

Binder Jetting von 17-4 PH – Gefüge und Eigenschaften

Von der Fakultät für Ingenieurwissenschaften, Abteilung Maschinenbau und
Verfahrenstechnik der
Universität Duisburg-Essen
zur Erlangung des akademischen Grades
eines
Doktors der Ingenieurwissenschaften
Dr.-Ing.

genehmigte Dissertation

von

Daniel Huber
aus
München

Berichter: Prof. Dr.-Ing. Alfons Fischer
Prof. Dr.-Ing. Arne Röttger
Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh

Tag der mündlichen Prüfung: 21.10.2022

Danksagung

Die vorliegende Dissertation entstand in den Jahren 2017 bis 2022 im Rahmen einer Industriepromotion während meiner Tätigkeit im Additive Manufacturing Center der BMW Group und darüber hinaus. Betreut wurde die Arbeit von Herrn Prof. Dr.-Ing. Alfons Fischer, bis 2019 Leiter des Instituts für Technologien der Metalle in der Abteilung für Maschinenbau und Verfahrenstechnik an der Universität Duisburg-Essen.

Bei Prof. Dr.-Ing. Alfons Fischer möchte ich mich herzlich für die enge Zusammenarbeit und die damit verbundene sehr lehrreiche Zeit bedanken. Ihre konstruktive Kritik und Ihre motivierenden Worte sowie Ihre pragmatische Herangehensweise bei unerwarteten Herausforderungen haben mir nicht nur während der Coronapandemie sehr geholfen.

Den Herren Prof. Dr.-Ing. Arne Röttger und Prof. Dr.-Ing. Michael Zäh danke ich für die Übernahme der Gutachten und die bereichernden Diskussionen.

Mein ausdrücklicher Dank gilt meinem damaligen Gruppenleiter Dr.-Ing. Maximilian Meixlperger und meinem BMW-seitigen Betreuer Torsten Burkert für die Bereitstellung des Themas und die finanziellen Mittel sowie den regelmäßigen, wertvollen fachlichen Austausch. Für's „Rücken freihalten“ und für dein offenes Ohr bin ich insbesondere dir, Torsten, sehr dankbar. Die Zeit im Additive Manufacturing Center wird mir vor allem wegen der tollen Arbeitsatmosphäre und dank der zahlreichen privaten Events mit euch und den Kollegen in guter Erinnerung bleiben.

Abschließend ist es mir ein großes Anliegen, mich bei meiner Familie zu bedanken. Meinen Eltern Karl-Heinz und Doris Huber danke ich für die bedingungslose Unterstützung während meiner schulischen und akademischen Ausbildung sowie für die Motivation und Bekräftigung, neue Herausforderungen annehmen und meistern zu können. Ohne Euch wäre die Promotion nicht möglich gewesen. Mein außerordentlicher Dank gilt zudem meiner Freundin Theresa, die zum erfolgreichen Abschluss der Promotion durch ihre Rücksichtnahme, die unermüdliche Unterstützung in Wort und Tat sowie die motivierenden Worte über die Jahre des Experimentierens und Schreibens maßgeblich beigetragen hat.

Daniel Huber

München, im Januar 2023

Kurzbeschreibung

Die vorliegende Arbeit handelt von den mechanischen Eigenschaften und dem Gefüge des mittels Binder Jetting (BJT) additiv gefertigten Stahls 17-4 PH (1.4542). Eingangs wird die Reproduzierbarkeit der Gründichte in Abhängigkeit vom Bauzyklus und der Probenposition im Bauraum der BJT-Anlage ermittelt. Anhand von Würfel- und Zugproben folgen Untersuchungen bezüglich des Einflusses von Sintertemperatur und Haltezeit sowie des Einflusses der Probengeometrie auf Gefügemerkmale wie Porosität, Phasenverteilung und Korngröße ebenso wie auf Härte, Festigkeit und Duktilität. Der Fokus der Experimente liegt dabei stets auf den Wechselwirkungen zwischen den mechanischen Eigenschaften und dem zugrunde liegenden Gefüge. Darüber hinaus wird im Rahmen der Arbeit eine angepasste Wärmebehandlung für den mittels BJT gefertigten 17-4 PH vorgestellt, die im Gegensatz zur konventionellen Wärmebehandlung die martensitische Umwandlung und die Ausscheidungsverfestigung für Geometrien mit Wandstärken von bis zu 15 mm gewährleistet. Abschließend werden das Ermüdungsverhalten sowie die Zugeigenschaften und die Kerbschlagzähigkeit in Abhängigkeit der Aufbaurichtung beim Drucken für einen gehärteten und einen überalterten Wärmebehandlungszustand (H900* und H1150M*) vorgestellt.

Abstract

This study addresses the mechanical properties and microstructure of a 17-4 PH martensitic steel (1.4542) additively manufactured by means of binder jetting (BJT). Initially, the reproducibility of green density as a function of the build cycle and the specimen position in the build chamber of the BJT-system is analyzed. By using cubic specimens and tensile specimens, the effects of sintering temperature, hold time and specimen geometry are investigated with respect to microstructural characteristics such as porosity, phase distribution and grain size as well as to hardness, strength and ductility. The experiments are focussed on the correlations between the mechanical properties and the corresponding microstructures. In addition, the study presents an adapted heat treatment for the 17-4 PH produced by BJT, which ensures martensitic transformation and precipitation hardening for geometries with wall thicknesses of up to 15 mm in contrast to the conventional heat treatment. Finally, the fatigue behavior as well as the tensile properties and the notched impact strength as a function of the build direction during printing are presented for a hardened and an overaged heat treatment condition (H900* and H1150M*).

Kurzzeichenverzeichnis

Lateinische Buchstaben

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
A	m ²	Oberfläche
A _k , A ₃ , A ₄	%	Bruchdehnung (Index k nach DIN EN ISO 6892)
C	-	Konstante (Wöhlerversuch)
D	cm ² s ⁻¹	Diffusionskoeffizient
D ₀	cm ² s ⁻¹	materialspezifische Diffusionskonstante
D _{10/50/90}	%	Partikeldurchmesser des Perzentils 10/50/90 %
f _G	%	relative Gründichte, engl. fractional green density
f _S	%	relative Sinterdichte, engl. fractional sintered density
g	m s ⁻²	Erdbeschleunigung
G	µm	Korngröße
G ₀	µm	Anfangskorngröße
k	-	Steigung der Zeitfestigkeitsgeraden
K	-	Geschwindigkeitskonstante
m _G	g	Grünlingsmasse
m _{17-4 PH}	g	Pulvermasse
M _f	°C	Martensitfinishtemperatur
M _s	°C	Martensitstarttemperatur
N _B	-	Bruchlastspielzahl
N _G	-	Grenzlastspielzahl
p	mbar	Druck
P _Ü	%	Überlebenswahrscheinlichkeit
Q	J	Aktivierungsenergie
R _σ	-	Spannungsverhältnis
R _a	µm	Arithmetischer Mittenrauwert
R _m	MPa	Zugfestigkeit
R _{p0,2}	MPa	Dehngrenze
R _u	kg m ² (s ² mol K) ⁻¹	universelle Gaskonstante
R _{W,90%}	MPa	Wechselfestigkeit bei 90 % Überlebenswahrscheinlichkeit
R _z	µm	Rautiefe
S	%	Sättigungsverhältnis
t	min	Zeit, Dauer
T	°C	Temperatur
T _S	°C	Sintertemperatur
V	cm ³	Volumen
V _B	cm ³	Bindervolumen
V _L	cm ³	Volumen der 3D-Probenbeschriftung
V _P	cm ³	Pulvervolumen
V _{Tr}	cm ³	Tröpfchenvolumen

\dot{V}	$l h^{-1}$	Volumenstrom
W	J	Kerbschlagbiegearbeit
\bar{x}	-	Mittelwert

Griechische Buchstaben

Formelzeichen	Einheit	Bedeutung
γ	$J m^{-2}$	Oberflächenenergie
Γ	%	Schwindung
$\Gamma_{X/Y/Z}$	%	unidirektionale Schwindung in X/Y/Z
Δx	mm	Tröpfchenabstand in X-Richtung
Δy	mm	Tröpfchenabstand in Y-Richtung
Δz	μm	Schichtdicke
θ	°	Winkel bei der XRD-Analyse
ρ	$g cm^{-3}$	Dichte
ρ_B	$g cm^{-3}$	Dichte des Binders
ρ_G	$g cm^{-3}$	Gründichte
ρ_S	$g cm^{-3}$	Dichte im gesinterten Zustand
σ_a	MPa	Spannungsamplitude
φ_i	%	Volumenanteil des Elements i
ω_i	%	Masseanteil des Elements i

Abkürzungsverzeichnis

3DP	3D-Drucken, 3D-Printing
AB	As-built
AL	Auslagern
AM	Additive Manufacturing
AS	As-sintered
BJ	Baujob
BJT	Binder Jetting
CJ	Continous Jet
DK	Druckkopf
DDK	Dynamische Differenzkalorimetrie
DIN	Deutsches Institut für Normung
DoD	Drop-on-Demand
DP	Dualphasenstahl
EBSD	Electron Backscatter Diffraction
EDS	Energiedispersive Röntgenspektroskopie
engl.	englisch
FFF	Fused Filament Fabrication
GA	gas-atomized
GDOES	Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy
<i>h</i>	horizontal
HCF	High Cycle Fatigue
HIP	Hot Isostatic Pressing
HRC	Härte nach Rockwell
HV	Härte nach Vickers
KBP	Kerbschlagbiegeprüfungen
kfz	kubisch-flächenzentriert
krz	kubisch-raumzentriert
LCF	Low Cycle Fatigue
LG	Lösungsglühen
MIM	Metal Injection Molding
MIT	Massachusetts Institute of Technology
MPa	Megapascal
MPIF	Metal Powder Industries Federation
MZP	Mikro-Zugprüfungen
NaN	Not a Number
OES	Optical Emission Spectrometry
PBF	Powder Bed Fusion
PD	Packungsdichte
PE	Porenebene
PH	Precipitation Hardening
PM	Pulvermetallurgie

PR	Pulverreservoir
RA	Restaustenit
REM	Rasterelektronenmikroskopie
Std.	Standard
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TGA	thermogravimetrische Analyse
TK	Tiefkühlen
TRIP	Transformation Induced Plasticity
TWIP	Twinning Induced Plasticity
<i>v</i>	vertikal
VHCF	Very High Cycle Fatigue
WA	water-atomized
WV	Wöhlerversuche
XRD	X-ray Diffraction

Inhaltsverzeichnis

Kurzzeichenverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	IX
Abbildungsverzeichnis	XIII
Tabellenverzeichnis	XVII
1 Einleitung	1
2 Grundlagen	3
2.1 Konventionell hergestellter 17-4 PH	3
2.1.1 Gefüge des 17-4 PH	6
2.1.2 Mechanische Eigenschaften von 17-4 PH	6
2.2 Mittels Powder Bed Fusion (PBF) hergestellter 17-4 PH	8
2.2.1 Gefüge des PBF-17-4 PH	8
2.2.2 Mechanische Eigenschaften von PBF-17-4 PH	9
2.3 Mittels Metal Injection Molding (MIM) hergestellter 17-4 PH	13
2.3.1 Gefüge des MIM-17-4 PH	15
2.3.2 Mechanische Eigenschaften von MIM-17-4 PH	18
2.4 Binder Jetting (BJT)	21
2.4.1 Fertigungsprozess beim BJT	21
2.4.2 Wechselwirkungen zwischen Rohmaterialien, Fertigungsprozess und Bau- teilqualität	25
3 Zielsetzung und Vorgehen	31
4 Experimentelles Vorgehen	33
4.1 Verarbeitete Materialien	33
4.2 Herstellung der Proben	34
4.3 Angewandte Analysemethoden	40
4.3.1 Analyse von Schwindung und Dichte	40
4.3.2 Analyse der mechanischen Eigenschaften	41
4.3.3 Analyse des Gefüges	43
5 Ergebnisse	47
5.1 Reproduzierbarkeit der Gründichte	47
5.2 Gesinterter Zustand	48
5.2.1 Schwindung und Dichte	48
5.2.2 Gefüge im gesinterten Zustand	50
5.2.3 Mechanische Eigenschaften im gesinterten Zustand	62
5.3 Konventionelle Wärmebehandlung H900	67
5.4 Angepasste Wärmebehandlung H900* und H1150M*	68
5.4.1 Gefüge in den wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*	68

5.4.2	Mechanische Eigenschaften in den wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*	69
5.5	Einfluss der Aufbaurichtung	77
5.5.1	Gefüge in Abhängigkeit der Aufbaurichtung	77
5.5.2	Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Aufbaurichtung	78
6	Diskussion	85
6.1	Reproduzierbarkeit der Gründichte	85
6.2	Korrelationen im gesinterten Zustand	86
6.2.1	Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte und Schwindung	86
6.2.2	Einfluss der Sintertemperatur und Haltezeit auf die Dichte und das Gefüge	88
6.2.3	Einfluss des Probenquerschnitts und der Position im Bauraum auf die Dichte und das Gefüge	90
6.2.4	Einfluss der Sinterdichte und des Gefüges auf die mechanischen Eigenschaften	93
6.3	Anpassung der Wärmebehandlung	95
6.4	Einfluss der Aufbaurichtung auf die mechanischen Eigenschaften	104
7	Zusammenfassung und Ausblick	107
	Literaturverzeichnis	109

Abbildungsverzeichnis

1	Einordnung des 17-4 PH in die Gruppe der Maraging-Stähle	3
2	Pseudo-binäres Phasendiagramm einer dem 17-4 PH ähnlichen Legierung . . .	5
3	Gefüge des konventionell gefertigten 17-4 PH in den Wärmebehandlungszuständen: a) LG, b) LG+H900, c) LG+H1150	6
4	Ermüdungsdaten von konventionell gefertigtem 17-4 PH	7
5	Gefügebraufnahmen von PBF-17-4 PH: a) AB, b) homogenisiert und LG, c) H1025	8
6	Ermüdungsdaten von PBF-17-4 PH	11
7	REM-Aufnahmen von Ermüdungsbruchflächen des PBF-17-4 PH im AB-Zustand	12
8	a) Schematische Darstellung des Verdichtens und Vergrößerns während des Sinterens, b) Zweiteilchenmodell	14
9	Einteilung des Sinterprozesses in Sinterstadien	15
10	Sinterdichte (f_s) in Abhängigkeit der Sintertertemperatur (T_s) und Haltezeit (t_s) .	16
11	Porosität und δ -Ferrit-Anteil in Abhängigkeit des C-Gehalts und der Sintertertemperatur (T_s)	17
12	Gefügebraufnahmen von MIM-17-4 PH in Abhängigkeit der Sintertertemperatur . .	17
13	Korngröße (G) in Abhängigkeit der Sintertertemperatur (T_s), Haltezeit (t_s) und Sinterdichte (f_s)	18
14	Zugfestigkeit (R_m) und Bruchdehnung (A_k) in Abhängigkeit von der Sinterdichte (f_s)	19
15	Mit Oxiden besetzte Bruchfläche einer Zugprobe aus MIM-17-4 PH	20
16	Typischer Ablauf eines additiven Fertigungsprozesses	22
17	Schematische Darstellung des BJT-Prozesses	23
18	Schematische Darstellung verschiedener Druckkopftypen und Tröpfchenabstände	24
19	Binderausbreitung und -penetration in Abhängigkeit des Sättigungsverhältnisses (S)	27
20	Würfelgeometrie infolge a) idealer und b) unzureichender Bindertrocknung; c) sukzessiver, lateraler Versatz einzelner Schichten mit zunehmendem, zu hohem Sättigungsverhältnis (S)	28
21	Für das Binder Jetting charakteristische Porosität bei optimierungsbedürftigen Parametern und/oder Materialien in a) BJT-IN 625, b) BJT-Cu und c) BJT-Ti . .	29
22	Partikelgrößenverteilung des verarbeiteten 17-4 PH-Pulvers	33
23	REM-Aufnahmen a) des verarbeiteten Pulvers und b) der Bruchfläche eines Grünlings	34
24	Zum Drucken eingesetzte BJT-Anlage ExOne Innovent+	36
25	Übersicht der Baujobs (BJ) mit den Probekörpern aus Tab. 9	38
26	Temperaturprofil des Entbinder- und Sinterlaufs exemplarisch für 1300-90 . . .	39
27	Zeichnung einer Mikro-Zugprobe	41
28	Zeichnung einer Umlaufbiegeprobe	42
29	Schematische Darstellung der Position der GDOES-Analysen (Einheit mm) . .	45

30	Über elf Bauzyklen gemittelte Gründichte (f_G) der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel a) in Abhängigkeit der Z-Position (unten/oben) und b) in Abhängigkeit der XY-Position (hi-li/vo-re) im Bauraum	47
31	Gründichte (f_G) der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abhängigkeit vom Bauzyklus	48
32	Schwindung (Γ) in Abhängigkeit der Richtung (X, Y, Z) und des Sinterlaufs (Tab. 10)	48
33	Schwindung (Γ) in Abhängigkeit der Richtung (X, Y, Z) und der Würfelgröße (5 mm, 10 mm, 15 mm)	49
34	Sinterdichte (f_S) in Abhängigkeit der relativen Gründichte (f_G), der Würfelgröße (5, 10, 15 mm) und des Sinterlaufs (Tab. 10)	50
35	Ungeätzte Schliffbilder zeigen die Porosität in der YZ-, XZ- und XY-Ebene eines 15 mm-Würfels des Sinterlaufs 1270-30	51
36	Ungeätzte Schliffbilder der Randbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe	52
37	Ungeätzte Schliffbilder der Kernbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe .	53
38	Geätzte Schliffbilder der Randbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe . .	55
39	Geätzte Schliffbilder der Kernbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe . .	56
40	Ungeätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1270-30, Rand und Kern	57
41	Ungeätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1360-30, Rand und Kern	57
42	Ungeätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1330-60, Rand und Kern	58
43	Geätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1360-30, Rand und Kern	59
44	Übersichtsaufnahmen geätzter Schlitze von 10 mm-Würfeln der Zustände 1360-30 (links) und 1360-180 (rechts); die horizontale, gepunktete Linie stellt eine Reihe von Härteeindrücken (HV10) dar.	59
45	Geätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1330-60, Rand und Kern	60
46	Geätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1300-90, Rand und Kern	60
47	Elementkarten des Kernbereichs eines 15 mm-Würfels des Zustands 1330-60; die gelben Pfeile markieren Orte lokal erhöhter O- und Si-Gehalte.	61
48	Elementkarten des Randbereichs eines 15 mm-Würfels des Zustands 1360-30; die gelben Pfeile markieren Orte lokal erhöhter O- und Si-Gehalte.	61
49	Lokale chemische Zusammensetzung entlang der Z-Richtung durch 15 mm-Würfel der Sinterläufe 1330-60 (a, c) und 1360-180 (b, d) von Kern (0 mm) bis Rand (7,5 mm)	62
50	EBSD-Aufnahmen von 15 mm-Würfeln a) im Kernbereich (1330-60) und b) im Randbereich (1360-30)	63
51	Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 15 mm-Würfeln abhängig von Sintertemperatur und Haltezeit	64

52	Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln der Zustände a) 1270-30, b) 1360-30, c) 1300-90, d) 1330-60 und e) 1360-180	65
53	Zugfestigkeit (R_m), Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und Bruchdehnung (A_4) in Abhängigkeit der Sintertemperatur (T_S) und Haltezeit (t_S); Probentyp: PM-Zugprobe	66
54	Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln im gesinterten (AS) und wärmebehandelten Zustand H900; Sinterlauf: 1300-90	67
55	Geätzte Schliffbilder von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln des wärmebehandelten Zustands H900*, Rand und Kern	68
56	Geätzte Schliffbilder von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln des wärmebehandelten Zustands H1150M*, Rand und Kern	69
57	Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln im gesinterten (AS) und angepasst wärmebehandelten Zustand (H900*)	69
58	Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln im gesinterten (AS) und wärmebehandelten Zustand (H1150M*)	70
59	a) Zugfestigkeit (R_m), b) Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und c) Bruchdehnung (A_4) des gemäß 1300-90, 1330-60 und 1360-180 gesinterten Werkstoffs im gesinterten (AS) und in den angepasst wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*; Proben- typ: PM-Zugprobe	71
60	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von gemäß 1300-90 gesinterten PM-Zugproben im gesinterten (AS) und den angepasst wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*	72
61	REM- und EDS-Aufnahmen der sphärischen Einschlüsse in den Bruchflächen der PM-Zugproben	72
62	Wöhlerkurven der wärmebehandelten Zustände H900* und H1150M*	73
63	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von vier Ausreißern der Umlaufbiegeversuche (Abb. 62); a) H900*-600MPa-18.500, b) H900*-400MPa-171.600, c) H1150M*-500MPa-19.300 und d) H1150M*-400MPa-634.000	74
64	REM-Aufnahmen von Anrissen in den Bruchflächen von Umlaufbiegeproben im H900*-Zustand	75
65	REM-Aufnahmen von Anrissen in den Bruchflächen von Umlaufbiegeproben im H1150M*-Zustand	76
66	REM-Aufnahmen der duktilen Restgewaltbrüche von Umlaufbiegeproben a) im H900*- und b) im H1150M*-Zustand	76
67	Geätzte Schlitze von Mikrozugproben der Aufbaurichtungen X, Y, und Z im gesinterten Zustand (1300-90)	77
68	a) Zugfestigkeit (R_m), b) Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und c) Bruchdehnung (A_3) auf Basis der Sinterläufe 1300-90, 1330-60 und 1360-180 für den gesinterten und den H900*-wärmebehandelten Zustand in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z); Proben- typ: Mikro-Zugprobe	78

69	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Mikrozugproben im gesinterten Zustand (1300-90) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z)	79
70	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Mikrozugproben im H900*-Zustand (1300-90) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z)	80
71	Kerbschlagarbeit (W) des nach 1300-90 gesinterten Zustands (AS) und der wärmebehandelten Zustände H900* und H1150M*, in Abhängigkeit von der Aufbaurichtung (X, Y, Z)	81
72	Aufnahmen der Bruchflächen von Kerbschlagproben der Aufbaurichtung a) X, b) Y und c) Z im gesinterten Zustand	82
73	REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Kerbschlagproben im gesinterten Zustand (AS) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z); links: Probenmitte, rechts: Schublippe (vgl. Abb. 72)	83
74	Einzelbetrachtung des Zusammenhangs zwischen relativer Gründichte (f_G) und Sinterdichte (f_S) der 10 mm-Würfel	87
75	Mikro-CT-Aufnahme eines 5 mm-Würfels im Grünlingszustand	87
76	Korrelation zwischen Gründichte (f_G), Sinterdichte (f_S) und Schwindung (Γ) für die 10 mm-Würfel der Sinterläufe a) 1270-30 und b) 1330-180	88
77	Härte im Kern der 15 mm-Würfel in Abhängigkeit der Sinterdichte (f_S)	93
78	a) Zugfestigkeit (R_m) und b) Bruchdehnung (A) in Abhängigkeit der Sinterdichte (f_S) ¹	94
79	Volumenanteil an krz-/kfz-Gitterstruktur ($\varphi_{krz/kfz}$) und Masseanteil an N (ω_N) in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands.	96
80	Härte der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands (H900, LG60, LG90, LG90+TK) im Vergleich zum gemäß 1300-90 gesinterten Zustand (AS)	97
81	Lokaler N- und C-Gehalt ($\omega_{N/C}$) von 15 mm-Würfeln in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands (AS, H900, H900*)	98
82	Lokale Martensitstarttemperatur (M_S), berechnet nach Gl. 13 auf Basis der OES-Ergebnisse von 15 mm-Würfeln	99
83	a) Ungeätztes und b) geätztes Schlibbild einer Umlaufbiegeprobe (H900*)	102
84	Vergleich der Ergebnisse des Wöhlerversuchs (WV) mit BJT-17-4 PH im Zustand H900* mit mittels PBF (WV17–22) und konventionell (WV2–3) gefertigtem 17-4 PH vergleichbarer Wärmebehandlungszustände.	103
85	Vergleich der Ergebnisse des Wöhlerversuchs (WV) mit BJT-17-4 PH im Zustand H1150M* mit mittels PBF (WV31–32) und konventionell (WV9–12) gefertigtem 17-4 PH vergleichbarer Wärmebehandlungszustände.	103
86	Vergleich der Bruchflächen im Bereich der Probenmitte einer a) Mikro-Zugprobe mit einer b) PM-Zugprobe (je Y-Richtung); die gelben Pfeile markieren Oxid-Einschlüsse.	105
87	Kerbschlagarbeit (W) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z), des Wärmebehandlungszustands (AS, H900*, H1150M*) und der Sinterdichte (f_S)	106

Tabellenverzeichnis

1	Chemische Zusammensetzung des Werkstoffs 17-4 PH nach DIN EN 10088-3, ASTM A 564 und nach MPIF Std. 35; Angabe des Massenanteils in %	4
2	Mechanische Mindesteigenschaften des 17-4 PH in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands nach ASTM A 564	7
3	Legende zu den Wöhlerversuchen in Abb. 4	8
4	Legende zu den Wöhlerversuchen in Abb. 6	12
5	Mechanische Eigenschaften von MIM-17-4 PH	20
6	Chemische Zusammensetzung a) des verarbeiteten 17-4 PH-Pulvers, b) für 17-4 PH nach MPIF Std. 35; Angabe des Massenanteils in %	33
7	Übersicht der zur Probenherstellung verwendeten Anlagen und Geräte	35
8	Übersicht über die angewandten Parameter beim Drucken	37
9	Anzahl und Orientierung der Probekörper je Baujob	38
10	Übersicht der untersuchten gesinterten Zustände in Abhängigkeit von Sinter-temperatur (T_S) und Haltezeit (t_S)	39
11	Übersicht der durchgeführten Wärmebehandlungen	40
12	Prüfkonfiguration der Zugversuche	42
13	Schliffpräparation durch Schleifen und Polieren	43
14	Dauerfestigkeit (σ_D) der wärmebehandelten Zustände H900* und H1150M* für die Überlebenswahrscheinlichkeiten $P_{\bar{U}} = 10\%$, 50% und 90%	73
15	Sinter- und Wärmebehandlungszustände der Mikro-Zugprüfungen (MZP) und Kerbschlagbiegeprüfungen (KBP)	77

1 Einleitung

Additive Fertigungsverfahren kommen bei der Herstellung von Prototypen und (Klein-)Serienbauteilen inzwischen in nahezu allen Industriezweigen zum Einsatz. Insbesondere im Bereich der Luft- und Raumfahrt sowie bei medizinischen Anwendungen werden die Vorteile der additiven Fertigung (engl. additive manufacturing (AM)) in Kombination mit Hochleistungswerkstoffen bereits heute industriell in Serienanwendungen genutzt. Durch die Gestaltungsfreiheit und die werkzeuglose Bauteilherstellung können komplexe Konstruktionen zu leichten, integrierten Strukturen für kleine oder große Losgrößen sowie individualisierte Sonderanfertigungen realisiert werden. Im Jahr 2020 entfielen rund 49 % des Umsatzes verkaufter AM-Maschinen auf die genannten Bereiche, wohingegen der Sektor Automotive lediglich rund 11 % ausmachte [1]. Die – verglichen mit konventionell gefertigten Bauteilen – hohen Kosten von AM-Bauteilen stellen eine zentrale Herausforderung für den Einsatz von AM in der automobilen Serienfertigung dar und sind ein Grund dafür, dass AM im Automobilbau bislang überwiegend in der Prototypen- sowie der Kleinserienfertigung eingesetzt wird. So fertigt Porsche mittels AM beispielsweise Aluminium-Gehäuse für Elektroantriebe [2], Polypropylen-Sitzstrukturen für Rennsitze [3] und Aluminium-Kolben für den Hochleistungsmotor des 911-Topmodells GT2 RS [4]. Bei BMW werden Kleinserienbauteile wie Polyamid-Fensterführungsschienen und Aluminium-Halter des BMW i8 Roadster [5] sowie einige Karosserieteile bei Rolls Royce Motor Cars aus Aluminium [6] inzwischen mithilfe von Generative Design gestaltet und mittels AM hergestellt. Zur Fertigung der Metallteile werden bislang ausschließlich pulverbettbasierte Schmelzverfahren (engl. powder bed fusion (PBF)) eingesetzt, wobei Metallpulver in der Regel mithilfe eines Laserstrahls aufgeschmolzen wird und so die Komponenten Schicht für Schicht aufgebaut werden. Im Jahr 2020 dominierte diese Technologie mit einem Umsatzanteil an verkauften AM-Maschinen von rund 81 % die metallische additive Fertigung [1]. Neben den schmelzbasierten AM-Technologien wie PBF existieren darüber hinaus sinterbasierte AM-Technologien wie Fused Filament Fabrication (FFF) oder Binder Jetting (BJT), bei denen Metallpulver mithilfe eines Binders in Form gebracht und anschließend zu dichten Bauteilen gesintert wird. Insbesondere BJT birgt großes Potenzial zur Kostenreduzierung durch eine erhöhte Ausbringung und zur Erweiterung des Werkstoffspektrums im Bereich nicht-schweißbarer Materialien in der additiven Fertigung, wodurch die Erschließung neuer Anwendungsgebiete, unter anderem im Bereich des Automobils, möglich sein soll [7]. Investitionen und Kooperationen von Automobilherstellern wie Ford [8], BMW [9] und Volkswagen [10, 11] in bzw. mit BJT-Systemanbietern zeugen von den Erwartungen der Industrie an diese Technologie. Bis 2025 wird ihr eine durchschnittliche jährliche Wachstumsrate von über 50 % vorhergesagt [1] und neben bereits verfügbaren Anlagen soll das Angebot serientauglicher Systeme von etablierten Industrieunternehmen in den kommenden Jahren erweitert werden [12]. Bis Ende 2020 wurden jedoch nur knapp 300 BJT-Systeme weltweit verkauft [1] und die Anzahl der kommerziell verfügbaren Werkstoffe liegt im niedrigen zweistelligen Bereich [12]. Neben fehlenden Automatisierungslösungen für die BJT-Systeme stellen die ungenügenden Kenntnisse über die erreichbaren Materialeigenschaften in Wechselwirkung mit dem Fertigungsprozess eine Hürde für einen breiteren Einsatz der BJT-Technologie in industriellen Anwendungen dar [12, 13]. Um das Potenzial der BJT-Technologie in Serienanwendungen nutzen

zu können, sind reproduzierbare Materialeigenschaften erforderlich, für die fundierte Kenntnisse über die Ursache-Wirkungs-Beziehungen zwischen Rohmaterialien, Fertigungsprozess, Bauteilgeometrie und den resultierenden Eigenschaften notwendig sind [14]. Die vorliegende Arbeit untersucht diese Zusammenhänge für den korrosionsbeständigen, martensitischen Stahl 17-4 PH, der durch die Möglichkeit der Wärmebehandlung ein breites Spektrum an mechanischen Eigenschaften abbildet.

2 Grundlagen

2.1 Konventionell hergestellter 17-4 PH

Bei dem Werkstoff 17-4 PH handelt es sich um einen martensitischen Cr-Ni-Cu-Stahl, der sich neben der hohen Dehngrenze durch seine Korrosions- und Verschleißbeständigkeit auszeichnet [15–18]. Verschiedene Wärmebehandlungen ermöglichen dessen Einsatz in Anwendungen mit den Anforderungen hoher Zähigkeit und Duktilität sowie einer großen Festigkeit und Härte [15, 19]. Der Werkstoff wird unter anderem im Schiffbau [20, 21], in der Medizintechnik, in der Automobilindustrie sowie in der Luft- und Raumfahrt eingesetzt [22].

Durch die martensitische Struktur und die Möglichkeit der Ausscheidungsverfestigung wird der Stahl zur Materialklasse der Maraging-Stähle (maraging = martensite + aging) – auch als martensitaushärtende Stähle bekannt – zugeordnet (Abb. 1). Da bei Maraging-Stählen intermetallische Phasen zur Ausscheidungsverfestigung führen, besitzen diese im Gegensatz zu anderen härtbaren Stählen einen geringen C-Gehalt von unter 0,1 %, was zu einer verbesserten Kombination aus Festigkeit und Zähigkeit führt. Nachteilig sind die hohen Kosten aufgrund des großen Anteils an Legierungselementen. [23]

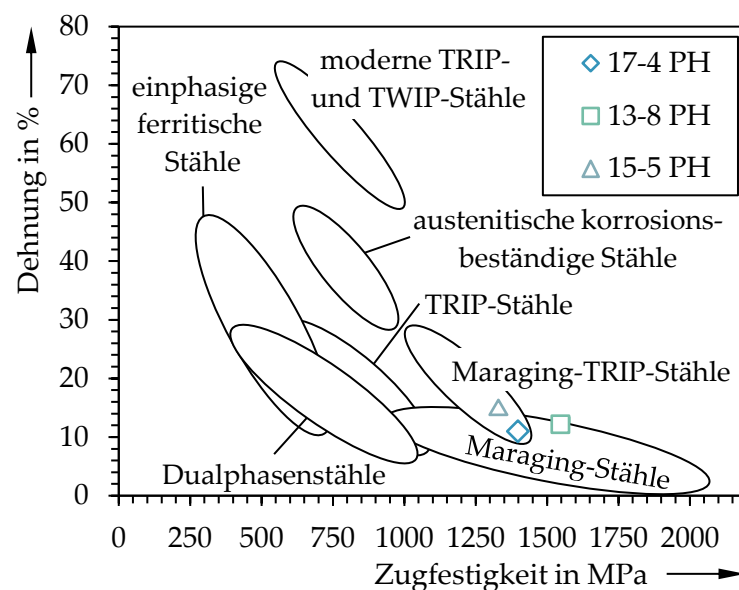


Abbildung 1: Einordnung des 17-4 PH in die Gruppe der Maraging-Stähle nach Sha [24]; TRIP: transformation induced plasticity, TWIP: twinning induced plasticity

In der vorliegenden Arbeit wird die in der Industrie und in der Literatur am häufigsten genutzte Bezeichnung des Werkstoffs *17-4 PH*, dem Handelsnamen der Firma AK Steel [25], verwendet. 17-4 PH steht für den maximalen Cr-Gehalt von 17 %, den maximalen Ni-Gehalt von 4 % und die Ausscheidungshärtbarkeit (engl. precipitation hardening (PH)) des Stahls. Im englischsprachigen Raum existieren ferner die Bezeichnungen UNS S17400 und Typ 630, genormt nach ASTM A564. Je nach chemischer Zusammensetzung ergibt sich im Deutschen nach DIN EN 10088-3 die Werkstoffnummer 1.4542 (X5CrNiCuNb16-4) oder 1.4548 (X5CrNiCuNb17-4-4).

Die gemäß der verschiedenen Normen festgelegten chemischen Zusammensetzungen des Werk-

stoffs führen zu einer Dichte von $7,8 \text{ g/cm}^3$ und sind in Tab. 1 zusammengefasst. Cr führt im Mischkristall gelöst zu einer guten Korrosionsbeständigkeit, während Cu die Ausscheidungsverfestigung ermöglicht [15, 23, 26].

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffs 17-4 PH nach DIN EN 10088-3, ASTM A 564 und nach MPIF Std. 35; Angabe des Massenanteils in %

	DIN EN 10088-3	ASTM A 564	MPIF Std. 35
Fe	Rest	Rest	Rest
C	0,07	0,07	< 0,07
Cr	15,0–17,0	15,0–17,5	15,5–17,5
Si	0,7	1	< 1
Mn	1,5	1	< 1
S	0,03	0,03	-
P	0,04	0,04	0,04
Cu	3,0–5,0	3,0–5,0	3–5
Nb	$5 \times C - 0,45$	$0,15 - 0,45^*$	$0,15 - 0,45^*$
Ni	3,0–5,0	3,0–5,0	3–5
Mo	0,6	-	-

*Nb + Ta

In Abb. 2 ist das pseudo-binäre Phasendiagramm einer dem 17-4 PH sehr ähnlichen Legierung mit vergleichbaren Masseanteilen (ω) an Fe, Cr und Ni ($\omega_{\text{Fe}} = 78 \%$, $\omega_{\text{Cr}} = 18 \%$, $\omega_{\text{Ni}} = 4 \%$) dargestellt. Die vertikale gestrichelte Linie gibt den genormten Maximalwert für C an (Tab. 1). Die horizontalen gestrichelten Linien markieren die Grenzen der Temperaturbereiche für die Wärmebehandlungsschritte Lösungsglügen (LG) und Auslagern (AL) sowie den Bereich üblicher Sintertemperaturen für den Werkstoff 17-4 PH. Es wird ersichtlich, dass es bei C-Gehalten unter 0,05 % und Temperaturen über $1100 \text{ }^\circ\text{C}$, z. B. beim Abkühlen aus der schmelzflüssigen Phase (L), neben der Bildung von Austenit auch zur Bildung der Hochtemperaturphase des δ -Ferrits kommt. Die peritektische Umwandlung des δ -Ferrits zu Austenit/Martensit kann beim Abkühlen abhängig von den Legierungselementen unvollständig ablaufen, sodass ein geringer Anteil an δ -Ferrit bei Raumtemperatur im Werkstoff vorliegt [27].

Die Wärmebehandlung von 17-4 PH entspricht in der Regel der für Maraging-Stähle typischen mehrstufigen Wärmebehandlung aus Lösungsglügen und Auslagern [23]. Zunächst wird nach dem Lösungsglügen durch Abschrecken (Luft, Öl) eine gleichgewichtsnaher Umwandlung des Austenits verhindert und es kommt zur martensitischen Umwandlung. Während bei C-Martensiten hohe Abkühlraten für eine vollständige martensitische Umwandlung erforderlich sind, ist die martensitische Umwandlung bei Maraging-Stählen, aufgrund der geringen C- und hohen Ni-Gehalte, nahezu unabhängig von der Abkühlrate [24]. Im 17-4 PH entsteht ein C-ärmer und wenig verzerrter Martensit mit guter Verformbarkeit [25]. Der hohe Anteil an Legierungselementen setzt jedoch die Martensitstarttemperatur (M_s) und damit den Beginn der martensitischen Umwandlung herab [28, 29]. Bhaduri et al. sowie einige Stahlhersteller nennen $132 \text{ }^\circ\text{C}$ als Martensitstarttemperatur und $32 \text{ }^\circ\text{C}$ als Martensitfinishtemperatur (M_f) [30], wonach die martensitische Umwandlung nach einer Abkühlung auf Raumtemperatur abgeschlossen

wäre und ein rein martensitisches Gefüge vorläge. Gleiches gilt nach Rowolt et al., wonach die Martensitstart- und Martensitfinishtemperatur, abhängig von der Abkühlgeschwindigkeit, zwischen etwa 220 °C und 150 °C bzw. zwischen rund 100 °C und 50 °C liegen [31]. Andere Stahlhersteller wiederum empfehlen ein Tiefkühlen (TK) auf -50 °C, um eine vollständige martensitische Umwandlung sicherzustellen [32]. Insbesondere bei additiv gefertigtem 17-4 PH wird von unerwünschtem Restaustenit (RA) im Herstellungszustand (engl. as-built (AB)) bzw. im LG-Zustand berichtet [33–35].

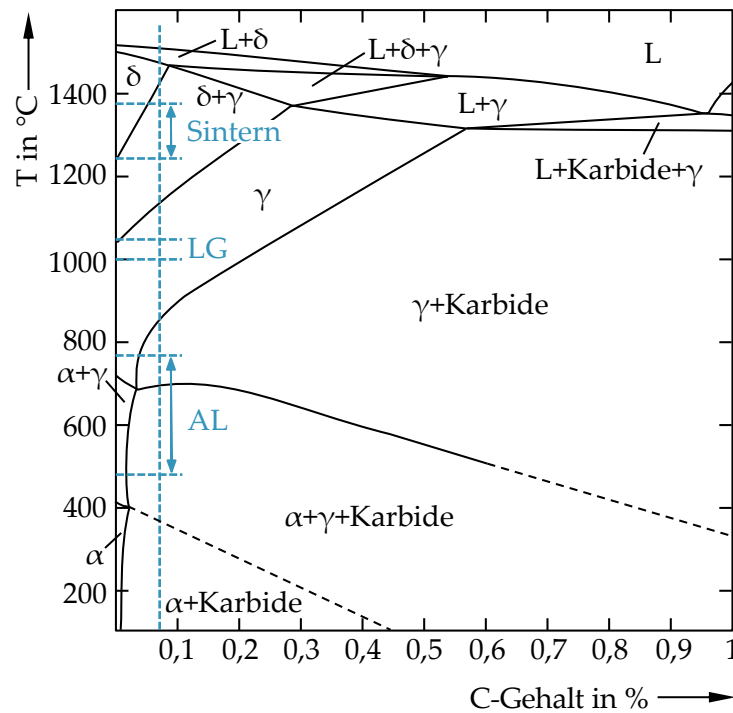


Abbildung 2: Pseudo-binäres Phasendiagramm einer dem 17-4 PH ähnlichen Legierung ($\omega_{\text{Fe}} = 78\%$, $\omega_{\text{Cr}} = 18\%$, $\omega_{\text{Ni}} = 4\%$) nach Sedriks [36]; die typischen Temperaturbereiche des Auslagerns (AL), des Lösungsglühens (LG) und des Sinterns sind markiert.

Ist die martensitische Umwandlung im LG-Zustand abgeschlossen, besteht das Gefüge aus Lattenmartensit mit einer hohen Versetzungsdichte und δ -Ferrit. Cu und Cr liegen bei ausreichend hoher Abkühlgeschwindigkeit gelöst im Martensit vor, wohingegen Cu im δ -Ferrit fein verteilte sphärische Ausscheidungen bildet. An den Korngrenzen sind Nb-Karbide zu finden [20, 26, 37].

Üblicherweise folgt bei der Wärmebehandlung von 17-4 PH im Anschluss an das Lösungsglühen ein Auslagern des im Martensit gelösten Cu. Typische Auslagerungstemperaturen (T_{AL}) liegen nach ASTM A564/A564M-19a zwischen 482 °C (900 °F) und 620 °C (1150 °F). Die Auslagerungstemperatur in Fahrenheit (°F) definiert dabei die Bezeichnung der Wärmebehandlung und den anschließend vorliegenden Werkstoffzustand des Stahls. Unterhalb von 540 °C führt die Entstehung Cu-reicher Cluster zu kohärenten, kubisch-raumzentrierten (krz) ϵ -Cu-Ausscheidungen kleiner als 10 nm. Durch Erhöhung der Auslagerungstemperatur findet eine Überalterung statt, wobei die kohärenten, kubisch-raumzentrierten zu inkohärenten, kubisch-

flächenzentrierten (kfz), stängelförmigen Cu-Ausscheidungen anwachsen (620 °C: 40–100 nm) und in der Folge zu einer Erhöhung der Duktilität und Zähigkeit sowie zu einer Abnahme der Festigkeit und Härte führen [15, 25, 38–40]. Zudem kommt es mit Erhöhung der Auslagerungstemperatur und -dauer (t_{AL}) zur Bildung von reversiertem Austenit. Dieser wird aufgrund der kfz-Struktur bevorzugt an inkohärenten Cu-Ausscheidungen gebildet und durch Austenitstabilisatoren wie Cu und Ni begünstigt [20, 37, 41, 42].

2.1.1 Gefüge des 17-4 PH

Abhängig vom Wärmebehandlungszustand besteht das Gefüge des 17-4 PH aus Martensit, Rest- und/oder reversiertem Austenit und δ -Ferrit. Letzterer liegt neben einem lattenförmigen Martensit in Form langgezogener Bänder entlang der Walzrichtung vor (Abb. 3). Diese Bänderstruktur des δ -Ferrits bleibt über die gesamte Wärmebehandlung hinweg erhalten [16], wobei ein Kaltwalzen mit anschließendem Lösungsglühen zur Auflösung der δ -Ferrit-Bänder sowie zur Kornfeinung führt [20]. Der Volumenanteil des δ -Ferrits liegt bei etwa 5–10 % [20].

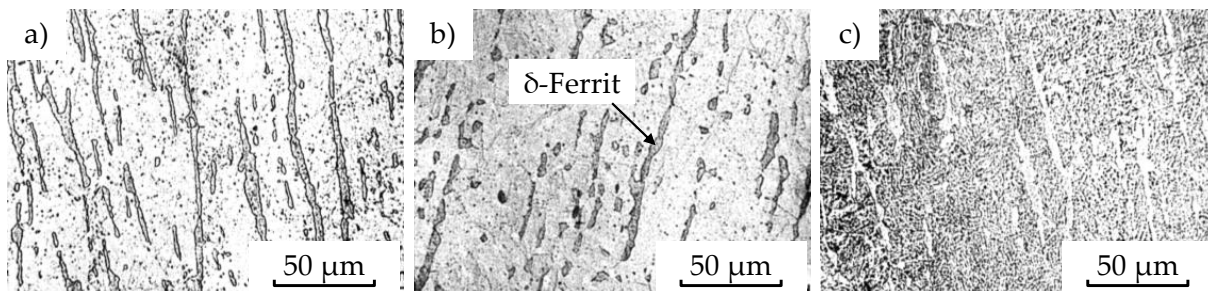


Abbildung 3: Gefüge des konventionell gefertigten 17-4 PH in den Wärmebehandlungszuständen: a) LG, b) LG+H900, c) LG+H1150 nach Kamachi Mudali et al. [16]

2.1.2 Mechanische Eigenschaften von 17-4 PH

Für den konventionell gefertigten 17-4 PH sind die mechanischen Eigenschaften Zugfestigkeit (R_m), Dehngrenze ($R_{p0,2}$), Bruchdehnung (A), Härte (HV) und Kerbschlagarbeit (W) in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands in DIN EN 10088-3 und ASTM A 564 genormt und in Tab. 2 ersichtlich.

Ähnlich wie die quasi-statischen mechanischen Eigenschaften hängt auch das Ermüdungsverhalten des 17-4 PH vom Wärmebehandlungszustand und von den Prüfbedingungen ab. Typische Werte für die Dauerfestigkeit sind weder in Normen noch in den Datenblättern der Stahlhersteller zu finden. Eine Übersicht einiger Veröffentlichungen zum in Wöhlerversuchen (WV) ermittelten Ermüdungsverhalten von konventionell gefertigtem 17-4 PH ist in Abb. 4 zusammengefasst. Wärmebehandlungszustand und Spannungsverhältnis (R_σ) sind Tab. 3 zu entnehmen.

Schönbauer et al. untersuchten den Very High Cycle Fatigue-Bereich (VHCF) des Werkstoffs bis jenseits der 10^{10} Lastspiele mit unterschiedlichen Prüfbedingungen. Sie nennen nicht-metallische Einschlüsse wie Oxide nahe der Oberflächen sowie im Inneren der Proben als Hauptursache [43]. Mittels Kugelstrahlen lassen sich Druckeigenstressungen in Oberflächennähe in

das Material einbringen, wodurch eine Erhöhung der Lebensdauer im H900-Zustand erreicht wird [44].

Tabelle 2: Mechanische Mindesteigenschaften des 17-4 PH in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands nach ASTM A 564

Zustand	T_{AL} in C	t_{AL} in h	R_m in MPa	$R_{p0,2}$ in MPa	A_k in %	Härte in HV	W in J
LG	-	4	1100	900	10	< 365	-
H900	480	4	1310	1170	6	400–450	10–20
H925	500	4	1170	1070	8	375–430	12–22
H1025	550	4	1080	1000	10	330–390	20–25
H1075	580	4	1000	900	11	300–370	23–28
H1100	600	4	965	800	12	290–360	27–35
H1150	620	4	930	750	13	270–340	32–42
H1150-M	760+620	2+4	790	520	15	260–310	48–75

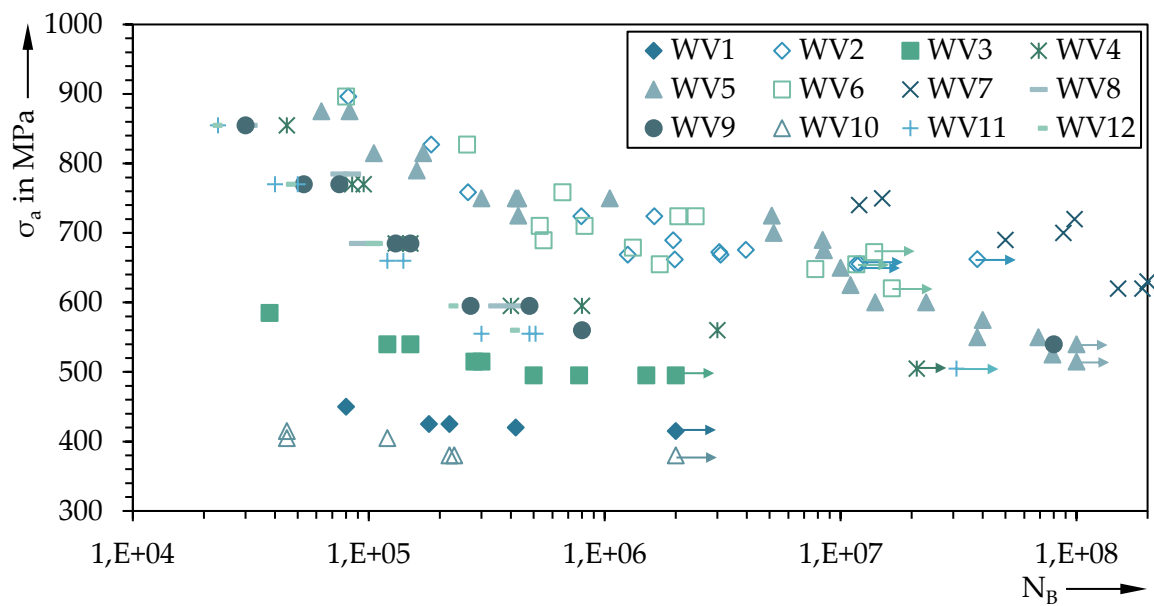


Abbildung 4: Ermüdungsdaten von konventionell gefertigtem 17-4 PH; Prüfzustände und Literaturverweise sind in Tab. 3 dokumentiert.

Tabelle 3: Legende zu den Wöhlerversuchen in Abb. 4

Legenden- eintrag	Wärmebehand- lungszustand	Spannungsver- hältnis (R_σ)	Literatur- verweis
WV1	LG	0,1	[25]
WV2	LG+H900	-	[44]
WV3	LG+H900	0,1	[25]
WV4	LG+538 °C/4h	-1	[45]
WV5	H1025	0,1	[46]
WV6	LG+H1050	-	[44]
WV7	-	-1	[47]
WV8	LG+593 °C/4h	-1	[45]
WV9	LG+H1150	-1	[45]
WV10	LG+H1150	0,1	[25]
WV11	LG+650 °C/4h	-1	[45]
WV12	LG+677 °C/4h	-1	[45]

2.2 Mittels Powder Bed Fusion (PBF) hergestellter 17-4 PH

Der mittels PBF hergestellte Werkstoff wird nachfolgend als *PBF-17-4 PH* bezeichnet.

2.2.1 Gefüge des PBF-17-4 PH

Bei PBF-17-4 PH resultiert der punktuelle Energieeintrag der Laserstrahlung bei hohen Scangeschwindigkeiten in Verbindung mit dem schichtweisen Aufbau in der für PBF charakteristischen linsenförmigen Struktur im AB-Zustand (Abb. 5 a). Es liegt ein dendritisches Gefüge vor, das vorwiegend in Aufbaurichtung orientiert ist. Die Ausrichtung der Dendriten ist von der Richtung der Abtastung des Lasers und dem damit einhergehenden gerichteten lokalen Wärmefluss abhängig [48, 49]. Die Schweißlinsengröße und Korngröße sind abhängig von den Prozessparametern im PBF [50], wobei die Korngröße aufgrund der hohen Abkühlraten im Bereich weniger Mikrometer liegt [49, 51].

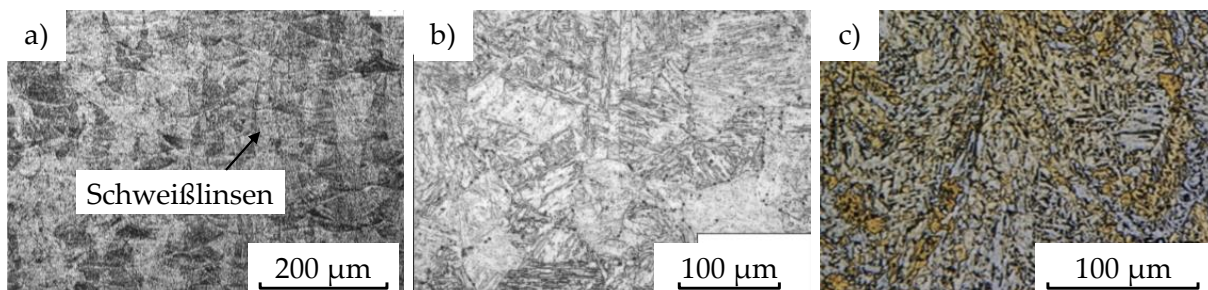


Abbildung 5: Gefügeaufnahmen des PBF-17-4 PH verschiedener Zustände: a) AB [48], b) homogenisiert und LG [52], c) H1025 [50]

Maßgeblich für die Dichte ist neben den Prozessparametern auch die Verdüsungart des Pulvers. Während mit wasserverdüstertem Pulver (engl. water-atomized (WA)) tendenziell eine ge-

ringere relative Dichte von rund 96 % erreicht wird [33, 51, 53, 54], sind mit N- und Ar-gasverdüstertem Pulver (engl. gas-atomized (GA)) und geeigneten Prozessparametern nahezu 100 % dichte Bauteile herstellbar [55, 56]. Unabhängig vom Pulver beeinflussen unter anderem Anbindungsdefekte wie lack-of-fusion [57, 58], Gasporen [59] und nicht-metallische Einschlüsse [58, 60] die Dichte von PBF-17-4 PH.

Obwohl 17-4 PH zu den martensitischen Stählen zählt und bei der konventionellen Verarbeitung in der Regel vollständig martensitisch ist, führt die Verarbeitung im PBF häufig zu einem Mischgefüge aus Martensit und RA [49, 52–54, 59, 61] mit bis zu 92 % RA im AB-Zustand [59]. Der RA liegt dabei vornehmlich säulenförmig in Aufbaurichtung an den Korngrenzen vor [57]. Als Ursachen für den RA wird einerseits die geringe Korngröße genannt, die durch die hohen Abkühlraten entsteht, andererseits die Präsenz Austenit-stabilisierender Elemente wie C und N, welche M_f herabsetzen und eine vollständige martensitische Umwandlung bei Raumtemperatur verhindern [49, 52–54, 59, 61]. Während N überwiegend aus der N_2 -Verdüsung des Pulvers [35, 52, 59] sowie aus dem N_2 -Prozessgas beim PBF stammt [34, 62], wird ein erhöhter C-Gehalt bei WA-Pulvern auf den Verdüngungsprozess zurückgeführt [33, 53, 54]. Wird Ar-verdüstertes Pulver in einer Ar-Atmosphäre beim PBF verarbeitet, resultieren die geringsten RA-Gehalte [34, 62]. Von einem Erscheinen von δ -Ferrit in PBF-17-4 PH wird selten berichtet. Nach Lass et al. tritt δ -Ferrit bei N-verdüstertem Pulver in geringen Mengen entlang ehemaliger Austenitkorngrenzen auf [59]. Einzelne Studien mit Ar-verdüstertem Pulver berichten hingegen von nahezu rein ferritischen Gefügen [40, 63, 64].

Die Wärmebehandlung des PBF-17-4 PH umfasst das Spannungsarmglühen ($650\text{ °C}/1\text{ h}$) [48, 65], das Lösungsglühen ($950\text{--}1050\text{ °C}/0,5\text{--}1\text{ h}$) [52, 59], das Homogenisieren ($1100\text{--}1315\text{ °C}/1\text{ h}$) [31, 52–54, 59] und das Auslagern ($480\text{--}760\text{ °C}/0,5\text{--}1\text{ h}$) sowie Kombinationen davon [62]. Durch das Homogenisieren und/oder das Lösungsglühen löst sich das für PBF typische Gefüge aus Schweißlinsen auf [48] und es kommt zu einer deutlichen Kornfeinung mit einem Korndurchmesser von $2\text{--}3\text{ }\mu\text{m}$ [60]. Beispiele für typische Mikrostrukturen einiger Wärmebehandlungszustände sind in Abb. 5 dargestellt. Der Erfolg der Ausscheidungsverfestigung hängt maßgeblich vom Umwandlungsgrad des Austenits zu Martensit ab und unterscheidet sich von konventionell verarbeitetem 17-4 PH [33, 59, 62]. LeBrun et al. zeigen mittels TEM-Analysen, dass im RA keine Cu-Ausscheidung erfolgt [33]. Im Martensit des PBF-17-4 PH im H900-Zustand weisen Murr et al. hingegen Cu-Ausscheidungen ($\text{krz} < 5\text{ nm} >$ kfz) nach [34]. Um die Cu-Ausscheidung zu ermöglichen, kann N-/C-bedingter RA durch Tiefkühlen unter die Martensitfinishtemperatur nach dem Lösungsglühen zu Martensit umgewandelt werden. Abhängig von der chemischen Zusammensetzung und der LG-Temperatur kann ein Tiefkühlen auf unter -20 °C ausreichen, um eine Reduzierung des RA-Gehalts auf unter 5 % zu erreichen [52]. Eine weitere Möglichkeit, den gelösten Anteil an C und N im Gefüge zu reduzieren, welcher die Martensitstart- und Martensitfinishtemperatur herabsetzt, bietet die gezielte Bildung von Nb-reichen Karbonitriden durch entsprechende Wärmebehandlungen [52, 59].

2.2.2 Mechanische Eigenschaften von PBF-17-4 PH

Die zahlreichen Erscheinungsformen des PBF-17-4 PH-Gefüges in den verschiedenen Wärmebehandlungszuständen führen zu einer großen Bandbreite an mechanischen Eigenschaften.

Darüber hinaus ist ein Einfluss der Aufbaurichtung (vertikal (v), horizontal (h)) auf die mechanischen Eigenschaften bekannt. Im Folgenden wird auf typische Werte für die Härte, die Zugeigenschaften und die Dauerfestigkeit sowie auf Besonderheiten des PBF-17-4 PH eingegangen.

Murr et al. erreichen bei einem austenitischen Gefüge im AB-Zustand eine Härte von rund 240 HV10, welche durch Lösungsglühen und H900-Auslagern nicht gesteigert werden kann. Ein nahezu vollständig martensitisches Gefüge hingegen weist im AB-Zustand eine Härte von rund 300 HV10 auf, welche durch H900-Auslagern auf rund 400 HV10 erhöht wird [34]. Auch bei anderen Forschungsgruppen führt ein Auslagern des AB-Zustands ohne vorheriges Lösungsglühen bereits zu einer deutlichen Härtesteigerung um rund 50–150 HV, da es im martensitischen Gefüge zur Ausscheidungsverfestigung kommt [48, 62, 65]. Mit rund 72 % RA im AB-Zustand stellen Facchini et al. fest, dass der RA unter Zugbeanspruchung, analog zu TRIP-Stählen, zu Martensit umwandelt und neben einer ausgeprägten Streckgrenze zwischen 500 und 600 MPa eine Zugfestigkeit von 1300 MPa sowie eine Bruchdehnung von 28 % erreicht [66]. Zu vergleichbaren Erkenntnissen kommen auch andere Forschungsgruppen [33, 35, 65]. Die durch Lösungsglühen angestrebte martensitische Umwandlung des RA im AB-Zustand ist bei PBF-17-4 PH nicht immer erfolgreich, weshalb eine Reihe unterschiedlicher Ansätze des Lösungsglühens und Homogenisierens bei Temperaturen von 1040–1315 °C untersucht werden, sodass die anschließende Ausscheidungsverfestigung möglich ist [48, 52–54, 61]. Nach erfolgreicher martensitischer Umwandlung durch Lösungsglühen bewirkt ein H900-Auslagern eine Festigkeits- und Härtesteigerung ($R_{m, LG} = 1188 \pm 6$ MPa \rightarrow $R_{m, H900} = 1444 \pm 2$ MPa, $R_{p0,2, LG} = 939 \pm 9$ MPa \rightarrow $R_{p0,2, H900} = 1352 \pm 18$ MPa, 330 ± 3 HV10_{LG} \rightarrow 417 ± 5 HV10_{H900}), wobei die Duktilität abnimmt ($A_{LG} = 9,0 \pm 1,5$ % \rightarrow $A_{H900} = 4,6 \pm 0,4$ %) [33]. Meredith et al. zeigen darüber hinaus, dass die Reaktion der Härte auf das Auslagern bei einem PBF-17-4 PH, welcher nach dem Lösungsglühen (1040 °C/30 min) zu mehr als 95 % martensitisch ist, mit der Härtesteigerung des konventionell gefertigten 17-4 PH übereinstimmt [62]. Sofern jedoch erhöhte RA-Gehalte im LG-Zustand vorliegen (22–28 %), ist eine veränderte Härtereaktion in Form einer Verschiebung der Peak-aging-Temperatur von konventionell 482 °C auf 680 °C zu beobachten (PBF-17-4 PH: 270 HV (H925), 390 HV (H1075), 410 HV (H1150)) [62].

Neben dem Wärmebehandlungszustand hat auch die Aufbaurichtung der Proben einen Einfluss auf die Zugeigenschaften von PBF-17-4 PH [57, 67]. Während die Aufbaurichtung bei LeBrun et al. sowohl im AB- als auch im H900-Zustand keine Auswirkung auf die Zugfestigkeit zeigt, liegt die Bruchdehnung vertikal gebauter Proben rund 30–70 % unter der horizontal gebauter Proben [51]. Auch Yadollahi et al. stellen vergleichbare Unterschiede zwischen vertikal und horizontal gebauten Proben hinsichtlich der Bruchdehnung fest [68]. Zudem weist bei Yadollahi et al. auch die Zugfestigkeit eine Abhängigkeit von der Aufbaurichtung mit Unterschieden von rund 100 MPa (AB) bis etwa 300 MPa (H900) auf. Letzteres Phänomen beobachten im spannungsarmgeglühten Zustand (650 °C/1 h) auch Luecke et al. [65]. Als Ursache werden Schichtenbindungsfehler wie lack-of-fusion und Poren genannt (Abb. 5), die lokale Spannungskonzentrationen bewirken und zum Versagen führen. Eine Abhängigkeit der Härte von der Aufbaurichtung ist nicht bekannt [58]. Ebenso belegen Shreshta et al., dass die Größe der Rohlinge, aus denen die Proben für die Prüfung gefertigt werden, keinen Einfluss auf die Zugeigenschaften hat [50].

Die Dauerfestigkeit von PBF-17-4 PH hängt von einer Vielzahl an Einflussgrößen ab. Dazu zählen unter anderem der Wärmebehandlungszustand [69], die Aufbaurichtung [67], die Probengeometrie [50], der Pulverzustand (frisch vs. recycled) und die Position auf der Bauplattform [70] sowie der Bearbeitungszustand der Probenoberflächen [70, 71]. Abb. 6 gibt einen Überblick über die Bandbreite des Ermüdungsverhaltens von PBF 17-4 PH.

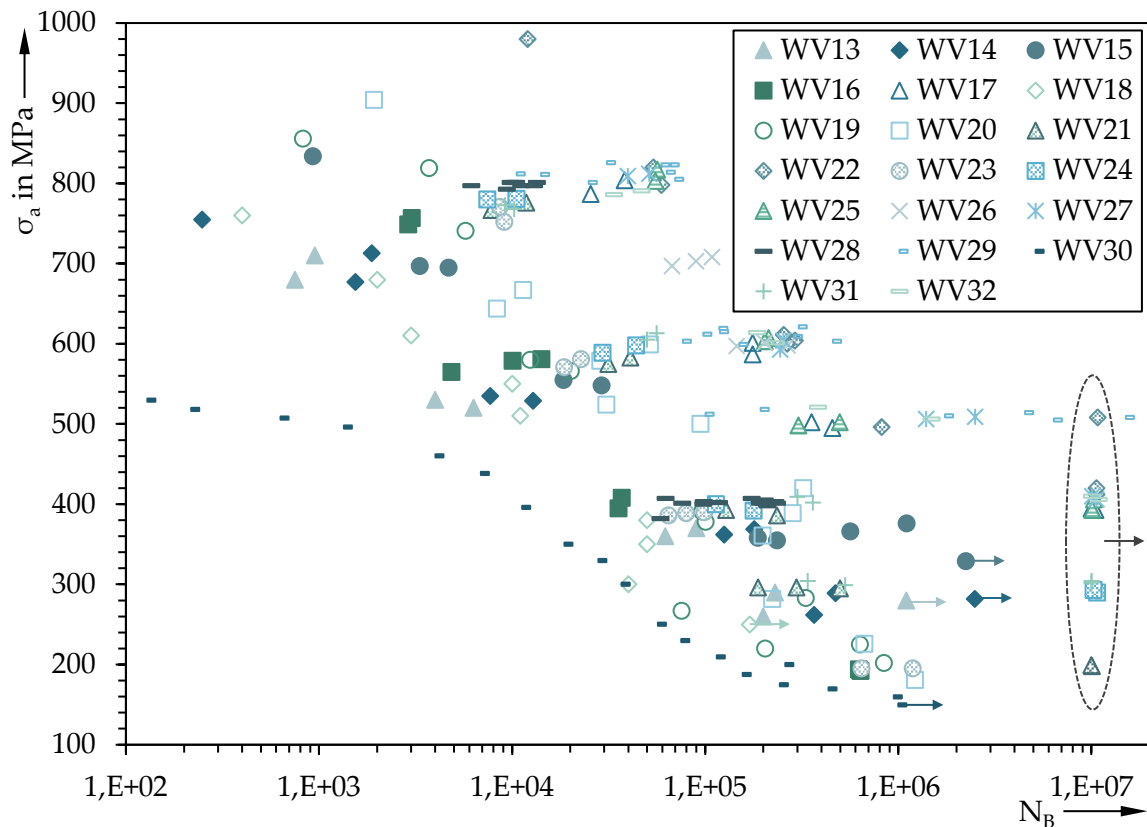


Abbildung 6: Ermüdungsdaten von PBF-17-4 PH; Prüfzustände und Literaturverweise sind in Tab. 4 dokumentiert.

