

Grundlagen, Herstellung und Anwendungsaspekte des Supersolidus Flüssigphasensinterns von hochlegierten Werkzeugstählen und Metallmatrix-Verbundwerkstoffen

Principles, manufacturing and application aspects of super solidus liquid phase sintering of high-alloyed tool steels and metal matrix composites

S. Weber, W. Theisen

Metallmatrix Verbundwerkstoffe (MMC) auf Eisenbasis finden Anwendung zum Schutz gegen grob abrasiven Verschleiß. Ihre pulvermetallurgische Fertigung (PM) erfolgt üblicherweise durch Heiß-Isostatisches Pressen (PM-HIP) metallischer und karbidischer Pulver, einem vergleichsweise aufwändigem Verfahren, das mit hohen Kosten verbunden ist. Unter Verwendung eines hochlegierten Werkzeugstahles als Matrixwerkstoff kann die Herstellung auch über einen Sinterprozess unter Beteiligung einer inneren flüssigen Phase erfolgen. Der Beitrag beschreibt die Grundlagen zur Verdichtung der Matrixwerkstoffe unter Berücksichtigung thermodynamischer Berechnungen und zeigt einen Weg zur Herstellung partikelverstärkter, verschleißbeständiger Verbundwerkstoffe auf. Neben dem Sinterverhalten werden Wärmebehandlungskonzepte sowie das abrasive Verschleißverhalten gesinterter Werkstoffe besprochen.

Schlüsselworte: Metallmatrix Verbundwerkstoff, Werkzeugstahl, Verschleißbeständigkeit, Thermo-Calc, stickstofflegierte Stähle, Pulvermetallurgie, Flüssigphasensintern, Härbarkeit,

Iron-based metal matrix composites (MMC) are applied for abrasive wear resistant applications. A common production route uses hot isostatic pressing (HIP) of metal and carbide powders, a comparatively cost intensive process. Using high-alloyed tool steels as matrix materials it is possible to obtain dense materials by liquid phase sintering with an internally formed liquid phase. This contribution describes the basic principles of densification of the matrix materials taking thermodynamic calculations into consideration. It points out a production route for processing particulate reinforced, high wear resistant composite materials by sintering. Beside the sintering behaviour concepts for heat treatment as well as the abrasive wear resistance are discussed.

Keywords: metal matrix composites, tool steels, wear resistance, Thermo-Calc., nitrided steels, HIP, liquid phase sintering, hardening

1 Einleitung

Gegen abrasive Verschleißbeanspruchung können Bauteile und Werkzeuge aus hartphasenhaltigen Werkstoffen eingesetzt werden. Beim Gießen und Auftragschweißen werden die Hartphasen je nach Zusammensetzung primär oder eutektisch aus der Schmelze ausgeschieden und erhöhen bei höherer Härte und Bruchzähigkeit als die angreifenden Minerale mit zunehmendem Volumenanteil den Verschleißwiderstand einer Legierung [1]. Leider sind die Hartphasen in schmelzmetallurgisch hergestellten Legierungen nicht frei wählbar sondern ergeben sich entsprechend den Erstarrungsreihenfolgen in den gängigen Legierungssystemen.

Dagegen sind Hartphasen und Metallmatrices bei der pulvermetallurgischen Herstellung verschleißbeständiger MMC nahezu beliebig kombinierbar. Vor diesem Hintergrund wurden bereits verschiedene Hartstoff-Metallmatrix-Gemische im Rahmen von Forschungsprojekten untersucht. Als Hartstoffe kamen hauptsächlich metallische Hartstoffe wie Karbide (Cr_7C_3 , Cr_3C_2 , $\text{WC/W}_2\text{C}$, TiC , VC) [2, 3, 4, 5, 6] und Boride (TiB_2 , CrB_2) [4, 7] zur Anwendung. Alle genannten Arbeiten bedienen sich des Heiß-Isostatischen Pressens (HIP), wodurch dichte MMC hergestellt werden können. Es gibt bereits erste erfolgreiche industrielle Anwendungen dieser Werkstoffe. So erzielen durch „HIP-cladding“ beschichtete Zerkleinerungswalzen für Gutbettwalzenmühlen heute ein mehrfaches der Standzeit konventioneller Walzen [8, 9,

10]. MMCs besitzen ein enormes Anwendungspotenzial in der Aufbereitungstechnik mineralischer Güter, das von Berns in [11] zusammenfassend dargestellt wurde.

Ein Problem dieser Werkstoffe, das gegen eine verbreitete Anwendung im Verschleißschutz spricht, ist der vergleichsweise hohe Fertigungsaufwand. Zusätzlich zu den Kosten des pulverförmigen Ausgangsmaterials muss eine Kapsel gefertigt werden, deren Kontur der endgültigen Form des Bauteiles angepasst ist. Diese Kapsel muss gasdicht verschweißt werden, um ein Eindringen des Prozessgases, üblicherweise Argon, während HIP zu vermeiden. Nach erfolgter Verdichtung wird das Kapselmaterial spanend entfernt. Da es sich bei PM-HIP um ein druckunterstütztes Sintern handelt, stellte sich die Frage, inwieweit sich ein Vakuum- oder Schutzgas-sinterprozess zur Herstellung derartiger Werkstoffe eignet. Diese Frage muss unter Berücksichtigung einer vollständigen Verdichtung des Materials beantwortet werden, um die Vorteile der mechanischen Eigenschaften hochlegierter PM-Werkzeugstähle, die als Matrix Einsatz finden, zu erhalten. Ein typisches Gefüge eines Metallmatrix-Verbundwerkstoffes nach 4 Stunden HIP bei 1150°C und einem Druck von 100 MPa (HIP-MMC) ist in *Abb. 1a* dargestellt. Im Vergleich dazu zeigt *Abb. 1b* das Gefüge der gleichen Pulvermischung nach 4 Stunden bei 1150°C in einem Vakuumsinterofen und 5×10^{-3} mbar. Es ist deutlich zu erkennen, dass durch die Vakuumsinterung nahezu keine Verdichtung auftritt, da die Sinteraktivität der hochlegierten Stahlpulver gering ist und durch

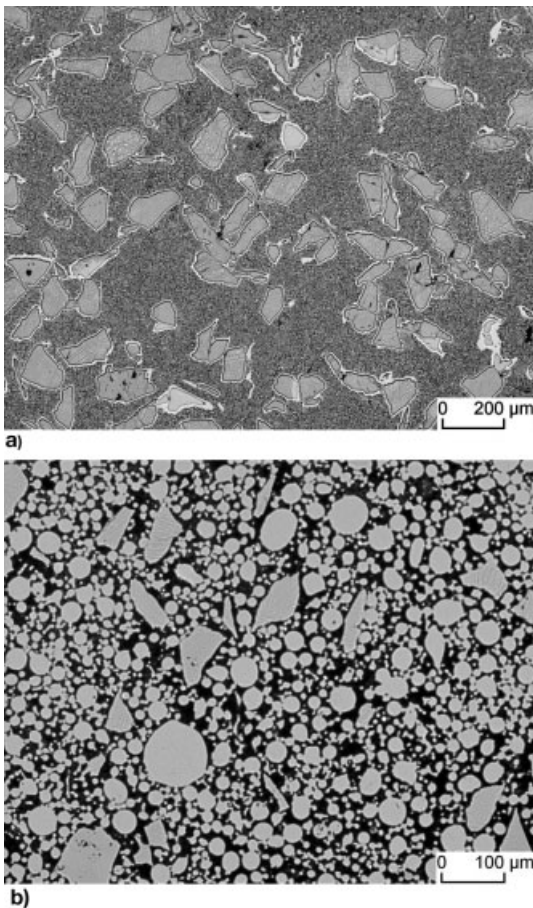


Abb. 1. a): Gefüge eines MMC aus X220CrVMo13-4 mit Partikeln aus WC/W₂C nach HIP bei 1150 °C und 100MPa für 4h, b): Gefüge der Ausgangspulvermischung aus Abb. 1a nach Vakuumsinterung bei 1150 °C für 4h

Fig. 1. a): Microstructure of an MMC consisting of X220CrVMo13-4 and particles of WC/W₂C after HIP at 1150 °C, 100 MPa and 4 h, b): Microstructure of the initial powder mixture form Figure 1a after vacuum sintering at 1150 °C for 4h

die Zugabe von Hartstoffen nochmals reduziert wird. Ein dichtes Gefüge wird sich nur unter Präsenz einer flüssigen Phase erzeugen lassen. Wird diese durch einen separaten Flüssigphasenbildner zugeführt, wie es z.B. mit Kupfer im Bereich der niedriglegierten Stähle getan wird, so kann dies zu einer netzartigen Gefügeausbildung führen, die sich wiederum negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt. Deutlich bessere Gefüge lassen sich durch Supersolidus Flüssigphasensintern herstellen [12, 13], ein Prozess, auf den nachfolgend eingegangen werden soll.

