

Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis  
Band 11

**Neue und optimierte Werkstoffe**

# **Pulvertechnologische Wege in die Zukunft**

Herausgegeben von  
Hans Kolaska



INFORMATIONSGESELLSCHAFT • VERLAG

ISBN 3-88355-216-X

Vorträge und Ausstellerbeiträge des Symposiums für Pulvermetallurgie veranstaltet vom Gemeinschaftsausschuß Pulvermetallurgie am 16. und 17. November 1995 in Hagen.

Verein Deutscher Eisenhüttenleute (VDEh)  
Verein Deutscher Ingenieure (VDI)  
Deutsche Gesellschaft für Materialkunde (DGM)  
Fachverband Pulvermetallurgie (FPM)  
Deutsche Keramische Gesellschaft (DKG)

Die einzelnen Beiträge des Symposiums werden unverändert in der von den Autoren zur Verfügung gestellten Fassung veröffentlicht.

© 1995 by DGM Informationsgesellschaft mbH

Adenauerallee 21, D-61440 Oberursel  
Alle Rechte vorbehalten  
Printed in Germany

## Vorwort

Nach dem kleinen Jubiläum im letzten Jahr mit der Herausgabe des 10. Hagerer Tagungsbandes erfolgt mit dem 11. Band gleichzeitig ein neuer Abschnitt. Erstmals wird das Hagerer Symposium in der Verantwortung der DGM durchgeführt, die die Geschäftsführung des Ausschusses für Pulvermetallurgie für die Jahre 1995 - 1997 übernommen hat.

Mit dem Titel "Neue und optimierte Werkstoffe: Pulvertechnologische Wege in die Zukunft" haben die Verantwortlichen des diesjährigen Symposiums einen anspruchsvollen Bereich als Tagungsthema gewählt. Nach einem wirtschaftlichen Tief bis etwa Ende 1993 befindet sich die Pulvermetallurgie, wie zahlreiche andere Wirtschaftszweige in der BRD, wieder im Aufwärtstrend.

In den letzten Jahren wurde die gesamte Pulvermetallurgie, angefangen von Ausgangspulvern bis zur Verfahrenstechnik einschließlich des Designs von Werkstoffen und Bauteilen, von zahlreichen Weiter- und Neuentwicklungen geprägt. Es gilt nunmehr, diese Entwicklung im Wettbewerb zu den Konkurrenztechnologien noch besser als bisher zu vermarkten. Die BRD, die heute zwischen den High-Tech-Märkten USA, Japan und den Low-Cost-Märkten der Schwellenländer steht, darf insbesondere den Anschluß an die High-Tech-Länder nicht verpassen.

Voraussetzung für den wirtschaftlichen Erfolg aller in der PM-Industrie und -Forschung gewonnenen neueren Erkenntnisse ist eine stärkere Bereitschaft aller Beteiligten zu einer interdisziplinären Zusammenarbeit.

Einen Baustein dazu soll wiederum das 11. Hagerer Symposium liefern. Hervorragende Vorträge aus Wissenschaft und Praxis, die in diesem Tagungsband zusammengestellt sind, mit aktuellen neueren Ergebnissen geben den gegenwärtigen Stand wieder. Werkstoffwissenschaftler, Verfahrensentwickler und Praktiker in den Betrieben können die Hagerer Plattform wieder zu einem hoffentlich regen Informationsaustausch nutzen.

Begleitet wird das Hagerer Symposium auch diesmal wieder von einer Ausstellung. Mit einer neuen Rekordzahl von 30 Teilnehmern ist eine Vielzahl von Pulverherstellern, Gerätebauern und auch Teileherstellern vertreten. Die neuesten Informationen der ausstellenden Firmen sind ebenfalls in diesem Tagungsband enthalten.

Als Herausgeber des 11. Tagungsbandes der Schriftenreihe "Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis" wünsche ich allen Tagungsteilnehmern, besonders auch den Vortragenden und Ausstellern, eine Erfüllung ihrer Wünsche und Vorstellungen.

Hans Kolaska  
Herausgeber

## Werkstoffe und Bauteile mit gradiertem Aufbau durch Pulvertechnologie

V. Richter, Fraunhofer-Institut Keramische Technologien und Sinterwerkstoffe, Dresden (D)

Th. Jüngling, Fraunhofer-Institut Angewandte Materialforschung, Außenstelle Dresden (D)

M. Joansson, Technische Universität Dresden, Institut für Werkstoffwissenschaft, Dresden (D)

### 1. Zusammenfassung

Bauteile, die sehr differente Funktionen zu erfüllen haben, bestehen allgemein aus verschiedenen Werkstoffen, die durch entsprechende Füge-Techniken verbunden sind. Auch verschiedene Wärmebehandlungsverfahren, wie Härten und Nitrieren, aber auch Ionenimplantation, PVD- und CVD-Beschichtung werden seit langem zur Veredlung von Bauteiloberflächen genutzt, wobei man eine gradierte Struktur bis zu einigen hundert Mikrometern Dicke erzeugen kann. Der stetige stoffliche Übergang vermindert u. a. kritische thermische Eigenspannungen, wie sie an den Grenzflächen beim Fügen auftreten. Die Herstellung von Bauteilen, bei denen Werkstoff und Eigenschaften *über das gesamte Volumen* einer beliebig vorgegebenen stetigen räumlichen Funktion folgen und das Bauteil vorgegebenen Anforderungen dadurch optimal angepaßt wird, stellt dagegen noch eine wissenschaftliche Herausforderung dar, von deren Bewältigung man kräftige Impulse für lebenswichtige und wirtschaftlich bedeutsame Bereiche wie Energie-, Verkehrs- und Umwelttechnik erwartet. Im Beitrag werden verschiedene pulvertechnologische Herstellungsverfahren wie Verbundpressen, Infiltration, Zentrifugalpulverformgebung, Sedimentation, Rapid Prototyping, Spray Forming, Metallpulverspritzgießen und SHS vorgestellt und Anwendungsmöglichkeiten an Hand von Beispielen erläutert.

### 2. Einleitung

Bauteile und Werkzeuge sind allgemein verschiedenartigen Beanspruchungen ausgesetzt oder haben verschiedene Funktionen zu erfüllen. So wird von mechanisch beanspruchten Teilen neben einer ausreichenden Tragfähigkeit auch Korrosionsbeständigkeit oder Verschleißfestigkeit verlangt. Normalerweise kann *ein* Werkstoff nicht alle Anforderungen optimal befriedigen. Trotzdem bestehen auch komplex beanspruchte Bauteile aus Kostengründen vorzugsweise aus einem homogenen Material, das die verschiedenen Anforderungen auf einem "ausgewogenen" Niveau erfüllt. Lassen sich die angestrebten Funktionen nicht mit einem Werkstoff realisieren, so stehen vielfältige Füge- und Verbindungstechniken bereit, die die Fertigung extrem komplexer Bauteile ermöglichen (siehe z. B. [1]). Doch sind Verbindungstechniken häufig dann Grenzen gesetzt, wenn zyklisch oder schockartig äußere Einflüsse auf das Bauteil einwirken, die größere Längenänderungen hervorrufen. Als Beispiel seien Hitzeschilder genannt, bei denen Keramik auf eine metallische Trägerkonstruktion aufgebracht wird. Die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten können im Betrieb zu beträchtlichen Spannungen in der Grenzfläche und zum Abplatzen der Keramik führen. Auch der längere Einsatz bei hohen Temperaturen bereitet Schwierigkeiten, wenn die üblichen Kleber oder metallische Lote versagen. Verschiedene Diffusionsbehandlungen, wie das Nitrieren, Karburieren oder Chromieren oder die Wärmebehandlung von Stählen sowie Beschichtungstechniken haben sich seit Jahren bei der oberflächlichen Modifizierung von Werkzeugen und Bauteilen bewährt. Sie erhöhen die Verschleiß- oder Korrosionsfestigkeit oder ermöglichen zusätzliche optische, elektrische oder elektronische Funktionen. In

der Beschichtungstechnik hat sich dabei ein Gradieren von Schichten, z. B. die kontinuierliche Änderung des Kohlenstoff-Stickstoff-Verhältnisses in  $TiC_xN_y$ -Schichten mit fortschreitender Schichtdicke oder das Übereinanderstapeln zahlreicher, teilweise nur wenige Atomlagen dicker Schichten bewährt. Dadurch können verschiedene Eigenschaften, wie Härte und chemische Stabilität optimiert, thermische Spannungen zwischen Substrat und Schicht reduziert oder die Kristallinität beeinflusst werden. Die Stärke dieser Schichten ist i. a. aber gering. So sind CVD- und PVD-Schichten üblicherweise nur wenige Mikrometer dick. Bei Diffusionsbehandlungen können die Bauteile bis in Tiefen von einigen Hundert Mikrometern modifiziert werden. Die Eigenschaften ändern sich dabei stetig über den Querschnitt, was zur guten Verbindung zwischen modifizierter Oberfläche und Kernmaterial beiträgt. Die Ausformung in die Tiefe ist jedoch weit stärker von Diffusion und Wärmeleitung als ingenieur-technischen Konzepten bestimmt. Außerdem erlauben Diffusionsbehandlungen nur die Modifizierung eines vorhandenen Materials mit gut diffundierenden Species (z. B. Anreicherung von Stickstoff). Die Herstellung von Bauteilen, bei denen Werkstoff und Eigenschaften über das gesamte Volumen einer beliebig vorgegebenen stetigen räumlichen Funktion folgen und das Bauteil die vorgegebenen Anforderungen dadurch optimal erfüllt, stellt gegenwärtig noch eine wissenschaftliche Herausforderung dar und erfordert eine enge Verknüpfung von Werkstoffforschung, Bauteilentwicklung und Fertigung [2]. Von der Lösung der Aufgabe erwartet man kräftige Impulse für lebenswichtige und umsatzstarke Bereiche wie Energie-, Verkehrs- und Umwelttechnik, was sich in weltweiten Aktivitäten und zahlreichen Tagungen niederschlägt [3],[4],[5],[6].

