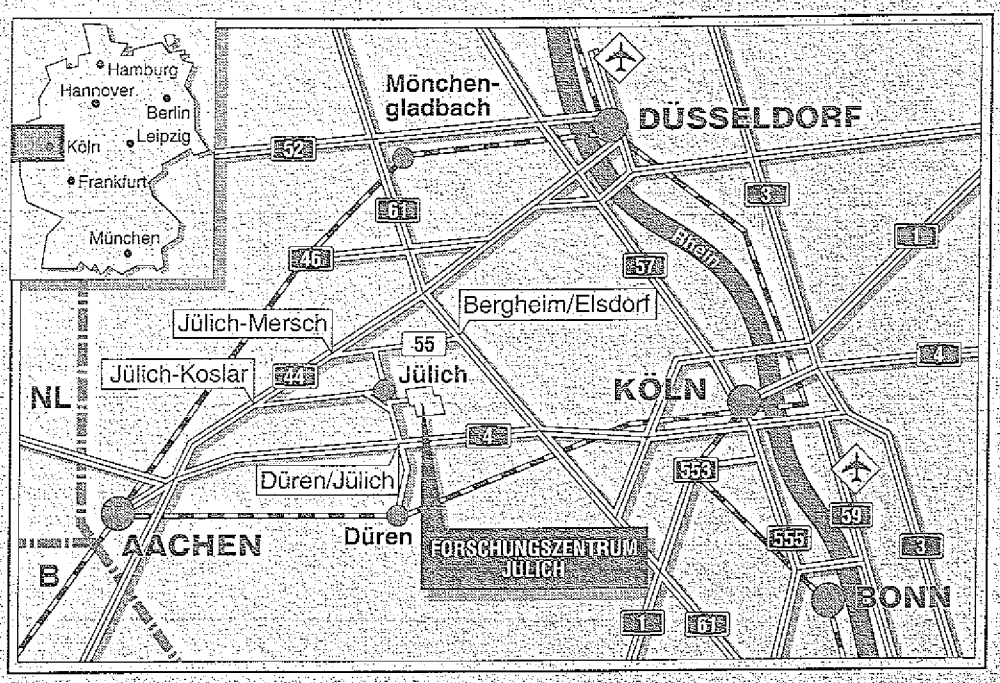
FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

Institut für Werkstoffe der Energietechnik

Formgebung von Molybdän- und Titansiliziden über das Pulvermetallformspritzen

Cornel Fuest



Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 2983
ISSN 0944-2952
Institut für Werkstoffe der Energietechnik Jül-2983
D 82 (Diss. RWTH Aachen)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek
D-52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland
Telefon: 02461/61-6102 · Telefax: 02461/61-6103 · Telex: 833556-70 kfa d

Formgebung von Molybdän- und Titansiliziden über das Pulvermetallformspritzen

Cornel Fuest

Inhaltsverzeichnis

1. EINLEITUNG

Hochtemperaturanwendungen sind ein wichtiges Gebiet der heutigen Werkstofforschung. Im Mittelpunkt stehen dabei Nickelbasislegierungen, keramische Werkstoffe und als neuester Bereich intermetallische Phasen. Nickelbasislegierungen stoßen ab Temperaturen oberhalb von 1200° C an ihre Grenzen. Dagegen weisen keramische Werkstoffe eine zu geringe Wärmeleitfähigkeit auf und neigen bei raschen Temperaturwechseln zu Rißbildung, weshalb sie nicht für alle Hochtemperatureinsatzbereiche geeignet sind. Ein solches Anwendungsgebiet ist die moderne Turbinentechnik, bei der man versucht, über eine Steigerung der Temperaturdifferenz den Wirkungsgrad des eingesetzen Brennstoffs zu erhöhen. Im Brennraum und den Turbinen treten hohe Fliehkräfte bei hohen Temperaturen in einer sehr aggressiven Atmosphäre auf, z.B. NO_X, SO_X, Chloride. Daher müssen die dort eingesetzten Werkstoffe neben einer hohen Temperaturfestigkeit und Temperaturwechselfestigkeit auch einen hohen Korrosionswiderstand aufweisen. Diese Anforderungen erfüllen intermetallische Phasen wie Nickelaluminide und Silizide.

Silizium bildet mit Titan, Molybdän, Tantal, Wolfram und anderen Refraktärmetallen hochschmelzende Verbindungen, die sich durch eine hohe Festigkeit bei Temperaturen oberhalb von 1000° C auszeichnen. In diesem Temperaturbereich verhalten sich diese Verbindungen wie normale Metalle mit einem duktilen Bereich; die Festigkeit fällt daher zum Schmelzpunkt hin ab. Bei Raumtemperatur verhalten sich die intermetallischen Phasen dagegen wie Keramiken, d.h. sie sind spröde und dementsprechend schwer zu bearbeiten. Deshalb sucht man nach Wegen, wie intermetallische Phasen ohne Nachbearbeitung direkt zu einem Bauteil geformt werden können.

Für die Herstellung der intermetallischen Phasen greift man bislang auf schmelzmetallurgische Verfahren oder das Reaktionssintern unter Vakuum oder Schutzgas zurück, wobei bei letzterem die Reinheit der Phasen nicht gewährleistet werden kann. Da es wegen der Reaktionsfreudigkeit des Siliziums beim Schmelzen der intermetallischen Phasen zu unerwünschten Legierungen mit dem Tiegel- oder Formmaterial kommt, ist es sinnvoll, die Formgebung über pulvermetallurgische Verfahren durchzuführen. Bei den üblichen pulvermetallurgischen Verfahren kann man durch Schütten und Verpressen nur einfache Geometrien herstellen, da bei komplizierteren Teilen das Werkzeug so aufwendig wird, daß das Verfahren unwirtschaftlich ist. In Anlehnung an die Kunststofformgebung wurde das Metallformspritzen entwickelt, in dem ein Metallpulver mit einem Binder vermischt wird. Diese Masse kann nun in einer Kunststoffspritzgußmaschine zu einer Form verspritzt werden. Nach dem Spritzen des Bauteils wird der Binder entfernt und der Formkörper gesintert. Damit steht der Pulvermetallurgie die Formenvielfalt der Kunststoffverarbeitung offen.

In der vorliegenden Arbeit werden drei Silizide (Titandisilizid, Ti_5Si_3 und Molybdändisilizid) auf ihre mögliche Verarbeitung durch das Metallformspritzen untersucht. Dabei soll festgestellt werden, ob auch mit vielkantigen, gebrochenen Pulvern dieser drei Substanzen ein geformter Körper erstellt werden kann, der beim Sintern die notwendige Dichte erreicht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf der Herstellung möglichst dichter Formkörper. Vielkantige Pulver wurden gewählt, da sie einfach und preiswert durch Brechen und Mahlen aus den vorlegierten Halbzeugen hergestellt werden können, d.h. die Pulver müssen nicht erst durch Gasverdüsung zu runden Partikeln verarbeitet werden. Die Rohstoffkosten für die Pulver werden dadurch gesenkt, und dementsprechend wird die Wirtschaftlichkeit des gesamten Prozesses erhöht.

2. Eigenschaften der Silizide

Die Silizide sind von besonderem Interesse wegen ihrer Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen. Ein bisher verwendetes Verfahren ist die Beschichtung von Bauteilen mit Silizium, um die Oxydation des Bauteils durch eine Schutzsicht aus SiO_2 zu vermindern. Dabei bilden die Silizide häufig intermetallische Phasen mit den beschichteten Metallen. Als intermetallische Phase wird eine stöchiometrische Anordnung der Atome im Kristallgitter unter Bildung von metallischen, ionischen oder kovalenten Bindungen bezeichnet. (/1/) (Kombination der Atome A_mB_n) Das Kristallgitter weicht im allgemeinen von dem der beteiligten Metalle ab. Diese intermetallischen Phasen sind über einen Homogenitätsbereich im Phasendiagramm stabil. /45/

Legierungen mit Silizium bilden sehr häufig intermetallische Phasen nach dem Schema MSi_2, MSi, M_5Si_3 und M_2Si. All diese Verbindungen können aus Mischungen der Reinstoffe in Schmelzen oder in Pulverform gesinterter Halbzeuge erzeugt werden. Reinphasige Legierungen sind im allgemeinen sehr spröde, haben einen höheren Schmelzpunkt als Silizium und gelten als korrosionsfest gegenüber Luft und einigen Säuren. Gegenüber flüssigen Alkalien und gegen Flußsäure sind sie nicht beständig und korrodieren.

Silizide werden von fast allen Metallen gebildet außer den Metametallen, Aluminium, Berillium, Gold sowie Silber. Die Metametalle, wie Hg, Cd, Bi, sind entweder mit Silizium nicht mischbar oder es bilden sich keine eutektischen Systeme. Bei den Halbmetallen ist Germanium das einzige Element, das mit Silizium lückenlos mischbar ist.

Die Silizide des Titan treten in den Formen von $TiSi_2$, TiSi, Ti_5Si_4, Ti_5Si_3, und Ti_3Si auf. Bei Molybdän sind es die Phasen $MoSi_2$, Mo_5Si_3 und Mo_3Si. Die M_5Si_3 Struktur ist bei beiden Metallsiliziden eine $D8_8$ Struktur, die durch Kohlenstoff, Stickstoff und evtl. Sauerstoff stabilisiert wird.(/45/) (Abbildung 1) Die Disilizide haben eine C54 Struktur.

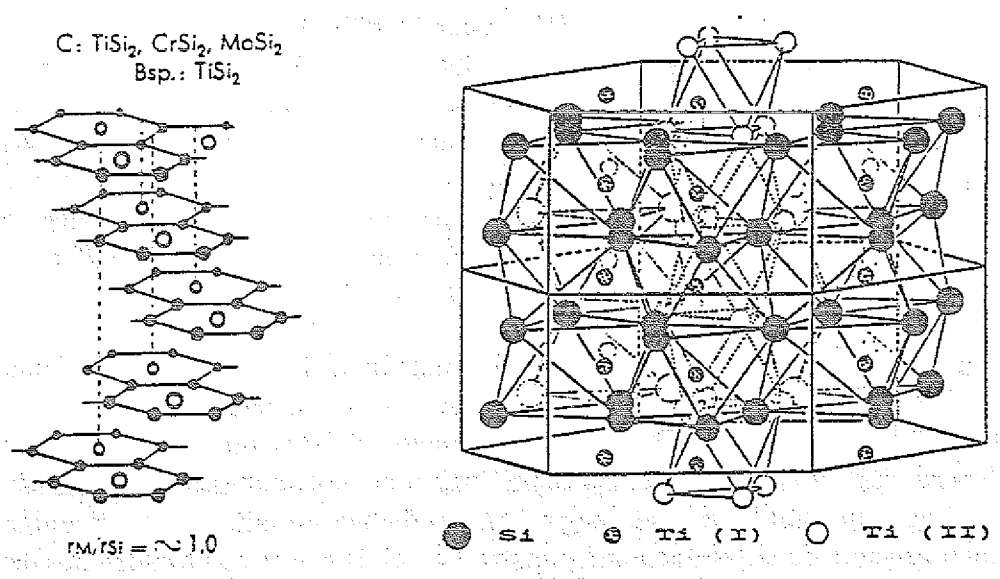


Abbildung 1: Kristallgitter von $MoSi_2$, $TiSi_2$ und Ti_5Si_3

2.1. Silizide des Titan

Untersucht wurden in der Arbeit die Silizide Ti_5Si_3 und $TiSi_2$ auf ihre Fertigungsfähigkeit und die Eigenschaften der gefertigten Proben für Hochtemperaturanwendungen im Bereich oberhalb von 1100° C. Abbildung 2 zeigt das Zustandsdiagramm von Titan mit Silizium. Deutlich ist die Schmelzpunktüberhöhung bei den Verbindungen Ti_5Si_3 und Ti_5Si_4 zu sehen. Aufgrund der Reaktionsfreudigkeit des Siliziums ist aber bei hohen Temperaturen ein Eutektikum mit anderen Metallen nicht auszuschließen. Deren Schmelzpunkte können unter der Einsatztemperatur liegen. Im Phasendiagramm sind schon zwei Eutektika eingezeichnet bei 1330° C, jeweils mit 13,5 at% Silizium und mit 83,8 at% Silizium. Die beteiligten Komponenten sind im ersten Fall βTi und Ti_5Si_3, im zweiten Fall reines Silizium mit $TiSi_2$.

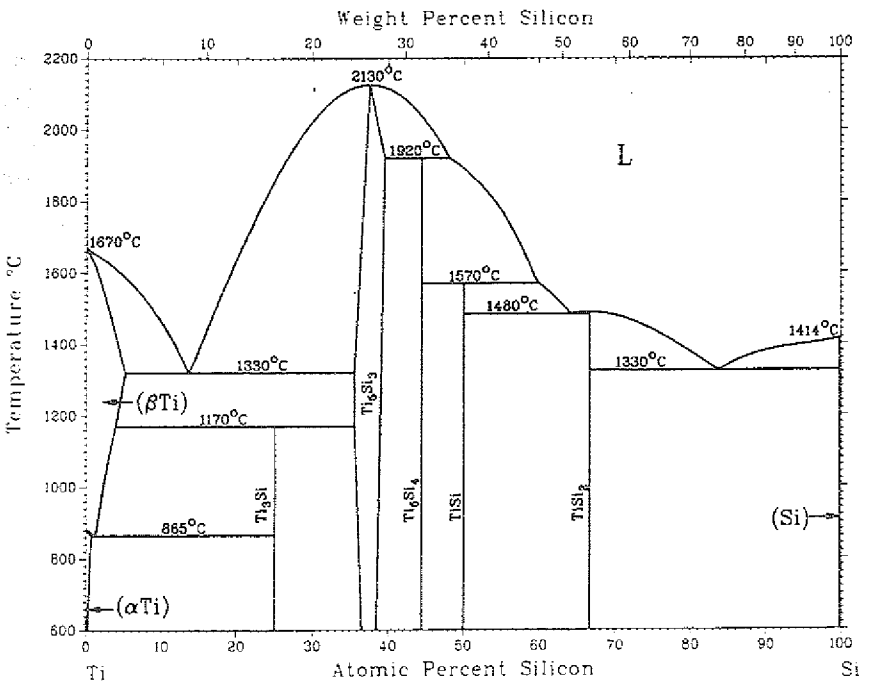


Abbildung 2: Phasendiagramm des binären Systems Titan - Silizium

2.1.1. $TiSi_2$

Tabelle 1 gibt zunächst eine Übersicht der wichtigen Kennwerte von $TiSi_2$.

Dichte:	4,12 g/ccm
Schmelztemperatur:	1500° C- 1540° C
Härte:	620 Kp/mm^2 HV /60/, Mikrohärte 790 HV0,1 Makrohärte 720 HV 1.0 /62/
Biegefestigkeit:	210 MPa bei RT, 292 MPa bei 1200° C /31/
Dehnung:	2 % bei 1200° C /62/
Übergang von spröde nach duktil	950 ° C /31/

Elastizitätsmodul:	260 GPa bei RT, 210 GPa bei 1000° C, /31/
Bruchzähigkeit K_{Ic}	2,8 MPa $\sqrt{m}$ /62/
Wärmeleitfähigkeit:	53,5 W/mK /31/
Wärmeausdehnungskoeffizient.:	10,2 10^{-6} 1/K bei RT, 12,7 10^{-6} 1/K bei 1400° C /62/
Wärmekapazität:	0,67 J/gK bei RT, 0,75 J/gK bei 600 /62/
parabolische Zunderkonstante K_p bei 1200° C:	7,2 10^{-13} g^2/cm^4s /62/
elektrische Leitfähigkeit:	16 - 24 µΩcm /29/

Tabelle 1: Kennwerte von $TiSi_2$

Lugscheider et al. /35/ beschreiben bei $TiSi_2$ eine Zunahme der Biegefestigkeit von 210 MPa bei Raumtemperatur bis 315 MPa bei 950° C. Danach fällt die Festigkeit ab auf einen Wert von 292 MPa bei 1200° C. Das E-Modul fällt von 265 GPa bei RT auf 210 GPa bei 1100° C ab. Die Wärmeleitfähigkeit nimmt von 53 W/mK auf 40W/mK mit steigender Temperatur ab. Zum Oxydationsverhalten schreibt Westermann /62/, daß sich auf der Oberfläche eine Deckschicht aus SiO_2 und TiO_2 bildet, die das Bauteil vor weiterer Oxydation schützt. Damit die Schutzschicht sich dicht aufbaut, muß die Probe auf Temperaturen über 1400° C erhitzt werden. Ein Zerfall wie bei der $MoSi_2$ Pest bei Temperaturen unter 700° C wird nur bei porösen Körpern beobachtet. Bei dichten Körpern baut sich eine deckende Oxydschicht auf. Sie ist aber nicht so durchgehend wie die Hochtemperaturschicht, da hier das SiO_2 nicht aufgeschmolzen wurde. In dieser Schicht sind dann auch Mischoxyde aus Titan und Silizium zu finden.

2.1.2. Ti_5Si_3

Die wichtigen physikalischen Kennwerte von Ti_5Si_3 sind in der Übersicht der Tabelle 2 aufgeführt.

Dichte:	4,29 - 4,3 g/ccm
Schmelztemperatur:	2130° C
Härte:	968 ± 30 HV1 /13/, Mikrohärte bei RT: 1200 HV 0,05, bei 1100° C, 1100 HV 0,05 /43/
Druckfestigkeit:	1048 MPa bei 1000° C, 250 MPa bei 1300° C, 50 MPa bei 1500° C
Dehnung:	1,5 % bei 1000° C
Übergang von spröde nach duktil	zwischen 850° und 950° C
Elastizitätsmodul:	150 GPa bei RT, 140,5 GPa bei 1000° C
Bruchzähigkeit K_{Ic}	2,0 - 3,5 MPa $\sqrt{m}$ bis 700° C, >7 MPa $\sqrt{m}$ bei 1050° C
Wärmeleitfähigkeit λ:	26,8 W/mK /62/
Wärmeausdehnungskoeffizient α:	7,1 *10^{-6} 1/K

Thermische Ausdehnung:	Anisotrop
Wärmekapazität c_p:	3,9005 J/gK
elektrische Leitfähigkeit:	55,4 µΩcm /62/

Tabelle 2: Physikalische Eigenschaften von Ti_5Si_3 (Frommeyer, et al. /13/)

Frommeyer /13/ geht in seinem Artikel besonders auf die Eigenschaften der Mikrostruktur von Ti_5Si_3 ein. Der anisotrope Ausdehnungskoeffizient, der vom hexagonalen α Titan bekannt ist, wurde für die a Achse (senkrecht zur c Achse) zu $3 * 10^{-6}$ 1/K bei RT abgeschätzt. Der allgemeine Ausdehnungskoeffizient liegt bei $7 * 10^{-6}$ 1/K. Aufgrund der unterschiedlichen Ausrichtung der Körner in der Probe macht sich der anisotrope Ausdehnungskoeffizient nicht direkt bemerkbar.

Liu et. al. /34/ gehen auf die Legierungen von Ti_5Si_3 ein. Sie legierten Graphit und Bor (jeweils ca. 100 bis 5000 ppm), sowie Aluminium, Zirkon und Chrom (2-10 at%) zu. Durch die Zugabe von Chrom wurde die Legierung duktiler, mit Zirkon spröder. Die Zugaben der Legierungselemente sollen das Silizium ersetzen, welches für die Sprödigkeit von Ti_5Si_3 verantwortlich gemacht wird. Festigkeitsuntersuchungen an Zugproben von nicht legiertem Ti_5Si_3 ergaben Werte unter 100 MPa bei Raumtemperatur, 800° C und 1000° C. Aufgrund von Fehlern im Gefüge zerbrachen die Proben leicht. Bei der Mikrostrukturuntersuchung von Ti_5Si_3 stellten sie Mikrorisse fest, die erst bei Zugabe von Chrom verschwanden. Pulvermetallurgisch wurde die Legierung Ti_5Si_3 aus den Elementpulvern Titan und Silizium, und Ti und $TiSi_2$ hergestellt. Dabei gab es eine Volumenvergrößerung durch die Oxydation.

Es-Souni et. al. /11/ legierten zu $Ti_5(Si,Al)_3$ Niob, um das Titan durch ein anderes Element zu ersetzen. Auf diesem Wege wurde die Mikrostruktur verbessert, was sich in einer höheren Oxydationsbeständigkeit und in besseren Kriecheigenschaften äußerte.

2.2. $MoSi_2$

Aus den intermetallischen Phasen des Systems Molybdän - Silizium wurde das $MoSi_2$ ausgewählt. Diese intermetallische Phase hat als Heizleiter für Elektroöfen in einer oxydierenden Atmosphäre eine große Verbreitung. Daher ist diese Verbindung auch schon sehr ausgiebig untersucht. Das Phasendiagramm (Abbildung 3) von Molybdän und Silizium zeigt, daß es $MoSi_2$ unterhalb von 1900° C in einem tetragonalen α Gitter gibt. Oberhalb von 1900° C wandelt sich $MoSi_2$ polymorph in eine hexagonale β Struktur um (/22/).

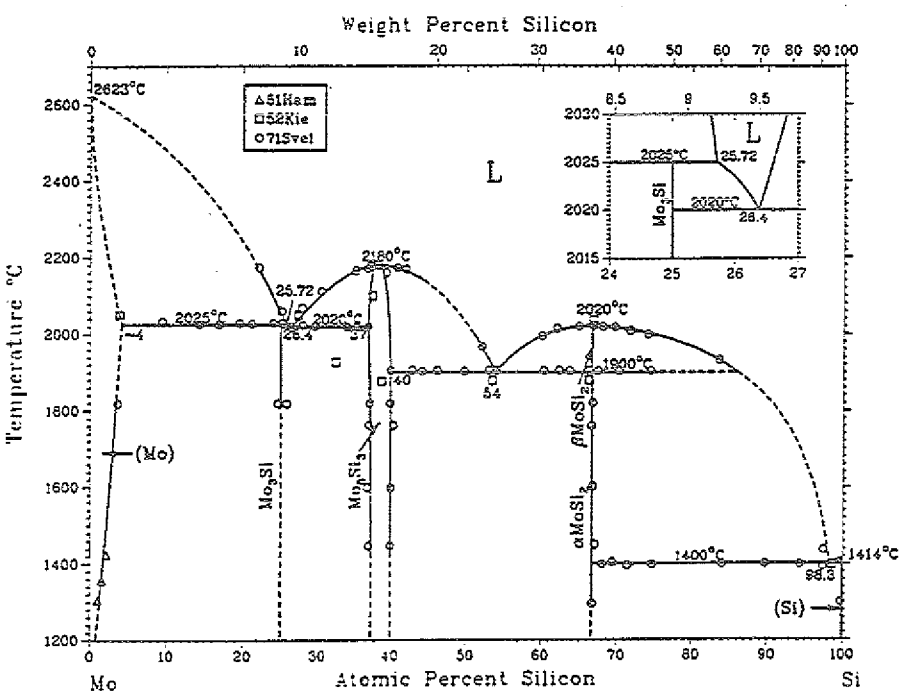


Abbildung 3: Phasendiagramm von MoSi (Gokhale /22/)

In Tabelle 3 sind die physikalischen Eigenschaften von Molybdändisilizid aufgeführt.

Dichte	6,24-6,3 g/ccm
Schmelzpunkt:	2030°C ±50°C, 1980°C durch Überlagerung mit Mo_5Si_3 /53/
Härte:	900 HV 10 RT, 390 HV 20 bei 1000°C /62/, Knoop Mikrohärte: 870 - 1300 Kg/mm je nach Kristallorientierung /53/
Druckfestigkeit:	689 MPa /4/, 320 MPa RT, 300 MPa 950° C, 48 MPa 1400° C /62/
Biegefestigkeit:	245-392 MPa /62/, 147,15 - 392,4 MPa /55/
Dehnung:	bei RT 0,2 %, bei 950° C 0,3 % /62/
Übergangstemperatur von spröde nach duktil:	1000° C /31/

Elastizitätsmodul:	264870 - 377685 MPa /6/, 418 GPa bei RT /62/
Bruchzähigkeit K_{IC}:	4,1 MPa $\sqrt{m}$ bei RT /62/
Wärmeleitfähigkeit:	43 W/mK /62/
Wärmeausdehnungskoeffizient.:	$6{,}7*10^{-6}$ 1/K, /53/ 9,34 - 9,22 $*10^{-6}$ 1/K /36/
Wärmekapazität:	0,4263 J/gK RT, 0,5358 J/gK 900° C 0,5994 J/gK 1500° C /62/
parabolische Zunderkonstante K_p bei 1100° C:	1,5 10^{-14} g^2/cm^4s /62/
elektrische Leitfähigkeit:	21,5-25 µΩ cm bei 20° C, 75 µΩ cm bei 1600° C /62/

Tabelle 3: Physikalische Eigenschaften von $MoSi_2$

Bückle /5/ beschreibt, daß die Korrosionsbeständigkeit von $MoSi_2$ auf der Bildung einer SiO_2 Schicht beruht. Diese Schicht wird bei Temperaturen oberhalb von 1400° C besonders gut ausgebildet. Beim ersten Aufheizen auf diese Temperatur oxydieren Silizium und Molybdän an der Oberfläche, wobei das entstandene Molybdänoxyd völlig abraucht. Aufgrund der Oxydationsfreudigkeit des Silizium bildet sich schneller SiO_2 als Molybdänoxyde, so daß eine molybdänreiche Schicht entsteht. Die SiO_2 Schicht ist bei dieser Temperatur so flüssig, daß sie die gesamte Oberfläche benetzt und so eine Schutzschicht schnell ausbildet. Bei der Abkühlung können Schäden an der entstandenen SiO_2 Schicht durch den Bauteilschrumpf auftreten. Die Schicht wird rissig und platzt im Extremfall stellenweise sogar ab. Durch die Neubildung der SiO_2 Schicht bei Temperaturen oberhalb von 1400° C werden diese Fehlstellen wieder ausgeglichen. Bei Temperaturen zwischen 1100° und 1200° C läuft die Selbstheilung der Schicht langsamer ab und der Verlust von Molybdän steigt. Bei Temperaturen unter 1000° C versagt der Selbstheilungsprozeß, da das Molybdänoxyd nur unvollständig abdampft und das SiO_2 nicht flüssig genug ist, um die Bauteiloberfläche zu benetzen. Es kommt dann zu der genannten Molybdändisilizidpest, einem oxydativen Zerfall der $MoSi_2$ Struktur. (Fitzer /15/) Dieser Zerfall ist abhängig von der Porosität des Formkörpers, den Oxydationsbedingungen und den Verunreinigungen des Pulvers bzw. Sinterteils /53/. Formkörper mit Dichten über 95 % der theoretischen Dichte oxydieren langsamer als poröse. Fitzer stellt besonders die Bildung von Molybdänoxyden heraus, die teilweise in nadeliger Form zurück bleiben. Der Zerfall geht auf Veränderungen an den Korngrenzen zurück, an denen sich Molybdänoxyde und Siliziumdioxyd im Verhältnis 1:3 bilden. Gleichzeitig bildet sich Mo_5Si_3, da das Silizium schneller mit Sauerstoff reagiert und so ein Molybdänüberschuß entsteht. Um einen sicheren Betrieb von $MoSi_2$ Komponenten im Temperaturbereich unter 1000° C für eine längere Zeit zu ermöglichen, muß das Bauteil in regelmäßigen Abständen auf Temperaturen über 1400° C aufgeheizt werden. Versuche mit zyklisch thermischer Belastung bis 1100° C ergaben eine geringere Zunderkonstante als bei einer Dauerbelastung, was auf eine gleichzeitige Oxydation der Oberfläche mit einem Abdampfen der Molybdänoxyde zurückzuführen ist /62/. Offensichtlich halten sich die Schäden durch die Abkühlung bei hochdichten Körpern in Grenzen und die Schutzschicht heilt noch schnell genug aus.

$MoSi_2$ ist chemisch beständig gegen alle Säuren, ausgenommen Flußsäure und Salpetersäure. Die Zunderbeständigkeit geht auf die Bildung einer SiO_2 - Schicht zurück, die eine

Oxydation des Molybdäns verhindert. Schlichting /48/ untersuchte besonders das Verhalten von $MoSi_2$ gegenüber Alkalischmelzen.

Er erreicht durch die Zugabe von NaF oder NH_4F zu einer Silizium- oder Siliziumnitrid-schüttung eine Herabsetzung der Sintertemperatur von $MoSi_2$ Proben auf 1200°C. Die Proben werden in die Schüttung aus Silizium und den Halogensalzen eingebettet. Die chemische Aktivierung des Sinterlaufs geht über die Bildung von Siliziumhalogeniden, die die Silizium-verluste durch Oxydation ausgleicht. Da Flußsäure Quarz angreift, besteht die Möglichkeit, daß bei der Zugabe von NH_4F die Quarzschicht auf den Oberflächen der Pulverkörner zerstört wird.

Um die mechanischen Eigenschaften von $MoSi_2$ zu verbessern, legiert J. Petrovic /47/et. al. /39/ Kohlenstoff und SiC - Partikel zu. Durch den Kohlenstoff wird besonders der Sauerstoff-anteil herabgesetzt, und es bildet sich SiC aus überschüssigem Silizium, da im Verlauf des Sinter- und HIP Prozesses ein Teil an MoO_3 abdampft. Dabei wird die Bruchzähigkeit von 5.5 Mpa bei 800° C auf 11.5 MPa bei 1400° C heraufgesetzt. Die SiC–Partikel verbessern im Volumenverhältnis von 20 % die Bruchzähigkeit von $MoSi_2$. Fitzer und Remmele /16/ modifizieren $MoSi_2$ mit $MoGe_2$, um den Oxydationswiderstand bei niedrigen Temperaturen zu verbessern. Durch Germaniumoxyd wird der Ausdehnungskoeffizient von SiO_2 vergrößert und damit dem Ausdehnungkoeffizient von $MoSi_2$ angepaßt. Dadurch platzt die Quarzschicht nicht mehr ab, und die Temperaturwechselbeständigkeit ist verbessert. Die Viskosität der Schmelze von SiO_2 wird erniedrigt. Im Bereich um 800° C und darunter verbessert GeO_2 die Oxydationsbeständigkeit und verhindert so die $MoSi_2$ Pest. Zur Verstärkung fügen sie noch Niobdrähte in die Matrix ein, die für ein gewisses duktiles Verhalten der spröden Matrix sorgen. Im Hochtemperaturbereich verbessern sie damit auch die Festigkeit des Werkstoffs.

3. Charakterisierung der Pulver

Alle Pulver sind durch Reaktionssintern aus den Ausgangselementen hergestellt. Hierzu wird Titan oder Molybdän (dargestellt durch M) mit den entsprechenden Anteilen an Silizium in Pulverform vermischt und in einem kohlenstofffreien Ofen gesintert. Der Sinterprozeß wurde durch die Reaktionswärme ΔH zur Bildung der Silizide unterstützt. Anschließend wurde das Material gebrochen und gemahlen. Die Kornfraktionen wurden durch Sieben gewonnen.

$$M + 2Si \longrightarrow MSi_2 + \Delta H$$
$$5M + 3Si \longrightarrow M_5Si_3 + \Delta H$$

Zum besseren Verständnis der Untersuchungen müssen die physikalischen Eigenschaften der benutzten Pulver näher beschrieben werden. Die Pulver werden beurteilt und eingeteilt nach der Kornform, der Korngrößenverteilung und der chemischen Zusammensetzung sowie den Verunreinigungen an Kohlenstoff, Sauerstoff und Stickstoff. Die physikalischen Eigenschaften wirken sich besonders auf die Prozeßschritte Formgebung und Sintern aus. Zu hohe Anteile an C, O und N können die Sinteraktivität herabsetzen und auch die Eigenschaften der Legierung verändern.

Die Partikelgröße wird nach Fritsche bestimmt; das Pulver wird in einer Flüssigkeit suspensiert. Durch diese Meßflüssigkeit wird dann ein Lichtstrahl geleitet, während die Partikel in der Flüssigkeit sedimentieren. Aus der Absorption des Lichtes über die Zeit wird auf die Partikelgröße geschlossen bei bekannter Viskosität und Dichte der Flüssigkeit.

Die Kornform wird unter einem Rasterelektronenmikroskop bestimmt. Hierbei geht es hauptsächlich um die Frage, ob die Partikel rund oder vieleckig sind. Auch die Frage des Längen - Querschnittsverhältnis ist für die Beurteilung der Kornform wichtig. Dieses Verhältnis beeinflußt das Fließverhalten der Pulver und damit die zuzugebende Menge an Binder sehr stark.

Die Partikelform und die Partikelgrößenverteilung spielen eine wesentliche Rolle für die Schütt- und Klopfdichte. Als Schüttdichte wird die Dichte bezeichnet, die sich aus der Messung des Gewichts und Volumens nach dem Einfüllen des Pulver in einen Meßzylinder ergibt. Die Probe darf nicht durch Schlagen oder Schütteln verdichtet werden. Als 100% Wert werden Literaturangaben genommen, die durch röntgenographische oder pyknometrische Meßmethoden gewonnen wurden. Die Schüttdichte kann bei kugeligen Pulvern bis zu 60% der theoretischen Dichte betragen. (/19/ S. 106)

Zur Bestimmung der Klopfdichte wird eine Menge Pulver in dem Meßzylinder so lange geklopft, bis das Volumen im Meßzylinder sich nicht mehr ändert. Die Klopfdichte wird nun aus dem gemessenen Gewicht und Volumen berechnet. Die Anzahl der Schläge ist in der DIN ISO 3953 zu Vergleichszwecken auf maximal 3000 Schläge festgelegt, da sich durch mehr Schläge das Pulver kaum noch weiter verdichten läßt. Die Klopfdichte kann im Idealfall 70 % der theoretischen Dichte betragen. Die Raumfüllung in der Pulverschüttung wird besser, wenn kleinere Pulverteilchen die Zwischenräume zwischen großen ausfüllen.

Die Differenz von Klopfdichte zu Schüttdichte wird durch die Reibungsverhältnisse bestimmt, die im wesentlichen von der Kornform und der Teilchengröße abhängen. Je vieleckiger die Teilchen eines Pulvers sind, desto größer wird die Differenz von Schüttdichte und Klopfdichte. Das Verhältnis von Schüttdichte zu Klopfdichte wird daher als "Reibungskoeffizient" bezeichnet. /51/ Die kantigen Pulver stützen sich sehr stark aufeinander ab und bilden Brücken mit darunterliegenden Hohlräumen. Durch Verpressen werden die Brücken zerstört und die Hohlräume vermindert. Dadurch erhalten die Proben erst die nötige hohe Dichte zum Sintern von dichten Körpern. Kugelige Pulver lassen sich einfacher auf eine hohe Anfangsdichte schütten, da sie leichter aneinandervorbeigleiten. Je höher die Anfangsdichte des Pulvers ist, desto geringer ist die Schwindung im Sinterbauteil. Bei kantigen, unregelmäßigen Pulvern ist die Klopfdichte etwa 40 - 60 % abhängig von der Korngröße. Sehr feine, vielkantige Pulver können Klopfdichten von 20% und weniger haben. /59/

Um die Pulver zerkleinern zu können, wurden sie auf einer Planetenmühle gemahlen. Hierzu wurde ein Mahlgefäß mit Pulver und Stahlkugeln zu etwa zwei Dritteln gefüllt. Anschließend wurde das Gefäß evakuiert und mit Argon geflutet, um so eine Verunreinigung des Pulvers mit Sauerstoff während des Mahlvorganges zu vermeiden. Der Mahltopf wurde dann auf einem Drehgestell festgeklemmt, auf dem sich der Topf um seine eigene Achse und um die Achse des Drehgestells dreht. Die Mahldauer betrug bei allen Werkstoffen 2 h. Um die Pulver nach dem Mahlen ohne zusätzliche Vorkehrungen wie Schutzgasatmosphäre etc. weiterverarbeiten zu können, wurden sie nach dem Abkühlen an Luft geöffnet und in Vorratsflaschen abgefüllt. Während des Öffnens des Mahltopfes und über eine lange Vorratsdauer nimmt das Pulver weiter Sauerstoff auf. Die zur Verfügung stehende Argonschutzgasbox schloß nicht ganz dicht ab, so daß Sauerstoff in der Umgebung des Pulvers nicht ausgeschlossen werden konnte. Eine komplette Händelung des Pulvers unter Schutzgas ließ sich dann auch nicht für alle weiteren Verfahrensschritte durchhalten. Daher war es sinnvoll, schon in diesem Verarbeitungsschritt den Aufwand in Grenzen zu halten. Eine Verunreinigung an den Legierungselementen des Werkstoffs des Mahltopfes oder der Stahlkugeln wurde bei allen Pulvern nicht festgestellt. Es bildete sich eine Schutzschicht aus Pulverpartikeln auf den Kugeln und an den Mahltopfwänden, die vor Abrieb schützten.

