

RUHR-UNIVERSITÄT BOCHUM

Advanced Materials Processing and Microfabrication

Pulvermetallurgie der Werkzeugstähle

Inhalt

- Einleitung
- Pulvererzeugung
- Pulvereigenschaften
- Kompaktierung (PM-HIP und PBF)
- Mikrostruktur (PM-HIP und PBF)
- Diffusionslegieren mit C
- Zusammenfassung
- Überprüfungsfragen
- Weiterführende Literatur

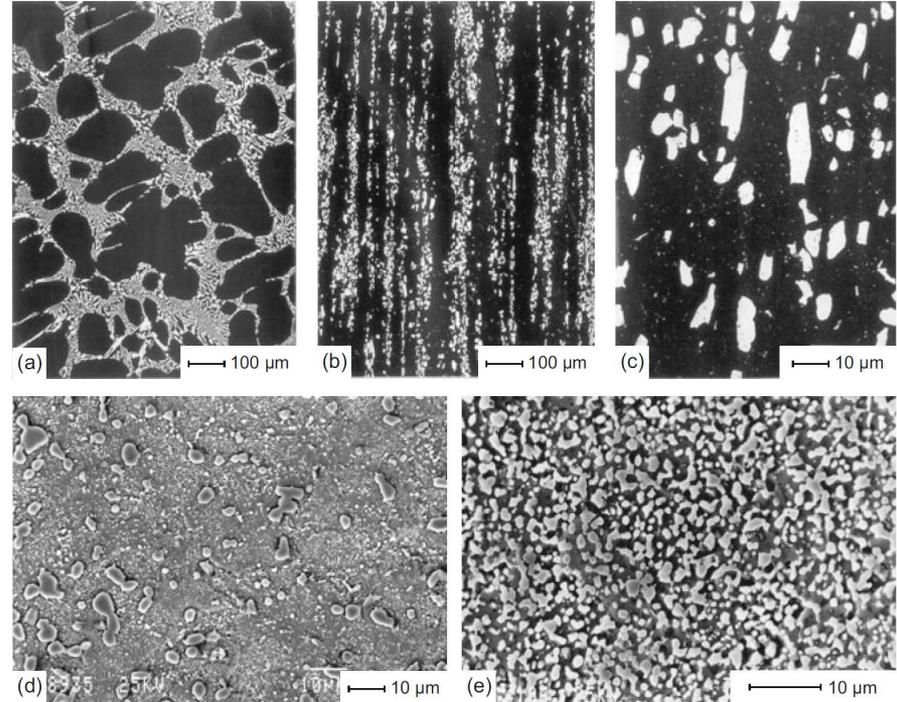


EINLEITUNG

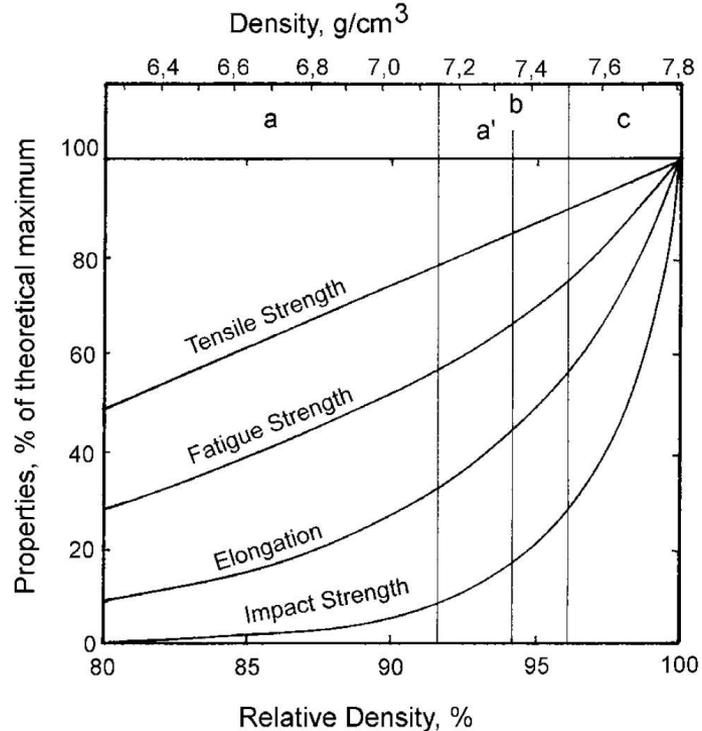
Einleitung

Warum überhaupt (vorlegierte) Pulver?

- Förderfähiges Halbzeug für bspw. PBF-LB/M
- Hohe Schüttdichte globularer Pulver vorteilhaft für PM-HIP
- Verringerte Größe der Gefügebestandteile:
Verbesserte Warmumformbarkeit
- Keine Makro-Seigerungen im Bauteil
- Keine kristallografische Textur (im Zustand as-HIP)
- Möglichkeit der Erzeugung von Pseudolegierungen
- Höhere Hartphasengehalte in Werkzeugstählen
- [...]



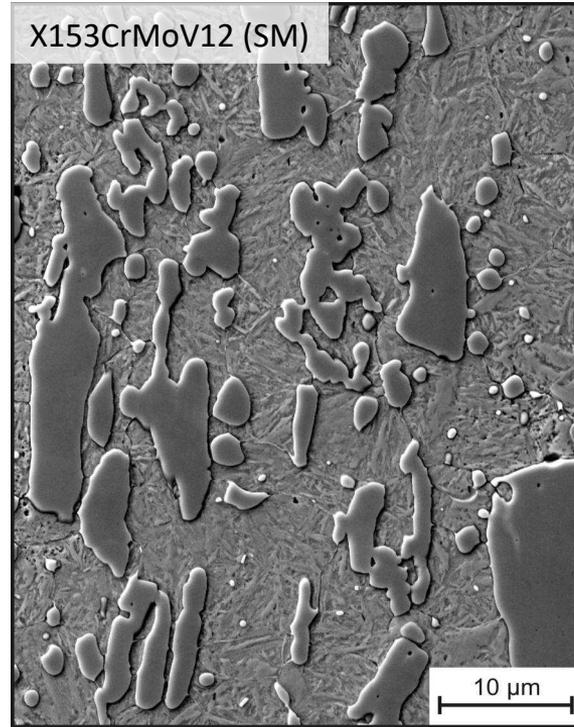
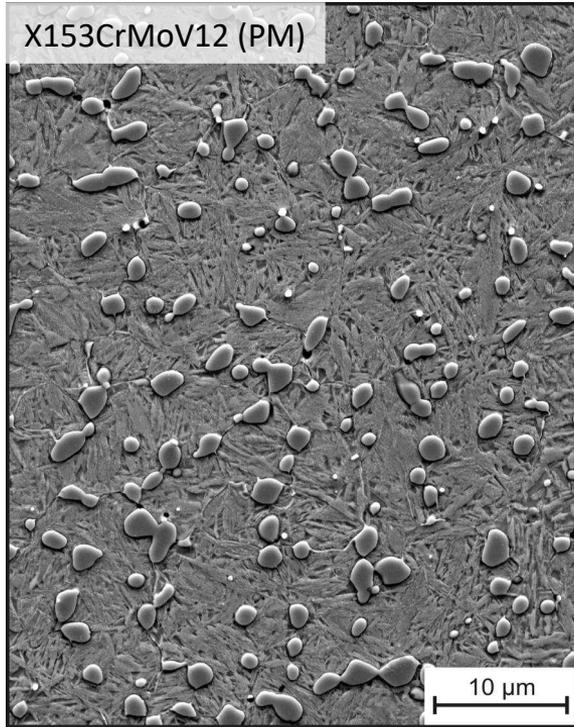
Zusammenhang Dichte/Eigensch.: klassische PM



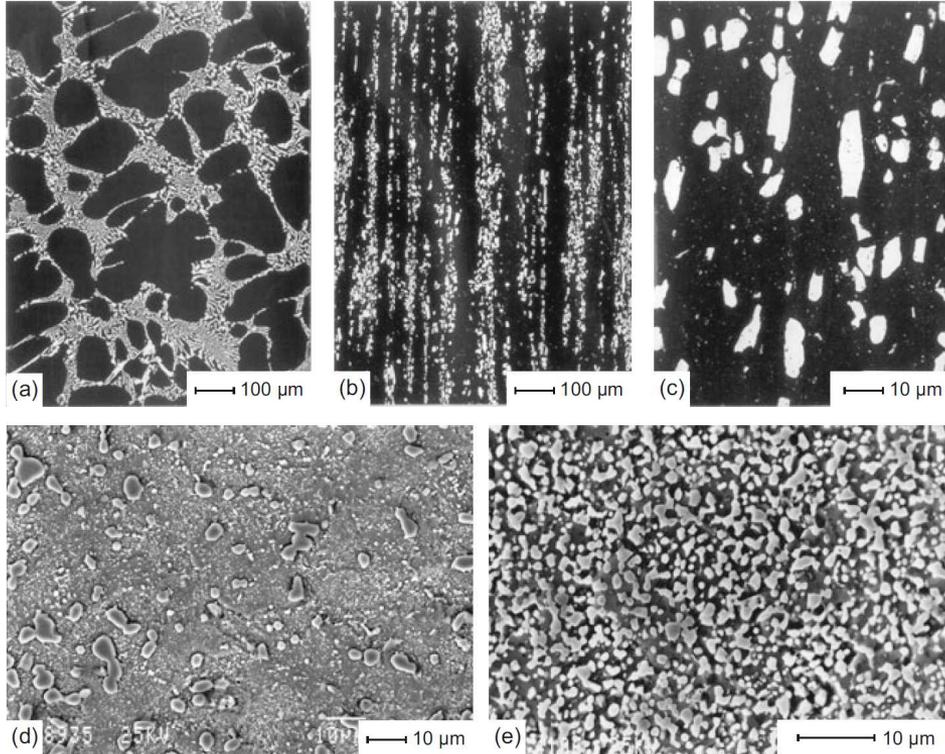
- In der „klassischen“ Pulvermetallurgie liegt i.d.R. eine Restporosität vor.
- Mechanische Eigenschaften von Sinterteilen weisen – bei gleichem Werkstoff und gleichem Wärmebehandlungszustand – eine erhebliche Abhängigkeit von der Dichte auf.
- Poren spielen bei (Werkzeug)-Stählen, die mittels PM-HIP gefertigt wurden, keine Rolle: a) 100%ige Verdichtung durch HIP und b) zusätzliche Warmumformung zu einem Halbzeug
- Wenn in PM-HIP-Halbzeug Poren auftreten, sind diese unerwünscht und stammen bspw. von eingeschlossenen Gasen (v.a. Argon). Poren und Mikrolunker finden sich ebenso in AM-Material.

Design and Mechanical Properties, Höganäs Handbook for Sintered Components (2015)

Einleitung: Schmelzmetallurgie vs. Pulvermetallurgie



Einleitung: Schmelzmetallurgie vs. Pulvermetallurgie



Karbide in ledeburitischen Werkzeugstählen:

(a) bis (c) X210CrW12

(d) X153CrMoV12

(e) X230CrVMo13-4

(a) Netzwerk aus eutektischen M_7C_3 -Karbiden (hell) um die primär erstarrten Dendriten im Gussblock.