### 3. Pulvertechnologisches Verfahren

Die Pulvertechnologie, die Bauteile quasi aus Mikrobausteinen zusammensetzt, bietet eine vorzügliche, praktisch aber noch wenig genutzte Möglichkeit, ein Bauteil über den gesamten Querschnitt nach einem überlegten Muster zu gestalten. Unter Pulvertechnologie wird hier die Formgebung über eine Pulverroutine verstanden. Die Modifikation von Bauteiloberflächen während des Sinterns bzw. durch eine nachträgliche Wärmebehandlung soll, ungeachtet ihrer hohen praktischen Bedeutung, hier nicht betrachtet werden. Theoretisch lassen sich alle einen Werkstoff nach Zusammensetzung und Mikrostruktur kennzeichnenden Merkmale wie

- Korngröße, Kornform, Kornorientierung
- Gitterdefekte, Kristallinität
- Porosität, Porengröße, Porenform, Porenorientierung
- Art, Gehalt und Verteilung der Phasen bei mehrphasigen Werkstoffen

innerhalb des Bauteils variieren. Die einzelnen physikalischen Größen stehen dabei gleichzeitig für den Mittelwert wie auch für die Verteilungsfunktion. Zusätzlich können durch Vereinigung verschiedener Werkstoffe mit unterschiedlichem Ausdehnungskoeffizienten thermische Spannungen gezielt ab- wie auch aufgebaut werden. Im Hinblick auf die manchmal streng an die Mathematik angelehnte Auslegung des Begriffs "Gradient" als kontinuierliche Änderung einer Größe im Raum (siehe [2]) sollen im folgenden Werkstoffe oder Bauteile auch dann als "gradiert" bezeichnet werden, wenn die Änderung stufenförmig erfolgt. Aus Sicht der Praxis ist das gerechtfertigt, da durch Erhöhung der Zahl der Stufen bei gleichzeitiger Verminderung der Schichtstärke die Änderung soweit wie notwendig an einen kontinuierlichen Verlauf angenähert werden kann. Zudem lassen sich bereits an Verbunden aus wenigen Schichten die wesentlichen fertigungstechnischen Probleme und werkstofflichen Besonderheiten von Bauteilen mit gradierter Struktur illustrieren (vgl. auch [1],[7],[8],[9] zu pulvermetallurgischen Werkstoffverbunden).

### 3.1. Verbundpressen

Das schichtmäßige Verpressen verschiedener Materialien zu einem Grünling ist bereits seit den Vierziger Jahren bekannt [10]. Hierbei werden die gewünschten Pulver nacheinander per Hand oder mittels Füllschuh in die Matrize eingefüllt. Der Unterstempel wird zwischen den Füllvorgängen sukzessive gesenkt. Verschiedentlich empfiehlt sich dabei ein Mitführen des Oberstempels. Die einzelnen Schichten können nach dem Einfüllen mit geringem Druck vorverdichtet werden. Die endgültige Verdichtung erfolgt nach Einfüllen aller Schichten bei einem für die Pulver typischen Preßdruck (hierzu siehe auch den sehr guten Überblick von Beiss [11]).

Zur Herstellung zylindrischer Schichtverbunde wurden in der Vergangenheit verschiedene Formen der Befüllung von Hand unter Verwendung von in die Matrize eingebrachten beweglichen Trennwänden vorgeschlagen. Die Trennwände werden nach Einbringung aller Pulver entfernt. Anschließend verdichtet man die Pulver. In den letzten Jahren wurde in Deutschland im Rahmen des MATFO-Programms Forschungsarbeiten zur Herstellung von Zahnrädern mit gradierten Sondergefügen [12] durchgeführt. Dazu entwickelte Mannesmann Demag eine CNC-gesteuerte Presse und die entsprechende Software zum Pressen zweischichtiger zylinderförmiger Verbunde. Die beiden Schichten werden nacheinander eingefüllt und vorverdichtet. Die vordichtete äußere Hülle wirkt beim Einfüllen des zweiten Pulver als Matrizenwand. Schließlich kommt es zur gemeinsamen Endverdichtung. Die einzelnen Phasen der Herstellung mit zwei bewegliche Unterstempeln, einem Dorn und einem Oberstempel zeigt Bild 1.

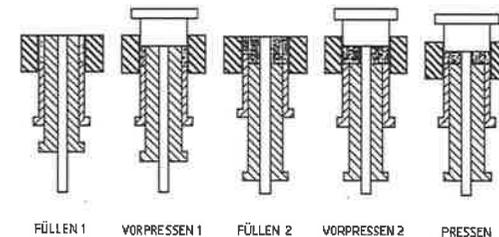


Bild 1: Herstellung von zweischichtigen Hohlzylindern durch vertikales Schichtverbundpressen [13]

Zum besseren Zusammenhalt ist es von Vorteil, wenn die einzelnen Schichten miteinander über Oberflächenrauigkeiten verzahnt sind [14]. Durch den einige zehn Mikrometer breiten Bereich der "Verzahnung" entsteht dann ein im Mittel kontinuierlicher Übergang zwischen den Schichten. Obgleich das Verfahren prinzipiell einfach und universell anwendbar ist, können Unterschiede in Verdichtbarkeit und Sinterverhalten der Pulver zu beträchtlichen Schwierigkeiten führen. Die Verdichtbarkeitsunterschiede, denen man in der Praxis begegnet, illustriert Bild 2 am Beispiel von zehn Hartmetallpulvern unterschiedlicher Korngröße und Zusammensetzung. Schichtet man Pulver unterschiedlicher Verdichtbarkeit übereinander, so weisen die einzelnen Lagen nach dem Pressen unterschiedliche Grundichten auf, die über die Unterschiede in der Sinterschrumpfung zum Verzug oder zur Zerstörung der Probe führen können (Bilder 3 und 4). Dieses Problem ist übrigens allen pulvermetallurgischen Verfahren zur Herstellung gradierter Bauteile eigen, weshalb bereits hier darauf verwiesen sei.

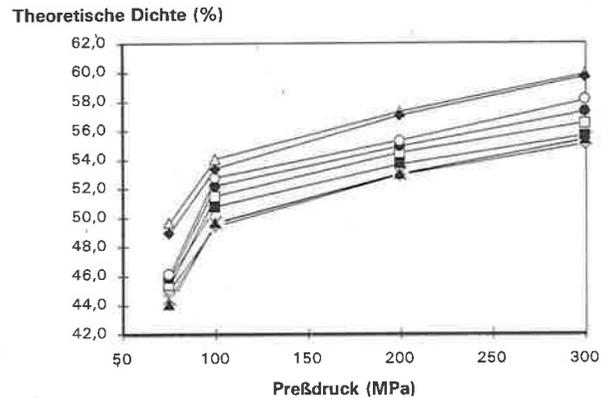


Bild 2: Verdichtbarkeit verschiedener Hartmetallpulver [14]

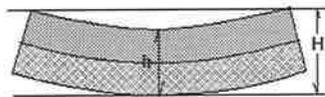


Bild 3: Verzug eines zweischichtigen ebenen Verbundes [14]



Bild 4: Aufreißen der Grenzfläche im zweischichtigen ebenen Verbund [14]

Schrumpfungsdifferenzen beim Sintern wie auch beim Abkühlen von der Sintertemperatur können insbesondere bei mehrlagigen Teilen Querrisse in der Probe verursachen (Bild 5).

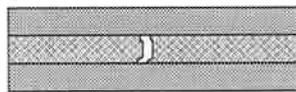


Bild 5: Schrumpfungsriss in einem dreischichtigen ebenen Verbund [14]

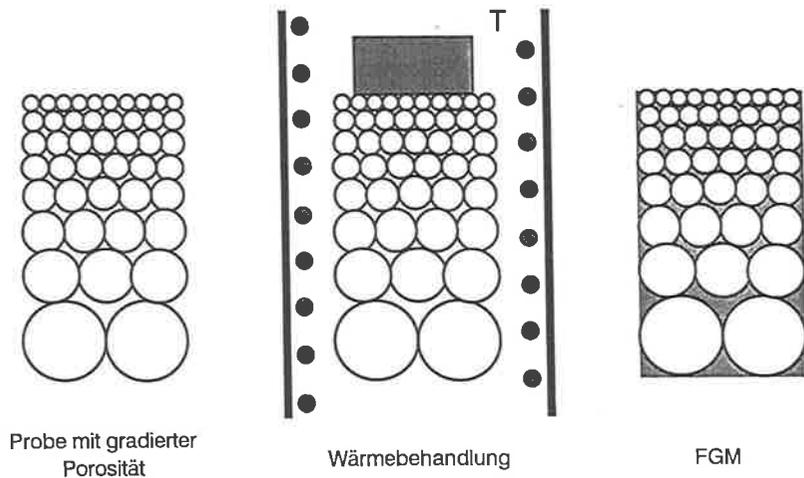
Beim Pressen ebener Schichtverbunde bzw. beim vertikalen Schichtpressen ohne bewegliche Trennwände muß deshalb die Verdichtbarkeit der Pulver sorgfältig abgestimmt werden. Beim Flüssigphasensintern kann es unter der Wirkung der Kapillarkräfte zu einer Umverteilung der flüssigen Phase kommen, wodurch gradierte Grünlinge zu homogenen Körpern konvertieren und Verzugserscheinungen auftreten können [14],[15]. Andererseits können die Kapillarkräfte auch gezielt zur Erzeugung von Bindergradienten eingesetzt werden (siehe Abschnitt 4.5.).

