

Tränkwerkstoffe aus Eisen und Kupfer*.

Von

A. Vidmajer.

Aus den Instituten für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und den Forschungslaboratorien des Metallwerkes Plansee, Reutte/Tirol.

Mit 6 Abbildungen.

(Eingelangt am 26. April 1952. Vorgelegt in der Sitzung am 8. Mai 1952.)

1. Einleitung.

Der wissenschaftlichen Forschung ist von seiten der Technik durch die Entwicklung der sogenannten *Tränkwerkstoffe* oder *Tränklegerungen* ein neues großes Arbeitsgebiet erschlossen worden. Es handelt sich bei diesen um Stoffe, die eine Mittelstellung zwischen Legierungen und Gemischen einnehmen, und die Eigenschaften aufweisen, die weder den Komponenten zukommen noch aus einer Mischung der Komponenten schlechthin zu erwarten wären. So ist beispielsweise eine Eisen-Kupfer-Tränklegerung nicht nur härter als die Ausgangsstoffe, sondern sie kann die Härte des Stahls erreichen. Die Betrachtung eines solchen Tränkwerkstoffes im Mikroskop zeigt im groben Gefüge oft das Bild eines feinen Konglomerats; die niedriger schmelzende Komponente bildet das Einbettungsmittel für die höher schmelzende. Die Dispersität kann innerhalb recht großer Grenzen schwanken, ist aber für technische Produkte fast immer von derselben Größenordnung. R. Kieffer und F. Benesovsky¹ definieren die Tränkkörper im weiteren Sinn als Sinterlegierungen, die durch mehr oder weniger vollständiges Ausfüllen der Hohlräume eines porösen Preß- oder Sinterkörpers durch eine metallische Schmelze erzeugt werden. Es ist das also eine Möglichkeit, *Pseudolegerungen* zu erhalten, die auf dem Schmelzwege wegen zu geringer Mischbarkeit der

* Herrn Prof. Dr. G. Jantsch zum 70. Geburtstag gewidmet.

¹ R. Kieffer und F. Benesovsky, Berg- u. Hüttenmänn. Mh. montan. Hochschule Leoben 94, 284 (1949).

flüssigen Komponenten nicht zugänglich sind. Abgesehen von diesen bedeutenden Aspekten der Herstellung von Sonderwerkstoffen, bietet die Tränktechnik noch die immerhin erwähnenswerte Möglichkeit, die Vorteile der Sintermetallurgie, schwierige Fertigformteile ohne spanabhebende Bearbeitung durch Pressen von Pulvern und Sintern herzustellen, mit dem großen Vorteil der Gußmetallurgie, weitgehend kompakte Körper hervorzubringen, zu paaren.

Die Erzeugung und Verwendung von Tränkwerkstoffen gehören schon seit Jahren in den Besitzstand der modernen Technik. Es bilden die Methoden zur Darstellung solcher Stoffe ein wesentliches Kapitel der Pulvermetallurgie. — Entwicklungsmäßig liegen die ersten Anfänge dieser Verfahrenstechnik relativ weit zurück. Zum ersten Male beschreibt *H. Leiser*² die Herstellung von Tränkelegierungen aus Eisen und Kupfer in seinem Pionierpatent aus dem Jahre 1914. Von dieser Zeit an läuft die Entwicklung langsam, aber kontinuierlich weiter. Arbeiten in dieser Richtung finden ihren Niederschlag in einer Reihe von Patenten und in verschiedenen Veröffentlichungen in Fachzeitschriften. Nach dem Kriege werden Tränkprobleme häufiger in der Literatur behandelt. *C. G. Goetzel*³ veröffentlicht „Infiltration Studies“ an reinen Eisen- und Kupferpulvern. Etwa um dieselbe Zeit berichten *E. S. Kopecky*⁴ und *F. P. Peters*⁵, beide unter dem Titel „Cemented Steels“, über Eisen-Kupfer-Tränkelegierungen, die sich durch hervorragende mechanische Eigenschaften auszeichnen. *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*⁶ geben einen ausführlichen Überblick über die geschichtliche Entwicklung der Tränkwerkstoffe, über deren Verwendbarkeit und über die verschiedenen Möglichkeiten zur Herstellung solcher Produkte, ebenso auch über den Anwendbarkeitsbereich und die Grenzen der Tränkverfahren. *G. Stern* und *J. A. Gerzina*⁷ behandeln die Kupfertränkung von Eisenskeletten, wobei ein so hochwertiger Werkstoff erhalten wird, daß er zum Bau von Turbinenschaufeln verwendet werden kann. — Zur Theorie der pulvermetallurgischen Tränkverfahren liegen zwei Beiträge von *P. Schwarzkopf*^{8,9} vor. Der jüngste Stand der Entwicklung sowohl in theoretischer als auch praktischer Richtung wird von *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*¹⁰ ausführlich dargestellt.

² D. R. P. 300699 vom 18. 8. 1914, ausg. 3. 4. 1922.

³ *C. G. Goetzel*, Powder Met. Bull. 1, 37 (1946).

⁴ *E. S. Kopecky*, Iron Age 157, 50 (1946).

⁵ *F. P. Peters*, Materials Methods 23, 987 (1946).

⁶ *R. Kieffer* und *F. Benesovsky*, loc. cit. Anm. 1.