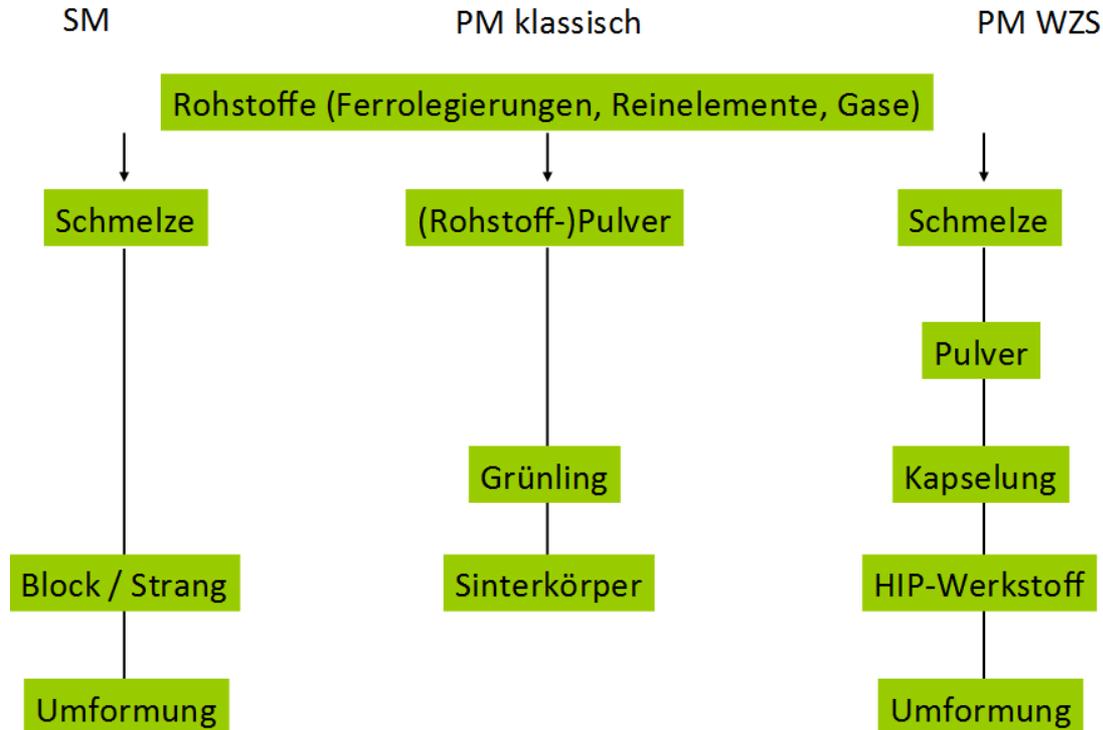
(b) Nach der Warmumformung sind die Karbide in Stabachse zeilig gestreckt.

(c) Ein hoher Umformgrad bewirkt eine Dispersion ausgerichteter Karbide.

(d) Nach dem Sprühkompaktieren und Umformen mit feineren M_7C_3 -Karbiden ($< 10 \mu\text{m}$) und wegen des geringen Umformgrades geringer Zeiligkeit.

(e) Dispersion von M_7C_3 -Karbiden ($< 5 \mu\text{m}$) nach PM-HIP.

Einleitung: Vergleich der Prozessrouten



PULVERERZEUGUNG

Pulverherstellung und Formgebung

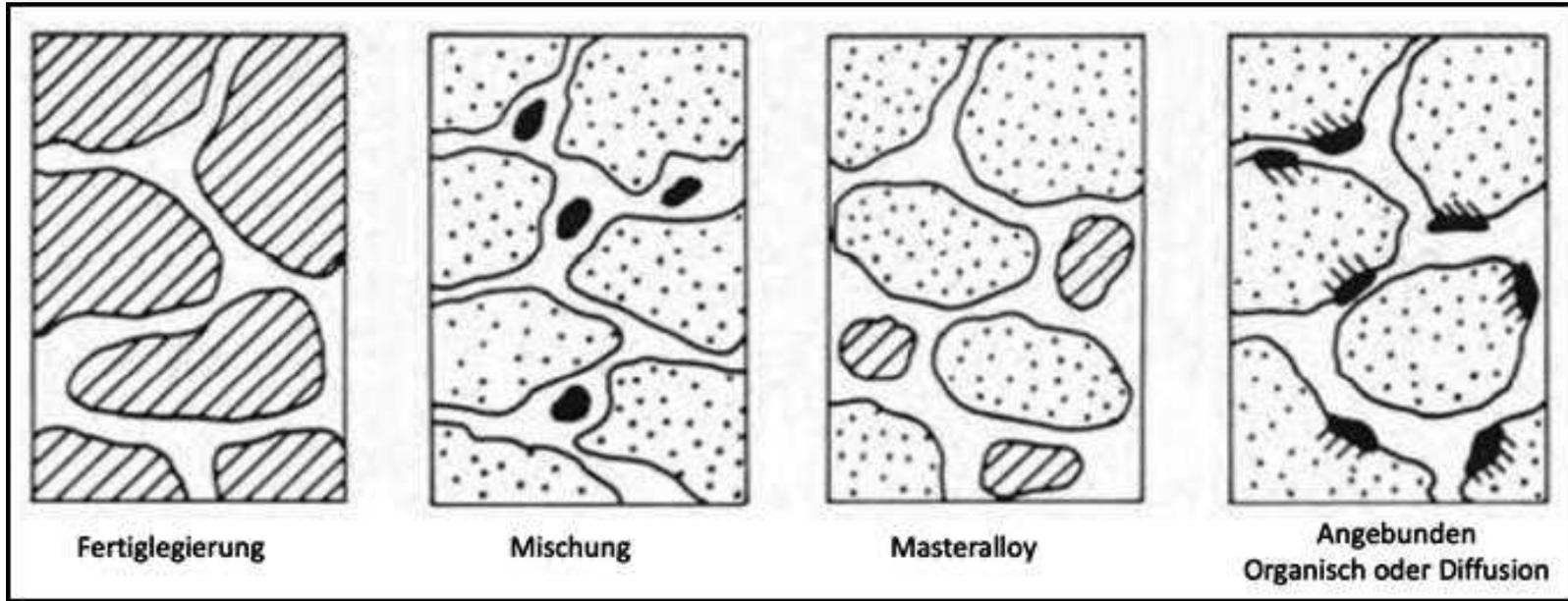
Vier Pulverarten

- | | |
|---|-------------------|
| 1. Ferrolegierungen / Reinelemente (Presskraft ↓) | [MISCHUNG] |
| 2. teilweise vorlegiert (z.B. C) | [MASTERALLOY] |
| 3. vollständig vorlegiert (Presskraft ↑) => Werkzeugstahl | [FERTIGLEGIERUNG] |
| 4. „Anlegiert“ oder „Angebunden“ | [ANGEBUNDEN] |

Formgebung durch

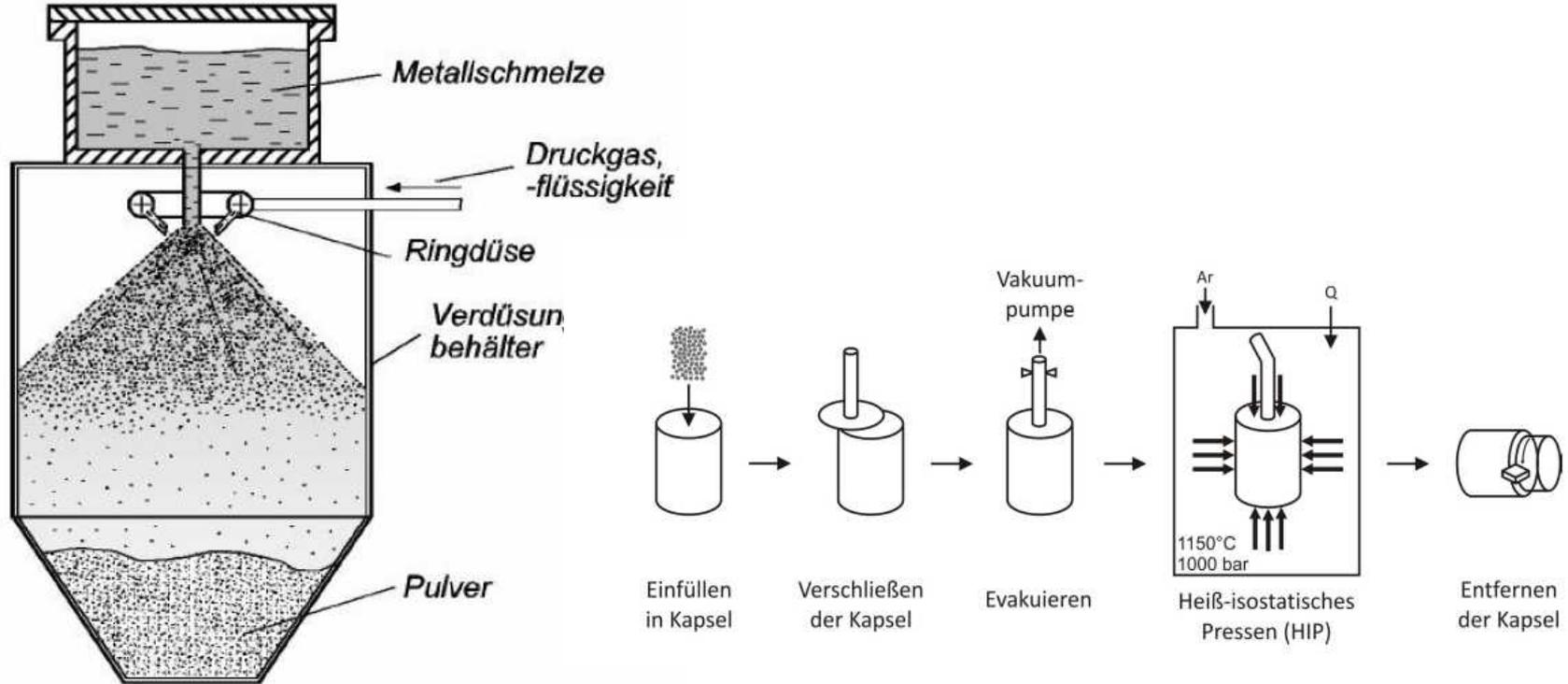
- Schüttsintern (z.B. keramische Form)
- PM-Spritzguss (MIM, metal injection moulding)
- Kalt Isostatisches Pressen (CIP, cold isostatic pressing)
- Uniaxialpressen
- Kapseln in Blech für PM-HIP (*Standardverfahren für PM-Werkzeugstähle*)
- Additive Fertigungsverfahren (bspw. PBF, DED)

