

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 229 EBR

Thema

Powder production of iron-based high-performance materials for generative manufacturing processes

Pulversynthese für eisenbasierte, generativ gefertigte Hochleistungsmaterialien

Berichtszeitraum

01.06.2018- 31.05.2020

Forschungsvereinigung

Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS

Forschungsstelle(n)

Technische Universität Chemnitz, Institut für Werkstoffwissenschaft und Werkstofftechnik,
Lehrstuhl für Werkstoff- und Oberflächentechnik

Chemnitz, 18.12.2020

Projektleitung (WOT, TU Chemnitz):

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Thomas Lampke

Dr. Alexandra Malachowska

Chemnitz, 18.12.2020

Malachowska 

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:

Kurzfassung

Im AiF- geförderten Projekt IGF 229 EBR sollten die Grundlagen einer Technologie zur Herstellung von nanokristallinen Schichten und Strukturen mit teilweise erhaltener amorpher Mikrostruktur entwickelt werden. Fe-basierte metallische Gläser wurden als Forschungswerkstoffe ausgewählt. Diese Werkstoffe zeichnen sich durch viele wünschenswerte Eigenschaften aus, darunter: niedriger Preis, ausgezeichnete mechanische, antikorrosive und magnetische Eigenschaften. Aufgrund der hohen Abkühlraten ist die Herstellung größerer Strukturen jedoch kompliziert. Darüber hinaus macht es die geringe Plastizität der auf Fe-Basis hergestellten metallischen Gläser unmöglich, sie als mechanisch belastete Komponenten einzusetzen. Das Problem der hohen Abkühlraten (notwendig für die Verglasung) wird durch die Anwendung von Prozessen gelöst, bei denen nur ein kleines Volumen des Materials in einer bestimmten Zeitspanne flüssig ist. Folgende Herstellungsverfahren wurden ausgewählt: Selektives Laserschmelzen (SLM), Laserauftragschweißen (LC), Plasmaspritzen (PS), Plasma-Transfer-Lichtbogenschweißen (PTA). Beim Plasmaspritzen z.B. erreichen die Abkühlgeschwindigkeiten der einzelnen Spritzpartikel 10^7 bis 10^8 K/s, was die für die Verglasung notwendigen Abkühlgeschwindigkeiten übersteigt. In ähnlicher Weise ist beim selektiven Laserschmelzen die Größe des Schmelzbades etwa 100 µm groß, was zu sehr hohen Abkühlraten führt. Dadurch ist es möglich, eine zumindest teilweise amorphe Struktur zu erhalten. Die Forschung umfasste: Pulverherstellung und ihre Charakterisierung, Probenherstellung mit obengenannten Verfahren ihre metallographische und mechanische Charakterisierung.

Das IGF-Vorhaben Nr.: 00.229 E / DVS-Nr.: 02.3063 der Forschungsvereinigung Schweißen und verwandte Verfahren e.V. des DVS, Aachener Str. 172, 40223 Düsseldorf, wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Hinweis auf den internationalen Projektpartner :

Dieses Projekt wurde von der Professur Werkstoff- und Oberflächentechnik der TU Chemnitz mit unseren Partner der Professur Department of Metal Forming, Welding and Metrology der Wroclaw University of Science and Technology in Polen durchgeführt. Die polnische Professur ist ein Bestandteil der Fakultät für Maschinenbau in Wroclaw und auf dem Gebiet der generativen Fertigung international ausgewiesen. Das Department of Metal Forming, Welding and Metrology hat sich in diesem Projekt auf die generative Fertigung und Verarbeitung von metallischen Gläsern bzw. Clustermaterialien konzentriert.

Ziel des Projekts

Ziel des Forschungsprojektes ist die Herstellung von 3D-Elementen und Schichten mit einer neuen Materialklasse - eisenbasierte metallische Gläser. Es wird angenommen, dass drei wesentliche mikrostrukturelle Merkmale in Abhängigkeit von der Wärmeeinbringung, der Wiedererwärmung und den daraus resultierenden Abkühlraten erreicht werden können: amorph, nanokristallin und gemischt. Um dies zu erreichen, werden die folgenden Teilziele definiert:

- Auswahl der perspektivischen Legierungen
- Herstellung von Pulverwerkstoffen
- Optimierung ausgewählter Prozessparameter
- Prüfung gefertigter 3D-Elemente und Schichtsysteme

Das Ziel des Vorhabens wurde nur teilweise erreicht.

Inhaltsverzeichnis

Thema.....	1
Berichtszeitraum.....	1
Forschungsvereinigung	1
Forschungsstelle(n)	1
Kurzfassung und Ziel des Projektes	2
1. Ergebnisse	4
AP1 Legierungsentwicklung und -charakterisierung	4
AP2 Pulververdüsung, -fraktionierung und -analyse	9
AP3 Parameteroptimierung und Prozessanalyse	13
AP4 Mechanische Charakterisierung	29
AP5 Korrosionsversuche (Parameteroptimierung und Prozessanalyse)	29
AP6 Herstellung kombinierter Schichtsysteme	32
2. Tabellarische Gegenüberstellung der gesamtheitlich durchgeführten Arbeiten.....	34
3. Verwendung der Zuwendung	37
4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	38
5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens	38
6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft.....	38
6.1. Geplante spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit.....	38
6.2. Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens	39
7. Fazit.....	40

1. Ergebnisse

AP1 Legierungsentwicklung und -charakterisierung

Ziel von WP1 war es, Legierungen auszuwählen und zu charakterisieren, die für den Einsatz in den vorgesehenen Fertigungsprozessen geeignet sind. Die meisten eisenbasierten metallischen Gläser weisen eine geringe Duktilität auf, die die Anwendung der metallischen Gläser für mechanisch belastete Bauteile aufgrund der Gefahr des katastrophalen Versagens einschränkt. Darüber hinaus führt diese Eigenschaft in Kombination mit hohen Temperaturgradienten (die bspw. bei der Laserbearbeitung auftreten) zu Rissbildung. Die Literaturübersicht hat gezeigt, dass die Duktilität der metallischen Gläser unter anderem mit dem verwendeten Metalloiddtyp zusammenhängt. Metallische Gläser auf FeP(C)-Basis weisen eine geringere Streckgrenze und höhere Plastizität auf, während Gläser auf FeB- und FeC(B)-Basis eine höhere Streckgrenze und eine geringere Plastizität aufweisen (Abbildung 1). Der Unterschied ergibt sich aus der erhöhten Metallität von P im Vergleich zu C und B. Die Tendenz metallische Strukturen auszubilden, schwächt Metall-Metalloid-Verbindungen, senkt somit den Schubmodul und erhöht die Poissonzahl [1]. Die Tendenz zur Amorphisierung geht in die entgegengesetzte Richtung, was zu einem geringeren maximal erreichbaren Durchmesser von amorphen Stäben führt.

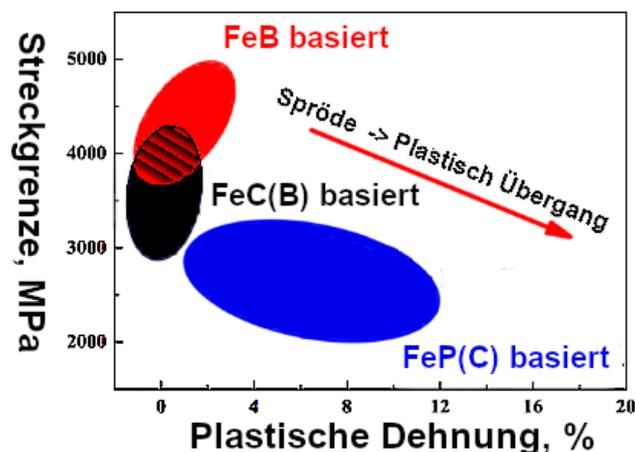


Abbildung 1: Druckstreckgrenze und plastische Dehnung der repräsentativen Fe-basierten Massivgläser (BMG) bei Raumtemperatur [1].

Auf der Basis der dargestellten Beziehungen wurden drei Legierungen für die ersten Versuche ausgewählt:

- $\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$
- $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}$
- $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$

Die ausgewählten Legierungen wurden in einem Lichtbogenofen hergestellt und in einem Vakuumofen bei 1000 °C für 8 h geglüht, um das Gefüge zu homogenisieren. Nach dem Glühen wurden die Proben in Öl bei einer Temperatur von 800 °C gehärtet, um die Rissanfälligkeit zu prüfen. Alle Proben wurden anschließend mit einem Lichtmikroskop und einem Rasterelektronenmikroskop charakterisiert. Zusätzlich wurden der Elastizitätsmodul und die Mikrohärtigkeit bestimmt. Die erhaltenen Mikrostrukturen sind in der Abbildung 2 dargestellt. Die Legierungen kristallisierten in Form von Dendriten. Diese Mikrostruktur ist allgemein unerwünscht, da sich Verunreinigungen in den interdendritischen Bereichen konzentrieren, die zu einer Abnahme der Plastizität führen. Außerdem sind die dargestellten Strukturen inhomogen, was sich in einer Variation der Korngröße äußert. In der $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}$ Probe sind Risse vorhanden.

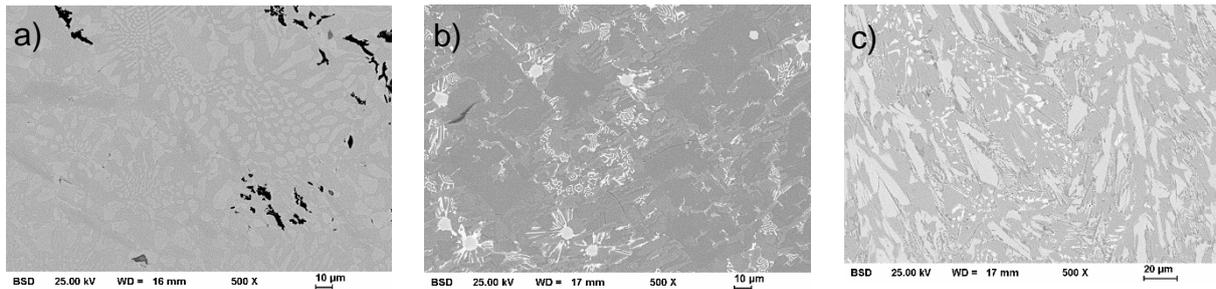


Abbildung 2: Mikrostrukturen der hergestellten Proben nach dem Glühen, a) $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$, b) $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}$, c) $\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$.

Die verschiedenen mikrostrukturellen Phasen wurden mit EDX identifiziert (Abbildung 3). Die Metalloide in den Proben hatten die Tendenz zur Segregation (Tabelle 1).

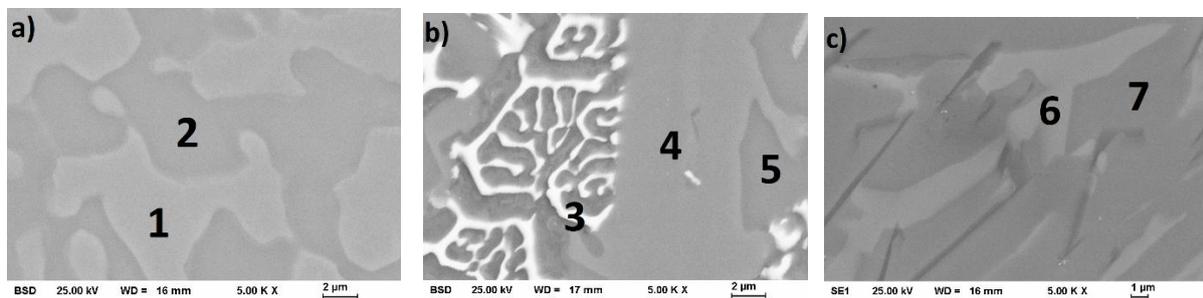


Abbildung 3: Messstellen der chemischen Zusammensetzung der hergestellten Proben a) $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$, b) $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}$ und c) $\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der in Abbildung 3 markierten EDX-Messpunkte.

Referenznummer	Fe At. %	Ni At. %	P At. %	Mo At. %	B At. %	C At. %	Cr At. %	Mn At. %	Co At. %	Y At. %
1	79.7	20.3	-	-	-	-	-	-	-	-
2	58.1	17.4	24.5	-	-	-	-	-	-	-
3	19.6	-	-	7.6	72.8	-	-	-	-	-
4	80.6	-	-	4.9	-	14.5	-	-	-	-
5	94.9	-	-	5.1	-	-	-	-	-	-
6	32.6	-	-	38.7	-	14.4	3.9	6.1	4.3	-
7	55.7	-	-	8.7	-	9.8	6.9	11.3	6.0	1.6

Das Härten hatte keinen signifikanten Einfluss auf die Struktur der Proben (Abbildung 4). Auch bei der Mikrohärt und dem Elastizitätsmodul gab es keine größeren Veränderungen (Tabelle 2).

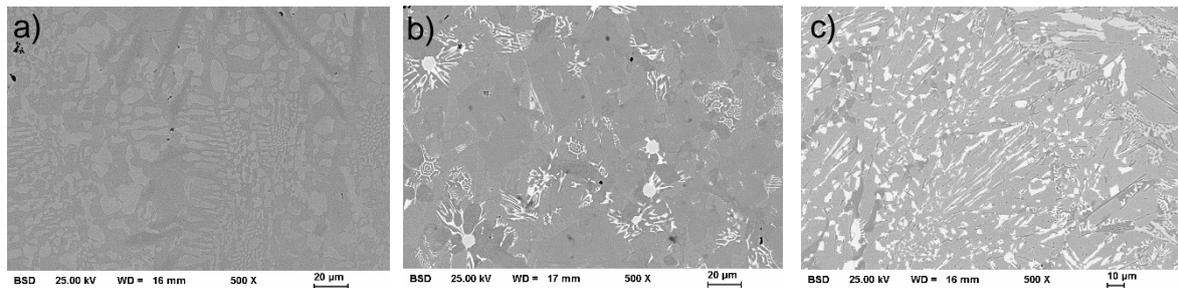


Abbildung 4: Mikrostrukturen der hergestellten Proben nach dem Härten, a) $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$, b) $\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}$, c) $\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$.

Tabelle 2: Mikrohärte- und E-Modulwerte für die jeweiligen Legierungen nach dem Glühen und Härten.

Legierungstyp	Nach dem Glühen		Nach dem Härten	
	HV	E in GPa	HV	E in GPa
$\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$	632	177	642	187
$\text{Fe}_{75}\text{Mo}_5\text{P}_{10}\text{C}_{7.5}\text{B}_{2.5}$	1016	206	1126	216
$\text{Fe}_{44,63}\text{Cr}_{4,93}\text{Co}_{4,93}\text{Mo}_{12,61}\text{Mn}_{11,03}\text{C}_{15,56}\text{B}_{5,81}\text{Y}_{1,5}$	1382	278	1388	283

Die Phasenanalyse wurde mittels XRD sowohl nach dem Glühen als auch nach dem Härten durchgeführt. Abbildung 5 zeigt die Diffraktogramme für die $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ Legierung. Die Phasen waren schwer zu identifizieren, da diese Materialien in der Regel im amorphen Zustand untersucht werden und keine Daten über die auftretende Phasen existieren. Daher können die identifizierten Phasen nur Hinweise auf die Kristallstruktur geben. Mittels Rietveld-Analyse wurden zudem die Kristallgröße bestimmt. Einen Unterschied zwischen den geglühten und gehärteten Proben konnte dabei nicht festgestellt werden. So betrug z.B. in beiden Fällen die Schreibersitkristallgröße $\sim 230 \pm 20$ nm.

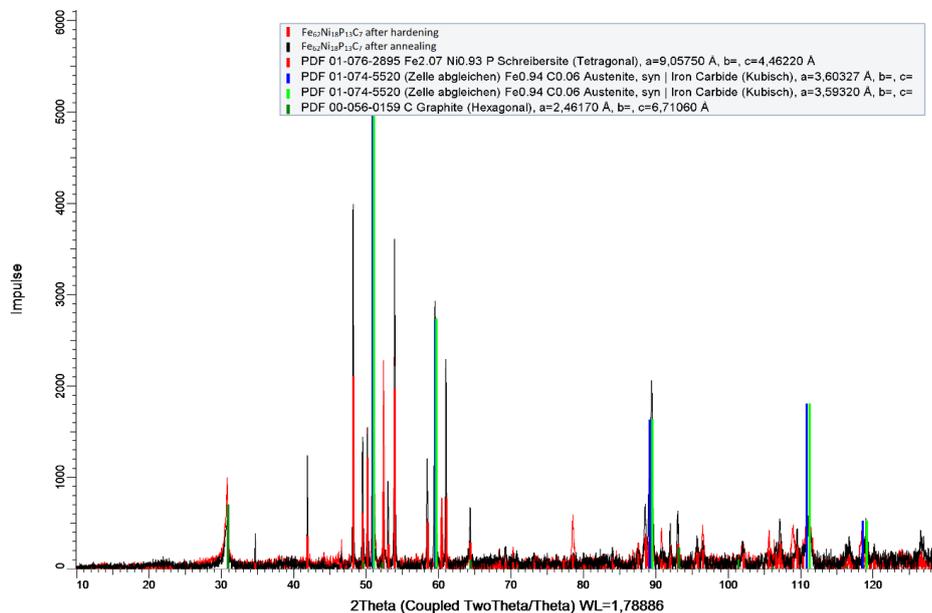
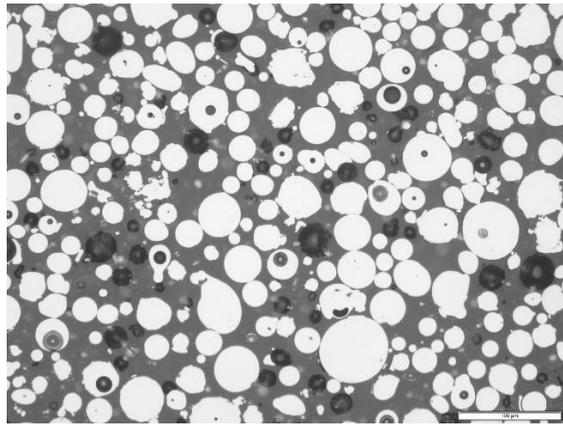


Abbildung 5: XRD-Phasenanalyse der $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ Legierung.