Nach Carneiro et al. fällt die Dauerfestigkeit von PBF-17-4 PH verglichen mit konventionell gefertigtem 17-4 PH um rund 50 % geringer aus [72]. Im untersuchten Wärmebehandlungszustand H1100 ist zu beachten, dass die PBF-Proben in Prüfgeometrie gefertigt und, im Gegensatz zum konventionellen 17-4 PH, ohne spanende Bearbeitung geprüft wurden. Als Ursachen für die geringere Dauerfestigkeit gelten einerseits Mikrokerben in der unbearbeiteten, vergleichsweise rauen PBF-Oberfläche und andererseits fertigungsbedingte Defekte wie Gasporen und unaufgeschmolzene Bereiche/Pulverpartikel, welche die Rissentstehung begünstigen (Abb. 7). Fertigungsbedingte interne Defekte werden auch bei bearbeiteten PBF-Proben als dominante Rissursache genannt und für den Einfluss der Aufbaurichtung auf die Ermüdung verantwortlich gemacht [67, 73]. Die Defekte liegen teils spaltförmig zwischen einzelnen Schichten vor und schwächen damit vertikal gebaute Proben durch die unter Belastung auftretende Kerbwirkung. Gemäß Carneiro et al. führen solche internen Defekte im Low Cycle Fatigue-Bereich (LCF) zur Entstehung und Ausbreitung eines dominanten Risses und schließlich zum Versagen der Proben, während im High Cycle Fatigue-Bereich (HCF) mehrere kleine Risse ausgehend von internen Defekten in Oberflächennähe zu beobachten sind [72].

Tabelle 4: Legende zu den Wöhlerversuchen in Abb. 6

Legenden- eintrag	Wärmebehand- lungszustand	Spannungsver- hältnis (R_σ)	Oberflächen- zustand	Aufbau- richtung	Literatur- verweis
WV13	AB	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[73]
WV14	AB	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[73]
WV15	AB	-1	bearbeitet	<i>h</i>	[67]
WV16	H900	-1	AB	<i>v</i>	[69]
WV17	H900	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[69]
WV18	LG+H900	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[73]
WV19	LG+H900	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[67]
WV20	LG+H900	-1	bearbeitet	<i>h</i>	[67]
WV21	LG+H900	-1	AB	<i>v</i>	[69]
WV22	LG+H900	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[69]
WV23	H1025	-1	AB	<i>v</i>	[69]
WV24	LG+H1025	-1	AB	<i>v</i>	[69]
WV25	H1025	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[69]
WV26	LG+H1025	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[50]
WV27	LG+H1025	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[69]
WV28	LG+H1025	-1	AB	<i>v</i>	[70]
WV29	LG+H1025	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[70]
WV30	LG+H1100	-1	AB	<i>v</i>	[72]
WV31	LG+H1150	-1	AB	<i>v</i>	[69]
WV32	LG+H1150	-1	bearbeitet	<i>v</i>	[69]

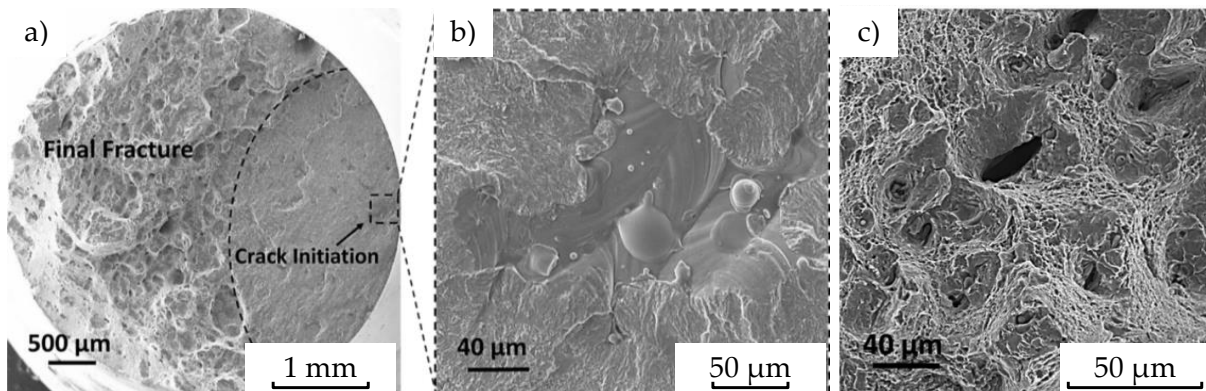


Abbildung 7: REM-Aufnahmen von Ermüdungsbruchflächen des PBF-17-4PH im AB-Zustand; a) Übersichtsaufnahme, b) lack-of-fusion c) Pore [67]

Sowohl der Alterungszustand des Pulvers als auch die Position der Proben auf der Bauplattform und deren Geometrie beeinflussen das Gefüge und die Anzahl, Größe und Form der beschriebenen Poren und Defekte und wirken sich in der Folge auf das Ermüdungsverhalten aus [50, 70]. Abhängig vom Wärmebehandlungszustand kann die Auswirkung der Defekte jedoch unterschiedlich sein. Yadollahi et al. ermitteln für den H900-Zustand eine geringere Dauerfestigkeit gegenüber des AB-Zustands und nennen die Empfindlichkeit des gehärteten Zustands

gegen interne Defekte als die wahrscheinlichste Ursache [73]. Nezhadfar et al. führen ebenso die Streuung ihrer Ergebnisse auf die Empfindlichkeit des gehärteten H900-Zustands gegen interne Defekte und deren zufällige Nähe zur Oberfläche zurück [69]. Eine zyklische Härtesteigerung bei Yadollahi et al. wird allerdings mit einer geringfügigen Austenit-Martensit-Transformation während der Prüfung begründet [67].

2.3 Mittels Metal Injection Molding (MIM) hergestellter 17-4 PH

Der mittels MIM verarbeitete Werkstoff wird nachfolgend als *MIM-17-4 PH* bezeichnet. Er zählt dank der Kombination aus Härte, Festigkeit und Korrosionsbeständigkeit zu den populärsten Materialien in der Metal Injection Molding-Industrie [74]. Metal Injection Molding (MIM), zu Deutsch Metallpulverspritzguss, gilt als endkonturnahes Fertigungsverfahren mit sehr hoher Materialausnutzung [75] und wird vor allem zur Herstellung von Bauteilen großer Stückzahlen und komplexen Geometrien eingesetzt, wenn eine hohe Präzision, geringe Fehlerquoten oder spezielle Werkstoffeigenschaften gefordert sind [76]. Der Fertigungsprozess besteht aus folgenden vier Schritten [77]:

1. Feedstockherstellung: Mischen von Metallpulver mit Polymerbinder
2. Grünlingsherstellung: Spritzen des Feedstocks in eine übergroße Form
3. Katalytisches oder thermisches Entbindern zur Entfernung eines Großteils des Polymers
4. Sintern in einer kontrollierten Atmosphäre, um das Metallpulver zu verdichten

Während des Sinterns kommt es bei Wärmezuständen nahe der Schmelztemperatur zur Verdichtung des Materials, wobei ein nahezu dichter Werkstoff entsteht und die mechanischen Eigenschaften des Bauteils definiert werden [77], weshalb dem Sintern eine große Bedeutung zukommt. Die relative Dichte des gesinterten Materials, auch Sinterdichte (f_S), errechnet sich aus dem Quotienten der gemessenen Dichte im gesinterten Zustand (ρ_S) und der Dichte des dichten Materials (hier: ρ_{17-4PH} , Gl. 1). Für die Sinterdichte sind in der MIM-Literatur zahlreiche Ausdrücke zu finden. So werden unter anderem die englischsprachigen Begriffe *density*, *theoretical density*, *(fractional/relative) sintered density* und *(fractional/relative) density* häufig synonym gebraucht. In der vorliegenden Arbeit wird die Bezeichnung *Sinterdichte* (f_S) verwendet.

$$f_S = \frac{\rho_S}{\rho_{17-4PH}} \quad (1)$$

Die Sinterdichte (f_S) steht außerdem mit der relativen Gründichte (f_G) und der beim Sintern ablaufenden Schwindung (Γ) in dem in Gl. 2 dargestellten Zusammenhang [74], wobei eine konstante Masse vorausgesetzt wird. Als relative Gründichte wird die Dichte des Grünlings bezeichnet, also die Dichte des ungesinterten aber in Form gebrachten Rohlings, bezogen auf die Materialdichte (ρ_{17-4PH}).

$$f_S = \frac{f_G}{(1 - \Gamma)^3} \quad (2)$$

Die Triebkraft für die Verdichtung beim Sintern ist das Bestreben des Systems nach einem Zustand minimaler Energie. Erreicht wird dieser beim Sintern durch Diffusionsvorgänge, welche

die Reduktion der inneren Energie infolge einer Grenz- bzw. Oberflächenverringerung des Systems erlauben. Die Änderung der Grenzflächenenergie ($\Delta(\gamma A)$) lässt sich mithilfe der spezifischen Oberflächenenergie (γ) und der Oberfläche (A) wie in Gl. 3 dargestellt ausdrücken [78]:

$$\Delta(\gamma A) = \Delta\gamma A + \gamma\Delta A \quad (3)$$

Dabei ist die Änderung der inneren Grenzflächenenergie ($\Delta\gamma A$) auf die Verdichtung zurückzuführen, also der Wechsel von fest-gasförmig-Oberflächen zu fest-fest-Grenzflächen, während die Änderung der Oberflächen ($\gamma\Delta A$) mit der Kornvergrößerung verbunden ist (Abb. 8). Sowohl eine Verdichtung als auch eine Kornvergrößerung tragen zur Reduzierung der Gesamtgrenzflächenenergie bei und laufen parallel ab [78].

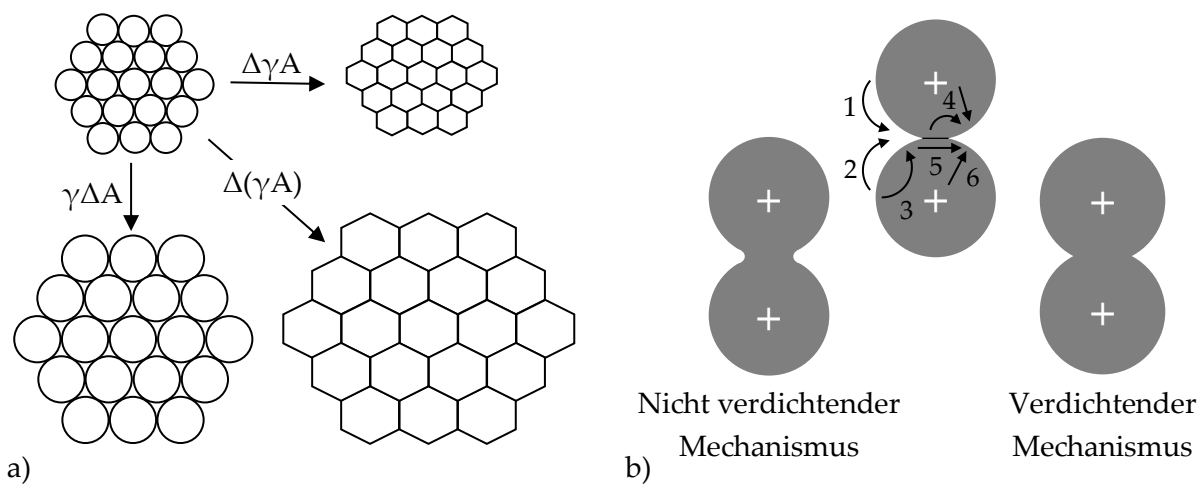


Abbildung 8: a) Schematische Darstellung des Verdichtens ($\Delta\gamma A$), Vergrößerens ($\gamma\Delta A$) sowie des Verdichtens und Vergrößerens ($\Delta(\gamma A)$) während des Sinterns nach Kang [78]; b) Zweiteilchenmodell nach Rahaman [79]; (1) Verdampfung-Kondensation, (2) Oberflächendiffusion, (3) Gitterdiffusion (Oberfläche), (4) Gitterdiffusion (Hals & Kern), (5) Korngrenzendiffusion, (6) Plastischer Fluss

Die Geschwindigkeit von Verdichtung und Kornvergrößerung beim Sintern hängt von der Beweglichkeit der Teilchen ab, welche beim Festphasensintern durch den Diffusionskoeffizienten (D) für Feststoffe gemäß Gl. 4 mit einer materialspezifischen Diffusionskonstante D_0 , der Aktivierungsenergie Q , der Gaskonstante R_u und der Temperatur T beschrieben wird [80].

$$D = D_0 \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R_u \cdot T}\right) \quad (4)$$

In Abhängigkeit der fortschreitenden Verdichtung lässt sich der Sinterprozess in die drei Stadien Anfangs-, Zwischen- und Endstadium untergliedern (Abb. 9) [78]. Während im Anfangsstadium die Ausbildung von Sinterhälsen zwischen Pulverpartikeln zu einer geringen Volumenabnahme von rund 3 % führt, findet der größte Anteil der Verdichtung im Zwischenstadium statt. Zwischen rund 70 % und 93 % Sinterdichte wachsen die Sinterhälsen und bilden ein Netzwerk verbundener Poren aus, das sich bei etwa 93 % Sinterdichte schließt und den Beginn

des Endstadiums kennzeichnet. Es liegen geschlossene, isolierte Poren vor, die vor allem über Korngrenzen- und durch Volumendiffusion abgebaut werden können [81].

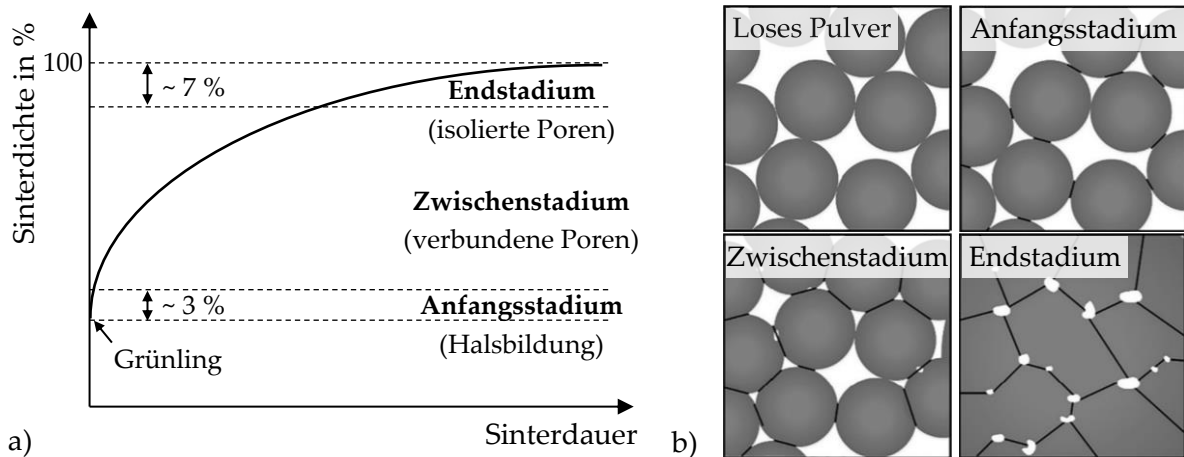


Abbildung 9: a) Einteilung des Sinterprozesses in Sinterstadien nach Kang [78] und b) Illustration der Sinterstadien mit Pulver nach Wheat et al. [82]

2.3.1 Gefüge des MIM-17-4 PH

Das Gefüge des MIM-17-4 PH besteht in der Regel überwiegend aus Martensit, δ -Ferrit und Restporosität [22]. Sowohl die Phasenverteilung zwischen Martensit und δ -Ferrit als auch die Dichte bzw. Porosität sind hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften von besonderer Bedeutung und werden wesentlich durch das verarbeitete Pulver, den Binder und die Sinterparameter beeinflusst [74].

Die Dichte, die beim Sintern des MIM-17-4 PH erreicht wird, hängt primär von der Sinter-temperatur (T_S) ab [22, 74, 83–87]. Sung et al. ermitteln die Sinterdichte in Abhängigkeit der Sinter-temperatur zwischen 900°C und 1350°C und werten zudem die damit einhergehende Schwindung aus (Abb. 10 a) [83]. Die Ergebnisse sind vergleichbar mit denen von Kwon et al., welche zudem den Einfluss der Haltezeit (t_S) im Bereich 1–60 min auf die Sinterdichte ermitteln (Abb. 10 b) [85]. Es wird ersichtlich, dass Sinter-temperaturen über 1300°C zu Sinterdichten über 95 % führen und eine weitere Erhöhung nahezu 100 % dichtes Material erzeugt. Ein Großteil der Verdichtung läuft dabei bereits während der Aufheizphase ab, wie anhand der kurzen Haltezeiten (Abb. 10 b) und mittels Dilatometermessungen ersichtlich wird [22, 88]. Weitere Einflussgrößen auf die Sinterdichte, von gegenüber der Sinter-temperatur untergeordneter Relevanz, sind unter anderem die Partikelgröße [86, 89, 90] und die Partikelform [75, 87, 91]. 17-4 PH-Pulver mit einer sphärischen Partikelform wie bei GA-Pulver lässt höhere Pulverpackungsdichten im Grünling zu als ungleichmäßig geformte Pulver, wie unter anderem WA-Pulver. Aus diesem Grund werden bei der Verarbeitung von GA-Pulver höhere Sinterdichten erreicht. Meist trägt eine erhöhte Gründichte zu einer gesteigerten Sinterdichte bei [92–94], wobei dieser Zusammenhang von zahlreichen Prozessparametern abhängt und nicht allgemeingültig ist [74]. Auch die Atmosphäre während des Sinterns wirkt sich auf die Sinterdichte aus [87, 91, 95]. So werden Sinterdichten von über 95 % in der Regel beim Sintern in

reinem H_2 oder im Vakuum erreicht, da Edelgase, wie z. B. Ar, mangels Löslichkeit im Stahl in den Poren verbleiben und die Verdichtung behindern [96, 97].

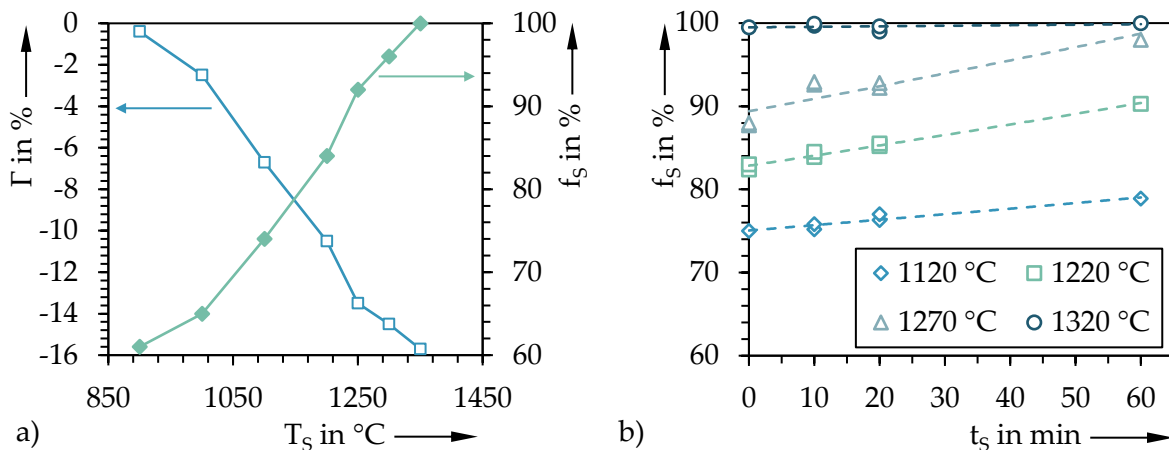


Abbildung 10: a) Sinterdichte (f_s) in Abhängigkeit der Sintertemperatur (T_s) nach Sung et al. [83]; b) Sinterdichte (f_s) in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Haltezeit (t_s) nach Kwon et al. [85]

Eine weitere bedeutende Einflussgröße auf die Sinterdichte ist der δ -Ferrit, dessen Anteil am Gefüge von den Sinterparametern und dem C-Gehalt abhängt (Abb. 11) [22, 86–88, 97, 98]. Da das Sintern des 17-4 PH typischerweise im Zweiphasengebiet δ -Ferrit/Austenit durchgeführt wird (Abb. 2a) [99], sind im Gefüge des MIM-17-4 PH im Vergleich zu konventionell und mittels PBF hergestelltem 17-4 PH größere Mengen an δ -Ferrit enthalten [100]. In H_2 -Atmosphäre beginnt bei Temperaturen oberhalb von 1190–1220 °C [88, 101] die Bildung von δ -Ferrit an den Korngrenzen des Austenits [22, 102]. Aus dem Phasendiagramm lässt sich mithilfe des C-Gehalts und der Sintertemperatur der Anteil des δ -Ferrits abschätzen, der im thermodynamischen Gleichgewicht vorliegt [103]. Mit zunehmender Haltezeit wird dieses Gleichgewicht angenähert, wobei die Rückumwandlung zu Austenit/Martensit von der Abkühlung abhängt [22, 104]. Einerseits ist die Bildung von δ -Ferrit während des Sinterns erwünscht, da er die Verdichtung beschleunigt [22, 105–107], andererseits wirkt er sich mit zunehmendem Gehalt negativ auf die Festigkeit und Härte aus, weshalb die Entstehung zu kontrollieren ist [74, 102, 108].

Austenit-stabilisierende Elemente wie N [88] und C [22], aus der Ofenatmosphäre bzw. aus Binderresten, verschieben die Bildung des δ -Ferrits in höhere Temperaturbereiche und verzögern daher die Verdichtung. Ein C-Gehalt von mehr als 0,1 % kann die martensitische Umwandlung sogar nahezu vollständig unterbinden und zu RA bei Raumtemperatur führen [97]. O aus Oxiden [98] und H aus der Sinteratmosphäre [97] können wiederum den C-Gehalt reduzieren und damit den Anteil des δ -Ferrits am Gefüge beeinflussen. Die Anteile des δ -Ferrits und des Austenits im Bereich der Sintertemperaturen eines MIM-17-4 PH, basierend auf der chemischen Zusammensetzung eines WA- und eines GA-Pulvers, werden von Wu et al. in [91] vorgestellt. Mithilfe der Zweiphasen-Master-Sintering-Curve von Jung et al. kann die Dichte von MIM-17-4 PH präzise vorhergesagt werden [101]. Möglichkeiten einer zusätzlichen Dichtesteigerung bieten unter anderem die Zugabe von Additiven wie NiB [87, 109] und nachgelagertes Hot Isostatic Pressing (HIP) [110]. Die bei mehr als 98% Sinterdichte im Gefüge verbleibenden,

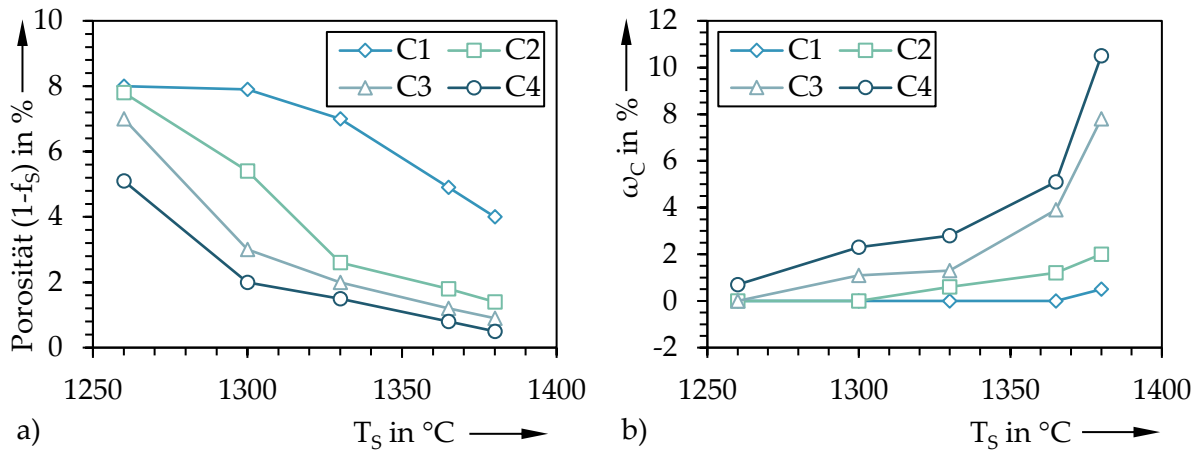


Abbildung 11: a) Porosität und b) δ -Ferrit-Anteil in Abhängigkeit des C-Gehalts ($\omega_{C_1} > \omega_{C_2} > \omega_{C_3} > \omega_{C_4}$) und der Sintertemperatur (T_S) nach Wu et al. [22]

isolierten Poren sind in der Regel rund und weniger als $10 \mu\text{m}$ groß [22, 86, 88]. Abb. 12 gibt einen Überblick über verschiedene Erscheinungsformen des MIM-17-4 PH Gefüges.

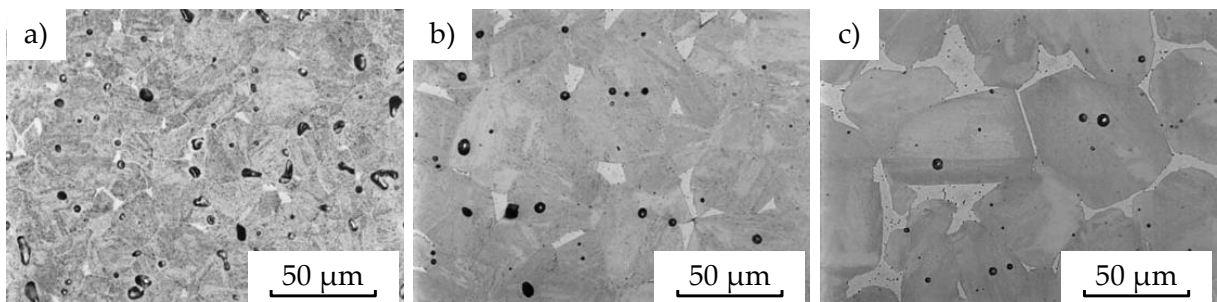


Abbildung 12: Gefügeaufnahmen von MIM-17-4 PH in Abhängigkeit der Sintertemperatur: a) 1260°C , b) 1330°C , c) 1380°C [22]

Neben dem Auftreten von Martensit, δ -Ferrit und Poren wird in einigen Berichten von nicht-metallischen Einschlüssen wie Oxiden in MIM-17-4 PH berichtet, die insbesondere bei WA-Pulver auftreten [91] und in Schlifflinien und Bruchflächen sichtbar werden [41, 87, 109].

Während die Dichte aufgrund der Diffusion mit zunehmender Sintertemperatur kontinuierlich zunimmt, führt die Diffusion zeitgleich dazu, dass eine Kornvergrößerung stattfindet. Im Gegensatz zur begrenzten Verdichtung geht das Kornwachstum jedoch fortwährend weiter [81]. Allgemein hängt die Korngröße (G) gemäß Gl. 5 von der Temperatur (T), der Haltezeit (t), der Anfangskorngröße bzw. Partikelgröße (G_0), der Geschwindigkeitskonstante (K), der Gas-konstante (R_u) und der Aktivierungsenergie (Q) ab, wobei K und Q für 17-4 PH nicht bekannt sind [74].

$$G^3 = G_0^3 + K \cdot t \cdot \exp\left(-\frac{Q}{R_u \cdot T}\right) \quad (5)$$

Vereinfacht lässt sich die Korngröße (G) auch mithilfe von Gl. 6 in Abhängigkeit der Sinterdichte (f_s) und der Anfangskorngröße bzw. Partikelgröße (G_0) abschätzen, wobei 0,6 für eine relative Gründichte (f_G) von 60 % steht [108]:

$$G = \frac{0,6 \cdot G_0}{\sqrt{1 - f_s}} \quad (6)$$

Die Korngröße von MIM-17-4 PH wird selten quantifiziert. Abb. 13 zeigt die Korngröße in Abhängigkeit der Sintertemperatur, Haltezeit und Sinterdichte aus einer Studie von Kwon et al. [85]. Im Maximum liegt diese bei rund 23 μm . Anhand Abb. 12 wird jedoch ersichtlich, dass bei Sintertemperaturen von 1380 $^{\circ}\text{C}$ Korngrößen von über 50 μm möglich sind. Nach Suri et al. ist die Korngröße von MIM-17-4 PH gegenüber konventionell gefertigtem 17-4 PH, je nach Sinterparametern, um ein Vielfaches größer [100].

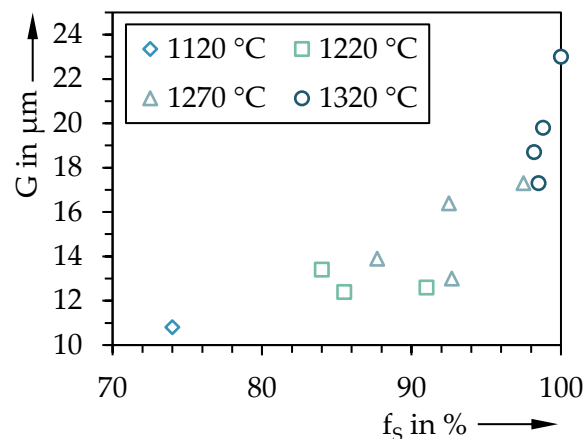


Abbildung 13: Korngröße (G) in Abhängigkeit der Sintertemperatur (T_s), Haltezeit (t_s) und Sinterdichte (f_s) nach Kwon et al. [85]

2.3.2 Mechanische Eigenschaften von MIM-17-4 PH

Da MIM-17-4 PH überwiegend für Strukturanwendungen eingesetzt wird [74], sind die mechanischen Eigenschaften, die durch das beim Sintern eingestellte Gefüge bestimmt werden, von besonderer Bedeutung. Haupteinflussgröße auf die Zugfestigkeit und die Härte ist die Sinterdichte [22, 74, 83, 84, 87, 91, 92, 94, 109]. Der Zusammenhang zwischen Sinterdichte und Zugfestigkeit ist zwischen 60 % und 100 % nahezu linear (Abb. 14) [83, 84, 111]. Das Schließen der Poren bei Temperaturen oberhalb von 1200 $^{\circ}\text{C}$ wirkt sich deutlich positiv auf die Duktilität aus (Abb. 14) [111]. Mit zunehmender Dichte steigt ebenso die Zähigkeit [92]. Tendenziell liegen die mechanischen Eigenschaften von MIM-17-4 PH, unter anderem aufgrund der Restporosität, etwas geringer als die von konventionell gefertigtem 17-4 PH [97]. Mittels HIP kann eine Restporosität nahezu vollständig eliminiert werden, wodurch Festigkeit und Duktilität auf das Niveau von konventionell gefertigtem 17-4 PH verbessert werden [110]. Mit zunehmender Dichte kommt es jedoch natürlicherweise zur Kornvergrößerung (Gl. 6), welche sich negativ auf die mechanischen Eigenschaften auswirkt [81]. Beispielsweise führt eine Verachtfachung der Korngröße in dicht-gesintertem Al_2O_3 zu einer achtfachen Abnahme der Festigkeit [112]. Suri et al. gehen bei Kerbschlagversuchen mit konventionell gefertigtem 17-4 PH und MIM-17-4 PH davon aus, dass die Korngröße mit der Restporosität eine der Hauptursachen für die reduzierte Zähigkeit des MIM-17-4 PH gegenüber konventionell gefertigtem 17-4 PH ist [100].

Der Einfluss des δ -Ferrits auf die Sinterdichte ist nicht eindeutig in Bezug auf die mechanischen Eigenschaften einzuordnen. Ein zunehmender δ -Ferrit-Anteil bedeutet ebenso eine Abnahme des Martensitanteils, was in martensitisch/ferritischen Dualphasenstählen zu einer Reduzierung der Festigkeit und Härte führt [113]. Während diese Tendenz bei Wu et al. bereits bei δ -Ferrit-Anteilen von weniger als 10 % erkennbar ist [22], nehmen Festigkeit und Härte bei anderen Forschungsgruppen bis zu einem δ -Ferrit-Anteil von rund 10 % zu [87, 91]. Bei allen Gruppen hingegen steigt die Duktilität mit steigendem δ -Ferrit-Anteil, was sich mit den Erkenntnissen über martensitischen Stahl mit einem Cr-Anteil von 9–14 % deckt [114]. Suri et al. stellen fest, dass der Einfluss des δ -Ferrit-Anteils und seiner Morphologie auf die Kerbschlagarbeit von MIM-17-4 PH vernachlässigt werden kann [100]. Nach German et al. sollte der δ -Ferrit-Anteil in MIM-17-4 PH bei weniger als 10 % liegen, um die mechanischen Eigenschaften nicht negativ zu beeinflussen [74]. Beim Erscheinen von RA infolge eines stark erhöhten C-Gehalts von mehr als 0,1 % ist mit einem drastischen Härte- und Festigkeitsabfall zu rechnen [97].

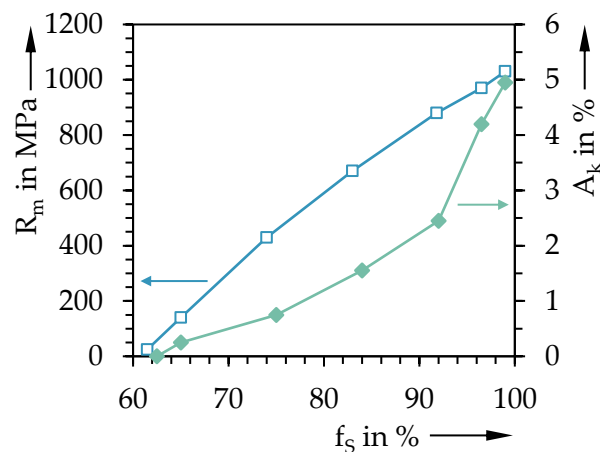


Abbildung 14: Zugfestigkeit (R_m) und Bruchdehnung (A_k) in Abhängigkeit von der Sinterdichte (f_s) nach Julien et al. [115]

Mittels Wärmebehandlung lassen sich bei MIM-17-4 PH, analog konventionell gefertigtem 17-4 PH, deutliche Festigkeits- und Härte- bzw. Duktilitäts- und Zähigkeitssteigerungen erzielen [86, 91, 109]. Chung et al. zeigen, dass es beim H900-Auslagern zu ϵ -Cu-Ausscheidungen (5–10 nm) kommt, die gegenüber dem LG-Zustand eine Härtesteigerung von $28 \pm 0,8$ HRC auf $39 \pm 1,0$ HRC bewirkt. Des Weiteren führt eine steigende Auslagerungstemperatur (480–620 °C) zur Überalterung, also zu einer Reduzierung der Versetzungsdichte und einem Anwachsen der Cu-Ausscheidungen (40–100 nm). Damit verbunden sind eine Änderung der Gitterstruktur der Cu-Ausscheidungen von krz zu kfz sowie eine stetige Abnahme der Härte (480 °C: $39 \pm 1,0$ HRC \rightarrow 520 °C: $34 \pm 0,9$ HRC \rightarrow 620 °C: $30 \pm 1,1$ HRC) [41]. Nakayama et al. kommen zu vergleichbaren Ergebnissen bezüglich der Härte und zeigen darüber hinaus den gleichen Trend für die Festigkeit [116]. Zudem stellen sie eine stetige Zunahme der Duktilität von rund 12 % (H900) auf rund 17 % (H1150) Bruchdehnung sowie eine Erhöhung der Zähigkeit mit zunehmender Auslagerungstemperatur fest. Unabhängig vom Wärmebehandlungszustand des MIM-17-4 PH zeigen die Bruchflächen meist eine Wabenstruktur (Abb. 15), die auf ein duktileres Werkstoffverhalten hindeutet [22, 83, 116]. Neben Poren führen häufig nicht-metallische Ein-

schlüsse, die als Si-Oxide identifiziert werden und wegen des erhöhten O-Gehalts vermehrt bei der Verarbeitung von WA-Pulvern vorkommen, zur Ausbildung der genannten Waben [87]. Untersuchungen von Chang et al. zeigen, dass die Oxide die Duktilität und Zähigkeit von MIM-17-4 PH negativ beeinflussen [98].

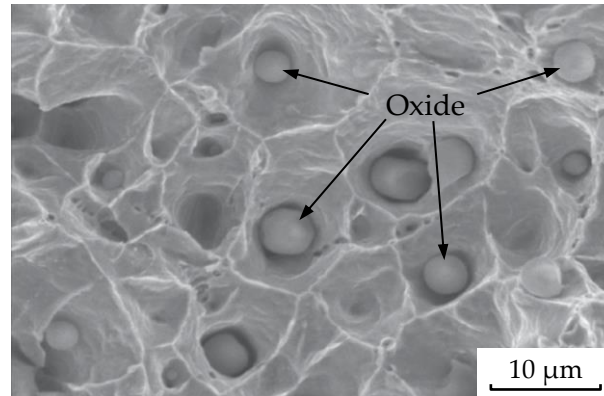


Abbildung 15: Mit Oxiden besetzte Bruchfläche einer Zugprobe aus MIM-17-4 PH nach Chang et al. [98]

Eine statistische Auswertung von 82 Studien, in denen die mechanischen Eigenschaften von MIM-17-4 PH untersucht wurden, präsentiert R. M. German [74]. Untergrenze für die Berücksichtigung in der Auswertung ist eine minimale Sinterdichte von 94 %. Mittel- und Maximalwerte für die Zugfestigkeit, Bruchdehnung und Härte sind in Tab. 5 zusammengefasst und dem MPIF Std. 35 gegenübergestellt.

Tabelle 5: Mechanische Eigenschaften von MIM-17-4 PH

	Zugfestigkeit in MPa	Bruchdehnung in %	Härte in HRC
Auswertung nach German [74]			
Mittelwerte	1010±150	8±5	30±6 (302 HV10)
Maximalwerte	1485	21	44 (434 HV10)
MPIF Std. 35 – As-Sintered			
Minimalwerte	790	4	-
typische Werte	900	6	27
MPIF Std. 35 – H900*			
Minimalwerte	1070	4	-
typische Werte	1190	6	33

Bei der Kerbschlagarbeit zeichnet sich aufgrund der geringen Vergleichbarkeit der Untersuchungen [15, 100, 109, 116, 117] durch die vielfältigen Einflussgrößen wie Testbedingungen, Probengeometrie und Wärmebehandlungszustand kein klares Bild ab. Die Ergebnisse streuen zwischen 1 J und 272 J, wobei die Kerbschlagarbeit von 140 J nach MPIF Std. 35 kaum erreicht wird.

Über das Ermüdungsverhalten von MIM-17-4 PH wird wenig berichtet. Schade et al. geben für MIM-17-4 PH eine Wechselfestigkeit von 240 MPa für eine Überlebenswahrscheinlichkeit von 90 % an [118], wobei der Wärmebehandlungszustand nicht bekannt ist. Die ergänzte Zugfes-

tigkeit des Werkstoffs von rund 675 MPa deutet auf einen überalterten Zustand hin. Nach PIM International liegt die Dauerfestigkeit von MIM-17-4 PH bei 10^7 Lastspielen bei 500 MPa und damit etwas niedriger als bei konventionell gefertigtem 17-4 PH [119]. Ursache dafür sei das bei MIM grobkörnigere Gefüge sowie die Restporosität. Slaby et al. ermitteln bei Ermüdungsversuchen mit Mikro-MIM-17-4 PH ($R_\sigma = -1$) eine Dauerfestigkeit von 471 MPa, was einer relativen Dauerfestigkeit von rund 46 % bezogen auf die Zugfestigkeit von 1021 ± 48 MPa entspricht.

2.4 Binder Jetting (BJT)

Binder Jetting – zu Deutsch Bindemittelauftrag – stellt gemäß DIN EN ISO/ASTM 52900 einen additiven Fertigungsprozess dar, in welchem ein flüssiges Bindemittel gezielt auf Pulverwerkstoffe abgesetzt wird, damit sich diese verbinden. Neben Binder Jetting sind in der Literatur weitere Bezeichnungen wie Binder Jet 3D Printing (BJ3DP), Binder Jet Additive Manufacturing (BJAM), das im Sprachgebrauch allgemein für additive Fertigungsverfahren verwendeten 3D-Printing (3DP)/3D-Drucken und weitere zu finden [120]. Der DIN-Normenausschuss Werkstofftechnologie schlägt im Entwurf der DIN EN ISO/ASTM 52900:2018 Binder Jetting (BJT) bzw. Freistrah-Bindemittelauftrag als Terminologie vor, wovon in der vorliegenden Arbeit Gebrauch gemacht wird.

Binder Jetting wurde Anfang der 1990er Jahre als *Three Dimensional Printing (3DP)* am Massachusetts Institute of Technology (MIT) entwickelt und sollte zunächst für die Herstellung komplexer, keramischer Kerne und Formen beim Gießen hochschmelzender Metalle eingesetzt werden [121, 122]. Die 1989 von Emanuel Sachs und Kollegen zum Patent angemeldete Technologie *Three-Dimensional Printing Techniques* [123] wurde unter anderem von Firmen wie ExOne und ZCorp (später 3D-Systems) lizenziert und kommerzialisiert. Auf den ersten verfügbaren BJT-Anlagen wurden wasserbasierte Binder und stärkehaltige Materialien verarbeitet. Bald kam die Herstellung von Sandformen und -kernen für Gießereien hinzu. [124]

Die Vielfalt der verarbeiteten Binder und Pulver nahm insbesondere in der Forschung über die Jahre stark zu und umfasst heute die Materialgruppen der Polymere, Keramiken, Metalle und deren Verbundwerkstoffe. Obwohl bereits 1992 erstmalig von der erfolgreichen Herstellung einer Spritzgussform aus 316L Stahl berichtet wurde [125], stellte die Herstellung von belastbaren Stahlteilen mit einer hohen Dichte lange Zeit eine Herausforderung dar, weshalb poröse, offenporige Stahlbauteile häufig mit niedrigschmelzenderen Legierungen, wie z. B. Bronze, infiltriert wurden [126, 127]. Inzwischen werden Werkstoffe wie Nickelbasislegierungen, Titan (-legierungen), Kupfer, Eisen und Edelstähle, Metallmatrixkomposite und zahlreiche Keramiken zu nahezu dichten Bauteilen verarbeitet [120].

2.4.1 Fertigungsprozess beim BJT

Der Ablauf von der Idee bis zum physischen Bauteil verläuft beim Binder Jetting analog zu anderen additiven Fertigungsverfahren (Abb. 16) [128]. Nachdem die CAD-Daten des zu druckenden Bauteils erzeugt sind, werden diese in Schichtdaten zerlegt (engl. slicing) und an den Drucker gesandt. Ist der Drucker gerüstet, so kann der Bauprozess beginnen, wobei das Bauteil gemäß der generierten Schichtdaten Schicht für Schicht aufgebaut wird. Im Anschluss an den Bauprozess können Post-Processing-Schritte und/oder eine Nachbehandlung notwendig sein.

Binder Jetting folgt einem mehrstufigen Prozess, was nach DIN EN ISO/ASTM 52900 bedeutet, dass „Bauteile in zwei oder mehr Betriebsabläufen hergestellt werden, wobei der erste typischerweise die geometrische Grundgestalt bereitstellt und die nächsten das Bauteil mit den grundlegenden Eigenschaften des angestrebten Werkstoffs (Metall, Keramik, Polymer oder Verbundwerkstoff) verfestigen“. Je nach verarbeitetem Werkstoff variiert der Fertigungsprozess beim Binder Jetting hinsichtlich Länge und Komplexität. Die Verarbeitung von Gips oder Sand beispielsweise erfordert nach dem Drucken lediglich einen Trocknungs- bzw. Aushärtvorgang des Binders, um die gewünschten physischen Teile zu erhalten, da der Binder dabei im Bauteil verbleibt. Bei der Verarbeitung von Metallen und Keramiken hingegen wird der Binder lediglich für die Formgebung benötigt und nachfolgend entfernt. Um eine Verdichtung des gedruckten Grünlings zu erreichen, werden diese in einem Ofenprozess gesintert. Der Fokus der folgenden Ausführungen liegt auf den für die Verarbeitung von Metallen relevanten Inhalten.

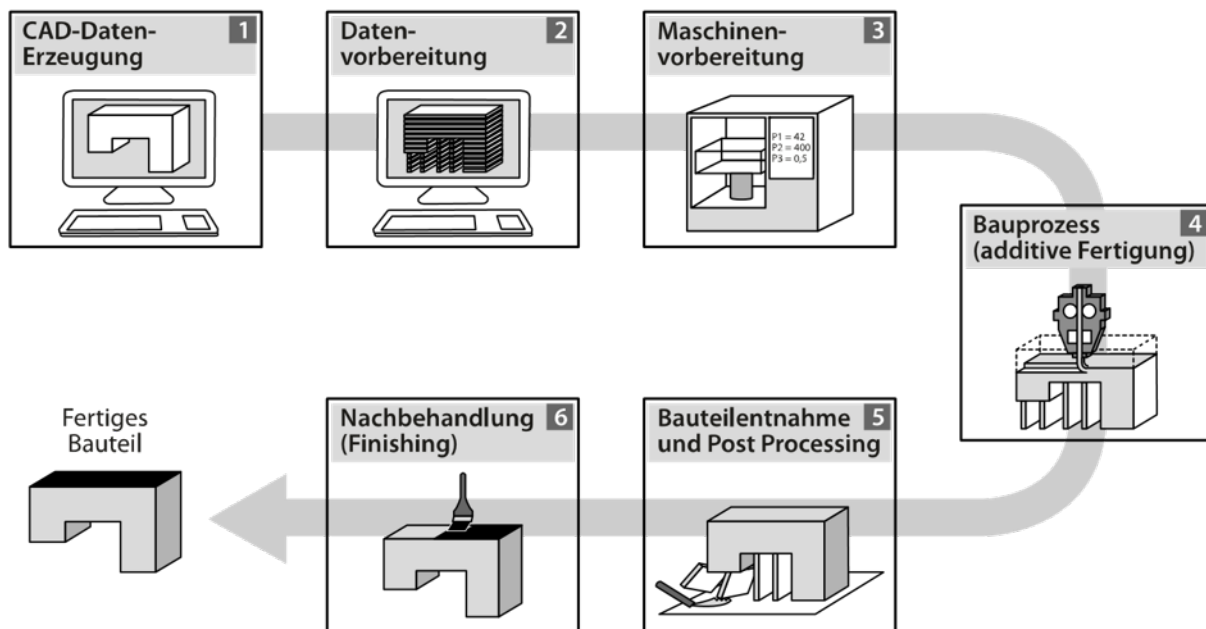


Abbildung 16: Typischer Ablauf eines additiven Fertigungsprozesses [128]

In Abb. 17 sind neben den einzelnen Fertigungsschritten Drucken, Aushärten, Auspacken, Entbindern und Sintern auch der jeweils vorliegende Bauteilzustand (Grünling, AS) kenntlich gemacht. Darüber hinaus zeigt Abb. 17 schematisch die Schritte des Schichtaufbaus beim Drucken. Beim ersten Schritt, dem Drucken, wird die geometrische Grundgestalt des Bauteils Schicht für Schicht hergestellt. Der Aufbau einer einzelnen Schicht untergliedert sich dabei in die konsekutiv ablaufenden Teilschritte Pulverauftrag, Pulververteilung und -verdichtung, Binderauftrag und Trocknen. Diese vier Teilschritte bestimmen maßgeblich die Dauer, um ein Bauteil mittels Binder Jetting herzustellen [129].

In modernen BJT-Anlagen wird nach aktuellem Stand der Technik mithilfe eines Pulverreservoirs (PR) während einer Überfahrt über das Pulverbett Pulver auf dieses aufgetragen und anschließend durch einen oder mehrere rückwärts rotierende Roller verteilt, verdichtet und so eine Pulverschicht erzeugt. Anschließend wird der Binder gemäß der Schichtdaten mit-

tels Druckkopf (DK) selektiv auf das Pulverbett aufgetragen. Zur Erzeugung von Flüssigkeitströpfchen können sogenannte Drop-on-Demand-(DoD) oder Continuous Jet-(CJ) Druckköpfe eingesetzt werden [130]. Bei DoD-Druckköpfen wird zwischen piezoelektrischen und thermischen Druckköpfen unterschieden (Abb. 18). In beiden Fällen führt eine schlagartige Druckerhöhung in der Düsenkammer zum Auswurf eines Bindertröpfchens. Bei piezoelektrischen Druckköpfen wird diese Druckerhöhung durch Piezoaktoren erreicht, während bei thermischen Druckköpfen die Druckerhöhung durch die Erzeugung einer Dampfblase an einem Heizelement entsteht. Piezoelektrische Druckköpfe stellen im Allgemeinen die geringsten Anforderungen an den Binder, weshalb sie beim Binder Jetting weit verbreitet sind [120]. Bei CJ-Druckköpfen wird kontinuierlich Binder aus den Düsen ausgestoßen, was dazu führt, dass der Binderstrahl aufgefangen werden muss, sofern nicht gedruckt werden soll. Das Auffangen wird durch induktives Ablenken des Binderstrahls in eine Binderfalle realisiert, weshalb der Binder induktiv aufladbar sein muss. Abb. 18 zeigt den schematischen Aufbau der verschiedenen Druckköpfe. Abhängig von Aufbau, Geschwindigkeit und Frequenz der im BJT überwiegend eingesetzten DoD-Druckköpfe ergibt sich ein Tröpfchenraster in der XY-Ebene. Beim Abstand zwischen den Tröpfchen wird zwischen *line spacing* (Δx) in der x-Richtung und *drop-to-drop distance* (Δy) in der y-Richtung unterschieden [131].

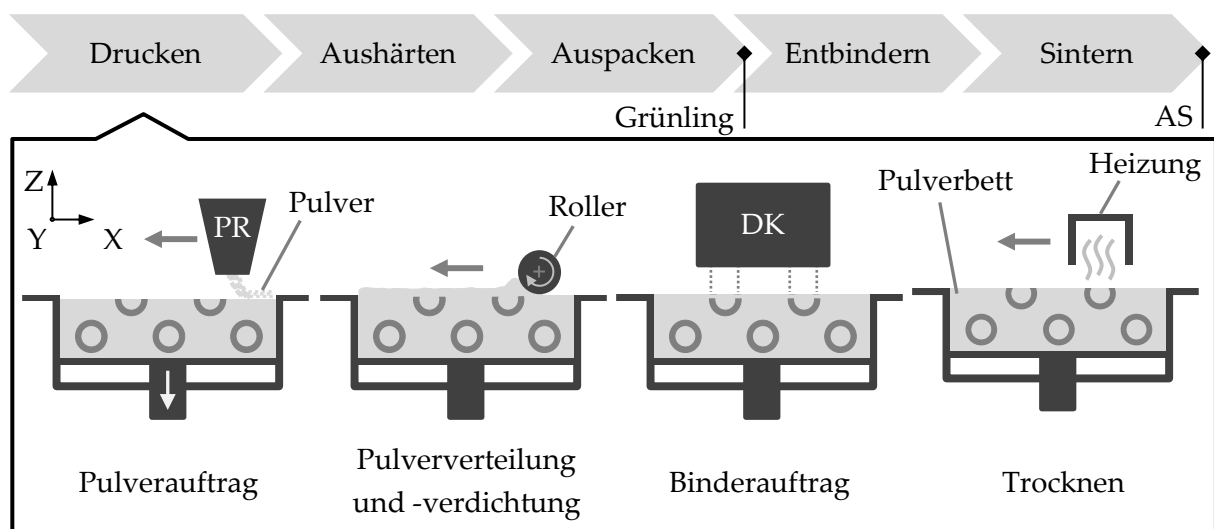


Abbildung 17: Schematische Darstellung des BJT-Prozesses

Nachdem der Binder aus den Düsen ausgestoßen wurde, kommt es zu einer Reihe von Interaktionen zwischen Binder und Pulver. Dazu zählen der Aufprall des Binders auf dem Pulver (abhängig von Tropfenvolumen, Anfangsgeschwindigkeit, Viskosität und Rauheit des Pulverbettes) [132, 133], die horizontale Ausbreitung des Binders im Pulverbett und die Benetzung des Pulvers mit Binder (abhängig von Tröpfchengeschwindigkeit, -volumen, Viskosität und Kontaktwinkel) [134–138] sowie die vertikale Penetration des Binders in das Pulverbett [139, 140]. Eine Reihe theoretischer Modelle und Experimente zur Binder-Pulver-Interaktion sind in [141–144] zu finden. Während die Ausbreitung und Benetzung des Pulvers in der XY-Ebene im Mikrosekundenbereich abläuft, nimmt die Penetration in Z-Richtung Zehntelsekunden bis Sekunden in Anspruch. Erst wenn ein Gleichgewichtszustand erreicht ist, stoppt die Binderausbreitung im Pulverbett. Die Menge des eingesetzten Binders wird beim Binder Jetting in

der Regel durch das Sättigungsverhältnis (S) ausgedrückt. Es beschreibt den Volumenanteil an Binder (V_B) bezogen auf ein Pulvervolumen (V_P) der Packungsdichte (PD) in Prozent (Gl. 7). Außerdem lässt sich das Sättigungsverhältnis in Abhängigkeit des Tröpfchenvolumens (V_{Tr}) und der Tröpfchenabstände in der X- und Y-Richtung (Δx , Δy) sowie der Schichtdicke (Δz) definieren [120].

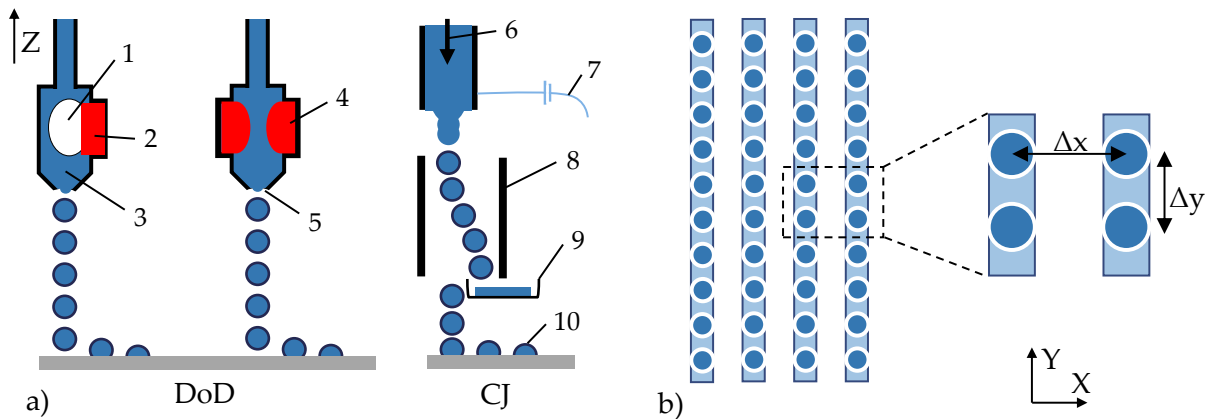


Abbildung 18: a) Visualisierung des Drop-on-Demand-(DoD) Prinzips in piezoelektrischen (links) und thermischen Druckköpfen (Mitte) sowie des Continuous Jet-(CJ) Prinzips rechts; (1) Dampfblase, (2) Heizelement, (3) Binderkammer, (4) piezoelektrischer Wandler, (5) Düse, (6) Durchfluss unter Druck, (7) Tröpfchenaufladegerät, (8) aufgeladene Deflektoren, (9) Binderfalle, (10) Bindertröpfchen; b) schematische Darstellung der Tröpfchenabstände (Δx , Δy) in der XY-Ebene

$$S = \frac{V_B}{\left(1 - \frac{PD}{100}\right) \cdot V_P} = \frac{1000 \cdot V_{Tr}}{\left(1 - \left(\frac{PD}{100}\right)\right) \cdot \Delta x \cdot \Delta y \cdot \Delta z} \quad (7)$$

Ist der Binder in das Pulverbett eingebracht, wird er üblicherweise durch ein Heizelement getrocknet [145]. Das Ziel der Trocknung ist, den Binder an der gewünschten Position zu fixieren, die aktuelle Schicht an die darunter liegende Schicht anzubinden und eine weitere Verteilung im Pulverbett zu verhindern [146]. Die Parameter des Trocknens sind auf den Binder und das Pulver sowie auf die Druckparameter abzustimmen [147]. Nach dem Trocknen ist die Schicht-erzeugung abgeschlossen. Anschließend werden die Schritte von Pulverauftrag bis zur Trocknung solange wiederholt, bis alle Bauteile vollständig gedruckt sind.

Ist der Druck der Bauteile beendet, so erfordern die meisten eingesetzten Binder ein thermisch aktiviertes Aushärten durch Vernetzung oder Polymerisation [148], sodass eine für die Handhabung ausreichende Festigkeit der Teile gegeben ist [120]. Dieser Schritt findet in einem Ofen statt, wobei die gedruckten Teile hierfür in der Regel im Pulverbett verbleiben und weiterhin vom umgebenden Pulver gestützt werden. Temperatur und Haltezeit des Aushärtens hängen von der chemischen Zusammensetzung des Binders, der Bauteilgeometrie, der Wandstärke und dem Volumen des Pulverbetts ab [149, 150].

Sobald das Aushärten abgeschlossen ist liegen die Bauteile im Grünlingszustand vor und können nach der Entnahme aus dem Pulverbett von Pulverresten und -anhaftungen befreit werden. Dieser Schritt wird als Auspacken oder Entpulvern bezeichnet und erfolgt meist manuell

mithilfe von Pinseln und Gebläsen [151, 152]. Das Entpulvern ist insbesondere für die finale Bauteilgestalt relevant, da einerseits nicht entfernte, unerwünschte Pulverreste in Hinterschnitten oder Hohlräumen beim Sintern mit dem Bauteil verbunden werden und andererseits geometrische Details wie Ecken oder Kanten des fragilen Grünlings beschädigt werden könnten.

Abschließend folgen die Prozessschritte Entbindern und Sintern, welche teils in einem Ofenlauf durchgeführt werden. Ziel des Entbinderns ist das möglichst rückstandsfreie Entfernen des Binders, was durch eine thermisch aktivierte Zersetzung analog der thermischen Entbinderung beim MIM geschieht. Für die Festlegung der Entbinderungstemperatur ist die Kenntnis des temperaturabhängigen Zersetzungsverhaltens des Binders erforderlich, welches beispielsweise mittels thermogravimetrischer Analyse (TGA) [153, 154] und dynamischer Differenzkalorimetrie (DDK) [155] bestimmt werden kann. Nach dem Entbindern werden die Bauteile wie beim MIM gesintert, wobei die Prozessparameter insbesondere auf den Werkstoff und das Pulver abzustimmen sind.

2.4.2 Wechselwirkungen zwischen Rohmaterialien, Fertigungsprozess und Bauteilqualität

Eine zentrale Herausforderung im Binder Jetting besteht darin, geeignete Rohmaterialien und Parameter für den mehrstufigen Fertigungsprozess auszuwählen, um eine Mikrostruktur herzustellen, mit der die mechanischen Eigenschaften der konventionell gefertigten Werkstoffe erreicht werden [82, 120, 156, 157].

Bereits bei der Erzeugung einer homogenen Pulverschicht beim Drucken ist die Fließfähigkeit des Pulvers von großer Bedeutung. Eine geringe Fließfähigkeit kann zu einer inhomogenen Pulverschicht mit Fehlstellen und Unebenheiten führen [120]. Die Fließfähigkeit eines Pulvers hängt von einer Vielzahl an Einflussgrößen ab, wie der Morphologie, der mittleren Partikelgröße, der Partikelgrößenverteilung, der Partikeloberfläche, der chemischen Zusammensetzung und den Umwelteinflüssen [158–162]. Die Morphologie des Pulvers wird durch die Art der Verdüsung bei der Pulverherstellung vorgegeben. Während die Partikelform bei der Gas- und Plasmaverdüsung weitestgehend sphärisch ist, führt die Wasserverdüsung zu Pulverpartikeln in unregelmäßigen Formen [87]. Bei Mostafaei et al. resultiert die reduzierte Fließfähigkeit von WA-Pulver (IN 625) in einer Gründichte von rund 50 %, wohingegen mit GA-Pulver infolge einer besseren Fließfähigkeit eine Gründichte von etwa 60 % erreicht wird [163]. Im Allgemeinen ist eine hohe Gründichte anzustreben, da diese tendenziell zu einer größeren Sinterdichte führt, wobei die Sinterdichte analog MIM sensitiv gegenüber weiteren Einflussgrößen ist. Auch die mittlere Partikelgröße wirkt sich auf die Fließfähigkeit des Pulvers bei der Schichterzeugung aus. Während gröberes Pulver in der Regel eine gute Fließfähigkeit aufweist, neigt feineres Pulver durch Van-der-Waals-Kräfte und die natürliche Neigung zur Feuchtigkeitsaufnahme aus der Luft zur Agglomeration [159, 164], was wiederum eine reduzierte Gründichte zur Folge hat [165, 166]. Beim Sintern ist jedoch feineres Pulver grundsätzlich vorteilhaft, da dieses aufgrund der vergleichsweise großen Oberfläche eine zügigere Verdichtung bei geringeren Sintertemperaturen ermöglicht [82, 155, 167–169]. Kommt es beim Drucken mit feinem Pulver allerdings zu Agglomerationen, die unregelmäßig verteilte, große Hohlräume im Grünling verursachen, können diese auch beim Sintern nicht geschlossen werden, was sich negativ

auf die Sinterdichte auswirkt [165, 166, 169, 170]. Eine entsprechende Partikelgrößenverteilung durch den Einsatz von z. B. bi-/multimodalen Pulvern ermöglicht einerseits eine gute Fließfähigkeit beim Drucken, wodurch eine hohe Gründichte erreicht wird, indem kleine Partikel die Hohlräume zwischen großen Partikeln auffüllen [169, 171–173], und andererseits ein hohes Maß an Verdichtung während des Sinterns [82, 172, 174]. Generell ist beim Drucken eine hohe Packungs- und Gründichte anzustreben, da sich diese positiv auf Eigenschaften wie die Grünfestigkeit [175] und die Sinterdichte auswirkt sowie die Schwindung reduziert [163, 167, 171, 176]. Typische MIM-Pulver bringen die genannten Eigenschaften bereits häufig mit und eignen sich daher für den Einsatz beim Binder Jetting [129]. Die Pulverbettichte liegt beim Binder Jetting zwischen der Schütt- und Klopfdichte des verarbeiteten Pulvers [177].

Der Binder wird beim Binder Jetting mit metallischen Werkstoffen in der Regel lediglich dafür eingesetzt, um das Pulver in die gewünschte Form des Bauteils zu bringen und anschließend idealerweise rückstandsfrei entfernt zu werden. Untersuchungen zeigen jedoch, dass die eingesetzte Bindermenge die Dichte sowie die Schwindung beeinflusst [167, 178] und ein rückstandsfreies Entfernen des Binders nicht immer möglich ist. Analog zum MIM kann es durch Binderrückstände auch beim Binder Jetting zu einer Erhöhung des C-Gehalts kommen, der sich negativ auf die Verdichtung auswirken kann [155]. Der Anteil an Binderrückständen ist wiederum sensitiv gegenüber Entbinderungsparametern wie Temperatur, Dauer sowie Atmosphäre und kann durch deren Optimierung reduziert werden [153].

Ein entscheidender und viel untersuchter Druckparameter ist die Schichtdicke. Sie definiert neben der Aufbaugeschwindigkeit die maximale Auflösung in der Z-Richtung. Zudem haben die Schichtdicke und die Systeme bei Pulverauftrag und -verdichtung Einfluss auf die Packungs- und Gründichte [179, 180]. Tendenziell führen geringere Schichtdicken zu höheren Grün- und Sinterdichten [153, 154, 181, 182], wobei der Einfluss der Schichtdicke auf die Sinterdichte mit zunehmender Sintertemperatur abnimmt [170]. Um im Druckprozess eine ausreichende Fließfähigkeit des Pulvers gewährleisten zu können, sollte die Schichtdicke dem ein- bis dreifachen der größten Pulverpartikel entsprechen [155, 183]. Zu dünne Schichtdicken können zu Rissen in den Schichten beim Drucken und folglich zu Defekten im Grünling führen [184].

Auch die Rollergeschwindigkeit wechselwirkt mit dem Pulverbett und kann im Falle zu hoher Geschwindigkeiten zu Inhomogenitäten und Schichtdelaminationen führen [120], was in einer reduzierten Oberflächengüte [129] sowie einer verringerten Maßhaltigkeit der Grünlinge resultiert [50, 185]. Simulationen von Parteli und Pöschel [186] zur Untersuchung der Roller-Pulver-Interaktion zeigen, dass die Erhöhung der Rollergeschwindigkeit zu einer Reduzierung der Ebenheit des Pulverbetts führt, was sich letztendlich negativ auf die Bauteilqualität auswirkt. Über die Rollergeschwindigkeit hinaus sind der Einfluss der Pulvereigenschaften und der Rollergeometrie sowie der Roller Oberfläche in Bezug auf die Gründichte und -festigkeit ebenso zu berücksichtigen [187]. Eine Erhöhung der Druckkopfgeschwindigkeit führt analog einer Steigerung der Rollergeschwindigkeit zu einem Verlust an Maßhaltigkeit, was auf die Trägheitskräfte der Bindertröpfchen beim Auftreffen auf das Pulverbett zurückgeführt wird [188].

Ein weiterer Druckparameter mit Auswirkung auf die Gründichte und Grünfestigkeit [120, 189, 190] sowie auf die Maßhaltigkeit [190–192] ist das Sättigungsverhältnis. Ein geringes Sättigungsverhältnis kann aufgrund mangelnden Zusammenhalts zur Delamination und zu Fehlstellen im Druck und folglich zu Poren und Hohlräumen im gesinterten Bauteil führen, wohin-

gegen ein zu hohes Sättigungsverhältnis Pulveranhaftungen an den Oberflächen der Bauteile verursachen kann, indem der hohe Binderanteil über die gewünschten Bauteilgrenzen hinaus austritt und angrenzendes Pulver bindet [192, 193]. Abb. 19 visualisiert ein zu hohes (links), ein zu niedriges (rechts) und ein ideales Sättigungsverhältnis (Mitte) schematisch. Trotz zahlreicher Untersuchungen zur Optimierung des Sättigungsverhältnisses [146, 189, 194, 195] wird für jede Pulver-Binder-Kombination eine spezifische experimentelle Bestimmung des Sättigungsverhältnisses und die Abstimmung mit den übrigen Prozessparametern empfohlen [120]. Mit Blick auf die Handhabung der Grünlinge ist ein hohes Sättigungsverhältnis anzustreben, da die Grünfestigkeit mit steigendem Sättigungsverhältnis zunimmt [153, 194], sofern die Aushärtedauer ausreichend ist [165, 166].