3.1. $TiSi_2$

Für die Untersuchungen wurden 3 Pulver genommen. Pulver 1 und 2 wurden in unterschiedlichen Korngrößen gekauft. Das 3. Pulver wurde aus dem 2. Pulver durch Mahlen auf der Planetenmühle unter Argon als Schutzgas hergestellt, da die Sinteraktivität bei dem sehr groben 2. Pulver zu gering war. Die Korngrößenverteilung der beiden verwendeten Pulver zeigt einen sehr hohen Anteil an Partikeln, deren Durchmesser unter 6,65 µm liegt. Dieser Feinanteil verbessert die Sintereigenschaften.

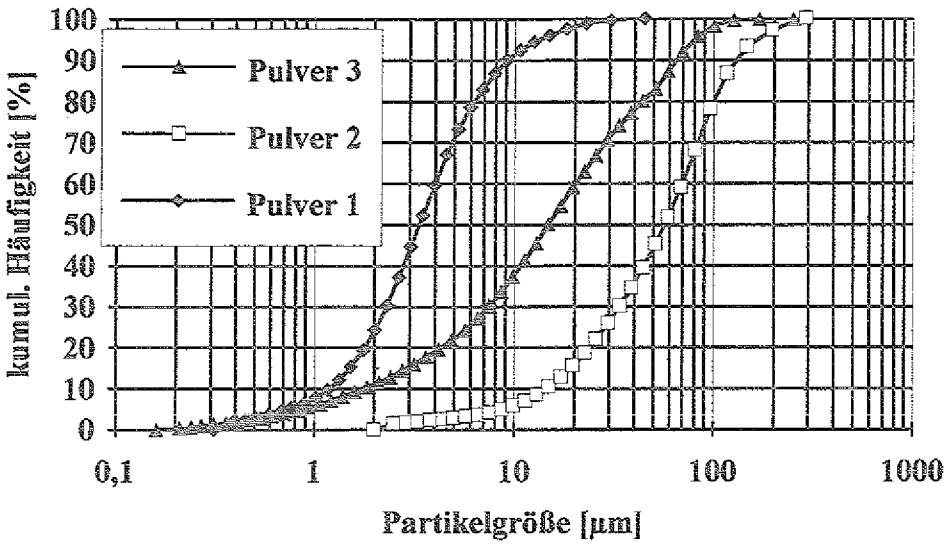


Abbildung 4: Summenkurven der Korngrößenverteilung von $TiSi_2$

Durch Mahlen werden die Pulverkörner zerschlagen, so daß nur vieleckige Partikel entstehen, wie in Abbildung 5 zu sehen ist.

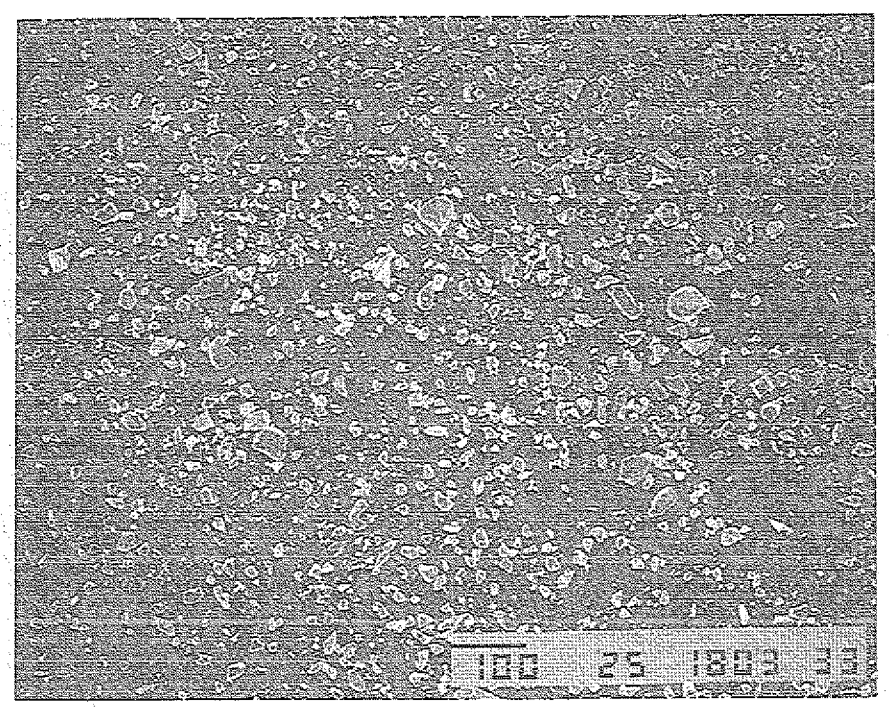


Abbildung 5: REM Aufnahme des $TiSi_2$ Pulvers 1, 100 fache Vergrößerung

Die Pulverkörner stützen sich wie oben erwähnt aufeinander ab, bilden Brücken und dadurch viele Hohlräume. Die Schüttdichte bei Pulver 1 beträgt 1,042 g/ccm = 25,3 % der theoretischen Dichte. Die Klopfdichten dieses Pulvers liegen unter 40 % der theoretischen Dichte von 4,12 g/ccm, was nicht ausreicht, um dichte Sinterkörper zu erreichen. Die Klopfdichten von Pulver 2 und 3 liegen bei 64 %. Insbesondere bei Pulver 3 ist der Reibungskoeffizient deutlich höher als bei Pulver 1 und 2.

	Pulver 1		Pulver 2		Pulver 3	
Schüttdichte	1,04 g/ccm	25,4 %	2,03 g/ccm	49,3 %	1,65 g/ccm	40,1 %
Klopfdichte	1,64 g/ccm	39,8 %	2,64 g/ccm	64,2 %	2,61 g/ccm	63,4 %
Mittlere Korngröße	4,65 µm		66,13 µm		24,47 µm	

Tabelle 4: Schütt und Klopfdichte von $TiSi_2$ mit der mittleren Korngröße der verwendeten Pulver

Die chemische Analyse des $TiSi_2$ Pulvers ist in Tabelle 5 aufgelistet.

Element	Pulver 1	Pulver 2	Pulver 3
Titan	50,6 Gew.%	46 Gew.%	46 Gew.%
Silizium	43,6 Gew.%	52,5 Gew.%	52,5 Gew.%
Kohlenstoff	0,293 Gew.%	0,15 Gew.%	0,147 Gew.%
Sauerstoff	1,145 Gew.%	0,39 Gew.%	0,6 Gew.%
Stickstoff	0,202 Gew.%	0,03 Gew.%	0,044 Gew.%

Tabelle 5: Übersicht über die Zusammensetzung und Verunreinigungen der $TiSi_2$ Pulver

Auffällig ist der hohe Sauerstoffgehalt von Pulver 1, der auf die Bildung von SiO_2 und TiO_2 zurückzuführen ist. Durch den Mahlvorgang ist der Sauerstoffgehalt in Pulver 3 gestiegen, obwohl unter Schutzgas gemahlen wurde. Beim Öffnen des Mahlgefäßes reagierte ein Teil der neuen Pulveroberflächen mit Sauerstoff trotz eines Argonspülgases, so daß es zu einer Erhöhung des Sauerstoffgehalts kam. Um im Pulver einen niedrigen Sauerstoffgehalt zu erhalten, sollte das Pulver in einer groben Kornfaktion gelagert werden und erst vor der Verarbeitung auf die kleine Korngröße vermahlen werden. Eine längere Lagerung der feinen Pulver ohne Schutzgas führt zu einer weiteren Oxydation. Abrieb von den Mahlkugeln in Form von Eisen oder Chromverunreinigungen ließ sich nicht nachweisen.

3.2. Ti_5Si_3

Für die Untersuchungen wurden 4 Pulver verwendet. Pulver 1 und 2 wurden so verwendet, wie sie angeliefert wurden, Pulver 3 und 4 sind durch Mahlen auf der Planetenmühle unter Argon und anschließendes Sieben hergestellt worden.

Die Korngrößenanalyse von Ti_5Si_3 Pulver 1 zeigt, daß dieses Pulver sehr viel gröber ist als das $TiSi_2$. Der Mittelwert liegt bei 40,28 µm. Die größten Körner sind bis zu 500 µm groß.

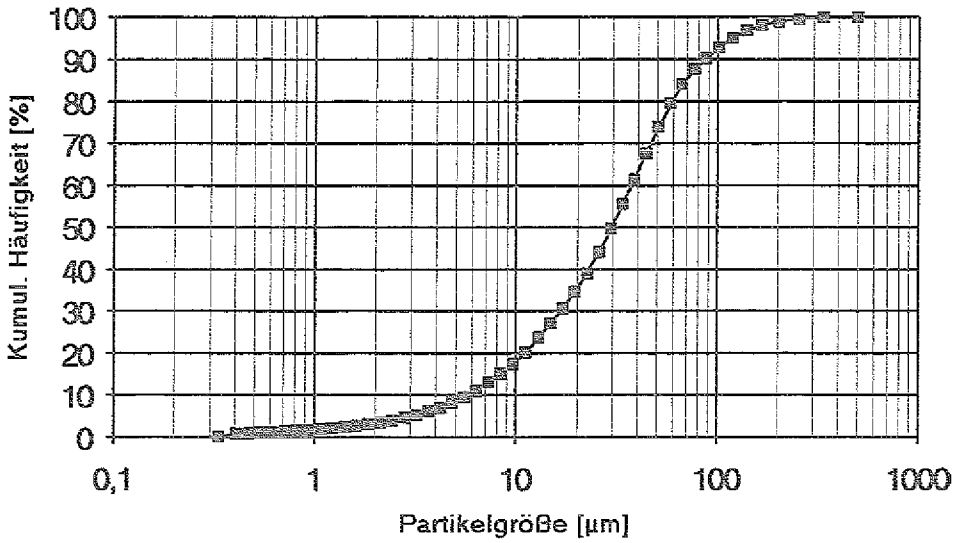


Abbildung 6: Summenkurve der Korngrößenverteilung von Ti_5Si_3 Pulver 1

Die Kornform ist sehr kantig, wie in Bild 7 gezeigt.

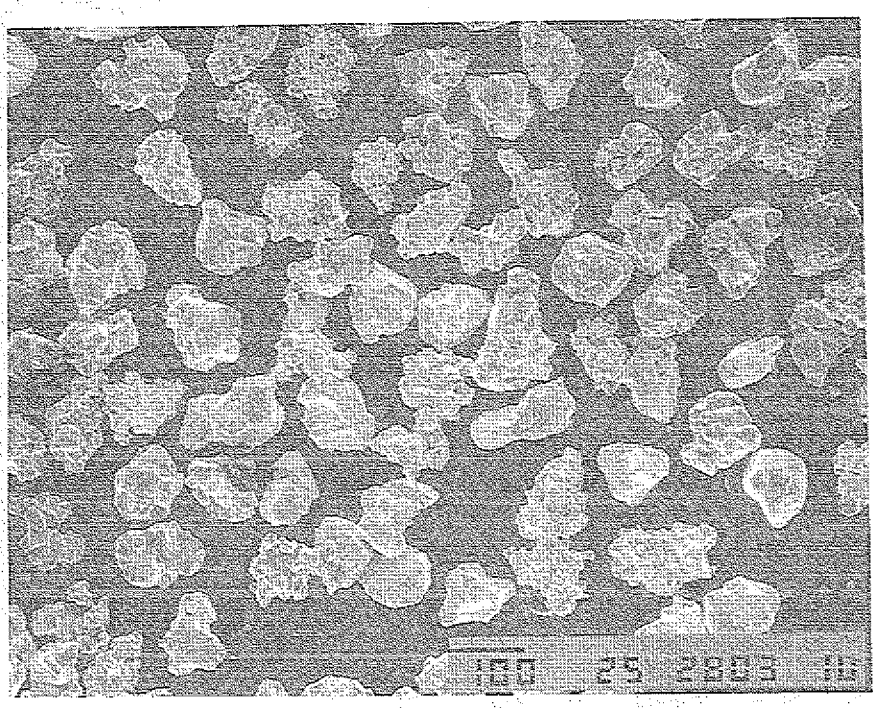


Abbildung 7: REM Aufnahme von Ti_5Si_3 Pulver 1 bei 1000 facher Vergrößerung

Erste Sinterversuche mit Pulverschüttungen zeigten, daß sich Pulver 1 schlecht sintern ließ, so daß zur Verbesserung der Sinteraktivität Pulver 3 aus Pulver 2 durch Mahlen hergestellt wurde. Durch das Aussieben der Pulverkörner unter 25 µm entstand dann Pulver 4. Die Korngrößenverteilungen der Pulver 3 und 4 sind in Abbildung 8 dargestellt.

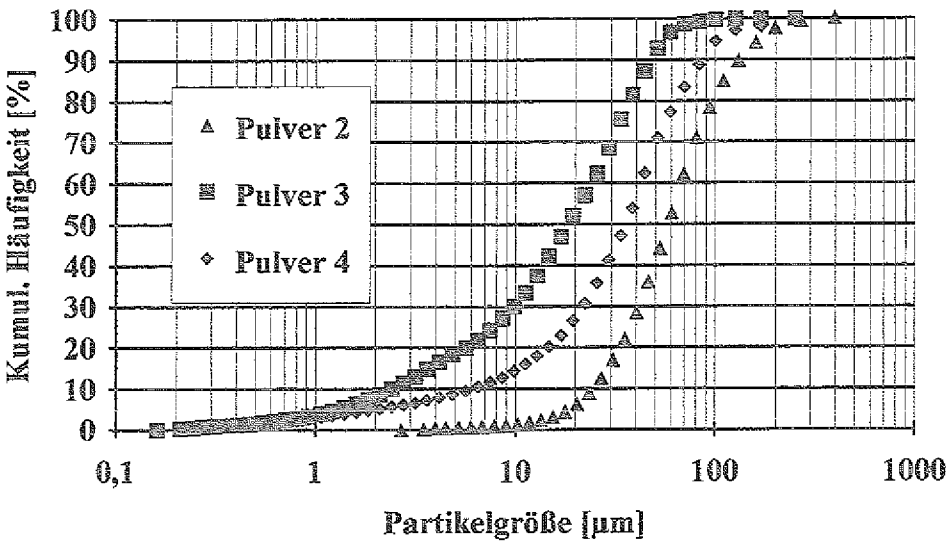


Abbildung 8: Summenkurve der Korngrößenverteilung von Ti_5Si_3 Pulver2, 3 und 4

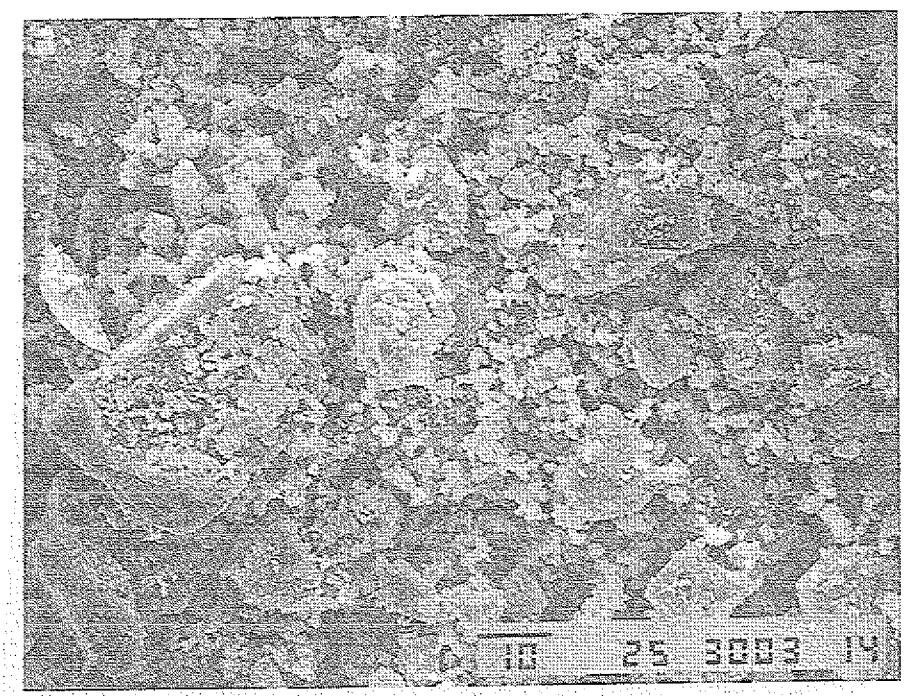


Abbildung 9: REM Aufnahme von Ti_5Si_3 Pulver 3

In Tabelle 6 sind die Schütt- und Klopfdichten mit den jeweiligen mittleren Korngrößen aufgelistet. Die feinen Pulver haben dabei die größte Differenz zwischen der Klopfdichte und der Schüttdichte.

	Pulver 1		Pulver 2		Pulver 3		Pulver 4	
Schüttdichte	1,5 g/ccm	34,8 %	1,9 g/ccm	45,1 %	1,8 g/ccm	42,3 %	1,5 g/ccm	35,5 %
Klopfdichte	2,3 g/ccm	53,4 %	2,4 g/ccm	55,8 %	2,7 g/ccm	62,1 %	2,5 g/ccm	58,8 %
Mittlere Korngröße	40,28 µm		70 µm		42,33 µm		22,36 µm	

Tabelle 6: Partikelparameter von Ti_5Si_3

Die chemische Analyse der Pulver ergab ziemlich hohe Werte an Sauerstoffverunreinigungen, was hauptsächlich auf die Bildung von SiO_2 zurückzuführen ist. Durch den Mahlvorgang wurde die Oberfläche der Pulverpartikel so aktiviert, daß der Sauerstoffanteil in Pulver 3 und 4 gegenüber Pulver 2 um etwa 65 % gestiegen ist. Auch hier spielt die Lagerung und das Sieben der Pulver an Luft eine Rolle für den Anstieg an Sauerstoff.

	Pulver 1	Pulver 2	Pulver 3	Pulver 4
Titan	71,1 Gew.%	76,1 Gew.%	74,3 Gew.%	74,1 Gew.%
Silizium	28,9 Gew.%	24,2 Gew.%	25,2 Gew.%	25,4 Gew.%
Kohlenstoff	0,047 Gew.%	0,0194 Gew.%	0,02 Gew.%	0,031 Gew.%
Sauerstoff	0,535 Gew.%	0,378 Gew.%	0,566 Gew.%	0,745 Gew.%
Stickstoff	0,352 Gew.%	0,007 Gew.%	0,0306 Gew.%	0,13 Gew.%

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der Ti_5Si_3 Pulver

Inwieweit die Verkleinerung der Partikel das Sinterverhalten bei gleichzeitiger Sauerstoffaufnahme verbessert, läßt sich nur durch Sinterversuche nachweisen.

3.3. $MoSi_2$

Für die Untersuchungen an $MoSi_2$ wurden drei Pulver verschiedener Korngrößenverteilung verwendet. Das erste Pulver hatte eine mittlere Korngröße von 7,11 µm, das zweite eine mittlere Korngröße von 48,95 µm. Das dritte Pulver wurde durch Mahlen des 2. Pulver auf der Platenmühle unter Argon hergestellt. Die Korngrößenanalyse von Pulver 3 ergab einen mittleren Partikeldurchmesser von 10,32 µm. Spritz- und Sinterversuche wurden mit Pulver 1 und 3 gemacht. Bei Pulver 2 wurde bei einem Sinterversuch eine zu geringe Sinteraktivität festgestellt, so daß es angebracht erschien, dieses Pulver zu vermahlen.

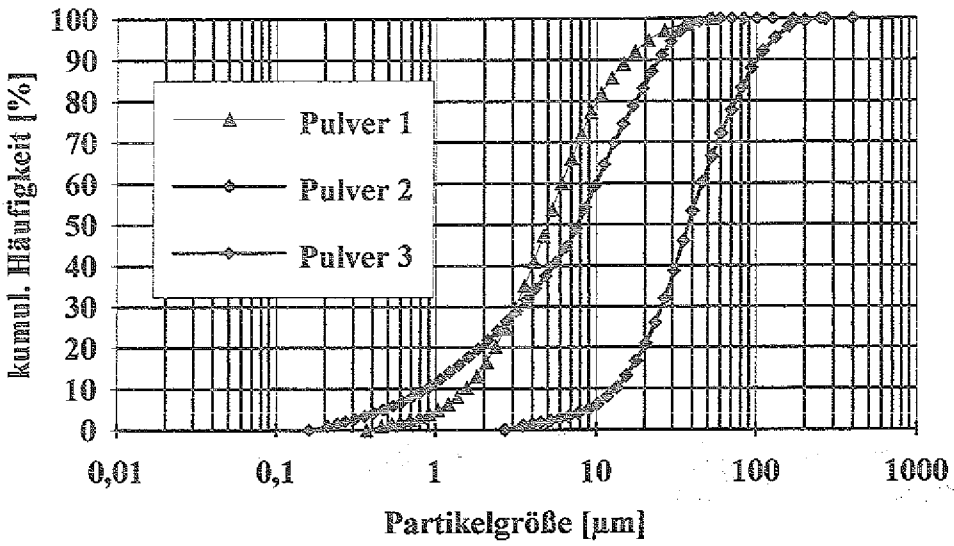


Abbildung 10: Summenkurven der Korngrößenverteilung von $MoSi_2$

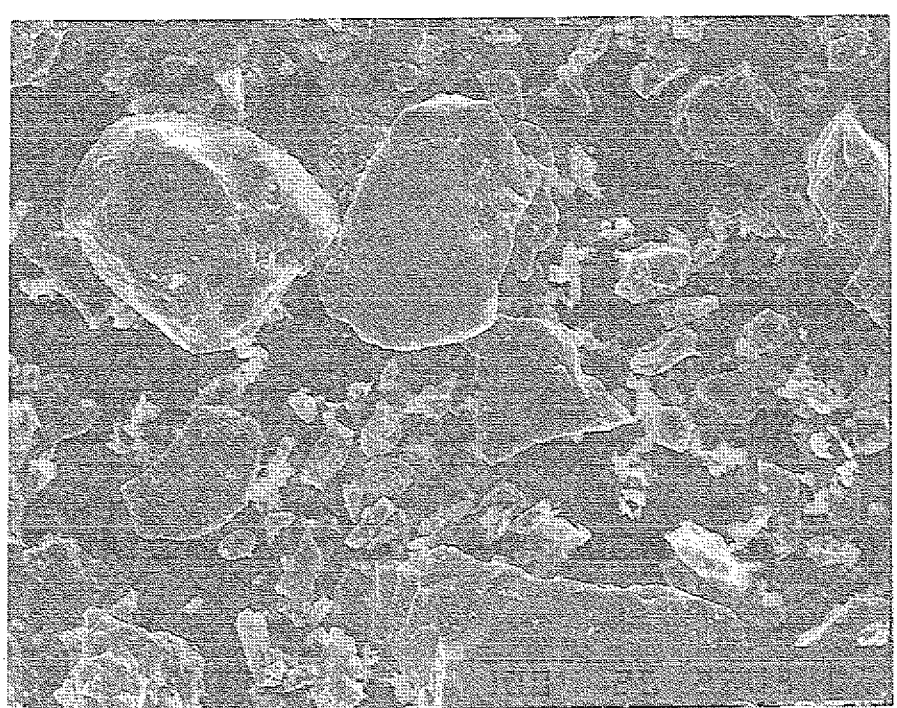


Abbildung 11: REM Aufnahme von $MoSi_2$, 100 fache Vergrößerung /37/

Zu den Pulvern wurden die Schütt- und die Klopfdichten bestimmt und in Tabelle 8 zusammengestellt. Die große Differenz zwischen der Schütt- und der Klopfdichte macht eine hohe Reibung zwischen den Partikeln von Pulver 3 sichtbar. Aufgrund der vieleckigen Partikelform stützen sich die Partikel aufeinander ab und bilden so zusätzliche Hohlräume.

	Pulver 1		Pulver 2		Pulver 3	
Schüttdichte	2,79 g/ccm	44,29 %	2,88 g/ccm	45,73 %	2,39 g/ccm	37,94 %
Klopfdichte	3,66 g/ccm	58,1 %	3,63 g/ccm	57,62 %	3,85 g/ccm	61,11 %
Mittlere Korngröße	7,11 µm		48,95 µm		10,32	

Tabelle 8: Schütt- und Klopfdichte von $MoSi_2$ mit den jeweiligen Partikelgrößen.

Die chemischen Verunreinigungen an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff für die $MoSi_2$ Pulver sind in Tabelle 9 aufgelistet.

	Pulver 1	Pulver 2	Pulver 3
Molybdän	59 Gew. %	58 Gew. %	58 Gew. %
Silizium	34,7 Gew. %	37 Gew. %	37 Gew. %
Kohlenstoff	0,28 Gew. %	0,07 Gew. %	0,142 Gew. %
Sauerstoff	1,08 Gew. %	0,2 Gew. %	0,5209 Gew. %
Stickstoff	0,119 Gew. %	0,15 Gew. %	0,0165 Gew. %

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung von $MoSi_2$

Auffallend ist der hohe Sauerstoffanteil in Pulver 1. Er läßt sich auf 6 Vol.% SiO_2 zurückführen, wie in einer Phasenanalyse festgestellt wurde. Zusätzlich finden sich in der Phasenanalyse 8 Vol.% freies Silizium und 86 Vol.% $MoSi_2$.

Durch den Mahlvorgang ist in Pulver 3 der Sauerstoffgehalt gestiegen. Daher wird die Verbesserung der Sinteraktivität des $MoSi_2$ - Pulvers 3 durch den zusätzlichen Sauerstoff zum Teil kompensiert. Für dieses Pulver gelten damit auch die Erfahrungen mit den Titansilizidpulvern an Luft.

4. Untersuchung der Sinteraktivität

Der Prozeß des Sinterns ist ein Konsolidierungsverfahren für Pulver metallischer oder keramischer Art, um dichte Formteile zu erhalten. /50/ Dabei wird der Formkörper auf etwa 60 % bis 90 % der Schmelztemperatur erhitzt. Bei diesen Temperaturen finden Umlagerungs- und Diffusionsvorgänge statt, die zur Kompaktierung des Bauteils führen. Triebkraft für diese Umlagerungsprozesse ist die Minimierung der Oberflächenenergie der Pulverpartikel. Das Sinterverhalten der Silizide steht im Mittelpunkt dieses Kapitels. Nach einer Beschreibung der theoretischen Grundlagen des Sintervorgangs werden die Versuchsergebnisse der Silizidpulver vorgestellt, in die Theorie eingeordnet und bewertet.

Um zunächst einen Eindruck vom Sinterverhalten der Werkstoffe zu bekommen, wurden Versuchsreihen zur Sinterkinetik gemacht. Hierzu wurden die Zeit und die Temperatur sowie die Partikelgröße variiert. Als Anhaltswerte dienten zunächst nur die Schmelztemperaturen, die aus den vorliegenden Phasendiagrammen übernommen wurden.

Da Silizium sehr reaktionsfreudig ist und mit anderen Metallen gerne intermetallische Phasen bildet, mußten geeignete Unterlagen gefunden werden, die erst bei sehr viel höheren Temperaturen schmelzflüssige Silizide bilden. Als geeignete Sinterunterlagen haben sich bei Temperaturen über 1400° C Tantal und Wolfram erwiesen, deren siliziumreiche Silizide erst bei 2400° C und 2180° C aufschmelzen. Keramiken wie Zirkonoxyd oder Al_2O_3 zersetzen sich im Vakuum bei Temperaturen oberhalb von 1400° C und verhindern eine Sinterung der intermetallischen Phasen durch Oxydation der Oberflächen der Pulverpartikel.

4.1. Theorie des Sintervorganges

Wie in der Einleitung vorgestellt, handelt es sich beim Sintervorgang um Umlagerungsprozesse. Die Umlagerungsprozesse unterteilen sich in Korngrenzendiffusion, Oberflächendiffusion und Volumendiffusion. Dabei wandern Leerstellen in den Partikeln von den Kontaktzonen in die freien Oberflächen und verbreitern so die Kontaktzonen. Die Oberflächen in dem Sinterkörper werden durch Zusammenwachsen von Partikeln verkleinert. Der gesamte Körper schrumpft um das sich ausfüllende Porenvolumen./50/

Um eine rechnerische Abschätzung des Sinterverhaltens zu erhalten, stehen verschiedene theoretische Ansätze zur Verfügung, die besonders das Aneinanderwachsen der Teilchen und Körner aufgrund von Diffusion berücksichtigen. Ausgehend von einem Teilchenmodell aus zwei Kugeln wird der Vorgang in der Kontaktzone auf Oberflächen-, Korngrenzen- und Volumendiffusion von Leerstellen zurückgeführt. /50/

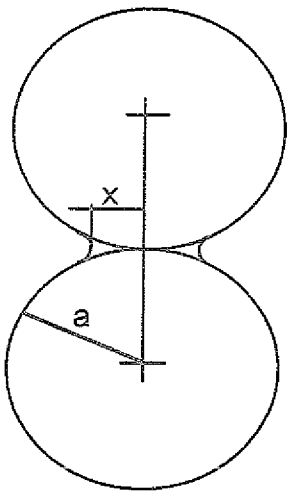


Abbildung 12: Zwei - Partikelmodell zur Beschreibung des Sinterprozesses /10/

Die beiden Kugeln mit dem Radius a versuchen, ihre Oberflächenenergie und damit ihre Oberfläche zu vermindern, und wachsen daher langsam zu einer Kugel zusammen. Die Umlagerung der Atome geschieht je nach Temperatur und Haltezeit auf verschiedenen Wegen. Der erste Schritt ist die Kontaktbildung zwischen den Teilchen. Die Kontaktzone wird durch die sogenannte Halsbildung erweitert und führt über eine gleichzeitige Zentrumsannäherung zu einem Teilchen. Der Wert x beschreibt den Halsradius, der im Endstadium den Wert a annimmt.

Nach Exner /10/ gibt es formal sechs Möglichkeiten, wie der Materialtransport zur Halsbildung abläuft: viskoses Fließen, Verdampfen und eine anschließende Kondensation von Atomen in der Halsregion sowie die vier Formen der Diffusion von Atomen in den Halsbereich.

- entlang der Korngrenzen (Korngrenzendiffusion)
- Umlagerung von Atomen an den Oberflächen (Oberflächendiffusion).
- Diffusion von Korngrenze zur Korngrenze über das Volumen der Partikel
- Diffusion von Oberfläche zur Oberfläche über das Volumen der Partikel

Zur Verdichtung eines Sinterkörpers tragen laut Ashby /1/ nur die Volumendiffusion von Korngrenze zur Korngrenze und die Korngrenzendiffusion im Bereich der Kontaktzone sowie eine Verminderung der Leerstellen in den Partikeln bei. Bei einer reinen Oberflächendiffusion lagern sich Atome um, aber zwischen den Partikeln wird nicht genug Material entfernt, um eine Annäherung der Teilchen zu ermöglichen.

Nach Exner /10/ gilt für den Sintervorgang allgemein folgender Zusammenhang:

$$\left(\frac{x}{a}\right)^n = \frac{C}{a^m} t \qquad (1)$$

In der Konstante C verbirgt sich je nach Mechanismus ein formaler Zusammenhang zwischen dem Diffusionskoeffizienten D, der Oberflächenenergie γ, der Sintertemperatur T und weiteren Faktoren f, die für den jeweiligen Mechanismus relevant sind. Die Exponenten n und m nehmen für die verschiedenen Mechanismen unterschiedliche Werte an, die den

jeweiligen Gleichungen angepaßt sind. Für den Sintervorgang bei Metallen und Keramiken sind Diffusionsprozesse entscheidend, so daß nur die Korngrenzen- und die Volumendiffusion für die Verdichtung in Frage kommen (Index G für Korngrenzendiffusion bzw. V für Volumendiffusion). Die Konstante C hat dann folgende Formen:

$$C = \frac{16\, D_V\, \gamma\, M}{R\,T} \tag{2}$$

Volumendiffusion von Korngrenze zur Korngrenze, n = 5, m = 3

$$C = \frac{20\, D_V\, \gamma\, M}{R\,T} \tag{3}$$

Volumendiffusion von Oberfäche zur Oberfläche, n = 4, m = 3

$$C = \frac{48\, \gamma\, D_G\, b\, M}{R\,T} \tag{4}$$

Korngrenzendiffusion, n = 6, m = 4

Mit M wird das Molvolumen bezeichnet, b ist der Burgersvektor und R die allgemeine Gaskonstante.

Die Volumendiffusion von Oberfläche zur Oberfläche (Gleichung (3)) führt zu keiner Verdichtung des Körpers, so daß die Berechnung dieses Wertes keine Aussage über die Verdichtung macht.

Um zu Aussagen über das Sinterverhalten zu kommen, muß eine Funktion den Zusammenhang zwischen dem Halsradius und den gemessenen Dichten herstellen. Nach Ashby /1/ wird der erste Teil der Gleichung (1) durch folgende Beziehung mit der Dichte in Zusammenhang gebracht:

$$\left(\frac{\rho}{\rho_0}\right) = \frac{1}{1 + 3\left(0{,}74 - \frac{x}{a}\right)^3} \tag{5}$$

ρ und ρ_0 beschreiben die gemessene Dichte im Vergleich zur theoretischen Dichte. Fügt man nun den zweiten Teil der Gleichung (1) in Gleichung (5) ein, so ist es möglich, statt der Veränderung der Halsradien die Veränderung der Dichte in die Gleichung einzubeziehen.

$$\frac{\rho}{\rho_0} = \frac{1}{1+3\left(0,74-\frac{C^{\frac{1}{n}}}{a^{\frac{m}{n}}}t^{\frac{1}{n}}\right)^3} \qquad (6)$$

Die Gleichung (6) nach C aufgelöst führt zu:

$$C = \left(0,74-\sqrt[3]{\frac{1}{3}\left(\frac{\rho_0}{\rho}-1\right)}\right)^n \frac{1}{t}a^m \qquad (7)$$

Da aber die Sintergeschwindigkeit nach Schatt /50/ meist ein bis zwei Zehnerpotenzen über den berechneteten Werten liegt, geht man in der Literatur von einem Zusammenspiel der verschiedenen Mechanismen aus. /10, 25, 14/ Die einzelnen Beiträge lassen sich zu der gesamten Sintergeschwindigkeit addieren. Den Diffusionskoeffizienten D bestimmt man aus den Gleichungen 2, 3, 4 und 6 und löst diese nach folgender Form auf:

$$D = \left(0,74-\sqrt[3]{\frac{1}{3}\left(\frac{\rho_0}{\rho}-1\right)}\right)^n a^m \frac{RT}{\gamma t M f} \qquad (8)$$

Der Faktor f enthält die Konstanten der jeweiligen Gleichung bei der Volumen- und der Korngrenzendiffusion.

