestellt worden, die aus mechanischer Sicht an der Toleranzgrenze liegen. Sie wird für die Legierung C-129-Y bei 100 ppm für Sauerstoff und 200 ppm für Kohlenstoff angegeben. Für die Legierung C-3009 liegt der Übergang von duktilem zu sprödem Verhalten bei ca. 1000 ppm Sauerstoff und 100 ppm Kohlenstoff [207].

Tabelle 8.3 gibt exemplarisch den Verunreinigungsgrad für die verwendeten Nb-Superlegierungspulver mit dem KFA-Binder an.

	Ausgangspulver	Nach Entbindern	Nach Sintern
C	120 ppm	2200 ppm	50 ppm
O	1450 ppm	5000 ppm	360 ppm

Tabelle 8.3: Verunreinigungspegel von C-129-Y, (Bedingungen: Entbindern: Tabelle 7.2, Sintern: Tabelle 8.2)

Offensichtlich kann der höchste Verunreinigungsgrad nach der Binderentfernung festgestellt werden. Man darf wohl annehmen, daß C und O im Bräunling nicht nur in den Metallen gelöst vorliegen, sondern auch zwischen den Pulverpartikeln in Form von degradierten Binderresten.

Wie Tabelle 8.3 zu entnehmen ist, weisen gesinterte Bauteile gegenüber dem Ausgangspulver sogar eine erhöhte chemische Reinheit auf. Bei den hohen Sintertemperaturen verbinden sich Sauerstoff, der bereits im Pulver als Oxidschicht vorliegt (vgl. Kap.4.1.1), und

Kohlenstoff des Binders zu Kohlenmonoxid, welches durch das Hochvakuum abgepumpt wird /253/. Dieser Reduktionsmechanismus wurde als Herstellungsmethode für die Metalle der IVa-, Va- und VIa-Gruppe des Periodensystems in der Literatur bereits diskutiert /254/. Vakua von mindestens $1,3 \cdot 10^{-4}$ mbar und Temperaturen über 2200°C sind dabei notwendig zur Reinigung von elementarem Niob /255/.

Bei ausreichender Diffusionszeit für das Abwandern von CO kommt nach vorliegenden Untersuchungen der Prozeß zum Erliegen, wenn der Kohlenstoff bis auf einen Restgehalt von unter 100 ppm aufgebraucht ist. Klopferverdichtete Tiegelproben weisen eine erhöhte Konzentration an Sauerstoff auf. Ihnen fehlt gegenüber den über PM-Spritzguß hergestellten Proben Kohlenstoff zur weiteren Reduktion des Sauerstoffs (Tabelle 8.4).

	Tiegelprobe	MIM-Probe
C	80	50
O	2900	360

Tabelle 8.4: Vergleich von Verunreinigungen zwischen Tiegelprobe und PM-Spritzgußprobe aus C-129-Y. (Beide Proben wurden in dem gleichen Sinterlauf konsolidiert, uneinheitliche Sinterbedingungen können daher nicht als Ursache für die abweichenden Verunreinigungspegel angesehen werden.)

Die Mechanismen der karbidothermischen Reduktion wirken auch bei der Legierung C-3009 mit 30 %gew. Hafnium, obwohl ihre Wirksamkeit mit zunehmenden Anteil von Legierungskomponenten der IVa-Gruppe abnimmt (Tabelle 8.5) /254/.

	Ausgangspulver	Nach Sintern
C	170 ppm	20 ppm
O	2460 ppm	150 ppm

Tabelle 8.5: Verunreinigungspegel von C-3009, (Bedingungen: Entbindern: Tabelle 7.2, Sintern: Tabelle 8.2)

Ein Vergleich resultierender Verunreinigungen der verschiedenen C-129-Y-Pulver zeigte, daß durch die Wahl sehr grober Pulver die Ausgangsverunreinigung reduziert werden kann (Anhang A1). Im gesinterten Zustand konnte aber kein verringerter Verunreinigungspegel für das gröbere Pulver Nr. 2 festgestellt werden.

Die chemischen Analysen von PM-Spritzgußteilen dokumentieren, daß bei geeigneten Mengen Kohlenstoff der über das Pulver eingetragene Sauerstoff durch CO-Bildung aus den Bauteilen bis auf - aus mechanischer Sicht - tolerable Werte entfernt werden kann. Die notwendigen Mengen ergeben sich theoretisch nach der Stöchiometrie entsprechend dem Molmassenverhältnis: $C/O = 3/4$. Sie werden über die Prozeßführung eingebracht. Die Steuerung des Kohlenstoffeintrags zur Minimierung der Sauerstoffverunreinigung bleibt jedoch der Empirie überlassen. Auch die Verunreinigung im Bräunling muß nicht zwingend dem Molmassenverhältnis entsprechen, damit eine geringe Konzentration von Metalloiden im Sinterteil erreicht wird (vgl. Tabelle 8.3), da in Bräunlingen beide Elemente nicht nur interstitiell eingelagert sind.

8.2.2.3 Mechanische Eigenschaften

Über Warmzug- und Kriechversuche wurden die mechanischen Eigenschaften von Proben aus der Legierung C-3009 erfaßt. Wie bereits beschrieben, erfolgte die Herstellung der Proben über das MIM-Verfahren mit nachfolgender HIP-Endverdichtung bei 2000 MPa, 1700°C, 3 h Haltezeit auf Porositäten unter 2 Vol.-%. Aus diesen Rohlingen wurden Zugproben der Geometrie Z1 gedreht (Anhang A12).

Warmzugversuche wurden von der Fa. Metallwerke Plansee, Reutte Österreich, bei Temperaturen von 1000°C, 1200°C und 1400°C und einer Geschwindigkeit von 2 mm min⁻¹ durchgeführt. Je zwei Proben wurden bei gleicher Temperatur untersucht. Die Oxidation der Proben konnte durch ein Vakuum besser als 2 · 10⁻⁵ mbar vermieden werden. Abbildung 8.5 bzw 8.6 dokumentieren die gemessenen Zugfestigkeiten und die 0,2 % Dehngrenzen bzw.

Bruchdehnung im Vergleich zu Literaturwerten Kapsel-geHIP'ter Proben aus C-3009 von Wojcik /217/.

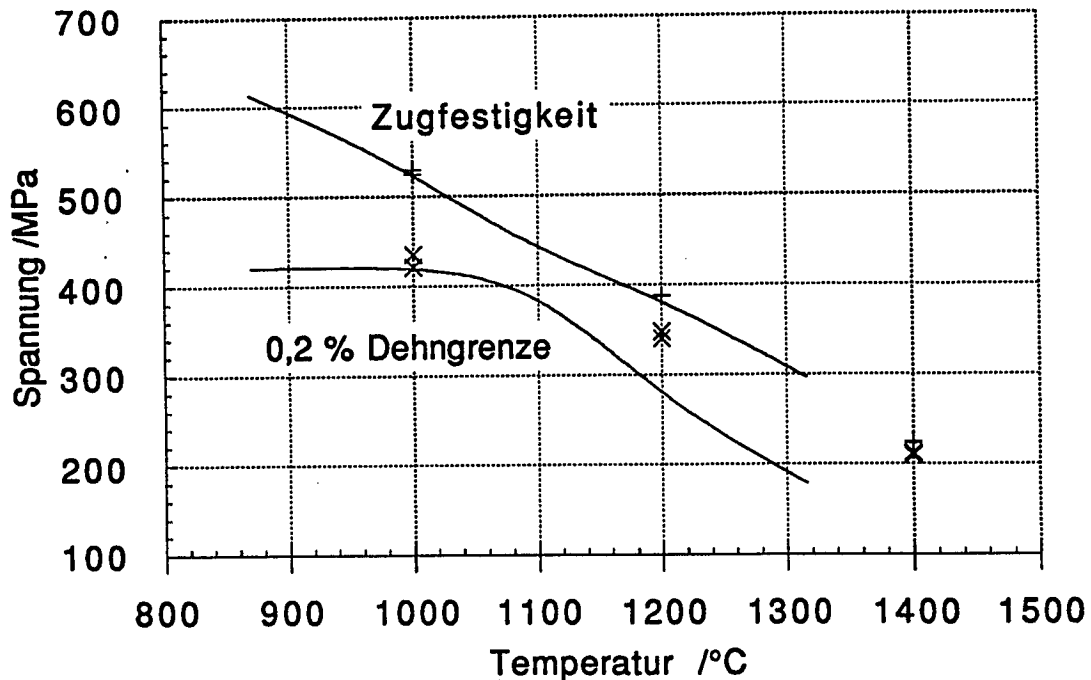


Abb. 8.5: Zugfestigkeit (+) und 0,2 % Dehngrenze (x) für PM-Spritzgußproben aus C-3009. Linien: Vergleichswerte Kapselgehippter Proben aus C-3009 nach Wojcik /217/

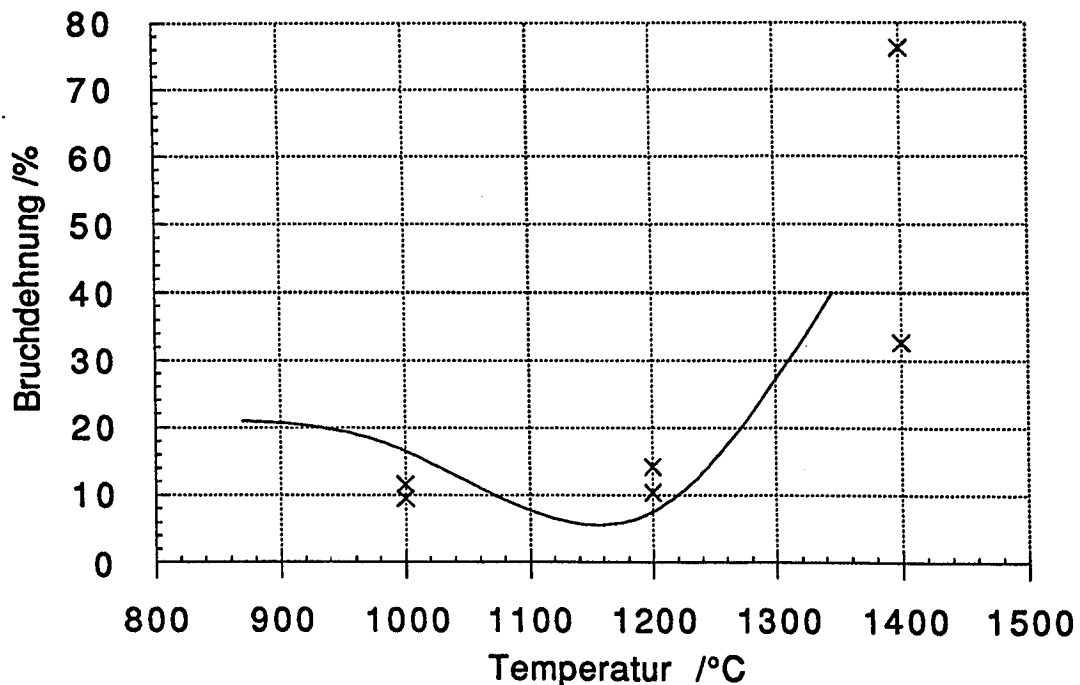


Abb. 8.6: Bruchdehnung für PM-Spritzgußproben aus C-3009. Linie: Vergleichswerte von Kapsel-geHIP'ter Proben aus C-3009 nach Wojcik /217/

Die Spritzguß- und Kapsel-HIP-Proben zeigen in beiden Abbildungen gleichwertige mechanische Eigenschaften

Orientierende Kriechversuche nach DIN 50118 wurden bei Temperaturen von 1000°C in reiner Helium-Atmosphäre an Zeitstandprüffeldern des Institutes für Reaktorwerkstoffe (IRW) der KFA-Jülich /256/ durchgeführt. In einer Mehrprobenmaschine wurden Proben mit 100 MPa und 150 MPa belastet, Messungen bis 200 MPa erfolgten in einer Einzelproben-Zeitstandmaschine /257/.

Aus den Ergebnissen dieser Untersuchung (Anhang A13) wurde der Larson-Miller-Parameter mit einer Konstanten 15 -üblich für die meisten Niob-Legierungen /217/- berechnet (Abb. 8.7). Es zeigt sich für die Kapsel-HIP-Proben eine Streuung des Larson-Miller-Parameters. In ihrer Bandbreite liegen auch die Werte der PM-Spritzgußproben.

