

## Die wissenschaftlichen Grundlagen der Pulvermetallurgie\*

Gustav F. Hüttig

Vorstand der Institute für Anorganische und Physikalische Chemie der Technischen Hochschule Graz und wissenschaftlicher Mitarbeiter des Metallwerkes Plansee Reutte / Tirol.

Eingegangen am 23. Dezember 1952.

### DEFINITION, VORTEILE UND WIRTSCHAFTLICHKEIT DER PULVERMETALLURGIE<sup>1</sup>

Bei der *klassischen* Metallurgie sind die wesentlichsten Etappen bei der Herstellung von Metallgegenständen die folgenden: a) Schmelzen des Metalls, b) Gießen in Formen, c) Nachbehandlung. Bei der *Pulvermetallurgie* muß das Metall a) in ein Pulver übergeführt werden, welches b) in die gewünschte Form gepreßt wird, worauf c) durch Erhitzen auf eine Temperatur, die unterhalb des Schmelzpunktes liegt, der Körper sich infolge des Zusammensinterns, verfestigt.

Die *Vorteile* des pulvermetallurgischen Verfahrens bestehen darin, daß auch die wegen ihres hohen Schmelzpunktes oder ihrer Zersetzlichkeit dem technischen Schmelzen unzugänglichen Metalle — wie beispielsweise Wolfram und Tantal — oder manche Hartstoffe — wie beispielsweise die Carbide, Boride, Silizide und Nitride der sogenannten Übergangsmetalle — zu Werkstücken verarbeitet werden können. Die pulvermetallurgisch hergestellten Gegenstände haben ein fehlerfreies Gefüge (keine Blasen oder Risse), es ist eine präzise Einhaltung der Maße möglich und keine — insbesondere keine spanabhebende — Nachbehandlung erforderlich. Die Porosität kann — wie beispielsweise bei den selbstschmierenden Lagern — technisch genützt werden. Die pulvermetallurgisch aus Eisen, Nickel und Kobalt hergestellten Magnete zeichnen sich durch hohe Koerzitivkräfte aus. Man kann auch die Pulver verschiedener Metalle, die untereinander zu einer Legierungsbildung nicht befähigt sind, pulvermetallurgisch miteinander vereinigen und so zu Körpern gelangen, die infolge ihrer innigen Durchmischung neue spezifische, allenfalls technisch wertvolle Eigenschaften aufweisen; insbesondere sind auch diejenigen Systeme für Wissenschaft und Technik interessant, die sich aus Metallen und Metalloxyden aufbauen. Demgegenüber haben die pulvermetallurgischen Verfahren den *Nachteil*, daß sie sich nur zur Fertigung relativ klein dimensionierter Gegenstände eignen und daß die mechanische Festigkeit dieser Erzeugnisse im allgemeinen etwas geringer ist, als bei den entsprechenden durch Gießen erhaltenen Körpern.

Die bisher wichtigste technische Anwendung der Pulvermetallurgie lag in der Erzeugung von Maschinenteilen, Maschinenlagern, Führungsbändern, Granatführungsringen, in Bestandteilen der Uhren-Industrie, der Glühlampen, Radoröhren, Magnete und vielem anderen. In den letzten Jahren haben die durch ihre hohe mechanische, sowie Wärme- und Korrosions-Beständigkeit ausgezeichneten Sinterhartstoffe eine hervorragende Stellung eingenommen. Um eine Vorstellung über das Ausmaß und die Entwicklung der Pulvermetallurgie zu geben, ist in der Fig. 1 die Verbrauchskurve von Eisen- und Kupferpulver gezeichnet. Man entnimmt beispielsweise dieser Darstellung, daß der Weltverbrauch im Jahre 1944 55000 Tonnen betrug.

\* Vorgetragen auf der Zusammenkunft der jugoslawischen Chemiker und dem I. Kroatischen Kongress für reine und angewandte Chemie in Zagreb am 16. Oktober 1952.

Die rapide Entwicklung der Pulvermetallurgie hat sich nicht nur auf dem technischen Sektor entscheidend ausgewirkt, sondern zwangsläufig damit verbunden auch der chemischen Forschung neue Wege gewiesen und neuartige Gebiete erschlossen. Die nachfolgenden Ausführungen bemühen sich darüber einen zusammenfassenden Bericht zu geben<sup>2</sup>.

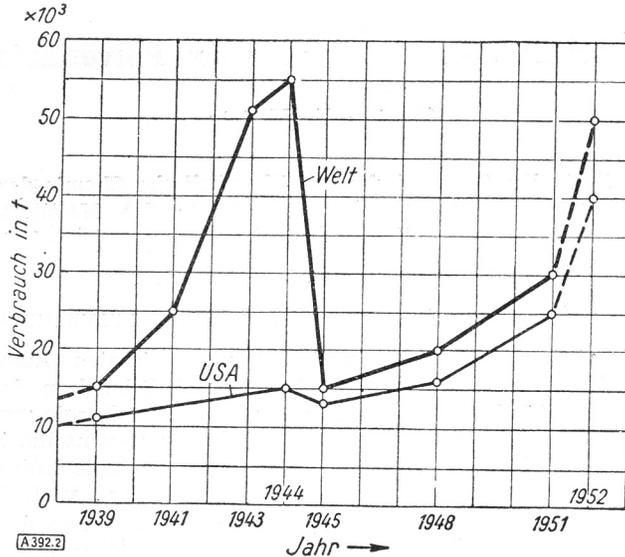


Fig. 1: Verbrauchskurve von Eisen- und Kupferpulver

#### DIE PULVER

Die nach irgendeinem Verfahren anfallenden Pulver sind gekennzeichnet durch die Gestalt, die Größe und die Feinstruktur der Oberfläche und des Inneren der Pulverkörnchen.

Wie verschiedenartig auch bei ein und demselben Metall die Gestalt sein kann und wie sehr dies von der Herstellung und der Vorgeschichte abhängt, mögen folgende Angaben veranschaulichen:

Die Körner der durch mechanische Zerkleinerung entstandenen Eisenpulver haben die Gestalt runder Plättchen, deren Länge bzw. Breite bis zum Hundertfachen ihrer Dicke betragen kann. Die Körner der nach dem Zerstäubungs- oder Schleuder-Verfahren hergestellten Eisenpulver weisen größtenteils kugelige Gestalt auf. Sie ähneln darin dem aus der Gasphase abgeschiedenen Carbonyl-Pulver, das meistens aus idealen Kugeln, allerdings erheblich geringerer Korngröße besteht. Die Körner der durch Reduktion aus Eisenoxyd hergestellten Pulver zeigen kristallinisch verfilzte, nadelige, häufig schwammige Haufwerke, wohingegen die Körner der elektrolytisch gewonnenen Eisenpulver gewöhnlich dendritische, farnartige Strukturen aufweisen. Das Verhalten bei dem Pressen der Pulver ist sehr abhängig von der Korngestalt; so war es beispielsweise für die nach dem Granulations- bzw. Schleuder-Verfahren hergestellten Pulver in Bezug auf die Verpreßbarkeit ein Fortschritt, als man durch bestimmte Maßnahmen bei der Herstellung den Körnern eine stark zerklüftete Oberfläche verleihen konnte.