⁷ *G. Stern* und *J. A. Gerzina*, Iron Age 1950, 74.

⁸ *P. Schwarzkopf*, Z. anorg. allg. Chem. 262, 218 (1950).

⁹ *P. Schwarzkopf*, Metal Progr. 1950, 64.

¹⁰ *G. F. Hüttig* und *R. Kieffer*, Angew. Chem. 64, 41 (1952).

2. Problemstellung.

Bei Tränkwerkstoffen bilden die Komponenten ein disperses System, dessen Eigenschaftswerte nicht nur von der quantitativen Verteilung der Komponenten, sondern auch von der qualitativen, also von der gegenseitigen Lagerung abhängig sind. Die Industrie hat auf diesem Gebiete schon umfangreiche Erfahrungen gesammelt, die der reinen Forschung, welche die Aufklärung dieser dispersen Mehrstoffsysteme grundlagenmäßig zum Ziele hat, sehr zustatten kommen.

Die vorliegende Arbeit beschäftigt sich mit dem experimentellen Studium einiger Faktoren, von denen angenommen werden muß, daß sie die Eigenschaftswerte des dem dispersen System angehörigen Körpers mitbestimmen. Die Zielsetzung ist hier nicht schwerpunktmäßig auf die Darstellung besonders hochwertiger und nachvergüteter Produkte ausgerichtet, sondern es sollen an Hand eines möglichst vielseitigen und verlässlichen Untersuchungsmaterials die Zusammenhänge zwischen der Vorgeschichte, dem Aufbau und den Eigenschaften der Ausgangsmaterialien und den Eigenschaften der daraus erhaltenen Tränkkörper aufgezeigt werden.

Als Herstellungsverfahren wird die „Auflagetränkung“, eine der gebräuchlichsten Tränkmethode, verwendet. Aus Metallpulvern werden poröse „Skelettkörper“ gepreßt, die entweder unmittelbar nach dem Pressen oder nach einer vorangegangenen Sinterung durch Auflegen einer zur vollständigen Ausfüllung der Poren gerade hinreichenden Menge des Tränkmetalls (beispielsweise in Blechform), das einen tieferen Schmelzpunkt als der Skelettkörper haben muß, einer Wärmebehandlung wenig oberhalb des Schmelzpunktes des Tränkmetalls unterzogen werden. Dabei wird das flüssige Metall von dem porösen Skelett vollständig aufgesaugt¹¹.

Hält man die Tränkbedingungen konstant, was für die zu beschreibenden Untersuchungen zutrifft, so sind die für die Tränkkörper eigenschaftsbestimmenden Faktoren durch die Verschiedenheiten der Skelettkörper gegeben. Zur Charakterisierung der letzteren seien die Unterschiede in den zu ihrer Herstellung herangezogenen Pulvern, die verschiedenen Preßdrücke, die Sintertemperaturen und die Sinterdauer einerseits sowie die Angaben der Eigenschaftswerte für die Dichte, die elektrische Leitfähigkeit, die Härte und die Zerreißfestigkeit andererseits herangezogen. Nach erfolgter Tränkung sollen an den erhaltenen Tränklingsen wieder die vier genannten Eigenschaftswerte bestimmt werden. Darüber hinaus ist die Einwirkung der durch die Tränkung bedingten Wärmebehandlung

¹¹ Eine eingehende Darstellung über den Tränkmechanismus ist in Vorbereitung und wird demnächst publiziert werden.

der Skelettkörper an Blindproben ohne Kupferauflage zu prüfen, um auch über die Einflüsse dieser Nachsinterung der Skelette Aussagen zu erhalten.

3. Experimenteller Teil.

Als Ausgangsmaterialien wurden zur Herstellung der Skelettkörper zwei verschiedene Siebfraktionen von frisch reduziertem Hametag-Eisenpulver hoher Reinheit (0,02% C, 0,5% Mn) verwendet, die im nachfolgenden immer als „feines Pulver“, enthaltend die Korngrößen von 0,06 bis 0,15 mm \varnothing , und als „grobes Pulver“, enthaltend die Korngrößen von 0,15 bis 0,35 mm \varnothing , bezeichnet werden. Aus den Pulvern wurden bei Preßdrücken von 1, 2, 4 und 6 t/qcm Preßlinge hergestellt, die sowohl ungesintert als auch nach einer 3stündigen Sinterung bei 700, 850, 1000, 1150 und 1260° C der Auflage-tränkung unterworfen wurden. Als Probenform wurde im Hinblick auf die beabsichtigten Untersuchungen die eines hantelförmigen Flachzerreißstabes gewählt. — Ein ausführlicher Bericht über die Herstellung und die Eigenschaften von mit diesen Skelettkörpern identischem Untersuchungsmaterial wurde an dieser Stelle kürzlich von G. F. Hüttig und dem Verfasser gegeben¹².

Als Tränkmittel diente raffiniertes Elektrolytkupfer in Form von Blechen verschiedener Stärke. Die Bleche wurden, in geeigneter Weise zurecht-geschnitten, in einer dem Porenvolumen der Skelettkörper äquivalenten Menge auf dieselben aufgelegt und mit dünnen Molybdändrähten fest-gebunden. Die Tränkung selbst geschah durch eine 1-stündige Wärme-behandlung bei 1200° C, gleichzeitig mit der Nachsinterung der Blindproben.