2 Supersolidus Flüssigphasensintern

Das klassische Flüssigphasensintern arbeitet entweder mit einer bei Sintertemperatur (T_{Sint}) dauerhaft präsenten Flüssigphase oder einer solchen, die sich lediglich temporär bildet und beispielsweise durch Reaktionen mit dem festen Anteil isotherm erstarrt. Der klassische Ansatz sieht jedoch eine Mischung des zu versinternden Pulvers mit einem separaten Flüssigphasenbildner vor. Werden zwei Pulver aus reinen Me-

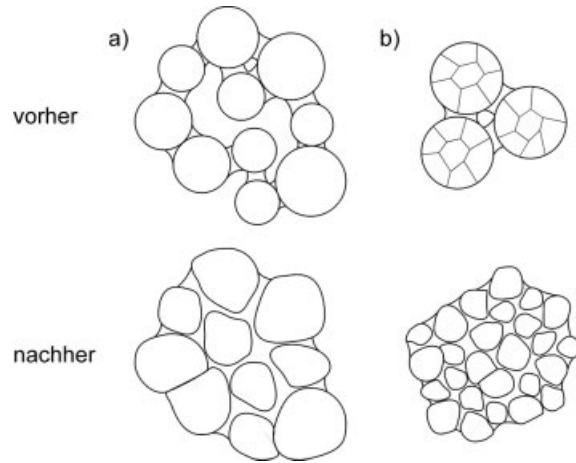


Abb. 2. Schematische Darstellung der Skelettbildung durch das Entstehen von Sinterhalsen sowie dessen Auflösung im Falle monokristalliner Pulverpartikel (a) und polykristalliner Pulverpartikel (b)

Fig. 2. Schematic representation of sintered skeleton by formation of sintering necks and its disintegration for monocrystalline (a) and polycrystalline (b) powder particles

tallen gemischt, so kann durch das Überschreiten der Liquidustemperatur der einen Komponente das Flüssigphasensintern initiiert werden. Im Unterschied dazu müssen für das Supersolidus Flüssigphasensintern (Super Solidus Liquid Phase Sintering, SLPS) vorlegierte Pulver verwendet werden, die sich dadurch auszeichnen, dass sie ein Erstarrungs- bzw. Erweichungsintervall aufweisen. Ein großes Temperaturintervall zwischen Liquidus- (T_L) und Solidustemperatur (T_S) sowie ein moderater Anstieg des Flüssigphasenanteiles mit der Temperatur erweisen sich als positiv, um einen stabilen Sinterprozess zu gewährleisten.

Bereits in der Aufheizphase kommt es trotz der geringen Sinteraktivität der hier betrachteten hochlegierten Werkzeugstahlpulver zu einer Versinterung über Festkörperdiffusion und daraus resultierende Skelettbildung. Dieses Skelett wird bei Überschreiten von T_S aufgelöst, wobei sich zwei Grenzfälle unterscheiden lassen (Abb. 2). Zum einen können lediglich die gebildeten Sinterhalse (Abb. 2a) aufgelöst werden, so dass die ehemaligen Pulverpartikel von einem Flüssigphasenfilm umgeben sind. In diesem Fall können Teilchenumordnung sowie Lösungs-Wiederausscheidungsprozesse, die die Form der Teilchen verändern, zu einer hohen Verdichtungsrate und Enddichte führen. Sind die einzelnen Pulverkörner des Ausgangspulvers polykristallin aufgebaut (Abb. 2b), so kann die flüssige Phase entlang der Korngrenzen eindringen und zu einer Zerlegung in die einzelnen Kristallite führen. Ein Sonderfall liegt dann vor, wenn der Kohlenstoffgehalt des Pulvers so hoch ist, dass sich während der Verdüsung Eutektika bilden. In Abb. 3 ist ein entsprechendes Gefüge eines gasverdünsten Stahles X250CrNiMoV13-3-2 dargestellt. Deutlich zu erkennen ist neben der metallischen Matrix, die bei diesem Stahl im verdünnten Zustand ausschließlich aus Restaustenit besteht, ein Eutektikum mit Eisen-Chrom-Karbiden vom Typ M_7C_3 . Wird ein solches Pulver auf Sintertemperatur erwärmt, so formen sich schon in der Aufheizphase die eutektischen Karbidlamellen ein. Vor dem Erreichen der Sintertemperatur liegt im Pulverkorngefüge somit eine Anordnung eingeformter Karbide entlang der ehemaligen eutektischen Netzstruktur vor (Abb. 4). Da es das M_7C_3 -Eutektikum ist, das als

Tabelle 1. Für SLPS geeignete Werkzeugstähle mit Angabe der optimalen Sintertemperatur (OST) im Vakuum und in reiner Stickstoffatmosphäre (800–900mbar) sowie der üblichen Härtetemperatur

Table 1. Tools steels suitable for SLPS with corresponding optimal sintering temperatures (OST) in vacuum and pure nitrogen (800–900mbar) as well as the usual hardening temperature

Stahl	Karbidarten	OST im Vakuum [°C]	OST in N ₂ [°C]	Härtetemperatur [°C]
X220CrVMo13-4	M ₇ C ₃ , MC	1260	1230	1050
X190CrVMo20-4-1	M ₇ C ₃	1280	n.b.	1150
X240VCrMoCoW9-4-4-2	MC	1280	ca. 1180	1120
X250CrNiMoV13-3-2	M ₇ C ₃	1230	1200	1000
X340VMoCrNi10-5-5-2	MC	1260	ca. 1160	1000

erstes wieder aufschmilzt, und die lokale Zusammensetzung entlang der eingeförmten Karbide noch eutektikumnah ist, erfolgt bei Überschreiten von T_s eine rasche Zerlegung der Pulverkörner in ihre Bestandteile durch innere Flüssigphasenbildung, was eine sehr zügige Verdichtung zur Folge hat. Dar-

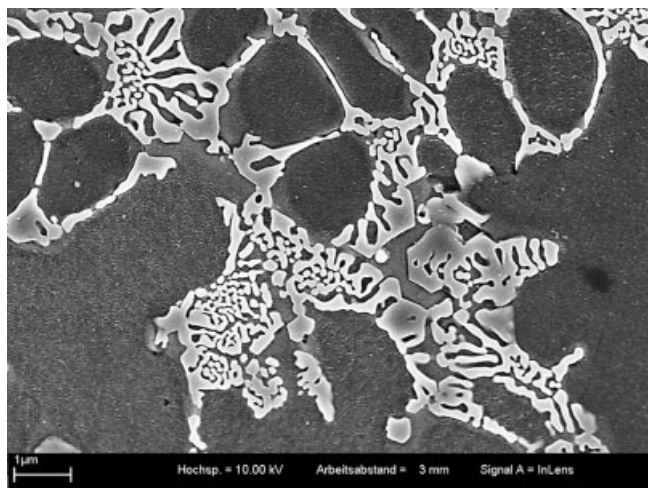


Abb. 3. Pulvergefüge eines gasverdüsteten Stahles X250CrNiMoV13-3-2 mit einer metallischen Matrix bestehend aus Restaustenit sowie eutektisch erstarrten Gefügebereichen mit Karbiden vom Typ M₇C₃

Fig. 3. Microstructure of powder particle of X250CrNiMoV13-3-2 consisting of a metallic matrix made up of retained austenite as well as eutectically solidified parts with carbides of M₇C₃ type

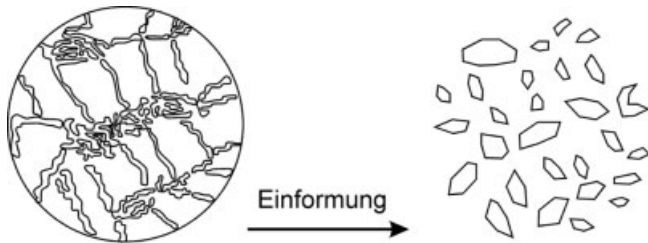


Abb. 4. Schematische Darstellung der Einförmung von eutektisch gebildeten Karbiden während der Erwärmung eines Pulverkornes auf Sintertemperatur

Fig. 4. Schematic representation of spheroidization of eutectically formed carbides during heating up to sintering temperature

aus lässt sich ableiten, dass vor allem solche Stähle bzw. Werkzeugstähle sich besonders gut mittels SLPS verdichten lassen, die im gasverdüsteten Ausgangszustand einen hohen Anteil eines niedrig schmelzenden Eutektikums aufweisen. In *Tabelle 1* sind einige Stähle aufgeführt, die bereits erfolgreich mit SLPS dicht gesintert wurden. Von bestimmten Schnellarbeitsstählen ist aus der Literatur zudem bekannt, dass die Verwendung von Stickstoff als Sinteratmosphäre einen positiven Einfluss auf SLPS hat, indem die Solidustemperatur abgesenkt wird [14, 15, 16]. Dieser Effekt tritt auch bei den untersuchten Kaltarbeitstählen auf und ist abhängig von deren Legierungszusammensetzung. Eine Absenkung der optimalen Sintertemperatur (OST) um bis zu 100K wurde experimentell ermittelt und zeigt die Möglichkeit auf, diese Stähle in konventionellen Sinteröfen bei T ≤ 1200 °C verarbeiten zu können.

3 Versuche und Ergebnisse

3.1 Berechnung des Sinterfensters

Die Verarbeitung der Werkzeugstahlpulver mit SLPS erfordert eine exakte Kenntnis des Erschmelzungsverhaltens sowie der Solidus- und Liquidustemperaturen. Vor der Durchführung von Sinterversuchen wurden deshalb Berechnungen mit dem Programm Thermo-Calc[®] durchgeführt [17]. Mit diesem ist es auf der Basis von thermodynamischen Datenbanken möglich, Gleichgewichtsberechnungen in Vielstoffsystemen durchzuführen. Für die Berechnungen wurde die kommerzielle Datenbank TCFE2 verwendet und mit einem reduzierten Phasensatz aus „LIQUID, BCC_A2, FCC_A1, HCP_A3, CEMENTITE, M7C3, M6C“ und „M23C6“ gearbeitet. Auf diese Weise ist es möglich, Phasendiagramme zu berechnen, wie es für den Stahl X220CrVMo13-4 in *Abb. 5a* exemplarisch dargestellt ist. Bei einem nominellen Kohlenstoffgehalt von 2,25 Ma.-% liegt bei typischen Austenitisierungstemperaturen von 1050 °C bis 1150 °C ein Gleichgewicht der Phasen Austenit, MC und M₇C₃ vor. Bei einer Erhöhung der Temperatur wird ein Phasenfeld erreicht, in dem die flüssige Phase bei gleichzeitiger Auflösung des M₇C₃-Karbides hinzutritt. Wird eine Gleichgewichtsberechnung nur unter Variation der Temperatur bei einem festgelegten Kohlenstoffgehalt von 2,25 Ma.-% durchgeführt, so resultiert für den Flüssigphasenanteil der in *Abb. 5b* dargestellte Verlauf. Die berechnete T_s beträgt im thermodynamischen Gleichgewicht 1209 °C, ein Wert der 20K unter dem mittels DTA in Argon-Atmosphäre gemessenen liegt.