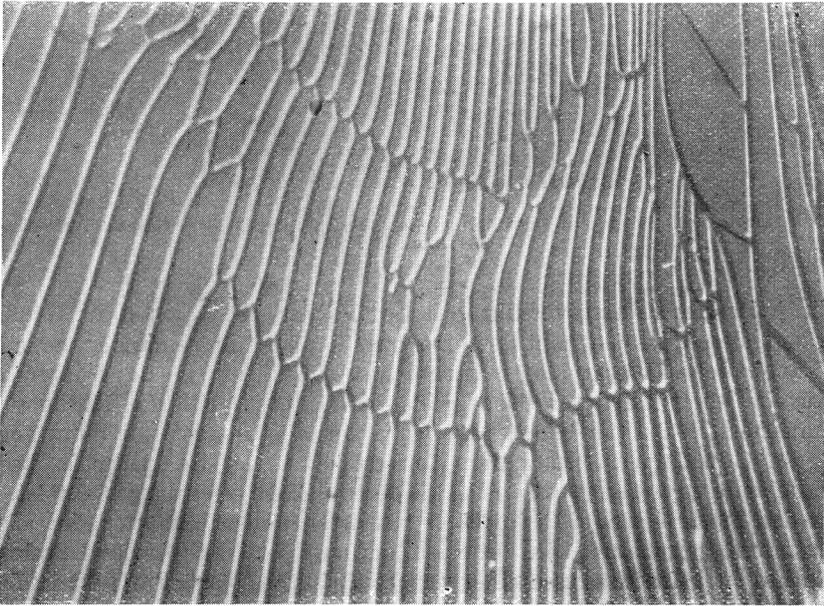
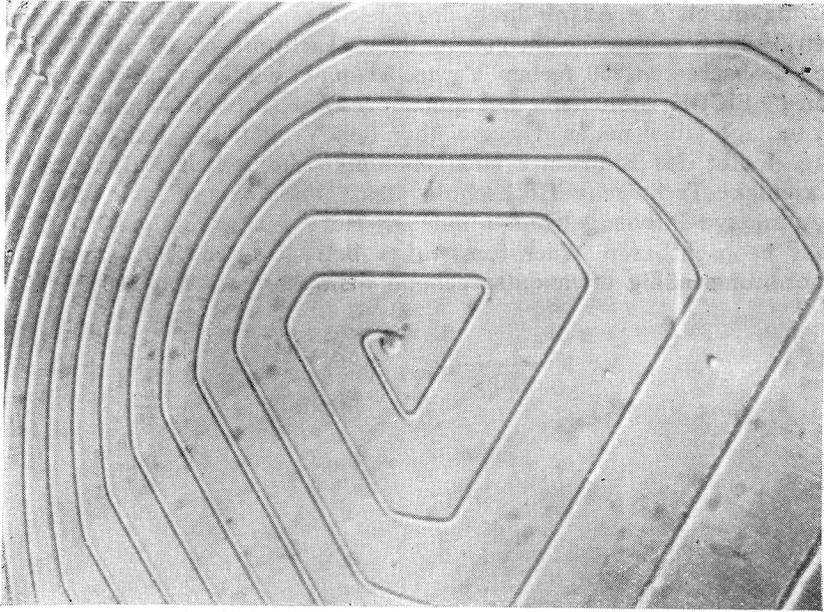


Fig. 2 u. 3: Oberflächenstruktur eines SiO<sub>2</sub>-Kriställchens (Licht-Mikroskop 250-fache Vergrößerung)

Die bisherigen mikroskopischen Untersuchungen haben eine wichtige Ergänzung durch die Anwendung des Elektronenmikroskopes gefunden. Die Figuren 2 und 3 zeigen die im gewöhnlichen Lichtmikroskop vom Metallwerk Plansee beobachteten 250 fachen Vergrößerungen der Oberfläche eines Carborundum-(= SiC)-Kriställchens. Die spiralförmigen Aufwachsungen sind derzeit die Grundlage einer neuen Theorie über den Verlauf des Kristallwachstums. Die Fig. 4 gibt das Bild einer elektronenmikroskopischen Aufnahme, welche F. Grasenick (Technische Hochschule Graz) im Abzugsverfahren an einem Magnesiumoxyd-Pulver gewonnen hat. Die Höhe der an den großen Kristallen deutlich beobachtbaren Wachstumsstufen beträgt etwa 200 Ångström, also größenordnungsmäßig etwa entsprechend dem Abstand von 100 Mg-Atomen.

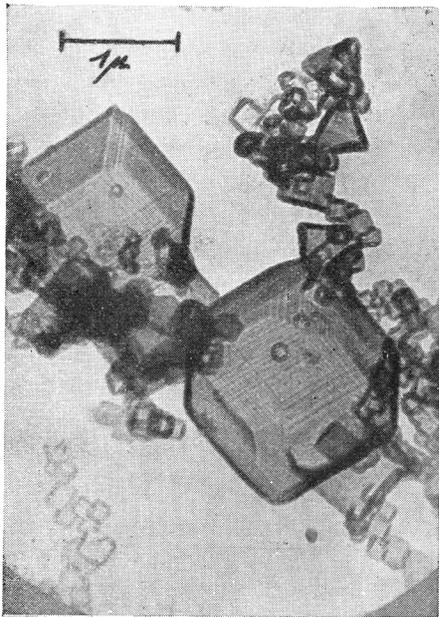


Fig. 4: Elektronenmikroskopische Aufnahme eines MgO-Pulvers. Die optische Auflösung geht bis etwa 50 Å

Ein jedes Herstellungsverfahren liefert Pulver, bei welchen die Größe und dementsprechend das Gewicht der einzelnen Körner untereinander verschieden sind. Für manche Zwecke mag es ausreichen, die »Feinheit« des Pulvers durch die Angabe einer mittleren Korngröße bzw. eines mittleren Korngewichtes zu kennzeichnen. Eine erschöpfende Charakteristik ist aber nur dann gegeben, wenn die Gewichtsverteilung der Korngrößen bzw. die dadurch bedingte Häufigkeitskurve vorliegt, so wie es in den Figuren 5—7 dargestellt ist.

In der Figur 4 sind für die oben beschriebenen Eisensorten die »Durchgangskurven« gezeichnet. Dies bedeutet, daß auf der Abszisse der Durchmesser des Kornes =  $x$  (Im Interesse einer anschaulicheren Darstellung ist in Figur 4 der Wert  $\log x$ ) aufgetragen, während die Ordinaten-Längen  $y$  proportional dem Gesamtgewicht aller Körner sind, welche gleich oder kleiner als  $x$  sind.

Trägt man auf der Ordinate statt  $y$  den Wert  $dy/dx = y'$  auf, so erhält man die Kurve der Kornhäufigkeit; der unmittelbare Vergleich dieser beiden Kurvenarten und ihre gegenseitige Bedingtheit zeigt Figur 6. Die Kurven der Korn-

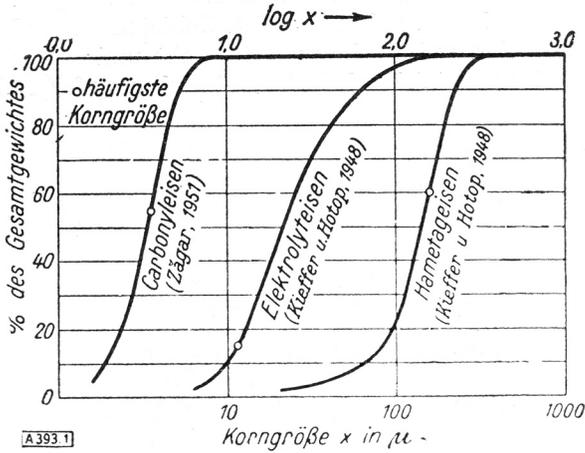


Fig. 5: Korngrößenverteilung (= »Durchgangskurven«) einiger Eisenpulver

häufigkeit geben ein anschauliches Bild darüber, mit welcher Häufigkeit die einzelnen Korngrößen vertreten sind (=  $y'$ ). Da die Häufigkeitskurven je nach Herstellung und Vorgeschichte sehr verschieden sein können, können auch die Pulver des gleichen Materials und der gleichen »mittleren« Korngröße von verschiedenem pulvermetallurgischen Wert sein; für viele Zwecke wird eine

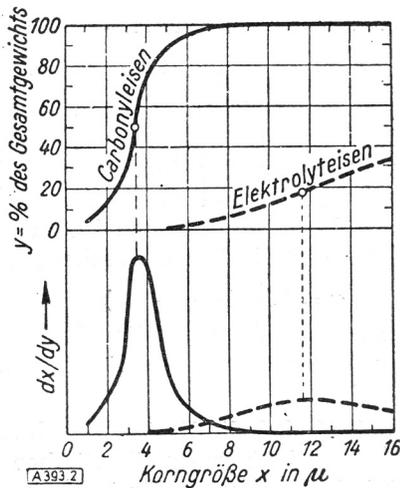


Fig. 5: Korngrößenverteilung (= »Durchgangskurven«) einiger Eisenpulver

bestimmte »Siebfraktion« des ursprünglich entstehenden (»nativen«) Pulvers verwendet. Charakteristisch für die Häufigkeitskurven der nativen Pulver ist es, daß sie ein Maximum besitzen, daß also eine gewichtsmäßig häufigste Korngröße vorhanden ist.

