

**Funktionalisierung der prozessinhärenten Abkühlraten des Laser-
Strahlschmelzens zur Verarbeitung metallischer Massivgläser**

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

Jan Wegner, M. Sc.

aus

Gelsenkirchen

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt
Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch

Tag der mündlichen Prüfung: 15.06.2023

Danksagung

Im Vorfeld möchte ich meinen Dank an alle aussprechen, die mich auf dem Weg zu meiner Dissertation unterstützt und gefördert haben. Mein besonderer Dank gilt meinem Doktorvater Professor Gerd Witt, welcher mir den Rahmen und die Freiheit gab, meine Ideen und Forschungsarbeiten zu verwirklichen. Im Weiteren möchte ich bei Professor Ralf Busch für den Blick über den Tellerrand hinaus in das Fachgebiet der Materialwissenschaft bedanken. In diesem Zusammenhang möchte ich mich auch bei Maximilian Frey für die jahrelange produktive Zusammenarbeit und den intensiven Austausch bedanken.

Besonders hervorzuheben ist das Team des Lehrstuhls Fertigungstechnik, welche mit dem heiteren Arbeitsumfeld auch an langen Labortagen Stimmung und Durchhaltevermögen sicherstellten. Stefan Kleszczynski, Sebastian Platt, Arno Elspaß, Norman Schnell, Hanna Schönraht: Eure wertvollen Anregungen haben dazu beigetragen, dass ich und meine Arbeit täglich besser wurden und ich viel dazugelernt habe.

Ohne die Unterstützung des Lehrstuhlteams für Werkstofftechnik bei der Probenpräparation wäre das Erstellen dieser Arbeit nicht möglich gewesen. Namentlich möchte ich hier besonders Stefanie Hanke, Dayana Valenta und Jonas Ehrich hervorheben.

Abschließend möchte ich noch den bedingungslosen Rückhalt meiner Familie hervorheben. Mein größter Dank gilt dabei meiner Frau Dieu. Deine unendliche Geduld, die fortwährende Unterstützung und das Verständnis, dass du mir während der stressigen Zeiten entgegengebracht hast, werde ich nie vergessen. Meinem Sohn David möchte ich für die anhaltende Heiterkeit und die tägliche Infragestellung konventioneller Schlafrhythmen danken. An meine Eltern Uwe und Judith: Danke für die moralische Unterstützung, eure Ermutigung und eure bereitwillige Hilfe bei den praktischen Aspekten des täglichen Lebens.

Ich danke euch allen von ganzem Herzen und hoffe, dass ich mich in der Zukunft revanchieren kann.

Kurzzusammenfassung

Die additive Fertigung gilt als eine der Schlüsseltechnologien im Kontext der 4. industriellen Revolution. Darunter ist, zur Verarbeitung von metallischen Materialien, dem pulverbettbasierten Schmelzen von Metallen mittels Laser (PBF-LB/M) der höchste technologische Reifegrad zuzuordnen. Die geometrischen Freiheiten des Verfahrens bieten zahlreiche Potenziale für Leichtbauapplikation sowie komplexe Bauteil- und Funktionsintegration.

Bis heute ist die Materialpalette jedoch noch stark eingeschränkt. Insbesondere prozessgerechte Materialien, welche Synergien mit den Prozesscharakteristika generieren, beschränken sich auf wenige Exemplare. In dieser Arbeit werden metallische Massivgläser als potenzieller Kandidat zur Funktionalisierung der prozessinhärent hohen Abkühlraten des Verfahrens herausgearbeitet. Metallische Gläser weisen hohe Elastizität von ~2 % gepaart mit großer Festigkeit auf und stellen damit attraktive Konstruktionswerkstoffe für strukturelle Anwendungen dar.

Die vorliegende Arbeit analysiert die Herausforderungen und entwickelt Lösungen zur Verarbeitung metallischer Gläser im PBF-LB/M-Verfahren am Beispiel von Vitreloy 101 ($\text{Ti}_{100} - \text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$) und AMZ4 ($\text{Zr}_{59,3}\text{Cu}_{28,2}\text{Al}_{4,6}\text{Nb}_{1,5}$). Der Ablauf der Untersuchungen orientiert sich an der Prozesskette des Verfahrens. Beginnend mit der Pulveranalyse bis hin zur Bestimmung der thermophysikalischen, strukturellen und mechanischen Eigenschaften der hergestellten Probekörper und der messtechnischen Analyse des Prozesses. Dazu wird die Prozessentwicklung begleitet von einer analytischen und empirischen Betrachtung der Laser-Materialinteraktion und den damit vorherrschenden Zeit-Temperaturverläufen im Prozess.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Funktionalisierung der prozess-inhärenten Abkühlraten zur Verarbeitung metallischer Massivgläser im PBF-LB/M-Verfahren möglich ist. Dabei stellt die hohe Sauerstoffverunreinigung der pulverbasierten Prozessroute jedoch eine Herausforderung dar, welche sowohl das Prozessfenster als auch die mechanischen Eigenschaften beeinflussen kann.

Abschließend werden Applikationspotenziale diskutiert und exemplarisch anhand eines Festkörpergelenks vorgestellt.

Abstract

Additive manufacturing (AM) is considered one of the key technologies in the context of the 4th industrial Revolution. Among AM-technologies, laser powder bed fusion of metals (PBF-LB/M) features the highest level of technological maturity for processing metallic materials. The geometric freedoms offered by the process offer numerous potentials for lightweight construction applications and complex component and functional integration.

To date, however, the range of materials is still severely limited. Especially materials that exhibit synergies with the process characteristics are rare. Bulk metallic glasses (BMGs) are considered a potential candidate for functionalizing the process-inherent high cooling rates of the process.

The present work analyzes the challenges and develops solutions for processing metallic glasses in the PBF-LB/M process using Vit101 ($\text{Cu}_{47}\text{Ti}_{34}\text{Zr}_{11}\text{Ni}_8$) and AMZ4 ($\text{Zr}_{59.3}\text{Cu}_{28.2}\text{Al}_{4.6}\text{Nb}_{1.5}$) as examples. The course of the investigations is oriented to the process chain of the method starting with the powder analysis up to the determination of the thermophysical, structural, and mechanical properties of produced test specimens. The process development is accompanied by an analytical and empirical consideration of the laser-material interaction and the prevailing time-temperature curves in the process. For this purpose, the mathematical Rosenthal model is iteratively extended by temperature-dependent material values. The observations are validated by high-speed ratio pyrometry.

The results show that the functionalization of the process-inherent cooling rates for the processing of metallic solid glasses in the PBF-LB/M process is possible. However, the high oxygen contamination of the powder-based process route poses a challenge, which can affect both the process window and the mechanical properties.

Finally, application potentials are discussed and exemplified through a compliant mechanism. The results show that additively manufactured BMGs such as AMZ4 and Vit101 outperform conventional materials due to their high elasticity of $\sim 2\%$ coupled with flexural strengths of 2.1 GPa and 2.5 GPa.

I. Nomenklatur und Abkürzungen

AM	Additive Manufacturing
AMZ4	Ehemaliger Handelsname von $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,5}Nb_{1,5}$ (Heute ZrO)
ASTM	American Society for Testing and Materials
DfAM	Design for Additive Manufacturing
DIN	Deutsche Industrienorm
VDI	Verband Deutscher Ingenieure
EIGA	Electrode Induction Melting Gas Atomization
VdW.-Kräfte	Van-der-Waals Kräfte
BMG	Bulk metallic glass (Metallisches Massivglas)
GFA	Glass-forming ability (Glasbildungsfähigkeit)
PSD	Particle size distribution (Partikelgrößenverteilung)
CCR	Critical cooling rate (Kritische Abkühlrate)
PBF-LB/M	Powder bed fusion of metals using laser beam
HC	Honeycomb
p.a.	Pro anno (lateinisch - pro Jahr)
MMC	Metal Matrix Composite
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm
LoF	Lack-of-Fusion (unzureichender Schmelzverbund)
Vit 101	Vitreloy 101
DED	Direct Energy Deposition
LFP	Laser Foil Printing
SCL	Super cooled liquid
TPF	Thermoplastisches Formen
WEZ	Wärmeeinflusszone
Yb:YAG	Ytterbium dotierte Yttrium-Aluminium-Granat Laser
ZTU	Zeit-Temperatur-Umwandlung

II. Formelzeichen

Griechische Notation

$\alpha_{L,\lambda}$	Absorption	-
$\alpha_{\text{res,K}}$	Resultierende Energieeinkopplung - kalorimetrisch	-
$\alpha_{\text{res,Bajaj}}$	Absorptionsgrad nach Bajaj et al. in [77]	-
α_{Bramson}	Absorptionsgrad nach Bramson et al. aus [74]	-
$\alpha_{L,\lambda}$	spektraler Absorptionsgrad	-
α_p	Lawinenwinkel	°
γ	Dimensionsloser Parameter der GFA nach [xx]	-
δ	Abstand zwischen Laser und Wärmequelle (Rosenthal)	m
$\varepsilon_{B,i}$	Bandemissivität eines Wellenlängenbandes i	-
κ	Wärmeleitfähigkeit	W/(m K)
λ	Wellenlänge	nm
$\lambda_{b,i}$	Bandwellenlänge eines Pyrometerkanals i	µm
$\lambda_{O,i}$	Obere Grenze eines Wellenlängenbandes i	µm
$\lambda_{u,i}$	Untere Grenze eines Wellenlängenbandes i	µm
$\lambda_{\text{eff},i}$	Effektive Wellenlänge eines Pyrometerkanals i	µm
μ	Spezifischer elektrischer Widerstand	Ω/cm
ξ	Distanz zur Wärmequelle in x-Richtung (Rosenthal)	m
ρ	Dichte	g/cm ³
ρ_{rel}	Relative Dichte	%
τ	Wärmediffusivität	m ² /s
Φ	Strahlungsleistung	W
ψ	Oberflächenfraktal	-
Ω	Raumwinkel	sr

Lateinische Notation

A	Fläche	m ²
A_H	Hamaker-Konstante	J
C_p	Wärmekapazität	J/K
c_p	Spezifische Wärmekapazität	J/(kg K)
c_o	Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	
d_c	Kritischer Durchmesser	mm
d_l	Laserstrahldurchmesser im Fokuspunkt	m
D_s	Schichtdicke bzw. -höhe	µm
E_v	Volumenenergiedichte	J/mm ³
E_l	Linienenergiedichte	J/mm
E_0^*	Normierte Energiedichte	-
F_g	Gewichtskraft	N
F_{Vdw}	Van der Waals Kraft	N

g	Gravitationskonstante	m/s^2
G	Gibb'sche Enthalpie	J
h_P	Planck'sches Wirkungsquantum	
h	Spur- bzw. Hatchabstand	μm
ΔH_x	Kristallisationsenthalpie	J/g-atom
$I_{\lambda,i}$	Pyrometersignal eines Wellenlängenbandes i	A
k	Boltzmann-Konstante	
K_i	Systemspezifische Gerätekonstante eines Wellenlängenbandes i	-
$L_{e,\lambda}^I$	induzierte Strahlung	
M	Spezifische Ausstrahlung eines Körpers	W/m^2
P_L	Laserleistung	W
Q	Wärmestrom	W
r_1	Laserstrahlradius im Fokuspunkt	μm
R_i	Kugelradius eines idealisierten Pulverpartikels i	
R_{Krit}	kritische Abkühlrate	K/s
S	Entropie	J/K
Δt_r	Repetitionszeit zwischen zwei konsekutiven Vektoren	s
Δt_x	Zeitintervall zwischen T_g und T_l	
T	Temperatur	K
T_0	Starttemperatur - Rosenthal	K
T_B	Siedetemperatur	K
T_R	Quotiententemperatur	K
T_W	Wahre Temperatur	K
T_g	Glasübergangstemperatur	K
T_x	Kristallisationstemperatur	K
ΔT_x	Differenz aus T_x und T_g	K
T_m	Solidustemperatur	K
T_l	Liquidustemperatur	K
v	Scangeschwindigkeit des Lasers	mm/s

III. Inhaltsverzeichnis

Danksagung.....	i
Kurzzusammenfassung.....	i
Abstract.....	ii
I. Nomenklatur und Abkürzungen.....	iii
II. Formelzeichen.....	iv
III. Inhaltsverzeichnis.....	vi
1 Einleitung.....	1
2 Grundlagen und Stand der Technik.....	4
2.1 Metallische Massivgläser.....	4
2.1.1 Physikalische Grundlagen der Glasbildung.....	5
2.1.2 Technologische Aspekte von BMGs.....	8
2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens.....	9
2.2.1 Ausgangspulver.....	10
2.2.2 Laser-Material-Interaktion – Energieeinkopplung.....	12
2.2.3 Schmelzbadmorphologie und -dynamik.....	14
2.2.4 Temperaturfelder im PBF-LB/M-Prozess.....	17
2.2.5 Grundlagen der Prozessentwicklung.....	19
2.2.6 Additive Fertigung metallischer Gläser.....	23
2.3 Empirische Methoden zur Temperaturbestimmung im PBF-LB/M-Verfahren.....	25
2.4 Grundlagen der Strahlungstemperaturmessung.....	26
3 Zielsetzung und wissenschaftliche Fragestellungen.....	29
4 Experimentelle Methoden.....	30
4.1 Verwendete Materialien.....	30
4.2 Verwendete Anlagentechnik.....	31
4.3 Prozessanalytik.....	33
4.3.1 Temperaturmessung – Quotientenpyrometrie.....	33
4.3.2 Bestimmung der kalorimetrischen Energieeinkopplung.....	38
4.4 Probenanalyse.....	39
4.4.1 Untersuchung der Fließeigenschaften.....	39
4.4.2 Metallographische Probenpräparation und Lichtmikroskopie.....	40
4.4.3 Analyse der (Teil)-Kristallinität.....	41
4.4.4 Messung der Wärmeleitfähigkeit.....	42
4.4.5 Härteprüfung nach Vickers.....	42
4.4.6 Biegefestigkeit.....	42
5 Ergebnisse und Diskussion.....	43
5.1 Verarbeitung von $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$ im PBF-LB/M-Verfahren.....	43

5.1.1	Pulvermorphologie und Fließfähigkeit	43
5.1.2	Initiale Bestimmung eines Prozessfensters	47
5.1.3	Einfluss der Pulverbeschaffenheit auf den Materialverbund	51
5.1.4	Einflüsse auf die Ausprägung kristalliner Defekte	56
5.1.5	Zwischenfazit – Parameterentwicklung für $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$	71
5.2	Mechanische Eigenschaften PBF-LB/M-prozessierter $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$ -Proben	73
5.2.1	Geometrische Einflüsse	73
5.2.2	Einfluss des Sauerstoffgehalts im Ausgangspulver	76
5.2.3	Einfluss des Prozessgases	79
5.2.4	Zwischenfazit – Mechanische Eigenschaften von AMZ4 im PBF-LB/M- Verfahren	84
5.3	Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe	86
5.3.1	Analytische Beschreibung des Zeit-Temperatur-Verlaufs nach Rosenthal.....	86
5.3.2	Messtechnische Analyse mittels Highspeed-Pyrometrie	99
5.3.3	Zwischenfazit – Zeit-Temperatur-Analyse	110
6	Applikationsmöglichkeiten und Potenziale: Nachgiebige Mechanismen	111
7	Zusammenfassung	116
8	Ausblick.....	118
9	Literaturverzeichnis.....	120
10	Abbildungs- und Tabellenverzeichnis.....	139
	Anhang.....	144
A.	Ergänzende Formeln	144
B.	Ergänzende Tabellen	144
C.	Ergänzende Abbildungen	146
D.	Publikationsverzeichnis.....	149

1 Einleitung

1 Einleitung

Digitalisierung und Ressourceneffizienz gehören zu den zentralen Zielen industrieller Weiterentwicklung innerhalb des 21. Jahrhunderts und der politischen Agenda „Industrie Strategie 2030“ der Bundesrepublik Deutschland [1]. Die additive Fertigung (engl.: Additive Manufacturing – AM) zählt in diesem Kontext als eine Schlüsseltechnologie zur Gestaltung digitaler Prozessketten und ressourcenschonender Produktionen [2]. Medial und umgangssprachlich häufig als ‚3D-Druck‘ zusammengefasst, sind heute zahlreiche AM-Technologien mit unterschiedlichen Charakteristika in der DIN ISO ASTM 52900 festgehalten. Allen Verfahren ist das sukzessive und schichtweise Aneinanderfügen der jeweiligen Ausgangsmaterialien gemein. Gegenüber konventionellen Fertigungsverfahren wie Zerspanen, Umformen oder Gießen ergeben sich durch AM neue geometrische Freiheitsgrade in der Bauteilgestaltung, eine beschleunigte Produktentwicklung und effizienterer Materialeinsatz [3]. Neben einer möglicherweise ressourceneffizienteren Produktion entstehen durch die geometrische Flexibilität vielfältige Potenziale zur bedarfsgerechten Gestaltung von Leichtbaustrukturen [4]. In Mobilitätsbranchen wie der Luft- und Raumfahrt und dem Automobilbau wird in den kommenden Jahrzehnten eine deutliche Verringerung des CO₂-Ausstoßes durch die Verwendung von AM-Technologien erwartet. Am Beispiel der US-Luftfahrtindustrie wird durch die Verwendung von Leichtbauteilen in Flugzeugen bis 2050 insgesamt eine Reduktion der Treibhausgasemission zwischen 92,1 Mt und 215 Mt prognostiziert [5]. Die zunehmende Aufmerksamkeit, die der Technologie durch Politik, Forschung und Wirtschaft zuteilwird, spiegelt sich unter anderem in einem branchenübergreifenden Marktwachstum von durchschnittlich 27,8 % p. a. in der letzten Dekade (2010–2020) wider (Abbildung 1 a) [6,7].

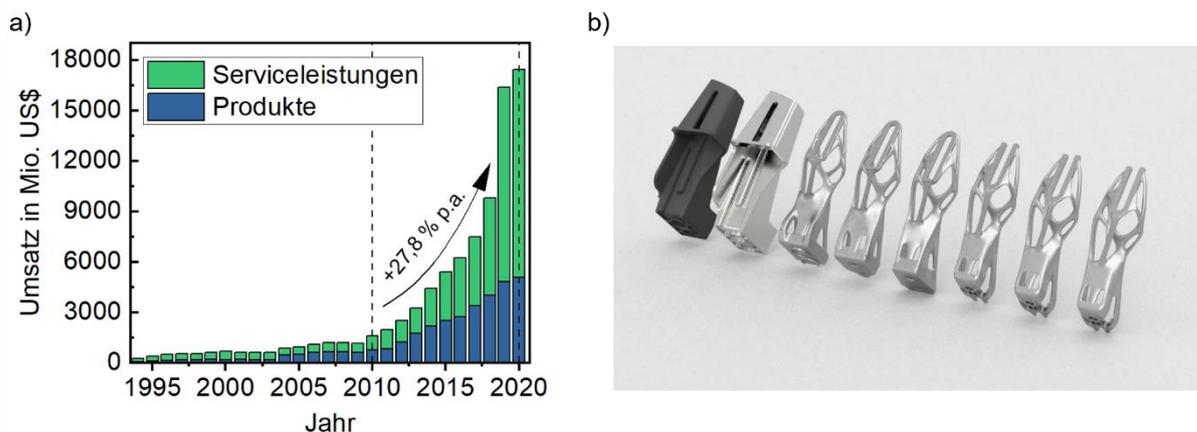


Abbildung 1: a) Erlöse in Millionen US\$ für AM-Produkte und Serviceleistungen im Zeitraum von 1993 bis 2020 nach Wohlers 2021 [7]; b) Leichtbauoptimierung einer Dachhalterung des BMW i8 für die additive Fertigung mittels PBF-LB/M [8].

Aktuell dominiert das pulverbettbasierte Schmelzen von Metallen mittels Laser (engl.: *laser powder bed fusion of metals* – PBF-LB/M) den AM-Markt zur Herstellung metallischer Bauteile und Prototypen. Gründe dafür sind der vergleichsweise hohe technologische Reifegrad sowie die Potenziale in der Herstellung von Kleinserien und Prototypen [9,10]. Mit einem globalen Marktvolumen von 378 Mio. € (Stand 2019) hat sich die Technologie bereits in Fertigungshallen der Luft- und Raumfahrt-, Medizintechnik- und Automobilbranche etabliert [11]. Dafür exemplarisch ist in Abbildung 1 b) die Transformation einer Halterung der Dachbaugruppe des BMW i8 im Zusammenhang mit der AM-gerechten Topologieoptimierung dargestellt. Im Vergleich zum ursprünglichen Design wird eine Gewichtseinsparung von 44 % ermöglicht [8].

Trotz intensiver Bemühungen akademischer sowie industrieller Forschung und Entwicklung stellt sich der wirtschaftlichen Anwendung des Verfahrens weiterhin eine Reihe technologischer und wirtschaftlicher Herausforderungen entgegen. In diesem Zusammenhang können unter anderem die geringe Baurate und die teils aufwändige Nachbearbeitung der Bauteile als aktuelle Handlungsfelder postuliert werden [12]. Aufgrund der hohen Stückzeit ist eine replizierende Substitution etablierter Fertigungsverfahren häufig mit steigenden Stückpreisen verbunden. Das Ausnutzen prozessspezifischer Merkmale zur Schaffung logistischer oder technologischer Mehrwerte wird daher als essenzielle Voraussetzung für die wirtschaftliche Anwendung der Technologie angesehen [13]. In diesem Kontext wurde der Ausdruck ‚Design for Additive Manufacturing‘ (DfAM) geprägt, der die Gestaltung von Bauteilen unter Nutzung der Vorteile und Anforderungen der Fertigungstechnologie beschreibt [3,14]. Heutige Ansätze adressieren in diesem Zusammenhang insbesondere die geometrischen Freiheitsgrade zur Gestaltung verfahrensgerechter bzw. vorteilhafter Strukturen, beispielsweise durch innenliegende Kanäle, Leichtbaustrukturen, Funktionsintegration oder Bauteilreduktion.

In Bezug auf verfahrensgerechte *Materialien* ist die Werkstoffvielfalt heute noch vergleichsweise eingeschränkt [15]. Die kommerzielle Materialauswahl begrenzt sich bisher auf einige Exemplare gängiger Fe-, Ni-, Al- und Ti-basierter Legierungssysteme. Viele dieser Legierungen sind ursprünglich für Guss- oder Umformprozesse entwickelt und optimiert worden und nur bedingt für die Verfahrenscharakteristika des PBF-LB/M geeignet [16,17]. Obwohl im akademischen Umfeld eine rapide Zunahme der Publikationen in Bezug auf neue Materialien für den PBF-LB/M-Prozess zu verzeichnen ist, bleiben AM-spezifische Legierungen wie die von der Firma APWorks kommerzialisierte Al-Sc-Legierung ‚Scalmalloy®‘ Einzelfälle [14,18]. Eine Umfrage aus dem Jahr 2021 durch das Unternehmen *sculpteo* [19] zeigt, dass 56 % der befragten AM-Anwender neue Materialien als zweitgrößtes Handlungsfeld für AM-Verfahren ansehen.

1 Einleitung

Der PBF-LB/M-Prozess weist aufgrund der zyklischen Wiedererwärmung und der transienten Laser-Material-Interaktion einzigartige Schnellerstarrungsbedingungen und thermische Prozesshistorien auf. Im Zusammenhang mit konventionellen Legierungen wie Stählen wird dies häufig mit inhomogenen und anisotropen mechanischen Eigenschaften assoziiert [17,20]. Viele technische Anwendungen machen eine Wärmebehandlung erforderlich, wodurch Zeit- und Kostenaufwand der Prozesskette zunehmen [16]. Die Auswahl und Entwicklung prozessgerechter Werkstoffe im Kontext des DfAM gilt daher als hochpotentes aber wenig erschlossenes Handlungsfeld [14,16].

Die Funktionalisierung der hohen Abkühlraten und Schnellerstarrungsbedingungen zur Herstellung sogenannter ‚Advanced Materials‘ bietet Potenziale zur Schaffung technologischer Mehrwerte [21]. Dem geht die These voraus, dass die Eigenschaftsprofile natürlicher vorkommender Materialien durch die Erzeugung von Nichtgleichgewichtszuständen übertroffen werden. In diesem Zusammenhang stellen metallische Massivgläser (engl.: *bulk metallic glasses* – BMGs) eine aussichtsreiche Materialklasse dar. Die amorphe Anordnung der metallischen Legierungselemente führt zu Eigenschaftsprofilen, die kristalline Legierungen deutlich übertreffen können. Prominente Merkmale sind sehr hohe Festigkeiten von 2 bis 5 GPa gepaart mit hoher elastischer Dehnbarkeit von 2 bis 5 % [22]. Trotz ihrer attraktiven mechanisch-technologischen Eigenschaften werden BMGs industriell bisher nur in Nischen angewendet. Die notwendigen Abkühlraten begrenzen Größe und Komplexität der herstellbaren Bauteile in klassischen Gießprozessen. Das PBF-LB/M-Verfahren bietet bei der Verarbeitung von BMGs das Potenzial, neue Anwendungsgebiete für metallische Gläser zu erschließen. Insbesondere in strukturell hochbelasteten Bauteilen kann der Ansatz eine disruptive Wirkung in Bereichen der Luft- und Raumfahrt sowie der Medizintechnik entfalten. Die Verarbeitung von BMGs im PBF-LB/M-Verfahren birgt neue Herausforderungen entlang der Prozesskette von der Materialauswahl über die Pulverherstellung und die PBF-LB/M-Prozessführung bis hin zur Nachbearbeitung und Qualitätssicherung. Die vorliegende Dissertation thematisiert die Funktionalisierung der prozessinhärenten Abkühlraten des PBF-LB/M-Verfahrens unter Berücksichtigung der prozess- und materialeitigen Einflussgrößen im Hinblick auf die Eigenschafts- und Defektausprägung der Erzeugnisse.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1 Metallische Massivgläser

Gläser zeichnen sich im technisch-physikalischen Sinne durch die Abwesenheit von langreichweitiger Ordnung ihrer Bestandteile aus. Stattdessen liegt eine nah- und mittelreichweitige Ordnung der Atome vor. Im industriellen Umfeld finden sich amorphe Festkörper vorwiegend in Keramiken sowie in Thermoplasten und Elastomeren.

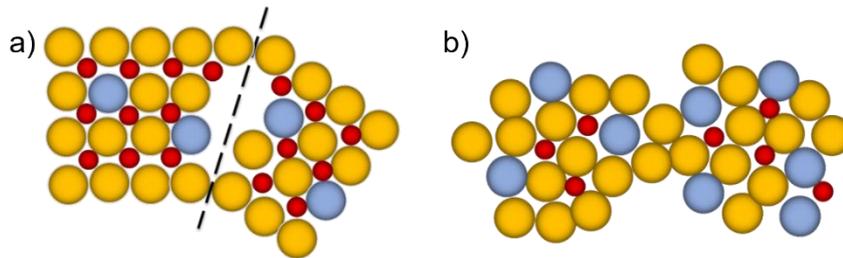


Abbildung 2: Schematische Darstellung einer kristallinen (a) und amorphen (b) Struktur auf atomarer Ebene. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren dabei verschiedene Legierungselemente.

Metallische Werkstoffe werden im festen Zustand vorwiegend mit einer kristallinen Struktur assoziiert. Eine amorphe Erstarrung metallischer Werkstoffe wurde historisch lange nur als theoretisch möglich erachtet. Die Unterbindung der Kristallisation eines reinen Metalls und des Großteils technischer Legierungen erfordert eine rapide Abkühlung der Schmelze mit 10^{12} - 10^{14} K/s. Dadurch war die technologische Umsetzung lange ausgeschlossen bzw. auf Labormaßstäbe limitiert. [23]

1960 beschrieben Duwez et al. erstmals in [24] die amorphe Erstarrung einer metallischen Schmelze. Das Einfrieren des Glaszustands der binär-eutektischen Legierung $\text{Au}_{75}\text{Si}_{25}$ (in at.-%) erfolgte durch rapides Abschrecken mit $\sim 10^6$ K/s. Die folienartige Probengeometrie beschränkte sich damals auf eine Dicke von etwa $10\ \mu\text{m}$. Fortschreitende Legierungsentwicklungen ermöglichte in den darauffolgenden Jahren eine sukzessive Steigerung der Glasbildungsfähigkeit (engl.: *glass-forming ability* – GFA), insbesondere durch die Verwendung mehrkomponentiger Legierungen. Die Hochskalierung der herstellbaren Geometrien führte zu der Erweiterung der ‚metallischen Gläser‘¹ (MG) zu ‚metallischen Massivgläsern‘ (BMGs). Üblicherweise zählen Legierungen, die durch Gussverfahren in einer kritischen Dicke $d_c \geq 1\ \text{mm}$ hergestellt werden, als BMG. Dieser technologische Fortschritt ermöglicht heute auch strukturelle Applikationen solcher Legierungen als Konstruktionswerkstoff [25].

¹ In der Literatur werden die Begriffe ‚amorphes Metall‘ und ‚metallisches Glas‘ häufig gleichbedeutend verwendet. Beide Begriffe beschreiben denselben Zustand der amorphen Anordnung der Legierungselemente. Nach Suryanamana in [21] lassen sich die Begrifflichkeiten hinsichtlich ihrer Verfahrenshistorie differenzieren. Gläser erstarren aus der Schmelze, amorphe Metalle aus der Gasphase.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.1.1 Physikalische Grundlagen der Glasbildung

Die physikalischen Voraussetzungen für eine Phasenumwandlung und amorphe Erstarrung von Metallen lässt sich anhand der Gibbs'schen freien Energie G eines Systems beschreiben. G ist definiert als die Differenz zwischen der Enthalpie H eines Systems und des Produkts aus Temperatur T und der Entropie S (Formel 1).

$$G_i = H_i - TS_i \quad \text{Formel 1}$$

$$\Delta G_{x-l} = G_x - G_l \quad \text{Formel 2}$$

Grundlegend entspricht der globale stabile Zustand eines abgeschlossenen Systems demjenigen mit der maximalen Entropie S_i [26]. Analog ist eine lokale thermodynamische Stabilität in lokalen Minima von G_i gegeben (Formel 1). Die thermodynamische Triebkraft für eine Phasenumwandlung wird durch die Differenz ΔG der Gibbs'schen Enthalpien der jeweiligen Zustände beschrieben (Formel 2). Die Liquidustemperatur T_l definiert das Gleichgewicht der Gibbs'schen Enthalpien des Kristalls G_x und der Flüssigkeit G_l . Eine Unterschreitung von T_l führt folglich zu $\Delta G_{x-l} < 0$ und damit zu einer thermodynamischen Triebkraft zur Phasentransformation.

Voraussetzung für die kristalline Erstarrung ist die Entstehung einer stabilen Phasengrenzfläche zwischen Schmelze und einem stabilen Kristallisationskeim. Die Keimbildung wird unterteilt in homogen (arteigen) und heterogen (andersartig) [26]. Bei der Keimbildung handelt es sich um einen stochastischen Vorgang, der auf thermischen Atombewegungen beruht [27]. Oberhalb von T_l sind Keime instabil und zerfallen. Unterhalb von T_l sind Keime, deren Ausmaß eine kritische Größe überschreitet, stabil. Geht man von einem sphärischen Keim aus, ist die Änderung der freien Enthalpie ΔG_{Keim} durch die freiwerdende Volumenenergie und die erforderliche Oberflächenenergie γ_{x-l} bedingt:

$$\Delta G_{Keim} = - \overbrace{\frac{4\pi r^3}{3} \cdot \Delta G_{x-l}}^{\text{Volumen}} + \overbrace{4\pi r^2 \cdot \gamma_{x-l}}^{\text{Oberfläche}} \quad \text{Formel 3}$$

Da das Volumen kubisch und die Oberfläche quadratisch vom Radius abhängen, nimmt ΔG_{Keim} ab, wenn ein Keim einen kritischen Radius r_{krit} übersteigt. Keime mit einem $r > r_{krit}$ sind somit stabil, während kleinere Keime mit $r < r_{krit}$ aufgelöst werden. Der kritische Radius r_{krit} leitet sich aus dem Maximum von Formel 3 ab und ergibt die erforderliche Keimbildungsarbeit ΔG^* gemäß Formel 4

$$\Delta G^* = - \frac{16\pi \cdot (\gamma_{x-l})^3}{3 \cdot \Delta G_{x-l}^2} \quad \text{Formel 4}$$

Bei ausreichend hoher Unterkühlung steigt die Triebkraft ΔG_{x-l} , sodass die Keimbildungsbarriere überwunden und die kristalline Erstarrung eintreten kann.

2.1 Metallische Massivgläser

Der Vorgang der Keimbildung ist die Folge thermischer Fluktuationen und damit zeitabhängig. Die Keimbildungsrate \dot{N} beschreibt die Keimbildungshäufigkeit pro Volumen und Zeiteinheit und hängt exponentiell von der Temperatur und der Keimbildungsarbeit ΔG^* ab:

$$\dot{N} \sim e^{-\frac{\Delta G^*}{RT}} \quad \text{Formel 5}$$

Die erforderliche Diffusion der Legierungsbestandteile zur Keimbildung wird bei der Legierungskonstitution glasbildender metallischer Legierungen genutzt. In mehrkomponentigen Legierungssystemen, die eine komplexe Struktur der Elementarzelle bedingen, können metallische Schmelzen bei ausreichend hoher Abkühlrate Keimbildung und -wachstum vermeiden und amorph erstarren. Mit zunehmender Unterkühlung der Schmelze steigt ihre Viskosität. Die abnehmende Mobilität der Legierungsbestandteile wirkt als kinetischer Widerstand gegen Keimbildung, sodass bei hinreichend schneller Abkühlung die Vitrifizierung der Schmelze eintritt. Die Glasübergangstemperatur T_g beschreibt dabei die Temperatur, bei der die Viskosität der Schmelze der des Festkörpers entspricht. Der Vorgang ist in Abbildung 3 anhand eines schematischen Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramms (ZTU) veranschaulicht.

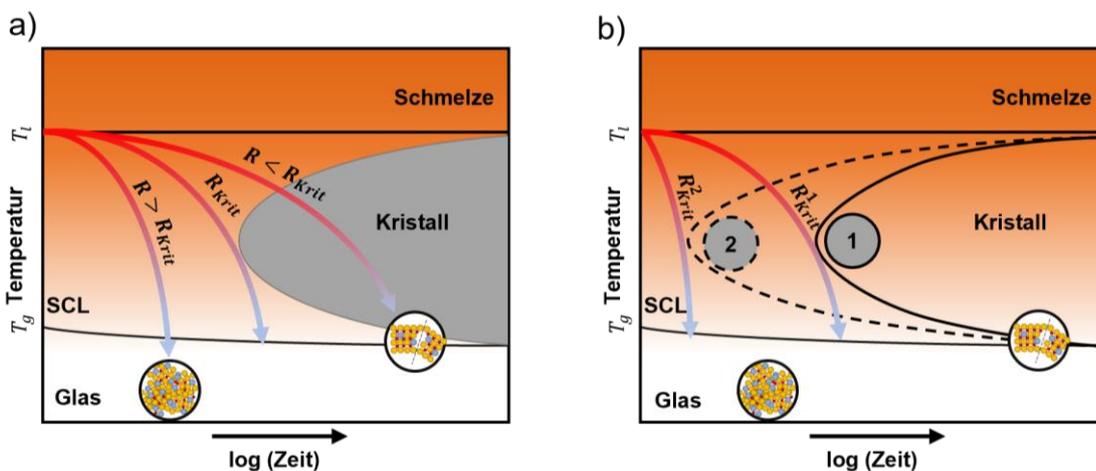


Abbildung 3: a) Schematisches Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm mit der Darstellung dreier unterschiedlicher Abkühlraten; b) Schematische Darstellung des Einflusses heterogener Keimbildung auf die GFA einer Legierung (2) im Vergleich zur Ausgangslegierung (1).

Die dargestellte ‚Kristallisationsnase‘ beschreibt den Zeit-Temperatur-Raum, der für ein fiktives Zeitintervall bei einer Temperatur T_x eine kristalline Phasenumwandlung hervorruft. Mit zunehmender GFA einer Legierung verschiebt sich die Kristallisationsnase zu späteren Zeiten. Die erforderliche kritische Abkühlrate R_{krit} nimmt entsprechend ab. Die Überschreitung von R_{krit} führt folglich zur amorphen Erstarrung der Schmelze. In technischen Prozessen wird die erforderliche Keimbildungsarbeit ΔG^* häufig durch heterogene Keimbildung verringert. Vorhandene Grenzflächen, z. B. Verunreinigungen der Schmelze durch Fremdpartikel, Impfmittel oder die Tiegelwand, führen dazu, dass die erforderliche

2 Grundlagen und Stand der Technik

Oberflächenenergie abnimmt. Da die Keimbildungsrate \dot{N} exponentiell von der Keimbildungsarbeit abhängt (siehe Formel 4), kann die GFA eines Legierungssystems durch Verunreinigungen deutlich absinken bzw. die erforderliche kritische Abkühlrate steigern (Abbildung 3 b).

Inoue fasst in [28] drei empirische Regeln zusammen, die mit einer hohen GFA assoziiert werden:

1. Mehrkomponentige Legierungen bestehend aus mehr als drei Elementen,
2. ihre Atomradien haben signifikanten Größenunterschiede von $\sim 12\%$ und
3. es bestehen negative Mischungsenthalpien der Legierungskomponenten.

Die aus den Kriterien resultierende hohe Packungsdichte der Schmelze führt zu einer Abnahme der atomaren Diffusivität und Zunahme der Viskosität. Damit steigt die Glasübergangstemperatur T_g . Gleichzeitig führt die mehrkomponentige Zusammensetzung der Schmelze zur Notwendigkeit für atomare Neuordnung. Das führt dazu, dass die Keimbildung und das Wachstum kristalliner Phasen gehemmt werden und eine tiefeutektische Legierung mit niedriger Schmelztemperatur T_m entsteht. Daraus leitet sich ab, dass Legierungen mit einem hohen Verhältnis von T_g/T_m eine gute GFA aufweisen. [28]

Es existieren heute zahlreiche Ansätze zur quantitativen Bewertung der GFA, die unter anderem anhand der charakteristischen Temperaturen T_g , T_l und T_x aufgestellt wurden [29]. Ein Indikator für die thermische Stabilität gegenüber Kristallisation im Festkörper kann beispielsweise über die Differenz $\Delta T_{xg} = T_x - T_g$ beschrieben werden [30]. Ein aus empirischen Daten ermittelter Ansatz zur Abschätzung der kritischen Abkühlrate einer Legierung anhand ihrer charakteristischen Temperaturen wird von Lu et al. in [31] beschrieben. Die Autoren definieren den Parameter γ gemäß Formel 6 zur Beschreibung der GFA:

$$\gamma = \frac{T_x}{T_g + T_l} \quad \text{Formel 6}$$

Anhand der Auswertung von Literaturwerten zu Mg-, Zr-, La-, Pd-, Nd-, Cu-, und Ti-basierten BMGs, korrelieren die Autoren γ mit den kritischen Abkühlraten R_c und der kritische Dicke d_c gemäß Formel 7 und Formel 8:

$$R_c = 5,1 * 10^{21} * e^{-117,19*\gamma} \quad \text{Formel 7}$$

$$d_c = 2,8 * 10^{-7} * e^{41,7*\gamma} \quad \text{Formel 8}$$

Mit einem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,91 zeigen die Autoren eine grundsätzliche Eignung der Methodik zur Abschätzung kritischer Kühlraten. Da die für die Glasbildung charakteristischen Temperaturen T_g und T_x legierungs-, kühl- bzw. heizratenabhängig [32] sind, ist die Evaluation verschiedener Legierungen hinsichtlich ihrer GFA über verschiedene Studien

2.1 Metallische Massivgläser

hinweg herausfordernd. Daher sind quantitative Prognosen aufgrund variierender Laborbedingungen bei der Synthese der Ausgangsdaten nur eingeschränkt möglich.

Die Unterschreitung der kritischen Abkühlrate, d. h. die Kristallisation (ggf. anteilig) von BMGs, wird mit dem Verlust ihrer attraktiven mechanisch-technologischen Eigenschaften assoziiert [33,34]. Neben materialeitiger Optimierung der Legierungssysteme stellt daher die Einhaltung der erforderlichen thermischen Historie in Form einer adäquaten Prozesstechnik eine entscheidende Herausforderung für die industrielle Verarbeitung von BMGs dar.

2.1.2 Technologische Aspekte von BMGs

Die Herstellung von BMGs erfolgt üblicherweise durch urformende Verfahren wie Saugguss, Kippguss, thermoplastisches Formen (TPF), Druckguss und Meltspinning. In Gussprozessen ist die Abkühlrate maßgeblich vom Durchmesser bzw. vom Abstand zur wärmeableitenden Formwand abhängig. Die maximal herstellbare Größe der Bauteile ist folglich intrinsisch durch die Wärmediffusivitäten der Formwand und Legierung begrenzt. Ein Überblick über herstellbare Größen und Legierungen in Gussverfahren ist in der nachfolgenden Tabelle 1 aufgelistet. Einen technologischen Durchbruch im Hinblick auf die Herstellung von BMGs stellt die Entwicklung der Zr-basierten Legierung $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$ dar. Mit einer kritischen Abkühlrate R_{krit} unter 10 K/s wurden erste kommerzielle Anwendungen (Handelsname Vitreloy 1) durch die Firma Liquidmetal etabliert [35].

Tabelle 1: Übersicht ausgewählter glasbildender Legierungen mit ihren kritischen Durchmessern und Abkühlraten in Gussverfahren in Anlehnung an [25].

Legierung	Kritischer Durchmesser d_c (mm)	Kritische Abkühlrate R_c (K/s)	Quelle
Vitreloy 1 $Zr_{41,2}Ti_{13,8}Cu_{12,5}Ni_{10}Be_{22,5}$	14	<10	[22]
Vitreloy 106a $Zr_{58,5}Cu_{15,6}Ni_{12,8}Al_{10}Nb_{2,8}$	15	1,75	[36,37]
Au₄₉Ag_{5,5}Pd_{2,3}Cu_{26,9}Si_{16,3} Pd₄₀Ni₁₀Cu₃₀P₂₀	5 72	600 0,1 s	[38,39] [40,41]
Fe₄₈Cr₁₅Mo₁₄Er₂C₁₅B₆	12	-	[42]
AMZ4 (high purity) $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}$	12–14	5,1–6,9	[43]
AMZ4 (industrial grade) $Zr_{70}Si_{60,8}Cu_{20,8}Al_{10,4}$	5	40	[43]
Vitreloy 101 $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$	4	<250	[44]
Au₇₅Si₂₅	0,01	10^6	[24]

Seitdem wurde eine Vielzahl von BMG-Legierungskompositionen entwickelt, die unter anderem auf die Substitution des toxischen Elements Beryllium abzielen. Hervorzuheben ist hier z. B. $Pd_{40}Cu_{30}Ni_{10}P_{20}$ mit einem kritischen Durchmesser von 72 mm, die aufgrund des hohen Palladiumanteils für wirtschaftlich-technische Applikationen häufig zu kostenintensiv

2 Grundlagen und Stand der Technik

ist [41]. Stattdessen bieten Zr-basierte Legierungen wie AMZ4 und Vit105 mit kritischen Dicken von 5 bis 15 mm einen attraktiven Kompromiss aus Materialkosten und GFA [45,46].

Der Technologietransfer von BMGs in die industrielle Anwendung steht dennoch vor zwei wesentlichen Herausforderungen. Erstens sind insbesondere Zr-basierte Legierungssysteme sensibel gegenüber Verunreinigungen und der resultierenden heterogenen Keimbildung. Daraus ergeben sich hohe Anforderungen an die Reinheitsgrade der Ausgangsmaterialien und der Prozessatmosphäre. In Bezug auf die GFA Zr-basierter BMGs sind insbesondere Sauerstoffverunreinigungen problematisch [47–51]. Zweitens beschränkt die Einhaltung der kritischen Abkühlraten die herstellbare Größe und Komplexität amorpher Bauteile. Neben der erforderlichen Abkühlrate erschwert die hohe Viskosität glasbildender Schmelzen die Formfüllung feingliedriger oder komplexer Strukturen in Gussprozessen [52]. Ein Ansatz zur Herstellung komplexer BMG-Strukturen ist das thermoplastische Formen (TPF). Das Verfahren funktionalisiert die verringerte Viskosität des Materials im Bereich der SCL-Region zwischen T_g und T_x [30,53–55]. Allerdings setzt die Verarbeitbarkeit mittels TPF eine ausgeprägte thermische Stabilität ΔT_x voraus, was die Legierungsauswahl limitiert [56]. Weiterhin unterliegt das TPF-Verfahren verfahrensbedingt den klassischen geometrischen Restriktionen von Umformverfahren.

Ausgehend von dieser Problemstellung bietet das schichtweise Schmelzen und Erstarren in AM-Verfahren disruptives Innovationspotenzial für die Verarbeitung von BMGs. Der Prozess erlaubt es theoretisch, die erforderlichen Abkühlraten von der Bauteilgeometrie zu entkoppeln, und verspricht damit die Verarbeitung beliebig großer Geometrien. Insbesondere die hohen Abkühlraten des PBF-LB/M-Verfahrens bieten die Möglichkeit, bestehende Restriktionen hinsichtlich Größe und Komplexität der herstellbaren BMG-Strukturen zu überwinden. Vor diesem Hintergrund werden nachfolgend die Kernaspekte des Prozesses beschrieben.

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

Die Industrialisierung des Verfahrens erfolgte erstmalig durch die Firma EOS GmbH unter der Verfahrensbezeichnung *Direct Metal Laser Sintering*. Wettbewerber prägten weiterhin die grundsätzlich gleichbedeutenden Verfahrensbezeichnungen *Selective Laser Melting* (SLM Solutions AG) oder *Laser Powder Bed Fusion* (u.a. Trumpf SE + Co. KG und Aconity3D GmbH). Grundlagen zur Standardisierung des Themenkomplexes erfolgten durch die Richtlinienarbeit des VDI-Fachausschusses 105. Eine Normung der heute gültigen Terminologie erfolgte im Rahmen der DIN EN ISO ASTM 52900, welche ‚PBF-LB/M‘ etabliert hat. Das PBF-LB/M ist ein vektorbasiertes Verfahren, welches schichtweise durch selektive Einkopplung fokussierter Laserstrahlung pulverförmiges Material in den schmelzflüssigen Zustand überführt und zu einem Festkörper verbindet. Aktuelle Anlagensysteme verwenden

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

dazu vorwiegend Yb:YAG-Laser mit nahinfraroter Wellenlängen von ~ 1070 nm. In den letzten Jahren wurden außerdem erste Systeme mit kürzeren Wellenlängen (sog. ‚grüne‘ Laser) z. B. für die Verarbeitung von Kupfer [57] und die Verwendung von Diodenlasern vorgestellt [58]. Der allgemeine Verfahrensablauf ist gemeinsam mit charakteristischen Bestandteilen der Anlagentechnik in Abbildung 4 dargestellt. Pulver wird aus einem Vorratsbehälter zugestellt und durch einen Auftragsmechanismus in definierter Menge auf die Bauplattform aufgetragen. Überschüssiges Pulver wird durch einen Überlauf aufgefangen. Eine Scannereinheit lenkt den Laserstrahl selektiv gemäß der Schichtdaten des Bauteils aus. Das Pulver wird durch die Energieeinwirkung aufgeschmolzen und erstarrt zu der jeweiligen Schichtgeometrie. Daraufhin fährt die Bauplattform um die nominelle Schichtdicke in negativer z-Richtung und der Ablauf wiederholt sich sukzessive bis zur Fertigstellung der Bauteilgeometrie. Neben den eigentlichen Bauteilen können auch Opferstrukturen (Supports) erforderlich sein, welche eine mechanische Fixierung und ausreichende Wärmeleitung sicherstellen. Ein erfolgreicher Prozessablauf erfordert bisher, aufgrund zahlreicher Einflussfaktoren, eine anlagen-, material- und geometrieabhängige Prozessentwicklung [59].

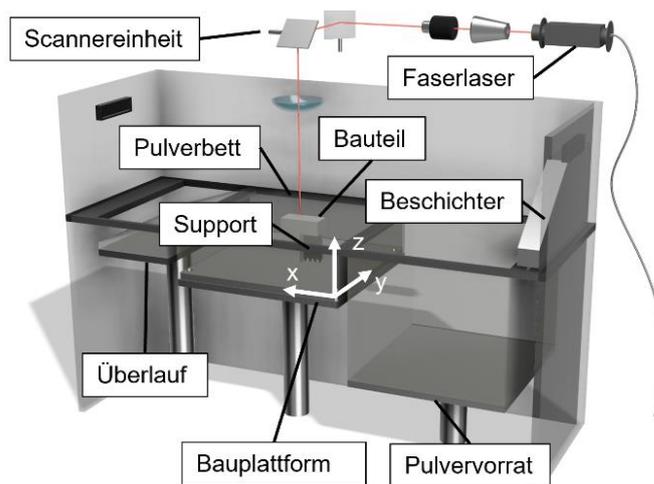


Abbildung 4: Schematische Darstellung essenzieller Anlagen- und Verfahrenskomponenten des PBF-LB/M-Verfahrens.