Auf Basis der durchgeführten Untersuchungen wurde die Legierung $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ für weitere Untersuchungen ausgewählt. Sie zeichnet sich durch die geringste Härte und höchste Duktilität nach Literaturangaben aus. Die ausgewählte Legierung wurde dann gasverdüst und auf eine Fraktion von $+ 20 - 63 \mu\text{m}$ gesiebt (Abbildung 6).

Abbildung 6: Querschliffaufnahme des gasverdüsterten $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ Pulvers.

Das Pulver wurde mittels Laserauftragschweißen mit verschiedenen Parametern verarbeitet. Exemplarische Parameter sind in der Tabelle 3 aufgelistet.

Tabelle 3: Parameter des Laserauftragschweißens.

Referenznummer der Raupe	Laserleistung P_L in W	Laserscangeschwindigkeit v_c in mm/min	Pulverfördermenge in g/min
1	325	500	2
4	579	500	2
8	968	500	2

Die Mikrostruktur der erhaltenen Raupen wurde im Rasterelektronenmikroskop (REM) charakterisiert. Die beobachtete Mikrostruktur ist homogen mit Korngrößen von $\sim 2 \mu\text{m}$ bei der niedrigsten Laserenergie. Mit zunehmender Laserleistung nimmt auch die Korngröße zu. Die Korngröße ist über die Hall-Petch-Gleichung direkt mit den mechanischen Eigenschaften verbunden - je kleiner die Korngröße, desto höher die Festigkeit. Daher ist in der Regel ein feinkörniges Gefüge bei mechanisch belasteten Bauteilen erwünscht. Andererseits erhöht ein feinkörniges Gefüge die Anfälligkeit zur interkristallinen Korrosion. Zudem gilt die Hall-Petch-Gleichung bis zu einer kritischen Korngröße, unterhalb derer der umgekehrte Effekt beobachtet wird und das Material spröde wird. Ein weiteres Merkmal der vorgestellten Mikrostrukturen ist ihre hohe Porosität. Die Poren gelten als Spannungskonzentrationsstellen und tragen so zur Rissbildung bei. Dies ist insbesondere bei kleineren Poren ein Problem, während die großen Poren den aktiven Querschnitt und damit die Festigkeit des Werkstoffs reduzieren. Der Ursprung der Porosität konnte jedoch nicht ermittelt werden. Eine Ursache kann in der Porosität des Ausgangspulvers liegen, die durch eine unzureichende Aufschmelzung des Pulvers während des Laserauftragschweißens bestehen bleibt. Ein anderer Aspekt ist die hohe Abkühlgeschwindigkeit, die verhindert, dass das Gas aus dem Flüssigkeitsbecken entweicht. Dadurch wird das Gas im Inneren eingeschlossen und es entstehen Poren.

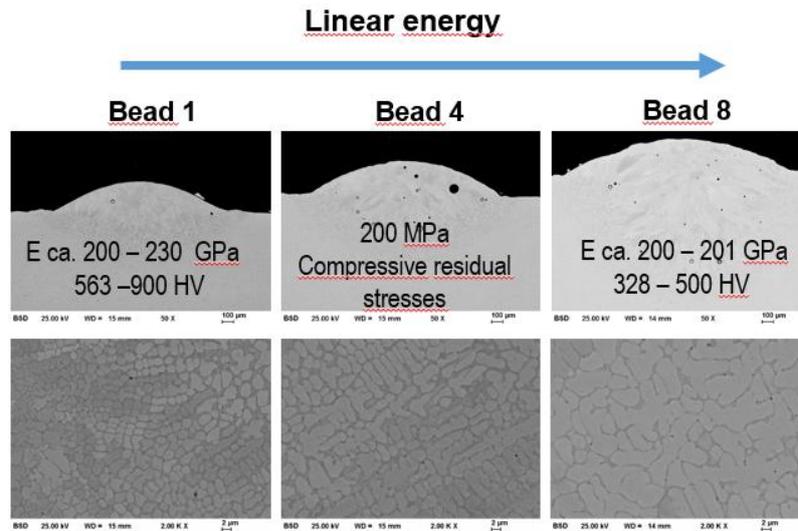


Abbildung 7: Mikrostruktur von laserauftragsgeschweißten $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ Raupen hergestellt mit unterschiedlichen Laserleistungen.

Die EBSD-Untersuchung zeigt in Abbildung 8, dass die Kornorientierung typisch für ein Gussgefüge ist. Die Kristallisation beginnt an den Kanten der Raupe und setzt sich in Richtung ihrer Mitte fort. Auch die Korngröße nimmt zur Mitte der Raupe hin zu. Dies ist auf die Wärmeabfuhr in Richtung eines relativ kühlen Substrats mit höherer Wärmeleitfähigkeit als die Umgebungsluft zurückzuführen. Es weist auch darauf hin, dass die chemische Zusammensetzung der Raupe nicht gleichmäßig ist, da die Verunreinigungen in Richtung ihrer Mitte gedrückt werden.

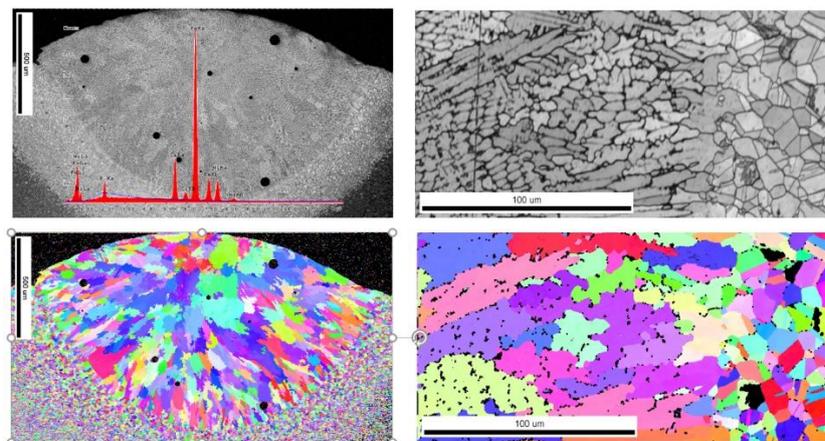


Abbildung 8: Mikrostruktur der laserauftragsgeschweißten $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ -Raupe.

Der nächste Schritt bestand in der Übertragung der Parameter von der einzelnen Raupe auf eine flächige Beschichtung, die dann zur Herstellung von Proben für mechanische Tests verwendet wurden. Die Ergebnisse waren nicht befriedigend. Tomographie-Scans zeigten Risse, die gleichmäßig auf der hergestellten Proben verteilt waren.

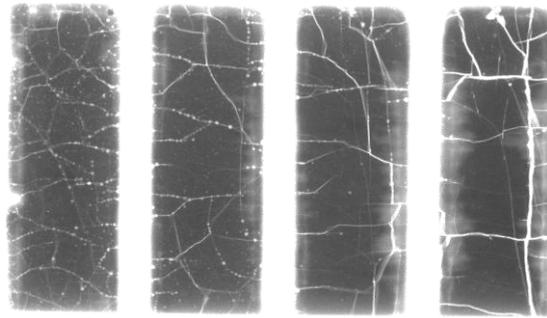


Abbildung 9: Tomographie-Scans der laserauftraggeschweißten $\text{Fe}_{62}\text{Ni}_{18}\text{P}_{13}\text{C}_7$ Proben mit unterschiedlicher Laserleistung.

Trotz Literaturangaben zur hohen Duktilität der ausgewählten Legierung wurde das Rissbild nicht unterdrückt. Es wird angenommen, dass die kristallisierte Struktur durch unterschiedliche mechanische Eigenschaften wie z.B. eine geringere Duktilität gekennzeichnet ist. Es ist hervorzuheben, dass die Zunahme der Duktilität auch mit einer Zunahme der Kristallisationsneigung einhergeht.

AP2 Pulververdüsung, -fraktionierung und -analyse

Auf der Basis der ersten Ergebnisse (vorgestellt in WP1) wurden drei Legierungen für weitere Untersuchungen ausgewählt:

- $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$
- $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$
- $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$

Die ausgewählten Legierungen decken alle in der Literatur angegebenen Systeme ab (Abbildung 1) und zeichnen sich durch unterschiedliche kritische Durchmesser und plastische Dehnungen gemäß der Literatur aus. Die ausgewählten Legierungen wurden gasverdüst und in bestimmte Fraktionen gesiebt (Abbildung 10).

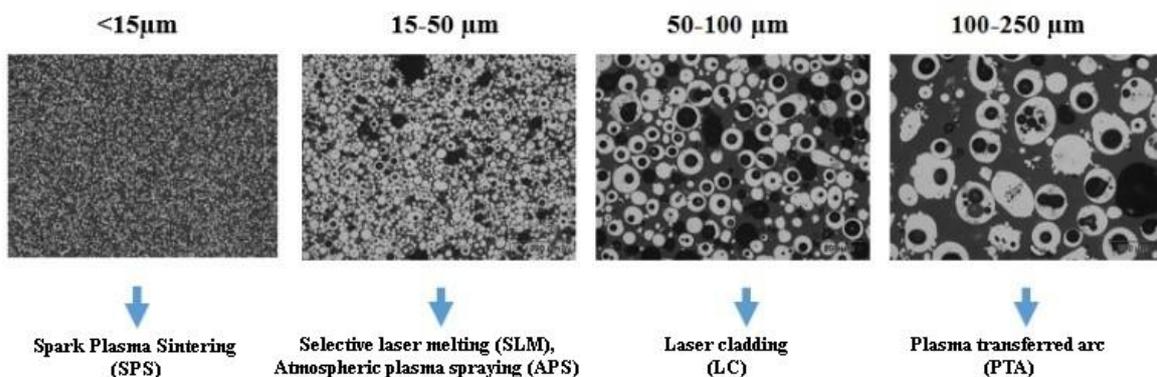


Abbildung 10: Pulverfraktion der Legierung $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ und das jeweils zugeordnete Herstellungsverfahren.

Vergleicht man die Morphologie der hergestellten Pulver (Abbildung 11), so ist zu erkennen, dass $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ und $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ durch eine kugelförmige Form gekennzeichnet ist und daher in den vorgesehenen Prozessen leichter verarbeitet werden kann. Alle Pulver haben Poren, die sich in der Mitte der einzelnen Partikel befinden. Die Poren werden größer für größere Pulverfraktionen. Bei der größten Fraktion, 100 – 250 μm , ist sogar mehr als eine Pore pro Partikel vorhanden. Dies wird wahrscheinlich zu einer erhöhten Porosität der hergestellten Beschichtungen und 3D-Elementen beitragen. Daher ist eine weitere Optimierung erforderlich.

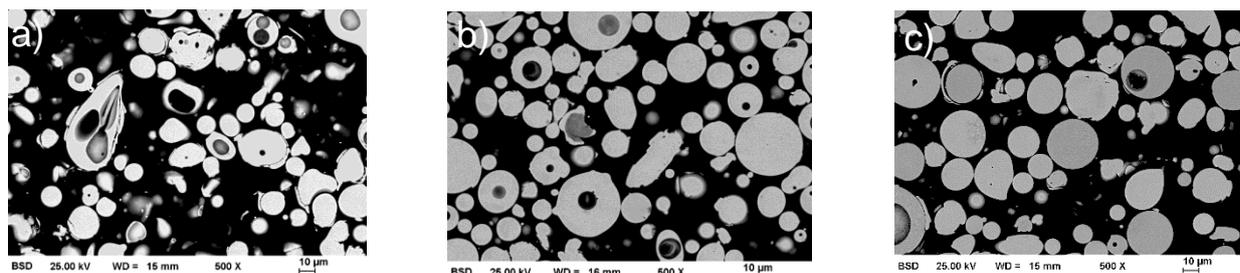


Abbildung 11: Querschliffaufnahmen der hergestellten Pulver (15-50 µm) a) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$,
b) $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ und c) $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$.

Die chemische Zusammensetzung der hergestellten Pulver (Tabelle 4) ist über alle Pulverfraktionen konstant und steht in guter Übereinstimmung mit der chemischen Zusammensetzung der Ziellegierungen. Es ist zu beachten, dass Elemente wie Kohlenstoff und Bor nicht enthalten sind. Bor ist ein leichtes Element und kann mit einem EDX-Detektor nicht gemessen werden. Die metallographischen Proben wurden vor der EDX-Messung mit Kohlenstoff besputtert, um die elektrische Leitfähigkeit zu gewährleisten.

Tabelle 4 Chemische Zusammensetzung der hergestellten Pulver

Legierung	Größe µm	Fe At.%	Cr At.%	Mo At.%	Y At.%	Co At.%	Nb At.%	P At.%	Si At.%
$\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	<15	58.6	19.1	20.1	2.2	-	-	-	-
	15-50	58.6	19.0	20.1	2.3	-	-	-	-
	50-100	58.7	19.0	20.0	2.3	-	-	-	-
	100-250	58.5	19.0	20.1	2.2	-	-	-	-
$(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$	<15	71.2	-	5.7	-	7.9	-	11.4	3.8
	15-50	71.5	-	5.6	-	7.9	-	11.3	3.7
	50-100	72.0	-	5.4	-	8.0	-	10.9	3.7
	100-250	72.0	-	5.3	-	8.1	-	10.8	3.8
$\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$	<15	75.1	-	-	-	17.7	7.2	-	-
	15-50	74.2	-	-	-	19.6	6.2	-	-
	50-100	74.8	-	-	-	17.8	7.4	-	-
	100-250	75.8	-	-	-	17.9	6.3	-	-

Die Pulver wurden auch mit XRD analysiert, um den Gehalt an amorpher Phase zu überprüfen. Das Pulver $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ war nahezu vollständig amorph, unabhängig vom Pulveranteil (Abbildung 12, Tabelle 5). In $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ sind Kristallisationspeaks entstanden, deren Anteil mit zunehmender Pulvergröße zugenommen hat (Abbildung 12, Tabelle 5). Dies entspricht dem allgemeinen Trend einer höheren Kristallisierungstendenz bei phosphorhaltigen Legierungen. Die hergestellten Pulver wurden an den polnischen Standort übergeben, um die Pulver mit verschiedenen Herstellungsprozessen zu verarbeiten.

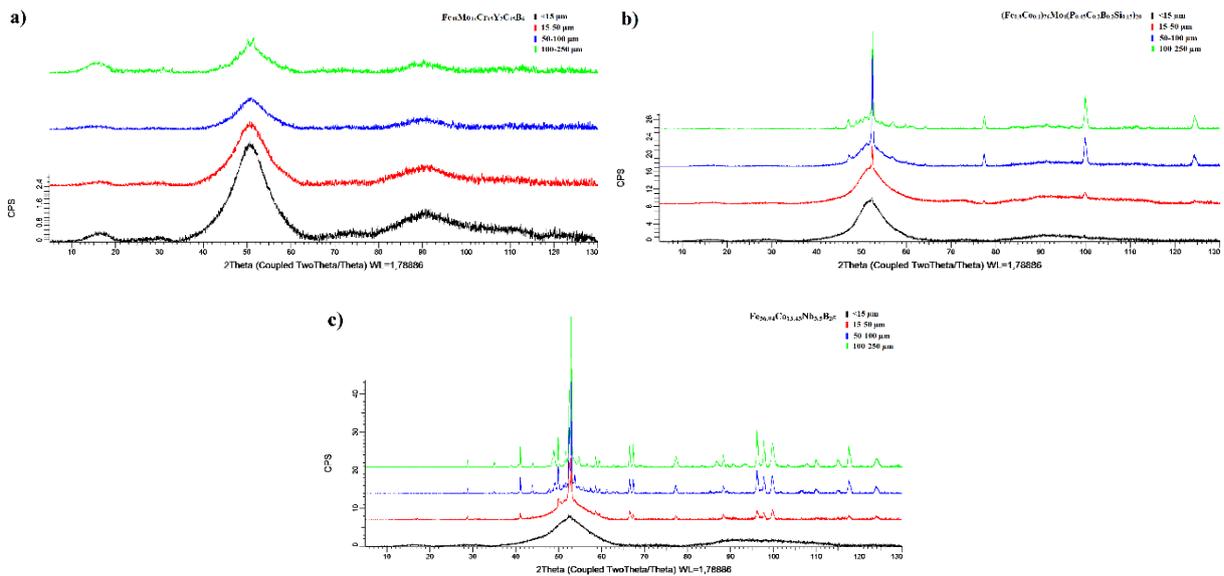


Abbildung 12: XRD-Kurven der a) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$, b) $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ und c) $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ Pulver.