Einleitung: Pulverarten in der Pulvermetallurgie

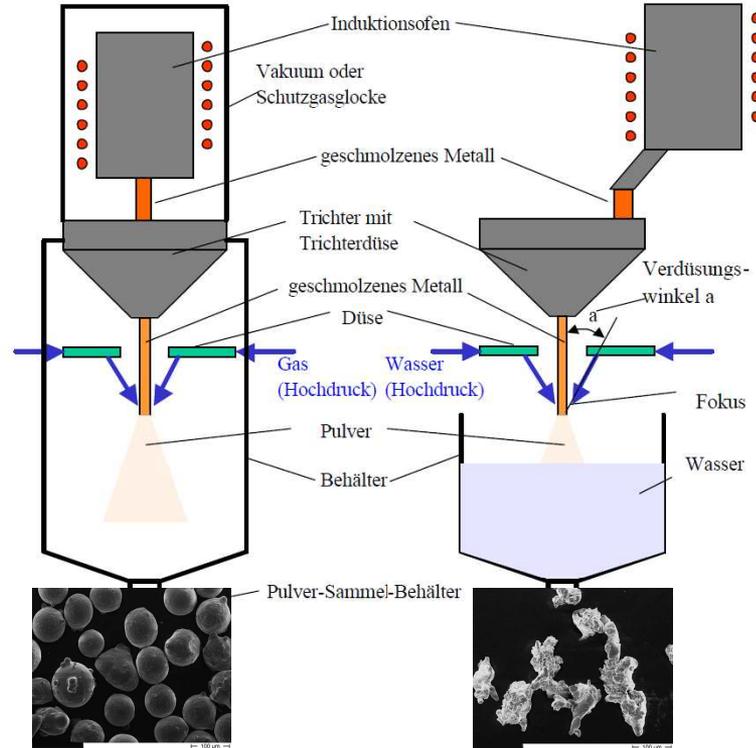


V. Arnhold, Tagungsband Hagener Symposium (2021)

PM-HIP Prozessübersicht: Von der Schmelze zum Halbzeug

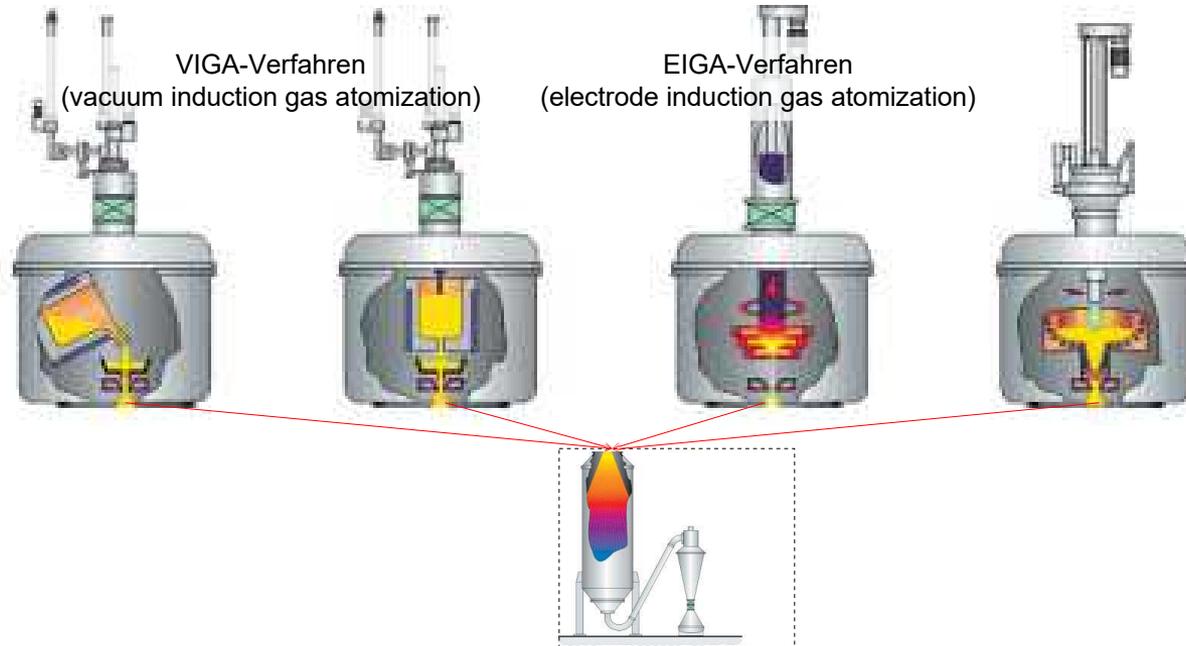


Pulverherstellung: Wasser- vs. Gasverdüsung



Pulverherstellung

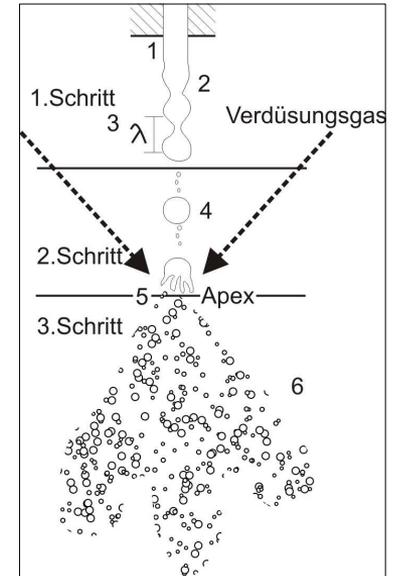
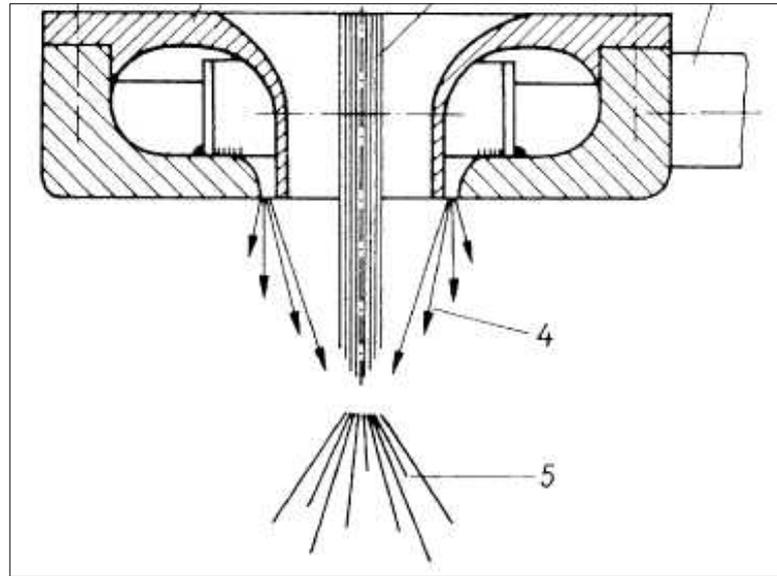
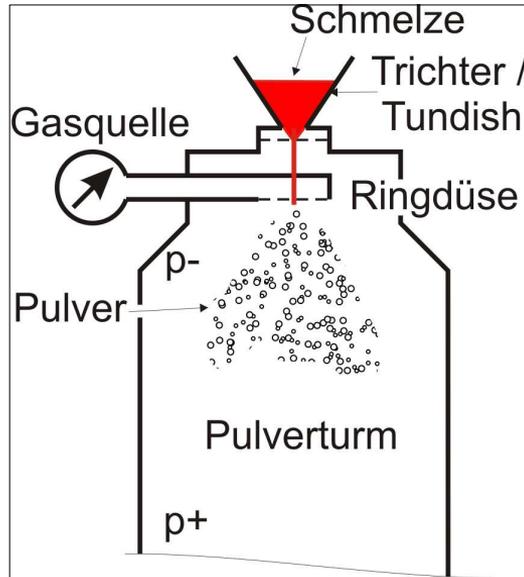
Technisch etablierte Verfahren für hochwertige, vorlegierte Pulver



- Inertgas (Ar oder N₂) zerteilt den Schmelzstrahl.
- Die Erstarrung der Schmelztropfen erfolgt während des Absinkens im Pulverturm.
- Abkühlrate und Erstarrungsgeschwindigkeit sind daher abhängig von der Größe eines Pulverkorns

Pulverherstellung

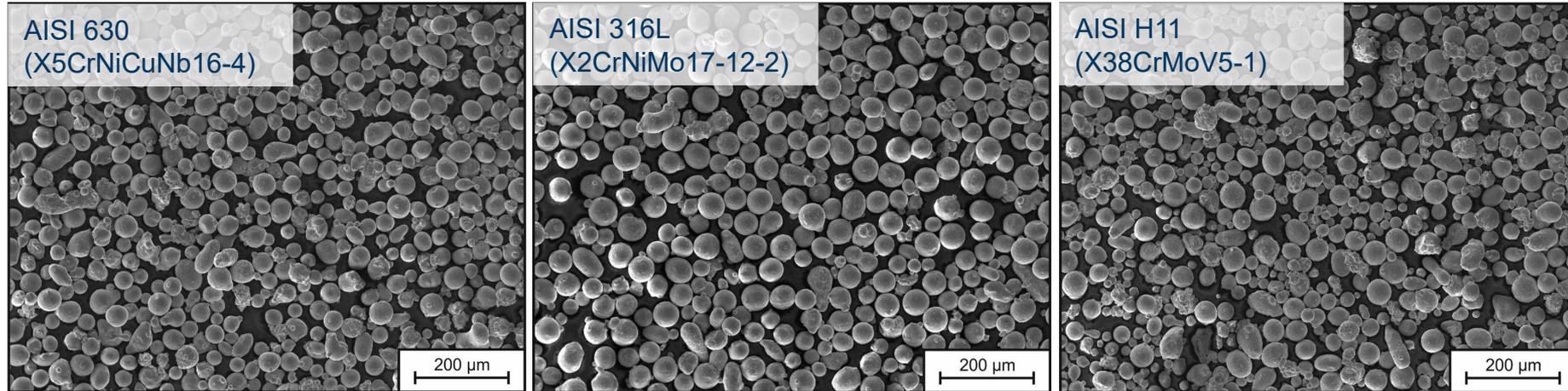
Technisch etablierte Verfahren für hochwertige, vorlegierte Pulver



Quelle: I. Hoffmann, Diplomarbeit, RUB (2011)

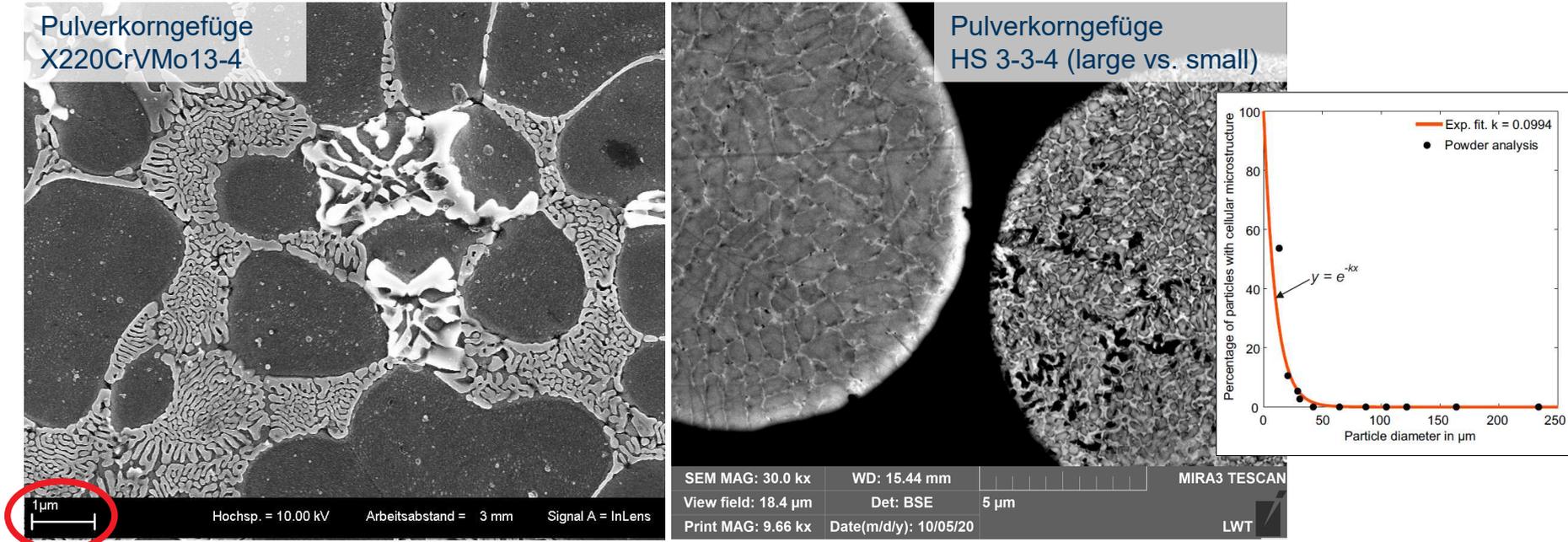
Pulverherstellung

Drei Beispiele inertgasverdüster Pulver auf Fe-Basis



Pulverherstellung

Wie sieht das Gefüge eines Pulverkorns nach der Gasverdüsung aus?



doi: 10.1016/j.matdes.2021.109925

Pulverherstellung: Gasauswahl

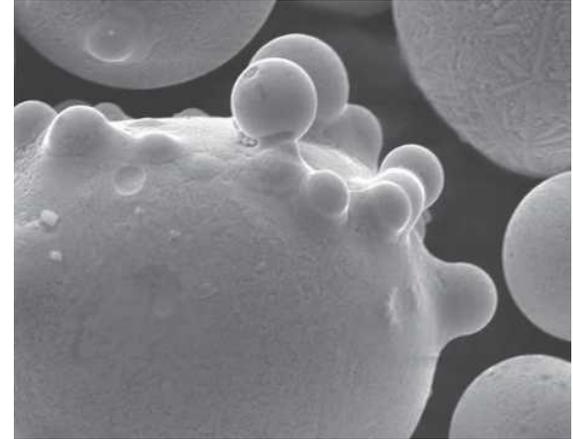
- Drei Inertgase von technischer Relevanz: Argon, Stickstoff, Helium
- Alternative: Luft und Wasser (Vorteile / Nachteile ?)
- Auswahlkriterien: Kosten, Legierungszusammensetzung, Abkühlrate

