

Mitteilungen aus dem Ausschuß für Pulvermetallurgie

Gemeinschaftsausschuß des Vereins Deutscher Eisenhüttenleute, des Vereins Deutscher Ingenieure, der Deutschen Gesellschaft für Metallkunde, des Fachverbandes Pulvermetallurgie und der Deutschen Keramischen Gesellschaft

Nr. 1, Februar 1985

Verantwortlich: W. J. Huppmann und H. Hassel

Optimierung der HIP-Parameter unter Berücksichtigung der Verdichtungsmechanismen

E. Arzt*

Optimierung der HIP-Parameter unter Berücksichtigung der Verdichtungsmechanismen

Die Kenntnis der Hochtemperatur-Verformungsmechanismen in kristallinen Werkstoffen wird auf die Pulververdichtung durch isostatisches Heißpressen (HIP) übertragen. Dabei zeigt sich, daß, je nach HIP-Bedingungen und Verdichtungsgrad, Versetzungs- oder Diffusionsmechanismen die Verdichtung herbeiführen. Da der vorherrschende Mechanismus die Geometrie von Restporen

bestimmt, nimmt er direkten Einfluß auf die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts. Anhand von Mechanismus-Diagrammen wird die praktische Anwendung dieser Überlegungen bei der Optimierung der HIP-Prozeßparameter erläutert.

powder metall. int. 17 (1985) 39

Optimization of HIP Parameters by Considering the Densification Mechanisms

The knowledge of high-temperature deformation mechanisms in crystalline materials is applied to powder densification by hot-isostatic pressing (HIP). It turns out that, depending on the HIP conditions and the amount of densification, dislocation or diffusion mechanisms provide the densification. The prevailing

densifying mechanism controls the shape of remaining pores and thus exerts an influence on the mechanical properties of the final HIP product. Using mechanism diagrams ("HIP maps"), the practical application of these considerations in the optimization of HIP process parameters is illustrated.

Optimisation des paramètres de HIP en considérant les mécanismes de densification

On applique à la densification de poudre par pressage isostatique à chaud ce que l'on sait des mécanismes de déformation à haute température dans les matériaux cristallins. Il en résulte qu'en fonction des conditions de HIP et du taux de densification les mécanismes par dislocations ou par diffusion pourvoient à la densification. Le mécanisme de densification prépondérant contrôle

la forme des pores restants et en conséquence exerce une influence sur les propriétés mécaniques du produit HIP final. L'application pratique de ces considérations dans l'optimisation des paramètres du procédé HIP est illustrée en utilisant des diagrammes de mécanisme (« cartes HIP »).

Einleitung

Das isostatische Heißpressen (HIP) erlangt auf verschiedenen Gebieten zunehmende Bedeutung. Typische Anwendungen sind neben der Verdichtung von Metall- und Keramikpulvern das Nachverdichten von Gußwerkstoffen und Schneidkeramiken, das Diffusionsschweißen von sonst nicht schweißbaren Materialien und das Ausheilen von belastungsbedingten Schädigungen in Hochtemperaturwerkstoffen. Trotz der technologischen Bedeutung sind die Mechanismen, die im gepreßten Werkstoff eine Verdichtung herbeiführen, im Detail noch wenig erforscht. Dabei ist es naheliegend¹⁻⁵, daß die zur Verdichtung notwendigen lokalen Teilchenverformungen nach den bekannten Mechanismen der Hochtemperaturverformung ablaufen müssen. In einer früheren Arbeit³ wurden die in Frage kommenden Mechanismen theoretisch analysiert, ihre Dominanzbereiche für einige Pulverwerkstoffe abgesteckt und die Dichte als Funktion von HIP-Temperatur, Druck und Zeit berechnet. Im Gegensatz zum drucklosen Sintern, das von geo-

metrisch bedingten, analytisch schwer zu fassenden Kapillarkräften angetrieben wird, ist das HIPen einer theoretischen Behandlung zugänglicher: die Treibkräfte für die Verdichtung werden nämlich allein durch den aufgebotenen Preßdruck bedingt und sind daher wohldefiniert.