4.2. $TiSi_2$

Ausgehend von Pulverschüttungen wurden erste Versuche im Wolframtiegel gemacht, um die Sinteraktivität der Pulver festzustellen. Die Haltezeiten wurden nach Polzin /45/ bei 92 % = 1380° C der Schmelztemperatur von 1500° C festgelegt. Eine Versuchsreihe mit kaltisostatisch gepreßten Proben aus Pulver 1 ergab bei steigenden Haltezeiten folgendes Diagramm:

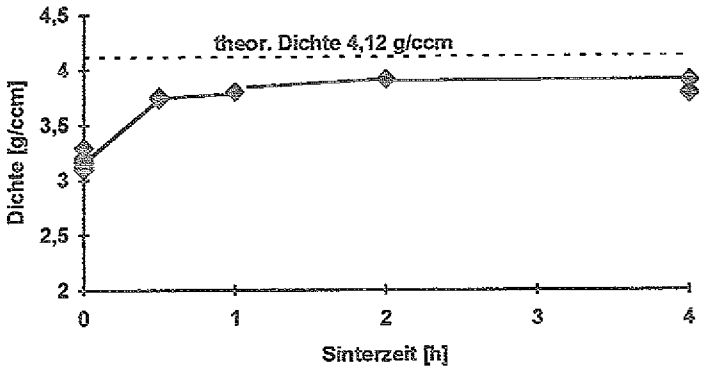


Abbildung 13: Die Sinteraktiviät von $TiSi_2$ Pulver 1

Die erreichten Sinterdichten von etwa 94% der theoretischen Dichte von 4,12 g/ccm waren für den nachfolgenden HIP - Vorgang ausreichend. Daher konnte auf eine weitere Untersuchung der Sinterbedingungen verzichtet werden.

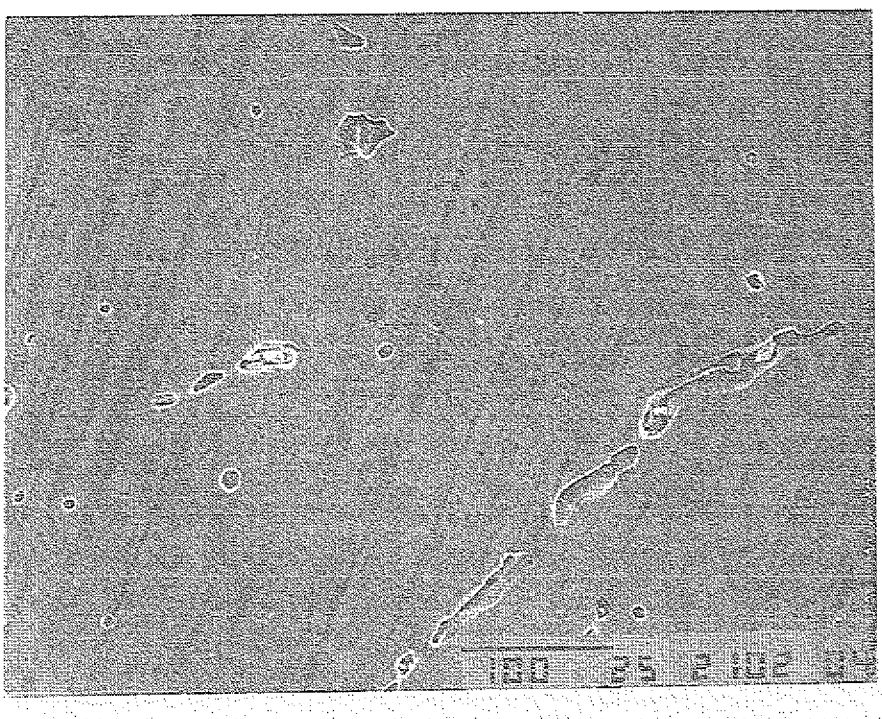


Abbildung 14: Schliffbild von $TiSi_2$ Pulver 1 nach 4 h Sinterzeit, 200 fache Vergrößerung

Ein Sinterversuch mit $TiSi_2$ - Pulver 2 ergab eine geringere Sinteraktivität bei den gleichen Sinterbedingungen wie unter Pulver 1. Die erreichte Dichte betrug 72 % der theoretischen Dichte. Aus diesem Grund wurde Pulver 2 zu Pulver 3 vermahlen.

Wendet man nun die Sinterergebnisse auf Gleichung (8) an, so fehlt der Wert für die spezifische Oberflächenenergie γ. Da in der Literatur keine Daten über die spezifische Oberflächenenergie γ für $TiSi_2$ vorliegen, wurde die Oberflächenenergie über die Bestimmung der Spannung für Trennbruch bestimmt (nach Troost /57/). Dieser Ansatz ist allgemeintheoretisch, aber für eine Abschätzung der Oberflächenenergie γ durchaus sinnvoll.

Troost /57/ beschreibt, daß das Verhältnis von Spannung für Trennbruch σ_{max} zum Elastizitätsmodul E für alle Verbindungen folgender Gleichung entspricht:

$$\frac{\sigma_{max}}{E} = \left[\frac{(1+m)^{1+m}}{(1+n)^{1+n}}\right]^{\frac{1}{n-m}} \tag{9}$$

m und n hängen von den Bindungsverhältnissen zwischen den Atomen ab. Die intermetallischen Phasen bilden ein Mittel zwischen metallischer und kovalenter Bindung, so daß auch m und n für diesen Anwendungsfall einen Mittelwert annehmen. Der Wert m ist für die beiden Bindungsarten = 1, n ändert sich für reine Werkstoffe auf n = 3 bei metallischer Bindung und auf n = 10 bei kovalenter Bindung. Bei Van der Waals Bindungen beträgt m = 6 und n = 12. Die Gleichung (9) wird für m = 1 umgeformt:

$$\frac{\sigma_{max}}{E} = \left[4(1+n)^{-(1+n)}\right]^{\frac{1}{n-1}} \tag{10}$$

σ_{max} wird zu 14,2 GPa mit n = 12 bestimmt. Nach Hong et. al. /24/ läßt sich die spezifische Oberflächenenergie γ über folgende Gleichung bestimmen:

$$\sigma_{max} = \frac{\gamma}{el} \tag{11}$$

Die Länge l ist ein Maßstabsfaktor, der mit 0,65 Å für $TiSi_2$ im Vergleich zu $MoSi_2$ abgeschätzt wurde. e ist die Eulersche Zahl 2,7183. So läßt sich γ zu 2,51 J/m^2 berechnen, dies ist für diesen Werkstoff ein plausibler Wert. n hat den Wert 12, der aus den Daten von $MoSi_2$ geschlossen wurde. Die Sinterergebnisse in Gleichung (8) eingesetzt, werden in Abbildung 15 dargestellt:

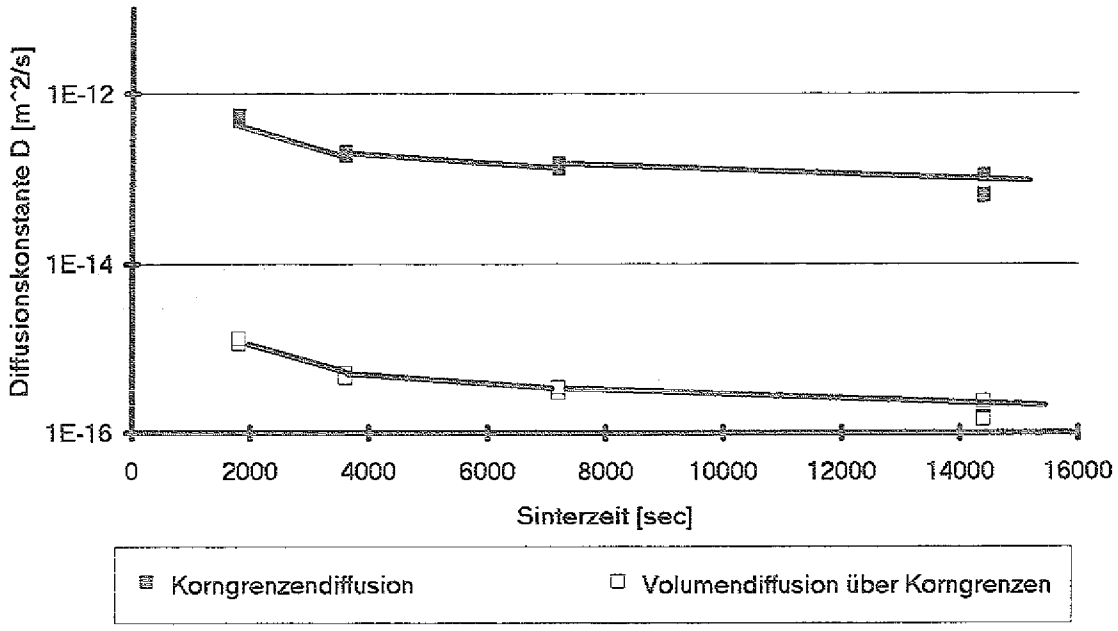


Abbildung 15: Veränderung des Diffusionskoeffizienten D über die Sinterzeit bei 1486° C im Vakuum

Die Veränderung der Diffusionskonstanten wird durch die Geometrie der Pulverpartikel verursacht, die nicht in den Gleichungen berücksichtigt ist. Die Vieleckigkeit der Partikel läßt sich nur über eine Funktion in der Sintergleichung genau erfassen, die in weiteren Versuchen bestimmt werden müßte. Vergleicht man die Werte für die Diffusionskonstanten bei 1486° C mit denen in der Literatur /46/, so zeigt sich, daß der Sintervorgang durch Oxyde auf der Oberfläche der Pulverkörner bestimmt ist. Bei dieser Temperatur ist das Siliziumoxyd /32/ bereits flüssig, so daß die Oberflächen mit Siliziumoxyden bedeckt sind und den Vorgang beeinflussen. Unter polarisiertem Licht fällt der hohe Oxydanteil im Pulver als verteilter glasiger Einschluß im Schliffbild der Sinterprobe auf.

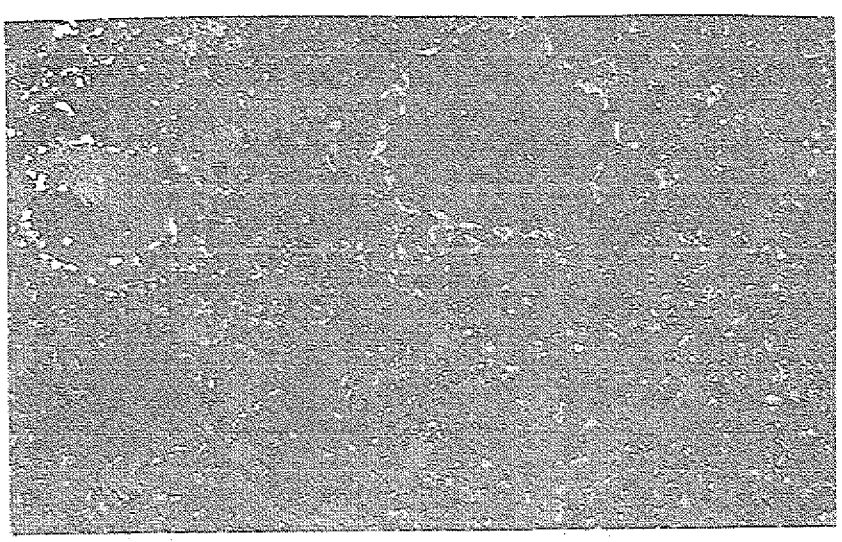


Abbildung 16: $TiSi_2$ Pulver 1 Sinterprobe nach 4 h Sinterzeit unter polarisiertem Licht bei 300 facher Vergrößerung

4.3. Ti_5Si_3

Nach ersten Versuchen mit Pulverschüttungen in Wolframtiegeln im Vakuum bei unterschiedlichen Temperaturen bis 2000° C und Haltezeiten bis zu 4 h wurden Sinterdichten von etwa 75 - 80 % der theoretischen Dichte von 4,29 g/ccm erreicht. Bei Temperaturen über 2000° C dampfte so viel Silizium ab, daß die Scheibe für die Temperaturmessung mit dem Pyrometer beschlug und die Temperatur im Ofen nicht mehr exakt bestimmt werden konnte. Da der Ofen die Leistung bei den Versuchen auf einen zu hohen Wert regelte, stieg die Temperatur über den Schmelzpunkt von Ti_5Si_3. Dabei wurde auch der Tiegel aus Molybdän angeschmolzen, da der Tiegelwerkstoff mit dem flüssigen Ti_5Si_3 niedrigschmelzende Silizide bildete.

Um die Sinteraktivität bei niedrigeren Temperaturen zu verbessern, wurde eine Pulverfraktion von kleiner 25 µm Durchmesser verwendet. Mit diesem Pulver wurden uniaxial Zylinder gepreßt, um feste Pulverkörper zu erhalten. Dadurch ließen sich schon dichtere Sinterkörper erzeugen mit Dichten um 90 % der theoretischen Dichte. Um ein Abdampfen von Silizium zu vermeiden, wurde statt Vakuum ein Argonüberdruck verwendet. Eine Versuchsreihe mit kaltisostatisch gepreßten Proben aus Pulver 3 ergab, daß bei 1900° C und 1080 mbar Argondruck nur eine langsame Verdichtung stattfindet, die wohl nur über reine Diffusion abläuft. Nach 14 h ist eine Dichte von 95,6 % der theoretischen Dichte von 4,29 g/ccm erreicht.

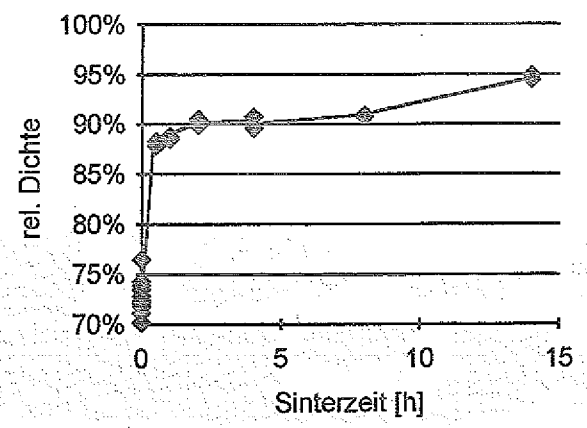


Abbildung 17: Verdichtungsverhalten von Ti_5Si_3 Pulver 3 bei 1900° C unter 1080 mbar Argon

Die Aufheiz- und Abkühlrate zu den Sinterläufen wurde so gewählt, daß sich beim Abkühlen keine großen Risse in der Probe einstellen sollten. In Tabelle 10 ist der Sinterlauf beschrieben.

Schritt	Temperatur	Aufheizrate	Zeit
1	20 - 600° C	20 K/min	29 min
2	600 - 1400° C	10 K/min	1 h 20 min
3	1400 - 1900° C	5 K/min	1 h 40 min
4	1900° C	0 K/min	30 min, 1 h, 2 h, 4 h, 8 h, 14 h
5	1900 - 20° C	5 K/min	6 h 16 min

Tabelle 10: Sinterlauf von Ti_5Si_3 mit verschiedenen Haltezeiten bei 1900° C

Vergleicht man die Schliffbilder der Proben nach 14 h Sinterzeit, so sieht man noch eine ziemlich ausgeprägte Porosität. Unter dem Lichtmikroskop sieht man schon einige Risse, die zunächst wie Korngrenzen aussehen.

Abbildung 18: Ti_5Si_3 Pulver 3 nach 14 h Sinterzeit

Durch Aufdampfen einer ZnSe Interferenzschicht auf die Probenoberfläche lassen sich die Körner sichtbar machen. Fremdphasen treten deutlich hervor. Die Körner sind als große flächige Gebilde zu sehen, was darauf hindeutet, daß sie deutlich vergröbert sind. Mitten

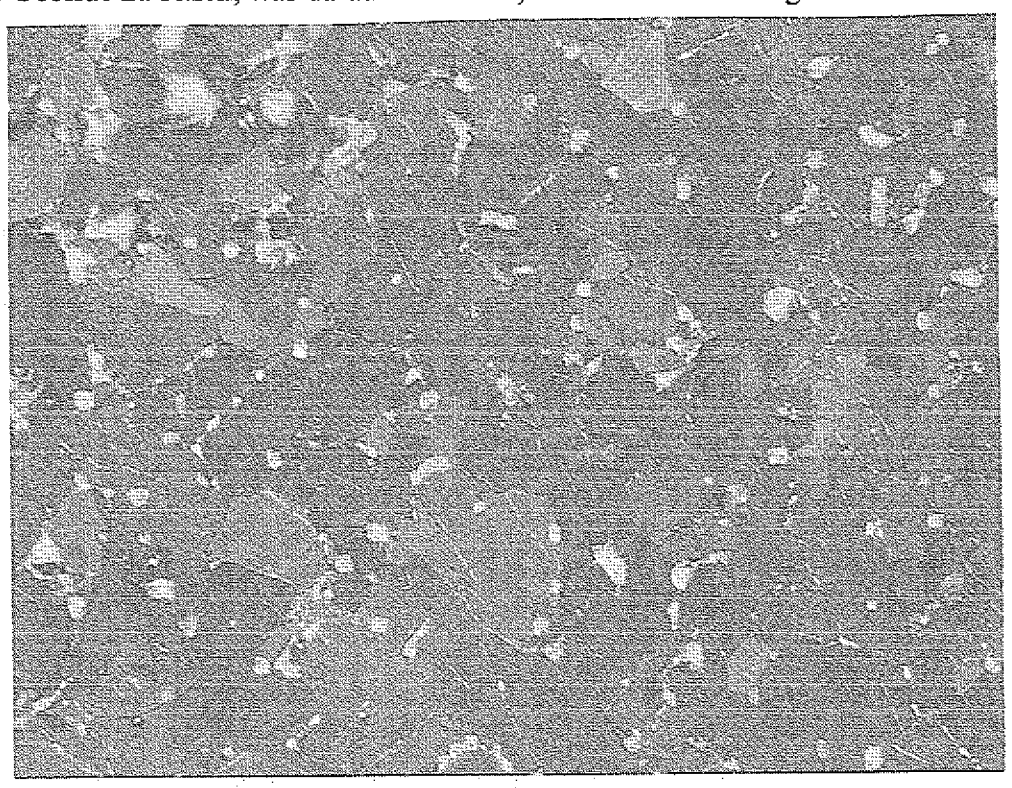


Abbildung 19: Ti_5Si_3 nach 14 h Sinterzeit polarisiertes Licht.

durch die Körner verlaufen Risse. Die Einschlüsse an Oxyden sind als weiße helle Punkte sichtbar und teilweise sehr groß. Die Poren liegen überwiegend am Rand der Körner. Nur wenige Poren sind in große Körner eingeschlossen.

Um eine schnelle Verdichtung von Ti_5Si_3 zu erreichen, muß die Verdichtung des Pulvers durch heißisostatisches Pressen erfolgen. Hierzu wird das Pulver in einer Kapsel verschlossen, damit der Gasdruck von außen auf das Pulver gleichmäßig wirksam werden kann. Der Sintervorgang läuft bei etwa 1900° C und 1700 bar Gasdruck ab. Auf diese Weise lassen sich die Proben zwar schnell verdichten, die Rißbildung in den HIP Proben läßt sich jedoch nicht unterdrücken.

Bestimmt man hier den Diffusionskoeffizenten aus den Sinterdaten, so stellen sich die gleichen Hindernisse wie bei$TiSi_2$ dar: Es gibt keine Literaturangaben über die Trennbruchfestigkeit und die spezifische Oberflächenenergie. Die fehlenden Daten werden daher mit denselben Gleichungen wie bei $TiSi_2$ abgeschätzt. Daraus ergibt sich für die Trennbruchfestigkeit ein Wert von 7,86 GPa bei einem n = 12 und für die spezifische Oberflächenenergie 1,39 J/m^2. Die Länge L ist wieder mit 0,65 Å im Vergleich zu $MoSi_2$ abgeschätzt worden.

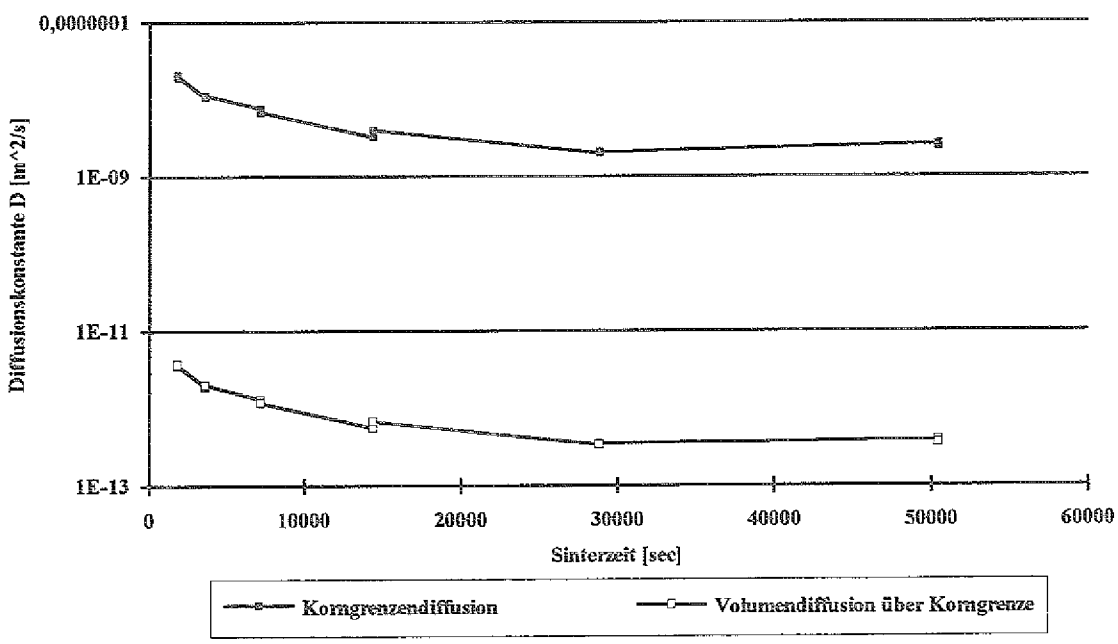


Abbildung 20: Veränderung des Diffusionskoeffizienten während des Sintervorganges von Ti_5Si_3 Pulver 4 bei 1900° C unter 80 mbar Argondruck

Der hohe Anfangswert des Diffusionskoeffizienten zu Beginn des Sintervorganges geht wohl auf den starken Volumenschwund in dieser Phase des Sinterprozesses zurück. Die Oberflächen der Pulverpartikel sind durch den Mahlvorgang noch so aktiviert, daß der Sintervorgang beschleunigt wird. Durch den Verzicht auf die Beschreibung des Geometrieeinflusses in den Gleichungen sinkt der Diffusionskoeffizient D mit zunehmender Sinterzeit ab. Nach ca. 8 h stabilisiert sich der Diffusionskoeffizient D. Mit der weiteren Sinterzeit geht ein Kornwachstum einher, das aber kaum noch zu einer weiteren Verdichtung beiträgt.

Nach dem Diagramm ist die Korngrenzendiffusion der dominierende Faktor im Verdichtungsmechanismus für Ti_5Si_3 Pulver. Da aber zum Sintern verschiedene Diffusionsmechanismen

beitragen /10/, ist eigentlich eine Aufteilung der Diffusionskoeffizienten für die Volumen- und die Korngrenzendiffusion nötig. Die Erfassung der einzelnen Anteile ist aus diesen Daten nicht möglich, so daß auch eine Aufteilung in die beiden Anteile nicht möglich ist. /28/

Vergleicht man den Korngrößeneinfluß und die Anfangsdichte auf den Diffusionskoeffizienten D, wie in Abbildung 21 dargestellt, so stellt sich heraus, daß mit einer Zerkleinerung des Pulvers die Sinteraktivität und damit der Diffusionskoeffizient vergrößert wird. Ob ein dichter Körper entsteht, wird maßgeblich durch die Anfangsdichte beeinflußt, da der Diffusionskoeffizient der Schüttungen weit unterhalb der der Presslinge liegt. Der Gewinn an Oberflächenaktivität durch die Zerkleinerung der Pulverpartikel wird durch die großen Wege in den Schüttungen beim Sintern zunichte gemacht. Durch den Pressvorgang werden so enge Kontakte hergestellt, daß der Sinterprozeß erleichtert wird und vorhandene Sauerstoffbelegungen auf der Oberfläche aufgerissen werden. Der Dichte- und der Geometrieeinfluß für den Sintervorgang ist durch diese Überlegungen nicht zu unterschätzen. Ein Vergleich der Diffusionsdaten mit denen von Sauerstoff in Titan und Silizium zeigt, daß die Zahlen etwa in derselben Größenordnung liegen wie die berechneten Werte. /32/ Damit scheint sich der Verdacht zu erhärten, daß die Oberflächen mit Sauerstoff belegt sind und den Sintervorgang beeinflussen.

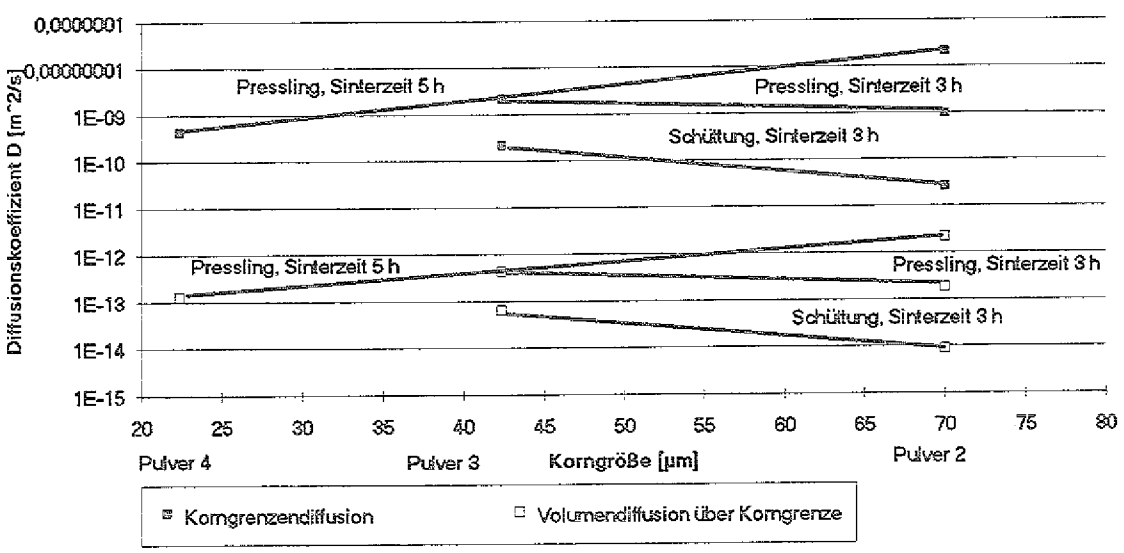


Abbildung 21: Vergleich der Diffusionskoeffizienten von Ti_5Si_3 Pulver bei verschiedenen Korngrößen (Pulver 2 - mittlere Partikelgröße 70 µm, Pulver 3 - 43 µm und Pulver 4 - 22 µm), Sinterzeiten und Anfangsdichten

Die Umkehrung der Sintereigenschaften des feinen Pulver 3 (mittlere Korngröße 25 µm) ist auf die Passivierung der Oberflächen durch den Siebvorgang zurückzuführen, da durch die intensive Bewegung der Teilchen aneinander an Luft die Oberflächen mit Sauerstoff belegt wurden.

4.4. $MoSi_2$

Über das Sinterverhalten von $MoSi_2$ findet man der Literatur eine Reihe von Untersuchungen. Schnabel /53/ beschreibt in seiner Dissertation 1965, daß das Sinterverhalten von $MoSi_2$ sehr stark von der Korngröße und von der Korngrößenverteilung abhängt. Die Sintertemperatur liegt nach seinen Angaben bei 1650° C für uniaxial gepreßte Knopfproben unter einer Wasserstoffatmosphäre. Mit einer Haltezeit von einer Stunde ließen sich bei diesen Bedingungen Dichten von 97 % der theoretischen Dichte von 6,24 g/ccm erreichen. Als optimale Sinterbedingungen stellte sich für kaltisostatisch gepreßte Proben eine Temperatur von 1700° C über eine Haltezeit von 2 h in einer Wasserstoffatmosphäre heraus.

Um die Sinteraktivität des $MoSi_2$ Pulvers 1 zu bestimmen, wurden zunächst Sinterversuche bei unterschiedlichen Temperaturen bis 1900° C im Vakuum gemacht. Dabei ließ sich das Pulver 1 im Vakuum nur auf eine Dichte von 90% der theoretischen Dichte verdichten. Die Schliffbilder zeigten nach den Versuchen noch eine hohe Porosität.

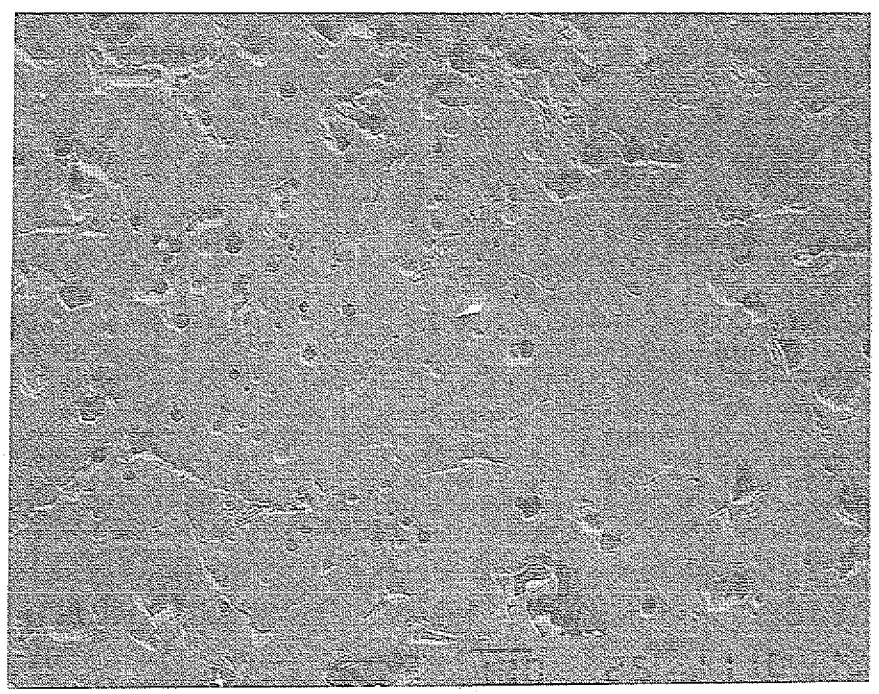


Abbildung 22: Schliffbild von $MoSi_2$ Pulver 1 nach 15 min Sinterzeit bei 1900° C

Aufgrund der hohen Verunreinigungen an Sauerstoff in Pulver 1 besteht die Gefahr, daß sich Mo_5Si_3 bildet, welches einen niedrigeren Schmelzpunkt hat. Damit kann es zu einer Schmelze kommen, bei der der Tiegel zerstört wird.

Im Rahmen dieser Arbeit wurde ebenfalls eine Sinterreihe mit kaltisostatisch gepreßten Proben aus Pulver 3 über verschiedene Haltezeiten bei 1600° C gemacht. Statt Wasserstoff wurde ein Argonpartialdruck von 80 mbar angelegt. Der Verlauf der Temperatur über die Zeit ist in Tabelle 11 wiedergegeben.

Schritte	Temperaturschritte [° C]	Aufheizrate [K/min]	Zeit [min]
1	20 - 600	10	58
2	600	0	30
3	600 - 1400	5	160
4	1400 - 1600	2	100
5	1600	0	30; 60; 120; 240
6	1600 -20	5	316

Tabelle 11: Temperaturverlauf zum Sintern unter 80 mbar Argonpartialdruck

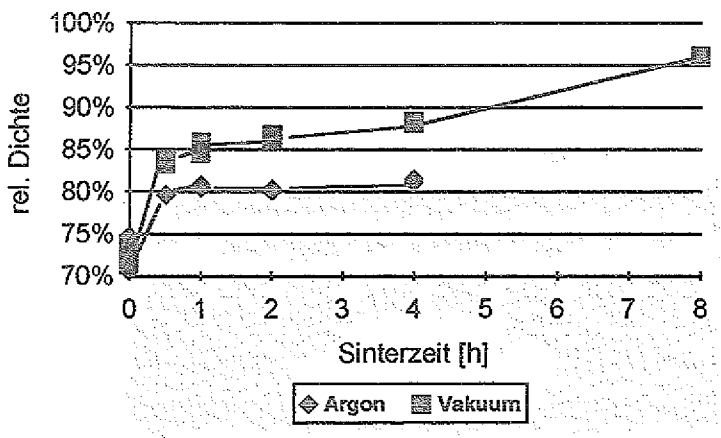


Abbildung 23: Sinterverhalten von $MoSi_2$ bei verschiedenen Haltezeiten bei 1600° C unter Argon und Vakuum

Dabei zeigte sich, daß nach einer Stunde Sinterzeit in einer Argonatmosphäre keine weitere Dichtesteigerung mehr möglich ist. Die Dichte erreicht lediglich 80% der theoretischen Dichte.

Daher wurde eine Versuchsreihe unter Vakuum durchgeführt, wobei auch der Temperaturverlauf verändert wurde. Der Verlauf ist in Tabelle 12 dargestellt:

Schritte	Temperaturschritte [° C]	Aufheizrate [K/min]	Zeit [min]
1	20 - 800	10	78
2	800 - 1000	4	50
3	1000 - 1700	2,5	280
4	1700	0	30; 60;120; 240
5	1700 - 20	5	336

Tabelle 12: Temperaturverlauf zum Sintern unter Vakuum

Unter diesen Bedingungen wurden Dichten bis etwa 95 % der theoretischen Dichte erreicht. Die dann immer noch vorhandenen Poren führt Fitzer /15/ auf das Abdampfen und Konden-

sieren von Silizium zurück. Ebenso ist der Einschluß von MoO_3 in den Poren denkbar, das schon bei 600° C abdampft und daher im Inneren der Pore einen erheblichen Dampfdruck aufbauen könnte.

Proben mit einer Dichte von 97 % lassen sich sicher nur über HIP erreichen. Die Proben enthalten jedoch Einschlüsse aus Silizium- und Molybdänoxyden, da diese nicht aus der Kapsel entweichen können.

Wie bei den Sinterversuchen mit $TiSi_2$ und Ti_5Si_3 wurde bei $MoSi_2$ der Diffusionskoeffizient der Korngrenzen- und der Volumendiffusion bestimmt. Im Gegensatz zu den Titansiliziden ist hier die spezifische Oberflächenenergie γ bekannt und kann daher zur Bestimmung miteinbezogen werden. /24/

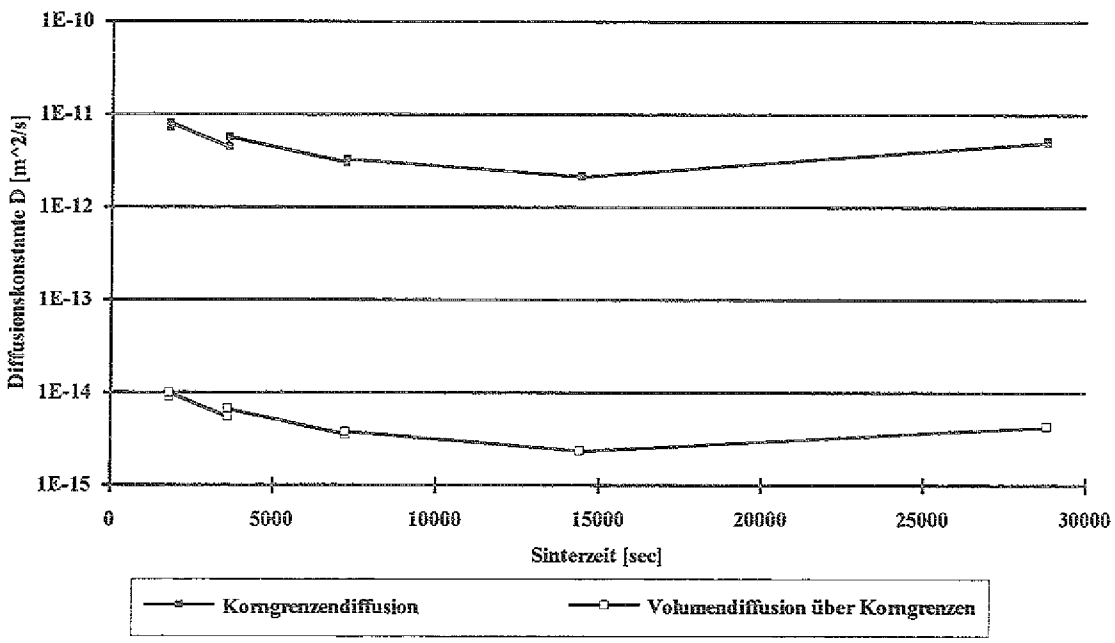


Abbildung 24: Vergleich der Diffusionsmechanismen bei der Sinterung von $MoSi_2$ Pulver 3 bei 1700° C im Vakuum bei verschiedenen Sinterzeiten von 30 min bis 8 h

Die ermittelten Diffusionskoeffizienten D liegen bei der Korngrenzendiffusion über den Werten der Literatur /31/, bei der Volumendiffusion unterhalb. Diese Unterschiede lassen sich aus den unterschiedlichen Meßmethoden für die Koeffizienten erklären. Die Abnahme des Diffusionskoeffizienten im Verlauf des Sinterprozesses läßt sich auf die Verringerung der Oberflächenenergie an den gemahlenen Pulveroberflächen zurückführen. Nach etwa 4 h stellt sich ein konstanter Wert ein.