Für die natürlich entstandenen Kollektive von Körpern oder sonstigen physikalischen Größen lassen sich auf vielen Gebieten Häufigkeitskurven aufstellen (vgl. Fig. 7). Am gründlichsten untersucht und einfachen ungestörten Gesetzen der Statistik und Wahrscheinlichkeitsrechnung folgend, ist die Vertei-

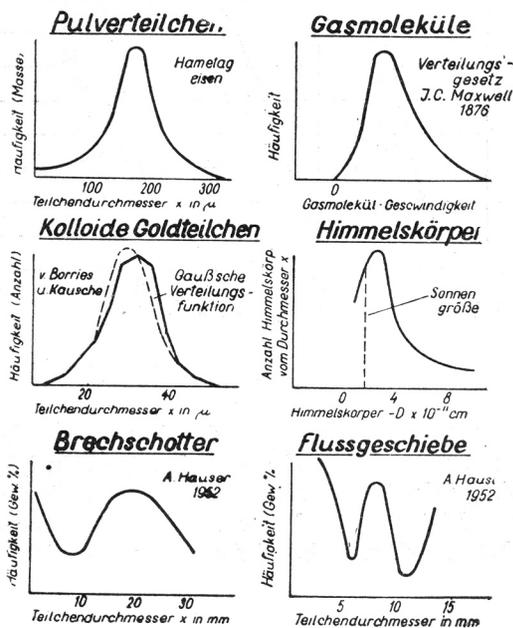


Fig. 7: Verteilungsgesetze in der Natur

lung des Energiegehaltes auf die einzelnen Molekeln eines Gases. Die Art der in der kinetischen Gastheorie erfolgreichen Erfassung der Häufigkeitsfunktionen war auch das Vorbild für die rechnerische Behandlung analoger Pulverprobleme, nur daß hier die Ergänzung durch empirisch ermittelte Elemente unvermeidbar ist. Solche Gleichungen sind gegeben worden von Martin<sup>3</sup> (1923—1926), Weinig<sup>4</sup> (1933), Rosin, Rammler und Sperling<sup>5</sup> (1933) und Bennett<sup>6</sup> (1936). Die häufig verwendete Rosin-Rammler'sche Gleichung lautet

$$y = 100 (1 - e^{-bx^n})$$

wobei  $b$  und  $n$  die beiden (empirisch zu ermittelnden) individuellen Konstanten des Systems sind und  $y$  in Prozenten des Gesamtgewichts zum Ausdruck kommt.

K. Konopicky<sup>7</sup> (1948) fand, daß die Rosin-Rammler'sche Gleichung für die Mahlzerkleinerung und Feinzerkleinerung silicatischer Werkstoffe, aber auch gemahlene metallische Werkstoffe, sogar für Dreh- und Feilspäne Gültigkeit besitzt. Dieses Gesetz konnte aber nicht für Metallpulver bestätigt werden,

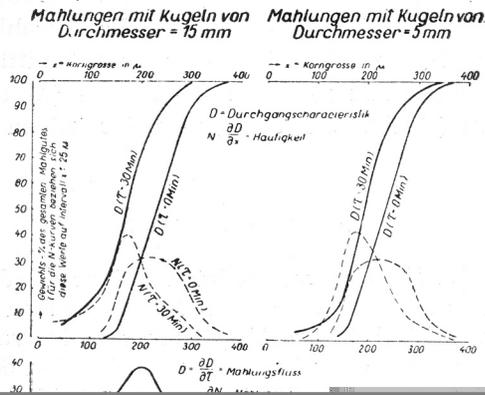
die aus dem flüssigen oder gasförmigen Zustand oder durch Elektrolyse abgeschieden wurden und wohl allgemein bei allen Herstellungsvorgängen, bei denen keine mechanische Energie für Zerkleinerungs-Arbeit aufgewendet wird. In diesen Fällen ergibt sich eine symmetrische Kurve, vielfach dem aus der Mathematik bekannten Gauß'schen Verteilungsgesetz folgend. Für die Fälle, wo sich über der  $x$ -Achse oder über der  $\log x$ -Achse ein symmetrischer Kurvenverlauf ergibt, hat L. Žagar<sup>8</sup> ein Verfahren ausgearbeitet, das das Pulver durch einfache zu ermittelnde mit naturwissenschaftlichem Sinn erfüllte Konstanten zu charakterisieren gestattet. Die an 22 verschiedenen Metall-Pulvern geprüften Grundlagen sind die folgenden:

Es wird ein Koordinaten-System angegeben, in welchem die Ergebnisse der granulometrischen Analyse auf eine Gerade zu liegen kommen. Aus der Lage der Geraden ergeben sich zwei »statistische Parameter«, von denen der eine ( $d_g$ ) direkt den Dispersitätsgrad, der andere ( $\sigma_g$ ) den Dispersionsgrad (= Abweichung von der Monodispersität) angibt. Darüber hinaus sind die spezifische Oberfläche ( $S$ ), das Volumen ( $V$ ), die Anzahl der Teilchen pro Gramm des Pulvers ( $N$ ), die Größe des Teilchens mit mittlerem Volumen ( $D$ ), die Größe des Teilchens mit mittlerer Oberfläche ( $\Delta$ ) und die statistische Gestalt der Teilchen ( $\gamma$ ) einfache Funktionen der beiden statistischen Parameter.

#### DIE MAHLVORGÄNGE

Die für technische Zwecke verwendeten Pulver werden nach prinzipiell sehr verschiedenen Verfahren hergestellt. Die chemischen Verfahren, zu welchen wir auch die elektrolytische Abscheidung in Pulverform zu rechnen haben, beruhen entweder auf der Reduktion von Oxyden oder Salzen oder auf der thermischen Zersetzung von gasförmigen Metall-Verbindungen wie z. B. des  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ . Das an sich recht umfangreiche Beobachtungsmaterial liegt ziemlich zerstreut in der Literatur vor (R. Fricke, G. F. Hüttig u. a.) und knüpft sich an die Fragen der Herstellung und der Eigenschaften der festen Materie im aktiven (= energiereichen) Zustande. Eine chemische Reaktion führt zu um so feinteiligeren und infolge von Gitterstörungen aktiveren Pulvern, bei je tieferer Temperatur sie verlaufen ist. Eine nachfolgende Mahlung vermag eine Kornvergrößerung bzw. Aktivitätsverminderung, also eine dem normalen Mahlvorgang entgegengesetzte Wirkung herbeizuführen. Die mechanischen Verfahren gehen entweder von dem flüssigen Metall aus, das durch Eingießen in Wasser (»Granulieren«) oder Zerstäuben, allenfalls gleichzeitiger Schlagwirkung (DPG-Schleuderverfahren) nach dem Abkühlen als Pulver vorliegt. Oder die Verfahren gehen von größeren festen Stücken aus, die in Mühlen zu Pulver zermahlen werden. Hierbei wird man zweckmäßigerweise unterscheiden zwischen den Anordnungen für eine Grobzerkleinerung, wie beispielsweise die Backen-, Hammer- und Walzenbrecher und diejenigen für Feinzerkleinerung, wie etwa die Kugelmühlen, Schwingmühlen, Hammermühlen, Walzenmühlen, sowie die Schlagmühlen in verschiedenen Ausführungsarten; die Leistungen einzelner Typen können bis zu mittleren Korngrößen in kolloiden Dimensionen führen.

Die Mahlvorgänge gehören über das Gebiet der Pulvermetallurgie hinaus zu den wichtigsten und häufigsten Operationen der chemischen Industrie. Die Literatur behandelt diese Fragen ganz überwiegend vom empirisch-technologischen Gesichtspunkt, wohingegen die reine Grundlagenforschung, insbesondere physikalisch-chemischer Richtung, von diesen Problemen bis jetzt fast unberührt blieb. Die Voraussetzung zur Schaffung einer wissenschaftlich fundierten Kinetik der Mahlvorgänge ist einmal eine genaue Kenntnis des sich an dem Korn abspielenden Einzelvorganges, so wie es A. Smekal<sup>9</sup> etwa seit 1933 in seinen Studien über Kohäsion, Sprödigkeit, Bruchvorgänge, Hartzerkleinerung usw. in die Wege geleitet hat. Außerdem gehören dazu aber auch systematische, möglichst in die Breite gehende Beobachtungen an dem als Pulver bezeichneten Kollektiv, bezüglich der Veränderungen, welche die Verteilungskurven im Verlaufe des Mahlvorganges erleiden, und dem endgültigen thermodynamischen Reaktionsziel, dem das Mahlgut unter den innerhalb



Definitionen des vorigen Abschnittes  $= N = \delta D / \delta x$ . Wird nun das Pulver während einer Zeit  $\tau$  gemahlen, so ändert sich natürlich  $D$  und  $N$ . Wir bezeichnen nun den Wert von  $D' = \delta D / \delta \tau$  als den »Mahlungsfluß«, den Wert  $N' = -\delta N / \delta \tau$  als die »Mühlencharakteristik«. Die Leistung  $= L$ , welche die Mühle in den einzelnen Korngrößenklassen vollbringt, liegt zwischen den Grenzen  $D$  und  $N$  und soll nach Theimer und Moser angenähert in der Mitte dieser beiden Werte liegen.