In diesem Zusammenhang stellen insbesondere die vielfältige thermische Historie sowie die regellose Beschaffenheit des pulverförmigen Ausgangsmaterials Unsicherheiten in der prädiktiven Prozessentwicklung und Qualitätssicherung dar. Die hohe Energiedichte der Laserstrahlung führt zu einer Reihe sich überlagernder multiphysikalischer Vorgänge bei der Laser-Material-Interaktion, deren Ergründung eine anhaltende Herausforderung zahlreicher Forschungs- und Entwicklungsarbeiten ist.

2.2.1 Ausgangspulver

Entsprechend der Namensgebung kommen im PBF-LB/M-Verfahren pulverförmige Ausgangsmaterialien zum Einsatz. Ihre Zerstäubung erfolgt, insbesondere bei reaktiven Materialien, durch die Gasverdüsung aus dem schmelzflüssigen Zustand. Das Aufschmelzen

2 Grundlagen und Stand der Technik

der Rohstoffe kann beispielsweise induktiv im Tiegel oder tiegellos im EIGA-Verfahren (Electrode Induction Melting Gas Atomization) erfolgen.

Zur Verarbeitung in industriellen PBF-LB/M-Verfahren werden die zerstäubten Partikel üblicherweise zu einer Partikelgrößenverteilung (engl.: *particle size distribution* – PSD) zwischen 10 und 60 µm klassiert [60]. Als Qualitätsmerkmale gelten unter anderem die chemische Reinheit und die Fließfähigkeit des Pulvers. Letztere wird maßgeblich beeinflusst durch intrinsische Eigenschaften wie die Sphärizität [61] und die Streubreite der PSD [62] sowie extrinsische Einflüsse wie Feuchtigkeit [63] und den Auftragsmechanismus [64].

Die Kohäsion der Partikel ist durch interpartikuläre Haftkräfte, Reibkräfte und mögliche Selbsthemmung zwischen unförmigen Partikeln geprägt (,interlocking‘) [65–67]). Den größten Einfluss auf das Kräftegleichgewicht nichtmagnetischer Pulver haben Gewichtskräfte, Van-der-Waals-Kräfte (VdW.-Kräfte) und die Wasserstoffbrückenbindung bei zu hoher Restfeuchte [60,64,67]. Für die vereinfachte Annahme einer trockenen statischen nichtmagnetischen Pulverschüttung werden die interpartikulären Kräfte auf die VdW-Kraft F_{VdW} reduziert. Zwischen zwei perfekten Sphären der Radien R_i lässt sich die F_{VdW} in Abhängigkeit zum Abstand S der Sphären mit Hilfe der materialspezifischen Hamaker-Konstante A_H wie folgt beschreiben:

$$F_{VdW}(r) = - \frac{A_H R_1 R_2}{(R_1 + R_2) \cdot 6 \cdot S^2} \quad \text{Formel 9}$$

Die Hamaker-Konstante A_H divergiert stark und ist nur für wenige im PBF-LB/M-Verfahren verwendete Materialien dokumentiert [68–70]. Für reine Metalle liegt A in der Größenordnung zwischen $20 \cdot 10^{-20}$ J und $50 \cdot 10^{-20}$ J [71]. He et al. dokumentieren beispielsweise in [68] für Ti6Al4V einen Wert von $2,91 \cdot 10^{-22}$ J. Die Bestimmung der kohäsiven Kräfte kann daher in der Regel nur als Näherung erfolgen. Zur Auflösung eines Partikelkonglomerats aus zwei Partikeln kann vereinfacht deren Gewichtskraft als Gegenkraft angenommen werden. Unter der Annahme einer sphärischen Geometrie wird die Gewichtskraft F_G eines Pulverpartikels in Abhängigkeit zum Kugelradius R_i definiert durch die Gravitationskonstante g , die Dichte ρ und das Volumen V (Gleichung Formel 10):

$$F_G(R) = \frac{4R^3\pi}{3} \rho g \quad \text{Formel 10}$$

Insbesondere bei kleinen Partikelgrößen können die kohäsiven VdW.-Kräfte die Gewichtskräfte der Partikel deutlich übersteigen, was zu einer verminderten Fließfähigkeit der Pulver führt. Meier et al. beschreiben am Beispiel von Ti6Al4V-Pulver, dass bei einem mittleren Partikeldurchmesser < 17 µm die kohäsiven Kräfte die Gewichtskräfte um zwei Größenordnungen übersteigen [64]. Eine unzureichende Fließfähigkeit kann zu gesteigerter Porosität im Bauteil bis hin zu einem kompletten Verlust der Verarbeitungsfähigkeit des Pulvermaterials führen.

2.2.2 Laser-Material-Interaktion – Energieeinkopplung

Die integrale physikalische Beschreibung des Schmelzvorgangs des PBF-LB/M-Prozesses gilt allgemein als komplex und ist bis heute Gegenstand der Forschung [72,73]. Grund ist unter anderem die transiente Koexistenz fester, flüssiger und dampfförmiger Phasen und der korrespondierenden Temperaturspannweiten. Die geringe räumliche Ausdehnung des Schmelzbades stellt die messtechnische Analyse weiterhin vor große Herausforderungen. Nachfolgend sollen ausgewählte für diese Arbeit relevante Mechanismen beschrieben werden.

Bei Auftreffen der Laserstrahlung auf das Material wird ein Teil der Strahlung reflektiert und der verbleibende Anteil absorbiert. Transmission ist bei den für PBF-LB/M üblichen Wellenlängen und Materialien zu vernachlässigen. Die elektromagnetischen Wellen des Laserlichts werden im Zuge der Absorption in Wärme umgewandelt. Daraus folgt die Erwärmung bis zum Phasenübergang des pulverförmigen Ausgangsmaterials in die flüssige und teilweise in die gasförmige Phase. Numerische Analysen [72] und räumlich hochauflösende Videoaufnahmen [74] der Laser-Material-Interaktion zeigen, dass sich nach kurzer Einlaufphase ein quasistationärer Zustand einstellt, in dem die Schmelze dem Laserstrahl vorausseilt. Demzufolge stellt die flüssige Phase den dominierenden Bestandteil des absorbierenden Mediums dar. Das Verhältnis zwischen der nominell induzierten Strahlung $L_{e,\lambda}^I$ und der absorbierten Strahlung $L_{e,\lambda}^A$ wird durch den spektralen Absorptionsgrad $\alpha_{L,\lambda}$ der Laserwellenlänge λ beschrieben:

$$\alpha_{L,\lambda} = \frac{L_{e,\lambda}^A}{L_{e,\lambda}^I} \quad \text{Formel 11}$$

$\alpha_{L,\lambda}$ ist unter anderem von der Wellenlänge² der Laserstrahlung, der chemischen Zusammensetzung des Materials und der Temperatur abhängig. Die messtechnische Bestimmung der Absorption kann optisch z. B. anhand der diffusen Reflexion einer Ulbricht-Kugel oder bidirektional durch Abrasterung der Hemisphäre erfolgen. Hagen und Rubens haben in [75] anhand polierter metallischer Oberflächen einen empirischen Zusammenhang zwischen dem spezifischen elektrischen Widerstand μ des Materials, der Wellenlänge der induzierten Strahlung und der Absorption $\alpha_{L,\lambda}$ ermittelt (Formel 12):

$$\alpha_{L,\lambda} = 0,365 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\lambda}} \quad \text{Formel 12}$$

Darauf aufbauend hat Bramson in [76] die Korrelation anhand weiterer Empirie gemäß Formel 13 ergänzt:

² Die heutige PBF-LB/M-Anlagentechnik arbeitet überwiegend mit monochromatischen Laserquellen der Wellenlänge $\lambda \cong 1064$ nm.

2 Grundlagen und Stand der Technik

$$\alpha_{L,\lambda,Bramson} = 0,365 \cdot \sqrt{\frac{\mu}{\lambda}} - 0,0667 \cdot \left(\frac{\mu}{\lambda}\right) + 0,006 \cdot \sqrt{\left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^3} \quad \text{Formel 13}$$

Im Zusammenhang mit dem PBF-LB/M-Verfahren sind beide Modelle nur bedingt zur Beschreibung des Energieeintrags anwendbar. Zum Beispiel werden Einflussgrößen wie die Oberflächenbeschaffenheit (z. B. Oxidschichten, Topographie etc.) und Schmauchbildung durch $\alpha_{L,\lambda,Bramson}$ nicht berücksichtigt. Unter anderem können multidirektionale Reflexionen an Unregelmäßigkeiten der Laser-Material-Interaktionsfläche den Energieeintrag gegenüber einem homogenen Festkörper beeinflussen [72,77]. Numerische Analysen des Absorptionsverhaltens ausgewählter Metallpulver für das PBF-LB/M-Verfahren prognostizieren z. B. in [77,78] drastische Unterschiede in der Absorption der Pulverpartikel gegenüber einer planaren Oberfläche. Bajaj et al. haben in [79] anhand der Daten aus [77] eine Regressionsgleichung (Formel 14) aufgestellt, die den Zusammenhang zwischen dem Absorptionsverhalten des Pulvers und jenem des Festkörpers abbilden soll.

$$\alpha_{res,Bajaj} = 1,0383 \cdot \alpha_{L,\lambda,Bramson}^{-0,487} \quad \text{Formel 14}$$

In Tabelle 2 sind die Absorptionswerte resultierend aus Formel 13 und Formel 14 für klassische PBF-LB/M-Materialien bei der Verwendung eines Faserlasers der Wellenlänge 1064 nm bei Raumtemperatur vergleichend aufgelistet. Die Daten veranschaulichen, dass die Absorptionskoeffizienten je nach Berechnungsgrundlage stark divergieren. Die Bestimmung der Absorption nach Bajaj et al. [79] ist im Allgemeinen deutlich gesteigert gegenüber $\alpha_{L,\lambda,Bramson}$, was die Autoren mit einer angenommenen Mehrfachreflexion zwischen den Pulverpartikeln begründen.

Tabelle 2: Absorptionswerte ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur nach Bramson und Bajaj

λ_L (nm)	Material	μ ($\mu\Omega/\text{cm}$)	$\alpha_{L,\lambda,Bramson}$ (Formel 13)	$\alpha_{res,Bajaj}$ (Formel 14)
1064	316L	74 [80]	0,26	0,54
	Ti6Al4V	180 [81]	0,36	0,64
	AlSi10Mg	7-9 [82]	0,09-0,1	0,32-0,33

Die Gegenüberstellung in Tabelle 2 verdeutlicht, dass bei der Bestimmung der Absorption anhand der Literatur deutliche Abweichungen vorliegen. Insbesondere die Vernachlässigung der schmelzflüssigen und gasförmigen Phase, deren spezifische elektrische Widerstände in der Regel nicht bekannt sind, führt zu systematischen Fehlern in den beschriebenen Ansätzen. Extrinsische Einflüsse wie Schmelzespritzer, Schmauch und Plasmabildung, die mit dem Laserstrahl interagieren, werden ebenfalls nicht abgebildet. Daraus leitet sich ab, dass die Methoden nur eingeschränkt für quantitative Berechnungen geeignet sind.

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

Alternativ kann eine repräsentative thermodynamische Beschreibung der zugeführten Energie durch die Betrachtung des Energieeinkopplungsgrads³ erfolgen [83]. Die Betrachtung des Gesamtsystems ermöglicht die Erfassung weiterer Zustandsgrößen des Prozesses wie den Einfluss der Schmelze, Mehrfachreflexionen, Oberflächenrauheit und die verringerte Transmission der Laserstrahlung durch mögliche Rauch- und Plasmabildung. Der Energieeinkopplungsgrad $\alpha_{\text{res,K}}$ kann unter anderem durch kalorimetrische Messungen bestimmt werden. Angelehnt an DIN EN ISO 11551:2003 wird eine definierte Pulvermenge durch den Laser aufgeschmolzen und die Wärmeabfuhr an das Substrat anhand von Thermoelementen gemessen. Messungen von $\alpha_{\text{res,K}}$ im PBF-LB/M-Verfahren sind in [84–87] publiziert. Die Studien legen nahe, dass Mehrfachreflexionen im Pulver unter typischen PBF-LB/M-Rahmenbedingungen einen untergeordneten Einfluss haben. Ye et al. untermauern diese Beobachtung in [85] durch Messungen an Ti6Al4V. Die Ergebnisse zeigen, dass die Energieeinkopplung bei Pulverschichtdicken von 50 bis 100 μm keine signifikanten Abweichungen gegenüber einer blanken Substratplatte aufweist, vorausgesetzt, das Materialvolumen wird hinreichend aufgeschmolzen. Stattdessen wird eine Abhängigkeit zwischen der verwendeten Laserleistung und $\alpha_{\text{res,K}}$ festgestellt. Mit steigender Laserleistung nimmt $\alpha_{\text{res,K}}$ zu und variiert am Beispiel von 316L in einem Laserleistungsintervall von 100 bis 500 W zwischen $0,33 < \alpha_{\text{res,K}} < 0,65$ [84]. Die Beobachtungen wurden weiterhin durch In-situ-Röntgenanalysen von Guo et al. in [88] bestätigt. Demnach hängt die vorherrschende Energieeinkopplung für ein gegebenes Prozessumfeld maßgeblich vom Schmelzbadquerschnitt bzw. der -morphologie ab. Nach [89] sind dabei Mehrfachreflexionen nicht durch das Pulverbett, sondern innerhalb des Schmelzbades und der Schmelzbad-Festkörper-Grenzfläche entscheidend. In diesem Zusammenhang ist aus der konventionellen Schweißtechnik die Einordnung in das Wärmeleitungsschweiß- (Conduction Mode) oder Tiefschweißregime (Keyhole Mode) geprägt. Die Phänomenologie der jeweiligen Schweißmodi im Kontext des PBF-LB/M-Verfahrens wird nachfolgend kurz erläutert.

2.2.3 Schmelzbadmorphologie und -dynamik

Die gerichtete Auslenkung des Laserstrahls in der Bearbeitungsebene bildet bei ausreichender Energieeinkopplung eine Schmelzbahn aus. Die Eindringtiefe des Schmelzbades bis in die vorangegangene Schicht stellt einen schichtübergreifenden Materialverbund sicher (Abbildung 5 a). Die Morphologie der jeweiligen Schmelzbahnen wird durch Auftriebskräfte, vorherrschende Dampfdrücke und Konvektionsströme geprägt [72,91]. Im Conduction Mode wird die Schmelzbadgeometrie durch Wärmeleitung geprägt und gestaltet eine doppelellipsoide Form, in der die Schmelzbadbreite $2D_M$ größer ist als die Schmelzbadtiefe T_M (siehe Abbildung 5 b). Mit gesteigertem Energieeintrag kommt es vermehrt zu Verdampfung

³ Der Energieeinkopplungsgrad wird in der angelsächsischen Literatur auch als ‚effektiver Absorptionsgrad‘ beschrieben.

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

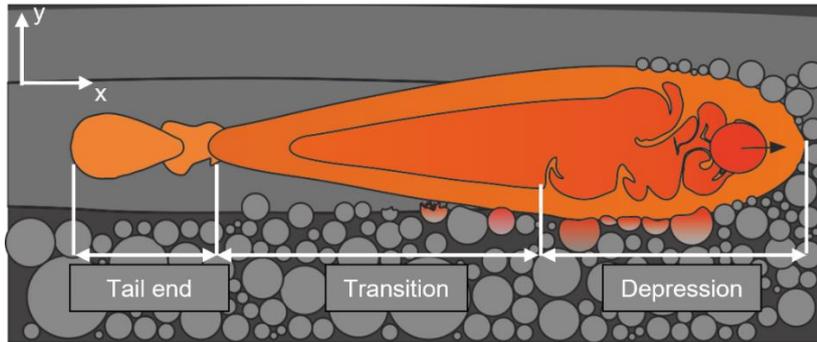


Abbildung 6: Schematische Darstellung der Schmelzbadausprägung während des PBF-LB/M-Prozesses in der Draufsicht (x-y-Ebene) in Anlehnung an [91].

Als dominierender Mechanismus für den Schmelzbadabriss ist vor allem der Marangoni-Effekt hervorzuheben [92,93]. Dieser beschreibt die Strömung von Fluiden von Bereichen mit geringer Oberflächenspannung zu Regionen mit größerer Oberflächenspannung. Die Oberflächenspannung ist abhängig von der allgemeinen chemischen Zusammensetzung, lokalen Konzentrationsunterschieden und der Temperatur des Materials [94]. Die hohen Temperaturgradienten während des PBF-LB/M-Verfahrens induzieren folglich Gradienten der Oberflächenspannung γ . Wie in Abbildung 7 dargestellt, wird je nach Prozessführung eine gerichtete zirkuläre Schmelzbadströmung der heißeren Schmelze hin zu kälteren Regionen hervorgerufen. Im Conduction Mode führt die Spitzentemperatur an der Oberfläche des Schmelzbades zu einem negativen Gradienten dy/dT , was zu einer auswärts gerichteten zirkulären Strömung führt. Im Keyhole Mode dagegen führt die Dampfkapillare zu Spitzentemperaturen im Schmelzbadgrund (Abbildung 7 b). Daraus folgt durch $dy/dT > 0$ eine einwärts gerichtete Schmelzbadströmung.

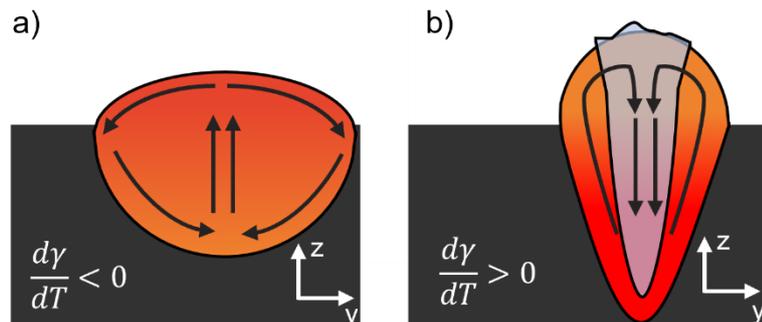


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Schmelzbadströmung während des PBF-LB/M-Verfahrens. a) Darstellung der Marangoni-Strömung im Conduction Mode mit auswärts gerichteter Strömung bei $dy/dT < 0$. b) Darstellung der Marangoni-Strömung im Keyhole Mode mit einwärts gerichteter Strömung bei einem Oberflächenspannungsgradienten $dy/dT > 0$. In Anlehnung an [90].

Die jeweilige Schmelzbadausprägung hängt demnach, neben der chemischen Zusammensetzung, maßgeblich von den Belichtungsparametern und den resultierenden Temperaturen bzw. Temperaturgradienten ab.

2 Grundlagen und Stand der Technik

2.2.4 Temperaturfelder im PBF-LB/M-Prozess

Vorhersagen der Zeit-Temperatur-Verläufe innerhalb des Prozesses sind unter anderem aufgrund der in Abschnitt 2.2.2 beschriebenen Unsicherheiten der Energieeinkopplung nach heutigem Kenntnisstand nur eingeschränkt möglich [95]. Die fluiddynamischen Mechanismen führen zu Material- und Wärmeredistributionen, die die Temperaturverteilung innerhalb des Schmelzbades und in der Wärmeeinflusszone (WEZ) weiter beeinflussen. Es existieren numerische Ansätze zur Analyse der globalen Temperaturen auf Bauteilebene [96,97] bis hin zur meso- und mikroskopischen Simulation der Schmelzbäder und des Erstarrungsvorgangs [98–101]. Kombinatorische Arbeiten zur skalenübergreifenden thermischen Analyse sind bisher wenig etabliert [102,103]. Bisherigen analytischen und numerischen Ansätzen ist gemein, dass aufgrund der Vielzahl unbekannter Randbedingungen häufig nur qualitative Aussagen möglich sind [96,104].

Ein vergleichsweise simpler Ansatz zur qualitativen Beschreibung der Temperaturfelder geht auf die Arbeiten von Rosenthal in [105] zurück. Ursprünglich entwickelt für die Beschreibung in Schweißprozessen, zeigte sich in verschiedenen Arbeiten eine Übertragbarkeit der analytischen Rosenthal-Gleichung auf den PBF-LB/M-Prozess [106–109]. Der Berechnung liegen folgende Annahmen zugrunde.

1. Die fokussierte Laserstrahlung wird als punktförmige Wärmequelle angenommen.
2. Thermophysikalische Eigenschaften des Materials sind temperaturunabhängig.
3. Latente Wärme durch Phasenübergänge wird vernachlässigt.
4. Volumenströme im Schmelzbad werden nicht berücksichtigt.
5. Wärmeverluste durch Strahlung, Verdampfung und Konvektion werden nicht berücksichtigt.

Für den PBF-LB/M-Prozess kann die allgemeine Differentialgleichung der Wärmeleitung in Abhängigkeit zu den kartesischen Koordinaten x , y und z sowie zur Zeit t mit dem Ursprung des Koordinatensystems im Mittelpunkt des Laserspots fundamental beschrieben werden als [108]:

$$\nabla^2 T = -\frac{v}{\tau} \frac{\partial T}{\partial t} \quad \text{Formel 15}$$

Dabei ist τ die Wärmediffusivität und v die Verfahrensgeschwindigkeit des Lasers in positiver x -Richtung. Für den stationären Zustand ergibt sich nach Rosenthal eine Lösung gemäß Formel 16:

$$T = T_0 + \frac{\alpha P_L}{2\pi\kappa\delta} \cdot e^{-\frac{v(\delta+\xi)}{2\tau}} \quad \text{Formel 16}$$

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

T_0 steht für die Ausgangstemperatur, κ für die Wärmeleitfähigkeit des Materials. ξ beschreibt die Distanz zur Wärmequelle in x-Richtung gemäß Formel 17:

$$\xi = x - v \cdot t \quad \text{Formel 17}$$

δ beschreibt den Abstand des betrachteten Punkts zu jener Wärmequelle (siehe Abbildung 8).

$$\delta = \sqrt{\xi^2 + y^2 + z^2} \quad \text{Formel 18}$$

Abbildung 8 a) zeigt die resultierenden Temperaturen an der Oberfläche in der x-y-Ebene für $z = 0$ als Konturplot. Die Schmelzbaddimensionen lassen sich anhand der Solidustemperatur des Materials abschätzen. Dabei ergibt sich die Schmelzbadbreite $2D$ aus der Ableitung $dy/d\xi = 0$ (Formel 47 des Anhangs) [106,107]. Weiterhin lässt sich die Schmelzbadtiefe über die Ableitung $dz/dy = 0$ abschätzen.

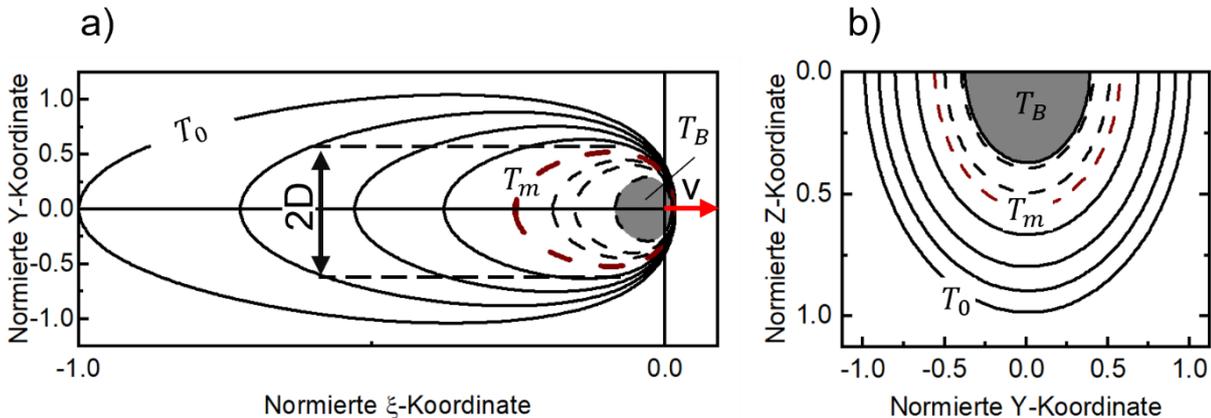


Abbildung 8: Auf die Umgebungstemperatur T_0 normierte Isothermenverläufe nach Rosenthal (Gleichung 16) in der x-y- (a) und der y-z-Ebene (b). Die positive Bewegungsrichtung des Lasers mit der Scangeschwindigkeit v ist durch einen roten Pfeil gekennzeichnet. Gestrichelte rote Linien kennzeichnen eine exemplarische Solidustemperatur T_m . Die maximale Schmelzbadbreite $2D$ ist durch $\frac{dy}{d\xi} = 0$ beschrieben. Die Fläche oberhalb der fiktiven Siedetemperatur T_B ist grau gekennzeichnet.

Neben den Schmelzbaddimensionen lassen sich auch die jeweiligen Zeit-Temperatur-Verläufe ortsaufgelöst darstellen. Abbildung 9 stellt die normierten Zeit-Temperatur-Verläufe der Rosenthal-Gleichung für verschiedene Abstände zur Oberfläche (z-Richtung) dar. Da temperaturabhängige Stoffwerte und Phasenübergänge nicht berücksichtigt werden, können Effekte wie De- und Rekaleszenz nicht beschrieben werden. Insbesondere die Maximaltemperaturen nahe der Wärmequelle, in denen Schmelz- und Gasphase vorliegen, sind aufgrund diskontinuierlich veränderlicher Stoffwerte stark fehlerbehaftet. Weiterhin nehmen Verlustwärmeströme mit steigender Temperatur zu und die Vernachlässigung fluiddynamischer Mechanismen erlaubt keine seriösen Aussagen über die Schmelzbadtemperaturen. Stattdessen bietet sich eine Analyse der Temperaturverläufe unterhalb der Solidustemperatur T_m für die feste Phase an.

2 Grundlagen und Stand der Technik

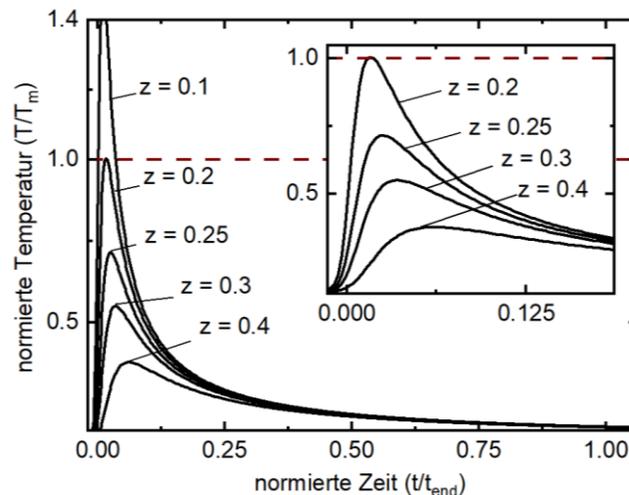


Abbildung 9: Dimensionsloser Isothermenverlauf nach Rosenthal in der y - z -Ebene in Abhängigkeit zum Abstand zur Oberfläche z . Die Temperatur ist normiert auf eine exemplarische Schmelztemperatur T_m . Die Zeit ist normiert auf den Zeitpunkt der Abkühlung auf die Ausgangstemperatur T_0 .

Promoppatum et al. zeigen in [106], dass der Ansatz eine Vorhersage der Schmelzbaddimensionen und der morphologischen Eigenschaften der Mikrostruktur ermöglicht. Die Autoren prognostizieren dabei unter anderem den Abstand der Primärdendriten der Ni-basierten Legierung IN718 anhand des Rosenthal-Ansatzes [106].

Obwohl die prädiktive Analyse der Laser-Material-Interaktion den Versuchsaufwand zur Prozessentwicklung minimieren kann, sind bis heute empirische Studien für die Entwicklung geeigneter Prozessparameter erforderlich.

2.2.5 Grundlagen der Prozessentwicklung

Die beschriebene Komplexität und Unsicherheit hinsichtlich elementarer Einflussgrößen wie der Energieeinkopplung erfordern bis heute eine material- und anlagenabhängige Prozessentwicklung. Die Prozessparameter haben direkten Einfluss auf das Temperatur-Zeit-Regime und damit auch auf die Eigenschaften der Erzeugnisse [110]. Oliveira et al. verweisen in [16] auf über 100 einstellbare Einflussgrößen in modernen PBF-LB/M-Anlagen. Ein Großteil dieser Parameter ist in industriellen Maschinen durch den jeweiligen Anlagenhersteller vordefiniert und kann zur Prozessqualifizierung neuer Materialien weitestgehend vernachlässigt werden. Dazu gehören z. B. die Wellenlänge und das Strahlprofil des Lasers, die als konstant angenommen werden können. Zur Simplifizierung konzentriert sich ein Großteil initialer Parameterstudien auf sogenannte Kernprozessparameter [16]. Abbildung 10 illustriert eine Auswahl von Prozessgrößen, die für die Parameterentwicklung maßgeblich sind.

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

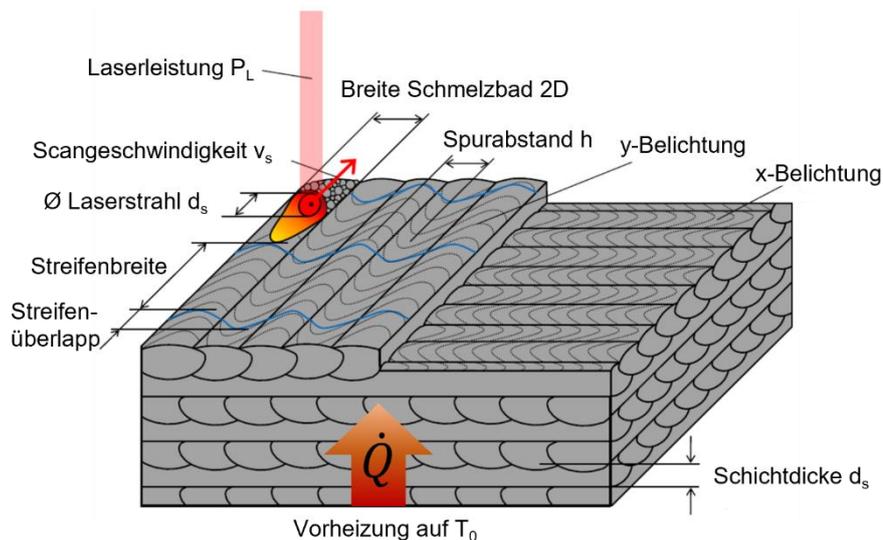


Abbildung 10: Schematische Darstellung ausgewählter Prozessparameter des PBF-LB/M-Prozesses angelehnt an [111].

Die Laserleistung ist gemeinsam mit dem gegebenen Fokussdurchmesser des Lasers bestimmend für die nominelle Leistungsdichte, die direkten Einfluss auf die Spitzentemperatur, die Temperaturverteilung und die Abmessungen des Schmelzbades sowie der WEZ hat [112]. Zusätzlich beeinflussen auch die geometrischen Parameter die Energieaufnahme des Bauteilvolumens. Hierzu gehören einerseits die Anordnung der Vektoren selbst, ihr Abstand zueinander (Hatchabstand) und die Schichthöhe. Sie bestimmen den Überlapp der Schmelzbahnen und das resultierende Schmelzbadvolumen. Industriell etablierte Schichtstärken liegen zwischen 10 und 100 μm [113–115]. Der Hatchabstand orientiert sich üblicherweise am Fokussdurchmesser des Laserstrahls [116]. Als primäre Zielgröße der Prozessentwicklung für Strukturbauteile gilt in der Regel deren strukturelle Integrität hinsichtlich einer minimalen Porosität und Rissfreiheit. Sekundäre Ziele können darüber hinaus die Produktivität bzw. Baurate sowie die Einstellung einer gezielten Mikrostruktur bzw. Textur sein. Für die reproduzierbare Erzeugung eines dichten Materialverbunds gilt die Bildung kontinuierlicher Schmelzbahnen als essenziell. Aus den in Abschnitt 2.2.3 beschriebenen Mechanismen der Konsolidierung leiten sich drei grundlegende Ursachen für prozessbedingte makroskopische Poren in PBF-LB/M-Bauteilen ab, die maßgeblich vom Energieeintrag abhängen: ‚Lack of Fusion‘ (LoF), Keyhole-Porosität und Balling.

LoF beschreibt einen unzureichenden Schmelzverbund, der durch unregelmäßig geformte Poren geprägt ist. Wenn der Energieeintrag zu gering ist, sind Schmelzbadgröße und Verweilzeit zur Erzeugung eines hinreichenden Materialverbunds unzureichend. Der Energieeintrag muss ausreichende Schmelzvolumina, -verweilzeiten und Materialredistribution gewährleisten. Dazu muss die gegenüber dem Festkörper verringerte Dichte des Pulverbettes während des Schmelzvorgangs ausgeglichen werden. Keyhole-

2 Grundlagen und Stand der Technik

Porosität hingegen ist geprägt von sphärischen Poren, die auf Gaseinschlüsse zurückzuführen sind. Ursachen sind unter anderem die gesteigerte Schmelzbadtiefe, die ein rechtzeitiges Ausgasen vor der Erstarrung verhindert. Aufgrund der gegenseitigen Beeinflussung einzelner Prozessparameter existieren verschiedene Ansätze zur integralen Quantifizierung der jeweiligen Prozessparametersätze. Ein weit verbreiteter Ansatz ist die Beschreibung des nominellen Energieeintrags. Hier sind die von Meiners in [116] hergeleiteten Größen Volumenenergiedichte E_v (Formel 19) und Linienenergiedichte E_s (Formel 20) als etablierte Kenngrößen dargestellt:

$$E_v = \frac{P_L}{h v_s D_s} \quad \text{Formel 19}$$

$$E_s = \frac{P_L}{v_s} \quad \text{Formel 20}$$

Die Linienenergiedichte beschreibt das Verhältnis der Laserleistung P_L und v_s entlang eines Scanvektors. Die Volumenenergiedichte E_v bezieht die geometrischen Parameter Hatchabstand h und Schichtdicke D_s ein.

Nach Oliveira kann ein schematischer Zusammenhang hinsichtlich der Auswirkung der Scangeschwindigkeit und Laserleistung auf die Defektausprägung gemäß Abbildung 11 a) aufgestellt werden. Hohe Laserleistungen und geringe Verfahrensgeschwindigkeiten führen zu hoher Energiedichte und folglich zu Keyhole-Porosität. Konträr dazu resultieren unzureichende Laserleistungen bzw. zu hohe Scangeschwindigkeiten in LoF-Porosität. Dazwischen spannt sich ein Prozessfenster auf, das die dichte Verarbeitung eines Materials zwischen der materialspezifischen minimalen und maximalen Volumenenergiedichte E_s^{min} und E_s^{max} ergibt.

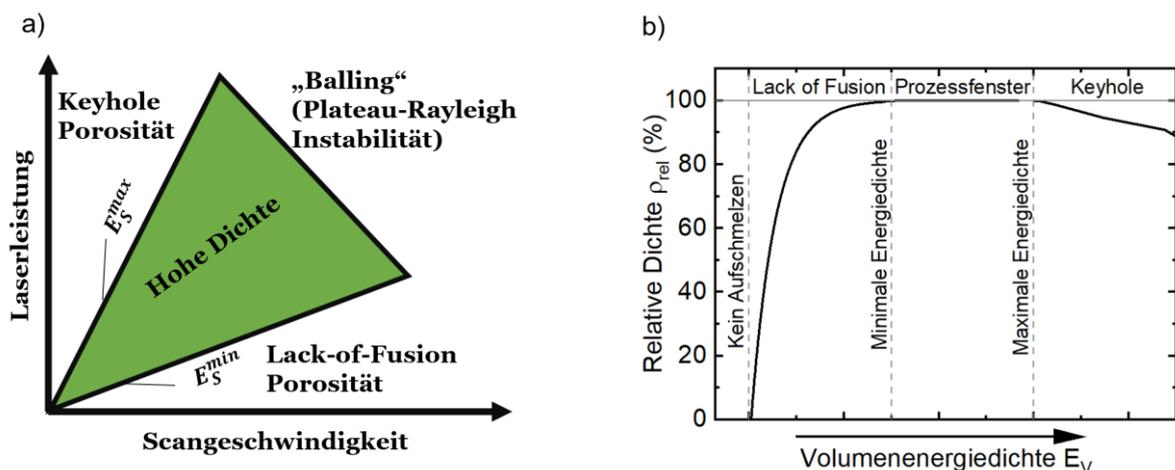


Abbildung 11: a) Schematische Darstellung prozesstechnischer Grenzen bei der Auslegung eines Prozessfensters in Bezug auf Linienenergiedichte in Anlehnung an [16]. b) Exemplarische Darstellung des Zusammenhangs zwischen relativer Dichte und eingebrachter Volumenenergiedichte.

Die Kombination aus hoher Leistung und hoher Scangeschwindigkeit führt zu Plateau-Rayleigh-Instabilitäten bzw. Balling, wodurch das Prozessfenster zusätzlich begrenzt wird.

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

Abbildung 11 b) veranschaulicht schematisch den Einfluss der Energiedichte auf die relative Dichte PBF-LB/M-gefertigter Probekörper. Wenn die Energiedichte ausreichend hoch ist, um Material aufzuschmelzen, nimmt die relative Dichte zu und nähert sich asymptotisch 100 % an. Daraufhin prägt sich ein Plateau aus, welches das grün hinterlegte Prozessfenster aus Abbildung 11 a) repräsentiert. Mit weiter zunehmender Energiedichte führt Keyhole-Porosität zu einer Abnahme der Dichte.

Die Beschreibung von Prozessfenstern über die Linien- und Volumenenergiedichte hat sich aufgrund ihrer einfachen Anwendbarkeit in der wissenschaftlichen Berichterstattung zur Quantifizierung des Energieeintrags verschiedener Parameterkombinationen und Prozessfenster etabliert [117–122]. Allerdings vernachlässigen die Beschreibungen relevante Größen wie Fokusbereich, Absorption, Wärmeleitfähigkeit, Wärmekapazität und Schmelz- bzw. Verdampfungsenthalpie. Folglich ist eine Vergleichbarkeit von Prozessfenstern zwischen Materialien und unterschiedlichen Anlagensystemen nicht oder nur eingeschränkt möglich [117]. Ein modellbasierter Ansatz zur Erstellung normierter Prozessparameterkarten, der die Entwicklung von anlagen- und materialübergreifenden Prozessparametern vereinfachen soll, wurde von Thomas, Baxter und Todd in [123] vorgestellt. Die Autoren erarbeiteten ausgehend von den Arbeiten aus [124] dimensionslose Parametergruppen, die gemeinsam mit materialabhängigen Stoffwerten die Quantifizierung des Energieeintrags anhand der normierten Energiedichte E_0^* erlauben (Formel 21):

$$E_0^* = \frac{\alpha \cdot P_L}{2 \cdot v_s \cdot D_s \cdot h \cdot \rho \cdot C_p \cdot (T_m - T_0)} \quad \text{Formel 21}$$

Demnach erhöht die Nutzung von E_0^* die Vergleichbarkeit und Übertragbarkeit zwischen unterschiedlichen Prozessführungen und Materialien im Vergleich zu E_v und E_s . Eine Vorhersage geeigneter Prozessfenster bleibt jedoch eingeschränkt, unter anderem aufgrund der häufig nicht hinreichend bekannten Energieeinkopplung bzw. Absorption sowie temperaturabhängigen Stoffwerte [79,123]. Eine Weiterentwicklung des Ansatzes durch Bajaj et al. in [79] intendiert die analytische Vorhersage geeigneter Prozessparameter verschiedener metallischer Materialien. Dies geschieht anhand einer Ergänzung der normierten Prozessparameterkarten durch prognostizierte Schmelzbadabmessungen, abgeleitet aus der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Rosenthal-Gleichung (Formel 16). Dennoch können beide Ansätze gerade für Materialien, deren Siedepunkt nicht bekannt ist, den Übergang vom Conduction Mode in den Keyhole Mode nicht abbilden. Folglich bleiben empirische Optimierungen der Prozessparameter erforderlich.

Neben den Einflüssen der Prozessparameter auf das Aufschmelzverhalten und die Zeit-Temperatur-Verläufe stellen auch geometrische Randbedingungen entscheidende Einflussgrößen dar. Maßgeblich dafür ist die Diskrepanz zwischen der Wärmeleitfähigkeit des

2 Grundlagen und Stand der Technik

Pulvers und des Festkörpers. Die geringe Kontaktfläche zwischen den individuellen Pulverpartikeln und die generell niedrige Leitfähigkeit von Gasen führen dazu, dass die Wärmeleitfähigkeit des Pulvers deutlich geringer ist als die des Festkörpers [125–127]. Demzufolge wird der Wärmeabtransport mit steigender Grenzfläche des Schmelzbades bzw. der WEZ zum Pulverbett reduziert. Dadurch können Temperatur, Schmelzbadgröße und Verweilzeit lokal zunehmen. Der Effekt kommt insbesondere bei Überhängen und dünnwandigen Bauteilen zum Tragen. Anlagenseitig werden zur (Teil-)Kompensation daher häufig angepasste Energieeinträge für solche Bauteilregionen angewendet. Die Wirksamkeit dieser Methode ist jedoch eingeschränkt, weswegen ab einem Elevationswinkel von 45° in der Regel Supportstrukturen zur Wärmeableitung appliziert werden.

2.2.6 Additive Fertigung metallischer Gläser

Eine Möglichkeit, technologische Mehrwerte aus den verfahrensbedingt hohen Abkühlraten des PBF-LB/M-Verfahrens zu gewinnen, ist die Verarbeitung von BMGs. Im Anfangsstadium dieser Dissertation, im Jahr 2017, waren nur vereinzelte Arbeiten zu AM von metallischen Gläser publiziert [128]. Heute stellt PBF-LB/M das meistuntersuchte AM-Verfahren zur Herstellung von BMGs dar, gefolgt von ‚Direct Energy Deposition‘ (DED) und ‚Laser Foil Printing‘ (LFP). Die beiden letzteren werden im Kontext dieser Arbeit nicht weiter thematisiert.

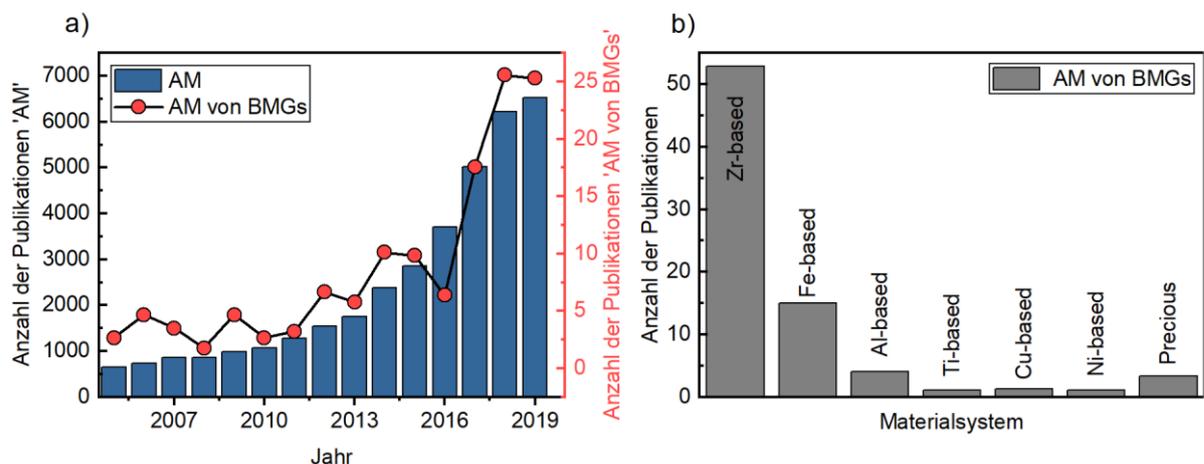


Abbildung 12: a) Anzahl der Publikationen in Bezug auf AM allgemein sowie AM metallischer Gläser aus [128]. b) Anzahl der Publikationen bezüglich AM von BMGs aufgeschlüsselt nach Legierungssystemen von 2013 bis April 2021. Daten entnommen und Darstellung angelehnt an [129].

Eine erste Machbarkeit der PBF-LB/M-Prozessierung von BMGs zeigten Pauly et al. 2013 anhand der Fe-basierten Legierung $\text{Fe}_{74}\text{Mo}_4\text{P}_{10}\text{C}_{7,5}\text{B}_{2,5}\text{Si}_2$ [130]. Die Ergebnisse zeigten eine grundlegende Verarbeitbarkeit. Risse, Poren und Teilkristallisation beeinträchtigten jedoch die Qualität der Proben. In den darauffolgenden Jahren sind zahlreiche Publikationen zur PBF-LB/M-Verarbeitung verschiedener Legierungssysteme erschienen.

Neben Fe-basierten Legierungen wurden auch Al-, Ti-, Cu-, Ni- und Zr-basierte BMGs untersucht [129]. Die Verarbeitung Zr-basierter BMGs im PBF-LB/M-Verfahren erhielt mit

2.2 Allgemeine Verfahrensgrundlagen des PBF-LB/M-Verfahrens

Abstand die größte Aufmerksamkeit im akademischen und industriellen Umfeld (siehe Abbildung 12 b). Der Trend lässt sich einerseits auf die technologischen Eigenschaften Zr-basierter BMGs und andererseits auf die Kommerzialisierung der Legierung $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}$ (AMZ4 bzw. Zr0) durch Heraeus AMLOY Technologies GmbH zurückführen. Erstmals zeigten Li et al. in [131] die rissfreie und dichte Verarbeitung von $Zr_{52,5}Ti_5Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al_{10}$. Eine Parameterstudie der Autoren ergibt, dass mit reduzierter Volumenenergiedichte auch kristalline Phasenanteile abnehmen. Weitere Arbeiten zu Zr-basierten BMG-Derivaten zeigen, dass Porosität [132,133] und Kristallisation [134–136] bestehende Herausforderungen bei der Verarbeitung darstellen. In den Arbeiten ergeben sich nur schmale Prozessfenster, die einerseits durch LoF und andererseits durch eine (Teil-) Kristallisation begrenzt sind [137]. TEM-Untersuchungen an AMZ4 in [135] zeigen die Kristallisation von Cu_2Zr_4O in der WEZ entlang der Schmelzbadgrenzen mit einer Größe von 10 bis 200 nm. Ausgehend von der variierenden thermischen Historie können die kristallinen Phasen und Phasenanteile über die Bauhöhe variieren [138]. Bei der Verarbeitung von BMGs im PBF-LB/M-Verfahren ist eine Kristallisation amorpher Festkörper in der WEZ der dominierende Mechanismus gegenüber einer Kristallisation aus der Schmelze [139]. Ursachen hierfür liegen einerseits in möglichen Wärmeakkumulationen und andererseits in den vergleichsweise hohen Sauerstoffkontaminationen der Ausgangspulver für den PBF-LB/M-Prozess. Die Problemstellungen spiegeln sich auch in den mechanischen Eigenschaften additiv gefertigter BMGs wider. Bordeenithikasem et al. beschreiben in [132] die mechanischen Eigenschaften von PBF-LB/M-prozessiertem AMZ4. Im Vergleich zur Gussreferenz zeigen die AM-Proben sprödes Versagen und eine vergleichsweise geringe Festigkeit von etwa 1300 MPa (im Vergleich zur Fließgrenze von 1940 MPa des gegossenen Materials). Die Autoren führen die Entfestigung auf den hohen Sauerstoffgehalt in den Proben sowie verbleibende Restporosität zurück. Zur Untersuchung der intrinsischen Materialeigenschaften unabhängig von strukturellen Defekten analysieren Best et al. in [140] die mechanische Reaktion von AMZ4-„Micropillars“ unter Druckbeanspruchung. Die Ergebnisse deuten darauf hin, dass skalenabhängig auch die Gusseigenschaften reproduziert werden können. Dennoch stellen verbleibende Porosität, Sauerstoffkontamination und Kristallisation in makroskopischen Bauteilen grundlegende Herausforderungen an die Prozessführung.

Ausgehend von den in der Literatur wiederkehrend beschriebenen Problemstellungen motiviert die beobachtete Kristallisation und Porosität zu einer umfangreichen Untersuchung der Einflussgrößen bei der Verarbeitung glasbildender Legierungen mittels PBF-LB/M. Die hohen Abkühlraten von $\sim 10^6$ K/s [74,141] des PBF-LB/M-Verfahrens erlauben dabei die These, dass Porosität und Kristallisation geeigneter BMG-Legierungen unterbunden werden können. Neben materialeitigen Einflussgrößen soll dabei insbesondere auch die thermische

2 Grundlagen und Stand der Technik

Historie während des Prozesses analysiert werden. Nachfolgend werden dazu einige physikalische Grundlagen beschrieben.