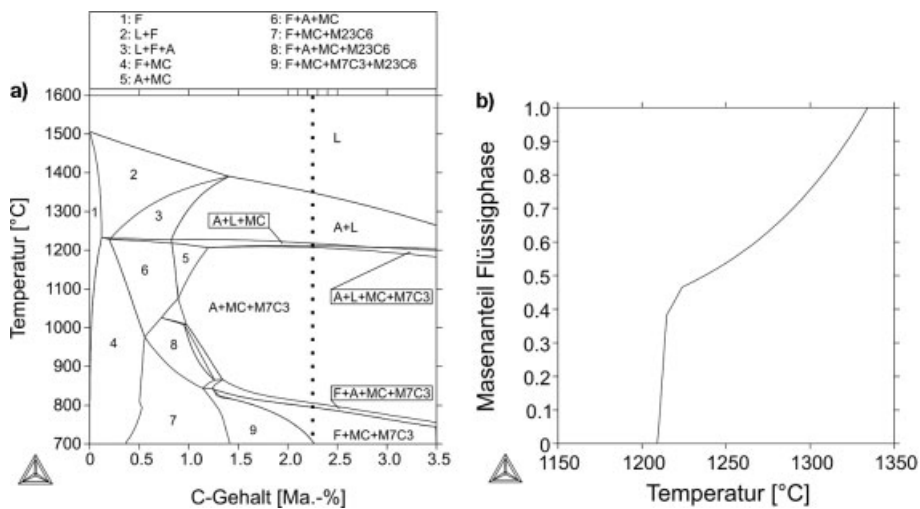


Abb. 5. a): Mit Thermo-Calc® auf Basis der Datenbank TCFE2 berechnetes Phasendiagramm des Stahles X220CrVMo13-4, b): Mit Thermo-Calc® berechneter Flüssigphasenanteil als $f(T)$ im Stahl X220CrVMo13-4 bei einem Kohlenstoffgehalt von 2,25 Ma.-%

Fig. 5. a): Phase diagram of steel X220CrVMo13-4 calculated with Thermo-Calc® using TCFE2 database, b): Liquid phase content as $f(T)$ calculated using Thermo-Calc® and TCFE2 database at a nominal carbon level of 2,25 wt-%

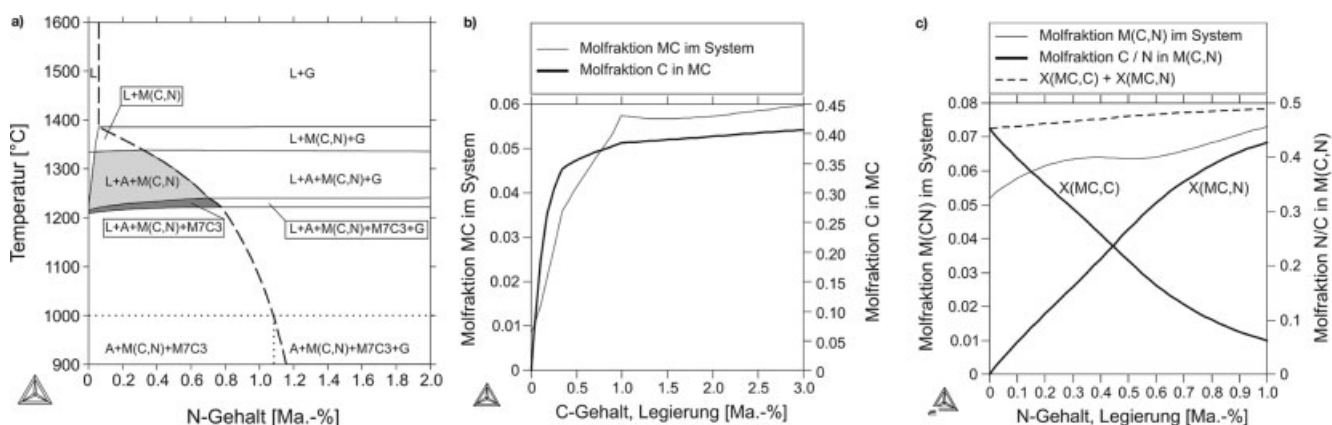


Abb. 6. a): Mit Thermo-Calc® auf Basis der Datenbank TCFE2 berechnetes Phasendiagramm des Stahles X220CrVMo13-4 unter Berücksichtigung von Stickstoff, b): Mit Thermo-Calc® berechneter Anteil des MC-Karbides als Funktion des Kohlenstoffgehaltes in Fe13Cr4VMo sowie des Molenbruchs von C in MC bei $T=1150^{\circ}\text{C}$, c): Mit Thermo-Calc® berechneter Einfluss des Stickstoffgehaltes auf den Gehalt an M(C,N) sowie dessen Stöchiometrie im Stahl X220CrVMo13-4 bei $T=1150^{\circ}\text{C}$

Fig. 6. a): Phase diagram of steel X220CrVMo13-4 calculated with Thermo-Calc® taking nitrogen into account, b): Phase fraction of MC carbide as a function of overall carbon content in Fe13Cr4VMo as well as the mole fraction of C in MC at $T=1150^{\circ}\text{C}$ calculated with Thermo-Calc®, c): Influence of nitrogen content on phase fraction of M(C,N) and its stoichiometry in the steel X220CrVMo13-4 at $T=1150^{\circ}\text{C}$ calculated with Thermo-Calc®

Ausgehend von derartigen Berechnungen, die auch für die anderen in Tabelle 1 genannten Stähle durchgeführt wurden, kann das Temperaturintervall für Sinterversuche festgelegt werden. Über den Verlauf des Flüssigphasenanteiles mit steigender Temperatur (Abb. 5b) konnte zudem im Vorfeld der Versuche abgeschätzt werden, wie genau die OST eingehalten werden muss, um eine vollständige Verdichtung jedoch kein Zerfließen des Sinterlings zu erhalten.

3.2 Berechnung des Stickstoffeinflusses

Wie bereits erwähnt, ist aus der Literatur zum Sintern von Schnellarbeitsstählen bekannt, dass Stickstoff in der Sinteratmosphäre sich durch eine Absenkung der OST günstig auf den Prozess auswirken kann. Dieses Verhalten wird durch Versuche mit X250CrNiMoV13-3-2, wie nachfolgend in Abschnitt 4.3 ausgeführt, für einen ledeburitischen Kaltarbeitsstahl bestätigt [17, 18]. Auch für X220CrVMo13-4 konnte eine Absenkung der OST in reiner Stickstoffatmosphäre im Vergleich

zu Vakuum und Argon festgestellt werden (Tabelle 1) [17]. Wird mit Thermo-Calc® eine druckabhängige Berechnung des Gleichgewichtes für X220CrVMo13-4 unter Berücksichtigung von Stickstoff durchgeführt, so resultiert für $p=1$ bar das in Abb. 6a dargestellte Phasendiagramm. Wenn für diese Berechnung die Gasphase als Gleichgewichtsphase zugelassen wird, so ist aus den Phasengrenzlinien zu Phasenfeldern die „G“ enthalten die maximale Löslichkeit für eine bestimmte Temperatur abzuleiten. Für eine Temperatur von 1000°C und einen Druck von 1 bar ergibt sich somit ein maximaler Stickstoffgehalt von 1,1 Ma.-%. Von größerer Relevanz für den Sinterprozess ist die Veränderung der grau unterlegten Phasenfelder, die die Flüssigphase enthalten. Bei einem Stickstoffgehalt von 0 ist die Temperaturausdehnung des Feldes „L+A+M(C,N)+M7C3“ gering, so dass ein vergleichsweise kleines Sinterfenster resultiert. Durch Legieren mit Stickstoff wird dieses Phasenfeld und somit das Sinterfenster aufgeweitet, was wiederum die Reproduzierbarkeit des Sinterprozesses erhöht. Die Frage zum Verbleib des vergleichsweise hohen Stickstoffgehaltes im Gefüge stellt sich vor allem durch

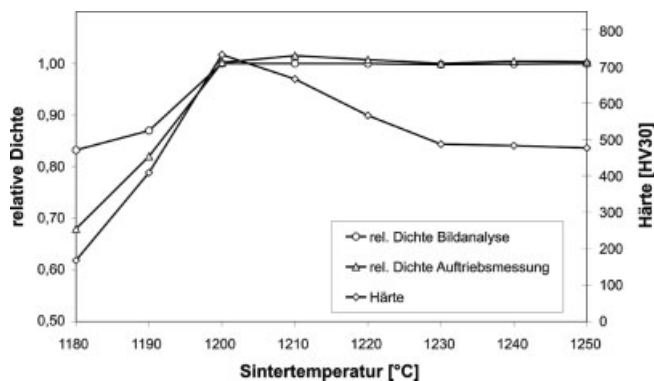


Abb. 7. Sinterkurve des Stahls X250CrNiMoV13-3-2 in 800mbar Stickstoff unter Angabe der Makrohärte

Fig. 7. Sintering curve and macro hardness of the steel X250CrNiMoV13-3-2 in nitrogen at a pressure of 800mbar

den nur moderat ansteigenden Volumengehalt an Karbiden. Dies lässt sich zum einen dadurch erklären, dass die Matrix einen Teil des Stickstoffs löst, aber auch durch die Stöchiometrie des Karbides vom Typ MC. In *Abb. 6b* sind der MC-Gehalt sowie die Molfraktion von C in MC im Legierungssystem Fe₁₃Cr₄V₁Mo als Funktion des Kohlenstoffgehaltes bei T=1150°C dargestellt. Mit steigendem C-Gehalt nimmt der MC-Gehalt sowie die Molfraktion von C in MC zu. Letzere müsste für ein stöchiometrisches Karbid 0,5 betragen, einem Wert, der auch bei 3 Ma.-% Gesamtkohlenstoffgehalt nicht erzielt wird. In dem nur mit Kohlenstoff legierten System liegt also ein unterstöchiometrisches MC-Karbid vor. Der Einfluss von Stickstoff wird nun aus *Abb. 6c* ersichtlich. Wird das System Fe₁₃Cr₄V₁Mo_{2,2}C mit Stickstoff legiert, so verdrängt dieser den Kohlenstoff aus dem MC-Karbid und es bildet sich ein M(C,N) Karbonitrid. Die Summe der Molfraktionen aus N und C in MC läuft nun gegen einen Grenzwert von 0,5, so dass nahezu ein stöchiometrisches Karbonitrid vom Typ M(C,N) entsteht. Dies erklärt zu einem Teil den geringen Anstieg des Karbidvolumengehaltes mit ansteigendem Stickstoffgehalt. Der in der Matrix gelöste Stickstoff führt zu einem höheren Anteil an Restaustenit im Vergleich zu einer Probe mit geringem Stickstoffgehalt. Der erhöhte Gehalt an interstitiell gelösten Elementen erlaubt es, die Härtetemperatur abzusenken.