In der Figur 8 sind in der obigen Weise die Ergebnisse von Mahlungen bildlich dargestellt, welche in der Dauer von 30 Minuten mit Sand von der Charakteristik  $D$  ( $\tau = 0$  Min) durchgeführt wurden, wobei das eine Mal die Stahlkugeln den Durchmesser  $= 15$  mm, das andere Mal den Durchmesser  $= 5$  mm hatten und das Gesamtgewicht der Kugeln und allen übrigen Umständen in beiden Fällen die gleichen waren. Jede Kugelgröße hat eine bestimmte zugehörige Korngröße, in welcher sie optimale Mahlleistungen vollführt.

#### MAHLUNGSGLEICHGEWICHT

Bei fortschreitender Mahlung kann der Mahlungsfluß seine Richtung ändern, so daß die Mühle in gewissen Bereichen nicht mehr zerkleinert, son-

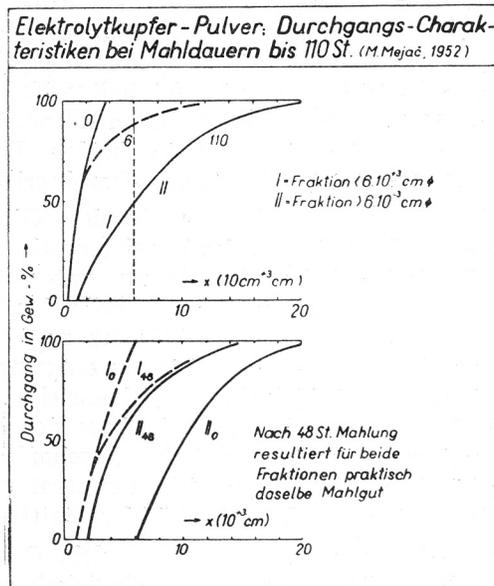


Fig. 9: Mahlvorgänge die in einer Zerkleinerung und einer Verschweissung bestehen

dern kleinere Körner zu größeren zusammenschweißt — oder allgemeiner ausgedrückt — kondensiert. Da dieser der Zerkleinerung inverse Kondensationsvorgang umso mehr in Erscheinung tritt, je weiter die Zerkleinerung bereits stattgefunden hat, so muß sich schließlich ein Gleichgewichts-Zustand (»Mahlungsgleichgewicht«) einstellen, der dadurch gekennzeichnet ist, daß ein

weiteres Mahlen in der gleichen Anordnung an der Charakteristik des Pulvers nichts mehr ändert.

Die zur direkten Realisierung eines solchen Gleichgewichts-Zustandes vorgenommenen Untersuchungsreihen sind von M. Mejač in meinem Institut beobachtet worden. Die Größe der Kugeln betrug  $D = 13$  mm. Das als Ausgangsmaterial verwendete sehr feinteilige Elektrolytkupfer ist in dem oberen Teil des Bildes 5 durch die Kurve 0 gekennzeichnet. Dieses Kupfer wurde gemahlen und nach 6, 12, 24, 48 und 110 Stunden und durch granulometrische Analyse der Verlauf der Zermahlung kontrolliert. Die Ergebnisse sind in dem oberen Teil des Bildes 5 graphisch dargestellt. Wir stellen fest, daß hier die Wirkung der Mühle nicht in einer Zerkleinerung, sondern in einer Vergrößerung (Kondensation) der Teilchen besteht.

Das nach einer Mahlungsdauer von 110 Stunden erhaltene Kupferpulver wurde in zwei Siebfractionen zerlegt, von welchen die feine Fraktion I alle Teilchen, welche kleiner als  $60 \mu$  und die gröbere Fraktion II alle Teilchen die größer als  $60 \mu$  waren, enthielt. Wird für jede dieser Fraktionen für sich die Durchgangscharakteristik gezeichnet, so ergeben sich die im unteren Teil des Bildes 5 als  $I_0$  bzw.  $II_0$  bezeichneten Kurven. Wird nun jede dieser beiden Fraktionen für sich, aber unter den völlig gleichen Umständen wie früher während 48 Stunden neuerdings gemahlen, so geht Fraktion  $I_0$  in ein durch die Kurve  $I_{48}$  gekennzeichnetes Pulver über, wohingegen die Fraktion  $II_0$  in das durch die Kurve  $II_{48}$  charakterisierte Pulver übergeht. Die grobteilige Fraktion hat also eine Zerkleinerung, die feinteilige Fraktion hingegen ein Zusammenstreuen ihrer kleinen Körner zu größeren Körnern erfahren. Darüber hinaus muß festgestellt werden, daß das in beiden Fällen resultierende Kupferpulver praktisch die gleiche Durchgangscharakteristik hat.

Wir sind also berechtigt, dieses Pulver als den *Gleichgewichtszustand* anzusprechen, der sich unabhängig von der Durchgangscharakteristik des Ausgangsmaterials in der betreffenden Anordnung unter den eingehaltenen Umständen einstellt. Bei den groben Pulvern geht der Mahlungsfluß vorwiegend in der Richtung von den größeren Körnern zu den kleineren, wohingegen er bei sehr feinen Pulvern vorwiegend in der entgegengesetzten Richtung geht; im Gleichgewichtszustand (»Mahlungsgleichgewicht«) ist der Mahlungsfluß nach beiden Richtungen gleich groß. Die Lage des endgültigen Gleichgewichtes muß abhängig sein von der chemischen Beschaffenheit des Ausgangsmaterials, von der Mahlanordnung, der Mahl-Temperatur und dem Medium (Gas, Flüssigkeit, Vakuum) in welchem das Mahlen stattfindet.

Diese und andere Beobachtungen waren es, welche O. Theimer<sup>12</sup> veranlaßt haben, die Frage nach der Lage und den Abhängigkeiten des Zermahlungsgleichgewichtes nach den Gesetzen der statistischen Mechanik zu behandeln. Das führt zu einem ähnlichen Sachverhalt wie er für die kinetische Gas-Theorie in ihrer Anwendung auf die Thermodynamik (Statik) und Kinetik chemischer Reaktionen im gasförmigen Zustand gilt. Bei der kinetischen Gas-Theorie wird die »Temperatur« mit der Bewegungsenergie der Gasmoleküle identifiziert, wohingegen in der Mühlen-Atmosphäre der analoge Begriff das »Mühlen-Potential« ist, das sich als eine Funktion der Mühlen-Kugeln darstellt.

## SINTERVERLAUF IN ANORDNUNGEN AUS EINEM EINZIGEN METALL

Während sich in einer Mühlen-Atmosphäre jeder feste Stoff auf einen pulverförmigen Zustand von einer bestimmten, von den Umständen abhängigen Charakteristik einstellen wird, wird dieses Pulver so bald es aus der Mühle herausgenommen wird, sich wieder zu größeren Teilen vereinigen — oder wie man sich ausdrückt: Es wird zusammensintern. Das Zerkleinern und das Sintern sind inverse Vorgänge, so wie etwa der thermische Zerfall von  $\text{CaCO}_3$  in  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  einerseits und die Vereinigung von  $\text{CaO}$  und  $\text{CO}_2$  zu  $\text{CaCO}_3$  andererseits inverse Vorgänge sind. Außerhalb der Mühle ist das thermodynamische Endziel der Sinterung der Einkristall. Die Geschwindigkeit des Sintervorganges wird erhöht, wenn das Pulver gepreßt und erhitzt wird. Bezüglich der für die Herstellung pulvermetallurgischer Erzeugnisse wichtigen Frage nach der Druckverteilung in gepreßten Pulvern muß auf die zuständige Literatur verwiesen werden<sup>13</sup>. Über den Sinterverlauf selbst sind in den

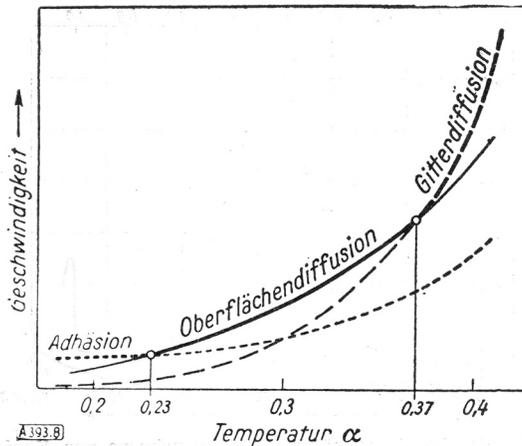


Fig. 10: Dominierender Mechanismus der Bindungsbildung in verschiedenen Temperaturgebieten

letzten drei Jahrzehnten von verschiedenen Seiten Theorien aufgestellt worden, so von Sauerwald<sup>14</sup>, Trzebiatowski<sup>15</sup>, Balshin<sup>16</sup>, Jones<sup>17</sup>, Balke<sup>18</sup>, Dawihl<sup>19</sup>, Hüttig<sup>20</sup>, Wretblad und Wulff<sup>21</sup>, Reis u. a., die sich vielfach ergänzen und wo auch manche anfänglich hervortretende starke Widersprüche inzwischen gemildert oder experimentell geklärt worden sind. Man muß unterscheiden zwischen den Vorgängen, welche in ungepreßten und solchen, die in gepreßten Pulvern (»Preßlingen«) stattfinden.