Aber nicht nur die Enddichte, sondern auch der wirksame Verdichtungsmechanismus, durch den sie erreicht wird, bestimmt die Festigkeit des Endprodukts. Die vorliegende Arbeit geht, aufbauend auf einer überblicksweisen Darstellung dieser Mechanismen, einen wichtigen Schritt weiter: Sie zeigt, daß die Kenntnis der Mechanismen nicht nur für die theoretische Berechnung und Erklärung der Verdichtung von Interesse ist, sondern auch eine rationale Basis für die Optimierung der HIP-Parameter in Hinblick auf Dichte und Festigkeit des Endprodukts liefern kann.

Modellgeometrie und „effektiver Preßdruck“

Da sich die Geometrie des Porenraums in einem Pulverkörper mit fortschreitender Verdichtung grundlegend ändert, hat es sich bewährt, zwei geometrische Grenzfälle zu unterscheiden und getrennt mathematisch zu behandeln. Bei relativen Dichten (= Dichte, dividiert durch die theoretisch erreichbare) bis

* Max-Planck-Institut für Metallforschung, Institut für Werkstoffwissenschaften, Stuttgart. Erweiterte Fassung eines Vortrags, gehalten auf dem HIP-Symposium der DGM in Hagen, November 1983.

etwa 90 % lassen sich die einzelnen Pulverteilchen im Prinzip noch unterscheiden, und der Porenraum besteht aus durchgehenden Kanälen. Wird ein solcher Pulverkörper einem allseitigen Preßdruck ausgesetzt (Bild 1 a), dann baut sich in seinem Inneren ein System von Kontaktkräften zwischen den Pulverteilchen auf. Die mittlere Kontaktkraft, bezogen auf die durchschnittliche Größe der Berührungsflächen zwischen den Teilchen, läßt sich als „effektiver Preßdruck“ definieren. Während dieser unmittelbar zu Beginn der Verdichtung an den kleinen Berührungsflächen ein Vielfaches des außen anliegenden Preßdrucks beträgt, sinkt er mit fortschreitender Verdichtung zunächst rasch, dann immer langsamer ab. Dazu trägt neben der Vergrößerung der Kontaktflächen auch der Zuwachs an Teilchenkontakten bei, da der Preßdruck auf eine wachsende Anzahl von Teilchenkontakten verteilt werden muß und folglich die lokale Kontaktkraft sinkt². Diese rein geometrischen Veränderungen machen das Pulver mit fortschreitender Verdichtung immer schwerer komprimierbar; durch eine Werkstoffverfestigung allein läßt sich dieser Effekt bei hohen Temperaturen nicht erklären – es handelt sich vielmehr um eine „geometrische Verfestigung“ des Pulverkörpers.

Für Kugelpulver kann das Ausmaß an geometrischer Verfestigung in jedem Moment, und damit das Verdichtungsverhalten, analytisch berechnet werden, indem man die Größe der mittleren Berührungsfläche zwischen den Teilchen und die Anzahl der Kontaktpunkte als Funktionen der relativen Dichte ausdrückt^{2, 6}; für Pulver mit unregelmäßiger Teilchenform stellen solche Berechnungen eine recht gute Näherung dar.

Erreicht der Preßling Dichtewerte über 90 %, dann zieht man als Modellgeometrie statt einer Teilchenpackung besser ein homogenes Kontinuum mit einer Verteilung von kugelförmigen Poren heran (Bild 1 b). Der effektive Preßdruck entspricht dann dem außen anliegenden, vermindert um den etwa vorhandenen, entgegengesetzt wirkenden Gasdruck in den geschlossenen Poren.

Mechanismen der Verdichtung durch HIP

Die Verdichtung eines Pulvers während des HIP-Vorgangs ist zum größten Teil das Ergebnis der Verformung der Pulverteilchen an ihren Berührungspunkten unter dem Einfluß des dort wirkenden effektiven Preßdrucks; andere Mechanismen, wie die Teilchenabgleitung oder das Zerbrechen einzelner Pulverteilchen, tragen meist nur unwesentlich zur Verdichtung bei. Für die Verformungsprozesse stehen nun bei hohen Temperaturen die folgenden Mechanismen zur Verfügung.