### 3.2. Infiltration

Die Methode der Infiltration kann dann angewendet werden, wenn Stoffe mit verschiedenem Schmelzpunkt zu einem zweiphasigen Werkstoff mit Konzentrationsgradienten verarbeitet werden sollen. Dabei geht man entweder von einem porösen Körper der höher schmelzenden Komponente mit einem Porositätsgradienten oder einem dichten zweiphasigen Körper aus. Den Porositätsgradienten erzeugt man, indem mit Hilfe des oben beschriebenen Schichtpressens oder eines der nachfolgenden Verfahren Schichten der höhersinternden Komponente mit unterschiedlicher Sinteraktivität oder einem unterschiedlichem Plastifikatorgehalt übereinandergestapelt wird, wobei der Plastifikator beim Ausbrennen während des Sinterns Poren hinterläßt. Unterschiede in der Sinteraktivität lassen sich u. a. mit unterschiedlichen Korngrößen realisieren. Der poröse Vorkörper wird dann in einer Wärmebehandlung mit der niedrighschmelzenden Komponente getränkt.

Die Konzentrationsunterschiede sind dadurch begrenzt, daß der poröse Vorkörper noch eine hinreichende Stabilität aufweisen muß (also nur eine begrenzte Porosität besitzen kann) und zur Infiltration eine offene Porosität vorliegen muß (woraus eine minimale Porosität und ein minimaler Gehalt an niedrighschmelzender Phase folgt). Die Infiltrationstechnik bietet sich wegen der stark unterschiedlichen Schmelzpunkte (W: 3410 °C, Cu: 1083 °C) beispielsweise zur Herstellung von W-Cu-Gradientenwerkstoffen an [16].

Ein bereits dichtgesinterter Körper kann nachträglich im Kontakt mit einer Schmelze oberflächlich mit einer niedrighschmelzenden Komponente angereichert werden. Über entsprechende Versuche an WC-Co-Hartmetall berichten Lisovsky et al. [17].



Probe mit gradierter Porosität

Wärmebehandlung

FGM

Bild 6: Schematische Darstellung der Herstellung von Konzentrationsgradienten über Infiltration

### 3.3. Zentrifugal-Pulverformgebung

Das Verfahren der Zentrifugal-Pulverformgebung, das unter der Bezeichnung Zentrifugal-Pulvermetallurgie von Ilchner und Mitarbeitern am EPFL in Lausanne entwickelt wurde ([2],[18],[19],[20]), überträgt das Prinzip des Schleudergusses auf pulverförmige Stoffe und erlaubt die Herstellung von ringförmigen Körpern mit in radialer Richtung variabler Mischungszusammensetzung. Das Verfahren beruht darauf, daß kleinste definierte Pulvermengen in eine horizontal rotierende nach oben offene Form einfallen, dort über einen Verteilerteller an die Wand der Form geschleudert und an dieser durch die Zentrifugalkraft festgehalten und mittels eines Binders fixiert werden. Nach Aufbau des Gradientenringes wird die Pulverschüttung durch das Einsprühen eines Binders stabilisiert. Anschließend kann der Ring entnommen und durch Schneiden oder Stanzen umgeformt werden. Die so gewonnenen Grünlinge werden auf dem üblichen Weg (Entwachsen, Sintern) verarbeitet. Bei dem an der TU Dresden weiterentwickelten Verfahren (Bild 7) wird der Binder als Suspension kontinuierlich zusammen mit dem Pulver zugeführt. Zusätzlich kann ein fester thermoplastischen Binder eingespeist werden, der die Formstabilität und Handhabbarkeit des Grünlings verbessert und als Füllstoff zur Erzeugung einer Porenstruktur genutzt werden kann [21].

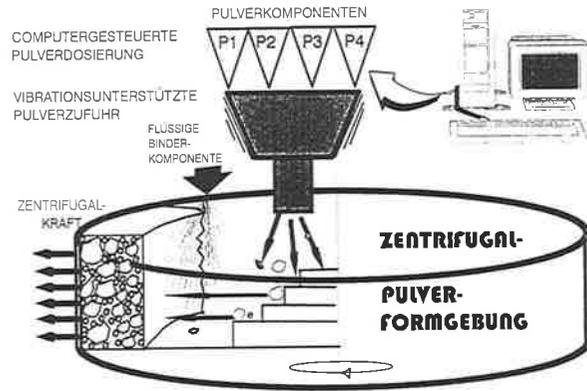


Bild 7: Funktionsschema der Zentrifugal-Pulverformgebung

### 3.4. Sedimentation

Die Sedimentation von homogenen Pulvermischungen in Flüssigkeiten ist ein vergleichsweise einfaches Verfahren zur Erzeugung ebener kachelförmiger Geometrien mit gradierter Struktur. Bild 8 zeigt schematisch den Ablauf des Verfahrens. Die Sedimentation eines sphärischen Teilchens unter dem Einfluß der Schwerkraft wird durch das Stokes'sche Gesetz beschrieben. Die Sinkgeschwindigkeit ist proportional dem Quadrat des Radius  $r$  des Teilchens und der Differenz der spezifischen Gewichte des Teilchens  $\rho_{\text{Teilchen}}$  und der Sedimentationsflüssigkeit  $\rho_{\text{Flüssigkeit}}$ . Die Viskosität der Flüssigkeit geht umgekehrt proportional ein:

$$v = \frac{2}{9} \cdot g \cdot \frac{(\rho_{\text{Teilchen}} - \rho_{\text{Flüssigkeit}}) \cdot r^2}{\eta} \quad (1)$$

Diese einfache Gleichung gilt nur für laminare Umströmung der Teilchen in unendlich verdünnten Flüssigkeiten. Zur Beschreibung der Sedimentation von Partikeln mit gemischten Teilchengrößen wurden Modelle entwickelt [22], die entweder den Auftriebseffekt der kleineren auf die größeren Partikel in Suspensionen mit hohem Feststoffgehalt [23], oder diverse Sub-Prozesse, die zu Sedimentationszonen während des Absinkens binärer Suspensionen führen, berücksichtigen [24]. Zur Beschreibung realer Pulvermischungen ist zusätzlich die Geometrie der Pulverteilchen und die Teilchengrößenverteilung zu berücksichtigen. Verfahrensbedingt ergeben sich Grenzen bei der Einstellung von Gradienten. Gut realisierbar ist ein chemischer Konzentrationsgradient zwischen zwei Phasen mit deutlich unterschiedlichem spezifischem Gewicht. Bei ähnlichen Dichten kann hingegen nur durch unterschiedliche Teilchengrößen ein Gradient erzeugt werden. Möglicherweise sind die für die Sedimentation als günstig ermittelten Teilchengrößenverteilungen jedoch ungünstig im Hinblick auf die anschließende Kompaktierung durch Sintern oder Heißpressen, so daß die Herstellparameter von Fall zu Fall optimiert werden müssen. Die Herstellung von Gradientenwerkstoffen mit Hilfe der Sedimentation wird zukünftig in der Dresdner Außenstelle des Fraunhofer-Instituts Angewandte Materialforschung systematisch untersucht.

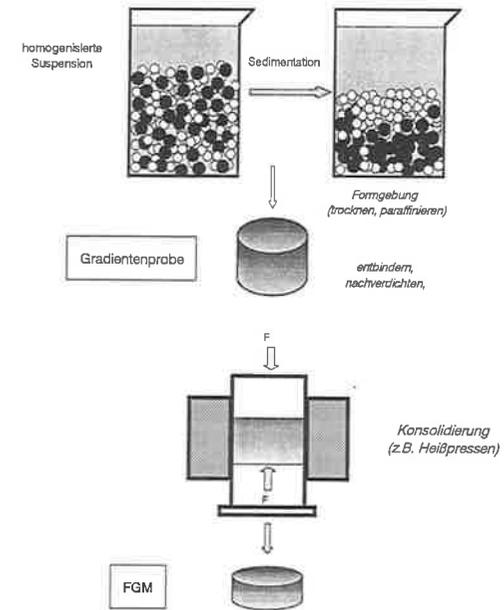


Bild 8: Funktionsschema der Herstellung gradierter Schichten durch Sedimentation

### 3.5. Pulverwalzen

Bänder mit gradiertem Struktur stellten Dollmeyer et al. her [25]. Sie nutzten die bekannte Technologie des Pulverwalzens, bei dem Pulver auf ein Transportband aufgeschüttet, zwischen Walzen verdichtet und in einem Durchlaufofen gesintert wird, setzten aber eine spezielle Pulveraufgabevorrichtung ein. Diese besteht im wesentlichen aus einem Rüttelsieb, auf das mit Hilfe eines beweglichen Aufgabetrichter ein Pulvergemisch aufgebracht wird, dessen Zusammensetzung vom jeweiligen Ablageort im Sieb abhängt. Auf dem Sieb kommt damit eine Pulverschicht zu liegen, deren Zusammensetzung sich in Bandlaufrichtung (und falls gewünscht auch senkrecht dazu) ändert. Während das Transportband unter dem Sieb hindurchläuft, rieseln nun nacheinander die verschiedenen Zusammensetzungen so auf das Band, daß sie sich in der Pulverschüttung überlagern und ein vertikaler Gradient der Zusammensetzung entsteht. Eine schematische Darstellung zeigt Bild 9.