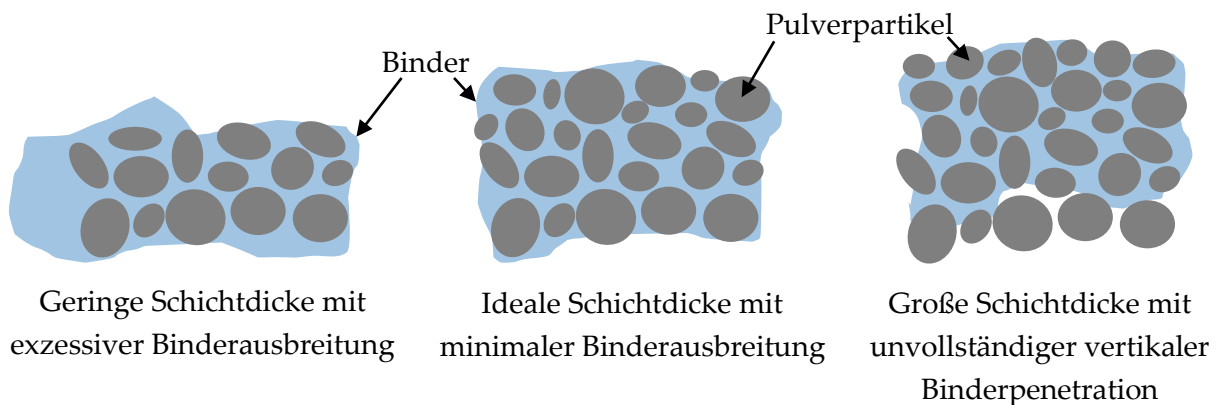


Abbildung 19: Binderausbreitung und -penetration in Abhängigkeit des Sättigungsverhältnisses (S) nach Mostafaei et al. [120]

Eine ungenügende Trocknung des eingebrachten Binders kann zur vertikalen Ausbreitung des Binders über die aktuelle Schicht hinweg führen, was sich negativ auf die Maßhaltigkeit auswirkt (Abb. 20 a) [190]. Außerdem kann eine mangelhafte Anbindung an die darunter liegende Schicht infolge von Scherkräften beim Pulverauftrag und eines zu hohen Sättigungsverhältnisses zur lateralen Verschiebung der oberen Schichten führen (Abb. 20 b) [147]. Eine exzessive Trocknung kann ebenso zu Schichtanbindungsfehlern wie Delamination führen, da der Binder der aktuellen Schicht getrocknet wird, bevor im flüssigen Zustand eine Anbindung an die darunter liegende, bereits getrocknete Schicht entstehen kann [196].

Bei der Verarbeitung metallischer Werkstoffe im Binder Jetting konzentrieren sich zahlreiche Studien auf den Einfluss des Sinterns auf das resultierende Gefüge. Im Fokus stehen die Einflussgrößen Sintertemperatur und Haltezeit auf die mit der Verdichtung einhergehende Schwindung, die Sinterdichte und die Porosität. Wie beim MIM nehmen mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit die Schwindung und die Dichte zu und die Porosität ab [82, 154, 155, 167–169, 178, 182, 197–201]. Nicht immer ist jedoch eine maximale Verdichtung gewünscht. Mithilfe eines vergleichsweise groben Pulvers und entsprechenden Sinterparametern können gezielt poröse Strukturen hergestellt werden [167, 202]. Ist die durch das Sintern erreichbare Dichte nicht ausreichend, so kann diese bei einer offenen Porosität durch Infiltration mit einer niedrigschmelzenden Legierung erhöht werden [203]. Darüber hinaus können bei den Stählen 316L und 420SS durch Zugabe von Sinterhilfen wie Bor Sinterdichten über 99,5 % erreicht werden [204–206]. Auch nachgelagertes HIP ermöglicht bei einer geschlossenen Porosität eine

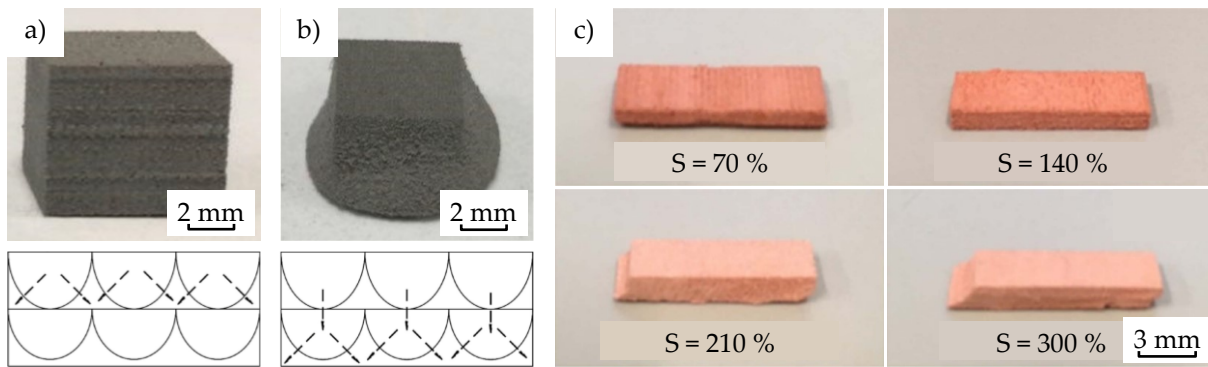


Abbildung 20: Würfelgeometrie infolge a) idealer und b) unzureichender Bindertrocknung (gestrichelte Linien visualisieren mögliche Pfade der Binderausbreitung) [146]; c) sukzessiver, lateraler Versatz einzelner Schichten mit zunehmendem, zu hohem Sättigungsverhältnis (S) [147]

Dichtesteigerung auf knapp 100 % in Verbindung mit einer verbesserten Duktilität und Festigkeit [174, 207]. Die Phasenverteilung im gesinterten Werkstoff wird ebenso von der Sinter Temperatur [157, 170, 197, 199] sowie der chemischen Zusammensetzung des Pulvers beeinflusst [155, 163].

Verglichen mit dem Gefüge sind bezüglich der mechanischen Eigenschaften von mittels BJT hergestellten Metallbauteilen/-proben nur wenige Forschungsergebnisse veröffentlicht. Basalah et al. berichten, dass die mechanischen Eigenschaften von BJT-Ti überwiegend von der Gründichte und der Sinter Temperatur abhängen, welche jeweils die Sinterdichte beeinflussen [167, 182]. Auch bei Mostafaei et al. nimmt die Härte von BJT-IN 625 mit zunehmender Sinter Temperatur zu, solange auch die Dichte erhöht wird. Bei zu großen Sinter Temperaturen kommt es jedoch zu einer Reduzierung der Härte und Festigkeit infolge des voranschreitenden Kornwachstums [157]. Die Festigkeit und Duktilität von BJT-Cu und BJT-316L korrelieren analog zu MIM mit der beim Sintern erreichten Dichte des Materials [174]. Bei BJT-Co-Cr-Mo nimmt die Härte ebenfalls mit steigender Sinter Temperatur zu [199]. Optimierte Sinterparameter führen bei BJT-IN 625 und BJT-IN 718 sogar zu mechanischen Eigenschaften, die mit denen der gegossenen Werkstoffe vergleichbar sind [157, 208]. Eine anschließende Wärmebehandlung von BJT-IN 625 ermöglicht darüber hinaus bessere mechanische Eigenschaften als bei dem gegossenen Werkstoff [156, 163].

Abhängig von den verarbeiteten Materialien und den Prozessparametern kann der schichtweise Aufbau im Binder Jetting sowohl im Grünlings- als auch im gesinterten Zustand zu für den Schichtaufbau charakteristischen Erscheinungen führen. Bereits im Grünlingszustand ist eine Anisotropie der mechanischen Eigenschaften festzustellen [177]. Sowohl bei der Druckfestigkeit [151, 209–212] als auch bei der Biegefestigkeit [177, 181] liegen die Maxima in der Richtung des Binderauftrags (Y), was auf die Erzeugung der besten strukturellen Integrität in dieser zurückzuführen ist. Eine mögliche Ursache für geringere Festigkeiten in der X- und Z-Richtung ist eine unzureichende vertikale und laterale Verteilung des Binders, welche zu Anbindungsfehlern zwischen Schichten bzw. Binderbahnen führen kann [177]. Des Weiteren kann sich die Aufbaurichtung auf die Gründichte auswirken, welche mit der Druckfestigkeit korreliert [213]. Werden nicht-sphärische Pulver mit länglichen Partikeln verarbeitet, so kann auch die Rich-

tung des Pulverauftrags einen Einfluss auf die (An-)Isotropie der mechanischen Eigenschaften haben, indem die Partikel mit einer Vorzugsrichtung im Pulverbett angeordnet werden [214]. Über die mechanischen Eigenschaften hinaus beeinflusst die Aufbaurichtung vor allem die Oberflächenqualität [154]. Während die geringste Oberflächenrauheit ($< 20 \mu\text{m}$) in der Regel in der XY-Ebene erreicht wird [215], steigt sie mit zunehmendem Anstellwinkel tendenziell [129]. Dieser Effekt ist in der additiven Fertigung als Treppenstufeneffekt bekannt und liegt darin begründet, dass schräge Flächen durch einen Schichtaufbau lediglich angenähert erreicht werden können [216].

Die Schwindung, die durch die Verdichtung während des Sinterns erfolgt, ist beim Binder Jetting meist anisotrop und übertrifft in der Z- die X- und Y-Richtung. Das Phänomen wird mit der Schichtdicke [184] sowie einer inhomogenen Pulver-Binder-Verteilung beim Drucken bzw. im Grünling in Verbindung gebracht [169, 174, 207], wobei die inhomogene Pulververteilung in Form einer zeiligen Porosität im gesinterten Werkstoff erhalten bleiben kann (Abb. 21) [151, 169, 170, 217].

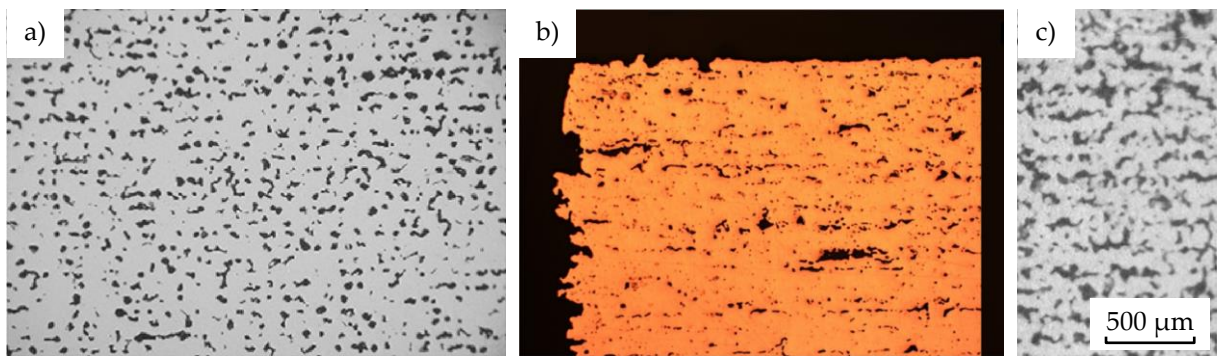


Abbildung 21: Für das Binder Jetting charakteristische Porosität bei optimierungsbedürftigen Parametern und/oder Materialien in a) BJT-IN 625 [169], b) BJT-Cu [171] und c) BJT-Ti [82]

3 Zielsetzung und Vorgehen

Ziel der vorliegenden Arbeit ist die Kenntnis der mechanischen Eigenschaften des mittels Binder Jetting (BJT) hergestellten 17-4PH Stahls, um Anwendungsgebiete im Automobilbau erschließen zu können. Die mechanischen Eigenschaften stehen dabei als auslegungs- und qualitätsrelevante Kenngrößen im Fokus der Untersuchungen, wobei Ursache-Wirkungs-Beziehungen zwischen Fertigungsparametern, Gefüge und den mechanischen Eigenschaften aufgezeigt und erklärt werden, sodass Optimierungspotenziale abgeleitet werden können. Das breite Bauteilspektrum im Automobil – vom dünnwandigen Blech bis zum großvolumigen Gussteil – stellt dabei die Basis für die Betrachtungen dar.

Aufbauend auf einem stabilen Parametersatz für das Drucken der Proben steht zu Beginn der Untersuchungen die Findung geeigneter Prozessparameter für das Sintern im Vordergrund. In Abhängigkeit von Sintertemperatur und Haltezeit werden neben Schwindung und Dichte insbesondere Gefügemerkmale wie Porosität, Phasenverteilung, Korngröße, -form, die chemische Zusammensetzung und Gitterstruktur sowie die mechanischen Eigenschaften der Härte, Festigkeit und Duktilität analysiert. Als zusätzliche Einflussgröße wird die Wandstärke dabei stets mitbetrachtet.

Des Weiteren werden Möglichkeiten zur Optimierung der mechanischen Eigenschaften des mittels Binder Jetting hergestelltem 17-4PH durch nachgelagerte Wärmebehandlungen untersucht. Schwingfestigkeitsuntersuchungen sowie die Analyse der Abhängigkeit der Festigkeit, Duktilität und Kerbschlagzähigkeit von der Aufbaurichtung beim Drucken sind Teil der Experimente mit dem wärmebehandelten Werkstoff. Effekte in Korrelation mit der Wandstärke werden dabei ebenso berücksichtigt.

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Verarbeitete Materialien

Bei dem verarbeiteten Pulver handelt es sich um vorlegiertes, N-gasverdüstes 17-4 PH-Pulver von Sandvik Osprey Ltd. (Lot: 18D0991, Neath, Großbritannien) mit der in Tab. 6 dokumentierten chemischen Zusammensetzung.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung a) des verarbeiteten 17-4 PH-Pulvers, b) für 17-4 PH nach MPIF Std. 35; Angabe des Massenanteils in %

	Fe	Ni	Cr	Mo	C	Cu	Si	Mn	Nb	N	O
a)	Rest	4,4	16,4	0,11	0,024	4,1	0,6	0,5	0,26	0,07	0,05
b)	Rest	3-5	15,5-17,5	-	>0,7	3-5	>1,0	>1,0	0,15-0,45*	-	-

*Nb + Ta.

Die Partikelgrößenverteilung des Pulvers wurde vom Hersteller mit einem Mastersizer 2000, Version 5.60 (Malvern Instruments Ltd., Malvern, Großbritannien) in Wasser ermittelt und ist Abb. 22 zu entnehmen. Mit dieser Partikelgrößenverteilung wird eine Klopfdichte von $4,76 \text{ g/cm}^3$ bzw. 61 % relativ erreicht.

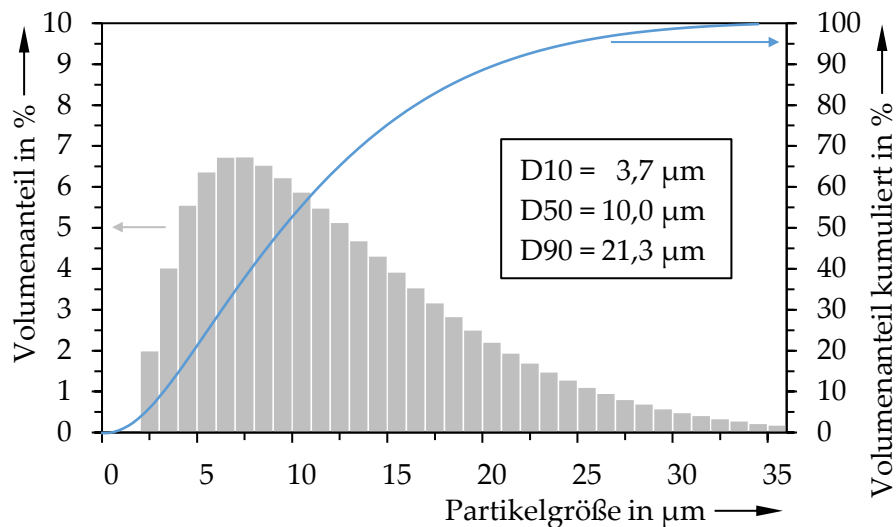


Abbildung 22: Partikelgrößenverteilung des verarbeiteten 17-4 PH-Pulvers

Abb. 23 zeigt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) erzeugte Aufnahmen des verarbeiteten Pulvers in a) und der Bruchfläche eines Grünlings in b). Die für GA-Metallpulver typische sphärische Partikelform ist deutlich erkennbar [218]. Darüber hinaus zeigt die Bruchfläche die Anordnung der Pulverpartikel im Verbund eines Grünlings und veranschaulicht deren Zusammenschluss durch den Binder.

Im Rahmen der Untersuchungen wird der organische, wasserbasierte Binder AquaFuse BA005 (ExOne, North Huntingdon PA, USA) mit einer Dichte von $\rho_B = 1,07 \text{ g/cm}^3$ eingesetzt [219]. Nach Do et al. besteht der Binder aus Ethylenglykolmonobutylether, Isopropanol und Ethylenglykol [206]. Während die ersten beiden Inhaltsstoffe bereits beim Aushärten verdampfen, vernetzt Letzterer zu Polyethylenglykol.

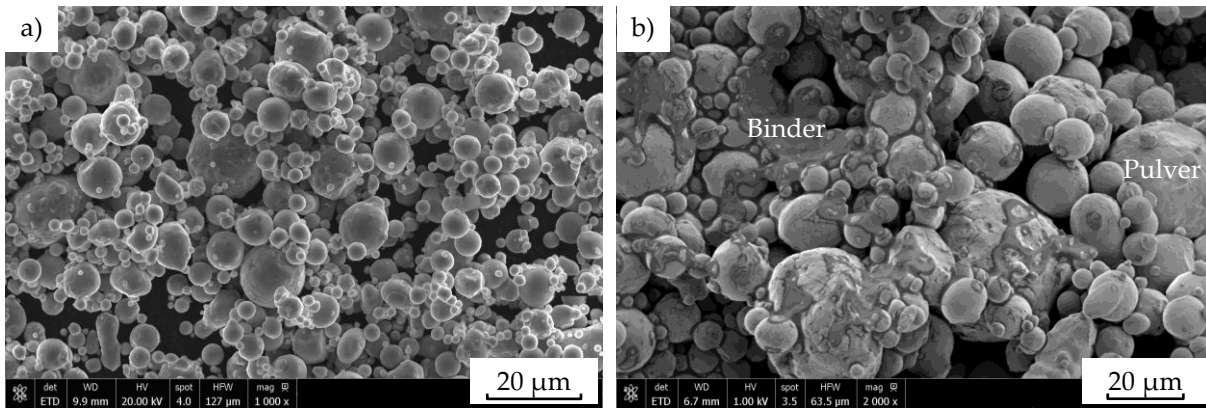


Abbildung 23: REM-Aufnahmen a) des verarbeiteten Pulvers und b) der Bruchfläche eines Grünlings

4.2 Herstellung der Proben

Die Herstellung der Proben folgt den in Abb. 17 dargestellten Schritten und wird vor Beginn des Druckens um die Pulvervorbereitung sowie nach Beendigung des Sinterns mit einer optionalen Wärmebehandlung erweitert. Alle dabei verwendeten Anlagen und Geräte sind in Tab. 7 dokumentiert. Die zur Anwendung kommende Terminologie entspricht DIN EN ISO/ASTM 52900.

Bei der Pulvervorbereitung wird nicht-gebundenes Pulver vorangegangener Bauzyklen mit frischem Pulver gemischt und daraus die Pulverladung für den folgenden Bauzyklus vorbereitet. Die Menge des Neupulveranteils richtet sich dabei nach der Menge, die mit den Grünlingen des vorigen Bauzyklus aus dem Pulverkreislauf entnommen wurde. Potenzielle Auswirkungen der Pulverwiederverwendung von 17-4 PH beim PBF bzw. von 316L im BJT sind [220–222] bzw. [223] zu entnehmen. Zunächst erfolgt die Trocknung des gemischten Pulvers im Laborofen (Tab. 7) für sechs Stunden bei 180 °C in Umgebungsluft, wonach das Pulver im Ofen auf Raumtemperatur abkühlt. Anschließend wird das Pulver in einem Siebturm gesiebt, der aus zwei Sieben und drei Siebböden besteht (Tab. 7). Dieser Vorgang dient dem Entfernen möglicher Verunreinigungen, Agglomerationen und Binderresten vorangegangener Bauzyklen. In diesem Zustand wird das Pulver dem Pulverreservoir (Abb. 24: ④) der BJT-Anlage zugeführt. Das Drucken der Proben erfolgt in einer BJT-Anlage des Typs Innovent+ der Firma ExOne (Tab. 7). Abb. 24 zeigt den Aufbau der Maschine. Der Bauraum (Abb. 24: ⑤) mit einer Bauhülle von 160 x 65 x 65 mm³ ergibt ein maximales Bauvolumen von 676 cm³. Das dargestellte Maschinenkoordinatensystem ist allgemeingültig für alle Versuche der Arbeit. Neben der Befüllung des Pulverreservoirs (Abb. 24: ④) ist vor Beginn jedes Bauzyklus die Überprüfung des Druckkopfs (Abb. 24: ⑨); 30 pL-Druckkopf, ExOne, North Huntigndon PA, USA) mittels *Drop Volume Measurement* erforderlich. Hierbei wird eine definierte Anzahl an Bindertröpfchen auf ein Wattepad gedruckt und mittels Wägung (Kern EW 150-3M, Kern&Sohn GmbH, Göttingen, Deutschland) die beim Drucken verbrauchte Bindermasse ermittelt. Der beschriebene Vorgang wird fünfmal wiederholt, woraufhin die Messwerte der Anlage übergeben werden und die Berechnung des Volumens eines einzelnen Bindertröpfchens erfolgt. Basierend auf den Messwerten werden anlagenseitig Parameter wie z. B. Tröpfchenabstände in X- und Y-Richtung (Δx ,

Δy ; Abb. 18) angepasst, um das eingestellte Sättigungsverhältnis zu erreichen [224].

Tabelle 7: Übersicht der zur Probenherstellung verwendeten Anlagen und Geräte

Funktion	Bezeichnung	Typ	Hersteller
Pulver trocknen	Laborofen	DX412C	Yamato Scientific Co., Ltd. (Tokyo, Japan)
	Siebturm	AS 200	Retsch GmbH (Haan, Deutschland)
Pulver sieben	Siebe	200 x 50 mm, 45 μm	Retsch GmbH (Haan, Deutschland)
	BJT-Anlage	Innovent+	ExOne (North Huntingdon PA, USA)
Drucken	Absaugung	CTS40	Nilfisk GmbH (Bellenberg, Deutschland)
	Laborofen	DX412C	Yamato Scientific Co., Ltd. (Tokyo, Japan)
Aushärten	Auspacktisch	Sonderanfertigung	Ednicon (Erding, Deutschland)
	Blasebalg	Dust Ex Mini 40	Hama GmbH & Co. KG (Monheim, Deutschland)
	div. Pinsel		
Entbindern & Sintern	Kammerofen	HTK-8	Carbolite Gero GmbH & Co. KG (Neuhausen, Deutschland)
	Ofen	VKNQ-VC	ALD-VT GmbH (Hanau, Deutschland)
Wärmebehandlung	Tiefkühl-anlage	LS1	Frigothermic (Barcelona, Spanien)

Die Prozessschritte des Druckens entsprechen denen aus Abb. 17 und werden durch das vorliegende Maschinenkonzept (Abb. 24) folgendermaßen umgesetzt:

- a) Der Pulverauftrag erfolgt während der Überfahrt des Pulverreservoirs ④ auf der X1-Achse ① in negativer X-Richtung über die Bauplattform ⑤, welche zuvor um die Schichtdicke ($\Delta z = 50 \mu\text{m}$) abgesenkt wurde. Das Pulverreservoir ④ wird dabei von einem Ultraschall-Generator ⑩ zum Schwingen angeregt, wodurch das darin befindliche Pulver beginnt, durch das Sieb zu fließen, das den Boden des Pulverreservoirs bildet (nicht dargestellt). Die Phase des Fließens ist seitens der Anlagensteuerung in die zwei Abschnitte Verzögerung und Überfahrt untergliedert. Während der Verzögerung verweilt das Pulverreservoir für die Dauer des *Delay*-Parameters (Tab. 8) in der eingestellten X-Position am rechten Rand der Bauplattform und beginnt zu schwingen, sodass das Pulver durch das Sieb zu fließen beginnt. Anschließend wird das Pulverreservoir ④ auf die eingestellte Vorschubgeschwindigkeit (*Recoat Speed*, Tab. 8) beschleunigt, wobei das Pulver eingangs

auf die Bauplattform bzw. später im laufenden Prozess auf das Pulverbett aufgetragen wird.

- b) Die Verteilung und Verdichtung des aufgetragenen Pulvers erfolgt während derselben Überfahrt wie der Pulverauftrag in negativer X-Richtung. Bevor der Roller ⑩ Kontakt zum Pulver hat, wird er sowohl auf die in Y-Richtung positive Rotationsgeschwindigkeit (*Roller Rotation Speed*, Tab. 8) als auch auf die Vorschubgeschwindigkeit in negativer X-Richtung (*Roller Traverse Speed*, Tab. 8) beschleunigt, sodass Pulververteilung und -verdichtung mit konstanten Rollerparametern stattfinden.
- c) Der Binderauftrag erfolgt durch den Druckkopf ⑨ auf das zuvor generierte Pulverbett. Dabei wird der Druckkopf auf der Y-Achse ③ zunächst in positiver und anschließend in negativer Y-Richtung über das Pulverbett auf der Bauplattform ⑤ bewegt und trägt während beider Überfahrten gemäß der Schichtdaten Binder auf. Da der X-Abstand zweier Düsen am Druckkopf größer ist als der erforderliche Abstand zweier Bindertröpfchen (Δx), wird der Druckkopf zwischen zwei Überfahrten in der X-Richtung geringfügig versetzt [224]. Auf diese Weise soll ein lückenloser Binderauftrag mit dem verwendeten 30 pL-Druckkopf sichergestellt werden.
- d) Das Trocknen erfolgt nach dem Binderauftrag und einer vorgegebenen Ruhezeit, während der Binder in das Pulverbett eindringen kann (*Binder Set Time*, Tab. 8). Die an der X1-Achse befindliche Heizung ⑫ wird dabei in positiver X-Richtung über das Pulverbett geführt. Über den Temperatursensor ⑬ wird die Temperatur des Pulverbetts ermittelt, wonach die Heizleistung gemäß der Parameter *Target Bed Temperature* und *Drying Time* (Tab. 8) mittels Regelung angepasst wird. Während des Bauzyklus wird durch Absaugung (nicht dargestellt) sichergestellt, dass ein geringer Unterdruck in der nicht abgedichteten Anlage herrscht, sodass kein Pulver austreten kann. Die Absaugung befindet sich am Rand der Baubox ⑧.

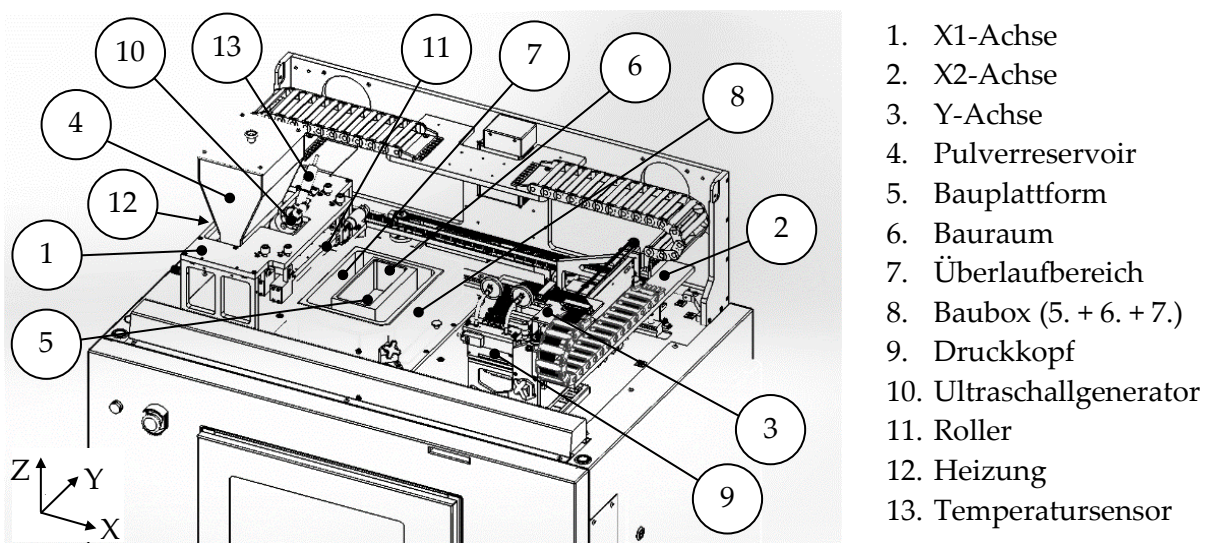


Abbildung 24: Zum Drucken eingesetzte BJT-Anlage ExOne Innovent+, nach ExOne [225]

Die Schritte a) bis d) werden so lange wiederholt, bis alle Schichten gedruckt sind und der Bauzyklus abgeschlossen ist.

In Tab. 8 sind die bei der Probenherstellung verwendeten Prozessparameter zusammengefasst. Im Falle der Angabe von Bereichen anstatt diskreten Werten wurden Parameter angepasst, um Schwankungen z. B. in der Fließfähigkeit des Pulvers auszugleichen oder auf auftretende Schichtfehler zu reagieren.

Tabelle 8: Übersicht über die angewandten Parameter beim Drucken

Parameter	Beschreibung	Wert
<i>Binder Set Time</i>	Dauer zum Eindringen des Binders in das Pulverbett, bevor das Trocknen beginnt	5 s
<i>Drying Time</i>	Dauer der Überfahrt der Heizung ⑫	5–12 s
<i>Emitter Output</i>	Heizleistung als prozentualer Anteil der maximalen Heizleistung	90 %
<i>Target Bed Temperature</i>	Zieltemperatur des Pulverbetts	45–50 °C
<i>Ultrasonic Intensity</i>	Intensität der Ultraschallanregung in Prozent gemessen an der maximalen Anregung	100 %
<i>Delay</i>	Dauer mit eingeschaltetem Ultraschall im Stillstand, bis Überfahrt zum Pulverauftrag startet	1,2 s
<i>Recoat Speed</i>	Vorschubgeschwindigkeit beim Pulverauftrag	100 mm/s
<i>Roller Traverse Speed</i>	Vorschubgeschwindigkeit des Rollers	7 mm/s
<i>Roller Rotation Speed</i>	Rotationsgeschwindigkeit des Rollers	600 U/min

Zur Herstellung der Proben wurden vier verschiedene Baujobs (BJ) eingesetzt. Abb. 25 und Tab. 9 geben einen Überblick über die Orientierung, Position und Anzahl der Proben in den jeweiligen Baujobs (BJ1 – BJ4). Die unterschiedlich großen Würfel-Proben stehen repräsentativ für unterschiedliche Wandstärken realer Bauteile und die Millimeterangaben entsprechen den Kantenlängen der Würfel bzw. der Wandstärke eines Bauteils. Im Folgenden werden die unterschiedlich großen Würfel-Proben als *5 mm-*, *10 mm-* bzw. *15 mm-Würfel* bezeichnet. Als *PM-Zugprobe* wird der *Conventional Flat Test Specimen* nach MPIF Std. 10 abgekürzt, welcher aus der Pulvermetallurgie (PM) bekannt ist.

Ist das Drucken eines Baujobs abgeschlossen und der Bauzyklus beendet, verbleibt der Pulverkuchen für den nachfolgenden Schritt des Aushärtens in der Baubox und wird dem Laborofen zugeführt, in welchem die Trocknung bei 180 °C für sechs Stunden zuzüglich Aufheiz- und Abkühlvorgang erfolgt. Im nachfolgenden Prozessschritt des Auspackens werden die Grünlinge unter Zuhilfenahme der in Tab. 7 aufgeführten Hilfsmittel zunächst vorsichtig aus dem Pulverbett entnommen und anschließend von Pulveranhaftungen an den Oberflächen befreit. Alle Untersuchungen an Grünlingen werden in dem hier erreichten Grünlingszustand durchgeführt.

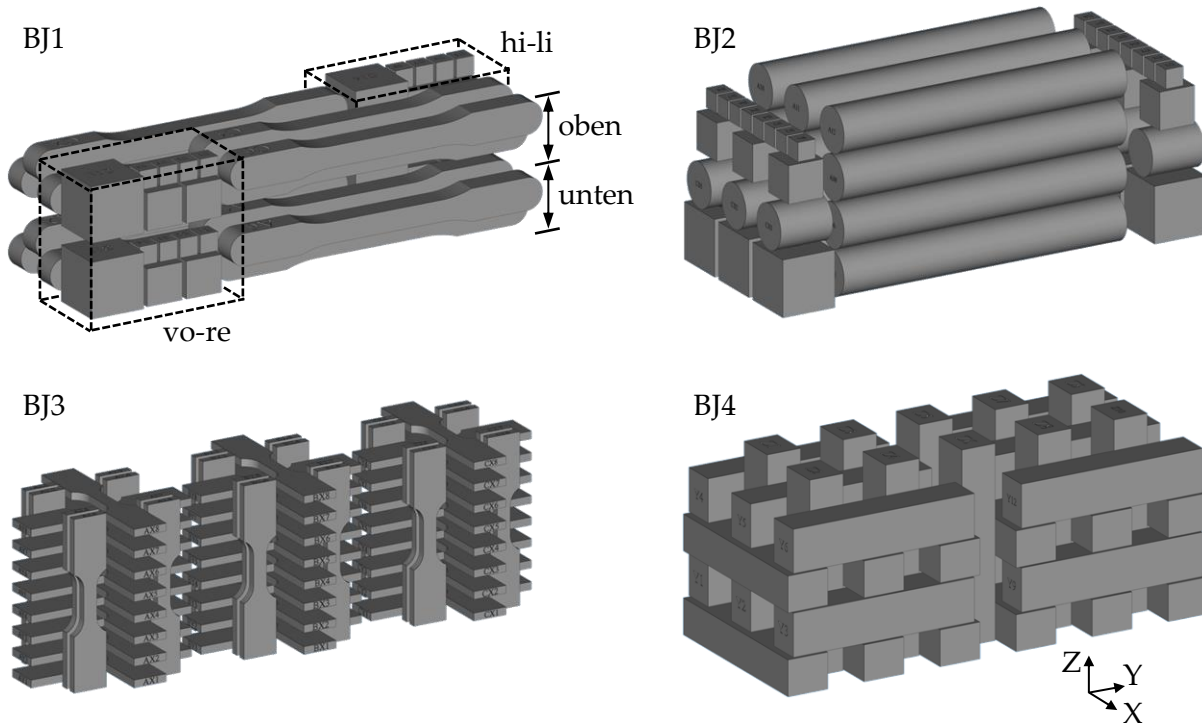


Abbildung 25: Übersicht der Baujobs (BJ) mit den Probekörpern aus Tab. 9

Tabelle 9: Anzahl und Orientierung der Probekörper je Baujob

Baujob	Probekörper	Orientierung	Anzahl
BJ1	5 mm-Würfel	-	16
	10 mm-Würfel	-	8
	15 mm-Würfel	-	4
	PM-Zugprobe	Y	12
BJ2	5 mm-Würfel	-	16
	10 mm-Würfel	-	6
	15 mm-Würfel	-	6
	Kleine Zylinder ($12 \times 15 \text{ mm}^2$)	Y	6
	Große Zylinder ($12 \times 82 \text{ mm}^2$)	Y	12
BJ3	Mikro-Zugprobe	X	24
		Y	24
		Z	24
BJ4	Quader ($10 \times 65 \times 12 \text{ mm}^3$)	X	12
		Y	12
		Z	10

Für die anschließenden Schritte Entbindern und Sintern werden die Grünlinge auf Keramik-Setzplatten (Al_2O_3) in drei Ebenen zufällig im Sinterofen (Tab. 7) positioniert, woraufhin der Ofenlauf gestartet wird. Jeder Ofenlauf erfolgt für die Proben je eines Bauzyklus. Abb. 26 zeigt einen beispielhaften Temperatur-Zeit-Verlauf des kombinierten Entbinder- und Sinterprozesses mit Angabe des Drucks (p), der Volumenströme des Prozessgases (\dot{V}_{H_2}), der Aufheiz- und Abkühlraten sowie der Temperaturen und Haltezeiten des Entbinderns und Sinterns. Während Aufheiz- und Abkühlrate, Druck und Volumenstrom für alle Experimente konstant gehalten werden, sind die Sintertemperatur (T_S) und die Haltezeit (t_S) Gegenstand der Untersuchungen dieser Arbeit und werden variiert. Tab. 10 gibt einen Überblick über die untersuchten Parametersets. Der jeweilige Sinterlauf und der resultierende Probenzustand werden durch die Kombination von Sintertemperatur und Haltezeit bezeichnet (z. B. $T_S = 1300^\circ\text{C}$ und $t_S = 90\text{ min} \rightarrow 1300-90$). Spielt der spezifische Sinterlauf keine Rolle bei der Auswertung von den Ergebnissen, so wird der gesinterte Zustand mit AS (engl. as-sintered) unabhängig von Temperatur und Haltezeit abgekürzt.

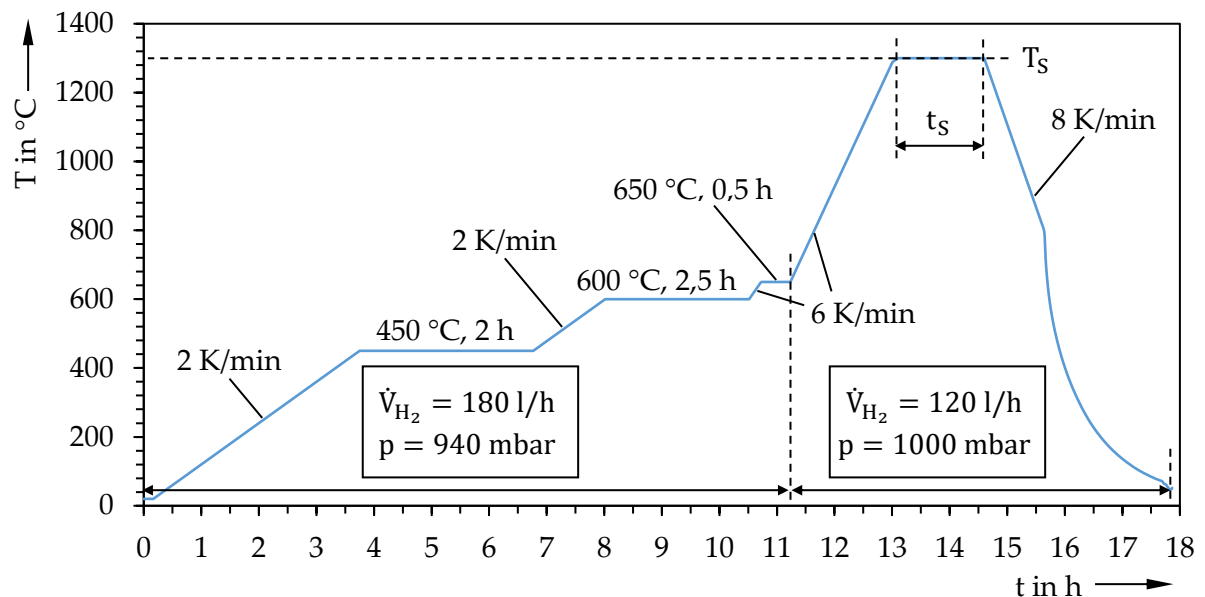


Abbildung 26: Temperaturprofil des Entbinder- und Sinterlaufs exemplarisch für 1300-90

Tabelle 10: Übersicht der untersuchten gesinterten Zustände in Abhängigkeit von Sintertemperatur (T_S) und Haltezeit (t_S)

Haltezeit (t_S)	Sintertemperatur (T_S)			
	1270 °C	1300 °C	1330 °C	1360 °C
30 min	x	x	x	x
60 min		x	x	
90 min		x		
180 min	x	x	x	x

Im Anschluss an das Sintern werden im Laufe der Untersuchungen optional Wärmebehand-

lungen durchgeführt. Diese sind in Tab. 11 dokumentiert. Lösungsglühn (LG) und Auslagern (AL) werden in einer Vakuum-Anlage des Typs VKNQ-VC von ALD (Tab. 7) bei einem Druck von 0,1 mbar durchgeführt. Es folgt eine Hochdruckgasabschreckung in He mit 19 bar. Das optional eingesetzte Tiefkühlen (TK) findet in flüssigem N bei $-90\text{ }^{\circ}\text{C}$ für zwei Stunden in einer LS1-Anlage von Frigothermic (Barcelona, Spanien) statt.

Tabelle 11: Übersicht der durchgeführten Wärmebehandlungen

Bezeichnung	Lösungsglühn		Tiefkühlen	Auslagern	
	T_{LG} in $^{\circ}\text{C}$	t_{LG} in min		T_{AL} in $^{\circ}\text{C}$	t_{AL} in h
H900	1050	30	-	480	4
LG60	1050	60	-	-	-
LG90	1050	90	-	-	-
LG90TK	1050	90	ja	-	-
H900*	1050	90	ja	480	4
H1150M*	1050	90	ja	760+620	2+4

4.3 Angewandte Analysemethoden

4.3.1 Analyse von Schwindung und Dichte

Zur Beurteilung der Schwindung während des Sinterns werden die Maße der Kantenlängen von den Würfeln aus BJ1 herangezogen. Dabei werden diese im Grünlingszustand in X-, Y- und Z-Richtung ($x/y/z_G$) sowie im gesinterten Zustand ($x/y/z_S$) mittels Digital-Bügelmessschraube 0–25 mm (MAHR GmbH, Göttingen, Deutschland) gemessen und ergeben durch Berechnung nach Gl. 8 den Wert der unidirektionalen Schwindung ($\Gamma_{X/Y/Z}$):

$$\Gamma_X = \frac{x_G - x_S}{x_G}; \Gamma_Y = \frac{y_G - y_S}{y_G}; \Gamma_Z = \frac{z_G - z_S}{z_G}; \quad (8)$$

Zusätzlich wird die über die Raumrichtungen gemittelte Schwindung (Γ) gemäß Gl. 9 berechnet:

$$\Gamma = \sqrt[3]{\Gamma_X \cdot \Gamma_Y \cdot \Gamma_Z} \quad (9)$$

Die Gründichte (ρ_G) wird im Rahmen der Arbeit über das Grünlingsvolumen (V_G) und die Grünlingsmasse (m_G) der Würfelproben (Tab. 9) berechnet. Hierbei erfolgt die Ermittlung der Grünlingsmasse mittels Wägung an einer Feinwaage des Typs Kern EW 150-3M (Kern & Sohn GmbH, Göttingen, Deutschland). Das Grünlingsvolumen wird aus dem Produkt der gemessenen Kantenlängen ($x/y/z_G$) berechnet, wobei das Volumen, das durch die Beschriftung der Proben (V_L) zu berücksichtigen ist und bei der Messung nicht erfasst werden kann, im virtuellen Modell bestimmt und vom gemessenen Volumen (V_{XYZ}) subtrahiert wird.

$$\rho_G = \frac{m_G}{V_G} = \frac{m_G}{V_{XYZ} - V_L} = \frac{m_G}{(x_G \cdot y_G \cdot z_G) - V_L} \quad (10)$$

Die relative Gründichte (f_G) setzt die Gründichte (ρ_G) in Bezug zur Dichte des Materials (ρ_{17-4PH}) und ist aufgrund der prozentualen Angabe einfacher interpretierbar als die Gründichte in g/cm^3 (Gl. 11). In der vorliegenden Arbeit wird daher ausschließlich mit der relativen Gründichte gearbeitet. Zwischen den Begriffen relativer Gründichte und Gründichte wird nicht unterschieden, da der Zusammenhang über die konstante Materialdichte des 17-4 PH besteht.

$$f_G = \frac{\rho_G}{\rho_{17-4PH}} \quad (11)$$

Die Messung der Dichte des gesinterten bzw. wärmebehandelten Werkstoffs (ρ_S) wird mittels archimedischem Prinzip nach DIN EN ISO 3369:2010-08 und unter Zuhilfenahme einer XSR Analysewaage (Mettler-Toledo GmbH, Gießen, Deutschland) durchgeführt. Gemäß Norm ist das Ergebnis der Dichte in der Einheit g/cm^3 anzugeben. Wie in der additiven Fertigung und bei MIM üblich, wird im Rahmen der Arbeit die relative Dichte, auch Sinterdichte (f_S), als prozentualer Anteil der gemessenen Dichte von der Materialdichte des 17-4 PH angegeben (Gl. 1).

4.3.2 Analyse der mechanischen Eigenschaften

Die Prüfung der Härte erfolgt nach Vickers gemäß DIN EN ISO 6507-1. Mittels Mikrohärteeindrücken (HV0,025) wird die Härte einzelner Körner/Phasen festgestellt, während mittels Makrohärteeindrücken (HV10) die Mischhärte des aus verschiedenen Phasen, nichtmetallischen Einschlüssen und Poren bestehenden Werkstoffs ermittelt wird. Aneinandergereihte Härteeindrücke werden zu Härteverläufen zusammengesetzt, um Härtegradienten in den Proben darzustellen.

Zur Feststellung der Festigkeit und Duktilität werden Zugprüfungen durchgeführt. Dabei werden zwei verschiedene Probentypen eingesetzt. Einerseits wird für den größten Teil der Untersuchungen die in Abschnitt 4.2 vorgestellte PM-Zugprobe verwendet, andererseits werden zur Untersuchung der Richtungsabhängigkeit der mechanischen Eigenschaften Mikro-Zugproben (Abb. 27) entworfen, die auf den zur Verfügung stehenden Bauraum (Abb. 24: ⑤) abgestimmt sind.

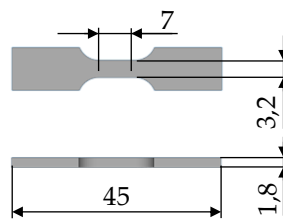


Abbildung 27: Zeichnung einer Mikro-Zugprobe (Einheit mm)

Beide Probentypen werden in Endkontur gefertigt und ohne spanende Bearbeitung geprüft, weshalb es zu geringfügigen maßlichen Abweichungen kommen kann. Der Prüfquerschnitt wird jedoch für jede Probe ermittelt und für die Berechnung der Spannung herangezogen. Die Prüfung beider Probentypen erfolgt auf der Universalprüfmaschine Z100 (ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland) nach ASTM E8/E8M – 16a, wobei die Dehnung bei den PM-Zugproben taktil und bei den Mikro-Zugproben optisch gemessen wird (videoXtens High Pre-

cision, ZwickRoell GmbH & Co. KG, Ulm, Deutschland). Weitere Informationen zur Prüfkfiguration sind in Tab. 12 zu finden.

Tabelle 12: Prüfkfiguration der Zugversuche

	Mikro-Zugprobe	PM-Zugprobe
Kraftmessdose	20 kN	100 kN
E-Modul Ermittlung	60 – 240 MPa	
Geschwindigkeit E-Modul	30 MPa/s	
Geschwindigkeit Streckgrenze	0,021 mm/min	
Prüfgeschwindigkeit	1,6 mm/min	

Kerbschlagbiegeversuche werden im Rahmen der Experimente mit U-Kerb-Proben nach DIN EN ISO 148-1 auf einem Charpy Pendelschlagwerk (Wolpert-Amsler, Ludwigshafen, Deutschland) des Typs 30/15 K-E mit 300 Joule Prüfhammer bei einer Prüftemperatur von 20–22 °C durchgeführt. Die Probengeometrie weicht ausschließlich beim Nennmaß für den Steg von der Norm ab. Der Steg hat eine Höhe von 8 mm anstatt des Norm-Wertes von 5 mm.

Die Ermittlung der Schwingfestigkeit erfolgt mittels Umlaufbiegeprüfung. Hierfür werden Zylinder hergestellt (Abb. 25, große Zylinder), welche durch Drehen und Schleifen auf die Endgeometrie der Umlaufbiegeproben gebracht werden (Abb. 28). Durch Handpolieren mit Diamantpaste wird die geforderte Oberflächengüte ohne Wärmeeintrag erreicht.

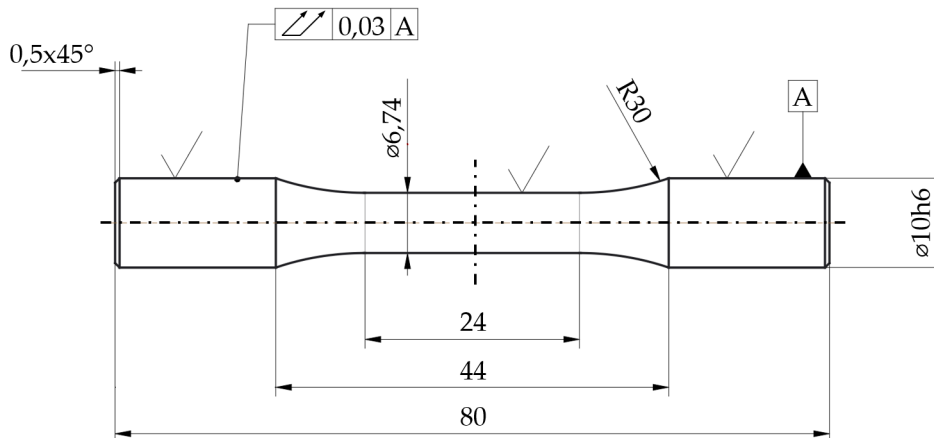


Abbildung 28: Zeichnung einer Umlaufbiegeprobe (Einheit mm)

Die Prüfung erfolgt bei einem Spannungsverhältnis von $R_\sigma = -1$ und einer Schwingfrequenz von 100 Hz. Auf verschiedenen Lasthorizonten werden die Proben bis zum Bruch beziehungsweise bis zur Grenzlastspielzahl (N_G) von $2 \cdot 10^7$ Lastspielen geprüft. Während des Versuchs ist sichergestellt, dass es nicht zu einer Erwärmung der Proben kommt. Es werden lediglich Proben betrachtet, die innerhalb der Prüflänge brechen. Als Basis für die statistische Auswertung dienen fünf Messwerte auf fünf Lasthorizonten, für welche eine Normalverteilung der Bruchlastspielzahlen (N_B) angenommen wird. Die Dauerfestigkeit wird für Überlebenswahrscheinlichkeiten (P_U) von 10, 50 und 90 % nach Naubereit und Weihert [226] aus der Tendenz der Zeitfestigkeitsgeraden bei doppelt-logarithmischer Darstellung ermittelt. Dabei folgt die

Regression der Zeitfestigkeit dem Zusammenhang in Gl. 12 mit der Konstanten C , der Steigung der Zeitfestigkeitsgeraden k sowie der Spannungsamplitude σ_a :

$$\log N_G = \log C - k \cdot \log \sigma_a \quad (12)$$

Um zu vermeiden, dass sich aus rein statistischen Gründen die Kurven für verschiedene Überlebenswahrscheinlichkeiten schneiden, wird zunächst die Steigung (k) für $P_{\bar{U}} = 50\%$ aus allen gültigen Messwerten bestimmt und danach für alle anderen Überlebenswahrscheinlichkeiten vorgegeben. Die Durchläufer werden mit $N_B = 2 \cdot 10^7$ für die statistische Auswertung angenommen.

4.3.3 Analyse des Gefüges

Die Präparation von Schlifflinien für anschließende mikroskopische Untersuchungen und Härteprüfungen besteht aus den Schritten Trennen, Einbetten, Schleifen und Polieren. Alle bei der Schliffpräparation eingesetzten Anlagen und Hilfsmittel stammen von der Struers GmbH (Willingen, Deutschland). Das Trennen der Proben erfolgt unter ständiger Kühlung mit einer Mischung aus Wasser und Schmiermittel auf der Trennmaschine Accutom-10 mit einer 50A15-Trennscheibe, einer Rotationsgeschwindigkeit von 3000 U/min und einer Vorschubgeschwindigkeit von 0,02 mm/s. Anschließend werden die Proben bei 350 bar in das Einbettmittel Durofast auf der Einbettpresse CitoPress-20 bei 180 °C warmeingelegt. Nach dem Abkühlen und Aushärten werden die eingebetteten Proben dem Schleifen und Polieren auf einer Tegramin-30 zugeführt und durchlaufen die in Tab. 13 aufgelisteten Schritte.

Tabelle 13: Schliffpräparation durch Schleifen und Polieren

Scheibe	Zusätze	Dauer
SiC-Papier (320 – 4000)	Wasser	1 min
Piano-Diamant (120 µm)	Wasser	2 min
Allegro-Kunststoff	Diamantsuspension 6 µm, Lubrikant blau	3 min
Mol-Kunststoff	Diamantsuspension 3 µm, Lubrikant blau	4 min
Nap-Kunststoff	Diamantsuspension 1 µm, Lubrikant blau	5 min

Nach dem Polieren kommen zur Kontrastierung des Gefüges folgende drei Mittel zum Einsatz:

- Kalling: 33 ml H₂O, 33 ml Ethanol 99 %-ig, 33 ml HCl 32 %-ig
- V2A Beize: 100 ml HCl, 100 ml H₂O, 10 ml HNO₃, 1 ml Sparbeize
- Elektrolytisches Ätzen: 10 %-ige Oxalsäure, 6 – 12 V, 10 – 30 s

Zur Untersuchung der ungeätzten und geätzten Proben werden folgende Lichtmikroskope eingesetzt:

- BX41TF, Olympus Optical Co. Ltd. (Tokyo, Japan)
- ME600, Nikon GmbH (Düsseldorf, Deutschland)
- Polyvar MET, Leica Microsystems (Wetzlar, Deutschland)

Mithilfe von REM werden fraktographische Analysen und Gefügeanalysen durchgeführt, sofern mittels Lichtmikroskopie die gewünschte Vergrößerung oder der nötige Kontrast nicht erreicht wird. Dabei werden auf folgende Geräte verwendet:

- LEO Gemini 1530, Carl Zeiss AG (Oberkochen, Deutschland)
- Supra 40 VP, Carl Zeiss AG (Oberkochen, Deutschland)
- Jeol JIB-4610F, Joel Ltd. (Tokyo, Japan)

Die lokale chemische Zusammensetzung wird durch energiedispersive röntgenspektroskopische (EDS) Messungen mit den vorgestellten Rasterelektronenmikroskopen Supra 40 VP und Jeol JIB-4610F qualitativ untersucht. Dabei werden die für die Elemente charakteristischen Energiespektren der bei der Wechselwirkung zwischen Elektronenstrahl und Probe freiwerdenden Röntgenstrahlung mittels EDS-Detektor aufgenommen [227]. Das Supra 40 VP ist mit einem Everhart-Thornley-Detektor ausgestattet, das Jeol JIB-4610F mit einem EDS-Detektor des Typs X-Max der Firma Oxford Instruments (Tubney Wood, Großbritannien).

Die Methode der Elektronenrückstreubeugung (engl. electron backscatter diffraction (EBSD)) wird im Rahmen der Arbeit zur kristallographischen Analyse eingesetzt. Durch die Messung von Atomgitterabständen ist die Charakterisierung der Gitterstruktur (krz, kfz) sowie die Auswertung der Orientierung einzelner Körner möglich. Weiterführende Informationen zur Funktionsweise und dem Informationsgehalt der Messergebnisse sind in [228] zu finden. Alle EBSD-Untersuchungen werden mit dem Rasterelektronenmikroskop Jeol JIB-4610F durchgeführt, welches zu diesem Zweck einen NordlysNano-Detektor enthält (Oxford Instruments, Tubney Wood, Großbritannien). Die Messungen werden mit einer Beschleunigungsspannung von 20 kV, einem Kippwinkel von 70° und einer Aufnahme Frequenz von 40,4 Hz durchgeführt. Alle präsentierten Bilder enthalten mehr als 300.000 Messpunkte. Zusätzlich zur vorgestellten Schliffpräparation werden die Proben vor den EBSD-Untersuchungen einer 14-stündigen Vibrationspolitur mit einer $0,05 \mu\text{m-Al}_2\text{O}_3$ -Suspension unterzogen.

Außerdem wird zur Charakterisierung der Gitterstruktur die Röntgendiffraktometrie (engl. X-ray diffraction (XRD)) angewandt. Dabei wird ein Diffraktometer des Typs D8 Advance (Bruker Corporation, Billerica MA, USA) eingesetzt. Die qualitative Bestimmung der Phasenanteile wird mithilfe der EVA-Software durchgeführt, die quantitative Auswertung erfolgt über die Rietveld-Methode mit Fundamental-Parameter-Ansatz (TOPAS) [229]. Während der Messung werden die Proben mittels monochromatischer Cu-K α -Strahlung in einem vorgegebenen Winkelbereich von $2\theta = 35 - 125^\circ$ abgefahren [230, 231].

Die Glimmentladungsspektroskopie (engl. Glow Discharge Optical Emission Spectroscopy (GDOES)) ist eine Methode zur quantitativen Bestimmung der chemischen Zusammensetzung in Metallen und anderen Feststoffen [232]. Sie wird bei den Experimenten zur Tiefenprofilanalyse chemischer Gradienten zwischen Rand- und Kernbereich gesinterter 15 mm-Würfelproben eingesetzt (Abb. 29).

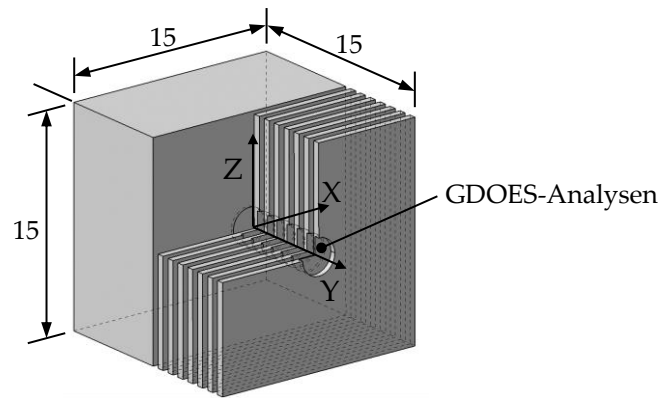


Abbildung 29: Schematische Darstellung der Position der GDOES-Analysen (Einheit mm)

Da eine GDOES-Tiefenprofilanalyse maximal bis in eine Tiefe von 0,5 mm möglich ist, werden die Proben in Scheiben zerlegt und jede Scheibe einzeln untersucht. Die Ergebnisse der Einzelmessungen werden gemittelt und der Y-Position des Würfels zugeordnet. Durch das Zusammensetzen aller Einzelmessungen entsteht so ein Tiefenprofil durch die Probe. Für die Ergebnisdarstellung wird der Ursprung des Koordinatensystems ins Zentrum der Proben gelegt. Die Analysen werden mit einem Glimmentladungsspektrometer des Typs GDA 750 HR der Firma Spectruma Analytik GmbH (Hof, Deutschland) durchgeführt. Der Anodendurchmesser beträgt 2,5 mm, Spannung und Stromstärke liegen bei 1200 V bzw. 6 mA.

Neben der GDOES-Analyse werden chemische Analysen mittels Funkenspektrometrie (engl. Optical Emission Spectrometry (OES)) durchgeführt. Dabei wird ein optisches Emissionsspektrometer ARL iSpark 8880 (Thermo Fisher Scientific Inc., Waltham (MA), USA) eingesetzt. Um Profile der chemischen Zusammensetzung durch die Proben zu erhalten, werden diese analog der GDOES-Analysen in Scheiben zerlegt.

5 Ergebnisse

5.1 Reproduzierbarkeit der Gründichte

Die Ergebnisse der Gründichte (f_G) basieren auf Messungen der Würfel aus BJ1 (Abb. 25), welche im Zuge der Untersuchungen der Sinterparameter in elf Bauzyklen hergestellt wurden. In Abb. 30 und Abb. 31 sind die Messergebnisse in Abhängigkeit der Position im Bauraum beim Drucken (unten/oben, hi-li/vo-re) und in Abhängigkeit vom Bauzyklus² für die drei unterschiedlichen Würfelgrößen (5 mm, 10 mm, 15 mm) mit Mittelwerten (\bar{x}) dargestellt.

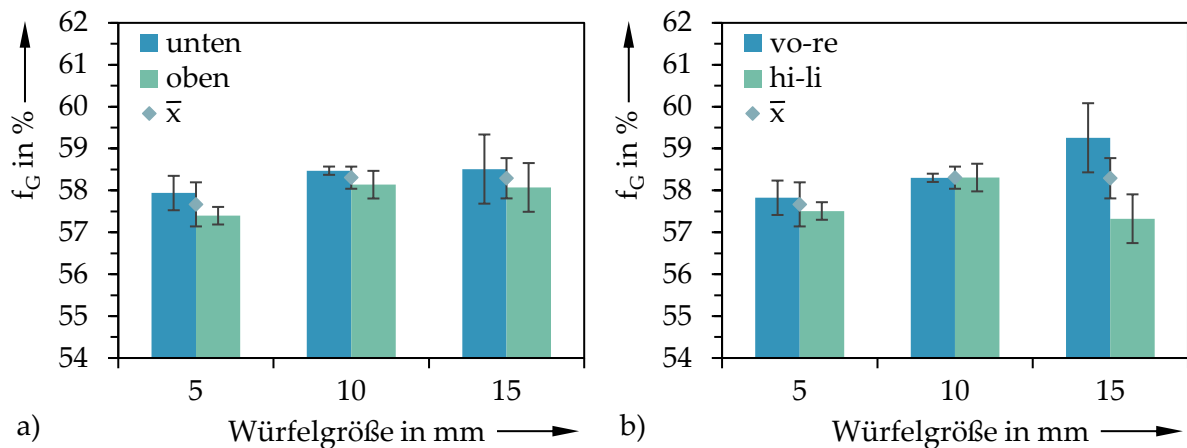


Abbildung 30: Über elf Bauzyklen gemittelte Gründichte (f_G) der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel a) in Abhängigkeit der Z-Position (unten/oben) und b) in Abhängigkeit der XY-Position (hi-li/vo-re) im Bauraum

Über alle Bauzyklen gemittelt sind die Unterschiede in der Gründichte, abhängig von der Z-Position im Bauraum (unten/oben), für alle Würfelgrößen kleiner als 0,5 %, wobei die Gründichte unten tendenziell höher ist als oben (Abb. 30 a). Die geringste mittlere Gründichte von 57,4 % wird bei den 5 mm-Würfeln im oberen Bereich erlangt, wohingegen die höchste mittlere Gründichte mit 58,5 % bei den beiden größeren Würfeln unten auftritt. Bei der Abhängigkeit der Gründichte von der XY-Position (hi-li, vo-re) ist ein weniger homogenes Bild beim Vergleich der unterschiedlichen Würfelgrößen festzustellen (Abb. 30 b). Während die Differenz zwischen vo-re und hi-li bei den 5 mm-Würfeln mit 0,3 % vergleichsweise gering ist, liegt diese bei den 15 mm-Würfeln mit 2,0 % deutlich darüber. Bei selbiger Betrachtung zeigen die 10 mm-Würfel keinen Unterschied. Die Tiefst- und Höchstwerte der Gründichte in Abhängigkeit der XY-Position weisen die 15 mm-Würfel mit 57,3 % und 59,3 % auf. Die maximalen Schwankungen der Gründichte zwischen einzelnen Bauzyklen (Abb. 31) übertreffen die mittleren Schwankungen in Abhängigkeit von der Position im Bauraum (Abb. 30) für alle Würfel. Während die Gründichteunterschiede bei den 5 mm-Würfeln mit 3,7 % zwischen 55,4 % (1300-30) und 59,1 % (1360-180) liegen, fallen diese bei den 10 mm-Würfeln mit 3,2 % zwischen 56,3 % (1300-30) und 59,5 % (1270-30) sowie bei den 15 mm-Würfeln mit 3,1 % zwischen 56,5 % (1300-30) und 59,6 %

²Der Bauzyklus beim Drucken erhält die Bezeichnung des nachfolgenden Sinterns (z. B. 1270-30), um mit einer durchgängigen Bezeichnung über den gesamten Prozess hinweg arbeiten zu können. Es ist zu beachten, dass die Gründichtemessung vor dem Sintern erfolgt und damit nicht von den variierten Sinterparametern abhängt.

(1270-30) geringer aus. Ungeachtet des Bauzyklus und der Position im Bauraum ist die Tendenz zu erkennen, dass die Gründichte der 10 mm- und 15 mm-Würfel im Mittel etwas höher ist, als die der 5 mm-Würfel.

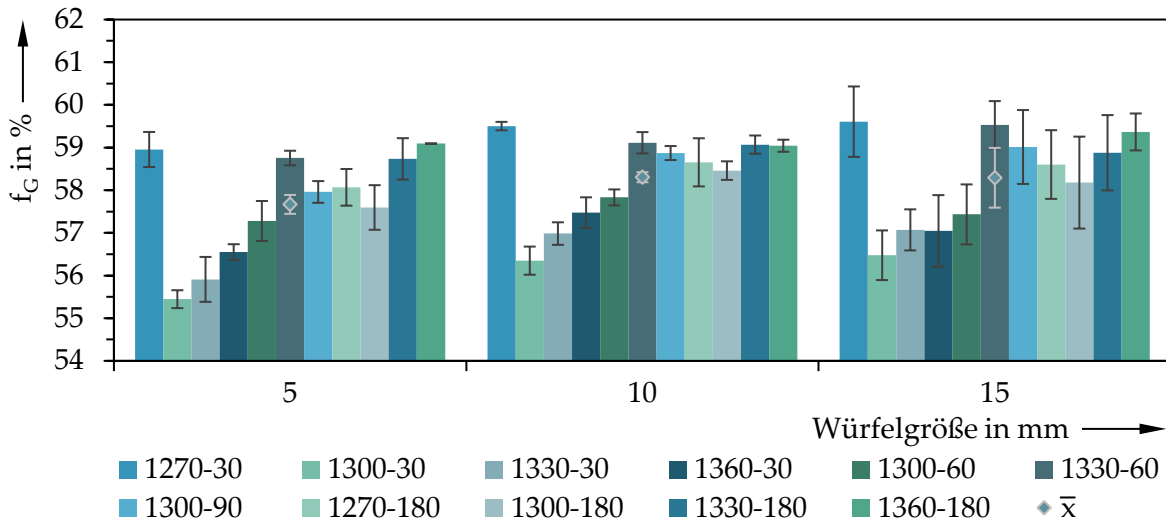


Abbildung 31: Gründichte (f_G) der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abhängigkeit vom Bauzyklus

5.2 Gesinterter Zustand

5.2.1 Schwindung und Dichte

Die Ergebnisse der Schwindung ($\Gamma_{X/Y/Z}$), welche die Volumenänderung der Probekörper vom Grünlingszustand zum gesinterten Zustand richtungsabhängig beschreibt, ist in Abb. 32 für die 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abhängigkeit des Sinterlaufs zusammengefasst. Abb. 33 zeigt die Abhängigkeit der Schwindung von der Würfelgröße über elf Sinterläufe gemittelt.

