

Entwicklung von Stahl-Keramik-Verbunden mit verminderter Dichte

Development of Steel-Ceramic-Composites with reduced density

Autoren:

Gregor Arth *)

Christian Bernhard *)

Andrej Samoilov **)

Ludovic Samek **)

*) Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Österreich

**) voestalpine Stahl GmbH, Research & Development, Linz, Österreich

Dipl.-Ing. Dr. mont. Gregor Arth, Lehrstuhl für Eisen- und Stahlmetallurgie, Montanuniversität Leoben, Franz-Josef-Straße 18, 8700 Leoben, Österreich, email: gregor.arth@unileoben.ac.at, Tel.: +43 3842 402 2237

Keywords EN:

Metal-Matrix-Composites; Powder Metallurgy; Steel; Ceramic Particles;

Keywords DE:

Metal-Matrix-Verbundwerkstoff; Pulvermetallurgie; Stahl; keramische Partikel;

Abstract:

This publication focuses on investigations to produce steel-ceramic composites with lower density but equal or higher stiffness than steel. The maximum content of the ceramic phase was aimed at 20 vol.-% of nearly globular shaped particles with a mean diameter less than 10 μm . Samples were produced on laboratory scale using a modified powder-metallurgical concept. The particle dispersion depends on the amount of added particles, the content of different alloying elements and the particle material itself. An increasing content of the reinforcing phase furthermore decreases the castability of the composite at 1600°C. The wettability and the thermodynamic stability between the matrix and the ceramic phase show a clear influence on the formation of the composite.

Kurzfassung:

Die Inhalte dieser Arbeit konzentrieren sich auf die Herstellung von Stahl-Keramik-Verbunden mit einer geringeren Dichte als Stahl, bei gleichzeitiger Erhöhung der Bauteilsteifigkeit. Als Randbedingung wurde ein Anteil von maximal 20 Vol.-% an keramischen Partikeln mit annähernd globulärer Geometrie definiert, bei einem mittleren Durchmesser kleiner 10 μm . Das Verhalten der Partikel in der Matrix wurde über ein modifiziertes pulvermetallurgisches Versuchskonzept im Labormaßstab betrachtet. Die Dispersion der Partikel in der Matrix ist abhängig von der Zusammensetzung der Matrix, der Anzahl an zugegebenen Partikeln und dem Partikelwerkstoff. Mit zunehmendem Anteil an keramischer Komponente sinkt zudem die Gießfähigkeit des Verbundes bei 1600°C. Im Rahmen dieser Arbeit kann gezeigt werden, dass sowohl die Benetzung zwischen Keramik und Metall als auch die thermodynamische Stabilität der Partikel in der flüssigen Stahlmatrix hierbei ein wesentliches Kriterium für die Ausbildung eines Verbundwerkstoffes darstellen.

1. Einleitung:

Das Ziel des übergeordneten Projekts dieser Arbeit war die großtechnische Herstellung von sogenannten Metall-Matrix-Verbundwerkstoffen (Metal-Matrix-Composite; MMC) über beispielsweise konventionelle Stranggießverfahren. Das Verhalten der keramischen Partikel in diesen hohen Volumenkonzentrationen, während dem konventionellen Herstell- und Gießprozess von Stahl, sollte über Versuche im Labormaßstab abgebildet werden. Geeignete Oxide, Nitride, Karbide und Boride wurden entsprechend ihrer Eignung für eine Dichtereduktion bei gleichzeitiger Erhöhung der Platten-Biegesteifigkeit ausgewählt.