Bei den ungepreßten Pulvern wird man im Verlaufe der Sintervorgänge unterscheiden zwischen der Bildung der lockeren auf Adhäsion beruhenden Bindungen, den durch Oberflächendiffusion entstandenen, festeren Verkitungen und schließlich den vorwiegend durch Gitterdiffusion entstandenen, thermodynamisch stabilen Bindungen, welche wesensgleich den zwischen den Atomen wirkenden Kräften eines Real-Kristalles sind. Natürlich setzt die Bildung aller drei Bindungsarten bei jeder realen Temperatur ein. Da aber die Adhäsionskräfte schon bei sehr tiefen Temperaturen merklich in Erschei-

nung treten, wohingegen die Oberflächendiffusion erst in mittleren Temperaturgebieten und die Gitterdiffusion erst bei noch höheren Temperaturen praktisch wirksam werden, können in verschiedenen Temperaturlagen recht verschiedene Sintermechanismen und Sinterprodukte beobachtet werden.

Auf der Abszisse ist nach dem Vorgang von Tammann der Quotient  $\alpha = T/T_s$  aufgetragen, wobei  $T$  die betrachtete Temperatur und  $T_s$  die Schmelztemperatur, beide in absoluter Zählung, bedeuten. Diese Art der Temperatur-Zählung hat u. a. den Vorteil, daß die Abhängigkeit der Werte irgend einer Eigenschaft von der Sinter-Temperatur ( $= \alpha$ ), für alle Metallpulver näherungsweise den gleichen Verlauf zeigt, vorausgesetzt, daß nicht infolge von Modifikationsumwandlungen Komplikationen auftreten<sup>22</sup>. Auf der Ordinate der Figur 10 sind die Geschwindigkeiten für die drei oben umschriebenen Mechanismen der Bindungsbildung vorwiegend qualitativ-schematisch eingezeichnet.

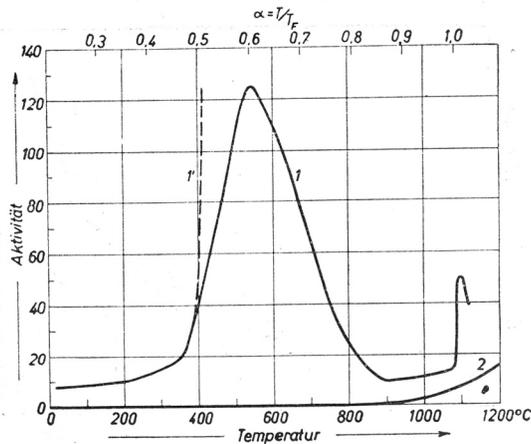


Fig. 11: Emaniervermögen / Temperaturkurve von Kupfer

Durch experimentelle Prüfung an einem sehr umfangreichen Material ist festgestellt worden, daß etwa unterhalb  $\alpha = 0,23$  der Vorgang der Adhäsion der rascheste ist, daß etwa bis  $\alpha = 0,37$  die Oberflächendiffusion rascher als die Gitterdiffusion ist, während oberhalb dieser Temperatur das Umgekehrte zutrifft. Wenn man also ein Pulver unter langsam ansteigender Temperatur erhitzt, so werden sich zunächst Adhäsions-Konglomerate bilden, die dann durch den von der Oberflächendiffusion bewirkten Atomtransport in eine Verkittung der Pulverteilchen übergehen, um bei hohen Temperaturen eine auf der Gitterdiffusion beruhende Sammelkristallisation aufzuweisen. Der Übergang aus einer Bindungsart in eine andere kann mit einer Auflockerung (Aktivierung) verbunden sein.

Wie sich der vorhin beschriebene Verlauf der Sinterung bei einem durch ein radioaktives Isotop indiziertes Pulver auswirkt, zeigt die Figur 11.

In den letzten Jahren haben sich G. C. Kuczynski und B. H. Alexander<sup>23</sup> mit der modellmäßigen Realisierung und zeitlichen Verfolgung der gewissermaßen vergrößerten Einzelvorgänge des Sinterns befaßt.

Bei der Sinterung der gepreßten Pulver kommt ein für den Sinterungsverlauf entscheidender Umstand hinzu, der bis in das Innerste eines jeden Einzelkornes reichende Zwangszustand, der als elastische Deformation oder, allgemeiner, als eine alle Kristallgitter erfassende Aktivierung beschrieben werden kann. Um die hier aufeinanderfolgenden Vorgänge zu ergründen, ist eine kritische Deutung der Eigenschaftsänderungen im Verlaufe einer langsam eintretenden Temperaturerhöhung erforderlich. Die Literatur hierüber ist bereits fast unübersehbar groß. Angesichts der vielen Variablen, welche zur eindeutigen Festlegung einer Pulver-Identität gegeben sein müssen, sind aber für eine weitgehende theoretische Auswertung nur solche Ergebnisse von Wert, welche bei dem Sintern stets des gleichen Pulvers eine größere Anzahl verschiedener Eigenschaften beobachten und womöglich auch den Preßdruck systematisch variieren. Solche Ergebnisse zeigt die Figur 12.

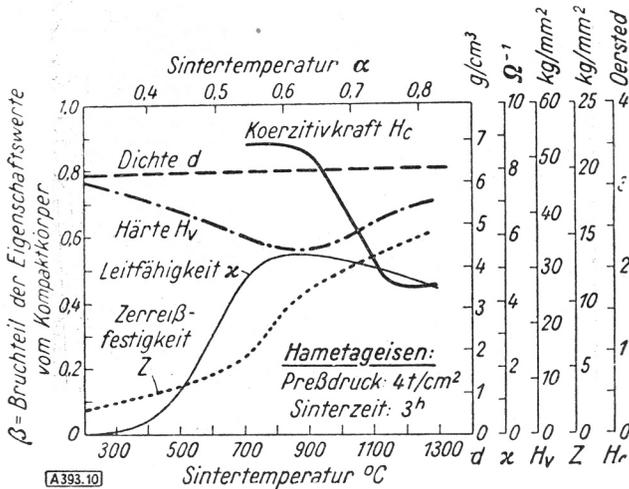


Fig. 12: Verlauf einiger Eigenschaftswerte während des Sinterns

Die Figur 12 gibt ein Beispiel dafür, wie sich einige Eigenschaften bei ansteigender Sinteremperatur verändern. Der Preßling von stets gleicher Zusammensetzung und Vorgeschichte wird immer während der gleichen Dauer auf der Sinteremperatur (Abszisse) gehalten und nach dem Abkühlen der Wert (Ordinate) für einige Eigenschaften bestimmt.

Vorwiegend gestützt auf mikroskopische und elektronenmikroskopische Beobachtungen hat W. E. Kingston<sup>24</sup> (1948) für die Kinetik der Sinterung ein Bild entworfen, dessen wesentliche Merkmale Figur 13 darstellt. Die hoch gepreßten Pulver stellen mit ihren mechanisch deformierten Körnern ein an freier Energie reiches, im Vergleich zu den undeformierten Körnern instabiles System dar. Der Übergang in den stabileren Zustand geschieht durch Rekristallisation, ein Vorgang, der bei ungepreßten Pulvern unbekannt ist. Die günstigsten Bedingungen für die Bildung der Keime der rekristallisierten Phase werden an den Berührungsstelle, der sich gegenseitig drückenden

Körner der ursprünglichen Phase liegen (Feld a). Von dort aus setzt das Wachstum der neuen nicht deformierten Kristalle ein (Feld b), die im weiteren Verlauf sich an ihren Wachstumsgrenzen berühren (Feld c), bis schließlich die ganze Pulvermasse in diesem Sinne umgewandelt ist (Feld c).