- Stickstoff: billig, in bestimmten Fällen reaktiv, moderate Wärmeleitung
- Argon: teurer als N₂, inert, schlechte Wärmeleitung
- Helium: sehr teuer, inert, höchste Wärmeleitung

Gas	Gewicht [g/mol]	Wärmeleitf. bei RT [W/m*K]	Dichte bei 0°C [g/l]
Stickstoff	28	0,026	1,251
Argon	40	0,018	1,784
Helium	4	0,15	0,1785

Pulverherstellung: Vermeidung von Satelliten

- Pulver sollten nach Inertgasverdüsung eine sphärische Form aufweisen zur Gewährleistung guter Fließfähigkeit und hoher Schüttdichte
- Oberflächenspannung führt zur Einformung der Schmelztropfen
- An großen Pulverpartikeln anhaftende, kleinere Partikel werden als „Satelliten“ bezeichnet. Satellitenanteil nimmt bei feinen Pulvern zu.
- Fall A: flüssiges kleines Teilchen trifft großes festes Teilchen => „splatting“
- Fall B: festes kleines Teilchen trifft großes teilflüssiges Teilchen => „satelliting“



Technische Lösung zur Verringerung der Satellitenbildung:

- Vermeidung von Staubbildung durch Änderung der Verdüsungsgeometrie
- Vorgehen: Absaugen von Prozessgas aus dem Verdüsungsturm, Staubabscheidung und Wiedereinleitung über einen äußeren Ring
- Effekt: Reduktion Staubanteil im Verdüsungsturm und Erzeugen eines Schildes aus sauberem Gas um den Sprühkegel

PULVEREIGENSCHAFTEN

Pulvereigenschaften

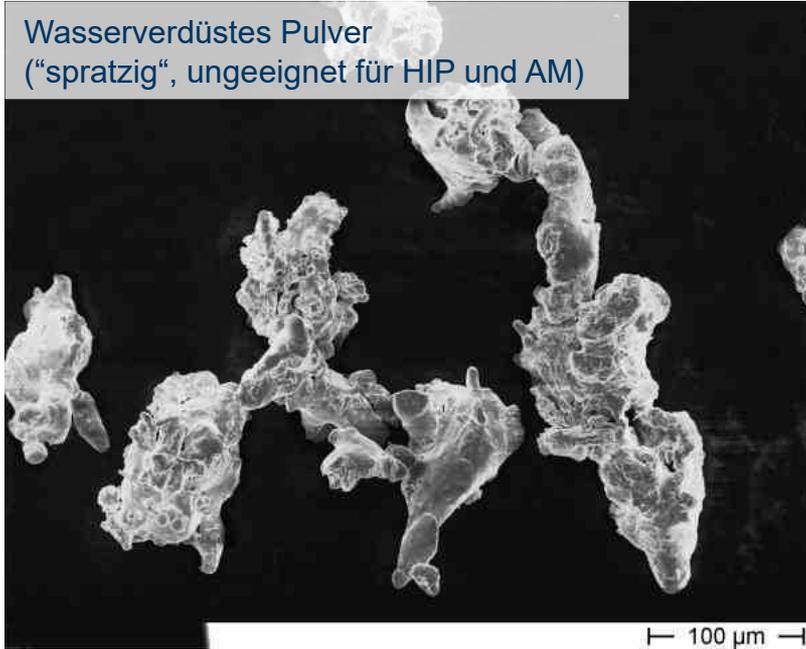
Welche Eigenschaften sind relevant für die Weiterverarbeitung?

- Chemische **Zusammensetzung**: Einhaltung der SOLL-Analyse, i.d.R. nach Norm
- Gehalt an **Begleitelementen**, v.a. Sauerstoff (hochwertige Fe-Basispulver mit <100 ppm O)
- **Sphärizität**: Eine möglichst ideale Kugelform verbessert u.a. die Fließfähigkeit
- **Fließfähigkeit**, bspw. durch Hall-Flowmeter oder Rotating-Drum-Test ermittelt
- Geringer Anteil an **Satelliten** verbessert die Fließfähigkeit
- **Pulverkorngrößen und -verteilung** sind entscheidend für Prozessfähigkeit
- **Schüttdichte** entscheidet über Schrumpfung während HIP und PBF-LB/M
- Hohes **Absorptionsvermögen** ($f(\lambda_{\text{LASER}})$) von Vorteil für PBF-LB/M
- Gehalt an Elementen mit hohem **Dampfdruck**, z.B. Mn, wichtig für LE-Verluste während PBF-LB/M
- **Thermophysikalische Eigenschaften** u.a. wichtig für Prozesssimulation

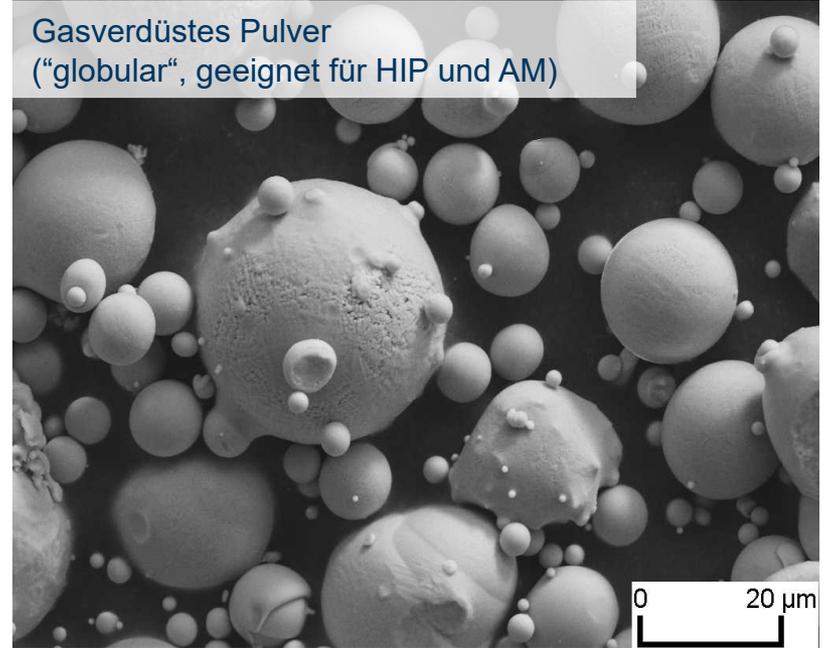
Pulvereigenschaften

Sphärizität / Satelliten

Wasserverdüstertes Pulver
("spratzig", ungeeignet für HIP und AM)



Gasverdüstertes Pulver
("globular", geeignet für HIP und AM)



Pulvereigenschaften

Wärmeleitfähigkeit von Schüttungen metallischer Pulver

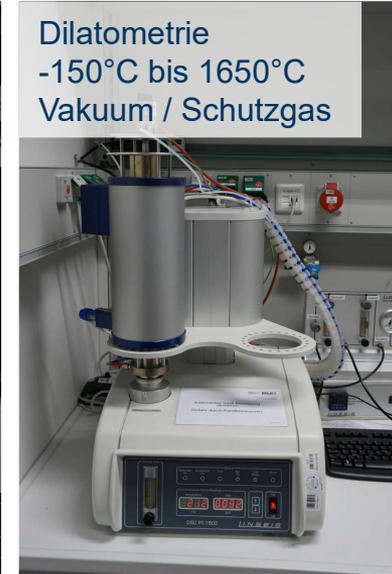
Laser Flash Analyse
-150°C bis 1000°C
He-Atmosphäre



Differenzthermoanalyse
RT bis 1650°C
Dyn. He-Atmosphäre



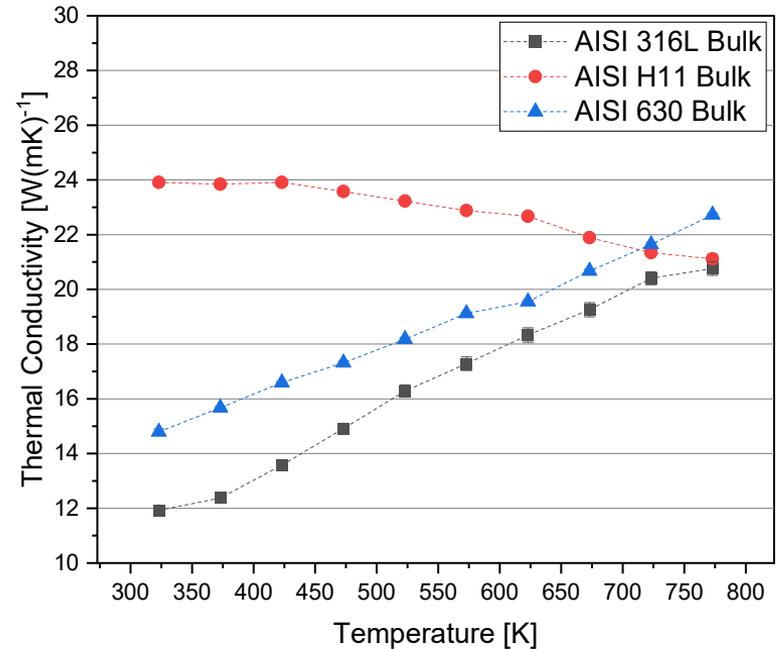
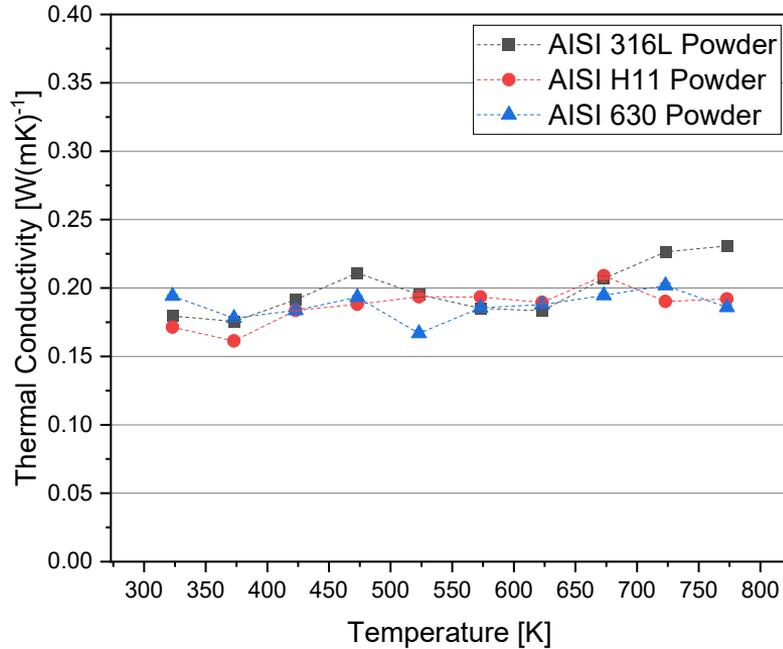
Dilatometrie
-150°C bis 1650°C
Vakuum / Schutzgas



Wärmeleitfähigkeit: $\lambda(T) = a(T) * \rho(T) * c_p(T)$

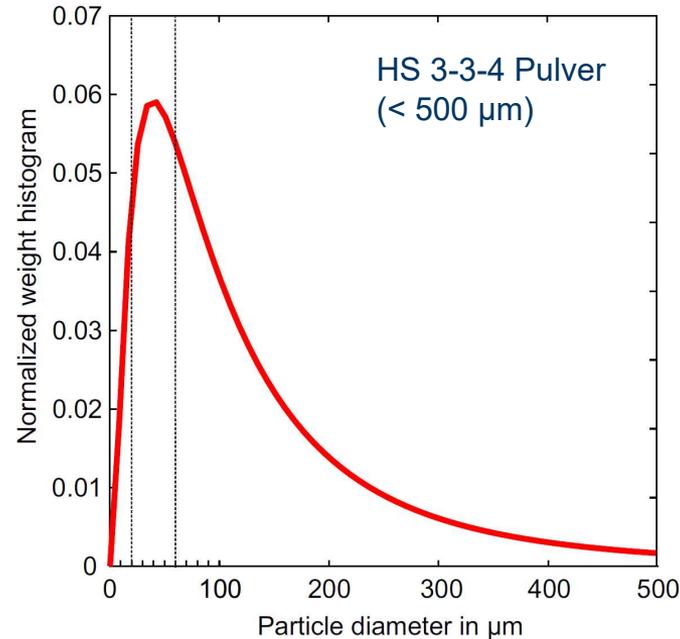
Pulvereigenschaften

Wärmeleitfähigkeit: Pulver vs. Bulk der zuvor gezeigten Fe-Basispulver



Pulvereigenschaften

Welche Pulver eignen sich für HIP, welche für AM?