Die Forderung nach einer Reduzierung des Bauteilgewichts in der Schalenstruktur wird durch die schematischen Darstellungen eines Kfz's in **Abbildung 1** verdeutlicht. Stahl stellt mit 65% des Gesamtgewichts in der Trägerstruktur, aufgrund des besten Verhältnisses von Festigkeit zu Gewicht (E/ρ ; „Membransteifigkeit“ definiert als wichtigstes Kriterium), nach wie vor den Hauptwerkstoff dar. In der Schalenstruktur dagegen gilt als Hauptkriterium jedoch die Platten-Biegesteifigkeit, womit leichtere Metalle (z.B. Aluminium) auch bei geringerem E-Modul als Stahl deutlich im Vorteil sind.

Die Absenkung der Dichte durch Zugabe von leichteren keramischen Partikeln zur Stahlmatrix, um eine Reduktion des Gewichts und damit eine Erhöhung der Platten-Biegesteifigkeit zu erreichen, wurde als geeigneter Weg erachtet, den Stahl für die Schalenstruktur wieder attraktiver zu gestalten.



**Abbildung 1: Links: Werkstoffkriterien für die Trägerstruktur eines Kfz;
Rechts: Werkstoffkriterien für die Schalenstruktur eines Kfz. [1]**

Neben den soeben genannten Kriterien wurde auch ein besonderes Augenmerk auf die thermodynamische Stabilität der Keramiken in der flüssigen Matrix, und der Benetzbarkeit der Keramik durch den Matrixwerkstoff gelegt. Das komplexe Thema der Verbundwerkstoffe, deren Einteilung nach unterschiedlichsten Ansätzen bzw. Anwendungen und eine Übersicht über Forschungsaktivitäten auf dem Metallsektor wurden bereits in einer anderen Veröffentlichung erörtert. [2]

2. Versuchsaufbau:

Um das Verhalten keramischer Partikel in einer flüssigen Stahlmatrix beurteilen zu können diente ein modifiziertes pulvermetallurgisches Konzept. Hierbei wurde ein Pulver aus Reineisen mit keramischen Partikeln ($d_{\text{mean}} < 10\mu\text{m}$) in unterschiedlichen Volumenanteilen

(max. 20 Vol.-%) vermengt, in Al_2O_3 -Tiegeln chargiert und bis auf 1600°C in einem Tammann-Ofen erwärmt. **Abbildung 2 (links)** zeigt eine schematische Darstellung des verwendeten Aggregats zum Erhitzen der Pulvermischungen. Eine Schritt Darstellung der Probenchargierung vor und während dem Versuch ist in **Abbildung 2 (rechts)** gegeben.