Sowohl die Sinterung der Preßlinge als auch die Tränkung der Skelett-körper erfolgte in einem in der Pulvermetallurgie gebräuchlichen Durchsatz-Ofen¹³. Die Proben wurden, eingebettet in Aluminiumoxyd, in Eisenschiff-chen verpackt, die mit einem etwas größeren Eisenschiffchen bedeckt wurden, wonach das ganze wieder mit Aluminiumoxydzwischenlagen in Transport-schiffchen aus Graphit eingestellt und so durch den Durchsatzofen geschoben wurde. Die Verweilzeiten in der heißen Zone betragen bei der Sinterung 3 Std. und bei der Tränkung 1 Std. Bei allen Operationen bei erhöhter Temperatur wurde in Schutzgasatmosphäre gearbeitet. Als Schutzgas diente reiner getrockneter Wasserstoff mit einem Restwassergehalt unter 1 mg/l. Eine noch stärkere Trocknung würde sich ungünstig auswirken, da dann infolge Wechselwirkung mit den C der Graphitschiffchen eine zu starke Aufkohlung der Proben stattfinden würde. — Nach dem Abkühlen auf Zimmertemp. wurden in bekannter Weise die Bestimmungen der Dichte, der elektrischen Leitfähigkeit (Gleichstrom), der Härte (Pyramidenhärte nach *Vickers*) und der Zerreißeigenschaft vorgenommen¹⁴.

4. Ergebnisse.

Die Ergebnisse der Messungen sind in den Tabellen 1, 2 und 3 wieder-gegeben. Die Tabelle 1 beschreibt *alle* gemessenen Eigenschaftswerte der aus dem feinen Pulver, die Tabelle 2 diejenigen der aus dem groben

¹² G. F. Hüttig und A. Vidmajer, Mh. Chem. 83, 365 (1952).

¹³ R. Kieffer und B. Natter, Radex-Rundschau 1948, 49.

¹⁴ G. F. Hüttig und A. Vidmajer, loc. cit. Anm. 12.

Tabelle I. Die Eigenschaften der Skelettkörper, Blindproben und Tränkkörper bei Verwendung des feinen Pulvers als Ausgangsmaterial.

| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 | 10 | 11 | 12 | 13 | 14 | | | | | | | | | | | | |
|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|------------------|--------------------|------------------|--------------------|--|--|--|---|--|--|--|---|--|--|--|
| | | | | | | | | | | | | | | Preßdruck in t/qcm | | | | | | | | | | | |
| | | | | | | | | | | | | | | 1 | | | | 2 | | | | 4 | | | |
| Skelett- körper | Blind- proben | Tränk- körper | | | | | | | | | | | |
| 20 | 4,40 | — | 7,08 | 5,25 | — | 7,32 | 6,17 | — | 7,62 | 6,71 | — | 7,56 | — | 7,56 | | | | | | | | | | | |
| | 0,0018 | 1,95 | 8,92 | 0,0145 | 2,89 | 8,58 | 0,0503 | 4,93 | 7,25 | 0,151 | 5,76 | 7,93 | — | 7,93 | | | | | | | | | | | |
| | 14,0 | 21,0 | 92,2 | 23,7 | 32,7 | 149,0 | 51,5 | 49,1 | 123,0 | 81,4 | 68,6 | 168,0 | — | 168,0 | | | | | | | | | | | |
| 700 | — | — | 1340 | 60 | — | 1570 | 80 | — | 1620 | 90 | — | 1690 | — | 1690 | | | | | | | | | | | |
| | 4,47 | — | 7,03 | 5,19 | — | 7,34 | 6,20 | — | 7,92 | 6,71 | — | 7,66 | — | 7,66 | | | | | | | | | | | |
| | 1,54 | 2,0 | 9,54 | 2,81 | 3,06 | 9,79 | 5,17 | 4,58 | 8,45 | 6,40 | 5,67 | 7,07 | — | 7,07 | | | | | | | | | | | |
| 850 | 14,7 | 19,5 | 103,0 | 23,5 | 27,7 | 152,0 | 37,0 | 64,2 | 190,0 | 50,3 | 80,2 | 163,0 | — | 163,0 | | | | | | | | | | | |
| | 95 | — | 1590 | 217 | — | 1590 | 485 | — | 1860 | 710 | — | 1600 | — | 1600 | | | | | | | | | | | |
| | 4,30 | — | 7,51 | 5,30 | — | 7,81 | 6,25 | — | 7,56 | 6,78 | — | 7,70 | — | 7,70 | | | | | | | | | | | |
| 1000 | 2,17 | 1,93 | 9,03 | 3,66 | 2,42 | 9,29 | 5,64 | 4,75 | 7,77 | 6,70 | 5,94 | 7,96 | — | 7,96 | | | | | | | | | | | |
| | 11,5 | 22,9 | 123,0 | 19,1 | 42,0 | 184,0 | 35,8 | 58,0 | 160,0 | 53,6 | 81,6 | 190,0 | — | 190,0 | | | | | | | | | | | |
| | 168 | — | 1710 | 315 | — | 1600 | 653 | — | 1760 | 883 | — | 1505 | — | 1505 | | | | | | | | | | | |
| 1000 | 4,54 | — | 7,74 | 5,26 | — | 7,53 | 6,26 | — | 7,40 | 6,88 | — | 7,52 | — | 7,52 | | | | | | | | | | | |
| | 2,31 | 2,29 | 7,77 | 3,62 | 3,03 | 9,39 | 5,21 | 4,69 | 7,71 | 6,57 | 5,80 | 7,32 | — | 7,32 | | | | | | | | | | | |
| | 13,3 | 29,1 | 115,0 | 20,7 | 28,6 | 172,0 | 36,5 | 61,9 | 188,0 | 55,8 | 77,6 | 184,0 | — | 184,0 | | | | | | | | | | | |
| 1150 | 195 | — | 1480 | 390 | — | 1740 | 680 | — | 1615 | 1035 | — | 1690 | — | 1690 | | | | | | | | | | | |
| | 4,58 | — | 7,99 | 5,31 | — | 7,75 | 6,26 | — | 7,62 | 6,90 | — | 7,58 | — | 7,58 | | | | | | | | | | | |
| | 2,37 | 2,87 | 9,77 | 3,59 | 3,01 | 8,53 | 5,10 | 4,80 | 7,34 | 6,13 | 5,67 | 6,85 | — | 6,85 | | | | | | | | | | | |
| 1260 | 15,9 | 22,7 | 181,0 | 21,9 | 26,2 | 148,0 | 37,7 | 65,7 | 184,0 | 59,0 | 77,9 | 206,0 | — | 206,0 | | | | | | | | | | | |
| | 280 | — | 1620 | 445 | — | 1560 | 795 | — | 1700 | 1190 | — | 1720 | — | 1720 | | | | | | | | | | | |
| | 4,62 | — | 8,11 | 5,37 | — | 7,63 | 6,33 | — | 7,62 | 6,86 | — | 7,64 | — | 7,64 | | | | | | | | | | | |
| 1260 | 2,34 | 2,26 | 10,15 | 3,57 | 3,36 | 7,51 | 4,87 | 4,64 | 7,57 | 5,73 | 5,46 | 6,45 | — | 6,45 | | | | | | | | | | | |
| | 17,4 | 26,2 | 165,0 | 26,6 | 56,4 | 170,0 | 42,7 | 71,7 | 203,0 | 62,8 | 115,0 | 219,0 | — | 219,0 | | | | | | | | | | | |
| | 303 | — | 1680 | 498 | — | 1650 | 920 | — | 1690 | 1258 | — | 1660 | — | 1660 | | | | | | | | | | | |