2.3 Empirische Methoden zur Temperaturbestimmung im PBF-LB/M-Verfahren

Die empirische Ermittlung der Temperaturhistorie im PBF-LB/M-Verfahren stellt bis heute hohe Ansprüche an die Prozessanalytik. Ein Ansatz zur makroskopischen Beschreibung der Temperaturentwicklung auf Bauteilebene wurde von Schnell in [142] vorgestellt. Die bauteilnahe Integration von Thermoelementen in einer modifizierten Substratplattform lässt anhand der gemessenen Temperatur Rückschlüsse auf die Wärmeabfuhr und damit den Temperaturhaushalt entlang der Bauhöhe zu. Für die örtlich aufgelöste mesoskopische Beschreibung der Temperaturfelder sind hingegen optische Verfahren notwendig. Die transienten Temperaturänderungen geringer räumlicher Ausdehnung stellen dabei hohe Anforderungen an die messtechnische Umsetzung. Gleichzeitig ermöglicht das schichtweise Prozessieren im Gegensatz zu Guss- oder Umformverfahren grundlegend eine integrale Analyse der thermischen Historie des Bauteilvolumens. Optische In-situ-Temperaturmessungen erfolgen in der Regel in On- oder Off-Axis-Ansätzen mittels sichtbarer bis nahinfraroter Wellenlängen. Sowohl bildgebende Thermographiekameras als auch punktuelle Strahlungsthermometer werden in Industrie und Wissenschaft zur Temperaturanalyse des PBF-LB/M-Prozesses erprobt. Die messtechnische Bestimmung der Temperaturfelder während des Prozesses stellt bis heute eine große technische Herausforderung dar. Die räumliche Ausdehnung der Schmelzbäder, von 10 bis 100 μm Breite [74] und 100 bis 800 μm Länge, zusammen mit kurzen Verweilzeiten < 1 ms erfordern eine ausreichende räumliche Auflösung und Messrate. Messungen über Thermoelemente sind dadurch in ihrer Aussage über die schmelzbadnahen Temperaturfelder nur eingeschränkt geeignet. Stattdessen finden tomographische Methoden wie ‚Meltpool Monitoring‘ zunehmend Anwendung in industriellen Anlagen. Forien et al. korrelieren in [143] die Entstehung von Keyhole- und LoF-Fehlstellen anhand von Pyrometerdaten. Eine eingehende Prozessanalyse wurde weiterhin von Hooper in [141] anhand von Ti6Al4V und thermographischen Messungen durchgeführt. Die Autoren zeigen, dass ausgehend von den geometrischen Randbedingungen und den applizierten Prozessparametern die thermischen Gradienten im Schmelzbad der WEZ im Bereich von 5 K/ μm bis 20 K/ μm bzw. Abkühlraten von 1 K/ μs bis 40 K/ μs vorliegen. Zhao et al. zeigen in [144] mit Hilfe von In-situ-Röntgenanalysen Erstarrungsraten von 0,48 m/s bis 0,75 m/s bei der Verarbeitung von Ti6Al4V.

Wesentliche Vorteile ergeben sich aus der weitestgehend rückwirkungsfreien Messung großer Temperaturbereiche bei hohen Messfrequenzen. Die Messmethodik basiert auf der

2.4 Grundlagen der Strahlungstemperaturmessung

Korrelation zwischen thermischer Strahlung und der Oberflächentemperatur eines Körpers, dessen Grundlagen nachfolgend beschrieben werden.

2.4 Grundlagen der Strahlungstemperaturmessung

Jeder Körper sendet thermisch angeregte elektromagnetische Strahlung oberhalb des absoluten Nullpunkts aus. Bei nichttransparenten Festkörpern wird die Strahlung maßgeblich von der Oberflächentemperatur angeregt. Die so abgegebene Strahlungsleistung Φ ist definiert als:

$$\Phi = \frac{dQ}{dt} ; [\Phi] = W \quad \text{Formel 22}$$

Die spezifische Ausstrahlung M eines Körpers lässt sich weiterhin beschreiben als:

$$M = \frac{d\Phi}{dA} = \frac{\int Q_\lambda d\lambda}{dA} \frac{d}{dt} ; [M] = \frac{W}{m^2} \quad \text{Formel 23}$$

Dabei ist Q_λ die von der Wellenlänge λ abhängige spektrale Strahlungsenergie bezogen auf die Zeit t und die Strahlungsfläche A . Für optische Temperaturmessungen ist in der Regel der Bezug auf den Raumwinkel notwendig. Die empfangene Strahldichte L eines Strahlers beschreibt die auftreffende Strahlungsleistung in Abhängigkeit zu ihrem Raumwinkel Ω und zur Flächeneinheit. φ ist der Azimutwinkel, der durch die Flächennormalen und die bestrahlte Fläche der Strahlungsrichtung aufgespannt wird [145].

$$L = \frac{d^2\Phi}{dA * d\Omega \cos \varphi} ; [L] = \frac{W}{sr \cdot m^2} \quad \text{Formel 24}$$

Gemäß dem Planck'schen Strahlungsgesetz gilt für die spezifische Ausstrahlung eines schwarzen Körpers $L_{\lambda,s}$ folgende Abhängigkeit zur Temperatur:

$$L_{\lambda,s}(\lambda, T) = \frac{2\pi c_0^2 * h_p}{\pi * \Omega_0 * \lambda^5 \left(e^{\frac{h * c_0}{\lambda * k * T}} - 1 \right)} \quad \text{Formel 25}$$

Dabei ist h_p das Planck'sche Wirkungsquantum, k die Boltzmann-Konstante und c_0 die Lichtgeschwindigkeit im Vakuum. Bei kurzen Wellenlängen bzw. hohen Temperaturen ist $\frac{c_2}{e^{\lambda * T}} \gg 1$. Gemäß der Wien'schen Näherung $e^{\frac{c_2}{\lambda * T}} - 1 \approx e^{\frac{c_2}{\lambda * T}}$ ergibt sich gemeinsam mit der Zusammenfassung der Konstanten im Zähler zu C_1 und C_2 im Exponenten:

$$L_{\lambda,s}(\lambda, T) \approx \frac{C_1}{\pi * \Omega_0 * \lambda^5 \left(e^{\frac{C_2}{\lambda * T}} \right)} \quad \text{Mit:} \quad \begin{aligned} C_1 &= 3,741832 * 10^{-16} (Wm^2) \\ C_2 &= 1,4388 * 10^{-2} (mK) \end{aligned} \quad \text{Formel 26}$$

Nach Umstellung von Formel 26 ergibt sich die Temperatur gemäß Formel 27 zu:

2 Grundlagen und Stand der Technik

$$T \approx \frac{C_2}{\lambda} * \ln \left(\frac{C_1}{\pi * \Omega_0 * \lambda^5 * L_{\lambda,S}(\lambda, T)} + 1 \right) \quad \text{Formel 27}$$

Abbildung 13 zeigt die Abhängigkeit der spektralen Ausstrahlung eines Schwarzen Strahlers in Abhängigkeit zur Wellenlänge und zur Temperatur. Die Strahldichte nimmt mit kleiner werdenden Temperaturen ab und ihr Intensitätsmaximum verschiebt sich zu größeren Wellenlängen. Für die technische Umsetzung eines Messsystems ergibt sich damit, dass die Signalstärke bei niedrigen Temperaturen abnimmt. Moderne Indiumgalliumarsenid-Sensoren (InGaAs) ermöglichen bei geeigneten Randbedingungen die Messung von Temperaturen bis etwa 200 °C [146].

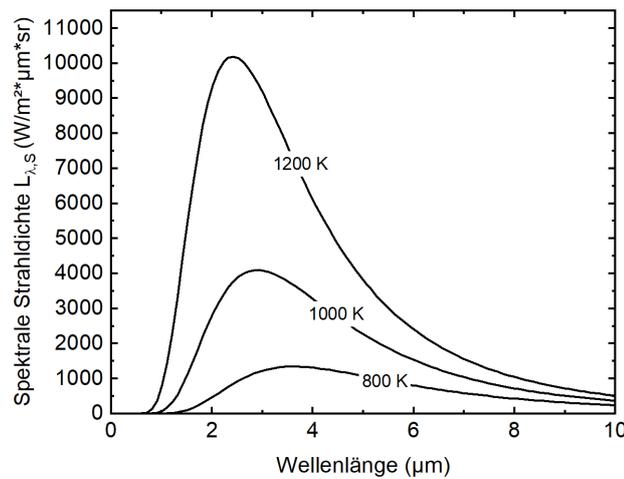


Abbildung 13: Spektrale Ausstrahlung eines Schwarzen Strahlers in Abhängigkeit zur Wellenlänge und zur Temperatur. In Anlehnung an [145].

Im Gegensatz zu idealisierten Schwarzen Strahlern hängt die emittierte elektromagnetische Strahlung eines Körpers in der Realität nicht nur von der Temperatur ab. Das Verhältnis aus der idealisierten spektralen Ausstrahlung des Schwarzen Körpers $L_{\lambda,S}(\lambda, T)$ und des Messobjekts $L_{\lambda}(\lambda, T)$ wird durch den spektralen Bandemissionsgrad (Formel 28) beschrieben:

$$\varepsilon_B(T) = \frac{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda}(\lambda, T)}{\int_{\lambda_1}^{\lambda_2} L_{\lambda,S}(\lambda, T)} \quad \text{Formel 28}$$

Dabei stellen die Grenzen λ_i des Integrals den Wellenlängenbereich der Strahlung dar. Der Emissionsgrad ε_B ist neben der Temperatur unter anderem auch von der chemischen Zusammensetzung, der Mikrostruktur und der Oberflächenbeschaffenheit abhängig. Aufgrund der zahlreichen Einflussfaktoren auf das Messsignal gilt der Rückschluss auf wahre Temperaturen mittels Strahlungsthermometrie allgemein als herausfordernd. Eine Möglichkeit, die Messunsicherheit zu verringern, ist die Verwendung von Mehrkanalpyrometern [147,148]. Bei der Strahlungstemperaturmessung mittels Einkanalpyrometrie hängt das gemessene Signal damit von der Emissivität, der Fläche und

2.4 Grundlagen der Strahlungstemperaturmessung

dem Raumwinkel ab (siehe Formel 27). Zusätzlich kann durch Schmauch- bzw. Rauchentstehung die Transmission der Temperaturstrahlung verringert und damit die gemessene Strahlungstemperatur beeinflusst werden. Eine Möglichkeit, diese Einflüsse zu verringern, ist die Verwendung von Verhältnis- bzw. Strahlungs-pyrometern [148]. Hier werden die Signale $I_{\lambda,i}$ bei zwei Wellenlängen bzw. zwei Wellenlängenbändern ermittelt und zueinander ins Verhältnis gesetzt.

$$R(T) = \frac{I_{\lambda,1}(T)}{I_{\lambda,2}(T)} = \frac{K_1 \cdot \Omega_0 \cdot \varepsilon_{\lambda,1,T} \cdot \lambda_2^5 \cdot e^{\frac{C_2}{\lambda_2 T}}}{K_2 \cdot \Omega_0 \cdot \varepsilon_{\lambda,2,T} \cdot \lambda_1^5 \cdot e^{\frac{C_2}{\lambda_1 T}}} \quad \text{Formel 29}$$

Dabei ist K ein systemspezifischer Faktor, der von geometrischen und technischen Randbedingungen des Messsystems abhängt [148]. Die Quotiententemperatur ergibt sich folglich durch:

$$T_R = \left(\frac{\ln R - \ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right) - \ln\left(\frac{K_1 \cdot \lambda_2^5}{K_2 \cdot \lambda_1^5}\right)}{C_2 \cdot (\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})} \right)^{-1} \quad \text{Formel 30}$$

Unter der Annahme, dass die Änderung der Bandemissivitäten bei den jeweiligen Wellenlängenbändern gleich ist, erfordert eine Messung somit nicht mehr die Kenntnis über die temperaturabhängige Emissivität, sondern über deren Verhältnis. Für metallische Werkstoffe kann die Annahme $\varepsilon_{\lambda,1,T} = \varepsilon_{\lambda,2,T}$ nur bedingt getroffen werden. Die Abweichung zwischen der wahren Temperatur T_W und der gemessenen Quotiententemperatur T_R lässt sich aus Formel 31 ableiten:

$$T_R = \left(\frac{1}{T_W} + \frac{\ln\left(\frac{\varepsilon_1}{\varepsilon_2}\right)}{C_2 \cdot (\lambda_2^{-1} - \lambda_1^{-1})} \right)^{-1} \quad \text{Formel 31}$$

Demnach wird die Abweichung zwischen wahrer Temperatur T_W und gemessener Quotiententemperatur T_R von dem Verhältnis der Emissivitäten und der Differenz der Wellenlängen dominiert. Unter der Annahme eines Grauen Körpers gilt $\varepsilon_1 = \varepsilon_2$, wodurch der zweite Summand und damit der Messfehler theoretisch null ergibt. Bei realen Körpern hängt das Verhältnis der Emissivitäten ε_i von der Wellenlänge λ_i ab. Bei abnehmender Differenz von λ_i nähert sich das Emissionsgradverhältnis dem Wert 1 an, was wiederum den Messfehler minimiert. Gleichzeitig geht der Divisor von Formel 31 für $\lambda_1 = \lambda_2$ gegen 0, wodurch der Summanden unendlich groß wird. Das führt bei der Auswahl geeigneter Kanalwellenlängen zu einem Zielkonflikt. Handelsübliche Quotientenpyrometer verfügen daher in der Regel über angrenzende Wellenlängenbänder ohne Überlapp.

3 Zielsetzung und wissenschaftliche Fragestellungen

Das PBF-LB/M Verfahren birgt zahlreiche Möglichkeiten zur Herstellung komplexer und individualisierter Strukturen. Bis heute sind jedoch nur wenige verfahrensspezifische Materialklassen erschlossen worden, welche die charakteristischen Temperaturgradienten des Verfahrens ausnutzen. Die grundlegende Motivation der vorliegenden Dissertationsschrift liegt in Funktionalisierung der prozessinhärenten Abkühlraten zur Erzeugung metastabiler Materialzustände mit vorteilhaften mechanischen Eigenschaften. In dem Kontext wird die Verarbeitung glasbildender Legierungen im PBF-LB/M-Verfahren thematisiert. Die übergeordnete Zielstellung der Arbeit umfasst die Ermittlung prozesstechnischer Herausforderungen, Potenziale und Grenzen entlang der AM-Prozesskette.

In diesem Zusammenhang werden geeignete Prozessfenster zur defektarmen Verarbeitung anhand der zwei Legierungssysteme $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$ (AMZ4) und $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ (Vit101) erarbeitet. Anschließend werden Mechanismen für mögliche Defektausprägungen wie Kristallisation und Porosität untersucht und deren Wirkung auf die mechanischen Eigenschaften evaluiert. Darauf aufbauend werden danach die Ursachen für solche Defektausprägungen analytisch und empirisch untersucht. Im Mittelpunkt steht dabei die Analyse der Laser-Material-Interaktion und der resultierenden thermischen Historie. Dazu werden eine Messmethodik und ein Berechnungsmodell entwickelt, wodurch die Analyse der transienten Auf- und Abkühlzyklen während der Verarbeitung ermöglicht wird. Abschließend werden mögliche Applikationen additiv gefertigter BMGs und die Potenziale der Technologie veranschaulicht.

Konkret ergeben sich entlang der Prozesskette folgende wissenschaftliche Fragestellungen:

- Welchen Einfluss hat die Pulverbeschaffenheit auf die Verarbeitung glasbildender Legierungen im PBF-LB/M-Verfahren hinsichtlich einer möglichen Kristallisation und Porosität
- Welche mechanischen Eigenschaften prägen sich in Abhängigkeit der Prozessbedingungen und der Pulverbeschaffenheit aus?
- Welchen Wirkzusammenhang gibt es zwischen der thermischen Historie im PBF-LB/M-Verfahren und kristalliner Defektausprägung?
- Welche potenziellen technologischen Mehrwerte können mit PBF-LB/M-prozessierten BMGs erzielt werden?

4 Experimentelle Methoden

4.1 Verwendete Materialien

Pulver der Legierungen AMZ4 und Vitreloy 101 wurden im Rahmen der Arbeit untersucht. Relevante Stoffwerte sind in Tabelle 3 zusammengefasst.

Tabelle 3: Nominelle chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von AMZ4 und Vitreloy

AMZ4 – Zr _{59,3} Cu _{28,8} Al _{4,6} Nb _{1,5}		Vitreloy 101 - Cu ₄₇ Ti ₃₄ Zr ₁₁ Ni ₈	
Element	Konzentration in atom-%	Element	Konzentration in atom-%
Zirkonium (Zr)	Bal.	Kupfer (Cu)	Bal.
Kupfer (Cu)	23–25	Titan (Ti)	34
Aluminium (Al)	3–5	Zirkonium (Zr)	11
Niob (Nb)	1–3	Nickel (Ni)	8
Physikalische Eigenschaften			
Dichte	6,7 (g/cm ³) [149]	Dichte	6,9 (g/cm ³) [150]
Molare Masse	76,6 g/g-atom	Molare Masse	60,9 g/g-atom [150]
Liquidustemperatur T _l	1203 K [25]	Liquidustemperatur T _l	1168 K [150]
Solidustemperatur T _m	1143 K [149]	Solidustemperatur T _m	1067 K [150]
Kristallisationstemperatur T _x	742 K [25]	Kristallisationstemperatur T _x	718,7 K [150]
Glasübergangstemperatur T _g	671 K [25]	Glasübergangstemperatur T _g	674 K [150]
Schmelzenthalpie H _f	112 J/g [25]	Schmelzenthalpie ΔH _f	11,3 kJ/g-atom [150]
Kristallisationsenthalpie ΔH _x	-47 J/g [151] / -62 J/g [25]	Kristallisationsenthalpie ΔH _x	-7,46 kJ/g-atom [150]
Elastizitätsmodul	85 GPa [152]	E-Modul	108 GPa [150]
Fließgrenze	2,1 GPa [152]	Fließgrenze	2900 MPa [150]
Vickers Härte	467 HV5 [152]	Vickers Härte	576 HV5 [150]
Kritische Dicke	5–14 mm [43]	Kritische Dicke	4–5 mm [44,150]

Die gaszerstäubten Legierungen wurden in unterschiedlichen Partikelgrößenfraktionen und Reinheitsgraden untersucht. Verschiedene AMZ4-Derivate wurden durch die Firma Heraeus AMLOY im Rahmen des AiF-IGF-Projekts „OptMetGlas“ (19927 N) zur Verfügung gestellt. Informationen über die Sauerstoffverunreinigungen der jeweiligen Pulver wurden durch die Firma Heraeus mittels Trägergasheißextraktion ermittelt und bereitgestellt.

Tabelle 4: Übersicht der untersuchten Ausgangspulverderivate und ihrer charakteristischen Merkmale der Legierung AMZ4 (Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5})

Bezeichnung	Partikelgrößenverteilung PSD (µm)	Sauerstoffgehalt (µg/g)
AMZ4-C1	10–63	1581
AMZ4-C2	10–45	2300
AMZ4-C3		1100
AMZ4-C4		600
AMZ4-B1	10–100	1835
AMZ4-G1	45–100	1678

4 Experimentelle Methoden

Das Pulver wurde durch das IWT Bremen im Rahmen des AiF-IGF-Vorhabens „LaSaM“ 21227 N bereitgestellt. Hintergründe zur Zerstäubung und den Eigenschaften des Pulvers sind in [153] publiziert.

4.2 Verwendete Anlagentechnik

Im Rahmen der Versuchsreihen der vorliegenden Arbeit wurden zur Herstellung der Probekörper zwei verschiedene PBF-LB/M-Systeme verwendet: zum einen eine Maschine des Typs M100 der Firma EOS GmbH (siehe Abbildung 14) und zum anderen eine SLM 280 HL der Firma SLM Solutions AG (siehe Abbildung 15).

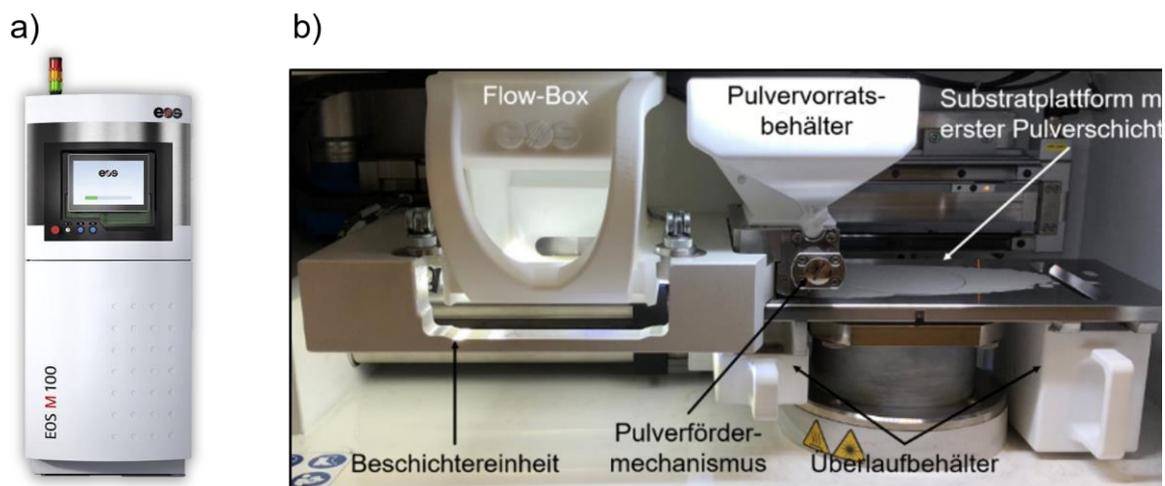


Abbildung 14: a) EOS M100 aus [154]; b) Darstellung des Bauraums mit Darstellung der bauraumseitigen Elemente zur Gasführung, dem Pulverauftrag und der Bauplattform.

Die EOS M100 ist mit einem 200-W-Yb-Faserlaser mit einem nominellen Laserstrahldurchmesser in der Fokusebene von 40 μm ausgestattet. Der geringe Pulverbedarf und der kleine Spottedurchmesser eignen sich insbesondere für filigrane Teile und Materialentwicklungen und werden im industriellen Umfeld z. B. für Medizin- und Dentaltechnik genutzt. Abbildung 14 b) stellt die Prozesskammer und einige wesentliche Elemente der Anlagentechnik dar. Die Pulverzufuhr und -dosierung erfolgt über ein Top-down-Prinzip, das aus einem Vorratsbehälter und einem Fördermechanismus besteht. Als Auftragsmedium wurden Stahlklingen verwendet. Die Endlage der Mechanismus nach der Beschichtung positioniert die Flow-Box über der Bauplattform. Der so erzeugte Prozessgasstrom führt die Prozessnebenprodukte ab. Überlaufbehälter auf beiden Seiten der Substratplatte fangen überschüssiges Pulvermaterial auf. Als weitere Versuchsanlage wurde eine SLM 280 HL der Firma SLM Solutions AG genutzt. Eine Zusammenfassung der technischen Daten zur Anlage ist ebenfalls in Tabelle 5 aufgeführt. Hervorzuheben ist an dieser Stelle vor allem die Abweichung der optischen Randbedingungen.

4.2 Verwendete Anlagentechnik



Abbildung 15: Versuchsanlage SLM Solutions 280 HL am Lehrstuhl Fertigungstechnik der Universität Duisburg-Essen.

Die Anlage verfügt über ein TWIN-Lasersystem mit je 700 W bei Fokussdurchmessern von je $\sim 80 \mu\text{m}$ mit der Möglichkeit zur Aufweitung auf maximal $115 \mu\text{m}$. Ein Hochtemperaturheizsystem ermöglicht die Vorheizung der Bauplattform auf ca. $500 \text{ }^\circ\text{C}$.

Tabelle 5: Zusammenfassung ausgewählter technischer Daten der verwendeten Versuchsanlagen.

	EOS M100	SLM 280 HL
Laser	200 W Yb-Faserlaser	2 x 700 W Yb-Faserlaser
Fokussdurchmesser	40 μm	80 μm
Verfahrensgeschwindigkeit	7 m/s	10 m/s
Bauplattform	$\varnothing 95 \text{ mm}$	280 x 280 mm
Max. Bauhöhe	100 mm	350 mm

Wenn nicht anders ausgewiesen, wurden über die Versuchsreihen hinweg folgende Prozessparameter gemäß Tabelle 6 konstant gehalten. Wenn nicht anders deklariert, wurde für die Untersuchungen in dieser Arbeit Arcal Prime Argon (99,998 Vol.-% Argon) der Firma Air Liquide als Prozessgas verwendet.

Tabelle 6: Verwendete Prozessparameter und Rahmenbedingungen.

Schichtdicke d_s	0,02 mm
Hatch h M100	0,04 mm
Hatch h SLM 280 HL	0,07 mm
Verhältnis Laserfokus/Hatch	1
Belichtungsstrategie	67° rotierte x-y-Belichtung
Konturbelichtung	Keine
Schutzgas	Argon

Die Anlage wurde im Rahmen dieser Dissertation durch ein Quotientenpyrometer ergänzt. Dessen Integration und die Ermittlung der Bandemissivitäten wird im Folgenden beschrieben.

4 Experimentelle Methoden

4.3 Prozessanalytik

4.3.1 Temperaturmessung – Quotientenpyrometrie

Zur berührungslosen Temperaturmessung an der Oberfläche wurde das Highspeed-Quotientenpyrometer Metis H322 der Firma Sensortherm genutzt. Das Gerät ermöglicht die Temperaturmessung zwischen 400 und 1200 °C. Die minimale Einstellzeit des Pyrometers beträgt $t_{90} < 80 \mu\text{s}$ bei einer Erfassungszeit von $40 \mu\text{s}$. Die zwei Kanäle des Pyrometers messen in den Wellenlängenintervallen von $1,45 \mu\text{m} < \lambda_{b,K1} < 1,65 \mu\text{m}$ (Kanal 1) und $1,65 \mu\text{m} < \lambda_{b,K2} < 1,8 \mu\text{m}$ (Kanal 2). Daraus ergibt sich eine effektive Wellenlänge der beiden Kanäle gemäß Formel 32 zu $\lambda_{eff,K1} \approx 1,55 \mu\text{m}$ und $\lambda_{eff,K2} \approx 1,725 \mu\text{m}$.

$$\lambda_{eff,K_i} \approx 0,5 * (\lambda_{o,K_i} + \lambda_{u,K_i}) \quad \text{Formel 32}$$

Die Signalstärke ergibt sich in Abhängigkeit von der Temperatur basierend auf dem Planck'schen Strahlungsgesetz zu (siehe Abschnitt 2.4):

$$I_{Quotient}(T_M) = \frac{\varepsilon_{b,2} * \lambda_{eff,K1}^5}{\varepsilon_{b,1} * \lambda_{eff,K2}^5} * e^{\frac{C_2}{\lambda_{V,eff} * T_M}} \quad \text{Formel 33}$$

Die Bestimmung der spektralen Bandemissivitäten $\varepsilon_{i,B}$ der Kanäle und des Emissivitätsverhältnisses $\varepsilon_{2,B}/\varepsilon_{1,B}$ erfolgt anhand eines Hohlraumstrahlers.

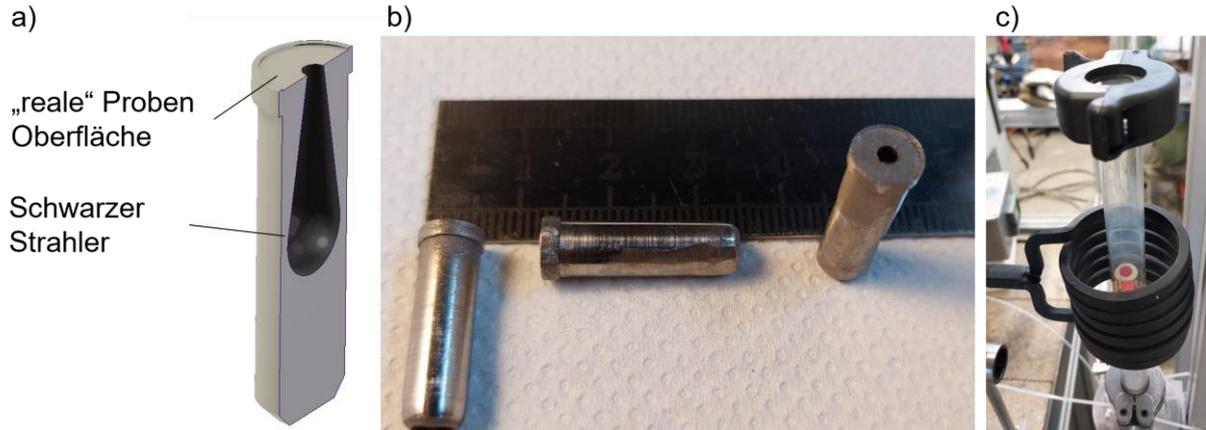


Abbildung 16 : a) CAD-Geometrie, Proben und Messaufbau zur Bestimmung der temperaturabhängigen spektralen Bandemissivitäten; b) PBF-LB/M-gefertigte Proben aus AMZ4; c) Versuchsaufbau zur induktiven Erwärmung der Proben unter Schutzgas.

Der Hohlraumstrahler wird dabei additiv im PBF-LB/M-Verfahren aus dem zu untersuchenden Material gefertigt. Die zylindrischen Probekörper sind in Abbildung 16 a) dargestellt. Im Probeninneren ist ein sphärischer Hohlraum mit konischer Austrittsbohrung integriert. Die planare Oberfläche wird als Messfläche zur Ermittlung der Strahlungseigenschaften einer charakteristischen PBF-LB/M-Oberfläche genutzt.

4.3 Prozessanalytik

Die Probekörper werden in einem Al_2O_3 -Tiegel unter Schutzgasatmosphäre induktiv erhitzt. Die resultierenden Bandemissivitäten werden über den Abgleich der ‚realen‘ Oberfläche mit der Schwarzen Strahlung aus der Kavität errechnet (Abbildung 17).

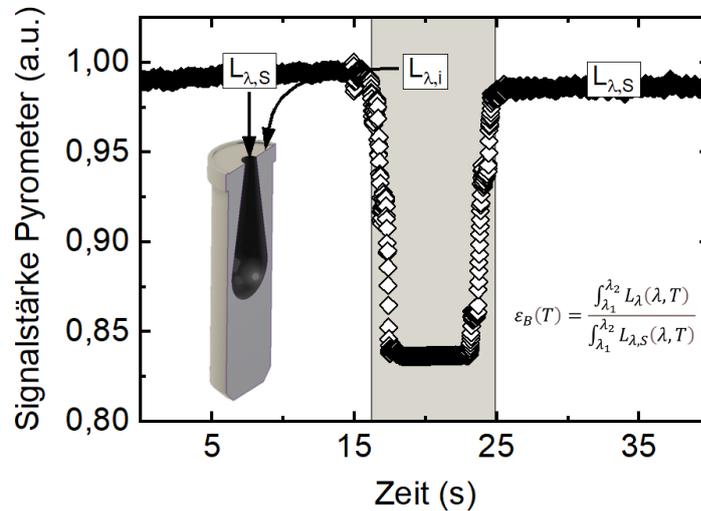


Abbildung 17: Exemplarische Darstellung der Datenauswertung für die Bestimmung der temperaturabhängigen Bandemissivitäten $\epsilon_{B,i}$ anhand eines Schwarzkörperabgleichs.

Integration des Pyrometers

Die Integration des Pyrometers in die SLM 280 HL der Firma SLM Solutions erfolgte *off-axis*. Abbildung 18 a) zeigt den Bauraum der Anlage. Zwei bildgestützte Prozessüberwachungsschnittstellen an der Prozesskammerdecke sind als möglicher Zugang für die Pyrometeroptik geeignet. In Position 1 ist die Kamera zur ‚Layer-Control-Überwachung‘ hinter einem Schutzglas montiert und überwacht und archiviert die Beschichtung und die Belichtungsvorgänge. Position 2 dient im Originalzustand der optischen Prozessüberwachung mittels Live-Videoübertragung. Die Pyrometerintegration erfolgte an Position 2, um perspektivisch eine Kopplung mit dem ‚Layer Control‘ zu ermöglichen. Die Optik wird über eine additiv gefertigte Halterung aus 316L in einem Winkel von 30° und einem Abstand von ~ 250 mm fixiert (Abbildung 18 b). Der Messpunkt visiert das Zentrum des Baufeldes (siehe Abbildung 18 c). Das Messsystem ist ausgestattet mit einem $100\text{-}\mu\text{m}$ -Glasfaser-Lichtleiter und einer OQ30-Optik (Firma Sensortherm). Bei einem Arbeitsabstand von 250 mm ergibt sich anhand der Abbildungseigenschaften der Optik-Lichtleiter-Konfiguration ein minimaler Messfleckdurchmesser von $250\text{ }\mu\text{m}$. Bedingt durch achromatische Fehler und Positionierungsungenauigkeiten wurde im Rahmen dieser Arbeit ein effektiver Messfleckdurchmesser von 300 bis $400\text{ }\mu\text{m}$ umgesetzt. Die Bestimmung der Messfleckgröße erfolgte nach Einbau anhand eines USB-Digitalmikroskops des Typs ‚HESYTOP 1080P HD‘.

4 Experimentelle Methoden

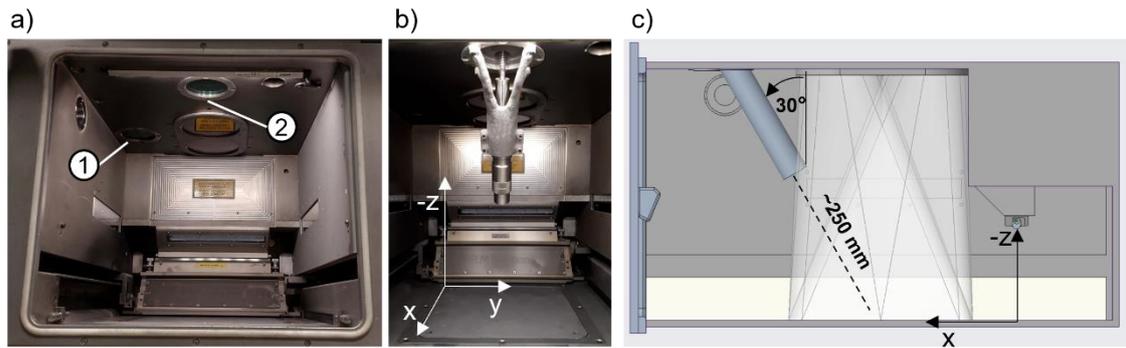


Abbildung 18: a) Bauraum der SLM 280 HL mit Markierungen möglicher Zugänge für die Pyrometeroptik; b) resultierende Einbausituation der Pyrometeroptik mit additiv gefertigtem Halter; c) geometrische Rahmenbedingungen der Einbausituation.

Zum Ausgleich möglicher Montageungenauigkeiten wurden im Vorfeld an jede Messung Leermessungen der Laser-Material-Interaktion mit der Substratplatte ohne Pulver durchgeführt. Unter der Annahme, dass zwischen aufeinanderfolgenden Vektoren keine Wärme akkumuliert wird, kann anhand des Abstands und der Intensität der gemessenen Signale eine Ausrichtung zwischen Belichtungskoordinaten und Messfleck erfolgen. Dazu wird die Repetitionszeit Δt_r zwischen den Signalspitzen zweier Vektoren betrachtet.

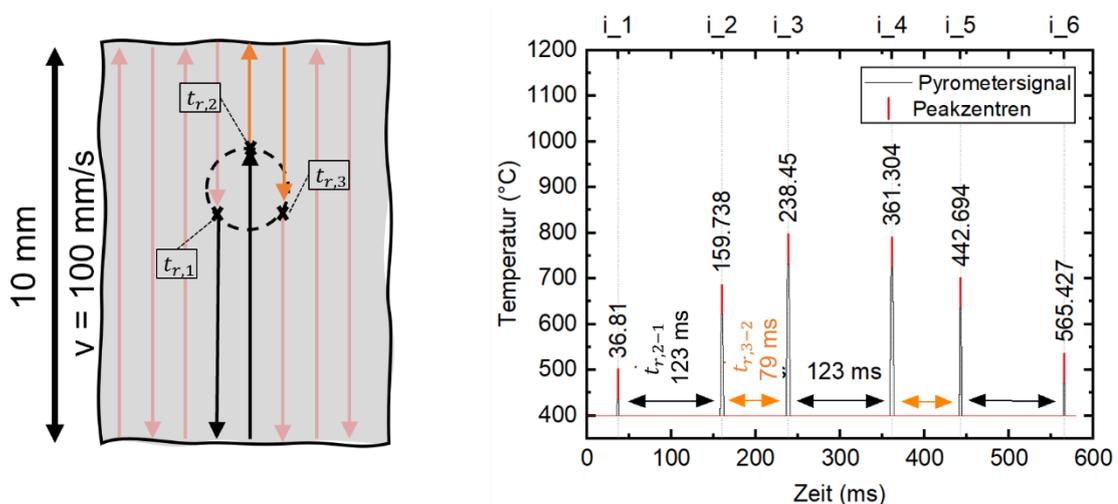


Abbildung 19: Exemplarische Darstellung der Messfeld-Vektor-Harmonisierung über Scanvektorlänge und -position bzw. die resultierende Repetitionszeit t_r .

Bei einer Verfahrensgeschwindigkeit v von 100 mm/s ist bei einer Vektorlänge von 10 mm eine nominelle Repetitionszeit von $\Delta t_r = 100 \text{ ms}$ zuzüglich Sprungzeiten von $\sim 20 \text{ ms}$ zu erwarten. Zur Synchronisation des Messflecks mit der Belichtungsfläche wird daher die Repetitionszeit zwischen drei Vektoren über die Bauteilposition im Baufeld harmonisiert. Der Vorgang wird für eine Belichtung in x- und y-Richtung wiederholt, um eine reproduzierbare Messposition zwischen verschiedenen Messreihen zu erreichen.

Datenaufbereitung

Die Datenaufbereitung wird nachfolgend für einen exemplarischen Datensatz beschrieben. Rohdaten einer Belichtung auf eine Vit101-Probenoberfläche ohne vorherigen Pulverauftrag mit 80 W und einer Scangeschwindigkeit von 800 mm/s sind in Abbildung 20 a) dargestellt.

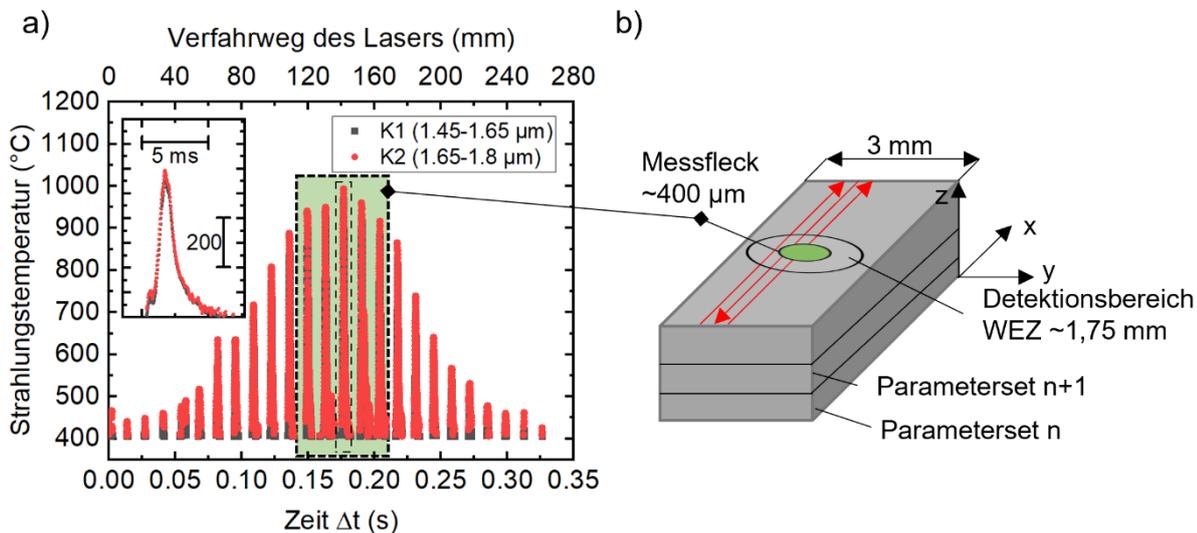


Abbildung 20: a) Pyrometerrohdaten für K1 und K2 anhand einer Belichtung von Vit101 ohne Pulver. Laserleistung von 80 W und 800 mm/s. Ergänzend ist im oberen y-Achsentitel der Verfahrensweg des Lasers innerhalb des Zeitintervalls unter Vernachlässigung von Skywriting und Sprungzeiten angegeben. b) Schematische Darstellung der Scanstrategie und des Verfahrensweges in Bezug zum Messfleck.

Aufgetragen ist die Strahlungstemperatur der Kanäle K1 und K2 über die Belichtungszeit innerhalb einer Schicht. Ergänzend dazu sind in Abbildung 20 b) die Probengeometrie, die Messfleckposition und die Vektoranordnung veranschaulicht. Den Rohdaten liegt die Annahme einer Bandstrahlungsemissivität von $\varepsilon_{B,1} = \varepsilon_{B,2} = 1$ und ein Füllgrad des Messflecks von 100 % zugrunde. Die Korrektur der Strahlungstemperatur anhand der ermittelten Emissivitätswerte erfolgt später in diesem Abschnitt. Von 43 Vektoren auf der Probenoberfläche werden für den dargestellten Parametersatz 25 detektiert. Diese werden durch einzelne Signalspitzen mit linearem Anstieg und exponentiellem Temperaturabfall beschrieben (Inset Abbildung 20 a). Bei einer Messfleckgröße von $400 \mu\text{m}$ und einem Hatchabstand von $70 \mu\text{m}$ leitet sich ab, dass 5–6 Vektoren den Messfleck direkt durchlaufen. Die übrigen 20 Messspitzen repräsentieren entsprechend Strahlung aus der WEZ des Messflecks. Daraus leitet sich für den untersuchten Hatchabstand von $0,07 \text{ mm}$ ein Detektionsbereich von $1,75 \text{ mm}$ in y-Richtung ab (senkrecht zur Verfahrerrichtung der Vektoren). Mit abnehmendem y-Abstand zum Messfleck steigt die Signalstärke der jeweiligen Peaks sukzessive an und erreicht ihr Maximum, wenn der Vektor den Spotmittelpunkt passiert. Analog dazu nehmen die Signalspitzen mit zunehmendem Abstand wieder ab. Individuelle Temperaturspitzen zeigen einen sprunghaften linearen Anstieg der Strahlungstemperatur bis zu einem spitzen Intensitätsmaximum und danach eine exponentiell

4 Experimentelle Methoden

abfallende Abkühlkurve. Zwischen den einzelnen Vektoren fällt das Signal bei Belichtung ohne Pulvermaterial unter die Detektionsgrenze.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 21 a) das Messsignal einer Belichtung der Pulveroberfläche dargestellt. Hier kommt es zu einem verstärkten Rauschen bzw. zu Artefakten, die keiner Schmelzbahn zuzuordnen sind. Insbesondere Signalspitzen, die nicht mit der Bewegung des Schmelzbades oder des Lasers korrelieren, lassen auf Spritzerbildung schließen. Im Folgenden wird davon ausgegangen, dass solche Messartefakte keinen Beitrag zu einer möglichen Kristallisation der Proben leisten. Da es sich hierbei um stochastisch verteilte Ereignisse während der Belichtung handelt, wird das Signal zur Steigerung der Datenintegrität jeweils über zehn Schichten gemittelt. Dabei kommt es zu einer konstruktiven Verstärkung der Signalspitzen bei gleichzeitiger Dämpfung der Störsignale (siehe Abbildung 21 a) und b)).

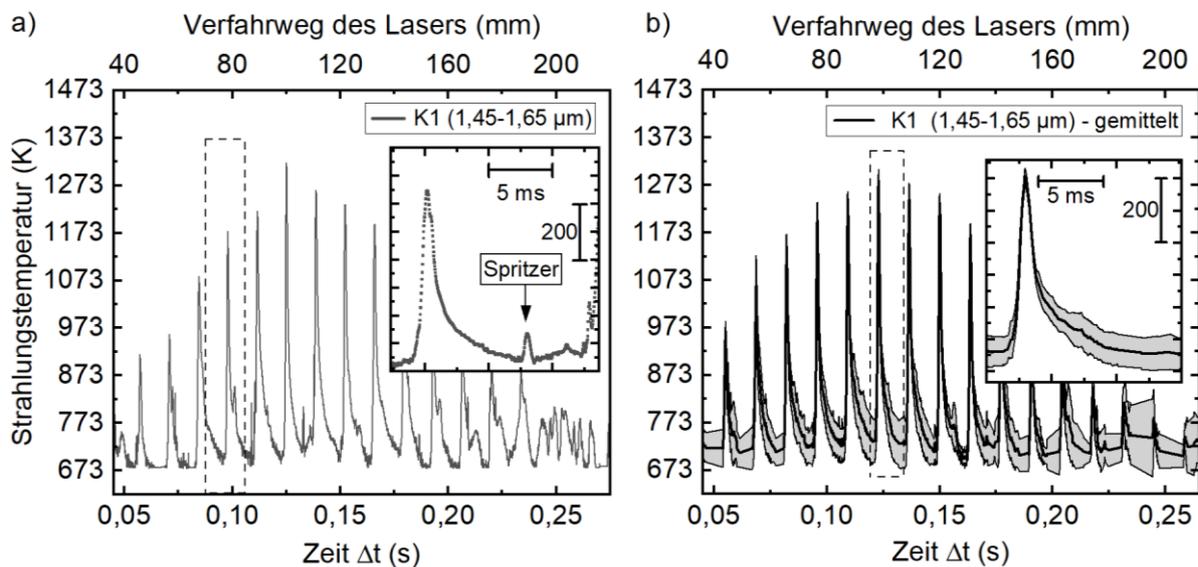


Abbildung 21: a) Exemplarische Darstellung der Pyrometerrohdaten einer individuellen Schicht. b) Gemittelte Rohdaten des Messkanals K1; die resultierende Standardabweichung ist grau hinterlegt.

Die in Abbildung 21 b) dargestellten Signalverläufe zeigen eine zunehmende Standardabweichung mit abnehmender Temperatur. Im Bereich der Strahlungstemperaturmaxima prägen sich Standardabweichungen von ± 20 K aus. Bei abnehmender Signalstärke steigt die Standardabweichung auf ± 50 K an.

Wie in Abschnitt 2.4 beschrieben, hängen die gemessenen Strahlungstemperaturen einzelner Kanäle unter anderem vom Füllgrad des Messflecks und der temperaturabhängigen Emissivität ab. Die Quotiententemperatur hingegen ist weitestgehend unabhängig gegenüber Schmauch, reduziertem Füllgrad und temperaturabhängigen Bandemissivitäten [155]. Folglich wird die Quotiententemperatur aus beiden Kanälen ermittelt. Das Emissivitätsverhältnis wird anhand der ermittelten Bandemissivitäten gebildet.

4.3 Prozessanalytik

Abbildung 22 a) stellt exemplarisch für den zentralen Peak der gemittelten Kanaltemperaturen der bereits beschriebenen Datensätze die resultierende Quotiententemperatur dar. Im Vergleich zu den einzelnen Kanälen zeigt sich eine gesteigerte Spitzentemperatur, die mit 1502 K etwa 345 K über der Liquidustemperatur des untersuchten Vit101 von 1160 K liegt. Das sich ausprägende Plateau erstreckt sich über ein Zeitintervall von $\sim 0,5$ ms. Bei einer Scangeschwindigkeit von 800 mm/s entspricht dies einem Verfahrensweg des Lasers von 480 μm . Das Messignal reproduziert damit die Größenordnung des eingemessenen Messflecks im Rahmen der Ablesegenauigkeit. Für niedrige Temperaturen nimmt das Signal-Rausch-Verhältnis der Quotiententemperatur deutlich zu. Für den unteren Messbereich werden daher die Kanaltemperaturen entsprechend der ermittelten Bandemissivitäten korrigiert (siehe Abbildung 22 b).

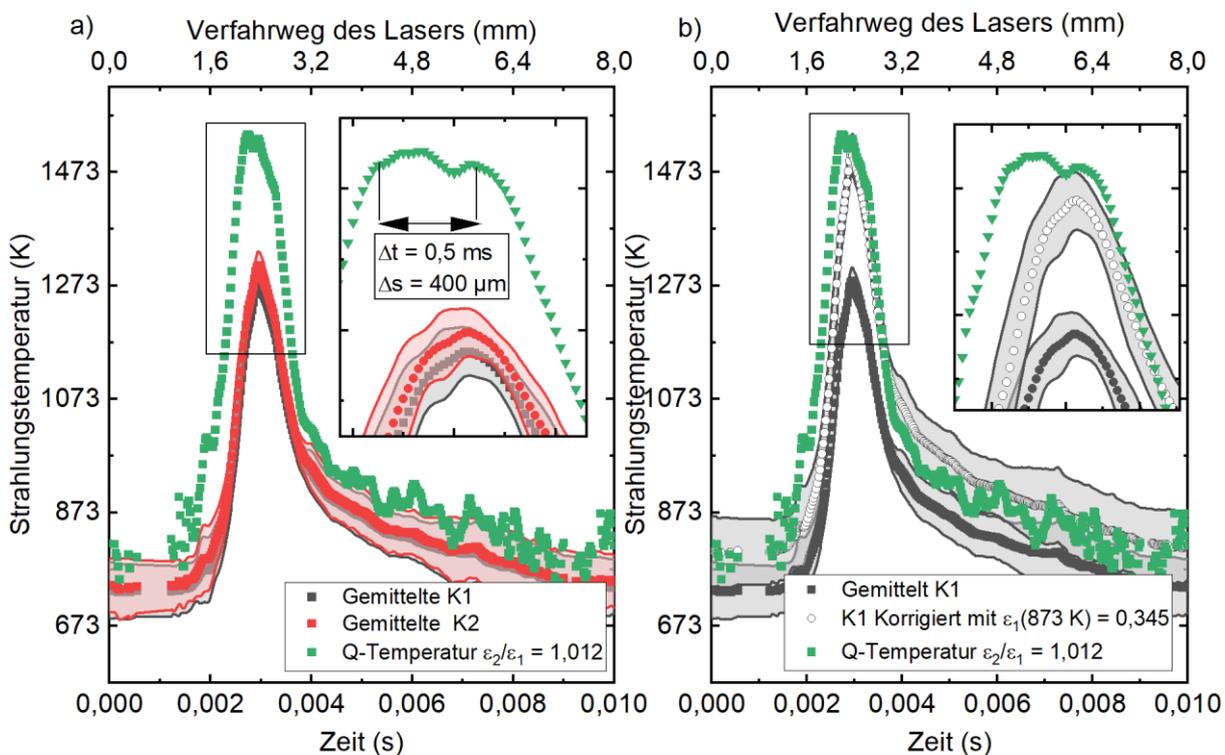


Abbildung 22: a) Exemplarische Darstellung der resultierenden Quotiententemperatur aus den einzelnen Kanaltemperaturen K1 und K2 unter der Annahme eines Emissionsgradverhältnisses von $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 1,012$. b) Darstellung der Einzelkanalkorrektur von K1 durch Annahme einer Bandemissivität von $\varepsilon_1 = 0,345$. Die Belichtung erfolgte mit 80 W und 800 mm/s bei einer Schichtdicke von 40 μm .

