

Entwicklung und Herstellung von metallischen Schäumen aus hochschmelzenden Metallen und Legierungen

ABHANDLUNG

zur Erlangung des Titels

DOKTOR DER TECHNISCHEN WISSENSCHAFTEN

der

EIDGENÖSSISCHEN TECHNISCHEN HOCHSCHULE

ZÜRICH

vorgelegt von

CLAUDE MATHIEU

Dipl. Masch.-Ing. ETH

geboren am 1. Juni 1972

in Luxemburg

angenommen auf Antrag von

Prof. Dr. Markus O. Speidel, Referent

Prof. Dr. Sannakaisa Virtanen, Korreferent

Prof. Dr. Peter J. Uggowitzer, Korreferent

Zusammenfassung

In dieser Arbeit wird die Herstellung von metallischen Schäumen aus hochschmelzenden Legierungen beschrieben. Die untersuchten Legierungen kommen aus den Gruppen: Eisen-Kohlenstoff, Nickel-Kohlenstoff, martensitisch rostfreie und austenitisch rostfreie Stähle.

Nach der Analyse der Herstellungsrouten aus einer Vielzahl von unterschiedlichen schmelz- oder pulvermetallurgischen bzw. Oberflächen-Verfahren wurden die pulvermetallurgischen Methoden als die einfachsten und erfolgversprechendsten Herstellungsverfahren für Schäumen aus den oben genannten Legierungsgruppen ausgewählt. Hierbei wird im wesentlichen das Metallpulver mit einem Treibmittel gemischt, verdichtet und durch einen Aufheizprozess in das Zwei-Phasen-Gebiet zwischen Liquidus und Solidus aufgeschäumt. Bei diesem Aufheizprozess zersetzt sich das Treibmittel und das so entstehende Treibgas bedingt das Aufschäumen der hochviskosen Metallschmelze. Als geeignete Treibmittel haben sich CaCO_3 und CrN erwiesen. Es ist aber auch möglich, in übersättigter Lösung gehaltener Stickstoff beim Überschreiten der Schmelztemperatur durch Ausgasen zum Aufschäumen einer Legierung zu verwenden.

Es wird gezeigt, dass entweder ein breites Schmelzintervall oder eine thermisch stabile zweite Phase notwendig ist, um eine genügend hohe Viskosität einzustellen. Diese gewährleistet dann eine gewisse Stabilität der noch nicht erstarrten Schaumstruktur.

Auf diese Weise ist es möglich, aus den verschiedenen Legierungstypen einen schaumartigen Werkstoff herzustellen. Als sehr wichtig erwies sich dabei die genaue Einhaltung der Temperatur und somit der Viskosität der zu schäumenden Schmelze. Durch leichte Variation der Prozesszeiten und Temperaturen ist allerdings auch eine Einstellung der Porengröße möglich.

Während der Untersuchungen zur Schaumherstellung wurde eine martensitisch rostfreie Legierung entwickelt, die interessante Eigenschaften als Massiv-Werkstoff besitzt. Die Eigenschaften dieser Legierung und leichten Abwandlungen davon werden im Anhang beschrieben. Es handelt sich dabei um hochstickstoffhaltige, verschleiß- und korrosionsbeständigen Werkzeugstähle. Es soll versucht werden, durch Ersetzen von Kohlenstoff durch Stickstoff die Korrosionsbeständigkeit gegenüber kommerziellen Legierungen zu verbessern, ohne die sonstigen Eigenschaften wie Härte und Verschleißbeständigkeit zu

verschlechtern.

Die entwickelten Legierungen enthalten bis zu 7,9 Gew.% Stickstoff. Es ist auf diese Weise gelungen, die Korrosionseigenschaften zu verbessern. Leider fallen dabei Härte- und Verschleißwerte aufgrund des gegenüber kommerziellen Stählen noch nicht optimalen Martensitgehaltes und der möglicherweise niedrigeren Härte der ausgeschiedenen Nitride in tiefe Bereiche. Um den Vorteil der höheren Beständigkeit gegen Korrosion künftig auszunutzen, müsste der martensitische Phasenanteil noch optimiert werden.

Abstract

In this work the development and production of metallic foams from alloys with a high melting point is described. The analysed alloys belong to the alloy groups: iron-carbon, nickel-carbon, martensitic corrosion resistant and austenitic corrosion resistant steels.

After analysing the different possible production routes of metallic foams (ingot or powder metallurgy, surface technologies), the powder metallurgical way seemed to be the easiest and most promising to produce a foam structure out of the above mentioned alloy groups. In this process a metal powder is mixed with a foaming agent and compacted. By heating this compact in the temperature range between liquidus and solidus, the foaming agent decomposes and liberates a propelling gas which produces the actual foaming of the high viscous melt. CaCO_3 and CrN have proven to be the most promising foaming agents. Besides these two, nitrogen in supersaturated solution can also be used as foaming gas when it is liberated upon melting.

The presence of either a large melting interval or a thermal stable second phase is necessary to provide a sufficiently high viscosity. This enables a stabilisation of the not yet solidified foam structure.

By this method it is possible to produce a foam structure out of several different alloy groups. The most important factors in the process are the temperature (which defines the viscosity of the melt) and the time at process temperature. Both allow into certain boundaries to adjust the pore sizes and distribution in the foam.

During the development of the metal foams a martensitic stainless alloy with interesting bulk properties has been developed. The properties of this high nitrogen containing, wear

and corrosion resistant tool steel are described in the appendix.

By replacing the carbon of an existing alloy by nitrogen the corrosion resistance should be enhanced without deteriorating the mechanical properties like hardness and wear resistance. For achieving this goal alloys with nitrogen contents up to 7,9 wt% have been produced. By this the corrosion resistance was enhanced. But unfortunately the mechanical properties dropped to values which do not allow to take advantage out of the improved corrosion resistance. This is mainly due to the lower hardness of the matrix compared to carbon grades and the lower hardness of nitrides in comparison to carbides. To fully use the better corrosion resistance of the experimental alloys, the hardness could be enhanced by optimising the martensitic phase content as well as the amount of the precipitates.