- Abbildung zeigt die (normalisierte) Massenverteilung eines inertgasverdünsten HS 3-3-4 – Pulvers, abgesiebt auf $< 500 \mu\text{m}$
- Die Partikelverteilung (Anzahl oder Masse) gasverdünster Metallschmelzen ist nicht normalverteilt.
- Das gesamte Pulver $< 500 \mu\text{m}$ kann für PM-HIP genutzt werden.
- Für PBF-LB/M wird üblicherweise Pulver $20 < d < 60 \mu\text{m}$ verwendet (siehe gestrichelte Linien), also nur ein relativ geringer Anteil der Gesamtpulvermenge.
- Geringe Ausbringung von PBF-LB/M-Pulver ökonomisch und ökologisch nachteilig.
- Verteilung lässt sich technisch beeinflussen, um spez. Ausbringung zu erhöhen, z.B. durch LE-Zugaben, Veränderung der T der Schmelze, Verdüsung mit Heißgas etc.

doi: 10.1016/j.matchar.2019.109872

Pulvereigenschaften

Siebanalyse	Gibt den Anteil der verschiedenen Korngrößen am Ganzen an. Kleine Teilchen sintern schneller, sind aber schlechter pressbar.
Fließvermögen	Ist für die Füllzeit des Werkzeuges von Bedeutung. Gut rieselfähig sind kompakte Teilchen regelmäßiger Gestalt, kleine schlechter als große. Durch Granulieren wird das Verhalten schlecht fließfähiger Pulver verbessert.
Fülldichte	Quotient aus Masse/ Volumen des abgefüllten Pulvers. Ihre Konstanz ist wichtig für die Toleranzen in Pressrichtung.
Pressbarkeit	Die Pulver sollen bei niedrigem Pressdruck (Standmenge) eine hohe Pressdichte im Pressteil ergeben. Die Reibung wird durch die Zugabe von 1% Zinkstereat als Festschmierstoff vermindert (vergast beim Sintern).
Presskörperfestigkeit	(Grünfestigkeit) bezieht sich auf den Zustand vor dem Sintern. Sie ist hoch bei zerklüfteten Pulverteilchen, die zu Teilen mit niedriger Dichte verarbeitet werden (z.B. Sinterlagern). Kompakte Teilchen verklammern sich gering (Gefahr des Kantenausbrechens).

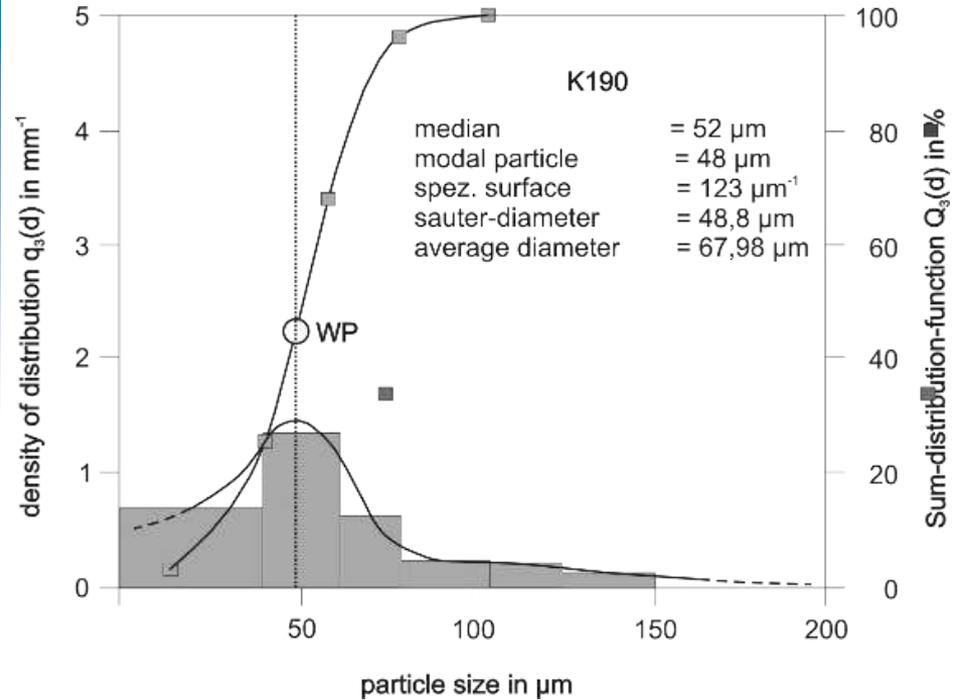
Kontrollfragen

Warum versintern kleine Teilchen/Pulverpartikel besser als große ?

Was bedeutet „granulieren“ ?

Beurteilen Sie die „Grünfestigkeit“ von gas- und wasserverdüstetem Pulver !

Pulvereigenschaften: Siebanalyse



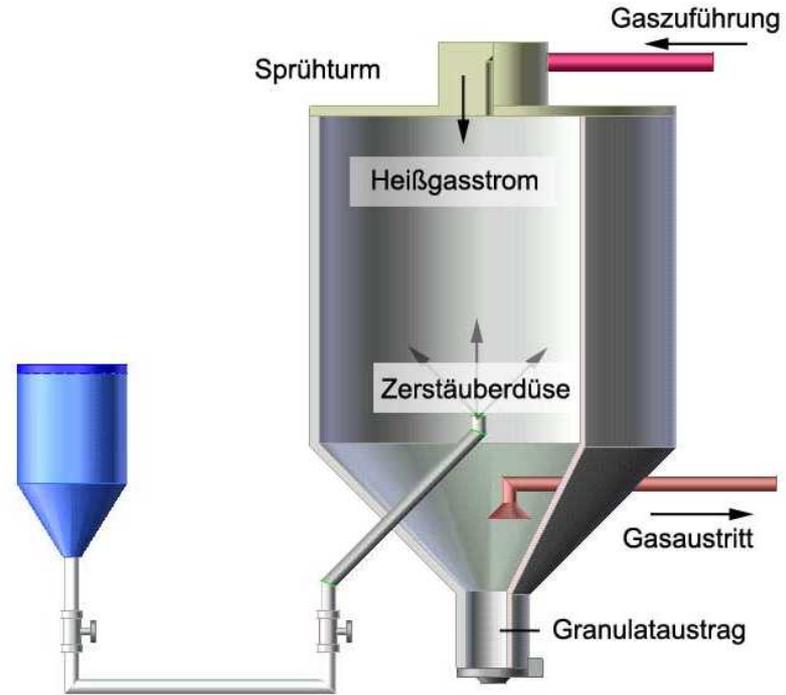
Granulation durch Sprühtrocknen

Bei schlechter Fließfähigkeit:

- Mischen von Pulver mit z.B. Aceton/ Alkohol
- Mahlen im Attritor
- Zugabe von Paraffin oder ähnlichen Presshilfsmitteln
- Trocknung und Granulation im Sprühturm

Kontrollfrage

Für welche Verfahren werden fließfähige Pulver benötigt?



Fülldichte, Pressbarkeit und Fließfähigkeit



Bestimmung der Fülldichte (Fließverhalten)
nach ISO 3923
Definierter Trichter & Bohrung
Messung der Fließzeit für 50g Pulver

- Schüttdichte wichtiges Maß für Fertigung
- Pressbarkeit für gasverdünste, vollständig vorlegierte Pulver aus Werkzeugstahl fast nicht vorhanden
 - hohe Presskräfte
 - große Menge an Presshilfsmitteln notwendig
 - kaum Grünfestigkeit
- Pressbarkeit besser bei wasserverdünsten Pulvern
- Gute Fließfähigkeit erforderlich für Pulverförderung, bspw. für DED-Prozesse

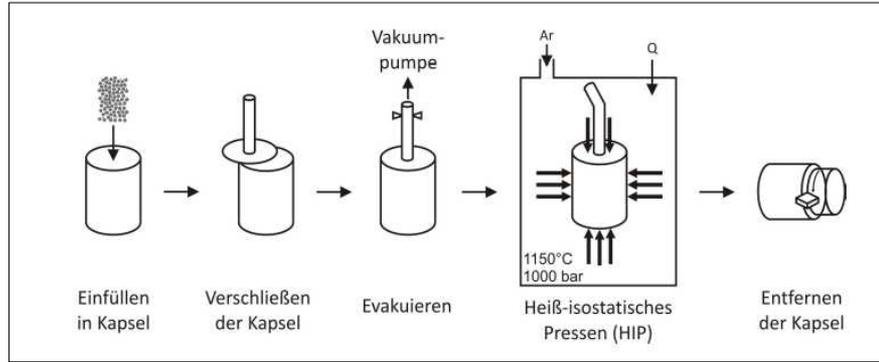
KOMPAKTIERUNG

Kompaktierung

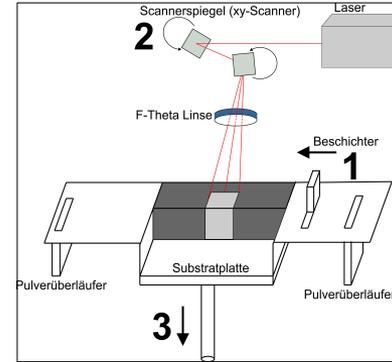
- Schutzgassintern
- Vakuumsintern
- (uniaxiales) Heißpressen
- Sinterschmieden / Pulverschmieden
- Pulverstrangpressen
- Sprühkompaktieren
- Flüssigphasensintern & Super-Solidus Flüssigphasensintern
- Directed Energy Deposition (DED)
- **Laser Powder Bed Fusion (PBF-LB/M)**
- **Heiß-Isostatisches Pressen**
- [...]

Kompaktierung

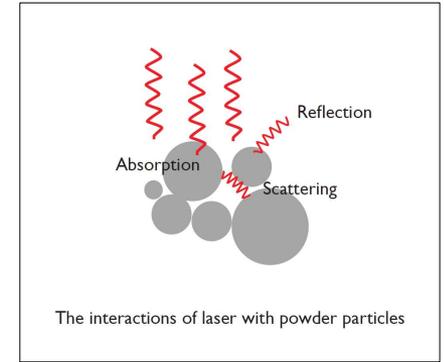
HIP und PBF-LB/M



- Pulver oder Pulvermischungen werden gekapselt.
- Pulver auf Substrat => „HIP-Cladding“.
- Kapseln müssen gasdicht sein.
- Schrumpfung ΔV von ca. 30-40%, abh. Schüttdichte
- 100% der theoretischen Dichte werden erreicht.