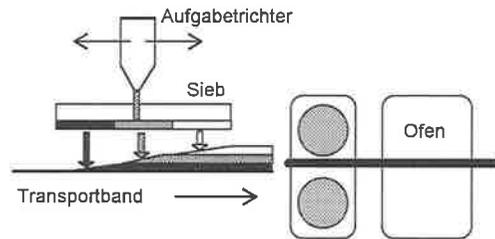


Bild 9: Schematische Darstellung der Herstellung von FGM-Bändern durch Pulver-Walzen (nach [25])

### 3.6. Rapid Prototyping

Rapid Prototyping ist die schnelle Herstellung von Modellen aus Kunststoffen, Wachsen und Papier. Dafür wurden verschiedene Verfahren wie der schichtweise Aufbau von lasergeschnittenen dünnen Folien (*Laminated Object Manufacturing*), der schichtweise Aufbau von Wachsen oder Kunststoffen durch Abscheidung aus einer weggesteuerten Düse (*Fused Deposition Modeling*, *FDM*) oder die Verschmelzung von Schüttungen aus Wachs- oder Kunststoffgranulaten durch gezielten Eintrag von Laserenergie (*Selective Laser Sintering*) entwickelt [26]. Alle Verfahren beruhen auf einem schicht- oder "portions"weisen Aufbau eines Teils und/oder einer schrittweisen Materialverfestigung in lokal definierten Bereichen. Metallische Prototypen können in Kombination mit einem Gußverfahren erzeugt werden. Das Multiphase-Jet-Solidification-Verfahren als Weiterentwicklung der FDM-Technik [27] erlaubt dagegen eine direkte Herstellung metallischer Bauteile aus Pulver-Binder-Gemischen in einer Art Strangpressen. Eine schematische Darstellung zeigt Bild 10. Damit lassen sich dreidimensionale Teile ohne Formen und Werkzeuge in kürzester Zeit auf Grundlage der Konstruktionsdaten über CAD/CAM-Programme kostengünstig fertigen. In der Fraunhofer-Gesellschaft laufen in Zusammenarbeit von IKTS Dresden und IfAM Bremen Entwicklungen über die Nutzung des FDM-Verfahrens für keramische Bauteile. Weiterhin scheint es möglich, dieses Verfahren zur Herstellung von Bauteilen mit dreidimensionaler Gradientenstruktur zu nutzen. Wird die Formmasse kontinuierlich oder stufenweise verändert, können beliebige Kompositions- und Eigenschaftsgradienten erzeugt werden.

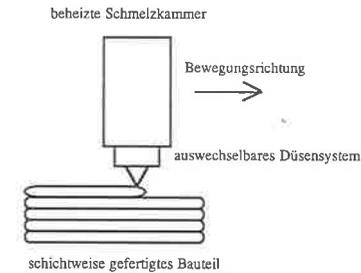


Bild 10: Schematische Darstellung des Multiphase-Jet-Solidification-Verfahrens (nach [27])

### 3.7. Spray Forming

Beim *Spray Forming*, das ursprünglich als Beschichtungsverfahren entwickelt wurde, werden Pulver-Lösungsmittel-Suspensionen auf ein Substrat gesprüht. Ordnet man mehrere Sprühdüsen so an, daß sie dasselbe Substrat mit ihrem Sprühkegel abdecken, so können mittels Dosierung der verschiedenen Komponenten chemische Konzentrationsgradienten erzeugt werden [28]. Die Erzeugung des Gradienten kann auch durch eine geregelte Mischung der beteiligten Suspensionen unmittelbar vor der Sprühdüse erfolgen. Die auf die Oberfläche auftreffenden Sprühteilchen sollten noch einen gewissen Lösungsmittelgehalt aufweisen, um auf der Oberfläche zu verfließen. Nach dem Antrocknen kann die nächste Schicht aufgebracht werden (Bild 11).

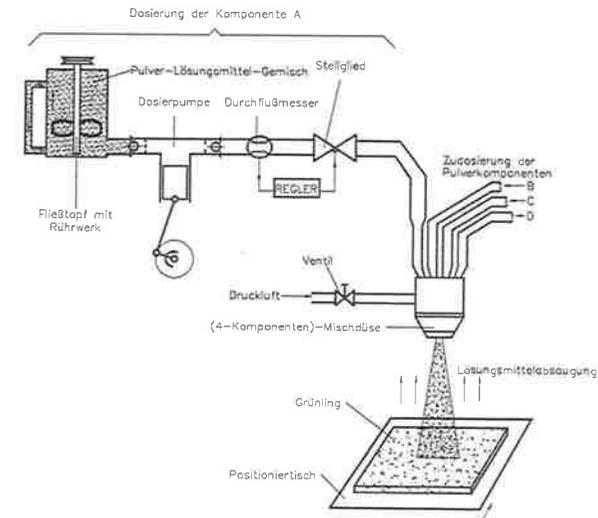


Bild 11: Prinzipskizze einer Apparatur zur Herstellung gradiertem Strukturen über das Versprühen von Pulversuspensionen [29]

### 3.8. Schlickerguß

Bei schrittweisem Einfüllen verschiedener Massen lassen sich ebene Schichtverbunde durch Schlickerguß herstellen. Auf diese Weise wurden z. B. mehrschichtige Verbunde verschiedener Keramiken ( $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{Yttrium}$  stabilisiertes tetragonales Zirkoniumoxid) gewonnen [30].

### 3.9. Selbstfortschreitende Synthese (SHS)

Die Methode der sich selbst erhaltenden Hochtemperatursynthese (SHS) nutzt die extrem hohe Reaktionstemperatur und Reaktionsrate von stark exothermen Reaktionen, die infolge der hohen Aufheizrate zur schlagartigen Verdichtung eines gradierten Grünlings führen. Der Grünling wird dabei nach einem der oben beschriebenen pulvertechnologischen Verfahren oder einfach durch schichtweises Einfüllen des Pulvers in eine Kapsel hergestellt. Aufgrund der sich nach der Selbstentzündung schockwellenartig ausbreitenden Reaktion bleibt die ursprüngliche Anordnung der Komponenten im Grünkörper weitgehend erhalten. Beispiele aus der Literatur sind Werkstoffe aus  $\text{TiB}_2\text{-Cu}$  [31],  $\text{TiB}_2\text{-Ti}$ ,  $\text{TiB}_2\text{-Stahl}$  [32],  $\text{TiC-Ni-Gradienten}$  [32], [33] und  $\text{TiB}_2\text{-TiAl}_3\text{-Al-Gradienten}$  [34]. Die Reaktion wird durch Aufheizen der gradierten Grünkörper in einem Autoklaven unter Druck ausgelöst. Der Hauptnachteil dieses Verfahrens liegt in dem vergleichsweise hohen Aufwand sowohl bei der Präparation der Grünlinge inklusive Kapselung als auch bei der Synthese selbst. Durch die rasche Verdichtung bzw. Phasenbildung ist es praktisch nicht möglich, den Verdichtungsprozess gezielt zu beeinflussen oder gar zu steuern.

Zündet man die Reaktion nur an einer Stelle des Bauteils, so kann aufgrund der Wanderung der Reaktionsfront prinzipiell auch direkt eine Gradientenstruktur erzeugt werden, eine Steuerung des Vorgangs und gezielte Nutzung ist aber überaus kompliziert.

Als eine Sonderform soll noch eine von Miyamoto beschriebene Apparatur erwähnt werden, bei der eine selbsterhaltende Synthese als "Heizteil" eines schnellen Drucksinterofens dient [33].

## 4. Applikation

Eine kritische Betrachtung der oben beschriebenen Verfahren läßt schnell erkennen, daß die pulvertechnologische Herstellung gradierten Bauteile erst am Beginn einer Entwicklung steht. Eine breitgefächerte Aufstellung von industriellen Anwendungen kann nicht gegeben werden. Die großvolumige Gradierung stellt eine heute noch kaum erschlossene Möglichkeit zur Optimierung von komplex beanspruchten Bauteilen dar. Im folgenden wollen wir nach Anwendungen suchen, bei denen eine pulvertechnologische Gradierung von Bauteilen Vorteile erwarten läßt.

### 4.1. Luft- und Raumfahrt

Den Ausgangspunkt eines umfassenden japanischen Entwicklungsprogramms von Gradientenwerkstoffen (in Japan als *Functionally Gradient Materials* bezeichnet) bildeten Anwendungen im Bereich der Luft- und Raumfahrt, wo Rumpfnasen und Flügelkanten von weltraumfähigen Flugkörpern extremen Temperaturen bis  $1700^\circ\text{C}$  ausgesetzt sind. Keramik-Metall-Gradientenkacheln könnten für diese Anwendung zum Einsatz kommen. Das setzt geeignete Verbindungstechniken voraus. Ein gradiertes Aufbau der Kacheln bzw. das Einbringen einer gradierten Zwischenschicht liefert einen hoffnungsvollen Ansatz. In Japan wurden im Rahmen des nationalen Forschungsprogramms entsprechende Kacheln nach verschiedenen Verfahren hergestellt und erfolgreich getestet [3],[35]. Auch in Deutschland befaßt man sich mit entsprechenden Arbeiten (s. z. B. [36]). Ähnliche Aufgabenstellungen und Lösungsansätze finden sich weiterhin in der Triebwerkstechnik.