Zusätzlich wurden mit dem $MoSi_2$ - Pulver 1 Sinterversuche bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt, um die Verdichtung des $MoSi_2$ zu verbessern, da noch sehr viele Poren in den Sinterkörpern zurückblieben. Diese Sinterergebnisse lassen sich für die Bestimmung der Aktivierungsenergie Q und des Diffusionskoeffizienten D_0 nutzen. Der Diffusionskoeffizient D läßt sich durch folgende Gleichung beschreiben.

$$D = D_0 \, e^{-\frac{Q}{RT}} \qquad (12)$$

Abbildung 25 stellt die Ergebnisse in der Form dar, wie sie zur Bestimmung der Aktivierungsenergie Q und des Diffusionskoeffizienten D_0 nötig sind. In Gleichung (13) ist der Ansatz zur Beschreibung der Kurve wiedergegeben.

$$\ln D = \ln D_0 - \frac{Q}{R}\frac{1}{T} \qquad (13)$$

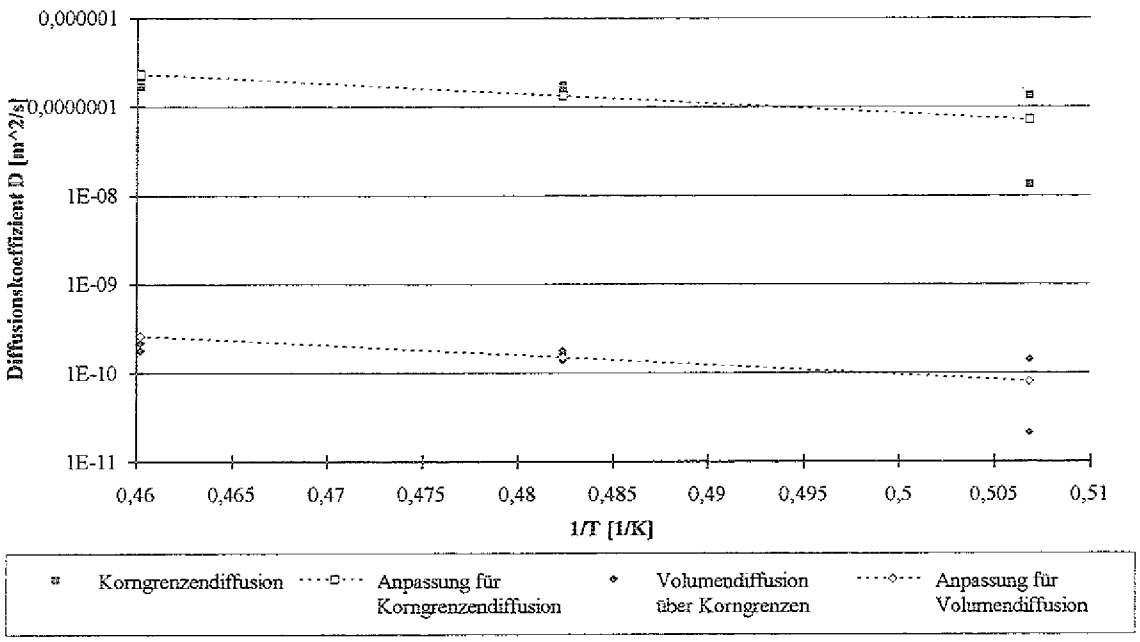


Abbildung 25: Vergleich der Diffusionskoeffizienten bei unterschiedlichen Temperaturen von 1500° C bis 2000° C mit Pulver 1

Die erwartete Vergrößerung des Diffusionskoeffizienten bei steigender Sintertemperatur tritt ein. Eine exakte Bestimmung der Aktivierungsenergie und des Diffusionskoeffizienten D_0 ist nicht möglich, da die Sinterzeiten zu häufig geändert wurden. Die in der Abbildung 25 vorgenommene Anpassung ergibt für die beiden Diffusionswege folgende Werte:

Korngrenzendiffusion: $D_0 = 0{,}882\ m^2/s$, $Q = 273{,}37$ kJ/mol
Volumendiffusion: $D_0 = 8{,}23\ 10^{-5}\ m^2/s$, $Q = 230{,}67$ kJ/mol

Bei dem Vergleich mit Werten von $D_0 = 0{,}13\ cm^2/sec$ und $Q = 244{,}11$ kJ/mol für die Diffusion des Sauerstoffs durch Silizium fällt eine starke Übereinstimmung der Ergebnisse auf./49/ Dies läßt eine Schicht Sauerstoff auf der Oberfläche der Pulverpartikel vermuten, die den Sinterprozeß beeinflußt. Damit deutet sich ein höherer Aufwand für die Herstellung und Verarbeitung unter Vakuum oder Schutzgas solcher hochreaktiven Werkstoffe an. Mit reineren Pulvern werden die Konstanten D_0 und Q ihren Wert noch verändern.

4.5. Zusammenfassung

In diesem Kapitel wurden die Sinterergebnisse von Schüttungen und Presslingen der drei untersuchten Silizide vorgestellt. Mit Presslingen wurden Sinterreihen durchgeführt, die anhand der vorgestellten Gleichungen in Diffusionskoeffizienten für die Volumendiffusion von Korngrenze zur Korngrenze und für die Korngrenzendiffusion umgerechnet wurden. Diese berechneten Diffusionskoeffizienten weisen noch Geometrieeinflüsse auf, da sie eigentlich über den gesamten Sinterzeitraum konstant sein müßten. Der Geometrieeinfluß ist jedoch nicht durch die Untersuchungsergebnisse exakt bestimmbar. Die einzelnen Meßpunkte weisen Unsicherheiten durch die Zusammensetzung der Pulver auf, da die Sauerstoff-verunreinigung für den Sintervorgang nicht zu vernachlässigen ist. Die Partikelform ist so unregelmäßig, daß diese nur schwer statistisch zu erfassen ist. Für das $MoSi_2$ Pulver 1 wurde zusätzlich die Aktivierungsenergie Q und der Diffusionskoeffizient D_0 bestimmt. Durch den Vergleich mit dem Diffusionskoeffizenten D_0 und der Aktivierungsenergie Q für die Diffusion von Sauerstoff in Silizium liegt der Schluß nahe, daß für dieses $MoSi_2$ Pulver der Sintervorgang stark durch die Sauerstoffbelegung der Partikeloberflächen beeinflußt wurde, da der Diffusionskoeffizient und die Aktivierungsenergie der Diffusion von Sauerstoff in Silizium zwischen den berechneten Werten für die Korngrenzendiffusion und die Volumen-diffusion liegen.

In den Sinterreihen ließen sich durch die Darstellungen der beiden möglichen Diffusions-koeffizienten gewisse äußere Übereinstimmungen bei allen drei Siliziden erkennnen. Alle Kurven weisen eine gewisse Parallelität auf, zunächst einen Abfall und nach sehr langen Sinterzeiten eine leichten Anstieg der Diffusionskoeffizienten. Ein Vergleich der Quotienten aus Korngrenzen- und Volumendiffusion der jeweiligen Silizide führt zu keinem Ergebnis, da die Schwankung zwischen den Werten der einzelnen Silizide doch zu groß ist. Daher läßt sich nicht von dem $MoSi_2$ bestimmenden Sintermechanismus auf den von $TiSi_2$ und Ti_5Si_3 schließen. Der für $MoSi_2$ gezeigte Einfluß des Sauerstoffs und der Oxyde auf den Sinter-vorgang kann auch für das Sintern von $TiSi_2$ und Ti_5Si_3 nicht ausgeschlossen werden.

5. Herstellung von Formkörpern mit dem Metallformspritzen

5.1. Beschreibung des Verfahrens

Das Metallformspritzen wurde 1980 als neues Formgebungsverfahren für die Pulvermetallurgie von Wich /63/ in den USA zum Patent angemeldet. Kern des Verfahrens ist das Mischen eines Metallpulvers mit soviel Kunststoff als Binder und Gleitmittel, daß das Gemisch in einer Kunststoffspritzmaschine in eine Form gespritzt werden kann. Anschließend wird der Kunststoff wieder aus dem Formkörper durch Verdampfen entfernt. Das entbinderte Formteil kann nun gesintert werden. Die Vorteile gegenüber der bisherigen Pulvermetallurgie liegen in der Möglichkeit der größeren Formenvielfalt. Nun lassen sich auch Bauteile fertigen, die von der Geometrie her nur mit Kunststoffen möglich sind, wie z.B. dünnwandige schmale Bauteile, metallene Kleinteile für die Feinmechanik oder Bauteile mit großen Querschnittsänderungen. Die einzelnen Verfahrensschritte werden in den nächsten Abschnitten näher vorgestellt und untersucht. Zunächst soll aber auf die wichtigsten Parameter eingegangen werden, die das Verfahren maßgeblich beeinflußen. Dies sind das Druck - Temperatur - Ausdehnungsverhalten, die Wärmeleitfähigkeit und das Fließverhalten des Feedstock und des Binders.

5.2. Die wichtigsten Prüfparameter für das Metallformspritzen

5.2.1. Das Druck - Temperatur - Volumen - Verhalten

Das Ausdehnungsverhalten des Feedstocks und des Binders ist für den Spritzvorgang wichtig, um den Schrumpf und die Spannungen im Inneren des Bauteils abzuschätzen. Der Binder hat einen um den Faktor 100 größeren Ausdehnungskoeffizienten als das Pulver. Das Ausdehnungsverhalten wird deutlich an der Änderung des spezifischen Volumens. Für den Feedstock setzt sich das spezifische Volumen bei einem bestimmten Druck und einer bestimmten Temperatur aus dem Volumen des Binders und des Pulvers zusammen. /18/

$$v(T,p) = v_B(T,p) + v_P(T) \qquad (14)$$

Da das Pulver inkompressibel ist, kann der Druckeinfluß auf die Änderung des spezifischen Volumens vernachlässigt werden. Damit wird in der Gleichung deutlich, wie stark der Binder das Ausdehnungsverhalten unter Druck und Temperatur beeinflußt.

Der Einfluß des Drucks auf das Volumen des Feedstocks wird im PVT Diagramm dargestellt. /41/ In diesem Diagramm ist die spezifische Volumenänderung über die Temperatur aufgetragen bei verschiedenen Drücken. Mit steigender Dichte des Feedstocks sinkt wegen des Pulvers das spezifische Volumen. Damit wird gleichzeitig die Änderung des spezifischen Volumens über die Temperatur und den Druck geringer.

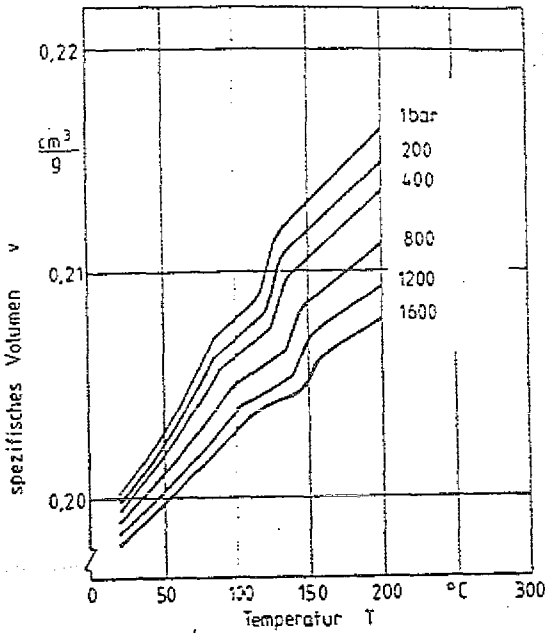


Abbildung 26: PVT Diagramm von Carbonyleisen mit 40 Vol.% eines Olefinbinders /2/

Der steile Anstieg des spezifischen Volumens im Temperaturbereich vor dem Schmelzpunkt bei etwa 140° C entsteht durch das Aufschmelzen des kristallinen Anteils des Binders. Die verwendeten Polyolefinbinder, wie z. B. Wachse, sind so regelmäßig im Aufbau der Molekülketten, daß sie kristallähnliche Strukturen im erstarrten Zustand aufbauen. Um den ungeordneten Zustand der Schmelze zu erhalten, dehnen sich die kristallinen Bereiche so stark aus, daß sie frei beweglich werden. Wird die Schmelze wieder abgekühlt, wirken die Pulverkörner im Feedstock als Kristallisationskeime. (/42/) Durch steigenden Druck auf den Feedstock entsteht eine Verschiebung des Schmelz - bzw. des Erstarrungspunkts zu höheren Temperaturen, da das freie Volumen zwischen den Molekülketten in der Schmelze vermindert wird. Die Molekülketten werden in eine kristalline Struktur gepresst. Aufgrund der Kompressibilität des Binders kann ein Teil der Schwindung beim Abkühlen durch die Kompression des Binders ausgeglichen werden. Das Polymethylmetacrylatgemisch hat keinen Kristallsprung.

Für die Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten eines Feedstocks muß im besonderen der Volumenanteil des Binders in die Überlegung eingehen. Der Ausdehnungskoeffizient des Feedstocks setzt sich dementsprechend aus den Ausdehnungskoeffizienten der Einzelkomponenten zusammen. Für den linearen Teil des Ausdehungskoeffizienten muß er aus der Volumenvergrößerung über die Temperatur und den Druck bestimmt werden. Der Rechengang lautet wie folgt:

$$\rho(T_1) = \rho(T_0)\frac{1}{\left(1+\alpha(T_1 - T_0)\right)^3} \qquad (15)$$

Dichteänderung über die Temperatur

$$\rho_F(T) = \frac{\rho_B(T)\rho_P(T)}{\rho_B(T)\psi_P + \rho_P(T)\psi_K} \tag{16}$$

Dichteberechnung für den Feedstock bei einer Temperatur

$$\alpha = \left(\left(\frac{\rho_F(T_0)}{\rho_F(T_1)} \right)^{\frac{1}{3}} - 1 \right) \frac{1}{T_1 - T_0} \tag{17}$$

Berechnung des Ausdehnungskoeffizienten aus den Dichten über ein Temperaturintervall

Die 3. Potenz zur Bestimmung der Dichte bei erhöhter Temperatur kommt aus der Berechnung der vergrößerten Volumina bei einer angenommenen isotropen Ausdehnung der jeweiligen Komponenten. So läßt sich über das Ausdehnungsverhalten der Einzelkomponenten gut das Verhalten des Feedstocks abschätzen.

Das bedeutet auch, daß beim Abkühlprozeß der Binder einen größeren Schrumpfungsweg zurücklegt als das Pulver. Bei einer gleichmäßigen Abkühlung zieht sich der Binder nach innen zusammen. Dabei rücken die Pulverkörner näher aneinander. Stoßen die Pulverkörner aufeinander, muß der Binder beim weiteren Schrumpfen auf den Oberfächen der Pulverkörner abgleiten. Sobald der Binder soweit erstarrt ist, daß er sich nicht mehr verformen kann, treten Spannungen auf, die im Lauf der Zeit durch Relaxation langsam abgebaut werden.

5.2.2. Die Wärmeleitfähigkeit des Feedstocks

Die Wärmeleitfähigkeit beeinflußt das Fließverhalten des Feedstocks erheblich. Sie sorgt für die schnelle Wärmeabfuhr in die Form, und der Feedstock erstarrt schneller. Kunststoffe haben eine Wärmeleitfähigkeit weit unter der von Metallen bei etwa 0,25 W/mK. Durch das Metallpulver wird die Wärmeleitfähigkeit erheblich angehoben. Um eine Abschätzung der Wärmeleitfähigkeit aus der Leitfähigkeit des Binders und der des Pulvers zu haben, muß ein geeignetes Modell für die Zusammenschaltung der beiden Stoffe gefunden werden. Im Feedstock stehen je nach Menge des Binders die Pulverkörner im Kontakt miteinander. Aufgrund der hohen Leitfähigkeit des Pulvers bilden die Kontaktstellen Wärmeleitbrücken, die den Feedstock durchziehen. Daneben gibt es Pulverkörner, die durch den Binder voneinander isoliert sind. Je höher der Füllgrad wird, desto mehr gleicht sich die Wärmeleitfähigkeit des Feedstocks dem des Metallpulvers an.

Um eine Abschätzung zu erhalten, kann zunächst mit der Gleichung (18) nach Maxwell gerechnet werden, die gute Näherungen für die Feedstocks bis etwa 30 Vol.% Pulver bietet. Bei Füllstoffanteilen von mehr als 30 Vol.% Pulver weichen die gemessenen Werte jedoch erheblich von den berechneten ab./40/

$$\lambda_V = \frac{2\lambda_M + \lambda_F - 2\varphi_F(\lambda_M - \lambda_F)}{2\lambda_M + \lambda_F + \varphi_F(\lambda_M - \lambda_F)} \cdot \lambda_M \tag{18}$$

λ_M bezeichnet die Wärmeleitfähigkeit der Matrix, λ_F die des Füllstoffs, λ_V die der Mischung und φ_F den Volumenanteil des Füllstoffs.

Besser geeignet ist die Gleichung nach Lewis/Nielsen, die halb empirisch auf die Mischung der Wärmeleitfähigkeit eingeht.

$$\lambda_{PM} = \lambda_M \left[\frac{1 + AB\varphi_F}{1 - B\omega\varphi_F} \right] \tag{19}$$

Sie berücksichtiget die Gestalt und die Anordung der Pulverteilchen in dem Parameter A, der eine Funktion des Längen - Durchmesserverhältnisses ist.

$$A = f\left(\frac{L}{D}\right) \tag{20}$$

A, B und ω sind in Tabellen abgelegte Faktoren, die die Packungsdichte und die Geometrie des Füllstoffs berücksichtigen.

$$B = \frac{\lambda_F / \lambda_M - 1}{\lambda_F / \lambda_M + A} \tag{21}$$

$$\omega \approx 1 + \left(\frac{1 - P_m}{P_m}\right)\varphi \tag{22}$$

Dabei ist zu beachten, daß der Faktor P_m, die maximale Packungsdichte, die Wärmeleitfähigkeit sehr stark beeinflußt bei geringen Änderungen des Füllstoffanteils. Die berechneten Werte laufen je nach Packungsdichte auf Polstellen zu.

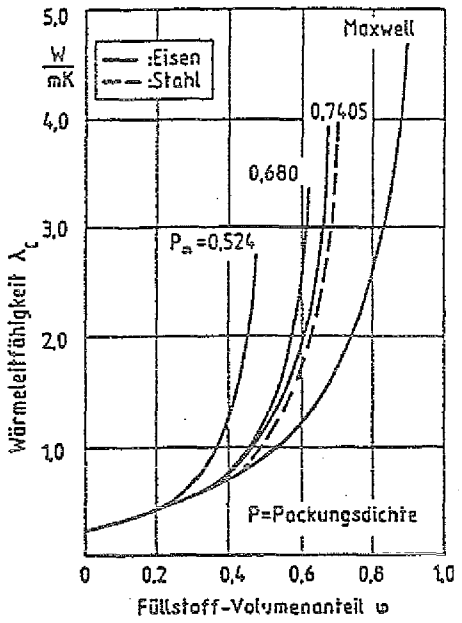


Abbildung 27: Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit nach Lewis/Nielsen und Maxwell/Eucken /41/

Messungen der Temperaturleitfähigkeit ergaben bei Feedstock aus $TiSi_2$ mit 35 Vol.% KFA - Binder folgenden Mittelwert 0,0138 cm^2/s.

Nach folgender Gleichung

$$a = \frac{\lambda}{c_p \rho} \tag{23}$$

läßt sich dieTemperaturleitzahl zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit λ nutzen. Die spezifische Wärme c_p wird durch die Mischungsregel

$$c_p(T) = \sum_i \psi_i c_{pi}(T) \tag{24}$$

hinreichend genau bestimmt. ψ ist der Gewichtsanteil des Füllstoffs, c_{pK} die spezifische Wärme des Kunststoffs, c_{pF} die spezifische Wärme des Füllstoffs, in diesem Fall des Metallpulvers. /40/

5.2.3. Das Fließverhalten gefüllter Kunststoffe

Voraussetzung für die Verarbeitung in der Kunststoffspritzgußmaschine ist die Fließfähigkeit des Feedstocks. Im allgemeinen wird die Fließfähigkeit mit der Viskosität η gekennzeichnet. Nach Newton wird die Viskosität in der Gleichung

$$\eta = \tau \frac{\partial y}{\partial \dot{x}} \qquad (25)$$

beschrieben für den Fall einer Flüssigkeit in einem Spalt zwischen einer bewegten und einer ruhenden Platte. Im Idealfall bildet sich ein gleichmäßiges Geschwindigkeitsgefälle von der bewegten Platte zur ruhenden aus. In diesem Geschwindigkeitsfeld werden die Flüssigkeitsteilchen parallel zu den Geschwindigkeitslinien geschert. Die Schubspannung τ entsteht aus der Geschwindigkeitsdifferenz über die Spaltbreite. Die Messung der Viskosität nach diesem Prinzip ist in einem Rotationsviskosimeter möglich, in dem ein Zylinder mitten in einem Becher dreht. Die Viskosität η bleibt in einer newtonischen Flüssigkeit über die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ konstant. /54/

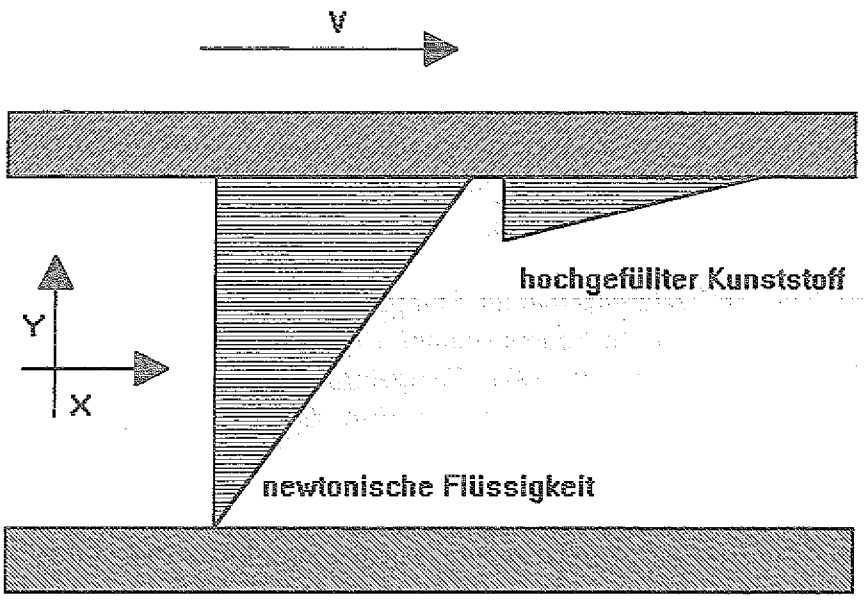


Abbildung 28: Geschwindigkeitsverteilung in einem Spalt bei einer newtonischen Flüssigkeit und einem hochgefüllten Kunststoff

In realen Flüssigkeiten wie z. B. Thermoplastschmelzen ändert sich die Viskosität η. Einmal sinkt sie mit zunehmender Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$, das andere mal steigt sie an. Das erste Verhalten wird als strukturviskoses Verhalten bezeichnet, das zweite als dilatantes. Die Viskosität η wird zu einer Funktion der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$.

$$\log \eta = f(\log \dot{\gamma}) \qquad (26)$$

Die Bestimmung der Funktion wird aus der Regressionsgraden der Schubspannung τ über die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ bestimmt. Die Regressionsgleichung wird dann in Gleichung (25) eingesetzt. Im allgemeinen handelt sich es bei den Regressionsgraden um Exponentialfunktionen, die mit Hilfe des Exponenten n eine Einteilung in die verschiedenen Bereiche ermöglichen:

Strukturviskos	Newtonisch	Dilatant
n < 1	n=1	n > 1

Bei Kunststoffschmelzen wurde auf den Begriff der scheinbaren Viskosität ausgewichen, mit dem die Schergeschwindigkeit auf die einer Newtonischen Flüssigkeit zurückgeführt wurde. Schümmer et al. /54/ führten hierfür den Begriff der repräsentativen Schergeschwindigkeit ein. Damit wird die Schergeschwindigkeit definiert, die durch die Annahme entsteht, daß es in einer Kapillare zwei Stromlinien gibt, die mit einer Newtonischen Strömung übereinstimmen. Die an dieser Stelle gemessene Schergeschwindigkeit wird so definiert:

$$\dot{\gamma} = \frac{\dot{V}}{R^3} \tag{27}$$

Die Viskosität η wird mit dieser Anpassung berechnet, um vergleichende Angaben über das Fließverhalten von Kunststoffschmelzen zu machen. /42/

Auf das Fließverhalten einer Kunststoffschmelze hat die Temperatur einen erheblichen Einfluß. Mit steigender Temperatur nimmt die Scherspannung τ und damit die Viskosität η in der Kunststoffschmelze erheblich ab. Durch eine exakte Temperatursteuerung läßt sich die Viskosität in weiten Bereichen noch in der Form steuern. Der Einfluß des Druckes geht im geringeren Maße auf das Fließverhalten ein. Die Viskositätsfunktion hat sich damit auf mehrere Variablen erweitert./42/

$$\eta = \tau^m e^{CP} e^{\frac{E(\Delta T_S)}{D+(\Delta T_S)}} \dot{\gamma}^{-n} \tag{28}$$

Die Konstanten C, D und E sowie die Exponenten m und n müssen durch entsprechende Meßreihen für den Kunststoff bestimmt werden.

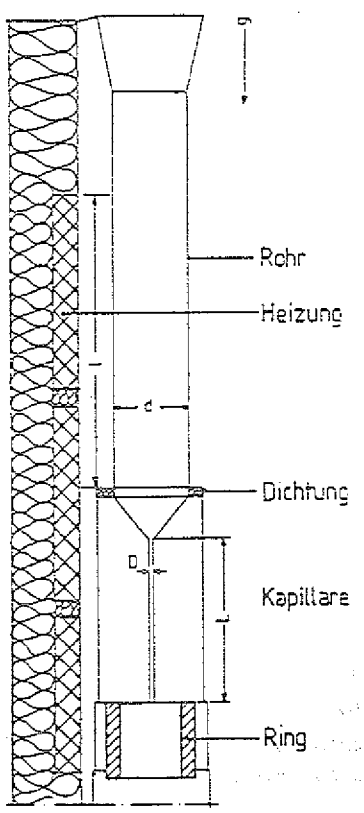
Die Fließeigenschaften verändern sich, wenn mit der Kunststoffschmelze ein Füllstoff aus Partikeln geschert wird. Im Spalt des Rotationsviskosimeters verhält sich der hochgefüllte Kunststoff deutlich anders als ein reiner Thermoplast. Es stellt sich ein Geschwindigkeitsgefälle wie auf der rechten Seite von Abbildung 28 ein. Der Binder wirkt weitgehend als Schmiermittel zwischen den Pulverkörnern und dem Meßzylinder. Im Meßspalt gleitet eine Randschicht an dem Drehkörper ab. Dahinter bleibt der Feedstock stehen. τ wird eine Funktion des Abstandes zur bewegten Wand. Die Scherung ist an der bewegten Wand am größten und fällt dann sehr steil ab. Wird der Widerstand im Feedstock durch die Pulverkörner größer als die Haftkräfte des Binders an den Drehkörper, so gleitet der Drehkörper im Feedstock in einer dünnen Schicht Binder ohne Pulver mitzuscheren. Nun wird ein niedriger Widerstand an dem Drehkörper gemessen, als eigentlich in dem Feedstock herrschen müßte. Da hier auf das System kaum Druckkräfte wirken, wird die Scherung des Feedstocks schon bei niedrigen Schergeschwindigkeiten abgebrochen.

Um dennoch das Fließverhalten eines Feedstocks zu beschreiben, müssen in der Meßvorrichtung ähnliche Verhältnisse geschaffen werden wie in der Spritzgußmaschine. Dies ist nur mit einem Kapillarviskosimeter möglich. In Bild 29 ist der Aufbau eines für die Beschreibung des Fließverhalten konstruierten Kapillarviskosimeters dargestellt /6/.

Der Feedstock wird mit einem Stempel durch eine Kapillare mit dem Durchmesser d gedrückt. Die Meßlänge der Kapillare ist L, der Druckabfall wird zwischen dem Kolbendruck und dem Umgebungsdruck bestimmt. Mit Heizmanschetten wurde die Meßtemperatur sichergestellt. Der Kolbendurchmesser wurde so gewählt, daß bei einem Kapillardurchmesser von 3 mm noch Schergeschwindigkeiten von 10^3 1/s realisiert werden konnten. Mit konventionellen Kapillarviskosimetern lassen sich diese Schergeschwindigkeiten bei einem solchen Kapillardurchmesser nicht mehr realisieren.

Der newtonische Ansatz zur Beschreibung der Viskosität geht von einer lineraren Geschwindigkeitsverteilung von der Mitte zur Wand hin aus. Reale Thermoplaste weichen von dieser Annahme bereits ab. Durch die Partikel in den gefüllten Kunststoffen wird der Widerstand durch Reibung größer und das Stömungprofil flacher, bis bei einem hochgefüllten Kunststoff nur an der Wand der Feedstock geschert wird und in der Mitte ein Pfropfen vorgeschoben wird. Dadurch wird der übrige Teil der Strömung nur minimal geschert. Das sich einstellende Geschwindigkeitsprofil wird als Propfenströmung bezeichnet. Durch die Bewegung der Pulverkörner untereinander kann die örtliche Scherung in dem hochgefüllten Kunststoff höher als an der Wand sein. Für die Berechnung der Viskosität η ist der Ansatz nach Newton hinfällig, da die Voraussetzung einer gleichmäßigen Geschwindigkeitsabnahme im Querschnitt nicht stimmt und auch nicht mit dieser Meßanordnung bestimmbar wird.

Abbildung 29: Aufbau eines Kapillarviskosimeters



Aussagen über das Fließverhalten werden durch die Beschreibung der Schubspannung τ und der Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ gemacht. Aus der Geometrie sind die Maße des Kolbens, der Kapillarlänge l und der Kapillardurchmesser d bekannt. Die Vorrichtung wurde auf einer Werkstoffprüfmaschine aufgebaut, so daß mit dem Kraftaufnehmer die Druckkraft F beim Herausschieben der Metallpulverbindergemische aufgezeichnet werden konnte. Über verschiedene Temperaturmeßstellen wurde die Meßtemperatur sichergestellt. Die Verfahrgeschwindigkeit des Kolbens wurde durch die Werkstoffprüfmaschine eingestellt und geregelt. Aufgrund der Gleichung

$$v_{Kol.} A_{Kol.} = \dot{V} = \bar{v}_{Kapill.} A_{Kapill.} \tag{29}$$

läßt sich der Volumenstrom $\dot{V}$ und die Strömungsgeschwindigkeit $\bar{v}_{Kapill.}$ in der Kapillare bestimmen. Die Schergeschwindigkeit $\dot{\gamma}$ läßt sich dann mit Gleichung (27) berechnen. Die Schubspannung τ wird über den Druckabfall zwischen Kapillareinlauf und -auslauf mit der Gleichung (30)

$$\tau = \frac{\pi}{8} R \frac{\Delta p}{l} \tag{30}$$

beschrieben, wobei Δp durch die Gleichung (31) dargestellt wird.

$$\Delta p = p_{Einlauf} - p_{Auslauf} = \frac{F_{Kolb.}}{A_{Kolb.}} \tag{31}$$

Die mit Gleichung (31) bestimmte Druckdifferenz stimmt nicht exakt mit der Druckdifferenz in der Kapillare überein, da im Bereich des Einlaufs Turbulenzen auftreten, die zu einem höheren Druckabfall führen. Der dabei entstehende Fehler ist für das Ergebnis des Fließverhaltens als gering einzustufen, da durch das kantige Pulver der Feedstock ungleichmäßig fließt. Eine konstante Temperatur über den Meßweg ist bei hohen Volumenströmen ebenso schwierig einzuhalten, da durch die hohe Reibung der Pulverkörner untereinander und an der Wand der Feedstock sich bei hohen Schergeschwindigkeiten aufheizt. Mit steigender Temperatur sinkt aber die Viskosität des Binders und damit des Feedstocks. Eine Einschränkung der Aussage über die Fließfähigkeit eines Feedstocks ist damit nicht gegeben.

5.3. Die Eigenschaften der Ausgangsstoffe

5.3.1. Das Pulver

Für die Verabeitung als MIM- und Sinterwerkstoff soll das Pulver bestimmte Eigenschaften aufweisen. Im günstigen Fall ist das Pulver kugelig, hat eine durchschnittliche Korngröße um 10 µm und kleiner. Je feiner das Pulver ist, desto besser sind die Oberflächen des fertigen Bauteils. Das feine Pulver verbessert auch die rheologischen Eigenschaften der Feedstocks. Es sollte an der Oberfläche nicht oxydieren, was zu einer Passivierung der Sintereigenschaften führt.

Es können aber auch Pulver mit einer unregelmäßigen Kornform wie die beschriebenen und verwendeten Silizide verarbeitet werden. Hierzu muß der Binderanteil entsprechend erhöht werden, um die Gleiteigenschaften zwischen den Pulverkörnern zu verbessern. Je nach Bindersystem lassen sich auch Pulver mit Korngrößen bis zu 230 µm Durchmesser verspritzen. Diese Korngrößen erfordern aber entsprechende Anpassungen am Extruder der Kunstoffspritzmaschine.

Für den Zusammenhalt nach dem Entbindern ist eine hohe Reibung zwischen den Pulverteilchen wünschenswert, da sonst die Proben auseinanderfallen. Dies steht im Widerspruch zu den Fließeigenschaften des Feedstocks, so daß hier ein Kompromiß gefunden werden muß. Kantige Pulver bieten den Vorteil der hohen Reibung, lassen sich aber nicht so gut verdichten. Hierbei ist auch die Bindermenge zu berücksichtigen, die den Raum zwischen den Körnern ausfüllt. Ist die Bindermenge zu groß, wird der Zusammenhalt der Probe vermindert; die Probe kann nach dem Entbindern auseinanderfallen. Um nach dem Sintern möglichst dichte Formkörper zu erhalten, darf der Binderanteil nicht über 40 Vol.% hinausgehen, da sich sonst das Bauteil nicht genügend verdichtet und nur bei extrem lange Sinterzeiten verdichten läßt, die auch mit einer Kornvergröberung verbunden ist. Eine Nachbehandlung durch das heißisostatische Pressen wird dann unumgänglich. Die verwendeten Pulver für die Untersuchungen wurden im Kapitel 3 - Charakterisierung der Pulver - vorgestellt.

5.3.2. Der Binder

Der Binder hat im MIM - Prozeß zwei Aufgaben zu erfüllen: zum einen muß er für die Fließfähigkeit des Pulvers in der Spritzgußmaschine sorgen, zum anderen die Probe nach dem Spritzen bis zum Entbindern zusammmenhalten. Dies erfordert von dem Binder eine gewisse Festigkeit. Zudem soll er völlig rückstandsfrei verdampfen, damit er die Eigenschaften des Werkstoffs nicht beeinflußt.