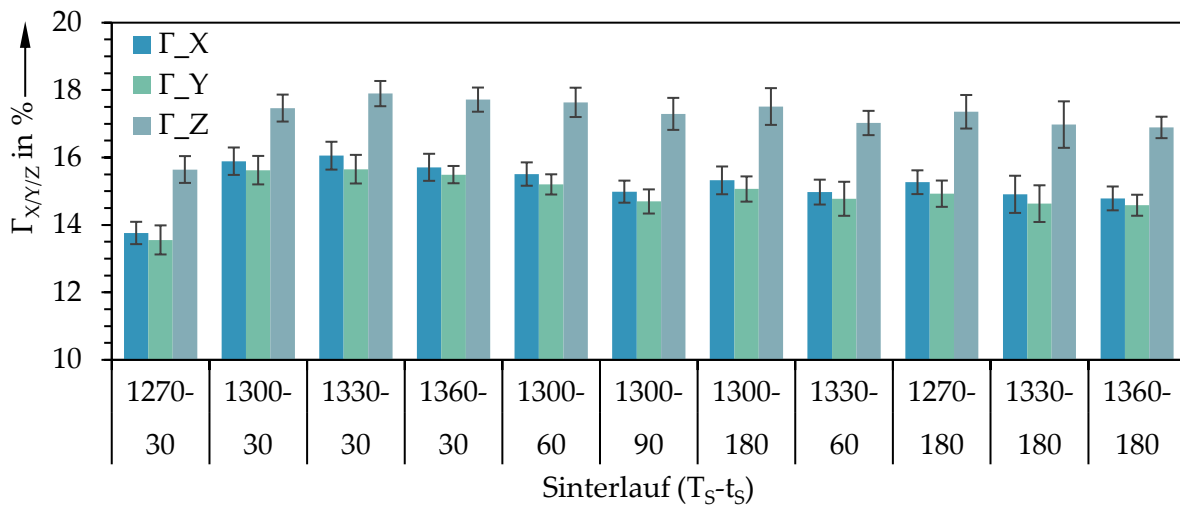


Abbildung 32: Schwindung (Γ) in Abhängigkeit der Richtung (X, Y, Z) und des Sinterlaufs (Tab. 10)

In Z-Richtung liegt die Schwindung bei allen Sinterläufen des Experiments rund 1,5–2,5 % über den Werten der Schwindung in der X- und Y-Richtung, wobei die Schwindung in der X-Richtung die der Y-Richtung generell um 0,2–0,4 % übertrifft. Die Mittelwerte für die Schwindung der Z-Richtung liegen zwischen 17 % und 18 %, wohingegen die Schwindung in der X- und Y-Richtung im Bereich zwischen 14,5 % und 16,1 % liegt. Einzige Ausnahme stellt die Schwindung beim Sinterlauf 1270-30 dar. Hier erreicht die Schwindung in allen Richtungen rund 1–2 % geringere Werte als bei den übrigen Sinterläufen. Der Vergleich der Schwindung verschiedener Würfelgrößen (Abb. 33) zeigt gemittelt über elf Sinterläufe nur geringfügige Unterschiede von maximal 0,3 % zwischen den Richtungen X, Y und Z. Unabhängig von den gewählten Sinterparametern und der Probengröße ist jedoch festzuhalten, dass die Schwindung anisotrop (richtungsabhängig) erfolgt. Die Anisotropie der Schwindung ist mit maximal 2,2 % zwischen Γ_Y und Γ_Z bei den 5 mm- und 10 mm-Würfeln etwas geringer als bei den 15 mm-Würfeln (2,5 %).

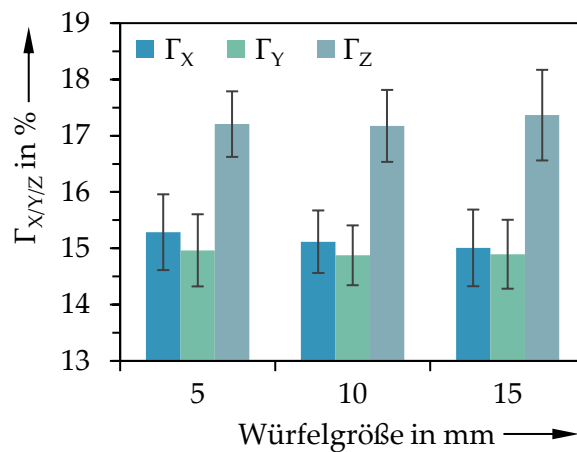


Abbildung 33: Schwindung (Γ) in Abhängigkeit der Richtung (X, Y, Z) und der Würfelgröße (5 mm, 10 mm, 15 mm)

Abb. 34 zeigt die Werte der Sinterdichte (f_s) in Abhängigkeit der Sinterparameter (T_S , t_S) und der Gründichte (f_G) jeweils für die in BJ1 enthaltenen 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel (Tab. 9, Abb. 25). Im gesamten Bereich der variierten Sinterparameter liegt die Sinterdichte zwischen 94,5 % und 99,5 %. Die Tiefstwerte aller Würfelgrößen sind bei 1270-30 zu finden (96,1 %, 96,0 %, 94,9 %), während die Höchstwerte bei 1330-180 erreicht werden (99,4 %, 99,5 %, 99,4 %). Bei einer konstanten Haltezeit von 30 min erreicht die Sinterdichte abhängig von der Sintertemperatur ($T_S = 1270, 1300, 1330, 1360^\circ\text{C}$) Werte zwischen 94,5 % und 98,7 %. Eine Erhöhung der Haltezeit auf 180 min führt im gleichen Temperaturbereich zu höheren absoluten Werten (98,5–99,4 %) und einer erheblich geringeren Streuung der Sinterdichte zwischen den Sinterläufen, aber auch zwischen den unterschiedlichen Würfelgrößen (<0,9 %). Durch Variation der Haltezeit zwischen 30 und 180 min wird bei einer konstanten Sintertemperatur von 1300°C eine Sinterdichte von 96,0–99,4 % erreicht. Die Betrachtung der Abhängigkeit der Sinterdichte von der Würfelgröße und der Sintertemperatur bei gleichbleibender Haltezeit von 30 min zeigt, dass die Sinterdichte der 5 mm- und 10 mm-Würfel von 1270-30 über 1300-30 hin zu 1330-30 zunimmt, woraufhin eine Abnahme bei 1360-30 folgt. Für die Sinterdichte der 15 mm-Würfel gilt selbiges, wobei anstatt der Dichteabnahme bei 1360-30 weiterhin die gleiche Sinterdichte wie

bei 1330-30 erreicht wird. Beim Vergleich der Sinterdichte unterschiedlicher Würfelgrößen innerhalb eines Sinterlaufs sind gegensätzliche Tendenzen erkennbar. Während bei 1270-30 und 1300-30 die Dichte mit der Würfelgröße abnimmt, steigt sie bei 1360-30. Die Tendenz einer reduzierten Dichte bei erhöhtem Würfelvolumen scheint sich bei 1330-30 umzukehren. Eine Analyse der Sinterdichte abhängig von der Würfelgröße bei Haltezeiten über 60 min zeigt eine Abnahme der Dichteunterschiede zwischen unterschiedlichen Probengrößen gegenüber Haltezeiten von 30 min. Bei 1360-180 ist mit 0,6 % die größte Differenz zwischen den 5 mm-Würfeln (98,5 %) und den 15 mm-Würfeln (99,1 %) festzustellen. Der Gradient ist dabei umgekehrt zu dem bei geringeren Temperaturen wie z. B. bei 1270-30, 1300-30 oder 1270-180. Die Sinterläufe 1330-60 und 1330-180 bringen über alle Würfelgrößen hinweg die konstantesten Dichtewerte mit maximalen Unterschieden von 0,1 % hervor. Ein Zusammenhang zwischen Grunddichte und Sinterdichte ist im untersuchten Bereich nicht erkennbar. Die Sinterparameter scheinen einen möglichen Einfluss der Grunddichte zu überdecken.

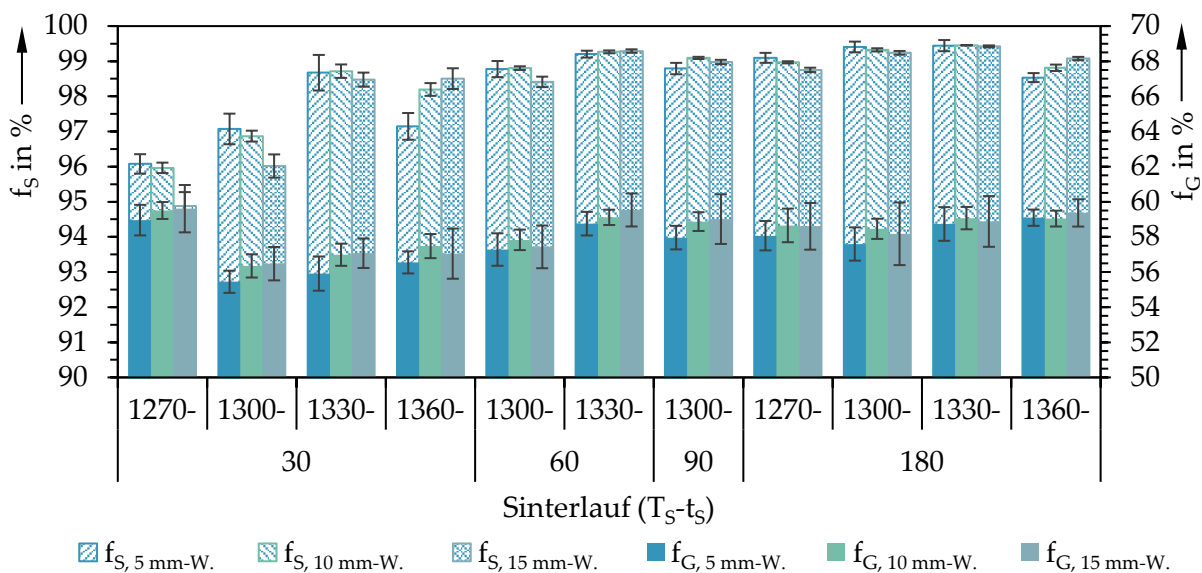


Abbildung 34: Sinterdichte (f_S) in Abhängigkeit der relativen Grunddichte (f_G), der Würfelgröße (5, 10, 15 mm) und des Sinterlaufs (Tab. 10)

5.2.2 Gefüge im gesinterten Zustand

Bei der Untersuchung des Einflusses der Sinterparameter auf die Porosität zeigt sich insbesondere bei geringen Sintertemperaturen und kurzen Haltezeiten wie unter anderem 1270-30, dass die Porosität in einem regelmäßigen Muster inhomogen im Material verteilt ist. In Abb. 35 sind ungeätzte Schläffe durch die YZ-, XZ- und XY-Ebene eines 15 mm-Würfels des Sinterlaufs 1270-30 dargestellt. Der Schliff in der XZ-Ebene (Abb. 35 b) zeigt in unterschiedlichen Vergrößerungsstufen senkrecht zueinander verlaufende Porenbänder, die im dreidimensionalen Raum YZ- und XY-Ebenen mit einer erhöhten Porosität darstellen. Der Abstand zweier solcher YZ-Porenebenen (YZ-PE) entspricht rund 250 μm , wohingegen der Abstand zweier XY-Porenebenen (XY-PE) kleiner als 50 μm ist. Die Schläffe der YZ- und XY-Ebene in Abb. 35 a) und Abb. 35 c) sind zu den Porenebenen leicht verkippt und nicht ideal eben, wodurch die Porenebenen geschnitten werden und wellenförmig in den Schläffen erscheinen. Die Auswertung der

Untersuchungen des Einflusses von Sintertemperatur und Haltezeit auf die Porosität der Proben erfolgt nachfolgend anhand der 15 mm-Würfel, getrennt nach Rand- und Kernbereich, da neben den Ebenen erhöhter Porosität auch lokale Porositätsunterschiede zwischen Rand und Kern festzustellen sind. Gleiches gilt für die darauffolgende Auswertung der Phasenanteile, der Korngröße und der Kornform. Der Vergleich des Gefüges unterschiedlicher Würfelgrößen folgt im Anschluss anhand ausgewählter Sinterläufe analog.

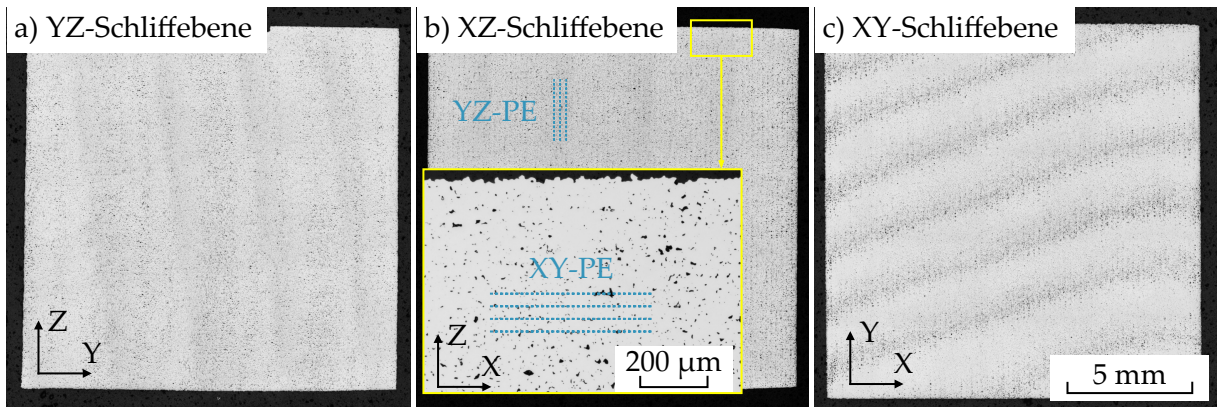


Abbildung 35: Ungeätzte Schlibfbilder zeigen die Porosität in der YZ-, XZ- und XY-Ebene eines 15 mm-Würfels des Sinterlaufs 1270-30

In Abb. 36 sind ungeätzte Schlibfe der Randbereiche von gesinterten 15 mm-Würfeln dargestellt und gemäß Tab. 10 in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Haltezeit angeordnet. Bei einer Haltezeit von 30 min ist mit zunehmender Sintertemperatur (1270-30 → 1360-30) eine Abnahme der Porosität in Verbindung mit einer Veränderung der Form und Größe der Poren festzustellen. Während bei 1270-30 insbesondere die bereits in Abb. 35 identifizierten XY-PE erscheinen, bestehend aus einer großen Anzahl ungleichförmiger und scharfkantiger Poren, nehmen Anzahl und Scharfkantigkeit der Poren mit steigender Sintertemperatur ab. Mit steigender Haltezeit und einer konstanten Sintertemperatur von 1300 °C ist bereits von 1300-30 hin zu 1300-60 eine deutliche Reduzierung der Poren erkennbar, wobei bei 1300-90 und 1300-180 nahezu keine Poren mehr zu identifizieren sind. Bei einer Sintertemperatur von 1330 °C führt bereits die Erhöhung der Haltezeit von 30 auf 60 min zu einer nahezu vollständigen Eliminierung der Porosität. Infolge einer Erhöhung der Sintertemperatur bei einer konstanten Haltezeit von 180 min (1270-180 → 1360-180) kommt es ausgehend von einer feinen und geringen Porosität bei 1270-180 zunächst zu einer Reduzierung der Porosität bei 1300-180 und 1330-180, sodass nahezu keine Poren mehr vorliegen, wohingegen bei 1360-180 vergleichsweise grobe und rundliche Poren erscheinen.

In Abb. 37 ist die Porosität im Kern der gesinterten 15 mm-Würfel dargestellt. Analog zum Randbereich ist mit zunehmender Sintertemperatur bei einer Haltezeit von 30 min von 1270-30 hin zu 1360-30 eine Reduzierung der Porosität zu beobachten, deren Rundheit zunimmt. Während hier eine schrittweise Veränderung mit der Erhöhung der Sintertemperatur augenscheinlich wahrnehmbar ist, ähneln sich die Ergebnisse bei einer konstanten Sintertemperatur von 1300 °C und einer zunehmenden Haltezeit von 60 auf 180 min sehr. 1300-30 stellt die einzige Ausnahme mit sichtbar erhöhter Porosität im Vergleich zu längeren Haltezeiten dar. Der Zustand 1330-60 weist im Vergleich bei Haltezeiten unter 180 min augenscheinlich die geringste

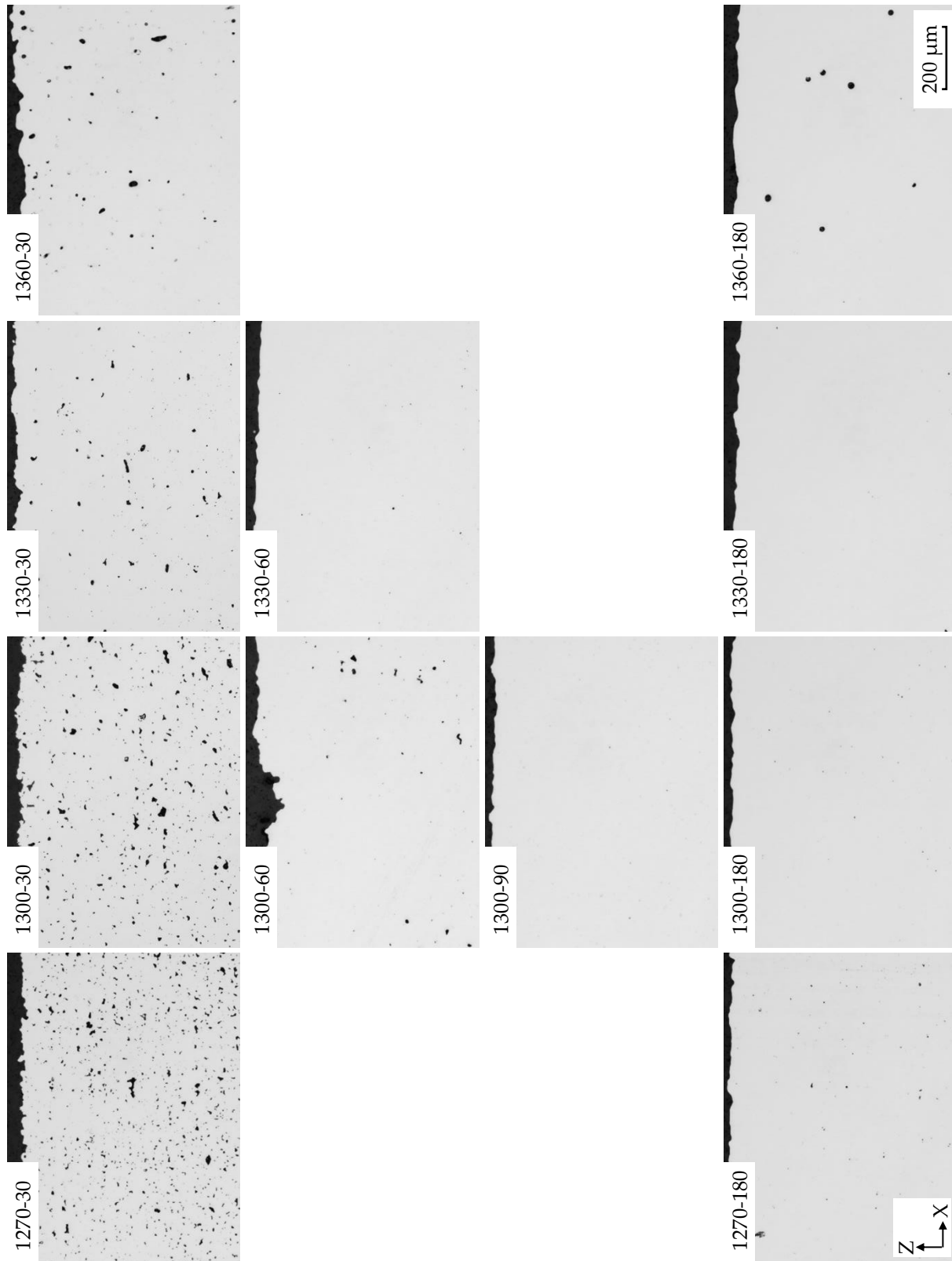


Abbildung 36: Ungeätzte Schlibfbilder der Randbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe

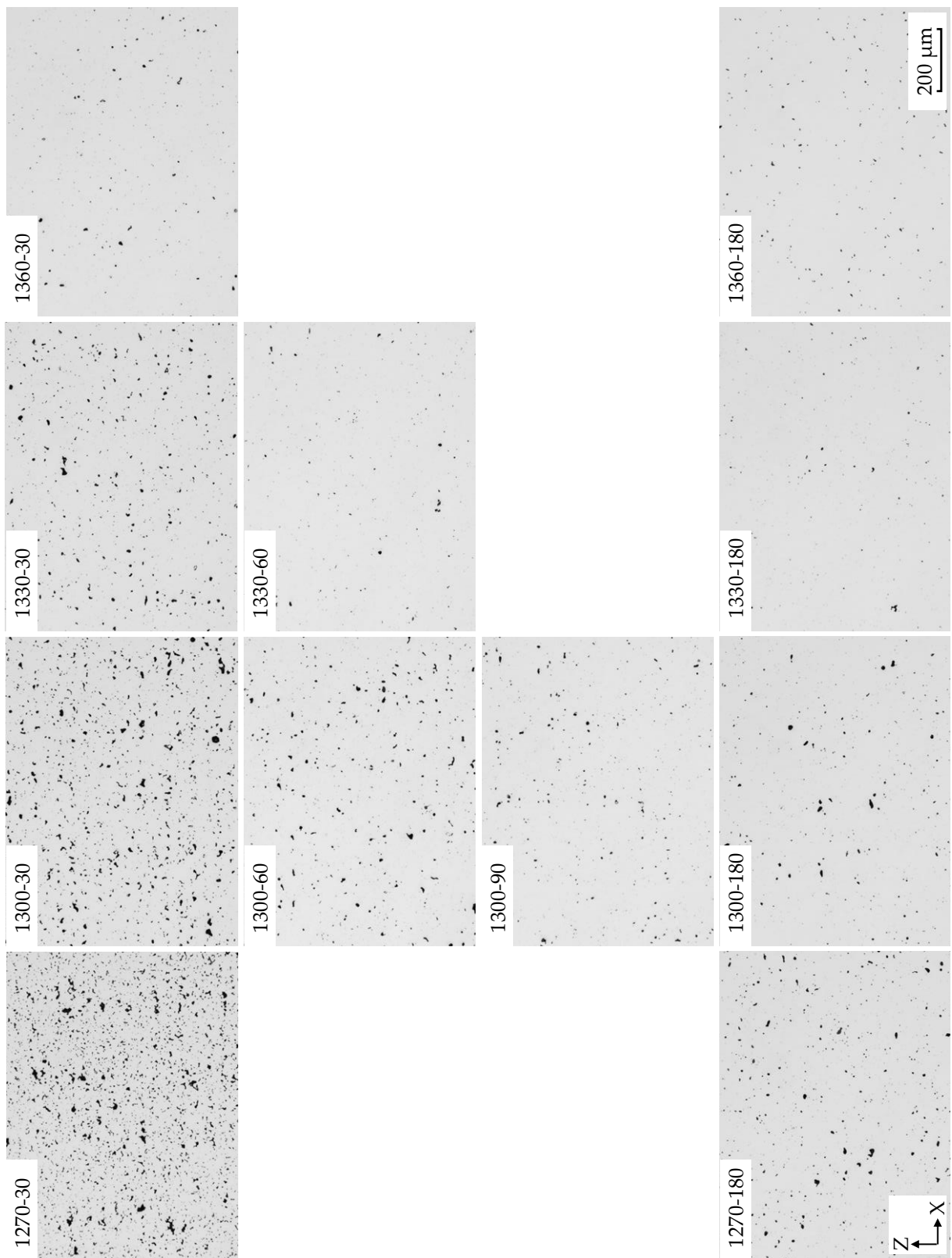


Abbildung 37: Ungeätzte Schliffbilder der Kernbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe

Porosität auf. Bei einer Haltezeit von 180 min ist ein vergleichbarer Trend der Reduzierung in Größe und Anzahl der Poren mit zunehmender Sintertemperatur erkennbar, wie bei einer Haltezeit von 30 min. Einziger Unterschied ist, dass 1330-180 einen Wendepunkt mit der geringsten Porosität darzustellen scheint. Die Porosität in 1360-180 wirkt gegenüber 1330-180 leicht erhöht.

Der Vergleich der Porositätsergebnisse von Rand und Kern (Abb. 36, 37) lässt mit Ausnahme der Sinterläufe 1360-30 und 1360-180 die Schlussfolgerung zu, dass der Randbereich eine geringere Porosität und damit eine höhere Sinterdichte als der Kernbereich der 15 mm großen Würfel aufweist.

Die Auswertung der Phasenverteilung, Korngröße und Kornform in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Haltezeit erfolgt analog der vorangegangenen Ergebnisse zur Porosität anhand von 15 mm-Würfeln mit der Unterscheidung zwischen Rand und Kern (Abb. 38, 39). Im Randbereich ist sowohl mit zunehmender Sintertemperatur als auch mit zunehmender Haltezeit ein Kornwachstum sowie eine Verschiebung der Phasenverteilung hin zu einem erhöhten δ -Ferrit-Anteil zu beobachten. Die Mikrostrukturen von 1360-30 und 1360-180 zeigen eine Extremform der beiden beschriebenen Effekte. Es bilden sich dort längliche Martensitkörner aus, welche durch eine netzwerkartige Matrix aus δ -Ferrit teils vollständig umschlossen werden.

Die Gefügaufnahmen der Kernbereiche zeigen ebenso wie die Randbereiche mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit ein Kornwachstum und eine Zunahme des δ -Ferrit-Anteils (Abb. 39). Auffällig ist zudem die fein verteilte Porosität in den Martensitkörnern, die mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit zwar abnimmt, generell aber höher ist als im Randbereich (Abb. 38). Die Extremform des starken Kornwachstums und der netzwerkartigen δ -Ferrit-Ausbildung bei 1360-30 und 1360-180 ist im Kern, im Gegensatz zum Randbereich, nicht zu finden.

Für die Sinterläufe 1270-30, 1360-30 und 1330-60 wird exemplarisch der Vergleich der Porosität unterschiedlich großer Würfelproben im Rand- und Kernbereich durchgeführt. Bei 1270-30 ist festzustellen, dass sich die Porosität sowohl im Rand- als auch im Kernbereich bei den verschiedenen untersuchten Würfelgrößen unterscheidet (Abb. 40). Während der Randbereich dichter erscheint als der Kern, ist im Kern eine mit der Würfelgröße zunehmende Porosität erkennbar. Der Vergleich des 5 mm-Würfels mit dem 15 mm-Würfel zeigt diesen Trend ebenso für den Randbereich, wobei der 10 mm-Würfel in dieser Darstellung die geringste Porosität aufweist. Mit Abnahme der augenscheinlich erkennbaren Porosität nimmt einerseits die Größe der Poren ab und andererseits die Rundheit zu. Die ungeätzten Schiffe des Sinterlaufs 1360-30 (Abb. 41) zeigen hinsichtlich der Porosität ein sich von 1270-30 deutlich unterscheidendes Bild. Einerseits liegt die Größe der Poren bei 1360-30 sichtbar deutlich über jener der Poren bei 1270-30, andererseits ist auch die Form der Poren vergleichsweise rund. Diese Feststellung gilt für alle in Abb. 41 dargestellten Bereiche, wobei die Porosität hier mit zunehmender Würfelgröße tendenziell abnimmt – am Rand wie auch im Kern. Der Porositätsgradient von Rand zu Kern und abhängig von der Würfelgröße zeigt die höchste Porosität beim 5 mm-Würfel im Randbereich, während der Kernbereich des 15 mm-Würfels die geringste Porosität aufweist.

Beim Vergleich der Porosität in den unterschiedlichen Würfelgrößen des Sinterlaufs 1330-60 sind augenscheinlich keine Unterschiede erkennbar. Dies gilt sowohl für den Rand als auch für den Kernbereich, wobei die Porosität im Kern bei allen Würfelgrößen etwas höher ist.

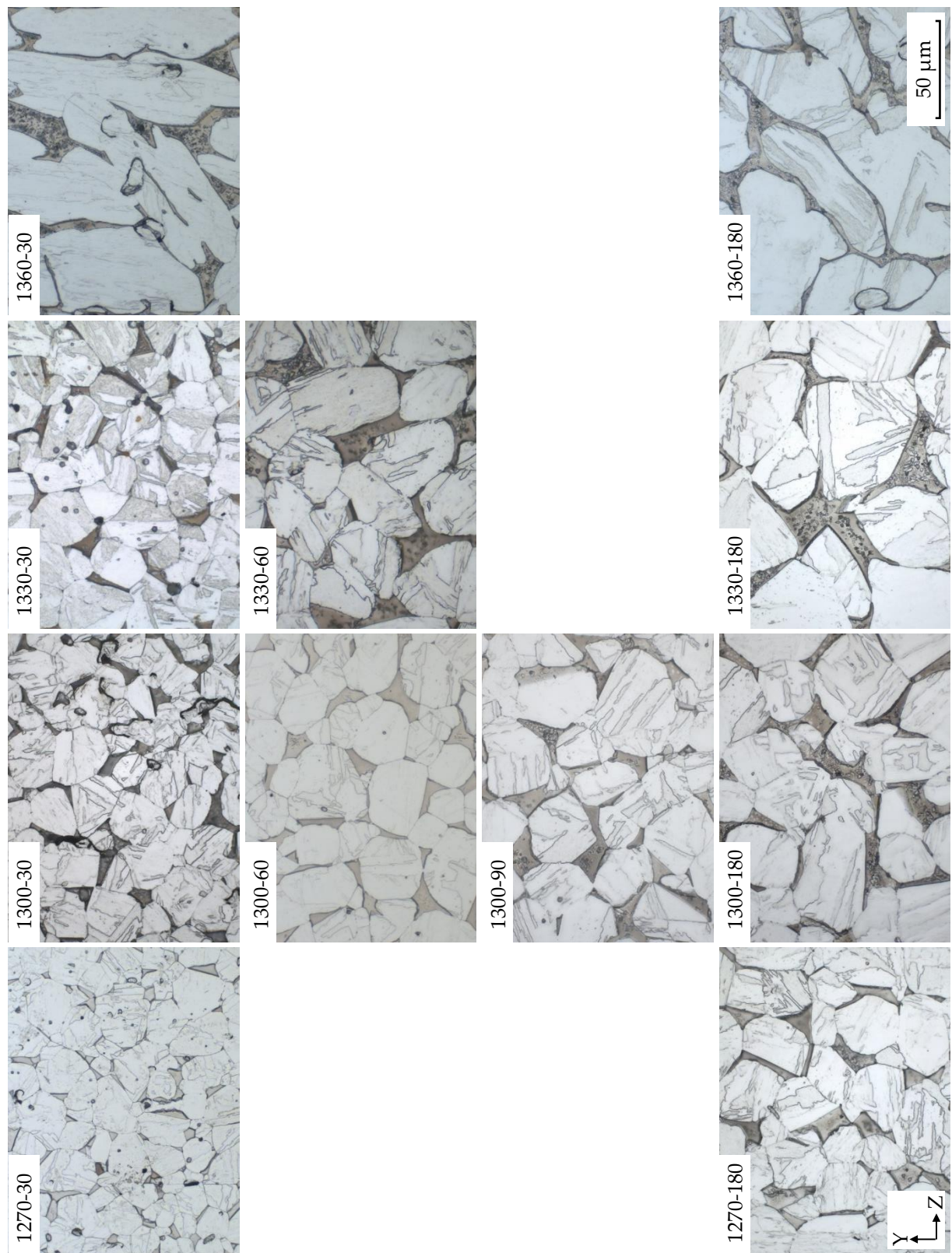


Abbildung 38: Geätzte Schlifffilder der Randbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe

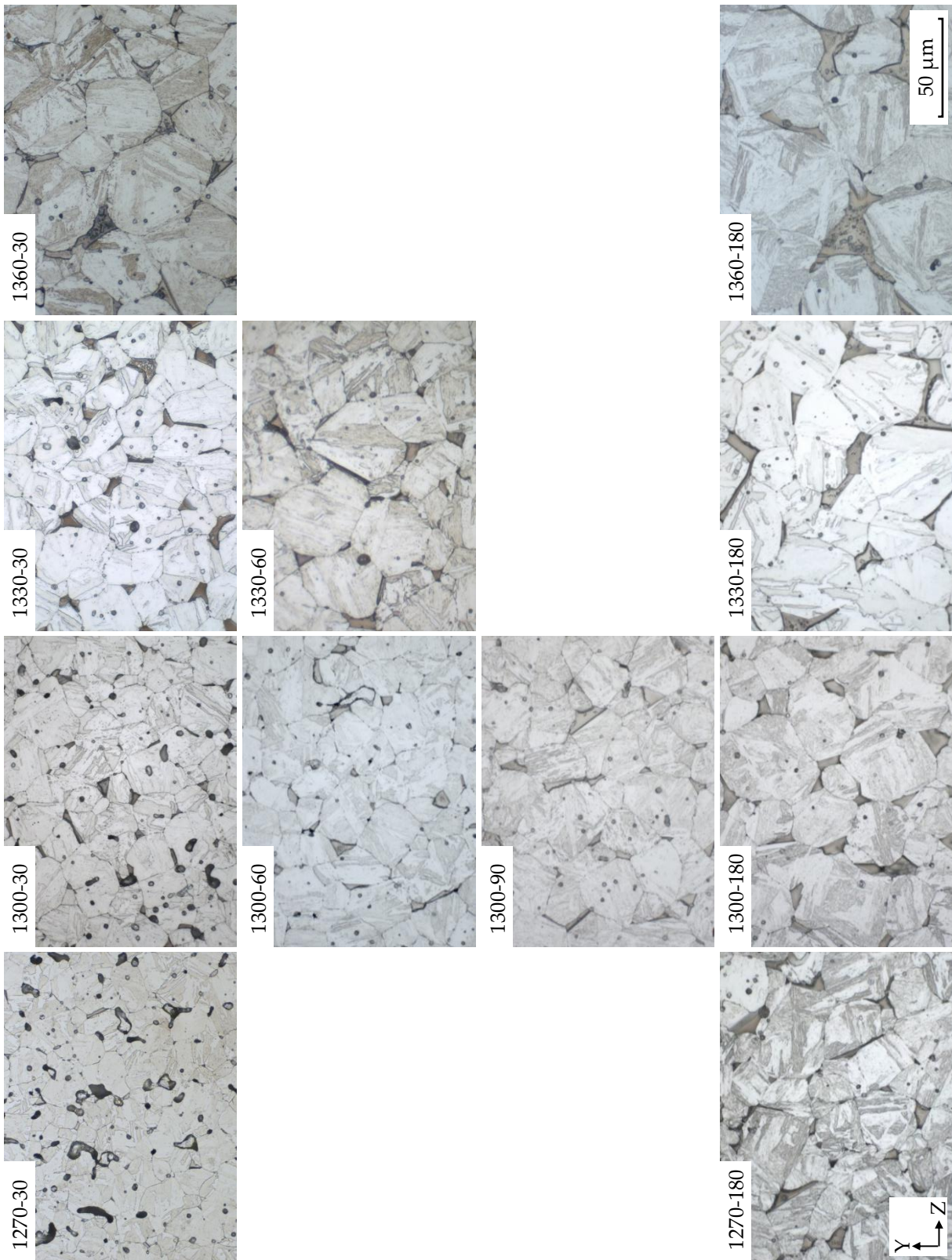


Abbildung 39: Geätzte Schlißbilder der Kernbereiche von 15 mm-Würfeln aller Sinterläufe

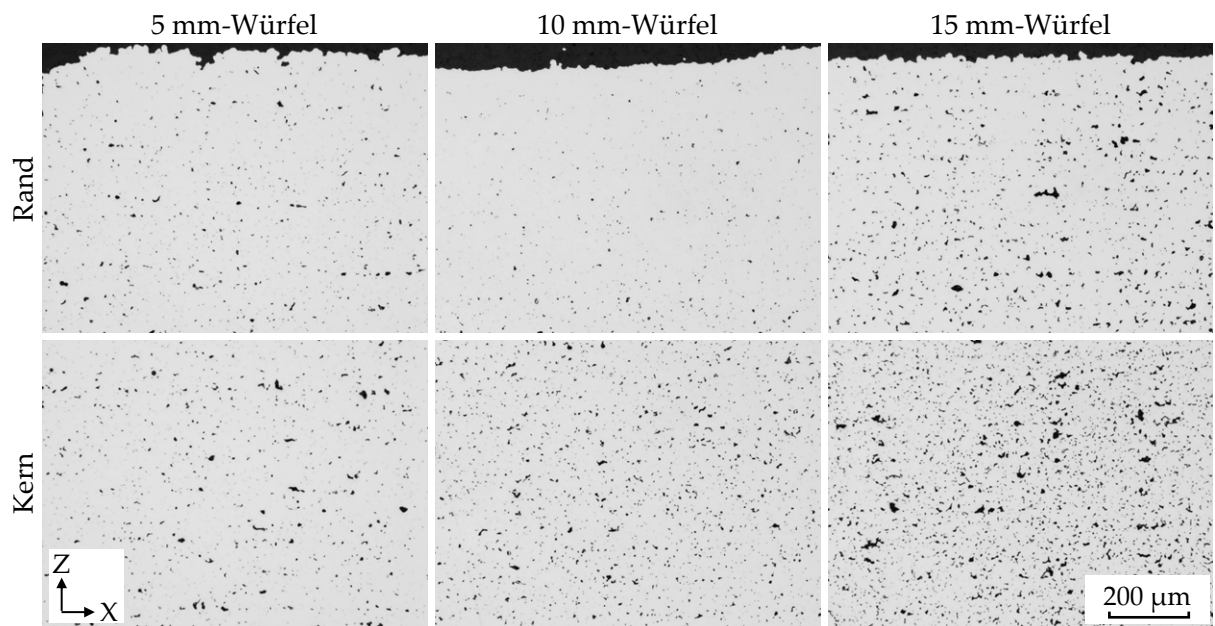


Abbildung 40: Ungeätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1270-30, Rand und Kern

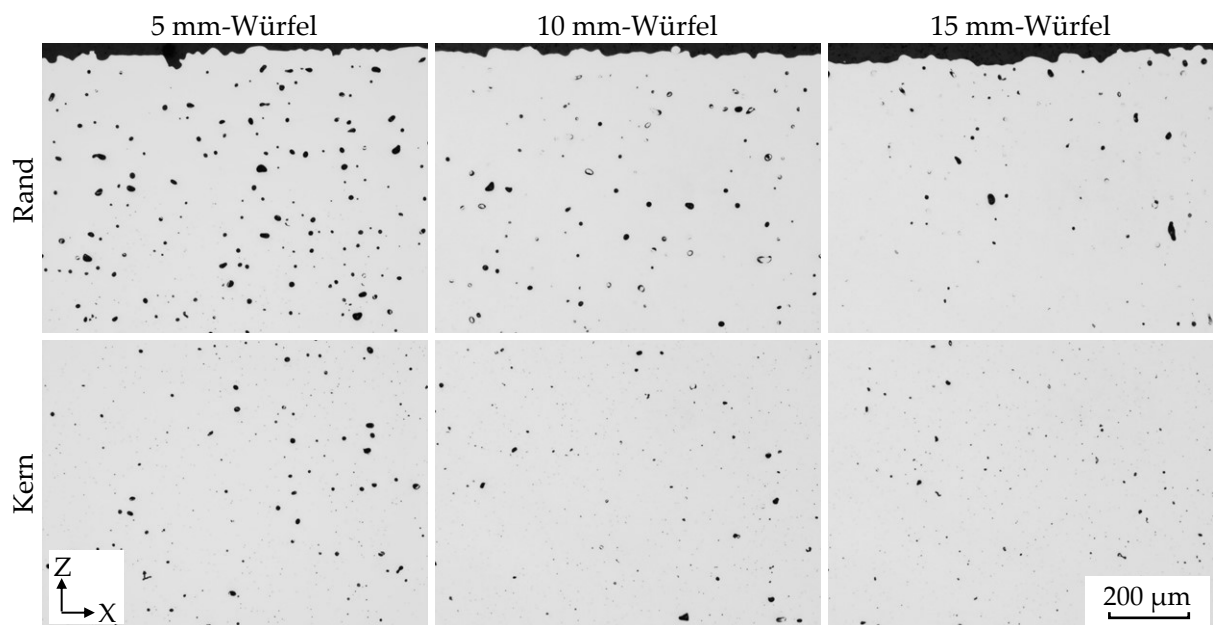


Abbildung 41: Ungeätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1360-30, Rand und Kern

Ein Porositätsgradient scheint folglich eher ortsabhängig innerhalb der Proben vorzuliegen als in Abhängigkeit der Probengröße. Gegenüber der Ergebnisse der Sinterläufe 1270-30 und 1360-30 ist die Porengröße bei 1330-60 deutlich geringer, sodass über die Porenform bei gleicher Vergrößerungsstufe keine Aussage möglich ist.

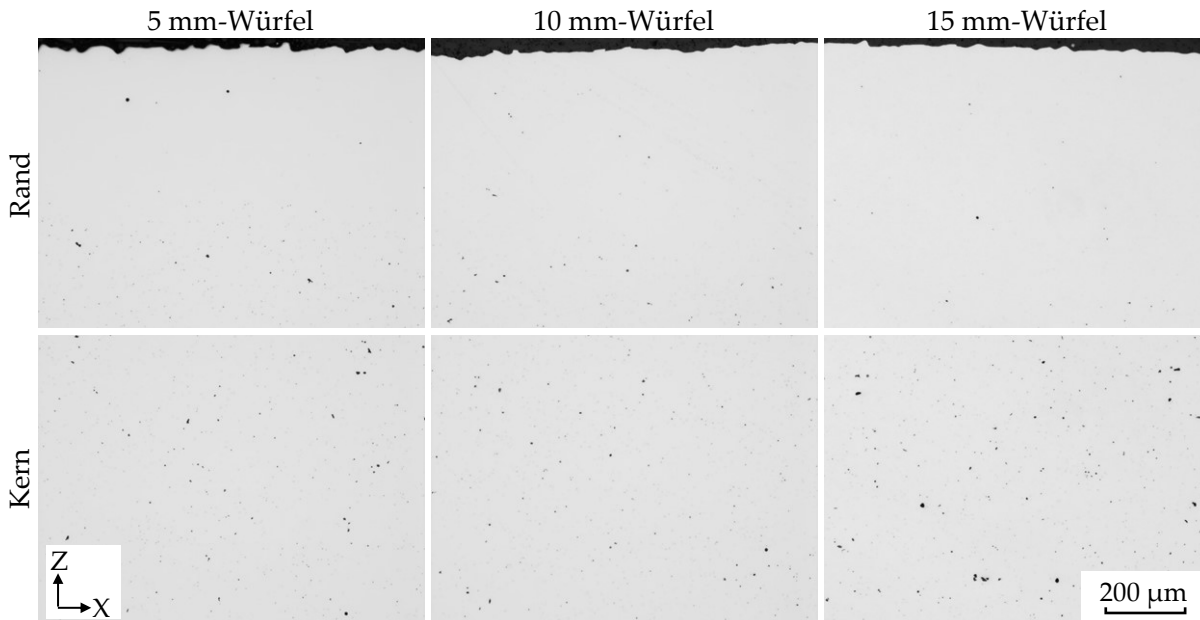


Abbildung 42: Ungeätzte Schlibfbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1330-60, Rand und Kern

Der Einfluss der Probengröße auf den δ -Ferrit-Anteil, die Korngröße und Kornform wird exemplarisch für 1360-30, 1330-60 und 1300-90 für den Rand- und Kernbereich dargestellt. Bei 1360-30 zeigen die Randbereiche aller Würfelgrößen das bereits beschriebene Phänomen des enormen Kornwachstums des Martensits in Verbindung mit der Ausbildung eines δ -Ferrit-Netzwerks zwischen den abgerundeten, länglichen Körnern, die deutlich über $100\ \mu\text{m}$ lang sind (Abb. 43). Bei den 5 mm-Würfeln ist diese Art des Gefüges mit etwas kleineren Körnern auch im Kernbereich zu finden, während die Kernbereiche des 10 mm- und 15 mm-Würfels ein Gefüge mit rundlichem, deutlich kleinerem Martensitkorn und vergleichsweise kleinen δ -Ferrit-Bereichen aufweisen. Die Übersichtsaufnahmen des 10 mm-Würfels der Zustände 1360-30 und 1360-180 in Abb. 44 visualisieren die scheinbare Ausbreitung dieses Gefüges vom Rand zum Kern hin bei einer Sinterterperatur von $1360\ \text{°C}$. Eine Erhöhung der Haltezeit von 30 min (Abb. 44 a) auf 180 min (Abb. 44 b) bewirkt die Ausbreitung des Gefüges bis in den Kern des 10 mm-Würfels. Der 5 mm-Würfel zeigt bereits bei einer Haltezeit von 30 min ein solches Gefüge im Kern, während dieses beim 15 mm-Würfel auch nach 180 min Haltezeit noch nicht festzustellen ist. Für das Gefüge der Zustände 1330-60 und 1300-90 gilt unabhängig von der Würfelgröße ebenso wie für 1360-30, dass ein merklicher Korngrößenunterschied zwischen Rand und Kern entsteht, wobei bei 1330-60 kaum Unterschiede in der Kornform erkennbar sind. Die Ausprägung des Unterschieds in der Korngröße zwischen Rand und Kern steigt mit zunehmender Würfelgröße. Gleiches gilt für den δ -Ferrit-Anteil.

Für die Zustände 1360-30, 1330-60 und 1300-90 ist festzuhalten, dass sowohl die Korngröße als auch der Anteil des δ -Ferrits mit zunehmender Probengröße als auch steigender Distanz zum

Rand der Proben abnimmt.

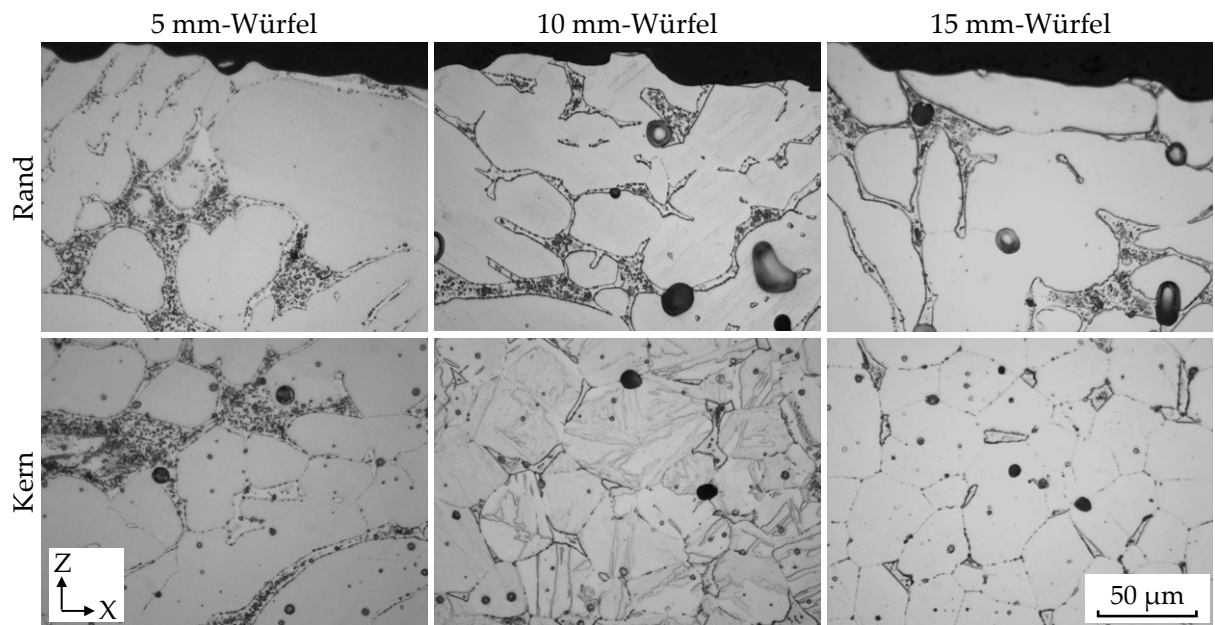


Abbildung 43: Geätzte Schlifffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1360-30, Rand und Kern

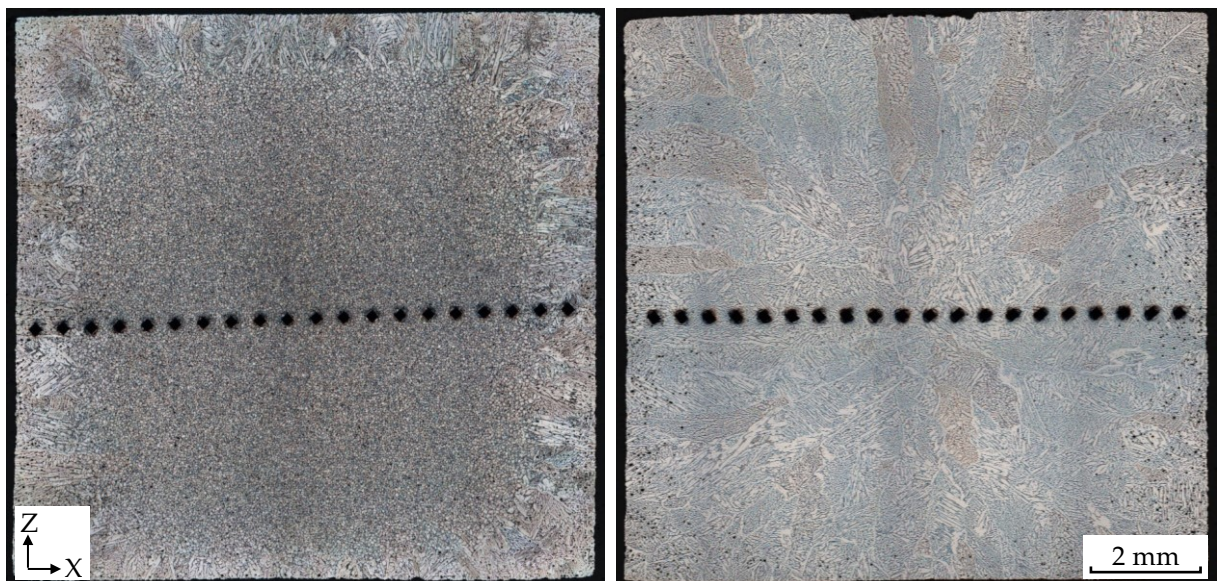


Abbildung 44: Übersichtsaufnahmen geätzter Schlitze von 10 mm-Würfeln der Zustände 1360-30 (links) und 1360-180 (rechts); die horizontale, gepunktete Linie stellt eine Reihe von Härteeindrücken (HV10) dar.

Mittels Elementkarten wird die lokale Verteilung der Legierungselemente Cr, Ni, Cu, Si und O exemplarisch an 15 mm-Würfeln der Zustände 1330-60 und 1360-30 ersichtlich (Abb. 47, 48). Beide Sinterzustände zeigen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen δ -Ferrit und Martensit, unabhängig vom Ort der Untersuchung (Rand/Kern). Während der Martensit reich an Ni und Cu sowie arm an Cr erscheint, gilt für den δ -Ferrit das Gegenteil.

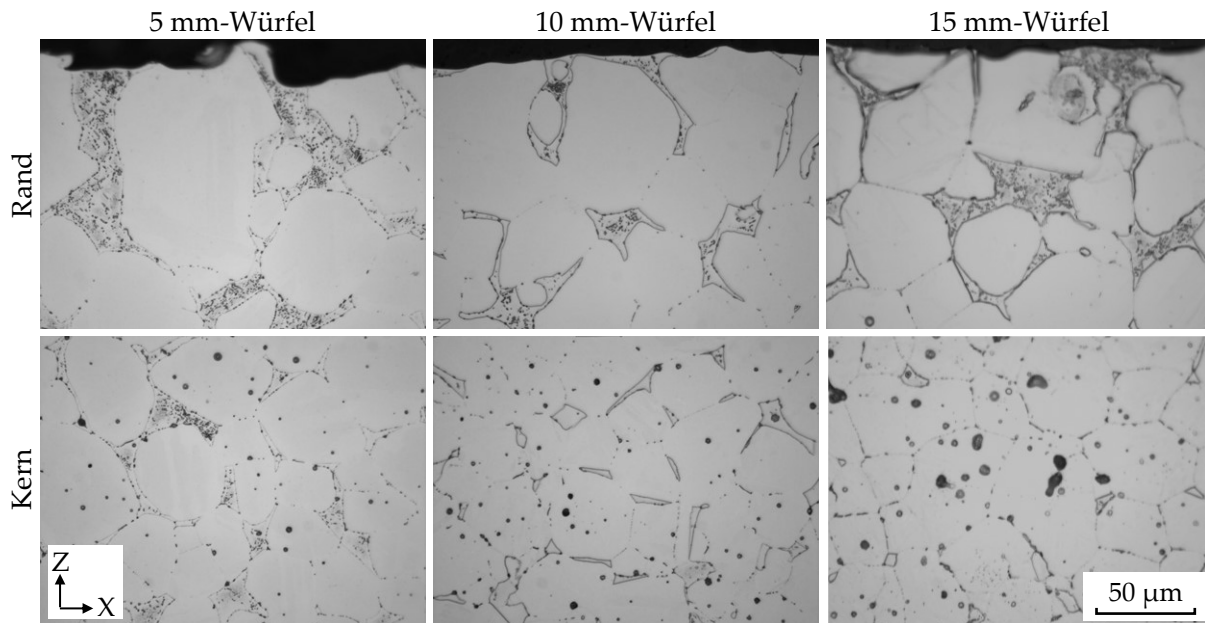


Abbildung 45: Geätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1330-60, Rand und Kern

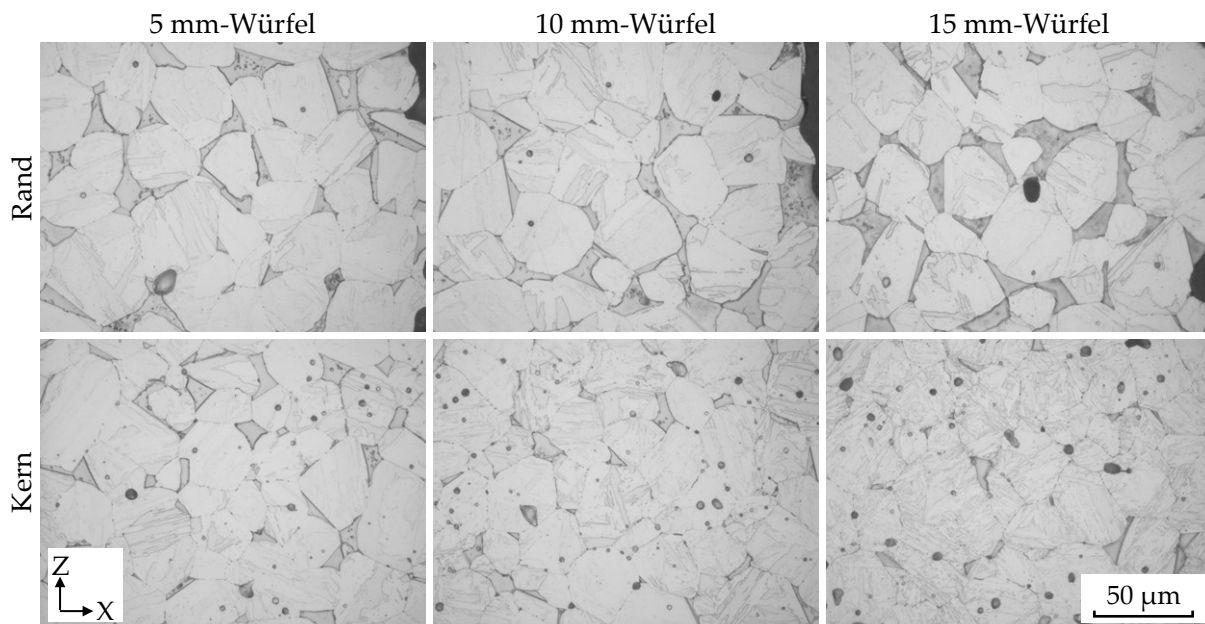


Abbildung 46: Geätzte Schliffbilder der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel des Zustands 1300-90, Rand und Kern

In einigen als Poren identifizierten Bereichen sind lokal häufig der O- sowie der Si-Gehalt erhöht (gelbe Pfeilmarkierungen in Abb. 47 und Abb. 48).

Die quantitative lokale chemische Zusammensetzung auf Basis von GDOES-Analysen zweier 15 mm-Würfel der Zustände 1330-60 und 1360-180 ist für die Elemente C, Nb, Mn, Si, Cr, Ni und Cu in Abb. 49 dargestellt. Im C-Gehalt ist bei beiden Zuständen ein negativer Gradient vom Kern ($Z=0$ mm) zum Rand ($Z=7,5$ mm) hin erkennbar, wobei der absolute C-Gehalt bei 1330-60 mit 0,014–0,044 % höher liegt als bei 1360-180 mit 0,008–0,030 % (Abb. 49 a, b).

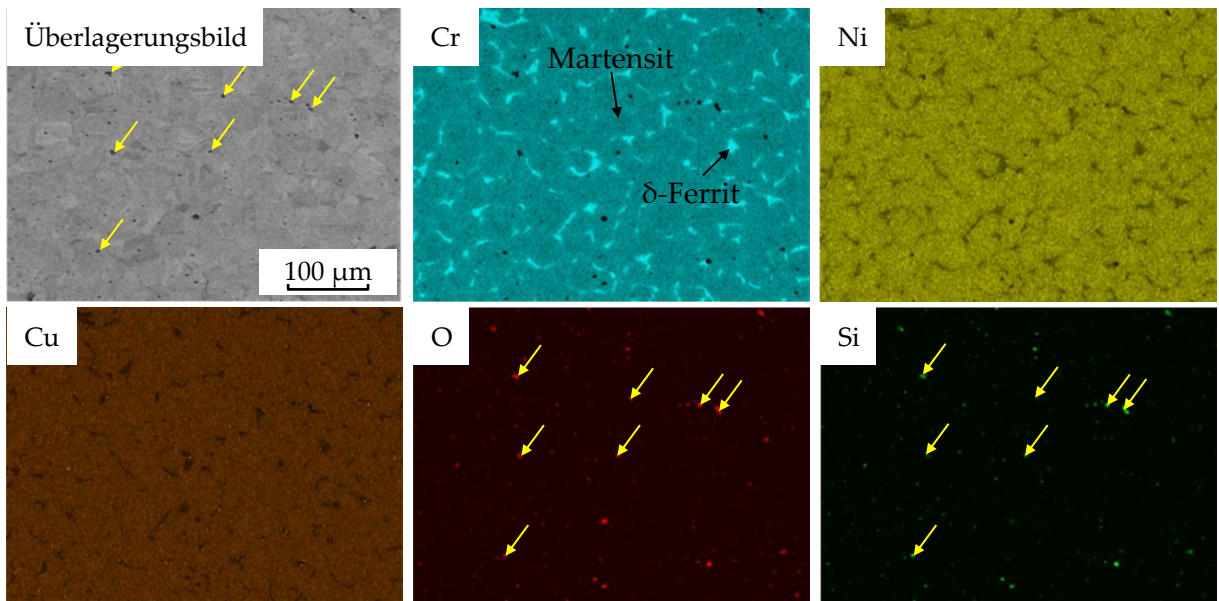


Abbildung 47: Elementkarten des Kernbereichs eines 15 mm-Würfels des Zustands 1330-60; die gelben Pfeile markieren Orte lokal erhöhter O- und Si-Gehalte.

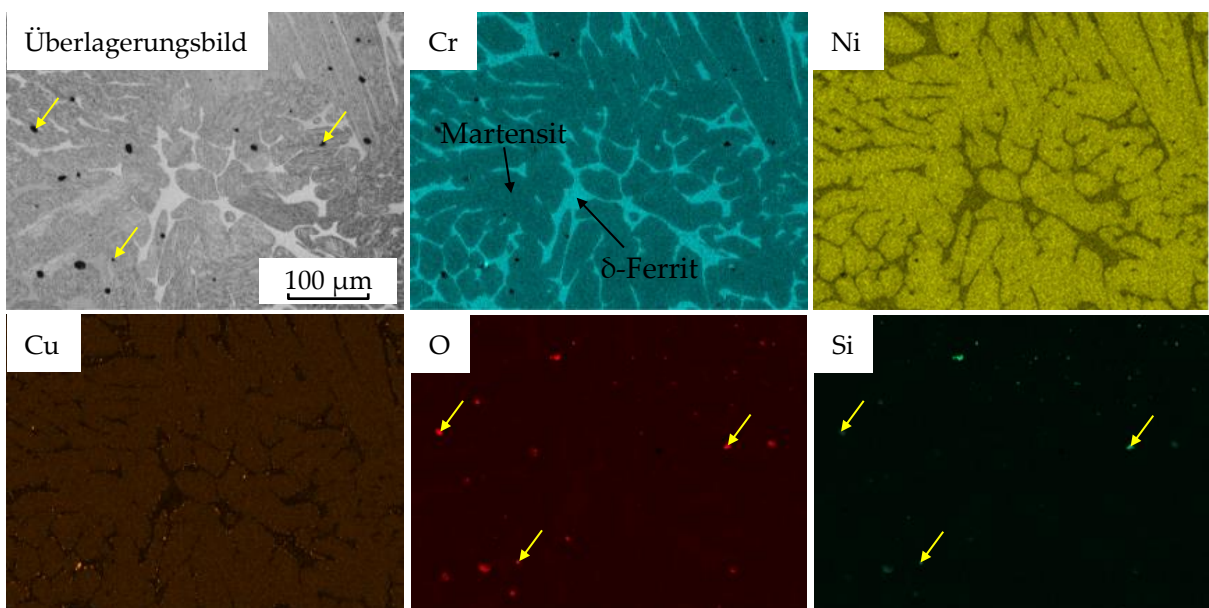


Abbildung 48: Elementkarten des Randbereichs eines 15 mm-Würfels des Zustands 1360-30; die gelben Pfeile markieren Orte lokal erhöhter O- und Si-Gehalte.

Die Gehalte von Si, Ni und Mn zeigen zwischen $Z=0-6$ mm annähernd konstante Verläufe mit einem Anstieg unterschiedlicher Ausprägung am Rand für 1330-60 und 1360-180. Beim Cr-Gehalt sind für 1330-60 größere Schwankungen (15,9–18,0 %) festzustellen als bei 1360-180 (16,2–17,4 %). Die Ergebnisse beider Sinterläufe deuten im Randbereich auf eine Abnahme des Cr-Gehalts hin, wobei das Maximum außermittig der Proben liegt. Mit Schwankungen zwischen 3,3 % und 4,2 % sind die Cu- und Ni-Gehalte unauffällig. Einzige Ausnahme stellt der Abfall von Cu am Rand der 1360-180 Probe von 4,1 % ($Z=6$ mm) auf 3,3 % ($Z=7,5$ mm) dar.

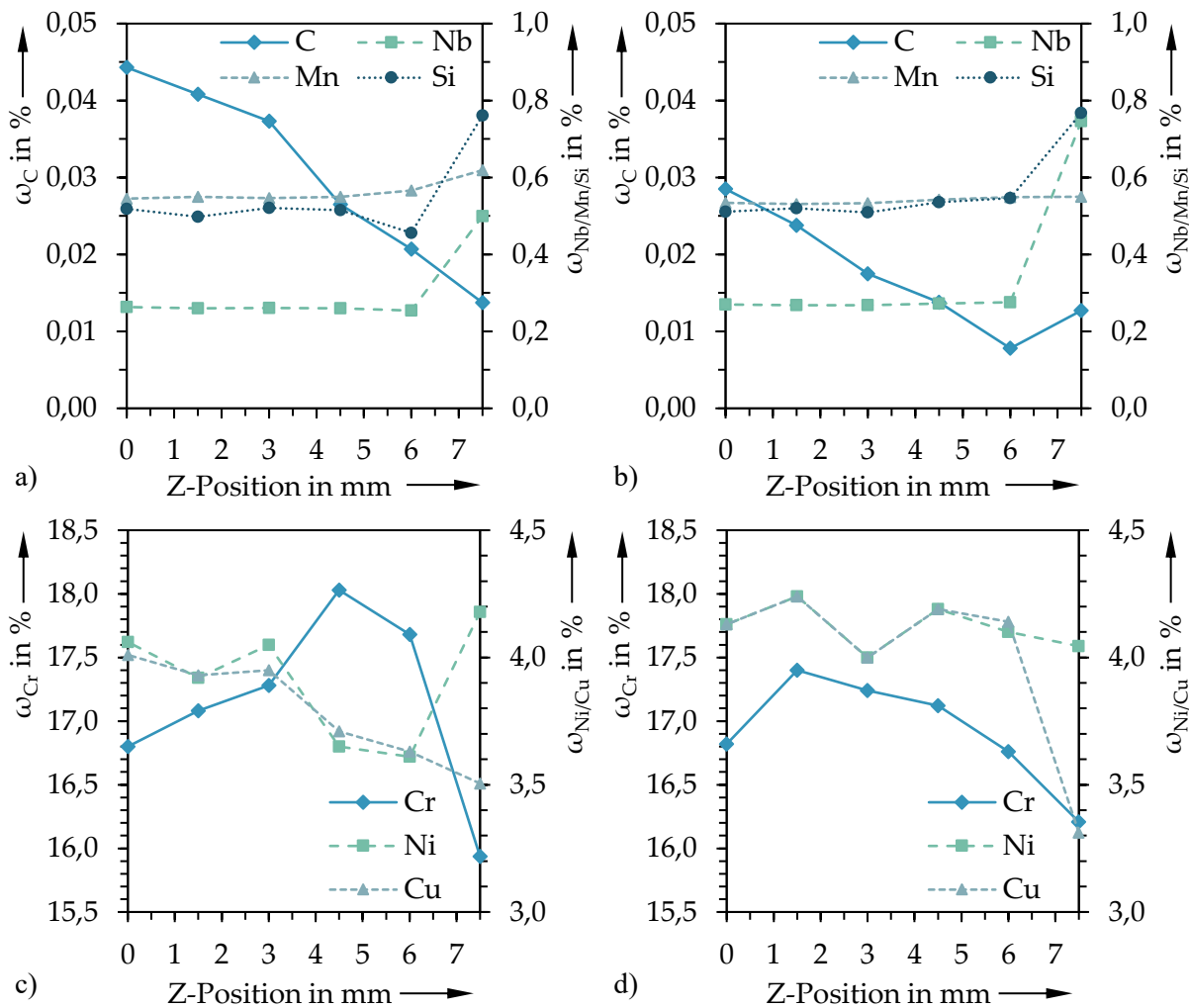


Abbildung 49: Lokale chemische Zusammensetzung entlang der Z-Richtung durch 15 mm-Würfel der Sinterläufe 1330-60 (a, c) und 1360-180 (b, d) von Kern (0 mm) bis Rand (7,5 mm)

Anhand von 15 mm-Würfeln der Zustände 1360-30, 1330-60 und 1300-90 wurde mittels EBSD-Untersuchungen im Rand- und Kernbereich eine vollständige krz-Gitterstruktur unabhängig von den Sinterparametern und der Probengröße nachgewiesen. Abb. 50 zeigt repräsentative Ausschnitte sowohl für das feinkörnige Gefüge im Kern einer 1330-60-Probe (links), als auch für das grobkörnige Gefüge im Randbereich einer 1360-30-Probe (rechts).

5.2.3 Mechanische Eigenschaften im gesinterten Zustand

Der Einfluss der Sintertemperatur (T_S) und Haltezeit (t_S) auf die mechanischen Eigenschaften wurde mittels Härteprüfung nach Vickers (HV10) und Zugversuchen ermittelt. Abb. 51 zeigt die Härteprofile entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 15 mm-Würfeln untergliedert nach der Abhängigkeit von der Sintertemperatur bei 30 bzw. 180 min Haltezeit (Abb. 51 a bzw. Abb. 51 c) sowie der Abhängigkeit von der Haltezeit bei einer konstanten Sintertemperatur von 1300 °C (Abb. 51 b).