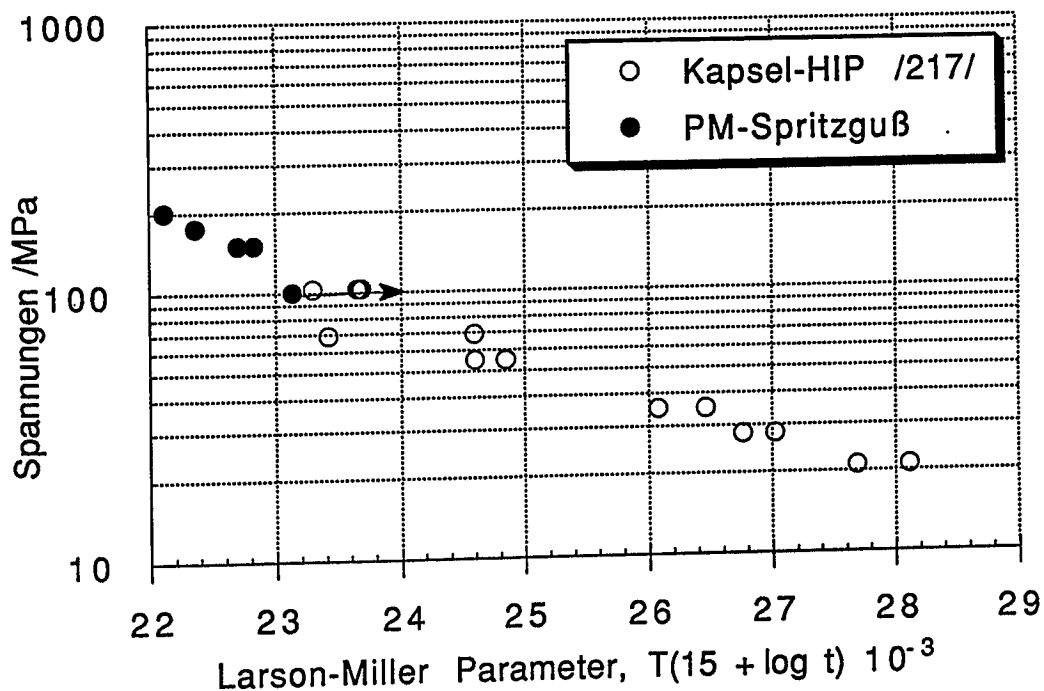


Abb. 8.7: Larson-Miller-Schaubild für Proben aus C-3009, Vergleich zwischen Kennwerten nach dem Verfahren PM-Spritzguß und Kapsel-geHIP'ten Proben aus C-3009 nach Wojcik /217/

Auch in der 100 MPa-Isostress-Darstellung (Abb. 8.8) entspricht die Kriechfestigkeit der PM-Spritzgußproben dem Verhalten von Kapsel-HIP-Proben.

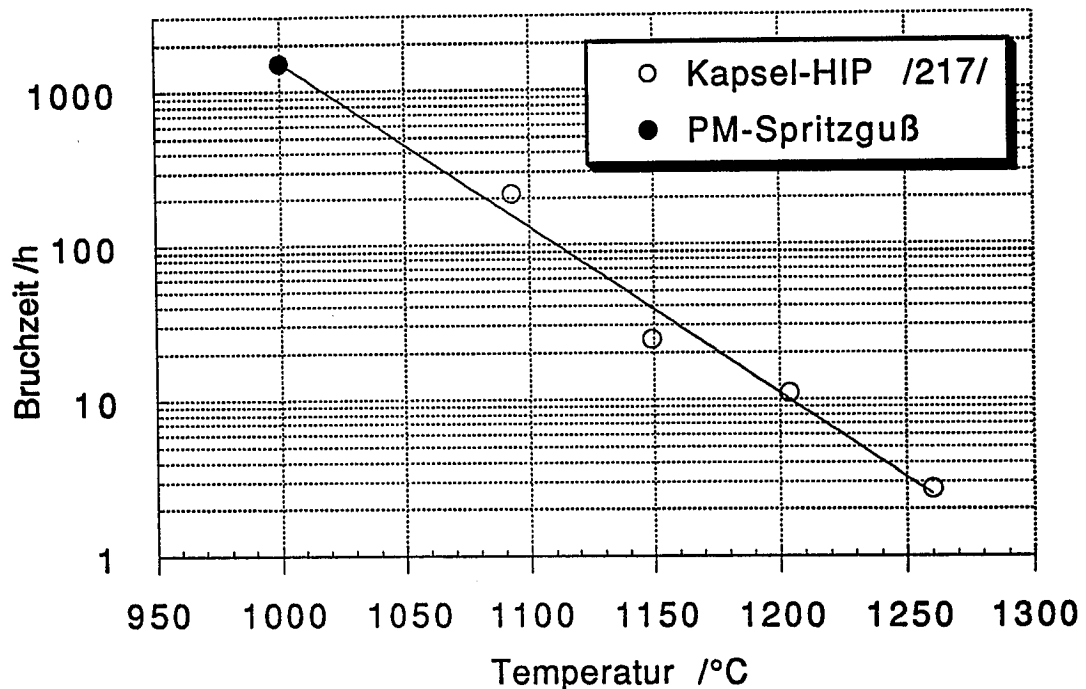


Abb. 8.8: Isostress Darstellung bei einer Belastung von 100 MPa für Proben aus C-3009. Vergleich zwischen MIM-Proben und Kapsel-HIP-Proben aus C-3009 nach Wojcik /217/

8.3 Zusammenfassung

Bedingungen, die an Hochleistungswerkstoffe gestellt werden, können lediglich von konsolidierten Bräunlingen aus der Legierung C-3009 erfüllt werden. Die Legierung C-129-Y, Vorgängermodell von C-3009 und gegenüber dieser reduziert in Festigkeit und Oxidationswiderstand, weist bei gleicher Korngrößenverteilung eine zu geringe Sinteraktivität auf. Chemische Analysen haben gezeigt, daß der über den Binder eingetragene Kohlenstoff durch karbido-thermische Reduktionsmechanismen zur Verringerung des interstitiell eingelagerten Sauerstoffes führen kann.

Die mechanischen Hochtemperatureigenschaften von MIM-Proben aus C-3009 entsprechen den Literaturwerten von Werkstoffen aus Kapsel-HIP-Material der gleichen Legierung. Im Vergleich sind sie

mit guten Festigkeiten bis 1400°C den konventionellen Nickelbasislegierungen überlegen (Abb. 8.9).

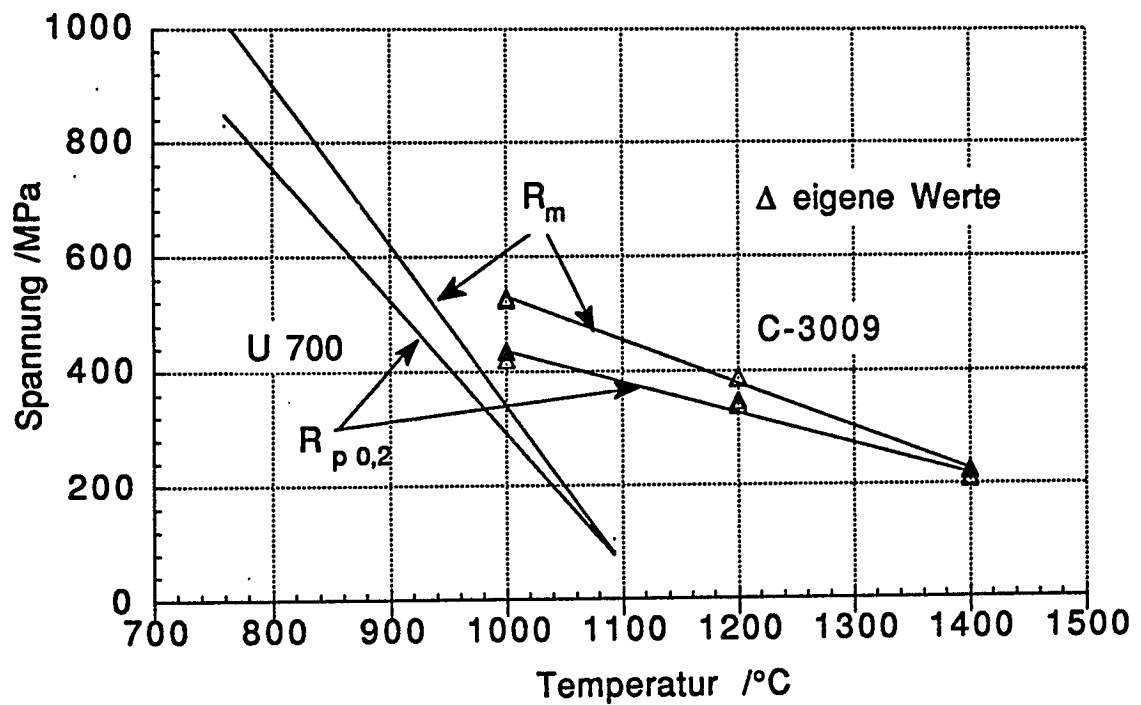


Abb. 8.9: Vergleich; Festigkeiten (R_m , $R_{p\,0,2}$) einer Nickelbasislegierung (hier U 700) und der Niob-Superlegierung C-3009. Linien: Literaturwerte, U 700 /258/, C-3009 /217/

9 Zusammenfassung und Ausblick

Das von uns angewandte Verfahren "Pulvermetallurgischer (PM) Spritzguß" kombiniert die pulvermetallurgische Fertigungsroute mit den Möglichkeiten des Kunststoff-Spritzgießens.

Dabei wird eine fließfähige Mischung aus Metallpulver und Binder mit einer Spritzgußmaschine zu Bauteilen geformt. Nach der Formgebung muß die Verarbeitungshilfe "Binder" entfernt werden. Der lose Verbund von Pulverkörnern wird über Sintern zu einem metallischen Bauteil verdichtet.

In der vorliegenden Arbeit wurde das Fertigungsverfahren auf zwei kommerzielle Niob-Superlegierungen -C-129-Y und C-3009-angewendet.

Dank ihrer guten Hochtemperaturfestigkeit sind sie brauchbare Werkstoffe für den Einsatz in Verbrennungsanlagen; das vergleichsweise geringe spezifische Gewicht qualifiziert sie in besonderem Maße für Anwendungen in der Luft- und Raumfahrt. Schlechte Korrosionseigenschaften und extreme Fertigungsprobleme haben bis heute jedoch eine industrielle Nutzung verhindert. Letztere lassen sich durch das PM-Spritzgießverfahren lösen. Durch die besonderen Werkstoffeigenschaften der Superlegierungen werden aber extreme Anforderungen an die Auswahl der Ausgangsmaterialien sowie die Prozeßführung und Prozeßtechnik gestellt.

Probleme bereiteten die sofortige Oberflächenoxidation der Superlegierungspulver an Luft sowie das rückstandsfreie Austreiben des Binders bestehend aus Polymerketten mit einem hohen Anteil an Kohlenstoff und Sauerstoff. Entgegen der gängigen Praxis werden daher zur Reduktion des Sauerstoffeintrages grobe Pulverkörner durch den PM-Spritzguß verarbeitet.

Werkstoffübergreifend leistet die vorliegende Arbeit einen Beitrag zur besseren Durchdringung des Fertigungsverfahrens. Dabei wird das komplexe Fließverhalten von Mischungen für den PM-Spritzguß aufgezeigt und die praxisrelevante Bedeutung und Aussagefähigkeit rheologischer Untersuchungen dargelegt. Eine optimale Durchführung des Verfahrens erfolgt bei minimalem Binderanteil, der sich nur experimentell durch rheologische Untersuchungen bestimmen läßt. Sie erlauben unter anderem auch eine praxisnahe Bewertung der Mischungsgüte von PM-Spritzgußmassen und des Benetzungsverhaltens des Binders.

Auch wenn die Fließfähigkeit der Mischung sichergestellt wird, bleibt die Formgebung mit der Kunststoff-Spritzgießtechnik problembehaftet. Gegenüber ungefüllten Kunststoffen wird das Verarbeitungsverhalten durch die erhöhte Wärmeleitfähigkeit, für deren Berechnung in Abhängigkeit von der Wärmeleitfähigkeit der Komponenten und des Feststoffanteils ein halbempirisches Modell vorgestellt wird, durch die geringen viskoelastischen Eigenschaften sowie durch eine mögliche Entmischung der Komponenten erschwert. Die Durchführung des Spritzgießens mit den Mischungsansätzen aus groben Niob-Superlegierungspulvern kantiger Kornform erfordert darüberhinaus besondere Maßnahmen. Sie sind exemplarisch für eine aus wirtschaftlicher Sicht wünschenswerte Verarbeitung grober Metallpulver zu sehen.

Die Verarbeitungshilfe "Binder" läßt sich durch eine Kombination verschiedener Techniken in 11h aus dem Bauteil austreiben. Thermogravimetrische Messungen deuten darauf hin, daß eine weitere Verkürzung dieses Verfahrensschrittes möglich ist.

Die kritische Bewertung theoretischer Modelle zeigt, daß der PM-Spritzguß insgesamt ein empirisches, aber auch für gröbere Pulverkörner beherrschbares Verfahren ist.

Mit den verwendeten Pulvern konnten Bedingungen, die an Hochleistungswerkstoffe gestellt werden, nur von gesinterten Bauteilen aus der Legierung C-3009 erfüllt werden. Der über den Binder eingebrachte Kohlenstoff führt bei geeigneter Prozeßführung

durch den Mechanismus der karbidothermischen Reduktion zu einer Verringerung des eingelagerten Sauerstoffes. Entsprechend konnten unabhängig von der Korngröße und Anfangsverunreinigung der Superlegierungspulver Bauteile guter chemischer Reinheit hergestellt werden. Die Hochtemperatureigenschaften dieser kapsellos endverdichteten Spritzgußproben entsprechen mit einer Zugfestigkeit von 230 MPa bei 1400°C und einer Zeitstandfestigkeit von 870 h bei 150 MPa/1000°C den Literaturwerten von Werkstoffen aus Kapsel-HIP-Material der gleichen Legierung.

Gegenüber den hier verwendeten groben Pulvern lassen sich günstigere Gefüge bei geringem Verunreinigungsgrad auch durch die Verarbeitung feinerer Pulver einstellen. Eine verbesserte Sinteraktivität kleinerer Pulver kann jedoch zu einem frühzeitigen Verschluß offener Poren führen. Dann ist der CO-Transport der karbidothermischen Reduktion lediglich auf den verlangsamten Mechanismus der Diffusion beschränkt [37]. Die notwendige Optimierung der Sinterparameter muß daher sowohl verdichtungs-kinetische Aspekte als auch den resultierenden Verunreinigungsgrad berücksichtigen.