Basierend auf der beschriebenen Datenaufbereitung wird die entwickelte Methodik für die Analyse der Zeit-Temperatur-Zyklen bei unterschiedlichen Prozessbedingungen in Abschnitt 5.3.2 betrachtet.

4.3.2 Bestimmung der kalorimetrischen Energieeinkopplung

Abbildung 23 stellt den Versuchsaufbau zur Messung der Energieeinkopplung nach [84] dar. Die Versuche wurden an der SLM 280 HL durchgeführt. Dazu wurde eine in Kalziumsilikat eingebettete Substratplatte mit 10 mm Durchmesser (Ti6Al4V) verwendet. Die Wärmeabfuhr

4 Experimentelle Methoden

durch das Plättchen wird anhand eines Typ-K-Thermoelements gemessen und mit einem WebDAQ 316 in einer Frequenz von 75 Hz aufgezeichnet. Eine ausführliche Beschreibung des Versuchsaufbaus ist in [156] beschrieben. Die Berechnung der Absorption erfolgt gemäß Formel 34 [77,89]:

$$\alpha_{res} = \frac{\dot{Q}_{aus}}{\dot{Q}_{ein}} = \frac{\int_{T_0}^{T_1} m C_p dT}{P t_{layer}} \quad \text{Formel 34}$$

Die Masse m entspricht der Summe des aufgeschmolzenen Pulvermaterials und der Substratplatte. Als Wärmekapazität C_p für das Titansubstrat wird 522 J/kg K [157] angenommen. Für AMZ4 und Vit101 wurden $353,4 \text{ J/kg K}$ [158] und $422,6 \text{ J/kg K}$ [150] verwendet (siehe Tabelle 3 in Abschnitt 4.1).

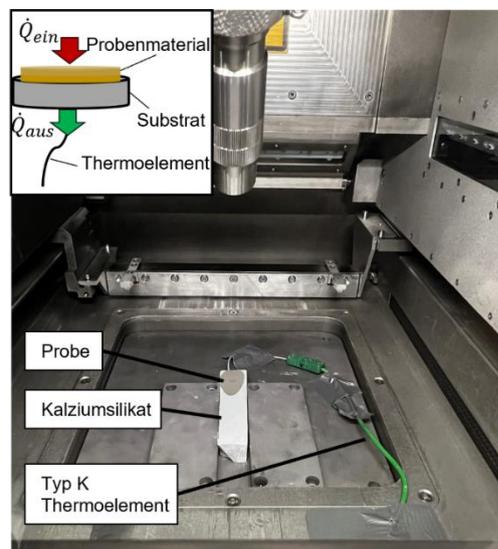


Abbildung 23: Messaufbau zur Bestimmung des Energieeinkopplungsgrads in der am Lehrstuhl Fertigungstechnik vorhandenen SLM 280 HL.

4.4 Probenanalyse

4.4.1 Untersuchung der Fließeigenschaften

Die quantitative Bewertung der Fließeigenschaften erfolgte auf Basis des ‚Avalanching-Prinzips‘ (Lawinenbildung). Im Allgemeinen bestehen derartige Messaufbauten aus einer rotierenden transparenten Trommel, die mit einer definierten Pulvermenge gefüllt ist, sowie einer Kamera und einer Lichtquelle. Während der Messung wird die pulverfreie Oberfläche von der Pulverquerschnittsfläche differenziert und somit die Lawinenbildung analysiert. Eine aussagekräftige Beurteilung des Fließverhaltens ermöglichen die Messwerte des Böschungswinkels α_P (‚Avalanche Angle‘) und die Fraktalanalyse der Oberfläche Ψ_P (‚Surface Fractal‘). Der Böschungswinkel beschreibt den Winkel der Oberfläche beim Aufbrechen der Lawine. Das Oberflächenfraktal ist definiert als das Verhältnis der realen zur minimalen Wegstrecke entlang der Lawinenoberfläche. Der Wert stellt damit ein Maß für die Regel- bzw. Unregelmäßigkeit der Pulveroberfläche dar. [159] Nach Spierings gelten Pulver

4.4 Probenanalyse

mit einem Böschungswinkel von $\alpha_p < 45^\circ$ und einer Fraktalanalyse von $\Psi_p \leq 5$ als ausreichend fließfähig [160]. Die Untersuchungen der Fließeigenschaften der Pulvercharge A erfolgten mit einem Revolution Powder Analyzer (RPA) der Firma Mercury Scientific Inc. Für die Messungen wurde eine Trommel mit einem Durchmesser von 100 mm verwendet und mit einem Volumen von 100 ml Pulver gefüllt. Messungen wurden anhand der in Tabelle 7 genannten Einstellungen durchgeführt.

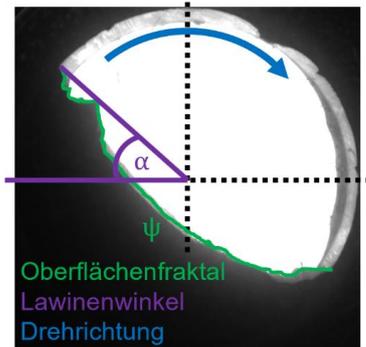


Tabelle 7: Einstellungen zur Pulveranalyse des Revolution Powder Analyzer.

Parameter	Wert
Rotation Rate (rpm)	2
Shutter Speed (ms)	8
Gain (dB)	15

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Messmethode und ausgewählter Messgrößen des Revolution Powder Analyzer [160].

4.4.2 Metallographische Probenpräparation und Lichtmikroskopie

Zur optischen Analyse der strukturellen Beschaffenheit insbesondere in Bezug auf die Entstehung von Porosität, Rissen und kristallinen Phasen wurden metallographische Schriffe angefertigt. Die Probenpräparation erfolgte an den Gerätschaften des Lehrstuhls für Werkstofftechnik der Universität Duisburg-Essen und ist in Abbildung 25 zusammengefasst. Die Präparationsschritte umfassen das Trennen, Einbetten, Schleifen und Polieren der Proben. Wenn nicht anders beschrieben, wurden die Proben längs, entlang der Aufbaurichtung, getrennt (siehe Abbildung 25 b), um mögliche Variationen der Strukturen entlang der Bauhöhe erfassen zu können.

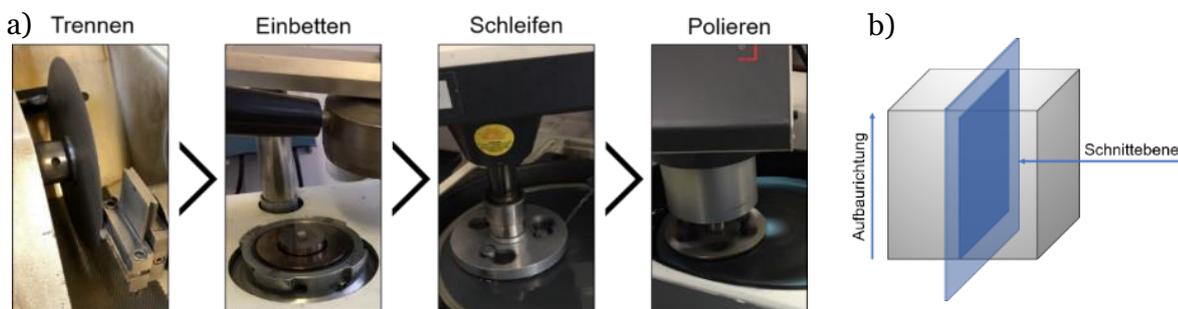


Abbildung 25: a) Bearbeitungsschritte der metallographischen Probenpräparation; b) schematische Darstellung eines Probekörpers mit abgebildeter Schnittebene.

Der Trenn- und Schleifvorgang erfolgt wassergekühlt, um thermische Einflüsse auf die Probe zu minimieren. Eine Nasstrennmaschine der Firma Struers vom Typ Accutom 50 wurde für die Vorbereitung der Probekörper genutzt. Das Einbetten erfolgte über das

4 Experimentelle Methoden

Warmeinbettverfahren mit einer Einbettpresse der Firma Buehler vom Typ Simplimet 1000. Als Kunststoffgranulat diente Technotherm 3000 von Heraeus Kulzer. Das Schleifen der Proben erfolgte mit einem Ecomet-4-Schleifautomaten der Firma Buehler mit SiC-Schleifpapier (Körnung 220, 500, 800 und 1200). Die Bearbeitung der Proben wurde im Gegenlauf bei eingeschaltetem Kühlwasser durchgeführt. Die Politur erfolgte mit einem RotoForce-4-Polierautomaten der Firma Struers. Als Poliertücher wurde in der 6- μm -Polierstufe aus Satin gewebte Naturseide (MD-Dac) und im 1- μm -Bearbeitungsschritt kurzflorige Kunstseide (MD-Nap) verwendet. Das Polieren erfolgte mit Diamantensuspensionen als Abrasivstoff und einem alkoholhaltigen Kühlschmierstoff DP-Lubricant Blue zur Vermeidung eines Wärmeeintrags. Die jeweiligen Parameter sind in den Tabellen 1–3 des Anhangs aufgelistet.

Die Analyse der Defektausprägung in den hergestellten PBF-LB/M-Proben erfolgte mittels Lichtmikroskopie. Dazu wurde ein BX51M der Firma Olympus verwendet. Die optische Dichte wurde mittels der Software Stream Essentials von Olympus ausgewertet. Das Reflexionsvermögen metallischer Werkstoffe im polierten Zustand kann je nach kristallographischer Orientierung variieren. Eine geeignete Kontrastierung kann somit unterschiedliche Phasenbestandteile sichtbar machen. Unterschieden wird zwischen chemischen, optischen und physikalischen Kontrastierungsverfahren [161]. Im Rahmen dieser Untersuchungen wurde die optische Kontrastierung angewendet. Die Reduzierung der Helligkeit und des Gammawertes bei gleichzeitiger Erhöhung des Kontrastes begünstigt die optische Unterscheidung amorpher und kristalliner Phasen.

4.4.3 Analyse der (Teil)-Kristallinität

Die Methode der Röntgendiffraktometrie ermöglicht es, anhand der Röntgenbeugung eines monochromatischen Röntgenstrahls qualitative und quantitative Aussagen bezüglich der Phasen- und Gitterstruktur metallischer Körper zu treffen. Die Strahlung wird gemäß der Bragg-Gleichung an den interferenzfähigen Netzebenen der Kristalle gebeugt. Die Intensität des gebeugten Röntgenstrahls wird detektiert und als Funktion des Beugungswinkels 2θ gemessen. Der nichtkristalline Charakter metallischer Gläser führt – anstatt zu konstruktiver Verstärkung an kristallinen Netzebenen – zu einer diffusen Streuung der Röntgenstrahlen. Das so entstehende ‚amorphe Halo‘ spiegelt den mittleren Atomabstand der Legierungselemente wider. Die röntgendiffraktometrischen Untersuchungen ausgewählter Proben wurden an einem mit Cu-Röhren ausgestatteten X'Pert Pro MPD der Firma Panalytical am Lehrstuhl für metallische Werkstoffe (LMW) der Universität des Saarlandes und am Lehrstuhl für Nanopartikelprozesstechnik (NPPT) der Universität Duisburg-Essen durchgeführt.

Weiterhin wird der Kristallinitätsgrad im Rahmen dieser Arbeit anhand der Kristallisationsenthalpie der Probekörper evaluiert. Dazu werden DSC-Messungen an einem DSC 1 der Firma Mettler Toledo mit Aluminiumtiegel und einer konstanten Aufheizrate von

4.4 Probenanalyse

20 K/min (wenn nicht anders gekennzeichnet) bis zu einer Temperatur von 580 °C durchgeführt. Als Inertgas wurde Argon (99,998 %) verwendet. Einzelne Messungen wurden an einem Perkin Elmer Diamond DSC durchgeführt und vom LMW bereitgestellt.

4.4.4 Messung der Wärmeleitfähigkeit

Wärmeleitfähigkeit wurde anhand von ‚Laser-Flash‘-Messungen am Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik an der Universität Duisburg-Essen durchgeführt. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit κ erfolgte anhand von zwei Messläufen pro Probe. Von Raumtemperatur bis 1073 K wird in 50-K-Schritten. Als Probenmaterial wurden PBF-LB/M-gefertigte Scheiben mit einem Durchmesser von 12,8 mm und einer Dicke von 3,2 mm verwendet. Die Probekörper wurden für die Messungen mit Graphit Spray der Firma Kontakt Chemie eingesprüht welche die Absorption α und Emissivität ε der Probenoberfläche für die Messung auf ~ 1 steigert.

4.4.5 Härteprüfung nach Vickers

Wenn nicht anders deklariert, wurden Härteprüfungen nach Vickers (DIN EN ISO 6507) an einer Zwick Roell mit der Typenbezeichnung 3212 durchgeführt. Die Versuche wurden mit einer Prüfkraft von 98,07 N und einer Einwirkdauer von 12 s durchgeführt. Zur Vermessung der Härteeindrücke und Berechnung der Härte wurde die Software testXpert verwendet.

4.4.6 Biegefestigkeit

Die Biegefestigkeit der untersuchten Materialien wurde mittels 3-Punkt-Biegung (3PB) an einem Shimadzu-Testsystem des LMW Saarbrücken ermittelt. Die Spannung σ_f in der 3PB wird gemäß Formel 35 ermittelt, mit F als Prüfkraft, L als Abstand zwischen den Auflagepunkten, h als Probenhöhe und I als Trägheitsmoment. Die Dehnung ε_f wird gemäß Formel 36 anhand des Stempelweges D, h und L ermittelt.

$$\sigma_f = \frac{F L h}{8 I} \quad \text{Formel 35}$$

$$\varepsilon_f = \frac{6 D h}{L^2} \quad \text{Formel 36}$$

Der Abstand zwischen den Auflagepunkten L beträgt in allen Versuchen 20 mm. Die Probenoberflächen wurden vor der Testung geschliffen. Die Belastungsgeschwindigkeit beträgt 0,2 mm/min.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1 Verarbeitung von $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$ im PBF-LB/M-Verfahren

5.1.1 Pulvermorphologie und Fließfähigkeit

Die Grundlage für die reproduzierbare Herstellung von PBF-LB/M-Bauteilen ist die hinreichende Fließfähigkeit des Pulvers. Zur Evaluation des Einflusses ausgewählter Pulvercharakteristika auf die Verarbeitbarkeit wurden im Rahmen dieser Arbeit drei verschiedene PSDs der Zr-basierten Legierung AMZ4 gemäß Tabelle 8 untersucht.

Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Partikelgrößenverteilungen der AMZ4-Derivate.

Bezeichnung	Partikelgrößenverteilung (μm)	D_{10} (μm)	D_{50} (μm)	D_{90} (μm)
AMZ4-C1	10–63	31,5	50,0	64,4
AMZ4-C2 bis AMZ4-C4	10–45	10,1	23,65	47,2
AMZ4-G1	45–100	40,0	61,0	90,1

Charge 1 (AMZ4-C1) weist eine PSD von 10 bis 63 μm mit einem D_{50} von 50 μm auf. Die Chargen C2–C4 liegen in einer PSD von 10 bis 45 μm vor. Die drei Derivate unterscheiden sich in ihrem Sauerstoffgehalt, dessen Einfluss in nachfolgenden Abschnitten aufgegriffen wird. AMZ4-G1 weist für das PBF-LB/M-Verfahren vergleichsweise grobe Partikel mit einer Verteilung von 45 bis 100 μm auf. Exemplarische Aufnahmen des Anlieferungszustands der Pulver sind in Abbildung 26 dargestellt. Zugehörige Messungen der PSDs hinsichtlich ihrer Verteilungssumme und -dichte können Anhang A bis Anhang D entnommen werden.

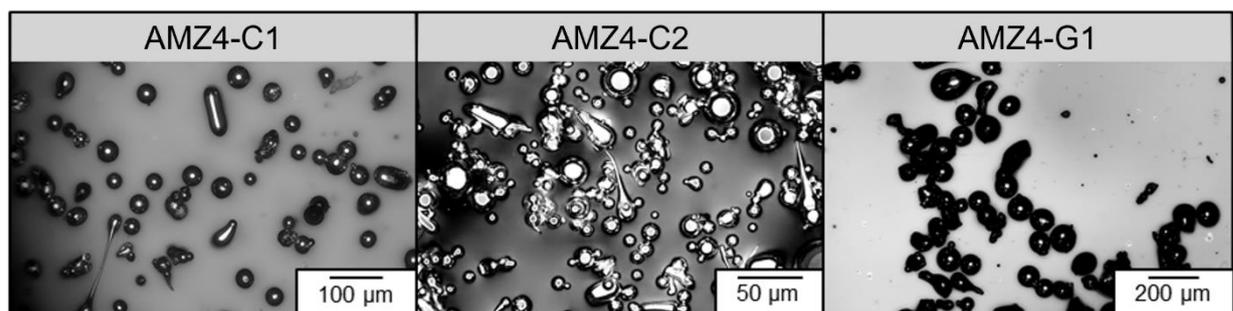


Abbildung 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der drei initialen Partikelgrößenverteilungen des untersuchten AMZ4 – $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$.

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen überwiegend sphärische Partikel mit vereinzelten Abweichungen zu einer fadenförmig elongierten Form. Die Ursache der Formabweichung kann aus der hohen Schmelzviskosität von AMZ4 in Kombination mit dem kurzen Erstarrungsintervall während der Verdüsung abgeleitet werden [162]. Die transiente Abkühlung der jeweiligen Schmelztropfen ist, insbesondere bei kleineren Partikeln, nicht ausreichend, um eine sphärische Form während der Zerstäubung einzunehmen.

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

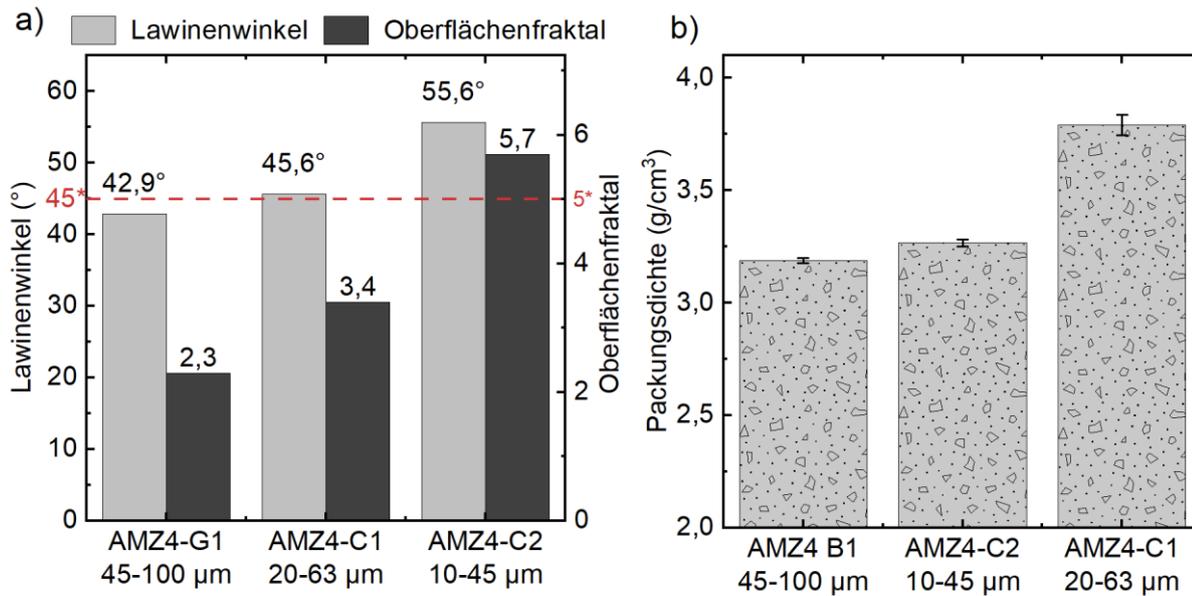


Abbildung 27: a) Oberflächenfraktal und Lawinenwinkel der untersuchten Fraktionen. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Grenzwerte zur prozesssicheren Fließfähigkeit nach Spierings [160]. b) Absolute und relative Packungsdichte der untersuchten AMZ4-Pulverderivate.

Die Fließfähigkeit der untersuchten Pulver ist in Abbildung 27 a) dargestellt. Die Fraktionierung von 10 bis 45 µm zeigt in ihrem Ausgangszustand einen Lawinenwinkel von 59,22° und ein Oberflächenfraktal von 5,4. Die eingeschränkte Fließfähigkeit führte dazu, dass die Fraktionierung von 10 bis 45 µm nicht durch die Beschichtereinheit der PBF-LB/M-Anlage M100 dosiert oder aufgetragen werden konnte. Wie in Abschnitt 2.2.1 beschrieben, hängt die Kohäsion metallischer Pulver für das PBF-LB/M-Verfahren in erster Linie von der Gewichtskraft und von interpartikulären Haftkräften ab. Die Gewichtskraft eines Partikels ist unter der Annahme einer sphärischen Morphologie definiert durch die Dichte ρ und den Partikeldurchmesser $2R$. Abbildung 28 a) veranschaulicht den approximierten Einfluss der Partikelgröße auf die Gewichtskraft von AMZ4. Hervorgehoben ist die nominell untere und obere Grenze der PSD mit 10 µm bzw. 45 µm Partikeldurchmesser. Gemäß Gleichung 10 steigt die Gewichtskraft mit der dritten Potenz in Abhängigkeit zum Durchmesser. Dementsprechend ergibt sich für einen 10-µm-Partikel eine Gewichtskraft von 0,3 nN und für einen 45-µm-Partikel eine Gewichtskraft von 25 nN. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 28 b) qualitativ die Größenordnung der VdW.-Kräfte für die beiden Partikelgrößen nach Formel 9 in Abhängigkeit zum Partikelabstand r . Den Daten geht die Annahme einer Hamaker-Konstante A von $1 \cdot 10^{-19}$ J und $45 \cdot 10^{-19}$ J (dargestellt als ‚Streuband‘) und äquivalenter Partikelradien $R_1 = R_2$ voraus. Für beide Partikelgrößen nehmen die VdW.-Kräfte exponentiell mit dem Partikelabstand ab. Wenngleich aufgrund der unbekanntenen Randbedingungen eine Bestimmung exakter VdW.-Kräfte nicht möglich ist, macht die Abschätzung deutlich, dass bei kleinen Partikelgrößen und geringen Abständen die VdW.-Kräfte die Gewichtskraft von 10 µm-Partikeln um ein Vielfaches übertreffen, was sich in der schlechten Fließfähigkeit von AMZ4-C2 bis -C4 widerspiegelt.

5 Ergebnisse und Diskussion

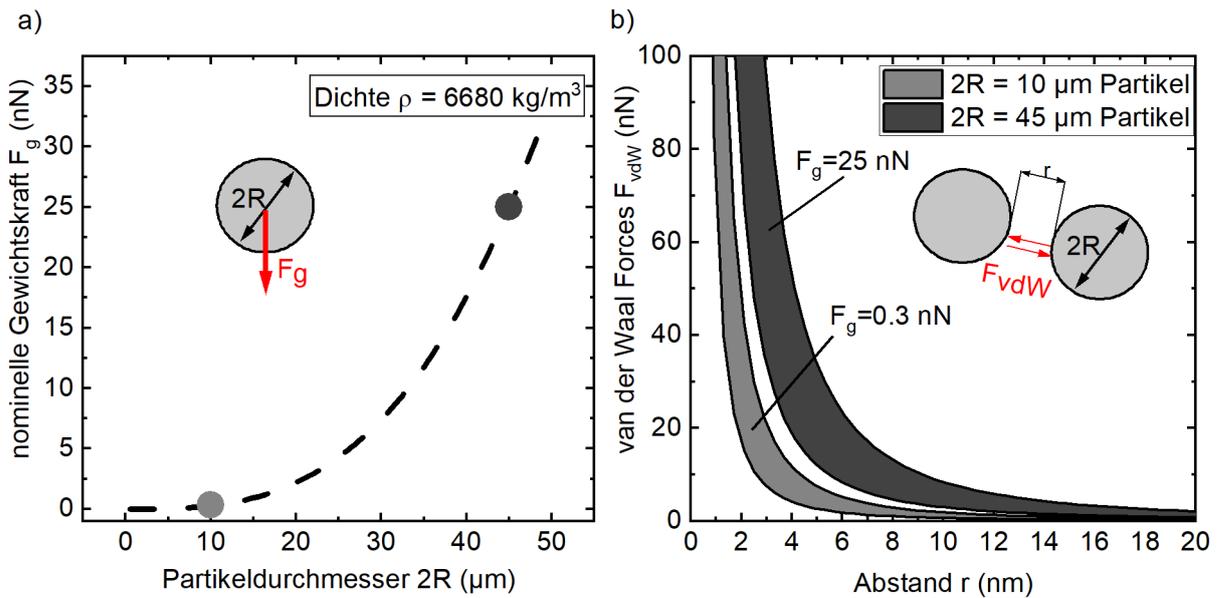


Abbildung 28: a) Nominelle Gewichtskraft in Abhängigkeit zum Partikeldurchmesser $2R$ unter der Annahme sphärischer AMZ4-Pulverpartikel mit der Dichte $\rho = 6680 \text{ kg/m}^3$. b) Abschätzung der VdW.-Kräfte zwischen zwei sphärischen Partikeln der Durchmesser $2R = 10 \mu\text{m}$ und $2R = 45 \mu\text{m}$ in Abhängigkeit zum interpartikulären Abstand r . Die schattierten Flächen stellen die Bandbreite der resultierenden Kraft in Bezug auf die angewendete Hamaker-Konstante von $A_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und $A_{\text{max}} = 45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ dar.

Um dennoch eine Verarbeitung aller Pulverderivate zu ermöglichen, wurden zwei Ansätze auf Basis der oben angenommenen Wirkmechanismen untersucht:

1. Erhöhung der in der Pulvermischung wirkenden Gewichtskräfte F_g durch Steigerung des mittleren Partikeldurchmessers,
2. Verringerung der VdW.-Kräfte durch Steigerung des interpartikulären Abstands mittels pyrogener Fließhilfsmittel (Aerosil 972®).

Steigerung des mittleren Partikeldurchmessers:

Zur Steigerung der Fließfähigkeit mittels Steigerung des mittleren Partikeldurchmessers wurde die grobkörnige Fraktion AMZ4-G1 (45–100 μm) mit AMZ4-C2 (10–45 μm) vermengt. Dabei wurden als Vorversuch 50 g der fließfähigen AMZ4-G1 sukzessive mit feinkörnigem AMZ4-C2 gemischt. Bei einem Mischungsverhältnis von 80:20 sind erste Anzeichen von Partikelagglomerationen makroskopisch erkennbar (siehe Abbildung 29 a). Darauf aufbauend wurden für den PBF-LB/M-Prozess verarbeitbare Pulvermengen mit einem C2-Finanteil von 20 % vorbereitet. Die Zunahme des Feinanteils ist quantitativ in der Verteilungssumme und Verteilungsdichte in Abbildung 29 b) dargestellt. Es ergibt sich für die Mischung ein D_{50} von 70 μm .

5.1 Verarbeitung von Zr59,3Cu28,8Al4,6Nb1,5 im PBF-LB/M-Verfahren

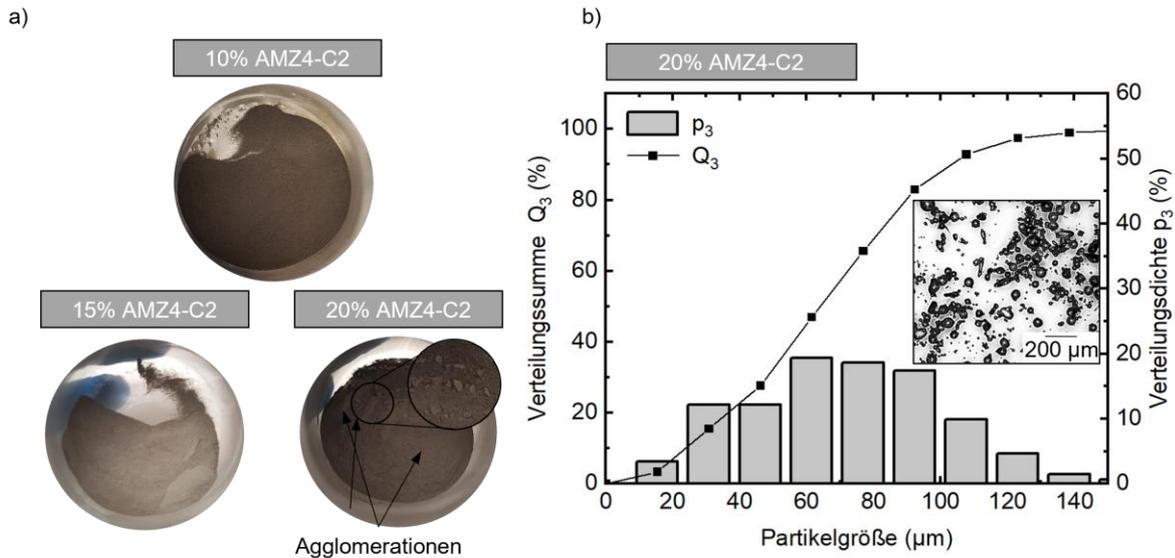


Abbildung 29: a) Makroskopische Aufnahmen der Pulvermischungen aus AMZ4-G1 mit unterschiedlichen Zugaben von AMZ4-C2. b) Resultierende Verteilungssumme und -dichte von AMZ4-G1 + 20 % AMZ4-C2, im weiteren Verlauf als AMZ4-B1 geführt.

Die 80:20-Mischung weist einen Lawinenwinkel α_L von $55,3^\circ \pm 0,8$ und ein Oberflächenfraktal ψ von $3,4 \pm 0,1$ auf. Basierend auf den von Spierings et al. in [160] definierten Fließfähigkeitskriterien für das PBF-LB/M-Verfahren ist ein Oberflächenfraktal $\psi_{\text{Grenz}} \leq 5$ und ein Lawinenwinkel $\alpha_{L,\text{Grenz}} \leq 45^\circ$ erforderlich für eine ausreichende Fließfähigkeit. Trotz Überschreitens des kritischen Lawinenwinkels zeigte die Mischung eine ausreichende Rakelfähigkeit und wurde folglich für die Verarbeitung im PBF-LB/M-Verfahren qualifiziert.

Steigerung der Fließfähigkeit durch nanoskalige Fließhilfe (Aerosil):

Der zweite Ansatz zur Steigerung der Fließfähigkeit thematisiert die Additivierung des feinkörnigen Pulvers mit einer pyrogenen SiO₂-Fließhilfe (Aerosil R972). Die Funktionsweise von Fließhilfen ist schematisch in Abbildung 30 a) dargestellt. Der durchschnittliche Durchmesser der SiO₂-Partikel beträgt 16 nm [163]. Eine Steigerung des interpartikulären Abstands in dieser Größenordnung lässt erwarten, dass vorherrschende VdW.-Kräfte weitestgehend negiert werden (siehe Abbildung 28 b). Karg et al. zeigen in [164], dass die Zugabe von 0,5 m.% SiO_x die Fließigenschaften nichtsphärischer Al-Si deutlich steigert. Die Autoren beobachteten dies anhand einer Steigerung der Plattformbedeckung nach Beschichtung von 75 % auf über 90 % in Folge der SiO_x-Addition.

Zur Evaluierung der notwendigen Menge wurde eine Initialmenge AMZ4-C2-Pulver sukzessive mit zunehmendem SiO₂ vermischt. Die Mischung erfolgte mittels Turbulamischer für je 30 min bei einer Drehzahl von 50 rpm. Das resultierende Fließverhalten ist anhand des Lawinenwinkels in Abbildung 30 a) über die zugegebene Menge an Fließhilfe in µg/g AMZ4 dargestellt. Mit einem initialen Lawinenwinkel von 59° sind makroskopische Agglomerationen

5 Ergebnisse und Diskussion

des Pulvers zu erkennen (siehe Abbildung 30 b), die sich in einer mangelhaften Fließfähigkeit widerspiegeln.

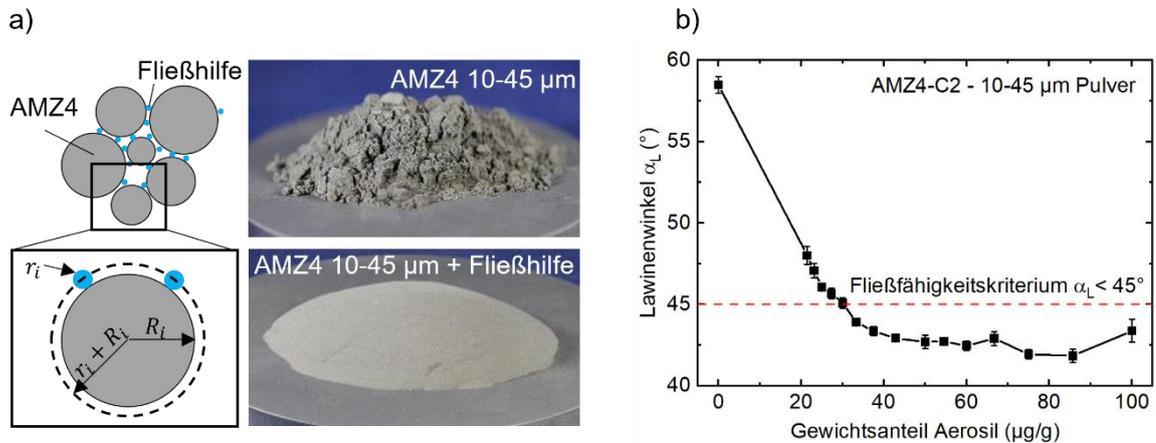


Abbildung 30: a) Schematische Wirkungsweise von Fließhilfen. Die SiO₂-Partikel lagern sich auf der Oberfläche der AMZ4-Trägerpartikel an und erhöhen den interpartikulären Abstand um den Durchmesser der SiO₂-Partikel und reduzieren damit die VdW.-Kräfte. b) Einfluss des Aerosil-Gehalts auf den mittels RPA gemessenen Lawinenwinkel α_L bei AMZ4-C2 mit einer Partikelgrößenverteilung von 10 bis 45 μm . Daten aus [165].

Mit steigender Zugabe nimmt der Lawinenwinkel rapide ab und erreicht bei einem Gewichtsanteil von 30 $\mu\text{g/g}$ das nach Spierings in [160] definierte Fließfähigkeitskriterium von $\alpha_L \leq 45$. Die weitere Zugabe verringert α_L bis etwa 42°. Auf Basis des Ergebnisses wurde eine Aerosil-R972-Zugabe von 30 $\mu\text{g/g}$ für Pulver der Fraktionierung 10–45 μm als geeignet zur Einstellung einer hinreichenden Fließfähigkeit abgeleitet.

5.1.2 Initiale Bestimmung eines Prozessfensters

Zur defektfreien Verarbeitung neuer Materialien ist, wie in Kapitel 2.2.5 beschrieben, die Ermittlung der material- und anlagenspezifischen Kernprozessparameter notwendig. Bei der Prozessierung metallischer Gläser ist neben Rissbildung, Gasporosität und unzureichendem Schmelzverbund auch die Kristallisation des Probenmaterials als möglicher Defekt zu berücksichtigen. Im ersten Schritt der Versuchsreihen wurden geeignete Parameterfenster für AMZ4-C1 anhand von Primitivgeometrien ermittelt. Dazu wurden Parameterstudien anhand von Würfeln mit einer Kantenlänge von 5 mm an der in Abschnitt 4.2 beschriebenen PBF-LB/M-Anlage EOS M100 durchgeführt.

Die Qualifizierung der Kernprozessparameter erfolgte zunächst anhand der Variation von Laserleistung P_L und Scangeschwindigkeit v_s . Weitere Parameter wurden gemäß Tabelle 6 in Abschnitt 4.2 konstant gehalten. Abbildung 31 a) Exemplarische Probenanordnung zur Parameterevaluation der Laserleistungen $P = 40 \text{ W}$ und $P = 50 \text{ W}$ für variierende Scangeschwindigkeiten; b) Längsschliff eines Dichtewürfels prozessiert mit einer Laserleistung von 50 W und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s. [166] zeigt einen exemplarischen Auszug der Parameterstudien. Dabei ist in (a) ein repräsentatives

5.1 Verarbeitung von Zr59,3Cu28,8Al4,6Nb1,5 im PBF-LB/M-Verfahren

Prozessergebnis und in (b) ein ausgewähltes Schliffbild, das zur Evaluation der relativen Dichte dient, abgebildet.

Ein Teil des untersuchten Prozessfensters musste aufgrund von Kollisionen der Proben mit der Beschichter Klinge von der Belichtung ausgeschlossen werden (Abbildung 31 a) Exemplarische Probenanordnung zur Parameterevaluation der Laserleistungen $P = 40 \text{ W}$ und $P = 50 \text{ W}$ für variierende Scangeschwindigkeiten; b) Längsschliff eines Dichtewürfels prozessiert mit einer Laserleistung von 50 W und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s . [166] a).

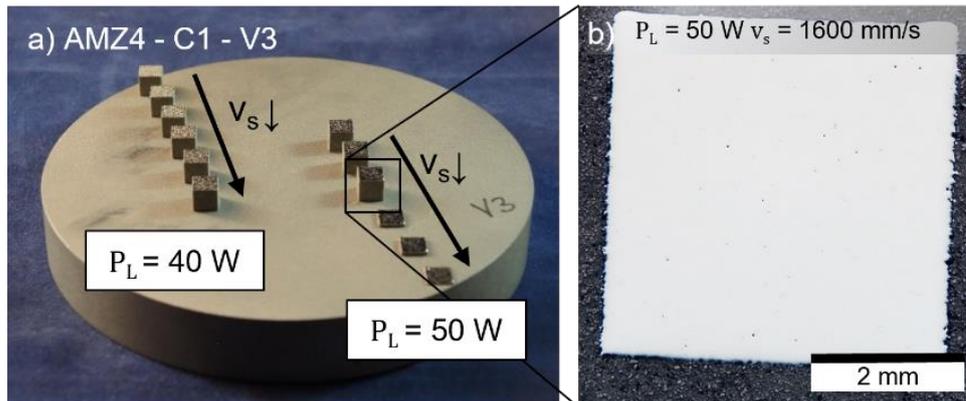


Abbildung 31 a) Exemplarische Probenanordnung zur Parameterevaluation der Laserleistungen $P = 40 \text{ W}$ und $P = 50 \text{ W}$ für variierende Scangeschwindigkeiten; b) Längsschliff eines Dichtewürfels prozessiert mit einer Laserleistung von 50 W und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s . [166]

Die verbleibenden Probekörper zeigen den charakteristischen Zusammenhang zwischen der applizierten Linienenergiedichte E_L und der relativen Dichte ρ_{rel} des Materialverbunds. Abbildung 32 a) stellt den Zusammenhang zwischen der Laserleistung und der relativen Dichte bei konstanter Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s dar. Die relative Dichte nimmt mit steigender Leistung zu.

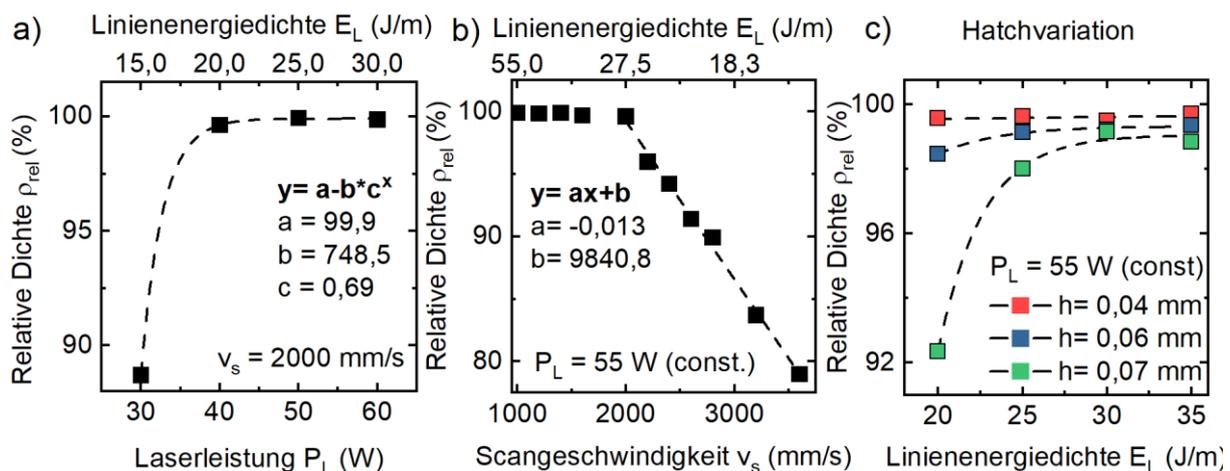


Abbildung 32: Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf die relative Dichte von Dichtewürfeln prozessiert aus AMZ4-C1. a) Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und der Laserleistung bei konstanter Scangeschwindigkeit. b) Auswirkung der Scangeschwindigkeit auf die relative Dichte bei zunehmender Scangeschwindigkeit. Daten aus [166]. c) Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und dem Spurabstand bei der Verarbeitung von AMZ4-C1.

5 Ergebnisse und Diskussion

Ab einer Leistung von 40 W weisen die Proben relative Dichten $> 99,5\%$ auf. Eine weitere Steigerung führt zu einer marginalen Steigerung der relativen Dichte, die sich asymptotisch 100 % annähert. Bei konstanter Leistung (b) führt eine Steigerung der Scangeschwindigkeit zu einer linearen Abnahme der relativen Dichte. Die resultierenden Fehlstellen sind durch unregelmäßig elongierte Morphologie gekennzeichnet, was auf einen unzureichenden Schmelzverbund (LoF) schließen lässt.

Im nächsten Schritt wurde der Einfluss des Spurbabstands untersucht. Abbildung 31 a) Exemplarische Probenanordnung zur Parameterevaluation der Laserleistungen $P = 40\text{ W}$ und $P = 50\text{ W}$ für variierende Scangeschwindigkeiten; b) Längsschliff eines Dichtewürfels prozessiert mit einer Laserleistung von 50 W und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s. [166] c) stellt die relative Dichte der Proben über die Linienenergiedichte für verschiedene Spurbabstände dar. Die Linienenergiedichte wurde bei gleichbleibender Laserleistung von 55 W über die Scangeschwindigkeit variiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bei konstanter Linienenergiedichte die relative Dichte mit abnehmendem Hatch zunimmt. Die Beobachtung lässt sich durch den gesteigerten Überlapp zwischen den einzelnen Spuren begründen. Dadurch können trotz geringer Linienenergiedichte, relative Dichten oberhalb von 99,5 % erreicht werden. Übertragen auf die Volumenenergiedichte E_v ergibt sich in Abbildung 33 eine Zusammenfassung der Parameterstudien, aufgetragen als relative Dichte über E_v .

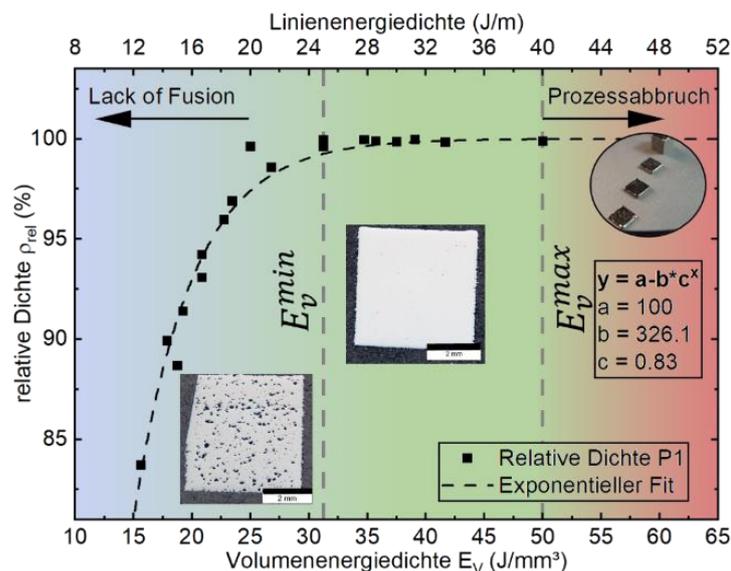


Abbildung 33: Darstellung der relativen Dichte ρ_{rel} in Abhängigkeit zur applizierten Volumen- bzw. Linienenergiedichte. Werte unter $E_v^{min} \sim 31.25\text{ J/mm}^3$ führen zu LoF-Porosität. Die obere Grenze des Parameterbereichs E_v^{max} wird durch Prozessabbrüche definiert und liegt bei $\sim 50\text{ J/mm}^3$.

Die Kurve lässt sich in drei charakteristische Bereiche einteilen. In einem Bereich von 15 bis 25 J/mm^3 (blau hinterlegt) weisen die Probekörper relative Dichten $< 99,5\%$ auf. Die unregelmäßige Morphologie der Fehlstellen lässt sich LoF-Defekten zuordnen und kann folglich mit einem unzureichenden Energieeintrag assoziiert werden. Mit steigender Volumenenergiedichte nähert sich die relative Dichte in Bereich 2 (grün hinterlegt)

5.1 Verarbeitung von Zr59,3Cu28,8Al4,6Nb1,5 im PBF-LB/M-Verfahren

asymptotisch 100 % an. In Bezug auf die betrachteten Parameterkombinationen weisen Probekörper ab einer E_V von etwa 31 J/mm^3 relative Dichten $\rho_{\text{rel}} > 99,5 \%$ auf. Der durch die grau gestrichelte Linie gekennzeichnete Grenzwert repräsentiert die so ermittelte minimale Energiedichte, die zur dichten Verarbeitung aufgebracht werden muss. Die maximal gemessene relative Dichte betrug $99,98 \%$ und ergab sich bei einer Laserleistung von 50 W und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s ($E_V = 39 \text{ J/mm}^3$). Die verbleibende Restporosität von $0,02 \%$ weist eine sphärische Morphologie auf, die auf Gaseinschlüsse rückschließen lässt. Der dritte Bereich (rot hinterlegt) ist durch instabiles Prozessverhalten bei $E_V > 50 \text{ J/mm}^3$ gekennzeichnet. Aufgrund von Kollisionen mit dem Beschichter konnten diese Proben im Rahmen der untersuchten Parameterbereiche nicht stabil prozessiert werden und markieren damit die obere Grenze des Parameterfensters. Der Verlauf lässt sich durch eine asymptotische Exponentialfunktion (Formel 37) der Form annähern.

$$y = 100 - 326,1 * 0,83^x \quad \text{Formel 37}$$

Unter Vernachlässigung möglicher Keyhole-Porosität wird zur Vereinfachung die Grenzbedingung $\lim_{x \rightarrow \infty} f(x) = 100 \%$ ($a = 100$) gewählt. Mit $\lim_{x \rightarrow 0} f(x) = -226,1$ prognostiziert die Fitfunktion negative relative Dichten ab einer $E_V < 6,34 \text{ J/mm}^3$. Damit ist die Fitfunktion nur eingeschränkt für eine Extrapolation in niedrigere E_V -Bereiche geeignet.

Ausgehend von der initialen Prozessentwicklung für AMZ4-C1 wird nachfolgend der Einfluss der PSD und des Sauerstoffgehalts auf die relative Dichte und das resultierende Prozessfenster der untersuchten AMZ4-Pulverderivate evaluiert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.1.3 Einfluss der Pulverbeschaffenheit auf den Materialverbund

Abbildung 34 stellt die relative Dichte der grobkörnigen Pulverchargen AMZ4-G1 und AMZ4-B1 über die applizierte E_v dar. Für beide Derivate steigt die relative Dichte mit zunehmender E_v . Ab $E_v^{min} > 35 \text{ J/mm}^3$ zeigt sich für AMZ4-G1 eine Verarbeitung mit relativen Dichten $\rho_{rel} > 99,5 \%$ (a). Die maximal gemessene relative Dichte beträgt $99,87 \pm 0,03 \%$.