Parameter für die Bewertung eines Binders sind die Viskosität des Binders, die Anzahl der funktionellen Gruppen in den Molekülketten, der Ausdehnungskoeffizient und die Härte. Eine Viskosität im Bereich von 1 bis 5 Pas des reinen Binders hat den Vorteil, auch bei groben Pulvern eine gute Verarbeitung zu gewährleisten. Die funktionellen Gruppen wie NH_2 oder OH beeinflussen die Haftung des Binders an den Metallen. Dadurch werden die Gleiteigenschaften verbessert. Beim Entfernen des Binders sind die funktionellen Gruppen Sollbruchstellen in den langen Molekülen; die Bindermolekülbruchstücke können leichter aus der Probe abdampfen.

Um möglichst günstige Eigenschaften eines Binders zu erreichen, werden Bindergemische verwendet, die aus einem hochviskosen Füller und einem niedrigviskosen Haftvermittler bestehen. Der Haftvermittler soll die Verbindung zwischen dem Metallpulver und dem Füller schaffen. Der Füller soll die nötige Viskosität erzeugen, damit der Feedstock ohne Druck nicht aus der Düse fließt. Die Komponenten der Bindergemische müssen gut mischbar sein, um eine gleichmäßige Verteilung der Binderkomponenten zu erreichen.

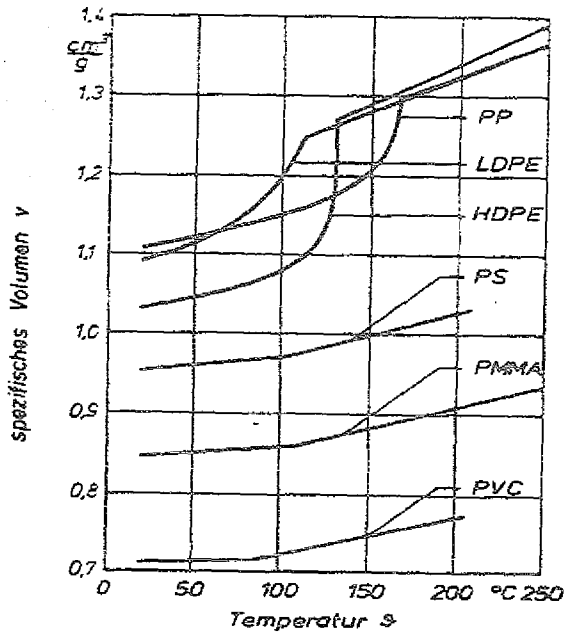


Abbildung 30: Ausdehnung eines teilkristallinen und eines amorphen Kunststoffs bis zur Schmelze

Thermoplastische Kunststoffe erstarren im allgemeinen amorph. Sind aber die Molekülketten regelmäßig im Aufbau und haben nur kurze Verzweigungen, so gibt es Bereiche, die in einer Kristallordnung erstarren. Man spricht dann von teilkristallinen Kunststoffen wie z. B. Polyethylen niedriger Dichte, Fischer Tropsch Wachsen oder Paraffinen. Bei teilkristallinen Kunststoffen schmelzen die kristallinen Anteile unter starker Volumenvergrößerung auf, ehe sie in den amorphen Zustand der Schmelze übergehen. Ein starker Anstieg des Ausdehnungskoeffizienten vor dem Schmelzpunkt wird als Kristallsprung bezeichnet. Bis zum Aufschmelzen des kristallinen Anteils ist der Ausdehnungskoeffizient kleiner als bei den rein amorphen Kunststoffen. Bei einem amorphen Kunststoff ist der Ausdehnungskoeffizient von der Schmelze bis zur Glastemperatur linear.

Der Ausdehnungskoeffizient des Binders soll möglicht niedrig sein, um Spannungen im Bauteil nach der Formgebung und Abkühlung durch Schrumpfen zu minimieren. Die Festigkeit und damit die Härte des Binders soll hoch sein, um Schädigungen durch mechanische Belastungen beim Transport der Grünlinge zu vermeiden. In einem Kunststoff mit einer großen Härte sind in dem Makromolkül kurze und wenig verzweigte Molekülketten enthalten. Dadurch ist der Kristallisationsgrad eines solchen Kunststoffs sehr ausgeprägt. Leider muß man jedoch den oben erwähnten ungünstigen Kritstallsprung in Kauf nehmen.

5.3.2.1. Vergleich der Eigenschaften der Binder

Auf der Suche nach möglichst optimalen Bindern wurden verschiedene Wachse ausprobiert, die alle eine Säuregruppe haben und als Säurewachse bezeichnet werden. Die Säuregruppe gilt als ausschlaggebend für die feste Verbindung zwischen Pulverpartikel und Binder. Für die Versuche wurden 4 Säurewachse und zwei oxydierte Polyethylene ausgewählt. Die Säurewachse sind sehr dünnflüssig und haben einen Schmelzpunkt um 90° C, die oxydierten Polyethylene haben einen Schmelzpunkt um 120° C und eine hohe Viskosität. Das Augenmerk richtete sich zunächst auf das Viskositätsverhalten des reinen Binders und das des

Feedstocks. Unserer Vorstellung nach sollte ein Binder mit einer sehr niedrigen Viskosität alle Pulverteilchen benetzen und für eine genügende Schmierung zwischen den Pulverkörnern sorgen. Hierzu wurden Feedstocks mit 35 Vol. % Säurewachs als Binder aus den $TiSi_2$ - Pulver 2 und dem $MoSi_2$ - Pulver 2 angesetzt und im Rotationsviskosimeter und im Kapillarviskosimeter vermessen.

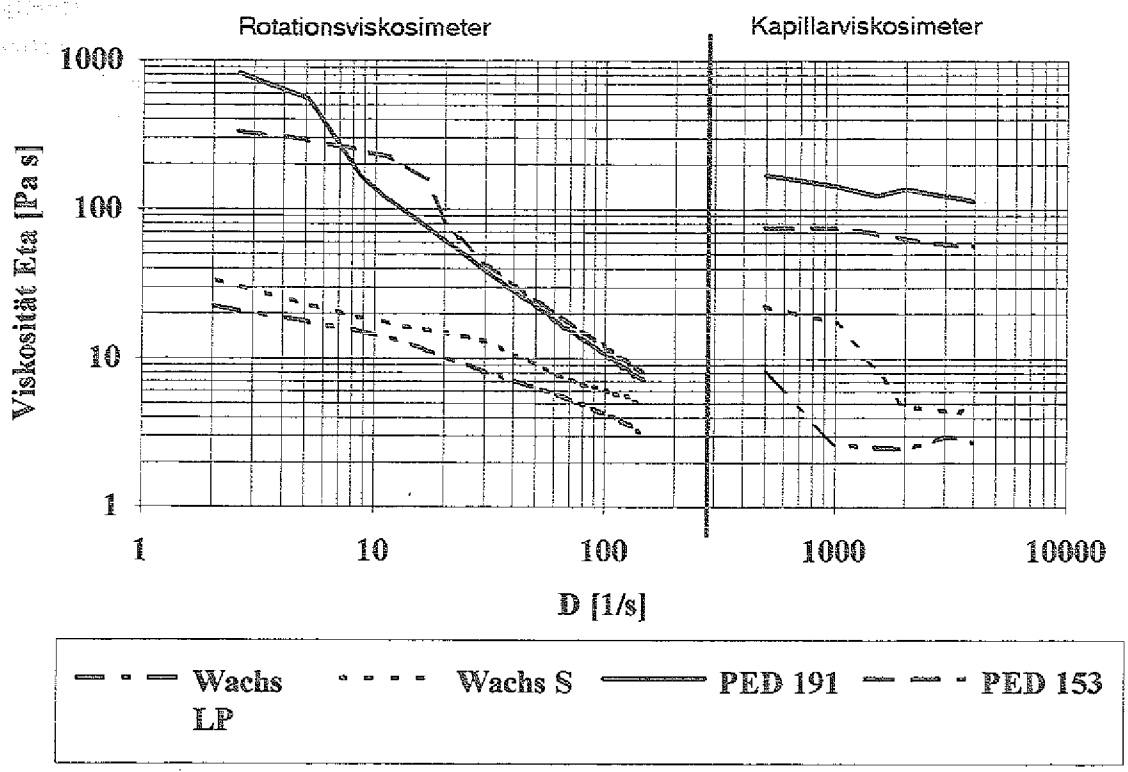


Abbildung 31: Zusammenstellung der Viskosität der Säurewachs- und der PED Wachsefeedstocks

In Abbildung 32 sind die Fließfähigkeitsmeßergebnisse von 2 Säurewachsen (Wachs S und Wachs LP) und zwei oxydierten Polyetylenen (PED 191 und PED 153) dargestellt. Auf der rechten Hälfte sind die Kapillarviskosimetriemessungen, auf der linken die der Rotationsviskosimetrie. Alle Kurven weisen eine fallende Viskosität auf, was auf ein strukturviskoses Verhalten der Feedstocks hinweist. Bei der Messung im Rotationsrheometer fällt die starke negative Steigung der PED Kurven auf. Dies wird durch ein frühzeitiges Ablösen des Feedstocks von dem Meßzylinder bei etwa 5 bzw. 10 1/s hervorgerufen, so daß nur die Werte am Anfang der Messung als aussagefähig aufgefaßt werden können. Der Meßzylinder dreht frei im Feedstock herum und gerät bei höheren Schergeschwindigkeiten ins Taumeln, um dem Feedstock auszuweichen. Dieser Fehler wird durch die geringe Haftkraft des Feedstock an der Oberfläche des Meßzylinders hervorgerufen. Nur der Binder kann im aufgeschmolzenen Zustand die Haftung zu dem Meßzylinder erzeugen, die Pulverpartikel vermindern aber die mögliche Haftoberfläche. Die Säurewachse lassen sich besser im Rotationsviskosimeter untersuchen. Die Kurve verläuft erheblich flacher und einheitlicher, aber Unstetigkeitsstellen lassen sich auch bei diesen Feedstocks nicht vermeiden. Die Messung wird bei einer Schergeschwindigkeit von 13 - 20 1/s ungenau.

Im Kapillarviskosimeter verhalten sich die Feedstocks umgekehrt: Unter dem hohen Druck werden die Fließeigenschaften der PED Binder besser und gleichmäßiger, während die

Säurewachse wohl für auftretenden Kräfte in dem Kapillarviskosimeter zu dünnflüssig sind. Die aufgezeichneten Kräfte steigen gegen Ende der Messung an. Dies deutet darauf hin, daß die Säurewachse sich von den Oberflächen der Partikel trennen. Der Binder wird wie durch einen porösen Filter aus dem Feedstock herausgepreßt. Im Kapillarenvorraum bildet sich eine Schicht von ineinander verhakten Partikeln, die ein Abfließen des gesamten Feedstocks erschweren. Je nachdem wie schnell sich diese Schicht aufbaut, steigt auch der Kraftbedarf für die einzelnen Messungen an. Desweiteren werden die Messungen durch ein sehr schnelles Abfließen des Feedstocks durch die Schwerkraft aus dem Meßkolben verfälscht. So kommen die erheblichen Schwankungen im Ergebnis zustande. Die Feedstocks mit den PED Wachsen sind so zähflüssig, daß sie nicht aus der Kapillare durch die Schwerkraft ausfließen. Sie bringen dem Extrusionsdruck soviel Widerstand entgegen, daß die Pulverpartikel nicht aneinander reiben und sich verhaken. Die Messungen der Extrusionskaft werden gleichmäßig und dadurch erheblich aussagefähiger.

Eine Beschreibung der Kurven läßt sich nur abschnittsweise gestalten. Sobald die Messung ungenau wird, sind die Werte aus der Anpassung herausgenommen. Durch die doppelt-logarithmische Darstellung bietet sich eine Areniusfunktion an.

$$\log \eta = C m \log \dot{\gamma} \qquad (32)$$

C ist eine Konstante, m der Fließexponent. Für die jeweiligen Feedstocks ergeben sich unterschiedliche Werte, die eine gemeinsame Aussage über das Fließverhalten nicht zulassen. Es zeigte sich, daß ein Anschluß der beiden Messungen in keinem der Fälle zutrift.

In Spritzversuchen an der Spritzgußmaschine wurde festgestellt, welche Binder sich verarbeiten lassen. Die Säurewachse erweisen sich als zu dünnflüssig und haben einen so schmalen Verarbeitungsbereich, daß sie sich nur mit dem $TiSi_2$ - Pulver verspritzen lassen. Die Feedstocks aus dem $MoSi_2$ - Pulver 2 und den Säurewachsen ließen sich nicht in der Spritzgußmaschine verarbeiten. Die Feedstocks mit den PED Wachsen ließen sich dagegen besser verarbeiten. Sie haben ein breiteres Temperaturverarbeitungsfeld und lassen sich besser bei hohen Drücken in die Form pressen. Die höhere Viskosität verbessert die Verarbeitungsbedingungen erheblich.

Aufgrund dieser Ergebnisse wurde nun nach einem Bindergemisch gesucht, das eine hohe Viskosität, aber auch weniger Verunreinigungen an Sauerstoff als die Säurewachse und das oxydierte Polyethylen in das Pulver bringt. Der Kohlenstoff ist ein geringeres Problem, da zum einen mit dem Kohlenstoff die Sauerstoffmenge in den Siliziden reduziert wird und zum anderen Verstärkungseffekte durch Karbidbildung erzielt werden.

Als Binder wurden zwei Mischungen verwendet:

1. ein Gemisch aus einem Amidwachs und einem Polyethylenwachs niedriger Dichte im Verhältnis 60 : 40 (KFA-Binder)

2. ein Gemisch aus dem Amidwachs, einem Polymethyl-meth-acrylat Gemisch (PMMA) und einem Polyisobutylen (Binder 10)

Das von uns verwendete Amidwachs wird schon seit längerem in der Pulvermetallurgie zur Schmierung der Werkzeuge eingesetzt. Dazu gibt es den Presslingen höhere Festigkeit und

sorgt für eine leichtere Entformbarkeit. In den Bindern hat es die Aufgabe des Haftvermittlers zwischen dem Pulver und dem Füller. Da es die Wandungen benetzt, schützt es die Schnecke und das Werkzeug vor den abrasiven Pulvern.

Da das Amidwachs allein eine zu niedrige Viskosität hat, muß es mit einem anderen Kunststoff als Füller vermischt werden. In dem von uns benutzten KFA Binder wird ein Polyethylenwachs niedriger Dichte im Verhältnis Amidwachs - Polyethylenwachs 60:40 verwendet. Das Polyethylenwachs wird als Gleitmittel in der Kunstoffverarbeitung, zur Konservierung von Materialien und zur Verbesserung der Eigenschaften von Farben in der Druckindustrie verwendet.

Der Vorteil des KFA Binders liegt in seiner hohen Festigkeit und der Sicherheit, nur geringe Verunreinigungen an Kohlenstoff und Sauerstoff nach dem Abdampfen zu hinterlassen, eine für Hochleistungswerkstoffe besonders wichtige Eigenschaft. Für feine vielkantige Pulver unter 30 µm Korndurchmesser läßt sich dieser Binder problemlos einsetzen. Die niedrige Viskosität dieses Binders von 60 mPas bei 150° C ermöglicht bei feinen Pulvern mit einer großen Oberfläche die Benetzung aller Pulveroberflächen und schafft so eine fließfähige Masse. Selbst schwierige Formen lassen sich gut füllen. Bei gröberen Pulvern ist die Viskosität des Binders zu gering, um eine ausreichende Gleitfähigkeit der Körnern zu gewährleisten. Die Pulverkörner verklemmmen sich beim Extrudieren und blockieren die Extruderschnecke. Bei hohen Einspritzdrücken wird der Binder aus den Kornzwischenräumen gedrückt.

Ein weiterer Nachteil des Binders ist der durch die Temperatur bedingte sehr enge Verarbeitungsbereich von nur 20 K (von 145 - 165° C). Durch Zumischung der Metallpulver wird die Temperaturleitfähigkeit erhöht, so daß beim Einspritzen in das Werkzeug der Feedstock rasch abkühlt und erstarrt und deshalb in dem engen Temperaturbereich nur eine geringe Möglichkeit der Einflußnahme auf die Formgebung besteht.

Daher wurde auf der Basis des Amidwachses ein neuer Binder gesucht, der die geforderte hohe Viskosität hat und sich gut entbindern läßt. Für eine hohe Viskosität sollte ein Kunststoff sorgen, der sich in dem Amidwachs gut löst und gleichmäßig verteilt. Dieser Kunststoff sollte sich möglichst beim Entbindern in kleinere Moleküle zersetzen und damit leichter aus dem Formteil ausgasen. In dem Poly-methyl-methacrylatgemisch (PMMA) wurde ein geeigneter Kunststoff gefunden, der unseren Vorstellungen entsprach.

5.3.2.2. Der gewählte Binder

Das verwendete PMMA hat den Vorteil, in alkalischen Lösungen löslich zu sein, und läßt sich durch Ansäuren wieder auszufällen. Es wird zur zeitweisen Konservierung von Metallbauteilen eingesetzt; man kann es problemlos mit Hilfe einer alkalischen Lösung wieder entfernen. Diese Eigenschaft ist auch für den Prozeß des Metallformspritzens interessant, weil es dann möglich ist, diesen Teil des Binders durch eine alkalische Lösung zu entfernen. Durch intensive Sonnenbestrahlung oder durch Bakterien läßt sich der Kunststoff ebenfalls abbauen. Wegen der zahlreichen funktionellen Gruppen zersetzt er sich beim thermischen Entfernen des Binders. Das PMMA sorgt für eine ausreichend hohe Viskosität des Binders. Es sind nur kleine Mengen davon erforderlich, um die gewünschte Viskosität zu erreichen. Die Zugabemenge richtet sich nach der zugemischten Partikelgröße und -form sowie der Legierung, um die bestmögliche Viskosität zu erlangen. Hinzu kommt noch ein günstiges Viskositäts-

verhalten über einen Temperaturbereich von 60 K (145 - 205° C). In diesem Temperaturbereich ist die Viskosität weitgehend gleich, so daß beim Erkalten des Feedstocks an der Werkzeugwandung noch ein Nachdrücken von Feedstock in das Werkzeug möglich ist.

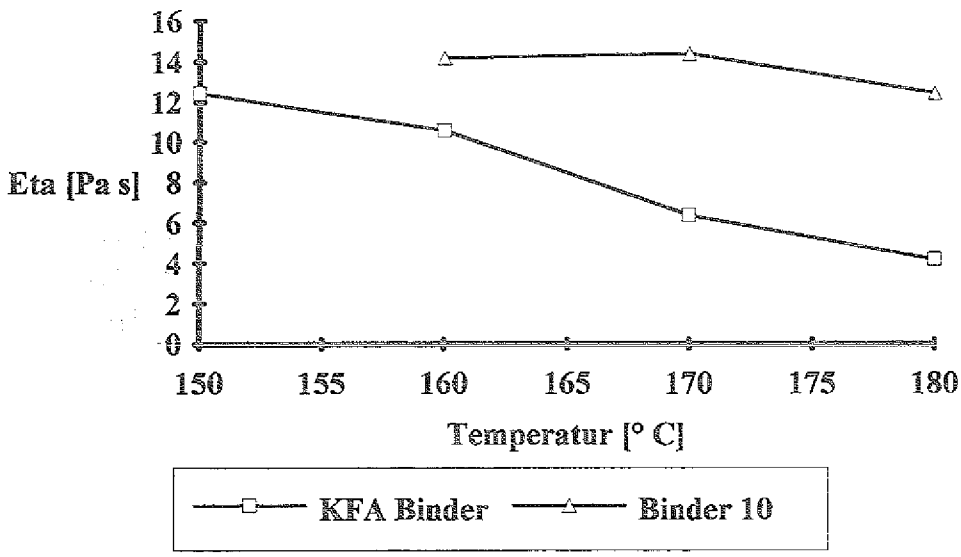


Abbildung 32: Vergleich der Viskosität über die Temperatur von Binder 10 und KFA Binder im rostfreien Stahlpulver 316 L Feedstock

Das Polyisobutylen mußte aus Gründen der Elastizität beigemischt werden. Es ist bei Raumtemperatur noch zähflüssig. Es wird als Zusatz zu Klebstoffen, Dichtungsmassen und Elektroisolierölen eingesetzt. Im Binder 10 wird durch seinen Zusatz die Sprödigkeit des Amidwachses vermindert und damit das Formteil elastischer. Dementsprechend ist die Härte und die Festigkeit etwas geringer als beim KFA Binder. Nach dem Entfernen des Binders besitzt aber der Bräunling eine höhere Abriebfestigkeit und Formbeständigkeit als der Bräunling, der mit dem KFA Binder gespritzt wurde.

Vergleichende Untersuchungen über das beste Mischungsverhältnis von Amidwachs zu PMMA haben schließlich zu dem Binder 10 geführt, in dem Amidwachs, PMMA und Polyisobutylen im Verhältnis 70 : 20 : 10 gemischt sind. Die Viskosität der Mischung kann über die Gleichung

$$\ln \eta = \varphi_1 \ln \eta_1 + \varphi_2 \ln \eta_2 \qquad (33)$$

bestimmt werden, so daß die Mischung den Erfordernissen angepaßt werden kann. φ bezeichnet die Volumenanteile an der Bindermenge, η die Viskosität der Komponenten und der Bindermischung.

5.4. Die einzelnen Prozeßschritte

5.4.1. Mischen

Um eine fließfähige Masse zu haben, stellt German /20/ die Überlegung an, daß bei einer klopfverdichteten Pulverschüttung die Hohlräume mit Binder zumindest gefüllt sein müssen. Er drückte dies in der Formel

$$\varphi_{Binder} = 1 - \rho_{Klopfd.} \qquad (34)$$

aus. Diese Bindermenge kann aber in manchem Feedstock schon zuviel sein, was zu Rissen und einer zu niedrigen Viskosität führt. Daher ist ein Kriterium für die Menge Binder die Fließfähigkeit der Masse, wie sie in einem Kapillarviskosimeter bestimmt werden kann. Daraus ergeben sich meist um 10 bis 20 % geringere Zugaben an Binder als durch die Klopfdichte vorgegeben (vgl. /6/ Dropmann). Bedingt ist diese Erscheinung durch das Ausdehnungsverhalten des Binders, der sein Volumen um ca. 2 % vergrößert bei einer Temperaturerhöhung um 100° C. Hinzu kommen die guten Gleiteigenschaften eines kugeligen Pulvers, die es ebenfalls erlauben, weniger Binder zu verwenden. Eine möglichst geringe Menge Binder im Feedstock hat den Vorteil, daß später weniger Binder entfernt werden muß. Dadurch ist die Pulvermenge im Bauteil höher und der Schrumpf beim Sintern wird geringer. Für dichte Formkörper sollte der Binderanteil unter 40 Vol.% liegen, da sonst die Bauteile nur durch aufwendige Nacharbeitungsschritte die erforderliche Dichte erhalten. (Dies gilt für alle pulvermetallurgischen Prozesse wie HIP, WPP, Pressen etc. Je höher die Anfangsdichte, desto besser auch die Enddichte.)/30/

Der Feedstock wird in einem beheizten Scherwalzenkneter gemischt und aufgeschmolzen, der den Vorteil einer hohen Scherung der Masse während des Mischens bietet. Zwischen zwei Knetschaufeln werden Pulveragglomerate aufgebrochen, und es wird dem Binder die Möglichkeit gegeben, alle Pulverkörner zu benetzen. Anschließend wird der Feedstock granuliert, damit er gleichmäßig in die Spritzgußmaschine eingezogen werden kann.

5.4.2. Formgebung

Der Formgebungsprozeß findet in einer handelsüblichen Kunststoffspritzgußmaschine statt, wie in Abbildung 33 dargestellt. Der Spritzvorgang weist mehrere abzugrenzende Schritte auf: das Aufschmelzen des Feedstocks, den eigentlichen Spritzvorgang mit der Formfüllung, die Erstarrung unter Druck und das Entformen.

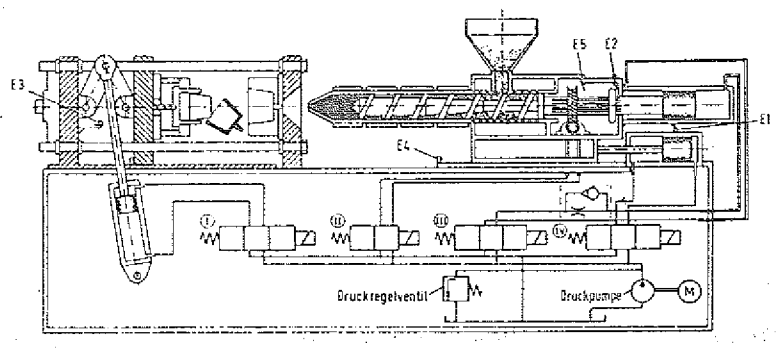


Abbildung 33: Schema einer hydraulischen Spritzgußmaschine

Im geheizten Extruder transportiert eine Schnecke den Feedstock zum Düsenvorraum. Dabei wird der Feedstock aufgeschmolzen. Im Düsenvorraum wird soviel Feedstockvolumen gelagert, wie zur Formfüllung nötig ist. Die Schnecke ist an der Spitze so gestaltet, daß zur Formfüllung die Schnecke wie ein Kolben in den Düsenvorraum geschoben werden kann. Damit kann dann der entsprechende Druck zur Formfüllung und während des Erstarrens des Feedstocks in der Form aufgebracht werden.

Zum Spritzen fährt der Extruder an das Werkzeug heran, die Düse umschließt das Angußloch. Nach der Formfüllung und der Erstarrung bleibt der Extruder am Werkzeug. Gegen den erkalteten Anguß füllt die Schnecke den Düsenvorraum wieder mit Feedstock und fährt dabei zurück. Während des Füllens kann ein Staudruck aufgebracht werden, um eventuell vorhandene Luft aus dem Feedstock zu pressen. Danach fährt der Extruder in die Warteposition zurück. Nun wird das Werkzeug geöffnet und das Bauteil kann aus der Form entnommen werden.

Die Abkühlung des Feedstocks in der Form läuft schneller ab als bei reinen Kunststoffen wegen der höheren Wärmeleitfähigkeit durch die Beimengung der Metallpulver. Um die schnelle Abkühlung auszugleichen, muß entsprechend schnell eingespritzt werden. Hierzu sind die Angüsse und Zuführungen in das Formnest größer zu gestalten, als dies bei Kunststoffen üblich ist.

Um eine gleichmäßige Formfüllung zu erhalten und um einen Einschluß von Luft zu vermeiden, ist die Einspritzgeschwindigkeit so abzustimmen, daß es nicht zum Schießen des Feedstocks in die Form kommt. Auf der anderen Seite darf auch nicht zu langsam eingespritzt werden, da sonst der Feedstock zu schnell im Angußbereich erstarrt und die Form nicht ausreichend gefüllt wird. Für den kompletten Erstarrungsvorgang muß noch so lange Druck aufgebracht werden können, daß Schrumpfungsfehler, wie Risse, vermieden werden können.

Beim Spritzprozeß sind die Fließeigenschaften des Feedstock zu berücksichtigen. Die Temperatur beeinflußt das Fließverhalten wesentlich stärker als der Einspritzdruck. Je höher die Temperatur liegt, desto geringer ist die Viskosität und um so leichter fließt der Feedstock in die Form. (German /20/) Ist der Binderanteil bei einer bestimmten Korngrößenverteilung zu hoch, treten die Risse schon beim Abkühlen nach dem Spritzen an der Oberfläche auf.

5.4.3. Abkühlvorgang in der Form

Für die weiteren Prozesse ist das Geschehen während des Abkühlvorganges besonders wichtig, da sonst Risse im Bauteil entstehen, die auf Spannungen bei der Abkühlung zurückzuführen sind.

Wird der Feedstock in die Form eingespritzt, soll er nach Möglichkeit in einem Quellfluß die Form füllen, indem er an der Werkszeugwand ziemlich schnell einfriert, während er im Inneren noch flüssig weiter nachfließt, bis die Form voll ist. Da mit Abnahme der Temperatur das Volumen des Kunststoffs abnimmt, muß zur gleichmäßigen Formfüllung unter Druck so lange flüssiger Feedstock nachgedrückt werden, wie dies möglich ist. Gegen Ende der Formfüllung erreicht der Einspritzdruck die eingestellten 250 - 500 bar. Durch den hohen Druck beginnt die Erstarrung des Feedstocks etwas früher, besonders bei dem Polyethylenanteilen im Binder (siehe Kapitel 5.2.1.).

Mit dem Moment des Festwerdens des Feedstocks im Anguß steht das konstante Volumen des Forminhalts noch unter hohem Druck. Durch die Abkühlung schrumpft der Feedstock und es kommt zu einem starken Abfall des Innendrucks unter 1 bar. Dies läßt sich aus dem PVT Diagramm in Abbildung 34 ableiten. Daß der Feedstock im Bereich des Angußes als erstes erstarrt, wurde durch Finite Elemente Rechnung in der Diplomarbeit von Völkel /58/ nachgewiesen.

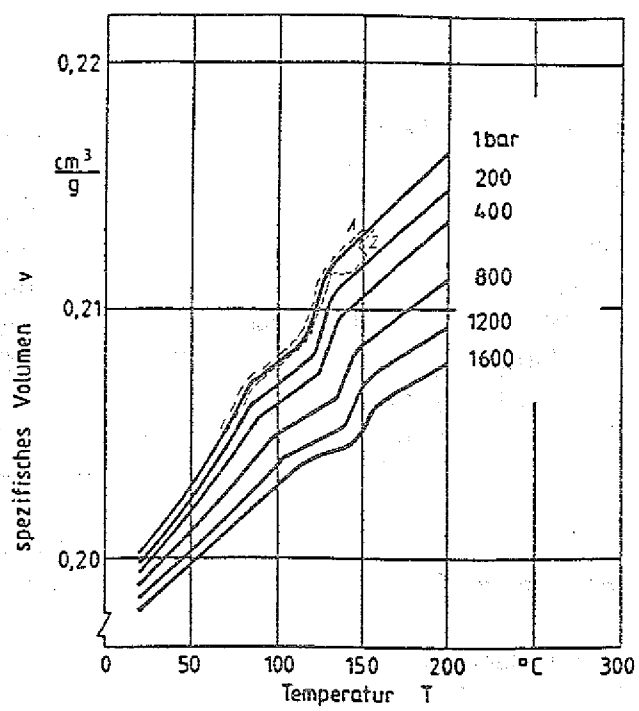


Abbildung 34: PVT Diagramm von Carbonyleisen mit 8 wt. % Binder (nach Barth/2/)

5.4.4. Entwachsen

Nach dem Spritzen erhält man ein Formteil, in dem die Pulverkörner durch eine dichte Matrix aus Binder zusammengehalten werden. In dieser Matrix sind die Pulverkörner unterschiedlich dicht gepackt, je nach Menge des zugegebenen Binders im Feedstock. Je weniger Binder im Feedstock ist, desto dichter sind die Pulverkörner gepackt und untereinander verhakt.

Nach der Formgebung wird der Binder aus dem Bauteil entfernt. Dazu bieten sich 3 Methoden an:

1. rein thermisches Verdampfen des Binders aus der Probe,

2. teilweise Entfernung des Binders durch ein Lösungsmittel und Verdampfen des restlichen Binders,

3. teilweises Entfernen des Binders mittels Kapillarkräfte eines feinen Pulvers (Wickverfahren) und Verdampfen des restlichen Binders.

Da der Verdampfungsprozeß in allen drei Varianten vorkommt, könnte es sinnvoll sein, die Vorstufen zu überspringen. Der Nachteil liegt aber in der langen Prozeßdauer, die je nach Bauteil und Binder bis zu einer Woche dauern kann, um fehlerfreie Bauteile zu erhalten. Die Varianten 2 und 3 sollen die Prozeßzeit auf ein wirtschaftliches Maß von etwa 16 Stunden verkürzen.

Durch Zugabe eines Lösungsmittel wird in relativ kurzer Zeit ein nicht unerheblicher Teil des Binders entfernt, so daß sich dadurch der Abdampfungsprozeß verkürzt. Dies hat zudem den Vorteil, viele Bauteile mit einem geringen mechanischen Aufwand auf einmal entbindern zu können. Diese Methode läßt sich nur mit speziell geeigneten Bindern praktizieren, ohne daß es durch Quellungsprozesse zu Rißbildung an der Oberfläche beim Trockungsprozeß kommt. Die von uns verwendeten Binder (KFA und Binder 10) erwiesen sich für diese Methode als ungeeignet.

Mit der dritten Variante wird ein einfaches Verfahren genutzt, bei dem sich keine Probleme durch Verzug, Quellung oder Rißbildung einstellen. In ein feines, inertes Pulver mit einer Partikelgröße von 1 µm oder kleiner, am besten aus Keramik, wird die Probe eingebettet und auf die Spritztemperatur von 150° C aufgeheizt. Da der Binder bei dieser Temperatur flüssig ist, saugt ihn das Keramikpulver mit Hilfe von Kapillarkräften zu einem Teil auf. Nach etwa 4 Stunden kühlt man das Bauteil wieder ab und das anhaftende Keramikpulver wird von der Oberfläche entfernt. Der Vorteil liegt in der einfachen Handhabung des Verfahrens und in den Spannungsausgleichsvorgängen. Nachteilig sind die zusätzlichen Arbeiten am Bauteil, um das anhaftende Pulver zu entfernen, wobei feine Konturen durch das mechanische Entfernen des anhaftenden Keramikpulvers evtl. zerstört werden könnten.

Anstelle eines Keramikpulvers kann man auch Zellstofftücher oder klein zerrissene Zellstoffmaterialien benutzen, da die Temperaturen bei dieser Art des Entfernen nicht über 200° C steigen und es nicht zu einer Verkohlung des Zellstoffs kommt. Die Zellstoffreste lassen sich schonender vom Bauteil entfernen, da sie nicht sehr fest an diesem haften. Kleine Reste, die zu fest an der Oberfläche haften, gehen später bei höheren Temperaturen während des Verdampfens des Binders in Kohlenstoff über, der leichter als das Keramikpulver zu entfernen ist.

5.4.4.1. Der Aufheizvorgang bis zur Wicktemperatur

Wird die in Keramikpulver oder Zellstoff eingebettete MIM Probe auf eine Temperatur von etwa 140 - 150° C gebracht, zeigt sich eine allmähliche Volumenzunahme des Formstücks. Diese Ausdehnung erfolgt in der Regel gleichmäßig und ist wesentlich bedingt durch die Volumenzunahme des sich verflüssigenden Kunststoffs, während sich die eingeschlossenen Pulverpartikel nur geringfügig vergrößern. Unter dem Druck der Volumenzunahme tritt der Binder aus der Oberfläche aus und wird mittels der Kapillarkräfte vom Wickmaterial aufgenommen.

Bei einer zu raschen Aufheizung im Ofen hat sich gezeigt, daß die Bauteile in der Oberfläche vermehrt Risse aufweisen. Dies ist wohl dadurch zu erklären, daß infolge ungleichmäßiger Erwärmung des Bauteils der Kunststoff sein Volumen im Bauteil nicht gleichmäßig vergrössert, wodurch sich Spannungen aufbauen, die durch Rißbildung ausgeglichen werden. Solche Rißbildungen können durch eine entsprechend verzögerte Aufheizphase vermieden werden.

Nach dieser 1. Aufheizphase wird das Bauteil abgekühlt, aus dem Wickmaterial herausgenommen und vorsichtig geputzt. Für das Verdampfen des Binders wird das Bauteil anschließend erneut eingebettet im Wickmaterial und langsam auf die Verdampfungstemperatur des Kunststoffs zwischen 220 und 440 ° C aufgeheizt. Diese Temperaturen werden über einen Zeitraum von jeweils 5 h konstant gehalten. Nach allmählichem Abkühlen kann das Formteil schließlich aus dem Wickpulver herausgenommen und vorsichtig gereinigt werden.

Wir haben die Erfahrung gemacht, daß zweimaliges Putzen für die Oberfläche des Bauteils schonender ist, als wenn man den ersten Putzvorgang zugunsten der sich anschließenden Aufheizphase zur Verdampfung des Kunststoffs wegläßt. Das Wickmaterial, insbesondere die feinen Keramikpulver, haften dann wesentlich fester an der Oberfläche des Bauteils. Nach dem kompletten Entbindern ist die Festigkeit der Bauteile nur mäßig. Von der Oberfläche lassen sich Pulverteilchen abreiben, so daß bei zu starker Haftung der Wickpulverpartikel bei ihrer Entfernung auch die Oberflächen beschädigt werden können, was bei Präzisionsteilen zu Ausschuß führt.