Pulver hergestellten Proben. Die für beide Tabellen gleiche Anordnung gibt in der Spalte 1 die Sintertemperaturen der Preßlinge an (der Temperaturwert 20°C entspricht ungesinterten Proben), deren Eigenschaftswerte nach erfolgter Sinterung und Abkühlung auf Zimmertemp. in Abhängigkeit von den Preßdrücken in den Spalten 2, 5, 8 und 11 angegeben sind. Die Spalten 3, 6, 9 und 12 enthalten die Eigenschaftswerte derjenigen, bei den in Spalte 1 angegebenen Vorsintertemperaturen erhaltenen Skelettkörper, die als Blindproben unter den Temperaturbedingungen der Tränkung nachgesintert wurden. In den Spalten 4, 7, 10 und 13 sind die Eigenschaften der aus den verschiedenen Skelettkörpern erhaltenen Tränkkörper aufgezeichnet. Spalte 14 gibt die Eigenschaftsbezeichnungen der in den Tabellen enthaltenen Meßwerte, wobei D = Dichte, L = elektrische Leitfähigkeit ($\Omega^{-1}\text{mm}^{-2}\cdot\text{m}$), H_v = Vickers-Härte (kg/qmm) und Z = Zerreißfestigkeit ($\text{kg/l}\cdot 0,5\text{ qcm}$) bedeuten. Die Wertangaben für die Zerreißfestigkeit beziehen sich auf den Stabquerschnitt von $1\text{ cm}\cdot 0,5\text{ cm}$. Für die Blindproben wurden Dichtemessungen wegen der praktischen Sintertemperaturunabhängigkeit der Dichte¹⁵ nicht vorgenommen. Auch auf eine Bestimmung der Zerreißfestigkeit wurde für die Blindproben verzichtet. — Die Tabelle 3 enthält die Angaben über die Zusammensetzung der Proben. Wegen der Gleichheit der Atomvolumina von Eisen und Kupfer gelten diese Zahlenwerte gleichzeitig für die Skelettkörper und die Tränklinge, indem sie im einen Fall die Raumerfüllung und das Porenvolumen, im anderen den Atrbruch Fe (obere Zahl) und den Atrbruch Cu (untere Zahl) angeben.

Über die Genauigkeit der Meßwerte wurde schon — soweit es die Skelettkörper betrifft — berichtet¹⁶. Für die Blindproben treffen diese Angaben in gleicher Weise zu, während für die Tränkkörper die Reproduzierbarkeit der Messungen an verschiedenen Proben infolge von konstitutiven Einflüssen, Blähungserscheinungen usw. sich etwa um den Faktor 2—3 verschlechtert.