Die vorliegende Arbeit zeigt, daß die Fertigungsprobleme bei Niob-Superlegierungen durch das Verfahren "PM-Spritzguß" zu bewältigen sind. Es lassen sich aus Niob-Superlegierungen endkonturnahe Bauteile herstellen, die den hohen Anforderungen der Luft- und Raumfahrt gerecht werden. Zu lösen bleibt für viele Anwendungen das Problem einer wirksamen Beschichtung der Bauteile zum Schutz gegen Oxidation.

10. Literatur

- 1 Schatt W. Pulvermetallurgie, Sinter und Verbundwerkstoffe, 2. Auflage, Dr. Alfred Hüthig-Verlag, Heidelberg, 1986.
- 2 Stickler R.: COST 503: A Concentrated European Action in the Field of PM, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 3, S. 14-15.
- 3 Kennedy M.D.: Increased Use of Powder Metals in the 90's, Industrial Heating, Vol. 61 (1989) Nr. 4, S. 50/60.
- 4 O.V.: Endkonturnahe pulvermetallurgische Herstellung hochverschleißfester Bauteile, Basis: Pulvermetall Superlegierungen oder Hartmetall, VDI-Z, Vol. 130 (1988) Nr. 6, S. 10-15.
- 5 Erickson A.R. Wiech R.E.: "Injection Molding" in: Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 7 (1984) S. 495-500.
- 6 Beuers J. Lange E., Poniatowski M.: Pulvermetallurgischer Spritzguß - ein neues Formgebungsverfahren eröffnet neue Anwendungsgebiete für die Pulvermetallurgie, Metall, 42. Jhrg. (1989) Nr. 10, S. 963-967.
- 7 O.V.: ROSM - A major player in MIM, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 11, S. 24-26.
- 8 German R.M.: United States of America, The International J. of Powder Metallurgy, Vol. 25 (1989) Nr. 2, S. 153-156.
- 9 Hadfield D.: Business Outlook Bright for Metal Injection Moulding, Metal Powder Report, Vol. 40 (1985) Nr. 4, S. 259-261.
- 10 O.V.: Metal Injection Molding grows up, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 5, S. 24-27.
- 11 Verduzco B.: Where is MIM Heading?, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 11, S. 10-11.

- 12 Loosemore G.L., Hayward A.: Metal Injection Molding Products in Transportation, Powder Metallurgy, Vol. 35 (1992) Nr. 2, S. 90-91.
- 13 Meetham G.W.: High Temperature Materials-the Overall View, Proceedings of the First European Conference on Advanced Materials and Processes, DGH-Informationsgesellschaft, Vol. 1 Advanced Processing and High Temperature Materials, S. 305-314.
- 14 Diehl W., Stöver D.: MIM Speralloys and Intermetallic Aerospace Parts Investigated, Metal Powder Report, Vol. 45 (1990) Nr. 10, S. 657.
- 15 Thümmel W.: "Kriterien für die Verwendung von PM-Verfahren", Fortbildungsseminar Pulvermetallurgie, Karlsruhe 1.-4. Okt. 1990.
- 16 Pease L. F.: Metal Injection Molding: Status for P/M, Industrial Heating, Vol. 55 (1988) Nr. 5, S. 35-37.
- 17 Huppmann W.J.: The Technical and Economical Development of Powder Forging, Powder Metallurgy International, Vol. 24 (1992) Nr. 3, S. 186-193.
- 18 Pease L.F.: "Present Status for P/M-Injection Molding (MIM) - an Overview" in: Progress in Powder Metallurgy, Vol. 43 (1987) MPIF, Princeton N.J., S. 789-828.
- 19 Hellerich N., Harsch G., Haenle S.: Werkstoff-Führer Kunststoffe, 5. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1989.
- 20 Lietzmann K.D., Sack R.: Spritzgießen pulvermetallurgisch erzeugter Werkstoffe - ein Verfahren zur Herstellung komplex gestalteter Formteile mit isotropen Werkstoffeigenschaften, Neue Hütte, 35. Jahrg. (1990) Heft 10, S. 378-383.
- 21 Menges G.: "Spritzgießen", Kunststoffverarbeitung II, Nr. 7, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH-Aachen, 1988.

- 22 Diehl W.: "Properties of Injection Molded, Containerless HIP'ed Udimet 700 Parts" in: Proc. of the International Conference on Hot Isostatic Pressing of Materials, Antwerpen 25.-27. April 1988.
- 23 Bauer R.E., Poniatowski M.: "New Production Facilities for PM Parts - Overpressure Sintering and Metal Injection Moulding (MIM)" in: PM into the 1990's, Wembley-Konferenz, London 2.-6. Juli 1990, S. 112-114.
- 24 Price P.E., Kohler S.P.: "Hot Isostatic Pressing of Metal Powders" in: Metals Handbook 9th Edition, Vol. 7 (1984) S. 419-443.
- 25 Röhrig K.: Pulvermetallurgisches Spritzgießen - eine neue Konkurrenz für Feinguß und Druckguß? Giesserei-Praxis, (1990) Nr. 5, S. 72-73.
- 26 Sharpe C. Injection Moulding metal powders produce small, intricate parts, Design Engineering, (1988) Nr. 2, S. 80-81.
- 27 Müller N: "PM-Spritzgußtechnik für Keramik und Metalle", in: Moderne Formgebungsverfahren Pulvermetallurgie-Keramik, Symposium 14./15. Nov. 1985, Verlag der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 121-140.
- 28 O.V.: Sumitomo Introduces Metamold Metal Injection Moulding, Metal Powder Report, Vol. 43 (1988) S. 776-777.
- 29 Kato Y., Nakabayashi K., Shimura T.: Metal Powder and Technology for MIM, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 11, S. 20-23.
- 30 German R.M.: "The Characteristics of Powders for Injection Molding", Kapitel 3 in: Powder Injection Molding, MPIF, Princeton, N.J., 1984.
- 31 Waiker R.J., Patterson B.R.: "PM Injection Moulding" in: Horizons of Powder Metallurgy, Konferenz Düsseldorf 7.-11. Juli 1986, Verlag Schmid, Freiburg i.Br., S. 661-665.
- 32 Moulatsiotis D.: Mechanisches Verhalten der pulvermetallurgisch hergestellten Nickelbasislegierung UDIMET 700, Forschungszentrum Jülich, Bericht Nr. 2414, 1990.

- 33 Kawai N., Matsusihta T., Takigawa H., Iwai K.: "Isothermal Forging of P/M Superalloy", Paper Nr. 17 in: PM Aerospace Materials, Internationale Konferenz, Bern, 12.-14. November 1984.
- 34 Ridgway K., Tarbuck K.J.: The Random Packing of Spheres, Britisch Cemical Engineering, Vol. 12 (1967) S. 384-388.
- 35 German R.M.: "Sintering" Kapitel 6 in: Powder Metallurgy Science, MPIF, Princeton, N.J., 1984.
- 36 Lambert J.B., Droegkamp R.E.: "Production of Tantalum and Niobium Powders" in: Metals Handbook, 9th Edition, Vol. 7 (1984) S. 160-163.
- 37 Miller G.L.: "Tantalum and Niobium", Butterworth Publications Ltd. London, 1959.
- 38 Schulze K., Krehl M., Petzow G.: Sintern von Niob mit verschwindender Oxidphase, High Temperature-High Pressures, Vol. 18 (1986) Nr. 2, S. 191-198.
- 39 Sohn H.Y., Moreland C.: The Effect of Particle Size Distribution on Packing Density, The Canadian J. of Chemical Engineering, Vol. 46 (1968) S. 162-176.
- 40 Case L.W.: Metal Injection Molding Boosts P/M's range, Metallurgia, Redhill, Vol. 54 (1987) Nr. 11 S. 20.
- 41 Sjöberg G.: Powder Casting and Metal Injection Molding, Metal Powder Report, Vol. 42 (1987) Nr. 11, S. 787-791.
- 42 Wilms H., Schwedes J.: "Schüttgüter" in: Fließverhalten von Stoffen und Stoffgemischen, Hrsg. W.-M. Kulicke, Hüthig & Wepf Verlag, Basel, Heidelberg, New York, 1986.
- 43 Train D.: Some Aspects of the Property of Angle of Repose of Powders, J. of Pharmacy and Pharmacology, Vol. 10 (1958) S. 127T-135T.
- 44 O.V.: DIN-ISO 4224, "Pulver und Granulate - Bestimmen des Schüttwinkels" Dezember 1983.

- 45 Mahmoudi J.: Untersuchungen des Einflusses der Pulverkorngroße und der Pulvermorphologie auf das Fließverhalten von PM-Spritzgußmassen, unveröffentlichte Diplomarbeit am Institut für Angewandte Werkstofforschung der KFA-Jülich, Juli 1991, Betreuer M. Dropmann.
- 46 Kipphut C.M., German R.M.: Powder Selection for Shape Retention in Powder Injection Molding, The International J. of Powder Metallurgy, Vol. 27 (1991) Nr. 2, S. 117-124.
- 47 Billiet R.: Net-Shape Density P/M-Parts by Injection Molding, The International J. of Powder Metallurgy, Vol. 21 (1985) Nr. 2, S. 119-129.
- 48 Destefani J.D.: Metal Injection Molding on the Move, Advanced Materials and Processes Inc. Metals Progress, Vol. 9 (1988) S. 71-74.
- 49 Whittaker D.: Is Europe ready for MIM? Metal Powder Report, Vol. 47 (1992) Nr. 4, S. 58.
- 50 Litman A.M., Schott N.R., Toylowski S.W.: Rheological Properties of Highly Filled Polyolefin/Ceramic Systems Suited for Injection Molding, Society of Plastic Engineering Technology, Vol. 22 (1976) S. 549-551.
- 51 Newfield S.E., Gac. F.D.: Injection Moldable Ceramics, Report LA 6960, Los Alamos Scientific Lab., USA, 1978.
- 52 Wiech R.E.: Method and Means for Removing Binder from a Green Body, US Patent 4305756, 15. Dec. 1981, Date of Filing: 14. Jan. 1980.
- 53 Strivens M.A.: Standard Telephones and Cables Ltd, London, Improvements in or Relation to the Formation of Molded Articles from Sinterable Materials, UK Patent 808583, 4. Feb. 1959, Date of Filing: 13. July 1956.
- 54 Peltsman I., Peltsman M.: Low Pressure Molding of Ceramic Materials, Interceram, Nr. 4 (1984) S. 56.
- 55 Sakar N., Greminger G.K.: Methylcellulose Polymers as Multifunctional Processing Aids in Ceramics, American Ceramic Society, Vol. 62 (1983) S. 1280-1288.

- 56 Rivers R.D.: Method of Injection Molding Powder Metal Parts, U.S. Patent 4 305 756, 1981.
- 57 Crook P.: Rivers R.D.: "Injection Molding by the Rivers Process" in: Progress in Powder Metallurgy, Vol. 43 (1987) S. 829-834.
- 58 Andreotti E.R.: Experience with Metal Injection Molding Using the Rivers Process, Industrial Heating, Vol. 55 (1988) Nr. 9, S. 38-41.
- 59 Johnson K.P.: Metal Injection Molding by the InjectAMAX Process, Carbide and Tool Journal, Vol. 21 (1989) Nr. 3, S. 4-7.
- 60 Sundback C: Ceramics Process System Corp., "Quickset Injection Molding of Ceramics and Metal Materials", Powder Injection Moulding Symposium at the Rensselaer Polytechnic Institute, 16-18 Juli 1990, Troy, New York.
- 61 Cope D.E., Linnert E.: Hydrophobic Wetting Agents for Filler Surface Modification, 35. Annual Technical Conference SPI, 20-F, 1 (1980).
- 62 Arkles B.: Tailoring Surfaces with Silanes, Chemical Technology, Vol. 7 (1977) Nr. 12, S. 766-778.
- 63 Gupta A.K., Purwar S.N.: Studies on Binary and Ternary Blends of Polypropylene with SEBS, PS, and HDPE, I. Melt Rheological Behavior, J. of Applied Polymer Science, Vol. 30 (1985) S. 1777-1798.
- 64 Blömacher M., Meinand D. BASF's Carbonyl Iron Powder for Metal Injection Moulding, Metal Powder Report, Vol. 43 (1988) Nr. 5, S. 328-330.
- 65 Smith Y.: High Speed Mixing of MIM Feedstock, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 11, S. 34-37.
- 66 Edirisinghe M.J., Evans J.R.G: Review: Fabrication of Engineering Ceramics by Injection molding I. Materials Selection, Int. J. High Technology Ceramics, Vol. 2 (1986) S. 1-31.
- 67 O.V.: Quality MIM Components Via Die Cavity Instrumentation, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 11, S. 38-41.