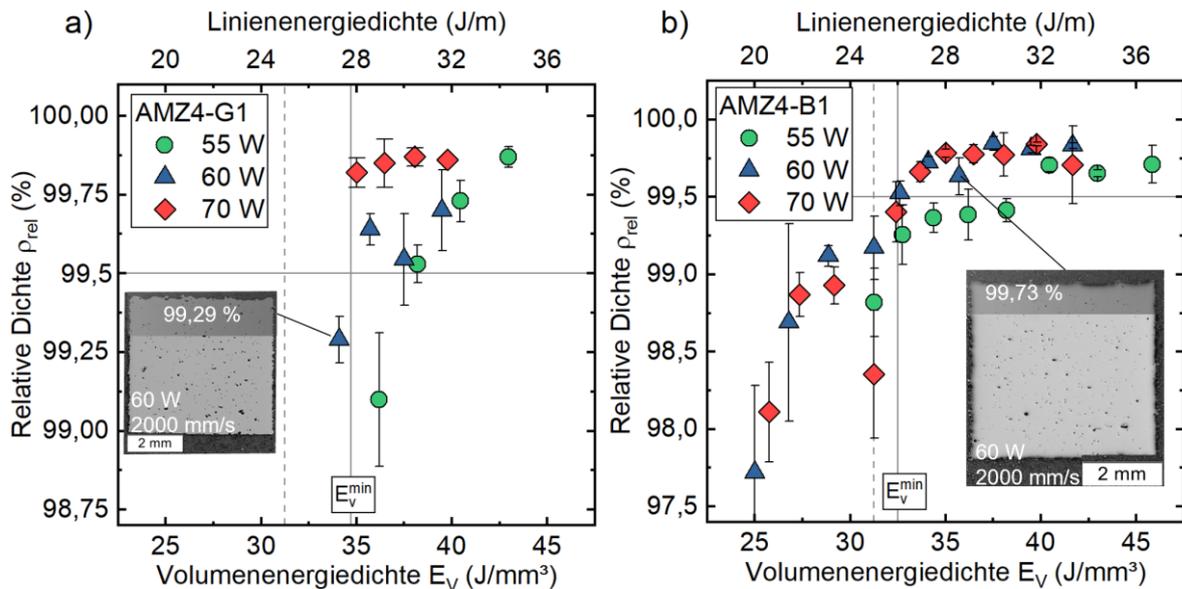


Abbildung 34: Relative Dichte des grobkörnigen Derivats AMZ4-G1 (45–100 μm) und der Mischung AMZ4-B1 (10–100 μm). Ein exemplarischer Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen ist für die Verarbeitung mit 60 W Laserleistung und einer Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s dargestellt.

Im Vergleich dazu ist in Abbildung 34 b) die resultierende relative Dichte von AMZ4-B1 nach Zugabe des Feinanteils gemäß 0 aufgetragen. Analog zu AMZ4-G1 steigt die relative Dichte mit zunehmendem Energieeintrag bis maximal $99,84 \pm 0,04 \%$. Die Zugabe des Feinanteils führt zu einer Reduktion der Anzahl und Größe unförmiger LoF-Kavitäten bei gleichbleibenden Parametern, wie exemplarisch in Abbildung 35 dargestellt. Bei gleichbleibenden Parametern erhöht sich die relative Dichte von 99,55 % auf 99,85 %. Die untere Grenzwertenergie E_v^{min} verschiebt sich von 35 J/mm^3 für AMZ4-G1 auf $\sim 32,5 \text{ J/mm}^3$ für AMZ4-B1. Bei beiden Derivaten zeigt sich bei äquivalenter Volumenenergie eine gesteigerte relative Dichte unter der Verwendung höherer Laserleistungen.

5.1 Verarbeitung von Zr59,3Cu28,8Al4,6Nb1,5 im PBF-LB/M-Verfahren

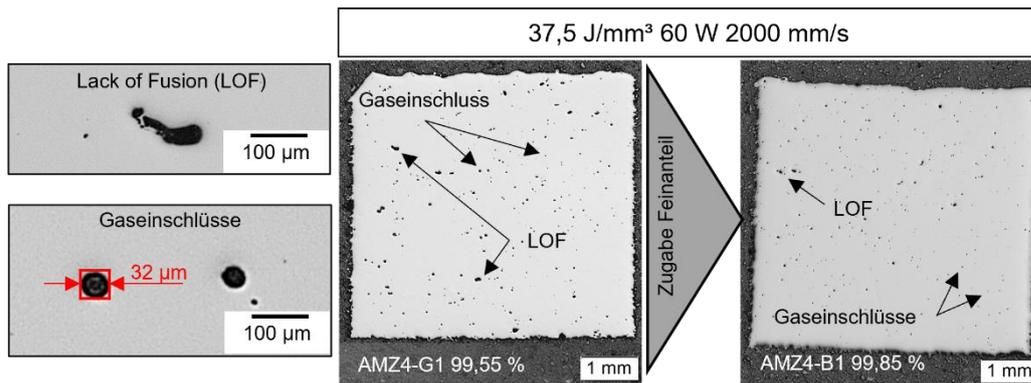


Abbildung 35: Vergleich der Schlifffelder für AMZ4-G1 und -B1 hergestellt mit 60 W Laserleistung und einer Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s.

Verglichen mit den grobkörnigen Derivaten ergibt sich bei der Verarbeitung des feinkörnigen Pulvers eine gesteigerte relative Dichte, mit einem E_V^{min} -Wert von $\sim 25 \text{ J/mm}^3$. Die Restporosität weist eine sphärische Morphologie auf, was auf Gaseinschlüsse schließen lässt. Eine Verringerung des Sauerstoffgehalts von $2300 \mu\text{g/g}$ (Abbildung 36 a) auf $1100 \mu\text{g/g}$ (Abbildung 36 b) reduziert die verbleibende Porosität deutlich.

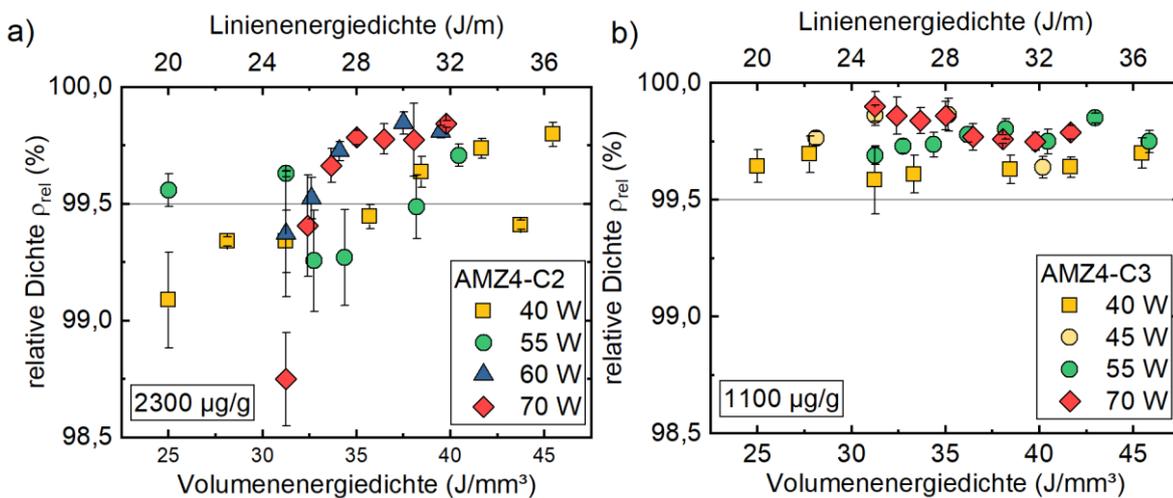


Abbildung 36: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf relative Dichte bei der Verarbeitung von a) AMZ4-C2 ($2300 \mu\text{g/g}$) und b) AMZ4-C3 ($1100 \mu\text{g/g}$). Variiert wurden die Scangeschwindigkeit und Laserleistung. Schichtdicke und Hatchabstand waren konstant $0,02 \text{ mm}$ und $0,04 \text{ mm}$.

Abbildung 37 fasst die über alle Leistungsstufen gemittelten Daten der jeweiligen Pulverchargen zusammen. Neben den gemittelten Datenpunkten ist jeweils die Trendlinie zur Referenzcharge AMZ4-C1 aufgetragen. Für AMZ4-B1 steigert sich für AMZ4-C1 die erforderliche Energiedichte E_V^{min} von 31 J/mm^3 auf $\sim 35 \text{ J/mm}^3$. Mit der Zugabe feinkörniger Partikel in das Ausgangsmaterial sinkt die erforderliche Energiedichte sukzessive bis auf 25 J/mm^3 . Die feinkörnigen Chargen AMZ4-C2 und -C4 weisen innerhalb des untersuchten Prozessfensters keine LoF-Porosität auf.

5 Ergebnisse und Diskussion

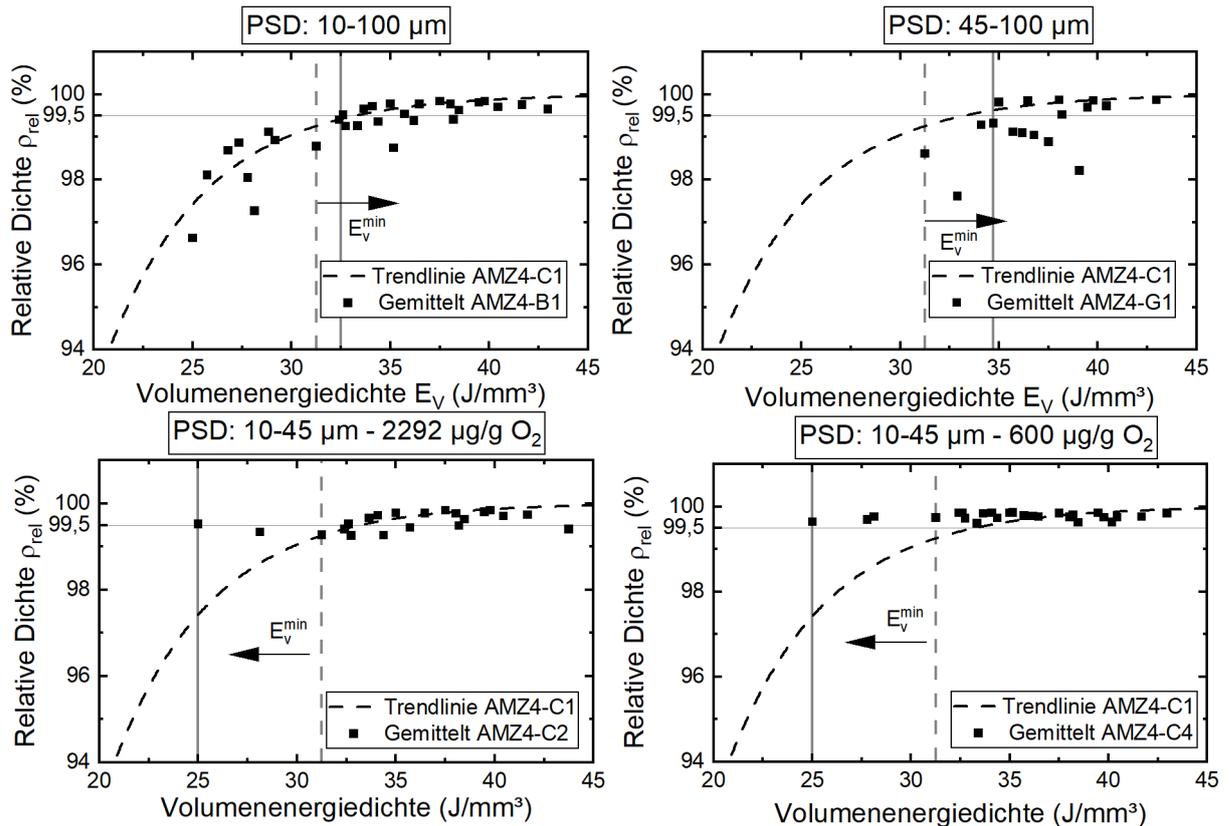


Abbildung 37: Zusammenhang zwischen relativer Dichte und Volumenenergiedichte der untersuchten Partikelgrößenverteilungen a) 45–100 μm , b) 10–100 μm , c) 10–45 μm mit 2292 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff und d) 10–45 mit 600 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff. Die vertikalen Referenzlinien deuten den minimalen Energieeintrag E_v^{min} an, der zu einer relativen Dichte $\rho_{rel} > 99,5\%$ (horizontale Referenzlinie) führt. Redundante x-Daten wurden gemittelt.

Die Ergebnisse belegen damit einen eindeutigen Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und der PSD. Abbildung 38 trägt die minimal erforderliche Energiedichte E_v^{min} zur Erreichung einer relativen Dichte $\rho_{rel} > 99,5\%$ der untersuchten Pulver in Abhängigkeit zu ihrer Partikelgröße d_{50} auf. Mit zunehmender Partikelgröße steigt die erforderliche Energiedichte annähernd linear an und nimmt dabei um $\sim 30\%$ zu.

Unter der Annahme einer gleichbleibenden Legierungskonstitution und damit konstanter thermophysikalischer Kennwerte wie Schmelzpunkt, Schmelzenthalpie und Wärmekapazität ist eine Ursache in den morphologischen Eigenschaften der Pulverschüttungen naheliegend. Der Einfluss der Partikelgröße auf den PBF-LB/M-Prozess wird in der Literatur kontrovers diskutiert. Zhang et al. beschreiben in [167] eine Abnahme der Absorption mit steigender Partikelgröße bei der Verarbeitung von Wolframpulver. Die Autoren argumentieren mit einer höheren Anzahl von Mehrfachreflexionen der Laserstrahlung bei kleineren Partikelgrößen innerhalb einer Schicht.

Wie bereits in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, legen empirische Arbeiten von Ye et al. in [85] nahe, dass die applizierte Laserenergie überwiegend von der schmelzflüssigen Phase absorbiert wird. Diese Erkenntnis wird weiterhin in [168] und [84] bestätigt bzw. ergänzt.

5.1 Verarbeitung von Zr59,3Cu28,8Al4,6Nb1,5 im PBF-LB/M-Verfahren

Demzufolge lässt sich eine Änderung der Absorption bzw. des Energieeinkopplungsgrads als phänomenologische Erklärung der Abhängigkeit zwischen Partikelgröße und E_v^{min} ausschließen. Dass trotz konstanten Energieeintrags die relative Dichte mit zunehmender Partikelgröße sinkt, lässt sich stattdessen auf die Beschaffenheit der Pulverschicht zurückführen.

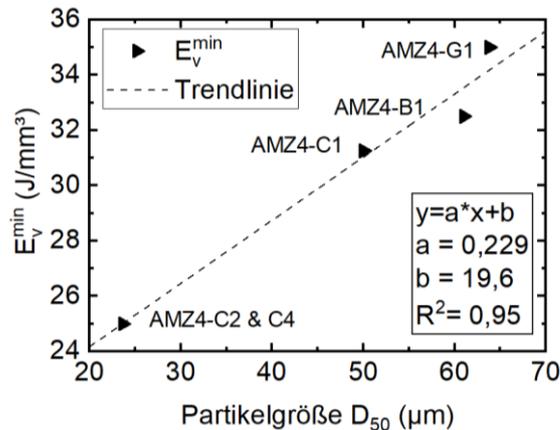


Abbildung 38: Einfluss der Partikelgröße D_{50} auf die erforderliche Volumenenergiedichte E_v^{min} zur Erzielung einer relativen Dichte ρ_{rel} über 99,5 %.

Mit steigender Partikelgröße nimmt die Packungsdichte der grobkörnigeren Pulverderivate im Vergleich zu feinkörnigen AMZ4-Derivaten ab (siehe Abbildung 27). Demzufolge steigt die erforderliche Volumenänderung und Materialredistribution während der Phasenübergänge von Pulver zu Festkörper. Der Sachverhalt ist schematisch in Abbildung 39 illustriert. Während des PBF-LB/M-Prozesses verfährt die z-Achse in konstanten Inkrementen (hier 20 μm).

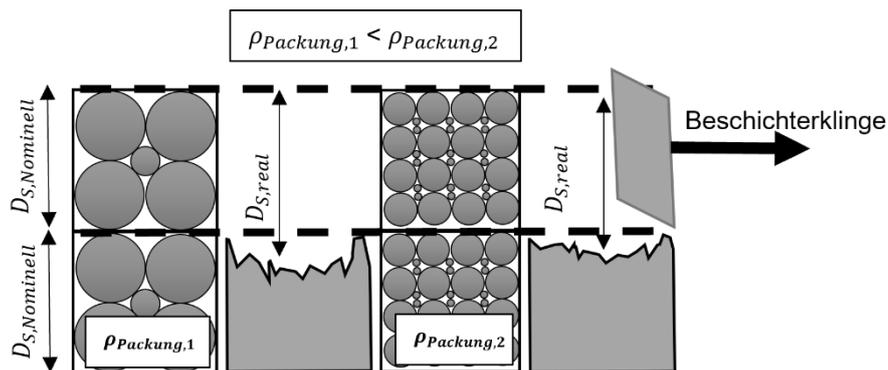


Abbildung 39: Schematische Darstellung unterschiedlicher Packungsdichten und der daraus resultierenden realen Schichtdicke.

Da die Packungsdichte von Pulverschüttungen geringer ist als die Dichte des Festmaterials, kommt es zu einer Schrumpfung zwischen dem Volumen der Pulverschüttung und der erstarrten Schicht. Die Schrumpfung führt dazu, dass die reale Schichtdicke der Pulverschüttung im Prozess größer ist als die nominelle Schichtdicke. Das Ausmaß der Schrumpfung hängt maßgeblich von der Packungsdichte der Pulverschüttung ab. Eine

5 Ergebnisse und Diskussion

verringerte Packungsdichte in der applizierten Pulverschicht führt zu einer größeren Schrumpfung der aufgetragenen Pulverschicht während des Schmelzvorgangs.

Der Effekt ist exemplarisch für zwei Proben mit vergleichbarer relativer Dichte der Pulverchargen AMZ4-G1 (45–100 μm) und AMZ4-C4 (10–45 μm) in Abbildung 40 dargestellt. Die Grafik zeigt je einen Längsschliff eines Dichtewürfels der jeweiligen Charge und die daraus optisch ermittelten Oberflächenprofile. Das Oberflächenprofil von AMZ4-G1 zeigt deutliche Schwankungen des Höhenprofils der letzten Schicht von 0 bis 155 μm .

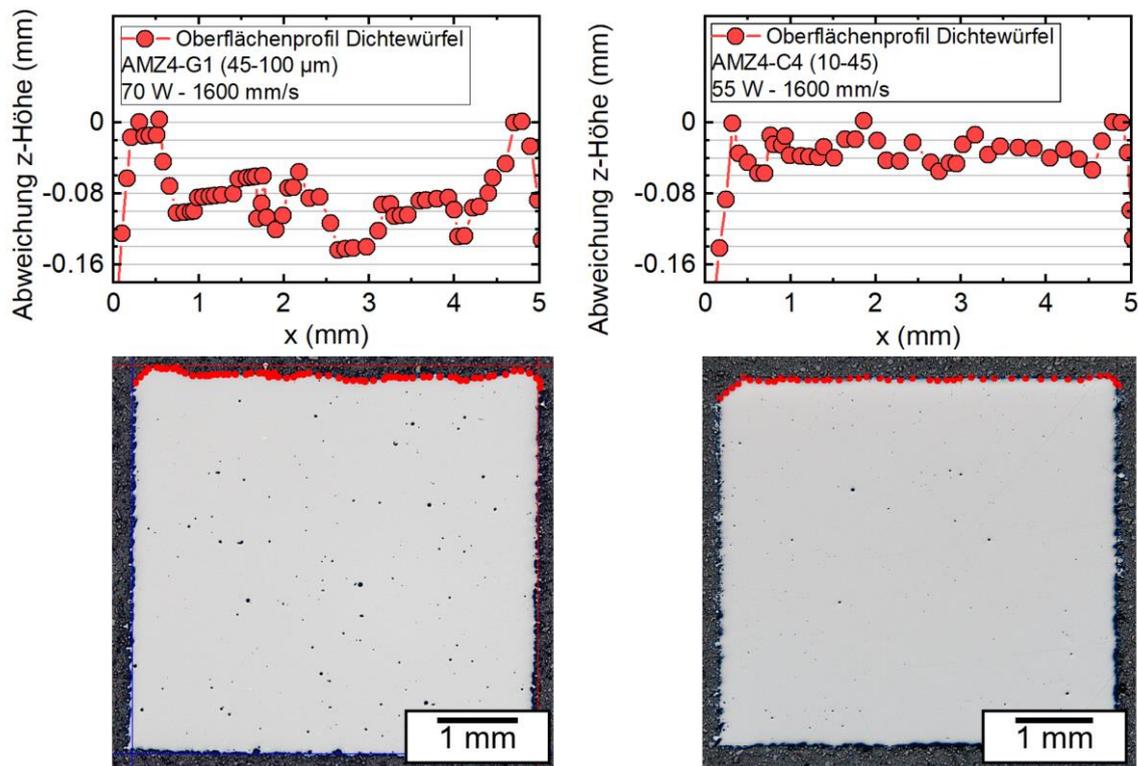


Abbildung 40: Dichtewürfel im Längsschliff der Pulverchargen AMZ4-G1 (a) und AMZ4-C4 (b) mit den aus den Schliffbildern extrahierten Oberflächenprofilen der letzten Schicht (Schichtnummer 250) entlang der x-z-Ebene. Die nominelle Schichtdicke von 20 μm ist durch horizontale Hilfslinien dargestellt.

Demzufolge wäre bei Beschichtung und Belichtung der Schicht n+1 eine lokale Steigerung der realen Schichtdicke auf 175 μm auf das 8,7-Fache der nominellen Schichtdicke zu erwarten. Der Effekt prägt sich besonders in der Probenmitte von $0,5 \text{ mm} < x < 4,5 \text{ mm}$ aus. Die Konturen der Probe hingegen zeigen keine Abweichung zur nominellen Bauhöhe. Phänomenologisch lässt sich herleiten, dass es an den Konturen nicht zu einer Materialverarmung kommt. Im Gegensatz zum Kern des Bauteils wird das Schmelzbad zusätzlich zum applizierten Material der aktuellen Schicht auch aus dem umliegenden Pulverbett gespeist.

Ein analoges Verhalten zeigt sich auch im Höhenprofil des AMZ4-C4-Dichtewürfels. Im Gegensatz zum grobkörnigen Pulver ist jedoch die Varianz der zu erwartenden realen

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

Schichtdicke deutlich geringer. Hier ist mit einer maximalen realen Schichtdicke von 75 µm zu rechnen, was einer Verdreifachung entspricht. Die Beobachtungen sind kongruent zu [114] und [115]. Hier wurden reale Schichtdicken im PBF-LB/M-Prozess anhand spezieller Probekörper für die Stähle 316L und 17-4 PH ermittelt. In [114] wurde anhand spezieller Probekörper eine reale Schichtdicke von 100 µm bei einer nominellen Schichtdicke von 20 µm festgestellt. Untersuchungen von Yuasa et al. in [169] zeigen anhand eines eigens konzipierten Prüfstands, dass neben den Pulvereigenschaften auch die Beschichtergeschwindigkeit und die Pulvermorphologie einen Einfluss auf die effektive Schichtdicke haben. Daraus lassen sich zwei Mechanismen ableiten, die den in dieser Arbeit beobachteten, erhöhten Energiebedarf E_v^{min} rechtfertigen. Erstens ist aufgrund der geringeren Packungsdichte mehr Materialmigration notwendig, um Hohlräume in der applizierten Pulverschicht zu füllen. Zweitens erfordert die gesteigerte reale Schichtdicke eine höhere Eindringtiefe der Laserenergie, um einen ausreichenden Schmelzverbund mit der vorherigen Schicht sicherzustellen.

Es lässt sich zusammenfassen, dass alle Pulverderivate eine dichte Verarbeitung über 99,5 % zulassen. Damit ist das erste der in Kapitel 3 formulierten Ziele, die makroskopisch defektarme Verarbeitung, erreicht. Darüber hinaus sind folgende Erkenntnisse abzuleiten:

- Die Derivate mit Partikeldurchmessern > 45 µm zeigen LoF und Gasporositäten als makrostrukturelle Defektausprägung.
- Für die Derivate mit einer PSD von 10 bis 45 µm sind innerhalb der untersuchten Parameterfenster überwiegend sphärische Gasporositäten vorzufinden.
- Größere PSD erfordern höhere Volumenenergiedichten, um ausreichende Dichten zu erzielen. Als zugrunde liegender Mechanismus lässt sich die reduzierte Packungsdichte und die folglich gesteigerte effektive Schichtdicke annehmen.
- Gasporosität nimmt mit reduzierter Sauerstoffverunreinigung der Pulver ab.

Das erstrebenswerte Eigenschaftsprofil glasbildender Legierungen ist neben ihrer makroskopisch strukturellen Integrität jedoch auch von einer erfolgreichen Vitrifizierung abhängig. Ergänzend zu der morphologischen Variation der AMZ4-Pulverderivate wird daher nachfolgend der Einfluss chemischer und struktureller Merkmale hinsichtlich der Glasbildung im PBF-LB/M-Verfahren untersucht.

5.1.4 Einflüsse auf die Ausprägung kristalliner Defekte

Trotz der charakteristisch hohen Abkühlraten des PBF-LB/M-Verfahrens gehört Kristallisation zu einem vielfach beschriebenen Defekt, der in additiv hergestellten BMGs beobachtet wird. Als Ursachen dafür werden teilweise der chemische Ausgangszustand der Ausgangsmaterialien [165], die zyklische Wiedererwärmung und verminderte Abkühlraten in der WEZ [170] oder die Entmischung der Elemente während der Laser-Material-Interaktion

5 Ergebnisse und Diskussion

genannt [121]. Zur Untersuchung des Sachverhalts wird zunächst der Ausgangszustand der Pulver evaluiert.

Struktureller und chemischer Ausgangszustand der Pulverderivate

Im Vergleich zu etablierten Gussverfahren führt die pulverbasierte Prozessroute des PBF-LB/M-Verfahrens unausweichlich zu höheren Sauerstoffgehalten. Dies ist maßgeblich auf die hohe Oberfläche der Pulverpartikel als Folge der Zerstäubung zurückzuführen [153]. Darüber hinaus zeigten die in 0 und 0 beschriebenen Maßnahmen zur Steigerung der Fließfähigkeit zwar im Hinblick auf die pulverrheologischen Eigenschaften Erfolg, führten aber auch zu einer möglichen strukturellen und chemischen Veränderung des Ausgangsmaterials. Shen et al. beschreiben in [171] den Effekt präexistenter Nuklei auf das Kristallisationsverhalten des Zr-basierten BMGs $Zr_{52,5}Ti_5Al_{10}Ni_{14}Cu_{17,9}$ bei der Laserbearbeitung. Die Autoren zeigen, dass eine höhere Nukleusdichte mit ausgeprägterer Kristallisation innerhalb der WEZ einhergeht [171].

Daraus ergibt sich die Fragestellung, welchen Einfluss die in dieser Arbeit relevanten strukturellen und chemischen Variationen der Ausgangsmaterialien auf die Glasbildungsfähigkeit im PBF-LB/M-Prozess haben. Konkret werden dazu unterschiedliche Sauerstoffgehalte der Derivate gemäß Tabelle 10 als chemische Variation der Legierungskomposition, die Aerosil-Additivierung aus 0 und der Einfluss präexistenter Kristalle der Charge AMZ4-G1 betrachtet.

Einfluss der Partikelgröße

Zur Analyse des strukturellen Ausgangszustands der Pulver sind in Abbildung 41 XRD-Diffraktogramme der jeweiligen Pulver in Abhängigkeit zur Partikelgröße dargestellt. Die feinkörnigen Pulverchargen der Partikelgrößen 10–45 μm und 10–63 μm zeigen zwei breite Intensitätsmaxima bei 37° und 65° 2θ , was auf eine amorphe Struktur im Rahmen der Detektionsgrenzen des Verfahrens hindeutet. Das grobkörnige Pulver der Partikelgröße 45–100 μm weist hingegen diskrete Intensitätsmaxima auf, die durch konstruktive Interferenzen kristalliner Bestandteile im Pulver entstehen. Die Intensitätsverhältnisse der Reflexe und deren Position deuten auf Zr_2Cu hin [165].

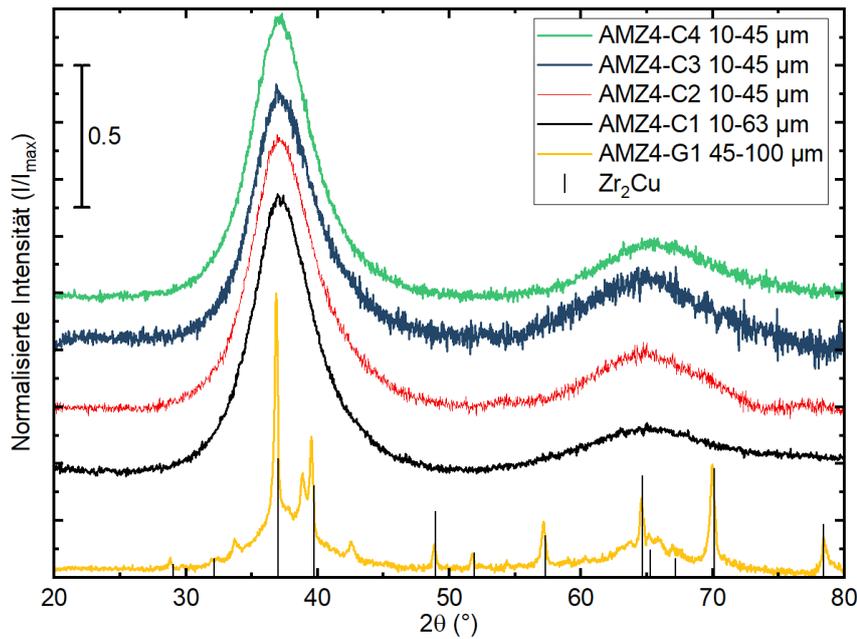


Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der untersuchten AMZ4-Ausgangspulver mit Daten aus [165]. Charakteristische Positionen und Intensitätsverhältnisse der kristallinen Reflexe von Zr₂Cu sind durch schwarze Linien gekennzeichnet.

Die weitere Charakterisierung der Pulver anhand von DSC-Messungen ist in Abbildung 42 dargestellt. Die Bestimmung charakteristischer Temperaturen T_g und T_x erfolgte anhand der ‚Tangenten‘- bzw. ‚Onset‘-Methode in Anlehnung an [172]. Dazu wurde jeweils der Schnittpunkt der Tangenten der Peakflanke und Baseline gewählt [173].

Als Stellvertreter für die Partikelgröße 10–45 μm wurde AMZ4-C2 herangezogen. Ein eingehender Vergleich der unterschiedlichen feinkörnigen AMZ4-Pulverderivate erfolgt in Abschnitt 5.1.4. Dargestellt sind die spezifischen Wärmeströme über die Temperatur. Alle Pulver weisen einen für amorphes AMZ4 charakteristischen Verlauf der DSC-Kurven auf. Dieser ist gekennzeichnet durch einen konstanten Wärmestrom bis zum Glasübergang. Hier folgt ein endothermer Anstieg des Wärmestroms, der in das Plateau der SCL übergeht. Anschließend folgt ein abrupter exothermer Abfall im Wärmestromsignal, der die latente Wärme der Kristallisation widerspiegelt. Die Kristallisation des Materials ist in den vorliegenden Proben zweigeteilt. Zur Quantifizierung des Kristallisationsereignisses kann die Kristallisationsenthalpie ΔH_x herangezogen werden. Sie wird anhand des Integrals über dem Kristallisationssignal bestimmt. Als Integrationsgrenze wird eine Horizontale zwischen T_x und dem Endpunkt der Messung gewählt (Abbildung 42). Da der Temperaturbereich des verwendeten DSC auf 873 K begrenzt ist, können Teile des Kristallisationssignals ggf. nicht erfasst werden.

5 Ergebnisse und Diskussion

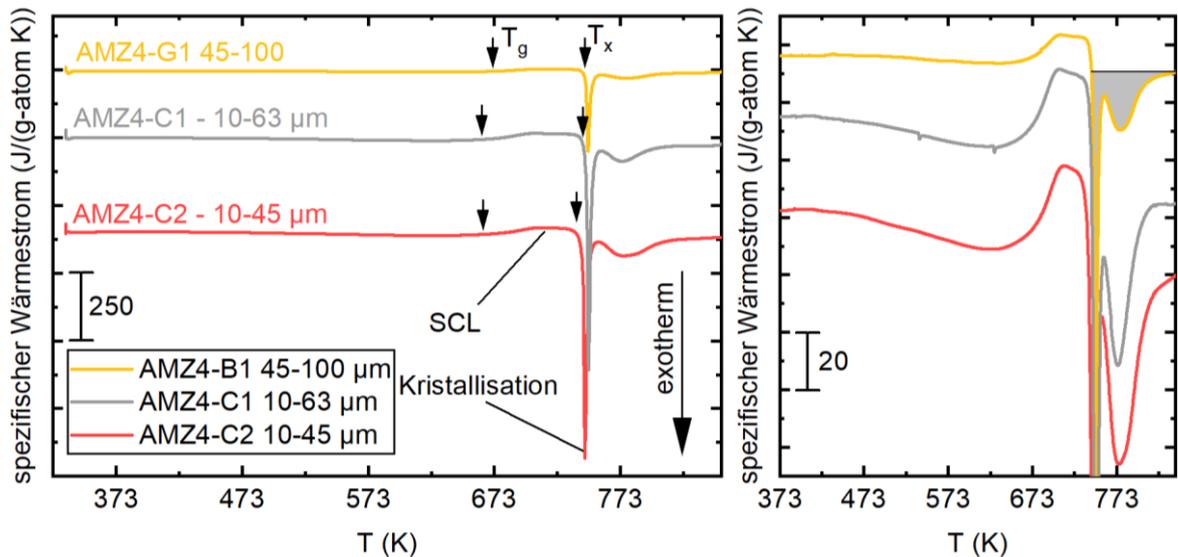


Abbildung 42: DSC-Signale der untersuchten Ausgangspulver in Abhängigkeit zu ihrer Partikelgröße gemessen mit einer Heizrate von 20 °C/min. Für die Fraktion 10–45 µm wurde exemplarisch AMZ4-C2 gewählt. Die Glasübergangstemperatur T_g und die Kristallisationstemperatur T_x sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Bestimmung der Kristallisationsenthalpie als Integral über dem Kristallisationsignal ist exemplarisch für AMZ4-G1 im vergrößerten Abschnitt dargestellt.

Die Ergebnisse sind daher insbesondere für den qualitativen Vergleich innerhalb der Messreihen dieser Arbeit geeignet. Das Verhältnis zwischen der nominellen und der gemessenen latenten Wärme der Phasenumwandlung quantifiziert den kristallinen Phasenanteil der jeweiligen Probe. Präexistente kristalline Anteile tragen nicht oder nur eingeschränkt zur latenten Wärme bei und verringern damit das exotherme Signal. Die charakteristischen Temperaturen des Glasübergangs und der Kristallisation der Pulver sind in Tabelle 9 aufgelistet. Die Daten deuten darauf hin, dass Partikelgrößen > 63 µm während der Zerstäubung nicht hinreichend schnell abkühlen, um vollständig amorph zu erstarren.

Die grobkörnige Fraktion AMZ4-G1 zeigt mit -1,68 kJ/g-atom eine deutlich verringerte Kristallisationsenthalpie ΔH_x im Vergleich zu den feinkörnigen Fraktionen. Diese weisen mit -4,25 kJ/g-atom (AMZ4-C1) und -4,91 kJ/g-atom (AMZ4-C2) mit Gussmaterial vergleichbare exotherme Wärmeströme auf. Literaturwerte der Kristallisationsenthalpie für amorphes AMZ4 variieren stark. Jochen Heinrich ermittelt in [25] für gegossenes AMZ4 62 J/g (bzw. -4,75 kJ/g-atom). DSC-Messungen von Marattukalam et al. in [174] ergeben hingegen für AMZ4-Pulver der Partikelgröße 10–45 µm und mit einem Sauerstoffgehalt von ca. 1000 µg/g eine Kristallisationsenthalpie ΔH_x von -86,9 J/g (bzw. -6,66 kJ/g-atom). Der Pulverhersteller Heraeus AMLOY selbst gibt -47 J/g (bzw. -3,6 kJ/g-atom) an [149]. Die Abweichungen sind im Wesentlichen auf den untersuchten Messbereich, die Wahl der Integrationsgrenzen und die Heizrate während der DSC-Messung zurückzuführen. Trotz der eingeschränkten Vergleichbarkeit lässt die deutlich verringerte Kristallisationsenthalpie von AMZ4-G1 – zusammen mit den XRD-Ergebnissen aus Abbildung 41 – auf einen signifikanten kristallinen Phasenanteil im Pulver schließen. Die Ausgangspulver AMZ4-C1 und AMZ4-C2

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

hingegen lassen sich im Rahmen der Detektionsgrenzen der verwendeten Methoden als amorph annehmen. Nimmt man die Kristallisationsenthalpie der beiden Derivate als amorphe Referenz H_x^0 , lässt sich der kristalline Anteil von AMZ4-G1 gemäß Formel 38 abschätzen:

$$\text{Kristalliner Anteil} = \frac{H_x^{G1}}{H_x^{G1}} * 100 \% \quad \text{Formel 38}$$

Tabelle 9: Charakteristische Kennwerte aus den DSC-Messungen bei einer Heizrate von 20 K/min der AMZ4-Pulverchargen in Abhängigkeit zu ihrer Partikelgröße. *Werte sind nicht näher spezifiziert.

Pulver	T_g^{on} (K)	T_g^{end} (K)	$T_{x,1}^{on}$ (K)	$T_{x,1}^{end}$ (K)	$T_{x,2}^{on}$ (K)	$T_{x,2}^{end}$ (K)	$\Delta H_{x,ges}$ (kJ/g-atom)
AMZ4-G1 45–100 µm	668	703	743	755	760	806	-1,68
AMZ4-C1 10–63 µm	663	701	743	757	759	802	-4,25
AMZ4-C2 10–45 µm	664	707	738	753	758	807	-4,91
Gussreferenz [25]	671	-	742	-	-	-	-4,7
Pulverreferenz Literatur [174]	673	721	474		-	-	-6,7
Pulverreferenz Heraeus AMLOY [149]	673*		748*		-		-3,6

Folglich führt die beschriebene Methodik zur Steigerung der Fließfähigkeit durch Erhöhung des mittleren Partikeldurchmessers zur Induzierung kristalliner Bestandteile und somit möglicherweise zu homogenen Keimen im Ausgangsmaterial. Die beiden amorphen Derivate AMZ4-C1 und -C2 zeigen trotz vergleichbarer Kristallisationsenthalpie eine unterschiedlich ausgeprägte Sekundärkristallisation sowie einen Versatz der Glasübergangstemperatur T_g und T_x zwischen den beiden Derivaten. AMZ4-C2 weist eine etwa 5 K kürzere SCL im Vergleich zu AMZ4-C1 auf, was gemäß Abschnitt 2.1.2 mit einer geringeren thermischen Stabilität assoziiert wird. Weiterhin zeigt sich eine stärker ausgeprägte Sekundärkristallisation mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Ergebnisse von Eckert et al. [47] legen nahe, dass der Sauerstoffgehalt ursächlich für eine solche Veränderung der Kristallisationskinetik bei Zr-basierten BMGs ist. Der Sachverhalt soll nachfolgend anhand der AMZ4-Pulverderivate C2–C4 näher betrachtet werden.

Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Verarbeitbarkeit von AMZ4

Industrielle Ausgangsrohstoffe, die Gaszerstäubung und der PBF-LB/M-Prozess führen dazu, dass der Sauerstoffgehalt entlang der additiven Prozesskette im Vergleich zu labormaßstäblich angefertigten Gussproben um ein bis drei Größenordnungen gesteigert wird [175,176]. Pulverförmige Ausgangsmaterialien haben ein intrinsisch hohes Verhältnis von Oberfläche zu Volumen. Folglich steigt gegenüber dem Gussprozess auch das Potenzial zur Sauerstoffaufnahme und Oxidbildung und schlussendlich der Sauerstoff-Massenanteil pro

5 Ergebnisse und Diskussion

Volumeneinheit. Der folgende Abschnitt evaluiert drei Pulverderivate der PSD 10–45 μm mit variierenden Sauerstoffgehalten (AMZ4-C2 bis -C5) gemäß Tabelle 10.

Tabelle 10: Übersicht der Sauerstoffgehalte in den untersuchten AMZ4-Pulverderivaten.

Bezeichnung	Sauerstoffgehalt ($\mu\text{g/g}$)
AMZ4-C1 – Referenz	1581
AMZ4-C2	2292
AMZ4-C4	1100
AMZ4-C5	600

AMZ4-C1 wird weiterhin als Referenz herangezogen. Die Sauerstoffgehalte wurden seitens der Firma Heraeus mittels Trägergasheißextraktion bestimmt und bereitgestellt. Abbildung 43 zeigt den Einfluss der Sauerstoffkontamination auf die DSC-Signale der in Tabelle 10 aufgeführten AMZ4-Ausgangspulver.

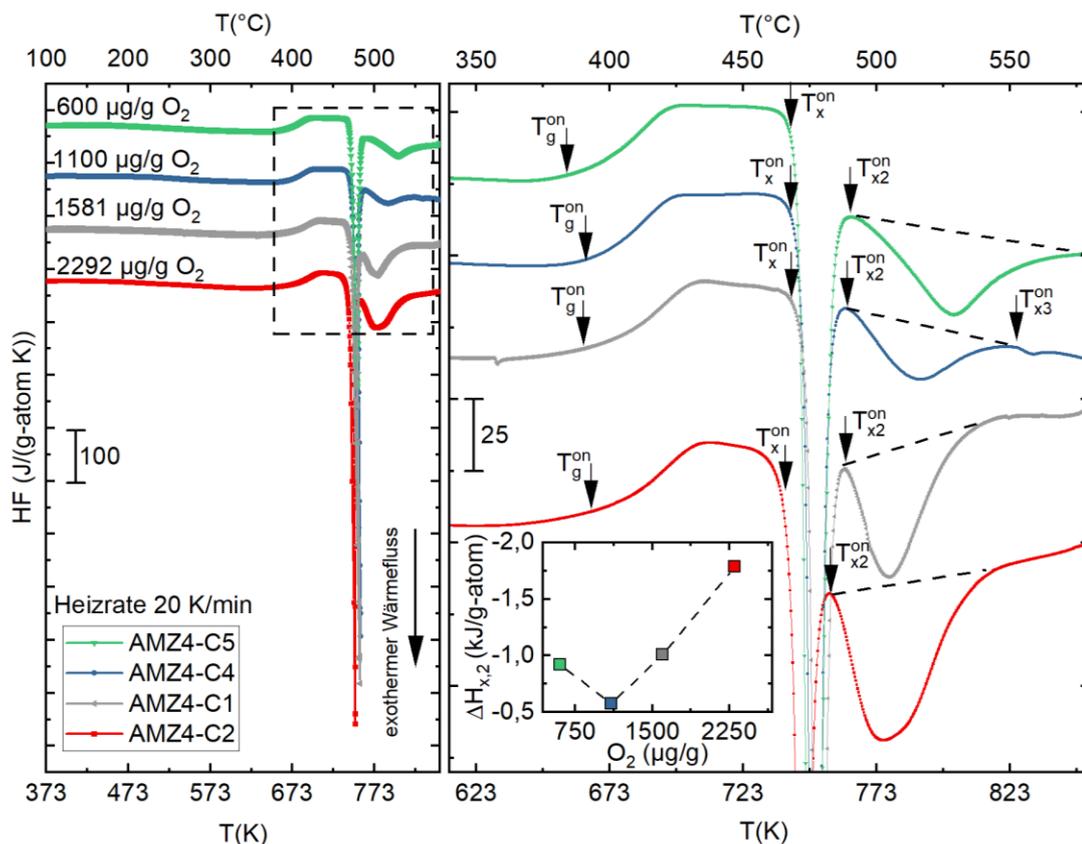


Abbildung 43: DSC-Ergebnisse der AMZ4-Pulverderivate in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Daten gemessen mit einer Heizrate von 20 K/min. Die Daten sind zur Veranschaulichung mit einem y-Versatz aufgetragen.

Alle vier Pulver zeigen den bereits beschriebenen charakteristischen Verlauf von AMZ4. Ein endothermer Wärmestrom im Bereich der SCL gefolgt von einem zweigeteilten exothermen Kristallisationsereignis. Der zweite exotherme Peak des Kristallisationsereignisses weist im Vergleich zum ersten Peak einen deutlich geringeren Spitzenwert auf. Das Temperaturintervall des lokalen Intensitätsmaximums erstreckt sich über einen breiten Temperaturbereich von etwa 57 K. Ausgewählte charakteristische Kennwerte bezüglich des Glasübergangs und der

Kristallisation sind in Tabelle 11 zusammengefasst. Mit steigendem Sauerstoffgehalt in den Pulvern verschiebt sich der Glasübergang T_g zu höheren Temperaturen. Gleichzeitig sinkt die Kristallisationstemperatur T_x . Folglich verkürzt sich das Temperaturintervall ΔT_x der SCL-Region sukzessive mit steigendem Sauerstoffgehalt (siehe Abbildung 44). Im Hinblick auf die variierenden Sauerstoffgehalte steigen die Intensität und der Flächeninhalt der Sekundärkristallisation mit höherer Sauerstoffkontamination. Quantitativ wird der Zusammenhang durch die sekundäre Kristallisationsenthalpie $\Delta H_{x,2}$ dargestellt (siehe Inset Abbildung 43). Ihr Anteil an $\Delta H_{x,ges}$ steigt für AMZ4-C5 (600 $\mu\text{g/g O}_2$) von 53 % auf 61 % für AMZ4-C2 an.

Qualitativ wird dieses Verhalten für Zr-basierte BMG-Legierungen in der Literatur bereits von Eckert et al. in [47] beschrieben. Die Autoren untersuchen den Einfluss von Sauerstoff auf das Kristallisationsverhalten von $(\text{Zr}_{0.65}\text{Al}_{0.075}\text{Cu}_{0.1}\text{Ni})_{100-x}\text{O}_x$ Ribbons ($x = 0,2 - 0,8$). Analog zu den vorliegenden Ergebnissen beobachten die Autoren eine Steigerung von T_g mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Der Effekt kann auf den geringen atomaren Durchmesser von Sauerstoff zurückgeführt werden, der die Packungsdichte der amorphen Matrix steigert und damit die Mobilität der Legierungsbestandteile einschränkt [177]. Gleichzeitig verringert sich die Kristallisationstemperatur T_x und damit die Länge der SCL. Dies wird auf eine zunehmende Keimbildungsrate quasikristalliner Phasen zurückgeführt, die sich mit steigendem Sauerstoffgehalt aus der amorphen Matrix ausscheiden. Dies destabilisiert die SCL und führt zu der beobachteten Abnahme von $T_{x,1}$ bzw. ΔT_x (siehe Abbildung 44 b).

Die Interpretation wird weiterhin durch Ergebnisse von Zhou et al. an $\text{Zr}_{53}\text{Cu}_{34}\text{Ni}_4\text{Al}_9$ in [178] gestützt, die mit steigendem Sauerstoffgehalt eine Abnahme von T_x und ΔT_x feststellen. Die Ausbildung von Quasikristallen wird weiterhin als Ursache für die zunehmende Spaltung des Kristallisationsereignisses erachtet. Kündig et al. führen anhand von $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ eine solche Veränderung des DSC-Signals auf eine Dekomposition der unterkühlten Schmelze als Folge von Nanokristallisation zurück [179,180]. Auf Basis der Daten von Eckert et al. in [47] kommt es bei geringem Sauerstoffgehalt nach Erreichen von T_x zu einer simultanen Ausscheidung mehrerer Phasen, was zu einem singulären exothermen Wärmeflusspeak führt. Bei steigendem Sauerstoffgehalt teilt sich die Kristallisation zunehmend in zwei Stufen auf. Hier scheiden sich erst metastabile Quasikristalle und kfz-Phasen aus, die sich in einem zweiten Schritt in CuZr_2 umwandeln. Diese Umwandlung führt zu einem zunehmend stärker ausgeprägten zweiten Kristallisationspeak.

5 Ergebnisse und Diskussion

Tabelle 11: Charakteristische Werte der untersuchten Ausgangspulver ermittelt aus den DSC-Signalen in Abbildung 43.