Während die Rißbildung an den Oberflächen im wesentlichen auf den Vorgang des Entbinderns zurückzuführen ist, spielt für die Rißbildung im Inneren der Formteile eher der Prozeß des Formspritzens die entscheidende Rolle. Es sollte vor allen Dingen festgestellt werden, ob das Innere des Formteils, das infolge des Erstarren des Kunststoffs im Anguß nicht mehr genügend lang bis zum Erstarren im Inneren der Probe nachgedrückt werden kann, primär schon erkennbare Risse aufweist oder ob diese erst beim Entbindern in Abhängigkeit vom langsameren oder rascheren Temperaturanstieg beobachtet werden.

Zu diesem Zweck wurden zylindrische Formteile der Länge nach in der Mitte durchgeschnitten. Verwendet wurden Proben aus $MoSi_2$ mit 48 Vol.% KFA Binder und $TiSi_2$ mit 40 Vol.% KFA Binder. Alle Proben wiesen in einem Bereich von etwa 2 bis 3 mm von der Oberfläche der Probe nach innen zu farbliche Veränderungen auf, die als Schaligkeit bezeichnet werden. Diese Proben wurden in Wickmaterial eingebettet und in einem auf 140° C vorgeheizten Trockenschrank gesetzt. Bei dieser Behandlung traten keine Risse auf. Setzte man die Proben in einen auf 150° C vorgeheizten Trockenschrank, sah man bei einigen Proben Risse entlang den Farbgrenzen. Diese Rißbildung hing stark vom Volumenanteil des

Binders ab. Je größer die Menge des Binders, um so ausgeprägter war die Rißbildung. Bei grobkörnigen Pulvern waren kaum Rißbildungen erkennbar, weil das Formstück nach dem Entbindern wesentlich gröber strukturiert war, so daß man feine Rißbildungen nicht erkennen konnte.

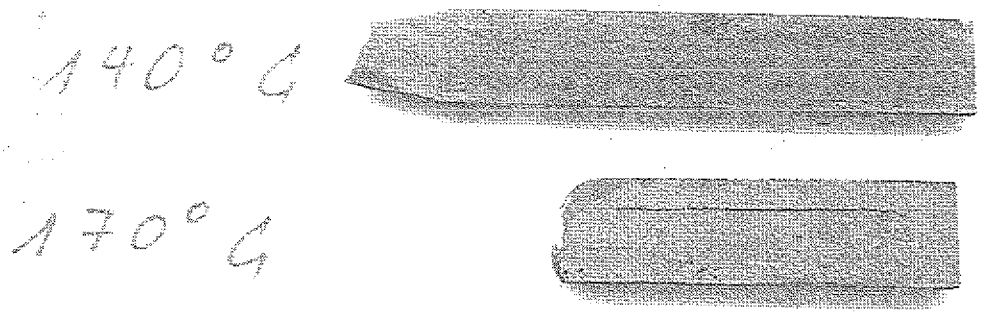


Abbildung 35: Vergleich der Proben aus $MoSi_2$ + 48 Vol.% KFA Binder bei Wicktemperaturen von 150° und 140° C

Bei einem Volumenanteil des Binders von 40 Vol.% und mehr wurden immer Rißbildungen beobachtet, die auch nicht durch entsprechnd vorsichtiges Aufheizen vermieden werden konnten. In der Regel kann man davon ausgehen, daß durch langsameres Aufheizen des Formteils von 120° bis 180° C Rißbildungen vermieden werden, weil dann genügend Zeit für die Spannungsausgleichsvorgänge zur Verfügung steht. Dabei spielt die Menge des im Wickpulver aufgesaugten Binders keine so große Rolle für die Länge der Wickzeit. Wickzeiten von 2 h sind in der Regel ausreichend, um ohne Rißbildung genügend Binder aus dem Formteil zu entfernen, so daß der restliche Binder schnell verdampft werden kann.

Die Menge des durch Wicken entfernbaren Binders ist abhängig von der Durchmesserdifferenz der Kapillaren im Bauteil und im Wickpulver. Zwischen den Kapillarkräften beider Bereiche kommt es beim Abfließen des Binders bei einer konstanten Temperatur schließlich zum Gleichgewicht, so daß weitere Bindermengen nur durch die Erhöhung der Wicktemperatur aufgesaugt werden können, da die Viskosität des Binders mit steigender Temperatur sinkt.

Leider lassen sich die optimalen Wickzeiten nicht vorausberechnen aus den vorliegenden Angaben über Korngröße, Korngrößenverteilung sowie Kornform der Pulver und den Molekülkettenlängen im Binder. Daher muß man durch Versuche für jede einzelne Charge die Wickzeiten bestimmen und kann dann mit gleichen Chargen vergleichbare Ergebnisse

erzielen, wobei auch die beim Spritzvorgang auftretenden Spannungen im Formteil berücksichtigt werden müssen.

5.4.4.2. Der Aufheizvorgang zum Verdampfen des Binders

In dem nun folgenden Arbeitsschritt soll der Binder endgültig durch Abdampfen aus dem Formstück entfernt werden. Man kann die Probe nochmals in frisches Wickpulver legen, um sie abzustützen, damit sie sich nicht durch ihr Eigengewicht verformt. Andererseits kann das Abdampfen auch ohne Einbettung erfolgen.

Einen Einblick in das Verdampfungsverhalten der Binderkomponenten gibt die Messung auf einer Thermowaage, mit der das Abdampfen des Binders über die steigende Temperatur verfolgt werden kann. Für die Untersuchungen wurden zunächst die Siedepunkte der reinen Binder bestimmt, um festzustellen, in welchem Temperaturbereich man eine längere Haltezeit zum Verdampfen einlegen sollte. In den anschließenden Messungen wurden für die Feedstocks bei gleichen Atmosphären und Aufheizraten eine Erhöhung der vorher gemessen Verdampfungstemperatur um 20 bis 50° K festgestellt. Um diese Differenz der Siedepunkte besser abklären und verstehen zu können, wurde in Stufen um die Verdampfungspunkte aufgeheizt, um festzustellen, ob die Verdampfungspunkte nicht doch bei niedrigeren Temperaturen liegen und damit näher an denen des reinen Binders.

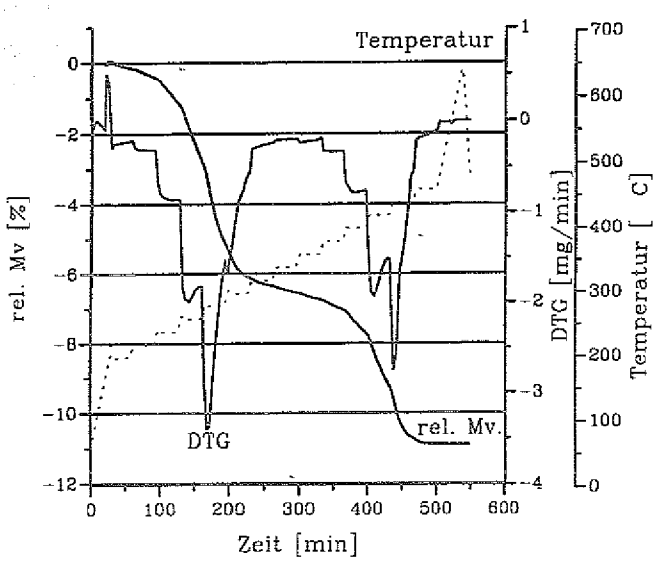


Abbildung 36: TGA Messung von $TiSi_2$ + 45 Vol.% KFA Binder

In Abbildung 36 ist die TGA Messung eines Feedstocks aus $TiSi_2$ + 45 Vol.% KFA Binder bei 1 mbar Argonatmosphäre und einer Aufheizrate von 5 K/min aufgetragen. Zwischen 200° und 460° C wurden 14 Haltezeiten von jeweils 30 min eingelegt. Laut Herstellerangaben siedet das Amidwachs bei einem Ofendruck von 1 mbar bei etwa 250° C. Das PE 520 geht unabhängig vom Umgebungsdruck in dem Temperaturintervall von 380 bis 460° C in die

Gasphase über. Wie in dem Diagramm zu sehen, beginnt der Binder aber schon bei 200° C abzudampfen. Dieser vorzeitige Abdampfungsprozeß läßt sich wahrscheinlich auf folgende Weise erklären:

a. Wie bei Wasser verdunstet schon vor dem Sieden etwas Amidwachs.

b. Beim Formspritzen sind durch die erhöhte Temperatur, die Scherung und den Druck in der Spritzgußmaschine und die katalytische Wirkung der Pulverpartikel kurze, früher verdampfende Molekülketten abgespalten worden.

c. Im PE 520 Gemisch sind Anteile enthalten, die schon bei niedrigeren Temperaturen verdampfen.

d. Denkbar ist auch eine Zersetzung des Binders durch Wärmeeinwirkung beim Entbindern.

Im weiteren Verlauf des Temperaturanstiegs ist ein erster Verdampfungspeak bei 260° C zu sehen. In diesem Temperaturbereich verdampft das Amidwachs. Der Beginn des Peaks liegt etwas nach Beginn der Temperaturhaltezeit bei 260° C. Hält man die Temperatur in diesem Bereich konstant, sinkt nach einiger Zeit die Abdampfrate wieder. Mit Erhöhung der Temperatur um 20° C tritt ein sehr großer Peak auf, der nach einer weiteren Temperatursteigerung nach 30 min Haltezeit wieder kleiner ausfällt, was wohl die Verdampfung des letzen Restes von Amidwachs anzeigt, da danach die Kurve bei jeder Temperatursteigerung weitgehend abgeflacht verläuft.

Die für den Verdampfungbeginn um etwa 10° C höhere Temperatur und die später bei höherer Temperatur liegenden Peaks erklären sich aus den Absorptionskräften und dem kapillaren Widerstand in dem feinporigen Formteil. Darüberhinaus ist zu bedenken, daß porige Körper zwischen zwei Gasen ein erhebliches Diffusionshindernis darstellen. Übertragen auf den Abdampfungsprozeß heißt dies, daß das Bindergas einen erheblichen Widerstand durch die Poren im Bauteil überwinden muß. Das Bindergas muß einen langen Weg aus der Probe durch die Poren zurücklegen. Die Temperaturerhöhungen um 20° C nach dem 1. Peak bei 260° C vergrößerten den Dampfdruck im Bauteil, wodurch die Beweglichkeit des Bindergases erhöht wurde.

Zwischen 420 und 440° C liegen zwei Abdampfspitzen, entsprechend der Verdampfung des Polyethylens 520. Ab 460° C tritt keine weitere Gewichtsabnahme mehr auf und der Binder dürfte dann aus der Probe abgedampft sein.

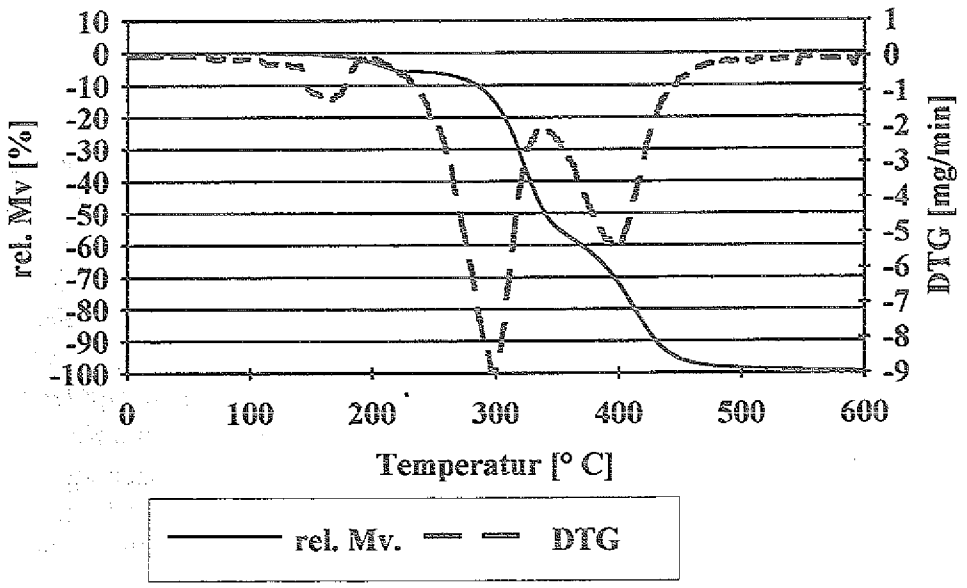


Abbildung 37: TGA Kurve von Amidwachs und PMMA

Für den Binder 10 ergibt sich ein etwas anderes Bild. Bei der Messung des Gemisches aus dem Amidwachs und dem PMMA stellte sich heraus, daß durch die Zugabe des PMMA das Amidwachs eine Siedepunkterhöhung auf etwa 300° C erfährt.

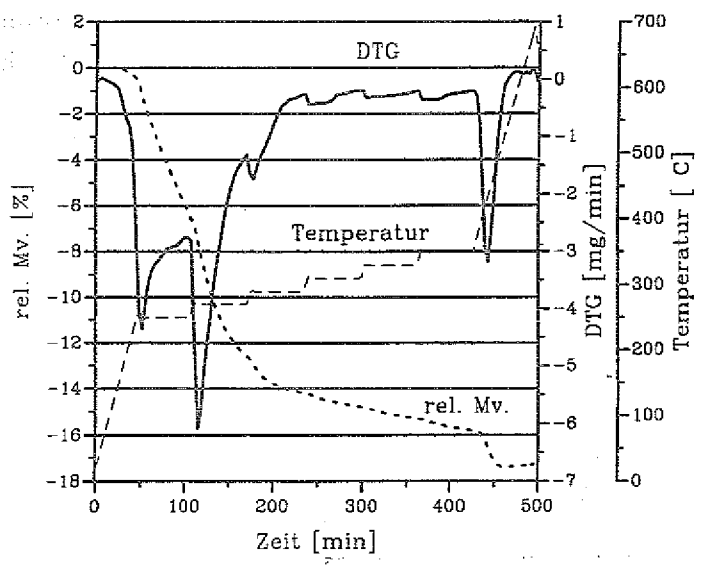


Abbildung 38: TGA Kurve von $TiSi_2$ + 47 Vol.% Binder 10

Betrachtet man den Abdampfungsprozeß eines Feedstocks von $TiSi_2$ + 47 Vol.% Binder 10 wie in Abbildung 38 dargestellt, dann verschieben sich die Verdampfungspunkte gegenüber dem reinen Bindergemisch. Bei 250° C tritt ein erster Peak in der TGA Kurve auf, dem ein zweiter bei 270° C und ein dritter bei 290° C folgt. Bei diesen Peaks dürfte hauptsächlich das Amidwachs abgedampft sein, welches den Hauptbestandteil dieses Binders ausmacht. Bei den dann folgenden Temperatursteigerungen um jeweils 20 K treten jedesmal geringe Mengen Binder als Gas aus, die aber nicht einer bestimmten Substanz zugeordnet werden können. In der Phase zwischen 350 und 600° C verdampft dann endgültig das PMMA bei etwa 440° C.

Das Polyisobutylen dampft zwischen dem Amidwachs und dem PMMA ab und überdeckt sich aufgrund der geringen Menge mit den Peaks der anderen Substanzen. Die Verdampfung des Binders ist im wesentlichen bei 520° C abgeschlossen, da ab dieser Temperatur keine wesentliche Gewichtsabnahme mehr erfolgt.

Um die Vorgänge beim Verdampfen des Binders näher zu beschreiben, kann man auf Untersuchungen zur Trocknung von wasserhaltigen Stoffen zurückgreifen und die entsprechenden Ergebnisse für unsere Untersuchungen analog verwenden. Es besteht eine Ähnlichkeit in der Struktur unserer Proben mit porigen Stoffen wie Ziegel oder Sand. Das Abdampfen des Wassers aus solchen Proben wurde von Krischer et. al. (/25/) untersucht und beschrieben. Demnach setzt die Verdampfung an den Oberflächen ein. Diese findet so lange statt, wie Flüssigkeit aus dem Inneren der Probe nachfließt. Tritt aus der Oberfläche kein Binder mehr aus, so wandert die Verdampfung nach innen. Dabei werden zunächst die großen Kapillaren frei von Binder. Die kleineren Kapillaren gleichen ihre Verluste an Binder wegen ihrer größeren Kapillarkraft aus den großen solange aus, bis die großen Kapillaren völlig leer sind und die Verbindung zu ihnen abreißt. Nunmehr setzt auch in den kleinen Kapillaren die Verdunstung ein, das entstehende Gas kann über die sich ausbildenden Hohlräume in den großen Kapillaren nach außen entweichen. Aufgrund dieser Vorgäng gibt es im Inneren des Formteils keine von außen nach innen wandernde Abdampfungsfront, sondern die Abdampfungszone ist im Bauteil als irregulär anzusehen.

Je nach Metallpulver beobachteten wir beim Binder 10, daß über 180° C schon Gewichtsabnahmen auf der thermogravimetrischen Waage auftraten. Dies sei am Beispiel von Ti 64 mit 12 Gew.% Binder 10 in Abbildung 39 dargestellt. Man erkennt, daß das stets zuletzt abdampfende PMMA schon im Bereich zwischen 350 und 480° C komplett abdampft, während es bei anderen Pulvern erst zwischen 370 und 520° C aus dem Feedstock vollständig verdampft. Manches spricht dafür, daß die Legierung Oxydations- und Crackprozesse bewirkt, wodurch kleine, früher verdampfende Moleküle wie Wasser, Methan oder andere leichter flüchtige Moleküle bis hin zu langkettigen Molekülbruchstücken entstehen, die leichter flüchtig sind.

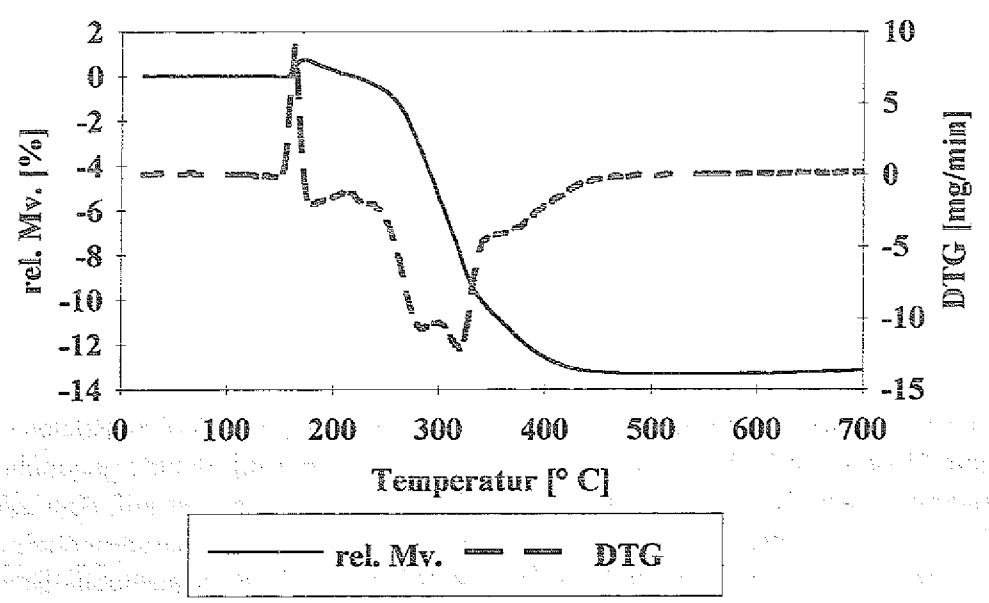


Abbildung 39: TGA Kurve von Ti Al6 V4 mit 12 Gew. % Binder 10

Die Probe wird in einen Entbinderungsofen gesetzt, der evakuierbar ist und in dem ein Gas zum Spülen fließen kann. Die Proben stehen auf einem Dreifuß, der eingehängte kreisrunde Zwischenböden hat. In einem der Beine ist ein Thermoelement untergebracht und durch ein anderes Bein erfolgt die Gaszuführung. Der Ofen besteht innen aus einem Stahlzylinder, über den außen eine Heizeinheit geschoben ist. Über ein Thermoelement in der Heizeinheit wird die Aufheizrate des Ofens geregelt. Selbst bei einer ziemlich langen Haltezeit wird am Formteil nie dieselbe Temperatur wie an den Heizschlangen erreicht. Die Differenz betrug etwa 20 - 30 K am Ende der Haltezeiten, weshalb man nicht davon ausgehen darf, daß die Ofentemperaturanzeige der Temperatur des Werkstücks gleichgesetzt werden kann. Meßwerte zur Kontrolle des Entwachsungslaufes sind die Daten der Thermoelemente und des Drucks in der Ofenkammer.

Durch Anlegen eines Vakuums von 10^{-3} mbar wird der Verdampfungsprozeß gefördert, es erfolgt ein guter Abtransport des Bindergases aus dem Ofenraum. Andererseits wird der Wärmeübergang im Ofen dadurch vermindert, so daß die Aufheizung des Formstücks sich verzögert. Durch ein Spülgas wird das Bindergas aus dem Ofenraum entfernt. Dadurch wird ein Konzentrationsgradient im Bindergas von der Binderoberfläche im Bauteil aus dem Werkstück heraus aufrechterhalten, so daß das Bindergas aus der Probe rasch abdiffundieren kann. Ebenso verbessert es den Wärmeübergang auf die Probe, so daß im Ofen ein gleichmäßigeres Wärmeprofil entsteht.

Als Beispiel wird der Temperaturverlauf fürs Verdampfen des KFA Binders mit den entsprechenden Haltezeiten im Entbinderungsofen aufgeführt für ein Zylinderformteil mit einer Länge von 150 mm und einem Durchmesser von 12 mm. Der Programmer zur Steuerung des Ofens läßt nur 7 Schritte zu, so daß nur 3 Haltezeiten eingelegt werden können.

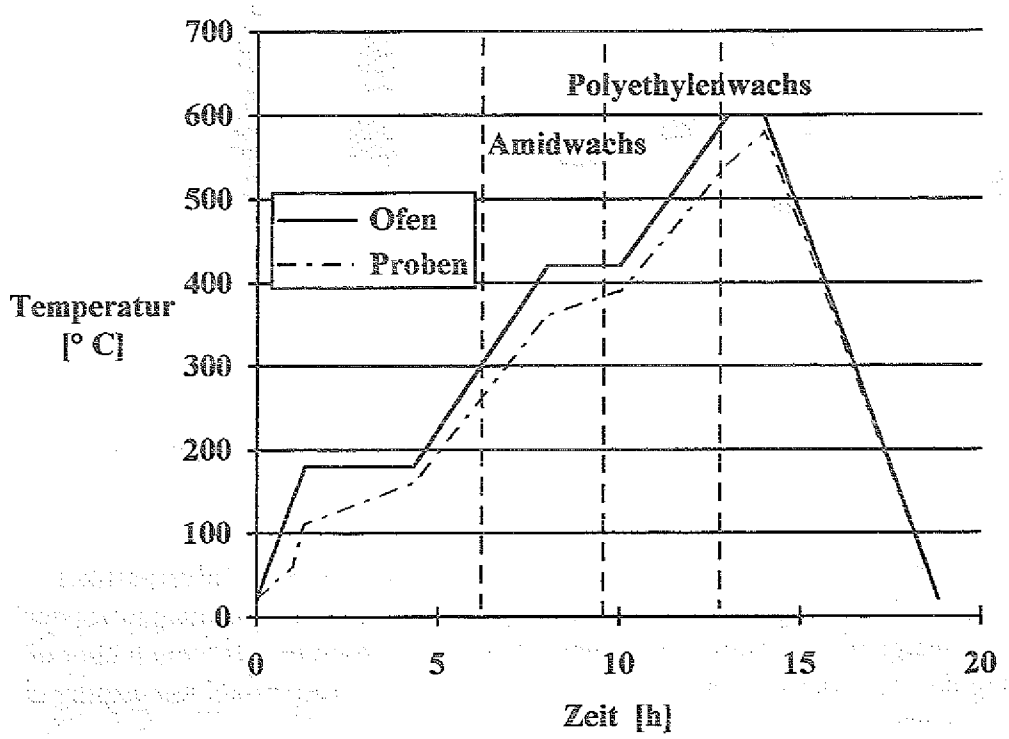


Abbildung 40: Aufheizzyklus im Ofen für Zylinderproben

Die anfängliche Aufheizrate kann beim Abdampfungsprozeß relativ schnell mit etwa 2 K/min bis 180° C verlaufen, da das Formstück durch den Wickprozeß teilweise entbindert wurde. Bei dieser raschen Aufheizung folgt aufgrund der Ofenkonstruktion die Erwärmung des Formteils nicht so schnell nach, weshalb bei Erreichen von 180° C ein Haltepunkt eingelegt wird, damit die zum Aufschmelzen des Binders notwendige Temperatur im Bauteil langsam erreicht wird. Solche Haltezeiten wären für jeweils 3 - 5 h an den Abdampfungstemperaturen einzurichten, wobei die Form und Größe des Bauteils bestimmend für die Haltezeit ist. Je größer und dicker ein Bauteil ist, um so länger muß die Haltezeit dauern. Da aber nun nur noch zwei weitere Haltepunkte zur Verfügung stehen, wird die nächste Haltezeit bei der Abdampfungstemperatur des Amidwachses eingestellt, zum Ende des Verdampfungsprozesses wird die Temperatur auf 600° C gefahren, wobei dann alle Binderkomponenten abdampfen. Um ein langsames Ausgasen des Binders zu erreichen, werden die Proben mit 0,5 K/min aufgeheizt.

Beim KFA Binder und Binder 10 sind alle Komponenten bei etwa 500° C komplett verdampft. Letzte Reste, die als Verunreinigungen in den Bräunlingen gefunden werden, dampfen beim Sintern ab, so daß fast immer die Ausgangswerte an Kohlenstoff, Stickstoff und Sauerstoff des Pulvers im Sinterteil erreicht werden. (Abbildung 41)

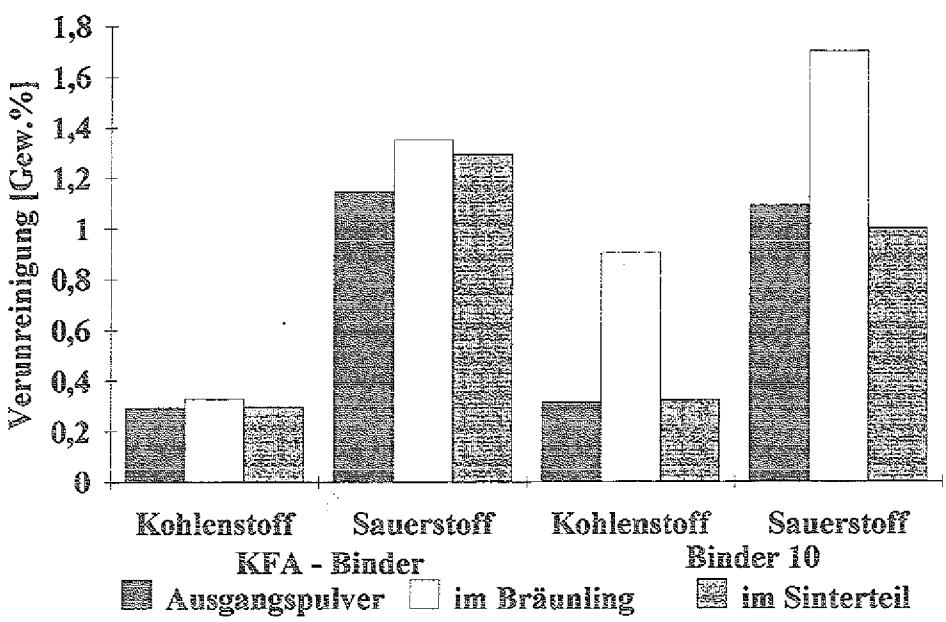


Abbildung 41: Vergleich der Verunreinigungen an Kohlenstoff und Sauerstoff in MIM Teilen

Nach dem Entbindern bleibt ein Formteil mit geringer Festigkeit zurück. Pulverpartikel können von der Oberfläche abgerieben werden, kleinste mechanische Belastungen zerstören das Bauteil. Die Festigkeit des Bauteils wird nach dem Entwachsen hauptsächlich über die Verklammerung der Pulverkörner und durch die Reibung der Pulverpartikel aneinander erreicht. Der Volumenanteil des Binders ist meist geringer als der Hohlraum, der durch die Klopfdichte vorgegeben ist. Durch die gute Schmierung der Partikel durch den Binder wird eine ausreichende Fließfähigkeit beim Spritzen erreicht und damit können Bauteile mit einer

höheren Packungsdichte der Pulverpartikel als beim Klopfen hergestellt werden. Die Schrumpfung des Binders beim Erkalten schiebt die Pulverkörner ebenfalls enger aneinander, so daß die Pulverpartikel gut verhakt sind. Nach dem Entwachsen ist die Restbindermenge bei dem KFA Binder, meßbar über den Kohlenstoffgehalt nach dem Entbindern, so gering, daß darüber der Formerhalt der Probe nicht gewährleistet werden kann. Der Kohlenstoffgehalt liegt im Bereich des Ausgangspulvers. Proben aus Feedstock mit Binder 10 weisen einen höheren Kohlenstoffgehalt nach dem Entbindern auf und sind erheblich abriebfester als die Proben aus Feedstock mit dem KFA Binder. Offensichtlich sorgen letzte Binderreste für den besseren Zusammenhalt nach dem Entbindern. Da nach dem Sintern beim Binder 10 die Anteile von Sauerstoff und Kohlenstoff denen der Ausgangspulver gleichen und beim Sauerstoffgehalt sogar unter den KFA Binder Formteilen liegen, hat der Binder 10 wegen der stabileren Bauteile nach dem Entbindern deutliche Vorteile. Wird die maximale Entbinderungstemperatur so hoch gewählt, daß in dem Ofen ein Ansintern erreicht wird (bei Fe haltigen Werkstoffen schon bei 700° C), ist der Formerhalt nach dem Entbindern deutlich besser, was aber beim Binder 10 nicht nötig ist.

Daraus ergibt sich folgende Konsequenz für den Entbinderungsprozeß mit dem KFA Binder und dem Binder 10:

1. Jede Entbinderung soll mit einem Wickschritt bei Temperaturen in der Nähe der Spritztemperatur beginnen, da sonst an der Oberfläche und im Inneren der Probe Risse entstehen aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnung der Komponenten im Feedstock und den Spannungen aus der raschen Abkühlung im Werkzeug.

2. Der Verdampfungsablauf nach dem Wicken muß den Schmelzbereich des Binders berücksichtigen, um die auftretenden Spannungen vom Abkühlen abfangen zu können.

3. An den Abdampfungspunkten der einzelnen Binderkomponenten soll eine Haltezeit eingelegt werden, um ein schlagartiges Ausgasen des Binders bei zu rascher Aufheizung aus dem Bauteil zu vermeiden. Dabei sind die thermischen Unterschiede im Entbinderungsofen zu berücksichtigen.

5.4.5. Die mathematische Beschreibung des Entwachsungsvorganges

In der Literatur zum MIM gibt es verschiedene Ansätze, den Entwachsungsvorgang in Gleichungen zu beschreiben. Ausgangspunkt hierzu ist die Überlegung, den Entbinderungsvorgang zum einen als einen Diffusionsprozeß /21//25/ zu verstehen, zum anderen als einen durch eine Gasströmung beeinflußten Prozeß wie etwa die Knudsen Strömung. Unterscheidungskriterium ist die freie Weglänge, die vom Molgewicht des Gases und dem Porendurchmesser abhängt. Je größer das Molgewicht ist, desto größer muß auch die freie Weglänge sein. Gasströmungen können durch äußere Kräfte beeinflußt werden wie z. B. Druckunterschiede außerhalb der Probe, Oberflächenspannungen, Schwerkraft und Auftrieb. Die Diffusion wird allein durch die Bewegung der Moleküle untereinander beeinflußt. Treibende Kräfte sind Teildruck- oder Dichteunterschiede. Widerstände in der Diffusion entstehen aus dem Zusammenstoß mit anderen Molekülen.

German beschreibt in seiner "Theory of Thermal Debinding" /21/ zunächst einen Diffusionsprozeß. Hierzu macht er verschiedene Annahmen:

1. Die Entbinderungsfront verläuft geradlinig in der Probe von außen nach innen.
2. Es handelt sich um einen Binder mit einer Komponente.
3. Die Porengrößenverteilung und damit der mittlere Porenradius R sind bekannt, da es sich um ein Pulver mit einer engen Kornverteilung handelt.
4. Das Molgewicht des Binders ist einheitlich.
5. Eine Diffusion wird bei niedrigen äußeren Drücken und kleinen Poren vorliegen.

Diese Annahmen stellen sich bei hohen Temperaturen, niedrigen Molekulargewichten und hohen Dampfdrücken ein. Daher stellt er folgende Gleichung auf:

$$J = \frac{-N(P - P_0)E}{kTLz} \tag{35}$$

J ist der Fluß, N der Binderdampf, $P-P_0$ die Druckdifferenz von außen nach innen, E die Porosität, k die Bolzmannkonstante, T die Temperatur, L der Abstand der Binderfront von der Oberfläche und z der Widerstandsfaktor durch die Poren. Für N wird der Ausdruck

$$N = R\sqrt{\frac{kT}{M}} \tag{36}$$

gewählt, da es sich ja um einen Binder mit einer Komponente handelt. R ist der mittlere Porenradius, der für die Darstellung des Verdampfungsvorganges über folgende Annahme definiert ist:

$$R = 0{,}306\,E\,D \tag{37}$$

D beschreibt den mittleren Partikeldurchmesser. Der mittlere Porenradius R läßt sich aber auch über Untersuchungen unter dem Mikroskop oder durch Gasadsorptionsverfahren bestimmen. Der Widerstandsfaktor z wird durch die Gleichung

$$z = \frac{1{,}25}{E} \tag{38}$$

beschrieben. Setzt man nun die Gleichungen (36), (37), (38) in Gleichung (35) ein, so erhält man folgendes:

$$J = \frac{-D(P - P_0)E^3}{4L\sqrt{MkT}} \tag{39}$$

Beschreibt man das Bindervolumen V_B im Zusammenhang mit der Oberfläche S des zu entbindernden Körpers, der Tiefe L und der Porosität E, so kann nun auch das Differential zur Zeit als Änderung der Tiefe L des Binders betrachtet werden. Dies ist aber gleich dem Fluß des Bindergases J aus der Oberfläche S des Körpers und dem Molekularvolumen U.

$$\frac{dV_B}{dt} = SE\frac{dL}{dt} = -JSU \tag{40}$$

Kombiniert man Gleichung (39) mit Gleichung (40), so erhält man ein Differential, das den Entbinderungsprozeß beschreibt.

$$LdL = \frac{D(P-P_0)E^2Udt}{4\sqrt{MkT}} \tag{41}$$

Integriert man nun beide Seiten, so erhält man die Entbinderungszeit für einen Körper der Dicke H. Da das Bindergas von allen Seiten heraus austreten kann, braucht nur über die halbe Dicke integriert zu werden. Die Zeit läuft von t = 0 bis t = t.

$$t = \frac{H^2\sqrt{MkT}}{2D(P-P_0)E^2U} \tag{42}$$

German bemerkt zu dem Ergebnis der Gleichung, daß die Temperatur einen dominanten Einfluß auf den Entbinderungsprozeß hat. Zum einen taucht sie in dem Wurzelterm auf, zum anderen macht sie sich im Druckgefälle bemerkbar als exponentieller Term.

$$P = P_e e^{\frac{-Q}{kT}} \tag{43}$$

P_e ist ein Druckausgangsfaktor und Q die Aktivierungsenthalpie. Nach dieser Gleichung ist eine hohe Temperatur der wichtigste Beitrag zur Verkürzung der Entbinderungszeit bei gleichzeitig dünnen Querschnitten, großen Poren und Pulverpartikeln sowie einem hohen äußeren Druckgefälle, unterstützt durch den hohen Dampfdruck des Bindergases. German gibt an dieser Stelle zu, daß sich in der Realität all diese Forderungen nicht erfüllen lassen, da die Partikelgröße auch Einfluß auf das Sinterverhalten hat und der Binder sich nicht so schnell entfernen läßt, ohne einen Verzug der Probe zu erhalten.