Tabelle 5: Berechneter Gehalt der kristallinen Phase.

Legierung	Größe, μm	Kristallisationsgrad
$(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$	<15	3
	15-50	6
	50-100	25
	100-250	57
$\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	<15	0
	15-50	0
	50-100	0
	100-250	4
$\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$	<15	2
	15-50	11
	50-100	67
	100-250	92

DSC-Untersuchungen zeigen die Schmelz- und Glasübergangstemperaturen gemäß der Literatur (Abbildung 13).

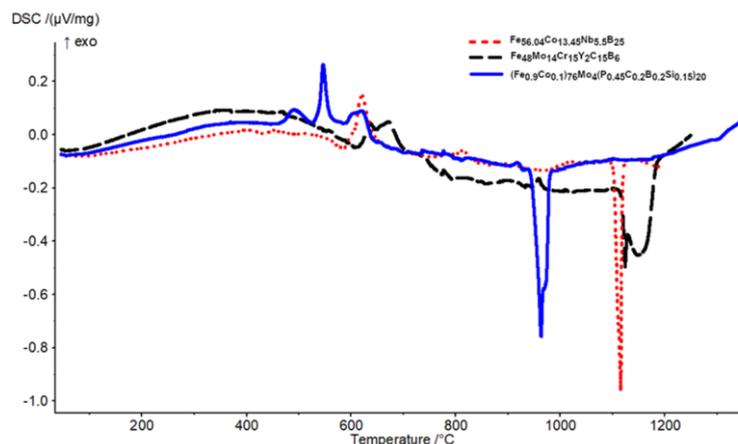


Abbildung 13: DSC-Kurven für alle drei Pulvern bei einer Aufheizrate von 10 K/min.

Fördereigenschaften

Zur Verifizierung der Durchflussraten wurde ein standardisierter Test nach der DIN EN ISO 4490 durchgeführt. Die Pulver wurden mit dem Hall flowmeter getestet und zeigten keine freie Fließfähigkeit (Abbildung 14). Dies ist auf ihre starken magnetischen Eigenschaften (Abbildung 15) zurückzuführen, die zur Bildung von Agglomeraten führen.



Abbildung 14: Ermittlung der Durchflussrate der Pulver mittels Hall flowmeter.

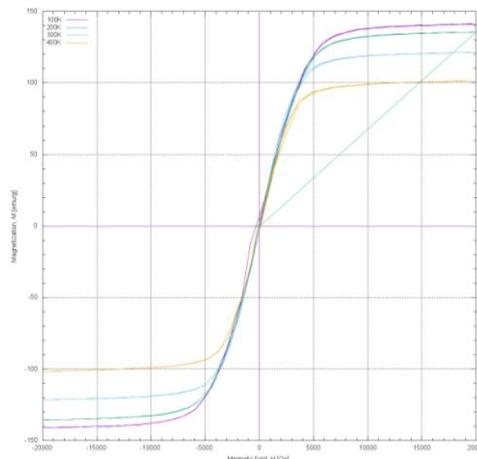


Abbildung 15: Magnetische Hysteresekurve für das $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ Pulver mit Partikelgrößen zwischen $15\ \mu\text{m}$ und $50\ \mu\text{m}$

Das Material wurde mit einem Rheometer für Pulver, GranuDrum von Granutools, auf seine Fließfähigkeit getestet. Das GranuDrum ist mit einer rotierenden Trommel mit transparenten Wänden und einer CCD-Kamera ausgestattet. Das zu prüfende Material befindet sich im Inneren der Trommel und wird mit einer bestimmten Geschwindigkeit gedreht, so dass die Analyse von Parametern wie Fließwinkel, Belüftung und Kohäsionsfaktor ermöglicht wird. Der Fließwinkel ist ein Parameter des Pulvermaterials, der bestimmt, bei welchem Winkel das Pulver auf die langsame Rotation der Trommel reagiert. Bei ordnungsgemäß aufbereiteten Pulvern im Rahmen der SLM-Technologie sollte dieser Faktor 40° nicht überschreiten. Unter Belüftung wird die Volumenänderung des Pulvers nach einem einminütigen Prozess verstanden, der mit einer Geschwindigkeit von 10 rpm durchgeführt wird. Ziel des so durchgeführten Belüftungstests ist es, den dynamischen Prozess des Auftragens einer dünnen Pulverschicht zu reproduzieren.

Tabelle 1 zeigt die Ergebnisse der Tests, die mit dem GranuDrum durchgeführt wurden. Es ist zu erkennen, dass die meisten Parameter über die Maximalwerte hinausgehen. Die Parameter wie

Fließwinkel und Kohäsionsfaktor sind besonders wichtig, um eine dünne Pulverschicht auftragen zu können. Werden diese Werte überschritten, kann es zu Problemen bei der Pulverförderung durch den mobilen Pulvertrichter führen, was wiederum die Pulverdosierung und das Auftragen gleichmäßiger Schichten erschwert. Die Abbildung 16 zeigt Bilder des Fließwinkels für einzelne Pulver. Die charakteristische zerklüftete Oberfläche der Probe ist mit einer starken Agglomeration des Pulvers verbunden. Die vorgestellten Materialien zeichnen sich durch ferromagnetische Eigenschaften aus, daher zeigt sich ihre Neigung zur Bildung von Agglomeraten und geringer Fließfähigkeit. Die im Projekt verwendeten Pulver werden nicht für den Einsatz in inkrementellen Pulverbetttechnologien empfohlen.

Tabelle 6: Hauptergebnisse aus den Rheometermessungen mit GranuDrum.

Legierung	Fließwinkel in °	Belüftung in %	Kohäsionsindex		
			2 RPM	6 RPM	10 RPM
$\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$	52,6	0,2	41,5	42,9	48,2
$\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$	39,1	4,3	36,0	38,1	43,1
$\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$	53,1	-8,4	48,7	43,1	42,9

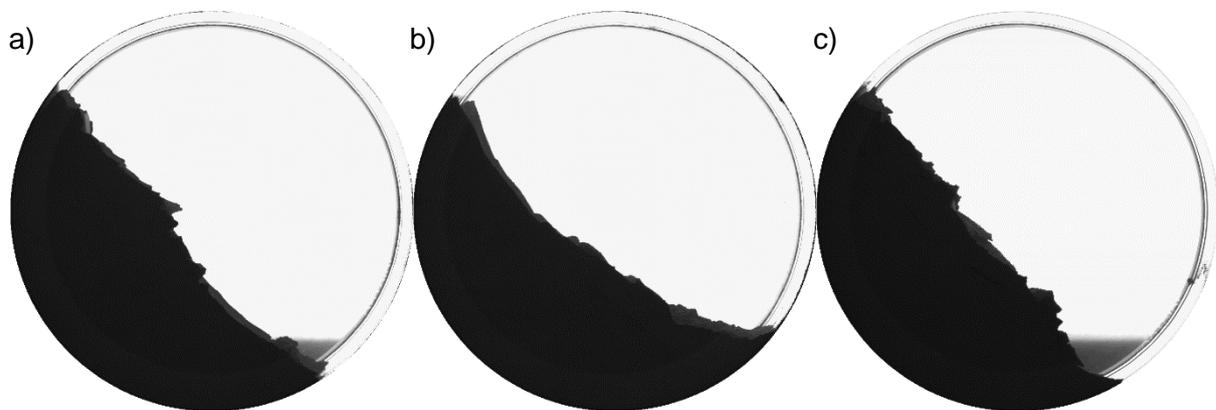


Abbildung 16: Aufnahmen von Messungen auf der GranuDrum von a) $\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$, b) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ und c) $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$ Pulver.

AP3 Parameteroptimierung und Prozessanalyse

Im Rahmen von WP3 sollten mehrere Herstellungsmethoden getestet werden, um die Eignung der Pulverlegierungen in Abhängigkeit der generativen Methode auf die metallische Glasbildung herauszustellen. Zu den ausgewählten Methoden gehörten:

- Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)
- Selektives Laserschmelzen (SLM)
- Laserauftragschweißen (LC)
- Plasma-Pulver-Auftragschweißen (PTA)

Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS)

Die Abbildung 17 zeigt die Schichten, die mit APS erzeugt wurden. Die Schichten haben unterschiedliche Schichtdicken bei gleicher Anzahl der Überläufe aufgrund der Schwierigkeit das Pulver stabil zuzuführen. Die Spritzparameter sind in Tabelle 7 angegeben.

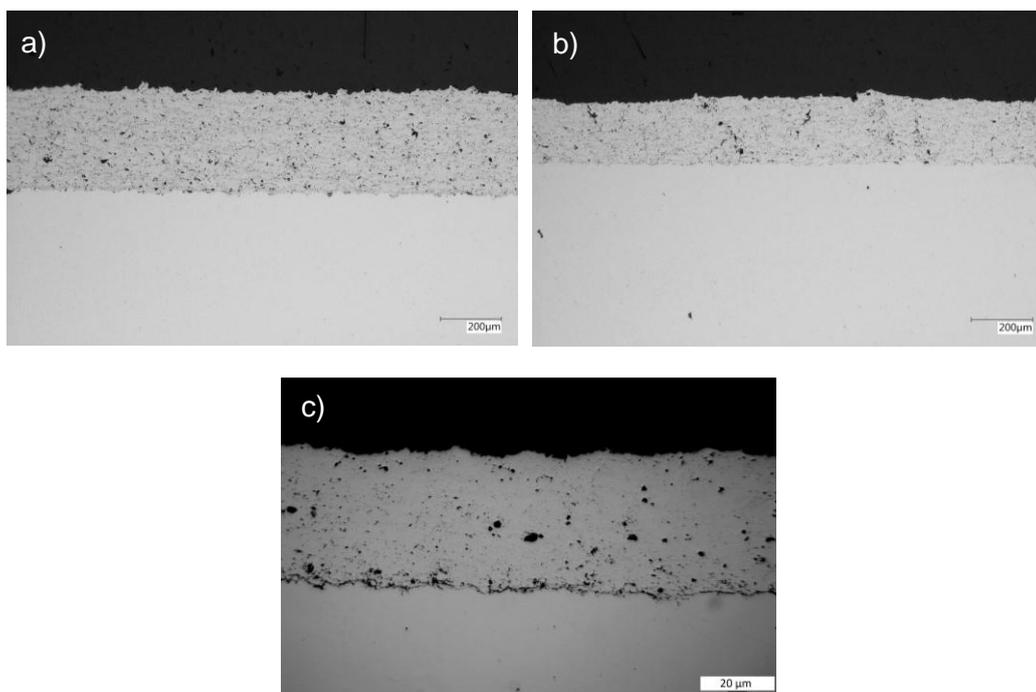


Abbildung 17: Querschliffaufnahmen APS gespritzter Schichten aus den Legierungspulvern
 a) $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$, b) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ und c) $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$ mit
 Partikelgrößen zwischen 15 μm und 50 μm .

Tabelle 7: Parameter für die Pulververarbeitung mittels APS.

Leistung in kW	Spritz- abstand in mm	Träger- gas in l/min	Pulver- förderrate in g/min	Anzahl der Überläufe	Drehgeschwindigkeit des Probenhalters in rpm	Oberflächen- geschwindigkeit in mm/s
22	90	3 (Ar)	10	26	26	2

Selektives Laserschmelzen (SLM)

Die Parameter für das selektive Laserschmelzen wurden auf Basis der Projekthypothese ausgesucht, dass die (teilweise) Kristallisation die Duktilität ausgewählter Legierungen erhöht und somit die Herstellung von rissfreien Proben ermöglicht. Daher wurden die Verarbeitungsparameter auf Basis von hochlegierten Stählen ausgewählt und dann variiert (Anhang 1). Zum Vergleich wurden auch Proben mit geringer Laserenergie und hohen Scangeschwindigkeiten hergestellt (Tabelle 8).

Tabelle 8: Verarbeitungsparameter für SLM zur Erzeugung amorpher Strukturen.

Nr.	Spotgröße in mm	Schichtdicke in mm	Laserleistung in W	Linienabstand in mm	Belichtungsstrategien	V_{scan} in mm^*s^{-1}
1	0,2	0,025	40	0,12	Scan	250
	0,2	0,025	120	0,03	Re-Scan	3000

Von allen Proben wurden metallographische Schliffe angefertigt und ausgewertet. Proben, die mit Re-Scan bei sehr hohen Geschwindigkeiten gedruckt wurden, um eine amorphe Struktur zu erhalten, wiesen ein Rissnetzwerk auf (Abbildung 18). Im Falle einer Legierung mit Phosphorzusatz war das Rissmuster regelmäßig und in einer quadratischen Form angeordnet. Auch Poren und Ausbrüche sind sichtbar.

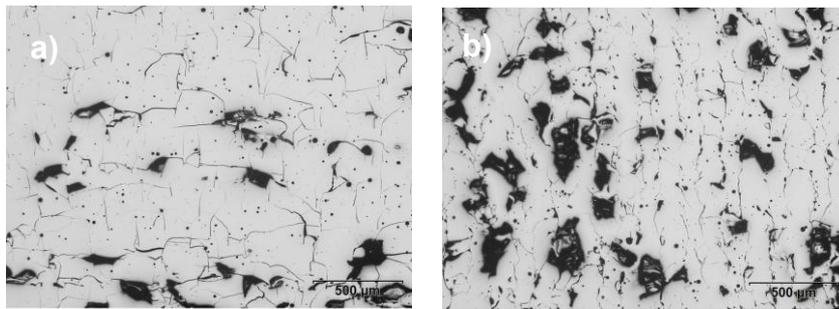


Abbildung 18: Querschliffaufnahmen von Proben hergestellt mit geringer Laserleistung (Leistung 120 W, $v_{\text{scan}} 3000 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$), a) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ und b) $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$.

SLM Proben, die mit höheren Laserleistungen gedruckt wurden, zeigten unabhängig vom Substratmaterial, Edelstahl oder Invar, sowie der Erwärmungstemperatur Risse (Abbildung 19). Bei zu niedrigen Linienenergiedichten traten zudem Defekte wie Bindefehler und Poren auf, wobei zu hohe Linienenergiedichten zu einer erhöhten Porosität führten.

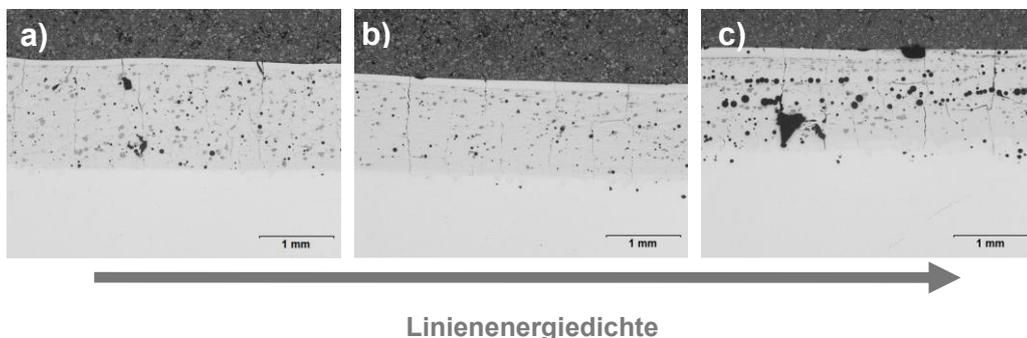


Abbildung 19: Querschliffaufnahmen von Proben aus $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ Pulver. SLM Parameter: a) Leistung 150 W, $v_{\text{scan}} 200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, b) Leistung 200 W, $v_{\text{scan}} 200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ und c) Leistung 175 W, $v_{\text{scan}} 100 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$.

Durch Parametervariation im SLM Prozess konnte die Rissbildung minimiert werden. Horizontale Risse konnten nahezu vermieden werden, jedoch traten weiterhin vertikale Risse vom Substrat zur Probenoberfläche auf (Abbildung 20). Dies kann im Zusammenhang mit den thermischen Ausdehnungen des Substratmaterials und der Pulverlegung stehen, wobei auch die Verwendung von Invar als Substratmaterial die Rissbildung nicht verhindert hat.

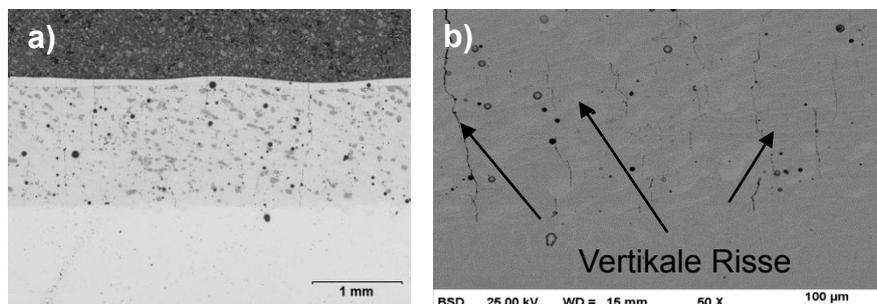


Abbildung 20: Rissausbreitung in der gedruckten Schicht auf Edelstahl, a) Lichtmikroskop und b) REM (SLM Parameter: Leistung 175 W, $v_{\text{scan}} 200 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$, Linienabstand 0,15 mm).