3.3 Sinterversuche Werkzeugstahl

Die Sinterversuche an Werkzeugstählen wurden basierend auf den in Abschn. 3.1 beschriebenen Thermo-Calc[®] Berechnungen durchgeführt. Das Pulver aus X250CrNiMoV13-3-2 wurde im Temperaturbereich zwischen T_{sint}=1180°C und 1250°C wie folgt gesintert:

1. Lose Pulverschüttung in einem Tiegel aus Al₂O₃
2. Evakuieren des Vakuums auf 2×10^{-2} mbar und Erwärmen auf 300°C mit 15K/min
3. Entgasen unter Vakuum bei 300°C für 15min
4. Fluten mit reinem Stickstoff auf einen Druck von p=800mbar
5. Erwärmen auf T_{sint} mit 15K/min
6. Halten von T_{sint} für 30min
7. Langsame Abkühlung im Ofen

Die resultierende Sinterkurve ist in *Abb. 7* dargestellt und zeigt, dass eine vollständige Verdichtung zwischen 1200°C und 1210°C erzielt wird. Die Makrohärte im gesinterten Zustand ist trotz langsamer Abkühlung hoch, was sich auf den Nickelgehalt von 3 Ma.-% zurückführen lässt, der die Perlitbildung deutlich verzögert. Korrespondierende Gefügebilder sind in *Abb. 8* dargestellt. *Abb. 8a* zeigt das Gefüge von X250CrNiMoV13-3-2 nach Sinterung bei 1190°C, also knapp unterhalb der Solidustemperatur. Die ehemaligen Pulverkörner sind noch deutlich zu erkennen und es hat keine ausreichende Verdichtung stattgefunden. Die *Abb. 8b* und *Abb. 8c* zeigen das Gefüge nach Sinterung bei 1210°C respektive 1250°C. Letzeres zeigt vergleichsweise grobe eutektisch erstarrte Bereiche, was für einen zu hohen Flüssigphasenanteil und ein übersintertes Gefüge spricht. Das Gefüge nach Sinterung bei 1210°C kann als optimal bezeichnet werden, da es sowohl dicht gesintert ist als auch keine eutektisch erstarrten Bereiche aufweist. Stattdessen liegen dispers verteilte Karbide vom Typ M₇C₃ in einer martensitisch-bainitischen Metallmatrix vor.

3.4 Sinterversuche MMC

Die ursprüngliche Zielsetzung der Untersuchungen war es, verschleißbeständige, partikelverstärkte MMC durch Sintern herzustellen. Aus der Literatur und eigenen Forschungsarbeiten zu HIP-MMC ist bekannt, dass bestimmte Hartstoffe in Verbindung mit einer Matrix aus Kaltarbeitsstahl einen besonders hohen Verschleißwiderstand gegen grobe Abrasion aufweisen [10, 11, 19]. In *Abb. 1a* ist das Gefüge eines HIP-MMC bestehend aus X220CrVMo13-4 als Matrixwerkstoff und WC/W₂C-Partikeln als Partikelverstärkung abgebildet. Zu beachten ist die disperse Verteilung der Hartstoffe in der Matrix,

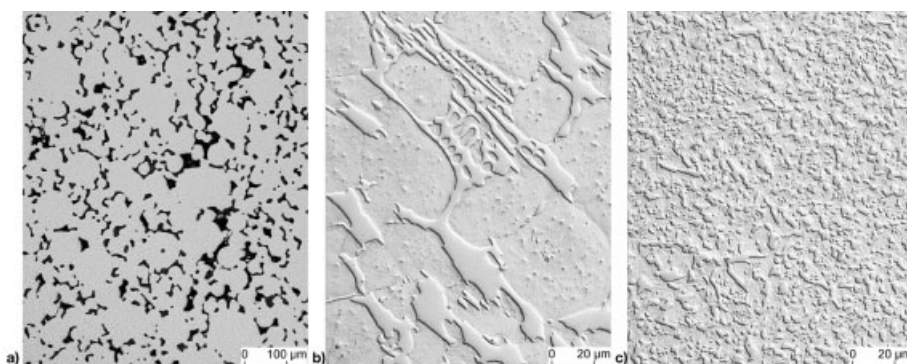


Abb. 8. Gefüge des Stahles X250CrNiMoV13-3-2 nach Sinterung in 800mbar Stickstoff für 30min bei a: 1190°C, b: 1250°C und c: 1210°C

Fig. 8. Microstructure of the steel X250CrNiMoV13-3-2 after sintering for 30min in nitrogen at a pressure of 800mbar at a: 1190°C, b: 1250°C, c: 1210°C

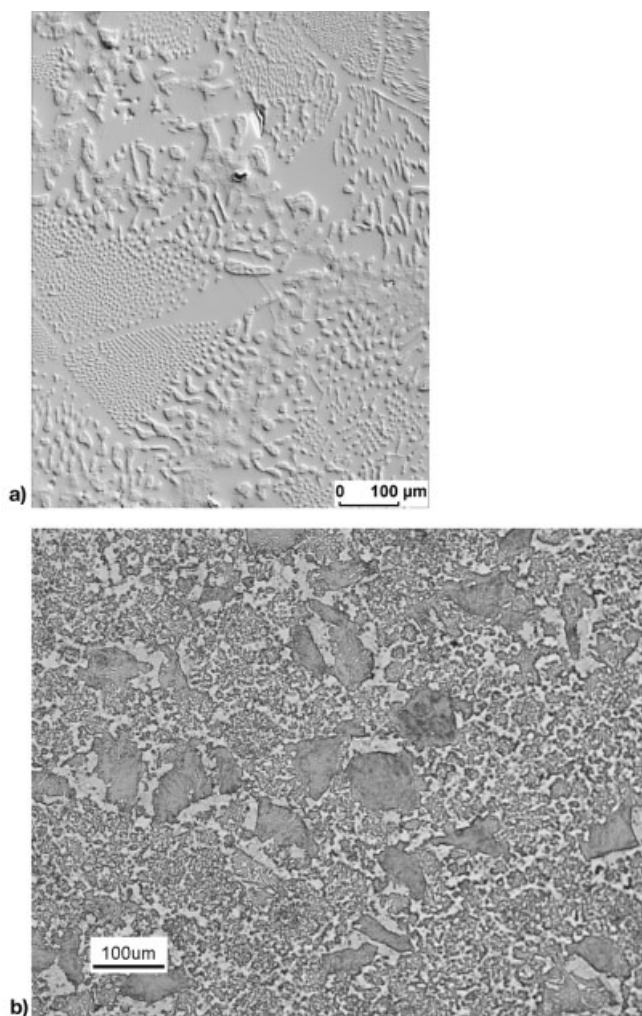


Abb. 9. a): Gefüge einer Pulvermischung aus X250CrNiMoV13-3-2 mit 10 Vol.-% Chromdiborid nach Sinterung bei 1200 °C in 800mbar Stickstoff für 10min, b): Gefüge eines gesinterten MMC bestehend aus X240VCrMoCoW9-4-4-2 mit 10 Vol.-% WC/W₂C nach Sinterung bei 1200 °C für 30min in einer Atmosphäre aus 95 % N₂ und 5 % H₂ bei einem Druck von 1bar

Fig. 9. a): Microstructure of a powder mixture consisting of X250CrNiMoV13-3-2 and 10 vol-% of CrB₂, after sintering for 10min at 1200 °C in nitrogen at a pressure of 800mbar, b): Microstructure of a sintered MMC consisting of X240VCrMoCoW9-4-4-2 and 10 vol-% of WC/W₂C after sintering for 30min at 1200 °C in 95 % N₂ and 5 % H₂ and a pressure of 1 bar

die eine ausreichende Zähigkeit des Werkstoffes gewährleistet. Weitere Hartstoffe, die sich für den Verschleißschutz als besonders geeignet erwiesen haben, sind u. a. Chromdiborid (CrB₂) und Chromkarbid (Cr₃C₂). Leider sind diese aufgrund ihrer Eigenschaften (Härte und/oder Zähigkeit) besonders geeigneten Hartstoffe keine Gleichgewichtsphasen in Verbindung mit einer Matrix auf Eisenbasis. Abhängig von den Prozessbedingungen kommt es zu einer mehr oder weniger heftigen Reaktion zwischen Matrix und Hartstoff, was sich im Gefüge aus Abb. 1a anhand der hellen Phasensäume bestehend aus Eisen-Wolfram-Karbid vom Typ M₆C äußert. Das M₆C-Karbid weist eine im Vergleich zu WC/W₂C deutlich geringere Härte und Zähigkeit auf. Ein zu starkes Wachstum dieser Zwischenschicht ist folglich unerwünscht.