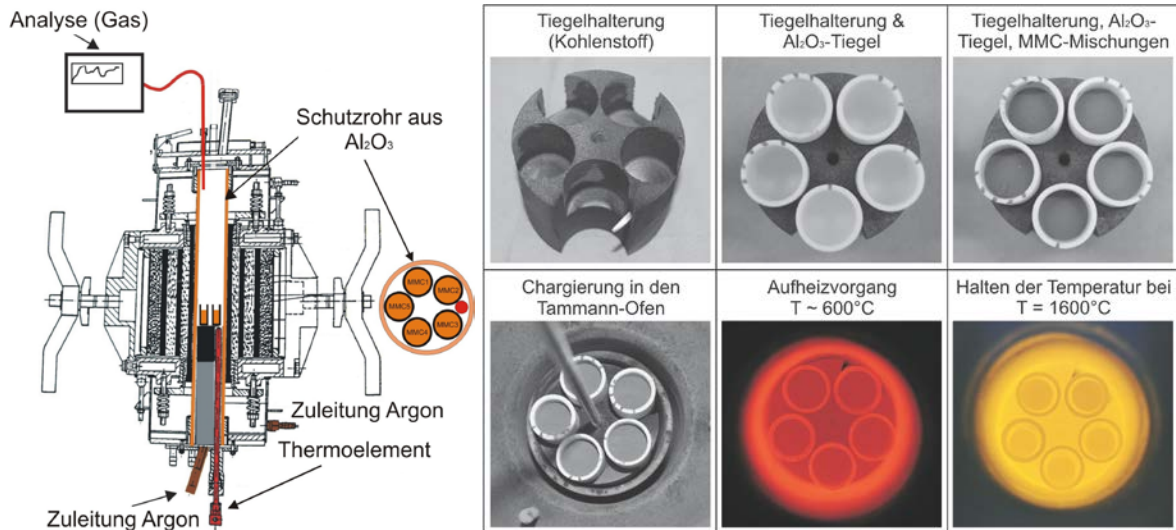


Abbildung 2: Links: Tammann-Ofen im Querschnitt; Rechts: Prinzip der Probenchargierung und Verhalten während dem Erwärmen.

Durch die komplett flüssige Matrix bei 1600°C sollte das Agglomerationsverhalten der keramischen Partikel und die Fließfähigkeit des Verbundwerkstoffs bei dieser Temperatur beurteilt werden. Nach dem Abkühlen der Proben wurden diese entsprechend **Abbildung 3** metallographisch präpariert und die Dispersion der Partikel über die licht-optische Mikroskopie bestimmt.

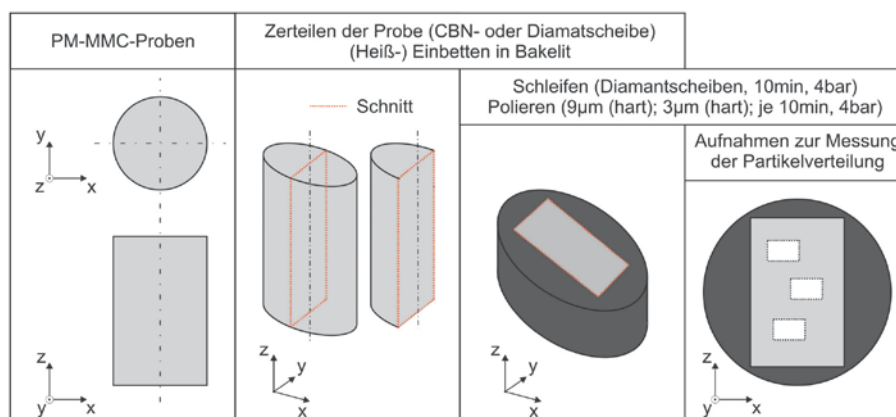


Abbildung 3: Prinzip der metallographischen Probenpräparation.

3. Ergebnisse:

Probengeometrie

Bei der Entnahme der Verbund-Proben aus den Al_2O_3 -Tiegeln zeigten sich bereits wesentliche Unterschiede in der erhaltenen Geometrie, schematisch in **Abbildung 4** dargestellt. Durch Variation der Anteile an keramischen Partikeln konnte in einigen Fällen eine Formstabilität auch bei 1600°C beobachtet werden (**A**). Abhängig vom Reaktionsverhalten der Keramiken mit der Matrix und vom Anteil der Partikel konnte sowohl ein unterschiedliches Fließverhalten (**A** vs. **B**), als auch eine komplette Trennung von Matrix und verstärkender Phase (**C**) beobachtet werden.

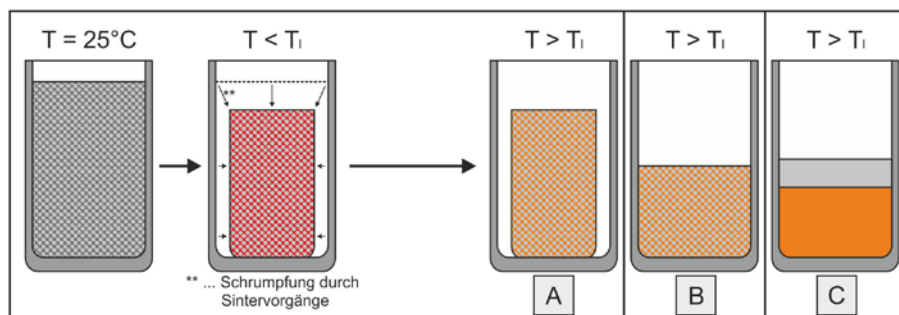


Abbildung 4: Beobachtete Vorgänge beim Erhitzen der Pulvermischungen über Liquidustemperatur der Matrix.