Im nun folgenden Teil beschreibt German /21/ die Gleichungen zum Entbinderungsvorgang bei dem Entstehen einer Gasströmung. Sie tritt bei hohen Drücken auf, wenn die Gasmoleküle häufig aneinander stoßen. Hierfür nimmt er einen viskosen Gasdurchgang durch die poröse Probe an. Daher kann er Darcys Gesetz anwenden:

$$B = \frac{-AS\left(P^2 - P_0^2\right)}{2GLP} \tag{44}$$

B beschreibt den Volumengasfluß pro Zeiteinheit, der aus den Poren der Oberfläche austritt, A die Permeabilität, die durch die Porosität E und die Partikelgröße D vorgegeben ist. Durch die Oberfläche S der Probe tritt das Bindergas mit der Viskosität G bei einem äußeren Druck P_0. In der Tiefe L der Probe herrscht der Dampfdruck P. In diesem Ausdruck wird angenommen, daß der Gasfluß B durch den Dampfdruck P bestimmt wird.

German führt an dieser Stelle den Ausdruck

$$\frac{dL}{dt} = \frac{-F\,B}{SE} \tag{45}$$

ein, um die Zeitabhängigkeit des Gasflusses herzustellen. Dabei ist F das Verhältnis des Binders in der festen Phase zur Gasphase, B der volumetrische Gasfluß, S die Austrittsoberfläche der Probe und E die Porosität. Um die Permeabilität A näher zu beschreiben, führt er das Modell

$$A = \frac{E^4 D^2}{90(1-E)^2} \tag{46}$$

ein, mit dem es möglich ist, die Permeabilität in Abhängigkeit von der Porosität und dem mittleren Partikeldurchmesser zu beschreiben. Dieses Modell paßt auf Meßwerte mit einem Fehler von 30 %. German fügt nun die Gleichungen (46) und (45) in Gleichung (44) ein und erhält das Differential:

$$\frac{LdL}{dt} = \frac{E^3 D^2 F\left(P^2 - P_0^2\right)}{180GP(1-E)^2} \tag{47}$$

Er integriert nun L von 0 bis zum halben Probendurchmeser H/2 und t von t = 0 bis t = t, so daß sich folgende Funktion ergibt:

$$t = \frac{22{,}5H^2(1-E)^2 PG}{E^3 D^2 F\left(P^2 - P_0^2\right)} \tag{48}$$

Aufgrund der Porosität E, die im Zähler und im Nenner vorkommt, schließt German, daß bei einer Packungsdichte von über 75 % der theoretisch möglichen Dichte eine Grenze besteht, da hier die Funktion $(1\text{-}E)^2/E^3$ über die Packungsdichte sich exponentiell vergrößert. Mit dem MIM Verfahren lassen sich aber nur begrenzt Packungsdichten über 75 % erzielen, da zwar der Binderanteil unter 25 % fällt, aber in den Poren gleichzeitig auch noch Luft eingeschlossen sein kann und nicht alle Partikel gleichmäßig benetzt sind. Der Druck aus der Spritzgußmaschine läßt sich nicht in dem Maße auf die Form übertragen, daß die Partikel fester zusammengepreßt werden.

German sagt in der Bewertung dieses Ergebnisses, daß keine Daten mit MIM Bindern existieren. Daher hat er mit Angaben aus der Literatur den Trockungsvorgang bei Wasser in einem Diagramm aufgezeichnet bei verschiedenen Entbinderungszeiten. Als Parameter wurden die Temperatur und der Partikeldurchmesser herangezogen. Dabei zeigte sich, daß sich mit größeren Poren und hohen Temperaturen sehr kurze Entbinderungszeiten realisieren lassen.

Für die Übertragung auf die Praxis und den konkreten Binder liefern diese Gleichungen nur grobe Anhaltspunkte. Bei einem realen MIM Bauteil ist die Porosität in einem weiten Bereich verteilt, das Molekulargewicht der Binder ist sehr unterschiedlich und um einen stetigen Entbinderungsvorgang zu haben, muß die Temperatur immer wieder erhöht werden. Daher bietet es sich an, aus den Messungen an der Thermowaage die Kurven mathematisch zu beschreiben. Wie im Kapitel vorher gezeigt, verlaufen die Masseabnahmen in S Kurven mit einem sehr steilen Abschnitt um den Verdampfungspunkt. Mathematisch läßt sich die Kurve mit folgender Funktion beschreiben:

$$f(x) = \left(1 - e^{-x^n}\right) \tag{49}$$

Die Funktion verläuft von 0 bis 1, wobei sie um den Wert x = 1 sehr steil abfällt. Die Steilheit dieses Kurvenabschnitts wird durch die Größe von n bestimmt, wobei sich bei großen n fast senkrechte Kurvenabschnitte erzeugen lassen.

Für die Anpassung an die Entbinderungskurven aus der Thermowaage wird die Funktion um die Temperatur und dann um die Entbinderungszeit erweitert. Parameter in dieser Funktion müssen die Aufheizungsrate und der Verdampfungspunkt der einzelnen Komponenten sein, da diese deutlich den Kurvenverlauf beeinflussen.

Um den Verdampfungspunkt herum beginnt die starke Gewichtsabnahme, so daß für die Funktion hier der Wert x = 1 entstehen muß. Daher muß der Verdampfungspunkt der Binderkomponente mit der tatsächlichen Temperatur ins Verhältnis gesetzt werden. Mit dem weiteren Anstieg der Temperatur verändert sich das Gewicht um den Masseverlust des Binderanteils der jeweiligen Komponente. Das Verhältnis der Umgebungstemperatur in der Thermowaage zur Verdampfungstemperatur nimmt nun einen Wert über 1 an. Für x muß daher folgende Funktion eingesetzt werden:

$$x = \frac{\vartheta}{\vartheta_V} \tag{50}$$

ϑ ist die Temperatur in ° C, ϑ_V die Verdampfungstemperatur des Binders für den porösen Körper. Um den Widerstand der verschlungenen Wege durch die Poren aus der Probe zu berücksichtigen, ist die Verdampfungstemperatur etwas höher als die für den reinen Binder. Da die Binderkomponenten entsprechend ihrer Verdampfungstemperatur nacheinander aus der Probe verdampfen und aufaddiert den gesamten Masseverlust ergeben, muß für jede Komponente ein eigener Funktionsterm eingefügt werden.

$$m_v = m_{Binder_1}\left(1-\exp\left(-\frac{\vartheta}{\vartheta_{V_1}}\right)^{n_1}\right)+m_{Binder_2}\left(1-\exp\left(-\frac{\vartheta}{\vartheta_{V_2}}\right)^{n_2}\right) \qquad (51)$$

Um den Faktor Zeit mit in die Gleichung aufzunehmen, wird auf die Aufheizrate zurückgegriffen. Da für die Versuche zunächst nur eine lineare Aufheizrate gewählt wurde, ist diese als Konstante in die Gleichung einzufügen, wieder im Verhältnis zum Verdampfungspunkt.

$$m_v = m_{Binder_1}\left(1-\exp-\left(\frac{Ct}{\vartheta_{S_1}}\right)^{n_1}\right)+m_{Binder_2}\left(1-\exp-\left(\frac{Ct}{\vartheta_{S_2}}\right)^{n_2}\right) \qquad (52)$$

m_V bezeichnet den Massenverlust durch das Verdampfen, m_{Binder} die verschiedenen Massen an Binder, ϑ die Temperatur, ϑ_S die Verdampfungstemperatur, C die Aufheizrate und t die Zeit. Der Exponent n ist von den jeweiligen Binderkomponenten abhängig. Um plausible Werte zu erhalten, muß n ungerade sein. Mit dem Fortschreiten der Verdampfung muß für eine Erhöhung der Verdampfungstemperatur gesorgt werden, da die Verdampfungsrate bei einer konstanten Temperatur stetig absinken würde. Durch die Erhöhung der Temperatur kann für eine konstante Abdampfrate gesorgt werden, bis der Binder vollständig verdampft ist. Es läßt sich aufgrund der stetigen Aufheizrate für die unterschiedlichen Verdampfungsraten und Binderkomponenten eine gute Übereinstimmung der Kurven erreichen.

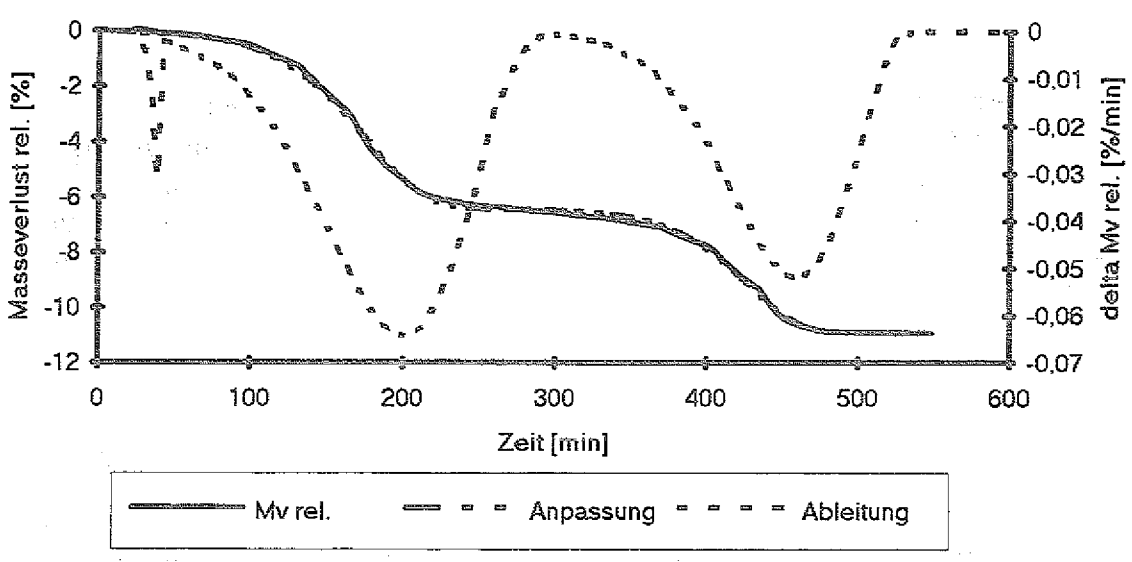


Abbildung 42: Masseabnahme des KFA Binders über die Zeit aus einer Messung auf der Thermowaage und die mathematische Anpassung

Die Aufheizrate in Abbildung 42 wurde zweimal geändert, um den Verdampfungsprozeß am Verdampfungspunkt der Binderkomponenten zu verlangsamen. Damit wird aus der ursprünglich stetigen Funktion eine dreigeteilte Funktion. Für jeden Abschnitt wird eine neue Aufheizrate angegeben. Um eine stetige Kurve zu erhalten, muß ein Anfangswert ϑ_0 in die Gleichung

eingeführt werden, der die Aufheizfunktion an den vorhergehenden Wert anschließt. Die Funktion hat dann folgendes Aussehen:

$$m_v = m_{Binder_1}\left(1-\exp-\left(\frac{Ct+\vartheta_0}{\vartheta_{S_1}}\right)^{n_1}\right)+m_{Binder_2}\left(1-\exp-\left(\frac{Ct+\vartheta_0}{\vartheta_{S_2}}\right)^{n_2}\right) \quad (53)$$

Mittels Annäherung wurde für das Amidwachs der Wert $n_1 = 13$ und die Verdampfungstemperatur $\vartheta_{V_1} = 280°$ C errechnet. Bei PE 520 betragen die Werte $n_2 = 23$ und $\vartheta_{V_2} = 427°$ C. Eine Abschätzung der Verdampfungsrate wird durch die Ableitung der Funktion möglich, so daß im Bereich des Verdampfungspunktes die Verdampfungsrate gering gehalten und ein zu großes Volumen an Bindergas verhindert werden kann. Die in die Kurve eingetragene Ableitung beschreibt die Änderung der Verdampfungsrate, wobei eine Verschiebung des Maximums eingetreten ist. Der Peak am Anfang der Ableitungskurve kommt aus der Unstetigkeitsstelle der Funktion, da hier die Aufheizrate geändert wurde. Die Ableitung der Funktion lautet:

$$\frac{dm_V}{dt} = m_{VBinder_1}\left(n_1\left(\frac{Ct+\vartheta_0}{\vartheta_{V_1}}\right)^{n_1-1}\frac{C}{\vartheta_{V_1}}e^{-\left(\frac{Ct+\vartheta_0}{\vartheta_{V_1}}\right)^{n_1}}\right)+ m_{Binder_2}\left(n_2\left(\frac{Ct+\vartheta_0}{\vartheta_{V_2}}\right)^{n_2-1}\frac{C}{\vartheta_{V_2}}e^{-\left(\frac{Ct+\vartheta_0}{\vartheta_{V_2}}\right)^{n_2}}\right) \quad (54)$$

Die gute Übereinstimmung zwischen der Verdampfungskurve und der Anpassung macht es möglich, den Entbinderungsprozeß dahingehend zu optimieren, daß auf diese Art der Verdampfungspunkt der Binderkomponenten in der Probe bestimmt werden kann. Um eine insgesamt rasche Entbinderung zu erhalten, kann um den Verdampfungspunkt die Aufheizrate verlangsamt werden und den Gegebenheiten der Probe angepaßt werden, so daß es durch die Gasentwicklung nicht zum Verzug der Probe kommt.

6. Fehler im MIM - Teil

Das fertig gesinterte MIM - Bauteil weist zuweilen Fehler auf, die während der Herstellung entstehen. In diesem Kapitel sollen die Fehler auf die Art ihrer Entstehung während der einzelnen Prozeßschritte analysiert und Abhilfen aufgezeigt werden. In Abbildung 45 sind die wichtigsten und häufigsten Fehler am MIM - Bauteil nach German /20/ schematisch dargestellt.

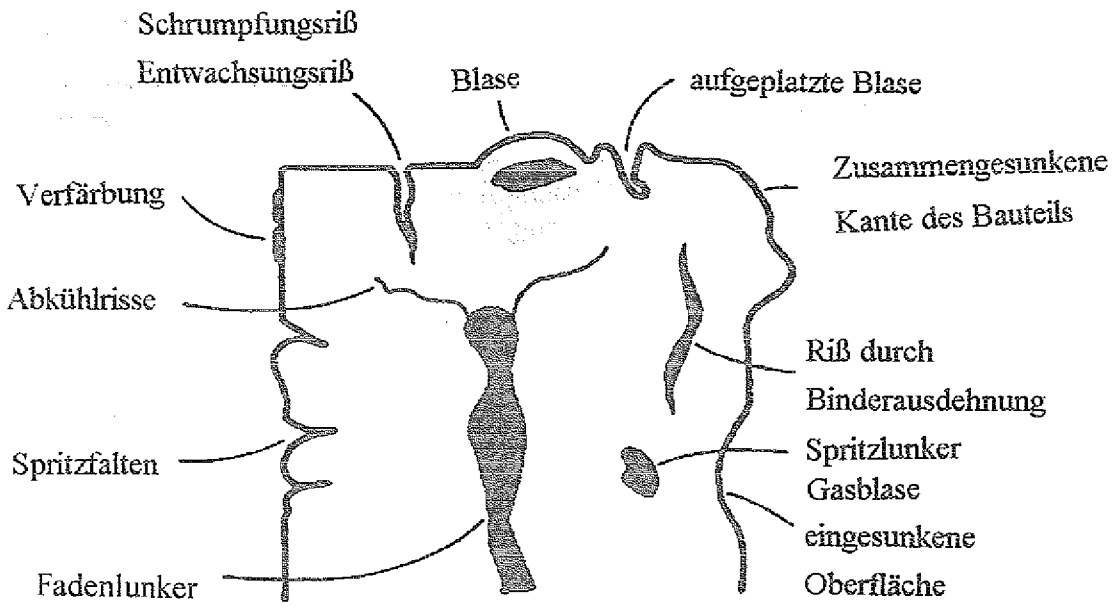


Abbildung 43: Fehler am MIM - Bauteil (German /20/)

Voraussetzung für ein blasenfreies Sinterteil ist zunächst ein luftfreier Feedstock. Im Extruder wird der Feedstock in der Schnecke von hinten nach vorn komprimiert, bei einem Staudruck von 25 - 50 bar entweicht die Luft entgegen dem Vortrieb des Feedstocks. Beim Spritzen können Lufteinschlüsse erfolgen. Dies geschieht vorwiegend bei niedrig viskosen Bindern, z.B. den Säurewachsen. Um dies zu vermeiden, muß der Spritzvorgang optimiert werden. Der Feedstock darf nicht als Strahl in die Form einschießen, da dadurch Verwirbelungen auftreten, die Luft einfangen. Die Formwände werden dabei ungleichmäßig benetzt, und es kommt zur vorzeitigen unerwünschten Erstarrung, da gerade die Säurewachse nur einen sehr engen, für die Bearbeitung günstigen Temperaturbereich haben. Ferner kann Feedstock vorzeitig in den Abluftkanal spritzen und erstarren, wodurch Luft in größeren Blasen eingeschlossen bleibt. Als Extremfall solcher Lufteinschlüsse ist der Mittelkanal anzusehen, der immer bei zu schnellem Einspritzen beobachtet wird.

Bei höher viskosen Bindern, die gut durch den Staudruck entlüftet werden, wird die Form zügig und gleichmäßig gefüllt. Insbesondere beim Binder 10 wurden nie Luftblasen und Mittelkanäle im Sinterteil gefunden.

An der Oberfläche bleiben manchmal Falten zurück, die auf einen vorzeitig erkalteten Feedstock zurückzuführen sind. Hier bestehen zwei Möglichkeiten, wie die Falten entstehen:

1. Die Einspritztemperatur ist zu niedrig gewählt, so daß während des Spritzvorgangs der Feedstock schon so weit erkaltet, daß die Formfüllung im letzten Stück nur durch das Vorschieben des schon erstarrten Feedstocks möglich ist. Der Einspritzdruck reicht dann nicht mehr aus, ein glattes Formteil zu erzeugen.

2. An der Düsenspitze kann ein Teil des Feedstock bereits soweit abkühlen, daß er als Falten in die Form gedrückt wird. Abhilfe schafft zum einen eine höhere Einspritztemperatur, zum anderen eine entsprechend hohe Werkzeugtemperatur und eine möglichst gleichmäßige Wärmeverteilung. Gerade an den Wänden des Werkzeugs kommt es infolge der hohen Wärmeleitfähigkeit des Feedstocks leicht zu vorzeitiger Erstarrung des Binders.

Die ideale Lösung der gleichmäßigen Wärmeverteilung wäre, Form und Anguß bis auf die Spritztemperatur aufzuheizen, die Form zu füllen und dann unter Nachdrücken von Feedstock das Werkzeug vom Anguß fernsten Punkt an abkühlen zu lassen. Bei diesem auf den Anguß zu verlaufenden Abkühlungsprozeß darf erwartet werden, daß die im Zentrum verlaufende, dichtegeminderte Zone, die durch zu frühes Erstarren des Angusses entsteht, ausbleibt. Aber schon durch einen beheizten Anguß könnte wahrscheinlich die Formfüllung verbessert werden.

Risse an der Oberfläche gehen auf das Ausdehnungsverhalten des Binders zurück. Sie können sich zum einen beim Abkühlen der Probe nach dem Spritzen entwickeln oder zum anderen erst beim Entbindern durch ein zu schnelles Aufheizen auf die Schmelztemperatur entstanden sein wie im Kapitel 5.2.1. dargelegt. Der Volumenanteil des Binders spielt hier eine große Rolle, da bei viel Binder im Feedstock die Probe beim Abkühlen ungleichmäßig schrumpft und die entstehenden Spannungen durch Risse abgebaut werden. Ein Feedstock mit einem Volumenanteil von mehr als 45 Vol.% Binder kann nicht zu dichten Sinterbauteilen verarbeitet werden, da im Inneren der Bauteile immer Risse zu finden sind.

Blasen entstehen häufig während des Entbinderns bei den niedrigviskosen Säurewachsen und manchmal auch beim KFA Binder, wenn der Binder schlagartig zu sieden beginnt und dadurch nicht schnell genug aus der Probe entweichen kann. In den Säurewachsen sind Komponenten enthalten, die bei niedrigen Temperaturen sieden. Wird der Gasdruck bei Blasen an der Oberfläche so hoch, daß Binder und Pulver den Zusammenhalt verlieren, reißt die Blase auf, das Bindergas entweicht und ein Kanal bleibt übrig. Diese Blasen lassen sich nicht mehr aus dem Bauteil entfernen. Diese Art Fehler wurde nicht an den Bauteilen beobachtet, deren Feedstock mit Binder 10 angemischt wurde.

Bei den Säurewachsen als Binder wurde beobachtet, daß nur durch Abstützung z. B. in Wickpulver der Formenerhalt beim Entbindern gewährleistet werden konnte. Dies beruht wohl darauf, daß durch die hohe Schmierfähigkeit dieser Wachse die Metallpulver leicht gegeneinander verschiebbar sind und wegen der stark verminderten Reibung die Form leichter zerfließt. Ebensolche Schwierigkeiten ergaben sich zum Teil auch mit KFA Binder, wenn der Volumenanteil relativ hoch war.

Feedstock mit Binder 10 weisen eine wesentlich höhere Stabilität beim Entbindern auf, so daß man den Entbinderungsprozeß bei Zylindern sogar ohne Einbettung in Keramikpulver auf einer Unterlage bei langsamen Aufheizen bis zur endgültigen Verdampfung des Binders nach 13 - 14 h durchführen kann. Dadurch fällt das Putzen der Oberfläche fort, was ein wesent-

licher Vorteil ist. Komplizierte Bauteile sind jedoch auch hier nur in Keramikpulver eingebettet beim Entbindern formstabil.

Zu Verfärbungen an der Bauteiloberfläche kommt es, wenn das Metallpulver, wie in den Untersuchungen mit Ti_5Si_3, mit dem Binder reagiert oder sich Binderreste auf den Pulveroberflächen ablagern. Die Ablagerungen können zumeist beim Sintern abgedampft werden. Haben Legierungselemente des Metallpulvers aber mit dem Binder zu Karbiden und anderen Stoffen reagiert, so lassen sich diese Reaktionsprodukte nicht mehr so leicht aus dem Formteil entfernen. Da die meisten Binder auf Kohlenwasserstoffen basieren, ist die Karbidbildung sehr wahrscheinlich, wenn nach dem Sintern ein höherer Kohlenstoffanteil als im Ausgangspulver gefunden wird. Reagiert das Pulver schnell mit Sauerstoff, so kann beim Sintern ein Abbau der Oxyde durch den anwesenden Kohlenstoff erreicht werden.

Die Ursachen für Fehler im MIM - Bauteil können wie folgt zusammengefaßt werden:

1. Die Viskosität des Binders und damit des Feedstocks ist zu gering, so daß es zum Schießen in die Form kommt und Blasen sowie ein Mittelkanal entstehen.

2. Die Einspritztemperatur ist zu niedrig, so daß ein vorzeitiges Erstarren des Feedstock auftritt mit Faltenbildung an den Oberflächen.

3. Wenn die Menge Binder im Feedstock 45 Vol.% Binderanteil übersteigt, kommt es immer zu Rißbildungen.

4. Bei zu rascher Temperatursteigerung vor dem Aufschmelzen und dem Siedepunkt kommt es ebenfalls zu Rißbildungen und Blasenbildungen.

5. Bei mangelnder Abstützung treten Formänderungen auf. Im Extremfall sinkt das Bauteil in sich zusammen.

7. Sintern der MIM Silizide

Die entbinderten MIM Proben wurden unter den Sinterbedingungen, wie sie optimal für die einzelnen Werkstoffe im Kapitel 4 ermittelt wurden, gesintert. Je nach Werkstoff behinderten die Verunreinigungen an Kohlenstoff und Sauerstoff den Sintervorgang, da sie die Pulveroberflächen benetzten und den Kontakt zwischen den Pulverteilchen behinderten. Aufgrund der nicht weiter optimierbaren Spritzbedingungen und der Vielkantigkeit der Pulver ließen sich keine Proben erstellen, die eine optimale Sinterung ermöglicht hätten.

7.1. $TiSi_2$

Bei den Vorversuchen zu $TiSi_2$, wie im Kapitel 4.1 beschrieben, wurde eine Sinterzeit von 4 h bei 1386° C im Vakuum festgestellt, um eine Dichte über 95 % der theoretischen Dichte zu erreichen. Die Proben wiesen nach dem Entwachsen keine Verfärbungen an der Oberfläche auf. Der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt war nach dem Entbindern zwar etwas höher, besonders ausgeprägt bei den MIM - Körpern, die mit dem Binder 10 hergestellt wurden. Nach dem Sintern sanken diese Werte aber wieder auf das Niveau des eingesetzten Pulvers ab.

Durch den hohen Anteil von 47 Vol.% Binder 10 muß der MIM - Körper um dieses Volumen beim Sintern schrumpfen, um die notwendige Dichte zu erreichen. Es wurden äußerlich rißfreie Proben auf Dichten um 95 % Dichte gesintert. Nach dem Sintern waren an den Proben Risse nicht erkennbar, die Oberfläche war glatt und schimmerte grau - silber - metallisch.

Die Fehler, die beim Entbindern im Inneren der Proben entstanden, traten erst durch die metallographischen Untersuchungen zu Tage. Hier wurden insbesondere die konzentrischen Risse festgestellt, die auch beim kapsellosen heißisostatischen Pressen nicht mehr zu entfernen waren, da sie bis an die Oberfläche reichten. Auch die zugedrückten Risse nach dem heißisostatischen Pressen blieben in den gebrochenen Proben sichtbar.

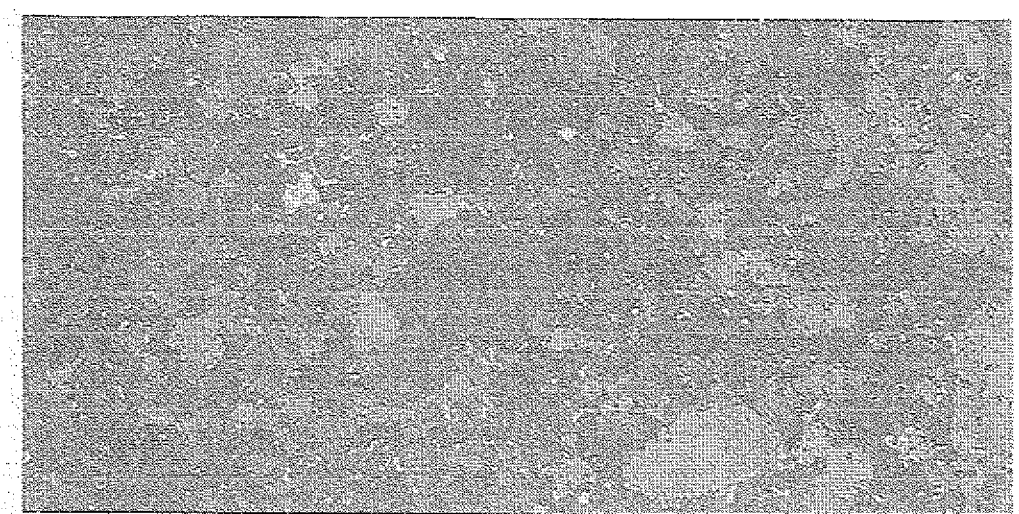


Abbildung 44: Schliffbild von $TiSi_2$ nach Sintern und HIP unter polarisiertem Licht

Ebenso blieb eine ganz geringe Restporosität vorhanden. Um die Körner im Schliffbild sichtbar zu machen, wurde auf die polierte Oberfläche eine Schicht aus ZnSe aufgedampft. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils im Ausgangspulver befanden sich in den gesinterten Proben eine Vielzahl von Oxydeinschlüssen, die in der Aufnahme als helle Punkte zu sehen sind. Es ergibt sich fast ein Netz von Oxyden in den Proben. Eine Unterscheidung zwischen den Titanoxyden und SiO_2 ist aufgrund der Darstellung nicht möglich. Die unterschiedlichen Farben zwischen den Körnern ergeben sich aus der unterschiedlichen Orientierung unter polarisertem Licht. Wegen des hohen Oxydanteils sinkt die Dichte des Bauteils, so daß bei einer Dichte von 98 % des Literaturwertes ein dichter Körper vorliegt, wie im Schliffbild zu sehen. Eine Beeinflußung der Sinteraktvität durch die zusätzlichen Verunreinigungen an Kohlenstoff und Sauerstoff wurde nicht festgestellt.

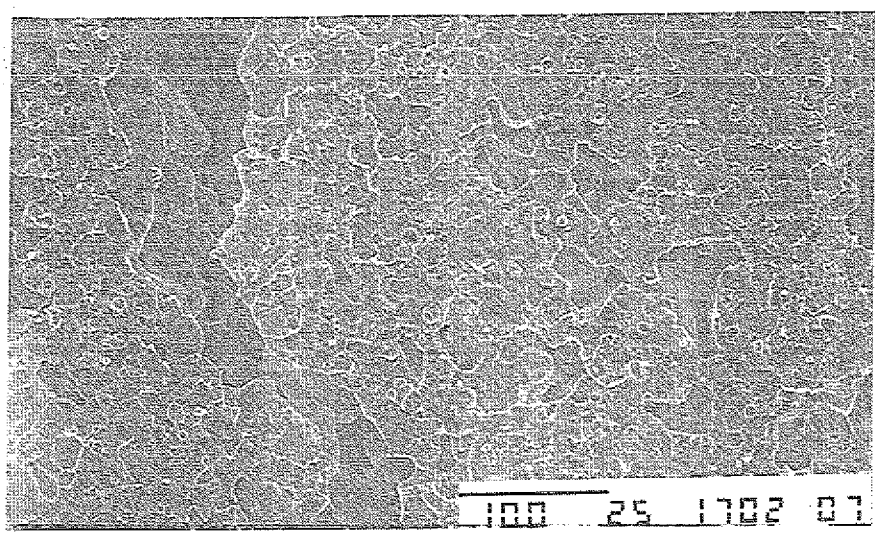


Abbildung 45: Bruchfläche einer $TiSi_2$ - MIM - Probe

Die mechnischen Kennwerte geben einen geringen Anhaltspunkt über die wahre Festigkeit von $TiSi_2$. Die Makrohärte beträgt bei den MIM - Teilen etwa 756 HV 1 im Mittel und damit etwas über den Literaturwerten. Biegestäbe, die aus Zylindern über Funkendrahterosion ausgeschnitten wurden, wiesen Kantenausbrüche und Risse in der Oberfläche auf. Die bei Raumtemperatur erhaltenen Werte betrugen etwa 47 MPa im Mittel. Der Literaturwert liegt bei 210 MPa /62/.

7.2. Ti_5Si_3

Beim Sintern von Ti_5Si_3 besteht die Schwierigkeit, Pulverschüttungen dicht zu sintern. Der Sinterprozeß läuft bei diesem Werkstoff nur sehr langsam ab. Ist der Sauerstoffgehalt zu hoch und bei der Partikelgrößenverteilung kein hoher Anteil unter 10 µm, dann wird keine Dichte über 75 % erreicht. Da bei Pulver 3 und 4 der Sauerstoffgehalt erheblich niedriger ist und die Korngrößenverteilung zu kleinen Partikeln hin verschoben ist, wurden diese Pulver im MIM - Verfahren verarbeitet. Nach dem Entbindern waren die Probenkörper gelblich verfärbt. Diese Verfärbung hielt sich auch noch nach dem Sintern an einigen Stellen auf der Probe. Dichte Körper konnten jedoch nicht hergestellt werden, da nach einer Sinterzeit von 4 h bei 1700° C nur etwa 80 % der theoretischen Dichte erreicht wurde. Im Schliffbild ist unter dem REM eine schwammartige Struktur in der Mitte zu erkennen und am Rand oben links im Bild ein etwas dichterer Bereich.

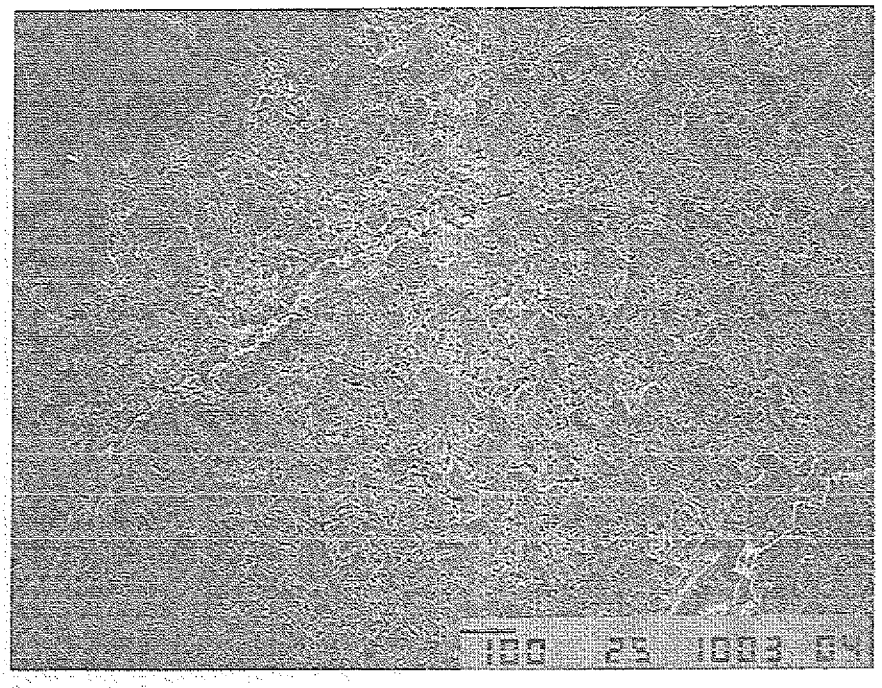


Abbildung 46: REM Aufnahme von Ti_5Si_3 MIM Probe 75 fache Vergrößerung

Deutlich ist eine Abrundung der Partikel zu sehen und ein teilweises Zusammenwachsen. Der Randbereich weist wegen der raschen Abkühlung während des Spritzens eine höhere Partikeldichte auf, während in der Mitte aufgrund der Schrumpfung die Packungsdichte der Partikel geringer ist.

Eine mechanische Untersuchung der MIM - Proben konnte wegen der geringen Dichte nicht vorgenommen werden. Aufgrund der Erfahrungen mit den kaltisostatisch gepreßten Proben ist eine rißfreie Sinterung der Proben nicht möglich. Die Härte der kaltisostatisch gepreßten Sinterproben beträgt im Mittel 1093 HV 0,1 und 805 HV 1.

7.3. $MoSi_2$

Nach dem Entbindern wiesen die $MoSi_2$-Proben keine Verfärbungen an der Oberfläche auf. Ein großes Problem war bei diesen Proben wegen des hohen Binderanteils die Rißbildung auch an der Oberfläche, da die Entbinderungsöfen sich im Temperaturbereich um den Schmelzpunkt nicht genau regeln ließen. Es konnten aber oberflächlich rißfreie Proben entbindert werden.

Die $MoSi_2$ Proben ließen sich auf Dichten um 90 % verdichten mit den aus den kaltisostatisch gepreßten Proben gewonnenen Sinterdaten (Kapitel 4.3). Während des Sinterns wölbten sich die Proben von der Unterlage auf. Dies trat besonders bei Graphitunterlagen auf und bei Tantalblechen, wenn sie schon einmal zum Sintern verwendet wurden. Ablagerungen vom Sintern auf dem Tantalblech bildeten offensichlich eine gewisse Sinterhilfe, die zu einer ungleichmäßigen Verdichtung der Probe führte. Nach dem Sintern war im Schliffbild kein Dichteunterschied festzustellen. Eine Verfärbung der Auflagestellen zu metallischem Grau trat ebenfalls auf, während die übrige Oberfläche hellbraun bis ockerfarben war. Da die Dichte nur 90 % beträgt, sind noch Poren im Sinterkörper vorhanden. Wegen des

Sauerstoffanteils im Pulver finden sich hier auch viele Oxydeinschlüsse, die hier leichter als SiO_2 zu identifizieren sind, da die Molybdänoxyde während des Sinterns abdampfen.