Pulver Sauerstoffgehalt	T_g^{on} (K)	T_g^{end} (K)	$T_{x,1}^{on}$ (K)	$T_{x,2}^{on}$ (K)	$T_{x,2}^{Peak}$ (K)	$\Delta H_{x,2}$ (J/g)	$\Delta H_{x,ges}$ (J/g-atom)
AMZ4-C1 1581 $\mu\text{g/g}$	663	700	741	760	774	-10,1	-62,34
AMZ4-C2 2292 $\mu\text{g/g}$	666	706,7	739	755	775	-17,95	-54,80
AMZ4-C4 1100 $\mu\text{g/g}$	664	695	741	763	789	-5,77	-49,02
AMZ4-C5 600 $\mu\text{g/g}$	657	695	741	768	802	-9,97	-50,63

Im Hinblick auf die anvisierte Verarbeitung der Materialien im PBF-LB/M-Verfahren prognostiziert die DSC-Analyse der Pulver damit eine negative Auswirkung von Sauerstoff auf die GFA und auf die thermische Stabilität gegen Kristallisation. Im Hinblick auf die thermische Stabilität von BMGs dient unter anderem das Temperaturintervall der SCL $\Delta T_x = T_x - T_g$ als Maß für die GFA [30]. Abbildung 44 a) zeigt die Verkürzung der SCL respektive der GFA für die untersuchten Pulver mit zunehmendem Sauerstoffgehalt. Während AMZ4-C5 mit einer Sauerstoffkontamination von etwa 600 $\mu\text{g/g}$ ein ΔT_{SCL} von 84 K aufweist, sinkt dieses mit steigendem Sauerstoffgehalt um 12 % auf 74 K.

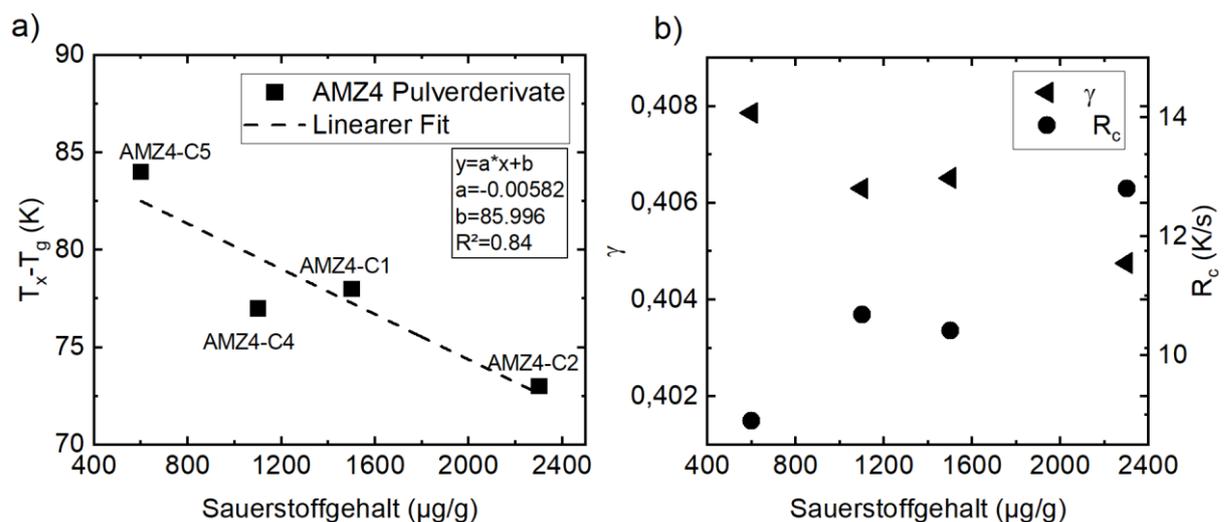


Abbildung 44: a) Einfluss der Sauerstoffkontamination in den untersuchten Pulvern auf die Länge der SCL- ΔT_x ; b) Einfluss auf das GFA-Kriterium γ und die daraus abgeleitete kritische Abkühlrate R_c nach Lu in [31].

Mit der Liquidustemperatur T_l von 1160 K ergibt sich das Glasbildungskriterium γ und die daraus abgeleitete kritische Abkühlrate R_c (siehe Formel 7) nach Lu [31] gemäß Abbildung 44 b). Demnach werden kritische Abkühlraten der Pulverderivate zwischen 8,9 K/s (AMZ4-C5 – 600 $\mu\text{g/g}$ O₂) und 12,8 K/s (AMZ4-C2 – 2292 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff) prognostiziert. Obwohl die Steigerung der kritischen Abkühlrate qualitativ plausibel ist, weichen die Werte quantitativ

deutlich von Literaturwerten zu AMZ₄ ab. Für gegossenes AMZ₄ beschreiben beispielsweise Jonas et al. in [43], dass eine Verringerung der AMZ₄-Reinheit von ‚high purity‘ zu ‚industrial purity‘⁴ die kritische Abkühlrate von 5,1 bis 6,9 K/s auf 40 K/s erhöht, woraus die kritischen Durchmesser $d_c = 14$ mm und $d_c = 5$ mm resultieren. Bordeneethikasem et al. ermitteln in [132] für AMZ₄ mit einem Sauerstoffgehalt von ~2000 µg/g ein d_c von 0,5 mm. Anhand von Formel 7 leitet sich daraus eine kritische Abkühlrate von ~14000 K/s ab. Diese empirisch ermittelten Werte stehen im deutlichen Widerspruch zu der nach Lu in [31] prognostizierten kritischen Abkühlrate von 12,8 K/s für AMZ₄-C₂ (2292 µg/g), die mit einer d_c im Guss von etwa 6 mm (gemäß Formel 8) assoziiert werden würde.

Im Hinblick auf die Prozessbedingungen des PBF-LB/M-Verfahrens lässt sich annehmen, dass die Abkühlraten einzelner Scanvektoren die kritischen Abkühlraten der Materialien trotz der verringerten GFA weiterhin übertreffen. Die inkrementelle Verfahrensweise entkoppelt die finale Bauteilgröße von der aus Gussverfahren bekannten kritischen Dicke. Die thermischen Gradienten im Schmelzbad und in der WEZ des PBF-LB/M-Prozesses hängen dennoch, wie in Abschnitt 2.2.4 beschrieben, maßgeblich von den gewählten Prozessparametern ab. Aus der Analyse der Pulver lässt sich die Hypothese ableiten, dass das Prozessfenster zur amorphen Verarbeitung mit zunehmender Sauerstoffkontamination des Ausgangsmaterials schrumpft. Dieser Sachverhalt motiviert die folgenden Untersuchungen zur Evaluation der resultierenden Prozessfenster für AMZ₄ im Hinblick auf die Beschaffenheit des Ausgangspulvers.

Aus den Ergebnissen lassen sich daher zwei Fragestellungen ableiten:

1. Welchen Einfluss haben präexistente Kristalle bei der Verarbeitung von AMZ₄ im PBF-LB/M-Verfahren?
2. Welchen Stellenwert hat der Sauerstoffgehalt bei der Verarbeitung von AMZ₄ im PBF-LB/M-Verfahren?

Die beiden Fragestellungen sollen nachfolgend anhand der Verarbeitbarkeit der jeweiligen Pulverderivate im PBF-LB/M-Verfahren untersucht und diskutiert werden.

Einflüsse der Prozessführung auf die kristalline Defektausprägung bei der PBF-LB/M-Verarbeitung

Erneut wird AMZ₄-C₁ als Referenzderivat herangezogen. Dazu werden die Dichtewürfel aus den Abschnitten 5.1.2 und 5.1.3 hinsichtlich ihrer Amorphizität analysiert. Eine mögliche Kristallisation wurde anhand von DSC- und XRD-Analysen ermittelt. Abbildung 45 a) illustriert die Beugungsspektren des Pulvers als amorphe Referenz im Vergleich zu drei unterschiedlich prozessierten AMZ₄-C₁-Probekörpern. Drei Energiedichtestufen (25, 36 und

⁴ Konkrete Angaben zu den resultierenden Sauerstoffgehalten werden von den Autoren nicht gemacht.

5 Ergebnisse und Diskussion

50 J/mm³) werden dazu betrachtet. Die Würfel wurden mit einer konstanten Laserleistung von 40 W und abnehmender Scangeschwindigkeit von 2000 bis 1000 mm/s verarbeitet. Alle Kurven zeigen das für AMZ4 typische amorphe Halo bestehend aus zwei diffusen Intensitätsmaxima bei $2\theta_1 \sim 37^\circ$ und $2\theta_2 \sim 65^\circ$. Ausgeprägte kristalline Reflexe sind im untersuchten E_V -Bereich nicht zu erkennen. Bei etwa $2\theta = 30^\circ$ treten schwach ausgeprägte Reflexe auf, die einen geringen kristallinen Anteil andeuten. Eine Abhängigkeit von den Prozessparametern ist dabei nicht ersichtlich. Die schwache Ausprägung der Intensitätsmaxima lässt keine eindeutige Zuordnung der Intensitätsspitze zu. Die Position korrespondiert nicht mit den zu erwartenden Primärkristallen CuZr₂. Ergänzend dazu sind in Abbildung 45 b) DSC-Analysen von Probekörperfragmenten dargestellt. Aufgetragen ist der Wärmefluss über die Temperatur, erneut mit amorphem Pulver als Referenz.

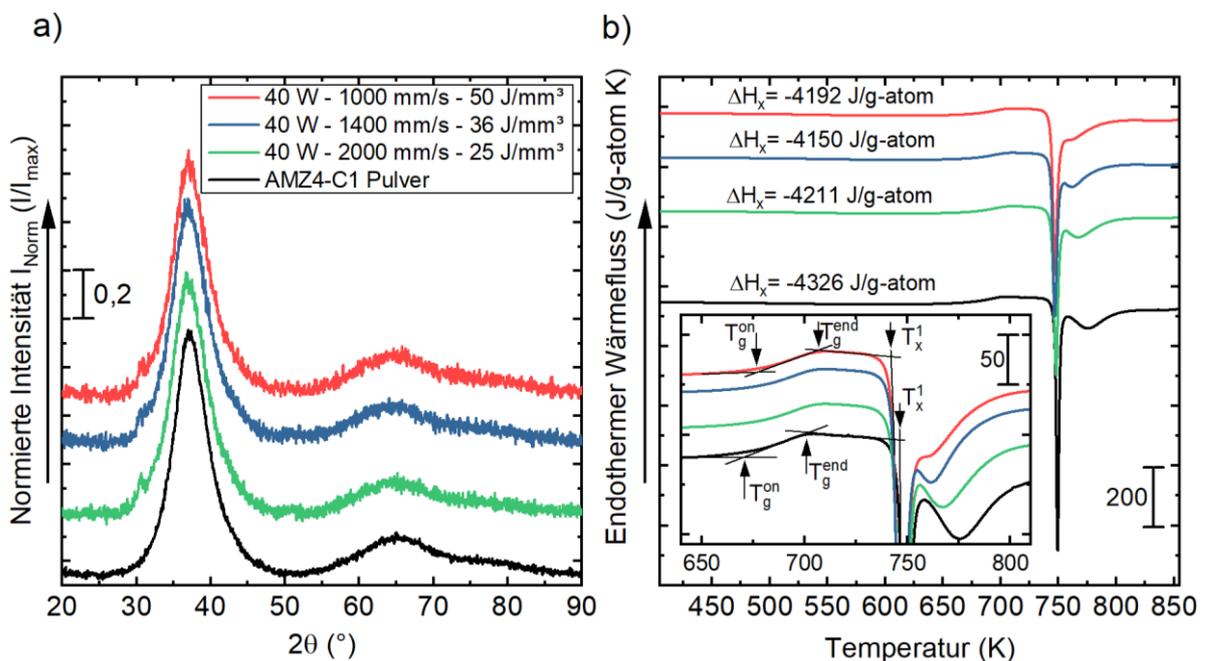


Abbildung 45: a) XRD-Messungen ausgewählter Parametersätze und des amorphen Ausgangspulvers als Referenz. b) DSC-Diagramme im Vergleich zum amorphen Ausgangspulver. Daten gemessen mit der Heizrate 20 K/min, entnommen aus [181].

Bei Betrachtung der Daten der PBF-LB/M-Proben zeigt sich, dass sich T_g und T_x im Vergleich zum Ausgangspulver verschieben. Die charakteristischen Temperaturen des Glasübergangs steigen um etwa 5 K auf $T_{g,\text{PBF-LB/M}}^{\text{on}} = 664 \text{ K}$ und $T_{g,\text{PBF-LB/M}}^{\text{end}} = 706 \text{ K}$. Gleichzeitig verringert sich $T_{x,\text{PBF-LB/M}}^1$ auf 739 K. Demzufolge schrumpft die Länge der SCL um $\sim 10 \text{ K}$, was auf eine verringerte Stabilität gegenüber der Kristallisation der PBF-LB/M-Proben im Vergleich zum Ausgangspulver hindeutet. Die Kristallisationsenthalpie ΔH_x der prozessierten Proben bleibt im Rahmen der Messgenauigkeit von etwa $\pm 5 \%$ konstant. Auffällig ist die Ausprägung des sekundären Kristallisationspeaks. Wie auch beim Pulver handelt es sich um einen zweigeteilten Peak, der auf eine schrittweise Kristallisation der Proben im DSC-Versuch schließen lässt. Der zweite Peak der Umwandlungsreaktion ab $T_{x,2}$ der PBF-LB/M-

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

prozessierten Proben ist deutlich schwächer ausgeprägt. Der Flächeninhalt nimmt mit steigender Energiedichte weiter ab. Ausgehend von den Ausführungen zum Kristallisationsverhalten Zr-basierter BMGs im DSC-Versuch aus Abschnitt 5.1.4 führen die Ergebnisse zu der Annahme, dass die Struktur der Probekörper auch von der Prozesshistorie beeinflusst wird. Die bereits beschriebene schrittweise Kristallisation sauerstoffverunreinigter Zr-basierter BMGs im DSC zeichnet sich im ersten Schritt durch die Ausprägung von Quasikristallen aus [180]. Im zweiten Schritt der Kristallisation führt ihre Umwandlung in CuZr₂ zu einem erneuten exothermen Peak bei etwa 775 K. Die in den PBF-LB/M-Proben ersichtliche Abschwächung des sekundären Peaks lässt die Hypothese zu, dass mit steigender E_v kristalline Anteile in der amorphen Matrix der PBF-LB/M-Probekörper zunehmend.

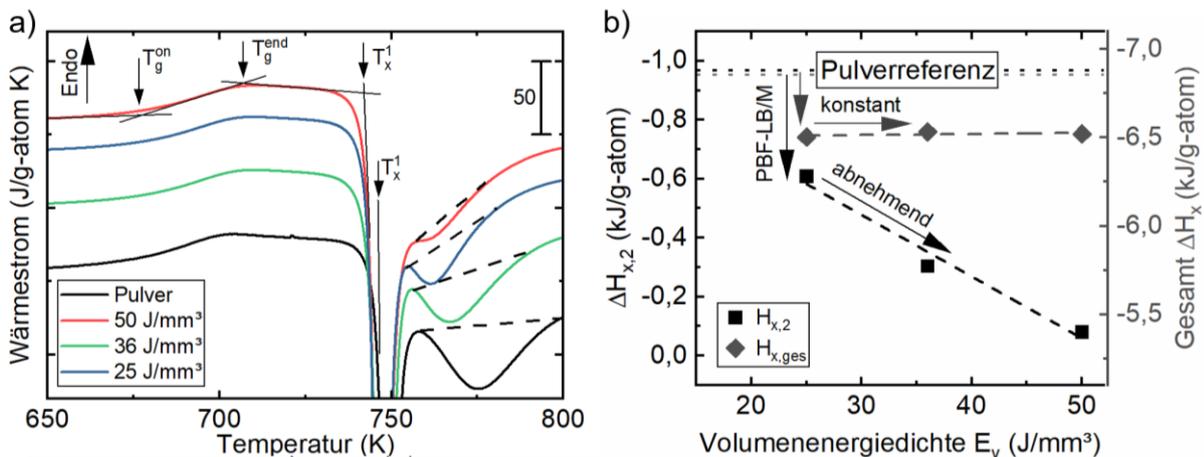


Abbildung 46: a) Detailansicht der DSC-Daten zu PBF-LB/M-prozessiertem AMZ4-C1 hergestellt mit einer Laserleistung von 40 W und variierender Scangeschwindigkeit. Daten gemessen mit der Heizrate 20 K/min, entnommen aus [181]. B) Einfluss der Volumenenergie-dichte E_v auf den Wärmestrom der Sekundärkristallisation von PBF-LB/M-prozessiertem AMZ4-C1.

Kündig et al. zeigen in [180] an Zr_{52,5}Cu_{17,9}Ni_{14,6}Al₁₀Ti₅, dass bei hoher Sauerstoffverunreinigung NiTi₂-Typ-Phasen (*big cube phase*) in frühen Stadien der Kristallisation unterhalb der Detektionsgrenze konventioneller XRD-Verfahren vorliegen können. Solche strukturellen Abweichungen von der amorphen Phase könnten folglich die Abschwächung des sekundären Peaks exothermen Wärmestroms begründen [47,171]. Eine Spezifizierung dieser These und ihr Beweis erfordern jedoch umfassendere Untersuchungen, beispielsweise mittels TEM und HESXRD. Beides wird im Rahmen dieser Dissertation nicht angestrebt.

Zusammenfassend lässt sich mit den Ergebnissen der relativen Dichte aus Abschnitt 5.1.2 in Bezug auf die untersuchten Parameterkombinationen ein Prozessfenster zur dichten und amorphen Verarbeitung von 31,25 bis 50 J/mm³ für AMZ4-C1 determinieren. Höhere Energiedichten wurden aufgrund zunehmender Prozessinstabilität nicht untersucht. Ausgehend von den Ergebnissen werden im Folgenden die Auswirkungen weiterer Pulvercharakteristika auf die Prozessierbarkeit evaluiert.

5 Ergebnisse und Diskussion

Verarbeitung des teilkristallinen Ausgangspulvers AMZ4-G1

Die Analyse der Ausgangspulver hat ergeben, dass AMZ4-G1 präexistente Kristalle in der Pulverschüttung aufweist. Die Auswirkungen homogener Keime in Zr-basierten BMGs beim artverwandten Laserschweißen werden von Shen und Tsai in [171] beschrieben. Die Autoren zeigen anhand von $Zr_{52,5}Ti_5Al_{10}Ni_{14}Cu_{17,9}$, dass präexistente Keime im Material die Kristallisation in der WEZ fördern. Im Hinblick auf die Verarbeitung im PBF-LB/M-Verfahren lässt sich daraus die Fragestellung ableiten, ob sich auch eine Kristallisation des Pulvers negativ auf die Glasbildung im PBF-LB/M-Verfahren auswirkt.

Die vorab beschriebene Verwendung grobkörniger Partikel führt zu einer Teilkristallinität des Ausgangsmaterials. Daraus leitet sich die These ab, dass die Glasbildung erschwert oder verhindert wird. Gleichzeitig werden gröbere PSDs mit einer verringerten Packungsdichte der Pulverschicht assoziiert. Nachfolgend wird daher der Einfluss auf die defektfreie Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M-Verfahren in Anlehnung an die in Abschnitt 5.1.2 aufgezeigte Methodik beschrieben und diskutiert. Die thermophysikalische Analyse der prozessierten Proben ist in Abbildung 47 a) dargestellt. Aufgetragen ist die Kristallisationsenthalpie ΔH_x der Proben gegenüber der applizierten Volumenenergiedichte E_v .

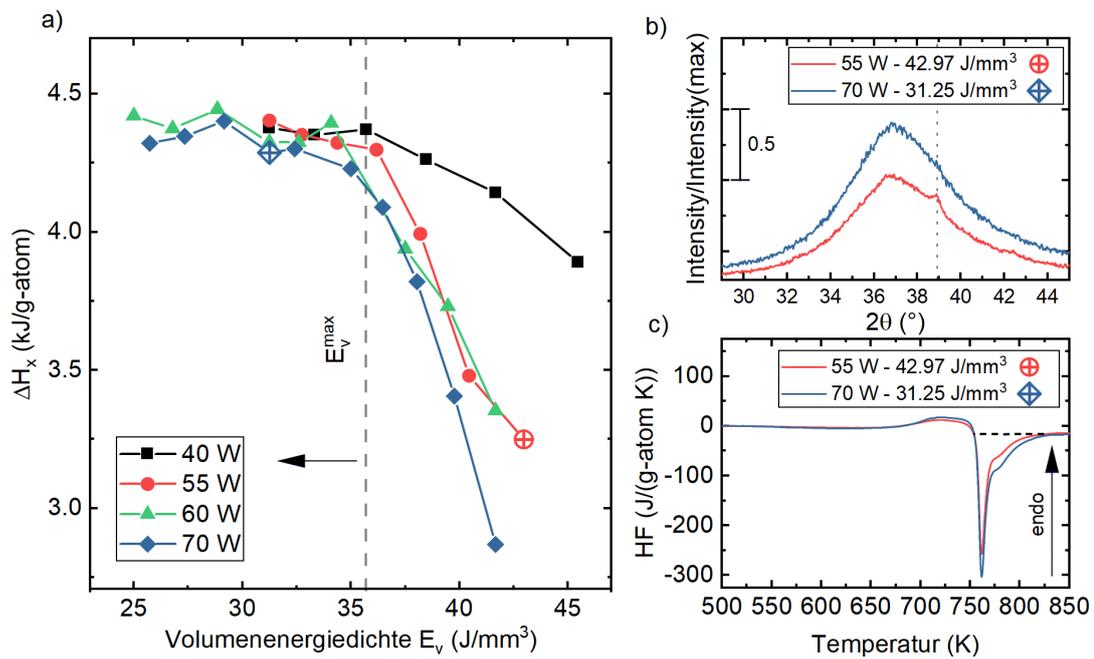


Abbildung 47: a) Kristallisationsenthalpie ΔH_x von PBF-LB/M-prozessierten Dichtewürfeln aus AMZ4-G1 in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte gegliedert nach der jeweiligen Laserleistung. Datenpunkte korrespondierend mit b) und c) sind symbolisch hervorgehoben. B) XRD-Messungen eines niedrigerenergetisch (blau) und höherenergetisch (rot) prozessierten Dichtewürfels aus AMZ4-G1. C) DSC-Messungen (Heizrate 60 K/min) der jeweiligen Proben. Daten und Abbildung aus [165].

Bis zu einer Volumenenergiedichte von 35 J/mm³ zeigt sich unabhängig von der Laserleistung ein weitestgehend konstanter ΔH_x -Wert von $4,36 \pm 13,5$ kJ/g-atom. Im Hinblick auf die ΔH_x -Referenz von 4,2 bis 4,7 kJ/g-atom deuten die Ergebnisse damit erneut auf überwiegend

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

amorphe Proben hin. Die Werte liegen weiterhin deutlich über dem ΔH_x -Wert des Ausgangspulvers AMZ4-G1 von 1,68 kJ/g-atom, was auf eine Steigerung des amorphen Phasenanteils der Proben gegenüber dem teilkristallinen Pulver hindeutet. Ab einer Volumenenergiedichte $E_v > 35,13$ J/mm³ sinkt die Kristallisationsenthalpie ΔH_x sukzessive, korrespondierend mit einer zunehmenden Kristallisation der Proben. Bei konstanter Linienenergiedichte weisen Dichtewürfel, die mit niedriger Laserleistung von 40 W prozessiert wurden, graduell höhere ΔH_x -Werte auf. Im Gegensatz dazu weisen 70-W-Dichtewürfel einen ausgeprägteren ΔH_x -Abfall mit steigender Volumenenergiedichte auf.

Abbildung 47 zeigt exemplarisch die Auswirkungen niederenergetischer und höherenergetischer Prozessparameter auf die XRD- und DSC-Signale. Niederenergetisch hergestellte Proben mit einem Energieeintrag $E_v < E_v^{max}$ zeigen das charakteristische amorphe Halo (Abbildung 47 b), blaue Kurve) und eine Kristallisationsenthalpie ΔH_x von $\sim 4,4$ kJ/g-atom, was im Rahmen der Detektionsgrenzen der Verfahren auf eine amorphe Probe hindeutet. Ein gesteigerter Energieeintrag hingegen führt zu einem diskreten Intensitätsmaximum bei $2\theta = 38,9$ im XRD-Signal, das auf die konstruktive Interferenz eines kristallinen Gitters schließen lässt (Abbildung 47 b), rote Kurve). Dabei lassen Anzahl und Ausprägung der Intensitätsspitzen keine eindeutige Zuordnung zu einer kristallinen Spezies zu. Ergebnisse von Pacheco et al. in [135] und Sohrabi et al. in [182] legen jedoch nahe, dass es sich um Cu₂Zr₄O handelt. Die Kristallisation spiegelt sich auch in einer Abnahme der Kristallisationsenthalpie ΔH_x auf etwa 3,25 kJ/g-atom wider (Abbildung 47 c).

Die eingangs formulierte These, dass kristalline Anteile im Ausgangspulver die Glasbildung im PBF-LB/M-Verfahren verhindern, lässt sich damit falsifizieren. Während der Verarbeitung scheinen präexistente Kristalle vollständig aufgeschmolzen zu werden und das Materialvolumen anschließend amorph zu erstarren. Die Beobachtung deckt sich mit Ergebnissen von Deng et al. in [183], die ebenfalls eine amorphe Erstarrung von teilkristallinem Ti-basierten BMG-Pulver feststellen konnten. Eine Kristallisation des Ausgangsmaterials stellt damit keine Limitation in der Pulverherstellung dar. Folglich kann der nutzbare Pulveranteil bei der Fraktionierung gesteigert werden. Auch die Verwendung von Heißgas zur Steigerung der Sphärizität während der Zerstäubung kann perspektivisch zur Erhöhung der Ausbeute genutzt werden.

Im Vergleich zu AMZ4-C1 ergibt sich jedoch ein reduziertes Prozessfenster. Einerseits ist im Vergleich zu den feinkörnigeren Pulverderivaten AMZ4-C1 und -C2 bis -C4 eine erhöhte Energiedichte notwendig, um relative Dichten über 99,5 % zu erreichen. Gleichzeitig zeigt sich im Hinblick auf AMZ4-C1 ein verminderter Widerstand gegenüber Kristallisation, was sich in der abnehmenden Kristallisationsenthalpie mit steigender E_v widerspiegelt. Während AMZ4-C1 bis zu einer E_v von etwa 50 J/mm³ amorphe Verarbeitung zulässt, zeigen sich für AMZ4-G1

5 Ergebnisse und Diskussion

bereits ab $35,13 \text{ J/mm}^3$ deutliche Anzeichen kristalliner Phasenanteile. Eine defektarme Verarbeitung ist damit in einem E_v -Intervall von $31,25$ bis $35,13 \text{ J/mm}^3$ möglich.

Für die zunehmende Kristallisation lassen sich zwei mögliche und ggf. komplementär wirkende Ursachen herleiten. Erstens prägt sich bei der Verarbeitung von AMZ4-G1 eine größere effektive Schichtdicke aus (siehe Abschnitt 5.1.3). Aufgrund der gegenüber dem Festkörper verringerten Wärmeleitfähigkeit des Pulvers ist bei einer gesteigerten Schichtdicke eine Abnahme der lokalen Abkühlrate zu erwarten. Numerische Analysen der Laser-Material-Interaktion im PBF-LB/M-Prozess von Ti6Al4V in [184] prognostizieren, dass eine Steigerung der nominellen Schichtdicke von $25 \mu\text{m}$ auf $75 \mu\text{m}$ die Abkühlrate von $9,64 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ auf $6,02 \cdot 10^5 \text{ K/s}$ senkt. Der zweite Aspekt ist der gesteigerte Sauerstoffgehalt der Pulvermischung AMZ4-G1 gegenüber AMZ4-C1. Wie bereits beschrieben, fördert Sauerstoff die heterogene Keimbildung in Zr-basierten BMGs und reduziert damit die GFA. Vor diesem Hintergrund wird nachfolgend der Einfluss der Sauerstoffverunreinigung auf die Verarbeitbarkeit bzw. das resultierende Prozessfenster von AMZ4 im PBF-LB/M-Verfahren untersucht.

Einfluss des Sauerstoffgehalts auf die Verarbeitung von AMZ4

Die in Kapitel 5.1.3 beschriebenen Dichtewürfel aus den AMZ4-Derivaten C2, C4 und C5 (je mit einer Partikelgröße von 10 bis $45 \mu\text{m}$) wurden hinsichtlich ihrer strukturellen Eigenschaften mittels XRD- und DSC-Messungen analysiert. Die Pulver weisen drei verschiedene Sauerstoffkontaminationen von $2292 \mu\text{g/g}$ bis $600 \mu\text{g/g}$ auf. Abbildung 48 zeigt die Kristallisationsenthalpie in Abhängigkeit zur Volumenenergiedichte E_v für AMZ4-C2 ($2292 \mu\text{g/g}$) und AMZ4-C4 ($1100 \mu\text{g/g}$). Dabei markiert die jeweils linke grau gestrichelte Linie bei 25 J/mm^3 die untere Grenze zur dichten Verarbeitung ($\rho_{\text{rel}} > 99,5 \%$) E_v^{min} , abgeleitet aus den Dichtemessungen in Kapitel 5.1.3.

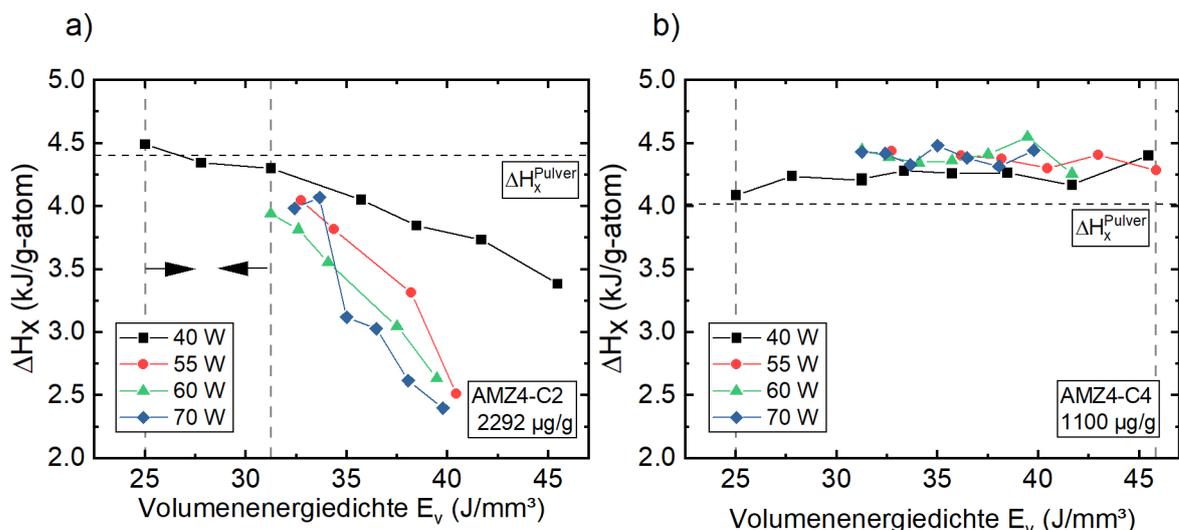


Abbildung 48: Kristallisationsenthalpie ΔH_x der PBF-LB/M-prozessierten Dichtewürfel der applizierten Volumenenergiedichte gegliedert nach der jeweiligen Laserleistung von a) AMZ4-C2 mit $2292 \mu\text{g/g}$ Sauerstoff und b) AMZ4-C4 mit $1100 \mu\text{g/g}$ Sauerstoff. Daten gemessen mit 60 K/min und entnommen aus [165].

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

Die Ergebnisse der AMZ4-C2-Dichtewürfel (Abbildung 48 a) zeigen einen stetigen Abfall der Kristallisationsenthalpie mit steigender E_v . Bei gleicher Volumenenergiedichte zeigen höhere Leistungen geringere ΔH_x -Werte und einen schnelleren Abfall der Kurven. Wie bereits für AMZ4-G1 beschrieben, deutet die Abnahme auf einen steigenden kristallinen Anteil in den Probekörpern hin. Bei einer applizierten Laserleistung von 40 W und einer Volumenenergiedichte von 25 J/mm³ beträgt die Kristallisationsenthalpie ΔH_x 4,5 kJ/g-atom. Bezogen auf die Pulverreferenz lässt sich auf eine überwiegend amorphe Struktur der Probe schließen. Im Hinblick auf eine dichte und überwiegend amorphe Verarbeitung ergibt sich daraus für AMZ4-C2 ein Parameterfenster von etwa 25 bis 31,25 J/mm³. Im Vergleich dazu zeigt Abbildung 48 b) die korrespondierenden Datensätze der AMZ4-C4-Dichtewürfel, hergestellt mit einer Sauerstoffverunreinigung von 1100 µg/g im Ausgangspulver. Konträr zu AMZ4-C2 weisen alle untersuchten Dichtewürfel eine nahezu konstante Kristallisationsenthalpie ΔH_x von $4,34 \pm 1,03$ kJ/g-atom auf. Von einer Untersuchung von E_v -Werten über 45 J/mm³ wurde aufgrund von Kollisionen der entsprechenden Proben mit dem Beschichter abgesehen.

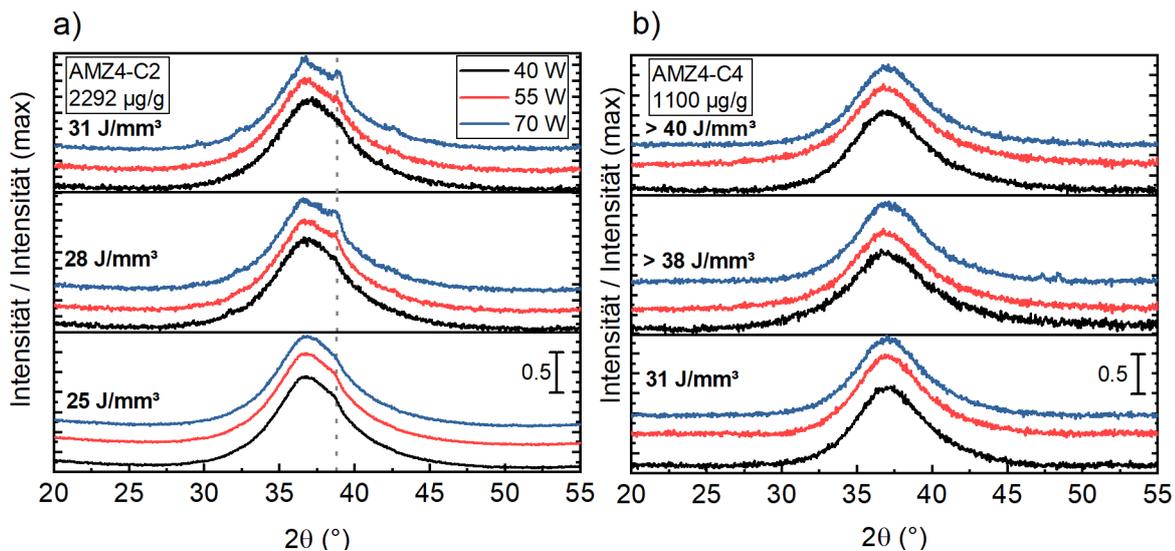


Abbildung 49: XRD-Diffraktogramme der PBF-LB/M-prozessierten Dichtewürfel für ausgewählte E_v -Stufen, gegliedert nach der jeweiligen Laserleistung von a) AMZ4-C2 mit 2292 µg/g Sauerstoff und b) AMZ4-C4 mit 1100 µg/g Sauerstoff. Daten aus [165].

Weitere Analysen mittels XRD sind in Abbildung 49 zusammengefasst. Abbildung 49 a) zeigt die Diffraktogramme ausgewählter E_v -Stufen für unterschiedliche Laserleistungen für AMZ4-C2-Dichtewürfel. Die Beugungsspektren der 25-J/mm³-Proben zeigen keine ausgeprägten kristallinen Reflexe. Das diffuse Halo weist eine Steigungsänderung der rechten Flanke bei $2\theta = 39,8^\circ$ auf. Ab einer E_v von 28,125 J/mm³ prägen sich für Leistungen von 55 W und 70 W erste diskrete kristalline Reflexe im besagten Bragg-Winkel aus, deren Intensität bei Proben, die mit 31,25 J/mm³ prozessiert wurden, für beide Leistungsstufen weiter zunimmt. Die mit 40 W hergestellten Proben weisen keine diskreten Peaks auf. Die Beobachtungen bestätigen damit den Trend der DSC-Messungen aus Abbildung 48 a), dass höhere Leistungen bei

5 Ergebnisse und Diskussion

gleicher E_v eine Kristallisation des Probenmaterials begünstigen. Im Vergleich zu den Pulvern mit hohem Sauerstoffgehalt weisen die Diffraktogramme der hier untersuchten AMZ4-C4-Proben weder eine Unstetigkeit des amorphen Halos noch diskrete Peaks auf. Die Beobachtung ist dabei unabhängig von der applizierten Laserleistung und der Volumenenergiedichte. Demnach ist im Rahmen der untersuchten Prozessbedingungen bis zu einer E_v -Stufe $> 40 \text{ J/mm}^3$ keine kristallisationsbedingte Obergrenze des Prozessfensters AMZ4-C4 zu ermitteln.

Das schmale Prozessfenster für AMZ4-C2 wird durch Arbeiten von Marattukalam et al. in [174] reproduziert. Die Autoren ermitteln in einer Parameterstudie zur dichten und röntgenamorphen Verarbeitung von AMZ4 (Sauerstoffgehalt von etwa $2000 \mu\text{g/g}$) auf einer EOS M100 eine Prozessfenstergröße von $\Delta 1,25 \text{ J/mm}^3$. Konkret ergibt sich ein Prozessfenster von $18,75$ bis 20 J/mm^3 bei Verwendung einer konstanten Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s und eines konstanten Hatches von $0,1 \text{ mm}$. Die Verschiebung des Prozessfensters zu niedrigeren E_v in der Studie lässt sich auf den deutlich gesteigerten Hatch von $0,1 \text{ mm}$ in [174] zurückführen.

5.1.5 Zwischenfazit – Parameterentwicklung für $\text{Zr}_{59,3}\text{Cu}_{28,8}\text{Al}_{4,6}\text{Nb}_{1,5}$

Die resultierenden E_v -Fenster der untersuchten AMZ4-Derivate sind in Abbildung 50 a) zusammengefasst. Das Balkendiagramm zeigt die Spannweite der applizierbaren Volumenenergiedichte E_v der jeweiligen Charge, unter Berücksichtigung einer relativen Dichte über $99,5 \%$ und einer Kristallinität unterhalb der Detektionsgrenze der in dieser Arbeit verwendeten DSC- und XRD-Methode.

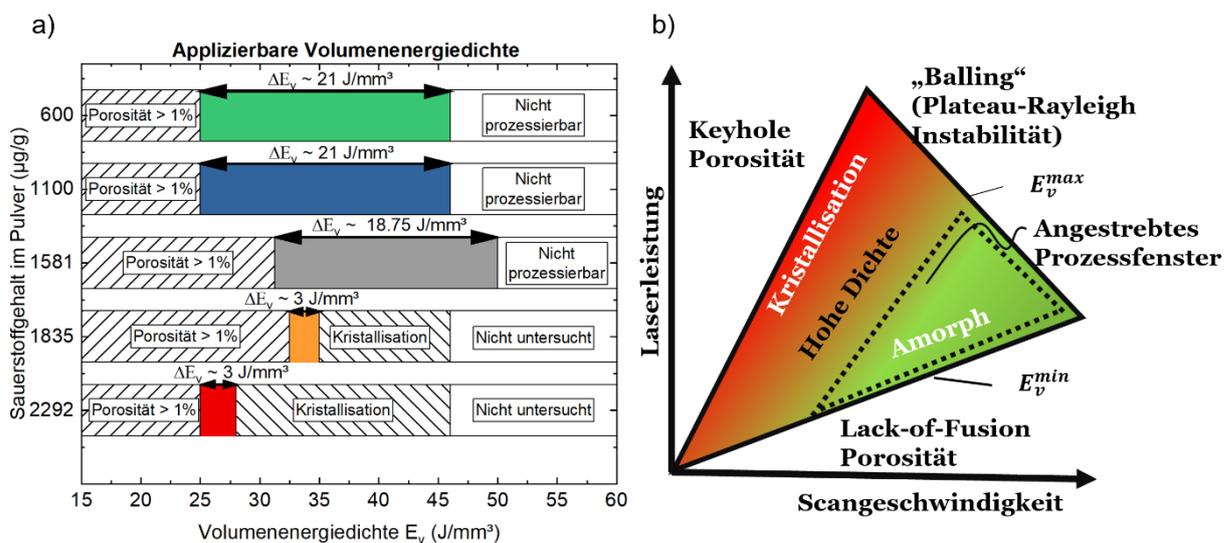


Abbildung 50: a) Zusammenfassung der resultierenden Prozessfenster für eine amorphe und dichte Erstarrung der untersuchten AMZ4-Derivate, angelehnt an [165]; b) schematischer Zusammenhang der Laserleistung und Verfahrensgeschwindigkeit mit prozesstechnischen Defektursachen des PBF-LB/M und dem resultierenden Prozessfenster in Anlehnung an [16], adaptiert auf die Verarbeitung von BMGs.

5.1 Verarbeitung von Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5} im PBF-LB/M-Verfahren

Die Ergebnisse zeigen, dass der Sauerstoffgehalt des Ausgangspulvers maßgeblich für das resultierende Prozessfenster AMZ₄ im PBF-LB/M-Verfahren ist. Dies lässt sich auf die katalytische Wirkung von Sauerstoff hinsichtlich der Kristallisation Zr-basierter BMGs zurückführen. Obwohl die nominellen kritischen Abkühlraten von AMZ₄ im PBF-LB/M-Verfahren weit übertroffen werden, senkt die inhärente Sauerstoffverunreinigung der Pulver die GFA des Materials so weit herab, dass bei unzureichender Prozessauslegung zunehmende kristalline Anteile in den Erzeugnissen zu beobachten sind. Es lässt sich konstatieren, dass die Volumenenergiedichte E_v nur eingeschränkt zur Bewertung und Beschreibung des Prozessfensters geeignet ist. Es zeigt sich derivatübergreifend für AMZ₄-C₂ und AMZ₄-B₁, dass bei konstanter Volumenenergiedichte E_v höhere Laserleistungen eine Zunahme kristalliner Defekte zur Folge haben. Weiterhin spiegelt sich die Erkenntnis auch im Vergleich zu Literaturwerten in [174] wider, bei denen die Variation des Hatches zu einer Verschiebung des Prozessfensters führt. Bezugnehmend auf die in Kapitel 3 formulierte Fragestellung:

„Welchen Einfluss hat die Pulverbeschaffenheit auf die Verarbeitung glasbildender Legierungen im PBF-LB/M-Verfahren hinsichtlich einer möglichen Kristallisation und Porosität?“

lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen festhalten:

- Die XRD- und DSC-amorphe und dichte Verarbeitung der glasbildenden Legierung AMZ₄ mittels PBF-LB/M-Verfahren ist grundsätzlich möglich.
- Das Prozessfenster wird limitiert durch Kristallisation bei hoher E_v und LoF bei geringer E_v .
- Teilkristallinität und Fließhilfen im Ausgangspulver beeinträchtigen die Verarbeitung im PBF-LB/M im Rahmen der Untersuchungen nicht.
- Die Packungsdichte der Pulverschüttungen korreliert mit der erforderlichen Energiedichte zur dichten Verarbeitung.
- Bei hohen Sauerstoffgehalten im Ausgangspulver wird das Prozessfenster durch Kristallisation bei gesteigerten Energiedichten begrenzt.

Im Hinblick auf die Vielfältigkeit der thermischen Historie in PBF-LB/M-Bauteilen bedarf es einer hinreichend wissensbasierten Prozessauslegung. Schematisch ergibt sich, wie in Abbildung 50 b) illustriert, für die Prozessentwicklung damit neben klassischen Einschränkungen der Prozessparameterwahl durch Balling, LoF und Keyhole die Kristallisation als zusätzlich zu berücksichtigende Randbedingung. Vor diesem Hintergrund werden in Abschnitt 5.3 grundlegende Aspekte der thermischen Historie bei der Verarbeitung von BMGs im PBF-LB/M-Verfahren analysiert und diskutiert. Vorab werden nachfolgend die Auswirkungen der Pulverbeschaffenheit und Prozessführung auf die mechanischen Eigenschaften evaluiert.

5 Ergebnisse und Diskussion

5.2 Mechanische Eigenschaften PBF-LB/M-prozessierter $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$ -Proben

Die makrostrukturelle Integrität spielt eine entscheidende Rolle in Bezug auf die mechanische Festigkeit. Gasporositäten und LoF-Fehlstellen sind wiederkehrende Herausforderungen in PBF-LB/M-Bauteilen, die insbesondere bei spröden Materialien als kritische Versagensinitiatoren wirken können [133,185]. Vor dem Hintergrund des teilweise schmalen Prozessfensters zwischen Kristallisation und LoF bei BMGs ergibt sich die Fragestellung, welche Mechanismen maßgebend für die mechanischen Eigenschaften von AMZ4 sind. Nachfolgend werden daher die Einflüsse von Geometrie und Sauerstoffkontamination auf die mechanischen Eigenschaften analysiert.

5.2.1 Geometrische Einflüsse

Fünf verschiedene Biegebalkengeometrien aus AMZ4-C1 und AMZ4-C2 mit je vier Proben wurden hergestellt. Die Wahl der Prozessparameter basiert auf den Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.4. Dazu wurde eine Laserleistung von 40 W gewählt (Maschine: EOS M100 - Abschnitt 4.2). Die Scangeschwindigkeit wurde derivatabhängig auf 1600 mm/s (AMZ4-C1) und 2000 mm/s (AMZ4-C2) eingestellt. Im Inneren der Probekörper sind gleichseitige wabenförmige Kavitäten (engl.: *honeycombs* – HCs) der Höhe h gemäß Abbildung 51 eingebracht. Die verbleibende Umhüllung aus Vollmaterial hat eine Wandstärke von 0,55 mm.

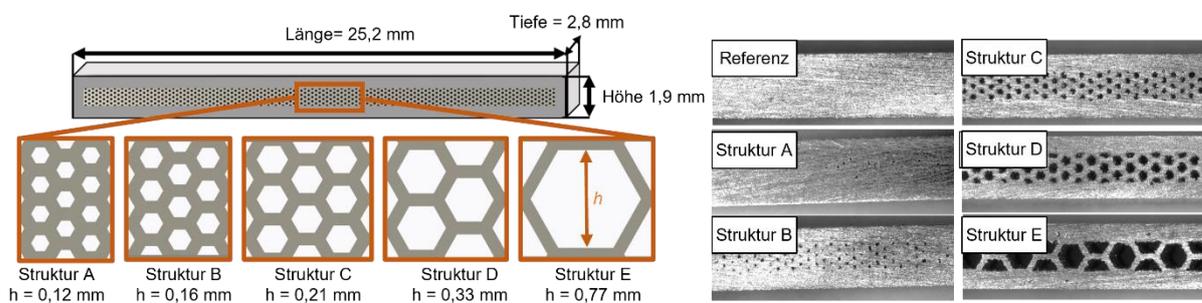


Abbildung 51: Darstellung der untersuchten Probegeometrien und der resultierenden Biegebalken (geschliffen). Struktur A, B und C liegen an der Auflösungsgrenze und spiegeln damit unregelmäßige Porosität anstatt einer Honeycombstruktur wider. Abbildungen in Anlehnung an [186].

Auf Basis der CAD-Daten ergibt sich durch die geometrischen Variationen eine nominelle Reduktion der relativen Dichte von 100 % auf 64,75 % (siehe Abbildung 51). In Anbetracht der Probekörper (Abbildung 51 rechts) zeigt sich bereits makroskopisch, dass die Strukturen A–C unterhalb der Auflösungsgrenze der Anlage liegen⁵. Abbildung 52 zeigt Schliffbilder ausgewählter Biegebalken hergestellt aus AMZ4-C2 im Querschliff. Der Bereich der HCs ist durch gestrichelte Linien gekennzeichnet. Statt diskreter Wabenstrukturen prägen sich

⁵ Die Auflösungsgrenze hängt neben der Pulverbeschaffenheit und anlagenseitigen Randbedingungen auch maßgeblich von der verwendeten Belichtungsstrategie ab. Von einer entsprechenden Prozessoptimierung wurde in diesem Zusammenhang abgesehen.

5.2 Mechanische Eigenschaften PBF-LB/M-prozessierter Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}-Proben

unregelmäßig geformte Fehlstellen aus, die im Hinblick auf ihre Morphologie und Entstehung LoF-Fehlstellen zugeordnet werden können. In Struktur A sind die nominellen HCs nicht dargestellt worden, stattdessen zeigen sich unregelmäßig verteilte Fehlstellen bis zu einer Ausdehnung von 50 µm. Angrenzende Schmelzspuren haben einen Großteil der Kavitäten wieder zugeschmolzen und damit ‚ausgeheilt‘. Mit zunehmender Wabengröße ‚h‘ nähert sich die Morphologie den nominellen CAD-Daten an (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52).

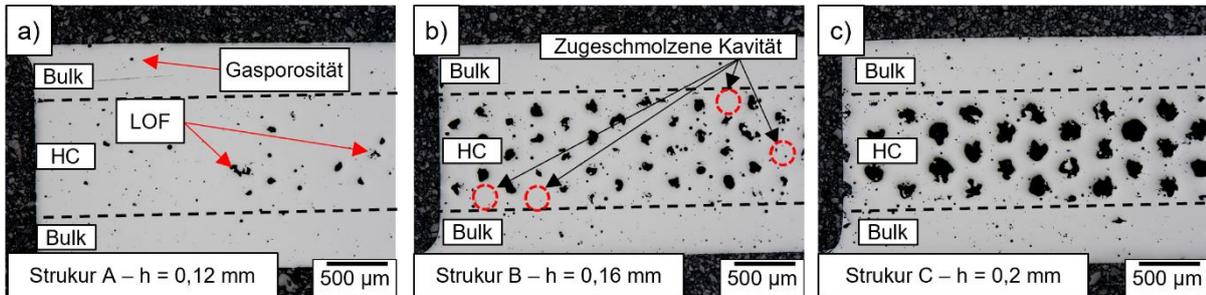


Abbildung 52: Querschliffe der HC-Biegebalken A–C aus AMZ4-C2. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den Bereich der HCs.