Es wurden EDX-Messungen durchgeführt, um zu prüfen, ob Risse entlang bestimmter Phasengrenzen auftreten. Allerdings wurden keine Unregelmäßigkeiten in der Verteilung der Elemente beobachtet. Abbildung 21 zeigt ein EDX-Elementmapping zu der in Abbildung 20 b dargestellten Probe.

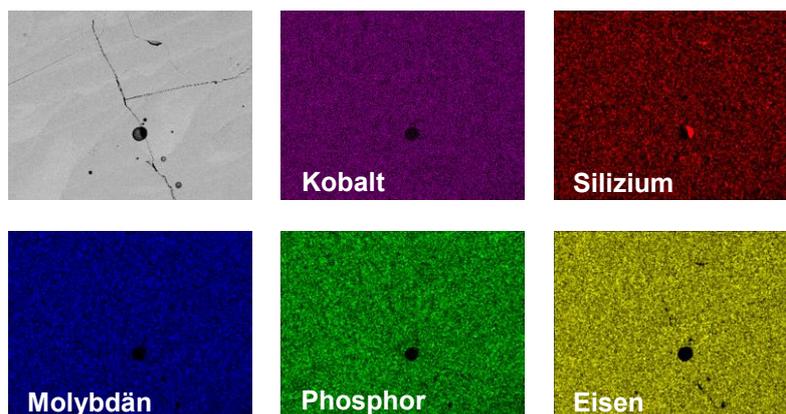


Abbildung 21: Elementverteilung in der Schicht (SLM Parameter: Leistung 175 W, v_{scan} 200 mm*s⁻¹, Linienabstand 0,15 mm).

XRD-Messungen bestätigten, dass die gedruckten Proben teilweise amorph waren, wobei der Anteil der amorphen Phase mit zunehmender Linienenergie abnahm (Tabelle 9). Sogar in der Probe hergestellt mit relativ hohen Linienleistungsdichten ($7.5 \text{ J} \cdot \text{mm}^{-2}$) war die amorphe Phase vorhanden. Im Vergleich zu Proben, die mit einer Hochgeschwindigkeits-Re-Scan-Strategie gedruckt wurden, war die Anzahl der Risse geringer, wenn eine höhere Energiedichte genutzt wurde. Jedoch nahm dann die Porosität zu. Daraus kann geschlossen werden, dass die durchgeführten Untersuchungen die These des Projektes, dass die Teilkristallisation die Anzahl der auftretenden Risse reduziert, teilweise bestätigt.

Tabelle 9: Berechneter Gehalt der kristallinen Phase.

Probennummer		1	16	17	18	19
SLM Parameter	Leistung in W	200	200	200	150	150
	v_{scan} in mm*s-1	133	400	300	400	300
	Linienabstand in mm	0.18				
	Schichtdicke in mm	0.05				
Kristallisationsgrad		53%	7%	23%	6%	11%

Um das Prozessfenster der SLM-Parameter zu erweitern, wurden Versuche zur Erzeugung dünnwandiger Elemente durchgeführt, die einen Abtastvektor darstellen. Die hergestellten dünnwandigen Elemente wurden in 4 Gruppen klassifiziert: Balling / fehlende Kontinuität, Plateau-Rayleigh-Instabilität, gut und zu dick. Insgesamt wurden 3 Tests mit jeweils 27 Proben durchgeführt. Tabelle 10 zeigt die Bereiche der verwendeten Parameter zusammen mit dem Sprung der Werte. Zugehörige Beispielbilder der Oberseite von dünnwandigen Elementen sind in Abbildung 22 zusammen mit der zugeordneten Gruppe dargestellt. Die roten Kreise markieren, wo Risse auftraten. Die als Balling klassifizierten Proben zeichnen sich durch einen Mangel an Kontinuität aus, der sich durch einzelne Tropfen geronnenen Materials manifestiert. Dies ist auf eine unzureichende Laserleistung und eine zu hohe Scangeschwindigkeit zurückzuführen, die das Schmelzbad aus flüssigem Metall in kleinere Teile zerreißt. Plateau-Rayleigh-Instabilität ist ein Defekt von Stichen oder dünnen Wänden, der als harmonische Störung des Durchmessers der Querschnittsfläche der erzeugten Stiche beschrieben werden kann. Proben mit einem solchen Defekt sind durch kontinuierliches Umschmelzen mit variabler Dicke der dünnen Wand gekennzeichnet. Diese Instabilität zeigt sich am deutlichsten an den Punkten des Laserstrahl-Re-Scan. Die als gut eingestuft dünnen Wände zeichnen sich durch eine stabile, homogene Umschmelzung mit einer Wanddicke von nicht mehr als $250 \mu\text{m}$ aus (Abbildung 23 und 24). Andererseits wurden alle Wände mit einer Wanddicke von mehr als $250 \mu\text{m}$ als dick angesehen.

Tabelle 10: SLM-Parameter für den Dünnwandtest.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Sprung
Laserleistung in W	50	200	25
Punktabstand in μm	20	100	20
Belichtungszeit in μs	100	800	200
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		

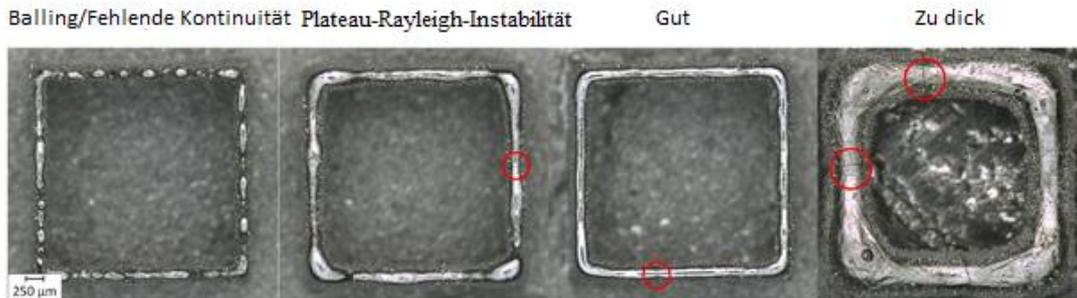


Abbildung 22: Bilder von Dünnwandproben und deren Klassifizierung (Die roten Kreise kennzeichnen Risse.).

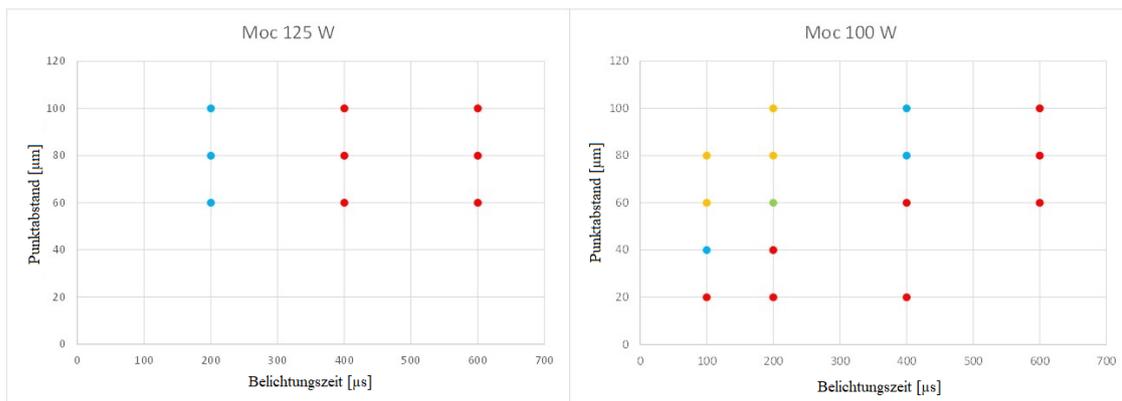


Abbildung 23: Karte der Klassifizierung von dünnen Wänden nach ihren Parametern für 125 W und 100 W Leistung (gelb - Balling, blau - Plateau-Rayleigh-Instabilität, grün - gute Wände, rot - zu dick).

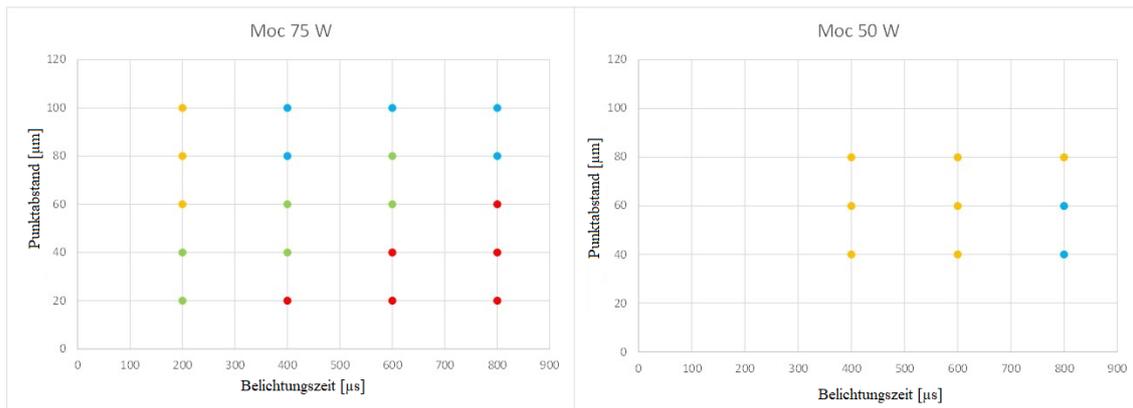


Abbildung 24: Karte der Klassifizierung von dünnen Wänden nach ihren Parametern für 75 W und 50 W Leistung (gelb - Balling, blau - Plateau-Rayleigh-Instabilität, grün - gute Wände, rot - zu dick).

Bei als gut eingestuftem Wänden wurden Dickenmessungen an mindestens fünf Punkten durchgeführt. Die Messergebnisse, ihr Mittelwert und ihre Standardabweichung sind in Tabelle 11 aufgelistet. Aufnahmen von dünnen Wänden mit geringen Standardabweichung in der Dickenmessung (in Tabelle 11 fett markiert) sind in Abbildung 25 dargestellt.

Tabelle 11: Ausgewählte Parametersätze, die zur Dünnwandmessung verwendet wurden.

Leistung	Belichtungszeit	Punkt-abstand	Dicke						Mittelwert	Standard-abweichung
			1	2	3	4	5	6		
in W	in µs	in µm							in µm	in µm
100	100	60	121,92	116,64	99,42	104,69	72,88	71,56	97,85	19,56
75	400	60	119,27	116,61	140,47	116,61	117,97	98,06	118,17	12,30
75	600	80	144,44	152,39	148,41	149,74	136,49		146,29	5,53
75	200	20	181,55	151,09	163,00	143,14	135,19		154,79	16,23
75	200	40	137,82	117,97	115,29	160,34	92,76		124,84	22,79
75	400	40	131,19	120,62	151,07	145,76	103,37		130,40	17,26

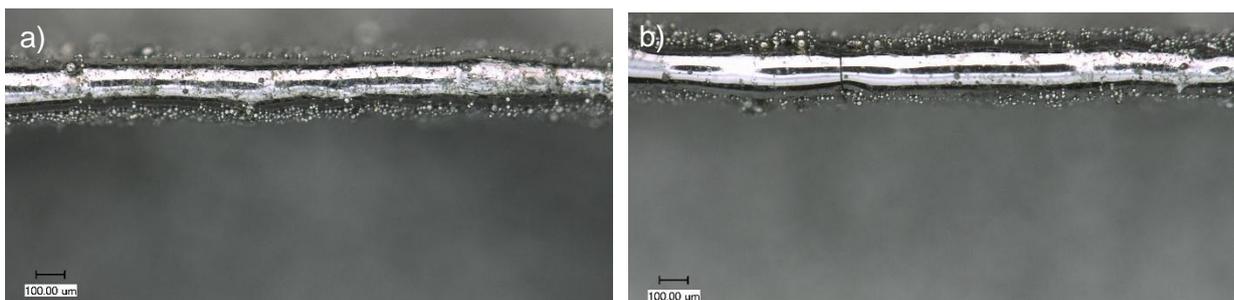
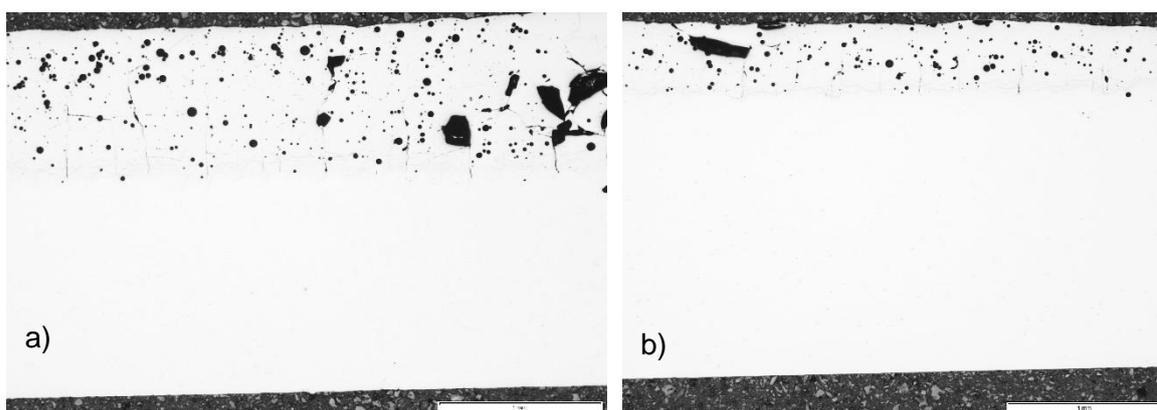


Abbildung 25: Wandbilder mit den besten Parametern aus Tabelle 11, a) 400 µs Belichtungszeit und b) 600 µs Belichtungszeit.

Die SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ - Legierung sind in Tabelle 12 aufgelistet. Aufgrund von Schichtauftragsproblemen wurden Muster mit nur 25 Schichten hergestellt. Die Beispielschichten sind in Abbildung 26 dargestellt.

Tabelle 12: SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Legierung, Test 1.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Sprung
Laserleistung in W	150	200	25
Punktabstand in μm	80		
Belichtungszeit in μs	400	800	200
Linienabstand in μm	120	180	30
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		
Belichtungsstrategie	ALT		

Abbildung 26: Querschliffe von SLM-Proben aus $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Pulver, a) Laserleistung P 175 W, Belichtungszeit t 400 μs , Linienabstand h 180 μm und b) P 200 W, t 400 μs , h 150 μm .

Um die während des SLM-Prozesses auftretenden Spannungen zu reduzieren, wurde in Testserie 2 die Laserleistung reduziert und die Scangeschwindigkeit erhöht, indem der Abstand zwischen den Punkten vergrößert und die Belichtungszeit verkürzt wurde (Tabelle 13).

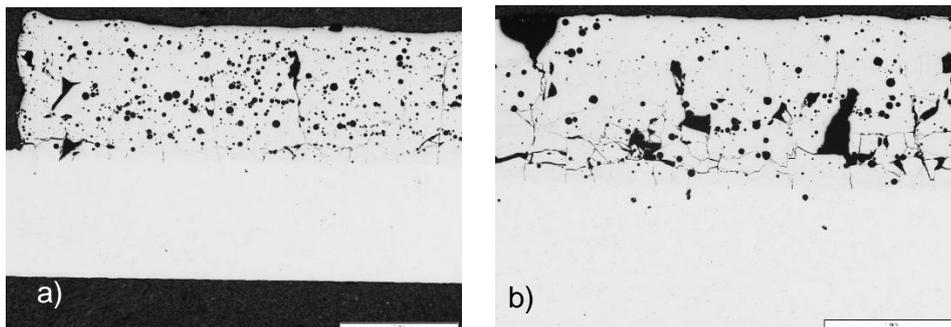
Tabelle 13: SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Legierung, Test 2.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Sprung
Laserleistung in W	80	120	20
Punktabstand in μm	40	80	20
Belichtungszeit in μs	200	600	200
Linienabstand in μm	180		
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		
Belichtungsstrategie	ALT		

Ein weiterer Parameter zur Reduzierung der Spannung während des Prozesses ist die Dicke der zu erhöhenden Schicht. Daher wurden in Testserie 3 die Parameter von Test 1 verwendet, mit der Ausnahme, dass die Schichtdicke von 50 auf 75 μm erhöht wurde. Der verwendete Parameterbereich ist in Tabelle 14 dargestellt, während die erzeugten Beispielbilder in Abbildung 27 zu sehen sind.

Tabelle 14: SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Legierung, Test 3.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Sprung
Laserleistung in W	150	200	25
Punktabstand in μm	80		
Belichtungszeit in μs	400	800	200
Linienabstand in μm	120	180	30
Schichtdicke in μm	75		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300 $^{\circ}\text{C}$		
Belichtungsstrategie	ALT		

Abbildung 27: Querschliffe von SLM-Proben aus $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Pulver, a) Laserleistung P 175 W, Belichtungszeit t: 400 μs , Linienabstand h: 150 μm und b) P: 200 W, t: 800 μs , h: 150 μm .

In Testserie 4 (Tabelle 15) wurden zusätzlich komplexe Scan-Strategien angewendet. Trotz der Verwendung einer Vielzahl variabler Parameter und komplexer Scanning-Strategien war es nicht möglich, defektfreie Proben in Form von Frakturen zu erhalten (Abbildung 28).