Bei einer Haltezeit von 30 min (Abb. 51 a) sind innerhalb des Experiments die deutlichsten

Härteunterschiede festzustellen. Mit steigender Sintertemperatur steigt die Härte von im Mittel 245 HV10 (1270-30) auf 353 HV10 (1360-30). Während die Streuung der Härte abhängig von der Z-Position bei 1270-30, 1300-30 und 1330-30 kleiner als 50 HV10 ist, liegt diese bei 1360-30 mit 86 HV10 deutlich höher. Auffällig ist, dass die Härte im Randbereich bei $Z = -7,5$ mm bis $Z = -6,5$ mm um 50 HV10 auf 283 HV10 abfällt. Zudem liegt das Härtemaximum bei 1360-30 im Gegensatz zu 1270-30, 1300-30 und 1330-30 in der Probenmitte.

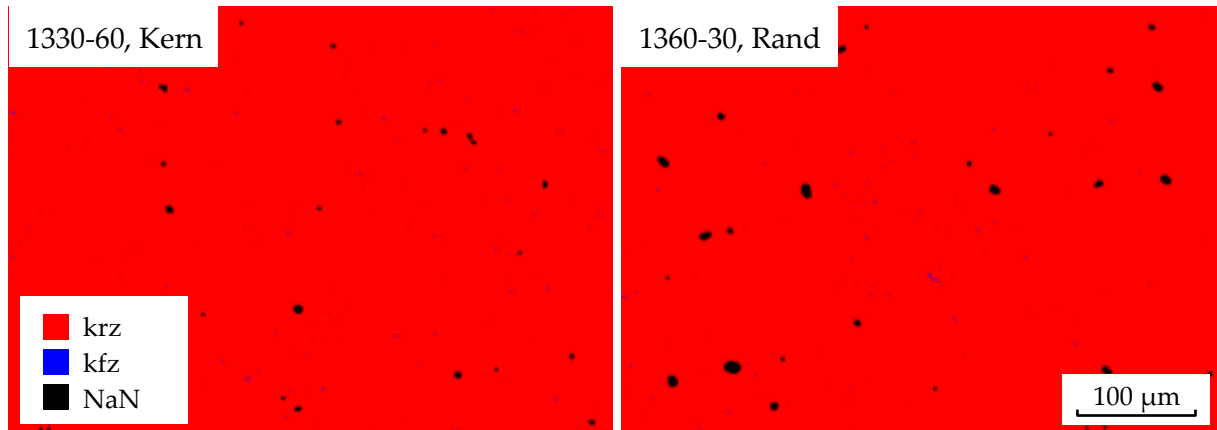


Abbildung 50: EBSD-Aufnahmen von 15 mm-Würfeln a) im Kernbereich (1330-60) und b) im Randbereich (1360-30)

Bei einer konstanten Sintertemperatur von 1300 °C (zuzüglich 1330-60) streut die Härte abhängig von der Haltezeit in geringerem Ausmaß (303–353 HV10, Abb. 51 b) als bei den Versuchen mit einer konstanten Haltezeit von 30 min und variiertter Sintertemperatur (Abb. 51 a). Während mit zunehmender Haltezeit von 1300-30 über 1300-60 eine deutliche Härtesteigerung stattfindet, liegt die Härte von 1300-90, 1300-180 und 1330-60 auf einem vergleichbaren Niveau. Das jeweilige Härtemaximum verschiebt sich mit zunehmender Haltezeit vom Rand zum Kern der Proben.

Bei einer Haltezeit von 180 min (Abb. 51 c) ist die Abhängigkeit der mittleren Härte von der Sintertemperatur mit 339–352 HV10 deutlich geringer im Vergleich zu den gleichen Sintertemperaturen bei nur 30 min Haltezeit (Abb. 51 a). Eine Erhöhung der Sintertemperatur führt bei 1300-180, 1330-180 und 1360-180 zu nahezu identischen Härteprofilen, wobei die geringste Sintertemperatur bei 1270-180 im Kern zu einem etwas weicherem Ergebnis führt.

Insgesamt ist bei den Proben der Sinterläufe 1300-90, 1300-180, 1330-60, 1330-180 und 1360-180 auffällig, dass die Härte von den Rändern zum Kern hin zunimmt und die Maxima stets mittig im Würfel liegen. Die im Mittel höchste Härte wird mit 353 HV10 bei 1360-30 und 1330-60 erreicht, wobei die geringste Streuung mit 23 HV10 bei 1300-60 auftritt.

Der Einfluss der Probengröße auf die Härte ist für die Sinterläufe 1270-30, 1360-30, 1300-90, 1330-60 und 1360-180 in Form von Härteprofilen für die 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abb. 52 dargestellt. Bei 1270-30 bringt der 5 mm-Würfel mit im Mittel 311 HV10 und maximal 320 HV10 die höchste Härte hervor. Die mittlere Härte und die Maxima des 10 mm-Würfels liegen knapp (305 HV10; 313 HV10) und beim 15 mm-Würfel deutlich darunter (245 HV10; 272 HV10). Dieser Trend einer mit zunehmender Probengröße abnehmenden Härte bestätigt sich bei Betrachtung der übrigen Sinterläufe nicht.

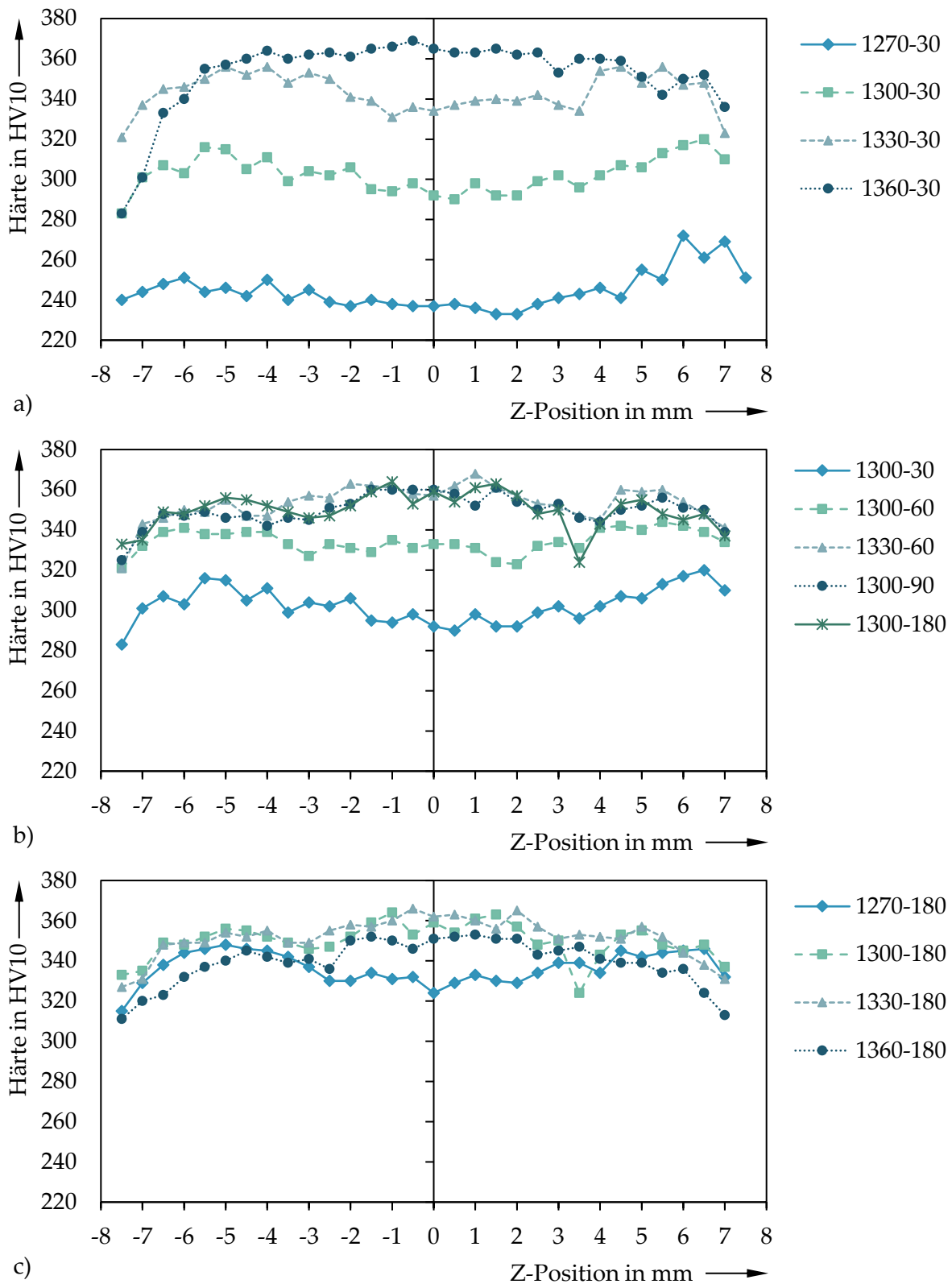


Abbildung 51: Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 15 mm-Würfeln abhängig von Sintertemperatur und Haltezeit

Während sich bei 1300-90 die Härteprofile aller Würfelgrößen auf einem vergleichbaren Härteniveau zwischen 320 HV10 und 360 HV10 befinden und diese Sinterparameter damit zu dem homogensten Ergebnis über alle Proben hinweg führen, liegt die Härte der 5 mm-Würfel bei den Sinterläufen 1360-30, 1330-60 und 1360-180 gegenüber den 10 mm- und 15 mm-Würfeln niedriger. Mit Ausnahme des Sinterlaufs 1270-30 sind auch bei dieser Auswertung die Härtemaxima stets mittig zu finden.

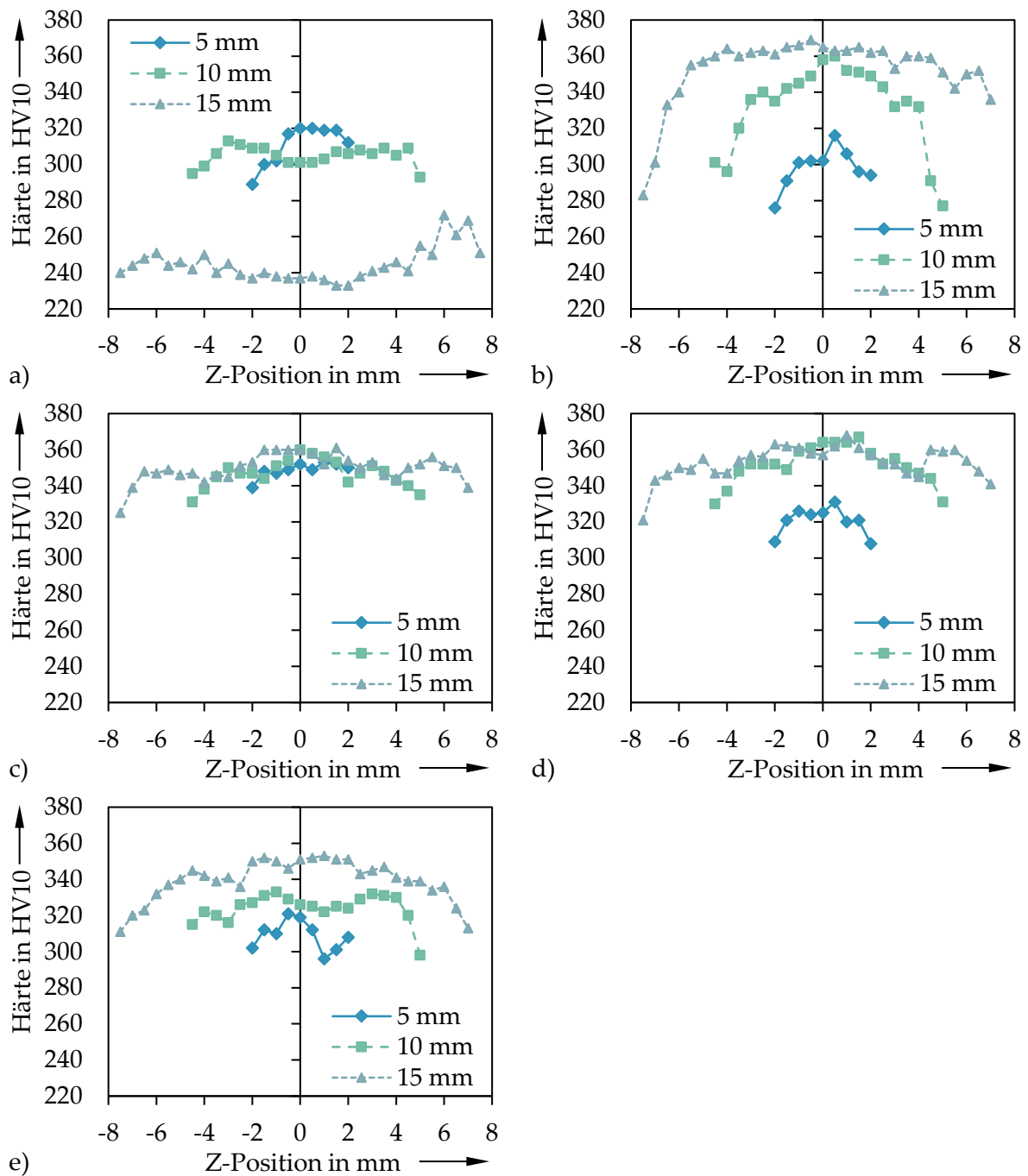


Abbildung 52: Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln der Zustände a) 1270-30, b) 1360-30, c) 1300-90, d) 1330-60 und e) 1360-180

In Abb. 53 ist die Abhängigkeit der Zugfestigkeit (R_m), der Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und der Bruchdehnung (A_4) von der Sinter Temperatur und Haltezeit dargestellt. Alle Ergebnisse entstammen der Prüfung von PM-Zugproben aus BJ1 (Abb. 25, Tab. 9). Die Zugfestigkeit erreicht minimal 899 MPa (1270-30) und maximal 1070 MPa (1330-60), während für die Dehngrenze und die Bruchdehnung 545 – 721 MPa (1330-60/1330-180) bzw. 2,8 – 4,3 % (1360-180/1270-180) erreicht werden.

Bei einer konstanten Haltezeit von 30 min steigt die Zugfestigkeit mit zunehmender Sinter Temperatur von 1270-30 (899 MPa) bis 1330-30 (1045 MPa) und fällt bei 1360-30 schließlich ab (979 MPa). Während die Bruchdehnung bei einer Haltezeit von 30 min mit zunehmender Sinter Temperatur tendenziell geringfügig zunimmt (3,1 – 3,7 %), ist für die Dehngrenze kein eindeutiger Trend erkennbar. Der Vergleich der Sinterläufe mit einer Haltezeit von 180 min zeigt analog zu 30 min Haltezeit zunächst eine Steigerung der Zugfestigkeit von 1270-180 (1012 MPa) auf 1300-180 (1046 MPa), bevor diese über 1330-180 zu 1360-180 wieder abnimmt (960 MPa). Die Erhöhung der Haltezeit führt teils zu einer Erhöhung und teils zu einer Abnahme der Zugfestigkeit. Während bei einer Sinter Temperatur von 1270 °C die Erhöhung der Haltezeit von 30 auf 180 min eine Steigerung der Zugfestigkeit von 899 auf 1012 MPa bewirkt, wird bei 1300 °C und 1330 °C ein Maximum von 1050 MPa bzw. 1070 MPa überschritten, woraufhin die Zugfestigkeit abnimmt. Bei 1360 °C resultiert die Erhöhung der Haltezeit von 30 auf 180 min in einer geringfügigen Abnahme der Zugfestigkeit von 976 auf 960 MPa. In Abhängigkeit der Haltezeit nimmt mit der Zugfestigkeit stets auch die Bruchdehnung zu bzw. ab, wobei die Schwankungen mit weniger als 1,5 % gering sind. Die Dehngrenze zeigt keinerlei Abhängigkeit der Haltezeit.

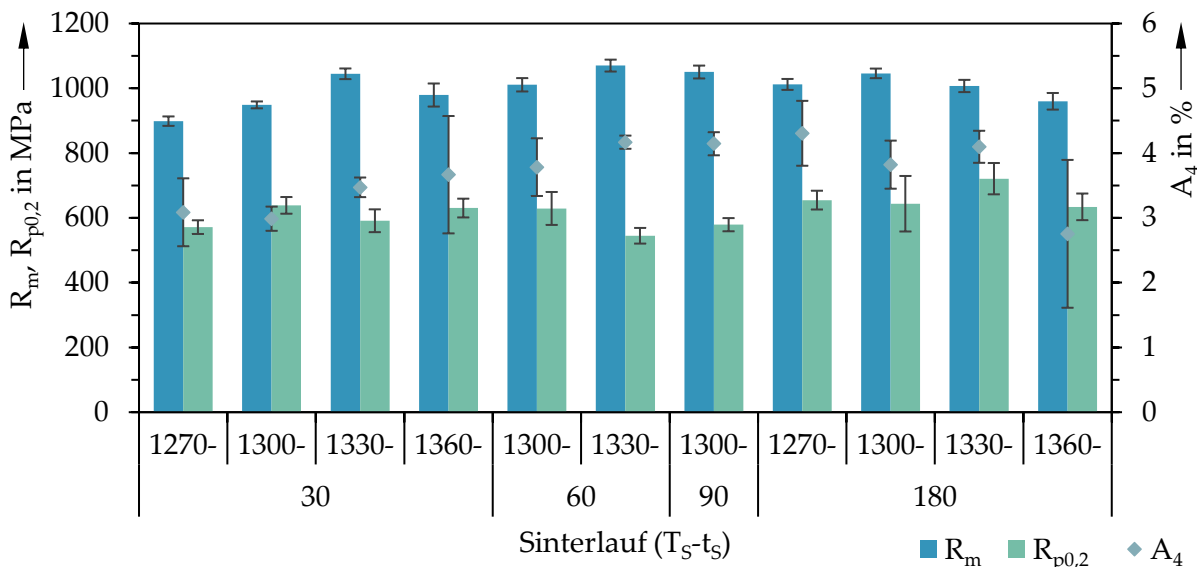


Abbildung 53: Zugfestigkeit (R_m), Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und Bruchdehnung (A_4) in Abhängigkeit der Sinter Temperatur (T_S) und Haltezeit (t_S); Proben typ: PM-Zugprobe

5.3 Konventionelle Wärmebehandlung H900

Eine konventionelle H900-Wärmebehandlung führt bei gesinterten (1300-90) Würfelproben abhängig von der Probengröße (5 mm, 10 mm, 15 mm) und vom Ort der Messung teils zur gewünschten Härtesteigerung und teils zu einer deutlichen Abnahme der Härte gegenüber des gesinterten Zustands (AS). Abb. 54 zeigt die Härteprofile der Untersuchung.

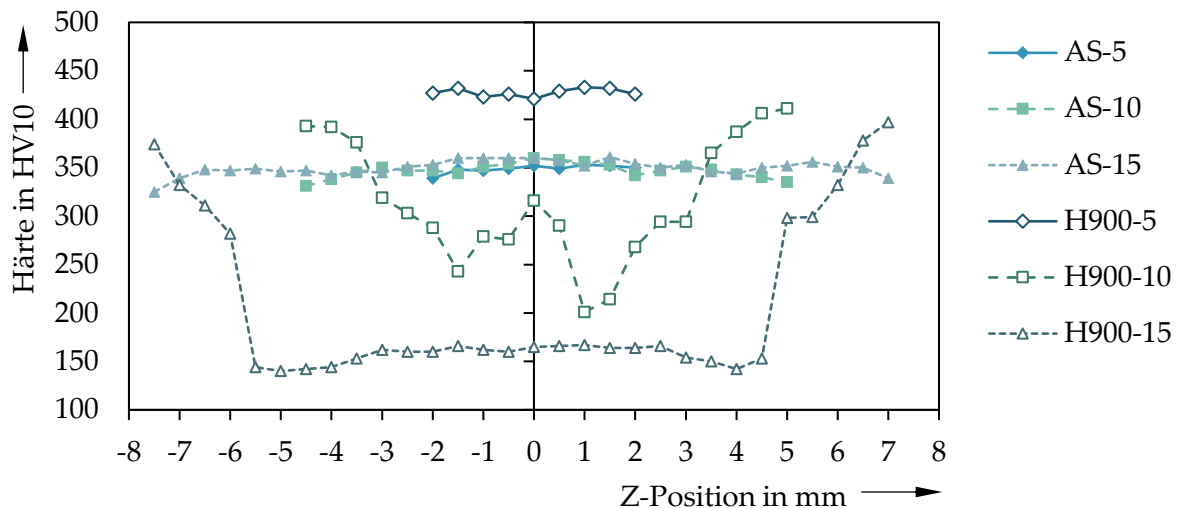


Abbildung 54: Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln im gesinterten (AS) und wärmebehandelten Zustand H900; Sinterlauf: 1300-90

Während die Härte des gesinterten Zustands bei allen drei Würfelgrößen vergleichsweise konstant auf einem Niveau von 325–361 HV10 liegt, zeigt der H900-Zustand bei den 10 mm- und 15 mm-Würfeln ausgeprägte Härtegradienten über den Querschnitt hinweg. In den Randbereichen erfahren die 10 mm- und 15 mm-Würfel eine Härtesteigerung auf maximal 411 HV10 (H900-10) bzw. 397 HV10 (H900-15), wohingegen die Härte zur Probenmitte hin auf bis zu 201 HV10 (H900-10) bzw. 140 HV10 (H900-15) abfällt. Beim 15 mm-Würfel ist zwischen $Z = -5,5$ mm und $Z = 4,5$ mm zudem ein Plateau geringer Härte von rund 150 HV10 ausgebildet. Der Härteverlauf des 5 mm-Würfels ist ähnlich konstant wie die Verläufe des gesinterten Zustands und steigt durch die Wärmebehandlung von im Mittel 349 HV10 (AS-5) auf 428 HV10 (H900-5) an. Dabei liegen die Schwankungen innerhalb der Würfel bei 14 HV10 (AS-5) bzw. 12 HV10 (H900-5).

5.4 Angepasste Wärmebehandlung H900* und H1150M*

Da die konventionelle Wärmebehandlung H900 nicht die gewünschte Härtesteigerung bewirkt, wurden im Zuge der Untersuchungen die angepassten Wärmebehandlungen H900* und H1150M* mit verlängertem Lösungsglühen und Tiefkühlen entwickelt.

5.4.1 Gefüge in den wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*

Abb. 55 und Abb. 56 zeigen das Gefüge der Zustände H900* und H1150M* für den Kern- und Randbereich von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln.

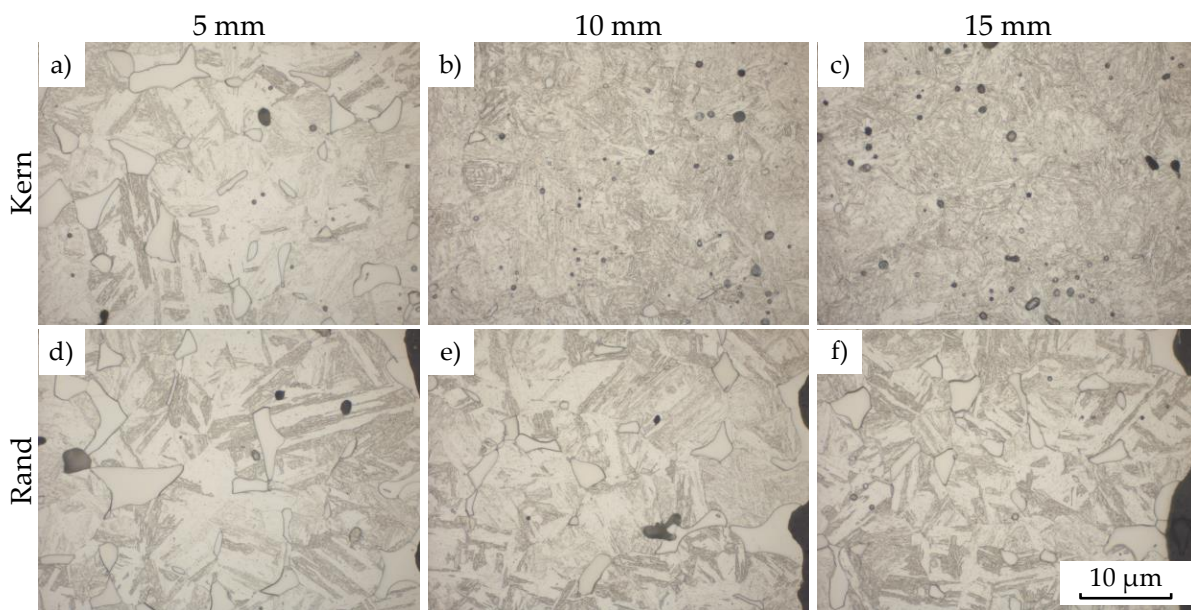


Abbildung 55: Geätzte Schliffbilder von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln des wärmebehandelten Zustands H900*, Rand und Kern

Im H900*-Zustand ist analog der vorangegangenen Sinteruntersuchungen einerseits eine mit zunehmender Würfelgröße zunehmende Porosität im Kern der Proben festzustellen, andererseits ist die Porosität aller Proben im Kern höher als am Rand. Auch bei der Phasenverteilung sind hinsichtlich des δ -Ferrit-Anteils keine Unterschiede zum gesinterten Zustand erkennbar (Abb. 46). Die Struktur des Martensits ist jedoch, abhängig vom Ort der Betrachtung und der Würfelgröße, unterschiedlich. Während im Randbereich aller Proben sowie im Kern des 5 mm-Würfels eine grobnadelige Martensitstruktur vorliegt, stellt sich im Kern der 10 mm- und 15 mm-Würfel ein feinnadeliges Gefüge ein. Korngrenzen sind bei der gewählten Präparationsmethode und dem Erscheinen der nadeligen Struktur nicht mehr zu identifizieren, weshalb keine Aussage bezüglich eines möglichen Kornwachstums getroffen werden kann. Das Gefüge des H1150M*-Zustands (Abb. 56) ähnelt dem des H900*-Zustands. Hinsichtlich Porosität und δ -Ferrit-Anteil sind keine Unterschiede festzustellen. Lediglich die lamellenartige Struktur des höher angelassenen Martensits zeugt von der unterschiedlichen Wärmebehandlung.

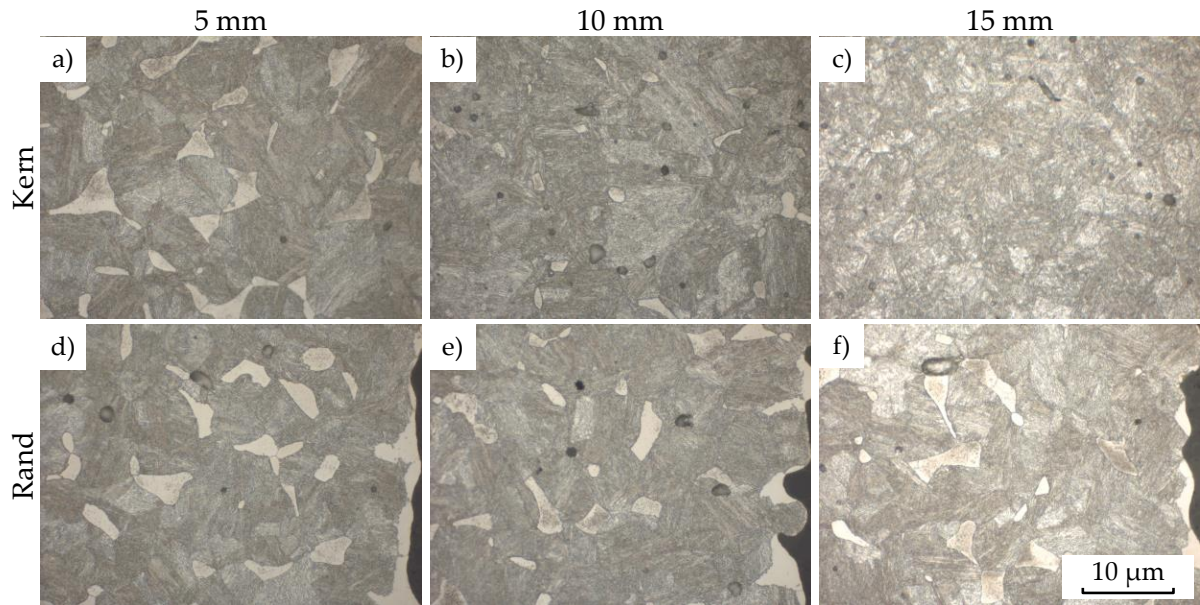


Abbildung 56: Geätzte Schlifffbilder von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln des wärmebehandelten Zustands H1150M*, Rand und Kern

5.4.2 Mechanische Eigenschaften in den wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*

Im Gegensatz zur konventionellen Wärmebehandlung H900 führt die angepasste Wärmebehandlung H900* relativ zum gesinterten Zustand (AS) bei allen Probengrößen über den gesamten Querschnitt hinweg zu einer Steigerung der Härte (Abb. 57).

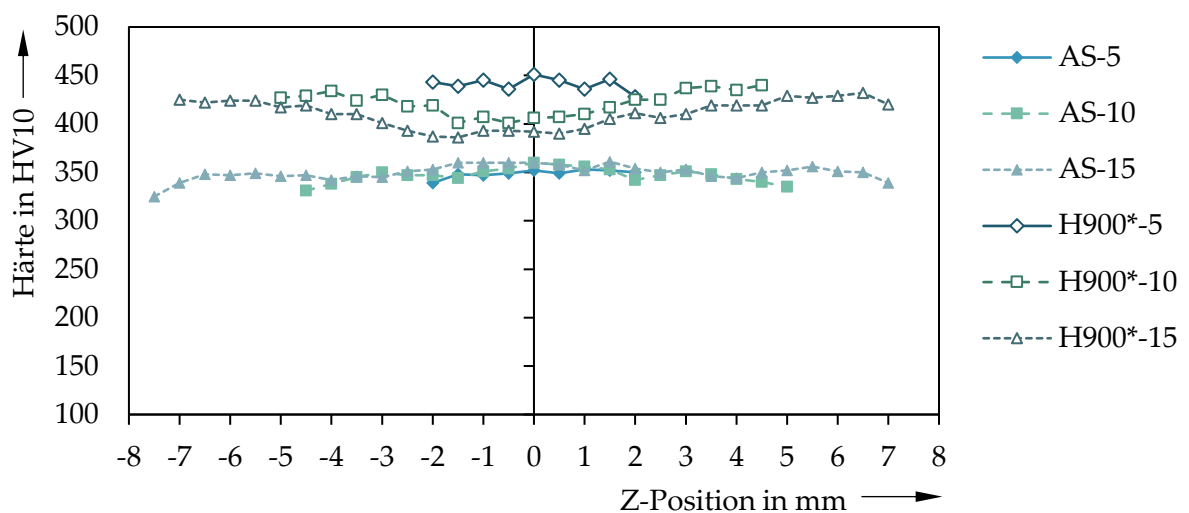


Abbildung 57: Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln im gesinterten (AS) und angepasst wärmebehandelten Zustand (H900*)

Auch die Schwankungen der Härte innerhalb der Proben liegen mit maximal 46 HV10 (H900*-15), 39 HV10 (H900*-10) und 23 HV10 (H900*-5) deutlich unter den Vergleichswerten der H900-

Wärmebehandlung (Abb. 54). Mit der Würfelgröße steigen die Unterschiede in der Härte, wobei die Tiefstwerte generell in der Probenmitte zu finden sind. Absolut betrachtet erreicht der 5 mm-Würfel mit im Mittel 441 HV10 vor dem 10 mm-Würfel mit 422 HV10 und dem 15 mm-Würfel mit 411 HV10 die höchste Härte. Auch die Härtesteigerung gegenüber des gesinterten Zustands des 5 mm-Würfels (92 HV10) übertrifft die des 10 mm- und 15 mm-Würfels (75 und 61 HV10).

Die angepasste Wärmebehandlung H1150M* führt relativ zum gesinterten Zustand (AS) zu einer Reduzierung der Härte aller Probengrößen (Abb. 58). Im Mittel fällt die Härte vom gesinterten (AS) zum wärmebehandelten Zustand (H1150M*) beim 5 mm-Würfel von 349 HV10 auf 282 HV10, beim 10 mm-Würfel von 347 HV10 auf 278 HV10 und beim 15 mm-Würfel von 350 HV10 auf 303 HV10. Die Schwankungen der Härte über den Querschnitt hinweg liegen mit 9 HV10, 25 HV10 und 56 HV10 (H1150M*-5, H1150M*-10, H1150M*-15) im Bereich der Schwankungen des gesinterten Zustands und nehmen mit der Würfelgröße zu. Der 15 mm-Würfel (H1150M*-15) zeigt die ausgeprägtesten Unterschiede mit einer abfallenden Härte von der Probenmitte (326 HV10) zum Rand hin (270 HV10), wohingegen die 5 und 10 mm-Würfel keinen Härtegradienten aufweisen.

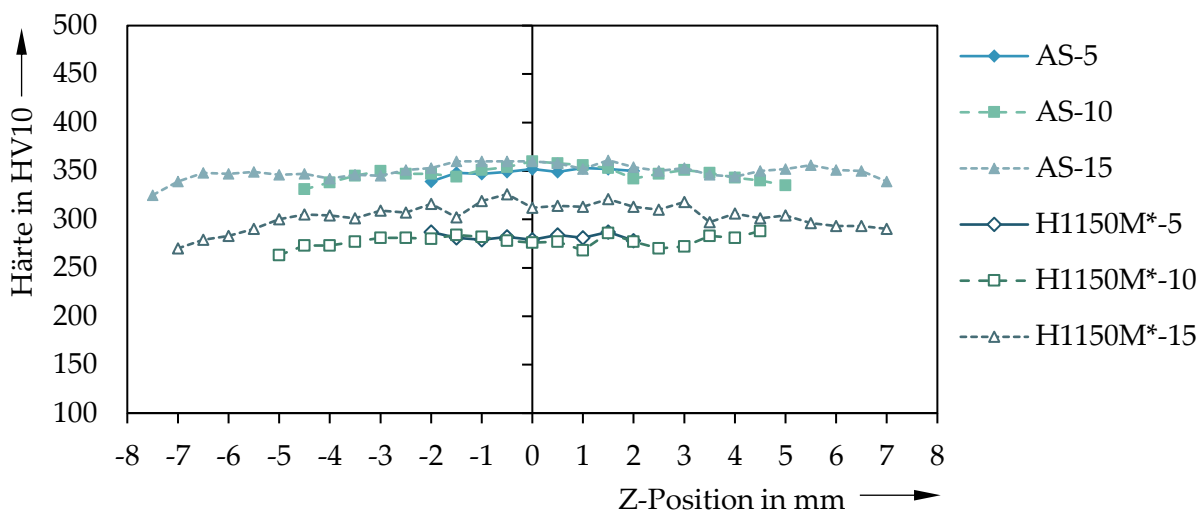


Abbildung 58: Härteprofile (HV10) entlang der Z-Richtung in der XZ-Ebene durch den Kern von 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln im gesinterten (AS) und wärmebehandelten Zustand (H1150M*)

In Abb. 59 sind die Zugfestigkeit (R_m), die Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und die Bruchdehnung (A_4) des gesinterten Zustands (AS) sowie der H900*- und H1150M*-Wärmebehandlungen auf Basis der drei Sinterläufe 1300-90, 1330-60 und 1360-180 dargestellt. Bei allen drei Sinterläufen führt die H900*-Wärmebehandlung zu einer Steigerung der Zugfestigkeit, der Dehngrenze und der Bruchdehnung. Während diese Steigerung bei der Zugfestigkeit zu Höchstwerten von 1235–1278 MPa führt, wird bei der Dehngrenze mit maximal 1060–1142 MPa mehr als eine Verdoppelung durch die H900*-Wärmebehandlung erreicht. Der deutlichste relative Anstieg ist bei der Bruchdehnung festzustellen, welche von 2,8–4,1 % auf 9,2–12,6 % erhöht wird (Abb. 59). Bei der H1150M*-Wärmebehandlung kommt es relativ zum gesinterten Zustand zu einer Reduzierung von Zugfestigkeit und Dehngrenze bei gleichzeitiger Erhöhung der Bruchdehnung

(Abb. 59). Letztere steigt von 2,8–4,1 % auf 18,6–20,1 %, wohingegen Zugfestigkeit und Dehngrenze um knapp ein Viertel abnehmen.

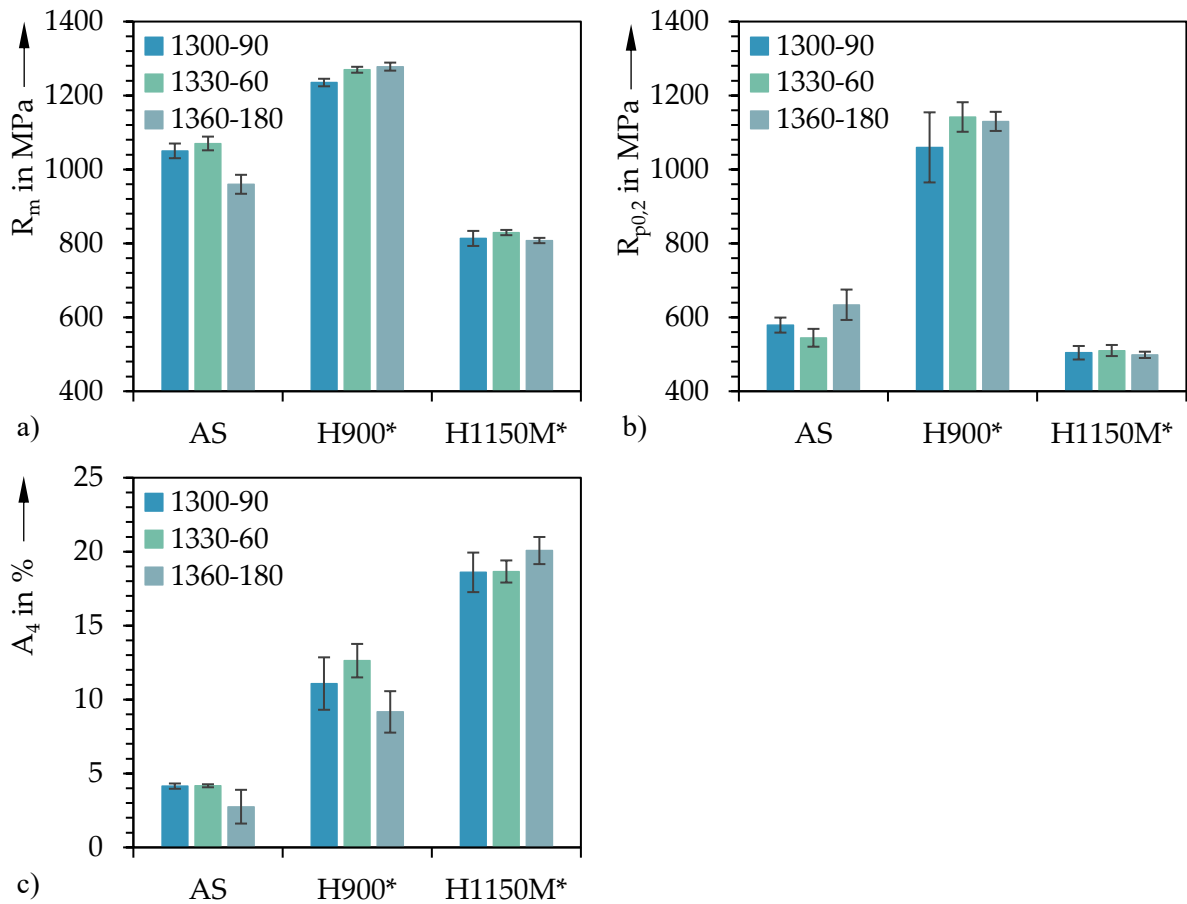


Abbildung 59: a) Zugfestigkeit (R_m), b) Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und c) Bruchdehnung (A_4) des gemäß 1300-90, 1330-60 und 1360-180 gesinterten Werkstoffs im gesinterten (AS) und in den angepasst wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*; Probenart: PM-Zugprobe

Die fraktographische Analyse in Abb. 60 gibt Einblicke in das Bruchverhalten des Werkstoffs auf Basis des Sinterlaufs 1300-90 in den Zuständen AS, H900* und H1150M*. Im gesinterten Zustand kommt die vergleichsweise geringe Bruchdehnung durch einen makroskopisch spröden Gewaltbruch ohne erkennbare plastische Deformation zustande. Mikroskopisch zeigt sich ein teils inter- und teils transkristalliner Mischbruch, welcher im Kern Spaltflächen und im Randbereich flache Schubwaben aufweist. Beide Wärmebehandlungszustände zeigen mit Waben unterschiedlicher Größe und Tiefe, im Kern- wie im Randbereich, ein deutlich duktileres Verhalten. Die Randbereiche der wärmebehandelten Proben, insbesondere des H1150M*-Zustands, zeigen eine erkennbare Brucheinschnürung sowie Schublippen mit Schubwaben. In allen Bruchflächen sind, meist in den Waben, nahezu sphärische Einschlüsse vorzufinden. In Abb. 61 werden diese Einschlüsse als Si- und O-reiche, nicht-metallische Einschlüsse identifiziert.

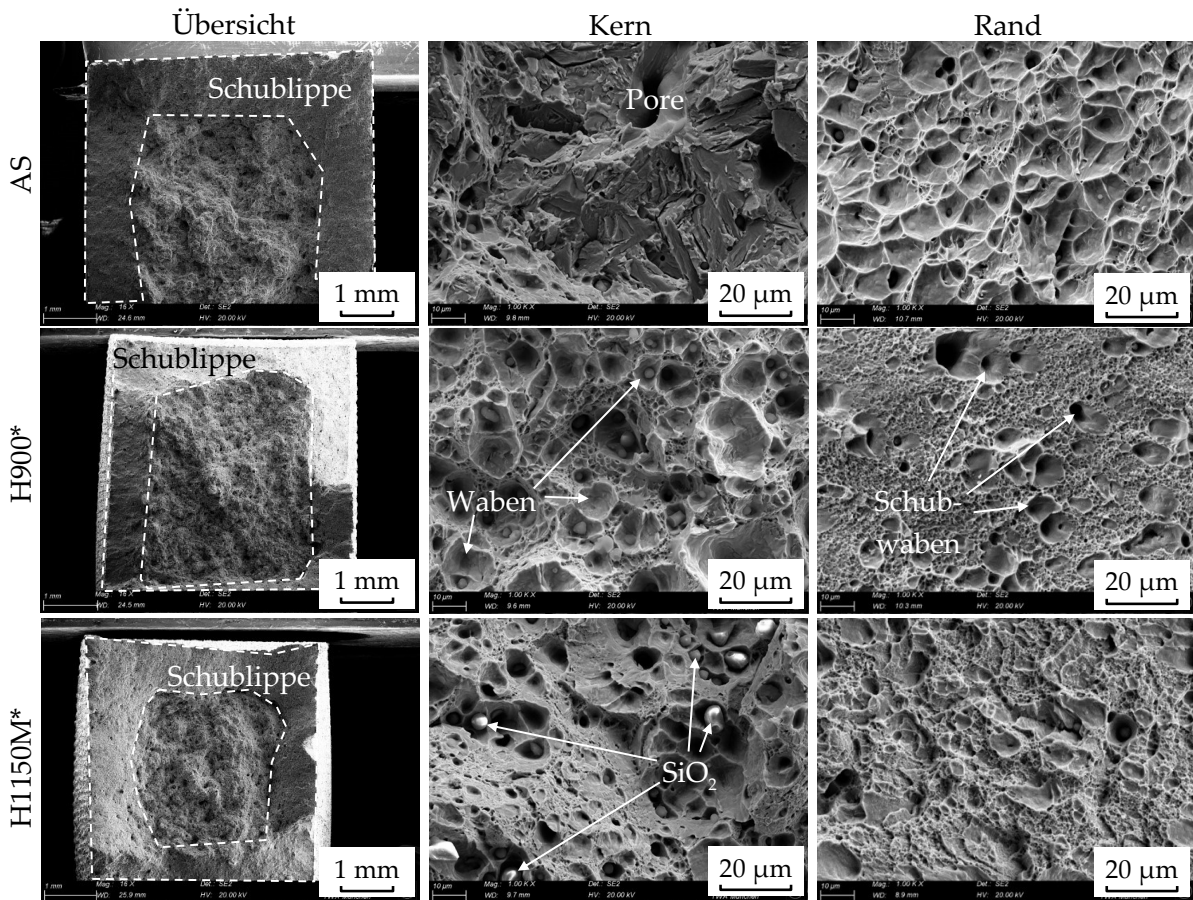


Abbildung 60: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von gemäß 1300-90 gesinterten PM-Zugproben im gesinterten (AS) und den angepasst wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M*

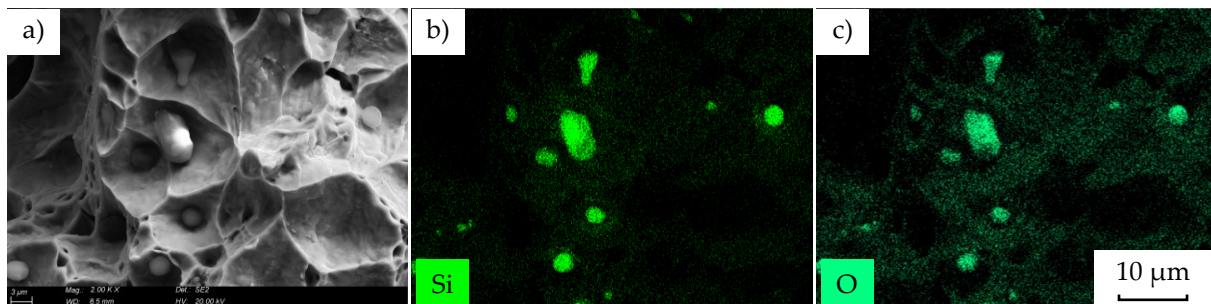


Abbildung 61: REM- und EDS-Aufnahmen der sphärischen Einschlüsse in den Bruchflächen der PM-Zugproben

Für den nach H900* und H1150M* wärmebehandelten BJT-17-4 PH (1300-90) wurden Umlaufbiegeversuche gemäß Abschnitt 4.3 durchgeführt und Wöhlerkurven ermittelt, deren Ergebnisse in Abb. 62 dargestellt sind. Aufgrund unterschiedlicher Steigungen kommt es zu einer Überschneidung der beiden Wöhlerkurven im Zeitfestigkeitsbereich. Der Werkstoff erreicht im H900*-Zustand bei einer Spannungsamplitude (σ_a) von 700 MPa mehr als $4 \cdot 10^4$ Lastwechsel, wohingegen im H1150M*-Zustand bei einer Spannungsamplitude von 600 MPa bereits weniger Lastwechsel zum Versagen der Proben führen. Im Gegensatz dazu erreicht der Werkstoff im H1150M*-Zustand bei einer Spannungsamplitude von 400 MPa wiederholt höhere Bruchlastspielzahlen (N_B) als im H900*-Zustand. Darüber hinaus ist festzuhalten, dass die Ergebnisse des H900*-Zustands deutlich stärker streuen als die des H1150M*-Zustands, was am Abstand der Zeitfestigkeitsgeraden für $P_{\bar{U}} = 10\%$ und $P_{\bar{U}} = 90\%$ erkenntlich ist. In Tab. 14 sind die Dauerfestigkeiten (σ_D) für die Überlebenswahrscheinlichkeiten $P_{\bar{U}} = 10\%$, 50% und 90% für die beiden Wärmebehandlungszustände zusammengefasst.

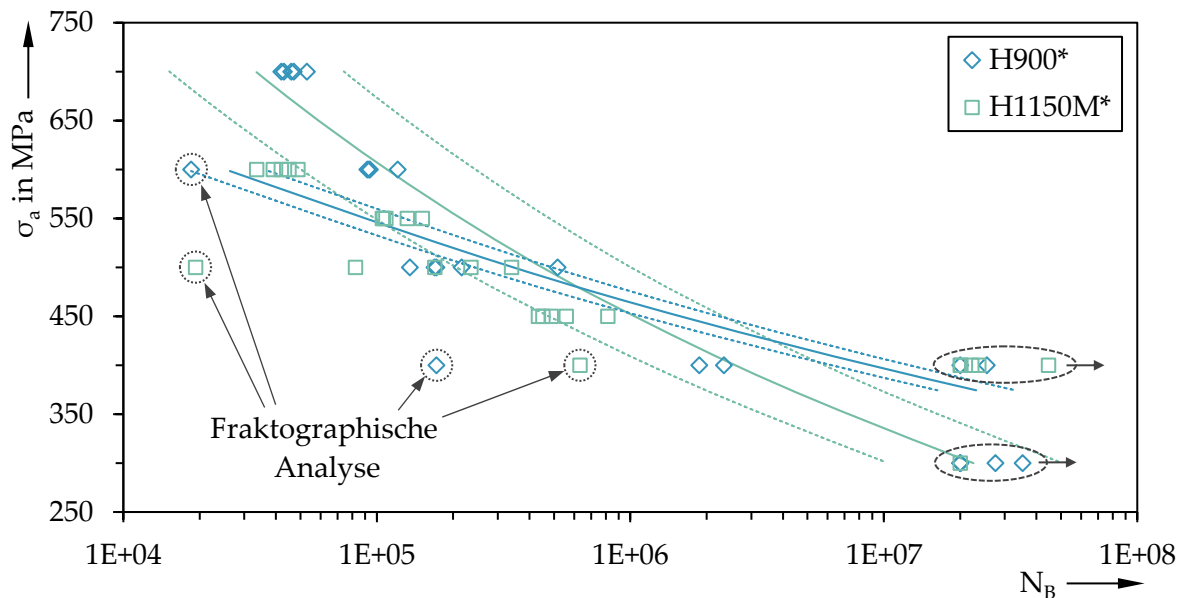


Abbildung 62: Wöhlerkurven der wärmebehandelten Zustände H900* und H1150M*

Tabelle 14: Dauerfestigkeit (σ_D) der wärmebehandelten Zustände H900* und H1150M* für die Überlebenswahrscheinlichkeiten $P_{\bar{U}} = 10\%$, 50% und 90%

	H900*	H1150M*
$\sigma_D(10\%)$	338 MPa	387 MPa
$\sigma_D(50\%)$	304 MPa	378 MPa
$\sigma_D(90\%)$	275 MPa	369 MPa

Je zwei Ausreißer der Wöhlerversuche des H900*- und H1150M*-Zustands (siehe Markierung in Abb. 62) wurden fraktographisch untersucht. Abb. 63 zeigt REM-Übersichtsaufnahmen von Bruchflächen zweier Ausreißer im H900*-Zustand in a) und b) sowie die zweier Ausreißer im H1150M*-Zustand in c) und d). Die römischen Ziffern dienen der eindeutigen Zuordnung

von den nachfolgend betrachteten Bereichen. Sofern eine Rissausbreitungsrichtung erkennbar ist, wird diese durch Pfeile verdeutlicht. Außerdem werden die jeweiligen Proben nachfolgend gemäß ihres Wärmebehandlungszustands, des Lasthorizonts und der Bruchlastspielzahl bezeichnet. H1150M*-400MPa-634.000 entspricht einer Probe im Wärmebehandlungszustand H1150M* des Lasthorizonts $\sigma_a = 400$ MPa, die bei $N_B = 634.000$ versagte.

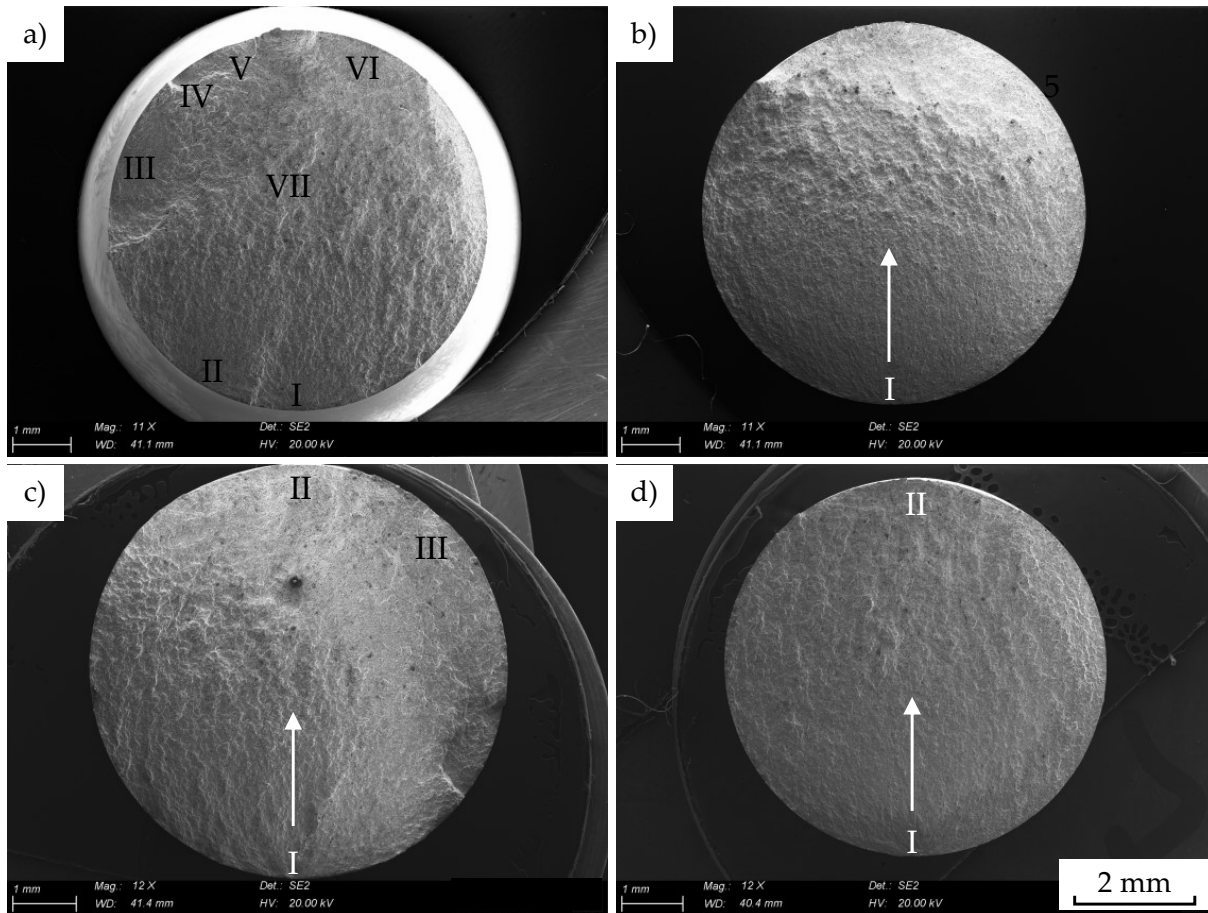


Abbildung 63: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von vier Ausreißern der Umlaufbiegeversuche (Abb. 62); a) H900*-600MPa-18.500, b) H900*-400MPa-171.600, c) H1150M*-500MPa-19.300 und d) H1150M*-400MPa-634.000

Makroskopisch liegen alle Bruchflächen in Abb. 63 senkrecht zur Axialrichtung der Proben und erscheinen rau und matt. Im Randbereich der Proben sind teils mehrere Anrisse (Abb. 63 a, Abb. 63 c) sowie teils einzelne Anrisse (Abb. 63 b, Abb. 63 d) erkennbar, von denen aus sich Schwingbrüche transkristallin ins Probeninnere ausbreiten. Alle Proben zeigen neben den Schwingbrüchen duktile Restgewaltbrüche, wobei von Schwing- zu Restgewaltbruch keine klare Grenze, sondern ein Übergang zu erkennen ist. Ausgewählte Anrisse sowie repräsentative Aufnahmen der duktilen Restgewaltbrüche sind in Abb. 64, Abb. 65 und Abb. 66 vergrößert dargestellt.

Als Rissursachen werden überwiegend nicht runde Poren bzw. Hohlräume mit einer Größe von mehr als $50 \mu\text{m}$ nahe oder an der Oberfläche identifiziert (Abb. 64 a–c, Abb. 65 a–d). Bei Abb. 64 d) geht der Anriss hingegen von einem ca. $30 \mu\text{m}$ großen Einschluss aus, der mittels EDS-Analyse als Si-, Al- und O-reich identifiziert wurde. Sowohl der Bereich der Schwingbrü-

che als auch jener der Restgewaltbrüche weist neben überwiegend runden Poren zahlreiche sphärische Einschlüsse kleiner als $7\ \mu\text{m}$ in der Bruchfläche auf, die analog des rissauslösenden Einschlusses bei H900*-400MPa-171.600-I (Abb. 64 d) als Si-, Al- und O-reich identifiziert wurden. Im Bereich des duktilen Restgewaltbruchs sind die Einschlüsse meist von tiefen Waben umschlossen, was auf eine schwache Anbindung zwischen Einschluss und Metallmatrix hindeutet.

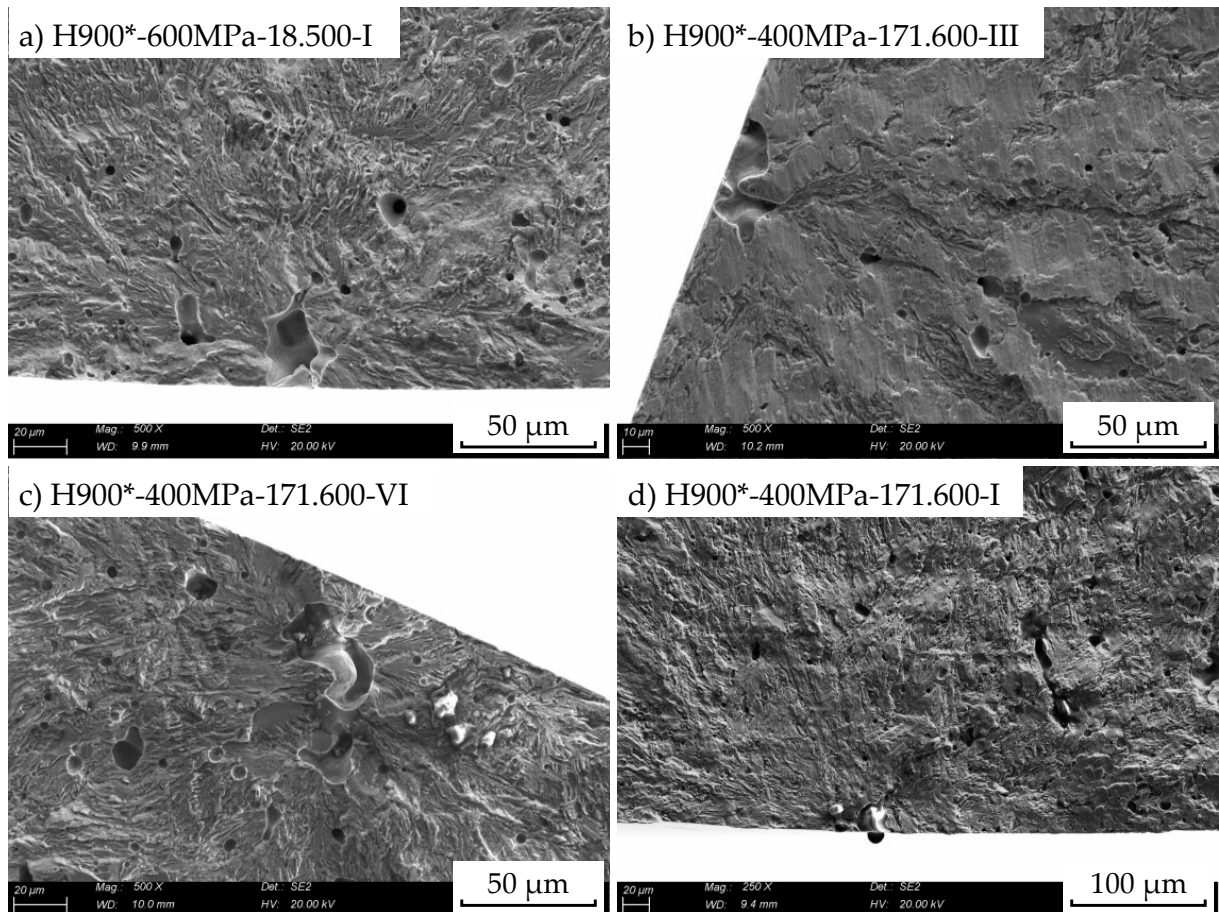


Abbildung 64: REM-Aufnahmen von Anrissen in den Bruchflächen von Umlaufbiegeproben im H900*-Zustand

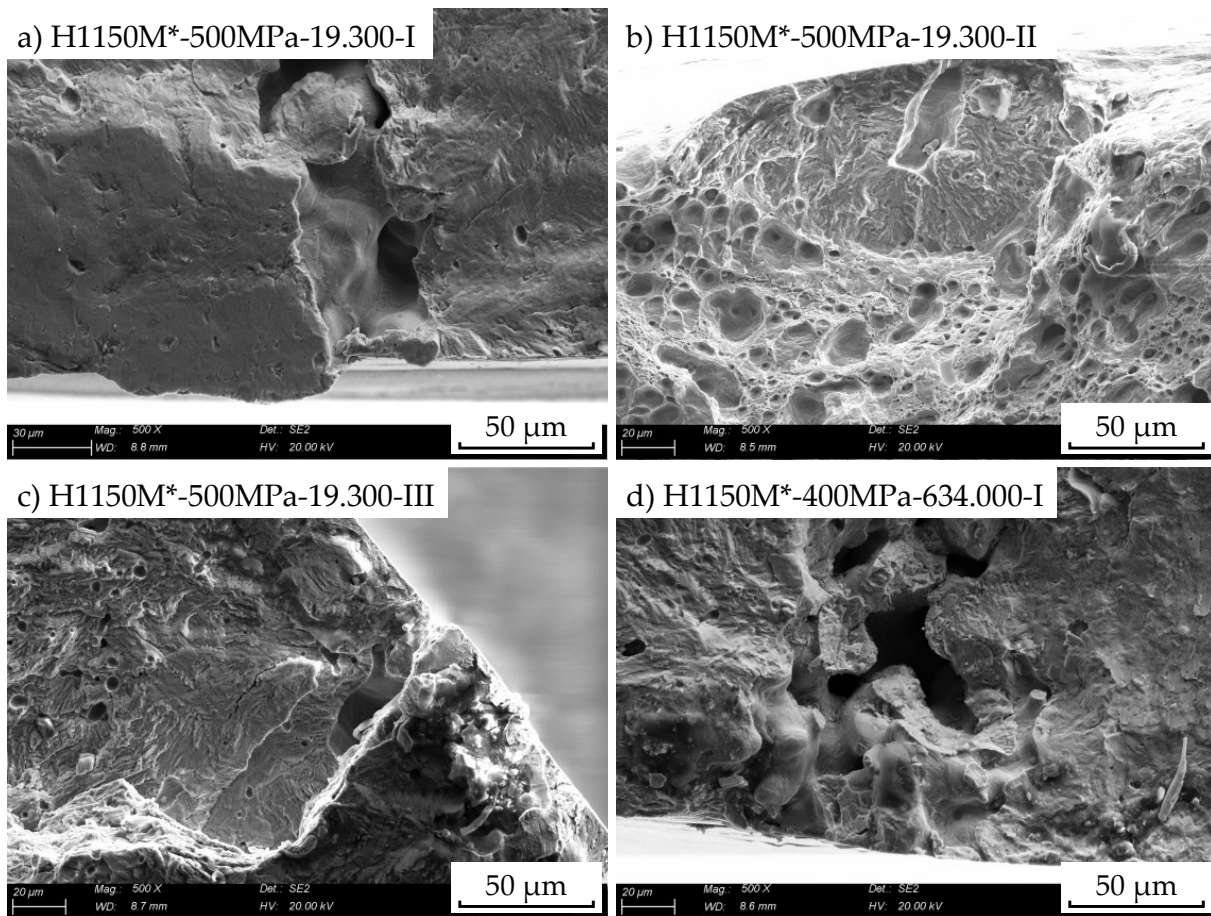


Abbildung 65: REM-Aufnahmen von Anrissen in den Bruchflächen von Umlaufbiegeproben im H1150M*-Zustand

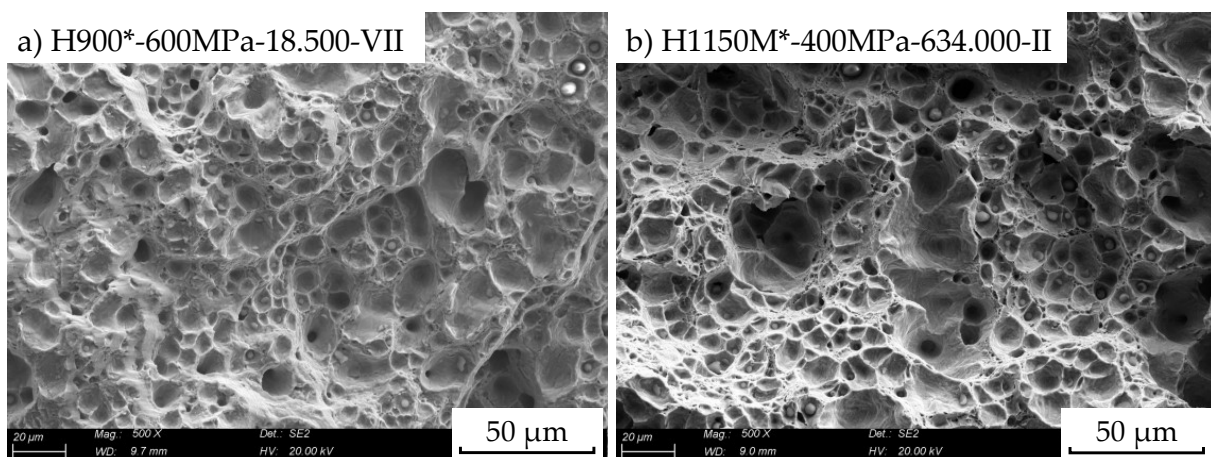


Abbildung 66: REM-Aufnahmen der duktilen Restgewaltbrüche von Umlaufbiegeproben a) im H900*- und b) im H1150M*-Zustand

5.5 Einfluss der Aufbaurichtung

Der Einfluss der Aufbaurichtung beim Drucken (X, Y, Z) auf die mechanischen Eigenschaften wurde mithilfe von Mikro-Zugprüfungen (MZP) und Kerbschlagbiegeprüfungen (KBP) untersucht, um eine mögliche, in der additiven Fertigung häufig auftretende Anisotropie festzustellen. Tab. 15 gibt einen Überblick über die untersuchten Sinter- und Wärmebehandlungszustände.