### 4.2. Umwelt- und Energietechnik

Eine Erhöhung des Wirkungsgrades stationärer Gasturbinenanlagen wird durch die Steigerung der Verbrennungstemperatur und damit der Eintrittstemperatur in die Turbine, sowie die Minimierung der für die Brennkammer benötigten Kühlluftmenge angestrebt. Die Auskleidung sowohl der Brennkammer als auch der Heißgaskanäle stellt derzeit ein wesentliches Problem dar. Als hochtemperaturfeste Auskleidung kommt u. a. Siliziumkarbid in Betracht, das sich durch eine hervorragende Kriechbeständigkeit auszeichnet. Für die Verbindungs- oder Befestigungstechnik stellt der im Vergleich zu Metallen sehr geringe Ausdehnungskoeffizient von  $\text{SiC}$  von  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  ein gewisses Problem dar. Teichgräber und Adler stellten durch Schichtverbundpressen Platten aus  $\text{SiC}$  und  $\text{TiC}$  ( $\alpha = 7,7 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) her, deren Zusammensetzung sich über mehrere Schichten von  $\text{SiC}$  über verschiedene  $\text{SiC-TiC}$ -Mischsysteme bis hin zu reinem  $\text{TiC}$  ändert. Die rißfreien gradierten Platten erreichten beim drucklosen Sintern Dichten bis 95% der theoretischen Dichte [37]. Erste Rückschlüsse auf die Spannungsverteilung erhält man durch Ausmessen der Unterschiede in den Rißlängen um einen Vickershärteindruck, die sich senkrecht bzw. quer zur gemessenen Oberfläche erstrecken. Das ist möglich, weil die Rißlänge außer von verschiedenen Materialkenngrößen auch von den lokal vorhandenen Druck- oder Zugspannungen abhängt. Entsprechende Messungen an einem Verbund aus einer Lötsschicht und vier keramischen Schichten aus  $\text{TiC}$  und  $\text{SiC}$  zeigt Bild 12. Die (nicht dargestellte) Lötsschicht ist links neben der  $\text{TiC}$ -reichen Schicht angeordnet. In den (nach rechts) folgenden Schichten steigt der  $\text{SiC}$ -Gehalt an. Die sich an den Grenzflächen aufbauenden Druck- bzw. Zugspannungen sind umso höher, je stärker sich die benachbarten Schichten in der Zusammensetzung unterscheiden. Durch einen gradierten Mehrschichtaufbau mit sukzessiver Änderung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten können also die bei der Verbindung von Metall und Keramik auftretenden kritischen thermischen Spannungen vermieden werden. Das Verhalten unter zyklischer thermischer Belastung wird noch untersucht.

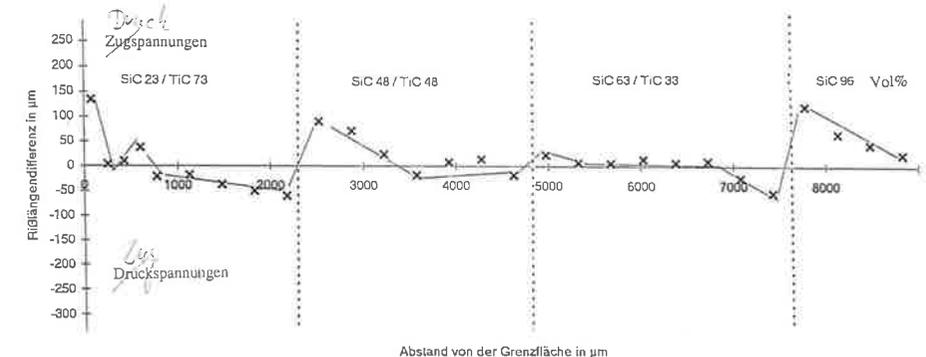


Bild 12: Spannungsverteilung in einem  $\text{TiC-SiC}$ -Keramiksichtverbund [38]

Reicht die Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit von  $\text{SiC}$  für die zum Einsatz kommenden Brennstoffe nicht aus, so ist der Einsatz von Molybdändisilizid zu prüfen. Molybdändisilizid zeichnet sich durch eine überragende chemische Beständigkeit aus, weist aber ein unerwünschtes Hochtemperaturkriechen auf. Die Kombination in einem Bauteil mit  $\text{SiC}$  als tragendem Gerüst und  $\text{MoSi}_2$  als schützender Oberfläche könnte das Problem möglicherweise lösen. Aufgrund der

Differenz im thermischen Ausdehnungskoeffizienten ( $\text{SiC}$ :  $3,0 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ;  $\text{MoSi}_2$ :  $8,1 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) ist ein sukzessiver Werkstoffübergang zur Minimierung thermischer Spannungen günstig. Entsprechende Verbunde werden zur Zeit am Institut für Angewandte Materialforschung in Dresden hergestellt und untersucht.

Mögliche Anwendungen sind auch in der Fusionstechnologie zu sehen, wo im Bereich der plasmanahen Komponenten (Erste Wand, Divertor, Limiter) extreme Temperaturbeanspruchungen auftreten. Die plasmanahen Komponenten müssen bei den prinzipbedingt auftretenden Plasmazusammenbrüchen, den sog. Disruptionen, die gesamte Energie des Plasmas in kürzester Zeit auf die gekühlten Grundstrukturen übertragen. Sie werden in der Regel aus hochtemperaturbeständigen Werkstoffen aufgebaut, die einen geringen Abbrand und eine gute Bestrahlungsbeständigkeit aufweisen müssen. Ein wesentliches Problem stellt die Verbindungstechnik zwischen der plasmanahen Schutzkachel und der gekühlten Grundstruktur dar. Häufig versagen bei Bestrahlungsversuchen oder unter Thermoschock die Lötverbindungen (z.B. Cu-Ti-, Ag-Cu-Ti-Lote) zwischen den mit Kohlenfasern verstärkten Graphit-Kacheln und der Divertor-Grundstruktur (z.B. aus W-30 Cu). Gradientenwerkstoffe mit einem chemischen Konzentrationsgradienten zweier Komponenten, wie z. B. W-Cu, stellen eine interessante Alternative zu Lötverbindungen dar. Hitzeschilde mit einem in Richtung der gekühlten Grundstruktur zunehmendem Cu-Gehalt verbessern die Wärmeabfuhr. Durch den gradierten Aufbau können gleichzeitig scharfe Grenzflächen und damit Spannungssingularitäten in Folge der thermischen Beanspruchung vermieden werden.

Ein weiteres Anwendungsfeld stellen Energiekonversion und Brennstoffzellen dar, womit sich u. a. in Japan zahlreiche Forscher befassen (vgl. [6], Abschnitt V). Nach Vorschlägen, die die Möglichkeit einer Erhöhung der Effektivität der photoelektrischen, thermoelektrischen, und thermoionischen Energiekonversion belegten [39], wurde 1993 in Japan das Programm "Development of Energy Conversion Materials through Formation of Gradient Structures" gestartet, in dem mehr als 30 Einrichtungen der Industrie und der Forschung mitwirken [40].

Unter dem Einfluß von Energietechnik, Luft- und Raumfahrt vollzieht sich dabei zunehmend eine Verschmelzung traditioneller Zweige, wie Pulvermetallurgie und Keramik.

#### 4.3. Sensoren und Aktoren

Auch die Leistung funktionskeramischer Bauteile, wie Sensoren und Aktoren kann durch gradierten Aufbau gesteigert werden [41]. Als physikalische Größen, die über die chemische Zusammensetzung und Mikrostruktur gradierbar sind, seien beispielhaft Dichte, Härte, Ladungsträgerkonzentration und -beweglichkeit, Polarisierung, Koerzitivfeldstärke, Dielektrizitäts-, Piezo- und Elektrostriktionskonstante genannt [42]. Die Herstellung kann mit Hilfe der Dünnschicht-, Dickschicht- und Folientechnik erfolgen. Die Dickschichttechnik, bei der die Wirksubstanzen in pastöser Form aufgebracht und nachfolgend gebrannt werden, verwendet dabei typische pulvertechnologische Prinzipien. Am IKTS Dresden werden seit vielen Jahren Herstellung, Struktur und Eigenschaftskorrelationen perowskitischer Komplexkeramiken, insbesondere PZT (Bleizirkoniumtitanate), Pb-Perowskite und darauf aufbauende binäre und ternäre Komplexsysteme untersucht. Besonders interessant erscheint die Ansteuerung einer piezoelektrischen Dickschicht auf PZT-Basis über eine Zwischenschicht mit Gradientenstruktur. Bisher sind PZT-Dickschichten mit einer hohen remanenten Polarisierung nicht herstellbar, da die Querkontraktion der Schicht zum Abplatzen führt. Eine Ansteuerung über eine gradierte Schicht soll für Schichten einer Größe von  $14 \text{ cm} \times 60 \text{ cm}$  und einer Stärke von  $150 \mu\text{m}$  Werte der remanenten Polarisierung bis  $\geq 20 \mu\text{C}/\text{cm}^2$  ermöglichen [43].