Zu Beginn der Verdichtung liegt der effektive Preßdruck meist über der Fließgrenze des Pulverwerkstoffs. Daher verformen sich die Berührungszonen der Teilchen zunächst, wie beim Kaltpressen⁶, durch **Versetzungsgleiten** (Bild 2). Die dadurch bewirkte Verdichtung setzt augenblicklich mit Anlegen des Preßdrucks ein, währt aber nur so lange, bis der effektive

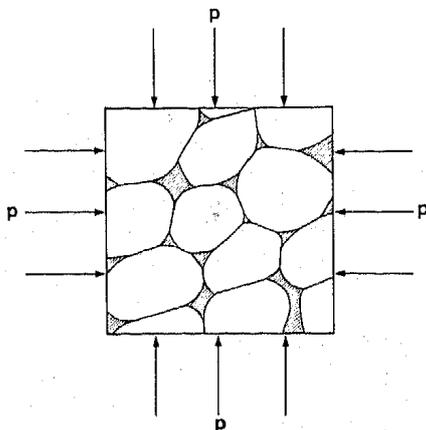


Bild 1 a Modellgeometrie für die Pulververdichtung bis zu 90% relativer Dichte: Packung einzelner Teilchen mit offenem Porenraum.

Druck unter die Fließgrenze fällt. Die Versetzungen können dann ihre Hindernisse nicht mehr konservativ überwinden, so daß die weitere Verdichtung auf andere Mechanismen, nämlich thermisch aktivierbare, zeitabhängige Vorgänge, angewiesen ist. Dafür kommt zunächst **Versetzungskriechen** (engl. „Power-Law Creep“) (Bild 3) in Frage. Dieses läuft auch bei Spannungen unterhalb der Fließgrenze ab, denn die Versetzungen können nun ihre Hindernisse zusätzlich durch diffusionsgesteuertes Klettern umgehen. Schließlich trägt auch **Diffusion** (Bild 4), ähnlich wie beim drucklosen Sintern⁷, zur Verdichtung während des HIP-Vorgangs bei: Atome wandern von der druckbelasteten Korngrenze im Teilchenkontaktbereich sowohl durch das Kristallvolumen als auch entlang der Korngrenze in den Teilchenhals.

Die Beiträge dieser Mechanismen zur Gesamtverdichtung können mathematisch beschrieben werden (siehe dazu ausführliche theoretische Arbeiten¹⁻³).

Beeinflussung der Verdichtungsmechanismen durch die Wahl der HIP-Prozeßparameter

Welcher Verformungsmechanismus gerade das Ausmaß der Verdichtung bestimmt, hängt von den Pulver- und Werkstoffeigenschaften (Pulverteilchengröße, Diffusionskonstanten, Kriechparameter), den HIP-Prozeßparametern (Druck, Temperatur) und dem augenblicklichen Verdichtungsgrad ab. Während etwa die Teilchengröße kaum einen Einfluß auf die Versetzungsmechanismen ausübt, bestimmt sie die für die Verdichtung durch Diffusion notwendigen Diffusionslängen; feine Pulver werden daher die Diffusion stärker bevorzugt als grobe Pulver. Andererseits ist der Diffusionsmechanismus von der Anwesenheit der Korngrenze als Leerstellensenke abhängig. Wandert diese im Zuge des Kornwachstums aus dem Kontaktbereich weg, dann kann Diffusion nicht mehr zur Verdichtung beitragen. Hingegen bleiben die Versetzungsmechanismen davon unbeeinflusst.

Als von außen beeinflussbare Größen bestimmen die Prozeßparameter HIP-Druck und -Temperatur in starkem Maße, welcher Mechanismus zum vorherrschenden wird. Niedrige Drucke lassen die Diffusion stärker hervortreten (da diese nur linear vom Druck abhängt), während die spannungsempfindlicheren Versetzungsmechanismen bei höheren Drucken stärker zur Geltung kommen. Temperaturerhöhung beschleunigt das von der Gitterdiffusion abhängige Versetzungskriechen vergleichsweise stärker als die Korngrenzendiffusion.