Kavitäten der Strukturen B können mit einem Durchmesser von etwa 100 µm angenähert werden. Die Verteilung entspricht den CAD-Daten, vereinzelte Waben sind zugeschmolzen (rot markiert). Mit einer Wabenhöhe von 0,2 mm (Struktur C) ist eine Abbildung aller Waben durch Kavitäten ersichtlich. Es zeigt sich eine erhebliche Formabweichung und annähernde Größe von 180 µm. Zusätzlich zu den erzwungenen Kavitäten sind vereinzelt Gasporositäten im Bulk und im HC-Bereich der Proben zu erkennen, die einen Anteil von ~0,05 % Porosität an der Gesamtporosität einnehmen. Die resultierende relative Dichte als Folge der HC-Geometrieangepassung ist in Abbildung 53 für AMZ4-Chargen zusammengefasst.

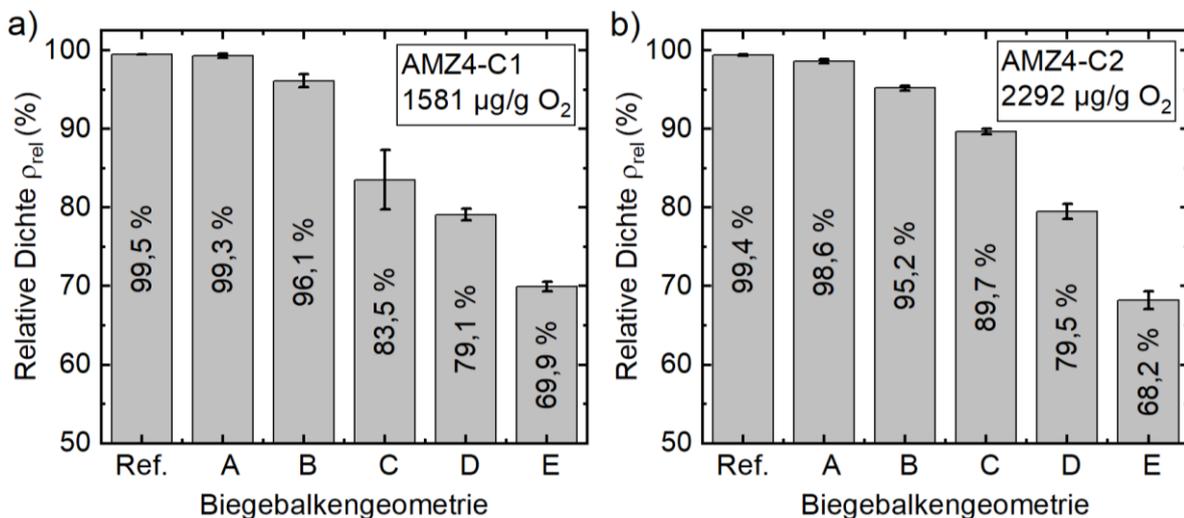


Abbildung 53: Optische relative Dichte der Probekörper in Abhängigkeit von ihren Geometrien, hergestellt aus AMZ4-C1 (a) und AMZ4-C2 (b). Abbildungen in Anlehnung an [186].

Für AMZ4-C1 nimmt die relative Dichte von 99,5 % der massiven Referenzprobe graduell auf 69,9 % für die HC-Struktur E ab. Geometrie C weist eine erhöhte Standardabweichung auf.

5 Ergebnisse und Diskussion

Hier zeigen sich LoF-Fehlstellen im Vollmaterial und im HC-Bereich der Probe (siehe Anhang E), die auf eine lokal fehlerhafte Pulverzufuhr zurückzuführen sind. Im Vergleich dazu zeigt AMZ4-C2 leicht verringerte relative Dichten für Struktur A und B auf. Als Ursache dafür kann die verringerte PSD angenommen werden. Die kleinere Partikelgröße verringert die Wahrscheinlichkeit des Zuschmelzens der HC-Kavitäten und verbessert damit das Auflösungsvermögen des Prozesses. Mit einer Abweichung von 0,6 % (Struktur A) und 1,0 % (Struktur B) ist der Effekt außerhalb der Standardabweichung aber dennoch als geringfügig anzusehen. Zur Berechnung der resultierenden Spannung sind die jeweiligen Flächenträgheitsmomente erforderlich. Aufgrund der HC-Struktur variiert das Flächenträgheitsmoment I über die Probenlänge. Dabei ist die Position der Risseinleitung wie auch die exakte Geometrie der innenliegenden Waben im Rahmen dieser Arbeit nicht ermittelt worden. Stattdessen wurde I anhand der gemessenen äußeren Balkendimensionen in Kombination mit der nominellen HC-Geometrie über die Probenlänge gemittelt. Die Berechnung erfolgte mittels Creo Parametric® [186]. Abbildung 54 zeigt die über jeweils vier Balken gemittelten Spannungs-Dehnungs-Kurven für AMZ4-C1 und AMZ4-C2. Alle Proben zeigen einen linearen Anstieg der Spannung bis hin zu einem spröden Bruch. Ausnahme davon ist HC-Struktur E der Charge AMZ4-C2. Hier zeigt sich ein stufenweiser Bruch, der zu einem quasiplastischen Bruchverhalten führt. Beide AMZ4-Chargen weisen E-Moduli von ~ 83 GPa für die Referenzbalken auf. HC-Strukturen größer als 0,2 mm (Struktur C) führen zu einer deutlichen Abnahme des E-Moduls auf 68 GPa für Struktur E.

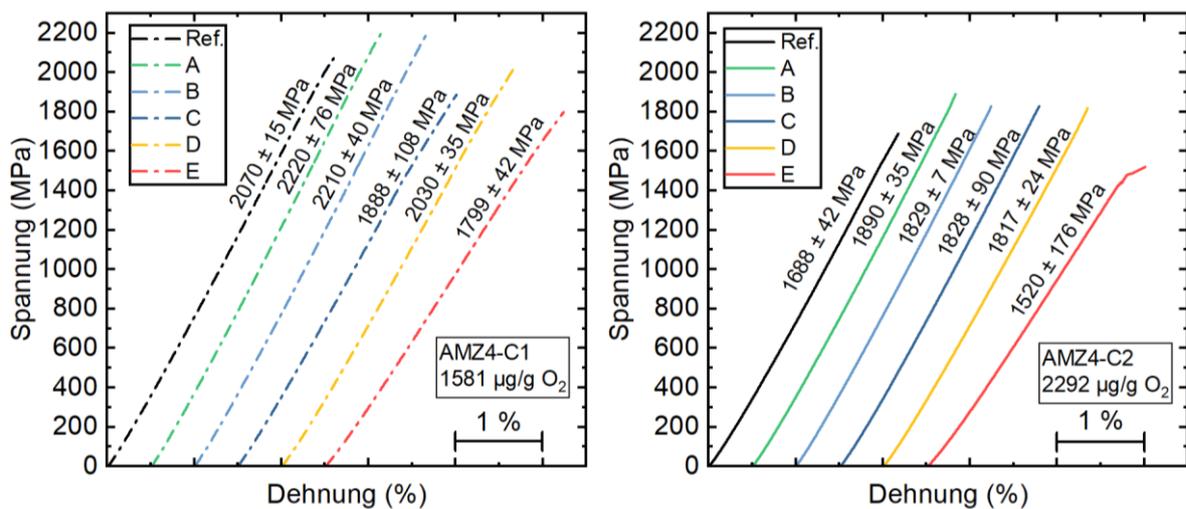


Abbildung 54: Darstellung der gemittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Biegebalkenstrukturen A–E im Vergleich zur Referenz jeweils für AMZ4-C1 ($1581 \mu\text{g/g O}_2$ -Gehalt) und AMZ4-C2 ($2292 \mu\text{g/g O}_2$ -gehalt). Daten aus [186].

Die Referenzprobe von AMZ4-C1 erreicht eine Biegefestigkeit von 2070 ± 15 MPa, was der Streckgrenze von gegossenem AMZ4 entspricht, ohne jedoch die für gegossenes Material zu erwartende Plastizität aufzuweisen. AMZ4-C2 zeigt mit 1688 ± 42 MPa eine etwa 20 % geringere Festigkeit.

Im Hinblick auf die HC-Strukturen ist auffällig, dass trotz sinkender relativer Dichte eine Verfestigung des Materials im Vergleich zur Referenz zu beobachten ist. Der Zusammenhang ist in Abbildung 55 zusammengefasst.

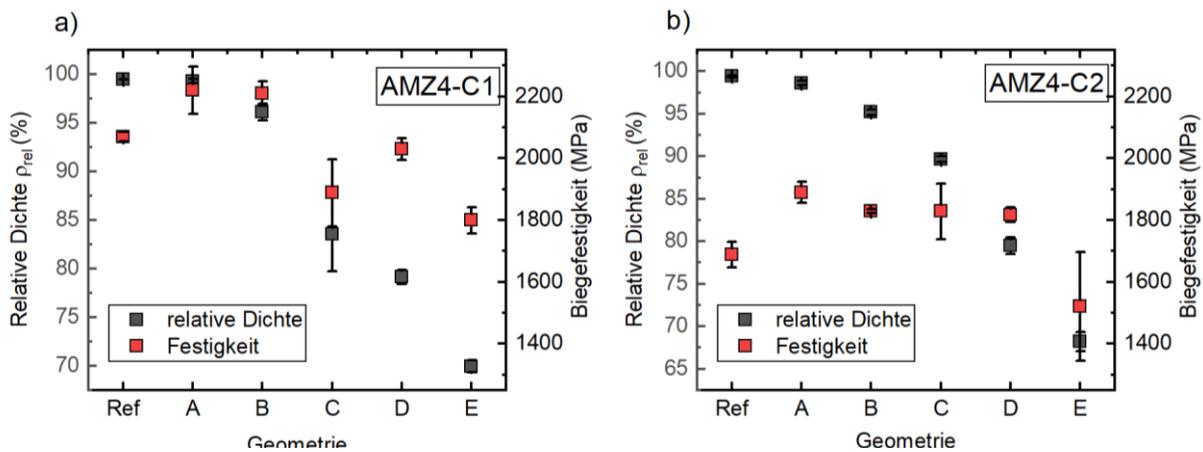


Abbildung 55: Relative Dichte und Biegefestigkeit der untersuchten HC-Strukturen für AMZ4-C1 (a) und AMZ4-C2 (b).

AMZ4-C1 zeigt für die HC-Strukturen A und B eine von 2070 ± 15 MPa auf 2220 ± 76 MPa (Struktur A) und 2210 ± 40 MPa (Struktur B) gesteigerte Festigkeit. Eine Entfestigung tritt ab Strukturgröße C auf und mindert die Biegefestigkeit bis auf 1799 ± 42 MPa für Struktur E ab. Ein analoges Verhalten ist auch für AMZ4-C2 (Abbildung 55 b) zu beobachten. Hier ist eine Verfestigung bis zur Wabengröße von Struktur D zu beobachten. Demzufolge erfahren AMZ4-C1 und AMZ4-C2 bis zu einer Porosität von ~ 15 % bzw. ~ 20 % keine signifikante Entfestigung. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Spannungskonzentration im Biegeversuch maßgeblich an den Außenkanten der Proben lokalisiert ist. Für eine offenporige Gestaltung solcher Leichtbaustrukturen kann demnach eine vorzeitige Entfestigung prognostiziert werden. Für innenliegende Materialeinsparungen stellen die Ergebnisse eine vielversprechende Basis dar.

5.2.2 Einfluss des Sauerstoffgehalts im Ausgangspulver

Zur Evaluation des Einflusses der Sauerstoffverunreinigung auf die mechanischen Eigenschaften wurden aus den jeweiligen Pulvern erneut vier Biegebalken mit den korrespondierenden Parametersätzen zur dichten und amorphen Verarbeitung (abgeleitet aus Abschnitt 5.1) hergestellt. Abbildung 56 a) zeigt die gemittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Versuche zusammen mit den Daten einer gegossenen Probe aus [54]. Wie bereits für AMZ4-C1 und -C2 dargestellt, brechen auch Biegebalken aus den Chargen AMZ4-C3, -C4 und -B1 spröde ohne Anzeichen makroskopischer Duktilität. Eine Zusammenfassung der resultierenden Biegefestigkeit in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt der Pulverderivate ist in Abbildung 56 b) dargestellt. Es zeigt sich eine deutliche Abhängigkeit zwischen dem Sauerstoffgehalt und den mechanischen Kennwerten. AMZ4-C5 (600 $\mu\text{g/g}$) mit dem geringsten Sauerstoffgehalt erreicht die maximale Festigkeit von 2103 ± 97 MPa, was der

5 Ergebnisse und Diskussion

Fließgrenze des gegossenen Materials entspricht. Mit steigendem Sauerstoffgehalt sinkt die Biegefestigkeit zuerst moderat auf 2067 ± 67 MPa bei AMZ4-C1 (1581 $\mu\text{g/g}$). Höhere Sauerstoffgehalte von 1835 $\mu\text{g/g}$ (AMZ4-B1) und 2292 $\mu\text{g/g}$ (AMZ4-C2) führen zu einer sprunghaften Abnahme der Festigkeit auf $1795 \pm 16,5$ MPa und 1688 ± 42 MPa. Die Beobachtung spiegelt sich auch in den erreichbaren elastischen Dehnungen beim Bruch wider.

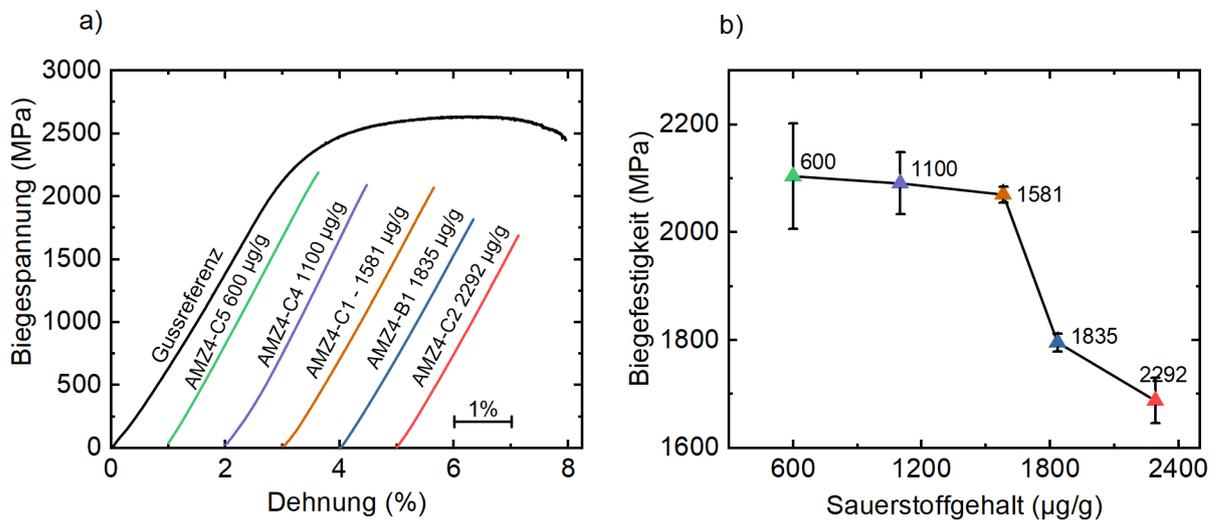


Abbildung 56: a) Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven der untersuchten AMZ4-Derivate in Abhängigkeit zum Sauerstoffgehalt im Vergleich zu einer gegossenen Probe (Daten aus [54]). b) Resultierende Biegefestigkeit in Abhängigkeit zum Sauerstoffgehalt. Daten und Abbildungen aus [165].

Eine Entfestigung und Versprödung PBF-LB/M-gefertigter BMGs ist zahlreich publiziert [53,129,132,140,187]. Bordeenithikasem et al. führen in [132] die verringerte Festigkeit und das spröde Versagen auf Teilkristallinität und verbleibende Restporosität in den Proben zurück. Zur Beschreibung des spröden Versagens eines Materials wird allgemein die Bruchzähigkeit verwendet. Der zugehörige Kennwert, bei dem eine kritische Rissausbreitung zu einem spröden Gewaltbruch führt, ist der kritische Spannungsintensitätsfaktor K_{Ic} (Formel 39):

$$K_{Ic} = \sigma \cdot \sqrt{\pi \cdot a_c} \cdot Y \quad \text{Formel 39}$$

Dabei ist σ die vorherrschende Spannung, a_c die kritische Risslänge und Y der Geometriefaktor, der sich mit zunehmender Probengröße 1 annähert. Best et al. nehmen für Untersuchungen der Bruchzähigkeit von AMZ4 in [188] Y als $2/\pi$ an. Die Autoren ermitteln eine Bruchzähigkeit K_{Ic} von 24 bis 29 $\text{MPa}\sqrt{\text{m}}$ für PBF-LB/M-prozessiertes AMZ4 mit einem Sauerstoffgehalt von 1271 $\mu\text{g/g}$. Unter diesen Rahmenbedingungen ergibt sich eine kritische Anrisslänge a_c von 400 μm und 555 μm . Damit sind Poren als singuläre Ursache für die Risseinleitung und das spröde Versagen aus den vorangegangenen Versuchsreihen ausgeschlossen. Das spiegelt sich auch in den Ergebnissen aus Abschnitt 5.2.1 wider, die einen geringen Einfluss künstlich erzeugter innenliegender Porosität auf die Festigkeit darlegen. Das gewählte Probendesign erlaubt jedoch keinen abschließenden Beleg, da die maximale Spannung im Biegeversuch an der Probenoberfläche lokalisiert ist. Demnach kann die

gemessene Spannung beim Bruch nicht auf die vorliegende Spannung in den innenliegenden Porositäten übertragen werden. Dennoch legt eine konstante Festigkeit bis zu einer Porosität von 10 % mikrostrukturelle Charakteristika als Ursache für Entfestigung und Versprödung nahe. Diese lassen sich insbesondere aus den unterschiedlichen Festigkeiten in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt im Pulver ableiten. Die Vermutung wird auch durch Ergebnisse von Best in [140,188] untermauert, die eine Steigerung der vorläufigen Bruchzähigkeit K_Q von 28,7 MPa \sqrt{m} (PBF-LB/M-prozessiert, 1271 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff) auf 138 MPa \sqrt{m} (As-cast, 168 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff) feststellen. Ausgehend von den Ergebnissen in Abschnitt 5.1.4 werden nachfolgend zwei wesentliche Mechanismen diskutiert.

Zum einen beeinflusst Sauerstoff die nah- und mittelreichweitige Ordnung in Zr-basierten BMGs [48,50,51,140,188,189]. Arbeiten von Han et al. in [177] lassen darauf schließen, dass eine zunehmende Anzahl ikosaedrischer Cluster die atomare Mobilität verringert. Dies reduziert die Anzahl der entstehenden Scherbänder und wirkt sich versprödend auf die amorphe Phase aus. Ein solcher Mechanismus scheint auf Basis der Ergebnisse aus Abbildung 56 a) und b) bis zu einem Sauerstoffgehalt von 1581 $\mu\text{g/g}$ zu der beobachteten Versprödung und geringfügigen Entfestigung zu führen.

Ein zweiter Entfestigungsmechanismus führt zur sprunghaften Reduktion der Bruchfestigkeit ab einem Sauerstoffgehalt von 1835 $\mu\text{g/g}$ im Ausgangspulver. Pacheco et al. berichten in [135], dass je nach Prozessführung Cu₂Zr₄O-(Nano)-Kristallite in PBF-LB/M-prozessiertem AMZ4 auftreten können. Solch kristalline Fehlstellen können als mikrostrukturelle Kerben in BMGs wirken und so zu einer Versprödung und Entfestigung führen [190]. Es ist anzunehmen, dass die Anzahl und Verteilungsdichte solcher Fehlstellen mit dem Sauerstoffgehalt zusammenhängt und damit die schlagartige Entfestigung bei Sauerstoffgehalten über 1581 $\mu\text{g/g}$ verursacht. Zur näheren Analyse des Effekts wurden die Biegebalken mittels HESXRD durch den LMW Saarbrücken analysiert. Die Messmethode ermöglicht eine gesteigerte Auflösung und Detektionssensitivität gegenüber konventionellen XRD-Messungen. Die Ergebnisse sind in Anlehnung an [165] in Abbildung 57 dargestellt. Der Graph stellt die normierten und integrierten Diffraktionskurven ($I(Q)$) dar. Als Referenz gilt erneut eine Gussprobe (As-cast), die einen kontinuierlichen Verlauf des amorphen Halos zeigt. Die aus den sauerstoffreichen Pulvern AMZ4-C2 und -B1 hergestellten Biegebalken weisen im Gegensatz dazu leichte Abweichungen auf (vergrößert dargestellt und mit gepunkteter Linie gekennzeichnet). Wenngleich keine klaren kristallinen Reflexe erkennbar sind, lassen Intensitätsspitzen auf (nano-)kristalline Anteile schließen. Biegebalken, die mit sauerstoffarmen Pulvern hergestellt wurden (AMZ4-C1, -C4 und -C5), zeigen hingegen keine derartigen Unregelmäßigkeiten im Kurvenverlauf.

5 Ergebnisse und Diskussion

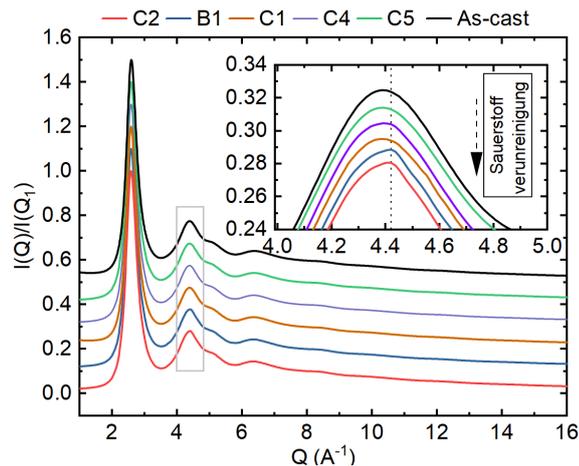


Abbildung 57: HESXRD-Analysen von Biegebalken hergestellt aus den jeweiligen AMZ4-Pulverderivaten. Daten und Abbildung aus [165].

Wie bereits in Abschnitt 5.1.4 thematisiert, reduziert Sauerstoff die GFA von Zr-basierten BMGs, was zur Schrumpfung des Prozessfensters führt. Dies kann bei der PBF-LB/M-Verarbeitung von AMZ4 zur Bildung von (nano-)kristallinen $\text{Cu}_2\text{Zr}_4\text{O}$ -Phasen führen [135,174,191]. Die hohen Abkühlraten während des Prozesses scheinen Größe und Anzahl dieser kristallinen Fehlstellen ausreichend zu begrenzen, um unterhalb der Detektionsgrenzen von XRD- und DSC-Methoden zu liegen. Die gesteigerte Brillanz der HESXRD-Strahlung hingegen zeigt, dass sich trotz einer weitestgehend amorphen Matrix Abweichungen des amorphen Halos ausprägen können. Das deutet darauf hin, dass Proben hergestellt mit einem Sauerstoffgehalt über $1581 \mu\text{g/g}$ (nano-)kristalline Fehlstellen aufweisen. Damit lässt sich die Hypothese aufstellen, dass sich die sprunghafte Abnahme der Biegefestigkeit ab einem Sauerstoffgehalt $> 1581 \mu\text{g/g}$ im Ausgangspulver (siehe Abbildung 56 b) auf die Bildung kristalliner Fehlstellen zurückführen lässt. Ein Beweis der Hypothese kann beispielsweise über TEM-Analysen erfolgen, die im Rahmen dieser Arbeit nicht angestrebt wurden. Im Hinblick auf die Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.1 (Abbildung 55) zeigt sich, dass makrostrukturelle Defekte wie Poren im Bauteilinneren hinsichtlich der statischen Festigkeit im Biegeversuch gegenüber der Sauerstoffkontamination untergeordnet sind.

5.2.3 Einfluss des Prozessgases

Neben der Erschmelzung und Verdüsung des Pulvermaterials stellt der PBF-LB/M-Prozess eine weitere Quelle für die Sauerstoffaufnahme entlang der Prozesskette dar. Dietrich et al. berichten in [192] beispielsweise von einer Sauerstoffzunahme zwischen $\sim 26\%$ und 40% bei der Verarbeitung von Ti6Al4V im PBF-LB/M-Verfahren mit variierender Sauerstoffkonzentration von $2 \mu\text{g/g}$ bis $1000 \mu\text{g/g}$ in der Prozesskammer. Der anlagenseitige Grenzwert für die maximale Restsauerstoffkonzentration der EOS M100 liegt bei $0,1 \text{ Vol.-%}$ (gemessen durch den integrierten O_2 -Sensor). Eine verlängerte Spülzeit ermöglicht die Reduktion auf $\sim 0,01 \text{ Vol.-%}$.

5.2 Mechanische Eigenschaften PBF-LB/M-prozessierter Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}-Proben

Üblicherweise werden Stickstoff oder Argon als Schutzgas für PBF-LB/M-Prozesse verwendet [193]. Arbeiten zur Wechselwirkung zwischen der PBF-LB/M-Prozessatmosphäre und BMGs sind im Verfassungszeitraum dieser Arbeit nicht publiziert. In Gussprozessen hingegen zeigen Liu et al. in [194], dass Stickstoff die Bildung der primären Zr-Cu-Phase in Cu₄₉Zr₄₄Al₇ hemmt und damit die GFA steigert. Dong et al. berichten, dass das Mikrolegieren mit H₂ die Plastizität in Zr-basierten BMGs fördern kann [195]. Hinsichtlich der PBF-LB/M-Verarbeitung metallischer Gläser ergibt sich die Fragestellung, inwiefern sich eine Interaktion des Materials mit dem Prozessgas auf die Prozessierbarkeit auswirkt. In dem Zusammenhang werden nachfolgend Argon (Ar), Stickstoff (N₂) und ein Argon-Wasserstoff-Gemisch (Ar₉₈H₂) betrachtet. Das inerte Schutzgas Argon wird als Referenz verwendet. Dem gegenüber sollen der Einfluss des reaktionsträgen N₂ und jener des auf Sauerstoff reduzierend wirkenden Gasgemisches Ar₉₈H₂ betrachtet werden.

Der Einfluss auf das verarbeitbare Prozessfenster wurde analog zu Kapitel 5.1.3 und 0 anhand von Dichteanalysen sowie DSC- und XRD-Messungen an AMZ4-C2 erprobt. Eine Übersicht der analysierten Prozessparameter ist in Tabelle 12 gelistet.

Tabelle 12: Parameterstudie zum Einfluss des Prozessgases auf die Verarbeitbarkeit von AMZ4-C2. Der Hatch und die Schichtdicke wurden konstant bei 0,04 mm und 0,02 mm belassen.

Volumenenergiedichte E _v (J/mm ³)		Laserleistung (W)		
		40	45	55
Scan- geschwindigkeit (mm/s)	1600	31,25	35,2	43
	1800	27,8	31,25	38,2
	2000	25	28,125	34,38

Abbildung 58 a) zeigt eine exemplarische Bauplattform mit der Probenanordnung und ausgewählte Schliffbilder (Abbildung 58 b). Während bei der Verwendung von Ar und Ar₉₈H₂ eine stabile Verarbeitung aller Proben zu beobachten war, mussten bei der Verwendung von Stickstoff die 55 W-Proben, welche mit 1600–1800 mm/s verarbeitet wurden, von der Belichtung ausgeschlossen werden. Schliffbilder von mit Stickstoff hergestellten Proben weisen horizontale und vertikale Risse auf (siehe Abbildung 58 b).

5 Ergebnisse und Diskussion

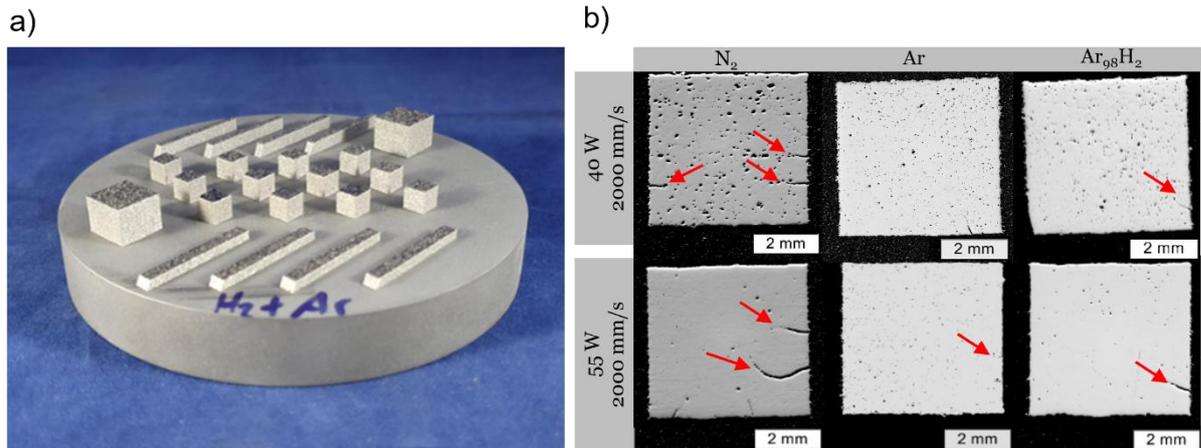


Abbildung 58: a) Exemplarische Probenanordnung und Schlibfbilder zur Untersuchung des Einflusses des Prozessgases. B) Ausgewählte Schlibfbilder hergestellt mit verschiedenen Laserleistungen und Prozessgasen.

Unter Ar und Ar₉₈H₂ hergestellte Proben zeigen vereinzelt schwach ausgeprägte Risse. Die relative Dichte der Proben ist in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte und zum verwendeten Prozessgas in Abbildung 59 aufgetragen. Analog zu Abschnitt 5.1.2 führt eine Steigerung von E_v zu einer höheren relativen Dichte. Das Prozessgas zeigt im Vergleich zu den Prozessparametern keinen signifikanten Einfluss auf die relative Dichte.

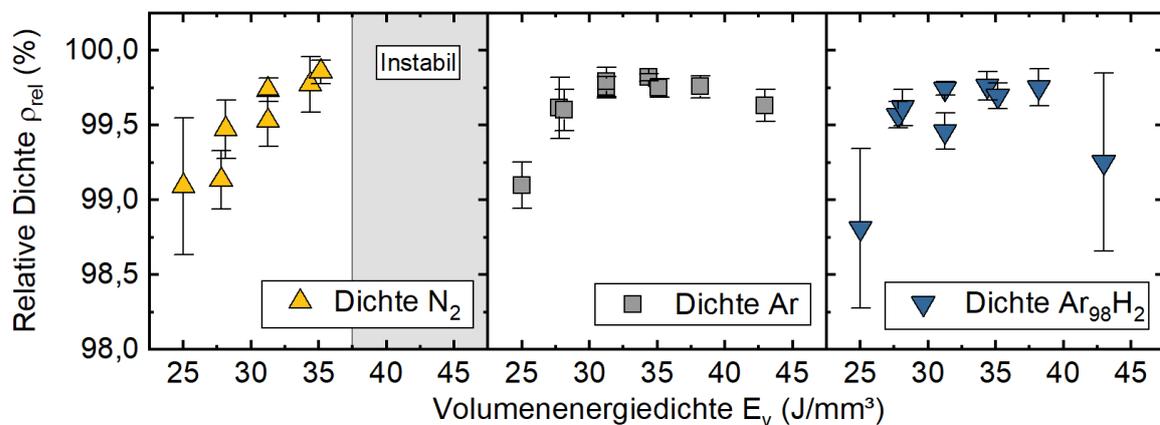


Abbildung 59: Einfluss des Prozessgases auf die relative Dichte in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte untersucht an Pulvercharge AMZ4-C2.

Die Analyse der DSC-Daten ergibt hingegen einen ausgeprägten Einfluss des Prozessgases auf die Ausprägung kristalliner Defekte. Analog zu den Ergebnissen aus Kapitel 5.1.4 sinkt die Kristallisationsenthalpie ΔH_x mit zunehmender Volumenenergiedichte. Bei der Verwendung von Argon führt dies in einem E_v -Bereich von ~ 25 bis $31,25$ J/mm³ zur DSC-amorphen Verarbeitung. Bei der Verwendung von Ar-H zeigt sich eine allgemein geringere Kristallisationsenthalpie, die ab einer E_v von ~ 35 J/mm³ deutlich sinkt. Stickstoff hingegen führt zu einer drastischen Abnahme der Kristallisationsenthalpie, was auf eine ausgeprägte Teilkristallinität der Proben hindeutet.

5.2 Mechanische Eigenschaften PBF-LB/M-prozessierter Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}-Proben

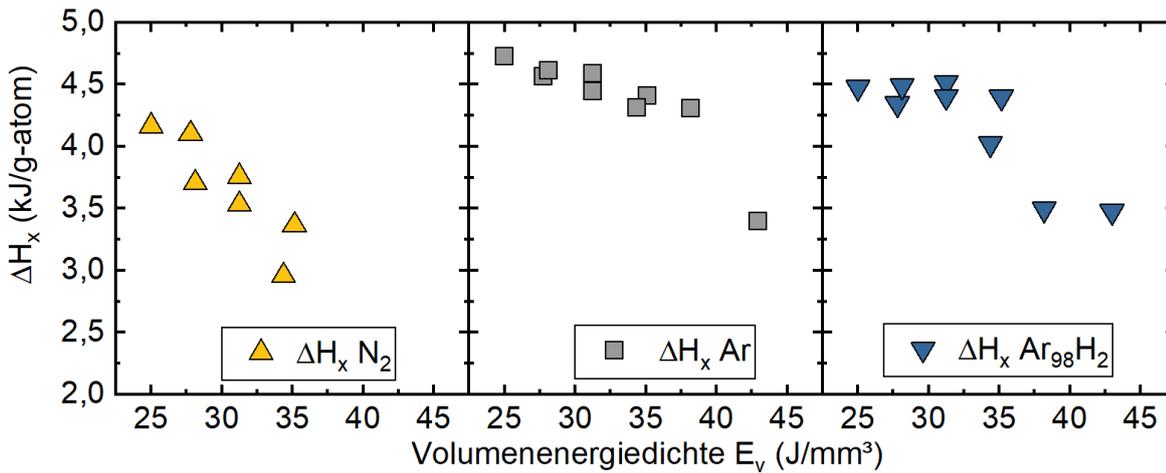


Abbildung 60: Einfluss des Prozessgases auf die Kristallisationsenthalpie in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte untersucht an Pulvercharge AMZ4-C2.

Die Beobachtung spiegelt sich auch in den in Abbildung 61 dargestellten XRD-Diffraktogrammen wider. Die ausgewählten Daten zeigen den Übergang der XRD-amorphen Verarbeitung von AMZ4-C2 unter Argon. Bei gleichen Prozessparametern zeigt sich bei der Verwendung von Ar-H eine stärker ausgeprägte Schulter des amorphen Halos. Bei gesteigerter E_v prägt sich eine diskrete Intensitätsspitze bei $38,8^\circ$ aus. Die Verwendung von N₂ scheint die Kristallisation weiter zu katalysieren. Hier prägen sich deutliche Kristallisationspeaks bei 35 J/mm^3 aus. Die Positionen sind charakteristisch für die Cu₂Zr₄O-Phase. Anhand der Ergebnisse lässt sich ableiten, dass sich der Umwandlungsmechanismus durch die Variation des Prozessgases nicht ändert. Dennoch scheint die Prozessgasvariation die Bildung zu beschleunigen.

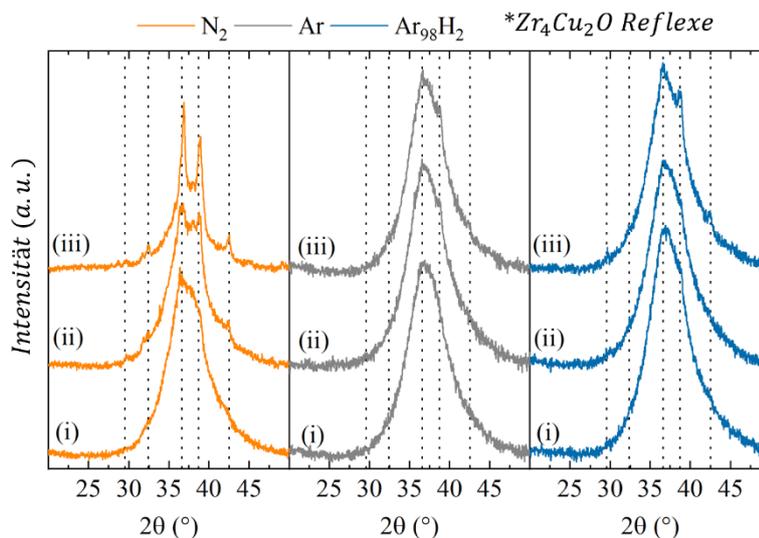


Abbildung 61: Beugungsspektren der Dichtewürfel in Abhängigkeit vom verwendeten Prozessgas und von den verwendeten Prozessparametern. Übersetzt aus [196].

Bei Betrachtung der mechanischen Eigenschaften zeigt sich, dass die Prozessparameter und das Prozessgas sich auch auf die Härte auswirken (siehe Abbildung 62). Bei der Verwendung von N₂ ist ein Härteanstieg um $\sim 10 \%$ von $451,2 \pm 8,4 \text{ HV}_5$ auf $496,4 \pm 9,7 \text{ HV}_5$ zu beobachten.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Vergleich dazu zeigen die unter Ar und Ar₉₈H₂ prozessierten Proben einen moderaten Härteanstieg von $446,6 \pm 7,1$ auf $467,4 \pm 5,6$ HV₅ und von $435 \pm 8,6$ auf $479,6 \pm 4,2$ HV₅. In Anbetracht der zunehmenden relativen Dichte mit steigender Volumenenergiedichte ist davon auszugehen, dass der Härteanstieg teilweise auf die höhere Dichte zurückzuführen ist.

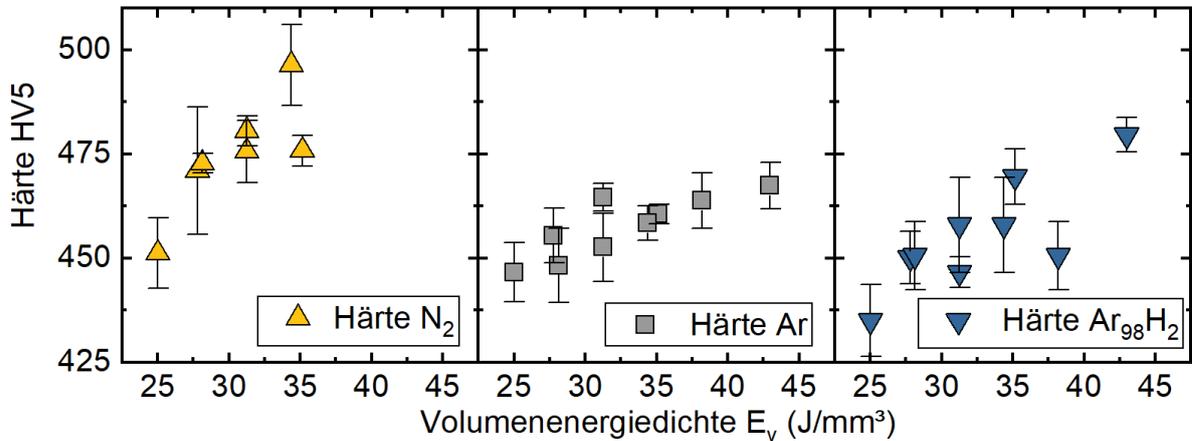


Abbildung 62: Einfluss des Prozessgases auf die Vickers-Härte in Abhängigkeit von der applizierten Volumenenergiedichte untersucht an Pulvercharge AMZ4-C2.

Der höhere Härteanstieg der unter Stickstoff prozessierten Proben impliziert jedoch, dass die partielle Kristallisation der Proben einen dominierenden Einfluss hat. Bei gleicher relativer Dichte von 99,8 % bei einer E_v von 35 J/mm^3 zeigt eine unter Stickstoff prozessierte Probe eine 5 % höhere Härte im Vergleich zu einer unter Argon hergestellten Probe. In Bezug auf die Biegefestigkeit zeigt die Verwendung des Gasgemisches Ar₉₈H₂ eine leichte Steigerung der Festigkeit bei gleichzeitiger Verringerung der Standardabweichung.

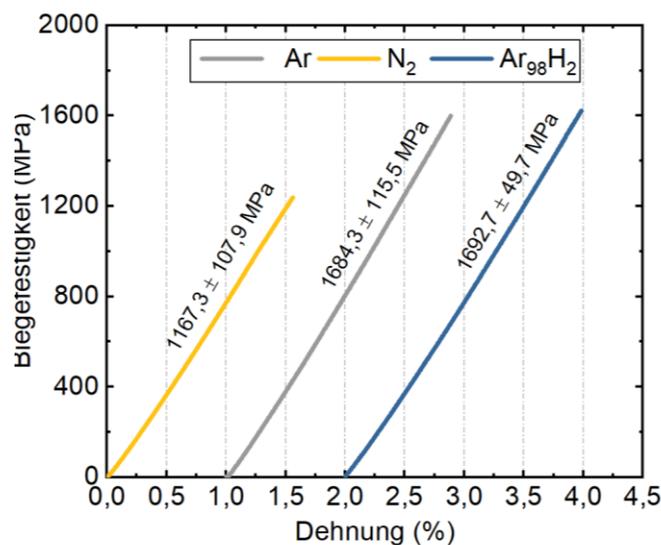


Abbildung 63: Einfluss des Prozessgases auf die Biegefestigkeit von Proben hergestellt aus AMZ4-C2 Pulver ($2292 \mu\text{g/g O}_2$).

Weitere Details zu den Untersuchungen und den Ergebnissen wurden in [196] publiziert.

5.2.4 Zwischenfazit – Mechanische Eigenschaften von AMZ4 im PBF-LB/M-Verfahren

Im Hinblick auf die in Kapitel 3 formulierte Fragestellung:

„Welche mechanischen Eigenschaften prägen sich in Abhängigkeit der Prozessbedingungen und der Pulverbeschaffenheit aus?“

Lassen sich die folgenden Schlussfolgerungen anhand der Ergebnisse zusammenfassen:

- Die Fließgrenze von gegossenem AMZ4 lässt sich reproduzieren, wenn der Sauerstoffgehalt des Ausgangsmaterials ausreichend gering ist.
- Ein gesteigerter Sauerstoffgehalt im Ausgangspulver verringert die resultierende Festigkeit.
- Im Rahmen der Untersuchungen hat Porosität im Vergleich zu einer Teilkristallinität einen untergeordneten Effekt auf die statische Biegefestigkeit.
- Ein reduzierendes Schutzgas mit 2 Vol.-% H₂ scheint keinen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit zu haben.
- Die Verwendung von Stickstoff als Schutzgas fördert Kristallinität und resultiert in verringerter Festigkeit und gesteigerter Härte.

Die amorphe Verarbeitung der Chargen AMZ4-C2 und -B1 mit vergleichsweise hohen Sauerstoffgehalten, ergo geringen GFA, unterstreicht das Potenzial des PBF-LB/M-Verfahrens zur Verarbeitung von BMGs. Gleichzeitig stellen selbst nanokristalline Fehlstellen unterhalb der Detektionsgrenzen üblicher XRD- und DSC-Analysen kritische Störgrößen hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften dar. Im Vergleich zur Porosität lässt sich im eingeschränkten Versuchsdesign im Hinblick auf die statische Festigkeit eine mit der Sauerstoffverunreinigung assoziierte Nanokristallisation als ausschlaggebender Entfestigungsmechanismus identifizieren. Grundsätzlich lassen sich zur erfolgreichen Verarbeitung glasbildender Legierungen zwei wesentliche Wirkmechanismen ableiten, die in Abbildung 64 schematisch anhand eines ZTU-Diagramms dargestellt sind. Einerseits gilt es für die Verarbeitung reale GFA der Pulver z. B. durch die materialabhängige Wechselwirkung mit Sauerstoff zu berücksichtigen. Trotz nominell hoher GFA und geringer kritischer Abkühlrate von AMZ4 zeigt sich, dass je nach Sauerstoffgehalt des Pulvers Kristallisation auftreten kann. Andererseits gilt als zweiter Wirkmechanismus die Prozessführung, die sich z. B. über die Variation der Laserleistung und Scangeschwindigkeit auf die thermische Historie der Proben auswirkt und dadurch unerwünschte Kristallisation hervorruft.

Unter wirtschaftlichen Gesichtspunkten motivieren die bisherigen Ergebnisse zur Betrachtung weiterer Legierungssysteme mit geringerem Zr-Gehalt. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Zirkonium und der Kristallisationskinetik von AMZ4 ist die nominell hohe GFA von

5 Ergebnisse und Diskussion

gegossenem Material nicht uneingeschränkt auf Pulvermaterialien übertragbar. Aufgrund der großen Oberfläche von Pulverpartikeln ist eine große Sauerstoffaufnahme technisch nahezu unvermeidbar. Obwohl Pulver mit geringen Sauerstoffgehalten (AMZ4-C4 und -C5) im PBF-LB/M-Verfahren keine Anzeichen von Kristallisation zeigen, kann die Erarbeitung von Legierungssystemen mit geringerer Sauerstoffsensitivität aus wirtschaftlichen Aspekten erstrebenswert sein. Ouyang et al. diskutieren in [197] den Einfluss von Keimwachstumsrate und Keimbildungsrate bei der Verarbeitung glasbildender Legierungen im PBF-LB/M-Verfahren. Die Autoren zeigen anhand von $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ und $Zr_{60,14}Cu_{22,31}Fe_{4,85}Al_{9,7}Ag_3$, dass trotz der nominell höheren GFA von $Zr_{55}Cu_{30}Ni_5Al_{10}$ der amorphe Phasenanteil in $Zr_{60,14}Cu_{22,31}Fe_{4,85}Al_{9,7}Ag_3$ -Proben gesteigert ist. Anhand von TEM-Analysen wird ersichtlich, dass die Keimwachstumsrate einen größeren Einfluss auf die Kristallisation Zr-basierter BMGs im PBF-LB/M-Verfahren als die Keimbildungsrate hat [197].

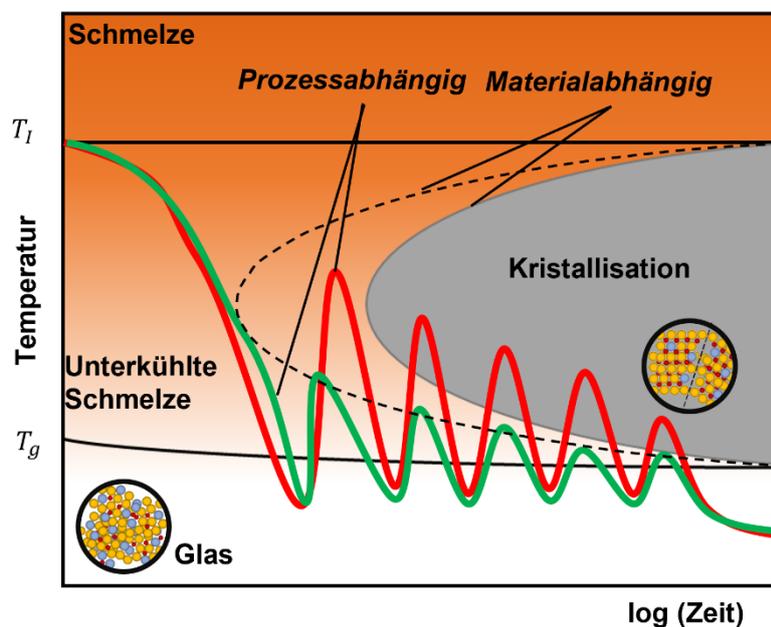


Abbildung 64: Schematische Darstellung des Wechselspiels von thermischer Historie im PBF-LB/M-Prozess und zweier schematischer Kristallisationsnasen von Legierungen unterschiedlicher GFA. Grüne und rote Kurven deuten auf die thermischen Zyklen während der Verarbeitung hin. Dabei stellt die rote Kurve einen Prozessablauf mit ungünstigem Energieeintrag und resultierender Kristallisation dar, während die grüne Kurve die amorphe Verarbeitung durch eine geeignete Parameterwahl andeutet.