Tabelle 15: SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Legierung, Test 4.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Sprung
Laserleistung in W	100	120	20
Punktabstand in μm	40	80	40
Belichtungszeit in μs	200	600	400
Linienabstand in μm	150	200	30 lub 20
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		
Belichtungsstrategie	<ol style="list-style-type: none"> 1. ALT 2. Schachbrett 1x1 3. Jede zweite Linie der Länge: 0,5 mm; 0,75 mm; 1 mm 4. Jeder zweite Scanpunkt 		

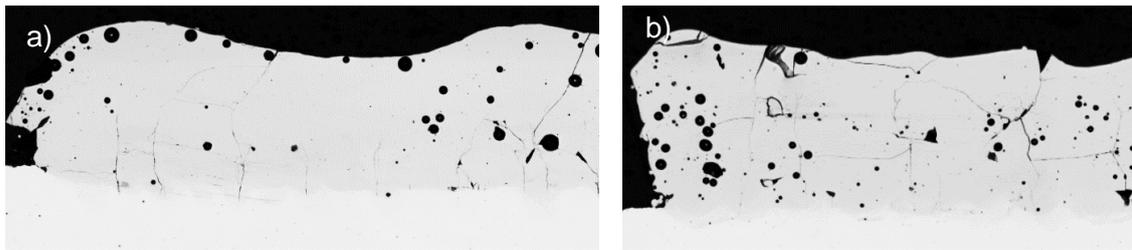


Abbildung 28: Querschliffe von SLM-Proben aus $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Pulver, a) Laserleistung P 100 W, Punktabstand pd: 40 μm , Belichtungszeit t: 600 μs , Linienabstand h: 150 μm , Belichtungs-strategie s: ALT und b) P: 120 W, pd: 80 μm , t: 200 μs , h: 150 μm , s: Jede zweite Linie der Länge 1 mm.

Die SLM-Versuche für die $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$ - Legierung begannen mit einem Dünnwandtest. Der verwendete Parameterbereich ist in Tabelle 16 dargestellt. Die Bilder der Musterwände sind in Abbildung 29 zu sehen. Es ist zu erkennen, dass die Wände eine stabile Schmelze aufweisen, jedoch mit einer großen Menge an eingebranntem Pulver auf der Seitenfläche. Die gemessene Dicke für die als gut klassifizierten Wände lag zwischen 60 und 70 μm . Alle Wände waren durch zahlreiche, vor allem an der Seitenfläche sichtbare Risse gekennzeichnet. Abbildung 30 zeigt eine Karte der Dünnwandklassifizierung für Testserie 1.

Tabelle 16: SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$ Legierung, Test 1.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Mindestwert
Laserleistung in W	75	125	25
Punktabstand in μm	60	100	20
Belichtungszeit in μs	200	600	200
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		

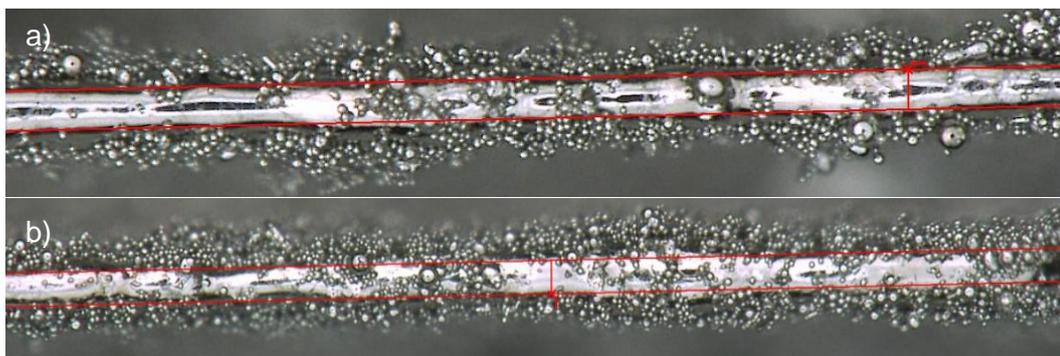


Abbildung 29: Wandbilder aus Legierung $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$ hergestellt mit: a) Laserleistung P: 100 W, Belichtungszeit t: 200 μs , Punktabstand pd: 100 μm und b) P: 75 W, t: 400 μs , pd: 60 μm .

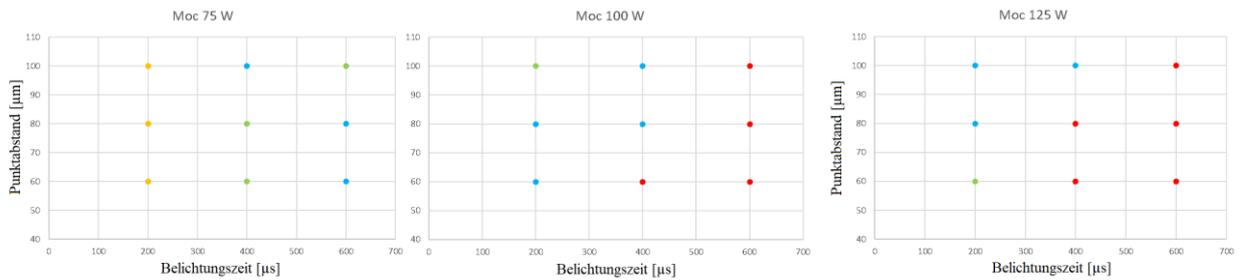


Abbildung 30: Karte der Klassifizierung von dünnen Wänden aus Legierung $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ in Abhängigkeit der Laserleistung von 75 W, 100 W und 125 W (gelb - Balling, blau - Plateau-Rayleigh-Instabilität, grün - gute Wände, rot - zu dick).

Für weitere Versuche wurden 3 Wände ausgewählt, deren Parameter in Tabelle 17 dargestellt sind. Auf der Grundlage dieser wurde eine Reihe von Parametern für die Herstellung von kubischen Proben abgeleitet (Tabelle 18). Aufgrund der Blockierung des mobilen Pulverbehälters konnten keine kubischen Proben hergestellt werden.

Tabelle 17: Ausgewählte SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ Legierung.

	Parameterbereich		
	Wand 3	Wand 13	Wand 25
Laserleistung in W	125	75	75
Punktabstand in μm	60	80	100
Belichtungszeit in μs	200	400	600
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		

Tabelle 18 SLM-Parameter für die $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ Legierung, Test 2.

	Parameterbereich		
	Mindestwert	Höchstwert	Mindestwert
Laserleistung in W	75	125	50
Punktabstand in μm	60	100	20
Belichtungszeit in μs	200	600	200
Linienabstand in μm	100	200	50
Schichtdicke in μm	50		
Erwärmungstemperatur der Arbeitsplattform in $^{\circ}\text{C}$	300		
Belichtungsstrategie	ALT, Schach 1 mm, Streifen 1 mm		

Laserauftragschweißen (LC)

Folgende Pulvern wurden für das Laserauftragschweißen ausgewählt:

- $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$
- $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$

Die Pulver wurden mit unterschiedlichen Leistungen und Scangeschwindigkeiten des Lasers geschweißt (Tabelle 19).

Tabelle 19: Parameter für das Laserauftragschweißen.

Substrat	Laserstärke in W	Processgeschwindigkeit in m/s	Trägergas Ar in l/min	Schutzgas- volumenstrom Ar in l/min	Pulver- massenstrom in %
Baustahl Edelstahl Invar 36	1000, 1500, 2000, 2500 3000	0,01, 0,015, 0,02, 0,025, 0,03	8	12	40, 60

Aus den Laserspuren wurden metallographische Schlitze hergetelt, die mit dem Licht- und Rasterelektronenmikroskop untersucht wurden. Exemplarische Schichten sind in Abbildung 31 dargestellt. Die Poren in den Schichten sind teilweise auf die innere Porosität des Pulvers zurückzuführen. Eine Leistung von 1000 W erwies sich als zu gering, um eine fehlerfreie Schicht zu erzeugen. Bei niedriger Scangeschwindigkeit von 0,01 m/s sind senkrechte Risse sichtbar, während bei 0,03 m/s und einer Laserleistung von 1000 W keine geschlossene Beschichtung erzeugt wurde. Ab einer Laserleistung von 2000 W wurden geschlossene Schichten erzielt, die Poren aufwies. Gleichzeitig führte die Erhöhung der Scangeschwindigkeit zu einer Reduzierung der Schichtdicke. Bei einer weiteren Erhöhung der Laserleistung auf 3000 W ist eine Zunahme der Porosität sowie die Neigung zur Rissbildung ausgehend von der Schichtoberfläche sichtbar.

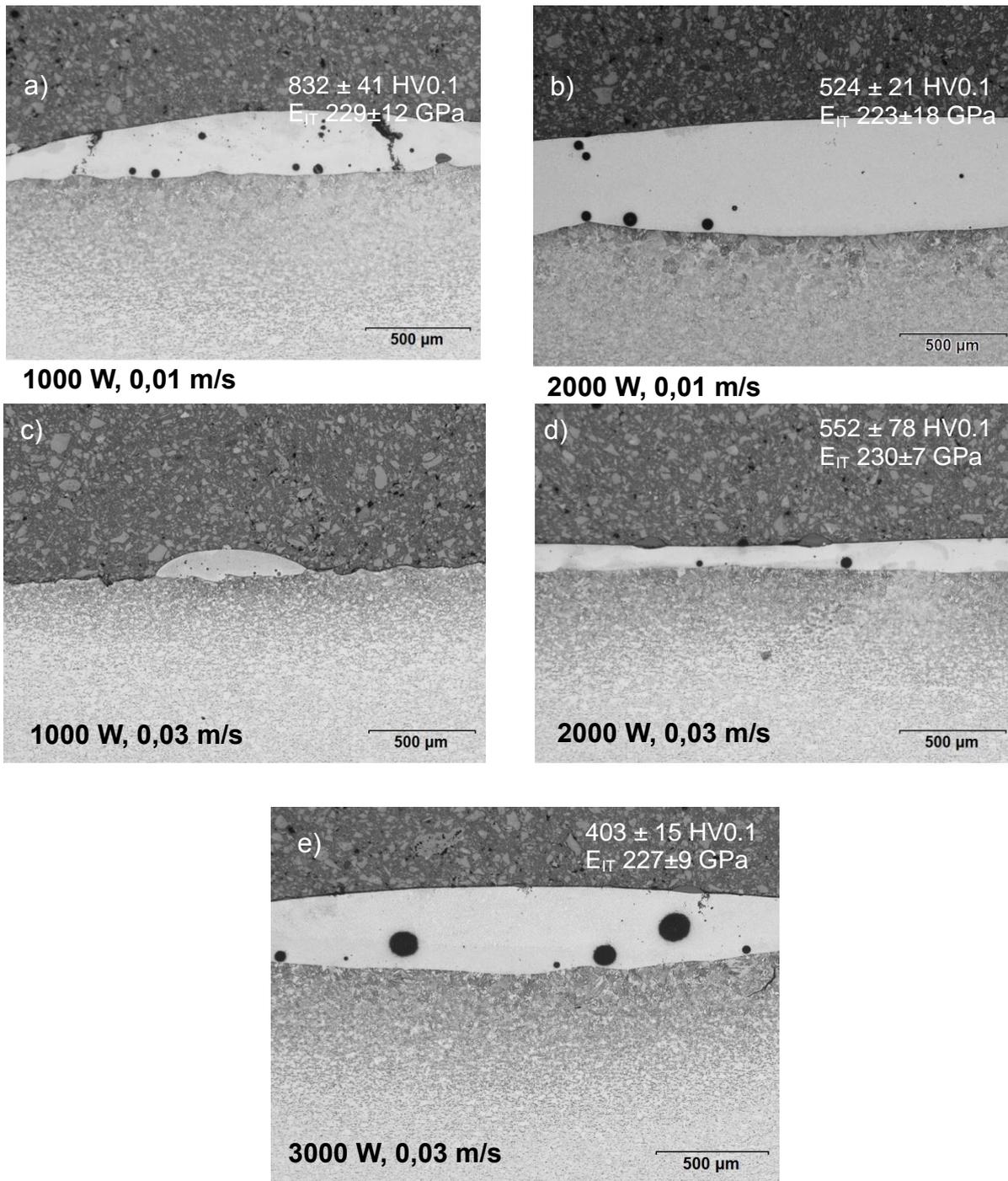


Abbildung 31: Schichtquerschnitte von $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ Pulver.
(Die Prozessparameter sind in den Abbildungen dargestellt.)

Die Elementverteilung und die Härte der einzelnen Phasen sind in Abbildung 32 für eine laserauftraggeschweißte Schicht, die mit 2000 W Laserleistung und 0,01 m/s hergestellt wurde, zusammengefasst. Die Elemente, insbesondere Eisen, Phosphor und Molybdän, liegen nebeneinander vor. Die ferritische Phase Fe_α wurde mit Silizium angereichert, während an ihren Grenzen eine Phase aus Phosphor und Molybdän kristallisierte. Kobalt ist in beiden Phasen gleichmäßig verteilt. Es gibt signifikante Unterschiede in der Härte der beiden Phasen. Die Härte der phosphorangereicherten Phase war etwa $\sim 240 \text{ HV}_{IT}$ niedriger als die der ferritische Phase.

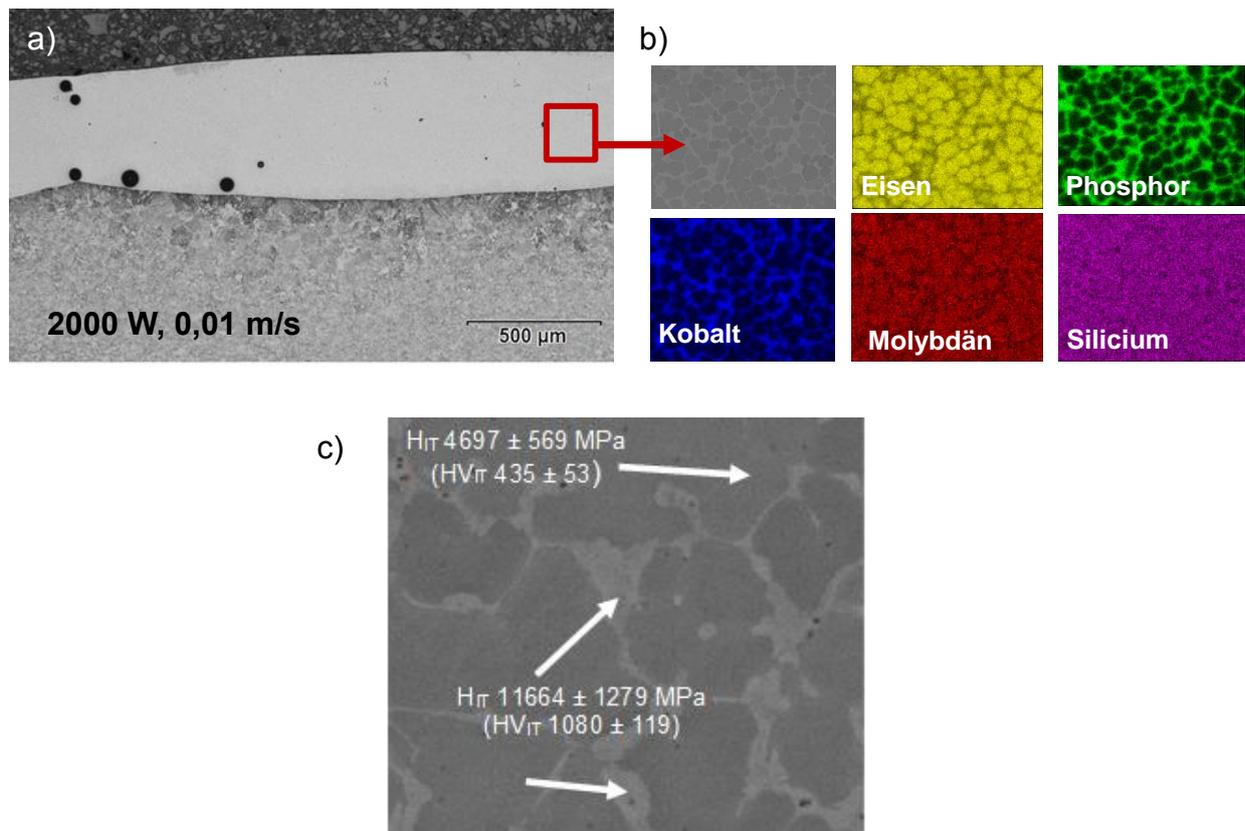


Abbildung 32: a) Schichtquerschliff im Lichtmikroskop, b) EDX-Mapping in der Schicht und c) Härte der einzelnen Phasen.

Die Art der Phasenverteilung ist aufgrund des niedrigen Schmelzpunktes des Phosphors und damit der Neigung zur Bildung von Heißrissen entlang der Korngrenzen ungünstig. Die ermittelte Schichthärte auf dem Niveau von ~ 500 HV_{0,1} ist im Durchschnitt halb so hoch wie die Härte des Materials im amorphen Zustand. Im Gegensatz zu [2,3] wurde keine amorphe Phase nachgewiesen. Alle Beschichtungen waren vollständig kristallisiert, was durch Röntgendiffraktometrie bestätigt wurde (Abbildung 33).