G. F. Hüttig<sup>25</sup> (1950) hat als Maß für die Sinterungsgeschwindigkeit den reziproken Wert derjenigen Zeit eingeführt, welche erforderlich ist, um den betreffenden Preßling von seinen unvorverhitzten Anfangszustand auf einen Zustand bestimmter Identität zu bringen. Bei Kupfer-Preßlingen beträgt im

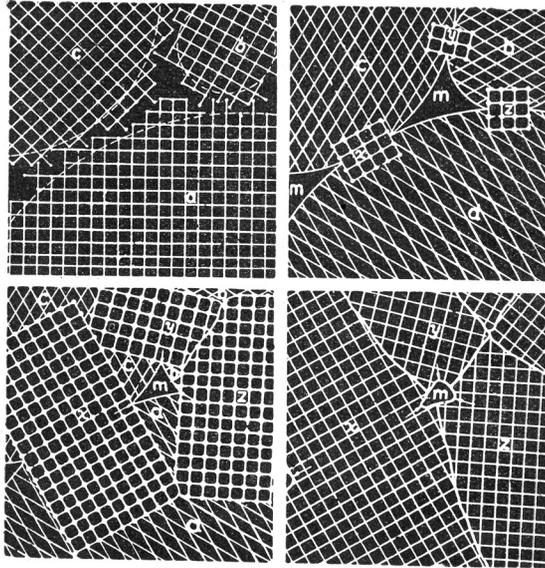


Fig. 13: Kinetik der Sinterung (nach W. E. Kingston)

Sinne der Arrhenius'schen Gleichung das Temperatur-Inkrement (»Aktivierungswärme«) der so definierten Sinterungsgeschwindigkeit = 56000 cal; der gleiche Wert wurde von G. C. Kuczynski für das Temperatur-Inkrement der Gitterselbstdiffusion des Kupfers ermittelt. Somit kann die Annahme von Kingston, daß bei der von ihm postulierten Rekristallisation der Atomtransport durch die Gitterselbstdiffusion bewerkstelligt wird, als sichergestellt erscheinen.

#### EIGENSCHAFTSBEZIEHUNGEN BEI SINTERKÖRPERN

Die nun folgende Betrachtung beschränkt sich auf Sinterkörper (und allgemein auf alle porösen Stoffe, also auch auf Pulver), welche aus einer einzigen Atom- oder Molekelart aufgebaut sind. Ein kompakter, chemisch einheitlicher Stoff stellt eine festgelegte Kombination von Eigenschaften dar. Bei genauer zahlenmäßiger Kenntnis einer einzigen Eigenschaft, sind alle anderen Eigenschaften festgelegt. Die aus mindestens zwei Atom- bzw. Molekelarten (gelöster Stoff und Lösungsmittel) bestehenden Lösungen stellen eine mit der Konzentration kontinuierlich veränderliche Reihe von Zuständen dar. Ist aber der Konzentrationswert festgelegt, so gilt auch hier die obige Aussage.

Anders ist es bei den Sinterkörpern. Auch hier ist wohl eine Analogie zu den Lösungen gegeben, indem sich der Stoff über einen größeren Raum verteilt, als dies im kompakten Zustand der Fall wäre. Somit ist auch der Konzentrationsbegriff (meist als »Raumerfüllungsgrad« definiert) vor allem auch im Hinblick auf seinen kontinuierlich variablen Charakter anwendbar. Im Gegensatz zu echten Lösungen werden aber auch bei gegebenem Raumerfüllungsgrad viele Eigenschaften noch in weiten Grenzen variieren können. Die Eigenschaften hängen zusätzlich von der Gestalt und der gegenseitigen Lage der zu dem Sinterkörper vereinigten Pulverteilchen ab. Betrachten wir einen Sinterkörper mit dem Raumerfüllungsgrad = 0,9 (das bedeutet, daß 10% des Gesamtraumes als Porenvolumen vorliegt) und quadratischen Plättchen als Baustein. Schon auf Grund rein geometrischer Betrachtung muß man schließen, daß sich in einer bestimmten Richtung die elektrische Leitfähigkeit gegenüber Gleichstrom mit jedem zwischen Null und 90% der Leitfähigkeit des kompakten Stoffes liegenden Wert realisieren lassen. Beide Grenzfälle sind gegeben, wenn in dem gleichen Raume einmal alle Plättchen parallel, das andere Mal in Serie geschaltet sind. Auf dieser größeren Zahl der Freiheitsgrade von Sinterkörpern gründen sich auch größere technische Möglichkeiten.

Für die Aufstellung allgemein gültiger Gesetzmäßigkeiten über die realisierbaren Eigenschaftsgrenzwerte und die gegenseitige Bedingtheit verschiedener Eigenschaften untereinander war es notwendig, ein Maßsystem einzuführen, das für alle Stoffe und für die große Mehrzahl der Eigenschaften anwendbar ist und daher jede Art von Vergleichbarkeit bringt. Zu diesem Zwecke hat G. F. Hüttig<sup>26</sup> (1949) die Zählung in »bezogenen Eigenschaftswerten« =  $\beta$  eingeführt. Es stellt  $\beta$  den Quotienten  $Y'/Y$  dar, wobei  $Y'$  den Wert für irgend eine Eigenschaft des Sinterkörpers und  $Y$  den Wert für die gleiche Eigenschaft im kompakten Zustand bedeutet. Voraussetzung ist, daß die Eigenschaften so definiert werden, daß sie für den kompakten Stoff irgend einen endlichen Wert und für das Vakuum den Wert = Null haben. Zweckmäßig werden die Veränderungen der Eigenschaften während des Sinterns und auch die übrigen vergleichenden Betrachtungen an Hand eines Koordinaten-Systems (= »bezogenes Koordinaten-System«) durchgeführt, in welchem auf der Abszisse die Raumerfüllung und auf der Ordinate die zugehörigen  $\beta$ -Werte eingetragen sind (s. Figur 14).

Bei der Verwendung des »bezogenen Koordinaten-Systems« werden sich die meisten Eigenschaften in Gruppen einordnen lassen, innerhalb derer sich die Eigenschaftswerte völlig oder doch sehr angenähert identisch abbilden. Die eine Gruppe sind die »skalaren« Eigenschaften, wie beispielsweise Dichte, Wärmekapazität, Sättigungsmagnetismus u. a.. Ihr Merkmal ist es, daß bei gegebener Raumerfüllung (=  $\beta_D$ ) die zugehörigen Eigenschaftswerte (=  $E$ ) eindeutig festgelegt sind, und zwar gilt für jede dieser Eigenschaften die Beziehung  $\beta_E = \beta_D$ . In Figur 14 können sich solche Eigenschaften nur auf Punkten der Geraden  $CC'$  abbilden.

Eine zweite Gruppe von Eigenschaften sind diejenigen, welche wir hier kurz *Leitfähigkeits-Eigenschaften* nennen wollen. Zu ihnen gehören die elektrische und die Wärme-Leitfähigkeit, die magnetische Permeabilität, die Zugfestigkeit und einige andere mechanische Eigenschaften. Hier ist die bereits

vorhin gestreifte Sachlage gegeben, daß nämlich bei gegebener Raumerfüllung ( $= \beta_D$ ) die Werte ( $= E'$ ) irgendwo innerhalb der Grenzen  $\beta_E' = \text{Null}$  und  $\beta_E' = \beta_D$  realisierbar sind. Andererseits muß für ein gegebenes System jeder in diese Gruppe gehörenden Eigenschaft der gleiche  $\beta_E'$ -Wert zukommen. Wo bei einem bestimmten Körper der  $\beta_E'$ -Wert innerhalb der eben gesteckten Grenzen nun wirklich beobachtet wird, hängt von der gegenseitigen Lage der Teilchen ab. Ausgehend von der Mischkörper-Theorie von K. Lichtenecker (1909—1934) und der erweiterten Darstellung von W. Doebke<sup>27</sup> (1930) hat K.

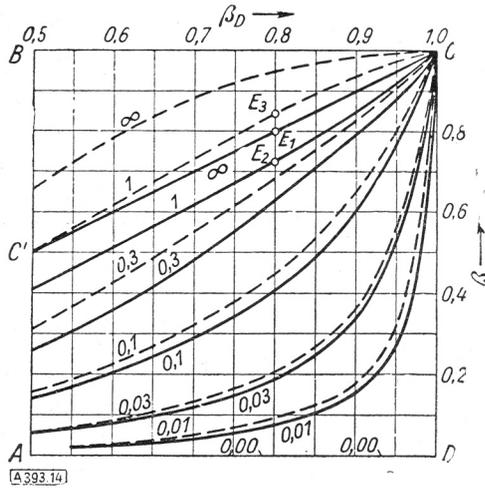


Fig. 14: Beziehungen der Eigenschaften von Sinterkörpern untereinander

Torkar<sup>28</sup> (1951) als eine für die Form und Lagerung der Teilchen bzw. der Poren charakteristische Konstante den weiteren Überlegungen die »Lagerungskonstante«  $= k$  unterstellt. Die in der betrachteten Richtung gemessenen Werte  $\beta_E'$  hängen von der in der gleichen Richtung gültigen Lagerungskonstante entsprechend der folgenden Relation ab:

$$\beta_E' = \frac{2k \beta_D}{1 + 2k - \beta_D}$$

Die für  $k$  möglichen Werte liegen innerhalb der Grenzen  $k = \text{Null}$  (ideale Serienschaltung) und  $k = \infty$  (ideale Parallelschaltung). Sind die Poren von dem Metall allseitig umgeben und haben sie Würfel-Gestalt, dann ist  $k = 1$  und bei Kugelgestalt ist  $k = 0,3$ . In Figur 14 sind entsprechend der obigen Formel für einige  $k$ -Werte die zugehörigen  $\beta_E'$  als voll ausgezogene Kurven eingetragen. Eine gesonderte Frage ist es, in welcher Weise der in einer Richtung gemessene  $\beta_E'$ -Wert die realisierbaren  $\beta_E'$ -Werte in den anderen Richtungen eingrenzt. Ist beispielsweise in der einen Richtung  $k = \text{Null}$ , so kann in einer senkrecht dazu liegenden Richtung  $k$  nur mit dem Wert  $\infty$  auftreten.