Die Bewertung der Reaktivität basierte auf thermodynamischen Berechnungen mit FactSage, wobei die chemische Stabilität der verwendeten Keramik in der flüssigen Matrix bei 1600°C als Hauptkriterium definiert wurde. Die Formstabilität (**A**) konnte primär bei hohen Volumenanteilen von oxydischen Partikeln beobachtet werden, die nahezu keine Wechselwirkung mit der Matrix zeigten. Ein sinkender Gehalt an keramischen Partikeln in der Matrix hatte einen Verlust der Formstabilität zur Folge (**B**).

Kommt es zu chemischen Wechselwirkungen zwischen Keramik und Matrix, spricht einem Auflösen der Partikel in der flüssigen Matrix, verringert sich der Anteil an fester Phase in der Probe. Selbst bei einer Zugabe von 20 Vol.-% TiB_2 oder TiC konnte somit lediglich Fall (**B**) erhalten werden. TiB_2 und TiC lösen sich zu einem gewissen Anteil in einer flüssigen Stahlschmelze, womit der Anteil an fester Phase zu gering für das Halten der Form ist. Ein weiterer Nachteil ist hierbei die Bildung von unerwünschten niedrigschmelzenden Phasen, die sich bei der Abkühlung wieder ausscheiden und hart und/oder spröde sein können, was wiederum Nachteile für das spätere Produkt mit sich bringt.

Die komplette Trennung der festen von der flüssigen Phase (**C**) konnte lediglich bei Nitriden verzeichnet werden. Durch eine geringe thermodynamische Instabilität kommt es zur Bildung von gasförmigem Stickstoff, welcher ein Aufsteigen der an sich schon viel leichteren Partikel in der flüssigen Schmelze begünstigt (BN), oder eine massive Porenbildung begünstigt (AlN).

Dispersion

Eine detaillierte Bewertung der Partikeldispersion in der Matrix würde den Rahmen dieser Veröffentlichung sprengen. Zum qualitativen Vergleich sind Aufnahmen mit unterschiedlichen Anteilen an Al_2O_3 und MgO in **Abbildung 5** dargestellt. Als wesentlicher Unterschied zwischen diesen beiden Keramiken kann, bezogen auf die Dispersion, die Benetzung genannt werden. Al_2O_3 (135-144°, [3]) wird von Stahl weitaus schlechter benetzt als MgO (96°, [4]), was sich bei hohen Volumenanteilen durch deutlich größere Agglomerationen widerspiegelt. Generell kann bei Al_2O_3 eine stärkere Tendenz zur Agglomeration als bei MgO beobachtet werden. Als mögliche Begründung wird an dieser Stelle auf die Arbeit von Valentin et al. [5] verwiesen.