Tabelle 15: Sinter- und Wärmebehandlungszustände der Mikro-Zugprüfungen (MZP) und Kerbschlagbiegeprüfungen (KBP)

	1300-90	1330-60	1360-180
AS	MZP, KBP	MZP	MZP
H900*	MZP, KBP	MZP	MZP
H1150M*	KBP	MZP	MZP

5.5.1 Gefüge in Abhängigkeit der Aufbaurichtung

Abb. 67 a) bis c) zeigt geätzte Schlitze der Mikrozugproben im gesinterten Zustand (1300-90) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z) senkrecht zur Bruchfläche, welche jeweils oben in den Teilbildern zu sehen sind, mit vergrößerten Detailansichten in d) bis f).

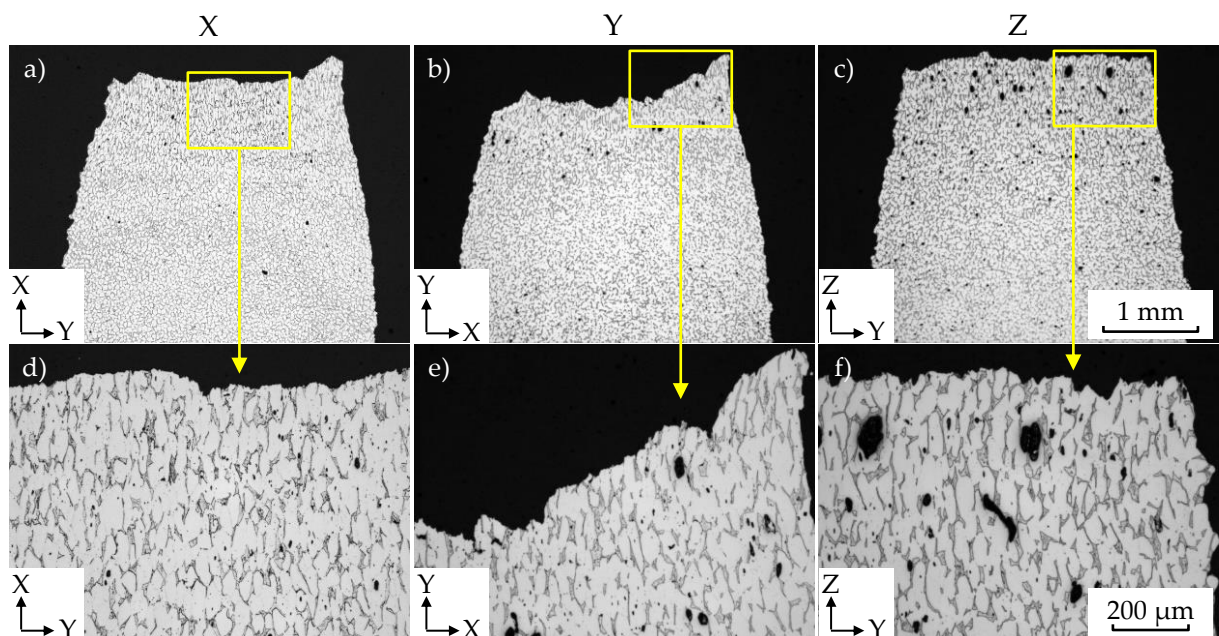


Abbildung 67: Geätzte Schlitze von Mikrozugproben der Aufbaurichtungen X, Y, und Z im gesinterten Zustand (1300-90)

Bei allen Proben in Abb. 67 ist eine deutliche Einschnürung im Bereich des Bruchs erkennbar. Im Gegensatz zur Z-Richtung weisen die Proben der X- und Y-Richtung ausgeprägte Schublippen auf. Eine gewisse Restporosität ist in allen Proben vorzufinden, wobei die sichtbaren

Poren der Z-Probe die der X- und Y-Proben hinsichtlich Anzahl und Größe überschreiten. Bei der Z-Probe scheint die Größe der Poren zur Bruchfläche hin zuzunehmen. Ein Vergleich der gemittelten Sinterdichten für AS und H900* (X: $98,7\pm 0,9$ %, Y: $99,1\pm 0,3$ %, Z: $99,1\pm 0,0$ %) zeigt geringe Dichteunterschiede im Zehntelprozentbereich auf. Bezüglich der Korngröße und Phasenverteilung sind keine Unterschiede in Abhängigkeit der Aufbaurichtung festzustellen. An den Korngrenzen des Martensits ist δ -Ferrit vorzufinden, welcher ansatzweise ein Netzwerk ausbildet. Das Gefüge des H900*-Zustands der Mikrozugproben ist hinsichtlich Porosität, Korngröße und δ -Ferrit-Anteil vergleichbar mit dem des gesinterten Zustands.

5.5.2 Mechanische Eigenschaften in Abhängigkeit der Aufbaurichtung

Die Ergebnisse der Mikrozugprüfungen sind in Abb. 68 dargestellt.

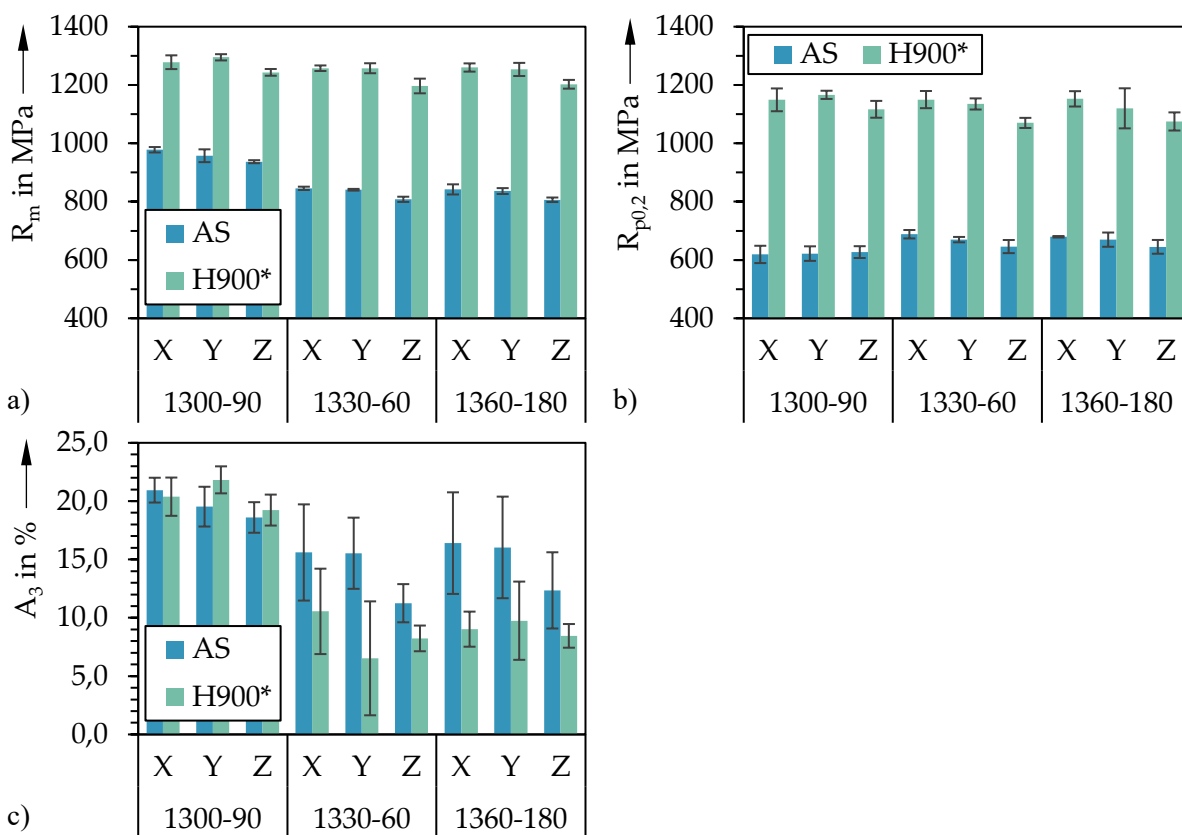


Abbildung 68: a) Zugfestigkeit (R_m), b) Dehngrenze ($R_{p0,2}$) und c) Bruchdehnung (A_3) auf Basis der Sinterläufe 1300-90, 1330-60 und 1360-180 für den gesinterten und den H900*-wärmebehandelten Zustand in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z); Probenotyp: Mikro-Zugprobe

Im gesinterten Zustand erreichen die Mikrozugproben eine Zugfestigkeit von $937\pm 5,2$ MPa bis $978\pm 9,3$ MPa. Es ist eine Abnahme der Zugfestigkeit um rund 20 MPa von X zu Y zu Z erkennbar. Durch die H900*-Wärmebehandlung wird dieser Trend eliminiert und eine maximale Zugfestigkeit von $1295\pm 10,7$ MPa in der Y-Richtung erreicht, während das Minimum mit $1243\pm 11,5$ MPa bei Z liegt. Die Bruchdehnung liegt im AS-Zustand bei $18,6\pm 1,3$ – $20,9\pm 1,1$ % und nimmt wiederum von X zu Y zu Z geringfügig ab, wobei die Unterschiede nicht signifi-

kant sind. Infolge der H900*-Wärmebehandlung steigt die Bruchdehnung der Y- und Z-Proben geringfügig (Y: $19,5 \pm 1,7\% \rightarrow 21,8 \pm 1,2\%$, Z: $18,6 \pm 1,3\% \rightarrow 19,2 \pm 1,3\%$), wohingegen sie bei X geringfügig sinkt ($20,9 \pm 1,1\% \rightarrow 20,4 \pm 1,6\%$). Gegenüber der Ergebnisse der Zugprüfungen mit den PM-Zugproben liegt die Bruchdehnung der Mikrozugproben um etwa den Faktor fünf (AS) bzw. zwei (H900) höher.

Die fraktographische Analyse der Mikrozugproben im AS-Zustand (1300-90) zeigt für X, Y, und Z matte, unebene und teils zerklüftete Bruchflächen, welche quer (X, Y) beziehungsweise schräg (Z) zur Axialrichtung orientiert sind (Abb. 69).

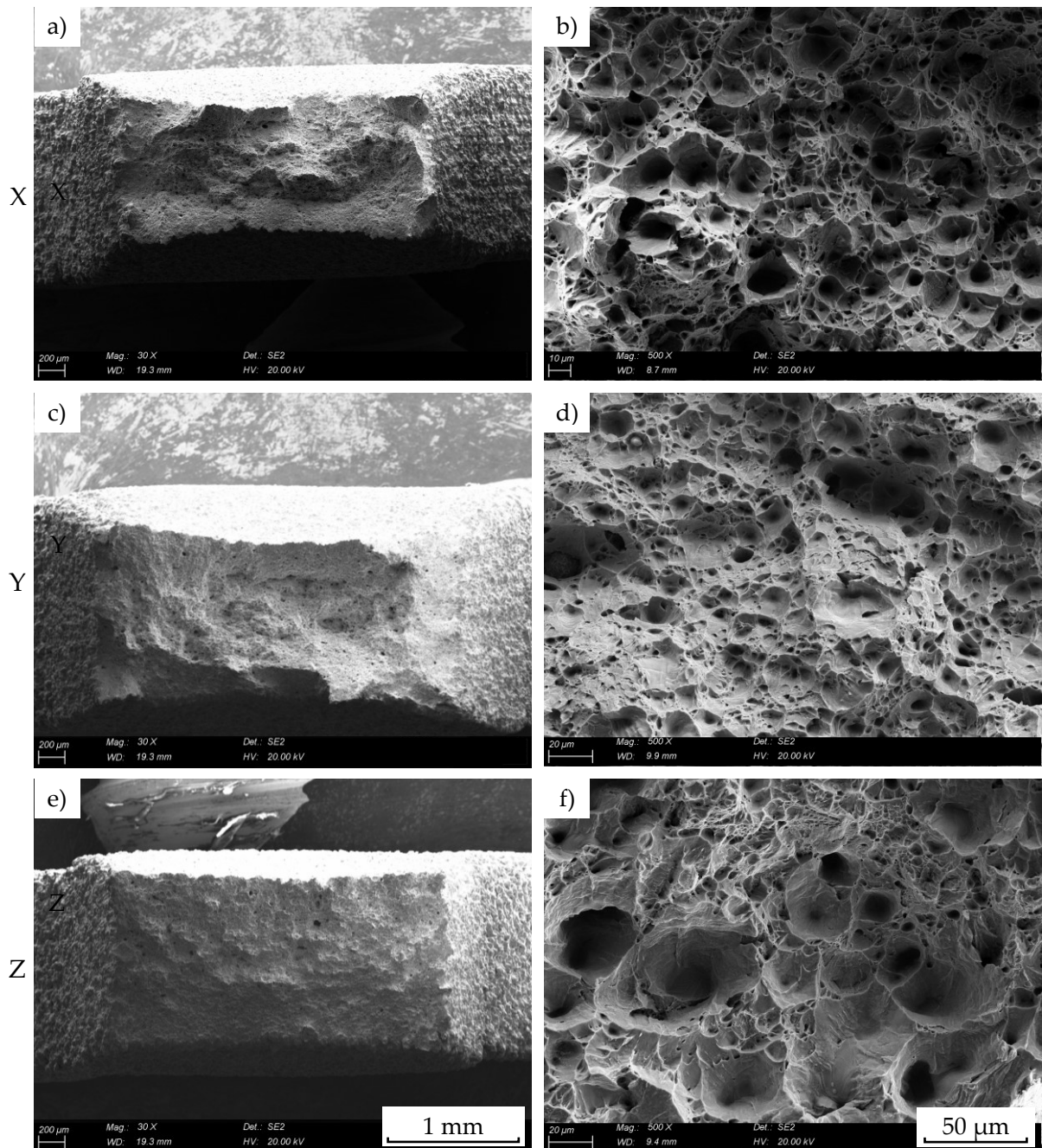


Abbildung 69: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Mikrozugproben im gesinterten Zustand (1300-90) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z)

Hinsichtlich der Brucheinschnürung erscheint Z gegenüber X und Y etwas verformungsärmer.

Im Randbereich sind Schublippen zu finden, welche durch von der Oberfläche ausgehenden Anrissen unterbrochen sind. Bei der Z-Probe scheint der Anriss auf der gesamten Probenbreite (unten im Bild) entstanden zu sein. Von unten nach oben verlaufende Schubwaben deuten auf eine Rissausbreitung in dieser Richtung durch den Querschnitt hin. Alle Proben weisen neben Poren auch Bereiche ausgeprägter gerader Waben von unterschiedlicher Größe und Tiefe auf, deren Grate in Zugkraftsrichtung ausgerichtet sind. In allen Fällen liegen transkristalline, zähe Zug-Gewaltbrüche vor. Im wärmebehandelten Zustand H900* sind die Bruchflächen aller Aufbaurichtungen (Abb. 70) ebenso matt, uneben, zerklüftet und senkrecht zur Zugrichtung ausgerichtet, wie im AS-Zustand.

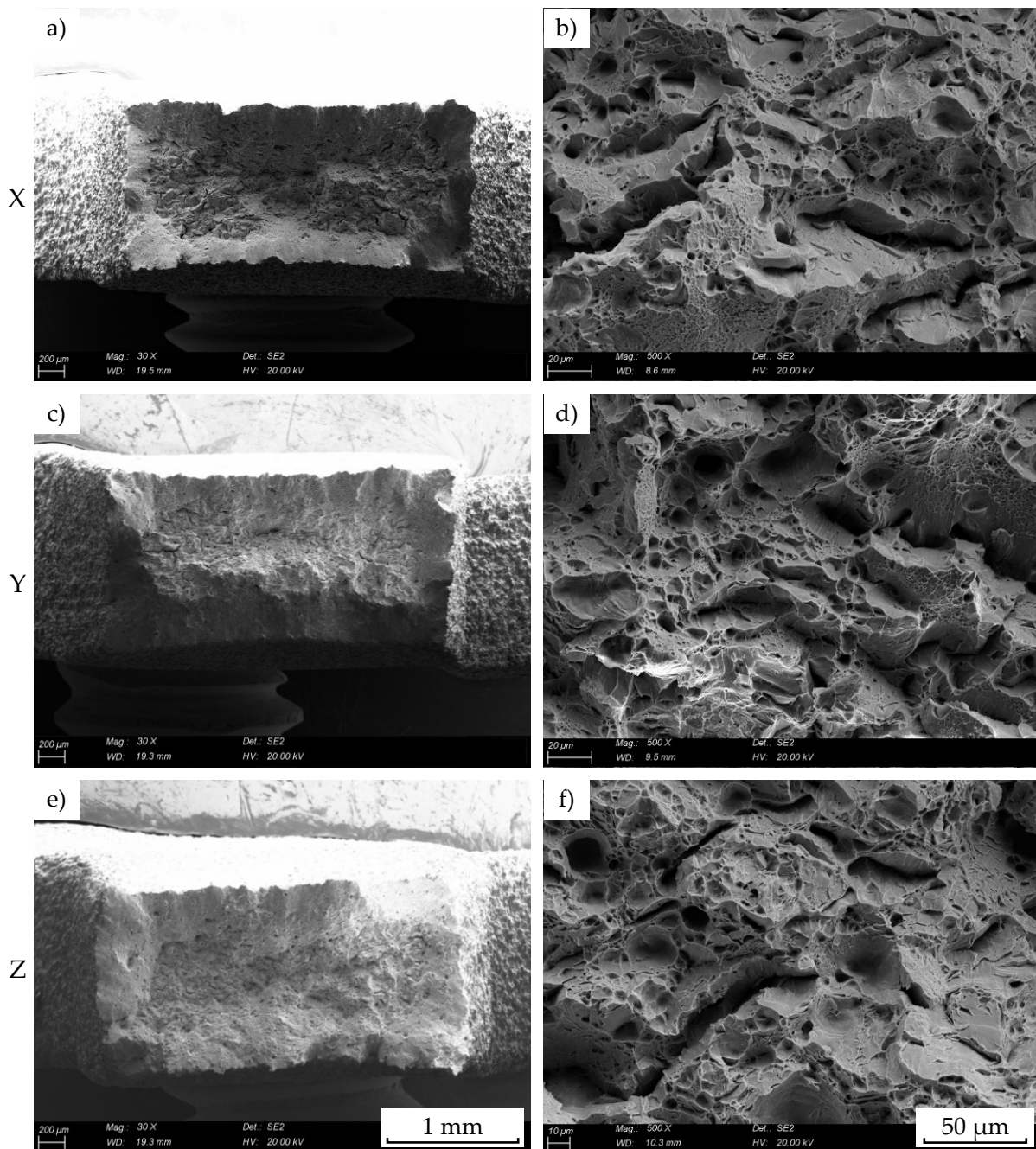


Abbildung 70: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Mikrozugproben im H900*-Zustand (1300-90) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z)

Die Brucheinschnürung ähnelt ebenfalls der des gesinterten Zustands. Die Randbereiche weisen makroskopisch teils ausgeprägte Schublippen auf, die mikroskopisch durch flache, kleine Schubwaben bedeckt sind. Im Kern der Proben sind neben Poren zahlreiche Sekundärrisse sichtbar, welche einerseits von kleinen, flachen Waben und andererseits von Spaltflächen umgeben sind, deren Grate auf eine geringe Zähigkeit hinweisen. Die Beobachtungen deuten auf einen transkristallinen Mischbruch hin. Im Gegensatz zu den Bruchflächen der PM-Zugproben in Abb. 60 sind in den Bruchflächen der Mikrozugproben, unabhängig vom Wärmebehandlungszustand und der Aufbaurichtung, kaum sphärische Einschlüsse zu identifizieren.

Neben der quasi-statischen Zugprüfung geben die nachfolgenden Ergebnisse der Kerbschlagbiegeprüfungen Auskunft über das Werkstoffverhalten unter entsprechender Beanspruchung. Abb. 71 fasst die Ergebnisse für die drei Zustände AS, H900* und H1150M* basierend auf dem Sinterlauf 1300-90 zusammen.

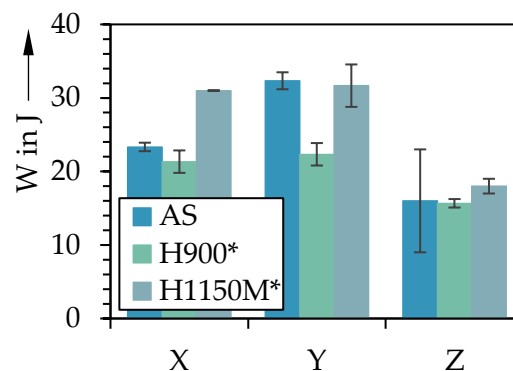


Abbildung 71: Kerbschlagarbeit (W) des nach 1300-90 gesinterten Zustands (AS) und der wärmebehandelten Zustände H900* und H1150M*, in Abhängigkeit von der Aufbaurichtung (X, Y, Z)

Die höchste Kerbschlagarbeit wird mit 32 J beim gesinterten und wärmebehandelten Zustand H1150M* der in Y-Richtung orientierten Proben erreicht, wohingegen die niedrigsten Werte mit 16 J bei den in Z-Richtung orientierten Proben des AS- und des H900*-Zustands erreicht werden. Für alle Zustände ist eine Abnahme der Kerbschlagarbeit in Abhängigkeit der Aufbaurichtung von Y zu X zu Z erkennbar. Die Zähigkeit der Y-Proben ist damit im Mittel am höchsten, die der Z-Proben am geringsten. Ungeachtet der Aufbaurichtung ist der Werkstoff im H1150M*-Zustand etwas zäher als der AS- und der H900*-Zustand.

In Abb. 72 und Abb. 73 ist die fraktographische Analyse der Bruchflächen einiger ausgewählter Kerbschlagbiegeproben im gesinterten Zustand in Abhängigkeit der Aufbaurichtung dargestellt. Makroskopisch lassen sich die Bruchflächen in die zwei Bereiche Probenmitte und Schublippen untergliedern (Abb. 72 a). Der Bereich der Probenmitte liegt jeweils senkrecht zur Probenlängsachse, ist makroskopisch verformungsarm und eben. Bei den X- und Y-Proben sind die Schublippen etwas stärker ausgeprägt als bei Z, was eine Indikation für eine erhöhte Zähigkeit ist und mit den in Abb. 71 gezeigten Ergebnissen übereinstimmt.

Mikroskopisch sind in den Bruchflächen der X- und insbesondere der Z-Proben verhältnismäßig große Waben (30–50 μm) ungleichmäßig verteilt (Abb. 73). Das trifft vor allem auf die Mitte der Bruchfläche zu, aber in geringerem Maße auch auf den Bereich der Schublippen.

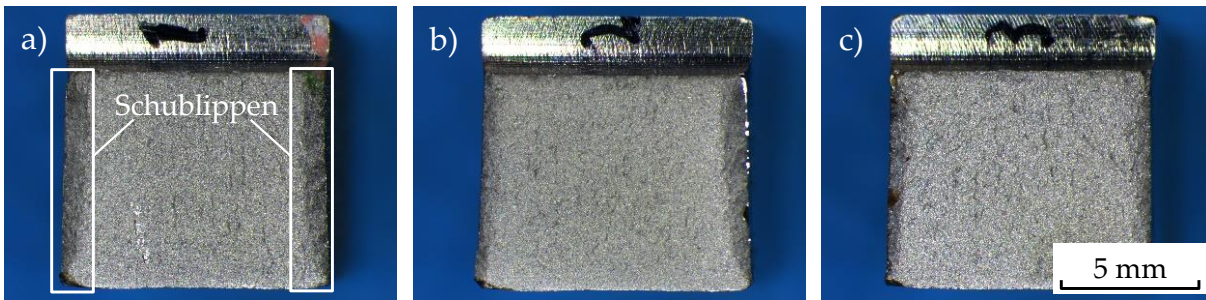


Abbildung 72: Aufnahmen der Bruchflächen von Kerbschlagproben der Aufbaurichtung a) X, b) Y und c) Z im gesinterten Zustand

Die gekrümmten Oberflächen in diesen großen Waben ähneln denen gesinteter Oberflächen, weshalb es sich dabei um Hohlräume bzw. Poren handeln könnte. Zwischen diesen großen Waben prägen vor allem Waben von rund $10\ \mu\text{m}$ oder kleiner die Bruchflächen der X- und Z-Probe. Bei den Y-Proben zeigt sich in der Probenmitte und an den Schublippen eine vergleichsweise homogene Wabenstruktur hinsichtlich der Größe und Tiefe der Waben. Große aufgebrochene Poren/Hohlräume wie bei den X- und Z-Proben sind bei Y nicht zu festzustellen. Bei den Proben aller Aufbaurichtungen sind die Waben häufig mit sphärischen oder teils stängelförmigen Partikeln analog der Bruchflächen der PM-Zugproben und Umlaufbiegeproben besetzt (Abb. 60, Abb. 66). Die ausgeprägte Wabenstruktur aller Bruchflächen in Verbindung mit den Schublippen deutet auf einen transkristallinen duktilen Bruch hin.

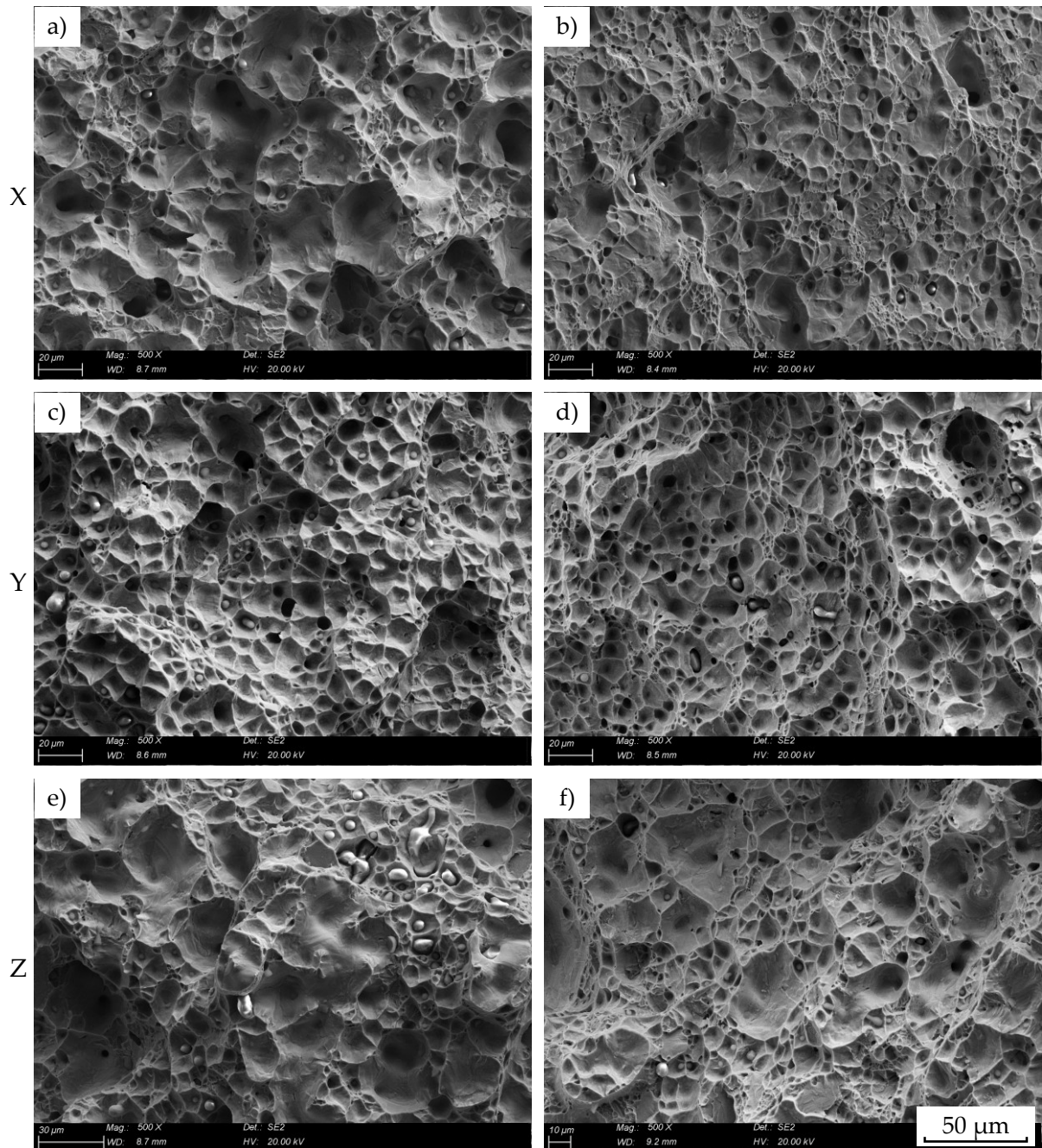


Abbildung 73: REM-Aufnahmen der Bruchflächen von Kerbschlagproben im gesinterten Zustand (AS) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z); links: Probenmitte, rechts: Schublippe (vgl. Abb. 72)

6 Diskussion

6.1 Reproduzierbarkeit der Gründichte

Die Untersuchungen in Abschnitt 5.1 zeigen eine Gründichte im Bereich zwischen minimal 55 % und maximal 61 %. Der Einfluss unterschiedlicher Bauzyklen ist dabei größer als jener der Position im Bauraum (unten/oben, vo-re/hi-li). Eine Abhängigkeit der Gründichte von der Probengröße ist nicht festzustellen.

Es wird angenommen, dass der Einfluss des in die Grünlinge eingetragenen Binders auf die Gründichte zu vernachlässigen ist. Mittels TGA an Grünlingen aus 316L und dem gleichen Binder wie in dieser Arbeit zeigen Lecis et al., dass die Bindermasse bei einem Sättigungsverhältnis im Bereich von 55–70 % bezogen auf die Grünlingsmasse nur rund 0,4 % beträgt [153]. Selbst bei hundertprozentigen Schwankungen der Bindermasse ist die Gründichte dadurch um weniger als 1 % beeinflusst, wodurch die getroffene Annahme bekräftigt wird. Dennoch werden in der Theorie vielfältige mögliche Ursachen für Gründichteunterschiede genannt (Abschnitt 2.4). In der Praxis zeigten Beobachtungen bereits während der Durchführung der Versuche Schwankungen in der Menge des Pulverauftrags. Sowohl lokal in der XY-Ebene als auch zwischen einzelnen Schichten und insbesondere zwischen den Bauzyklen waren Unterschiede in der aufgetragenen Pulvermenge erkennbar. Shanjani et al. zeigen durch Simulationen, dass die Höhe einer losen Pulverschicht einen direkten Einfluss auf das Ergebnis der Verdichtung mittels rückwärts rotierendem Roller hat, und damit auch auf die Gründichte. Je dicker die aufgetragene Pulverschicht, desto höher ist die Gründichte [187, 233]. In der vorliegenden Arbeit können Unterschiede der aufgetragenen Pulvermenge entlang der X-Richtung auf die Art und Weise des Pulverauftrags im Drucker zurückgeführt werden. Durch die Druckparameter *Delay* und *Recoat Speed* wird am rechten Rand des Pulverbetts mehr Pulver aufgetragen als auf der übrigen Bauplattform, wodurch die Verdichtung bei den gewählten Parametern von rechts nach links tendenziell abnimmt (Abb. 31 b). Die Ergebnisse von Do et al. decken sich mit denen der vorliegenden Arbeit [205]. Sie führen die Schwankungen ebenfalls auf die Art und Weise des Pulverauftrags zurück, der einen Gradient der Pulvermenge und folglich der Pulververdichtung in der X-Richtung bewirkt. Eine Abnahme der Gründichte in positiver Z-Richtung im Bauraum wurde analog zu den Ergebnissen dieser Dissertation (Abb. 30 a) ebenso von Cao et al. festgestellt [180]. Sie assoziieren diese mit der Kompressibilität einzelner Schichten und der wiederholten Verdichtung über die nachfolgenden, darüberliegenden Schichten hinweg. Alleine die Masse der oberen Pulverschichten kann zu einer zusätzlichen Verdichtung darunterliegender Schichten führen [234].

Als Ursache für die beobachteten Unterschiede im Pulverauftrag zwischen einzelnen Bauzyklen wird in erster Linie eine schwankende Fließfähigkeit des Pulvers vermutet. Da für alle Bauzyklen ein identisches Pulver verwendet wurde, könnte theoretisch davon ausgegangen werden, dass Pulvereigenschaften wie die Pulvermorphologie, die mittlere Partikelgröße, die Partikelgrößenverteilung oder die Partikeloberflächen für alle Bauzyklen gleich waren. Dennoch ist nicht auszuschließen, dass es während der Pulvervorbereitung oder während des Druckens temporär zu einer Entmischung des Pulvers kam, welche dessen Fließfähigkeit beeinflussen kann [235–237]. Darüber hinaus zeigen Untersuchungen von Hirschberg et al., dass die Luftfeuchtigkeit einen direkten Einfluss auf die Fließfähigkeit des Pulvers hat [164]. Au-

ßer dem Trocknen und Sieben des Pulvers vor jedem Bauzyklus findet auch das Drucken in einer zur Umgebung hin nicht abgedichteten Prozesskammer unter nicht streng standardisierten Umgebungsbedingungen statt. Folglich stellen schwankende Umgebungsbedingungen wie unter anderem die Luftfeuchtigkeit die Randbedingungen für den BJT-Prozess dar und können die Fließfähigkeit des Pulvers und die resultierende Gründichte beeinflussen. Ungeachtet der Ursache für die beobachteten Schwankungen der Fließfähigkeit des Pulvers wurden des Weiteren die Parameter des Pulverauftrags und der Pulververteilung im in Tab. 8 dokumentierten Bereich variiert, was sich auf die Roller-Pulver-Interaktion und schließlich wiederum auf die Gründichte auswirken kann [186].

Darüber hinaus ist bekannt, dass auch das Recycling des Pulvers über mehrere Bauzyklen hinweg einen Einfluss auf die Gründichte nimmt [223]. Dieser äußert sich jedoch nach Mirzababaei et al. in einer Reduzierung der Gründichte, welche in den vorliegenden Untersuchungsergebnissen nicht bestätigt werden konnte.

Neben den realen Schwankungen der Gründichte kann auch die angewandte Messmethodik zu einer Streuung der Ergebnisse geführt haben. Zur Ermittlung der Gründichte von BJT-Bauteilen existieren bislang keine standardisierten Verfahren, weshalb für die Arbeit auf die in Abschnitt 4.3 vorgestellte Methodik zurückgegriffen wurde. Dabei konnten Abweichungen von einer idealen Quadergeometrie und des idealen Volumens der Beschriftung nicht berücksichtigt werden. Folglich ist nicht auszuschließen, dass Pulverreste/-anhaftungen oder Pulverabrieb trotz sorgfältigen Entpulverns die Messergebnisse geringfügig verfälscht haben.

6.2 Korrelationen im gesinterten Zustand

6.2.1 Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte und Schwindung

Ein Zusammenhang zwischen Gründichte und Sinterdichte ist in Abb. 34 aufgrund des dominanten Einflusses der Sinterparameter nicht erkennbar. Gleiches wird auch für MIM-17-4 PH berichtet [74]. Um trotz des dominanten Einflusses der Sintertemperatur dennoch die Abhängigkeit der Sinterdichte von der Gründichte analysieren zu können, wird der Einfluss der Sinterparameter extrahiert und der Zusammenhang zwischen Gründichte und Sinterdichte exemplarisch für die 10 mm-Würfel in Abb. 74 betrachtet. Anhand der Trendlinien der Einzelergebnisse je Sinterlauf ist ersichtlich, dass eine höhere Gründichte tendenziell zu einer größeren Sinterdichte führt. Diese Erkenntnis deckt sich mit der BJT- und MIM-Literatur [86, 93, 120, 153, 171]. Außerdem zeigen die nahezu horizontal verlaufenden Trendlinien im Bereich 99 % Sinterdichte und höher, dass der Einfluss der Gründichte auf die Sinterdichte mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit abnimmt, was in Übereinstimmung mit MIM-17-4 PH ist [74].

Die Volumenänderung der Würfelproben infolge der Verdichtung während des Sinterns wird durch die Schwindung beschrieben und wurde in Abhängigkeit des Sinterlaufs, der Würfelgröße und der Orientierung im Druck ausgewertet (Abb. 32, Abb. 33). Der mittlere Einfluss der Würfelgröße ist mit wenigen Zehntelprozent am geringsten und zeigt keine erkennbare Korrelation. Die richtungsabhängige Auswertung der Schwindung zeigt, dass diese in der Z-Richtung die der X- und Y-Richtung, unabhängig vom Sinterlauf und der Würfelgröße, stets um 1,5–2,5 % übertrifft. Damit liegt eine anisotrope Schwindung vor, die aus vorangegange-

nen BJT-Studien bekannt ist und auf eine schichtweise inhomogene Pulver-Binder-Verteilung im Grünling zurückgeführt wird [151, 153, 169, 192, 217, 238, 239]. Neben den verarbeiteten Materialien werden die Prozessparameter beim Drucken als Ursachen dafür genannt. Die Mikro-CT-Aufnahmen eines 5 mm-Würfels im Grünlingszustand zeigen Dichteunterschiede entlang der Z-Richtung exemplarisch auch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (Abb. 75), was ebenfalls auf eine schichtweise inhomogene Pulver-Binder-Verteilung hindeutet. Derartige Dichteschwankungen in der Z-Richtung wurden mittels Mikro-CT bereits für BJT-Ti festgestellt [82]. Sowohl der rückwärtsrotierende Roller als auch die Interaktion zwischen Binder und Pulver sollen zu einer vertikalen Pulverentmischung führen, infolgedessen es zum Auswurf feiner Pulverpartikel beim Auftreffen des Binders auf das Pulverbett kommt.

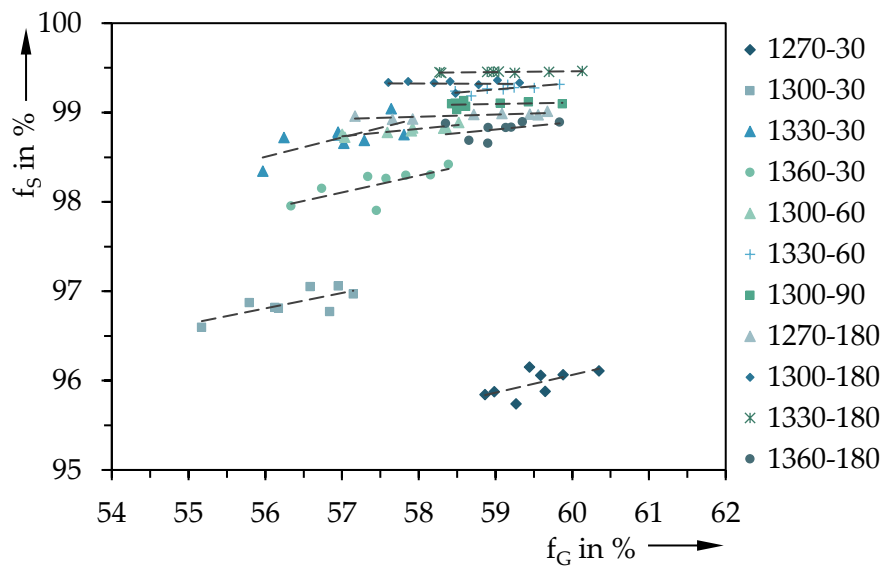


Abbildung 74: Einzelbetrachtung des Zusammenhangs zwischen relativer Gründichte (f_G) und Sinterdichte (f_S) der 10 mm-Würfel

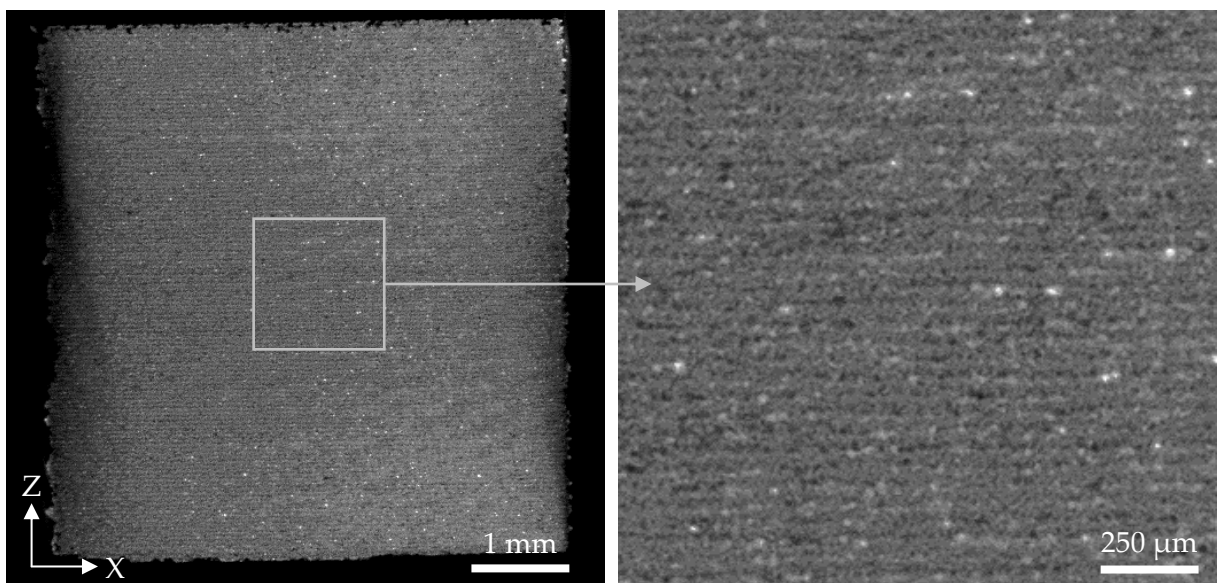


Abbildung 75: Mikro-CT-Aufnahme eines 5 mm-Würfels im Grünlingszustand

Unabhängig von der Orientierung beim Drucken ist die mittlere Schwindung in Abhängigkeit der Gründichte und Sinterdichte für die Sinterläufe 1270-30 und 1330-180 exemplarisch in Abb. 76 gezeigt. Die Darstellung visualisiert den formelmäßigen Zusammenhang zwischen Schwindung, Grün- und Sinterdichte (Gl. 2). Es ist ein deutlicher Trend einer abnehmenden Schwindung mit zunehmender Gründichte zu erkennen. Wird davon ausgegangen, dass eine streuende Gründichte stets zu einer ideal konstanten Sinterdichte führt, so lässt sich daraus folgern, dass Schwankungen in der Gründichte während des Sinterns durch eine variierende Dichteänderung ausgeglichen werden müssen. Diese Dichteänderung entspricht bei konstanter Masse einer Volumenänderung, die durch die Schwindung beschrieben wird.

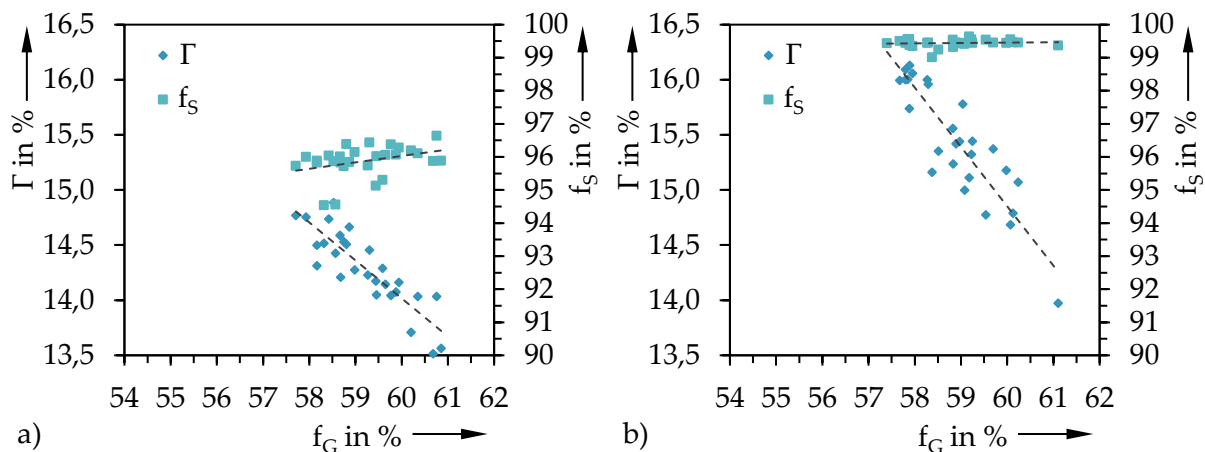


Abbildung 76: Korrelation zwischen Gründichte (f_G), Sinterdichte (f_S) und Schwindung (Γ) für die 10 mm-Würfel der Sinterläufe a) 1270-30 und b) 1330-180

Ein Rechenbeispiel zweier 15 mm-Würfel des Sinterlaufs 1330-180 aus Abb. 76 zeigt exemplarisch den Einfluss einer schwankenden Gründichte, welche durch unterschiedliche Schwindungen zu einer vergleichbaren Sinterdichte führt. Sowohl eine vergleichsweise niedrige als auch eine eher hohe Gründichte von 57,4 % bzw. 60,2 % führen zu einer Sinterdichte von 99,4 % bzw. 99,5 %. Die damit einhergehende Schwindung liegt bei 15,1 % bzw. 16,6 %. Mit der Annahme einer isotropen Schwindung ergibt der Gründichteunterschied bei den betrachteten 15 mm-Würfeln einen Unterschied in der Kantenlänge der gesinterten Würfel von 0,225 mm. Es haben also bei gleichbleibenden Sinterparametern sowohl die Gründichte als auch die Orientierung der Proben im Druck einen Einfluss auf die Schwindung und damit auf die Endgeometrie im gesinterten Zustand. Beide Einflüsse lassen sich durch eine entsprechende Skalierung der Proben/Bauteile kompensieren, sofern diese bekannt sind und reproduzierbar auftreten.

6.2.2 Einfluss der Sintertemperatur und Haltezeit auf die Dichte und das Gefüge

Unabhängig von der Sintertemperatur und der Haltezeit (Abschnitt 5.2) zeigen die Ergebnisse der EBSD-Analysen in Abb. 50 exemplarisch anhand von zwei Extremformen des im Experiment auftretenden Gefüges (1330-60 im Kern, 1360-30 am Rand), dass das Gefüge des BJT-17-4PH aus (krz-)Martensit, δ -Ferrit und Poren besteht. In Abb. 47 und Abb. 48 liegt Ni als Austenit-stabilisierendes Element im Martensit angereichert vor, während Cr als Ferritstabilisierendes Element den δ -Ferrit anzeigt. Der Anteil an Martensit, δ -Ferrit und Porosität

hängt von der Sintertemperatur und der Haltezeit sowie dem betrachteten Ort und dem Querschnitt der Probe (Rand vs. Kern) ab (Abb. 36–39).

Die erreichte Sinterdichte zeigt primär eine Abhängigkeit von den Sinterparametern (Abb. 34) und nimmt im Experiment mit zunehmender Sintertemperatur bis 1330 °C zu. Eine Erhöhung der Sinterdichte mit steigender Sintertemperatur ist theoretisch zu begründen durch die fortschreitende Reduzierung der inneren Grenzflächenenergie (γA) und die Temperaturabhängigkeit der Diffusion (Gl. 4), welche die Reduzierung der inneren Grenzflächenenergie ermöglicht [78, 240]. Bei 1360 °C kommt es jedoch zu einer Dichteabnahme, welche im Widerspruch zur Theorie und zu Untersuchungen mit MIM-17-4 PH steht. Bei MIM-17-4 PH führen Sintertemperaturen von 1350 °C bzw. 1365/1380 °C zu einer weiteren Steigerung der Sinterdichte gegenüber niedrigeren Temperaturen [22, 83]. Auch die Erscheinung des Gefüges der bei 1360 °C gesinterten Proben stellt einen Sonderfall dar und wird in Abschnitt 6.2.3 separat diskutiert.

Beim Sintern von 17-4 PH trägt unter anderem die Bildung von δ -Ferrit ab Temperaturen von 1190–1220 °C [88, 101] zur Verdichtung bei [115, 241], wie auch in den vorliegenden Ergebnissen zu sehen ist (Abb. 38, Abb. 39). Analog zu den Erkenntnissen von MIM-17-4 PH [22, 85–88, 115] entsteht der δ -Ferrit während des Sinterns an den Korngrenzen des Austenits, dessen Anteil am Gefüge mit zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit anwächst. Der δ -Ferrit ist für die Reduzierung der Restporosität während des Sinterns von 17-4 PH essentiell, da er die Verdichtung beschleunigt [241], was durch die Sinterkinetik zu begründen ist. Korrosionsbeständige Stähle verdichten während des Zwischenstadiums überwiegend durch Korngrenzendiffusion, da die dafür erforderliche Aktivierungsenergie im Vergleich zur Volumendiffusion gering ist [105]. Der Massetransport verläuft daher bei 17-4 PH vor der δ -Ferrit-Bildung überwiegend entlang der Austenitkorngrenzen. Sobald sich δ -Ferrit an den Austenit-Korngrenzen ausscheidet, ändert sich der Stofftransportmechanismus. Zum einen tragen die Phasengrenzen zwischen Ferrit und Austenit zum Stofftransport bei, da sie als Grenzflächensenke für Versetzungen fungieren [105]. Zum anderen ist die Volumendiffusion in δ -Ferrit sehr ausgeprägt, da der Volumendiffusionskoeffizient in Ferrit im Allgemeinen eine oder zwei Größenordnungen höher ist als in Austenit [242], was auf die geringere atomare Packungsdichte zurückzuführen ist. Daher wird bei Vorhandensein von δ -Ferrit die Gesamt-Atomdiffusionsfähigkeit deutlich erhöht und es kann mehr Masse pro Zeit zur Porenoberfläche transportiert werden. Daraus resultiert eine schnelle Porenschrumpfung, welche mit einer gesteigerten Schwindung und einer schnellen Verdichtung einhergeht [22, 88]. Den vorteilhaften Effekt von δ -Ferrit bei der Verdichtung während des Sinterns konnten außerdem auch Kamada et al. und Puscas et al. mit Duplexstählen nachweisen [106, 243].

Eine mit der Verdichtung einhergehende Kornvergrößerung (Gl. 6) bei zunehmender Sintertemperatur und Haltezeit (Gl. 5, Gl. 6) ist, qualitativ analog zu MIM-17-4 PH [85], auch im Experiment zu beobachten. In einer vorangegangenen Studie mit BJT-17-4 PH lag die Korngröße, bei Sintertemperaturen zwischen 1270 °C und 1330 °C und einer Haltezeit von 30 min bzw. einer Sintertemperatur von 1300 °C und Haltezeiten von 30–180 min, im Bereich 28–45 μm [244]. In der vorliegenden Arbeit werden einzelne Körner bei 1330–180 (Abb. 38) auf rund 100 μm geschätzt.

Im Gegensatz zu der bei MIM-17-4 PH in der Regel homogen verteilten Porosität (Abb. 12) sind bei dem untersuchten BJT-17-4 PH, insbesondere in Proben der Sinterläufe mit geringer

Sintertemperatur und Haltezeit (Abb. 35–37), Ebenen erhöhter Porosität parallel zur XY- und YZ-Ebene festzustellen. Von der Erscheinung einer zur XY-Ebene parallelen, also einer dem Schichtaufbau folgenden Porosität, in mittels Binder Jetting gefertigtem Kupfer [171], IN625 [169] und Titan [82] wurde bereits berichtet. In den Studien wird eine inhomogene Pulver-Binder-Verteilung im Grünling als Ursache vermutet, welche beim Sintern mit ungenügendem Energieeintrag zu Ebenen erhöhter Porosität führt. Die Mikro-CT-Aufnahmen des 5 mm-Würfels im Grünlingszustand zeigen Dichteunterschiede entlang der Z-Richtung exemplarisch für die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Untersuchungen (Abb. 75), was ebenfalls auf eine schichtweise inhomogene Pulver-Binder-Verteilung hindeutet.

Die feine, sphärische Porosität in den geätzten Schlibbildern (Abb. 38, 39) legt nahe, dass mit Ausnahme der Kernbereiche, der bei 1270-30 und 1300-30 gesinterten 15 mm-Würfel, das Endstadium des Sinterns eingesetzt hat [78] (Abb. 9). Aufgrund der in Ebenen vorliegenden Porosität bei 1270-30 und 1300-30 ist davon auszugehen, dass sich die Proben lokal, vor allem im Kern der 15 mm-Würfel, noch im Zwischenstadium des Sinterns befinden. Die Restporosität, die im Experiment bei maximalen Sinterdichten von mehr als 99 % (1330-60, 1300-180, 1330-180) im Werkstoff verbleibt, beim Sintern weiter zu reduzieren bzw. zu eliminieren, ist nach Lecis et al. ohne Druckbeaufschlagung nicht möglich [153]. Bei BJT von 316L wurden Sinterdichten im Bereich von 99% oder darüber nur durch Zugabe von Sinterhilfen [206] oder durch extensives Flüssigphasensintern [168] auf Kosten der Formgenauigkeit erreicht.

6.2.3 Einfluss des Probenquerschnitts und der Position im Bauraum auf die Dichte und das Gefüge

Ein Einfluss der Würfelgröße auf die Sinterdichte ist insbesondere für die Kombination vergleichsweise geringer Sintertemperaturen mit einer kurzen Haltezeit (1270-30, 1300-30) festzustellen. Mit steigender Sintertemperatur und Haltezeit nimmt der Dichteunterschied zwischen den betrachteten Probengrößen zwar ab, dennoch bleiben deutliche Unterschiede hinsichtlich Porosität, Phasenverteilung und Korngröße bestehen (Abb. 38, Abb. 39, Abb. 43, Abb. 45). Im Folgenden wird ein Erklärungsversuch für die Dichte- und Gefügeunterschiede zwischen den Würfelproben unterschiedlicher Größe sowie lokale Unterschiede zwischen Rand- und Kernbereich der Proben erörtert.

Zwischen Rand und Kern auftretende Gradienten in der Porosität sowie im δ -Ferrit-Anteil, wie sie in den Untersuchungen der vorliegenden Arbeit auftreten, werden auch für MIM-17-4 PH berichtet [22]. Durch die Unterdrückung der δ -Ferrit-Bildung konnte gezeigt werden, dass der Porositätsgradient eine Folge des Gradienten im δ -Ferrit-Anteil ist [88]. Wu et al. führen den Gradienten im δ -Ferrit-Anteil auf Restkohlenstoff zurück, der durch eine unvollständige Entbinderung im Werkstoff verbleiben kann [97, 245, 246]. Sie zeigen die Auswirkungen einer unvollständigen Entbinderung von MIM-17-4 PH anhand von zwei verschiedenen Entbindungszyklen: a) bei 450 °C und b) bei 600 °C. Beide Zyklen resultieren in:

1. einem erhöhten mittleren C-Gehalt der Proben nach dem Entbindern von a) $0,203 \pm 0,014$ % und b) $0,130 \pm 0,008$ % gegenüber dem eingesetzten Pulver (0,031 %);
2. einem positiven Gradienten des C-Gehalts zwischen Rand und Kern von a) 0,028 % und b) 0,016 % nach dem Entbindern (Probenquerschnitt: $7,6 \times 7,6 \text{ mm}^2$).

Durch das Sintern im Bereich der untersuchten Temperaturen (1260 °C, 1300 °C, 1330 °C, 1365 °C, 1380 °C) wird der mittlere C-Gehalt bei a) auf $0,120 \pm 0,012$ % und bei b) auf $0,060 \pm 0,010$ % zwar reduziert, der positive Gradient von Rand zu Kern bleibt jedoch bestehen. Während des Sinterns kommt es also zu einer Entkohlung, die keine Abhängigkeit von der Sinter Temperatur zeigt, da die Unterschiede des C-Gehalts zwischen den Sinterläufen bei 1260 – 1380 °C vernachlässigbar sind. Demnach ist die Entkohlung bei Temperaturen von unter 1260 °C vermutlich unter Vorhandensein einer offenen Porosität erfolgt [22]. Eine Entkohlung kann beim Sintern von 17-4 PH durch eine Reaktion des C mit H aus Feuchtigkeit (H_2O) oder H_2 in der Sinteratmosphäre [88, 247] sowie durch die Reaktion von C mit O aus Oxiden im Pulver zustande kommen [98, 248].

Trotz der beim Sintern ablaufenden Entkohlung waren Wu et al. in der Lage zu zeigen, dass die Bildung von δ -Ferrit durch einen erhöhten C-Gehalt von $0,120 \pm 0,012$ % aufgrund der Austenitstabilisierenden Wirkung des C zu erhöhten Temperaturen von rund 1300 °C verschoben wird [22]. In der vorliegenden Arbeit zeigen die Ergebnisse der GDOES-Analysen von 15 mm-Würfeln (Abb. 49) zwar kaum eine Änderung des mittleren C-Gehalts (1330-60: $0,03 \pm 0,01$ %, 1360-180: $0,02 \pm 0,01$ %) gegenüber dem verarbeiteten Pulver (0,024 %), aber einen deutlichen, positiven Gradienten des C-Gehalts vom Rand zum Kern der gesinterten Proben in der Größenordnung 0,01 – 0,04 %. Die in dieser Arbeit ermittelten lokalen C-Gehalte sind damit geringer als die von Wu et al. gemessenen, dennoch wird analog zu deren Berichten davon ausgegangen, dass:

1. Binderrückstände infolge einer ungenügenden Entbinderung die Ursache für die lokale C-Anreicherung des Werkstoffs sind;
2. der lokal erhöhte C-Gehalt zu einer Verschiebung der Bildung von δ -Ferrit hin zu höheren Temperaturen führt;
3. die verzögerte Bildung von δ -Ferrit beim Sintern zu einer verzögerten Verdichtung führt;
4. die Gradienten im δ -Ferrit-Anteil sowie der Porosität in Abb. 36 – 39 ein Resultat der verzögerten Bildung von δ -Ferrit und der damit verbundenen verzögerten Verdichtung sind.

Dichteunterschiede zwischen unterschiedlich großen Querschnitten, wie sie bei den 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln in Abb. 34 auftreten (ausgenommen 1360 °C), wurden außerdem auch von Liu et al. ermittelt [249]. Sie führen eine vergleichsweise höhere Dichte und ein größeres Korn in dünnwandigen gegenüber dickwandigen Bereichen auf ein erhöhtes Oberfläche-zu-Volumen-Verhältnis zurück, welches die Wechselwirkung mit der Sinteratmosphäre erleichtert und die sinterhemmende Oxidbildung reduziert. Auch Attia und Alcock berichten von höheren Dichten in Strukturen mit geringeren Querschnitten [250]. Nach Wu et al. senken neben Poren auch im gesinterten Material verbleibende Oxide die Dichte des MIM-17-4 PH ab [91]. Wird auch bei den durchgeführten Versuchen davon ausgegangen, dass die kleineren 5 mm-Würfel besser mit der Sinteratmosphäre wechselwirken, als die größeren 15 mm-Würfel, so kann angenommen werden, dass der C-Gehalt in den 5 mm-Würfeln geringer ist, als in den 15 mm-Würfeln. Diese Annahme wird durch die GDOES-Analysen bestärkt. Wie der Randbereich der 15 mm-Würfel zeigt, kommt es gegenüber dem C-Gehalt des Pulvers sogar zu einer

Reduzierung von 0,024 auf ca. 0,01 %. Mit dem bereits dargelegten Zusammenhang zwischen C, δ -Ferrit und Porosität sind damit nicht nur die höheren Dichten in kleineren Querschnitten nachvollziehbar (Abb. 34), sondern auch der höhere δ -Ferrit-Anteil und die geringere Porosität bei kleineren gegenüber größeren Querschnitten (Abb. 40, 42, 45). Auch Wu et al. stellen bei Proben unterschiedlicher Wandstärken von 12,9 mm bzw. 7,9 mm unterschiedlich stark ausgeprägte C-Gradienten von 0,01–0,05 % bzw. 0,01–0,02 % in gesintertem 17-4 PH fest [88]. Der C-Gehalt des Pulvers betrug für beide Proben 0,06 %, wobei die größere Probe ohne Binder auf eine Gründichte von 71 % verpresst und die kleinere Probe mittels MIM hergestellt wurde. Ob der erhöhte C-Gradient dabei durch den größeren Querschnitt oder die erhöhte Gründichte verursacht wird, bleibt unklar. LaSalle und Zedalis hingegen demonstrieren anhand eines speziellen MIM-Binders, dass ein konstanter C-Gehalt von unter 0,01 % über einen Querschnitt von 19 mm erreichbar ist [110].

Ein erhöhter C-Gehalt infolge von Binderrückständen ist im BJT nicht untypisch. Lecis et al. berichten von einer Erhöhung des C-Gehalts in BJT-316L durch Binderreste nach einer Entbinderung in einer Atmosphäre aus einem 95 % Ar/5 % H₂-Gemisch [153]. Der C-Gehalt steigt von ursprünglich 0,03 % im Pulver auf 0,13 % im Bräunling (entbinderter Grünling). Beim Entbindern in Luft kommt es hingegen zu keiner Erhöhung des C-Gehalts, wobei die in Luft ablaufende Oxidation des Metallpulvers sich nachteilig auf die Verdichtung beim Sintern auswirkt und daher nicht empfohlen wird [153]. Nandwana et al. berichten von C-Binderrückständen bei der Verarbeitung von IN 718 mittels BJT, wodurch es zu einer Verschiebung des Temperaturbereichs beim Super Solidus Liquid Phase Sintering (SSLP) kommt [155]. Auch bei der Verarbeitung von Fe-Pulver im BJT verbleiben trotz optimiertem Entbindern C-Rückstände im Material [154]. Bei Mostafaei et al. führt bereits das Drucken und Aushärten zu einer Erhöhung des O- und C-Gehalts in IN 625 GA-Pulver [163].

Bei einer Sintertemperatur von 1360 °C kehrt sich der Einfluss der Würfelgröße auf die Sinterdichte gegenüber niedrigeren Sintertemperaturen um, sodass kleinere Proben eine geringere Dichte erreichen als größere. Der Abgleich der archimedischen Dichte mit den ungeätzten Schliffen der Proben in Abb. 41 zeigt, dass bei einer Sintertemperatur von 1360 °C teils lokal eine grobe, sphärische Porosität vorliegt. Beim Vergleich der Schliffe der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abb. 41 entsteht der Eindruck, dass sich die grobe, sphärische Porosität von außen nach innen ausbreitet. Dieses Phänomen wird in der vorliegenden Arbeit nicht alleine auf eine Ostwaldreifung oder die Koaleszenz der Poren zurückgeführt, wie sie beim *final stage sintering* von 316L vorkommt [251], da diese Mechanismen nicht mit einer Reduzierung der Dichte einhergehen [81]. Bei der Untersuchung anderer Werkstoffe wird jedoch von einer abnehmenden Dichte mit zunehmender Sintertemperatur berichtet [112, 252]. Der Effekt wird auf eine Vergrößerung und damit Zunahme der Porosität durch einen fallenden Dampfdruck in den mit Prozessgas gefüllten Poren zurückgeführt. Ob der Effekt auch bei BJT-17-4 PH auftreten kann, ist unklar und müsste untersucht werden. Auffällig ist bei dem bei einer Sintertemperatur von 1360 °C auftretenden Gefüge zudem, dass sich insbesondere im Randbereich, aber auch ansatzweise im Kern der 15 mm-Würfel, ein Netzwerk aus δ -Ferrit um die stark vergrößerten Martensitkörner ($G > 200 \mu\text{m}$) ausbildet, das in Verbindung mit einem enormen Kornwachstum und einer Veränderung der Kornform (rundlichere Kanten) steht. Der Vergleich zweier 10 mm-Würfel mit 30 bzw. 180 min Haltezeit bei 1360 °C in Abb. 44 zeigt, dass sich

das beschriebene Gefüge durch die Erhöhung der Haltezeit über den gesamten Querschnitt ausbreitet. Schröder et al. fanden ein vergleichbares Gefüge in MIM-17-4 PH vor und vermuten ein un stetiges Kornwachstum durch ein magnetisches Feld oder die Verflüchtigung von Kornwachstumsinhibitoren wie Cu (4,5 → 3,0 %) oder C (0,051 → 0,003 %) während ihrer Studie beim *plasma assisted debinding and sintering (PADS)* [103]. Tatsächlich zeigen die Ergebnisse der GDOES-Analysen in Abb. 49 im Randbereich der bei 1360-180 gesinterten 15 mm-Würfel einen gegenüber dem verarbeiteten Pulver reduzierten C- (0,024 → 0,013 %) und Cu-Gehalt (4,1 → 3,3 %), der bei den kleineren Proben noch deutlicher ausgeprägt sein könnte. Auch bei Zähigkeitsuntersuchungen mit MIM-17-4 PH ($T_S = 1365\text{ °C}$ / $t_S = 90\text{ min/H}_2$) kommt es in den Proben mit einem $5 \times 5\text{ mm}^2$ -Querschnitt zur Ausbildung eines vergleichbaren Gefüges wie bei 1360 °C in dieser Arbeit, allerdings ohne die grobe, sphärische Porosität [100]. Obwohl in derselben Studie Proben mit einem Querschnitt von $10 \times 10\text{ mm}^2$ dieses Gefüge nicht zeigen, bleibt das Phänomen ohne Kommentar der Autoren.

6.2.4 Einfluss der Sinterdichte und des Gefüges auf die mechanischen Eigenschaften

Die in Abschnitt 5.2.3 präsentierten mechanischen Eigenschaften des BJT-17-4PH erreichen hinsichtlich der Zugfestigkeit ($R_m = 899\text{--}1070\text{ MPa}$) und der Härte (276-369 HV10) bei allen Sinterparametern, außer bei 1270-30, die für MIM-17-4 PH typischen Werte von $R_m = 900\text{ MPa}$ und 27 HRC (ca. 280 HV10) [253], bzw. liegen teils deutlich darüber. Bei der Bruchdehnung hingegen werden mit 2,8–4,3 % die für MIM-17-4PH typischen Werte von 6 % nicht erreicht.

Wie im vorangegangenen Abschnitt gezeigt wird, führen die Sinterparameter und die unterschiedlichen Probengrößen zu lokal abweichenden Gefügeausbildungen hinsichtlich Porosität, Phasenverteilung und Korngröße, deren Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften insbesondere in den Härteverläufen in Abb. 51 und Abb. 52 sichtbar werden. Generell ist für MIM-17-4 PH bekannt, dass mit zunehmender Sinterdichte die Festigkeit und die Härte steigen [83, 84, 115], was auf den effektiv belasteten Querschnitt und die Spannungskonzentration an Poren zurückgeführt wird [74, 81]. Die Korrelationen der Härte und Zugfestigkeit mit der Sinterdichte in den Abb. 77 und Abb. 78 zeigen diesen Trend ebenso für BJT-17-4 PH.