5. Auswertung.

Zum besseren Verständnis der im folgenden zu beurteilenden Zusammenhänge ist es notwendig, gewisse Erscheinungen zu beschreiben, die aus den Tabellen nur schwer ersichtlich sind oder sich unmittelbar in diesen überhaupt nicht ausdrücken. Ebenso werden die kürzlich beschriebenen Beobachtungen an Sinterkörpern vorausgesetzt¹⁷.

Die Skelettkörper sind als disperses System *Eisen-Luft* aufzufassen, wobei der einen Komponente die Rolle des Dispersionsmittels, der anderen

¹⁵ Siehe auch G. F. Hüttig und A. Vidmajer, Mh. Chem. 83, 368 (1952).

¹⁶ G. F. Hüttig und A. Vidmajer, loc. cit. Anm. 12.

¹⁷ G. F. Hüttig und A. Vidmajer, loc. cit. Anm. 12.

Tabelle 3. Mittelwerte der Raumerfüllung, zugleich Atbruch Fe (obere Zahl), und des Porenvolumens, zugleich Atbruch Cu (untere Zahl), in Abhängigkeit von Preßdruck und Vorsintertemperatur.

| | 3 Stunden gesintert bei ... °C | Preßdruck in to/qcm | | | |
|--|--------------------------------|---------------------|-------|-------|-------|
| | | 1 | 2 | 4 | 6 |
| Feines Pulver > 0,06 mm < 0,15 mm | 20 | 0,560 | 0,668 | 0,786 | 0,854 |
| | | 0,440 | 0,332 | 0,214 | 0,146 |
| | 700 | 0,569 | 0,661 | 0,790 | 0,854 |
| | | 0,431 | 0,339 | 0,210 | 0,146 |
| | 850 | 0,547 | 0,675 | 0,796 | 0,864 |
| | | 0,453 | 0,325 | 0,204 | 0,136 |
| | 1000 | 0,578 | 0,669 | 0,797 | 0,876 |
| | | 0,422 | 0,331 | 0,203 | 0,124 |
| | 1150 | 0,583 | 0,675 | 0,797 | 0,878 |
| | | 0,417 | 0,325 | 0,203 | 0,122 |
| | 1260 | 0,588 | 0,683 | 0,806 | 0,874 |
| | | 0,412 | 0,317 | 0,194 | 0,126 |
| Grobes Pulver > 0,15 mm < 0,35 mm | 20 | 0,600 | 0,672 | 0,806 | 0,883 |
| | | 0,400 | 0,328 | 0,194 | 0,117 |
| | 700 | 0,583 | 0,682 | 0,808 | 0,883 |
| | | 0,417 | 0,318 | 0,192 | 0,117 |
| | 850 | 0,584 | 0,678 | 0,806 | 0,886 |
| | | 0,416 | 0,322 | 0,194 | 0,114 |
| | 1000 | 0,588 | 0,677 | 0,807 | 0,880 |
| | | 0,412 | 0,323 | 0,193 | 0,120 |
| | 1150 | 0,597 | 0,683 | 0,808 | 0,886 |
| | | 0,403 | 0,317 | 0,192 | 0,114 |
| | 1260 | 0,588 | 0,669 | 0,813 | 0,891 |
| | | 0,412 | 0,331 | 0,187 | 0,109 |

die des dispergierten Stoffes zukommt. Für den Fall eines lose geschütteten oder nur ganz schwach gepreßten Pulvers ist das Eisen der dispergierte Stoff. Mit zunehmendem Preßdruck und mit zunehmendem Sintergrad übernimmt das Eisen kontinuierlich die Rolle des Dispersionsmittels. Diese Tatsache ist für die theoretische Beurteilung von dispersen Systemen zu berücksichtigen. — Für das vorliegende Skelettkörpermaterial sind diese Grenzzustände in keinem Fall gegeben. Im beobachteten Bereich hat in Abhängigkeit von Preßdruck und Sinterung eine verschieden starke Vernetzung (Brückenbildung durch Verzahnung, Kaltverschweißung oder Sinterung) der Pulverteilchen stattgefunden,

wobei selbst bei den höchstgepreßten und -gesinterten Proben der Anteil an allseits geschlossenen (eingelagerten) Poren außerordentlich gering bleibt (2 bis 4%).

Zur Tränkung gelangten praktisch nur gesinterte Proben, da für die nicht vorgesinterten Skelette die Erhitzung auf die Tränktemperatur ja auch eine Sinterung darstellt (siehe Blindproben). In allen Fällen stehen die zu tränkenden Hohlräume nahezu zur Gänze untereinander in Verbindung, so daß eine vollständige Ausfüllung derselben mit dem Tränkmittel zu erwarten war. — Die mikroskopische Betrachtung der metallographischen Schliffe zeigte überraschenderweise die Eisenkörner stark abgerundet und in Kupfer eingebettet. Es werden bei der Tränkung offenbar die Brücken des Skelettkörpers wenigstens teilweise gelöst. Ebenfalls interessant ist, daß weder die eisenreiche (α -) noch die kupferreiche (ϵ -) Phase der Tränkkörper irgendwelche Ausscheidungen zeigen, sondern daß solche Ausscheidungen praktisch nur an den Phasengrenzflächen auftreten.