Aus der Reaktivität der Hartstoffe lässt sich folgern, dass zum Sintern von MMC die Kenntnis über das Sinterverhalten der Matrix alleine nicht immer ausreichend ist. Reaktionsträge Hartstoffe, wie beispielsweise Titankarbid (TiC), können mit dem in Abschnitt 3.3 beschriebenen Verfahren problemlos in eine der in Tabelle 1 genannten Stähle eingesintert werden. Wird jedoch ein reaktiver Hartstoff, z. B. CrB₂, in X250CrNiMoV13-3-2 bei 1200 °C eingesintert, dann ergibt sich das in Abb. 9a dargestellte Gefüge, in dem keine Hartpartikel mehr vorhanden sind. Stattdessen kommt es zu einer Auflösung des CrB₂ mit anschließender Bildung der stabilen Phasen im System Fe-Cr-C-B, die teils primär und teils eutektisch erstarren. Lösungswege ergeben sich durch zwei unterschiedliche Ansätze. Zum einen ist es möglich, die Prozessführung derart anzupassen, dass nach Überschreiten der Solidustemperatur des Matrixstahles und einsetzender Auflösung der Hartpartikel die Temperatur zügig abgesenkt wird. Dieses Vorgehen wurde erfolgreich für das Einsintern von Partikeln aus Cr₃C₂, die zu einer Umwandlung in das stabile Karbid vom Typ M₇C₃ neigen, in verschiedene Stahlmatrices angewandt. Auch X250CrNiMoV13-3-2 lässt sich auf diese Weise mit Partikeln aus WC/W₂C versehen, die nur zu einem geringen Teil in das Karbid vom Typ M₆C umgewandelt werden. Der zweite Ansatz, vor allem für WC/W₂C, sieht vor, die chemische Zusammensetzung der Matrix zu verändern. So lassen sich in X240VCrMoCoW9-4-4-2 problemlos bis zu 30 Vol.-% Partikel aus WC/W₂C einsintern, ohne dass eine nennenswerte Zerstörung der Hartpartikel selbst bei hohen Flüssigphasenanteilen eintritt (Abb. 9b). Dieser Sinterwerkstoff kann auch in einer Schutzgasatmosphäre aus 95 % N₂ und 5 % H₂ (Formiergas) gesintert werden, was die Verwendung üblicher Sinteröfen, auch im Durchlauf, ermöglicht.

3.5 Wärmebehandlung und Härbarkeit

Aus den in Tabelle 1 aufgeführten Stahlpulvern werden üblicherweise pulvermetallurgische Werkzeugstähle für die Kaltarbeit hergestellt. Während die drei erst genannten als herkömmlich PM-Halbzeuge vertrieben werden, stellen die beiden Ni-legierten Varianten 4 und 5 eigene mit Blick auf Härbarkeit weiterentwickelte Legierungsvarianten dar. Die chemische Zusammensetzung aller genannten Pulver ist so gewählt, dass während der Erstarrung im Pulverkorn Karbide des Typs M₇C₃ und/oder MC ausgeschieden werden. Nach einer anwendungsgerechten Wärmebehandlung sind sie eingebettet in eine martensitische Metallmatrix die den Stählen neben hoher Härte eine gute Druck- und Biegefestigkeit beschert. Gleichzeitig ist sie für einen hohen Verschleißwiderstand verantwortlich, da sie selbst verschleißbeständig ist und den Hartphasen die notwendige Stützkraft verleiht.

Die übliche Wärmebehandlung für pulvermetallurgische Werkzeuge, die aus heißisostatisch gepressten Halbzeugen hergestellt werden, besteht aus einer ca. 30-minütigen Austenitisierung entsprechend den Temperaturangaben in Tabelle 1 und nachfolgendem zumeist zweimaligem Anlassen im Sekundärhärtebereich. Ein solche Behandlung im Anschluss an das Supersolidus Flüssigphasensintern liefert ein den HIP-Werkstoffen vergleichbares Ergebnis. Werden verschleißbeständige MMC unter Zugabe von Hartstoffen wie im Kapitel 4.4 beschrieben durch SLPS hergestellt, zeigen auch sie ein den reinen Matrixpulvern entsprechendes Härteanlassverhalten mit einem ausgeprägten Sekundärhärtemaximum (Abb. 10). Aufgrund der Diffusionsreaktionen zwischen Hartstoff und Metallmatrix wird die Metallmatrix mit Kohlenstoff aus den Hartphasen angereichert, so dass die Ansprung-

härte durch erhöhten Restaustenitanteil geringer ausfällt als in den unverstärkten Metallmatrices. Im Fall des MMC mit Wolframmonokarbid ist die Phasentransformation des WC zu $\text{Fe}_3\text{W}_3\text{C}$ so ausgeprägt, dass viel Kohlenstoff in die Matrix diffundiert. Der dadurch höhere Anteil an Restaustenit bleibt beim Anlassen stabil, so dass eine Makrohärte von 600 HV nicht überschritten werden kann. In MMC mit Wolframschmelzkarbid (WSC) und Cr_3C_2 dagegen kann der Restaustenit beim Anlassen nahezu vollständig umgewandelt werden. Im Härtemaximum werden dann Makrohärten um 850 HV30 erreicht.

Mit Blick auf eine Verkürzung der Produktionsketten ist das direkte Härten aus der Sinterhitze interessant. Durch die relativ hohen Sintertemperaturen wird mehr Kohlenstoff in Lösung gebracht als bei konventioneller Austenitisierungstemperatur, so dass die Ansprunghärte wegen erhöhten Restaustenitgehaltes niedriger ausfällt. Ein Anlassen im Sekundärhärtemaximum wandelt diesen jedoch in Martensit um und hebt die Härte auf das Niveau der MMC in Abb. 9. Beim direkten Härten aus der Sinterhitze muss die ehemalige Austenitkorngröße betrachtet werden. Im Vergleich zur HIP-Behandlung liegt die Prozesstemperatur beim SLPS um 50 bis 100 °C höher, wenngleich die Verweilzeiten deutlich kürzer sind. Um quantitative Aussagen treffen zu können, wurden die Stahlpulver X220CrVMo13-4 und X250CrNiMoV13-3-2 im HIP- sowie im Sinterzustand bezüglich der Korngröße der ehemaligen Austenitkörner untersucht. Die Proben wurden dazu in 0,13 % wässriger Pikrinsäure mit Zusatz von 3,5 % Eisen-III-Chlorid und 1 % Salzsäure bei Raumtemperatur für 3 Sekunden geätzt. Auf diese Weise konnte die Kontrastierung der ehemaligen Austenitkorn Grenzen erreicht werden. Die Auswertung der Korngröße erfolgte bildanalytisch im Linienschnittverfahren mit dem Programm a4iAnalysis der Firma Aquinto. Es ergab sich eine mittlere Korngröße von 3 μm für das HIP-Material aus X250CrNiMoV13-3-2 sowie von 11 μm für das Sintergefüge. Im Vergleich dazu weist X220CrVMo13-4 im HIP- Zustand eine Korngröße von 4 μm und im Sinterzustand von 21 μm auf. Somit ist die Korngröße der Sinterwerkstoffe zwar größer, ein ausgeprägtes Grobkorn tritt jedoch nicht auf. Dies ist vor allem auf die Präsenz der feinen Karbide zurückzuführen, die das in karbidfreien Gefügen bei diesen Bedingungen auftretende Kornwachstum blockieren.

Die Härtebarkeit der herkömmlichen PM-Kaltarbeitsstähle reicht im Allgemeinen aus, um die üblichen Werkzeuge wie Schneid- und Prägestempel durchzuhärten. Wird aber eine PM-Schicht durch HIP-Cladding oder Sinterbeschichten auf ein Substrat mit großer Wandstärke aufgebracht, reicht die Gasabschreckung in den zur Verfügung stehenden Vakuum-Wärmebehandlungsöfen unter Umständen nicht mehr aus. Zur Beurteilung der Auswirkung einer beschleunigten Abkühlung auf härtbare Stähle und Legierungen sind Zeit-Temperatur-Umwandlungsschaubilder (ZTU-Schaubilder) gebräuchlich. Die natürliche Abkühlung verläuft nach einem Exponentialgesetz, wird aber in der Praxis vereinfacht durch die Abkühldauer $t_{8/5}$ von 800 °C bis 500 °C beschrieben. Eine Division der Abkühlzeit $t_{8/5}$ (in Sekunden) durch 100 ergibt den Abkühlparameter $\lambda = t_{8/5} / 100$.

Abb. 11 zeigt ein kontinuierliches ZTU-Diagramm des Kaltarbeitsstahles X220CrVMo13-4 (1.2380), in dem für verschiedene Abkühlverläufe von Austenitisierungstemperatur ($T_A = 1050$ °C) auch der Abkühlparameter λ angegeben ist. Um bei kontinuierlicher Abkühlung das für einen hohen Verschleißwiderstand notwendige Härtegefüge aus Martensit (M) und geringen Anteilen von Bainit (B) zu erreichen, muss

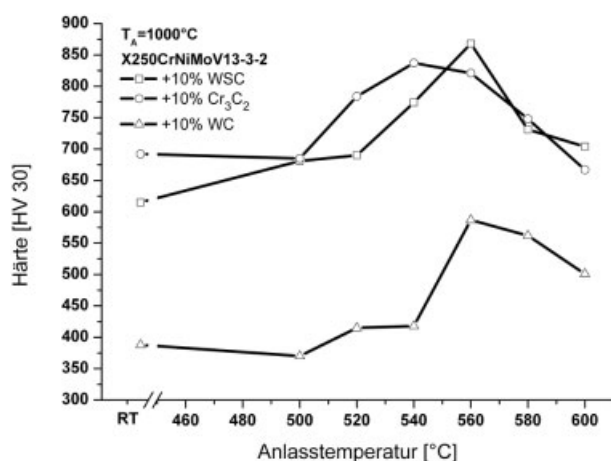


Abb. 10. Verlauf der Härte über der Anlasstemperatur für MMC auf der Basis von X250CrNiMoV13-3-2 nach dem Austenitisieren für 30 min bei 1000 °C und einmaligem summierendem Anlassen für jeweils 2 h

Fig. 10. Hardness versus tempering temperature of an MMC based on X250CrNiMoV13-3-2 after austenitizing for 30 minutes and accumulating tempering for 2 hours each

ein Durchlaufen des Perlitfeldes (P) vermieden werden. Der für diese Bedingung kritische Abkühlparameter beträgt $\lambda_{\text{krit-X220}} \approx 7$. Hiermit lässt sich eine Gefügehärte um 760 HV (ca. 62 HRC) einstellen ($\lambda_{760\text{HV-X220}} \approx \lambda_{\text{krit-X220}} \approx 7$). Da bereits λ -Werte um 12 zu einem teilperlitischen Gefüge deutlich verminderter Härte führen, wurde ausgehend von der herkömmlichen Zusammensetzung des X220CrVMo13-4 der Werkstoff X250CrNiMoV13-3-2 entwickelt [20].