- 68 Dropmann M.C., Stöver D, Buchkremer H.P., German R.M.:
"Properties and Processing of Niobium Superalloys by Injection
Molding" in: Progress in Powder Metallurgy (1992) MPIF,
Princeton N.J., in Vorbereitung.
- 69 Diehl W., Buchkremer H.P., Kaiser H., Stöver D.: Spritzgießen
von Superlegierungen und deren kapsellose HIP-Behandlung,
Werkstoff und Innovation, Jahrg. 1 (1988) Nr. 4, S. 48-51.
- 70 O.V.: Firmenschrift Hoechst-Wachse, Hoechst D-8900 Augsburg,
1986.
- 71 Shah J. Nunn R.E.: Rheology of Metal Injection Molding
Feedstocks, Powder Metallurgy Intern., Vol. 19 (1987) Nr. 6, S.
38-40.
- 72 O.V.: New Binder for Metal Injection Moulding, Metal Powder
Report, Vol. 44 (1989) Nr. 5, S. 333.
- 73 Bailey D.F., Doulton and Co. Ltd, London: Moulding Ceramic
Composition, US Patent 3285873, 15 Nov. 1966. Date of filing:
30. Sept. 1965.
- 74 Dropmann M.C., Stöver D., Buchkremer H.P., Diehl W., Vaßen R.:
"Injection Molding With Ultra High Solid Loadings" in : Powder
Injection Molding Symposium 1992, MPIF, Princeton N.J., in
Vorbereitung.
- 75 Lograsso B.K., Bose A., Carpenter B.J., Chung C.I., Hens K.D.,
Lee D., Lin S.-T., Liu C.-X., German R.M., Messler R.M., Murley
P.F., Rhee B.O., Sierra C.M. Warren J.: Injection Molding of
Carbonyl Iron with Polyethylene Wax, The International J. of
Powder Metallurgy, Vol. 25 (1989) Nr. 4, S. 337-348.
- 76 Hausner H.H.: Friction Conditions in a Mass of Metal Powder,
International J. of Powder Metallurgy, Vol. 3 (1967) Nr. 4,
S. 7-13.
- 77 Fisher T.P., Coleman D.S.: The Effect of Vibrational Energy on
the Interparticle Friction of Metal Powders, Powder Metal,
Vol. 17 (1974) Nr. 34, S. 302-318.

- 78 Grey R.O., Beddow J.K.: On the Hausner Ratio and its Relationship to Some Properties of Metals, Powder Technology, Vol. 2 (1969) Nr. 6, S. 323-326.
- 79 Balasubramanian V., Singh P.N., Ramakrishnan P.: Effect of Some Particle Characteristics on the Bulk Properties of Powders, Powder Metallurgy International, Vol. 16, (1984) Nr. 2, S. 56-59.
- 80 Gaspervich J.R.: Practical Application of Flow Analysis in Metal Injection Molding, The International J. of Powder Metallurgy, Vol. 27 (1991) Nr. 2, S. 133-139.
- 81 O.V.: MIM Process Variables and Properties of Parts, Metal Powder Report, Vol. 44 (1989) Nr. 7/8, S. 532.
- 82 Yoshiyuki K., Nakabashi K., Shimura T.: Metal Powder and technology for MIM, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 1, S. 20-23.
- 83 Dealy J.M.: "Rheometers for Molten Plastics", Van Nostrand Reinhold Company, New York, Cincinnati, Toronto, London, Melbourne, 1982.
- 84 Schümmer P.: Rheologie, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für Verfahrenstechnik der RWTH-Aachen, 1985.
- 85 Gieseke H., Langer G.: Die Bestimmung der wahren Fließeigenschaften nicht-newtonscher Flüssigkeiten und plastischer Stoffe mit der Methode der repräsentativen Viskosität, Rheologica Acta, Vol. 16 (1977) Nr. 1, S. 1-22.
- 86 Prandtl, L.: Ein Denkmodell zur kinetischen Theorie der festen Körper, Zeitschr. f. angew. Math. u. Mech., Bd. 8 (1928) H. 2.
- 87 Eyring, H.: Viscosity, Plasticity and Diffusion as Examples of Absolute Reaction Rates, J. of Chemistry and Physics, Bd. 4 (1946) S. 283.
- 88 Ostwald W.: Über die Geschwindigkeitsfunktion der Viskosität disperser Systeme, I., Kolloid-Zeitschrift, Vol. 36 (1925) S. 99 und Vol. 47 (1929) S. 129.

- 89 Holzmüller W., Altenburg A.: "Physik der Kunststoffe", VEB Akademie-Verlag, Berlin, 1961.
- 90 Vinogradov, G.K., Malkin, A.Y.: Rheological Properties of Polymer Melts, J. of Polymer Science, Vol. 2 (1966) S. 135.
- 91 Williams M.L., Landel R.F., Ferry J.D.: The Temperature Dependence of Relaxation Mechanism in Amorphous Polymers and Other Glass-forming Liquids, Contribution from the Department of Chemistry, Univ. of Wisconsin, Februar 1955.
- 92 Wübken, G.: Einfluß der Verarbeitungsbedingungen auf die innere Struktur thermoplastischer Spritzgußteile unter Berücksichtigung der Abkühlverhältnisse, Dissertation am IKV der RWTH Aachen, 1978.
- 93 Ramsteiner, F.: Abhängigkeit der Viskosität einer Polystyrolschmelze von Temperatur, hydrostatischem Druck und niedermolekularen Zusätzen, Rheol. Acta Vol. 9 (1970) S. 374-381.
- 94 Menges G.: "Grundlagen zur Verarbeitung von Thermoplasten", Kunststoffverarbeitung II, Nr. 2, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH-Aachen, 1988.
- 95 O.V.: Kapillarviskosimeter mit Kreis- und Rechteckquerschnitten zur Bestimmung von Fließkurven, Grundlagen, Begriffe, Benennungen, Entwurf für die DIN 53014 Teil 1, Juni 1992.
- 96 Einstein, A.: Eine neue Bestimmung der Molekulardimension, Ann. Physik, Vol. 19 (1906) S. 289-305.
- 97 Einstein, A.: Berichtigung zu meiner Arbeit: Eine neue Bestimmung der Molekulardimension, Ann. Physik, Vol. 34 (1911) S. 591-592.
- 98 Betchelor K.K.: The Effect of Brownian Motion on the Bulk Stress in a Suspension of Spherical Particles, J. of Fluid Mechanics Vol. 83 (1977) S. 97-117.
- 99 Mooney F.: The Viscosity of a Concentrated Suspension of Spherical Particles, J. Colloid Science, Vol. 6 (1951) S. 162-170.

- 100 Farris, R.J.: Prediction of the Viscosity of Multimodal Suspensions from Unimodal Viscosity Data, Transactions of the Society of Rheology, Vol. 12:2, (1968) S. 281-301.
- 101 Krieger I.M., Dougherty: A Mechanism for Non-Newtonian Flow in Suspensions of Rigid Spheres, Transactions of the Society of Rheology, Vol. 3, (1959) S. 137-152.
- 102 Eirich F., Simha R.: Über die Viskosität von Suspensionen und Lösungen, Sitzungsberichte d. mathem.-naturw. Klasse, Abt. II b, 146. Bd, Heft 7 (1937) 513-540.
- 103 Ackermann N.L., Shen H.T.: Rheological Characteristics of Solid-Liquid Mixtures, AIChE Journal, Vol. 25 (1979) Nr. 2, 327-333.
- 104 Bigg D.M.: Rheology and Wire Coating of High Atomic Number Metal-Low Density Polyethylene Composites, Polymer Engineering and Science, Vol. 17 (1977) Nr. 10, S. 745-750.
- 105 Jinescu V.V.: The Rheology of Suspensions, A State of the Art Review Article, International Chemical Engineering, Vol. 14 (1974) Nr. 3, S. 397-420.
- 106 Nielsen, L.E.: Mechanical Properties of Polymers and Composites, Marcel Dekker, Inc., New York, Vol. 1 u. 2, 1974.
- 107 Weymann H.D.: Proc. 4th International Congress Rheologie, Vol. 3, Ed.: E. Lee, Wiley, New York, 1965, S. 573.
- 108 Faulkner D.L., Schmidt L.R.: Glass Bead-Filled Polypropylene, Part I: Rheological and Mechanical Properties, Polymer Engineering and Science, Vol. 17 (1977) Nr. 9, S. 657-665.
- 109 Savage S.B.: Mechanics of Rapid Granular Flows, Advances in Fluid Mechanics, Vol. 24 (1984) S. 289.
- 110 Vand V.: Viscosity of Solutions and Suspensions, J. of Physics and Colloid Chemistry, Vol. 52 (1948) S. 277-321.
- 111 Hoffmann R.L.: Discontinuous and Dilatant Viscosity Behavior in Concentrated Suspensions, I. Observation of Flow Instability, Transactions of the Society of Rheology, Vol. 16 (1972) S. 155-173.

- 112 Krause E.: Strömungsfragen der Medizin I, Manuskript II, Vorlesungsumdruck aus dem Aerodynamischen Institut der RWTH-Aachen, 1987.
- 113 Cebula D.J., Goodwin J.W., Jeffrey G.C., Ottewill R.H., Parentich A., Richardson R.A., Disc. Chem. Soc., Vol. 76 (1983) Nr. 55.
- 114 Barnes H.A., Hutton J.F., Walters K.: "Rheology of Suspensions" Kapitel 7 in: An Introduction to Rheology, Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1989.
- 115 Welter H-J.: Untersuchungen zur Rheologie dispers plastischer Materialien und zu deren Fließverhalten in flachen Schneckenkanälen, Dissertation am IVT der RWTH Aachen, 1988.
- 116 Choi G. N-M.: Rheology of Sterically Stabilized Model Colloidal Dispersions, Ph.D.-Thesis, C.W.R.U., Cleveland, Ohio, 1983.
- 117 Barnes H.B., Edwards M.F., Woodcock L.V.: Application of Computer Simulations to Dense Suspensions Rheology, Chemical Engineering Science, Vol. 42, No.4 (1987) S. 591-608.
- 118 Schramm G.: Einführung in die praktische Viskosimetrie, Hrsg. von Gebrüder Haake GmbH, D-7500 Karlsruhe 41.
- 119 Griskey R.G., Green R.G.: Flow of Dilatant (Shear-thickening) Fluids, AIChE J., Vol. 17 (1971) S. 725-731.
- 120 Williams R. W. Developement in Non-Newtonian Fluid Mechanics-A Personal Review, J. Non-Newtonian Fluid Mech., Vol. 5, (1979) S. 113-124.
- 121 Alince B., Lepoutre P.: Flow Behaviour of Blends, TAPPI J., Vol. 66 (1983) S. 57-60.
- 122 Cogswell, F.N.: "Future Developments in Polymer Rheology", Kap. 7 in: Rheology, Halsted Press, a Division of John Wiley & Sons, New York, Toronto, 1981.
- 123 Windhab E., Gleissle W.: "The Flow Behaviour of Highly Concentrated Suspensions" in: Advances in Rheology, 9. International Congress for Rheology, Acapulco 8.-13.Okt.1984, Vol. 2 (1984) S. 557-564.

- 124 Barth W.: Pulvermetallspritzgiessen, ein Beitrag zur Verarbeitung Ultrahoch-gefüllter Kunststoffe, Dissertation am IKV der RWTH Aachen, 1988.
- 125 Schlegel D., Welter H.-J.: Wandeffekte bei dispers-elstischen Materialien, *Rheologica Acta*, Vol. 25 (1986) S. 618-631.
- 126 Dropmann M.: Rheologische Untersuchungen an PM-Feedstock am Rensselaer Polytechnic Institute, Troy, USA, Unveröffentlichter Bericht IAW der KFA-Jülich, Januar 1992.
- 127 Bagley E.B.: End Corrections in the Capillary flow of Polyethylene, *J. of Applied Physics*, Vol. 28 (1957) S. 624-627.
- 128 O.V.: Kapillarviskosimeter mit Kreis- und Rechteckquerschnitten zur Bestimmung von Fließkurven, Systematische Abweichungen Ursachen und Korrekturen, Entwurf für die DIN 53014 Teil 2, Juni 1992 (Neufassung von: Bestimmung des Fließverhaltens von Kunststoffschmelzen mit einem Kapillarrheometer, DIN 54811, 1984).
- 129 Gleissle W.: Pers. Mitteilung, Institut für Mechanische Verfahrenstechnik und Mechanik der Universität (TH) Karlsruhe, April 1992.
- 130 Haworth B., James P.J.: Injection Moulding of Powders, *Metal Powder Report*, Vol. 41, (1987) Nr 1, 146-149.
- 131 Martyn M.T., Issitt D.A.: Injection Moulding of Powders, *Powder Metallurgy*, Vol. 31 (1988) S. 106-111.
- 132 Gleissle W.: "Formability of Ceramic Pastes for the Production of Defined Objects by Extrusion", in: Prozess- und Produktanforderungen in der Partikeltechnologie, Konferenz, Nürnberg 26.-26. März 1992.
- 133 Braun P.: "Qualitätssicherung: Rheometrie im Vergleich", *Kunststoffe* Vol. 82 (1992) Nr. 6, S.451-458.
- 134 Brydson J.A.: "The Measurement of Shear Flow Properties" Kap. 3 in: *Flow Properties of Polymer Melts*, 2. Ausgabe, George Godwin Limited und The Plastic and Rubber Institute, 1981.