#### 4.4. Verfahrenstechnik

Mit Hilfe der Zentrifugal-Pulverformgebung lassen sich Teile mit lokal veränderlicher Porenstruktur herstellen. So kann man Porengrößengradienten bei konstanter Porosität erzeugen [21],[44],[45]. Das ermöglicht die Fertigung von Filtern mit Wirk- und Trägerschicht in einem Herstellungsschritt. Die Dicke der Wirkschicht kann auf diese Weise reduziert werden. Einen solchen an der TU Dresden hergestellten Filterwerkstoff aus Cr-Ni-Stahl-Pulver zeigt Bild 13. Die erhöhte Permeabilität  $\alpha$  des gradierten Filters (ZPF) im Vergleich zu einem kommerziellen Filter (SIKA-R) zeigt Bild 14, wobei  $\alpha$  auf eine einheitliche Gesamtbauerteilstärke bezogen wurde.

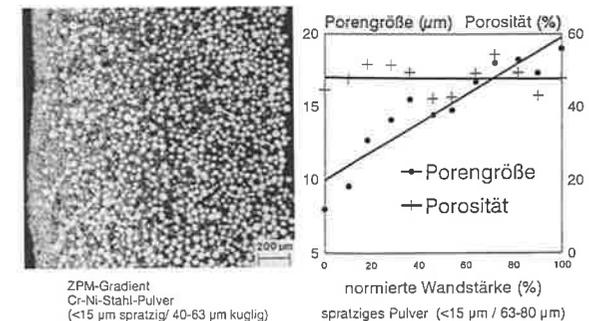


Bild 13: Cr-Ni-Stahl-Filter mit Porengrößengradient und konstanter Porosität [21]

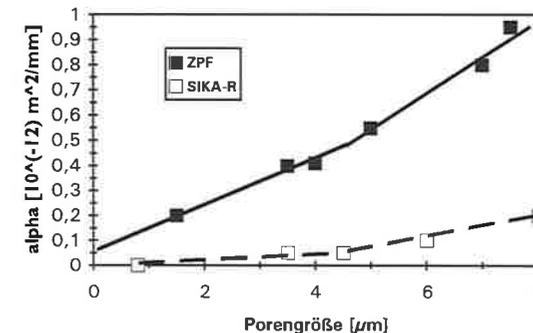


Bild 14: Normierte Permeabilität eines Gradientenfilters (ZPF) und eines kommerziellen Filters (SIKA-R)

Ebenfalls möglich ist der Aufbau von Tiefenfiltern, bei denen die Porengröße in Durchströmungsrichtung abnimmt. Gegenüber herkömmlichen Tiefenfiltern mit konstanter Porengröße hat das den Vorteil einer vereinfachten Reinigung im Rückstromverfahren, da in Rückstromrichtung die Poren größer werden. Außerdem ist vorstellbar, daß die Funktionen Trennen und Regenerieren kombiniert werden, was eine Fraktionierung des Trenngutes ermöglicht.

#### 4.5. Werkzeugtechnik

Die Leistungsfähigkeit von Hartmetallen durch Gradierung bzw. die Kombination verschiedener Legierungen zu erhöhen, wurde bereits vor vielen Jahren geboren. Erste Versuche reichen bis in die Nachkriegszeit zurück [10]. Bemühungen zum Vielschichtpressen scheiterten jedoch an technischen und ökonomischen Voraussetzungen. Auch Verfahren zum Härten von Hartmetalloberflächen durch Chromieren oder Borieren, wie sie vom Hartmetallwerk Immelborn betrieben wurden, konnten sich nicht dauerhaft behaupten. Zu Beginn der Achtziger Jahre kamen sowohl in Japan als auch den USA beschichtete Hartmetalle auf den Markt, die sich durch eine besondere Leistungsfähigkeit im unterbrochenen Schnitt auszeichneten. Das wird dadurch erreicht, daß man auf dem WC-(Ti,W,Ta)C-Co-Substrat durch eine spezielle Gasbehandlung ein WC- und Co-reiche Schicht von etwa 50 µm Stärke erzeugt (vgl. [46]), die von der CVD-Schicht ausgehende Risse stoppt. Heute gehören beschichtete Sorten mit gradiertem Substrat zum Lieferprogramm der meisten Hersteller. In den letzten Jahren entwickelte SANDVIK ein Verfahren, das über einen Aufkohlungsprozeß zu einer Binderumverteilung und somit zu einer gradierten Struktur bei reinen WC-Co-Hartmetallen führt [47],[48],[49]. Seitdem sind gradierte Hartmetalle mit einem zähen Kern und einer verschleißfesten äußeren Schicht für Bergbauwerkzeugen von Bedeutung. Auch Fingerfräser auf Stahlbasis, die durch einer Stickstoffbehandlung eine Titanitrid-reiche harte "Außenhaut" erhalten, sind kommerziell erhältlich [50]. Verschiedentliche Versuche, 'Rücklauf' oder qualitätsgeminderte Chargen durch eine geeignete Preßtechnik in weniger wichtigen Bereich von Hartmetallteilen unterzubringen, führten unseres Wissens wegen der damit verbundenen Preß- und Sinterprobleme (siehe Abschnitt 3.1.) bisher zu keinem Erfolg.

Die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der einzelnen Bestandteile von Hartmetall (Tabelle 1) regten Ende der achtziger Jahre am IKTS Dresden Arbeiten an, die mechanischen Eigenschaften durch Einbringung von thermischen Spannungen zu verbessern [14],[51],[52],[53]. Positive Einflüsse sind zu erwarten, wenn das Bauteiläußere unter Druckspannung gerät, die inneren Bestandteile also einen höheren Ausdehnungskoeffizienten aufweisen.

Stoff	Symbol	Thermischer Ausdehnungskoeffizient (10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )
Wolframcarbide	WC	5,0 (Mittelwert)
Titankarbide	TiC	7,7
Tantalcarbide	TaC	6,3
Kobalt (hex.)	Co	16,1 (c-Achse) 12,8 (a-Achse)
Hartmetall	WC-6Co	5,0
	WC-15Co	5,8
	WC-25Co	7,0
	WC-TiC-TaC-Co	< 7,0

Tabelle 1: Thermischer Ausdehnungskoeffizient verschiedener Hartstoffe, Metalle und Hartmetalle

Die ungewöhnlichen Eigenschaften von gradierten oder Verbundhartmetallen können eindrucksvoll am Beispiel eines symmetrischen Dreischichtverbundes demonstriert werden, der durch Verbundpressen hergestellt wurde. Gemessen an den Werten der Ausgangslegierungen kann am symmetrischen Dreischichtverbund die Bruchzähigkeit mehr als verdoppelt und der Ermüdungss-

schwelligwert (als Maß für den Bruchwiderstand unter zyklischer Last) mehr als verdreifacht werden (Bild 15). Die Härte der Oberfläche liegt bei HV10 = 1500, was einer ungewöhnlich guten Kombination von Härte und Bruchzähigkeit entspricht (Bild 16).

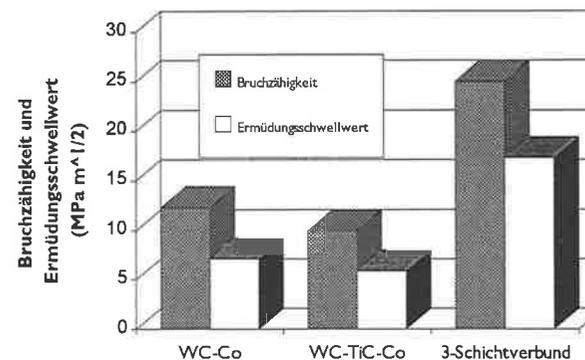


Bild 15: Bruchzähigkeit und Ermüdungsschwelligwert eines Dreischichtverbundes im Vergleich zu den einzelnen Legierungen [52]

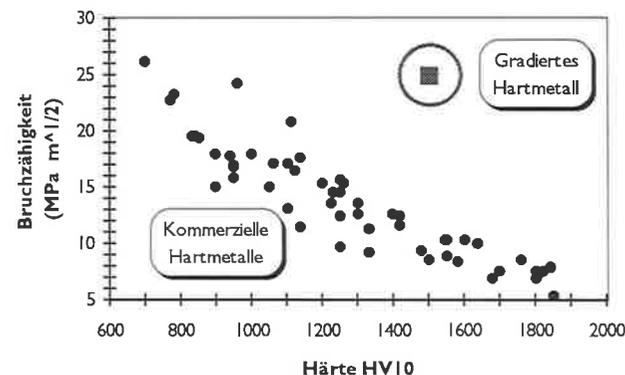


Bild 16: Härte und Bruchzähigkeit von konventionellen Hartmetallen und einem 3-Schichtverbund [53]

Axialsymmetrische zweischichtige Hohlzylinder der Abmessung  $\varnothing 64 \times \varnothing 58 \times \varnothing 40 \times 8 \text{ mm}^4$  wurden in Kooperation mit den Firmen Mannesmann-Demag und Krebsöge Sintermetall im Metallwerk Unterfranken, Bad Brückenau, hergestellt. Für diese Versuche stand eine CNC-gesteu-

erte Press der Bauart 250 E2 mit entsprechendem Versuchswerkzeug und Steuerprogramm zur Verfügung. Härte und die Bruchzähigkeit nach Palmqvist wurden an verschiedenen Stellen auf der Deckfläche eines doppelwandigen Hohlzylinders gemessen. Die Ortsabhängigkeit der Eigenspannungen läßt erwarten, daß auch die Bruchzähigkeit ortsabhängig ist. Die Messungen bestätigen diese Vermutung. Die Länge der an den Ecken eines Vickers-Härteeindrucks entstehenden Risse hängt dabei wegen der Eigenspannungen zudem von der Ausbreitungsrichtung ab (Bild 17).