Die Zugabe des Elementes Nickel führt mit ansteigenden Gehalten zur Erweiterung des Austenitgebietes, wodurch die Bildung von Perlit und Bainit bei kontinuierlicher Abkühlung zeitlich stark verzögert abläuft. Weil Nickel die Löslichkeit von Kohlenstoff im Austenit herabsetzt, ist bei zu hohen Gehalten jedoch mit mangelnder Aufhärtung zu rechnen. Für einen ersten Legierungsansatz wurde deshalb eine Ni-Spanne von 2,8-3,2 wt.-% gewählt, die zum größten Teil in der Metallmatrix verbleiben soll. Eine Erhöhung des Molybdängehaltes auf 1,8-2,2 wt.-% verstärkt die gewünschten Effekte bei einer Sekundärhärtung. Es beteiligt sich nur in äußerst geringem Maße an der Bildung des Karbidtyps M_7C_3 . Bei einer Koexistenz von M_7C_3 und MC in Kaltarbeitsstählen wird der Verschleißwiderstand von X220CrVMo13-4 erst dann übertroffen, wenn der Gehalt an MC mehr als 12 Vol.-% beträgt. Auf eine Anhebung des Vanadiumgehaltes wurde in dieser Entwicklungsstufe deshalb zunächst verzichtet. Mit Blick auf das Sekundärhärtepotenzial wurde der V-Gehalt mit 1,3-1,7 wt% soweit reduziert, dass er der maximalen Löslichkeit im Austenit bei hoher Temperatur entspricht. Um die damit verbundenen Einbußen in der Mischkarbidhärte von M_7C_3 aufzufangen, sollte unter dem Aspekt der abrasiven Verschleißbeständigkeit der Karbidgehalt ansteigen. Hierzu ist der Kohlenstoffgehalt bei gleichem Chromanteil auf 2,3-2,5 wt.-% angehoben worden, so dass ein Stahl der Zusammensetzung X250CrNiMoV13-3-2 entstanden ist.

Das für den neu entwickelten Werkstoff X250CrNiMoV13-3-2 dilatometrisch bestimmte ZTU-Diagramm ($T_A = 1050$ °C) ist in Abb. 12 wiedergegeben. Durch die Zugabe von Ni und Mo wird der Startpunkt der martensitischen Umwandlung (M_s) in Richtung tieferer Temperaturen gedrückt und das Perlitfeld so weit in Richtung längerer Zeiten geschoben, dass es

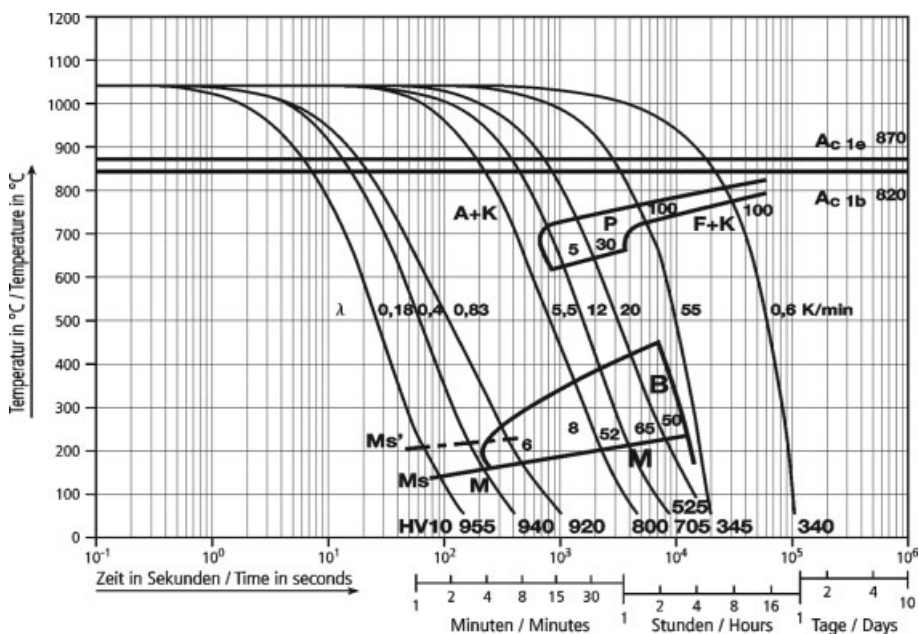


Abb. 11. Kontinuierliches ZTU-Diagramm von X220CrVMo13-4, $T_A = 1050\text{ °C}$
Fig. 11. CCT-Diagram of X220CrVMo13-4, $T_A = 1050\text{ °C}$

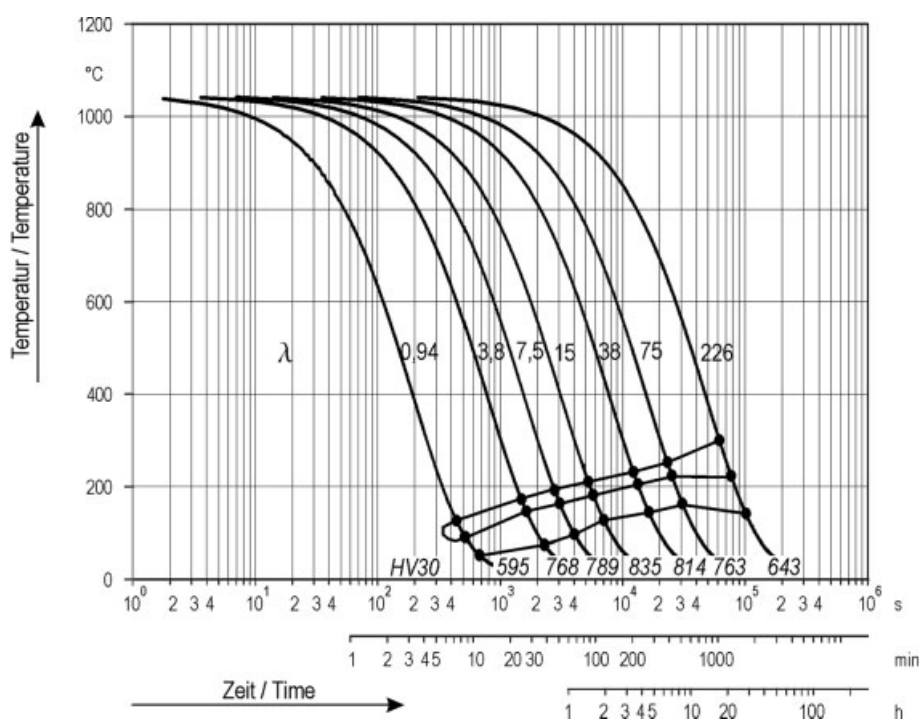


Abb. 12. Kontinuierliches ZTU-Diagramm von X250CrNiMoV13-3-2, $T_A = 1050\text{ °C}$
Fig. 12. CCT-Diagram of X250CrNiMoV13-3-2, $T_A = 1050\text{ °C}$

mit akzeptablen Versuchszeiten nicht mehr festgestellt werden konnte. Ein kritischer Abkühlparameter $\lambda_{\text{krit-X250}}$ kann somit im technisch relevanten Abkühlbereich nicht definiert werden. Die Zielhärte von 760HV (62 HRC) lässt sich hier mit einer signifikant langsameren Abkühlgeschwindigkeit erreichen ($\lambda_{760\text{HV-X250}} \approx 75$). Vor diesem Hintergrund kann bei Wandstärken von bis zu 400 mm auf schrofpe und mit Blick auf mögliche Härterisse gefährliche Abschreckmittel verzichtet werden. Die heutzutage häufig eingesetzte Druckgasabschreckung kann somit durch eine sichere und langsamere Abkühlung (z. B. ruhende Luft) ersetzt werden. Für das heißisostatische Pressen von Bauteilen aus X250CrNiMoV13-3-2-Pulver besteht sogar die Möglichkeit, auch bei den üblicherweise langsamen Abkühlprozeduren direkt von HIP-Temperatur ($\lambda \approx 100 - 150$) eine martensitische Härtung zu erzielen.

Eine aus X250CrNiMoV13-3-2-Pulver gefertigte Testkapsel der Abmessung $\varnothing 50 \times 150$ mm erreichte nach HIP bei 1150 °C und nachfolgender Abkühlung in der HIP-Einheit mit $\lambda = 136$ im Kern eine Härte von 693 HV30, was in guter Übereinstimmung mit dem in Abb. 11 dargestellten ZTU-Diagramm steht. Das Legieren mit Ni und die damit verbundene Verschiebung der Umwandlungslinien des Perlitfeldes funktioniert in gleicher Weise bei dem in Tabelle 1 aufgeführten Stahlpulver X340VMoCrNi10-5-5-2.

3.6 Abrasives Verschleißverhalten

Die Bewertung der Verschleißbeständigkeit gegen abrasiven Angriff erfolgte unter Laborbedingungen nach dem

Stift-Scheibe-Prinzip. Als Gegenkörper eines unter einer Flächenpressung von 1,3 MPa rotierenden und translatorisch in Mäanderbahnen bewegten Stahlstiftes mit den Abmessungen $\varnothing 6 \times 20$ mm wurde Schleifpapier mit Abrasiven aus Flint und Al_2O_3 der Körnung 80 bzw. 220 verwendet. Aus dem gemessenen Materialabtrag Δm , der auf den Verschleißweg L , den Probenquerschnittsfläche A und die Werkstoffdichte ρ bezogen wird, resultiert die Verschleißrate W_{ab} , deren Kehrwert den Verschleißwiderstand W_{ab}^{-1} darstellt

$$W_{ab}^{-1} = \frac{\rho \cdot L \cdot A}{\Delta m}$$

Um den Einfluss verschiedener Herstellungsrouten und Wärmebehandlungen auf das abrasive Verschleißverhalten zu verdeutlichen, wurden gesinterte MMC basierend auf X250CrNiMoV13-3-2 mit Hartstoffpartikeln aus Cr_3C_2 und WSC ($\text{WC}/\text{W}_2\text{C}$) sowie dem reinen Matrixmaterial in der beschriebenen Versuchsanordnung untersucht. Zum Vergleich wurden auch Messungen an vergleichbaren Werkstoffen aus HIP-Fertigung durchgeführt (Tabelle 2) und in Abb. 13 dargestellt.