Diese Zusammenhänge werden in mathematisch konstruierten „HIP-Diagrammen“, denen die beschriebenen Modellvorstellungen zugrundeliegen, besonders deutlich³. In Bild 5 ist ein solches Diagramm für das HIPen eines Pulvers aus Werkzeugstahl bei 1200°C dargestellt (ähnliche Diagramme wurden bisher für Superlegierungen und Aluminiumoxid mit verschiedenen Pulverteilchengrößen erstellt³). Die Abszisse gibt den

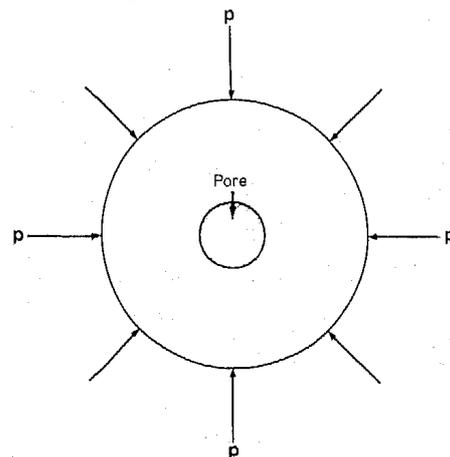


Bild 1 b Modellgeometrie bei relativen Dichten über 90%: eine Kugelpore als Modell für den geschlossenen Porenraum.

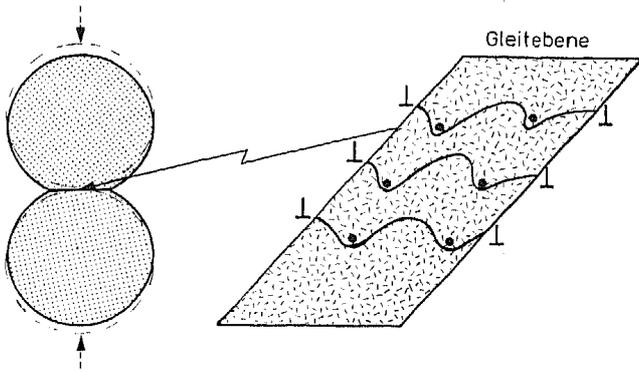


Bild 2 Erster HIP-Verdichtungsmechanismus: Verformung der Teilchenkontakte durch Versetzungsgleiten. Mikroskopische Teilchen, die die Versetzungsbewegung behindern, bestimmen die Festigkeit und damit die Verdichtbarkeit des Pulvers. Wichtig für die anfängliche Verdichtung durch HIP und für das Kaltpressen.

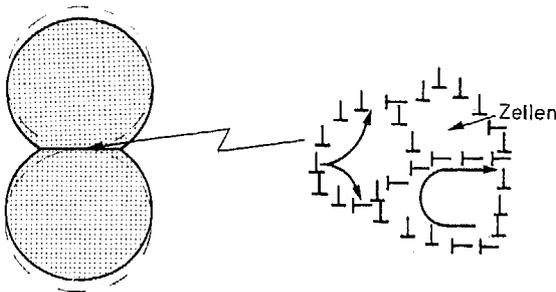


Bild 3 Zweiter HIP-Verdichtungsmechanismus: Verformung der Teilchenkontakte durch Versetzungskriechen. Mikroskopisch ist hier meist die Bildung charakteristischer Versetzungszellen zu beobachten. Dieser Mechanismus führt zu scharfkantigen Restporen; er ist wichtig bei hohem effektivem Druck (anfängliches Verdichtungsstadium) und großen Pulverteilchen.

Verdichtungsmechanismus – Porengeometrie – Mechanische Eigenschaften

Die Kenntnis des dominierenden Verdichtungsmechanismus während des HIP-Vorgangs hat vor allem deshalb große praktische Bedeutung, weil dieser die Form der Restporen und damit die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts wesentlich bestimmen kann. HIP-Modellversuche haben nämlich einen Zusammenhang zwischen dem Verdichtungsmechanismus und der sich ausbildenden Porengeometrie aufgezeigt⁴. Während die Diffusion für die Bildung von „Sinterhalsen“, wie beim drucklosen Sintern, und damit für die Abrundung der Poren sorgt, bleiben während der Verdichtung durch Versetzungsprozesse scharfe einspringende Porenkonturen bestehen. Bei ungenügender Verdichtung können solche Kanten als Rißkeime wirken und die mechanischen Eigenschaften des HIP-Produkts