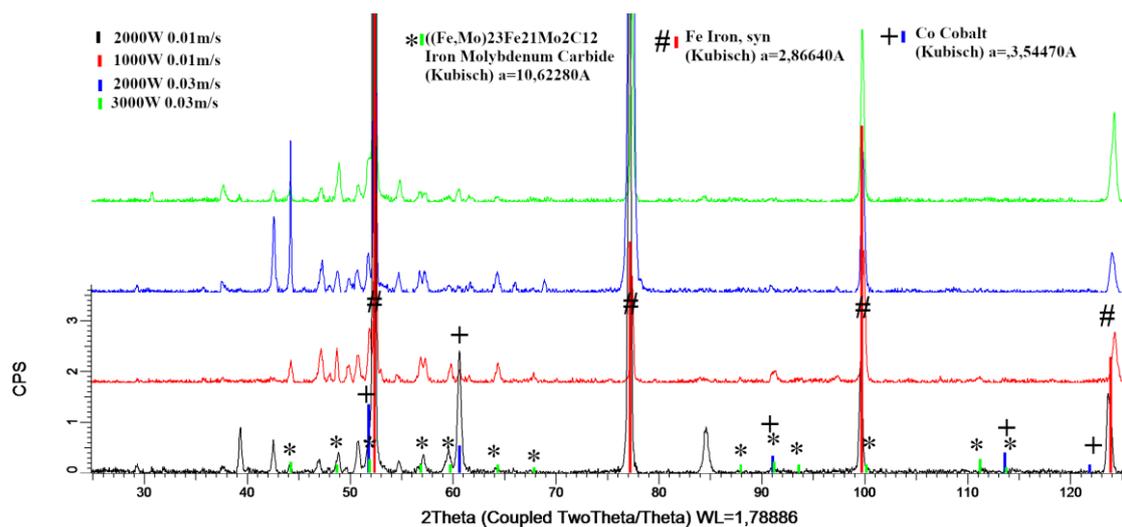


Abbildung 33: XRD-Kurven der laserauftraggeschweißten Schichten.

Die Eigenspannungen wurden durch XRD ermittelt (Abbildung 34). Es wurde eine Erhöhung der Eigenspannungen mit steigender Laserleistung und Prozessgeschwindigkeit beobachtet, was mit der

Literatur [4,5] übereinstimmt. Zusätzlich wurde die Richtung der maximalen Spannung mit der Erhöhung der Prozessgeschwindigkeit entlang der Richtung des Laservorschubs gedreht. Dieses Phänomen ist konsistent mit den Rissen, die in den Proben beobachtet wurden. Diese liegen quer zur Raupe. Die in den Proben vorhandenen Spannungen verursachen Kaltrisse, die noch lange nach dem Abkühlen der Proben auftreten.

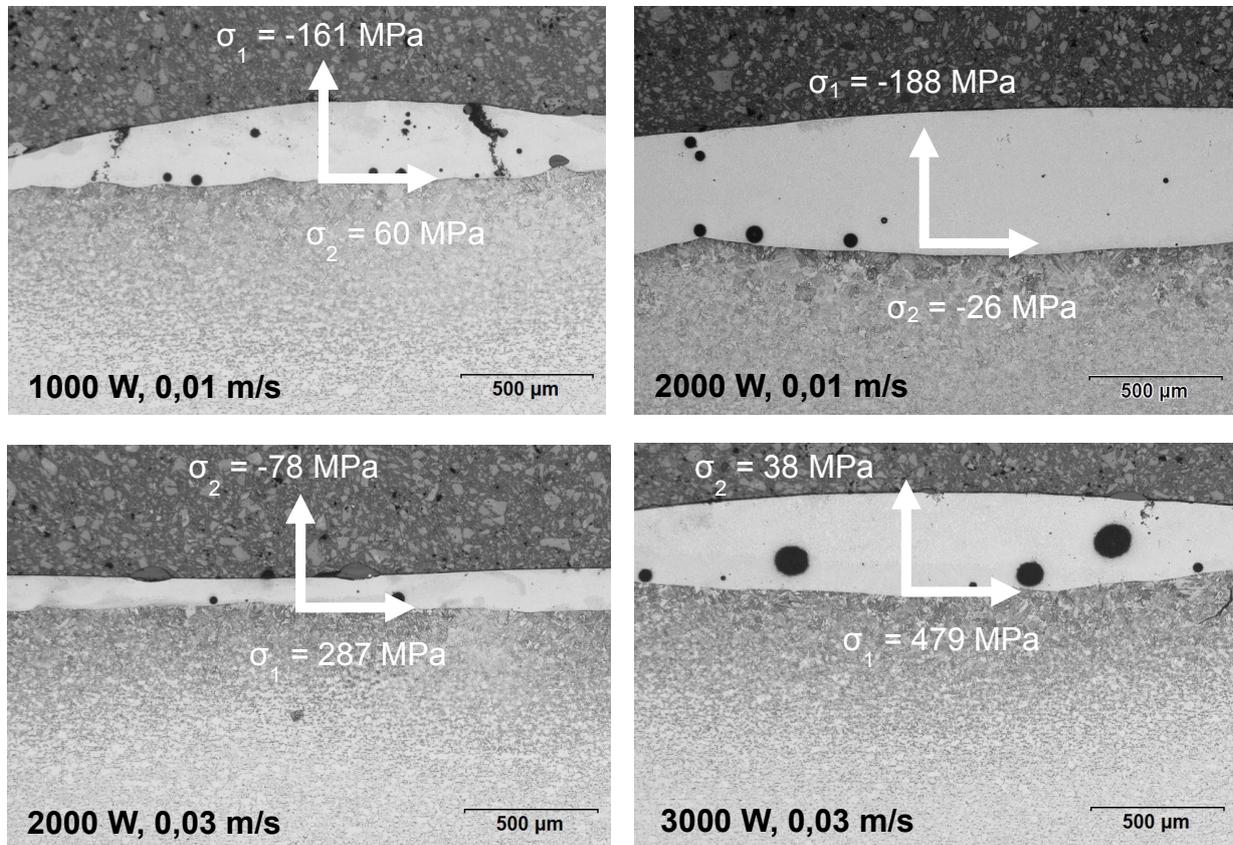


Abbildung 34: Eigenspannungen und deren Orientierung in den laserauftraggeschweißten Schichten.

Zwei Strategien wurden für das Laserauftragschweißen getestet, um die entstehenden Eigenspannungen zu reduzieren (Abbildung 35):

- Verwendung einer Substratlegierung mit einem niedrigen Wärmeausdehnungskoeffizienten, Invar 36
- Vorwärmen des Substrats

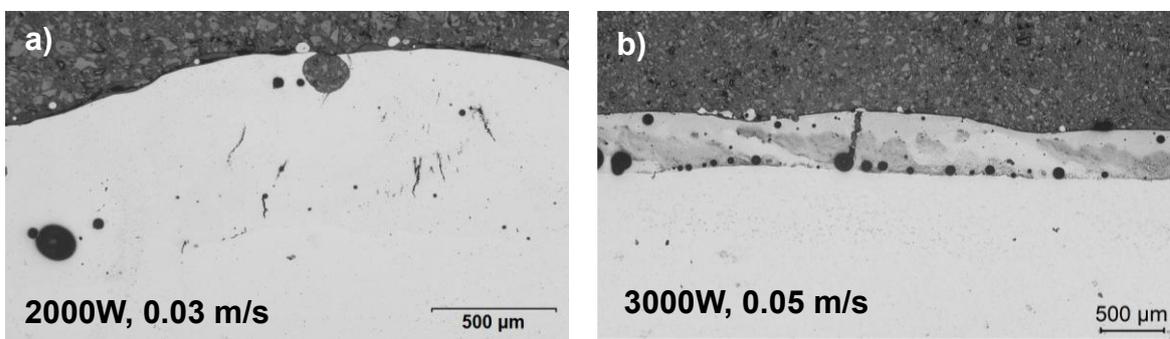


Abbildung 35: Laserauftraggeschweißte Schichten auf a) Invar 36 und b) Invar 36 mit Vorwärmung.

Beide Strategien haben nicht die erwarteten Ergebnisse geliefert. Die Eindringprüfung zeigte Risse in den meisten hergestellten Proben. Die lichtmikroskopischen Untersuchungen bestätigten die Ergebnisse der

Eindringprüfung. Die Neigung zur Rissanfälligkeit ist auf den hohen Gehalt an Elementen zurückzuführen, die diese erhöhen, sowie auf die geringe Plasizität der Legierungen.

Plasma-Pulver-Auftragschweißen (PTA)

Die PTA-Prozessparameter sind in Tabelle 20 angegeben. Die hergestellten Proben unterschieden sich in der Höhe des Schweißstroms und der Schweißgeschwindigkeit.

Schweißparameter:

- Plasma-Pulver-Auftrag-Schweißanlage OB 2184
- Brenner A1756.05 (300 A)
- Plasmagas Ar 2 slpm
- Fördergas Ar 4 slpm
- Schutzgas 8 slpm Ar / 5 % H₂
- Brennerabstand 12...15 mm

Tabelle 20: Parameter für das Plasma-Pulver-Auftragschweißen.

Probe	Pendelbreite in mm	Schweißstrom in A	Schweißgeschwindigkeit in cm/min	Pulverförderrate in g/min
VA1.1	10	115	14,3	20
VA1.2	10	130	14,3	20
VA2.2	18	120	5,5	24
VA3	18	140	5,5	24
CU	15	130	5,5	29

Mit PTA hergestellte Proben zeichnen sich durch eine sehr hohe Porosität und Härte von 800 HV0,1 aus (Abbildung 36). Bei geringeren Strömen ist der Anteil großer Poren höher, die im Durchschnitt ~ 2 mm Größe erreichen. Die Poren strecken sich in Richtung der Oberfläche. Bei höheren Schweißströmen nimmt der Durchmesser der Poren ab und ihre Form wird sphärisch. Die sphärische Form der Poren ist auf den hohen Gehalt an Phosphor und Kohlenstoff zurückzuführen [6]. Zudem wurden in allen Schweißnähten Risse beobachtet, die sogar beim Schweißen an einem Kupfertiegel entstanden, der eine freie Schrumpfung der Schicht ermöglichte. Es ist anzumerken, dass im letzteren Fall keine Risse senkrecht zur Schweißrichtung beobachtet wurden.

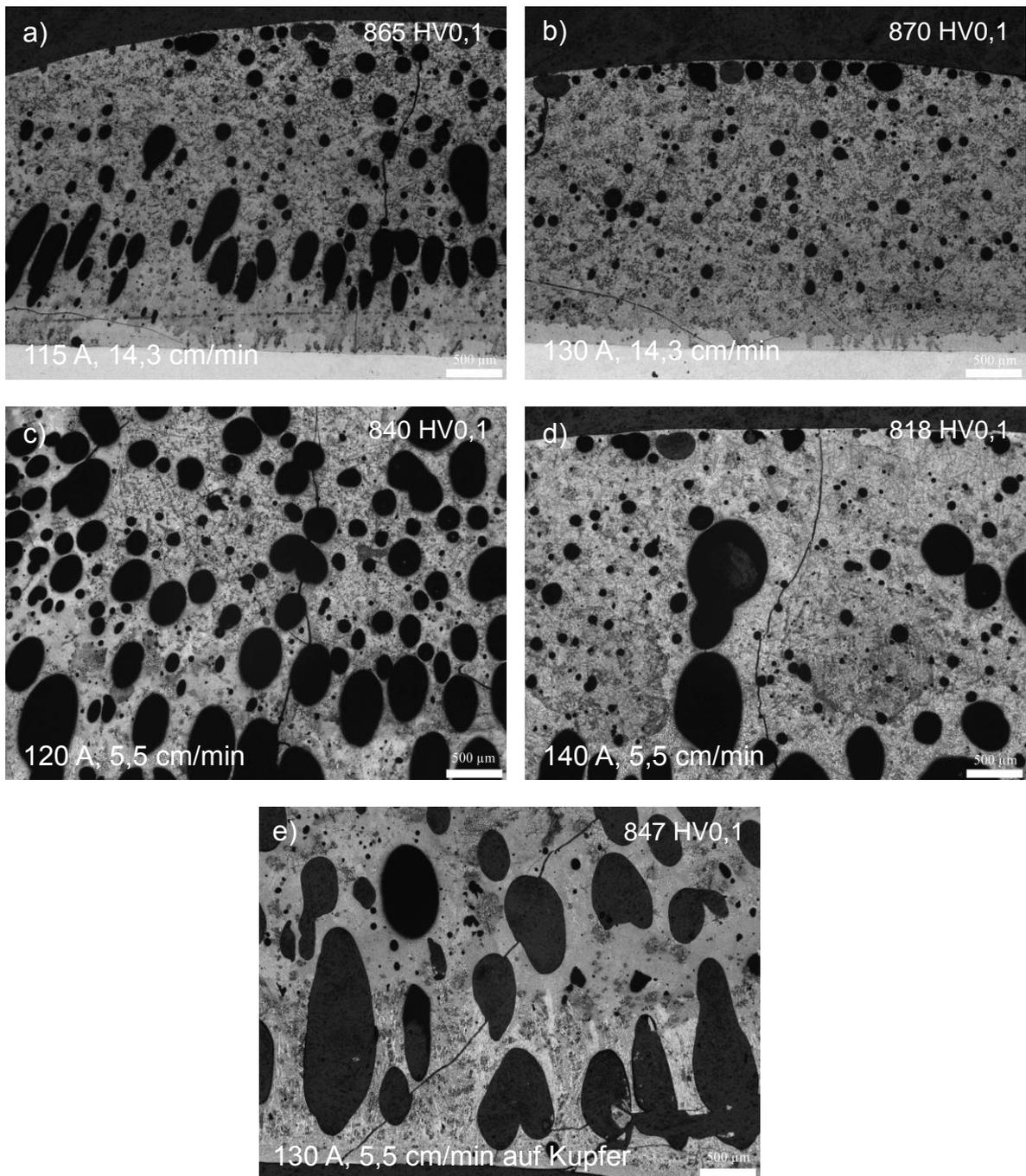


Abbildung 36: Schichtquerschnitte von $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ Pulver.
(Die Prozessparameter sind in den Abbildungen dargestellt.)

AP4 Mechanische Charakterisierung

Die im WP 4 vorgesehenen Biege- und Zugversuche wurden aufgrund der Rissanfälligkeit der Proben, die während der Herstellung über die verschiedenen Prozessrouten nicht verhindert werden konnten, nicht weiterverfolgt. Stattdessen erfolgte an den SLM gedruckten Proben statische einachsige Druckversuche bei Raumtemperatur. Die Versuche wurden an je drei rechteckigen Proben mit einem Verhältnis der Hauptquerabmessungen zur Höhe s/h von 1,6 durchgeführt. Der Druckversuch erfolgte auf einer Prüfmaschine vom Typ Instron 5982 unter der Annahme einer konstanten Verformungsrate von $1 \cdot 10^{-4} \text{ s}^{-1}$ bis zum Bruch. Basierend auf der Auswertung der Mikrostrukturen wurden die Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ im amorphem Zustand und $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ im amorphem und teilweise kristallisiertem Zustand ausgewählt. Beide geprüften Probengruppen gehören zu den metallischen Werkstoffen mit hoher Sprödigkeit. Insbesondere die $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Proben zeichnen sich durch eine glasähnliche Fließkurve aus, die sich durch eine unauffällige relative Verkürzung und hohe Druckfestigkeit auszeichnet (Abbildung 37). Im Falle der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ wurden Druckfestigkeitswerte auf dem Niveau von $1298 \pm 11 \text{ MPa}$ für vollständig amorphe Proben erzielt. Für die Legierung $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ betrug die Druckfestigkeit $142 \pm 21 \text{ MPa}$ für vollständig amorphe Proben und $367 \pm 71 \text{ MPa}$ für teilkristallisierte Proben.

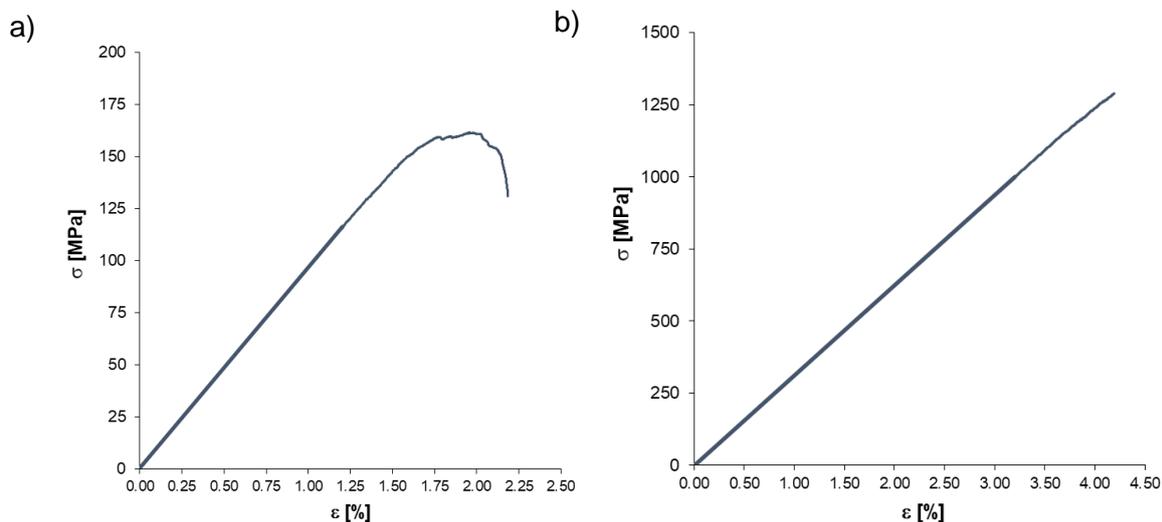


Abbildung 37: Fließkurven aus Druckversuchen für amorphe SLM-Proben:

a) $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ und b) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$.