Für die nicht in die vorangehende Gruppe gehörige magnetische Remanenz hat K. Torkar in einem Näherungsverfahren die Relation

$$\beta_R = \frac{2k \beta_D}{1 + 2k(1 - \beta_D + \beta_D^2) - \beta_D}$$

abgeleitet und an eigenen, sowie an Versuchsergebnissen von R. Steinitz<sup>29</sup> (1949) geprüft. In Figur 14 sind gestrichelt die Werte eingetragen, welche für  $\beta_R$  gelten.

Auch für die Koerzitivkraft und den inneren Entmagnetisierungsfaktor hat K. Torkar Gleichungen entwickelt.

Für ein gegebenes Präparat bekannter Raumerfüllung ( $= \beta_D$ ) genügt z. B. eine einzige elektrische Leitfähigkeitsmessung, um auch die Werte der übrigen in die gleiche Gruppe gehörenden Eigenschaften zu erhalten (identische Abbildung in dem bezogenen Koordinaten-System). Aber auch der für die Meßrichtung gültige  $k$ -Wert kann aus dem vorangehend für  $\beta_E$  angegebenen Ausdruck errechnet werden, und mit dessen Hilfe können auch die Werte von Eigenschaften errechnet werden, welche anderen Gruppen angehören. Vorausgesetzt ist, daß ihre funktionelle Abhängigkeit von  $k$  bekannt ist. Daß auch zwischen den so errechneten und den direkt beobachteten Werten Diskrepanzen auftreten können, sei nicht bestritten. Doch können gerade diese Verschiedenheiten sehr aufschlußreich sein. Wenn etwa der aus der elektrischen Leitfähigkeit ( $\beta_E$ ) errechnete Wert für die Zugfestigkeit ( $\beta$ ) höher liegt, so ist dies geradezu ein Beweis, daß fest zusammenhaftende Oxydhäutchen mit im Spiele sind, welche die elektrische Leitfähigkeit, aber nicht die Festigkeit heruntersdrücken. Hier besteht aber das System schon nicht mehr aus einer einzigen Atomart.

Im Verlaufe technischer Sinterungen nähert sich fast immer  $k$  dem Werte  $= 0,3$ , um ihn bald zu erreichen und dann bei der weiteren Sinterung beizubehalten. Die hierbei durchschrittenen Zustände werden sich also dann in Figur 14 auf den mit  $k = 0,3$  eingezeichneten Kurven bewegen. Aus einer modellmäßigen Betrachtung kann man schließen, daß  $k = 0,3$  einem System mit allseits abgeschlossenen kugelförmigen Poren zukommt.

#### SINTERVERLAUF IN ANORDNUNGEN AUS ZWEI METALLEN

Zu den aussichtsreichsten Merkmalen der Pulvermetallurgie gehört die Erfahrung, daß die aus Gemischen von Metallpulvern hergestellten Sinterlinge spezifische Eigenschaften aufweisen können, welche von den nach einer Mischungsregel aus den Eigenschaften der beiden Komponenten berechneten stark abweichen. Dies kann auch der Fall sein, wenn die beiden Komponenten zu keiner chemischen Verbindungsbildung oder zu Bildung von festen Lösungen im nennenswerteren Ausmaße befähigt sind. So ist es möglich, durch Zusatz von 5 bis 10% Bleipulver zu Eisenpulver und nachheriges Pressen und Erhitzen zu Sinterkörpern zu gelangen, deren Walzbarkeit der des reinen Zinns (Staniol) gleichkommt. Allgemein läßt sich sagen, daß je feinteiliger ein Pulver wird, der Begriff der spezifischen Materialkonstanten kontinuierlich übergeht in den Begriff der chemischen Konstitution, welche von der Anzahl der Atome (Größe des Teilchens) und ihrer gegenseitigen Anordnung (Form des Teilchens)

abhängt. Der Pulvermetallurgie eröffnen sich hier Gebiete und Möglichkeiten, welche der Schmelzmetallurgie unzugänglich sind. So können die für die Turbinen-Schaufeln vorgesehenen aus Eisen und Kupfer entstandenen Sinterkörper Härten und mechanische Eigenschaften aufweisen, welche die der beiden einzelnen Komponenten bei weitem übertreffen und in Bezug auf die Härte derjenigen eines Stahles nahekommen. Je feinteiliger die Mischung der Ausgangspulver ist, desto technisch günstiger. Dies führt zu neuen präparativen Aufgaben. A. Vidmajer (1951), hat durch gemeinsames Fällern der Oxalate von Eisen und Kupfer und nachheriges Reduzieren eine extrem feinteilige Mischung erhalten. Wir befinden uns in solchen Fällen auf einer Brücke, die einen kontinuierlichen Übergang zwischen den Zuständen eines »mechanischen Gemisches« und einer »chemischen Verbindung« oder »festen Lösung« darstellt. Die Untersuchung der Frage nach der Art und Tiefe der Wirkung einer zwischen zwei starren Körpern vorhandenen Berührung gehört zu einer der Voraussetzungen für eine wissenschaftliche Klarlegung dieses Gebietes. In Bezug auf die Berührung starr/gasförmig liegt eine experimentelle Untersuchung von K. Torkar<sup>30</sup> (1951) vor.

Bei der Beschreibung des Sinterverlaufes in Pulvern (Preßlingen), die aus zwei Metallen bestehen, wird man zweckmäßig die Fälle, wo das Reaktionsziel eine chemische Verbindung oder feste Lösung (z. B. Ag/Au) ist, unterscheiden von denjenigen, wo auch schließlich im Endziel nur ein »Gemisch« der beiden Komponenten in des Wortes üblicher Bedeutung vorliegt. In dem ersteren Fall hat die von J. A. Hedvall angebahnte Lehre von den zwischen festen Stoffen stattfindenden Reaktionen wichtige Vorarbeiten geleistet. Wird das innige Gemisch der Pulver von zwei Metallen, welche in allen Mischungsverhältnissen feste Lösungen bilden können (also etwa Ag/Au), bei langsam ansteigender Temperatur erhitzt, so resultiert als thermodynamisches Endziel selbstverständlich das, was sich auch bei der langsamen Abkühlung einer in den gleichen Gewichtsverhältnissen zusammengesetzten Schmelze ergibt, also hier eine homogene feste Lösung. Das allgemeine Schema für die Aufeinanderfolge von Zwischenzuständen, wie es für Additionsreaktionen innerhalb eines Pulvergemisches von G. F. Hüttig<sup>31</sup> (1935) angegeben wurde, ist von H. Zahorka<sup>32</sup> (1951) auch für den Sinterverlauf eines aus Silber und Gold bestehenden Pulvergemisches bestätigt worden (Figur 15).

Der Sinterverlauf ist weitgehend analog dem eines aus einem einzigen Metall bestehenden Pulvers. Die neuen Atomlagerungen und Atombindungen treten auch hier durch Adhäsion und durch Diffusion in der Oberfläche und im Gitter ein, nur daß man hier nicht mehr von »Selbst«-Diffusion, sondern von »Fremd«-Diffusion sprechen muß. Beachtlich ist, daß den beiden metallischen Komponenten völlig verschiedene Rollen zufallen, indem die Objekte der Diffusionsvorgänge ganz vorwiegend die Atome des Metalles mit dem niedrigeren Schmelzpunkt sind. Die Körner (Kristallgitter) des Metalles mit dem höher liegenden Schmelzpunkt spielen eine mehr passive Rolle, indem sie zunächst von der anderen Komponente umhüllt und dann bei höheren Temperaturen durchdrungen werden.

Eine unmittelbare Anschauung über diese funktionellen Verschiedenheiten der beiden Komponenten geben die zitierten Untersuchungen von G. C. Kuczynski und B. H. Alexander (Figur 13, Feld b und c). Hierbei wird insbes.

auf die geringere Oberflächenenergie und einen höheren Dampfdruck des Metalls mit dem niedriger liegenden Schmelzpunkt hingewiesen. Bemerkenswert ist auch, daß das Ausmaß der beobachteten Erscheinungen von der Gasatmosphäre (Argon, Wasserstoff) abhängig ist, in welcher das Sintern stattfand.