- 134 Brydson J.A.: "The Measurement of Shear Flow Properties"
Kap. 3 in: Flow Properties of Polymer Melts, 2. Ausgabe,
George Godwin Limited und The Plastic and Rubber Institute,
1981.
- 135 Crowson R.J. Scott A.J., Saunders D.W.: Rheology of Short Glass
Fiber-Reinforced Thermoplastics and Its Application to
Injection Molding. III Use of a High Shear Rate Capillary
Rheometer in the Injection Molding Range, Polymer
Engineering and Science, Vol. 21 (1981) Nr. 12, S. 748-754.
- 136 Töpke P.: Marktübersicht "Viskositätsmessung", Teil 2/3,
Rheology, Vol. 1, (1991) S. 102-107.
- 137 Brücker M.: Marktübersicht "Viskositätsmessung", Teil 2/3,
Rheology, Vol. 1, (1991) S. 179-187/243-245.
- 138 Dr. Jacobs: Persönliche Mitteilung, Fa. Haake, Dieselstraße 41,
D-7500 Karlsruhe, 1991.
- 139 Menges G.: "Schneckenmaschinen" in: Kunststoffverarbei-
tung II, Nr. 3, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für
Kunststoffverarbeitung an der RWTH-Aachen, 1988.
- 140 Bader C. Diez M. Kaiser W.: Rheologische Messungen auf der
Spritzgießmaschine, Kunststoffe Vol. 81 (1991) Nr. 3,
S. 220-224
- 141 Malloy R.A., Chen J.J., Orroth S.A.: Melt Viscosity Measurements
Using an Instrumented Injection Molding Nozzle, University of
Lowell, USA, 1989.
- 142 Hens K.D.: Process Analysis of Injection Molding with Powder
Products, Ph.D.-Thesis am Rensselaer Polytechnic Institute,
Troy, N.Y., 1990.
- 143 O.V.: Heizpatronen und Zubehör, Fa. Hotset, D-5880
Lüdenscheid, 1988.
- 144 O.V.: Temperierschutzplatten, Fa. Hasco, D-5880 Lüdenscheid,
1986.

- 145 Lange E., Poniatowski M.: Herstellung metallischer Turbinenteile nach der PM-Spritzgießtechnik, Z. Werkstofftechnik, Vol. 18 (1987) S. 337-344.
- 146 R.S., Patterson B.R., Heflin H.A.: "Production and Evaluation of P/M Injection Molding" in: Progress in Powder Metallurgy, Vol. 42 (1986) S. 95-104.
- 147 O.V.: Gerätebeschreibung Hochleistungsknetter HKD 0,6, Janke & Kunkel, D-7813, 1988.
- 148 Nielsen, L.E.: "Suspensions, Latices and Plastisols", Kap. 9 in: Polymer Rheologie, Marcel Dekker, Inc., New York, Basel, 1977.
- 149 Menges G.: Einführung in die Kunststoffverarbeitung, 2. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1986.
- 150 Chow T.S., Pemwell R.C.: "Mechanical and Thermal Properties" in: Metal Filled Polymers, Marcel Dekker, New York, NY, 1986.
- 151 Eucken A. Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe, Ihre Berechnung aus der Wärmeleitfähigkeit der Bestandteile, VDI-Verlag, Ausgabe B, Forschungsheft 353, Band 3 (1932) S. 1-16.
- 152 Schulz B.: Datenerfassung thermophysikalischer Eigenschaften in der Werkstoffwissenschaft. Swiss Materials Vol. 2 (190) Nr. 3a, S. 59-68.
- 153 Sölter H.-J.: Thermische Meßverfahren zur Prozeßkontrolle an Bauteilen und Schichten, VDI-Berichte, Nr. 917, (1992) S. 433-445.
- 154 Progelhof R.C., Throne J.L., Ruetsch R.R.: Methods of Predicting the Thermal Conductivity of Composite Systems: A Review, Polymer Engineering and Science, Vol. 16 (1976) Nr. 9, S. 615-625
- 155 Menges G.: "Temperaturausgleichsvorgänge in Kunststoffen", Kunststoffverarbeitung III, Nr. 1, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH-Aachen, 1989.

- 156 Stoeckert K.: Kunststoff-Lexikon, 8. Auflage, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1981.
- 157 Sölter H.-J.: Persönliche Mitteilung, CompoTherm, D-2808 Syke, Februar 1992.
- 158 Lewis T., Nielsen L.: Dynamic Mechanical Properties of Particulate-Filled Polymers, J. of Applied Polymer Science, Vol. 14 (1970) S. 1449-1471.
- 159 Nielsen L.: Generalized Equation for the Elastic Moduli of Composite Materials, J. of Applied Physics, Vol. 41 (1970) S. 4626.
- 160 Nielsen L.: Thermal Conductivity of Particulate-Filled Polymers, J. of Applied Polymer Science, Vol. 17 (1973) S. 3819.
- 161 Nielsen L.: The Thermal and Electrical Conductivity of Two-Phase Systems, Ind. Eng. Chem. Fund., Vol. 13 (1974) Nr. 1, S. 17.
- 162 White J.L.: "The Injection Molding Process" in: Computer Aided Engineering for Injection Molding, Hrsg. E.C. Bernhardt, Hanser Verlag, München, 1983, S. 85-113.
- 163 Hieber C.A., Shen S.F.: A Finite-Element/ Finite-Difference Simulation of the Injection Molding Filling Process, J. of Non-Newtonian Fluid Mechanics, Vol. 7 (1980) S. 1-32.
- 164 Manzione L.T.: Applications of Computer Aided Engineering in Injection Molding, Hanser Verlag, München-Wien-New York, 1987.
- 165 Bigg D.M.: Rheological Behavior of Highly Filled Polymer Melts, Polymer Engineering Science, Vol. 23 (1983) Nr. 4, S. 206-210.
- 166 Bigg D.M.: Rheological Analysis of Highly Loaded Polymeric Composites with Non-Agglomerating Spherical Filler Particles, Polymer Engineering Science, Vol. 22 (1982) Nr. 8, S. 512-518.
- 167 Ratzel W.I.: "Das Spritzgiessen keramischer Bauteile", in: Moderne Formgebungsverfahren Pulvermetallurgie-Keramik, Symposium Hagen, 14./15. Nov. 1985, Verlag der Deutschen Keramischen Gesellschaft, S. 105-119.

- 168 O.V.: Verschleißminimierung bei der Kunststoffverarbeitung, Kunststoffe, Vol. 82 (1992) Nr. 3, S. 192-194.
- 169 Mutsuddy B.C.: Role of Injection Molding in Forming Shapes from Powders, Industrial Ceramic, Nr. 839 (1989) S. 437-441.
- 170 Sugano T.: "Materials for Injection Molding Silicon Carbide" in: Proceedings of the 1st Symposium on Research and Developemnet of Basic Technology for Future Industry, Fine Ceramics Project, Japan. Tech. Assoc., Tokyo, 1983, S. 67-84.
- 171 Piccirillo N., Lee D.: Jetting Phenomenon in Powder Injection Molding (PIM), International J. of Powder Metallurgy, Vol. 28 (1992) Nr. 1, S. 13-25.
- 172 Hens K.D., Lee D., German R.M.: Process Conditions and Tooling for Powder Injection Molding, International J. of Powder Metallurgy, Vol. 27 (1991) Nr. 3, S. 141-153.
- 173 Fox R.: One Dimensional Model of Thermal Induced Stresses in a MIM-Part, Ph.D.-Thesis, Rensselaer Polytechnic Institute, 1992.
- 174 O.V.: Designing for MIM, Metal Powder Report, Vol. 46 (1991) Nr. 11, S. 14-17.
- 175 German R.M., Hens K.F., Lin S.-T.: Key Issues in Powder Injection Molding, Ceramic Bulletin, Vol. 70 (1991) Nr. 8, S. 1294-1302.
- 176 Thomas M.S., Evans J.R.G.: Non-Uniform Shrinkage in Ceramic Injectuion Molding, British Ceramic Trans. J., Vol. 87 (1988) S. 22-27.
- 177 Bhave P. Dormon W. Teel D.: Mechanical Properties of Injection Molded Iron-Nickel Alloys" in: Modern Developements in Powder Metallurgy, Hrsg. Gummeson P.U., Gustafson D.A., Vol. 18 (1988) S. 333-349.
- 178 Fox R.T., Lee D.: Optimization of Metal Injection Molding (MIM): Experimental Design, International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 26 (1990) Nr. 3, S. 233-243.

- 179 Shah S.J., Nunn R.E.: Making Metal Parts in a Plastic Molding Shop, Plastic Engineering, (1987) Nr. 11, S. 33-36.
- 180 Dropmann M.: Forschungsaufenthalt in den USA, Ultraschalluntersuchungen an Grünlingen in Zusammenarbeit mit Prof. B.R. Tittman, Penn State University, State College, PA, USA, unveröff. Bericht IAW der KFA-Jülich, Januar 1992.
- 181 Burr A., Harsch G. Qualitätsstrategie für das Spritzgießen, Kunststoffe, Vol. 82 (1992) Nr. 2, S. 114-118.
- 182 Karlinger P., Bürkle E.: Von Qualitätsmerkmalen zu Einstelldaten, Kunststoffe, Vol. 82 (1992) Nr. 3, S. 175-179.
- 183 Vesanen M.L., Jarvela P.: Injection Molding Parameters for Ceramic Feedstocks; Development and Applications of Advanced Ceramics and P/M Materials, Jyvaskyla Conference Proceedings, European Advanced Materials Institute, Finland Sept. 1989.
- 184 O.V.: Mold-Flow Programm, Version 1.4.1 und 1.5.0, Collin-Austin, Boronia, Australien, 1991.
- 185 Brouwers X. Poppe E.A.: Werkzeuginnendruck an teilkristallinen Kunststoffen messen, Kunststoffe, Vol. 81 (1991) Nr. 12, S. 1088-1091.
- 186 Renz U.: "Grundlagen der Wärmeübertragung", Vorlesungsumdruck des Lehrstuhls für Wärmeübertragung und Klimatechnik der RWTH-Aachen, 1986.
- 187 Gissing K., Knappe W.: Zum optimalen Nachdruckverlauf beim Spritzgießen thermoplastischer Kunststoffe, Kunststoffe Vol. 73 (1983) Nr. 4, S. 241-245.
- 188 Friesenbichler W., Knappe W., Rabitsch R.: Injection Molding without Packing, Intern. Polymer Processing, Vol. 3 (1988) Nr. 4, S. 191-197.
- 189 Friesenbichler W., Knappe W., Pfleger W.: Nachdruckfreies Spritzgießen - eine Möglichkeit zur Qualitätsverbesserung, Kunststoffe Vol. 81 (1991) Nr. 3, S. 211-219.

- 190 Saechtling H.: Kunststoff Taschenbuch, 24. Ausgabe, Carl Hanser Verlag, München, Wien, 1988.
- 191 Wahlen T.J., Johnson C.F.: Injection Molding of Ceramics, Ceramic Bulletin, Vol. 60 (1981) S. 216-220.
- 192 Dropmann M.: Deutsche Patentanmeldung P 42 17 850.9, hinterlegt am 29.05.1992.
- 193 Schaipp M.: Persönliche Mitteilungen, MTU-München, Mai 1991.
- 194 Kim V.S., Skackov V.V., Bekin M.N., Kurilkina N.E., Machmudbekowa N.L.: Theoretische Beschreibung des Extrusionsprozesses hochgefüllter Polymer-Metal-Compounds auf einem Einschnellenextruder, Plaste und Kautschuk, 35. Jahrg (1988) Nr. 8, S. 315-321.
- 195 Michaeli W., Bielzer R.: Pulvermetall-Spritzgießen: Freies Design für metallische Sinterteile, Ingenieur-Werkstoffe, Vol. 2 (1990) Nr. 5, S. 48-52.
- 196 German R.M.: Persönliche Mitteilung, Penn State University, Pennsylvania, USA, 1991.
- 197 Lange E., Mann G., Schulten R.: "Charakteristische Fehler PM-spritzgegossener Bauteile" in: Moderne Formgebungsverfahren Pulvermetallurgie-Keramik, Symposium 14./15. Nov. 1985, Verlag der Deutschen Keramischen Gesellschaft.
- 198 German R.M.: "Debinding Practice" Kapitel 13 in: Powder Injection Molding, MPIF, Princeton, N.J., 1984.
- 199 Grassi N., Scott G.: Polymer Degradation and Stabilization, Cambridge University Press, 1985.
- 200 Fuest C.: Dissertation an der RWTH Aachen, in Vorbereitung
- 201 Lin S.T., German R.M.: Extraction Debinding of Injection Molded Parts by Condensed Solvent, Powder Metallurgy International, Vol. 21 (1989) Nr. 5, S. 19-24.

- 202 Aria C.S., Patterson B.R.: "Influence of Process Variables on Debinding by Melt Wicking" in: Modern Developements in Powder Metallurgy, Hrsg. Gummeson P.U., Gustafson D.A., Vol. 18 (1988) S. 403-416.
- 203 German R.M.: The Theory of Thermal Debinding, International J. of Powder Metallurgy, Vol. 23 (1987) Nr. 4, S. 237-245.
- 204 Johnson A., Carlstrom E., Hermannsson L., Carlsson R.: Rate-Controlled Thermal Extraction of Organic Binders from Injection Molded Bodies, Proc. Brit. Ceram. Soc., Vol. 33 (1983) S. 139-147.
- 205 Johnson K.P.: Process for Fabricating Parts for Particulate Material, European Patent Application, Nr. 883093432.0, Date of Filing: 6.10.1988.
- 206 Heyes J.G., Sellors R.G.R.: High Temperature Applications of Refractory Metals, Metals and Materials, Vol. 8 (1992) Nr. 2, S. 86-92.
- 207 Wittenauer J., Liddell KN: Advances in Extraction Processing and Application of Refractory Metals, Journal of Metals, Vol. 43 (1991) Nr. 7, S. 6-7.
- 208 Gennari U., Kny E., Warbichler P., Hofer H.: "ODS-Niobium Alloy, Its Properties and Applications" in: Modern Developements in Powder Metallurgy, Hrsg. Gummeson P.U., Gustafson D.A., Vol. 19 (1988) S. 201-220.
- 209 Inouye H.: "Niobium in High Temperature Applications" in: Niobium, Proc. of Intern. Symposium, Hrsg. H. Stuart, 1984 S. 616-636.
- 210 Lundberg L.B.: "Refractory Metals in the Space Age", in: Proceedings of the Symposium on Metals in Emerging Technologies, American Chemical Society Sept. 1985.
- 211 Pionke L.J., Davis J.W.: "Technical Assesment of Niobium Alloys Data Base for Fusion Reaktor Applications, Nr. COO-4247-2*, McDonnell Douglas Astronautics Co., St. Louis, MO, USA, 1979.
- 212 O.V.: Tantalum and Niobium PM-Products -Past, Present and Future, Metal Powder Report, Vol. 41 (1986) Nr. 1, S. 49-52.