AP5 Korrosionsversuche (Parameteroptimierung und Prozessanalyse)

Korrosionstests wurden in Übereinstimmung mit der DIN EN ISO 9227 Korrosionsprüfung in künstlichen Atmosphären - Salzsprühnebeltest (35°C , 5% NaCl) durchgeführt und dauerten 480 h. Der Probenumfang umfasste mittels APS, PTA und SLM hergestellte Proben, die jeweils nach 48 h, 96 h, 169 h und 480 h fotografiert wurden. Nach Testende erfolgte zudem eine metallographische Schliffpräparation, um den Korrosionsangriff zu bewerten.

In Abbildung 38 und 39 sind APS gespritzte $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ und $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ Proben nach unterschiedlichen Versuchszeiten im Salzsprühnebeltest dargestellt. Die beste Korrosionsbeständigkeit weist die Probe $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ auf. Gegenüber dieser schneidet die $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ deutlich schlechter ab.

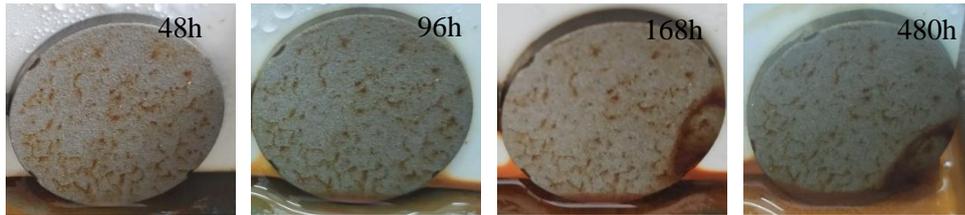


Abbildung 38: Bilder der plasmagespritzten $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Beschichtungen im Salzsprühnebeltest nach unterschiedlichen Verweilzeiten.



Abbildung 39: Bilder der plasmagespritzten $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ Beschichtungen im Salzsprühnebeltest nach unterschiedlichen Verweilzeiten.

Zugehörige Querschliffbilder der Proben nach 480 h im Salzsprühnebeltest zeigt Abbildung 40. In der Probe aus $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ sind die Korrosionsprodukte lagenweise zu erkennen. Die gute Beständigkeit der $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Probe gegen Salzsprühkorrosion ist auf den hohen Chrom- und Molybdängehalt zurückzuführen.

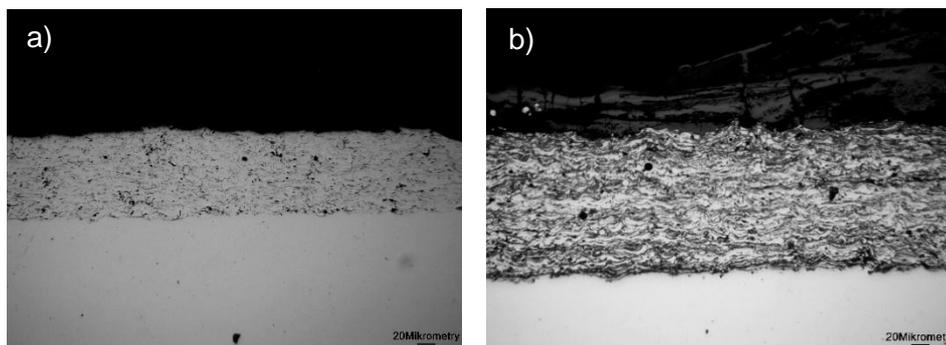


Abbildung 40: Querschliffbilder der plasmagespritzten a) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ und b) $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ Beschichtungen nach 480 h im Salzsprühnebeltest.

Proben, die mit der SLM-Technologie hergestellt wurden, zeigen aufgrund ihrer Mikrostruktur eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die plasmagespritzten Schichtsysteme (Abbildung 41). Die Proben aus der Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ zeigen keine korrosiven Veränderungen an der Oberfläche (Abbildung 41), wobei sich bei der Legierung $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})$ Korrosionsprodukte an der Oberfläche ablagern (Abbildung 42).

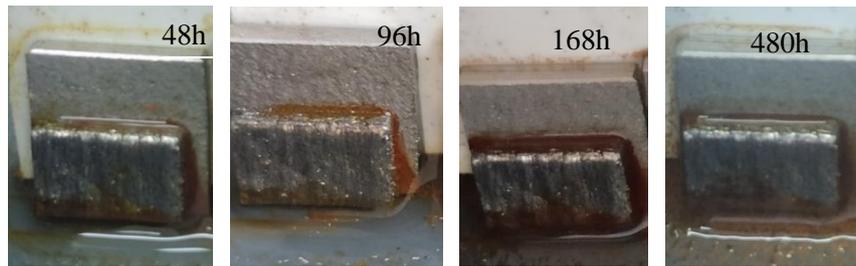


Abbildung 41: Bilder der SLM Fe₄₈Mo₁₄Cr₁₅Y₂C₁₅B₆ Proben im Salzsprühnebeltest nach unterschiedlichen Verweilzeiten.

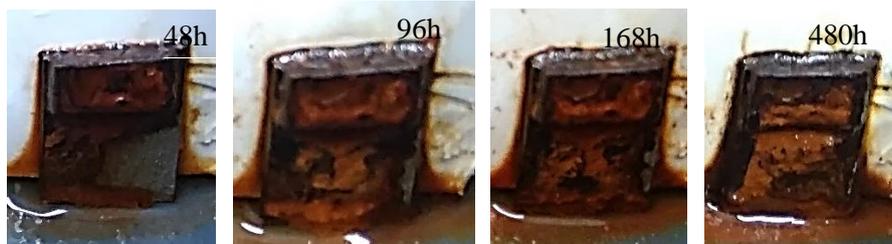


Abbildung 42: Bilder der SLM (Fe_{0.9}Co_{0.1})₇₆Mo₄(P_{0.45}C_{0.2}B_{0.2}Si_{0.15})₂₀ Proben im Salzsprühnebeltest nach unterschiedlichen Verweilzeiten.

Im Querschliff zeigen die (Fe_{0.9}Co_{0.1})₇₆Mo₄(P_{0.45}C_{0.2}B_{0.2}Si_{0.15})₂₀ SLM Proben keinen Höhenverlust (Abbildung 43). Korrosive Veränderungen waren hauptsächlich im kristallinen Bereichen, d.h. an der Eindbrandgrenze, sichtbar.

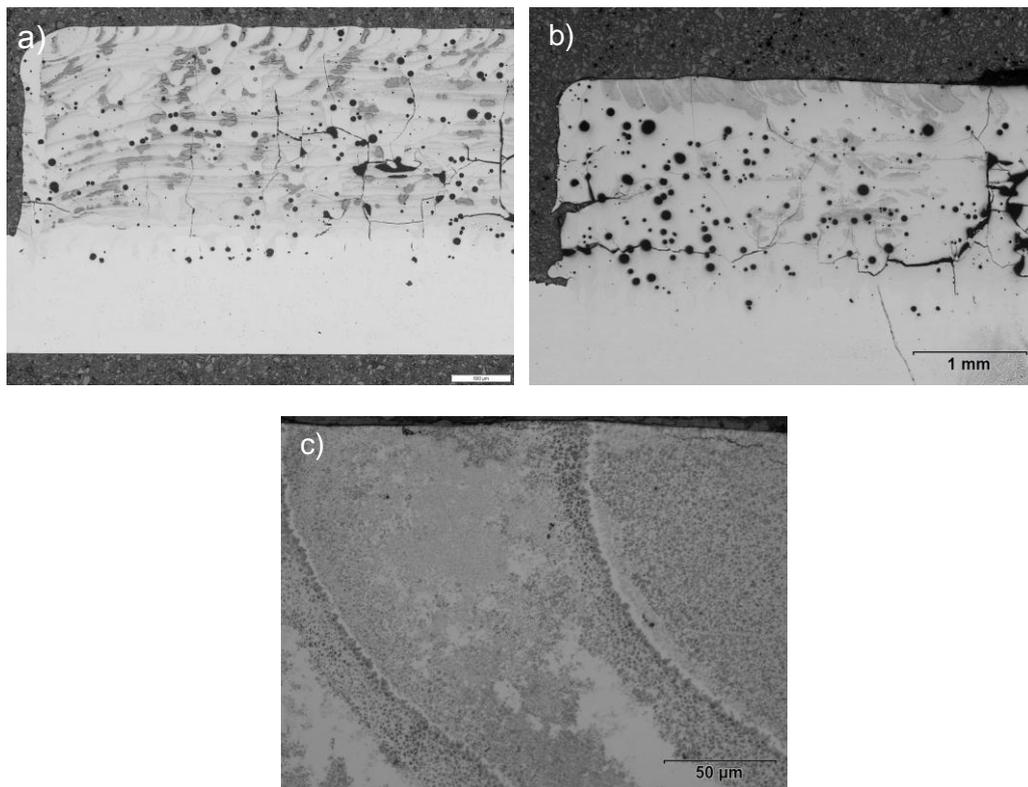


Abbildung 43: Querschliffbilder der (Fe_{0.9}Co_{0.1})₇₆Mo₄(P_{0.45}C_{0.2}B_{0.2}Si_{0.15})₂₀ SLM Proben:
a) Ausgangszustand, b) und c) nach 480 h Salzsprühnebeltest.

Bei den PTA Proben konnte deutlich beobachtet werden, dass die Korrosionsbeständigkeit mit zunehmender Kristallisation und Korngröße abnimmt (Abbildung 44). Die Proben korrodierten vornehmlich im Inneren der kristallisierten Dendrite. Zudem waren die an den Rissen angrenzenden Bereiche anfällig, da die Salzlösung in die Schicht eindringen konnte.

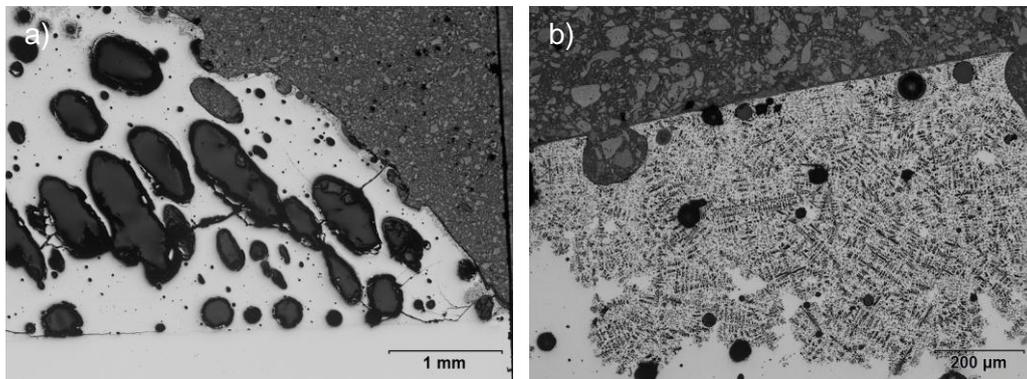


Abbildung 44: PTA Probe VA 3 aus $(\text{Fe}_{0,9}\text{Co}_{0,1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0,45}\text{C}_{0,2}\text{B}_{0,2}\text{Si}_{0,15})_{20}$ Pulver (140 A und 5,5 cm/min) nach dem Korrosionstest: a) Übersicht und b) Vergrößerung der korrosiven Veränderungen.

Zusammenfassend kann die Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Legierungen gegen Salzsprühnebel als gut bewertet werden. Insbesondere die SLM-Proben, die teilweise amorphe Bereiche aufweisen, zeigen kaum einen korrosiven Angriff.

AP6 Herstellung kombinierter Schichtsysteme

Im Rahmen der Herstellung kombinierter Schichtsysteme (WP6) wurden zwei Optionen getestet:

- SLM-Druck auf APS-beschichteten Substraten, zur Prüfung, ob sich plasmagespritzte Schichten als Pufferschicht für thermisch empfindliche Materialien eignen.
- Beschichtung der SLM gedruckten Schicht mittels APS, um die thermische Auswirkung einer zusätzlichen Schicht auf die SLM-Struktur zu bewerten.

Bei der Kombination des SLM-Drucks auf APS-beschichteten Substraten wurden zwei Varianten untersucht. Es wurde zum einen die SLM- und APS Schicht aus der gleichen Pulverlegierung hergestellt, zum anderen unterschieden sich die Beschichtungswerkstoffe für beide Prozesse. Wenn der Beschichtungswerkstoff identisch ist, traten, wie in Abbildung 45 für die Legierung $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ gezeigt, Risse senkrecht zur Beschichtung sowie Risse am Interface APS- und SLM Schicht auf. Am Interface kommt es zudem zu einer Vermischung beider Schichten. In Abbildung 46 ist ein Schichtsystem ungleicher Beschichtungswerkstoffe dargestellt, das aus einer APS gespritzten $\text{Fe}_{56,04}\text{Co}_{13,45}\text{Nb}_{5,5}\text{B}_{25}$ und einer durch SLM aufgetragenen $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Schicht besteht. In diesem Fall war die Anzahl der Risse deutlich geringer und eine Delamination der Schichten wurde in beiden Fällen nicht beobachtet.

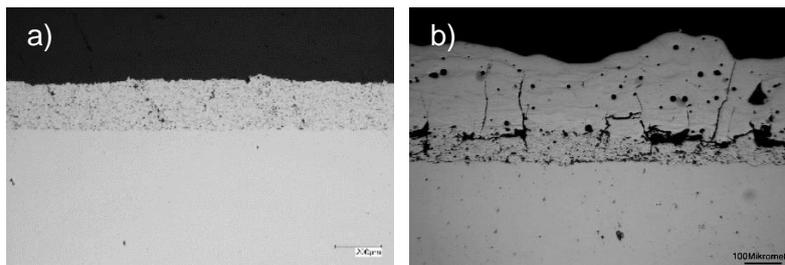


Abbildung 45: Querschliffaufnahmen der a) plasmagespritzten $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Schicht und b) plasmagespritzten und SLM bedruckten $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Schicht.

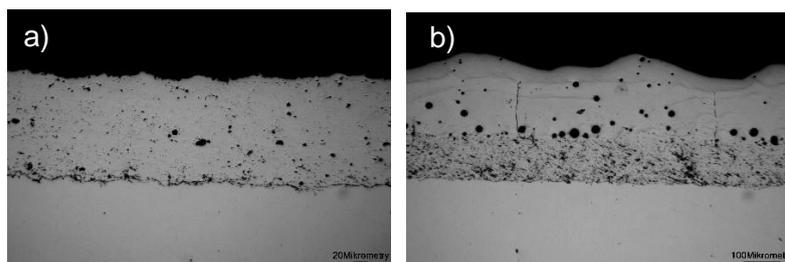


Abbildung 46: Querschliffaufnahmen der a) plasmagespritzten $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ Schicht und b) Schichtverbund mit einer SLM gedruckten $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ Schicht.

Die Variante einer APS Beschichtung auf einer SLM gedruckten Probe zeigt Abbildung 47. Beim Aufbringen von Beschichtungen auf die Oberfläche von SLM-Drucken mit $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$ wurden keine Veränderungen in deren Mikrostruktur beobachtet. Im Falle des Auftrags der APS Schicht auf $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ Proben bildeten sich Bereiche mit erhöhter Kristallisation aus (Abbildung 47a).

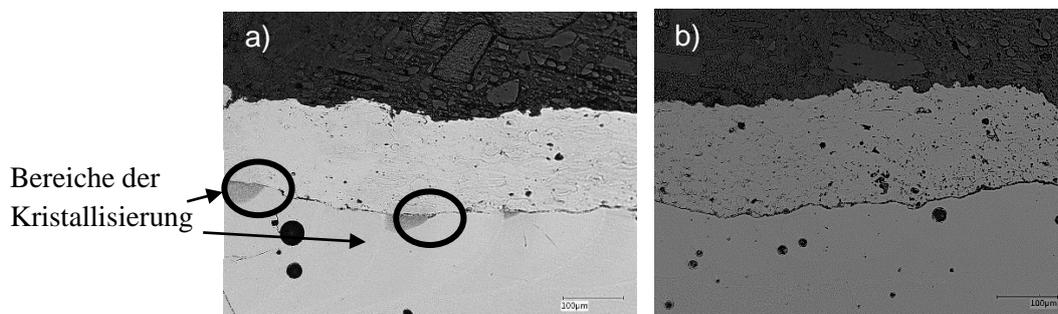


Abbildung 47: Querschliffaufnahmen der plasmagespritzten $\text{Fe}_{56.04}\text{Co}_{13.45}\text{Nb}_{5.5}\text{B}_{25}$ Schicht auf SLM gedruckter Proben aus a) $(\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1})_{76}\text{Mo}_4(\text{P}_{0.45}\text{C}_{0.2}\text{B}_{0.2}\text{Si}_{0.15})_{20}$ und b) $\text{Fe}_{48}\text{Mo}_{14}\text{Cr}_{15}\text{Y}_2\text{C}_{15}\text{B}_6$.