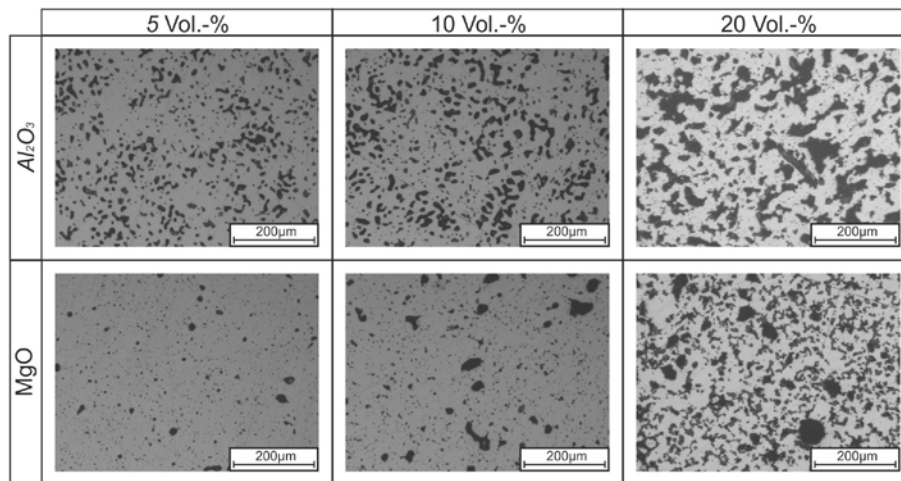


Abbildung 5: Partikeldispersion in Reineisen bei variierenden Anteilen.

Bewertungsschema

Basierend auf den Beobachtungen des Fließverhaltens bei 1600°C und den metallographischen Untersuchungen wird angenommen, dass die Dispersion der Partikel hauptsächlich von der Benetzbarkeit und vom Reaktionsverhalten der Partikel mit dem Matrixwerkstoff abhängig ist. Dementsprechend wurde eine Einteilung einzelner Keramiken betreffend deren Eignung für Verbundwerkstoffe erstellt (**Abbildung 6**):

- Bei einer schlechten Benetzung und gleichzeitig hoher Reaktivität konnte eine mangelhafte Verbundbildung (Poren, Agglomerationen; AlN (130°, [4])), bis hin zur kompletten Trennung Fest-Flüssig (BN (112°, [3])), beobachtet werden.
- Oxide (Al_2O_3 , MgO , ZrO_2 (119-122°, [3]), Cr_2O_3 (88°, [3]), SiO_2 (110-115°, [3])) zeigen meist nur eine geringe Reaktivität mit der flüssigen Phase, verfügen aber auch nur über eine geringe Benetzbarkeit mit der Matrix. Das äußert sich hauptsächlich in Agglomerationen und einer Formstabilität bzw. geringer Fließfähigkeit.
- Bei Verbunden mit TiB_2 (42-92°, [6]) und TiC (60°, [4]) konnte eine gute Partikel-Dispersion und eine Fließfähigkeit auch bei hohen Volumenanteilen beobachtet werden, was ebenfalls durch Arbeiten anderer Autoren bestätigt wird. [2] Nachteilig ist hierbei jedoch die Ausscheidung von spröden, niedrighschmelzenden Phasen zu nennen, welche auch von der angestrebten globularen Partikelgeometrie abweichen.