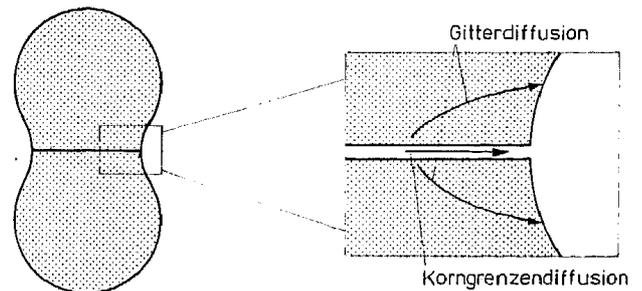


Bild 4 Dritter HIP-Verdichtungsmechanismus: Verformung der Teilchenkontakte durch Diffusion von Atomen aus der Korngrenze zu den „Sinterhalsen“, sowohl durch das Kristallgitter als auch entlang der Korngrenze. Dieser porenrundende Mechanismus ist wichtig bei niedrigem effektivem Druck (spätes Verdichtungsstadium) und kleinen Pulverteilchen.

Preßdruck an, während die Ordinate das Verdichtungsmaß anhand der relativen Dichte charakterisiert. Die dicken Konturen begrenzen Diagrammfelder, in welchen ein bestimmter Mechanismus einen stärkeren Beitrag zur Verdichtung leistet als alle übrigen. Die dünnen Linien geben die nach bestimmten HIP-Zeiten (1/4, 1/2, 1, 2, 4 h) erreichte relative Dichte an.

Das „Lesen“ eines solchen HIP-Diagrammes sei anhand der eingezeichneten Verdichtungsverläufe (strichlierte vertikale Linien in Bild 5) illustriert: Bei einem mittleren Preßdruck (Linie 3) überwiegen an den Berührungspunkten der Pulverteilchen nacheinander alle drei Mechanismen. Bis zu einer relativen Dichte von etwa 65 % bewirkt die konservative Versetzungsplastizität die gesamte Verdichtung (meist wird dieser Bereich in der Praxis durch Kaltpressen durchschritten). Danach übernimmt das Versetzungskriechen die weitere Kontaktverformung, bis schließlich ab einer relativen Dichte von etwa 90 % die Diffusion der dominierende Vorgang wird. Ein solcher Verdichtungsverlauf kann natürlich nicht sinnvoll durch eine einzige mathematische Gleichung beschrieben werden, und etwaige Übereinstimmungen mit empirischen Fit-Formeln ohne physikalischen Hintergrund müssen als zufällig angesehen werden.

Wählt man bei der festgelegten Temperatur von 1200°C einen niedrigeren Preßdruck (Linie 1 in Bild 5), dann wird die Verdichtung praktisch nur durch Diffusion bewirkt. Allerdings lassen die Zeitkonturen des Diagramms erkennen, daß die notwendigen HIP-Zeiten bei Erniedrigung des Preßdrucks rasch technisch und wirtschaftlich unakzeptable Werte erreichen: bei einem Preßdruck von 5 MPa (Linie 1) wäre zum Erreichen voller Dichte eine Zeit von mehr als 10 Stunden notwendig. Offensichtlich läßt sich auf diese Weise eine untere Grenze für den anzuwendenden Preßdruck ableiten (z. B. Linie 2 in Bild 5).

wesentlich beeinträchtigen. Außerdem ist es naheliegend, daß die Diffusion besser für die Verbindung der Pulverteilchen sorgt als das bloße „Plattdrücken“ der Teilchen durch Versetzungsplastizität.