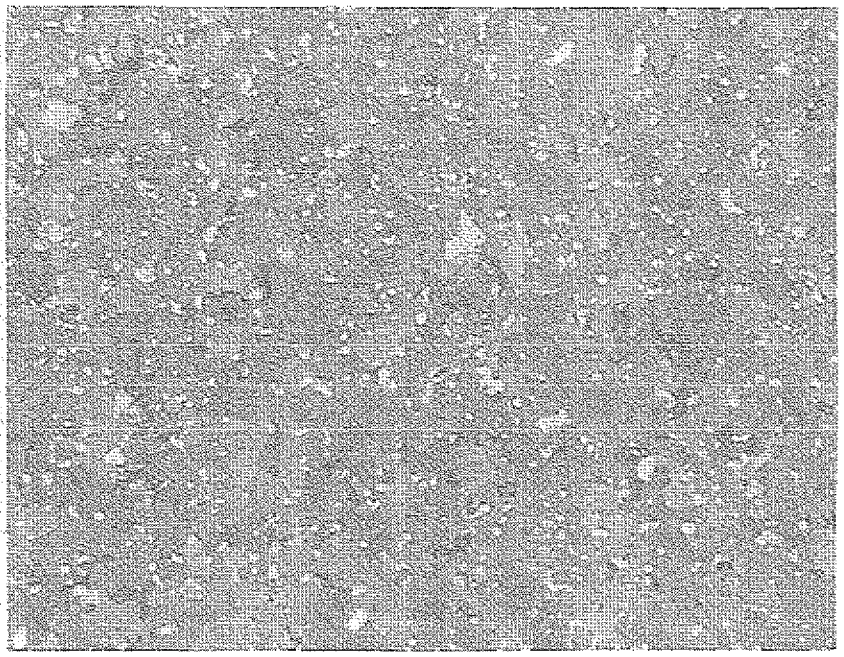


Abbildung 47: Schliffbild von $MoSi_2$ MIM Probe unter polarisiertem Licht

Die unterschiedlichen Grautöne auf der Aufnahme kennzeichnen die einzelnen Körner in ihrer unterschiedlichen Ausrichtung im Verbund unter dem polarisiertem Licht. Einen so ausgeprägten Dichteunterschied im Randbereich wie bei den Ti_5Si_3 ist bei den $MoSi_2$ nicht festgestellt worden. Die Fehlstellen und Risse vom Entbindern und Spritzen sind nach dem Sintern in gleicher Größe wie vorher noch vorhanden. Ein Ausheilen solcher Fehler findet nicht statt.

Um einen Eindruck über die Güte des Verfahrens zu erhalten, wurden Biegestäbe aus gesinterten MIM Proben über Funkendrahterodieren hergestellt. Aufgrund der Fehler im Inneren der MIM Körper hatten die Biegestäbe ebenfalls Ausbrüche an den Kanten, so daß die Meßergebnisse nur einen groben Anhaltswert darstellen. Die Biegefestigkeit dieser Körper betrug etwa 80,3 MPa im Mittel bei Raumtemperatur. Der Literaturwert beträgt 320 MPa /62/. Die Biegebruchdehnung betrug 0,44 mm/m und das E-Modul 193,4 GPa gegenüber dem Literaturwert von 265 GPa /3/. Die Härte dieser Sinterkörper beträgt 809 HV 1. Dieser Wert liegt im Bereich der Literaturangaben von 950 HV1 bei heißisostatisch gepreßten Proben /62/.

8. Zusammenfassung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Verarbeitung von $TiSi_2$, $MoSi_2$ und Ti_5Si_3 durch das Metallformspritzverfahren (MIM) dargestellt. Hierzu wurde zunächt die Sinteraktivität der drei Werkstoffe untersucht. Anschließend wurde die Fließfähigkeit von verschiedenen Gemischen aus organischem Binder und Pulver der drei Werkstoffe ermittelt und dann Bauteile auf einer Spritzgußmaschine hergestellt, entbindert und gesintert.

Bei der Untersuchung der Sinteraktivität stellte sich heraus, daß für alle drei Werkstoffe gilt, daß sie nur als feines Pulver eine genügende Sinteraktivität aufweisen, um dichte Körper nach einer gewissen Zeit zu erhalten. Die Verunreinigung der Pulver mit Sauerstoff führt zu Fremdphasen in den Werkstoffen. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität der beteiligten Elemente Titan, Molybdän und Silizium nehmen alle drei Werkstoffe in der Pulverform schnell Sauerstoff auf, besonders nach einer längeren Lagerzeit an Luft. Ein vollständiger Abschluß der Pulver von Luft war aber nicht möglich. Um aus den Pulvern Bauteile mit verbesserten Werkstoffeigenschaften zu erhalten, hätte man sie unter Schutzgas oder Vakuum lagern und verarbeiten müssen. Dies hätte einen erheblichen technischen und finanziellen Aufwand für die weiteren Untersuchungen bedeutet.

Das $TiSi_2$ ließ sich als Pulverschüttung nach 4 h bei 1386° C auf über 95 % der theoretischen Dichte sintern. Die metallographischen Untersuchungen zeigten, daß das Bauteil bei dieser Dichte dicht ist. Der Unterschied zwischen der gemessenen Dichte und dem Literaturwert entsteht durch den hohen Anteil an Oxyden in der Matrix, die eine geringere Dichte als der reine Werkstoff haben. Die Härte ist mit den Werten in der Literatur vergleichbar.

Bei der Untersuchung vonTi_5Si_3 zeigte sich, daß sich dieser Werkstoff nur bei sehr langen Sinterzeiten und hohen Sintertemperaturen auf Dichten um 94 % der theoretischen Dichte sintern läßt. Die metallographischen Schliffe zeigten aber, daß nur eine Dichte von etwa 90 % erreicht wurde. Dieses Verhalten galt für alle verarbeiteten Korngrößen des Pulvers, gleich ob sie vor dem Sintern verpreßt wurden oder nur als Schüttung gesintert wurden. Die Proben wiesen Risse auf, die in bestimmten Regionen gehäuft auftraten. Die Festigkeit des Werkstoffs war daher von vornherein nicht zu gewährleisten. In der Literatur wird dieses Verhalten auf einen unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten in a und in c Richtung des Kristalls zurückgeführt, wodurch sich die entstehenden Spannungen durch Rißbildung in dem spröden Werkstoff abbauen. Durch Legieren von Chrom in Mengen von mehr als 8 Gew. % läßt sich diese Rißbildung vermeiden. Die Härtewerte bei Raumtemperatur der hergestellten Proben waren zwar mit den Angaben der Literatur vergleichbar, jedoch trat eine hohe Meßunsicherheit auf, da um den Eindruck Splitter abplatzten.

Das $MoSi_2$ ließ sich als Pulverschüttung nur bis auf 90 % der theoretischen Dichte sintern. Sinterzeiten um 8 h bei 1750° C im Vakuum führten mit Presslingen aus gemahlenem Pulver um 10,2 µm mittlerer Korndurchmesser zu Dichten über 93 %. Die Proben hatten in den Schliffen noch reichlich Poren, die auch nicht durch längere Sinterzeiten zu entfernen waren. Eine Nachverdichtung durch heißisostatisches Pressen war aufgrund der Dichte unter 95 % nicht sehr erfolgversprechend. Die Härte entspricht den Literaturwerten.

Um die Eigenschaften der Spritzgußmassen zu vergleichen, wurde die Fließfähigkeit verschiedener Pulver - Bindermischungen untersucht. Die Fließfähigkeit der Massen aus den Werkstoffen mit organischem Binder wurde sehr stark durch die Kornform der Pulver beeinflußt. Da nur kantige, feine Pulver verwendet wurden, mußte so viel Binder zugefügt werden, bis etwa alle Kornoberflächen mit Binder benetzt waren. Um dichte Körper nach dem Sintern zu erhalten, muß die Anfangsdichte der Proben über 60 % der theoretischen Dichte der Pulver betragen. Um aber eine fließfähige Masse zu erhalten, wurde mehr als 40 Vol. % Binder zu dem Pulver gegeben, so das der Anfangswert für dichte Körper überschritten wurde.

Die Fließfähigkeit der hergestellten Spritzgußmassen ließ sich überzeugend nur in einem modifizierten Kapillarviskosimeter darstellen. Aufgrund des hohen Füllgrades der Massen mit Pulver lag keine Newtonische Flüssigkeit vor, die es erlauben würde, korrekt die Viskosität der Masse zu bestimmen. Dennoch wurde mit dem Ansatz von Newton gerechnet, da damit ein praxisnaher Vergleich der Fließeigenschaften gut möglich war und dieses Vorgehen in der Kunststoffindustrie längst Einzug gehalten hat.

Um für das Metallformspritzen optimale Pulver-Bindermischungen zu erhalten, wurden verschiedene Binder untersucht. Als besonders geeignet hat sich Binder 10 erwiesen - ein Gemisch aus Polyacrylmethacrylat und einem Amidwachs. Mit diesem Binder ließ sich die nötige Viskosität der Mischung einstellen. Im Entbinderungs- und Sinterprozeß hatten die Formkörper mit diesem Binder die geringsten Verunreinigungen mit Kohlenstoff und Sauerstoff.

Aufgrund der hohen Binderanteile zwischen 45 und 50 Vol.% Binder in den Spritzgußmassen traten beim Abkühlen in der Form und beim Entbindern Fehler auf, die das Bauteil unbrauchbar machten. Es zeigte sich, daß beim Abkühlen in der Form ein Unterdruck entstand, da der Binder stärker schrumpfte als das Metall. Dieser Schrumpf konnte nicht ausgeglichen werden, weil der Anguß zu diesem Zeitpunkt bereits eingefroren war und eine weitere Formfüllung nicht mehr möglich war. Beim Entbindern riß an der Trennstelle der Festflüssigphase am Ende der Formfüllung die Probe auf und hinterließ einen Hohlraum, der sich beim Sintern nicht mehr schließen ließ. Diese Hohlräume liefen konzentrisch in einem Abstand von 3 bis 4 mm von der Oberfläche mit Unterbrechungen durch die ganze Probe.

Das thermische Entfernungsverhalten des Binders aus dem Bauteil wurde im wesentlichen durch den Ausdehnungskoeffizienten des Binders bestimmt. Im Bereich um den Schmelzpunkt dehnte sich der Binder sehr stark aus, so daß ein Spannungsausgleich an dieser Stelle stattfinden mußte, um Fehler im Bauteil zu vermeiden. Der Spannungsausgleich geschah während einer Haltezeit im Entbinderungsprozeß. Der Übergang des Binder in die Gasphase gestaltete sich nur bei sehr dünnflüssigen Spritzgußmassen als Problem, da durch die Gasbildung Blasen im Bauteil entstehen konnte. Dickflüssige Massen hatten einen höheren Widerstand gegen die Verschiebung der Pulverkörner, so daß keine Blasen entstanden.

Die Proben aus $MoSi_2$ und $TiSi_2$ wurden mit den Sinterbedingungen gesintert, die sich nach den Untersuchungen der Sinteraktivität als optimal herausgestellt haben. Die erreichten Dichten entsprachen denen der vorherigen Untersuchungen. Durch den Restkohlenstoff aus dem Binder in den Proben wurde teilweise der Sauerstoff in den Pulvern gegenüber dem Ausgangspulver reduziert, womit die Reinheit des Werkstoffs sich verbessern ließ. Insgesamt war der Anteil an Verunreinigungen nach dem Sintern eher niedriger als im Ausgangspulver.

Bei Ti_5Si_3 traten beim Entbindern Reaktionen an der Oberfläche der Pulver auf, die auch nach dem Sintern durch Verfärbungen an der Oberfläche und im Inneren des Bauteils auffielen. Die Dichte dieser Bauteile lag nach dem Sintern bei 80 % der theoretischen Dichte.

Die Werkstoffe müssen differenziert in ihrer Verwendbarkeit für das Pulvermetallformspritzen betrachtet werden. $TiSi_2$ ließ sich relativ gut auch mit einem Binder verarbeiten, der bis zu 1,5 Gew.% Kohlenstoff im Bauteil nach dem Entbindern hinterließ. Es wurden die erforderlichen Dichten erreicht, die eine weitere Dichtesteigerung durch heißisostatisches Pressen ermöglichten. Aufgrund des hohen Sauerstoffanteils war die maximale Dichte auf etwa 98 % der theoretischen Dichte beschränkt. Der Werkstoff war dann sehr stark mit Verunreinigungen an Sauerstoff durchsetzt. Die Härte entsprach den Angaben in der Literatur.

$MoSi_2$ ließ sich wegen der hohen Binderanteile kaum auf Dichten über 93% der theoretischen Dichte sintern. Es blieben noch viele Poren im Sinterkörper zurück. Waren die Sinterunterlagen aus Graphit oder kohlenstoffhaltig, so verzogen sich die Bauteile und hoben von der Sinterunterlage ab. Verfärbungen beim Sintern waren dann nicht auszuschließen. Dies trat nur bei den MIM - Proben auf. Kaltsiostatisch gepreßte Proben zeigten nicht dieses Verhalten. Für weitere Untersuchungen ist dieses Verhalten des $MoSi_2$ beim Sintern der MIM - Proben ein Ansatzpunkt. Die Härtewerte der MIM - Proben sind mit den Literaturangaben vergleichbar.

Entgegen der langen Sinterzeit von mehr als 14 h wurden die Ti_5Si_3 MIM - Proben aus verschiedenen technischen Gründen nur 4 h gesintert. Diese Proben behielten die Verfärbungen der Verunreinigungen und hatten nur eine geringe Festigkeit. Die Anfangsdichte der MIM - Proben war durch den Binderanteil auf 60 % beschränkt. Diese Dichte ist als zu gering anzunehmen, um wirklich dichte Körper zu erhalten. Wegen der Reaktionen des Pulvers mit dem Binder beim Entbindern muß auch auf einen anderen Binder übergegangen werden, der keine Pulver - Binderreaktionen hervorruft. Hier ist ein Binder auf Basis eines Polyethylens und eines Polypropylens denkbar. Eine Fertigung von Bauteilen muß mit einem veränderten Werkstoff vorgenommen werden, z.B. durch Zugabe von Cr, Al, Nb, um die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs für die gewünschte Funktion zu verbessern. Dadurch wird sich jedoch die maximale Einsatztemperatur erniedrigen.

Als Ergebnis ist festzuhalten, daß das Metallformspritzverfahren mit kantigen Pulvern aus den untersuchten Werkstoffen nicht zu den gewünschten dichten Körpern führt. Es sollten für die optimale Verarbeitung runde oder abgerundete feine Pulver verwendet werden. Nach der Literatur zum Metallformspritzverfahren werden Erfolge nur mit runden Pulvern erzielt, da sich damit die Fließeigenschaften der trockenen Pulver bereits erheblich verbessern und der Füllgrad der Formen gleichmäßig wird. Dropmann /6/ hat gezeigt, daß die Bindermenge in Bereichen weit unter der Klopfdichte liegen kann, wenn die Partikelreibung sehr niedrig wird. Aufgrund der Erfahrungen in der konventionellen Pulvermetallurgie lassen sich dichte Bauteile nur mit Anfangsdichten über 60 % der theoretischen Dichte erzielen. /30/ Der Binderanteil darf daher 40 Vol. % nicht überschreiten, da sonst keine dichten Bauteile mehr hergestellt werden können. Die Reproduzierbarkeit der Maße ist bei den Bauteilen mit über 40 Vol.% Binder nicht mehr gewährleistet, da der Schrumpf beim Sintern so hoch wird, daß sich die Bauteile verziehen können. Der Binder darf nach dem Entbindern noch bis zu etwa 1,5 Gew. % Kohlenstoff im Bauteil zurücklassen, da diese Menge Kohlenstoff die Festigkeit der Grünlinge erhöht. Ebenso sorgt er für die Reduzierung des Sauerstoffs in den Proben. Eine Bildung von SiC oder TiC ist dabei nicht auszuschließen, was auch zu einer Passivie-

rung der Oberflächen führen kann. Hierbei ist ein Kompromiß zwischen der Kohlenstoffmenge und den Sauerstoffverunreinigungen zu suchen, der dann zu optimalen Werkstoffeigenschaften führt. Zur Verbesserung des Verfahrens sollte für die Formgebung ein Werkzeug mit einem beheizten Anguß verwendet werden, damit nach dem Formfüllvorgang die Schwindung im Bauteil noch ausgeglichen werden kann. Die Entfernung des Angusses entfällt dadurch und der Schrumpf beim Abkühlen kann im Bauteil besser ausgeglichen werden.

$TiSi_2$ läßt sich von den drei Werkstoffen am einfachsten verarbeiten. Die Sinteraktivität ist bei feinen Pulvern hoch genug, um schnell dichte Körper zu erhalten. Reaktionen mit dem Binder bleiben aus. Jedoch verliert der Werkstoff bei einem zu hohen Sauerstoffanteil seine Hochtemperaturfestigkeit, weshalb auf die Reinheit der Ausgangsstoffe geachtet werden muß. Ein Processing unter Vakuum oder Schutzgas ist für alle drei Werkstoffe unerläßlich, da sonst der Sauerstoff sich sehr stark in dem Gefüge in Form von Siliziumoxyden bemerkbar machen wird.

Zusätzlich treten bei Ti_5Si_3 Probleme mit dem Werkstoffverhalten auf: zum einen wird die Oberfläche der Pulverpartikel durch den Binder passiviert, welches einen anderen Binder erforderlich macht, zum anderen kommt es beim Sintern zu Spannungen im Werkstoff, da sich der Werkstoff in a und c Richtung unterschiedlich ausdehnt und diese Spannungen durch Rißbildung im spröden Material abgebaut werden. Das Werkstoffverhalten dieses Werkstoffs muß noch durch weitere Legierungselemente wie Al, Nb, Cr und andere optimiert werden, damit er als Strukturwerkstoff einsetzbar wird.

Bei der Sinterung von $MoSi_2$ gelang es nicht, mit den eingesetzten Pulvern, porenfreie Sinterkörper herzustellen. Dies ist auf die hohe Menge an Sauerstoff zurückzuführen. Durch einen höheren Kohlenstoffgehalt könnte der Anteil reduziert werden, wobei dies gleichzeitig auch zur Bildung von SiC - Partikeln führen kann, die damit den Werkstoff verstärken.

Die vorgestellten Ergebnisse zeigen, daß die Silizide als eine Gruppe der intermetallischen Phasen für die Verarbeitung durch den pulvermetallurgischen Spritzguß im Prinzip geeignet sind. Um die jeweils gewünschte Dichte und Festigkeit eines Bauteils zu erhalten, muß jedoch die Partikelform und die Partikelgröße sowie der Binder auf den Werkstoff und die Form abgestimmt werden, wobei diese Suche nach einer anwendungfähigen Kombination schwierig ist. Sind die Werkstoff-/Binderprobleme gelöst, stehen mit den intermetallischen Phasen Werkstoffe für verschiedenste Einsätze im Hochtemperaturbereich zur Verfügung, die sich im Gegensatz zu Keramiken durch eine höhere Temperaturwechselfestigkeit auszeichnen.

LITERATURVERZEICHNIS

/1/ M. F. Ashby, A first Report on Sintering Diagrams, Acta Metallurgica, Vol. 22, March 1974

/2/ W. B. Barth, Pulvermetallspritzgießen, Ein Beitrag zur Verarbeitung ultrahochgefüllter Kunststoffe, Dissertation Aachen 1988

/3/ P.A. Beaven, J.S. Wu, B. Dogan, Ch. Hartig, J. Seeger, R. Wagner, Entwicklung von intermetallischen Verbindungen für neue Hochtemperaturwerkstoffe, GKSS - Forschungszentrum Geesthacht GmbH, Jahresbericht 1989

/4/ E.A. Beidler, I. E. Campbell, Highly Refactory Molybdenum Alloys, Patent USA Nr. 150.541, 12. Januar 1954

/5/ H. Bückle, Moderne Silizierungsverfahren für hochreaktive Werkstoffe, Härterei-Technische Mitteilungen, 22, 1967, S. 267 - 274

/6/ T.G. Chart, Thermodynamic Properties of the System Molybdenum - Silicon, Met. Sci., 8,344-348 (1974) aus A.B. Gokhale , G. J. Abbaschian, The Mo-Si System, in: Journal of Phase Equilibria, Vol. 12, No. 4, 1991, S. 493-498

/7/ DIN ISO 3953, Ausgabe Januar 1977

/8/ DIN ISO 4324, Ausgabe Dezember 1983

/9/ M. Dropmann, Pulvermetallurgischer Spritzguß von Niob Superlegierungen, Dissertation, Aachen 1993

/10/ H. E. Exner, Grundlagen von Sintervorgängen, in Materialkundliche Technische Reihe, Bd. 4, Hrsg. G. Petzow, Stuttgart 1978

/11/ Kazuya Kurokawa, Ryukichi Nagasaki, Reaktivity of Sintered SiC with Metals, Conference Sintering 87, Vol. 2, Tokyo, Japan, Elsevier Applied Science, 1988, S. 1397-1402

/12/ M. Es-Souni, D. Chen, B. Dogan, R. Wagner, P.A. Beaven, A. Bartels, Microstructure and Properties of Dual-Phase Intermetallics based on $(Ti,Nb)_5(Si,Al)_3$, Proceedings of International Symposion on Intermetallic Compounds, Osamu Izumi (Hrsg.), The Japan Institute of Metals, 1991, S. 525 -529

/13/ A. Eucken, Die Wärmeleitfähigkeit keramischer feuerfester Stoffe, Ihre Berechnung aus der Wärmeleitfähigkeit der Bestandteile, VDI Verlag Berlin 1923

/14/ H. F. Fischmeister (1963), ohne Titel, unveröffentlicht,

/15/ E. Fitzer, Molybdän als Hochtemperaturwerkstoff, in Warmfeste und korrosionsbeständige Sinterwerkstoffe, Vorträge des 2. Plansee Seminars 1955, Hrsg.: F. Benesovsky, Reutte 1956

/16/ E. Fitzer, W. Remmele, Possibilities and Limits of Metal reinforced refractory Silicides, especially $MoSi_2$, Proceedings of the 5. International conference on composite materials, W.C. Jr. Harrigan, J. Strife,A.K. Dhingra, Warrendale, PA The Metallurgical Society, Inc. 1985, Seite 515-530

/17/ G. Frommeyer, R. Rosenkranz, Ch. Lüdecke, Microstructure and Properties of the Refractory Intermetallic Ti_5Si_3 Compound and the Unidirectionally Solidified Eutectic Ti_5Si_3 Alloy, Zeitschrift für Metallkunde, Bd. 81, H. 5, Mai 1990, S. 307-313

/18/ P. Geisbüsch, Berechnung des Schwindungsverhaltens von gefüllten Kunststoffen, Dissertation Aachen 1986

/19/ R. German, Particle Packing Characteristics, Princeton, New Jersey,1989

/20/ R. German, Powder Injection Molding, Princeton, New Jersey 1990

/21/ R. German, Theory of thermal debinding, The International Journal of Powder Metallurgy, Vol. 23, No. 4, 1987, S. 237 - 245

/22/ A.B. Gokhale , G. J. Abbaschian, The Mo-Si System, in: Journal of Phase Equilibria, Vol. 12, No. 4, 1991, S. 493-498

/23/ N.N. Greenwood, A. Earnshaw, Chemie der Elemente, Übers. K. Hückmann, 1. Auflage, Weinheim 1988

/24/ T. Hong, J. R. Smith, D. J. Srolovitz, J. G. Gay, R. Richter, Determinig ab initio interfacial energetics, Physical Review B, Vol. 45, Nr. 15, April 1992, S. 8775 - 8778

/25/ Information von der Fa. Hoechst AG, Gersthofen, über Wachs C, W48, 1990

/26/ D. L. Johnson, J. Appl. Pys., Vol. 40, 1969, S. 192

/27/ D. L. Johnson, Phys. Sintering Vol. 1, 1969, Nr. 1, S. B1

/28/ D. L. Johnson, R. P. Rusin, J. D. Hansen, Application of a new Sintering Model, Proceedings of the Powder Metallurgy World Congress, San Francisco, CA, Juni 1992, Advances in Powder Metallurgy, in press.

/29/ O. Krischer, W. Kast, Trocknungstechnik, Bd. 1, Die wissenschaftlichen Grundlagen der Trocknungstechnik, 3. Auflage, Berlin, Heidelberg 1992

/30/ W. König, Fertigungstechnik, Vorlesungsumdruck: Teil Sintertechnik 1985

/31/ H. Koster, S. Meiser, L. Niewohner, I. Lombaert, J.P. Manaud, Y Danto, Comparison of the properties of $TiSi_2$ Films obtained by Silicon and Titanium co-sputtering and by composite target sputtering, Thin Solid Films, 170 1989, S. 71-80

/32/ Landolt- Börnstein, Zahlenwerte und Funktionen aus Naturwissenschaft und Technik, Neue Serie, GHrsg.: O. Madelung; Gruppe III: Kristall- und Festkörperphysik, Band 26: Diffusion in festen Metallen und Legierungen, Hrsg.: H. Mehrer, Berlin, Heidelberg 1990

/33/ E. Lassner, R. Püschel, F. Benesovsky, Die Diffusion von Silizium in Molybdän, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, Bd. 16, 1968, S. 91-103

/34/ C.T. Liu, E. H. Lee,T. J. Henson, Intitial Development of High-Temperature Titanium Sililcide Alloys, Oak Ridge National Lab.,TN (USA), Jan. 1988

/35/ E. Lugscheider, U. Westermann, H. Meinhardt, H. Neisius, Entwicklung von Molybdän-Disilizid als Strukturwerkstoff für höchste Temperaturen, in: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 6, Konsolidierung und Wärmebehandlung von Sinterwerkstoffen, Vorträge des Symposions am 29/30. November 1990 in Hagen, Freiburg 1990

/36/ E. Lugscheider, U. Westermann, T. Wonka, H. Meinhardt, H. Neisius, Investigations on Molybdenum and Titanium Disilicide as Structural Materials for Highest Temperatures, in Proceedings of the Conference on Intermetallic Compounds, JIMIS - 6, Hrsg.: O. Izumi, Jap. Inst. of Metals, 17. - 20. 06.1991, Sendai, Japan

/37/ E. Macherauch, Praktikum in Werkstoffkunde, Skriptum für Ingenieure, Metall- und Werkstoffkundler, Werkstoffwissenschaftler, Eisenhüttenleute, Fertigungs- und Umformtechniker, 8. Auflage 1989

/38/ J. Mahmoudi, Untersuchung des Einflusses der Pulverkorngröße und der Pulvermorphologie auf das Fließverhalten von Pulvermetallspritzgußmassen, Diplomarbeit FH Aachen, Abteilung Jülich, 1991

/39/ S. Maloy, A. H. Heuer, J. Lewandowski, J. Petrovic, Carbon Additions to Molybdenum Disilicide: Improved High- Temperature Mechanical Properties, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, Nr. 10, 1991, S. 2704-2706

/40/ N.N. Matyushenko, Thermal Expansion of Tungsten and Molybdenum Disilicides, Sov. Powder Metall. Met. Ceram., 19,1, 20 -22, 1964, in A.B. Gokhale , G. J. Abbaschian, The Mo-Si System, in Journal of Phase Equilibria, Vol. 12, No. 4, 1991, S. 493-498

/41/ W. Michaeli, R. Bielzer, Pulvermetall-Spritzgießen: Freies Design für metallische Sinterteile, Ingenieur Werkstoffe, Vol. 2, Nr. 6, 1990, S. 48 - 52

/42/ G. Menges, Temperaturausgleichsvorgänge in Kunststoffen, Kunststoffverarbeitung III, Nr. 1, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für Kunststoffverarbeitung an der RWTH Aachen, 1988

/43/ G. Menges, Werkstoffkunde Kunststoffe, 3. Auflage, Wien, München 1990, S. 192-196

/44/ Y.Murata, T. Higuchi, Y. Takeda, M. Morinaga, N. Yukawa, Mechanical Properties and Oxydation Resistance of Ti_5Si_3 and $(Ti,X)_5Si_3$ Intermetallic Compounds

/45/ H. Nowotny, E. Parthé, Aufbau und Eigenschaften der Silizide, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, Bd. 2, 1954, S. 34-56

/46/ M. Pajunen, J. Kivilahti, J. Miettinen, Advanced Materials and processes, Thermodynamic and Kinetic Considerations of Ti-Si Diffusion Couples, Proceedings of Euromat '89, S. 1055-1060

/47/ J.J. Petrovic, A. K. Bhattacharya, Hardness and Fracture Toughness of SiC Particle-Reinforced $MoSi_2$ Composites, Journal of the American Ceramic Society, Vol. 74, No. 10, 1991, S. 2700-2703

/48/ R. Polzin, Bestimmung der Sintereigenschaften von Titansiliziden, Diplomarbeit an der FH Aachen, Abteilung Jülich, 1990

/49/ Properties of Silicon, INSPEC, The Institution of Electrical Engineers, London, EMIS Datareviews Series No. 4, 1988

/50/ J. G. R. Rockland, Z. Metallkunde, Vol. 58, 1967, S. 564

/51/ W. Schatt, Pulvermetallurgie, Sinter- und Verbundwerkstoffe, 2. Auflage Heidelberg 1986

/52/ J. Schlichting, Das Heißpressen von $MoSi_2$ mit chemischer Aktivierung, Planseeberichte für Pulvermetallurgie, Bd.21, 1973, S.177-186

/53/ H. Schnabel, Zur Pulvermetallurgie des Molybdändisilizids, Dissertation TH Karlsruhe 1965

/54/ P. Schümmer, Rheologie, Vorlesungsumdruck aus dem Institut für Verfahrenstechnik der RWTH Aachen, 1985

/55/ P. T. B. Shaffer, Plenum Press Handbooks of High Temperature Materials, No. 1, Materials Index, New York 1954 in H. Schnabel /53/

/56/ J. R. Smith, T. Perry, A. Banerjea, J. Ferrante, G. Bozzolo, Equivalent - Crystal Theory of Metal and Semiconductor Surfaces and Defects, Physical Review B, Vol. 44, Nr. 12, September 1991, S. 6444 - 6465

/57/ A. Troost, Einführung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe I, Mannheim, Zürich, Wien 1980

/58/ F.W. Vahldeer, S.A. Mersol, Phase Relations and Substructure in Single Crystal $MoSi_2$, J. Less-Common Met., 15, 1968, S. 165-176, in A.B. Gokhale , G. J. Abbaschian, The Mo-Si System, in Journal of Phase Equilibria, Vol. 12, No. 4, 1991, S. 493-498

/59/ R. Vaßen, persönliche Mitteilung über nanokristalline Werkstoffe

/60/ A. Völkel, Beitrag zum Spritzgießen hochgefüllter Kunststoffe, Diplomarbeit FH Aachen, Abteilung Jülich, 1992

/61/ K. Wellinger, P. Gimmel, M. Bodenstein, Werkstofftabellen der Metalle, 7. Auflage, Stuttgart 1972, S. 588 f

/62/ U. Westermann, Refraktärmetall-Silizide als Struktur- und Beschichtungswerkstoffe für hohe Temperaturen, Fortschr. Ber. VDI Reihe 5 Nr. 279, Düsseldorf 1992

/63/ Wich, R. E., Method and Means for Removing Binder from a Green Body, US Patent 4305756, 15 Dec. 1981, Date of Filing: 14. Jan. 1980

Verzeichnis der verwendeten Formelzeichen und Indizes

Lateinische Buchstaben

A	Parameter zur Berücksichtigung der Partikelform, Permeabilität
a	Partikeldurchmesser, Temperaturleitzahl
b	Burgersvektor
B	Parameter zur Beschreibung der Geometrie des Füllstoffs
C	Konstante
c_D	spezifische Wärme
D	mittlerer Partikeldurchmesser
D_G	Korngrenzendiffusionskoeffizient
D_V	Volumendiffusionskoeffizient
d	Kapillardurchmesser
E	Elastizitätsmodul, Porosität
e	Eulersche Zahl 2,7183
f	Produkt verschiedener Faktoren, Funktion
H	Probendicke
J	Fluß
k	Bolzmannkonstante
L	Kapillarlänge, Abstand der Binderfront von der Oberfläche
l	Längenmaßstab
M	Molvolumen, Metall
m_V	Masseverlust
m	Exponent
N	Diffusionskonstante für den Binderdampf
n	Exponent
P	Druck
P_m	Packungsdichte
Q	Aktivierungsenergie, Volumenstrom
R	allgemeine Gaskonstante, mittlerer Porenradius
T	Temperatur
t	Zeit
U	Molekularvolumen
V	Volumen
v	spezifisches Volumen, Geschwindigkeit
x	Laufkoordinate
y	Laufkoordinate
z	Widerstandsbeiwert

Griechische Buchstaben

α	Wärmeausdehnungkoeffizient
β	Volumenausdehnungskoeffizient
γ	spezifische Oberflächenenergie
$\dot{\gamma}$	Schergeschwindigkeit
Δ	Differenz
η	Viskosität
λ	Wärmeleitzahl
ϑ	Temperatur in ° C
ϑ_V	Verdampfungstemperatur in ° C
ρ	Dichte
σ_{max}	Spaltbruchfestigkeit
τ	Schubspannung
φ	Volumenanteil
ψ	Massenanteil
ω	Parameter für die Packungsdichte

Allgemeine Indizes

B	Binder
F	Füllstoff, Feedstock
P	Pulver
V	Verdampfung
0	Ausgangs- oder Grundzustand,
1	Endzustand

Verzeichnis der Abbildungen und Tabellen

Danksagung

Eine Arbeit lebt auch von der Anregung, Hilfe und Aufmunterung durch andere. Deshalb möchte ich mich bei allen, die mir mit Rat und Tat zur Seite standen, für ihre Unterstützung herzlich bedanken.

Insbesondere sei Herrn Prof. Dr. rer. nat. Rudolf Hecker für die Überlassung des Themas gedankt. Er hat meine Arbeit, auch in der Zeit nach seiner Emeritierung, durch fruchtbare Diskussionen und so manche Anregung gefördert.

Herrn Prof. Dr. Ing. Abul El-Magd danke ich für die Übernahme des Korreferates. Seine Anmerkungen rundeten die Arbeit ab.

Die Arbeit entstand am Institut für Angewandte Werkstofforschung, heute Institut für Werkstoffe der Energietechnik II. Seinem Leiter Dr. D. Stöver und Herrn Dr. H.-P. Buchkremer danke ich für Unterstützung und Hilfe in meiner Arbeit. In den anregenden Diskussionen mit den Assistenten am Institut sind einige Ideen für diese Arbeit entstanden. Ich danke den Herren Dr. Ing. Martin Dropmann und Dipl. Ing. Marius Koldewitz sowie Herrn Dipl. Ing. Werner Diehl und Dr. rer. nat. Robert Vaßem für die interessante Zeit der gemeinsamen Arbeit.

Ohne die Mitarbeiter am Institut für Angewandte Werkstofforschung wären die Versuche für die Arbeit nicht zustande gekommen. Besonders den Herren Nelles, Bader und Rauwald sei hier für ihre Hilfe gedankt. Sie haben mir über so manche Widrigkeiten der Technik hinweggeholfen.

Mein besonderer Dank gilt Frau Moitoux und Herr Dr. rer. nat. Serpekian für ihre Unterstützung bei der photographischen Dokumentation der Ergebnisse.

Ein Teil der Ergebnisse beruht auf Analysen, die in den Instituten des Forschungzentrums durchgeführt wurden. Stellvertretend für alle Beteiligten sei dem Leiter Dr. rer. nat. Heckner und den Mitarbeitern vom Zentralinstitut für analytische Chemie gedankt.

Freunde und Familie werden immer in eine solche Arbeit involviert. Sie leisten durch Aufmunterung und Anteilnahme wertvolle Hilfe. Ohne die Geduld und die Unterstützung meiner Eltern während des Studiums und der anschließenden Doktorandenzeit wäre diese Arbeit nicht entstanden. Ihnen gilt an dieser Stelle mein besonderer Dank.

FORSCHUNGSZENTRUM JÜLICH GmbH

KFA

Jül-2983
Oktober 1994
ISSN 0944-2952