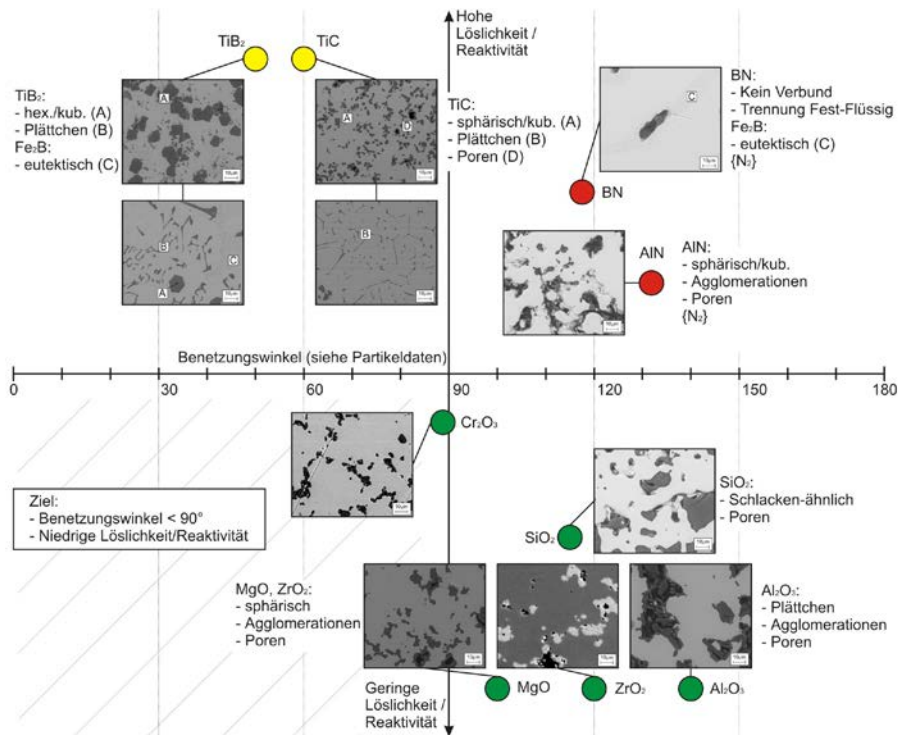


Abbildung 6: Einteilung der Werkstoffverbunde über die Benetzung und die Reaktivität.

4. Zusammenfassung:

Die Herstellung von Stahl-Keramik-Verbundwerkstoffen erfolgte über ein modifiziertes pulvermetallurgisches Konzept im Labormaßstab. Hierbei wurden sowohl die keramischen Materialien als auch deren Volumenanteile in der Matrix variiert, um die Dispersion der Partikel und deren Reaktivität beurteilen zu können.

Alle untersuchten Partikelwerkstoffe erfüllen bestimmte Kriterien, wobei im Fall von Oxiden vor allem die schlechte Benetzbarkeit einen limitierenden Faktor bei der Verbundherstellung darstellen dürfte. Karbide und Boride zeigen eine hohe Reaktivität mit der Matrix, was zur Bildung von unerwünschten Phasen, aber auch zu einer guten Dispersion führen kann. Nitride scheinen sich nicht für derartige Stahl-Keramik-Verbunde zu eignen, da die Bildung von gasförmigem Stickstoff die Porenbildung begünstigt und es auch zur vollständigen Trennung Fest-Flüssig kommen kann.

Untersuchungen zur Verbesserung der Benetzbarkeit und/oder zur Vermeidung von erhöhter Reaktivität der Partikel in der flüssigen Matrix werden als nächster Schritt zur Herstellung von Verbunden in großtechnischem Maßstab gesehen. Die beobachtete Formstabilität auch bei 1600°C wiederum deutet auf eine eingeschränkte Gießbarkeit hin, was alternative Herstellungskonzepte über das Semi-Solid-Metalforming attraktiv gestalten könnte.

5. Danksagung:

Die Autoren bedanken sich bei der Österreichischen Forschungsförderungsgesellschaft GmbH für die finanzielle Unterstützung [unter](#) der Projektnummer 823398.

6. Literaturverzeichnis

- [1] Lüdke, B., Rohkarosserie-Leichtbau - Anforderungen an die Werkstoffe, Konstruktion und die Prozeßkette, Paderborn, Deutschland, 1998.
- [2] Arth, G. und A. Samoilov, Metall-Matrix-Verbundwerkstoffe auf Eisenbasis, BHM Berg- und Hüttenmännische Monatshefte, (2012), 8-9, 1–7.
- [3] Nakashima, K. und K. Mori, Interfacial Properties of Liquid Iron Alloys and Liquid Slags Relating to Iron- and Steel making Processes, ISIJ Int 32, (1992), 1, 11–18.
- [4] Verein deutscher Eisenhüttenleute, Slag Atlas (Schlackenatlas), (1981).
- [5] Valentin, P., A. Heinen, S. Landa, D. Janke und Z. Ma, Improvement of cleanness and grain size in Ca-treated and Al-deoxidized steels with high S-contents in billet and bloom casting, Luxembourg, 2001.
- [6] Passerone, A., M.L. Muolo und D. Passerone, Wetting of Group IV diborides by liquid metals, J.Mater.Sci. 41, (2006), 16, 5088–5098.