- 213 Klopp W. D.: Oxidation Behavior and Protective Coatings for Columbium Alloys, DMIC Reports 123 und 133, Januar 1966 und Juli 1960.
- 214 Tietz T.E. Wilson J.W.: Behavior and Properties of Refractory Metals, Stanford University Press, 1965.
- 215 Black W.E.: Evaluation of Coated Niobium Alloy Heat Shields for Space Shuttle Thermal Protection System Application, Report, General Dynamics/Convair, San Diego, N--74-15660, NASA-CR-112119-2, August 1973.
- 216 Smith R.: Development of Oxidation Resistant Niobium Alloys, Report of Conference, ed. Quarrell A.G., Elsevier Science Publisher Company, Amsterdam, Oxford, New York, Tokyo, (1961) S. 218-233.
- 217 Wojcik C.G.: "Evaluation of Powder Metallurgy Processed Nb-30Hf-9W (WC-3009)" in: Modern Developments in Powder Metallurgy, Hrsg. Gummeson P.U., Gustafson D.A., Vol. 19 (1988) S. 187-200.
- 218 Lazarev E.M., Sapozhnikova L.V., Korotkov N.A., Lazareva I.Yu: The Heat Resistance of Nb-W-Alloys, Russia Metallurgy, Vol. 4 (1983) S. 137-139.
- 219 Gonzales de Jesus B., Clauss A.: Vieillissement Dynamique D-Alliages Niobium-Hafnium, J. of the Less-Common Metals Vol. 83 (1982) S. 1-16.
- 220 Miller G.L., Cox F.G.: Development of Oxidation Resistance of some Refractory Metals, J. of Less Common Metals Vol. 6 (1960) Nr. 2, S. 201-213.
- 221 Sestak B. Seeger A.: Gleitung und Verfestigung in kubisch-raumzentrierten Metallen und Legierungen, Z. Metallkde., Bd. 69 (1978) Teil I: Heft 4, S. 195-202, Teil II: Heft 5, S. 355-363, Teil III: Heft 6, S. 425-432.
- 222 Mordike B.L.: Athermal Solid Solution Hardening in Niobium Alloy Single Crystals, Phys. Status Solidi, Vol. 35 (1976) S. 303-308.

- 223 Nechiporenko YE.P., Krivoruchko V.M., Mitrofanov A.S., Kondratov YU.T.: Mutual Diffusion in the Systems Mo-W, Ta-W and Nb-W, Physics of Metals and Metallography, Vol. 32 (1971) Nr. 1, S. 86-93.
- 224 Jha S.C., Ray R.: Rapid Solidification Processing of Niobium Alloys, Metal Powder Report, Vol. 43 (1988) S. 96-99.
- 225 Wiedemann K.H.: Die Eigenschaften der hochschmelzenden Metalle Titan, Niob, Tantal, Molybdän und Kobalt sowie ihrer Legierungen als Hochtemperaturwerkstoffe, Teil I, Metall, 24. Jahrgang (1970) Nr. 2, 144-149.
- 226 Loria E.A. Niobium-Base Superalloys via Powder Metallurgy Technology, Journal of Metals, Vol. 39 (1987) Nr. 7, S. 22-26.
- 227 Eck R.: Pulvermetallurgie der hochschmelzenden Metalle, VDI-Z Bd. 127 (1985) Nr. 12, S. 463-469.
- 228 Kaysser W.A.: "Optimiertes Sintern metallischer und keramischer Werkstoffe" in: Konsolidierung und Wärmebehandlung von Sinterwerkstoffen, Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Symposium 29./30. November 1990, Band 6, Verlag Schmid GmbH, Freiburg i. Br..
- 229 Elliot R.P.: Constitution of Binary Alloys, 1st Supplement, McGraw-Hill, S. 261 und S. 263, 1977.
- 230 Shunk F.A. Constitution of Binary Alloys, 2nd Supplement, McGraw-Hill, S. 192, 1977.
- 231 Sharin A.K., Loktionov A.A.: Izv. Akad. Nauk. SSSR Metally, Vol. 46 (1970) Nr. 4.
- 232 Wiedemann K.H.: Die Eigenschaften der hochschmelzenden Metalle Titan, Niob, Tantal, Molybdän und Kobalt sowie ihrer Legierungen als Hochtemperaturwerkstoffe, Teil II, Metall, 24. Jahrgang (1970) Nr. 7, S. 748-754.
- 233 Müller W.M.: Blackledge, Libowitz G.C.: Metal Hydrides, Academic Press (1968) S. 596-598.
- 234 Sears J.W.: Rapid Solidification Processing of High Temperature Reactive Alloys, Ph.D.-Thesis an der University of Illinois 1988.

- 235 Jangg G., Eck R.: Niob, Tantal, Vanadium - Verarbeitung und Einsatzgebiete, Metall, 31. Jahrgang (1977) Nr. 7, 750-759.
- 236 Fromm E. Thermodynamische Beschreibung der festen Lösung von Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff in Niob und Tantal, Journal of the Less-Common Metals Vol. 14 (1968) Nr. 1 S. 113-125.
- 237 Pick M.A.: Strukturelle Phasenübergänge im NbH-System, Forschungszentrum Jülich, Bericht Nr. 951-FF, 1973.
- 238 Brazenhall M.V.J.: Furnace Atmospheres for Sintering, Metal Powder Report, Vol. 45 (1990) Nr. 9, S. 600-604.
- 239 Seeger A., "Kristallplastizität", in: Handbuch der Physik, Hrsg.: S. Flügge, Bd. VII/2, Springer Verlag, Berlin, Göttingen, Heidelberg, 1958.
- 240 English C.: "The Physical Mechanical and Irridation Behavior of Niobium and Niobium-Base-Alloys", in: Niobium, Proceedings of the International Symposium, San Francisco, Nov. 1981, Hrsg.: H. Stuart, 1984.
- 241 Schober T., Wenzel H.: in: Hydrogen in Metals, Hrsg. G. Alefeld, J. Volkl, Springer Verlag, Berlin, 1978.
- 242 Ferguson B.L.: "Aerospace Applications" in: Metals Handbook 9th Edition, Vol. 7 (1984) S. 646-657.
- 243 Samsonov G.V., Yakovlev V.I.: Effects of Iron-Group Metals Upon the Sintering of Niobium, Soviet Powder Metallurgy and Metal Ceramics, Vol. 14 (1975) S. 474-476. Engl. Übersetzung von Poroshkovaya Metallurgiya, Nr. 6 (1975) S. 54-58.
- 244 Krehl M, Schulze K, Petzow G.: The Influence of Gas Atmospheres on the First Stage Sintering of High Purity Niobium Powders, Metallurgical Transactions, Vol. 15A (1984) S. 1111-1116.
- 245 O.V.: Quotientenpyrometer QP 31, Gerätebeschreibung und Werkzertifikat, Firma Marianne Pflaum, D-5231 Giesenhausen, Juli 1991.

- 246 O.V.: "Columbium C-129-Y -High Temperature Alloy-", in: Alloy Digest, Filing Code Cb-16, September 1969.
- 247 O.V.: Columbium (Niobium), Alloys and Special Products, Firmenschrift, Teledyne Wah Chang, Albany, Oregon, USA.
- 248 Wojcik C.C.: Persönliche Mitteilungen, Teledyne Wah Chang, Albany, Oregon, USA, 1991.
- 249 Diehl W. Persönliche Mitteilung, IAW der KFA-Jülich, 1992.
- 250 McCall J.L.: "A review of Metallographic Preparation Procedures for Niobium and Niobium Alloys", in: Niobium, Proceedings of the International Symposium, San Francisco, Nov. 1981, Hrsg.: H. Stuart, 1984.
- 251 Schussler M: Tantalum and Niobium Powders-Production and Applications, Metal Powder Report, Vol. 40 (1985) S. 277-282.
- 252 Michulitz M. Verfahren zur Bestimmung von Anionen und O, N, sowie C, S in verschiedenen Probenmaterialien, Beitrag zur Fortbildungsveranstaltung der KFA: "Die analytischen Einrichtungen der ZCH: Methoden, Anwendungen und zukünftige Entwicklung", KFA-Jülich, 06.-07. Mai 1992.
- 253 Kiyanskii I.A., Borok B.A., Dzeladze Zh.I., Zaikin E.I., Petrov L.N.: A Sintered Nb-Ti-Zr Alloy, Researches in Powder Metallurgy, Consultants Bureau, New York, Vol. 2 (1972) S. 108-112.
- 254 Kieffer R., Lihl F, Effenberger E.: Über die karbidothermische Herstellung von Metallen der IVa-, Va- und VIa-Gruppe und deren Legierungen, Z. Metallkunde Vol. 60 (1969) S. 94-100.
- 255 Lehl H.: "Niob, Teil A" System Nummer 49 in: Gmelins Handbuch der Anorganischen Chemie, 8. Auflage, Verlag Chemie GmbH, Weinheim/Bergstr., 1969.
- 256 O.V.: Prüfung des Zeitstand- und Relaxationsverhaltens von metallischen Werkstoffen, Informationsblatt Forschungszentrum Jülich, hrsg. vom Technologie-Transfer-Büro, D-5170 Jülich, August 1992.

- 257 Baumanns F., Ennis P.J., Kaiser T., Schuster H.: Prüffelder für Zeitstanduntersuchungen, hrsg. vom Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA-Jülich, 5170 Jülich, Deutschland, August 1988.
- 258 O.V.: High Temperature, High Strength Nickel Base Alloys, Engineering Properties, Firmenschrift, INCO, Huntington, W.V., USA, 1977.

11 NomenklaturDeutsche Formelzeichen

a	Temperaturleitfähigkeit	m s^{-1}
A,B,C	Faktoren von Gl. 6.4	-
c_p	Spezifische Wärme bei konstantem Druck	$\text{J kg}^{-1} \text{K}^{-1}$
D	Durchmesser der Kapillare	m
d	Durchmesser des Zylinders	m
$\bar{d}_{\text{wick}}$	Mittlerer Korndurchmesser der umgebenden Pulverschüttung beim kapillarkraftinduziertem Entbindern	m
$\bar{d}_p$	Mittlerer Durchmesser der Metallpulver	m
h	Ganghöhe der Schnecke	m
K	Faktor in Gl. 5.4	-
L	Länge der Kapillare	m
l	Länge	m
p	Druck	Pa
R	Radius der Kapillare	m
r	Radius des Zylinders, Radius allgemein	m
T	Temperatur	$^{\circ}\text{K}$
$\dot{V}$	Volumenstrom	$\text{m}^3 \text{s}^{-1}$
v	Geschwindigkeit	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$
v_z	mittlere Strömungsgeschwindigkeit längs der Kapillarachse	$\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

griechische Formelzeichen

α, β	Faktoren von Gl. 5.4	-
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit	s^{-1}
$\dot{\gamma}^*$	scheinbare Schergeschwindigkeit	s^{-1}
η	Viskosität	Pa s

ϑ	Temperatur	°C
$\vartheta_{\text{Solidus}}$	Schmelzpunkt	°C
$\vartheta_{\text{Sinter}}$	Sintertemperatur	°C
λ	Wärmeleitfähigkeit	$\text{Wm}^{-1}\text{K}^{-1}$
ρ	Dichte	kg m^{-3}
ρ_{klopf}	Klopfdichte	kg m^{-3}
ρ_{F}	Feedstockdichte	kg m^{-3}
$\rho_{\text{grün}}$	theoretische Dichte der Spritzgußmasse	kg m^{-3}
$\rho_{\text{theor.}}$	theoretische Feststoffdichte	kg m^{-3}
τ	Schubspannung	N m^{-2}
Φ	Volumenanteil bei Raumtemperatur	Vol.-%
Φ_{m}	maximale Packungsdichte	-
Φ_{klopf}	relative Klopfdichte	-
$\Phi_{\text{P grün}}$	Pulverfüllgrad im Grünling	-
$\Phi_{\text{grün}}$	Füllgrad des Grünlings	-
$\Phi_{\text{P grün}}$	Pulverfüllgrad im Grünling	-
Φ_{W}	Wandfunktion	-
Ψ	Gewichtsanteil	Gew%

Index:

B	Binder	
F	Feedstock	
i	Komponente	
Kap.	Kapillare	
Kol.	Kolben	
L	Luft	
P	Pulver	
RT	Raumtemperatur	$\approx 22\text{ °C}$
theor.	theoretische	
w	Wand	
Zyl.	Zylinder	