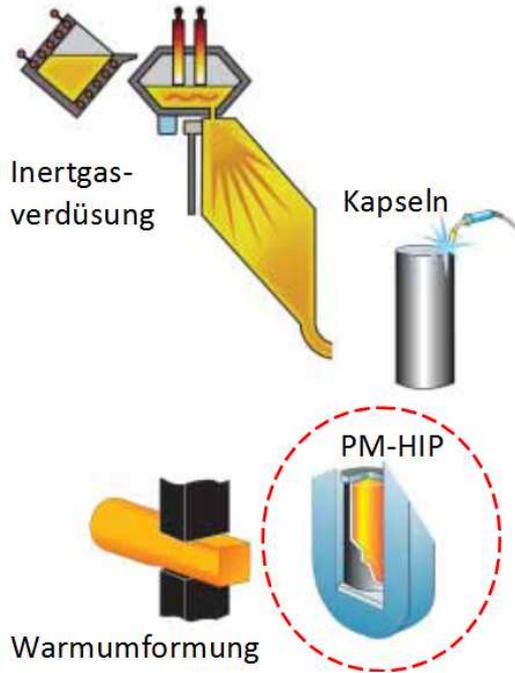


- Pulverbettverfahren bislang am weitesten verbreitet.
- Lageweises Aufbringen einer Pulverschicht, $h \sim 50 \mu\text{m}$
- Lokales Umschmelzen, meist mit Laserstrahlung
- Bauteile nicht 100% dicht; i.d.R. defektbehaftet
- Post-Processing teils/oft notwendig



Quelle: EPMA

Kompaktierung: HIP



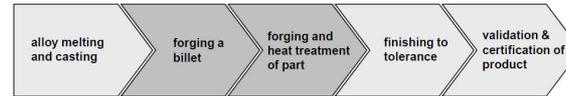
- Heiß Isostatisches Pressen (**H**ot **I**sostatic **P**ressing)
- Ofendurchmesser innen von 50 bis etwa 1500 mm
- Gasdruck von 1 bis 3000 bar (300 MPa)
- Temperaturen bis 2500°C
- Einsatz für PM-HIP, das Nachverdichten von Bauteilen und die endformnahe Fertigung
- Neue Entwicklungen in der HIP-Anlagentechnik erlauben hohe Abkühlraten (*vgl. VL und Ü „Ni-Basis“*)

Kompaktierung: HIP

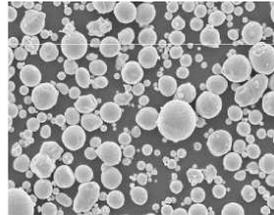


forging route

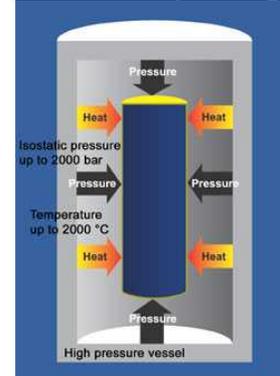
P/M - HIP can also be used for manufacturing of forging billets



manufacturing of alloy powder by gas atomisation



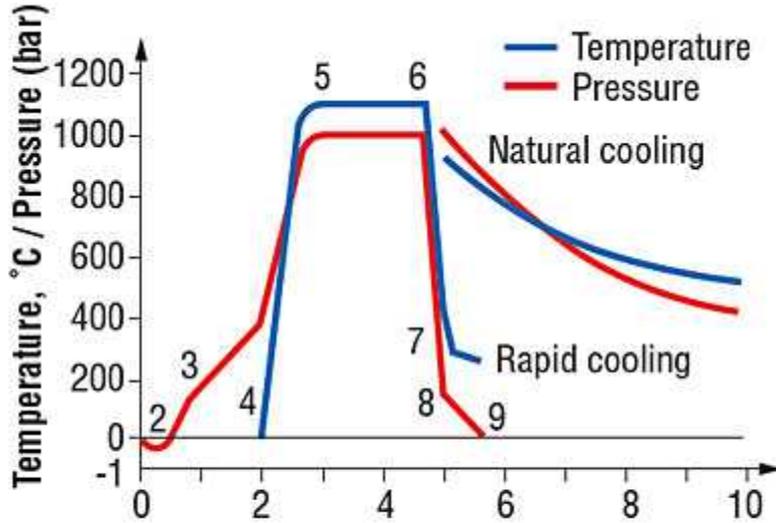
powder consolidation by hot isostatic pressing



near net shaped product



Kompaktierung: HIP



1. Vacuum
2. Equalization
3. Pumping
4. Heating
5. Holding
6. Cooling
7. Equalization
8. Backpumping
9. Release

Nachteile der HIP-Technologie:

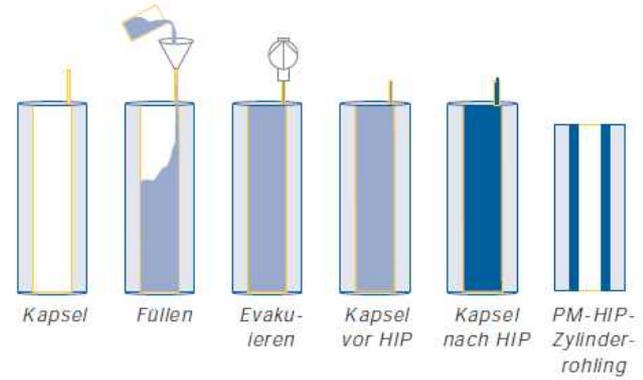
- Hohe Anlagenkosten
- Geringe Abkühlrate nach HIP-Zyklus im Falle „normaler“ HIP-Anlagen ohne Schnellkühlung
- Abkühlung zügiger durch Schnellkühlsysteme bis hin zur Eignung für Abschreckvorgänge
- Mechanische oder chemische Entkapselung
- Separate Wärmebehandlung
- Aufwendige Kapseltechnik
- Gefahr undichter Kapseln („Argon-Schuss“)
- Begrenzte Anlagengröße

Kompaktierung: HIP

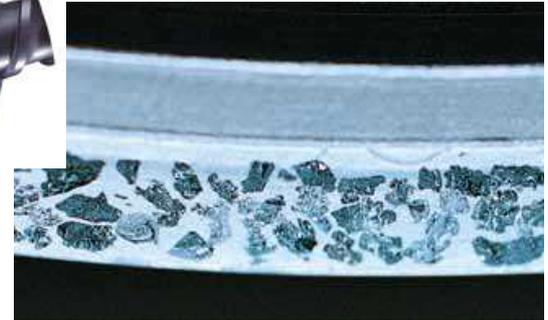
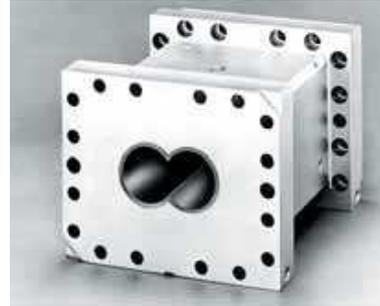
Anwendungsbeispiele der HIP-Technologie im Allgemeinen

- Offshore-Technik: kompliziert geformte Bauteile, Ventilgehäuse etc., z.B. aus PM-Duplexstahl
- Medizin: Halbzeug aus Co-Leg. z.B. für Implantate
- Luftfahrt: Turbinenscheiben aus Ni-Legierungen
- Maschinenbau: Halbzeug aus Werkzeugstahl, Innenbeschichtung von Kunststoffextrudern durch HIP-Cladding, near-net shape HIP zur Reduzierung des Zerspanvolumens der Nachbearbeitung
- Fertigung von Kernbrennstäben
- Nachverdichten von technischen Keramiken, gegossenen Zylinderblöcken, Diamantwerkzeugen, Hartmetall etc.

Kompaktierung: HIP



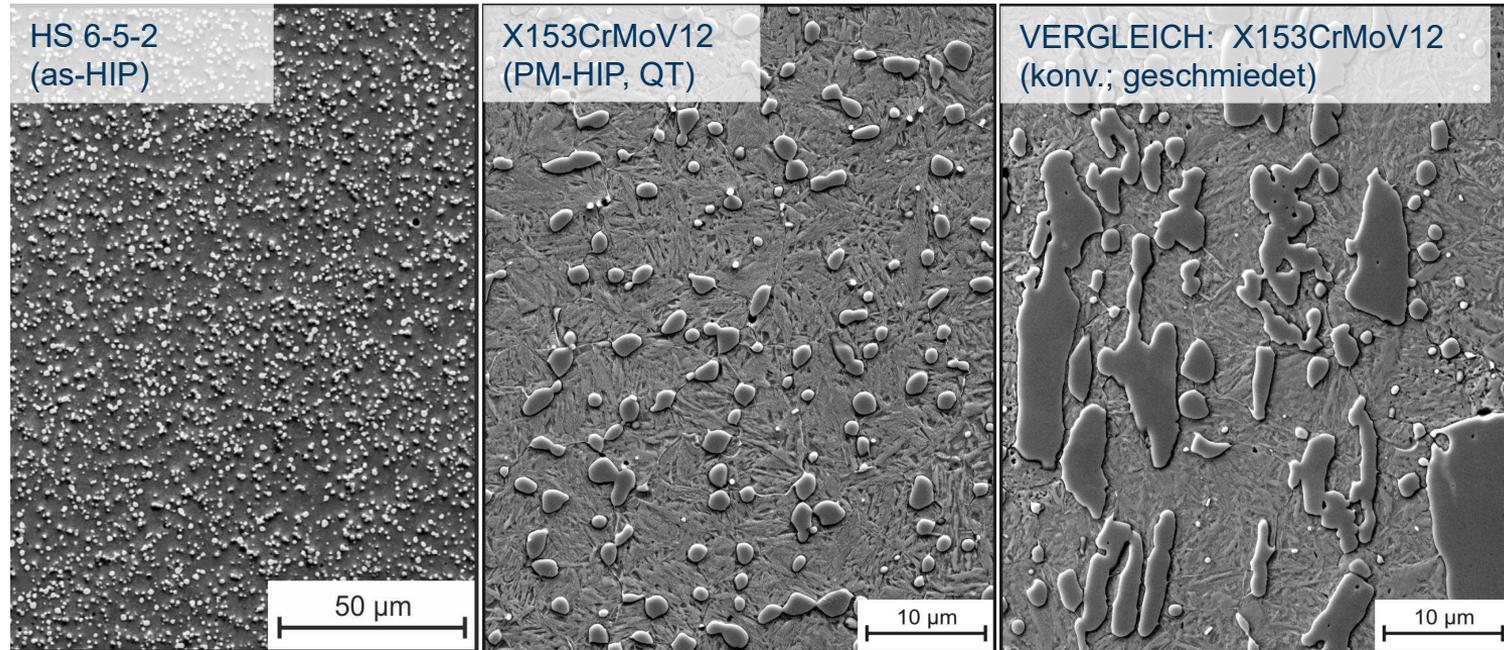
Kompaktierung: HIP



MIKROSTRUKTUR NACH HIP UND PBF

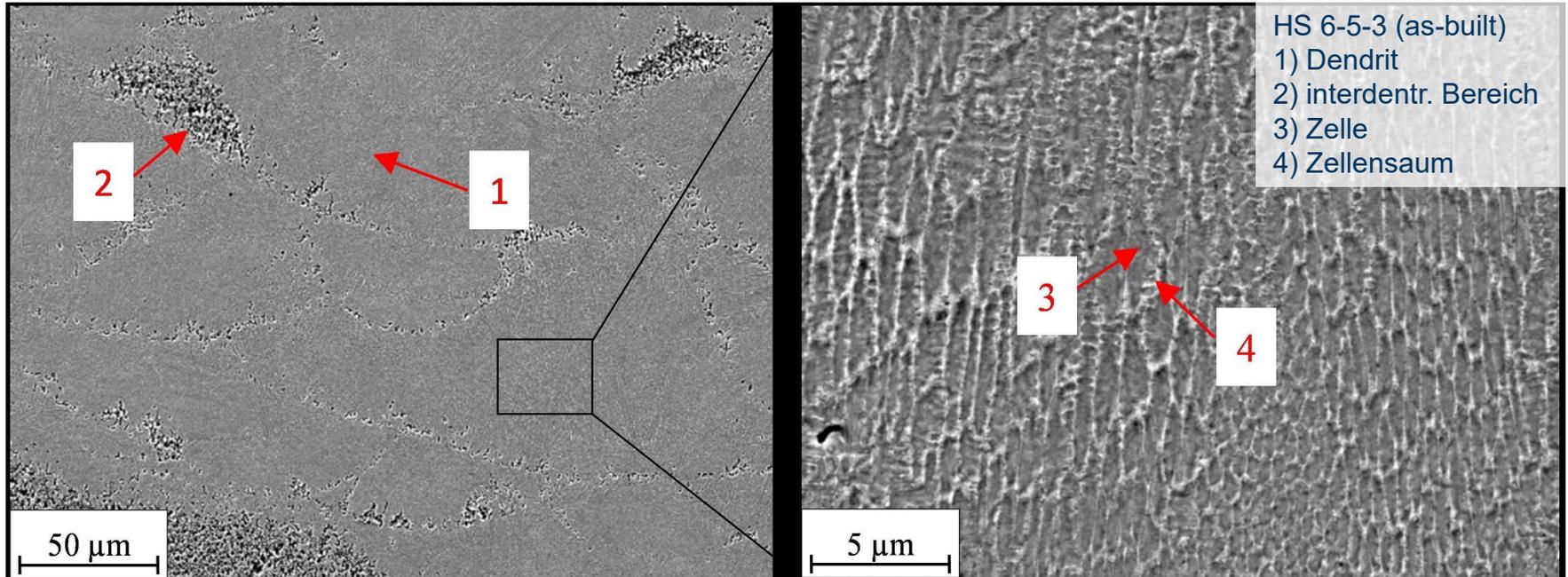
Mikrostruktur

Wie sieht die Mikrostruktur nach der HIP-Verarbeitung aus?