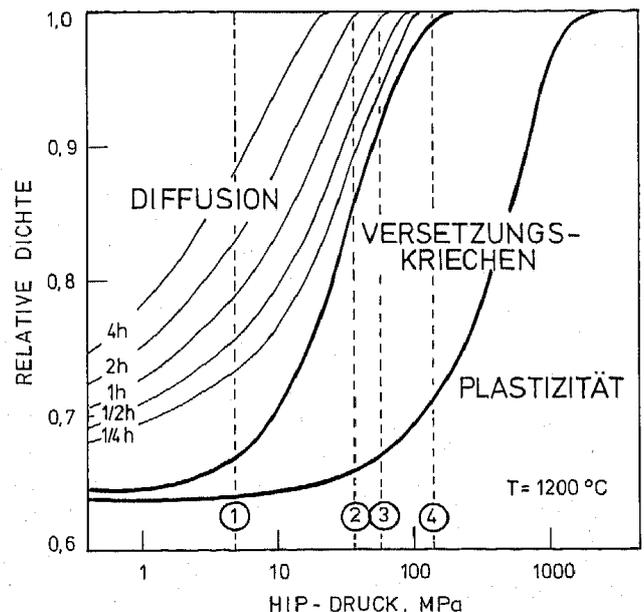


Bild 5 HIP-Mechanismus-Diagramm für ein Werkzeugstahl-Pulver, nach³. HIP-Temperatur 1200°C, mittlere Teilchengröße 50 µm. Verdichtung folgt vertikalen Linien nach oben. Je nach Wahl des HIP-Drucks werden verschiedene Mechanismen durchlaufen, wobei Versetzungskriechen im Interesse der mechanischen Eigenschaften des Endprodukts zu vermeiden ist. (Weitere Erklärungen zur HIP-Prozess-optimierung siehe Text).

Folglich sollte bei der Wahl der HIP-Parameter darauf geachtet werden, daß die Diffusion als Verdichtungsmechanismus nicht zu kurz kommt. Eine Abschätzung der Obergrenze für den zweckmäßigen Preßdruck läßt sich mit Hilfe der HIP-Diagramme nach Bild 5 durchführen. Will man nämlich den „porenschärfenden“ Mechanismus des Versetzungskriechens zumindest gegen Ende der Verdichtung vermeiden, so sollte

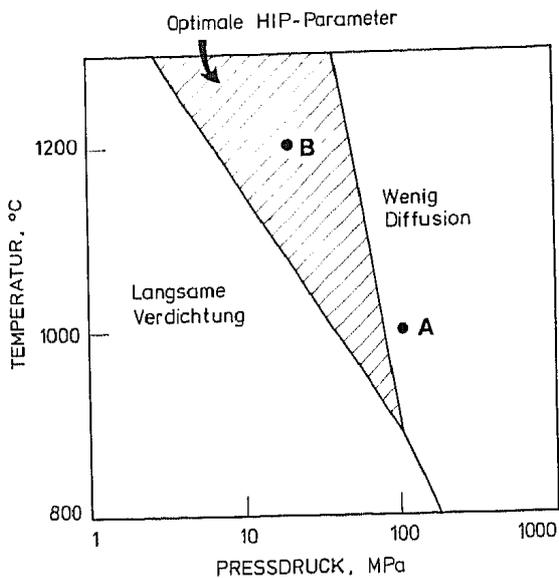


Bild 6 Optimale HIP-Bedingungen für ein Werkzeugstahl-Pulver (halb-schematisch). Der Druck ist nach unten begrenzt durch die Zyklusdauer, nach oben durch die unerwünschte Dominanz des Versetzungskriechens (das zu scharfkantigen Restporen, ungenügender Bindung zwischen den Pulverteilchen und damit zu schlechteren mechanischen Eigenschaften führen kann). Die Temperatur ist nach oben durch das Auftreten unerwünschter Gefügeinstabilitäten begrenzt. Gemäß experimentellen Untersuchungen⁸ führen die HIP-Bedingungen A zu geringerer Biegefestigkeit als B.

der Preßdruck nicht über einem bestimmten Wert (Linie 4 in Bild 5) liegen. Zusammen mit der unteren Grenze (Linie 2) ergibt sich ein „Fenster“ für den bei der jeweiligen Temperatur optimalen Preßdruck, in unserem Beispiel für 1200°C von ungefähr 30 MPa bis 150 MPa. Man kann nun dieses Fenster für verschiedene HIP-Temperaturen berechnen und erhält so Bild 6. Damit ist aus rein theoretischen Überlegungen eine zunächst noch halb-schematische Orientierungshilfe für die Wahl der HIP-Prozeßparameter entstanden: Werden Temperatur und Preßdruck links vom „optimalen Bereich“ gewählt, dann wird die Verdichtung zu langsam. Andererseits kann eine Erhöhung des Preßdrucks jenseits des „optimalen Bereichs“ unter gleichzeitiger Erniedrigung der Temperatur zwar zu schneller Verdichtung, aber auch zu scharfen Restporen und schlechter Bindung zwischen den Teilchen führen, da die Diffusion zu wenig wirksam wird.