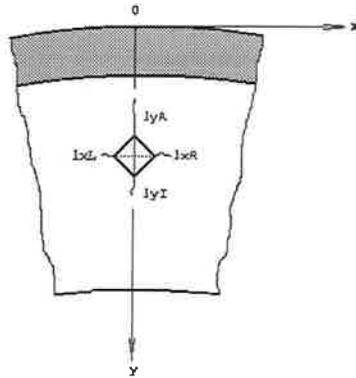


Bild 17: Rißmuster um einen Vickers-Härteeindruck auf der Stirnfläche eines 2-Schicht-Hohlzylindersverbundes [14]

Die Veränderung von Härte und Bruchzähigkeit auf der Stirnfläche eines 2-Schicht-Hohlzylindersverbundes in radialer Richtung zeigt Bild 18. Die Position gibt dabei die Entfernung von der äußeren Mantelfläche an, x und y entsprechen den Orientierungen wie in Bild 21.

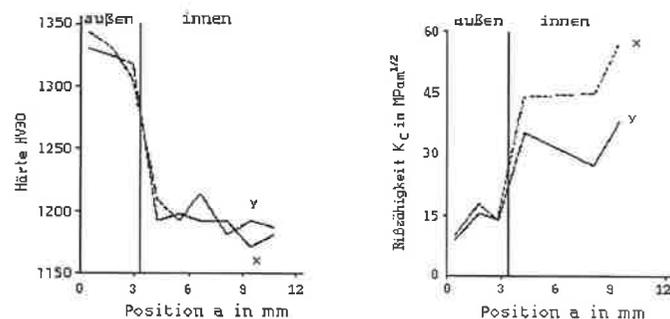


Bild 18: Härte und Bruchzähigkeit auf der Stirnfläche eines 2-Schicht-Hohlzylindersverbundes [14]

Ähnlich ungewöhnliche Kombinationen von Härte und Bruchzähigkeit ermittelten Miyamoto und Mitarbeiter an mehrschichtigen Zylindern, die aus fünf Schichten mit unterschiedlichen Anteilen von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , TiC oder  $\text{Cr}_3\text{C}_2$  und Ni aufgebaut waren [54]. So untersuchten sie u. a. Zylinder, die von der Deckschicht zum Innern die folgende Zusammensetzung aufwiesen:  $\text{Al}_2\text{O}_3 + 0,8\% \text{MgO} \mid \text{TiC} + 45\% \text{Al}_2\text{O}_3 + 5\% \text{Ni} \mid \text{TiC} + 10\% \text{Mo}_2\text{C} + 30\% \text{Ni}$ . Die höheren Ausdehnungskoeffizienten der metallhaltigen inneren Schicht führte nach dem Abkühlen zu Druckspannungen in der äußeren  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht. Die Bruchzähigkeit stieg auf  $6 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$ , was gegenüber dem Wert von  $4 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  für  $\text{Al}_2\text{O}_3$  eine Steigerung von 50% entspricht. Ersetzt man TiC durch  $\text{Cr}_3\text{C}_2$ , das einen höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten aufweist, so werden in der  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht röntgenografisch Druckspannungen bis 845 MPa gemessen. Die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht weist bei einer Härte von 22 GPa die ungewöhnlich hohe Bruchzähigkeit von  $11 \text{ MPa}\sqrt{\text{m}}$  auf [55].

#### Danksagung

Die Autoren danken Herrn Prof. Kieback und Herrn Prof. Hermel für die hilfreiche Diskussion. Teile der Arbeiten zu gradierten Hartmetallen wurden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter der Vertragsnummer 03M0046 3 gefördert. Weiterhin unterstützten die Firmen Mannesmann Demag Hüttentechnik, Metallwerk Unterfranken, Deutschland und Cerametal S. a. r. l., Mamer, Luxemburg die Untersuchungen. Die Arbeiten zu gradierten Filterwerkstoffen wurden vom Bundesministerium für Forschung und Technologie unter der Vertragsnummer 03M0045B5 gefördert.

#### Literatur

- [1] H. P. Koch, D. Pohl: "Wirtschaftliche PM-Bauteile durch Fügen", Vortrag Symposium in Hagen am 25./26.11.1993, in: Innovative und wirtschaftliche Bauteile durch Pulvermetallurgie - Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 9, Seiten 36-75, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993, Herausgeber: H. Kolaska
- [2] B. Ilschner, K. Barthel: "Pulvermetallurgische Herstellung von Gradientenwerkstoffen", Vortrag Symposium in Hagen am 26./27.11.1992, in: Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Band 8, S. 325-339, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1992, Herausgeber: H. Kolaska
- [3] Proceedings of the 1st International Symposium on Functionally Gradient Materials FGM'90, Sendai, Japan, 1990. Herausgeber: M. Yamanouchi, M. Koizumi, T. Hirai et al., printed by Tohei Sangyo Co. Ltd., Tokyo (J), 1990
- [4] Proceedings 2nd International Symposium on Functionally Gradient Materials FGM'92, San Francisco, USA, 1.-4.11.1992, in: "Functionally gradient Materials", Ceramic Transactions, Volume 34, Herausgeber: J. B. Holt, M. Koizumi, T. Hirai, Z. A. Munir
- [5] Workshop Gradientenwerkstoffe 1993, Herausgeber: W. A. Kaysser, J. Schilz, S. W. Huelsmann, DLR, Köln-Porz, Institut für Werkstoff-Forschung, 1993
- [6] Proceedings 3rd International Symposium on Functionally Gradient Materials FGM'94, Lausanne (Schweiz), 10.-12.10.1994, Herausgeber: B. Ilschner und N. Cherradi, Presses polytechniques et universitaires romandes, Lausanne (CH), 1995