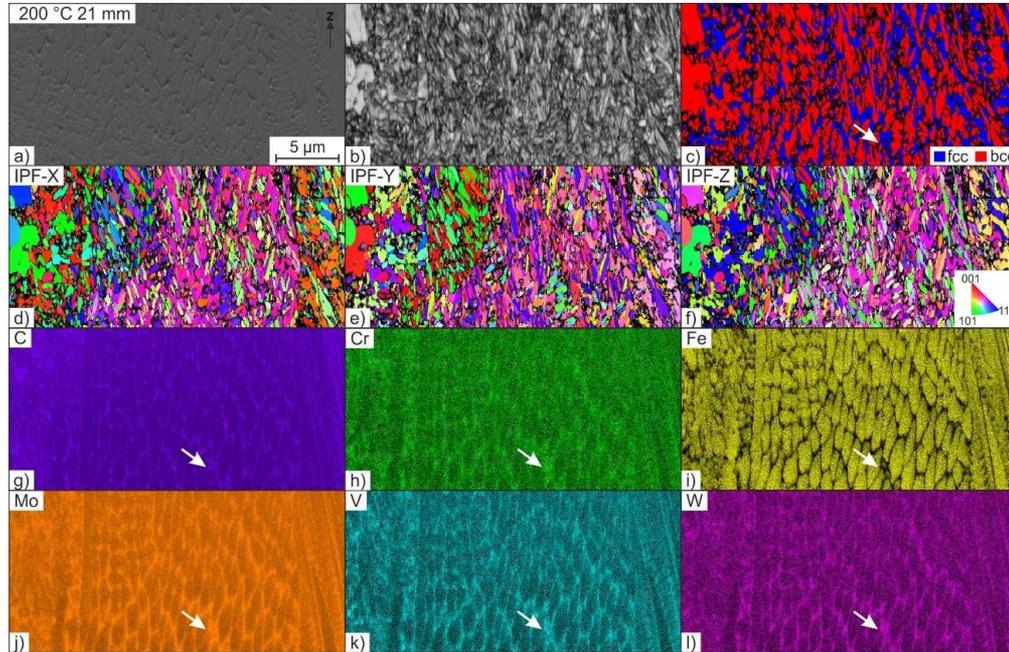
Mikrostruktur

Wie sieht die Mikrostruktur nach der PBF-LB/M-Verarbeitung aus?



Mikrostruktur

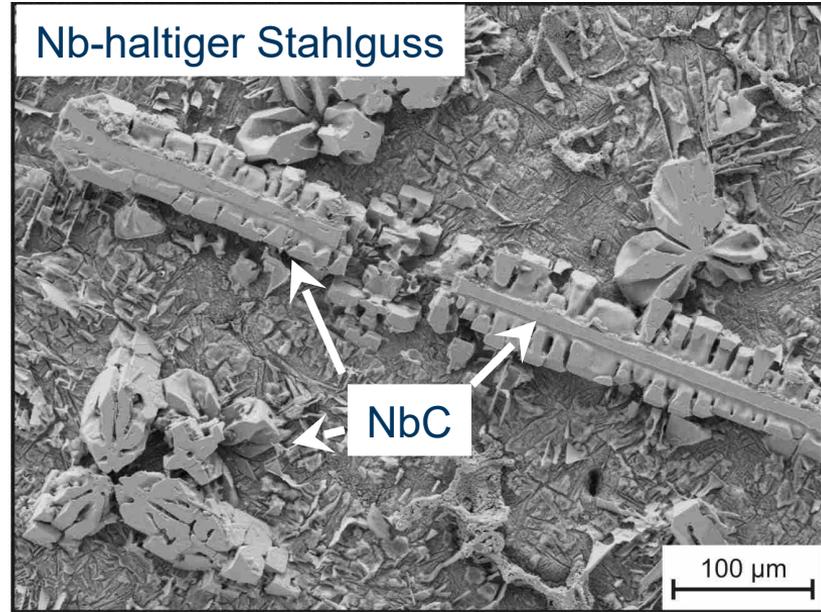
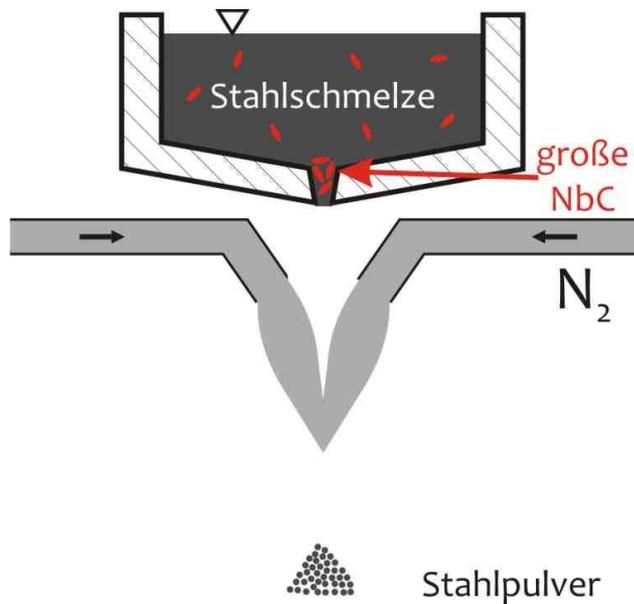
Wie sieht die Mikrostruktur nach der PBF-LB/M-Verarbeitung aus?



- Beispiel zeigt EBSD- und EDX-Daten eines HS 6-5-3 nach PBF-LB/M bei einer Vorwärmtemperatur von 200°C
- Zelle-Saum-Struktur ist deutlich zu erkennen
- Nachweis erheblicher Mengen Restaustenit
- Mikroseigerungen zwischen Zellen und Säumen nachweisbar (as-built)
- Mikroseigerungen und RA werden im Falle eines thermischen Post-Processings weitestgehend abgebaut, Zelle-Saum-Struktur geht dabei verloren.

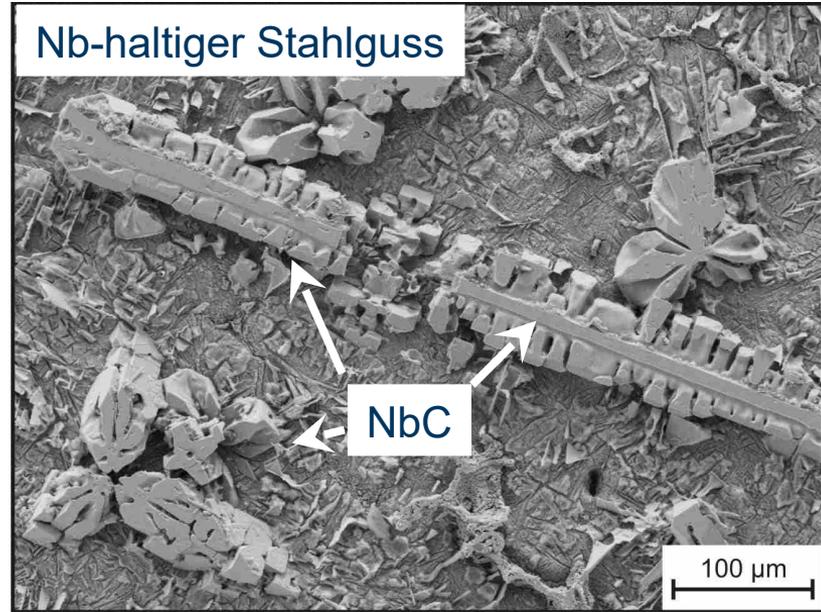
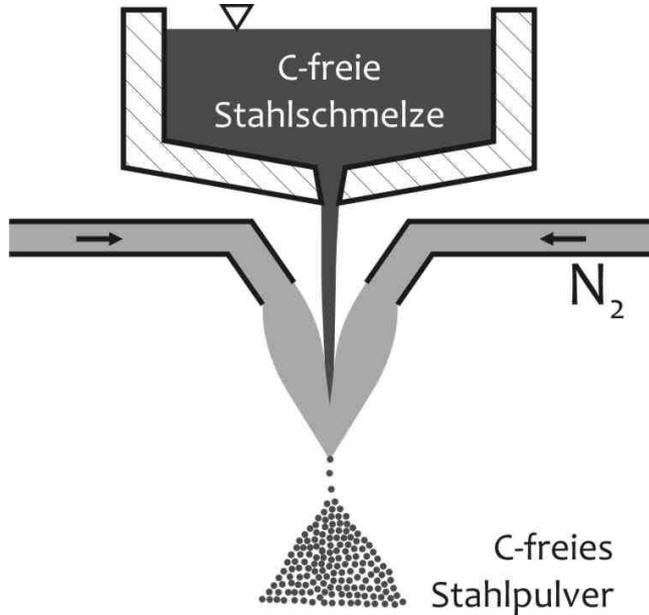
DIFFUSIONSLEGIEREN MIT KOHLENSTOFF

Diffusionslegieren mit C und/oder N



- **Problem:** Bei hohen C- und Nb-Gehalten bildet sich NbC in der Schmelze und verstopft die Düse

Diffusionslegieren mit C und/oder N

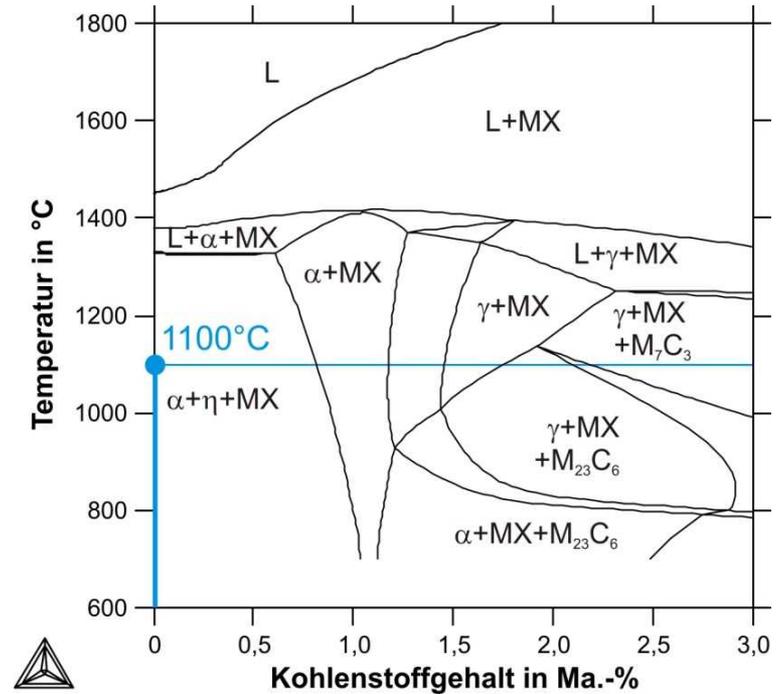
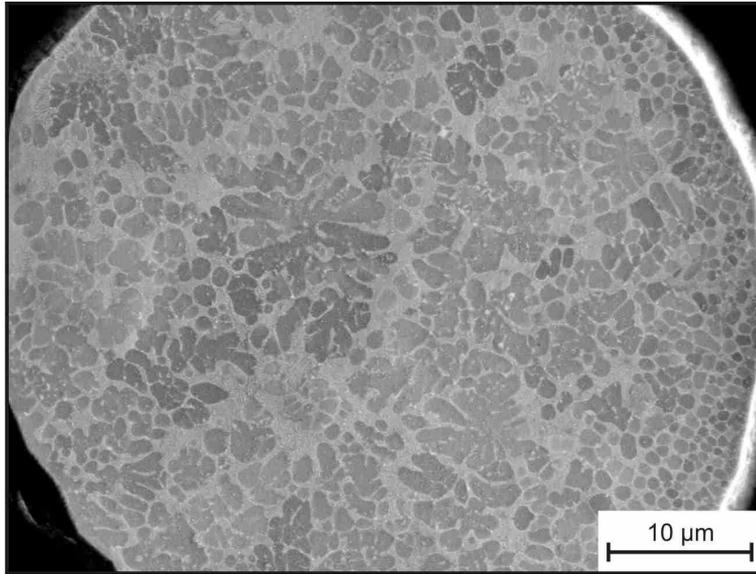