Während die Preßlinge durch die Sinterung keine Formveränderung erfuhren, also weder ein Schwinden noch Wachsen der Proben festgestellt werden konnte, zeigten die Tränkkörper zum Teil sehr beachtliche Quellungen und sogar auch Aufblähungen. Die Quellung war am stärksten für Tränkkörper aus nicht vorgesinterten und niedrig gepreßten Skeletten (Längenwachstum bis zu 3 bis 4%), am geringsten für hochgesinterte Proben, bei welchen ein Preßdruckeinfluß auf diese Erscheinung kaum noch wahrnehmbar ist (Längenwachstum zirka 1,5%). Feinpulvrige Skelettkörper ergeben zuweilen etwas stärkere Quellungen als grobpulvrige. Aufblähungen infolge der Tränkung konnten nur an mit 1 und 2 t/qcm gepreßten und nicht vorgesinterten Skeletten beobachtet werden. Das Restporenvolumen der Tränkkörper und auch deren Dichte stehen in engem Zusammenhang mit diesen Quellungserscheinungen.

In den folgenden Abb. 1 bis 6 sind die Eigenschaften der untersuchten Proben als Streufelder in Abhängigkeit von der Sinterung und dem Preßdruck aufgezeichnet. Dabei gilt allgemein für alle Abbildungen: Auf der Abszisse ist das Volumsverhältnis der Komponenten aufgetragen, für die Preßlinge, Skelettkörper und Blindproben ist das die Raumerfüllung bezogen auf Eisen. Es kommt der Wert 1 dem kompakten Eisen zu, der Wert 0 dem leeren Raum¹⁸. Für die Tränkkörper bedeutet dieselbe Teilung den Atbruch Fe (wegen der Gleichheit der Atomvolumina von Cu und Fe ist der Volumsanteil Eisen gleich dem Wert des Atbruchs Fe). Auf diese Weise ist es möglich, in einem Diagramm Skelettkörper und Tränkkörper vergleichend gegenüberzustellen. Für

¹⁸ Raumerfüllung = $\frac{D}{D_0} = \frac{\text{gefundener Dichtewert}}{\text{Dichte des kompakten Fe}}$

die elektrische Leitfähigkeit und die Härte mußte aus Platzgründen auf die gemeinsame Darstellung verzichtet werden. — Die Eigenschaftstreufelder sind für feines und grobes Pulver getrennt angegeben. Für Proben aus feinem Pulver sind die Feldbegrenzungen strichliert, die Felder der Skelett- und Tränkkörper von links unten nach rechts oben, die der Blindproben horizontal schraffiert. Für Proben aus grobem Pulver sind die Begrenzungen voll ausgezogen, die Felder für Skelett- und Tränkkörper von rechts unten nach links oben, die der Blindproben vertikal schraffiert. Die Eigenschaftsfelder der Blindproben und Tränkkörper umfassen sämtliche Proben; die der Skelettkörper enthalten die Angaben über die gesinterten Preßlinge. Die Eigenschaften der ungesinterten Preßlinge sind für sich angegeben. — Dünn strichliert sind weiters diejenigen Eigenschaftswerte markiert, die bei rein additiver Eigenschaftsbildung für disperse Eisenkörper und Eisen-Kupfer-Mischkörper sich ergeben müßten. — Die verwendeten Abkürzungen bedeuten: P = Preßlinge, S = Skelettkörper, B = Blindproben, T = Tränkkörper, E = Eigenschaftsverlauf nach add. Mischungsregel für *Eisen-Luft*, E' = desgl. für *Eisen-Kupfer*.

Die Abb. 1 enthält die Ergebnisse der Dichtemessungen; die Dichten der Preßlinge und Skelettkörper (wie auch selbstverständlich die der Blindproben) fallen als rein skalare Eigenschaft mit der additiven Kurve zusammen, das heißt sie kommen auf die Verbindungsgerade zwischen Vakuumdichte und Eisendichte zu liegen. Die Dichtewerte der Tränkkörper hingegen liegen sämtlich unterhalb der additiv errechenbaren Werte, was sich einmal — allerdings zum geringeren Teil — aus einer (α - und ϵ -) Mischkristall-Bildung, in der Hauptsache aber aus der mechanisch bedingten Probenquellung ergibt. Die Größe der Abweichungen ist abhängig sowohl von der Vorsintertemperatur der Skelette als auch von den aufgewendeten Preßdrücken und nimmt allgemein mit steigender Festigkeit der verwendeten Skelette ab. Der Korngrößeneinfluß ist dahin auszulegen, daß feines Pulver als Ausgangsmaterial Tränkkörper höherer Dichte zu geben vermag.