Ein Vergleich mit der Praxis zeigt, daß dieses Diagramm zumindest als halb-quantitativ zu betrachten ist: Beim HIPen von Schnellstahlpulver stellten Takigawa und Mitarbeiter⁸ fest, daß bei vergleichsweise niedriger Temperatur und hohem Druck (Punkt A in Bild 6) sich geringere Biegefestigkeiten ergaben

als bei höherer Temperatur und niedrigerem Druck (Punkt B), obwohl in beiden Fällen etwa dieselbe Dichte in der gleichen Zeit erreicht worden war. Der Bruch verlief im ersten Fall entlang der Teilchengrenzen, die offensichtlich nur ungenügend durch Diffusion verbunden waren. Damit übereinstimmend zeigt das Diagramm in Bild 6, daß tatsächlich nur im zweiten Fall optimale HIP-Bedingungen vorlagen.

Dennoch muß man vor der unkritischen Benutzung der Diagramme warnen: Es sollte nicht vergessen werden, daß sie einerseits auf Modellvorstellungen mit vereinfachten Annahmen und andererseits auf durchschnittlichen Werkstoffkenngrößen, die für technische Materialien starke Streuungen aufweisen können, beruhen. Daß das Verdichtungsverhalten von den wenigen bisher untersuchten Werkstoffen zufriedenstellend beschrieben wird, deutet allerdings darauf hin, daß die getroffenen Vereinfachungen nicht zu kritisch sind. In jedem Fall sind jedoch weitere Arbeiten, insbesondere von seiten der Praxis, angebracht, die der genaueren Ermittlung der HIP-Kinetik von technischen Pulvern dienen und damit die Verlässlichkeit von HIP-Diagrammen noch weiter steigern.

Zusammenfassung und Ausblick

Die Verdichtung eines Pulvers durch HIP ist das Ergebnis von mehreren Mechanismen, die im Verlauf der Verdichtung nacheinander in überwiegendem Maß die Verdichtung bestimmen. Der Beitrag der einzelnen Prozesse zur Gesamtverdichtung wird für ein gegebenes Pulver durch die Wahl der HIP-Parameter Temperatur und Druck eingestellt. Die Mechanismen wirken sich nicht nur auf die erreichbare Verdichtung aus, sondern können auch die Porenform und die Bindung zwischen den Pulverteilchen beeinflussen, die für die mechanischen Eigenschaften des Endprodukts von Bedeutung sind.

Theoretische Überlegungen wie die hier angestellten können Anhaltspunkte für die Wahl der Prozeßparameter geben und ein Gefühl dafür vermitteln, welche Veränderungen im Verdichtungsverhalten bei Variation dieser Parameter zu erwarten sind, wobei die numerische Genauigkeit nicht überschätzt werden sollte. Der Vorteil des physikalisch fundierten Formalismus, der den Diagrammen zugrundeliegt, besteht in der Möglichkeit seiner Weiterentwicklung: So könnten in Zukunft bisher vernachlässigte Effekte, wie z. B. der Einfluß der Aufheizgeschwindigkeit und der Druckaufbringung oder von Gefügeveränderungen während des HIP-Vorgangs, miteinfaßt und in die Diagramme eingebaut werden. Die Berücksichtigung der Verdichtungsmechanismen kann so die empirische Optimierung der HIP-Parameter unterstützen, sollte aber künftig auch weitere Anwendungsmöglichkeiten für das isostatische Heißen aufzeigen und im Vorhinein beurteilen helfen.

Literatur

1. D. S. Wilkinson und M. F. Ashby, Acta Met. 23 (1975) 1277.
2. E. Arzt, Acta Met. 30 (1982) 1883.
3. E. Arzt, M. F. Ashby und K. E. Easterling, Met. Trans. 14 A (1983) 211.
4. F. B. Swinkels, D. S. Wilkinson, E. Arzt und M. F. Ashby, Acta Met. 31 (1983) 1829.
5. H. E. Exner und E. Arzt, in „Physical Metallurgy“, R. W. Cahn and P. Haasen, eds., Elsevier Science Publishers, 1983, p. 1886.
6. H. F. Fischmeister und E. Arzt, Powder Met. 26 (1983) 82.
7. H. E. Exner, Rev. Powder Met. Phys. Ceram. 1 (1979) 7.
8. H. Takigawa, H. Manto, N. Kawai und K. Homma, Powder Met. 24 (1981) 196.