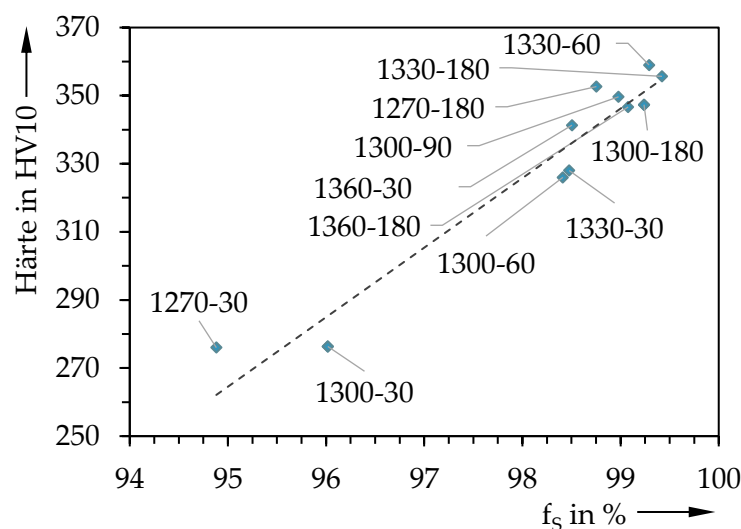


Abbildung 77: Härte im Kern der 15 mm-Würfel in Abhängigkeit der Sinterdichte (f_s)

Darüber hinaus wirkt sich ein mit steigender Sinter Temperatur und Haltezeit zunehmender Anteil an δ -Ferrit ab ca. 2 % negativ auf die Festigkeit und Härte aus [22, 86, 241]. Mittels Mikrohärtmessungen wurden die Härte des Martensits und des Ferrits für den verarbeiteten BJT-17-4 PH zu 380 ± 5 HV_{0,025} bzw. 298 ± 2 HV_{0,025} bestimmt, was den Trend einer zunehmenden Härte und Festigkeit mit steigendem Martensitanteil erklärt [113]. Gegenüber den Mikrohärtmessungen fließt bei den durchgeführten Makrohärtmessungen (HV10) und Zugversuchen zudem auch der Einfluss der Korngröße ins Messergebnis ein. Je kleiner die Korngröße, desto höher die Festigkeit und Härte des Materials [81]. Für gesintertes Al₂O₃ konnte gezeigt werden, dass eine Kornvergrößerung um den Faktor acht ebenso in einer achtfachen Reduzierung der Festigkeit resultiert [112].

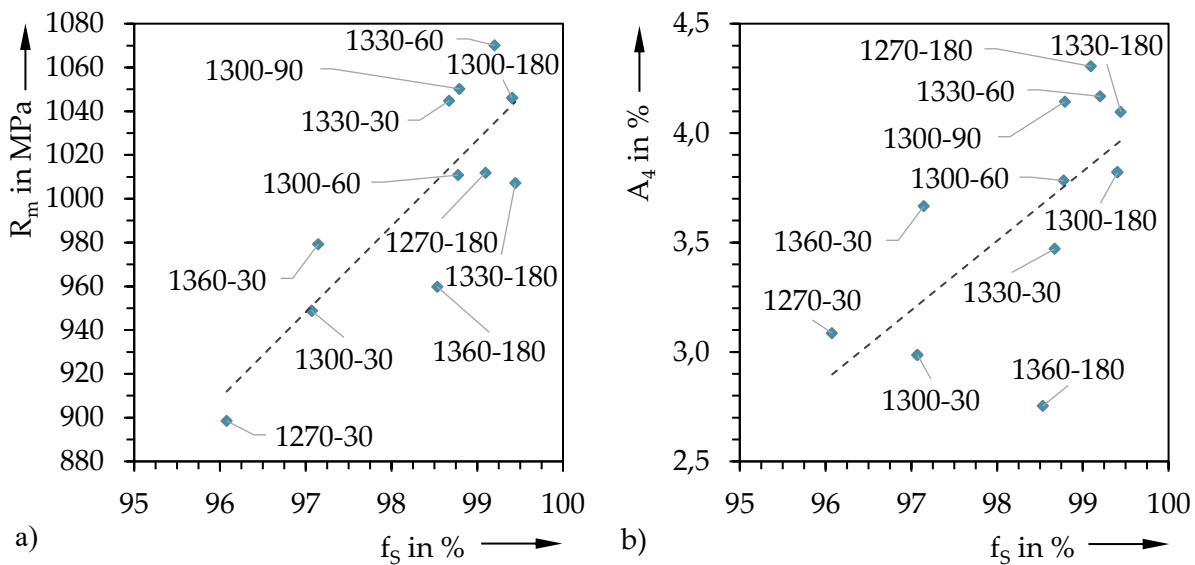


Abbildung 78: a) Zugfestigkeit (R_m) und b) Bruchdehnung (A_4) in Abhängigkeit der Sinterdichte (f_s)³

Auf Basis der ausgeführten Zusammenhänge zwischen Festigkeit bzw. Härte und dem Gefüge, lassen sich folgende Schlussfolgerungen bezüglich der Ergebnisse in Abb. 51 und Abb. 52 treffen:

- Die höchsten Härtewerte von mehr als 360 HV₁₀, nahe an der Härte des Martensits (380 HV_{0,025}), werden im Experiment im Kern der Proben erreicht, wo das Gefüge durch einen minimalen Anteil an δ -Ferrit, eine geringe Korngröße und eine geringe Porosität ($f_s > 99\%$) gekennzeichnet ist (Abb. 39).
- Härteabfälle im Randbereich nahezu aller Proben kommen aufgrund eines zum Rand hin ansteigenden δ -Ferrit-Anteils in Verbindung mit einer Kornvergrößerung (Abb. 38, Abb. 39) insbesondere bei hohen Sinter Temperaturen und langen Haltezeiten zustande (Abb. 38, 39, 43, 45).
- Eine im Kern geringere Härte als am Rand der Proben ist auf eine im Vergleich zum Rand erhöhte Porosität zurückzuführen (z. B. 1270-180, 1330-30).

³Sinterdichte der 5 mm-Würfel, nicht der PM-Zugproben.

- Mittlere Härteunterschiede bei 30 min Haltezeit kommen primär durch Dichte- bzw. Porositätsunterschiede zustande (Abb. 34).
- Die Härteunterschiede zwischen den untersuchten Würfelgrößen bei 1270-30 ist durch die in Abb. 34 dargestellten Dichteunterschiede zu begründen, welche aus einer verzögerten Verdichtung mit zunehmender Probengröße resultiert.
- Die im Experiment geringsten Härteunterschiede zwischen Proben unterschiedlicher Größe und über den Querschnitt einzelner Proben hinweg, werden bei 1300-90 auf ein vergleichsweise homogenes Gefüge zurückgeführt (Abb. 46).
- Bei 1360 °C ist der Trend einer abnehmenden Härte mit kleiner werdender Würfelgröße durch die Überlagerung der entstehenden groben sphärischen Porosität mit einer deutlichen Kornvergrößerung und einem deutlichen Anstieg an δ -Ferrit zu begründen.

Da der Querschnitt von den PM-Zugproben ($5,72 \times 6,35 \text{ mm}^2$) der Untersuchungen in Abb. 53 am ehesten mit dem der 5 mm-Würfel übereinstimmt, wird von einem vergleichbaren Gefüge der beiden Proben ausgegangen. Bei der Betrachtung der Grenzen des Experiments (Abb. 52: 1270-30 und 1360-180) ist eine qualitative Korrelation der Zugfestigkeit mit der Härte erkennbar. Bei der höchsten im Experiment erreichten Festigkeit von $1070 \pm 18 \text{ MPa}$ liegt die Härte des 5 mm-Würfels mit $321 \pm 8 \text{ HV}_{10}$ jedoch deutlich unter den maximal erreichten Härtewerten von 369 HV₁₀. Diese Diskrepanz bleibt unklar und ist durch künftige Experimente zu ermitteln.

Die Bruchdehnung streut im gesamten Experiment relativ stark und zeigt abhängig von den Sinterparametern kaum signifikante Unterschiede. Tendenziell werden bei den höchsten Sinterdichten von mehr als 99 % auch die größten Bruchdehnungen über 4 % erreicht, was in Übereinstimmung mit Berichten zu MIM-17-4 PH steht [22]. Das Vorhandensein von Poren begünstigt die Bildung großer Waben und senkt somit die Duktilität [254]. δ -Ferrit hingegen wirkt sich bis zu einem Anteil von rund 16 % im Gegensatz zur Festigkeit nicht negativ auf die Bruchdehnung aus [255]. Bis zu einem Anteil von rund 10 % begünstigt δ -Ferrit sogar die Duktilität und erlaubt Bruchdehnungen von bis zu 10/20 % im wärmebehandelten H900-/H1100-Zustand [22, 87, 241].

6.3 Anpassung der Wärmebehandlung

Die konventionelle H900-Wärmebehandlung des BJT-17-4 PH führt nur teilweise zur gewünschten Härtesteigerung. Während die 5 mm-Würfel über den gesamten Querschnitt gehärtet werden, trifft das bei den 10 mm- und 15 mm-Würfeln lediglich im Randbereich zu. Zum Probeninneren hin nimmt die Härte ab und liegt im Kern der 15 mm-Würfel mit einer Härte von rund 150 HV₁₀ auf dem Niveau eines mittels BJT gefertigten austenitischen 316L-Stahls [153]. Bei einem MIM-17-4 PH ist hingegen eine Härte von 39–41 HRC mittels konventioneller H900-Wärmebehandlung erreichbar [41, 91, 100].

Die Ursache für den lokalen Misserfolg bei der Härtesteigerung durch die konventionelle H900-Wärmebehandlung liegt in einer unvollständigen martensitischen Umwandlung und der dadurch ausgebliebenen festigkeitssteigernden ϵ -Cu-Ausscheidung beim Auslagern des BJT-17-4 PH [256]. Wie durch die Ergebnisse der Gitterstrukturanalyse im Kern von 15 mm-Würfeln

unterschiedlicher Wärmebehandlungszustände (Abb. 79) ersichtlich wird, entstehen insbesondere durch die H900- und LG60-Wärmebehandlung RA-Gehalte von bis zu 38 %. Untersuchungen mit L-PBF-17-4 PH zeigen, dass beim H900-Auslagern nur etwa 3,3 % RA entsteht [54], weshalb davon auszugehen ist, dass ein Großteil des RA im H900-Zustand der Ergebnisse dieser Arbeit aus einer unvollständigen martensitischen Umwandlung beim Abschrecken nach dem Lösungsglühen herrührt.

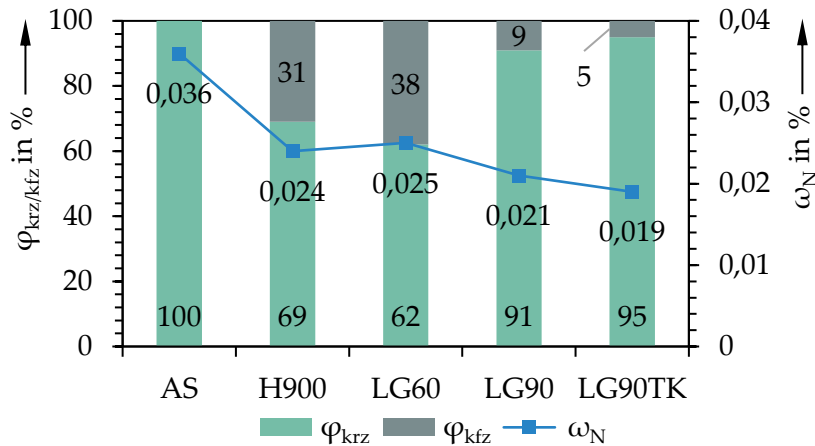


Abbildung 79: Volumenanteil an krz-/kfz-Gitterstruktur ($\varphi_{krz/kfz}$) und Masseanteil an N (ω_N) in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands (AS, H900, LG60, LG90, LG90+TK)

Die Erhöhung der LG-Dauer sowie zusätzliches Tiefkühlen (TK) reduzieren den RA-Gehalt auf bis zu 5 %, was zu einer Homogenisierung der Härte und einer Vergrößerung der mittleren Härte über den Querschnitt (Abb. 80) gegenüber dem H900-Zustand (Abb. 54) führt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass der RA für den lokalen Härteabfall bei der H900-Wärmebehandlung ursächlich ist. Üblicherweise liegt die Härte eines lösungsgeglühten MIM-17-4 PH bei rund 28–31 HRC [41, 91].

Gründe für die Präsenz des RA können Austenit-stabilisierende Elemente wie Ni, N und C sein [257, 258]. Wu et al. zeigen einen beinahe linearen Zusammenhang zwischen RA und der Martensitstarttemperatur M_s in korrosionsbeständigen Stählen [29]. Lass et al. simulieren (M_s) in Abhängigkeit des N-Gehalts für PBF-17-4 PH bei 1050 °C LG-Temperatur [59]. Bei einem konstanten C-Gehalt von 0,05 % sinkt die Martensitstarttemperatur um mehr als 40 °C von ca. 180 °C auf 140 °C, wenn der N-Gehalt von 0 auf 0,1 % erhöht wird. In einer anderen Studie zeigen Lass et al., dass die Martensitfinishtemperatur (M_f) bei einem N-Gehalt von 0,12 % bei –20 °C liegt und ein RA-Gehalt von 10–14 % bei Raumtemperatur vorliegt [52]. Nach einem Tiefkühlen auf –20 °C verbleiben 5 % RA im Material. Die Ergebnisse des lokalen N- und C-Gehalts ausgewählter Wärmebehandlungszustände dieser Arbeit in Abb. 81 zeigen einen negativen Gradienten vom Kern zum Rand, entgegengesetzt zu den Härtegradienten in Abb. 54 und Abb. 80. Der vergleichsweise hohe N-Gehalt im Kern könnte die Martensitfinishtemperatur unter die Raumtemperatur absenken und folglich eine vollständige martensitische Umwandlung unterbinden, was zu der Härteabnahme vom Rand zum Kern in Abb. 54 und Abb. 80 führt.

Hull und Eichelmann schlagen Gl. 13 vor, um M_s abzuschätzen [259, 260]. Das Berechnungser-

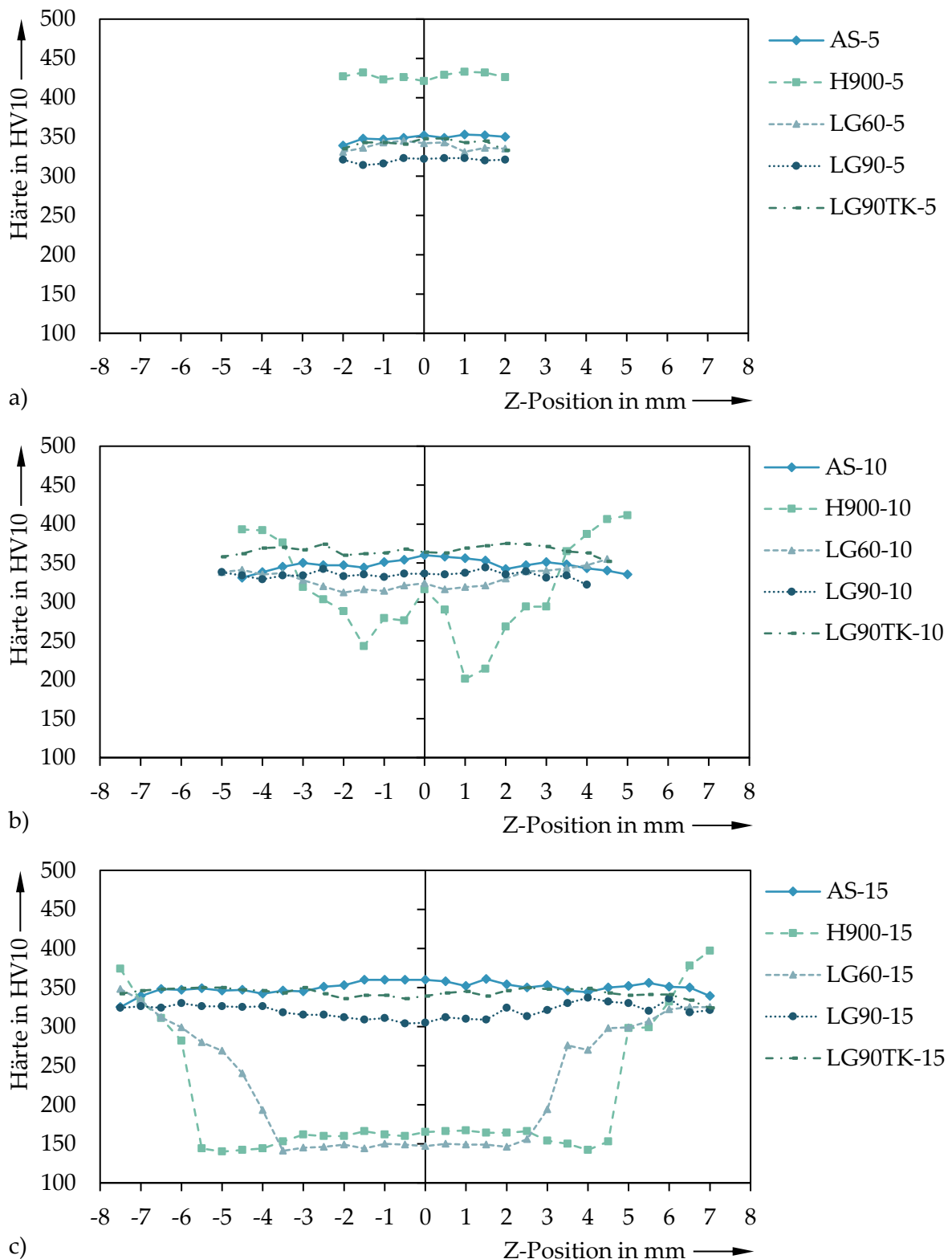


Abbildung 80: Härte der 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfel in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands (H900, LG60, LG90, LG90+TK) im Vergleich zum gemäß 1300-90 gesinterten Zustand (AS)

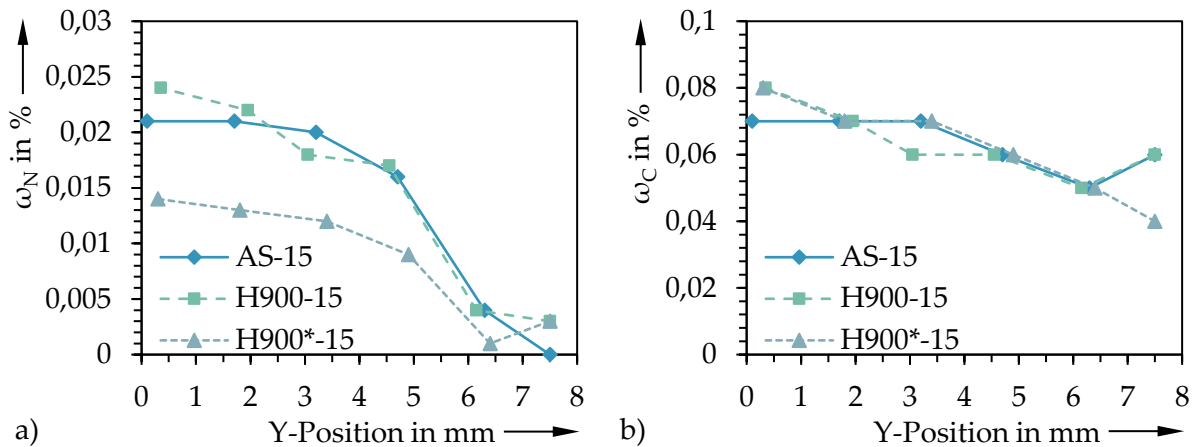


Abbildung 81: Lokaler N- und C-Gehalt ($\omega_{N/C}$) von 15 mm-Würfeln in Abhängigkeit des Wärmebehandlungszustands (AS, H900, H900*)

gebnis ist in Abhängigkeit des Ortes und der lokalen chemische Zusammensetzung in Abb. 82 dargestellt.

$$M_s(^{\circ}\text{C}) = 1305 - 42(\% \text{Cr}) - 61(\% \text{Ni}) - 33(\% \text{Mn}) - 28(\% \text{Si}) - 1665(\% [\text{C} + \text{N}]) \quad (13)$$

Die M_s -Profile aller betrachteten Wärmebehandlungszustände sind vergleichbar und lokale Unterschiede betragen maximal 35°C . Zwischen Rand und Kern reichen die Unterschiede von 121°C bis zu 226°C . Mit dieser Spanne übertreffen die Berechnungsergebnisse jene von Lass et al. deutlich [59], was auf einen nicht konstanten C-Gehalt sowie den Unterschied in der angewandten Berechnungsmethodik zurückzuführen ist. Nach Rowolt et al. liegen rund 100°C zwischen der Martensitstart- und der Martensitfinishtemperatur [31]. Für die vorliegenden Untersuchungsergebnisse wird angenommen, dass analog zur Martensitstart- auch die Martensitfinishtemperatur vom Rand zum Kern hin abnimmt und damit unter die Raumtemperatur fällt. Bei LG90TK und H900* ist davon auszugehen, dass die Martensitfinishtemperatur mithilfe des Tiefkühlens unterschritten wurde und dadurch die martensitische Umwandlung nahezu vollständig abgeschlossen wurde (Abb. 79), wie den Härteprofilen zu entnehmen ist (Abb. 57, Abb. 80).

Obwohl die chemische Zusammensetzung des gesinterten, nicht-wärmebehandelten BJT-17-4PH gemäß Abb. 82 zu einer vergleichbaren Absenkung der Martensitstart- und Martensitfinishtemperatur führen müsste, weisen sowohl die vollständige krz-Gitterstruktur als auch die Härte auf eine abgeschlossene martensitische Umwandlung hin. Dieser Unterschied ist mit den unterschiedlichen Abkühlraten nach dem Sintern bzw. nach dem LG zu erklären. Während eine Abhängigkeit der Martensitstart- und Martensitfinishtemperatur von der Abkühlrate für konventionell gefertigten 17-4PH und PBF-17-4PH bekannt ist [31], ist dieser Zusammenhang für vergleichsweise langsame Abkühlraten nach dem Sintern für MIM-17-4PH nicht bekannt [74]. In MIM-17-4PH ist N oberhalb von 1000°C im Austenit löslich [74] und bildet Cr_2N -Ausscheidungen bei Temperaturen unter 900°C , sofern die Abkühlrate zwischen Sinter- und 900°C unter $200^{\circ}\text{C}/\text{min}$ liegt [261]. Die Abkühlrate nach dem Sintern der vorliegenden Untersuchungsergebnisse liegt bei ca. $6^{\circ}\text{C}/\text{min}$, weshalb von der Bildung

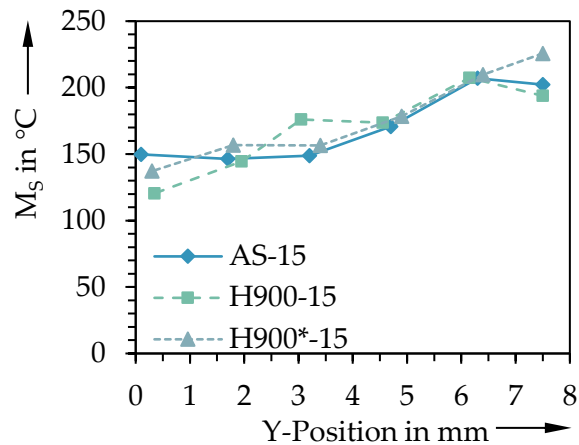


Abbildung 82: Lokale Martensitstarttemperatur (M_s), berechnet nach Gl. 13 auf Basis der OES-Ergebnisse von 15 mm-Würfeln

von Cr_2N -Ausscheidungen ausgegangen werden kann. Darüber hinaus wird angenommen, dass die geringe Abkühlrate zur Bildung von für 17-4 PH typischen Karbiden wie NbC , M_{23}C_6 und/oder M_7C_3 führt [262]. Infolge der Nitrid- und Karbidbildung bei kleinen Abkühlraten reduziert sich der Anteil an N und C im Austenit und kann somit nicht zu dessen Stabilisierung beitragen, wodurch im gesinterten Zustand eine reine krz-Struktur, bestehend aus δ -Ferrit und Martensit, vorliegt. Durch anschließendes Lösungsglühen werden die Nitride und Karbide aufgelöst [263], sodass N und C bei ausreichend hohen Abkühlraten zur Austenitstabilisierung zur Verfügung stehen. Infolgedessen ist im H900-Zustand des BJT-17-4 PH der vorliegenden Untersuchungen RA vorzufinden. Wu et al. stellten RA in MIM-17-4 PH fest, nachdem sie eine N-haltige Sinteratmosphäre einsetzten und die Proben ausgehend von der Sinteratmosphäre in Wasser abschreckten [88]. Auch sie führen den RA auf den N- und C-Gehalt des Werkstoffs zurück. Bei der Wärmebehandlung von PBF-17-4PH wird die Bildung von Karbonitriden $\text{M}(\text{C}, \text{N})$ während des LGs gezielt eingesetzt, um den gelösten N-/C-Gehalt im Gefüge zu reduzieren [52].

Die Anwesenheit von N im verarbeiteten BJT-17-4 PH und der Gradient des N-Gehalts der 15 mm-Würfel deuten auf zwei wesentliche Aspekte hin, die bei der Verarbeitung im BJT von N_2 -verdünstem 17-4 PH-Pulver zu berücksichtigen sind:

1. Während der Verdüsung scheint N von der Fe-Cr-Ni-Schmelze aufgenommen zu werden [264], wovon ebenso für PBF-17-4 PH berichtet wird [34, 35, 52, 59].
2. N scheint während des Sinterns und Lösungsglühens in Atmosphären mit nicht ausreichendem N-Partialdruck, wie z. B. Inertgas oder Vakuum, aus dem BJT-17-4 PH zu entgasen, was für C- in O-freien Atmosphären nicht bekannt ist [264].

Wie in Abschnitt 6.2.3 beschrieben wurde, sind Binderreste eine potenzielle Quelle für einen erhöhten C-Gehalt in MIM-17-4 PH [22]. Sowohl Reaktionen von C mit H aus der Sinteratmosphäre [88] als auch mit O aus Oxiden des Pulvers können zu einer Abnahme des C-Gehalts führen [98].

Im Gegensatz zu den 15 mm-Würfeln führt die konventionelle H900-Wärmebehandlung der

5 mm-Würfel zur erwünschten Härtesteigerung (Abb. 54). Mit der Annahme, dass die chemische Zusammensetzung der 5 mm-Würfel in etwa jener der Randbereiche der 15 mm-Würfel entspricht, so erlaubt der dort vergleichsweise geringe N- und C-Gehalt eine (vollständige) martensitische Umwandlung. Der N- und C-Gehalt der 5 mm-Würfel wurde nicht untersucht und sollte Gegenstand künftiger Experimente sein, um die aufgestellte Hypothese zu überprüfen. Des Weiteren ist zu erforschen, weshalb durch ein verlängertes Lösungsglühen eine Reduzierung des RA-Gehalts erreicht wird, und ob ein Tiefkühlen bereits nach weniger als 90 min zu einer vollständigen martensitischen Umwandlung führt. Nach Slaby et al. erzeugt auch alleiniges H900-Auslagern, ohne vorheriges Lösungsglühen, eine deutliche Härtesteigerung in Mikro-MIM-17-4 PH [265]. Dieser Ansatz bietet vor allem wirtschaftliche Vorteile und sollte daher auch für BJT-17-4-PH in Betracht gezogen werden.

Es ist zu beachten, dass der C-Gehalt in den OES-Messergebnissen (Abb. 81) deutlich über dem der GDOES-Messergebnisse (Abb. 49) liegt. Nach Wu et al. hat die Sintertemperatur über 1260 °C keinen Einfluss auf den C-Gehalt der gesinterten Proben [22], wonach die den Messungen zugrunde liegenden unterschiedlichen Sinterzustände (1300-90, 1330-60 mit 1360-180) zu vernachlässigen wären. Allein die GDOES-Ergebnisse dieser Arbeit zeigen beim Vergleich von 1330-60 mit 1360-180 ein anderes Bild. Die Gegenüberstellung mit den OES-Ergebnissen schließt allerdings auch nicht aus, dass entweder die beim Drucken eingetragene Bindermenge oder die Entbinderung zu den unterschiedlichen C-Gehalten geführt haben kann. Die verschiedenen Methodiken der OES- und der GDOES-Analyse werden als nicht ausschlaggebend für die Differenzen erachtet, weshalb die Ursache für die Unterschiede im C-Gehalt ungeklärt bleibt und Gegenstand weiterer Untersuchungen sein sollte.

Die Anpassung der Wärmebehandlung durch verlängertes Lösungsglühen und anschließendes Tiefkühlen führt bei der H900*-Wärmebehandlung zur gewünschten Härte- und Festigkeitssteigerung sowie bei der H900*- und H1150M*-Wärmebehandlung zur jeweils gewünschten Erhöhung der Duktilität (Abb. 57 – 59). Sowohl die Ergebnisse der Härte und Festigkeit als auch der Bruchdehnung des BJT-17-4 PH im H900*-Zustand übertreffen die des industriellen Standards MIPF 35 für MIM-17-4 PH im H900-Zustand (1190 MPa, 33 HRC, 6 %). Die Bruchflächenanalyse in Abb. 60 zeigt, dass Sprödbbruchanteile nur im Kern der Proben des AS-Zustands auftreten und die Größe der Waben im Kern sowie am Rand über die H900*- zur H1150M*-Wärmebehandlung abnimmt, was mit der Erhöhung der Duktilität übereinstimmt [22]. Aus Untersuchungen mit MIM-17-4 PH ist außerdem bekannt, dass vergleichsweise große Waben auf Poren und Oxideinschlüsse zurückzuführen sind und die Duktilität des Materials negativ beeinflussen [22, 91, 98, 265]. Sowohl Poren als auch Oxideinschlüsse sind in den vorliegenden Ergebnissen zu identifizieren [266]. Darüber hinaus zeigt bei den wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M* auch der Rand gegenüber dem Kern tendenziell im Mittel kleinere und nur wenige große Waben. Dies kann einerseits auf den bereits diskutierten Porositätsgradienten zurückgeführt werden, andererseits ist auch ein lokaler Unterschied in der Anzahl der Oxideinschlüsse auffällig.

Tunberg und Nyborg beobachten die Entstehung von sphärischen Si-Oxiden in MIM-316L, welche aus den Oxidhüllen der Pulverpartikel, welche bei deren Herstellung entstehen, geformt werden [267]. Eine Möglichkeit zur Reduzierung der Oxide ist nach Chang et al. die Zugabe von Graphitpulver zum Metallpulver, wodurch beim Sintern CO und CO₂ entstehen, was

schließlich in mehr als einer Verdoppelung der Duktilität resultiert [98]. Neben Graphitpulver stellen auch Binderreste eine C-Quelle zur Reduzierung von Oxiden beim Sintern dar [22]. Darüber hinaus ist bekannt, dass H aus der H₂-Sinteratmosphäre die Reduzierung von Metalloxiden bewirkt [247]. Unabhängig davon, ob C oder H zur Reduzierung von Oxiden vorliegt, ist eine offene Porosität erforderlich, damit die Reduktionsprodukte entweichen können [251]. Andernfalls werden die gasförmigen Reduktionsprodukte in den Poren eingeschlossen und bilden beim Abkühlen nach dem Sintern erneut Oxide. Wird nun infolge des festgestellten C-Gradienten davon ausgegangen (Abb. 49, 81), dass die δ -Ferrit-Bildung zuerst im Randbereich der Proben einsetzt und die Verdichtung während des Sinterns dort fortgeschrittener ist als im Kern, dann wird ein Ausgasen der Reduktionsprodukte, wie z. B. CO und CO₂, aus dem Kern verhindert und es kommt beim Abkühlen nach dem Sintern zur erneuten Oxidbildung [251]. Der in den Bruchflächen geringere Oxidgehalt im Randbereich der Proben (Abb. 60) ist ein Indiz dafür, dass der O aus Oxiden des Pulvers zu der diskutierten Randentkohlung beigetragen hat.

Das Ermüdungsverhalten des BJT-17-4PH in den wärmebehandelten Zuständen H900* und H1150M* wurde mittels Wöhlerversuchen untersucht und führt zu den in Abb. 62 und Tab. 14 dargestellten mechanischen Eigenschaften. Mittels Bruchflächenanalyse wurden überwiegend mehr als 50 μm große, nicht runde Hohlräume/Poren, aber auch Oxideinschlüsse nahe oder an der Probenoberfläche als Rissursache identifiziert (Abb. 64, 65). Die Tatsache, dass die Risse stets an der Oberfläche bzw. in Oberflächennähe entstehen, lässt sich durch das nominale Spannungsprofil im Umlaufbiegeversuch begründen, welches von der Probenachse aus mit zunehmendem Abstand zu dieser zunimmt und an der Oberfläche das Maximum hat. Darüber hinaus ist davon auszugehen, dass es durch die Kerbwirkung an den genannten Ungängen zu einer lokalen Spannungserhöhung kommt, die zur Risseinleitung und schließlich zum Versagen des Materials führt. Aufgrund der geringeren Kerbempfindlichkeit des duktileren Zustands [268] H1150M* ist die Dauerfestigkeit des Werkstoffs in diesem höher als die des weniger duktilen, kerbempfindlicheren H900*-Zustands (Tab. 14). Gleiches berichten Nezhadfar et al. für PBF-17-4PH [69].

Sowohl im Bereich des Rissbeginns als auch im Bereich des duktilen Restgewaltbruchs erscheint die Porosität in den Bruchflächen verglichen mit der in den Schliffen der Würfelproben hoch (Abb. 46). Die Auswertung der Grün- und Sinterdichte der Zylinder, aus denen die Umlaufbiegeproben gefertigt wurden, liegt mit $57,1 \pm 0,8\%$ (H900* und H1150M*) und $98,7 \pm 0,3\%$ (H900*) bzw. $98,8 \pm 0,2\%$ (H1150M*) im Bereich der Würfelproben (Abb. 30, 34) und ist demnach unauffällig. Die Analyse der Porosität in Abb. 83 bestätigt jedoch eine erhöhte Porosität im Inneren der Proben.

In der ungeätzten Aufnahme (Abb. 83 a) ist die bereits identifizierte, in Ebenen auftretende Porosität erkennbar, die bei näherer Betrachtung (Abb. 83 b) aus unter anderem bis zu 50 μm langen, ungleichmäßig geformten Poren besteht. Der Vergleich mit den REM-Aufnahmen der Rissursachen in Abb. 64 und Abb. 65 legt nahe, dass derartige Poren nahe oder an der Probenoberfläche zum Versagen im Wöhlerversuch geführt haben. Da die Umlaufbiegeproben aus Zylindern mit einem Durchmesser von 12 mm abgedreht wurden, war die Erwartung, dass beim Sintern im Inneren des Zylinders ein Gefüge entsteht, das dem im Kern der 10 bzw. 15 mm-Würfel (1300-90) entspricht (Abb. 39). Dies scheint nicht der Fall zu sein. Der minimale Anteil

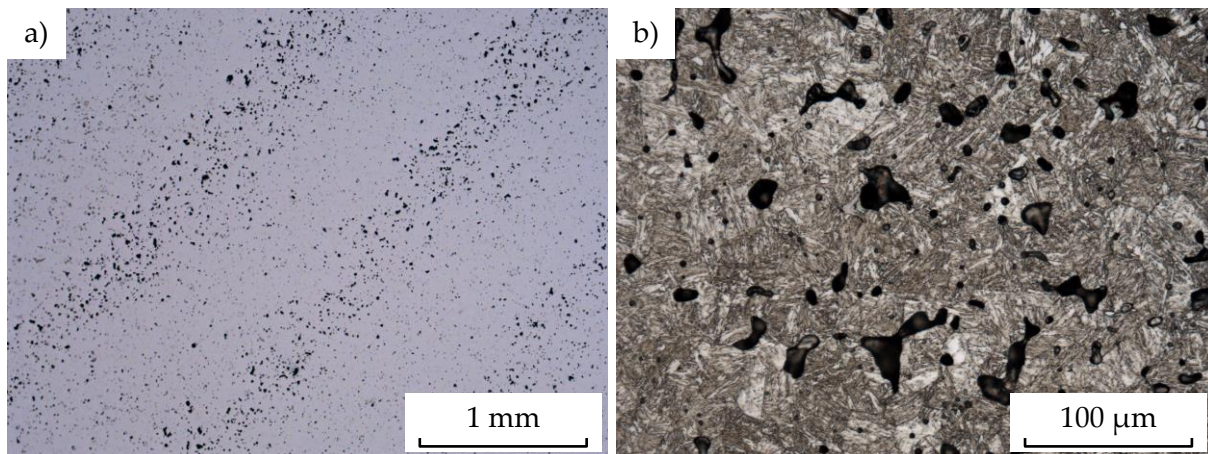


Abbildung 83: a) Ungeätztes und b) geätztes Schlibbild einer Umlaufbiegeprobe (H900*)

an δ -Ferrit im Inneren der Proben legt auch bei diesen Untersuchungen einen dort erhöhten C-Gehalt nahe, der die δ -Ferrit-Bildung zu höheren Temperaturen verschoben haben könnte und infolgedessen die Verdichtung verzögert. Möglicherweise läuft das Entbindern eines Würfels mit fünf Seitenflächen und gleichen Abständen zum Kern der Probe schneller und effektiver ab, als das Entbindern eines $12 \times 60 \text{ mm}^2$ -Zylinders. Beim Zylinder ist zwar der Abstand von der Zylinderachse zum Mantel in der 2D-Betrachtung einheitlich, jedoch ist die Distanz vom Kern zu den Grund-/Kreisflächen größer, was zu einem langsameren Entbindern und final zu Binderrückständen führen könnte.

Ein direkter Vergleich des Ermüdungsverhaltens des BJT-17-4 PH mit MIM-17-4 PH ist nicht möglich, da für Letzteren nur wenige Veröffentlichungen verfügbar sind. Schade et al. geben für MIM-17-4 PH eine Wechselfestigkeit von $R_{W,90\%} = 240 \text{ MPa}$ für eine Überlebenswahrscheinlichkeit von 90 % an [118], welche unter den Werten der vorliegenden Untersuchungen liegt (Tab. 14). Der Wärmebehandlungszustand ist unbekannt und die Zugfestigkeit des Werkstoffs beträgt lediglich rund 675 MPa. Nach PIM International liegt die Dauerfestigkeit von MIM-17-4 PH bei 10^7 Lastspielen bei 500 MPa und damit deutlich höher als der untersuchte BJT-17-4 PH der Studie (Tab. 14) [119]. Der Vergleich des Ermüdungsverhaltens des BJT-17-4 PH mit dem des mittels PBF und konventionell gefertigten 17-4 PH ist für H900* in Abb. 84 und für H1150M* in Abb. 85 mit jeweils vergleichbaren Wärmebehandlungszuständen dargestellt.

Bei der Interpretation des Vergleichs ist zu beachten, dass zahlreiche Parameter aus der Fertigung und der Prüfung die Ergebnisse beeinflussen (Abschnitt 2.2.2). Ungeachtet der Einflussgrößen zeigt sich, dass die Ergebnisse des BJT-17-4 PH im Bereich der stark streuenden Ergebnisse des PBF-17-4 PH liegen und in der konventionellen Fertigung tendenziell die höchsten Festigkeiten bei den größten Lastspielzahlen erreicht werden. Während bei PBF als Rissursachen überwiegend Defekte wie Hohlräume im Werkstoff genannt werden [50, 67, 69, 70, 72, 73, 269], sind diese bei konventionell gefertigtem 17-4 PH teils nicht identifiziert oder nicht-metallische Einschlüsse wie z. B. Al-Oxide [43, 46, 270]. Von Untersuchungen mit Mikro-MIM-17-4 PH wird berichtet, dass wenige μm große Si-Oxide zu den Rissursachen gehören [265, 271].

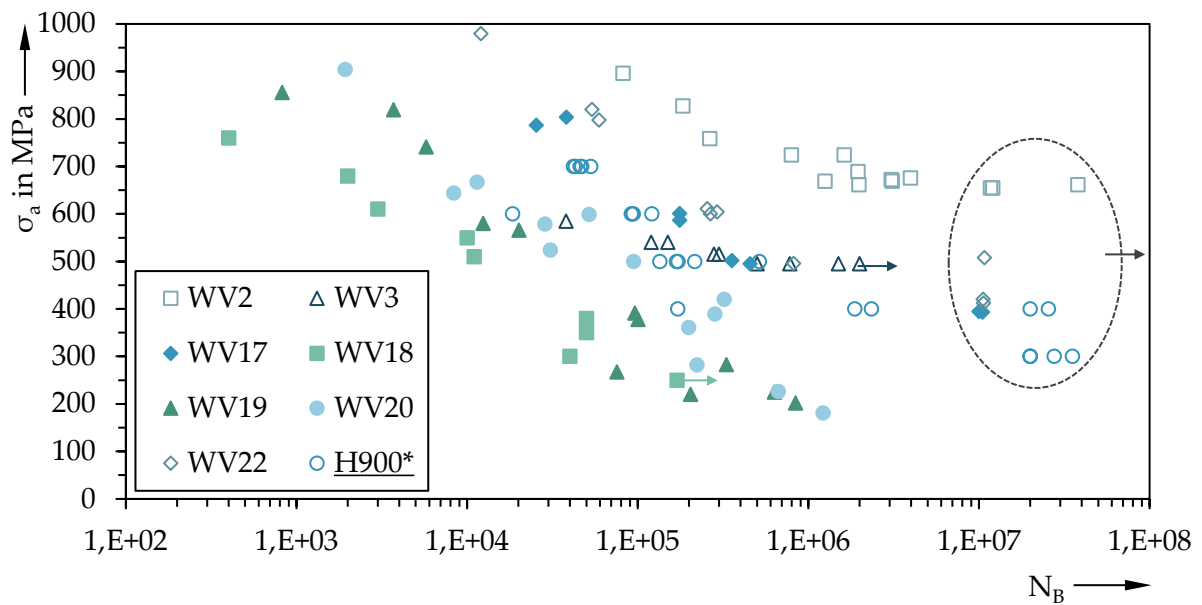


Abbildung 84: Vergleich der Ergebnisse des Wöhlerversuchs (WV) mit BJT-17-4 PH im Zustand H900* mit mittels PBF (WV17–22) und konventionell (WV2–3) gefertigtem 17-4 PH vergleichbarer Wärmebehandlungszustände; Literaturverweise sind in Tab. 3 und Tab. 4 zu finden.

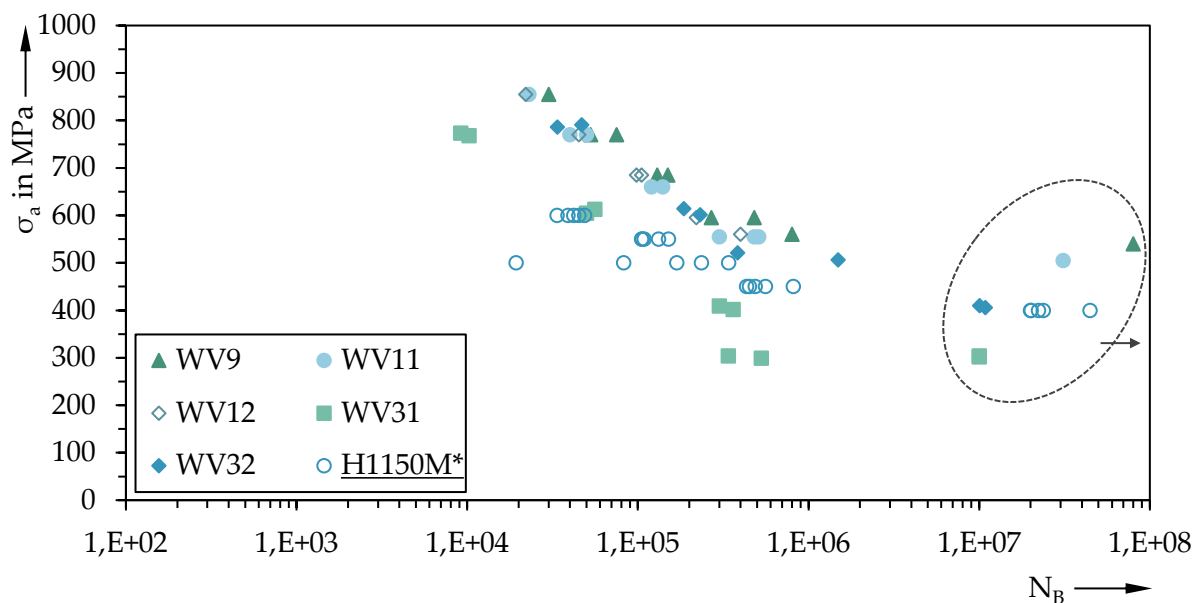


Abbildung 85: Vergleich der Ergebnisse des Wöhlerversuchs (WV) mit BJT-17-4 PH im Zustand H1150M* mit mittels PBF (WV31 – 32) und konventionell (WV9 – 12) gefertigtem 17-4 PH vergleichbarer Wärmebehandlungszustände; Literaturverweise sind in Tab. 3 und Tab. 4 zu finden.

6.4 Einfluss der Aufbaurichtung auf die mechanischen Eigenschaften

Wie bereits mit Mikro-CT-Aufnahmen (Abb. 75) gezeigt wurde, ist die Dichte in mittels Binder Jetting gefertigten Grünlingen aus 17-4 PH-Pulver in der Z-Richtung ungleichmäßig, was auf eine inhomogene Pulver-Binder-Verteilung zurückgeführt wird. Durch die Wahl ungeeigneter Sinterparameter (z. B. 1270-30) bleiben diese Dichteunterschiede in Form einer in Ebenen auftretenden Porosität auch im gesinterten BJT-17-4 PH erhalten (Abb. 35). Wie die Schlißbilder in Abb. 36 und Abb. 37 zeigen, bleiben durch die Anpassung der Sinterparameter augenscheinlich kaum Poren im Material zurück und es wird eine Dichte von mehr als 99 % erreicht (Abb. 34). Ob die aus dem Drucken stammende Inhomogenität in der Dichteverteilung einen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften hat, wurde mittels Zugprüfung von Mikrozugproben und Kerbschlagbiegeversuchen untersucht.

Das Gefüge der bereits geprüften Mikrozugproben unterschiedlicher Aufbaurichtungen (X, Y, Z) zeigt im Bereich der Bruchflächen keine nennenswerten Unterschiede hinsichtlich Korngröße und Phasenverteilung (Abb. 67). Bei den Z-Proben scheint die Porosität im Schliß gegenüber X und Y etwas erhöht zu sein, was sich in der gemessenen Sinterdichte nicht bestätigt. Die zunehmende Porengröße zur Bruchfläche hin legt, in Verbindung mit der zunehmenden plastischen Verformung zur Bruchfläche hin, nahe, dass es zu einem Wachstum der Poren während des Zugversuchs kam und ihr Volumen im unverformten Zustand geringer war. Der makroskopisch ebene Bruch senkrecht zur Belastungsrichtung, ohne Ausbildung von Schublippen wie bei den X- und Y-Proben, deutet dennoch darauf hin, dass die Ebene des Versagens der Z-Proben mit dem Schichtaufbau beim Drucken und der inhomogenen Dichteverteilung zusammenhängt. Möglicherweise werden die in Ebenen vorliegenden Poren (Abb. 35) mit steigender Sintertemperatur und Haltezeit zu in den Schlißen nicht-sichtbaren mikroskopischen Poren reduziert, die unter Belastung senkrecht zum Schichtaufbau durch Anwachsen sichtbar werden.

In den Zugeigenschaften äußert sich die verbleibende Porosität dennoch nur minimal. Zwar stellt die Z-Richtung hinsichtlich Festigkeit die schwächste und hinsichtlich Bruchdehnung die am wenigsten duktile Richtung dar, jedoch liegen die Unterschiede zwischen den Aufbaurichtungen bei der Zugfestigkeit bei unter 5 % und bei der Bruchdehnung bei unter 12 %. Bei mittels PBF additiv gefertigtem 17-4 PH ist ebenso ein Einfluss der Aufbaurichtung (v/h) auf die Zugeigenschaften bekannt [57, 67]. Insbesondere die Bruchdehnung liegt bei vertikal gebauten Proben rund 30–70 % unter der von horizontal gebauten Proben [51, 68]. Je nach Wärmebehandlungszustand kann auch die Festigkeit in vertikaler Richtung um 100–300 MPa unter jener der horizontalen Richtung liegen [65, 68]. Ursächlich für die reduzierte Festigkeit und Duktilität in vertikaler Richtung seien Schichtanbindungsfehler wie lack-of-fusion und Poren (Abb. 5), die lokale Spannungskonzentrationen bewirken und zum Versagen führen.

In der vorliegenden Arbeit zeigt der Vergleich der Bruchdehnung von den Mikro-Zugproben (Abb. 68) mit jener der PM-Zugproben (Abb. 59) einen deutlichen Unterschied in der Duktilität, wobei diese im gesinterten Zustand rund fünfmal höher und im H900*-Zustand rund doppelt so hoch ist, wie die Duktilität der PM-Zugproben. Ein Einfluss der Probengeometrie auf das Ergebnis des Zugversuchs ist generell bekannt [272], jedoch nicht in der festgestellten Größenordnung. Als weitere wahrscheinliche Ursachen für die Duktilitätsunterschiede sind

die unterschiedlichen δ -Ferrit-Anteile [22, 91] sowie die Anzahl an Oxiden in den Bruchflächen [87, 98] zu nennen, wie nachfolgend erläutert wird.

Der augenscheinlich höhere Anteil an δ -Ferrit in den Mikro-Zugproben gegenüber den PM-Zugproben ist analog zu den unterschiedlichen δ -Ferrit-Anteilen in den 5 mm-, 10 mm- und 15 mm-Würfeln über den C-Gehalt zu begründen (Abschnitt 5.2.2). Bei den Mikro-Zugproben ist weder ein Porositätsgradient noch ein Gradient im δ -Ferrit-Anteil erkennbar, was auf einen homogenen C-Gehalt, und wegen des vergleichsweise hohen δ -Ferrit-Anteils, auf einen tendenziell niedrigen C-Gehalt hindeutet.

Der Vergleich der Bruchflächen der Mikro-Zugproben mit denen der PM-Zugproben zeigt zudem eine erheblich höhere Anzahl an Oxiden in der Bruchfläche der PM-Zugproben (Abb. 86). Die Entstehung der Oxide wurde bereits früher in der Arbeit thematisiert. Deren Reduzierung ist unter anderem durch C [98], der aus Binderresten stammen kann [22], oder durch H aus einer H_2 -Atmosphäre [247] möglich, wobei die Reaktionsprodukte bei einer offenen Porosität ausgasen [251]. Die Tatsache, dass die Bruchflächen der Mikro-Zugproben nahezu keine Oxide enthalten, deutet auf deren Reduzierung während des Sinterns hin, was potenziell zu einer Reduktion des C-Gehalts führen kann [98]. Der erhöhte δ -Ferrit-Anteil in den Proben legt diesen Sachverhalt nahe. Auch die Übertragung der GDOES- und OES-Messergebnisse (Abb. 49, 81) der Randbereiche der 15 mm-Würfel auf die Mikro-Zugproben lässt den Schluss einer Entkohlung des gesamten Querschnitts der Mikro-Zugproben zu.

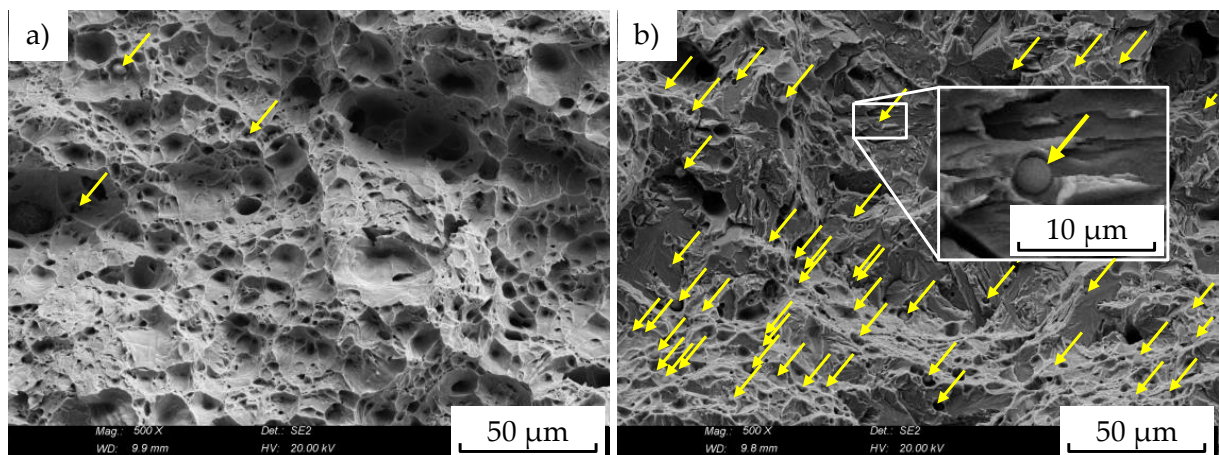


Abbildung 86: Vergleich der Bruchflächen im Bereich der Probenmitte einer a) Mikro-Zugprobe mit einer b) PM-Zugprobe (je Y-Richtung); die gelben Pfeile markieren Oxideinschlüsse.

Die Ergebnisse der Untersuchungen des Einflusses der Aufbaurichtung auf die Kerbschlagarbeit des BJT-17-4 PH zeigen, dass in X- und Y-Richtung aufgebaute Proben, unabhängig vom Wärmebehandlungszustand, mit im Mittel 25 ± 3 J und 29 ± 1 J tendenziell eine höhere Zähigkeit aufweisen, als Proben der Z-Richtung mit 17 ± 1 J. Dieser richtungsabhängige Trend wird ebenso für die Kerbschlagzähigkeit von mittels BJT hergestellter Al_2O_3 /Glas-Verbundwerkstoffe berichtet [181]. Aus Untersuchungen mit MIM-17-4 PH ist bekannt, dass insbesondere die Dichte bzw. Porosität und das vergleichsweise grobe Korn die Kerbschlagarbeit gegenüber konventionell hergestelltem 17-4 PH herabsetzen [100] und dass bei maximaler Dichte im MIM-17-4 PH die maximale Kerbschlagarbeit erreicht wird [98]. Wie in Abb. 87 dargestellt ist, steigt

die Kerbschlagarbeit auch in diesen Untersuchungen tendenziell mit der Sinterdichte an. Es zeigt sich, dass die Proben der Y-Richtung im Mittel eine höhere Sinterdichte erreichen, als die der X-Richtung und diese wiederum ein höhere Sinterdichte aufweisen, als die Proben der Z-Richtung.

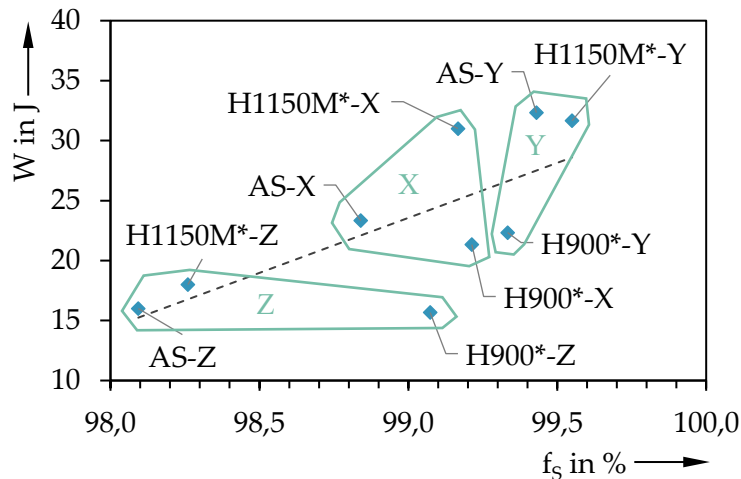


Abbildung 87: Kerbschlagarbeit (W) in Abhängigkeit der Aufbaurichtung (X, Y, Z), des Wärmebehandlungszustands (AS, H900*, H1150M*) und der Sinterdichte (f_s)

Die Bruchflächenanalyse zeigt in den Bruchflächen der X- und insbesondere der Z-Proben Anzeichen unvollständig gesinterter Bereiche (Abb. 73), wie sie auch in den Bruchflächen der Umlaufbiegeproben zu sehen sind (Abb. 64) und mittels Schlifflinien nachgewiesen werden konnten (Abb. 83). Auch bei den Kerbschlagproben scheint eine inhomogene Dichteverteilung der Grünlinge (Abb. 75) in einer erhöhten Porosität in der XY-Ebene zu resultieren (analog Abb. 35), die sich negativ auf die Zähigkeit des Materials auswirkt, indem es an den Hohlräumen unter Belastung zur Kerbwirkung kommt. Die in der YZ-Ebene erhöhte Porosität hat offensichtlich einen geringeren Einfluss auf die Zähigkeit, als die der XY-Ebene.

Suri et al. konnten mittels Kerbschlagbiegeversuchen zeigen, dass der Werkstoff sowohl im gesinterten als auch im geschmiedeten Zustand ein kerbempfindliches Material ist [100]. Neben den in den Bruchflächen identifizierten Poren zeigen unabhängig von der Aufbaurichtung der Proben alle Bruchflächen zahlreiche Oxide, durch deren Reduzierung nach Chang et al. in MIM-17-4 PH mehr als eine Verdoppelung der Kerbschlagarbeit zu erreichen ist [98]. In Kombination mit einer reduzierten Porosität, welche unter Belastung als Kerbe betrachtet werden kann, ist davon auszugehen, dass sich die Kerbschlagzähigkeit des BJT-17-4 PH insgesamt deutlich steigern und die Anisotropie reduzieren lässt. Die Abnahme der mittleren Kerbschlagzähigkeit vom AS- zum H900*-Zustand [109] sowie die Zunahme zum H1150M*-Zustand ist qualitativ mit MIM-17-4 PH vergleichbar [116].

7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Untersuchungsergebnisse zeigen den Einfluss von der Gründichte sowie der Sintertemperatur und Haltezeit auf die Festigkeit und Duktilität des BJT-17-4 PH. Der Einfluss unterschiedlicher Bauteilquerschnitte auf das in Abhängigkeit der Sintertemperatur und Haltezeit entstehende Gefüge wird anhand von Härteprofilen deutlich. Die aufgetretenen Gründichteschwankungen werden auf Schwankungen in der Fließfähigkeit des Pulvers zurückgeführt, die bei der Herstellung beobachtet werden konnten. Hierfür liegen eine bei der Verarbeitung des Pulvers entstehende Entmischung unterschiedlich großer Partikelfraktionen und/oder Umwelteinflüsse, wie z. B. die Luftfeuchtigkeit, als Ursachen nahe. Eine inhomogene, schichtweise Porosität und eine reduzierte Dichte, die insbesondere bei geringen Sintertemperaturen in Verbindung mit kurzen Haltezeiten auftreten, werden auf eine inhomogene Pulver-Binder-Verteilung beim Drucken zurückgeführt. Außerdem zeigen sich durchweg querschnittsabhängige Unterschiede in der Dichte sowie in der Phasenverteilung, welche zu lokalen Härteunterschieden führen. Als Ursache für die querschnittsabhängigen Gefüge- und Härteunterschiede werden schwankende C-Gehalte sowie C-Gradienten zwischen Rand und Kern der Proben identifiziert, welche möglicherweise auf ein unvollständiges Entbindern sowie ein Entkohlen während des Sinterns zurückzuführen sind. Durch die Wahl geeigneter Sinterparameter lassen sich die Gefügeunterschiede homogenisieren und minimieren, sodass eine nahezu konstante Härte unabhängig vom Querschnitt erreicht werden kann. Die Festigkeit des BJT-17-4 PH liegt bei geeigneten Sinterparametern über der für MIM-17-4 PH typischen Festigkeit, wohingegen die Duktilität etwas geringer ausfällt. Als wahrscheinliche Ursache dafür sind Oxid-Einschlüsse zu nennen, die in den Bruchflächen zahlreich vorliegen und sowohl die Entstehung von Rissen als auch ihre Ausbreitung begünstigen.

Eine konventionelle Wärmebehandlung führt bei dem BJT-17-4 PH abhängig vom Querschnitt nur teilweise zur gewünschten Härte- und Festigkeitssteigerung, lokal aber auch zu einer deutlichen Reduzierung der Härte. Ursächlich wird hierfür eine unterbundene martensitische Umwandlung nach dem Lösungsglühen identifiziert, die zustande kommt, indem Stick- und Kohlenstoff aus dem Pulver bzw. dem Fertigungsprozess den Austenit stabilisieren. Die erwünschte Ausscheidungsverfestigung beim nachfolgenden Auslagern ist aufgrund der erhöhten Löslichkeit von Kupfer im Austenit nicht möglich. Mithilfe einer angepassten Wärmebehandlung, welche die martensitische Umwandlung bewirkt, führt das Auslagern bei unterschiedlichen Temperaturen zur gewünschten Festigkeits- und Härtesteigerung sowie zur Erhöhung der Duktilität und Zähigkeit.

Die Dauerfestigkeit des überalterten BJT-17-4 PH (H1150M*) liegt über der des maximal gehärteten Werkstoffzustands (H900*), was auf die Empfindlichkeit des gehärteten Werkstoffs gegen Defekte zurückgeführt wird. Mittels Fraktographie wurden Hohlräume als Rissursachen im Werkstoff identifiziert, die zu einem duktilen Versagen führen.

Der Einfluss der Aufbaurichtung äußert sich in einer geringfügigen Anisotropie der Festigkeit und Duktilität, wobei Z die schwächste Richtung darstellt. Eine mikroskopische Porosität infolge des Schichtaufbaus wird für die reduzierten mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs in der Z-Richtung gegenüber der X- und Y-Richtung verantwortlich gemacht. Die Zähigkeit erscheint hingegen deutlich anisotroper, ebenso mit den geringsten Werten in der Z-Richtung.

Vor allem Anbindungsfehler in Form von Hohlräumen im Werkstoff werden durch fraktographische Analysen als Ursache identifiziert.

Insbesondere die Ergebnisse der Zug- und Härteprüfungen zeigen deutliche Unterschiede hinsichtlich Duktilität und Härte in Abhängigkeit vom Probenquerschnitt. Ein erfolgreiches Reduzieren von nicht-metallischen Einschlüssen in kleineren Querschnitten führt in Übereinstimmung mit Erkenntnissen über MIM-17-4 PH zu einer deutlichen Duktilitätssteigerung im Vergleich zu größeren Querschnitten, bei denen die Bruchflächen durch zahlreiche Oxid-Einschlüsse gekennzeichnet sind. Ursächlich für lokale, querschnittsabhängige Härteunterschiede sind Porositätsgradienten⁴, die durch Gradienten im δ -Ferrit-Anteil infolge lokal unterschiedlicher Kohlenstoffgehalte entstehen. Insbesondere letztere Erkenntnis legt in Verbindung mit einer inhomogenen Pulver-Binder-Verteilung im Grünling nahe, dass die Anisotropie bei der Prüfung von Proben mit größerem Querschnitt deutlicher ausgeprägt ist, als bei Proben mit kleinerem Querschnitt.

Die Anisotropie und die querschnittsabhängigen Unterschiede der mechanischen Eigenschaften des BJT-17-4 PH sowie die erforderliche Anpassung der konventionellen Wärmebehandlung für 17-4 PH liegen zum größten Teil in der chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs begründet. Die Kenntnis und Kontrolle der lokalen Stick-, Sauer- und Kohlenstoffgehalte sind für die Beherrschung der mechanischen Eigenschaften zwingend erforderlich.

Für den erfolgreichen Einsatz von BJT-17-4 PH in industriellen Anwendungen, in denen die Stärken der additiven Fertigung zum Einsatz kommen, wie beispielsweise die Herstellung topologieoptimierter Bauteile mit unterschiedlichen Wandstärken, ist ein umfassendes Verständnis der identifizierten Anisotropie und der querschnittsabhängigen Unterschiede der mechanischen Eigenschaften notwendig. Hierfür ist zu empfehlen, die Wechselwirkungen zwischen Pulver, Binder, den Fertigungsparametern beim Drucken und den Einflüssen seitens Anwender und Umgebungsbedingungen im Detail zu untersuchen und die Erkenntnisse mit dem Ziel einer reproduzierbaren und homogenen Pulver-Binder-Verteilung im Grünling anzuwenden. Da die mechanischen Eigenschaften zu einem großen Anteil mit der lokalen chemischen Zusammensetzung des Werkstoffs zusammenhängen, insbesondere mit dem Stick-, Sauer- und Kohlenstoffgehalt, sollten sich künftige Arbeiten auf die Untersuchung des Ursprungs, der Kontrolle und auf die Möglichkeiten zur Reduzierung dieser Elemente fokussieren.

⁴ausgenommen konventionelle H900-Wärmebehandlung

Literaturverzeichnis

- [1] M. Munsch u. a. *AM Power Report 2021*. Hrsg. von AMPower GmbH & Co. KG. Hamburg, 2021.
- [2] Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG. *Prototyp für Kleinserie: E-Antrieb-Gehäuse aus dem 3D-Drucker*. 2020. URL: <https://newsroom.porsche.com/de/2020/innovation/porsche-e-prototyp-kleinserie-e-antrieb-gehaeuse-3d-drucker-23229.html> (besucht am 10.01.2022).
- [3] Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG. *Porsche präsentiert innovative 3D-Druck-Technologie für Schalenstühle*. 2020. URL: <https://newsroom.porsche.com/de/2020/produkte/porsche-3d-druck-bodyform-vollschalenstuhl-konzeptstudie-19999.html> (besucht am 10.01.2022).
- [4] Dr. Ing. h.c. F. Porsche AG. *Innovative Kolben aus dem 3D-Drucker für mehr Leistung und Effizienz*. 2020. URL: <https://newsroom.porsche.com/de/2020/technik/porsche-kooperation-mahle-trumpf-kolben-3d-drucker-leistung-effizienz-911-gt2-rs-21461.html> (besucht am 10.01.2022).
- [5] BMW Group. *Eine Million gedruckte Teile in nur zehn Jahren: Einsatz von 3D-Druck nimmt bei der BMW Group zu*. 2018. URL: <https://www.press.bmwgroup.com/deutschland/article/detail/T0286883DE/eine-million-gedruckte-teile-in-nur-zehn-jahren:-einsatz-von-3d-druck-nimmt-bei-der-bmw-group-zu> (besucht am 10.01.2022).
- [6] BMW Group. *Industrialisierung von 3D-Druck schreitet bei der BMW Group voran*. 2020. URL: <https://www.press.bmwgroup.com/deutschland/article/detail/T0322259DE/industrialisierung-von-3d-druck-schreitet-bei-der-bmw-group-voran> (besucht am 10.01.2022).
- [7] B. Langefeld u. a. *Advancements in metal 3D printing*. Hrsg. von Roland Berger GmbH. München, 2018.
- [8] D. Inc. *Desktop Metal Closes \$65 Million in New Financing Led by Ford, Bringing Total Investment to Date to \$277 Million*. Hrsg. von D. Inc. 2018. URL: <https://www.desktopmetal.com/press/desktop-metal-closes-65-million-in-new-financing-led-by-ford-bringing-total-investment-to-date-to-277-million> (besucht am 10.01.2022).
- [9] BMW i Ventures Inc. *Desktop Metal*. 2021. URL: <https://www.bmwiventures.com/portfolio/#desktopmetal> (besucht am 10.01.2022).
- [10] Volkswagen AG. *Reif für die Serie: Volkswagen setzt auf neueste 3D-Druck Verfahren für Produktion*. 2018. URL: <https://www.volkswagen-newsroom.com/de/pressemitteilungen/reif-fuer-die-serie-volkswagen-setzt-auf-neuestes-3d-druck-verfahren-fuer-produktion-4173> (besucht am 10.01.2022).