Die Verhältnisse für die elektrische Leitfähigkeit der ungetränkten Proben gibt die Abb. 2 wieder. Die ungesinterten Preßlinge zeigen eine erwartungsgemäß sehr niedrige Leitfähigkeit, aber — dies sei aus den Tabellen 1 und 2 abgelesen — durch den Preßdruck erfährt die Leitfähigkeit eine Veränderung, die über zwei volle Zehnerpotenzen geht;

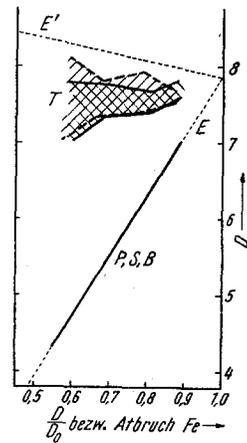


Abb. 1. Die Dichten der Preßlinge, Skelettkörper, Blindproben und Tränkkörper.

der angewendete Preßdruck bestimmt den nach der Sinterung erreichten Leitfähigkeitswert *wesentlich* mit, wenn dies aus dem Diagramm auch nicht so deutlich hervortritt. Um das zu zeigen, wäre noch eine logarithmische Darstellung notwendig, die sich aber aus Raumgründen verbietet. Die Leitfähigkeiten der Skelettkörper und der Blindproben gehen relativ symbar, es bleibt aber noch deutlich zu erkennen, daß sich die beiden

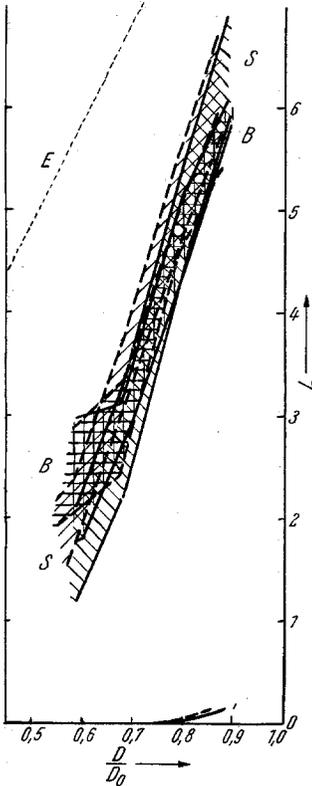


Abb. 2. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Preßlinge, Skelettkörper und Blindproben.

Felder überschneiden. Während für niedrig gepreßte Proben die zweite Sinterung die Leitfähigkeit erhöht, bewirkt sie für hochgepreßte Proben das Gegenteil. Die Ursachen für dieses Verhalten sind in der oberhalb etwa 850°C einsetzenden Aufkohlung der Proben zu suchen, worüber an dieser Stelle bereits diskutiert wurde¹⁹. Alle Leitfähigkeitswerte liegen erheblich unter den nach additiven Gesetzen zu erwartenden²⁰. Der nicht sehr starke Ein-

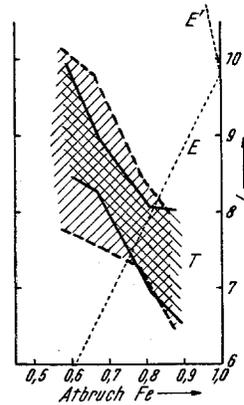


Abb. 3. Die elektrischen Leitfähigkeiten der Tränkkörper.

fluß der Pulverfeinheit tritt bei niedrigem Preßdruck zugunsten des feinen Pulvers deutlich hervor und verliert sich mit zunehmendem Preßdruck.

Die elektrische Leitfähigkeit der Tränkkörper (Abb. 3) liegt praktisch vollständig unterhalb der Leitfähigkeit des reinen Eisens. Es machten

¹⁹ G. F. Hüttig und A. Vidmajer, loc. cit. Anm. 12.

²⁰ Eine vollständige Literaturangabe zu den in dieser Richtung bisher aufgefundenen Gesetzmäßigkeiten ist gegeben bei: G. F. Hüttig und A. Vidmajer, Mh. Chem. 83, 373 (1952).

sich hier starke konstitutive Einflüsse bemerkbar, die aber mit den allgemeinen Erfahrungen in dieser Richtung gut in Einklang stehen (niedrige Mischkristall-Leitfähigkeiten). Feinpulvrige Proben weisen einen sehr viel breiteren Eigenschaftsstreubereich auf als grobkörnige, auch ist für erstere der erreichbare oberste Eigenschaftswert höher gelegen. Die Abnahme der Tränkkörperleitfähigkeit mit steigendem Atrbruch Fe bedarf wohl keiner Erläuterung.

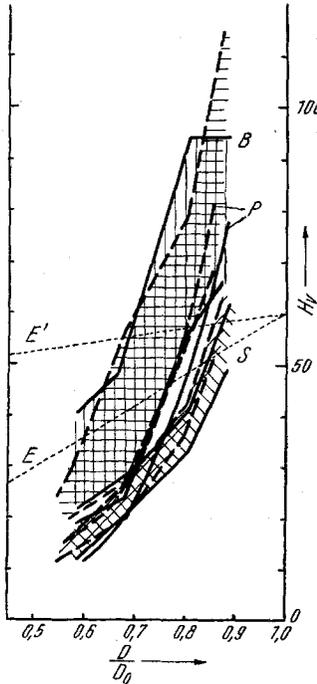


Abb. 4. Die Vickers-Härten der Preßlinge, Skelettkörper und Blindproben.

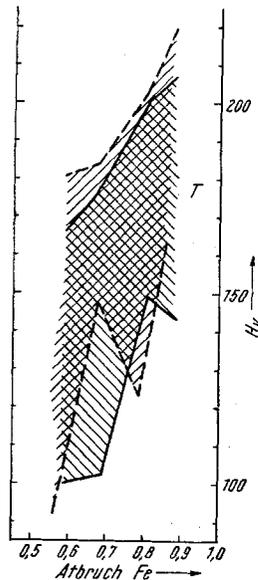


Abb. 5. Die Vickers-Härten der Tränkkörper.