12 Anhang**A1 Datenblatt Nb-Superlegierungspulver****Spezifikation:**

	Lot Nr.	ASTM E11 61
C-129-Y Nr. 1	SP 4887 F	-100 mesh
C-129-Y Nr. 2	SP 29127 A	-80 mesh
C-3009	SP 118817 A	-150 mesh

Zusammensetzung:**Schmelzpunkt /°C**

C-129-Y:	Nb-12 Gew% Hf-9 Gew% W	2350°C ± 50
C-3009:	Nb-30 Gew% Hf-9 Gew% W	2399°C ± 32

Verunreinigung im Anlieferungszustand in ppm:

	C	O	S	N
C-129-Y Nr. 1	140	1451	<30	229
C-129-Y Nr. 2	120	827	<20	78
C-3009	170	2641	<20	221

Korngrößenverteilung:

	16%	37%	50%	63%	84%	maximal
C-129-Y Nr. 1	<3 µm	<9 µm	<14 µm	<21 µm	<42 µm	150 µm
C-129-Y Nr. 2	<19 µm	<41 µm	<58 µm	<77 µm	<122 µm	230 µm
C-3009	<4 µm	<9 µm	<13 µm	<18 µm	<32 µm	100 µm

A2 KapillarrheometerDatenblatt:

Zylinder:

Zylinderlänge

217 mm

Zylinderdurchmesser

20 mm

Heizung:

3 x 1000W

Temperaturen:

0-300°C

konstant temperiertes Volumen bei 157°C:

80,4 cm³

Höhe des Volumens über dem Einlauf:

64 mm

Aufheizzeit des Systems bei 157°C:

115 min

Kolbengeschwindigkeit $v_{Kol.}$:max.: 8,3 mm s⁻¹min.: 1,9 mm s⁻¹Kolbengeschwindigkeit $v_{Kol.}$:max.: 8,3 mm s⁻¹min.: 1,9 mm s⁻¹

Kapillaren:

Einlaufwinkel 90°

D=1,5 mm: L/D=30, 45, 60

D=2 mm: L/D=20, 30, 40

D=3 mm: L/D=20, 25, 30

Schergeschwindigkeiten D=1,5 mm:

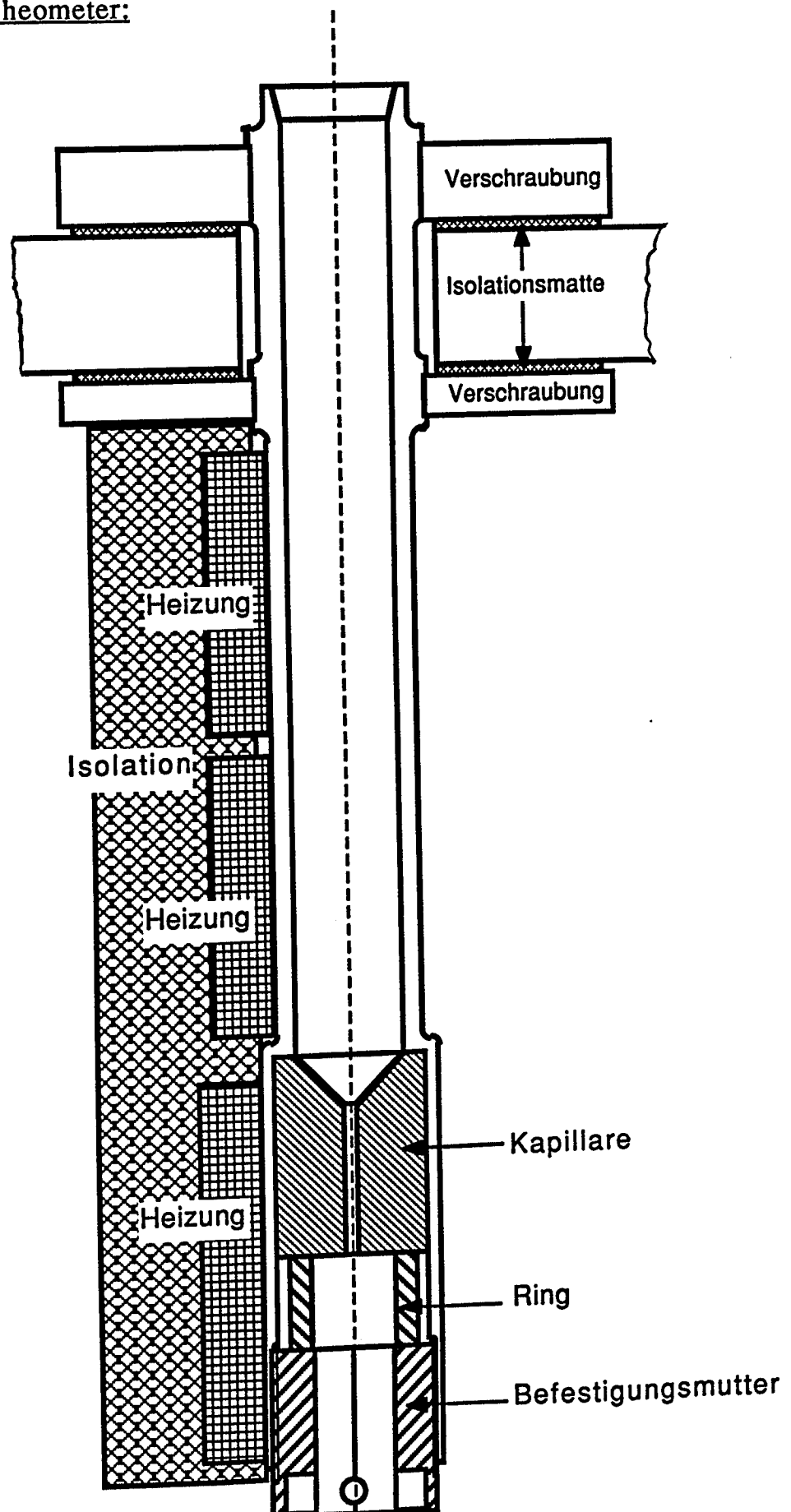
max.: $\dot{\gamma}=30800$ min.: $\dot{\gamma}=4000$

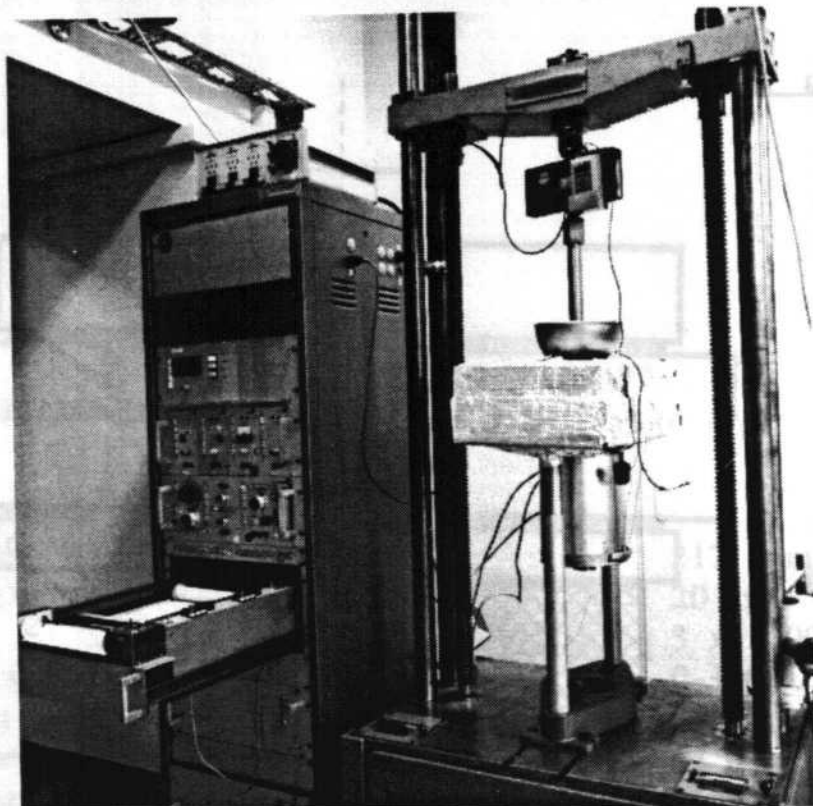
D=2 mm:

max.: $\dot{\gamma}=13000$ min.: $\dot{\gamma}=1700$

D=3 mm:

max.: $\dot{\gamma}=3950$ min.: $\dot{\gamma}=500$

Aufbau Rheometer:

RheometerA3 Meßwerte Kapillarrheometrischer Untersuchungen

von C-129-Y mit 42 Vol.-% KFA-Binder bei 160°C

Messung	Scheinbare Schergeschwindigkeit	Schubspannung
Nr.	/s ⁻¹	/Pa
1	1000	3899
2	1000	4111
3	1000	3978
4	1000	4256
5	1000	4376
6	1566	6034
7	2000	7958
8	2000	9151
9	2000	7957
10	2000	8753
11	2000	8962
12	2000	4376
13	2720	10345
14	3000	13793
15	3000	13130
16	3000	14323
17	3950	16579
18	3950	15517
19	3950	16048

A4 Wärmeleitfähigkeit

Auswahl gemessener Wärmeleitfähigkeit des Feedstocks (λ_F) bei ähnlichen Pulverfüllgraden und veränderlicher Wärmeleitfähigkeit des Pulvers (λ_P):

Pulver	Φ_P / Vol.-%	λ_P / W m ⁻¹ K ⁻¹	λ_F / W m ⁻¹ K ⁻¹
TiAl6V4	53,2	7,3	1,68
Fe-OM	50,4	59	1,39
C-3009	55,0	49	1,51
C-3009	61,8	49	2,11
C-129-Y	61,8	50	2,23
C-129-Y	60,6	50	2,08
U 700	69,9	19,8	3,46
U 700	69,9	19,8	3,33
C-129-Y	69,7	50	4,12

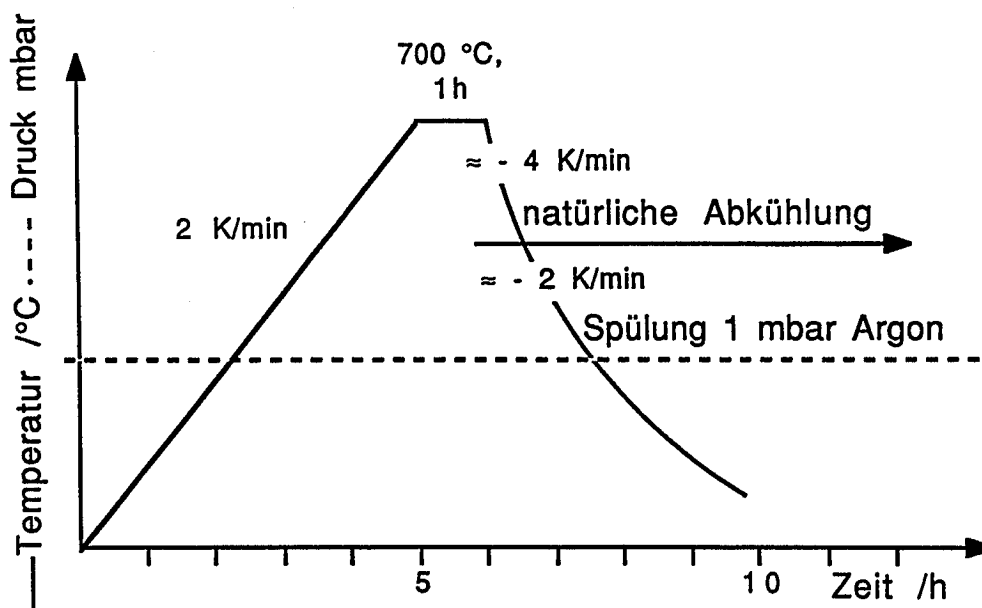
A5 Maschineneinstellung

	C-129-Y Nr. 1	C-129-Y Nr. 2	C-3009
<u>Temperaturen:</u>			
Modul, Düse 1:	155°C	155°C	155°C
2:	150°C	150°C	150°C
3:	130°C	130°C	130°C
4:	100°C	100°C	100°C
Einzug 5:	80°C	80°C	80°C
Form:	74°C	74°C	74°C
Formgeometrie:	Abb. 7.2 b	Abb. 7.2 a	Abb. 7.2 a
<u>Dosieren:</u>			
Umfangsgeschwindigkeit:	5 m min ⁻¹	5 m min ⁻¹	5 m min ⁻¹
<u>Einspritzen:</u>			
Volumenstrom:	10 ccm s ⁻¹	7 ccm s ⁻¹	5 ccm s ⁻¹
Einspritzdruck	500 bar	250 bar	250 bar
Forminnendruck	≈350 bar	-	≈150 bar

A6 Daten verarbeiteter Spritzgußmassen

Art	Φ_P /Vol.-%	Ψ_P /Gew%	ρ_F /10 ³ kg m ⁻³
C-129-Y Nr. 1	38	94,1	6,253
C-129-Y Nr. 2	42	93,1	5,912
C-3009	42	93,63	6,382