- [11] Volkswagen AG. *Volkswagen will neues 3D-Druck-Verfahren in den nächsten Jahren in der Fahrzeugproduktion nutzen*. 2021. URL: <https://www.volkswagen-newsroom.com/de/pressemittelungen/volkswagen-will-neues-3d-druck-verfahren-in-den-naechsten-jahren-in-der-fahrzeugproduktion-nutzen-7269> (besucht am 10.01.2022).
- [12] J. Kowen. „The evolving story of metal Binder Jetting: The pain and the promise“. In: *PIM International* 15 (2021), S. 79–91. URL: <https://www.pim-international.com/powder-injection-moulding-international-magazine-archive/pim-international-vol-15-no-3-september-2021/> (besucht am 10.01.2022).
- [13] M. Munsch, M. Schmidt-Lehr und E. Wycisk. *Metal Additive Manufacturing with sinter-based technologies*. Hrsg. von AMPOWER GmbH & Co. KG. Hamburg, 2018.
- [14] F. Haeckel. „Reproducibility of laser-powder-bed-fusion with regard to its use in automotive series production“. Dissertation. Aachen: RWTH Aachen, 2020.
- [15] H. J. Rack und D. Kalish. „The Strength, Fracture Toughness, and Low Cycle Fatigue Behavior of 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Metallurgical Transactions A* 5.7 (1974), S. 1595–1605. DOI: 10.1007/BF02646331.
- [16] U. Kamachi Mudali, A. K. Bhaduri und J. B. Gnanamoorthy. „Localised corrosion behaviour of 17–4 PH stainless steel“. In: *Materials Science and Technology* 6.5 (1990), S. 475–481. DOI: 10.1179/mst.1990.6.5.475.
- [17] M. Wu u. a. „Corrosion behavior of 17-4 PH stainless steel in simulated marine environment“. In: *Materials and Corrosion* 70.3 (2019), S. 461–469. DOI: 10.1002/maco.201810454.
- [18] S. KC u. a. „Tribological behavior of 17–4 PH stainless steel fabricated by traditional manufacturing and laser-based additive manufacturing methods“. In: *Wear* 440-441.203100 (2019). DOI: 10.1016/j.wear.2019.203100.
- [19] W. D. Yoo u. a. „Study on the Microstructure and Mechanical Properties of 17-4 PH Stainless Steel Depending on Heat Treatment and Aging Time“. In: *Solid State Phenomena* 118 (2006), S. 15–20. DOI: 10.4028/www.scientific.net/SSP.118.15.
- [20] U. K. Viswanathan, S. Banerjee und R. Krishnan. „Effects of Aging on the Microstructure of 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Materials Science and Engineering: A* 104 (1988), S. 181–189. DOI: 10.1016/0025-5416(88)90420-X.
- [21] B. C. Syrett u. a. „Effect of Microstructure on Pitting and Corrosion Fatigue of 17-4 PH Turbine Blade Steel in Chloride Environments“. In: *CORROSION* 38.5 (1982), S. 273–282.
- [22] Y. Wu u. a. „Effects of residual carbon content on sintering shrinkage, microstructure and mechanical properties of injection molded 17-4 PH stainless steel“. In: *Journal of Materials Science* 37.17 (2002), S. 3573–3583. DOI: 10.1023/A:1016532418920.
- [23] W. Sha. *Maraging steels: Modelling of microstructure, properties and applications*. Woodhead Publishing in materials. Great Abington, Cambs: Woodhead Pub, 2009.
- [24] W. Sha u. a. „Phase transformations in maraging steels“. In: *Phase Transformations in Steels*. Elsevier, 2012, S. 332–362. DOI: 10.1533/9780857096111.2.332.

- [25] J.-H. Wu und C.-K. Lin. „Tensile and fatigue properties of 17-4 PH stainless steel at high temperatures“. In: *Metallurgical Transactions A* 33.6 (2002), S. 1715–1724. DOI: 10.1007/s11661-002-0180-8.
- [26] M. Murayama, K. Hono und Y. Katayama. „Microstructural Evolution in a 17-4 PH Stainless Steel after Aging at 400 °C“. In: *Metallurgical Transactions A* 30.2 (1999), S. 345–353. DOI: 10.1007/s11661-999-0323-2.
- [27] L. Schäfer. „Einfluß von Deltaferrit und Karbiddendriten auf die Kerbschlag- und Zugigenschaften eines martensitischen Chromstahls“. In: *Jahrestagung Kerntechnik, Aachen, 13.-15.Mai 1997 Bonn : INFORUM GmbH, 1997*. 1997, S. 541–545.
- [28] H.-J. Bargel und G. Schulze. *Werkstoffkunde*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2012. DOI: 10.1007/978-3-642-17717-0.
- [29] W. Wu u. a. „The relationship between alloying elements and retained austenite in martensitic stainless steel welds“. In: *Scripta Materialia* 42.11 (2000), S. 1071–1076. DOI: 10.1016/S1359-6462(00)00339-0.
- [30] A. K. Bhaduri u. a. „Optimised post-weld heat treatment procedures and heat input for welding 17-4PH stainless steel“. In: *Science and Technology of Welding and Joining* 4.5 (1999), S. 295–301. DOI: 10.1179/136217199101537905.
- [31] C. Rowolt u. a. „Dissolution and precipitation of copper-rich phases during heating and cooling of precipitation-hardening steel X5CrNiCuNb16-4 (17-4 PH)“. In: *Journal of Materials Science* 55.27 (2020), S. 13244–13257. DOI: 10.1007/s10853-020-04880-4.
- [32] thyssenkrupp Materials Schweiz AG. *1.4542/1.4548 (17-4 PH) ESU*. Hrsg. von thyssenkrupp Materials Schweiz AG. URL: https://d2zo35mdb530wx.cloudfront.net/_legacy/UCPthyssenkruppBAMXSchweiz/assets.files/metalle/edelstahl-rostfrei/010_stabstahl_4542_4548_17-4ph.pdf (besucht am 10. 01. 2022).
- [33] T. LeBrun u. a. „Effect of Retained Austenite on Subsequent Thermal Processing and Resultant Mechanical Properties of Selective Laser Melted 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Materials & Design* 81 (2015), S. 44–53. DOI: 10.1016/j.matdes.2015.05.026.
- [34] L. E. Murr u. a. „Microstructures and Properties of 17-4 PH Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting“. In: *Journal of Materials Research and Technology* 1.3 (2012), S. 167–177. DOI: 10.1016/S2238-7854(12)70029-7.
- [35] T. Starr u. a. „Controlling phase composition in selective laser melted stainless steels“. In: *23rd Annual International Solid Freeform Fabrication Symposium - An Additive Manufacturing Conference, SFF 2012* (2012), S. 439–446.
- [36] A. J. Sedriks. *Corrosion of stainless steels*. 2. ed. A Wiley interscience publication. New York: Wiley, 1996.
- [37] C. N. Hsiao, C. S. Chiou und J. R. Yang. „Aging reactions in a 17-4 PH stainless steel“. In: *Materials Chemistry and Physics* 74.2 (2002), S. 134–142. DOI: 10.1016/S0254-0584(01)00460-6.
- [38] W. F. Smith. *Structure and properties of engineering alloys*. 2. ed. McGraw-Hill series in materials science and engineering. New York, NY: McGraw-Hill, 1993.

- [39] G. Yeli u. a. „Sequential nucleation of phases in a 17-4PH steel: Microstructural characterisation and mechanical properties“. In: *Acta Materialia* 125 (2017), S. 38–49. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.052.
- [40] S. Vunnam u. a. „Effect of powder chemical composition on the as-built microstructure of 17-4PH stainless steel processed by selective laser melting“. In: *Additive Manufacturing* 30 (2019), S. 100876. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100876.
- [41] C.-Y. Chung und Y.-C. Tzeng. „Effects of aging treatment on the precipitation behavior of ϵ -Cu phase and mechanical properties of metal injection molding 17-4PH stainless steel“. In: *Materials Letters* 237 (2019), S. 228–231. DOI: 10.1016/j.matlet.2018.11.107.
- [42] R. Bhambroo u. a. „Effect of reverted austenite on mechanical properties of precipitation hardenable 17-4 stainless steel“. In: *Materials Science and Engineering: A* 568 (2013), S. 127–133. DOI: 10.1016/j.msea.2013.01.011.
- [43] B. M. Schönbauer, K. Yanase und M. Endo. „VHCF properties and fatigue limit prediction of precipitation hardened 17-4PH stainless steel“. In: *International Journal of Fatigue* 88.1 (2016), S. 205–216. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2016.03.034.
- [44] M. Raefsky. *Fatigue properties of 17-4 PH and 15-5 PH steel in the H-900 and H-1050 condition*. Hrsg. von Defense Technical Information Center. Fort Belvoir, 1969. URL: <https://apps.dtic.mil/sti/pdfs/AD0691794.pdf> (besucht am 10.01.2022).
- [45] R. Viswanathan, J. E. Wittig und B. C. Syrett. *Corrosion Fatigue of 17-4PH Turbine Blade Steel in Chloride Environments*. 1982. URL: <https://www.shotpeener.com/library/pdf/1981096.pdf> (besucht am 10.01.2022).
- [46] D. Nie und Y. Mutoh. „Fatigue Limit Prediction of the Matrix of 17-4PH Stainless Steel Based on Small Crack Mechanics“. In: *Journal of Pressure Vessel Technology* 135.2 (2013). DOI: 10.1115/1.4023428.
- [47] I. MARINES. „An understanding of very high cycle fatigue of metals“. In: *International Journal of Fatigue* 25.9-11 (2003), S. 1101–1107. DOI: 10.1016/S0142-1123(03)00147-6.
- [48] S. Cheruvathur, E. A. Lass und C. E. Campbell. „Additive Manufacturing of 17-4PH Stainless Steel: Post-processing Heat Treatment to Achieve Uniform Reproducible Microstructure“. In: *JOM* 68.3 (2016), S. 930–942. DOI: 10.1007/s11837-015-1754-4.
- [49] H. K. Rafi u. a. „Microstructure and Mechanical Behavior of 17-4 Precipitation Hardenable Steel Processed by Selective Laser Melting“. In: *Journal of Materials Engineering and Performance* 23.12 (2014), S. 4421–4428. DOI: 10.1007/s11665-014-1226-y.
- [50] R. Shrestha u. a. „An investigation into specimen property to part performance relationships for laser beam powder bed fusion additive manufacturing“. In: *Additive Manufacturing* 29.100807 (2019). DOI: 10.1016/j.addma.2019.100807.
- [51] T. LeBrun u. a. „Strain rate sensitivity and mechanical anisotropy of selective laser melted 17-4PH stainless steel“. In: *Mechanical Engineering Journal* 1.5 (2014), SMM0049. DOI: 10.1299/mej.2014smm0049.

- [52] E. A. Lass, M. R. Stoudt und M. E. Williams. „Additively Manufactured Nitrogen-Atomized 17-4PH Stainless Steel with Mechanical Properties Comparable to Wrought“. In: *Metallurgical Transactions A* 50.4 (2019), S. 1619–1624. DOI: 10.1007/s11661-019-05124-0.
- [53] M. Ghayoor u. a. „Water Atomized 17-4PH Stainless Steel Powder as a Cheaper Alternative Powder Feedstock for Selective Laser Melting“. In: *Materials Science Forum* 941 (2018), S. 698–703. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.941.698.
- [54] S. Pasebani u. a. „Effects of atomizing media and post processing on mechanical properties of 17-4PH stainless steel manufactured via selective laser melting“. In: *Additive Manufacturing* 22 (2018), S. 127–137. DOI: 10.1016/j.addma.2018.05.011.
- [55] H. Gu u. a. „Influences of Energy Density on Porosity and Microstructure of Selective Laser Melted 17-4PH Stainless Steel“. In: *SFF 2013* (2013). URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/Manuscripts/2013/2013-37-Gu.pdf>.
- [56] Z. Hu u. a. „Experimental investigation on selective laser melting of 17-4PH stainless steel“. In: *Optics & Laser Technology* 87 (2017), S. 17–25. DOI: 10.1016/j.optlastec.2016.07.012.
- [57] M. Mahmoudi u. a. „Mechanical properties and microstructural characterization of selective laser melted 17-4PH stainless steel“. In: *Rapid Prototyping Journal* 23.2 (2017), S. 280–294. DOI: 10.1108/RPJ-12-2015-0192.
- [58] P. Leo u. a. „Analysis of microstructure and defects in 17-4PH stainless steel sample manufactured by Selective Laser Melting“. In: *Procedia Manufacturing* 41 (2019), S. 66–73. DOI: 10.1016/j.promfg.2019.07.030.
- [59] E. A. Lass, F. Zhang und C. E. Campbell. „Nitrogen Effects in Additively Manufactured Martensitic Stainless Steels: Conventional Thermal Processing and Comparison with Wrought“. In: *Metallurgical Transactions A* 51.5 (2020), S. 2318–2332. DOI: 10.1007/s11661-020-05703-6.
- [60] Y. Sun, R. J. Hebert und M. Aindow. „Non-metallic inclusions in 17-4PH stainless steel parts produced by selective laser melting“. In: *Materials & Design* 140 (2018), S. 153–162. DOI: 10.1016/j.matdes.2017.11.063.
- [61] B. AlMangour und J.-M. Yang. „Understanding the deformation behavior of 17-4 precipitate hardenable stainless steel produced by direct metal laser sintering using micropillar compression and TEM“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 90.1-4 (2017), S. 119–126. DOI: 10.1007/s00170-016-9367-9.
- [62] S. D. Meredith u. a. „Impact of Composition on the Heat Treatment Response of Additively Manufactured 17-4 PH Grade Stainless Steel“. In: *Materials Science and Engineering: A* 738 (2018), S. 44–56. DOI: 10.1016/j.msea.2018.09.066.
- [63] P. Auguste u. a. „Study in 17-4 PH Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting“. In: *U.P.B. Sci. Bull.*, 80 (2018), S. 197–210.
- [64] M. Alnajjar. „Corrosion properties of 17-4 PH martensitic stainless steel obtained by additive manufacturing“. Dissertation. Mines Saint-Etienne: L’universite de Lyon, 2019.

- [65] W. E. Luecke und J. A. Slotwinski. „Mechanical Properties of Austenitic Stainless Steel Made by Additive Manufacturing“. In: *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 119 (2014), S. 398–418. DOI: 10.6028/jres.119.015.
- [66] L. Facchini u. a. „Metastable Austenite in 17-4 Precipitation-Hardening Stainless Steel Produced by Selective Laser Melting“. In: *Advanced Engineering Materials* 12.3 (2010), S. 184–188. DOI: 10.1002/adem.200900259.
- [67] A. Yadollahi u. a. „Effects of building orientation and heat treatment on fatigue behavior of selective laser melted 17-4 PH stainless steel“. In: *International Journal of Fatigue* 94 (2017), S. 218–235. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2016.03.014.
- [68] A. Yadollahi u. a. „Mechanical and Microstructural Properties of Selective Laser Melted 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Proceedings of the ASME 2015 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Hrsg. von American Society of Mechanical Engineers. 2015. DOI: 10.1115/IMECE2015-52362.
- [69] P. D. Nezhadfar u. a. „Fatigue behavior of additively manufactured 17-4 PH stainless steel: Synergistic effects of surface roughness and heat treatment“. In: *International Journal of Fatigue* 124 (2019), S. 188–204. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2019.02.039.
- [70] A. Soltani-Tehrani, J. Pegues und N. Shamsaei. „Fatigue behavior of additively manufactured 17-4 PH stainless steel: The effects of part location and powder re-use“. In: *Additive Manufacturing* 36 (2020), S. 101398. DOI: 10.1016/j.addma.2020.101398.
- [71] H. A. Stoffregen, K. Butterweck und E. Abele. „Fatigue Analysis in Selective Laser Melting: Review and Investigation of Thin-Walled Actuator Housings“. In: *Proceedings of the 25th Annual International SFF Symposium 2014*. Hrsg. von University of Texas. 2014, S. 635–650. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/sites/default/files/2014-053-Stoffregen.pdf> (besucht am 10.01.2022).
- [72] L. Carneiro u. a. „Cyclic deformation and fatigue behavior of additively manufactured 17-4 PH stainless steel“. In: *International Journal of Fatigue* 123 (2019), S. 22–30. DOI: 10.1016/j.ijfatigue.2019.02.006.
- [73] A. Yadollahi u. a. „Fatigue Behaviour of Selective Laser Melted 17-4PH Stainless Steel“. In: *Proceedings of the 26th Annual International SFF Symposium 2015*. Hrsg. von University of Texas. 2015, S. 721–731. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/sites/default/files/2015/2015-59-Yadollahi.pdf> (besucht am 10.01.2022).
- [74] R. M. German. „MIM 17-4 PH Stainless Steel: Processing, properties and best practice“. In: *PIM International*. Hrsg. von PIM International. Bd. 12. 2. Shrewsbury: Inovar Communications Ltd., 2018, S. 49–76.
- [75] R. M. German und D. Kubish. „Evaluation of injection molded 17-4 PH stainless steel using water atomized powder“. In: *International Journal of Powder Metallurgy* 1993.29 (1993), S. 47–62.
- [76] C. Burkhardt. *Metallpulverspritzguss: Fertigung komplexer Bauteile in höchster Präzision*. Landsberg: Verlag moderne Industrie, 2013.

- [77] R. M. German und A. Bose. *Injection molding of metals and ceramics*. Princeton, N.J., U.S.A.: Metal Powder Industries Federation, 1997.
- [78] S.-J. L. Kang. *Sintering: Densification, grain growth, and microstructure*. Materials science & engineering. Amsterdam: Elsevier, 2005.
- [79] M. N. Rahaman. „Kinetics and mechanisms of densification“. In: *Sintering of Advanced Materials*. Elsevier, 2010, S. 33–64. DOI: 10.1533/9781845699949.1.33.
- [80] W. Jost. *Diffusion in solids, liquids and gases*. New York: Academic Press, 1960.
- [81] R. M. German. „Coarsening in Sintering: Grain Shape Distribution, Grain Size Distribution, and Grain Growth Kinetics in Solid-Pore Systems“. In: *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 35.4 (2010), S. 263–305. DOI: 10.1080/10408436.2010.525197.
- [82] E. Wheat u. a. „Sinter structure analysis of titanium structures fabricated via binder jetting additive manufacturing“. In: *Materials & Design* 156 (2018), S. 167–183. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.06.038.
- [83] H.-J. Sung u. a. „Powder injection molding of a 17-4PH stainless steel and the effect of sintering temperature on its microstructure and mechanical properties“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 130-131 (2002), S. 321–327. DOI: 10.1016/S0924-0136(02)00739-2.
- [84] H. J. Sung u. a. „An Investigation on the Strength-Porosity Relation in Sintered 17-4 PH STS Produced by Powder Injection Molding“. In: *Materials Science Forum* 449-452 (2004), S. 785–788. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.449-452.785.
- [85] Y.-S. Kwon u. a. „Simulation of the sintering densification and shrinkage behavior of powder-injection-molded 17-4PH stainless steel“. In: *Metallurgical Transactions A* 35.1 (2004), S. 257–263. DOI: 10.1007/s11661-004-0126-4.
- [86] K. Murray u. a. „Effect of Particle Size Distribution on Processing and Properties of MIM 17-4PH“. In: *International Journal of Powder Metallurgy* 2010.47 (2010), S. 21–29.
- [87] H. Ö. Gülsoy, S. Özbek und T. Baykara. „Microstructural and mechanical properties of injection moulded gas and water atomised 17-4PH stainless steel powder“. In: *Powder Metallurgy* 50.2 (2007), S. 120–126. DOI: 10.1179/174329007X153288.
- [88] Y. Wu u. a. „Sintering Densification and Microstructural Evolution of Injection Molding Grade 17-4PH Stainless Steel Powder“. In: *Metallurgical Transactions A* 33.7 (2002), S. 2185–2194. DOI: 10.1007/s11661-002-0050-4.
- [89] D. Y. Park u. a. „Investigation of powder size effects on sintering of powder injection moulded 17-4PH stainless steel“. In: *Powder Metallurgy* 60.2 (2017), S. 139–148. DOI: 10.1080/00325899.2017.1278911.
- [90] B. N. Mukund, B. Hausnerova und T. S. Shivashankar. „Development of 17-4PH stainless steel bimodal powder injection molding feedstock with the help of interparticle spacing/lubricating liquid concept“. In: *Powder Technology* 283 (2015), S. 24–31. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.05.013.

- [91] M.-W. Wu u. a. „Microstructures, Mechanical Properties, and Fracture Behaviors of Metal-Injection Molded 17-4PH Stainless Steel“. In: *Metals and Materials International* 21.3 (2015), S. 531–537. DOI: 10.1007/s12540-015-4369-y.
- [92] K. A. Khalil und S. W. Kim. „Relationship between binder contents and mechanical properties of 17-4 PH stainless steel fabricated by PIM process and sintering“. In: *Metals and Materials International* 12.2 (2006), S. 101–106. DOI: 10.1007/BF03027464.
- [93] R. M. German. „The sintering of 304L stainless steel powder“. In: *Metallurgical Transactions A* 7.11 (1976), S. 1879–1885. DOI: 10.1007/BF02654984.
- [94] Y. Li, L. Li und K. A. Khalil. „Effect of powder loading on metal injection molding stainless steels“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 183.2-3 (2007), S. 432–439. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2006.10.039.
- [95] A. Simchi, A. Rota und P. Imgrund. „An investigation on the sintering behavior of 316L and 17-4PH stainless steel powders for graded composites“. In: *Materials Science and Engineering: A* 424.1-2 (2006), S. 282–289. DOI: 10.1016/j.msea.2006.03.032.
- [96] T. Baba u. a. „High Performance Properties of Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Advances in powder metallurgy & particulate materials - 1995*. Hrsg. von Metal Powder Industries Federation. Princeton, NJ, 1995, S. 6.271–6.278.
- [97] T. Baba u. a. „Properties of 17-4 PH Stainless Steels Produced by Metal Injection Molding Process“. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 42.10 (1995), S. 1119–1123. DOI: 10.2497/jjspm.42.1119.
- [98] C.-W. Chang, P.-H. Chen und K.-S. Hwang. „Enhanced Mechanical Properties of Injection Molded 17-4PH Stainless Steel through Reduction of Silica Particles by Graphite Additions“. In: *Materials Transactions* 51.12 (2010), S. 2243–2250. DOI: 10.2320/matertrans.M2010209.
- [99] B. Dutra, G. Mulser und F. Petzoldt. „Thermodynamic Simulation of 316L and 17-4PH Stainless Steels Using Different Process Conditions for Two Components Metal Injection Moulding (2C-MIM)“. In: *Euro PM2009 Congress Proceedings*. Hrsg. von European Powder Metallurgy Association. 2009, S. 93–98.
- [100] P. Suri, B. P. Smarslok und R. M. German. „Impact properties of sintered and wrought 17-4 PH stainless steel“. In: *Powder Metallurgy* 49.1 (2006), S. 40–47. DOI: 10.1179/174329006X89317.
- [101] D. Im Jung u. a. „Two-Phase Master Sintering Curve for 17-4PH Stainless Steel“. In: *Metallurgical Transactions A* 47.11 (2016), S. 5548–5556. DOI: 10.1007/s11661-016-3687-0.
- [102] D. Peckner und I. M. Bernstein, Hrsg. *Handbook of stainless steels*. New York: McGraw Hill, 1977.
- [103] R. Schroeder u. a. „Plasma Debinding and Sintering of Metal Injection Moulded 17-4PH Stainless Steel“. In: *Materials Research* 14.4 (2011), S. 564–568. DOI: 10.1590/S1516-14392011005000082.

- [104] D. J. Goossens, R. E. Whitfield und A. J. Studer. „Optimising Sintering in Metal Injection Moulding Using In Situ Neutron Diffraction“. In: *Materials Science Forum* 706-709 (2012), S. 1737–1742. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.706-709.1737.
- [105] R. M. German. *Sintering theory and practice*. New York: Wiley, 1996.
- [106] T. Marcu Puscas u. a. „Sintering transformations in mixtures of austenitic and ferritic stainless steel powders“. In: *Powder Metallurgy* 44.1 (2001), S. 48–52. DOI: 10.1179/003258901666167.
- [107] G. J. Shu, K. S. Hwang und Y. T. Pan. „Improvements in sintered density and dimensional stability of powder injection-molded 316L compacts by adjusting the alloying compositions“. In: *Acta Materialia* 54.5 (2006), S. 1335–1342. DOI: 10.1016/j.actamat.2005.11.007.
- [108] R. M. German. „Sintering Trajectories: Description on How Density, Surface Area, and Grain Size Change“. In: *JOM* 68.3 (2016), S. 878–884. DOI: 10.1007/s11837-015-1795-8.
- [109] H. Ö. Gülsoy und S. Salman. „Microstructures and mechanical properties of injection molded 17-4PH stainless steel powder with nickel boride additions“. In: *Journal of Materials Science* 40.13 (2005), S. 3415–3421. DOI: 10.1007/s10853-005-0432-2.
- [110] J. C. LaSalle und M. Zedalis. „Net-shape processing using an aqueous-based MIM binder“. In: *JOM* 51.7 (1999), S. 38–39. DOI: 10.1007/s11837-999-0109-4.
- [111] H. J. Sung u. a. „An Investigation on Elongation-Porosity Relation in Sintered 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Materials Science Forum* 534-536 (2007), S. 645–648. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.645.
- [112] N. Miyahara u. a. „Effect of Grain Size on Strength and Fracture Toughness in Alumina“. In: *JSME international journal. Ser. A, Mechanics and material engineering* 37.3 (1994), S. 231–237. DOI: 10.1299/JSMEA1993.37.3{\textunderscore}231.
- [113] A. Bag, K. K. Ray und E. S. Dwarakadasa. „Influence of martensite content and morphology on the toughness and fatigue behavior of high-martensite dual-phase steels“. In: *Metallurgical Transactions A* 32.9 (2001), S. 2207–2217. DOI: 10.1007/s11661-001-0196-5.
- [114] L. Schäfer. „Influence of delta ferrite and dendritic carbides on the impact and tensile properties of a martensitic chromium steel“. In: *Journal of Nuclear Materials* (1998), S. 1336–1339. DOI: 10.1016/S0022-3115(98)00200-1.
- [115] Julien u. a. „Parametric Modeling of MIM As-Sintered Properties of Stainless Steel 17-4PH and 316L Using a Statistical Model“. In: *Advances in powder metallurgy & particulate materials - 2010*. Hrsg. von Metal Powder Industries Federation. Princeton, NJ, 2010, S. 4.1–4.10.
- [116] H. Nakayama, H. Kyogoku und S. Komatsu. „Effect of Heat Treatment Conditions on Microstructure and Mechanical Properties of Sintered SUS630 Compacts by MIM Process“. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 45.9 (1998), S. 882–886. DOI: 10.2497/jjspm.45.882.

- [117] H. J. Rack. *Physical and mechanical properties of cast 17-4 PH stainless steel*. 1981. DOI: 10.2172/6607517.
- [118] C. T. Schade u. a. „Precipitation hardening PM stainless steels“. In: *International Journal of Powder Metallurgy* 43.4 (2007), S. 51–59.
- [119] PIM International. *MIM material options and component properties*. 2021. URL: <https://www.pim-international.com/metal-injection-molding/mim-material-options-and-component-properties/> (besucht am 18. 11. 2021).
- [120] A. Mostafaei u. a. „Binder jet 3D printing – Process parameters, materials, properties, and challenges“. In: *Progress in Materials Science* 100707 (2020). DOI: 10.1016/j.pmatsci.2020.100707.
- [121] E. Sachs, M. Cima und J. Cornie. „Three-Dimensional Printing: Rapid Tooling and Prototypes Directly from a CAD Model“. In: *CIRP Annals* 39.1 (1990), S. 201–204. DOI: 10.1016/S0007-8506(07)61035-X.
- [122] M. Cima und E. Sachs. „Three Dimensional Printing: Form, Materials and Performance“. In: (1991). URL: <https://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/64335/1991-23-Cima.pdf?sequence=2> (besucht am 10. 01. 2022).
- [123] E. Sachs u. a. „Three-Dimensional Printing Techniques“. US 5340565 A. 1993.
- [124] I. Gibson, D. Rosen und B. Stucker, Hrsg. *Additive Manufacturing Technologies*. New York, NY: Springer New York, 2015. DOI: 10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [125] S. Michaels, E. Sachs und M. Cima. „Metal Parts Generation by Three Dimensional Printing“. In: *Proceedings of the 3rd Annual International SFF Symposium 1992*. Hrsg. von University of Texas. 1992, S. 244–250. URL: <https://repositories.lib.utexas.edu/bitstream/handle/2152/64405/1992-28-Michaels.pdf?sequence=2&isAllowed=y> (besucht am 10. 01. 2022).
- [126] M. Doyle u. a. „Effect of Layer Thickness and Orientation on Mechanical Behavior of Binder Jet Stainless Steel 420 + Bronze Parts“. In: *Procedia Manufacturing* 1 (2015), S. 251–262. DOI: 10.1016/j.promfg.2015.09.016.
- [127] Z. C. Cordero u. a. „Strengthening of ferrous binder jet 3D printed components through bronze infiltration“. In: *Additive Manufacturing* 15 (2017), S. 87–92. DOI: 10.1016/j.addma.2017.03.011.
- [128] M. Kumke. *Methodisches Konstruieren von additiv gefertigten Bauteilen*. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2018. DOI: 10.1007/978-3-658-22209-3.
- [129] K. Myers u. a. „The Effect of Print Speed on Surface Roughness and Density Uniformity of Parts Produced Using Binder Jet 3D Printing“. In: *Proceedings of the 30th Annual International SFF Symposium 2019*. Hrsg. von University of Texas. Austin, 2019, S. 122–133. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/sites/default/files/2019/010%20The%20Effect%20of%20Print%20Speed%20on%20Surface%20Roughness%20and.pdf> (besucht am 23. 09. 2020).
- [130] S. F. Pond. *Inkjet technology and product development strategies*. 2000.

- [131] M. Lanzetta und E. Sachs. „Improved surface finish in 3D printing using bimodal powder distribution“. In: *Rapid Prototyping Journal* 9.3 (2003), S. 157–166. DOI: 10.1108/13552540310477463.
- [132] N. D. Parab u. a. „Real time observation of binder jetting printing process using high-speed X-ray imaging“. In: *Scientific reports* 9.1 (2019), S. 2499. DOI: 10.1038/s41598-019-38862-7.
- [133] S. Agland und S. M. Iveson. „The impact of liquid drops on powder bed surfaces“. In: *Chemeca 99: Chemical Engineering: Solutions in a Changing Environment*. Hrsg. von Institution of Engineers. Australien, 1999, S. 218–224.
- [134] T. Mao, D. C. S. Kuhn und H. Tran. „Spread and rebound of liquid droplets upon impact on flat surfaces“. In: *AIChE Journal* 43.9 (1997), S. 2169–2179. DOI: 10.1002/aic.690430903.
- [135] O. A. Basaran. „Small-scale free surface flows with breakup: Drop formation and emerging applications“. In: *AIChE Journal* 48.9 (2002), S. 1842–1848. DOI: 10.1002/aic.690480902.
- [136] T. Colton u. a. „Influence of Drop Velocity and Droplet Spacing on the Equilibrium Saturation Level in Binder Jetting“. In: *Proceedings of the 30th Annual International SFF Symposium 2019*. Hrsg. von University of Texas. Austin, 2019, S. 99–108.
- [137] S. E. Bechtel, D. B. Bogy und F. E. Talke. „Impact of a Liquid Drop Against a Flat Surface“. In: *IBM Journal of Research and Development* 25.6 (1981), S. 963–971. DOI: 10.1147/rd.256.0963.
- [138] M. Pasandideh-Fard u. a. „Capillary effects during droplet impact on a solid surface“. In: *Physics of Fluids* 8.3 (1996), S. 650–659. DOI: 10.1063/1.868850.
- [139] T. Fan. „Droplet-powder impact interaction in three dimensional printing“. Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1996. URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/10948> (besucht am 21. 12. 2021).
- [140] X. Lv u. a. „Binder jetting of ceramics: Powders, binders, printing parameters, equipment, and post-treatment“. In: *Ceramics International* 45.10 (2019), S. 12609–12624. DOI: 10.1016/j.ceramint.2019.04.012.
- [141] Y. Bai u. a. „Characterizing Binder-Powder Interaction in Binder Jetting Additive Manufacturing Via Sessile Drop Goniometry“. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 141.1 (2019). DOI: 10.1115/1.4041624.
- [142] M. Salehi u. a. „A paradigm shift towards compositionally zero-sum binderless 3D printing of magnesium alloys via capillary-mediated bridging“. In: *Acta Materialia* 165 (2019), S. 294–306. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.11.061.
- [143] H. N. Emady, D. Kayrak-Talay und J. D. Litster. „Modeling the granule formation mechanism from single drop impact on a powder bed“. In: *Journal of colloid and interface science* 393 (2013), S. 369–376. DOI: 10.1016/j.jcis.2012.10.038.

- [144] H. N. Emady u. a. „Granule formation mechanisms and morphology from single drop impact on powder beds“. In: *Powder Technology* 212.1 (2011), S. 69–79. DOI: 10.1016/j.powtec.2011.04.030.
- [145] P. Baker. „Three dimensional printing with fine metal powders“. Master-Thesis. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1997. URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/46287> (besucht am 20.09.2022).
- [146] H. Miyanaji, S. Zhang und L. Yang. „A new physics-based model for equilibrium saturation determination in binder jetting additive manufacturing process“. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 124.4 (2018), S. 1–11. DOI: 10.1016/j.ijmachtools.2017.09.001.
- [147] Y. Bai und C. B. Williams. „The effect of inkjetted nanoparticles on metal part properties in binder jetting additive manufacturing“. In: *Nanotechnology* 29.39 (2018), S. 395706. DOI: 10.1088/1361-6528/aad0bb.
- [148] B. Utela u. a. „A review of process development steps for new material systems in three dimensional printing (3DP)“. In: *Journal of Manufacturing Processes* 10.2 (2008), S. 96–104. DOI: 10.1016/j.jmapro.2009.03.002.
- [149] J. F. Bredt. „Binder stability and powder/binder interaction in three dimensional printing“. Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1995. URL: <https://dspace.mit.edu/handle/1721.1/10999> (besucht am 22.12.2021).
- [150] X. Cao und Z. Li. „Factors Influencing the Mechanical Properties of Three-Dimensional Printed Products From Magnesium Potassium Phosphate Cement Material“. In: *3D Concrete Printing Technology*. Elsevier, 2019, S. 211–222. DOI: 10.1016/B978-0-12-815481-6.00010-5.
- [151] S. C. Cox u. a. „3D printing of porous hydroxyapatite scaffolds intended for use in bone tissue engineering applications“. In: *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 47 (2015), S. 237–247. DOI: 10.1016/j.msec.2014.11.024.
- [152] D. Tancred. „A synthetic bone implant macroscopically identical to cancellous bone“. In: *Biomaterials* 19.24 (1998), S. 2303–2311. DOI: 10.1016/S0142-9612(98)00141-0.
- [153] N. Lecis u. a. „Effects of process parameters, debinding and sintering on the microstructure of 316L stainless steel produced by binder jetting“. In: *Materials Science and Engineering: A* 142108 (2021). DOI: 10.1016/j.msea.2021.142108.
- [154] I. Rishmawi, M. Salarian und M. Vlasea. „Tailoring green and sintered density of pure iron parts using binder jetting additive manufacturing“. In: *Additive Manufacturing* 24 (2018), S. 508–520. DOI: 10.1016/j.addma.2018.10.015.
- [155] P. Nandwana u. a. „Powder bed binder jet 3D printing of Inconel 718: Densification, microstructural evolution and challenges“. In: *Current Opinion in Solid State and Materials Science* 21.4 (2017), S. 207–218. DOI: 10.1016/j.cossms.2016.12.002.
- [156] A. Mostafaei u. a. „Effect of solutionizing and aging on the microstructure and mechanical properties of powder bed binder jet printed nickel-based superalloy 625“. In: *Materials & Design* 111 (2016), S. 482–491. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.08.083.

- [157] A. Mostafaei u. a. „Powder bed binder jet printed alloy 625: Densification, microstructure and mechanical properties“. In: *Materials & Design* 108 (2016), S. 126–135. DOI: 10.1016/j.matdes.2016.06.067.
- [158] S. Ziegelmeier u. a. „An experimental study into the effects of bulk and flow behaviour of laser sintering polymer powders on resulting part properties“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 215 (2015), S. 239–250. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2014.07.029.
- [159] L. Marchetti, P. Mellin und C. Neil Hulme. „Negative impact of humidity on the flowability of steel powders“. In: *Particulate Science and Technology* (2021), S. 1–15. DOI: 10.1080/02726351.2021.1995091.
- [160] S. Spath und H. Seitz. „Influence of grain size and grain-size distribution on workability of granules with 3D printing“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 70.1-4 (2014), S. 135–144. DOI: 10.1007/s00170-013-5210-8.
- [161] W. Du u. a. „Comparison of Flowability and Sinterability Among Different Binder Jetting Feedstock Powders: Nanopowder, Micropowder, and Granulated Powder“. In: *Journal of Micro and Nano-Manufacturing* 9.2 (2021). 021008. DOI: 10.1115/1.4052253.
- [162] M. Moghadasi u. a. „Ceramic binder jetting additive manufacturing: Effects of particle size on feedstock powder and final part properties“. In: *Ceramics International* 46.10 (2020), S. 16966–16972. DOI: 10.1016/j.ceramint.2020.03.280.
- [163] A. Mostafaei u. a. „Microstructural evolution and mechanical properties of differently heat-treated binder jet printed samples from gas- and water-atomized alloy 625 powders“. In: *Acta Materialia* 124 (2017), S. 280–289. DOI: 10.1016/j.actamat.2016.11.021.
- [164] C. Hirschberg u. a. „Effects of Water on Powder Flowability of Diverse Powders Assessed by Complimentary Techniques“. In: *Journal of pharmaceutical sciences* 108.8 (2019), S. 2613–2620. DOI: 10.1016/j.xphs.2019.03.012.
- [165] A. Simchi, M. Dourandish und D. Godlinski. „Rapid Manufacturing of Co-Cr-Mo Implants by Three-Dimensional Printing Process for Orthopedic Applications“. In: *Iranian Journal of Pharmaceutical Science* 4.1 (2008), S. 31–36.
- [166] M. Dourandish, D. Godlinski und A. Simchi. „3D Printing of Biocompatible PM-Materials“. In: *Materials Science Forum* 534-536 (2007), S. 453–456. DOI: 10.4028/www.scientific.net/MSF.534-536.453.
- [167] A. Basalah u. a. „Characterizations of additive manufactured porous titanium implants“. In: *Journal of biomedical materials research. Part B, Applied biomaterials* 100.7 (2012), S. 1970–1979. DOI: 10.1002/jbm.b.32764.
- [168] B. Verlee, T. Dormal und J. Lecomte-Beckers. „Density and porosity control of sintered 316L stainless steel parts produced by additive manufacturing“. In: *Powder Metallurgy* 55.4 (2012), S. 260–267. DOI: 10.1179/0032589912Z.00000000082.

- [169] A. Mostafaei u. a. „Effect of powder size distribution on densification and microstructural evolution of binder-jet 3D-printed alloy 625“. In: *Materials & Design* 162 (2019), S. 375–383. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.11.051.
- [170] M. Turker, D. Godlinski und F. Petzoldt. „Effect of production parameters on the properties of IN 718 superalloy by three-dimensional printing“. In: *Materials Characterization* 59.12 (2008), S. 1728–1735. DOI: 10.1016/j.matchar.2008.03.017.
- [171] Y. Bai, G. Wagner und C. B. Williams. „Effect of Particle Size Distribution on Powder Packing and Sintering in Binder Jetting Additive Manufacturing of Metals“. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 139.8 (2017), S. 254. DOI: 10.1115/1.4036640.
- [172] Y. Bai, G. Wagner und C. B. Williams. „Effect of Bimodal Powder Mixture on Powder Packing Density and Sintered Density in Binder Jetting of Metals“. In: *Proceedings of the 26th Annual International SFF Symposium 2015*. Hrsg. von University of Texas. 2015. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/sites/default/files/2015/2015-62-Bai.pdf>.
- [173] H. H. Zhu, J. Fuh und L. Lu. „The influence of powder apparent density on the density in direct laser-sintered metallic parts“. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 47.2 (2007), S. 294–298. DOI: 10.1016/j.ijmactools.2006.03.019.
- [174] A. Yegyan Kumar u. a. „The effects of Hot Isostatic Pressing on parts fabricated by binder jetting additive manufacturing“. In: *Additive Manufacturing* 24 (2018), S. 115–124. DOI: 10.1016/j.addma.2018.09.021.
- [175] Z. Zhou u. a. „Printability of calcium phosphate: calcium sulfate powders for the application of tissue engineered bone scaffolds using the 3D printing technique“. In: *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 38 (2014), S. 1–10. DOI: 10.1016/j.msec.2014.01.027.
- [176] A. M. Elliott u. a. „A Method for Measuring Powder Bed Density in Binder Jet Additive Manufacturing Process and the Powder Feedstock Characteristics Influencing the Powder Bed Density“. In: *Proceedings of the 26th Annual International SFF Symposium 2016*. Hrsg. von University of Texas. 2016.
- [177] J.-W. Oh u. a. „Anisotropy in Green Body Bending Strength due to Additive Direction in the Binder-Jetting Additive Manufacturing Process“. In: *Korean Journal of Metals and Materials* 57.4 (2019), S. 227–235. DOI: 10.3365/KJMM.2019.57.4.227.
- [178] F. E. Wiria, S. Maleksaeedi und Z. He. „Manufacturing and characterization of porous titanium components“. In: *Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials* 60.3-4 (2014), S. 94–98. DOI: 10.1016/j.pcrysgrow.2014.09.001.
- [179] S.-J. J. Lee. „Powder layer generation for three dimensional printing“. Dissertation. Cambridge: Massachusetts Institute of Technology, 1992. URL: <http://hdl.handle.net/1721.1/12452> (besucht am 11. 12. 2021).
- [180] S. Cao u. a. „Experimental and theoretical investigation on ultra-thin powder layering in three dimensional printing (3DP) by a novel double-smoothing mechanism“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 220 (2015), S. 231–242. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2015.01.016.

- [181] W. Zhang u. a. „Three-Dimensional Printing of Complex-Shaped Alumina/Glass Composites“. In: *Advanced Engineering Materials* 12.11 (2009), S. 1039–1043. DOI: 10.1002/adem.200900213.
- [182] A. Basalah, S. Esmaili und E. Toyserkani. „On the influence of sintering protocols and layer thickness on the physical and mechanical properties of additive manufactured titanium porous bio-structures“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 238 (2016), S. 341–351. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2016.07.037.
- [183] B. R. Utela u. a. „Development Process for Custom Three-Dimensional Printing (3DP) Material Systems“. In: *Journal of Manufacturing Science and Engineering* 132.1 (2010). DOI: 10.1115/1.4000713.
- [184] E. Sheydaeian u. a. „On the effect of throughout layer thickness variation on properties of additively manufactured cellular titanium structures“. In: *Additive Manufacturing* 18 (2017), S. 40–47. DOI: 10.1016/j.addma.2017.08.017.
- [185] S. Shrestha und G. Manogharan. „Optimization of Binder Jetting Using Taguchi Method“. In: *JOM* 69.3 (2017), S. 491–497. DOI: 10.1007/s11837-016-2231-4.
- [186] E. J. Parteli und T. Pöschel. „Particle-based simulation of powder application in additive manufacturing“. In: *Powder Technology* 288 (2016), S. 96–102. DOI: 10.1016/j.powtec.2015.10.035.
- [187] Y. Shanjani, E. Toyserkani und C. Wei. „Modeling and Characterization of Biomaterials Spreading Properties in Powder-Based Rapid Prototyping Techniques“. In: *Proceedings of the ASME 2007 International Mechanical Engineering Congress and Exposition*. Hrsg. von American Society of Mechanical Engineers. 2007, S. 135–143. DOI: 10.1115/IMECE2007-42530.
- [188] H. Miyanaji, N. Momenzadeh und L. Yang. „Effect of printing speed on quality of printed parts in Binder Jetting Process“. In: *Additive Manufacturing* 20.1 (2018), S. 1–10. DOI: 10.1016/j.addma.2017.12.008.
- [189] M. Vaezi und C. K. Chua. „Effects of layer thickness and binder saturation level parameters on 3D printing process“. In: *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 53.1-4 (2011), S. 275–284. DOI: 10.1007/s00170-010-2821-1.
- [190] H. Miyanaji u. a. „Process Development of Porcelain Ceramic Material with Binder Jetting Process for Dental Applications“. In: *JOM* 68.3 (2016), S. 831–841. DOI: 10.1007/s11837-015-1771-3.
- [191] C. Schmutzler, T. H. Stiehl und M. F. Zaeh. „Empirical process model for shrinkage-induced warpage in 3D printing“. In: *Rapid Prototyping Journal* 25.4 (2019), S. 721–727. DOI: 10.1108/RPJ-04-2018-0098.
- [192] H. Chen und Y. F. Zhao. „Process parameters optimization for improving surface quality and manufacturing accuracy of binder jetting additive manufacturing process“. In: *Rapid Prototyping Journal* 22.3 (2016), S. 527–538. DOI: 10.1108/RPJ-11-2014-0149.

- [193] H. Fayazfar u. a. „A critical review of powder-based additive manufacturing of ferrous alloys: Process parameters, microstructure and mechanical properties“. In: *Materials & Design* 144 (2018), S. 98–128. DOI: 10.1016/j.matdes.2018.02.018.
- [194] R. K. Enneti und K. C. Prough. „Effect of binder saturation and powder layer thickness on the green strength of the binder jet 3D printing (BJ3DP) WC-12%Co powders“. In: *International Journal of Refractory Metals and Hard Materials* 84 (2019), S. 104991. DOI: 10.1016/j.ijrmhm.2019.104991.
- [195] M. Castilho u. a. „The role of shell/core saturation level on the accuracy and mechanical characteristics of porous calcium phosphate models produced by 3Dprinting“. In: *Rapid Prototyping Journal* 21.1 (2015), S. 43–55. DOI: 10.1108/RPJ-02-2013-0015.
- [196] H. Miyanaji u. a. „Process development for green part printing using binder jetting additive manufacturing“. In: *Frontiers of Mechanical Engineering* 13.4 (2018), S. 504–512. DOI: 10.1007/s11465-018-0508-8.
- [197] A. Mostafaei u. a. „Sintering regimes and resulting microstructure and properties of binder jet 3D printed Ni-Mn-Ga magnetic shape memory alloys“. In: *Acta Materialia* 154 (2018), S. 355–364. DOI: 10.1016/j.actamat.2018.05.047.
- [198] S. Maleksaeedi u. a. „Toward 3D Printed Bioactive Titanium Scaffolds with Bimodal Pore Size Distribution for Bone Ingrowth“. In: *Procedia CIRP* 5 (2013), S. 158–163. DOI: 10.1016/j.procir.2013.01.032.
- [199] A. Mostafaei u. a. „Microstructural evolution and resulting properties of differently sintered and heat-treated binder-jet 3D-printed Stellite 6“. In: *Materials science & engineering. C, Materials for biological applications* 102 (2019), S. 276–288. DOI: 10.1016/j.msec.2019.04.011.
- [200] M. Caputo und C. V. Solomon. „Microstructure and Chemical Composition Analysis of Additive Manufactured Ni-Mn-Ga Parts Sintered in Different Conditions“. In: *Microscopy and Microanalysis* 23.S1 (2017), S. 2078–2079. DOI: 10.1017/S1431927617011059.
- [201] M. P. Caputo, D. R. Waryoba und C. V. Solomon. „Sintering effects on additive manufactured Ni–Mn–Ga shape memory alloys: a microstructure and thermal analysis“. In: *Journal of Materials Science* 55.12 (2020), S. 5311–5321. DOI: 10.1007/s10853-020-04352-9.
- [202] M. Ziaee, E. M. Tridas und N. B. Crane. „Binder-Jet Printing of Fine Stainless Steel Powder with Varied Final Density“. In: *JOM* 69.3 (2017), S. 592–596. DOI: 10.1007/s11837-016-2177-6.
- [203] L. Li u. a. „A novel method combining additive manufacturing and alloy infiltration for NdFeB bonded magnet fabrication“. In: *Journal of Magnetism and Magnetic Materials* 438 (2017), S. 163–167. DOI: 10.1016/j.jmmm.2017.04.066.
- [204] T. Do u. a. „Additively Manufactured Full-Density Stainless Steel 316L With Binder Jet Printing“. In: *Proceedings of the ASME 2018 International Manufacturing Science and Engineering Conference*. Hrsg. von American Society of Mechanical Engineers. 2018, S. 1–10. DOI: 10.1115/MSEC2018-6681.

- [205] T. Do u. a. „Improving Structural Integrity with Boron-based Additives for 3D Printed 420 Stainless Steel“. In: *Procedia Manufacturing* 1 (2015), S. 263–272. DOI: 10.1016/j.promfg.2015.09.019.
- [206] T. Do, P. Kwon und C. S. Shin. „Process development toward full-density stainless steel parts with binder jetting printing“. In: *International Journal of Machine Tools and Manufacture* 121 (2017), S. 50–60. DOI: 10.1016/j.ijmactools.2017.04.006.
- [207] A. Kumar u. a. „Effects of Hot Isostatic Pressing on Copper Parts Fabricated via Binder Jetting“. In: *Procedia Manufacturing* 10 (2017), S. 935–944. DOI: 10.1016/j.promfg.2017.07.084.
- [208] A. Mostafaei u. a. „Characterizing surface finish and fatigue behavior in binder-jet 3D-printed nickel-based superalloy 625“. In: *Additive Manufacturing* 24 (2018), S. 200–209. DOI: 10.1016/j.addma.2018.09.012.
- [209] M. Asadi-Eydivand, M. Solati-Hashjin und N. A. Abu Osman. „Mechanical behavior of calcium sulfate scaffold prototypes built by solid free-form fabrication“. In: *Rapid Prototyping Journal* 24.8 (2018), S. 1392–1400. DOI: 10.1108/RPJ-06-2015-0077.
- [210] A. Farzadi u. a. „Effect of layer thickness and printing orientation on mechanical properties and dimensional accuracy of 3D printed porous samples for bone tissue engineering“. In: *PloS one* 9.9 (2014), e108252. DOI: 10.1371/journal.pone.0108252.
- [211] M. Asadi-Eydivand u. a. „Effect of technical parameters on porous structure and strength of 3D printed calcium sulfate prototypes“. In: *Robotics and Computer-Integrated Manufacturing* 37 (2016), S. 57–67. DOI: 10.1016/j.rcim.2015.06.005.
- [212] M. Castilho u. a. „Fabrication of computationally designed scaffolds by low temperature 3D printing“. In: *Biofabrication* 5.3 (2013), S. 035012. DOI: 10.1088/1758-5082/5/3/035012.
- [213] M. Vlasea, R. Pilliar und E. Toyserkani. „Control of structural and mechanical properties in bioceramic bone substitutes via additive manufacturing layer stacking orientation“. In: *Additive Manufacturing* 6 (2015), S. 30–38. DOI: 10.1016/j.addma.2015.03.001.
- [214] Y. Shanjani u. a. „Mechanical characteristics of solid-freeform-fabricated porous calcium polyphosphate structures with oriented stacked layers“. In: *Acta biomaterialia* 7.4 (2011), S. 1788–1796. DOI: 10.1016/j.actbio.2010.12.017.
- [215] S. J. Li und S. Cao. „Print Parameters Influence on Parts' Quality and Calibration with 3DP-Part I: Print Parameters Influence on Parts' Surface Topography“. In: *Advanced Materials Research* 399-401 (2011), S. 1639–1645. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.399-401.1639.
- [216] M. Zäh, Hrsg. *Wirtschaftliche Fertigung mit Rapid-Technologien: Anwender-Leitfaden zur Auswahl geeigneter Verfahren*. Kostengünstig produzieren. München und Wien: Hanser, 2006. DOI: 10.3139/9783446439573.

- [217] S. M. Gaytan u. a. „Analysis of ferroelectric ceramic fabricated by binder jetting technology“. In: *Proceedings of the 24th Annual International SFF Symposium 2013*. Hrsg. von University of Texas. 2013, S. 859–868. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/Manuscripts/2013/2013-69-Gaytan.pdf> (besucht am 22.03.2021).
- [218] J. M. Benson und E. Snyders. „The Need for Powder Characterisation in the Additive Manufacturing Industry and the Establishment of a National Facility“. In: *The South African Journal of Industrial Engineering* 26.2 (2015), S. 104. DOI: 10.7166/26-2-951.
- [219] ExOne GmbH. *Angebot 10108594*. 2019.
- [220] F. Ahmed u. a. „Study of powder recycling and its effect on printed parts during laser powder-bed fusion of 17-4 PH stainless steel“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 278 (2020), S. 116522. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2019.116522.
- [221] G. Jacob u. a. „Effects of Powder Recycling on Stainless Steel Powder and Built Material Properties in Metal Powder Bed Fusion Process“. In: *NIST Advanced Manufacturing Series 100-6*. Hrsg. von National Institute of Standards and Technology. 2017. DOI: 10.6028/NIST.AMS.100-6.
- [222] P. D. Nezhadfar u. a. „The Effects of Powder Recycling on the Mechanical Properties of Additively Manufactured 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Proceedings of the 30th Annual International SFF Symposium 2018*. Hrsg. von University of Texas. 2018, S. 1292–1300. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/sites/default/files/2018/106%20TheEffectsofPowderRecyclingontheMechanical.pdf> (besucht am 10.01.2022).
- [223] S. Mirzababaei, B. K. Paul und S. Pasebani. „Metal Powder Recyclability in Binder Jet Additive Manufacturing“. In: *JOM* 72.1 (2020), S. 561. DOI: 10.1007/s11837-020-04258-6.
- [224] The ExOne Company. *Drop Volume Measurement and Saturation*. 2018.
- [225] The ExOne Company. *Innovent+ 3D-Drucksystem: Benutzerhandbuch*. 2018.
- [226] H. Naubereit und J. Weihert. *Einführung in die Ermüdungsfestigkeit*. München: Hanser, 1999.
- [227] L. Reimer und G. Pfefferkorn. „Rasterelektronenmikroskopie“. In: *Physik in unserer Zeit* 9.3 (1977), S. 94–95. DOI: 10.1002/piuz.19780090311.
- [228] A. J. Schwartz. *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*. 2. ed. Boston, MA: Springer Science+Business Media LLC, 2009. DOI: 10.1007/978-0-387-88136-2.
- [229] Bruker AXS. *TOPAS V6: General profile and structure analysis software for powder diffraction data: User's Manual*. Hrsg. von Bruker AXS, Karlsruhe, Germany. 2017.
- [230] R. W. Cheary und A. Coelho. „A fundamental parameters approach to X-ray line-profile fitting“. In: *Journal of Applied Crystallography* 25.2 (1992), S. 109–121. DOI: 10.1107/S0021889891010804.
- [231] R. W. Cheary, A. A. Coelho und J. P. Cline. „Fundamental Parameters Line Profile Fitting in Laboratory Diffractometers“. In: *Journal of research of the National Institute of Standards and Technology* 109.1 (2004), S. 1–25. DOI: 10.6028/jres.109.002.

- [232] W. Grimm. „Eine neue Glimmentladungslampe für die optische Emissionsspektalanalyse“. In: *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy* 23.7 (1968), S. 443–454. DOI: 10.1016/0584-8547(68)80023-0.
- [233] Y. Shanjani, E. Toyserkani und C. Wei. „Material Spreading and Compaction in Powder-Based Splid Freeform Fabrication Methods: Mathematical Modeling“. In: *Proceedings of the 19th Annual International SFF Symposium 2008*. Hrsg. von University of Texas. 2008, S. 399–410. URL: <http://utw10945.utweb.utexas.edu/Manuscripts/2008/2008-36-Shanjani.pdf> (besucht am 31.01.2021).
- [234] C. Meier u. a. „Critical influences of particle size and adhesion on the powder layer uniformity in metal additive manufacturing“. In: *Journal of Materials Processing Technology* 266 (2019), S. 484–501. DOI: 10.1016/j.jmatprotec.2018.10.037.
- [235] P. TANG und V. M. PURI. „Methods for Minimizing Segregation: A Review“. In: *Particulate Science and Technology* 22.4 (2004), S. 321–337. DOI: 10.1080/02726350490501420.
- [236] S. Haeri u. a. „Discrete element simulation and experimental study of powder spreading process in additive manufacturing“. In: *Powder Technology* 306 (2017), S. 45–54. DOI: 10.1016/j.powtec.2016.11.002.
- [237] P. Klisiewicz, J. A. Roberts und N. A. Pohlman. „Segregation of titanium powder with polydisperse size distribution: Spectral and correlation analyses“. In: *Powder Technology* 272 (2015), S. 204–210. DOI: 10.1016/j.powtec.2014.11.029.
- [238] M. Zago u. a. „Dimensional and geometrical precision of parts produced by binder jetting process as affected by the anisotropic shrinkage on sintering“. In: *Additive Manufacturing* 43 (2021), S. 102007. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102007.
- [239] E. Mendoza Jimenez u. a. „Parametric analysis to quantify process input influence on the printed densities of binder jetted alumina ceramics“. In: *Additive Manufacturing* 30 (2019), S. 100864. DOI: 10.1016/j.addma.2019.100864.
- [240] R. L. Coble. „Sintering Crystalline Solids. I. Intermediate and Final State Diffusion Models“. In: *Journal of Applied Physics* 32.5 (1961), S. 787–792. DOI: 10.1063/1.1736107.
- [241] P. V. Muterlle u. a. „Influence of carbon content on microstructure and tensile properties of the 17-4 PH stainless steel produced by MIM“. In: *PIM International* 2.4 (2008), S. 56–59.
- [242] I. Kaur und W. Gust. *Handbook of Grain and Interphase Boundary Diffusion Data*. Stuttgart: Ziegler Press, 1989.
- [243] M. Kamada und Y. Tokunaga. „Effects of Carbon Content on Sintering Behavior and Tensile Properties in P/M Martensitic Stainless Steels“. In: *Journal of the Japan Society of Powder and Powder Metallurgy* 38.4 (1991), S. 535–539. DOI: 10.2497/jjspm.38.535.
- [244] D. Huber, L. Vogel und A. Fischer. „The Effects of Sintering Temperature and Hold Time on Densification, Mechanical Properties and Microstructural Characteristics of Binder Jet 3D Printed 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Additive Manufacturing* 285 (2021), S. 102114. DOI: 10.1016/j.addma.2021.102114.

- [245] B. Levenfeld, A. Várez und J. M. Torralba. „Effect of residual carbon on the sintering process of M2 high speed steel parts obtained by a modified metal injection molding process“. In: *Metallurgical Transactions A* 33.6 (2002), S. 1843–1851. DOI: 10.1007/s11661-002-0192-4.
- [246] M. R. Raza u. a. „Role of Debinding to Control Mechanical Properties of Powder Injection Molded 316L Stainless Steel“. In: *Advanced Materials Research* 699 (2013), S. 875–882. DOI: 10.4028/www.scientific.net/AMR.699.875.
- [247] S. Luidold und H. Antrekowitsch. „Hydrogen as a reducing agent: State-of-the-art science and technology“. In: *JOM* 59.6 (2007), S. 20–26. DOI: 10.1007/s11837-007-0072-x.
- [248] J. W. Newkirk, J. A. Sago und G. M. Brasel. „Metal injection molding of mechanically alloyed powders“. In: *Processing and fabrication of advanced materials VII*. Hrsg. von T. S. Srivatsan. Bd. 7. Warrendale, Pennsylvania: TMS, 1998, S. 213–224.
- [249] L. Liu u. a. „Micro powder injection molding: Sintering kinetics of microstructured components“. In: *Scripta Materialia* 55.12 (2006), S. 1103–1106. DOI: 10.1016/j.scriptamat.2006.08.039.
- [250] U. M. Attia und J. R. Alcock. „A review of micro-powder injection moulding as a microfabrication technique“. In: *Journal of Micromechanics and Microengineering* 21.4 (2011), S. 043001. DOI: 10.1088/0960-1317/21/4/043001.
- [251] R. P. Koseski u. a. „Microstructural evolution of injection molded gas- and water-atomized 316L stainless steel powder during sintering“. In: *Materials Science and Engineering: A* 390.1-2 (2005), S. 171–177. DOI: 10.1016/j.msea.2004.08.002.
- [252] R. M. German. „Grain growth influences on the sintering densification of fcc metals: the example of palladium.“ In: *Sintering processes*. Hrsg. von G. C. Kuczynski. Bd. 13. New York: Plenum Press, 1980, S. 159–166.
- [253] Metal Powder Industries Federation. *MPIF STANDARD 35 - Structural Parts: Materials Standards for PM Structural Parts, 2016 Edition*.
- [254] H. Kyogoku u. a. „Microstructure and Mechanical Properties of Sintered Precipitation Hardening Stainless Steel Compacts by Metal Injection Molding“. In: *Advances in Powder Metallurgy & Particulate Materials - 1997*. Hrsg. von Metal Powder Industries Federation. 1997, S. 135–144.
- [255] J. J. Valencia und J. R. Spirko. „An Evaluation of the Microstructure and Tensile Properties of Metal Injection Molded 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Advanced particulate materials and processes - 1997*. Princeton, NJ: Metal Powder Industries Federation, 1997, S. 411–421.
- [256] D. Huber, P. Stich und A. Fischer. „Heat Treatment of 17–4 PH Stainless Steel Produced by Binder Jet Additive Manufacturing (BJAM) from N₂-Atomized Powder“. In: *Progress in Additive Manufacturing* (2021). DOI: 10.1007/s40964-021-00224-z.
- [257] T. Biggs und R. D. Knutsen. „The Effect of Nitrogen on Martensite Formation in a Cr-Mn-Ni Stainless Steel“. In: *Le Journal de Physique IV* 05.C8 (1995), S. C8-515-C8-520. DOI: 10.1051/jp4:1995879.

- [258] J. Yamamoto u. a. „Analysis of martensite transformation behaviour in welded joints of low transformation-temperature materials“. In: *Welding International* 23.6 (2009), S. 411–421. DOI: 10.1080/09507110802542882.
- [259] G. H. Eichelman JR. und F. C. Hull. „The Effect of Composition on the Temperature of Spontaneous Transformation of Austenite to Martensite in 18-8 Type Stainless Steel“. In: *Trans. ASM* 45 (1953), S. 77–104.
- [260] H. W. King und D. C. Larbalestier. „Austenitic stainless steels at cryogenic temperatures: The compositional dependence of the Ms“. In: *Cryogenics* 21.9 (1981), S. 521–524. DOI: 10.1016/0011-2275(81)90026-6.
- [261] R. Jones. „The Effect of Process Variables on the Properties of 316L Powder Compacts“. In: *Progress in Powder Metallurgy* vol. 30 (1974), S. 25–50.
- [262] H. R. Lashgari u. a. „Microstructure, post thermal treatment response, and tribological properties of 3D printed 17-4 PH stainless steel“. In: *Wear* 456-457 (2020), S. 203367. DOI: 10.1016/j.wear.2020.203367.
- [263] F. Krafft. „Druckaufgestickte warmfeste Chromstähle/Tool Steels alloyed with nitrogen under pressure“. Dissertation. Bochum: Ruhr Universität Bochum, 1990.
- [264] V. G. Gavriljuk und H. Berns. *High Nitrogen Steels: Structure, Properties, Manufacture, Applications*. Engineering Materials. Berlin und Heidelberg: Springer, 1999. DOI: 10.1007/978-3-662-03760-7.
- [265] S. A. Slaby, O. Kraft und C. Eberl. „Fatigue properties of conventionally manufactured and micro-powder-injection-moulded 17-4PH micro-components“. In: *Fatigue & Fracture of Engineering Materials & Structures* 39.6 (2016), S. 780–789. DOI: 10.1111/ffe.12416.
- [266] D. Huber und A. Fischer. „The Effect of Build Direction on the Mechanical Properties of Binder Jet Additively Manufactured (BJAM) 17-4 PH Stainless Steel“. In: *Proceedings of the 17th Rapid.Tech 3D Conference Erfurt, Germany, 22 -23 June 2021*. Hrsg. von M. Kynast, G. Witt und M. Eichmann. Bd. 17. München: Hanser, Carl, 2021, S. 53–66.
- [267] T. Tunberg und L. Nyborg. „Surface Reactions During Water Atomisation and Sintering of Austenitic Stainless Steel Powder“. In: *Powder Metallurgy* 38.2 (1995), S. 120–130. DOI: 10.1179/pom.1995.38.2.120.
- [268] D. Radaj. *Ermüdungsfestigkeit: Grundlagen für Ingenieure*. 3. Auflage. Berlin: Springer, 2007.
- [269] F. Concli u. a. „Bending Fatigue Behavior of 17-4 PH Gears Produced by Additive Manufacturing“. In: *Applied Sciences* 11.7 (2021), S. 3019. DOI: 10.3390/app11073019.
- [270] J.-H. Wu und C.-K. Lin. „Influence of Frequency on High-Temperature Fatigue Behavior of 17-4 PH Stainless Steels“. In: *Materials Transactions* 44.4 (2003), S. 713–721. DOI: 10.2320/matertrans.44.713.

- [271] S. A. Slaby. „Charakterisierung und Bewertung der Zug- und Ermüdungseigenschaften von Mikrobauteilen aus 17-4PH Edelstahl - Ein Vergleich von mikropulverspritzgegossenem und konventionell hergestelltem Material“. Dissertation. Karlsruhe: Karlsruher Institut für Technologie, 2015. DOI: 10.5445/IR/1000051942.
- [272] K. Kumar u. a. „Use of Miniature Tensile Specimen for Measurement of Mechanical Properties“. In: *Procedia Engineering* 86 (2014), S. 899–909. DOI: 10.1016/j.proeng.2014.11.112.

DuEPublico

Duisburg-Essen Publications online

UNIVERSITÄT
DUISBURG
ESSEN

Offen im Denken

ub | universitäts
bibliothek

Diese Dissertation wird via DuEPublico, dem Dokumenten- und Publikationsserver der Universität Duisburg-Essen, zur Verfügung gestellt und liegt auch als Print-Version vor.

DOI: 10.17185/duepublico/78277

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230420-123127-9

Alle Rechte vorbehalten.