Es kann festgestellt werden, dass der Matrixstahl ohne Hartstoffzugabe im gesinterten Zustand einen höheren Verschleißwiderstand aufweist als im HIP-Zustand. Dieser Effekt tritt vor allem beim Flint auf und ist auf die unterschiedliche Größe der Eisen-Chrom-Karbide vom Typ M_7C_3 im HIP und SLPS-Zustand zurückzuführen. Erst beim Wiedererstarren bilden sich beim SLPS die M_7C_3 -Karbide, die im Unterschied zum HIP-Gefüge (mittlere Karbidgröße ca. $4 \mu\text{m}$) eine mittlere Karbidgröße von ca. $20 \mu\text{m}$ aufweisen. Sie bewirken einen höheren Verschleißwiderstand, weil sie nicht wie die kleineren HIP-Karbide mit herausgefurcht werden. Für das Abrasiv Korund ist dieser Unterschied nicht zu erkennen, da die Korundhärte über 2000 HV0,05 beträgt und somit deutlich oberhalb der Eisen-Chrom-Karbide (ca. 1500 HV0,05) liegt. Die metallische Matrix sowie die darin vorliegenden Karbide werden von Korund gleichermaßen gefurcht. Ein deutlicher Anstieg des abrasiven Verschleißwiderstandes ist durch die Zugabe von Chromkarbiden oder Wolframschmelzkarbiden gegeben. Vor allem das Wolframschmelzkarbid erweist sich als wirkungsvoll bereits bei einem Volumenanteil von 10 Vol.-%. Dabei weist der Sinterwerkstoff mit WSC einen deutlich höheren Verschleißwiderstand auf als ein vergleichbarer HIP-Werkstoff. Grund dafür ist der oben geschilderte Zusammenhang mit den größeren Matrixkarbiden.

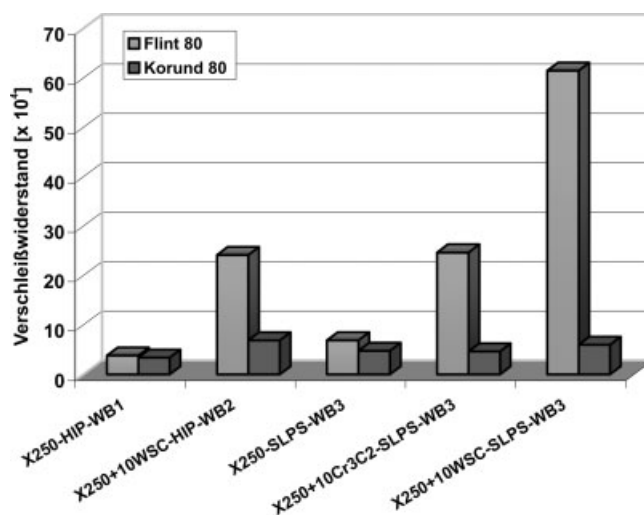


Abb. 13. Abrasiver Verschleißwiderstand von X250CrNiMoV13-3-2 mit und ohne Hartstoffzugabe im Stift-Scheiberversuch gegen Flint und Korund der Körnung 80

Fig. 13. Abrasive wear resistance of X250CrNiMoV13-3-2 with and without additional hard phases from pin-on-disc-tests against flint and corundum 80 mesh

3.7 Anwendungsaspekte

Das ursprüngliche Ziel der Entwicklung des SLPS für Stahlpulver und MMC war das Sinterbeschichten, da insbesondere dabei erhebliche Kosteneinsparungen im Vergleich zum HIP-Cladding auftreten. Wird beispielsweise ein Stahlsubstrat aus 50CrV4 zunächst mit einer Pulverschicht aus X250CrNiMoV13-3-2 und darauf mit einem Pulvergemisch dieses Matrixwerkstoffes mit 10 Vol.-% Cr_3C_2 belegt und unter den in Abschnitt 3.3 genannten Verfahrensschritten 2–7 bei einer Sintertemperatur von 1210°C gesintert, entsteht der in Abb. 14 gezeigte Sinterverbund. Es sind perfekte Grenzflächen ohne Defekte oder Poren zwischen Substrat und Matrixpulver sowie zwischen dem Matrixpulver und MMC zu erkennen. Entsprechend der Verdichtung von Pulverschüttungen sorgt ein richtig eingestellter Anteil an Flüssigphase für eine optimale Verbindung der Werkstoffkomponenten über schmale Diffusionszonen, wie Sie aus dem Bereich des HIP-Cladding bekannt sind. Das mit SintClad bezeichnete Beschichtungsverfahren wurde zum Patent angemeldet. [21]

Tabelle 2. Verschleißwiderstand von X250CrNiMoV13-3-2 mit und ohne Hartstoffzugabe im Stift-Scheiberversuch
Table 2. Wear resistance of X250CrNiMoV13-3-2 with and without additional hard phases measured in pin-on-disk-tests

Werkstoff	Herstellung	Wärmebehandlung	W_{ab}^{-1} Flint [$\times 10^4$]	W_{ab}^{-1} Korund [$\times 10^4$]	Makrohärte [HV30]
X250-HIP-WB1	HIP	1050°C , Öl + $3 \times 540^\circ\text{C}$, Luft	3,8	3,4	751
X250+10WSC-HIP-WB2	HIP	1050°C , Öl + $3 \times 510^\circ\text{C}$, Luft	24,2	6,9	824
X250-SLPS-WB3	SLPS	1000°C , Öl + $2 \times 520^\circ\text{C}$, Luft	6,9	4,8	804
X250+10Cr ₃ C ₂ -SLPS-WB3	SLPS	1000°C , Öl + $2 \times 520^\circ\text{C}$, Luft	24,7	4,7	600
X250+10WSC-SLPS-WB3	SLPS	1000°C , Öl + $2 \times 520^\circ\text{C}$, Luft	61,5	6	688

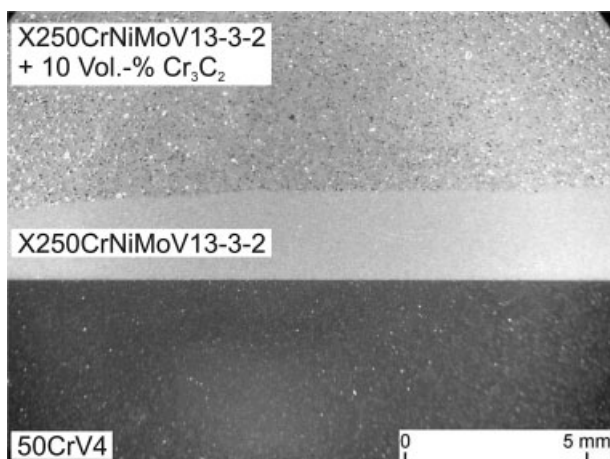


Abb. 14. Gefüge eines Schichtverbundes mit 50CrV4 als Substratmaterial, einer Pufferlage aus X250CrNiMoV13-3-2 sowie einer gesinterten MMC-Schicht aus X250CrNiMoV13-3-2 mit 10 Vol.-% Cr_3C_2 -Partikeln

Fig. 14. Layered microstructure consisting of a 50CrV4 substrate, a buffer layer of X250CrNiMoV13-3-2 and a sintered coating of X250CrNiMoV13-3-2 with 10 Vol.-% Cr_3C_2 particles

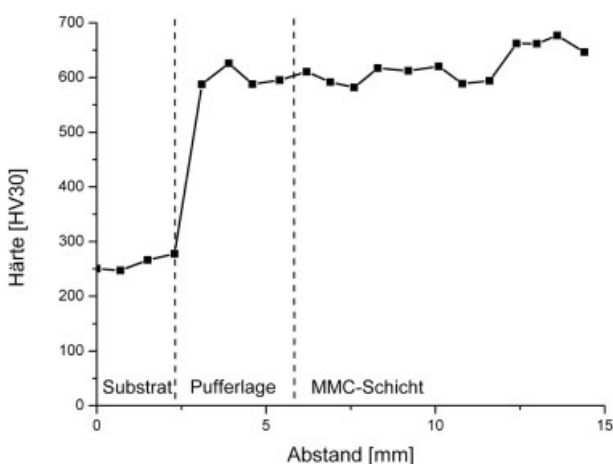


Abb. 15. Darstellung des Härteverlaufes im Schichtverbund aus Abb. 14

Fig. 15. Macro hardness profile in the layered microstructure depicted in Fig. 14

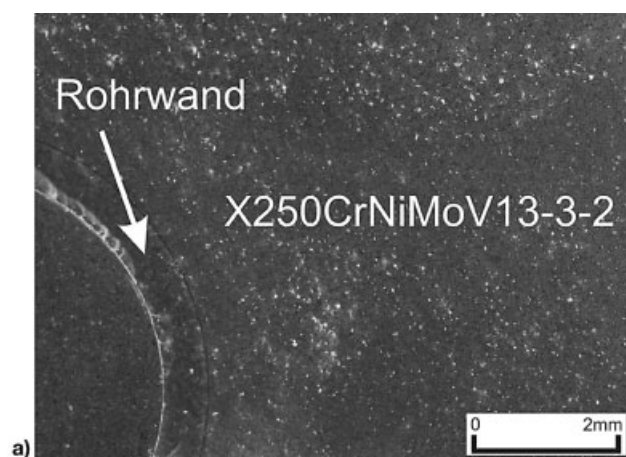


Abb. 16. Querschliff durch einen Sinterkörper aus X220CrMoV13-4 mit eingelegtem Kühlrohr aus S235 nach SLPS