- [7] W. J. Huppmann: "Innovationspotentiale der Pulvermetallurgie", Vortrag Symposium in Hagen am 25./26.11.1993, in: Innovative und wirtschaftliche Bauteile durch Pulvermetallurgie - Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 9, Seiten 5-35, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993, Herausgeber: H. Kolaska
- [8] V. Arnold: "PM-Technology - An Excellent Method to manufacture Compound Products", Powder Metallurgy World Congress, 12.-15. 7. 1993, Kyoto, JPMA-JSPM
- [9] D. Gonia, L. Schneider: "Gesinterte Verbundbauteile für Schaltgetriebe", Vortrag Symposium in Hagen am 26./27.11.1992, in: Beschichten und Verbindern in Pulvermetallurgie und Keramik - Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 8, S. 204-222, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1993, Herausgeber: H. Kolaska
- [10] Deutsches Patent DD 11193 (Agte, 1948)
- [11] P. Beiss: "Möglichkeiten und Grenzen der Formgebung metallischer Pulver durch Matrizenpressen", Vortrag Symposium in Hagen am 28./29.11.1991, in: Fortschritte bei der Formgebung in Pulvermetallurgie und Keramik - Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 7, Seiten 7-32, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991, Herausgeber: H. Kolaska
- [12] Programm Materialforschung des BMFT, Schwerpunkt Pulvermetallurgie, Programm-Nr. 2.4.04-10, Laufzeit 01.11.85 bis 31.12.91, Projektnummer 03M007
- [13] G. Hinzmann: "Schichtverbundpressen auf CNC-gesteuerten Maschinen", Vortrag Symposium in Hagen am 28./29.11.1991, in: Fortschritte bei der Formgebung von Pulvermetallurgie und Keramik-Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis, Bd. 7, S. 94-106, VDI-Verlag, Düsseldorf, 1991, Herausgeber: H. Kolaska
- [14] "Herstellung und Eigenschaften von Hartmetallen mit gradierten Gefügen" Bericht zum BMFT-Fördervorhaben 03 M 0046 3 (Projektleiter: V. Richter; S. Kleber)
- [15] N. Favrot, C. Colin, J. Besson, G. Barbier, F. Delannay: "Dilatometric study of the processing of WC-Co based gradient materials", in: [6], S. 555-560
- [16] M. Takahashi, Y. Itoh, H. Kashiwaya: "Fabrication and evaluation of W/Cu gradient materials by sintering and infiltration technique", in [3], Seite 129-134
- [17] A. F. Lisovsky, N. V. Tkachenko, T. E. Gracheva: "MMI phenomenon and its application to develop gradient structures in composite materials", in: Materials by Powder Technology-PTM '93, Proceedings International Conference on Materials by Powder Technology, Dresden 1993, Seiten 919-922, Herausgeber: F. Aldinger, DGM Informationsgesellschaft - Verlag, Oberursel (D), 1993
- [18] D. Delfosse: "Bauteile mit einem Konzentrationsgradienten - Pulvermetallurgische Herstellung und Eigenschaften" Thèse No. 868, Swiss Federal Institute of Technology, Lausanne (CH), 1990
- [19] D. Delfosse, B. Ilschner: "Pulvermetallurgische Herstellung von Gradientenwerkstoffen", Materialwissenschaft und Werkstofftechnik **23** (1992), 235-240
- [20] B. Ilschner: "Gradient materials by powder metallurgy and by galvanofarming", in: [3], Seiten 101-106
- [21] M. Joansson, B. Kieback: "Highly porous sintered parts with a pore size gradient made by centrifugal powder metallurgy", in: [6], Seiten 33-39
- [22] S. Mirza, J. F. Richardson: "Sedimentation of suspensions of particles of two or more sizes" Chem. Eng. Sci. **34** (1979), 447-454
- [23] M. Sami Selim, A.C. Kothari, R.M. Turian: Sedimentation of binary suspensions. AIChE Symp. Series, No. 222, Vol. 79, 103-109.
- [24] H. Schubert: "Zur Theorie und Auslegung von Sedimentationsprozessen - On the theory and design of sedimentation", Aufbereitungstechnik **8** (1981), 427-441
- [25] K. Dollmeyer, B. Ilschner, W. Thiele: "Pilot study related to the continuous fabrication of FGM strip by powder metallurgy", in: [6], Seiten 27-32
- [26] C. Griffin, J. D. Daufenbach, S. Mc Millin: "Desktop Manufacturing: LOM vs Pressing" American Ceram. Bull. **73** (1994)8,109-113
- [27] M. Greul, T. Pintat, M. Greulich: "Rapid Prototyping funktioneller metallischer Bauteile" Int. Konferenz "Solid Freeform Manufacturing", TU Dresden, 29.9.-30.9.1994
- [28] A. Kawasaki, R. Watanabe: "Fabrication of sintered functionally gradient material by powder spray forming process", Proc. 1st Int. Symp., FGM, Sendai, 1990, 197-202.
- [29] Th. Arnold: "Entwicklung eines Dosiersystems für eine Anlage zur Herstellung von Gradientenwerkstoffen", Studienarbeit TU Dresden/IfAM Dresden, 1995
- [30] A. J. Sánchez-Herencia, J. S. Moya, J. Llorca: "Mechanical properties of Y-TZP/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> functionally graded ceramics obtained by sequential slip casting", in: [6], S. 167-172
- [31] M. Koizumi: "Functionally gradient SHS materials, Int. J. Self-Propagating High Temperature Synthesis **1** (1992) 1, 103-110
- [32] A. N. Pityulin et al.: "Production of metal-hard alloy FGM in one-stage SHS compaction", in: [6], Seiten 101-108.
- [33] Y. Miyamoto, H. Nakanishi, I. Tanaka et al.: "Gas-pressure combustion sintering of TiC-Ni FGM", in: [3], Seiten 257-262
- [34] Z. Y. Fu, R. Z. Yuan, Z.L. Yang: "Study on the preparation of TiB<sub>2</sub>-TiAl<sub>3</sub>-Al functionally gradient material by SHS method", in: [3], Seiten 175-178
- [35] National Project Research Report: "Research on Functionally Techniques to Develop Functionally Gradient Materials for Relaxation of Thermal Stress", Science and Technology Agency of Japan, 1990 and 1993
- [36] S. Hülsmann: "Mo-Si<sub>3</sub>N<sub>4</sub>-Gradientenkacheln für Hochtemperaturanwendungen", Workshop Gradientenwerkstoffe 1993, DLR, Köln-Porz, 1993 [5]
- [37] Adler, Teichgräber (IKTS Dresden): persönliche Mitteilung
- [38] D. Schnabel (Fachhochschule f. Wirtschaft und Technik Zwickau): persönliche Mitteilung
- [39] "Research Report on the Improvement of Energy Conversion Efficiency by Functionally Gradient Material Technology", Science and Technology Agency of Japan, 1993
- [40] N. Niino, M. Koizumi: "Projected research on high-efficiency energy conversion materials", in: [6], S. 601-605
- [41] T. Kawai, Sh. Miyazaki, M. Araragi: "A New Method for Forming a Piezo-Electric FGM Using a Dual Dispenser System", FGM '90, Sendai, 1990, S. 191 [3]
- [42] V. Richter, A. Schönecker: "Gradierte Werkstoffe für Werkzeuge, Konstruktionsteile und Elektronik", Workshop Gradientenwerkstoffe, Köln, 1993 [5]
- [43] H.-J. Gesemann: "PZT-Dickschicht mit Widerstandsgradient und Verfahren zu deren Herstellung", Deutsche Patentanmeldung 195 03 517.8 vom 3.2.1995
- [44] M. Joansson, M. Koppernack: "Properties of centrifugal formed porous parts (CHS) by diverse combinations of particle size and shape", in: Materials by Powder Technology - PTM '93, Proceedings Int. Conference on Materials by Powder Technology, Dresden 1993, Herausgeber: F. Aldinger, DGM Informationsgesellschaft mbH, Oberursel, 1993
- [45] M. Joansson, B. Kieback: "Entwicklung von hochporösen Sinterkörpern mit Porengrößengradient unter Nutzung der Zentrifugal-Pulvermetallurgie", Workshop Gradientenwerkstoffe, Köln, 1993 [5]
- [46] M. Schwarzkopf et al.: "Kinetics of compositional modification of (W,Ti)C-WC-Co alloy surfaces", Materials Science and Eng. **A105/106** (1988)225-231
- [47] SANDVIK Dual Property Hartmetall, Firmenprospekt

- [48] Europa Patent O 247 985 (Fischer et al.)  
 [49] B. Aronson et al.: "Structure and properties of dual properties carbide for rock drilling", Vortrag, London 1988  
 [50] SANDVIK CORONITE, Firmenprospekt  
 [51] C. Peuker: "Sintern von Hartmetall mit Gefügeinhomogenitäten", Belegarbeit am ZFW Dresden (V. Richter), Technische Universität Dresden, 1990  
 [52] V. Richter: "Gradient Hardmetals", FGM '92, San Francisco [4]  
 [53] V. Richter: "Gradient Hardmetals", FGM '94, in: [6], S. 587-592  
 [54] Z. Li, K. Tanihata, Y. Miyamoto: "Elaboration of symmetric functionally gradient materials of the  $Al_2O_3/TiC/Ni/TiC/Al_2O_3$  System", in: [5], Seiten 109-114  
 [55] Y. S. Yang, Y. Miyamoto: "Prestress toughened  $Al_2O_3/Cr_3C_2/Ni/Cr_3C_2/Al_2O_3$  with symmetric gradient structure, in: [5], Seiten 115-120

## Gradierte Verbunde mit intermetallischer NiAl-Matrix: pulvermetallurgische Herstellung und thermomechanische Eigenschaften

K. Barthel und B. Ilschner

Eidgenössische Technische Hochschule Lausanne, Schweiz

### Zusammenfassung

Die pulvermetallurgische Herstellung von einfachen NiAl-Verbunden mit bestimmten Konzentrationsprofilen an ternären Elementen wird gegenwärtig im Labormaßstab beherrscht. Die Realisierung des gradierten Aufbaus kann beispielsweise durch einachsiges Verpressen von Mehrschichten erfolgen. Mit Hilfe von elektroerosiven Trennvorgängen kann gradiertes Probenmaterial definierter Geometrien bereitgestellt werden. Bei der Charakterisierung der angefertigten Komponenten durch thermische Ermüdung kommen die bekannten inhärenten Materialprobleme von NiAl-Verbunden wie Sprödigkeit und unzureichende Kriechfestigkeit zum Ausdruck. Ferner wird am Beispiel von NiAl-Cr-Verbunden mit variiertem Chromgehalt deutlich, daß durch den gradierten Aufbau von Ermüdungsproben die Geschwindigkeit der Rißausbreitung an einem gegebenen Ort positiv beeinflußt werden kann. Der zeitliche Gleichlauf der Rißeinleitung in homogenem und gradiertem Material deutet darauf hin, daß durch den Mehrschichtaufbau hervorgerufene Eigenspannungen keinen wesentlichen Einfluß ausüben.

### 1. Einleitung

Der Begriff des Gradientenwerkstoffes hat in den letzten 5 Jahren erheblich an praktischer Bedeutung und an wissenschaftlichem Interesse gewonnen. Vor allem Schlüsselanwendungen, wie die der Wärmedämmschichten, haben dazu beigetragen, das zunächst theoretische Prinzip des gradierten Aufbaus von Bauteilen zum Gegenstand zielgerichteter Forschung werden zu lassen. Anliegen der Entwicklung von Komponenten mit variiertem Zusammensetzung ist es, das lokale Eigenschaftsbild eines Bauteils den gegebenen Beanspruchungskriterien anzupassen. Entsprechend dem konkreten Anwendungsfall erscheinen hierfür drei prinzipielle Einsatzmöglichkeiten sinnvoll [1]:

- Gradientenwerkstoffe, die das spätere Bauteil in ihrer Gesamtheit repräsentieren
- Gradierte Beschichtungen eines Grundmaterials
- Gradierte Verbindungen zweier Werkstoffe mit unterschiedlichen Eigenschaften als Füge-technik

Zur Herstellung von Gradientenwerkstoffen kommen neben dem Plasmaspritzen und der galvanischen Abscheidung häufig pulvermetallurgische Verfahren zur Anwendung. In der Mehrzahl der bisherigen Entwicklungen von Gradientenwerkstoffen sind die durch den kontinuierlichen Übergang verbundenen Einzelkomponenten als Werkstoff bereits bekannt und technologisch beherrschbar. Die Kombination beider Materialien führt darüberhinaus zur Erhöhung des Gebrauchswertes, der Lebensdauer bzw. des Wirkungsgrades einer Konstruktion. Schwerpunkte der derzeitigen Entwicklung von intermetallischen Phasen sind Verbesserungen hinsichtlich Duktilität und Kriechfestigkeit, wobei es sich als äußerst problematisch erweist, diese Eigenschaften zu kombinieren bzw. bei deren Einstellung eine gute Oxidationsbeständigkeit beizubehalten. In dieser Hinsicht ist bei Übertragung des Gradientenprinzips auf diese Werkstoffgruppe ein weiterer Aspekt des gradierten Aufbaus vorstellbar: Durch die rein lokale Einstellung bestimmter Eigenschaften den Einsatz intermetallischer Phasen als Matrixwerkstoffe für Hochtemperaturanwendungen überhaupt erst zu ermöglichen.