Auch bei den Zweikomponenten-Systemen ist ein zusätzlicher Rekristallisationseffekt zu erwarten, wenn die Sinterung von stark gepreßten Pulvergemischen ausgeht. Doch liegen hier systematische Untersuchungen noch nicht vor.

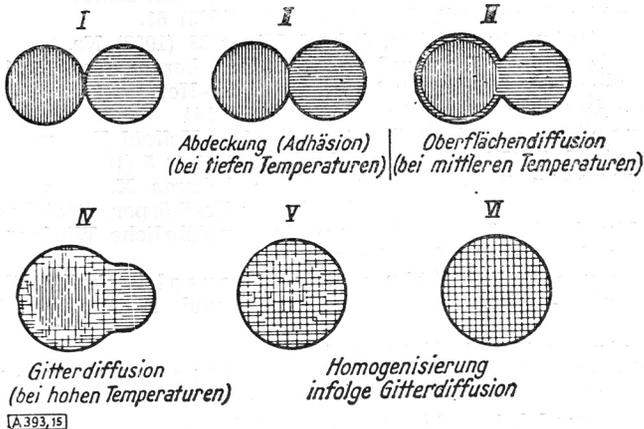


Fig. 15: Schema der Bildung einer Legierung vollständiger Mischbarkeit durch Sintern bei langsam ansteigender Temperatur

In einer ähnlichen Weise wie bei den aus einem einzigen Metall bestehenden Sinterkörpern, lassen sich auch bei den aus zwei Metallen bestehenden Sinterkörpern Eigenschaftsbeziehungen (vgl. Abschnitt 6) aufstellen. Diese Betrachtungen gelten aber nur für den Fall, daß die in den Phasengrenzflächen auftretenden spezifischen Anomalien bei der Beobachtung nicht in das Gewicht fallen. In dem Maße als das Gemisch feinteiliger ist, werden Eigenschaften beobachtet (»konstitutiv bedingte Eigenschaften«), welche sich nicht mehr mit Hilfe der durch eine Mischungsregel bedingten Lagerungskonstanten aus den Eigenschaften der Komponenten voraussagen lassen und welche zuweilen von denjenigen der Einzelkomponenten stark abweichen. Wir wollen dieses Neuland als die »Chemie der festen Gemische« bezeichnen<sup>33</sup>. Solche Erscheinungen sind ganz besonders deutlich bei den Tränkverfahren in Erscheinung getreten<sup>34</sup>.

Die heute in der industriellen Hartmetall-Herstellung dominierenden Stoffklassen der Carbide, Silicide und Boride haben an einer anderen Stelle<sup>35</sup> eine ausführliche Behandlung erfahren.

#### LITERATUR

1. Zusammenfassende Werke über Pulvermetallurgie sind die folgenden: F. Skaupy, *Metallkeramik*, 4. Aufl. Weinheim 1950; W. D. Jones, *Principles of Powder Metallurgy*, London 1937; R. Kieffer und W. Hotop, *Pulvermetallurgie und Sinterwerkstoffe*, 2. Aufl. Berlin 1948; R. Kieffer, W. Hotop, H. J. Bartels und F. Benesovsky, *Sintereisen und Sinterstahl*, Wien 1948; P. Schwarzkopf, *Powder Metallurgy, Its Physics and Production*, New York 1947; C. G. Goetzl,

*Treatise on Powder Metallurgy*, I, II. New York 1950; III. New York 1952; H. H. Hausner, *Powder Metallurgy, Principles and Methods*, Brooklyn 1947; W. E. Kingston, *The Physics of Powder Metallurgy*, New York 1951; R. Kieffer, P. Schwarzkopf, F. Benesovsky und W. Leszynski, *Hartmetalle und Hartstoffe*, Wien 1952.

2. Zeitschriften, die ausschliesslich Berichte über die Fortschritte der Pulvermetallurgie bringen sind die folgenden: *Planseeberichte für Pulvermetallurgie*, Herausg. P. Schwarzkopf, Metallwerk Plansee, Reutte/Tirol; *Powder Metallurgy Bulletin*, Herausg. P. Schwarzkopf, Americ. Electro Metal Corp., Yonkers N. Y.; *Metal Powder Report*, Herausg. W. D. Jones und R. A. Hetzig, London.

3. G. Martin, *Tran. Brit. Ceram. Soc.* **23** (1923) 61.

4. A. J. Weinig, *Quart. Colo. School Mines* **28** (1933) Nr. 3.

5. P. Rosin und E. Rammner, *Ber. deut. keram. Ges.* **15** (1934) 399.

6. J. G. Bennett, *J. Inst. Fuel* **15** (1936), Dez.-Heft.

7. K. Konopicky, *Radex-Rundschau* **1948**, 141

8. L. Žagar, *Oesterr. Chem. Ztg.* **53** (1952) 210; *Kolloid-Z.* derzeit im Druck.

9. A. Smekal, *VDI-Verfahrenstechnik* **1** (1937) 1; **5** (1938) 159.

10. G. F. Hüttig, Plenarvortrag auf der Achema X, Frankfurt a. M., Mai 1952. — Ferner Symposium über die Chemie der Festkörper, Goeteborg (Schweden), Juni 1952. — Von beiden Veranstaltungen sind ausführliche Wiedergaben der Vorträge und Diskussionen in Vorbereitung.

11. Versuche von G. F. Hüttig, und W. Ebersold (Veröffentlichung in den *Monatsh.* geplant). — Vgl. a. O. Theimer und F. Moser, *Kolloid-Z.* **128** (1952) 68.

12. O. Theimer, *Kolloid-Z.* **128** (1952) 1.

13. Eine Übersicht ist gegeben bei G. F. Hüttig und R. Kieffer, *Angew. Chem.* **64** (1952) 48.

14. F. Sauerwald, *Kolloid-Z.* **104** (1943) 144.

15. W. Trzebiatowski, *Z. physik. Chem.* **B24** (1934) 87.

16. M. Yu. Balshin, *Vestnik Metalloprom.* **18** (1938) 89. No 4.

17. W. D. Jones, *Principles in Powder Metallurgy*, London 1937.

18. C. C. Balke, *Iron Age* **147**, Nr. 16 (1941) 23.

19. W. Dawihl, *Stahl u. Eisen* **61** (1941) 907.

20. G. F. Hüttig, *Kolloid-Z.* **97** (1941) 227, 281; **98** (1942) 6, 263; **104** (1943) 181, 189.

21. P. E. Wretblad und J. Wulff, in J. Wulff, *Powder Metallurgy*, Cleveland 1942. S. 36 ff.

22. G. F. Hüttig, *Handbuch der Katalyse*, Bd. VI. Wien 1943. S. 420, Fig. 12.

23. G. C. Kuczynski und B. H. Alexander in W. E. Kingston, *The Physics of Powder Metallurgy*, New York 1951.

24. W. E. Kingston, *Proc. International Powder Metallurgy Conference*, Graz 1948, Ref. Nr. 62.

25. G. F. Hüttig, *Z. Elektrochem.* **50** (1950) 89. Vgl. auch *Handbuch der Katalyse*, Bd. VI.

26. G. F. Hüttig und K. Torkar, *Kolloid-Z.* **115** (1949) 24.

27. W. Doebke, *Z. tech. Physik* **11** (1930) 12.

28. K. Torkar, *Monatsh.* **82** (1951) 689.

29. R. Steinitz, *J. Applied Phys.* **20** (1949) 712.

30. K. Torkar, *Metallkundl. Ber.* **16** (1951) 1.

31. Vgl. a. G. F. Hüttig, *Kolloid-Z.* **98** (1942) 263. Vgl. *Handbuch der Katalyse*, Bd. VI.

32. H. Zahorka, Dissertation, Universität Graz, 1951.

33. G. F. Hüttig und A. Vidmajer, *Z. anorg. u. allgem. Chem.* derzeit im Druck.

34. P. Schwarzkopf, *Z. anorg. Chem.* **262** (1950) 218; R. Kieffer und F. Benesovsky, *Berg- u. hüttenmänn. Monatsh. montan. Hochschule Leoben* **95** (1950) 49; P. Schwarzkopf, *Metal Progress* **1950**, 64; F. V. Lenel in W. E. Kingston, *The Physics of Powder Metallurgy*, New York 1951. S. 309.

35. R. Kieffer, P. Schwarzkopf, F. Benesovsky und W. Leszynski, *Hartstoffe und Hartmetalle*, Wien 1952.