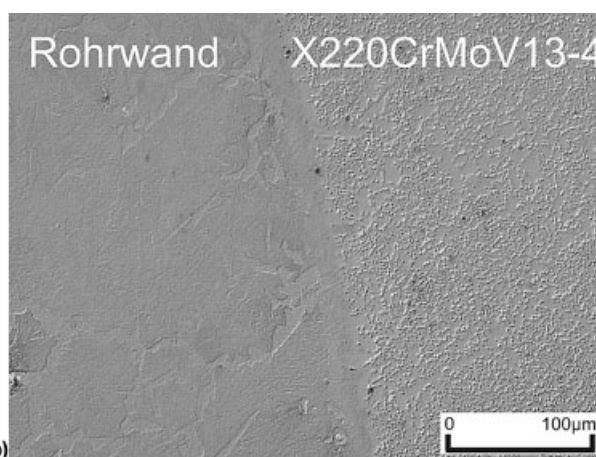


Fig. 16. Cross section through a sintered body with an inlay cooling tube made of structural steel after SLPS

Wird eine solche Sinterbeschichtung direkt aus der Sinterhitze gehärtet, ergibt sich der in *Abb. 15* dargestellte Makrohärteverlauf. Die Härte des Substrates ist mit 260 HV30 gering, während in der „Pufferlage“ aus X250CrNiMoV13-3-2 ein Wert von 600 HV30 gemessen wird. Die Schicht aus X250CrNiMoV13-3-2 mit Hartstoffzugabe erreicht Härtewerte von 622 HV30 und ist damit nach dem Härten wegen eines erhöhten Restaustenitanteiles nur unwesentlich härter als die „Pufferlage“. Ein nachfolgendes Anlassen im Bereich des Sekundärhärtemaximums vermag den Restaustenit umzuwandeln und Härten auf dem Niveau der MMC in *Abb. 10* zu erzeugen. Derartig beschichtete Bauteile könnten mit einsatzfähigen Schichteigenschaften beispielsweise in einem Vakuumabschreckofen kostengünstig produziert werden, der mit Stickstoffgas unter kontrolliertem Druck während der Aufheizphase und Haltezeit betrieben werden kann.

Das Supersolidus Flüssigphasensintern eignet sich in hervorragender Weise zur Herstellung von Werkzeugen mit Innen liegenden Kühlkanälen, wie sie beispielsweise für das Presshärten hochfester Automobilbleche aus 22MnB4 benötigt werden. Das Pulver sintert hier ebenfalls mit einer fehlerfreien Grenzfläche an, in die Pulverschüttung eingelegte, Stahlrohre an (*Abb. 16*). Dies ist ein großer Vorteil gegenüber der heute gängigen Technologie des Umgießens von Kühlkanälen, bei dem eine perfekte Anbindung auf der gesamten Stahlrohroberfläche nur schwer realisiert werden kann. Da das SLPS-Verfahren auch in konturierten ausgeschlitteten Sinterformen durchgeführt werden kann und somit unter Berücksichtigung des Sinterschrumpfes endformnahe Werkzeuge hergestellt werden können, wurde auch diese Verfahrensvariante mit der Bezeichnung SintTool zum Patent angemeldet [22].

Sollen Halbzeuge unter Umgehung des aufwändigen Fertigungsweges der PM-Stähle produziert werden, so eignet sich das SLPS gleichermaßen. Im Labor wurde hierzu ein Versuch durchgeführt, bei dem eine zylindrische Keramikform (\varnothing 30 mm) mit Stahlpulver gefüllt wurde. Beim Supersolidusintern schrumpft das Pulver von der keramischen Wand weg, so dass ein zylindrischer Körper kleineren Durchmessers mit glatter Oberfläche entsteht (*Abb. 17*). Eine industrielle Fertigung derartiger Halbzeuge erscheint möglich, in dem Metallrohre bzw. zylindrische Blechkapseln innen mit aus der Gießereitechnik bekannten keramischen Schichten beschichtet werden und entweder im Vakuumofen und Stickstoffgas oder in einer mit Stickstoff durchfluteten geschlossen

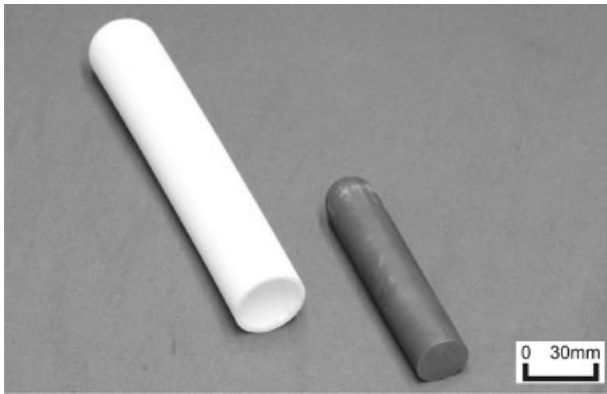


Abb. 17. Gesinterter zylindrischer Körper mit keramischer Sinterform

Fig. 17. Sintered cylindric body together with the ceramic sintering mold

Kapsel im offenen Ofen gesintert werden. Letztere könnte in einem nachfolgenden Umformschritt auf die gewünschten Halbzeugabmessungen gebracht werden.

4 Zusammenfassung und Ausblick

Das Supersolidus Flüssigphasensintern (SLPS) ist ein geeignetes Verfahren für die Verdichtung karbidreicher Kaltarbeitsstähle, wie sie für die Herstellung verschleißbeständiger Werkstoffe heute bereits in HIP-MMC verwendet werden. Mit Thermo-Calc® als Entwicklungsinstrument konnten die Sinterparameter der Matrixwerkstoffe im Vorfeld der Versuche abgeschätzt werden. Zudem war es möglich, den Einfluss von Stickstoff als Sinteratmosphäre zu untersuchen. Dieser senkt die Solidustemperaturen und somit die optimale Sinter Temperatur der betrachteten Werkzeugstähle erheblich, wodurch der Sinterprozess teils unter 1200°C durchgeführt werden kann. Die resultierenden Sintergefüge der Matrixstähle sind vergleichbar mit HIP-Gefügen, da sie eine fein disperse Verteilung der Karbide aufweisen und frei von eutektisch erstarrten Gefügebereichen sind. Aus den Stahlmatrices können durch das Einsintern von Hartstoffen, auch solchen, die keine Gleichgewichtsphasen in Verbindung mit einer Eisenmatrix darstellen, verschleißbeständige MMC hergestellt werden. Reaktive Hartstoffe erfordern entweder eine Anpassung der Prozessführung oder der Zusammensetzung des Matrixstahls. Ein breites Anwendungsspektrum ergibt sich durch die Möglichkeit, derartige Werkstoffe auch unter Schutzgas zu sintern, ohne einen Vakuumsinterofen verwenden zu müssen.

Die Anwendungsmöglichkeiten des Verfahrens und der entwickelten Sinterwerkstoffe sind vielfältig. Neben der Möglichkeit, Halbzeuge aus hoch verschleißbeständigem Material kostengünstig zu produzieren, stellt die Beschichtung von metallischen Substraten als Verschleißschutz eine Anwendung dar, die möglicherweise mit dem heute bekannten „HIP-clad-

ding“ konkurrieren könnte. Dazu muss es vor allem gelingen, die auftretende Sinterschrumpfung während der Beschichtung gezielt lenken zu können. Eine weitere Anwendung ergibt sich durch das Sintern endkonturnaher Bauteile wie z. B. Umformwerkzeugen. Dazu kann im ersten Prozessschritt durch eine Vorsinterung in einer geschichteten Form die Kontur vorgegeben werden, die schließlich im zweiten Schritt zu einem dichten Bauteil gesintert wird.

Literatur

1. W. Theisen, *Gefüge von Hartlegierungen*, in „*Hartlegierungen und -verbunde*“, Hrsg. H. Berns, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg **1998**.
2. W. Theisen, *Wear* **2001**, 250, 54.
3. M.M. Stack, D. Pena, *Wear* **1997** 203–204, 487.
4. H. Berns, *Hartlegierungen und -verbunde*, Springer Verlag, Berlin/Heidelberg **1998**.
5. E. Pagounis, V.K. Lindros, *Journal of Materials Engineering and Performance* **1997**, 6, 749.
6. E. Pagounis, V.K. Lindros, *Materials Science and Engineering A* **1998**, 246, 221.
7. Chuong van Nguyen, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr.192*, VDI-Verlag, Düsseldorf **1990**.
8. M. Schumacher, W. Theisen, *ZKG International Cement-Lime Gypsum* **1997**, 10, 529.
9. C. Willems, W. Graf, W. Theisen, *Stahl* **1998**, 6, 38.
10. W. Theisen, *Wear* **2001**, 250, 54.
11. H. Berns, *COBEM-Proc. 16th Brazil. Congr. Med. Eng. Ube-landia*, Nov. **2001**, 52.
12. R.M. German, *The International Journal of Powder Metallurgy* **1990**, 26, 23.
13. R.M. German, *International Conference on the Science, Technology and Applications of Sintering 2003*, Penn State University, Materials Research Institute, Pennsylvania, USA.
14. S. Gimenez, I. Iturriza, *Powder Metallurgy* **2003**, 46, 209.
15. C.S. Wright, A.S. Wronski, I. Iturriza, *Materials Science and Technology* **2000**, 16, 945.
16. I. Aguirre, S. Gimenez, S. Talacchia, T. Gomez-Acebo, I. Iturriza, *Powder Metallurgy* **1999**, 42, 353.
17. S. Weber, *Fortschritt-Berichte VDI, Reihe 5, Nr. 720*, VDI-Verlag, Düsseldorf **2006**.
18. S. Weber, W. Theisen, *Powder Metallurgy* **2006**, 49, 355.
19. S. Weber, W. Theisen, *Advanced Engineering Materials* **2007**, 9, 165.
20. A. Packeisen, W. Theisen, S. Weber: *Proceedings of the International Conference on Hot Isostatic Pressing, HIP'05*, **2005**, Paris, France.
21. Patentanmeldung 10 2006 032 593.1: Verfahren zur Herstellung von innere Kühlkanäle aufweisenden Werkzeugen.
22. Patentanmeldung 10 2005 059 429.8–24: Verfahren zur Herstellung von Verbunden durch SLPS.

Korrespondenz Autor:

Dr.-Ing. Sebastian Weber, Max-Planck-Institut für Eisenforschung, Werkstoffdiagnostik und Technologie der Stähle, Max-Planck-Str. 1, 40237 Düsseldorf, E-mail: weber@mpie.de

Eingegangen in endgültiger Form: 19. April 2007 T 155