In den Abb. 4 und 5 sind die *Vickers*-Härten des Probenmaterials angegeben. Die Preßlinge zeigen bei hohen Preßdrücken Härtewerte, die die Additivität weit übersteigen. Bei der Sinterung gehen diese hohen Werte infolge Kristallerholung²¹ zurück und es ergibt sich der gezeigte Verlauf. Das Übersteigen der additiven Härtewerte beruht bei den Sinterlingen auf einer Aufkohlung während der Sinterung bei hohen Temperaturen. Für die überraschend hohen Härten der Blindproben fehlt bisher eine befriedigende Erklärung. Es dürften hier Aufkohlungserscheinungen in Verbindung mit der zweiten Wärmebehandlung (Dif-

²¹ Siehe auch *W. Trzebiatowski*, *Z. physik. Chem.*, Abt. B **24**, 75 (1934).

fusionsglühen) in erster Linie die Träger dieses Effektes sein. Die Einflüsse einer stufenweisen Sinterung auf die Eigenschaften von Sinterkörpern bilden eine Fragestellung für sich — es bedarf dieses Gebiet noch eines eingehenden experimentellen Studiums, vor allem auch in Richtung auf die *Sinter-, „Atmosphäre“*.

Die Härten der Tränkkörper erschließen einen sehr großen einstellbaren Eigenschaftsbereich, es tritt hier eine besonders starke Abhängigkeit

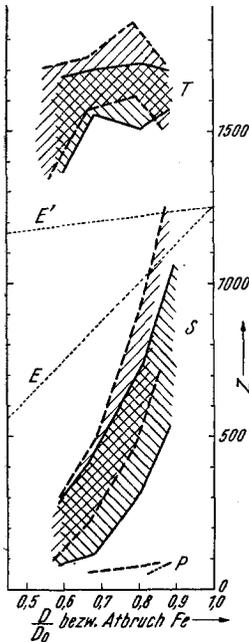


Abb. 6. Die Zerreifestigkeiten der Preßlinge, Skelettkörper und Tränkkörper.

von der Skelettkrpervorgeschichte zutage. Für die praktische Anwendung ist dieser Umstand von wesentlicher Bedeutung. Der Einfluß der Korngröße bleibt für diese Eigenschaft relativ gering; es bleibt allerdings zu berücksichtigen, daß es unmittelbar aneinandergrenzende Siebfractionen sind, deren Einflüsse hier beobachtet wurden.

Die Zerreißfestigkeit, Abb. 6, ist, soweit es die Preßlinge und gesinterten Skelettkörper betrifft, sowohl stark von Sinter Temperatur und Preßdruck abhängig, als auch liegt ein sehr starker Korngreneinflu vor. Auf die Tränkkörper übertragen wird der Einfluß der Skelettkrpervorgeschichte nicht wie bei den Härte Werten verstärkt, sondern eher vermindert. Die feinpulvrigen Proben lassen in allen Fällen, wie dies auch bei den anderen beobachteten Eigenschaften der Fall war, deutlich höhere Eigenschaftswerte erreichen als die grobpulvrigen. Für die Zerreifestigkeiten erklärt sich dies durch die größere Brckenzahl und auch durch einen verstärkten konstitutiven Einfluß, der sich aus der größeren Oberfläche des feinen Pulvers ergibt.

Überblickt man zusammenschauend diese Ergebnisse, so kann man qualitativ bereits Gesetzmäßigkeiten erkennen, etwa in der Art, wie sie beschreibend zu den Abbildungen angeführt wurden oder aus dem Kurvenverlauf abzulesen sind. Für eine Verallgemeinerung über den speziell betrachteten Fall hinaus ist das vorliegende experimentelle Material nicht ausreichend; in dieser Beziehung soll die vorliegende Arbeit nur ein erster Schritt sein, der für eine Vertiefung in diese Problematik die Fragestellung deutlicher abzugrenzen gestattet.

Bisher wurden in weiteren Arbeiten noch Fe-Cu-Verbundkörper untersucht, die auf dem Schmelzwege hergestellt wurden (also als Legierungen im eigentlichen Sinn anzusprechen sind), und solche, die

die Komponenten in außerordentlich feiner Verteilung enthalten²². Besonderes Interesse verdienen diese feinstdispersen Verbundkörper, zu deren Herstellung von einem gemeinsam gefällten Fe- und Cu-Oxalat ausgegangen wird. Durch Erhitzen in reduzierender Atmosphäre auf etwa 400 bis 500° C fällt ein submikroskopisch feinteiliges, hochpyrophores Eisen-Kupfer-Mischpulver an, das unter Beachtung des notwendigen Oxydationsschutzes verpreßt und dann gesintert wird. Neben dem technischen Interesse, das für solche weitgehend homogene, hochdisperse Verbundlegierungen besteht, bietet sich auch der Grundlagenforschung die Aussicht, den Einfluß des Dispersitätsgrades bis in Bereiche verfolgen zu können, in denen schon der Übergang vom Gemisch zur chemischen Verbindung zu erwarten ist.

Diese Arbeit wurde mit Unterstützung der *Dr. Paul Schwarzkopf-Stiftung* durchgeführt, wofür hier besonders gedankt sei.

²² A. Vidmajer, unveröffentlicht.