- **Problem:** Bei hohen C- und Nb-Gehalten bildet sich NbC in der Schmelze und verstopft die Düse
- **Lösung:** Verdünnen eines Kohlenstoff-freien Pulvers und anschließende Zugabe von Kohlenstoff

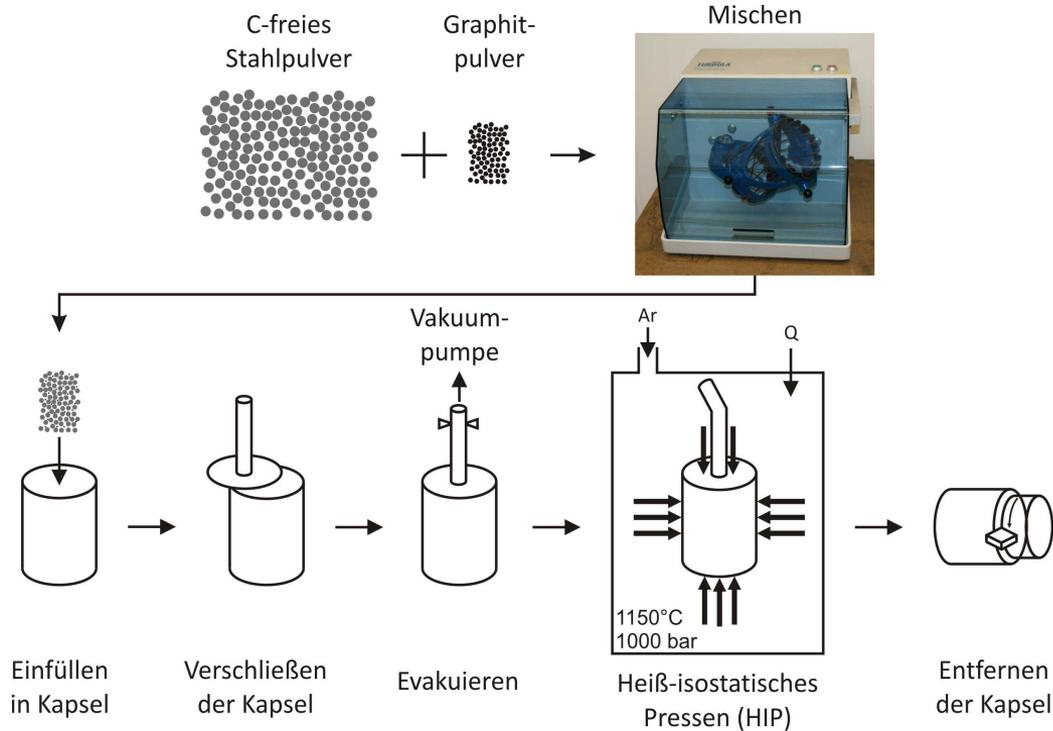
Diffusionslegieren mit C und/oder N

Unbehandeltes Pulverkorn

- eutektische Ausscheidungen intermetallischer Phasen (IP)



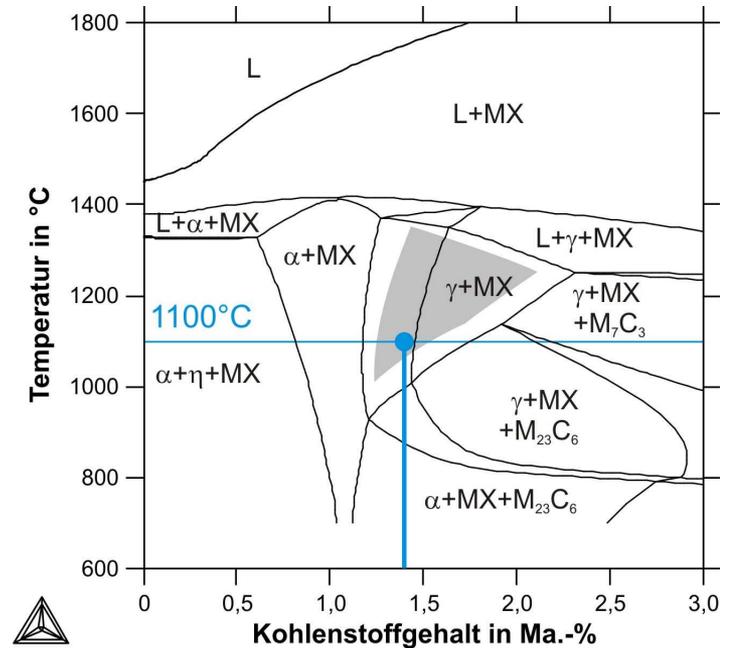
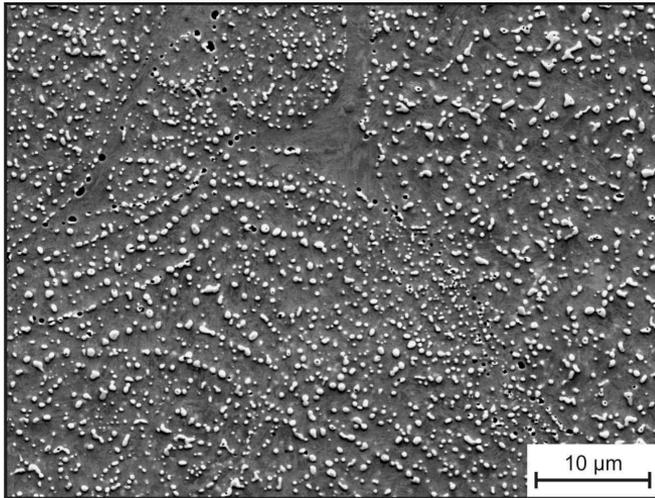
Diffusionslegieren mit C und/oder N



Diffusionslegieren mit C und/oder N

HIP + 1,40% C

- Vollständige Umwandlung der IP in NbC
- Gute Karbidverteilung, keine Graphitreste
- Karbidfreie Bereiche (Zwickel)



WB: Austenitisieren bei 1100°C
Abschrecken in Wasser

ZUSAMMENFASSUNG

Zusammenfassung

- Die Verwendung vorlegierter Metallpulver hat mehrere spezifische Vorteile.
- Qualitativ hochwertige, vorlegierte, kugelförmige Metallpulver für HIP und AM-Prozesse können durch Inertgasverdüsung erzeugt werden, verbreitet ist dabei das VIGA-Verfahren. Die resultierende Pulverkorngrößenverteilung ist deutlich asymmetrisch.
- Die Mikrostruktur innerhalb eines Pulverkorns ist abhängig von dessen Größe und der Erstarrungsgeschwindigkeit.
- Während PBF-LB/M geht die Primärstruktur innerhalb des Pulverkorns verloren, während PM-HIP nicht vollständig.
- Pulvermetallurgie eignet sich bspw. für seigerungsarme Werkzeugstähle mit hohem Karbidgehalt.
- Die Verdüsung vollständig vorlegierter Schmelzen erfolgt mit Wasser oder Gas, im Falle hochwertiges Werkzeugstähle meist mit Stickstoff.

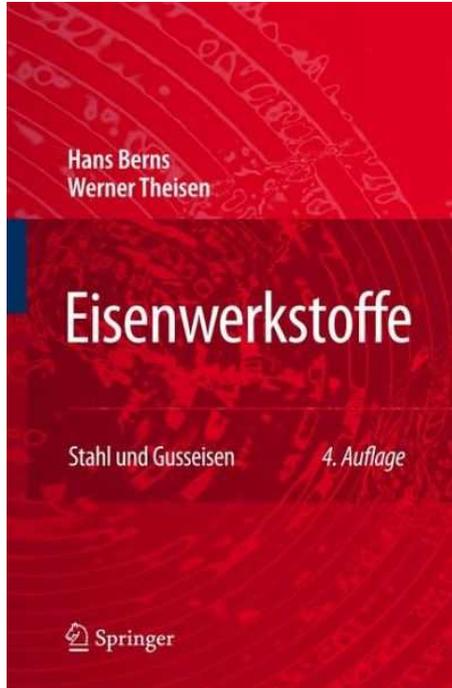
Zusammenfassung

- Die Verdichtung von Pulver zu Halbzeugen erfolgt meist über HIP, gefolgt von einer Warmumformung. Gasverdüstete Pulver bilden aber ebenso die Basis für mehrere Metall-AM-Prozesse. Für PM-HIP lässt sich nahezu das gesamte Pulverkornspektrum verwenden, für PBF-LB/M oder Laser-DED ist nur ein Teil geeignet.
- Halbzeuge aus PM-HIP werden meist umgeformt (geschmiedet) eingesetzt, eine Verwendung im Zustand „as HIP“ ist jedoch auch möglich (verringerte Zähigkeit)
- Für die Verarbeitung sind Fließfähigkeit, Schüttdichte und ggf. Pressfähigkeit wichtige Eigenschaften. Zusätzlich sind die thermophysikalischen Eigenschaften u.a. für AM-Prozesse von Bedeutung. Dabei lässt sich die Wärmeleitfähigkeit einer Pulverschüttung lässt nicht aus den Bulk-Werten ableiten.
- „Diffusionslegieren“ von Stahlpulver mit C (durch Zugabe von Grafit) ist während des HIP-Prozesses möglich wegen großer Diffusionslängen von C bei $T=T_{\text{HIP}}$

Überprüfungsfragen

1. Was sind die wesentlichen Schritte der „klassischen PM-Fertigung“ und der PM von Werkzeugstählen?
2. Wieso werden vorlegierte Pulver und keine Elementpulver verwendet?
3. Auf welche Weise werden vorlegierte Stahl-Pulver erzeugt? Warum nicht mit Helium oder Argon, sondern mit Stickstoff?
4. Welchen Zweck haben die Siebanalyse und die Bestimmung der Fließfähigkeit? Kennen Sie einen Zusammenhang mit dem thermischen Spritzen und dem Plasma-Pulver-Auftragschweißen?
5. Nennen Sie Nachteile des HIP-Verfahrens zur PM-Werkzeugstahl-Fertigung. Wofür kann HIP außerdem verwendet werden?
6. Wieso kann auf den üblichen Weg kein NbC-haltiger PM-Stahl erzeugt werden?

Weiterführende Literatur



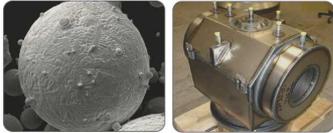
Kapitel „B.5“, Werkzeuge für die
Werkstoffverarbeitung

Promoting Powder Metallurgy Technology

europaen powder metallurgy association 

INTRODUCTION TO
HOT ISOSTATIC PRESSING TECHNOLOGY

A guide for Designers and Engineers



Benefits | The HIP Process | Design
Technical Guidelines | Case Studies

www.epma.com/hip
2nd Edition



siehe Moodle

Vielen Dank für Ihre Aufmerksamkeit und Ihre Mitarbeit !

Prof. Dr.-Ing. Sebastian Weber
Fakultät für Maschinenbau
Lehrstuhl Werkstofftechnik
Universitätsstr. 150, IC 03-319
D-44801 Bochum