2. Tabellarische Gegenüberstellung der gesamtheitlich durchgeführten Arbeiten

Es erfolgt eine zusammenfassende Gegenüberstellung der geplanten und durchgeführten Arbeiten mit den jeweiligen Hauptarbeitsschritten sowie der entsprechenden Teilergebnisse konform zum Projektantrag.

AP1 TU Chemnitz: Alloy development and characterization (Legierungsentwicklung und -charakterisierung)

Geplante Arbeiten / Ziel	Durchgeführte Arbeiten
Manufacturing of alloys specimens in arc furnace (Legierungsvorentwicklung im Lichtbogenofen) Ziel: Legierungsvorentwicklung	Die Proben (Schmelzlinsen) wurden in einem Lichtbogenofen hergestellt und nachfolgend in einem Vakuumofen bei 1000 °C für 8 h gegläht, um das Gefüge zu homogenisieren. Nach dem Glühen wurden die Proben in Öl abgeschreckt und auf Rissentstehung untersucht.
DSC analysis of the specimens in order to determinate the melting interval (DSC-Analyse der Schmelzlinsen) Ziel: Legierungsanalyse	DSC-Untersuchungen an verschiedenen Schmelzlinsen zur Bestimmung des Schmelzpunktes und der Glasübergangstemperatur.
Phase analysis and determination of microstructure (REM-EDX-EBSD-XRD) (Analyse der Mikrostruktur der Schmelzlinsen) Ziel: Verständnis über den strukturellen Aufbau	REM, EDX, XRD wurden an allen hergestellten Proben (Schmelzlinsen) durchgeführt. Die chemische Zusammensetzungen der Proben mit der angenommenen Zusammensetzungen stimmte weitestgehend überein. Die Anfälligkeit für Rissbildung durch Wärmebehandlung wurde geprüft. Härte und Elastizitätsmodul wurden bestimmt. Zusätzlich wurden EBSD Untersuchungen für ausgewählte Proben durchgeführt um Rückschlüsse auf die Kristallaufbau ziehen zu können.

AP 2 TU Chemnitz: Powder atomization, fractionation, and analysis (Pulverherstellung und Analyse)

Geplante Arbeiten / Ziel	Durchgeführte Arbeiten
2.1 Manufacturing of three alloy systems (Herstellung (Verdüsen) von ausgewählten Legierungssystemen) Ziel: Herstellung der Ausgangswerkstoffe	Drei Legierungen wurden gasverdüst: - (Fe _{0.9} Co _{0.1}) ₇₆ Mo ₄ (P _{0.45} C _{0.2} B _{0.2} Si _{0.15}) ₂₀ - Fe ₄₈ Mo ₁₄ Cr ₁₅ Y ₂ C ₁₅ B ₆ - Fe _{56.04} Co _{13.45} Nb _{5.5} B ₂₅
2.2 Fractionation (Fraktionierung) Ziel: Konfektionierung der Ausgangswerkstoffe	Die hergestellten Pulver wurden gesiebt, um folgenden Fraktionen zu erhalten: 15-50 µm, 50-100 µm, 100-250 µm. Diese Fraktionen wurden später den jeweiligen Einzelprozessen zugeordnet.

<p>2.3 Chemical and physical analysis (Chemische Analyse)</p> <p>Ziel: Überprüfung der chem. Zusammensetzung</p>	<p>Die Untersuchungen bestätigen, dass die chemischen Zusammensetzungen der Proben mit den angenommenen Zusammensetzungen übereinstimmen.</p>
<p>2.4 Phase analysis and determination of microstructure (REM-EDX-EBSD-XRD) (Phasenanalyse)</p> <p>Ziel: Analyse der Ausgangswerkstoffe</p>	<p>REM und XRD Untersuchungen wurden an allen verdüsten Pulversystemen durchgeführt. Die hergestellten Pulver waren meistens kugelförmig mit zum teil großen Poren bzw. Holräume im inneren der einzelnen Partikel. Die hergestellten Pulver wiesen einen hohen amorphen Anteil auf.</p>

AP3 TU Wroclaw: Parameter optimization and process analysis (Parameteroptimierung und Prozessanalyse)

Geplante Arbeiten / Ziel	Durchgeführte Arbeiten
<p>3.1 Parameter optimization (via metallographic studies – porosity/nano- and microhardness)</p> <p>Ziel: Verarbeitung der Ausgangswerkstoffe</p>	<p>Die hergestellten Pulvern wurden mit folgende Methoden bearbeitet:</p> <ul style="list-style-type: none"> - Atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) - Selektives Laserschmelzen (SLM) - Laserauftragschweißen (LC) - Plasma-Pulver-Auftragschweißen (PTA) <p>Es war nicht möglich rissfreie Proben zu herstellen.</p>
<p>3.2 Phase analysis and determination of microstructure (REM-EDX-EBSD-XRD)</p> <p>Ziel: Schichtanalyse</p>	<p>Die hergestellten Schichten wurden mikroskopisch ausgewertet. Für ausgewählte Systeme wurden zusätzliche Tests durchgeführt, um den Anteil der amorphen Phase, die chemische Zusammensetzung, den Elastizitätsmodul und die Härte zu bestimmen.</p>
<p>3.3 Process analysis (high-speed thermography)</p> <p>Ziel: Prozessanalyse zur Bestimmung des Wärmeeintrags</p>	<p>Die Messungen wurden an ausgewählten Proben durchgeführt und entsprechend ausgewertet.</p>
<p>3.4 Specimens manufacturing (micro-tensile and bending tests)</p> <p>Ziel: Mechanische Charakterisierung an gezielt hergestellten Probekörpern</p>	<p>Die Herstellung von Zugproben war technisch umsetzbar da alle Proben bzw. Schichten ein tiefes Rissnetzwerk aufwiesen. Die kleineren Proben für die Druckversuche konnten gefertigt werden.</p>
<p>3.5 Specimens manufacturing (residual stress analysis)</p> <p>Ziel: Phasenanalyse und Eigenspannungsermittlung</p>	<p>Es wurden Proben für XRD Untersuchungen hergestellt. Die generierung von Proben für die Krümmungsmethode war aufgrund der Rissbildung nicht umsetzbar.</p>
<p>3.6 Specimens manufacturing (corrosion tests)</p> <p>Ziel: Herstellung von Proben für die Korrosionsuntersuchungen</p>	<p>Die Proben konnten erfolgreich hergestellt werden.</p>

--	--

AP4 TU Chemnitz & TU Wroclaw: Mechanical Characterization (Mechanische Charakterisierung)

Geplante Arbeiten / Ziel	Durchgeführte Arbeiten
4.1 Performing tensile and bending tests Ziel: Mechanische Beschreibung und Festigkeitsverhalten	Aufgrund des Auftretens von Rissen in allen hergestellten Proben und dem damit verbundenen Problemen einer Probenherstellung konnten die vorgesehenen die Biege- und Zugversuche in Absprache mit dem PA nicht durchgeführt werden. Als alternative Untersuchung kam ein statischer einachsiger Druckversuch bei Raumtemperatur zur Anwendung. So konnten im Falle der Legierung Fe48Mo14Cr15Y2C15B6 Druckfestigkeitswerte auf dem Niveau von 1298 ± 11 MPa ermittelt werden.
4.2 Fatigue strength analysis Ziel: Dauerfestigkeitsverhalten	Im Rahmen der Ermüdungsprüfung wurde für das Werkstoffsystem Fe48Mo14Cr15Y2C15B6 mit amorphem Gefüge eine zyklische Druckprüfung bei 60 Hz für verschiedene Spannungsstufen durchgeführt. Der Test wurde gestoppt, wenn der Prüfling versagte oder 106 Zyklen erreichte.
4.3 Residual stress analysis Ziel: Eigenspannungsanalyse zum besseren Verständnis der Rissentstehung	Die Eigenspannungen wurden für ausgewählte Proben bzw. Werkstoffe mittels XRD bestimmt.

AP5 TU Chemnitz & TU Wroclaw: Corrosion test (Korrosionsuntersuchungen)

Geplante Arbeiten / Ziel	Durchgeführte Arbeiten
5.1 Salt spray test Ziel: Untersuchung des Korrosionsverhaltens	Korrosionstests wurden in Übereinstimmung mit der ISO 9227 (35°C, 5% NaCl) durchgeführt (480 h). Von den Proben wurden metallographische Schliffen hergestellt, um die korrosiven Veränderungen zu beurteilen zu können. Die Proben wurden nach 48h, 96h, 169h und 480h ab Beginn der Tests fotografiert. Es erfolgte eine metallographische Bewertung.
5.2 Micro corrosion test	Der Mikrokorrosionstest ergab keine wissenschaftlich verwertbaren Ergebnisse.

AP6 TU Wroclaw: Manufacturing of combined layer systems (Kombinationsschichten)

Geplante Arbeiten / Ziel	Durchgeführte Arbeiten
6.1 Manufacturing of combined layer systems (PS-SLM / LC-SLM / PTA-SLM) Ziel: Kombinationsschichten	Im Rahmen von WP6 wurden zwei Optionen getestet: - SLM-Druck auf APS-beschichteten Substraten, um zu prüfen, ob durch Plasmaspritzen Bufferschichten für thermisch empfindliche Materialien erzeugt werden können.

4. Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die im Rahmen des Projekts durchgeführte Arbeit war notwendig, angemessen und in Übereinstimmung mit dem im Antrag formulierten Forschungszielen. Dem Antrag zufolge ging es um die Herstellung von Proben aus metallischen Glaspulvern nach vier Verfahren und deren Charakterisierung hinsichtlich Mikrostruktur und mechanischer Eigenschaften. Die durchgeführten Untersuchungen liefern die grundlegenden Daten zur Bewertung der Möglichkeit der Herstellung von Elementen aus metallische Gläser. Aufgrund des Auftretens von Rissen in allen produzierten Prüfkörpern war es nicht möglich, die in den folgenden Arbeitspaketen (AP4) vorgesehenen zuverlässigen Biege- und Zugfestigkeitsprüfungen durchzuführen. Daher wurde in Absprache mit den Mitgliedern des PbA beschlossen, die Werkstoffstudien fortzusetzen, um die Möglichkeit einer künftigen Beseitigung von Rissen zu prüfen.

5. Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens

Der wissenschaftliche-technische und wirtschaftliche Nutzen der im Projekt erzielten Ergebnisse muss unter der Berücksichtigung der werkstoffbedingten Schwierigkeiten als gering eingestuft werden. Es sind weitere Forschungsarbeiten insbesondere im Bereich der Verdüsung und generativen Verarbeitung dieser Werkstoffklasse erforderlich, um einen signifikanten wirtschaftlichen Nutzen zu realisieren. Die bisherige Relevanz für KMU ist mit dem aktuellen Stand des Forschungsvorhabens aufgrund der beschriebene offenen Fragen nicht gegeben, da die Stärken dieser Werkstoffgruppe nur bei homogenen (rissfreien Strukturen) wirksam werden können.

Wenn es gelänge massive metallische Gläser (BMG) durch generative Verfahren herzustellen, eröffneten sich neue Märkte und Anwendungsmöglichkeiten für diese funktionell maßgeschneiderten Werkstoffe.

6. Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

6.1. Geplante spezifische Transfermaßnahmen während der Projektlaufzeit

Maßnahme	Ziel	Ort/Rahmen	Datum/Zeitraum
<u>Maßnahme A:</u> PbA	Fortlaufende Ergebnisdarstellung und -diskussion im PbA	Vorstellen des Projekts, Diskussion der geplanten Arbeiten / Vorschläge zur Werkstoffauswahl / Terminabsprache 1. PA Sitzung	07.03.2019 - gemacht
		2. PA-Sitzung in Wroclav	13.06.2019 gemacht
		Vorstellen der ersten Ergebnisse und Diskussion (Proben & Kennwerte)	09.10.2019 - durchgeführt
		3. PA-Sitzung in Katowice	10.12.2019
		Vorstellen der Ergebnisse und Diskussion über letzte geplante Untersuchungen 4. PA-Sitzung (online)	30.04.2020 – online-Meeting gemacht
		Abschlusspräsentation der Ergebnisse, Herstellung von Mustern für interessierte Unternehmen	2. Quartal 2020, gemacht
<u>Maßnahme B:</u>	Beiträge auf	Vortrag auf International Thermal Spraying	26-28.09.2018,

Veröffentlichungen	nationalen und internationalen Konferenzen, Fachtagungen und in ausgewählten Tagungsbänden bzw. Journalen	and Hardfacing Conference, Wroclaw, Polen	gemacht
		Vortrag auf InterNanoPoland 2019, Katowice, Poland	16-17.10.2019, gemacht
		Vortrag auf Hybride Materialien - Nanogoes Macro, 06-07.11.2019, Nürnberg, Deutschland	06-07.11.2019, gemacht
		Vortrag auf 9 RIPT Conference, 11-13.12.2019, Forschungszentrum Jülich, Jülich, Deutschland	11-13.12.2019, gemacht
		Veröffentlichung im Surface and Coatings Technology	gemacht
		Veröffentlichung des Abschlußberichtes Abschlußveröffentlichung (über DVS)	4. Quartal 2020, geplant
<u>Maßnahme C:</u> Fachausschuss 9 des DVS	Regelmäßige Präsentation von Zwischenergebnissen und Abschlussvortrag	10 min Vortrag an Industrieunternehmen und andere Forschungsstellen	27.03.2019, gemacht
		Regelmäßige Diskussionen mit interessierten Industrieunternehmen	10.10.2019, gemacht 3. Quartal 2020, geplant
<u>Maßnahme D:</u> Newsletter	Verbreitung der Projektergebnisse an interessierte Unternehmen und Personen	Der Newsletter wird an interessierte Unternehmen und Personen verschickt.	Im Laufe des Projekts – teilweise gemacht

6.2. Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach Abschluss des Vorhabens

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Datum/Zeitraum
<u>Maßnahme E:</u> Internet	Verbreitung der Projektergebnisse an ein breites Publikum	Veröffentlichung des Projektberichts	4. Quartal 2020
		Einarbeitung der Erkenntnisse in Fachliteratur	4. Quartal 2020
<u>Maßnahme F:</u> Internet	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Veröffentlichung ausgewählter Ergebnisse über die Homepage des IWW	4. Quartal 2020
<u>Maßnahme G:</u> Veröffentlichungen	Verbreitung der Projektergebnisse an ein breites Publikum	Vortrag auf DVS Congress 2020, Diskussionen mit interessierten Industrieunternehmen	3. Quartal 2020
		Vortrag auf GTS Workshop, Diskussionen mit interessierten Industrieunternehmen	3. Quartal 2020
		Vortrag auf ITSC 2021	2. Quartal 2021

Die aufgeführten bereits erfolgten und noch ausstehenden Transfermaßnahmen werden somit insgesamt hinsichtlich ihrer Realisierbarkeit als realisierbar eingestuft.

7. Fazit

Im Projektvorhaben konnten drei eisenbasierte, pulverförmige, amorphe bzw.- teilamorphe Ausgangswerkstoffe hergestellt werden. Aufgrund der negativen Eigenschaften bezüglich Förderfähigkeit (Agglomerationsneigung) und Hohlkugelbildung der verdüsten Legierungen war es nicht möglich, homogene (riss- und porenfreie) Schichtsysteme mit den ausgewählten generativen Fertigungsmethoden herzustellen. Die Neigung zur Rissbildung der Ausgangsmaterialien konnte trotz intensiver Parameterstudien im Projektverlauf nicht gelöst werden. Zusammenfassend ist davon auszugehen, dass die Entwicklungsarbeiten bezüglich einer geeigneten pulvermetallurgischen Herstellungsmethode intensiviert werden müssten, um derartige Werkstoffe anwendungskonform verarbeiten zu können.

Referenzliste

- [1] S.F. Guo, J.L. Qiu, P. Yu, S.H. Xie, W. Chen, Fe-based bulk metallic glasses, *Appl. Phys. Lett.* 105 (2014) 161901.
- [2] Y. Lua, G. Huang, Y. Wang, H. Lia, Z. Qina, X. Lua, Crack-free Fe-based amorphous coating synthesized by laser cladding, *Materials Letters* 210 (2018) 46-50
- [3] Y.Y. Zhu, Z.G. Li, R.F. Li, M. Li, X.L. Daze, K. Feng, Y.X. Wu, Microstructure and property of Fe–Co–B–Si–C–Nb amorphous composite coating fabricated by laser cladding process, *Applied Surface Science* 280 (2013) 50-54
- [4] S. Zhou, X. Zeng, Q. Hu, Y. Huang, Analysis of crack behavior for Ni-based WC composite coatings by laser cladding and crack-free realization, *Applied Surface Science* 255 (2008) 1646–1653
- [5] X. Ye, Y.C. Shin, Synthesis and characterization of Fe-based amorphous composite by laser direct deposition. *Surface and Coatings Technology*. 239 (2014) 34–40
- [6] G. Straffelini, V. Fontanari, A. Molinari, B. Tesi, Tensile and Fatigue Behaviour of Phosphorus Alloyed Sintered Steels, *Powder Metallurgy* (2013) 135-141