A7 Entbinderungslauf, Verdampfen



A8 Verdichtung von Nb-Superlegierungspulver

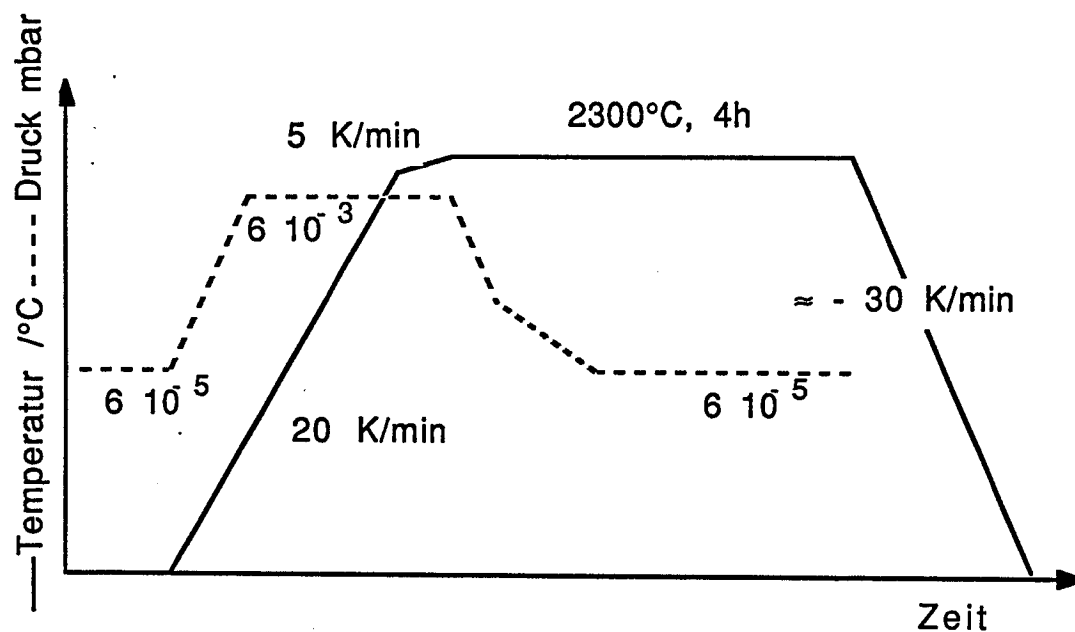
Aufheizen: RT bis $\vartheta = \vartheta_{\text{Halte}} - 20 \text{ K}$: +20 K min⁻¹
 $\vartheta_{\text{Halte}} - 20 \text{ K}$ bis ϑ_{Halte} : +5 K min⁻¹
 Abühlung: -15 K min⁻¹
 Atmosphäre: Vakuum

	Temperatur /°C	Haltezeit / h	Dichte /10 ³ kg m ⁻³	rel. Dichte /%
Tiegelproben:				
C-129-Y Nr.1	1735*	3,5	6,80	64,0
C-129-Y Nr.1	1800*	4	7,06	75,5
C-129-Y Nr.1	1800*	6	7,04	74,2
C-129-Y Nr.1	1900*	4	7,47	78,7
C-129-Y Nr.1	1950*	6	7,70	81,2
C-129-Y Nr.1	2000*	6	7,79	82,1
C-129-Y Nr.1	1900*	12	7,78	82,1
C-129-Y Nr.1	2000*	12	7,97	84,0
C-129-Y Nr.1	2250	4	8,28	87,0
C-129-Y Nr.1	2250	4	8,79	92,6
C-129-Y Nr.1	2300	2	8,51	90,1
C-129-Y Nr.1	2300	2	8,72	91,9
C-129-Y Nr.1	2300	4	8,93	94,1
C-129-Y Nr.1	2320	2	8,28	87,2
C-129-Y Nr.1	2320	2	8,47	89,2
C-129-Y Nr.1	2320	2	geschmolzen	
C-129-Y Nr.1	2330	2		93,4
C-129-Y Nr.1	2350	2	8,60	90,6
C-129-Y Nr.1	2350	4	9,13	96,8
C-129-Y Nr.1	2375	2	8,80	92,8
C-129-Y Nr.2	2320	2	7,82	82,4
C-129-Y Nr.2	2350	2	7,60	80,1
C-129-Y Nr.2	2350	2	8,40	88,5
C-129-Y Nr.2	2350	2	8,60	90,6
C-129-Y Nr.2	2350	4	8,70	91,7
C-3009	1700	2	7,27	70,6
C-3009	2250	2	9,74	94,5
C-3009	2250	4	9,98	96,9
C-3009	2250	4	10,00	97,0
C-3009	2100	8	9,32	90,5
C-3009	2250	2	9,74	94,5

* Vorversuche mit Graphit-Heizer

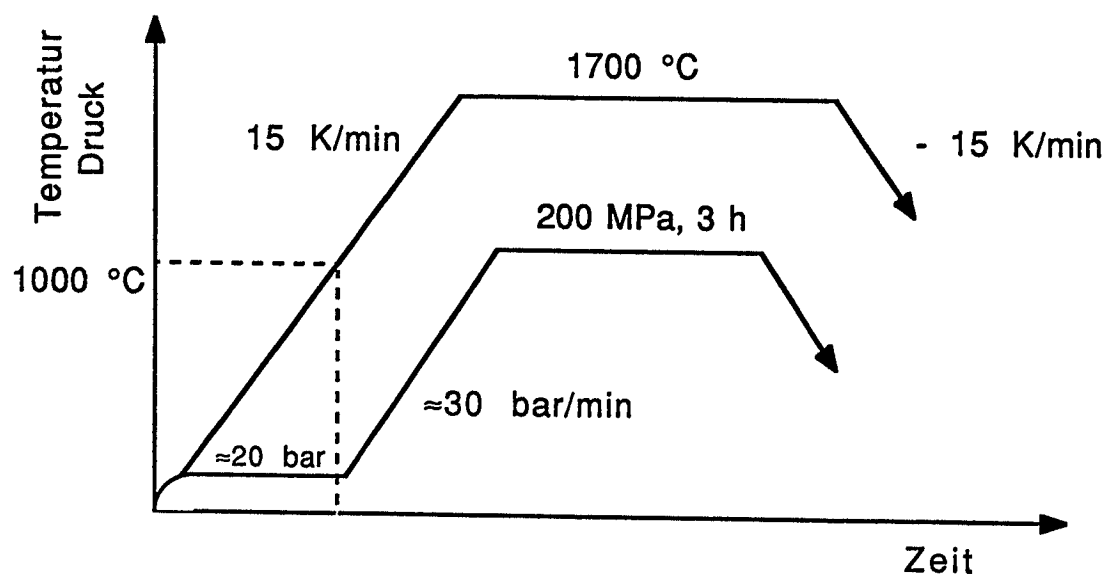
A9 Sinterlauf

Zeit-Temperatur-Regime, und Atmosphäre beim Sintern von Bräunlingen. Hier C-129-Y über 4 h bei 2300°C.



A10 HIP-Lauf von PM-Spritzgußteilen aus C-3009

Heizer: Graphit
Prozeßgas: Argon

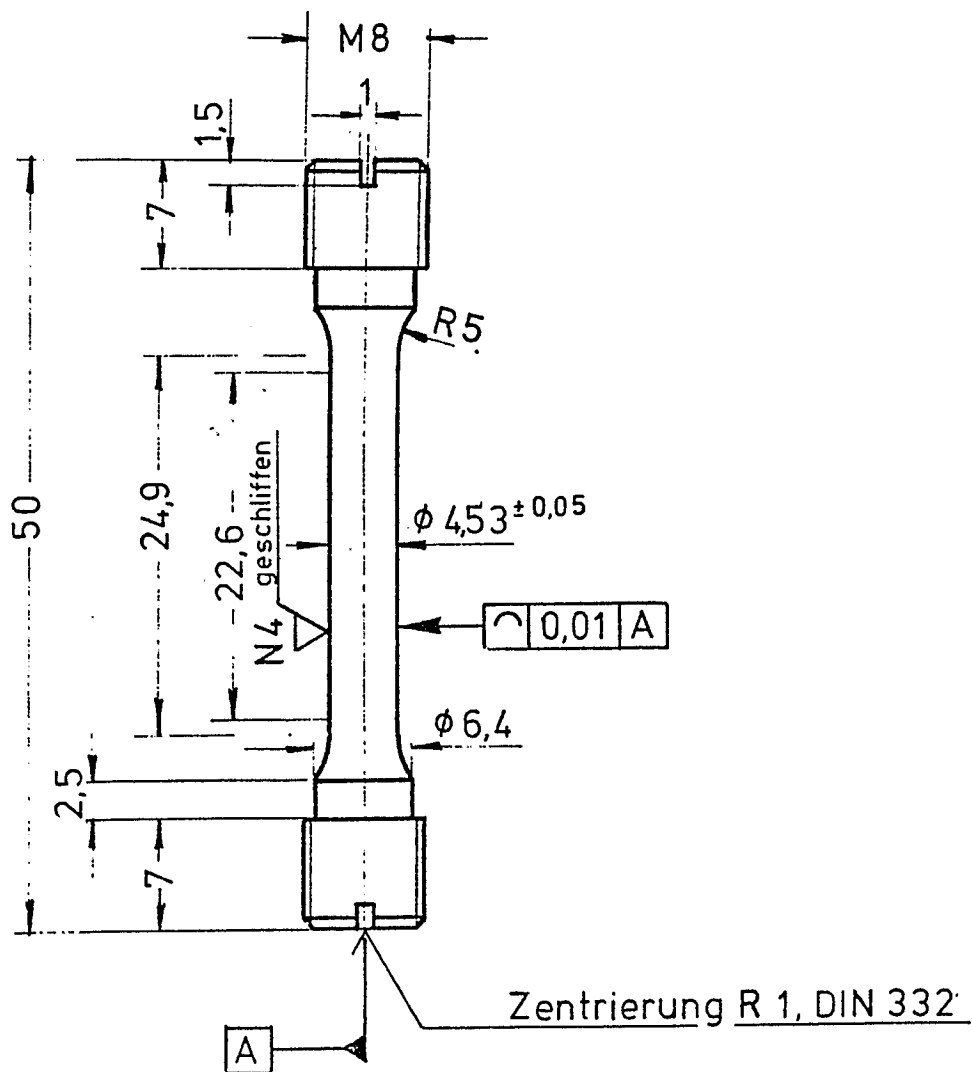


A11 Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie

am ZCH der KFA-Jülich:

mit CAMECA 4f-Ionenmikrosonde

Beschußion:	Caesium
Primärionenstrom:	50 nA
Rasterfläche-Fläche:	150 x 150 μm^2
Analyse-Fläche:	$\varnothing$ 8 μm

A12 Technische Zeichnung, Zugprobengeometrie Z1

A13 Kriechbeanspruchung von Proben aus C-3009

Literaturwerte von Kapsel-HIP-Proben (Wojcik /217/):

Spannung /MPa	Temperatur /°C	Bruchzeit /h	Bruchdehnung /%
103	1260	2,7	29
103	1150	24,4	34
69	1204	18,9	55
55	1204	45,1*	(52)
35	1288	50,9	52
28	1316	69,7	94
21	1371	69,4	126

Proben nach PM-Spitzguß hergestellt:

100	1000	>1100"	-
		>1100"	-
		>1100"	-
150	1000	684	6,24
		861	5,66
		>861*	(6,04)
175	1000	374	-
200	1000	237	3,50

* vor Versagen entfernt. " noch im Kriechversuch

Danksagung

Herrn Professor Dr. R. Hecker danke ich für die Ermöglichung der Arbeit, sein stetes Interesse und seine Diskussionsbereitschaft.

Das Engagement meines Doktorvaters und die großzügige Unterstützung durch das Forschungszentrum Jülich ermöglichten einen Forschungsaufenthalt in den Vereinigten Staaten von Amerika. An der Penn State University, Pa., und dem Rensselaer Polytechnic Institute, N.Y., gewonnene Erkenntnisse gingen in die vorliegende Arbeit ein.

Herr Professor R.M. German (Penn State) fand sich bereit, mich an der Penn State University aufzunehmen. Während meines Auslandsaufenthaltes erfuhr ich besondere Unterstützung bei den Herren Professoren W. Misiolek (Rensselaer) und B. Tittman (Penn State).

Wertvolle Diskussionen konnte ich mit meinen Vorgesetzten, den Herren Dr.-Ing. H. P. Buchkremer, Dipl.-Ing. W. Diehl und Dr. rer. nat. D. Stöver sowie mit den Kollegen Dipl.-Ing. C. Fuest und Dipl.-Ing. M. Koldewitz führen.

Allen Mitarbeitern des Institutes für Angewandte Werkstoffforschung, die zu der Arbeit beigetragen haben, soll an dieser Stelle Dank gesagt werden. Neben der leistungsfähigen Werkstatt seien hier besonders Frau H. Moitroux und Frau M. Romes sowie die Herren V. Bader und H. Nelles erwähnt.

Die Festigkeitsuntersuchungen wurden verantwortlich von den Herren P.J. Ennis B.Sc., Institut für Reaktorwerkstoffe der KFA-Jülich, und Dr. M. Witwer, Metallwerke Plansee, Reutte, Tirol, durchgeführt. Auch Ihnen gilt mein Dank für ihr Engagement.

Die chemischen Untersuchungen führte die Zentralabteilung für Chemische Analysen der KFA-Jülich durch. Hier gilt mein besonderer Dank Herrn H. Holzbrecher für die zuverlässige Abwicklung der Sekundär-Ionen-Massenspektrometrie sowie Herrn Dr. H. Heckner stellvertretend für alle anderen beteiligten Mitarbeiter der Abteilung.

Jül-2773

Mai 1993

ISSN 0944-2952