Vor diesem Hintergrund wird nachfolgend zusätzlich zu AMZ4 auch die Cu-basierte glasbildende Legierung $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ (Vit101) betrachtet. Das CuTi-basierte System mit dem Vit101 stellt durch seine sehr hohe erreichbare Festigkeit im Guss von 2900 Gpa ($\sim 30\%$ höher als AMZ4) einen attraktiven Kandidaten dar. Im Vergleich zu AMZ4 weist Vit101 im Gussverfahren eine geringere kritische Dicke zwischen 4 mm [44] und 5 mm [150] auf, was nach [44] mit einer kritischen Abkühlrate von 40 bis 60 K/s korrespondiert (im Vergleich zu ~ 20 K/s bei AMZ4). Weiterhin weist die Legierung mit $\Delta T = 44,7$ K [150] nur eine marginal ausgeprägte SCL auf, was mit einer geringeren thermischen Stabilität gegen Kristallisation

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

assoziiert wird. Allerdings deuten Ergebnisse von Bochtler in [150] darauf hin, dass eine geringe Sensitivität gegenüber Sauerstoffverunreinigung besteht. In seiner Arbeit führt die Verwendung von ‚Commercial purity‘-Titan (1800 µg/g Sauerstoff) nicht zu einer Verringerung des kritischen Durchmessers im Guss.

Aus prozesstechnischer Sicht lässt sich die Notwendigkeit eines umfassenderen Verständnisses der thermischen Historie des PBF-LB/M-Prozesses ableiten. Insbesondere im Hinblick auf den atomistischen Charakter möglicher kristalliner Fehlstellen stellt die Qualitätssicherung und Prozessentwicklung für die Verarbeitung metallischer Gläser mittels PBF-LB/M eine große Herausforderung dar. Ein besseres Verständnis über die Zeit-Temperatur-Verläufe im Prozess sowie die reale GFA der Materialien unter dem Einfluss der pulverbasierten Prozesskette ist in diesem Zusammenhang erstrebenswert. Nachfolgend werden daher analytische und empirische Methoden zur Analyse der Zeit-Temperatur-Felder im PBF-LB/M-Verfahren entwickelt.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

5.3.1 Analytische Beschreibung des Zeit-Temperatur-Verlaufs nach Rosenthal

Anhand der Ergebnisse aus Abschnitt 5.2.4 ist ersichtlich, dass trotz der hohen Abkühlraten im PBF-LB/M-Prozess die teils verringerte GFA der Pulvermaterialien zur partiellen Kristallisation der Proben führen kann. Weiterhin hat sich gezeigt, dass die Volumenenergiedichte kein geeignetes Mittel ist, um das Prozessfenster zur amorphen Verarbeitung für Legierungen mit geringer GFA zu beschreiben. Je nach verwendeten Individualparametern P und v wurden bei konstanter E_v deutliche Variationen im Kristallisationsgrad der AMZ4-C2- und AMZ4-B1-Proben festgestellt. Zur Ergründung der Beobachtungen soll die analytische Beschreibung des Temperaturprofils während des PBF-LB/M-Prozesses betrachtet werden. Im Folgenden wird anhand der in Abschnitt 2.2.4 beschriebenen Rosenthal-Gleichung eine Analyse der Temperaturfelder bei der Verarbeitung von $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,8}Nb_{1,5}$ (AMZ4) und $Cu_{47}Ti_{34}Zr_{11}Ni_8$ (Vit101) durchgeführt.

$$T = T_0 + \frac{\alpha P_L}{2\pi k \delta} \cdot e^{-\frac{v(\delta+\xi)}{2\tau}} \quad \text{Formel 16}$$

Basierend auf dem Ansatz von Rosenthal (siehe Formel 16) sind für die Berechnung die Stoffwerte Wärmeleitfähigkeit κ , Wärmediffusivität τ sowie die Prozessgröße der Absorption α erforderlich. Die Ermittlung der Werte wird nachfolgend beschrieben.

Bestimmung der prozesstechnischen und materialeitigen Randbedingungen

Die Wärmeleitfähigkeit k und die Wärmediffusivität τ sind bei Metallen temperaturabhängig und insbesondere für BMGs nur eingeschränkt tabelliert. Die Bestimmung der relevanten

5 Ergebnisse und Diskussion

Stoffdaten erfolgte durch Laser-Flash-Messungen am Lehrstuhl für Nanostrukturtechnik an der Universität Duisburg-Essen. Der Messaufbau limitiert den messbaren Temperaturbereich auf die feste Phase. Die Messung der Wärmeleitfähigkeit κ erfolgte anhand zweier Durchläufe in 50-K-Schritten von Raumtemperatur bis 1073 K. Als Probenmaterial diente eine PBF-LB/M-gefertigte Scheibe aus AMZ4-C5 (600 $\mu\text{g/g O}_2$) des Durchmessers 12,8 mm mit 3,2 mm Dicke. Abbildung 65 a) zeigt die Wärmeleitfähigkeit von AMZ4 über die Temperatur. Die Messung erfolgte in zwei Durchläufen. Messlauf 1 zeigt die thermische Leitfähigkeit der As-built-Probe.

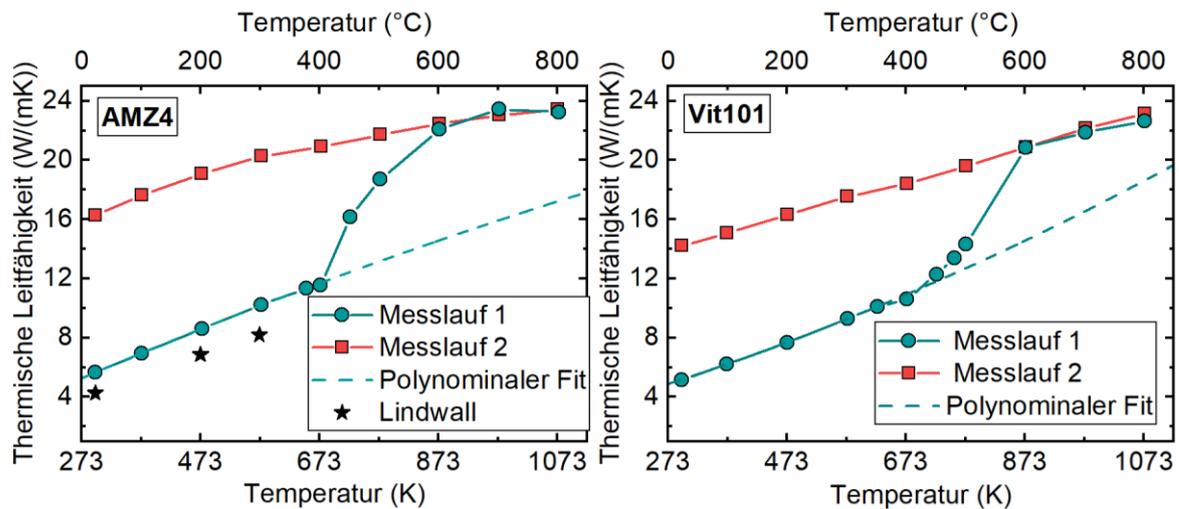


Abbildung 65: Laser-Flash-Messung einer Probe mit amorphem Ausgangszustand (Messlauf 1) und der im Versuch kristallisierten AMZ4-Probe (Messlauf 2). Ergänzende Daten von Lindwall aus [198].

Diese weist einen zunächst linearen Anstieg der Wärmeleitfähigkeit von $k_{295,4 K}^{AMZ4,1} = 5,7 \text{ W/(mK)}$ bis $k_{400^\circ C}^{AMZ4,1} = 11,5 \text{ W/(mK)}$ auf. Ab $\sim 673 \text{ K}$ nimmt die Steigung der Wärmeleitfähigkeit zu, bis sich die Kurve asymptotisch $k_{1073 K}^{AMZ4,1} = 23,3 \text{ W/(mK)}$ annähert. Bei erneuter Messung der Probe zeigt sich eine initiale Wärmeleitfähigkeit von $k_{295,4 K}^{AMZ4,2} = 16,3 \text{ W/(mK)}$, die sich mit $k_{1073 K}^{AMZ4,2} = 23,4 \cong k_{1073 K}^{AMZ4,1}$ stetig dem Endwert des ersten Messlaufs annähert. Die Abweichung zwischen den beiden Durchläufen lässt sich auf die Phasenumwandlung der Probe zurückführen. Verfahrensbedingt ist eine Kristallisation der Probe als Folge niedriger Heiz- und Abkühlraten des Versuchs unausweichlich. Die beobachtete Diskontinuität des ersten Messlaufs oberhalb des Glasübergangs zeigt demnach die Änderung der Wärmeleitfähigkeit als Folge der Kristallisation. Die Beobachtungen decken sich mit Messungen von Yamasaki et al. in [199], die ein analoges Verhalten bei $\text{Zr}_{41}\text{Ti}_{14}\text{Cu}_{12}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{23}$ und $\text{Zr}_{55}\text{Al}_{10}\text{Ni}_5\text{Cu}_{30}$ feststellen. Lindwall ermittelt in [198] für AMZ4 anhand der Methode ‚transient plane source‘ die Wärmeleitfähigkeit und -Diffusivität anhand von drei Punkten von 373 K, 473 K und 573 K. Die Datenpunkte sind ergänzend in Abbildung 65 dargestellt. Im Vergleich zu den im Rahmen dieser Arbeit mittels Laser-Flash ermittelten Daten ergibt sich eine relative Abweichung von etwa 25 %. Eine Bewertung der Differenz ist aufgrund der unbekanntenen Rahmenbedingungen

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

der Messungen von Lindwall nicht möglich. Eine Wiederholung der Messung an einer zweiten Probe zeigt eine Reproduzierbarkeit der Messergebnisse von $\pm 0,08$ W/mK. Im Vergleich zu AMZ4 zeigen die Daten zu Vit101 ein weitestgehend analoges Verhalten (siehe Abbildung 65 rechts). Auffälligerweise fördert der gesteigerte Kupfergehalt in Vit101 (47 at.-% gegenüber 28 at.-%) nicht die Wärmeleitfähigkeit der Legierung. Stattdessen weist die kristallisierte Probe im Messlauf 2 eine leicht verminderte Wärmeleitfähigkeit von ~ 14 W/mK auf.

Aufgrund der hohen Aufheiz- und Abkühlraten im PBF-LB/M-Verfahren ist davon auszugehen, dass die Probekörper während des PBF-LB/M-Prozesses weitestgehend amorph sind. Nachfolgend werden daher die Messdaten der initialen Messung (Messlauf 1) vor dem Kristallisationsereignis verwendet. Zur Extrapolation der Wärmeleitfähigkeit über T_g hinaus dient ein asymptotisches Regressionsmodell gemäß Formel 40:

$$k(T) = a - b * c^T \quad \text{Formel 40}$$

Die Konstanten der Fitfunktion für Vit101 und AMZ4 sind in „Anhang - Tabelle 8“ aufgeführt. Die Wärmediffusivität τ ist definiert als das Verhältnis aus Wärmeleitfähigkeit zum Produkt der Dichte und Wärmekapazität (siehe Formel 41) und wird somit indirekt bestimmt.

$$T(\tau) = \frac{k(T)}{\rho \cdot c_p} \quad \text{Formel 41}$$

Die spezifische Wärmekapazität c_p^a und c_p^x der flüssigen und kristallinen Phase lässt sich nach Kubaschewski [200] als Polynom gemäß Formel 42 und Formel 43 approximieren:

$$c_p^a(T) = 3R + a'T + b'T^{-2} \quad \text{Formel 42}$$

$$c_p^x(T) = 3R + c'T^2 + d'T^2 \quad \text{Formel 43}$$

Anhand der Fitparameter für AMZ4 aus [25] und für Vit101 aus [150] (Anhang - Tabelle 7) ergibt sich damit die jeweilige Wärmekapazität. Im festen Zustand ist die Wärmekapazität des Glaszustands nahezu identisch mit dem kristallinen Pendant. Gleichzeitig lässt sich die Wärmekapazität mit konventionellen Methoden oberhalb T_g bzw. T_x nicht bestimmen⁶. Im Folgenden wird daher die Wärmekapazität der kristallinen Phase für $T < T_m$ genutzt. Unter der Annahme konstanter Dichte ρ ergibt sich die Wärmediffusivität der amorphen und kristallinen Phase bei bekannter Wärmeleitfähigkeit aus Formel 41. Die resultierende Wärmediffusivität τ der beiden Messläufe unter Annahme der Wärmekapazität c_p^x gemäß Formel 43 ist entsprechend in Abbildung 65 b) dargestellt.

⁶ Neuartige kalorimetrische Methoden wie das Flash-DSC stellen in diesem Zusammenhang eine perspektivische Möglichkeit dar, durch hohe Aufheiz- und Abkühlraten umfassendere thermophysikalische Daten zu ermitteln [39,201].

5 Ergebnisse und Diskussion

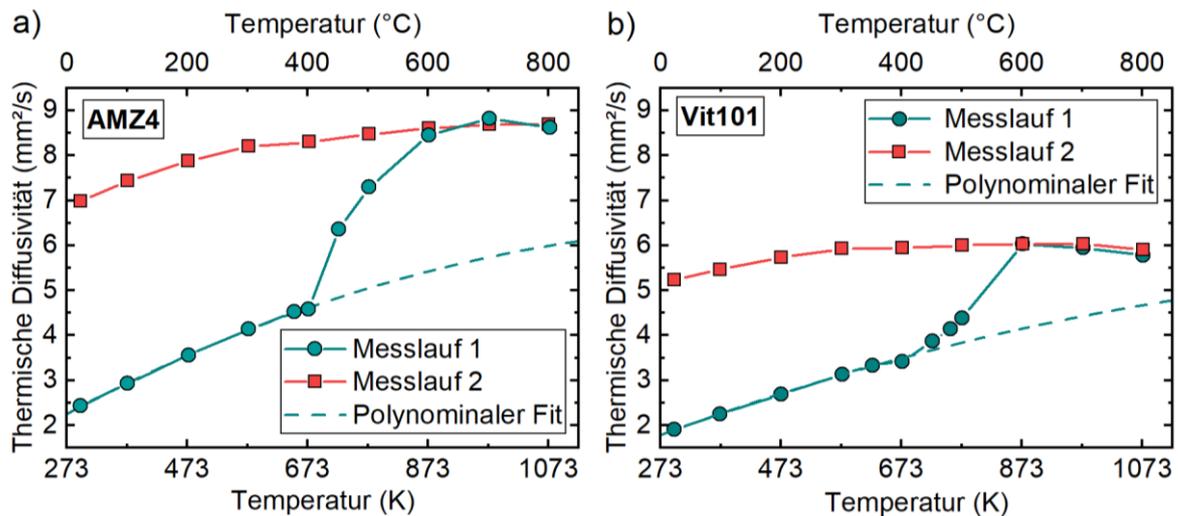


Abbildung 66: Thermische Diffusivität von AMZ4 (a) und Vit101 (b), ermittelt anhand von zwei Messläufen. Die thermische Diffusivität des amorphen Ausgangszustands ist mit Hilfe eines polynominalen Fits extrapoliert und gestrichelt dargestellt. Die Fitparameter sind im Anhang aufgelistet (Anhang - Tabelle 8).

Als weitere Einflussgröße zählt die Absorption bzw. der Energieeinkopplungsgrad $\alpha_{\text{res,K}}$ (siehe Abschnitt 2.2.2). Die Bestimmung erfolgte anhand des am Lehrstuhl für FT vorhandenen Messaufbaus gemäß Abschnitt 4.3.2 kalorimetrisch nach Trapp et al. in [84]. Um Fluktuationen der effektiven Schichtdicke zu berücksichtigen, wurden die Daten ab der vierten Schicht ausgewertet und für die Schichten 4–6 gemittelt. Abbildung 67 a) stellt die gemessene Temperatur über die Zeit dar.

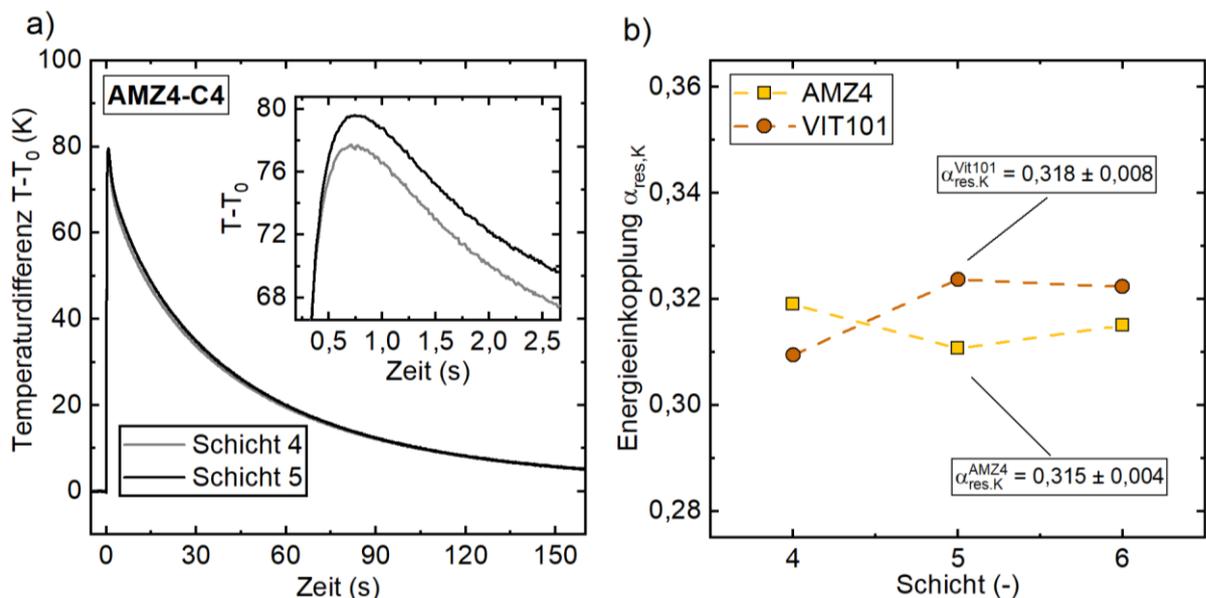


Abbildung 67: a) Exemplarische Messdaten für die Temperaturmessungen in zwei Schichten bei der Verarbeitung von AMZ4 zur Bestimmung der kalorimetrischen Energieeinkopplung. Die Daten wurden ermittelt anhand des Prüfstands aus Abschnitt 4.3.2. Als Prozessparameter wurden die Laserleistung $P = 80 \text{ W}$, die Scangeschwindigkeit $v = 1600 \text{ mm/s}$ und der Spurbstand $h = 70 \mu\text{m}$ verwendet. b) Resultierende Energieeinkopplungsgrade für AMZ4 und Vit101 nach [84].

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

Die maximal gemessene Temperaturdifferenz zwischen Umgebungstemperatur und Substrat nimmt mit zunehmenden Schichten leicht zu. Ursächlich dafür kann die effektive Schichtdicke sein, die in der Regel mit zunehmender Bauhöhe abnimmt, bis ein *steady state* erreicht wird [114]. Die resultierenden Energieeinkopplungsgrade für AMZ4 und Vit101 sind in Abbildung 67 b) aufgetragen. Im arithmetischen Mittel über drei Schichten ergibt sich für AMZ4 ein $\alpha_{res,K}$ von $0,315 \pm 0,004$ und für Vit101 ein $\alpha_{res,K}$ von $0,318 \pm 0,008$. Damit zeigen beide Legierungen eine nahezu identische Energieeinkopplung.

Iterative Erweiterung des Rosenthal-Ansatzes:

Die ursprüngliche analytische Lösung nach Rosenthal geht vereinfachend von konstanten thermophysikalischen Eigenschaften der Materialien aus. In Anbetracht der Ergebnisse aus o lassen sich aufgrund der Temperaturabhängigkeit der Wärmeleitungseigenschaften große Fehler in der Bestimmung der Zeit-Temperatur-Verläufe prognostizieren. Der Sachverhalt wird exemplarisch für die Stoffwerte von AMZ4 in Abbildung 68 dargestellt.

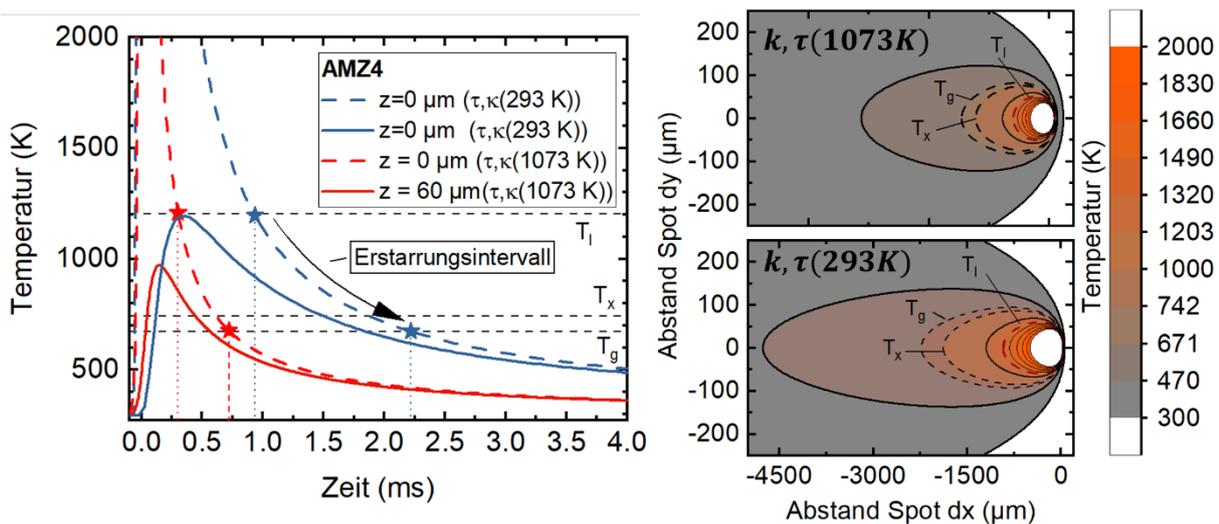


Abbildung 68: Vergleich der Rosenthal-Lösung unter Annahme der Stoffwerte τ und κ von AMZ4 bei 293 K und bei 1073 K. Links dargestellt ist der Zeit-Temperatur-Verlauf. Die Kurven unter der Verwendung der Stoffwerte bei Raumtemperatur mit Wärmeleitfähigkeit $k(293 \text{ K}) = 5,66 \text{ W/m K}$ und Wärmediffusivität $\tau(293 \text{ K}) = 2,67 \text{ mm}^2/\text{s}$ sind in blau dargestellt. Rot repräsentiert die Lösung mit $k(1073 \text{ K}) = 17,25 \text{ W/mK}$ und Wärmediffusivität $\tau(293 \text{ K}) = 6,67 \text{ mm}^2/\text{s}$. Die Berechnung erfolgte für zwei exemplarische Positionen, an der Oberfläche ($z = 0$) und $60 \mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche ($z = 60 \mu\text{m}$). Rechts ergänzend die jeweiligen x-y-Plots der Temperaturverteilung.

Abbildung 68 a) zeigt nach Rosenthal berechnete Zeit-Temperatur-Verläufe für je zwei Punkte zentral unterhalb des Scanvektors in einem Abstand von $20 \mu\text{m}$ und $60 \mu\text{m}$ zur Oberfläche. Aufgrund der Vernachlässigung von Verdampfung sowie unbekannter Stoffwerte der flüssigen Phase sind die Spitzentemperaturen oberhalb von T_l nicht repräsentativ für den technischen Sachverhalt und werden nicht weiter betrachtet. Blau dargestellt sind die $T-t$ -Verläufe unter der Verwendung der Wärmeleitfähigkeit und -diffusivität bei Raumtemperatur. Dem gegenübergestellt wird der Zeit-Temperatur-Verlauf unter der Annahme der Stoffwerte bei

5 Ergebnisse und Diskussion

1073 K in Rot aufgezeigt. Die oberflächennahen Temperaturverläufe zeigen einen rapiden Anstieg auf hohe Spitzentemperaturen. Unterhalb von T_l zeigt sich ein deutlich steilerer Abfall der roten Kurve im Vergleich zur blauen Kurve, was sich auf die gesteigerte Wärmeleitfähigkeit und -diffusivität zurückführen lässt. Betrachtet man die Schnittpunkte der beiden Kurven mit der Liquidustemperatur T_l und der Glasübergangstemperatur T_g , lässt sich die Schmelzbadverweilzeit abschätzen. Für das hier gewählte Beispiel ergibt sich eine Schmelzbadverweilzeit von 0,42 ms für die rote und 1,3 ms für die blaue Kurve. In Anbetracht der Abweichung von 300 % zwischen den beiden Prognosen lässt sich eine stark eingeschränkte Aussagekraft der T - t -Kurven bei Annahme konstanter Stoffwerte ableiten. Analog dazu zeigen auch die beiden oberflächenferneren Punkte ($z = 60 \mu\text{m}$) deutliche Abweichungen in den erreichten Maximalwerten (~ 50 % Abweichung) und dem jeweiligen Abklingverhalten. Der Effekt ist weiterhin in x-y-Plots der Isothermen in Abbildung 68 b) veranschaulicht. Zur Optimierung der Vorhersagegenauigkeit des Modells wird anhand der temperaturabhängig ermittelten Stoffwerte eine iterative Lösung der Gleichung angewendet. Dazu wird anhand der Stoffwerte bei Raumtemperatur (293 K) eine Ausgangsmatrix A_0 ermittelt. Daraufhin erfolgt eine Neuberechnung der Temperatur unter Verwendung der korrespondierenden Stoffwerte $k(T)$ und $\tau(T)$. Der Vorgang wird iterativ bis zur Konvergenz wiederholt.

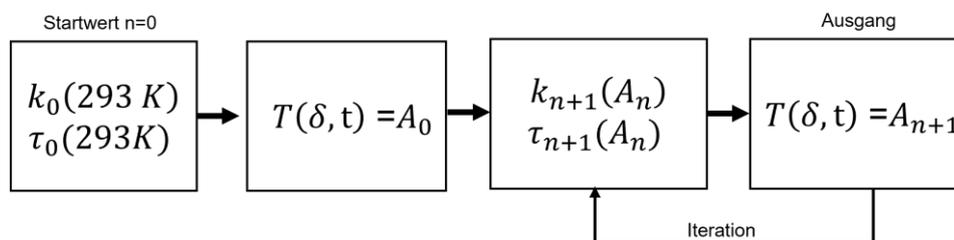


Abbildung 69: Schematische Darstellung der iterativen Lösung der Rosenthal-Gleichung

Validierung des Modells

Zur Validierung des zuvor beschriebenen Ansatzes wird die Schmelzbadbreite von physischen Einzelspuren mit den analytischen Prognosen verglichen. Unter der Voraussetzung, dass die Breite einer Schmelzbahn der maximalen y -Ausdehnung entspricht, ergibt sich die Schmelzbadbreite $2D$ an der Stelle $\frac{\partial T}{\partial y} = 0$. Für den empirischen Vergleich wurden Wände aus AMZ4-C1 mit einer Höhe und Länge von je 5 mm bestehend aus einem Vektor pro Schicht hergestellt.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

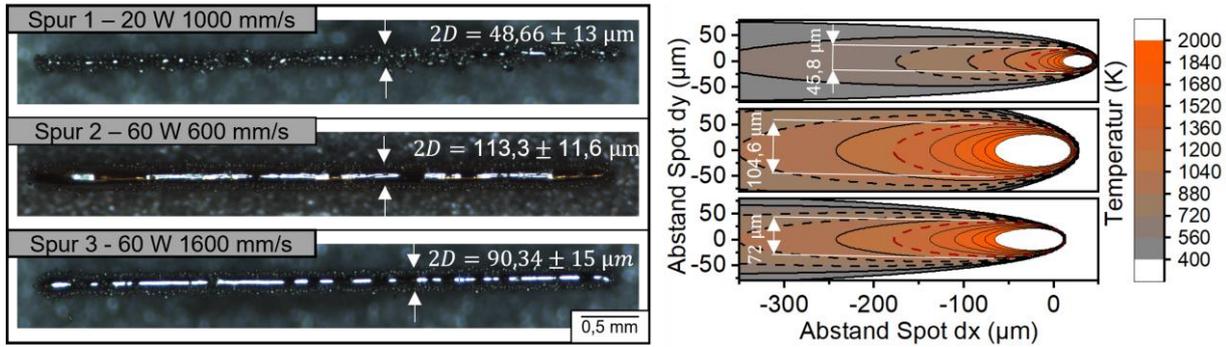


Abbildung 70 a) Drei ausgewählte Einzelspurwände hergestellt aus AMZ4-C1 resultierend aus unterschiedlichen Prozessparametern und Leistungsdichten. b) Iterative Lösung des Rosenthal-Ansatzes für die ausgewählten Spuren.

Abbildung 70 a) zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen drei ausgewählter Einzelspuren in der Draufsicht. Abhängig von den verwendeten Prozessparametern stellen sich verschiedene Wanddicken ein. Mit 20 W und 1000 mm/s repräsentiert Spur 1 eine niederenergetische Parameterkombination. Hier ergibt sich eine Schmelzbahnbreite von $48,7 \pm 13 \mu\text{m}$. Mit zunehmender Linienenergiedichte steigt die Schmelzbahnbreite. Bei konstanter Leistung nimmt die Schmelzbahnbreite mit höherer Scangeschwindigkeit ab. Ein Vergleich der empirisch ermittelten Schmelzbahnbreiten mit den iterativ prognostizierten Schmelzbahnbreiten ist in Abbildung 70 b) exemplarisch dargestellt. Für Spur 1 und Spur 2 ergeben sich Schmelzbahnbreiten von $45,8 \mu\text{m}$ und $104,6 \mu\text{m}$, was einem Fehler von $5,8 \%$ und $7,6 \%$ entspricht. Bei Spur 3 prognostiziert der Ansatz eine Schmelzbahnbreite von $68,4 \mu\text{m}$, womit der Prognosefehler auf $\sim 13,7 \%$ ansteigt.

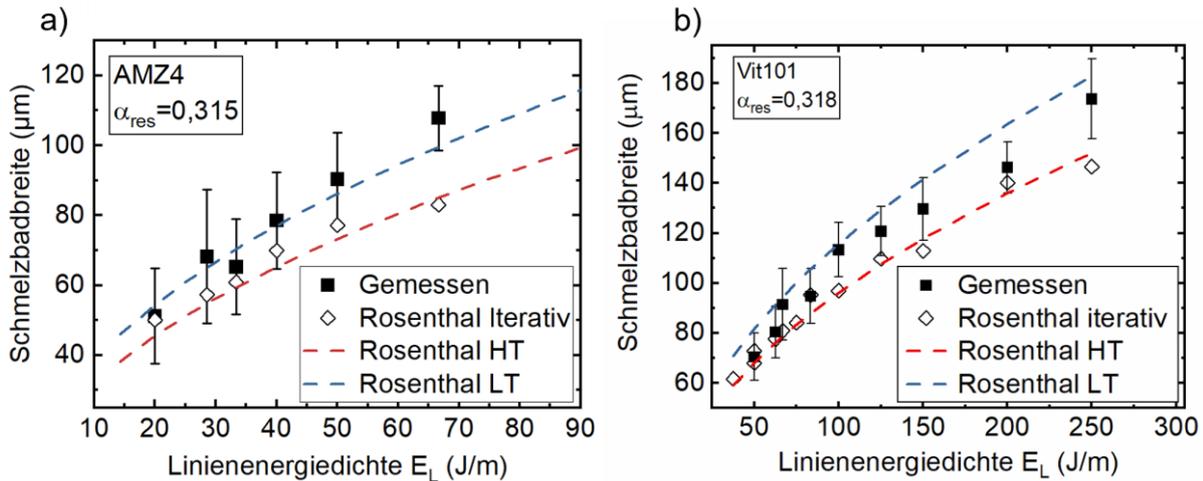


Abbildung 71: Vergleich der gemessenen Schmelzbahnbreiten von AMZ4-C1-Wänden mit den mittels der Rosenthal-Lösung prognostizierten Werte in Abhängigkeit zur Linienenergiedichte. Die Laserleistung P betrug konstant 40 W. Als Absorption wurde der in Abschnitt 5.3.1 kalorimetrisch ermittelte Wert $0,32$ angenommen. Gestrichelte Linien geben die Schmelzbahnbreiten nach Rosenthal anhand der Stoffwerte bei 1073 K (HT) und bei Raumtemperatur (LT) an.

Abbildung 71 a) zeigt die Schmelzbahnbreite der prozessierten AMZ4-C1-Wände über die eingebrachte Linienenergiedichte E_L verglichen mit prognostizierten Schmelzbahnbreiten der iterativen und konventionellen Rosenthal-Lösung. Die berechneten Schmelzbahnbreiten

5 Ergebnisse und Diskussion

beider Ansätze liegen bis 50 J/m innerhalb der Standardabweichung der gemessenen Schmelzbahnbreiten. Eine weitere Steigerung der Energiedichte verringert die Prognosegenauigkeit. Bei einer Energiedichte von $66,67 \text{ J/m}$ resultiert ein relativer Fehler von 23% für die iterative Lösung. Ergänzend dazu ist der Sachverhalt für Vit101-Einzelspuren in Abbildung 71 b) dargestellt, die an der SLM 280 HL hergestellt wurden.

Die Abhängigkeit des Fehlers der Rosenthal-Gleichung von der Energiedichte beschreiben auch Promoppatum et al. in [106]. Hier ermitteln die Autoren ebenfalls eine Abnahme der Prognosegenauigkeit für Schmelzbadbreiten von IN718 mit steigenden Energiedichten. Insbesondere bei gesteigerten Temperaturen oberhalb des Schmelzpunkts oder größer werdenden Schmelzbädern ist mit wachsenden Fehlern zu rechnen. Ursächlich dafür sind die Vereinfachungen, die allgemein analytischen Ansätzen zugrunde liegen [101]. Diese können in Bezug auf den Rosenthal-Ansatz folgendermaßen zusammengefasst werden:

1. Die thermophysikalischen Stoffwerte der schmelzflüssigen und gasförmigen Phase sind unbekannt und als diskontinuierlich anzunehmen. Auch der temperaturabhängige iterative Ansatz, der hier vorgestellt wurde, kann diese aufgrund der mangelnden Datenbasis nicht berücksichtigen.
2. Vernachlässigte Verlustwärmeströme wie Konvektion und Temperaturstrahlung nehmen mit zunehmenden Temperaturen und Temperaturgradienten zu.
3. Die Schmelzbad- und die Partikeldynamik wirken sich nachweislich auf die Temperaturverteilung in der Laser-Material-Wechselwirkungszone aus. Diese werden im Rosenthal-Modell vernachlässigt.
4. Die als konstant angenommene Absorption ist eine weitere systematische Fehlerquelle. Wie in Abschnitt 2.2.2 der Grundlagen beschrieben, kann die Absorption je nach Prozessparameter variieren. Insbesondere der Übergang in ein Keyhole-Regime wird mit einer signifikanten Steigerung der Absorption assoziiert.

Die Daten bestätigen den für AMZ4 beobachteten Trend. Es zeigt sich, dass die iterative Lösung im Vergleich zu der konventionellen Berechnung mit konstanten Stoffwerten bei Raumtemperatur keine gesteigerte Prognosegenauigkeit hinsichtlich der Schmelzbahnbreite ermöglicht. Ursächlich dafür kann unter anderem die Extrapolation der Stoffwerte über 1073 K hinaus sein. Ein Rückschluss auf die Prognosegenauigkeit für die feste Phase hingegen lässt sich anhand der Schmelzbahnbreiten nicht treffen. Die Abweichung der Prognose für die im Rahmen dieser Arbeit ermittelten Prozessfenster von AMZ4 und Vit101 ($20\text{--}40 \text{ J/m}$, korrespondierend mit $25\text{--}50 \text{ J/mm}^3$) liegt innerhalb der Standardabweichung der gemessenen Schmelzbahnbreiten. Vor diesem Hintergrund wird für weitere Betrachtungen eine ausreichende Genauigkeit der Methodik angenommen, um das Zeit-Temperatur-Verhalten während der PBF-LB/M-Verarbeitung der beiden glasbildenden Legierungen zu

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

analysieren. Perspektivisch kann eine weitere Korrektur der Daten durch die Anpassung der Absorption α_{res} anhand der Schmelzbahndicke erfolgen. Nach der empirischen Ermittlung der Schmelzbahndicken $2D$ kann mittels entsprechender Umformung bei bekannten thermophysikalischen Materialeigenschaften die Energieeinkopplung $\alpha_{res,R}$ näherungsweise gemäß Formel 44 ermittelt werden:

$$\frac{\partial T}{\partial y} = 0 \Rightarrow 2D \approx \sqrt{\frac{8}{\pi e} \cdot \frac{\alpha_{res} \cdot P}{\rho \cdot v \cdot C_p \cdot (T_l - T_0)}} \Rightarrow \text{Formel 44}$$
$$\alpha_{res,R} \approx \frac{4D^2 \cdot \rho \cdot C_p \cdot v \cdot (T_l - T_0) \cdot \pi e}{8 \cdot P}$$

Dieser Ansatz soll im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter betrachtet werden. Ergänzende Informationen können den Quellen [106,108] entnommen werden. Eine weitere Möglichkeit zur Erweiterung der Methodik ist die Verwendung einer doppelellipsoiden Wärmequelle nach Goldak [202]. Im Vergleich zu der punktförmigen Wärmequelle nach Rosenthal kann mit Hilfe des Goldak-Modells die Vorhersagegenauigkeit potenziell gesteigert werden. Das Modell profitiert dabei von der geometrischen Beschreibung der Schmelzbaddimensionen und -morphologie über die Gestalt der doppelellipsoiden Wärmequelle. Die Eignung eines solchen Ansatzes wird ab Januar 2023 im DFG-Vorhaben KL 3357/1-1 am Lehrstuhl Fertigungstechnik in Zusammenarbeit mit dem LMW Saarbrücken an Ti-basierten BMGs erprobt.

Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe in Abhängigkeit zu den Prozessparametern

In Abschnitt 5.1.4 konnte partielle Kristallisation als Fehlstelle in Abhängigkeit zur Prozessführung für AMZ4-C2- und -B1-Dichtewürfel beobachtet werden. Vor diesem Hintergrund sollen die zugrunde liegenden Temperatur-Zeit-Verläufe mit Hilfe des iterativen Rosenthal-Ansatzes näher betrachtet werden. Die kritische Abkühlrate in Gussprozessen ist üblicherweise als das Zeitintervall der Abkühlung zwischen Liquidustemperatur T_l und Glasbildung T_g definiert (Formel 44) [203].

$$R = \frac{T_l - T_g}{\Delta t_{l-g}} \quad \text{Formel 45}$$

Aufgrund der zyklischen Charakteristik des PBF-LB/M-Verfahrens kann es im Gegensatz zum Guss sowohl während der Abkühlung aus der Schmelze als auch während der Aufheizung und Abkühlung in der WEZ zu einer Kristallisation kommen. Grundsätzlich lassen sich damit zwei Mechanismen für eine kristalline Defektausprägung ableiten:

1. unzureichende Abkühlung aus der Schmelze,
2. Kristallisation in der WEZ durch zyklische Wiedererwärmung.

5 Ergebnisse und Diskussion

Der Sachverhalt ist in Abbildung 72 a) anhand der Abkühlkurven mit zunehmendem Abstand zur Oberfläche dargestellt. Unter der Annahme, dass mögliche Kristallite bei Überschreiten von T_l wieder aufgeschmolzen werden, wird das Zeitintervall einer möglichen Kristallisation ab Unterschreitung von T_l bis zum Erreichen von T_g beschrieben. Für die dargestellte Parameterkombination von 100 W und 800 mm/s wird für Vit101 eine Schmelzbadtiefe von $\sim 48 \mu\text{m}$ prognostiziert. Mit größer werdendem Abstand zur Wärmequelle ($\xi > 50 \mu\text{m}$) wird T_l nicht erreicht. Demnach kann eine Kristallisation sowohl während der Aufheizung als auch bei der Abkühlung erfolgen. Da sich die Temperatur im jeweils betrachteten Punkt länger zwischen T_l und T_g befindet wird auch das Zeitintervall Δt_x schlagartig länger. Der Sachverhalt ist für die genannte Parameterkombination in Abbildung 72 b) aufgetragen. Das Zeitintervall Δt_x nimmt bis zur Grenzfläche kontinuierlich ab. An der Grenzfläche kommt es zu einer sprunghaften Zunahme von Δt_x gefolgt von einer rapiden Abnahme.

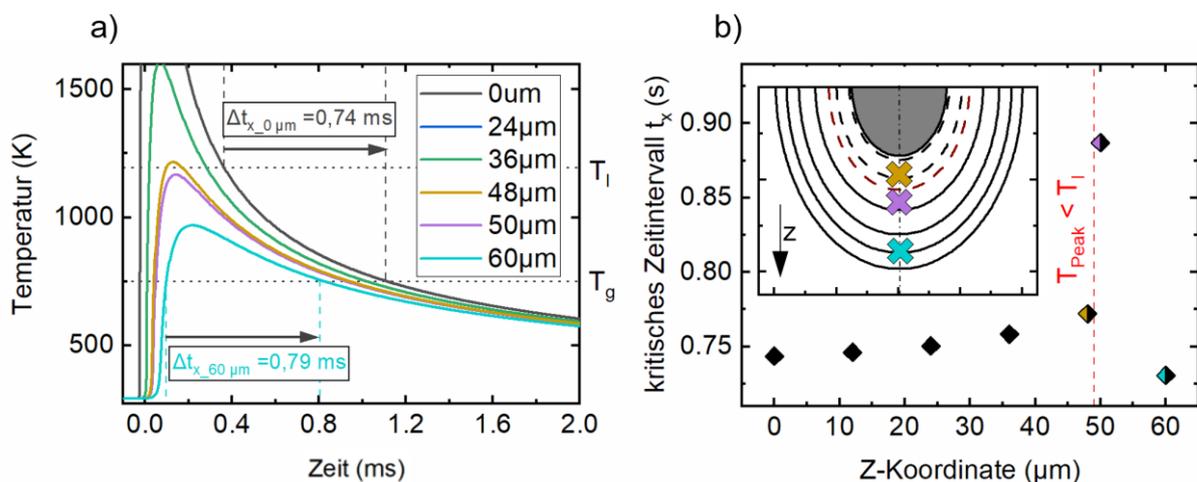


Abbildung 72: Darstellung der Zeit-Temperatur-Kurven von Vit101 nach Rosenthal bei einer Belichtung mit $P = 100 \text{ W}$, $v = 800 \text{ mm/s}$ und der Annahme einer Absorption von $\alpha_{\text{res}} = 0,315$ in unterschiedlichen Abständen (z) zur Oberfläche. b) Darstellung des Zeitintervalls Δt_x , in dem die Temperatur des betrachteten Punkts zwischen T_g und T_l liegt.

Das Material an der Grenzfläche zwischen Schmelzbad und WEZ (Abbildung 72 a, rote Kurve) befindet sich am längsten oberhalb von T_g und ist damit prädestiniert für eine mögliche Kristallisation. Die Mechanismen der Keimbildungsrate und des Keimbildungswachstums der jeweiligen Legierungen sollen in diesem Zusammenhang nicht differenziert betrachtet werden. Für die nachfolgende Beurteilung der T-t-Verläufe unterschiedlicher Parameter werden daher neben den Abkühlraten auch die maximalen Δt_x -Werte betrachtet.

Abbildung 73 a) stellt die ermittelten maximalen Abkühlraten für $z = 0$ in Abhängigkeit zu den Prozessparametern dar. Erwartungsgemäß sinkt die Abkühlrate mit steigender Laserleistung

⁷ Der Glasübergang T_g und die Kristallisationstemperatur T_l hängen sowohl von der chemischen Zusammensetzung als auch von der Heiz- bzw. Kühlrate und dem strukturellen Ausgangszustand der Probe ab. Aufgrund der limitierten Datenbasis werden zur Veranschaulichung Werte resultierend aus DSC-Messungen mit einer Heizrate von 20 K/s zugrunde gelegt. Perspektivisch ist die Ermittlung umfassender ZTU-Diagramme mittels Flash-DSC erstrebenswert.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

und steigt mit zunehmender Scangeschwindigkeit. Für den betrachteten Parameterbereich ergeben sich maximale Abkühlraten in der Größenordnung von 10^5 von 10^6 K/s.

Ergänzend dazu sind die prognostizierten Δt_x -Werte für AMZ4 in Abhängigkeit zu den verwendeten Prozessparametern in Abbildung 73 b) abgebildet. Dargestellt sind die Werte über die Linienenergiedichte für konstante Leistungen von 70 W und 40 W. Ergänzend dazu sind die Kristallisationsenthalpien der korrespondierenden Dichtewürfel aus Abschnitt 5.1.4 für AMZ4-C2 als Inset dargestellt (entnommen aus Abbildung 49 a). Das Zeitintervall einer möglichen Kristallisation Δt_x nimmt mit der Linienenergiedichte E_L linear zu. Beides spiegelt sich qualitativ auch in den für AMZ4-C2 und -B1 gemessenen Kristallisationsenthalpien aus wider. Konträr zu den DSC-Daten der Dichtewürfel impliziert eine gesteigerte Laserleistung jedoch keinen ausgeprägten Einfluss auf Δt_x . Die Analyse steht damit zunächst im Widerspruch zu den in bisherigen Ergebnissen aus Abschnitt 5.1.4. Hier führten gesteigerte Laserleistungen bei konstanter Energiedichte zu höheren kristallinen Anteilen in den Dichtewürfeln (siehe Inset in Abbildung 73 a). Weiterhin liegt die Größenordnung der Abkühlraten mit 10^6 K/s deutlich über den dokumentierten kritischen Abkühlraten für AMZ4.

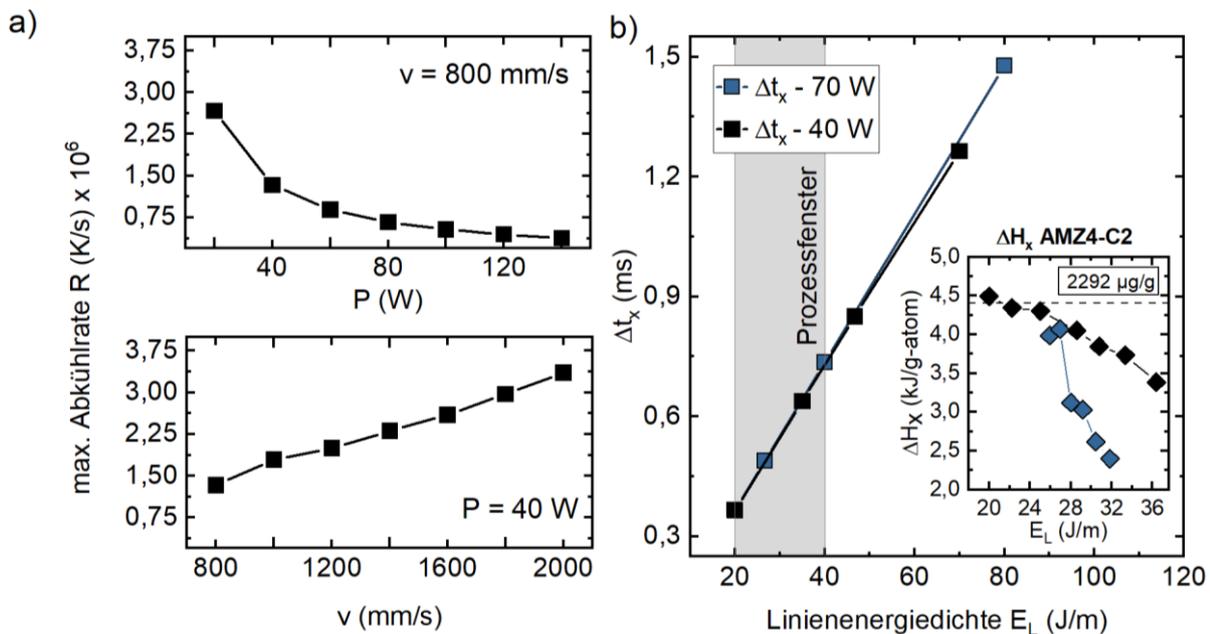


Abbildung 73: a) Maximale Abkühlrate R nach Rosenthal für AMZ4 in Abhängigkeit von den Prozessparametern. b) Das Zeitintervall Δt_x , in dem eine Kristallisation stattfinden kann, bestimmt nach dem iterativen Rosenthal-Ansatz für 40 W und 70 W über die Linienenergiedichte E_L für AMZ4. Ergänzend dazu die Kristallisationsenthalpie über die Linienenergiedichte E_L für AMZ4-C2 aus Abschnitt 5.1.4.

Wie bereits thematisiert, ist die GFA der Materialien im PBF-LB/M-Prozess aufgrund der Sauerstoffkontamination verringert. Yang et al. ermitteln mittels Flash-DSC in [170] für AMZ4-Pulver mit Sauerstoffgehalten von 961 $\mu\text{g/g}$ und 2202 $\mu\text{g/g}$ minimale Kristallisationszeiten von 14,2 ms ($\sim 37,5 \cdot 10^4$ K/s) und 22,4 ms ($\sim 23,75 \cdot 10^4$ K/s). Abweichend dazu beschreiben Sohrabi et al. in [137] kritische Aufheizraten von $45 \cdot 10^4$ K/s und eine kritische Abkühlrate von 2500 K/s für AMZ4-Pulver mit einem Sauerstoffgehalt von

5 Ergebnisse und Diskussion

1300 $\mu\text{g/g}$. Im Vergleich zu beiden Studien prognostizieren die mittels Rosenthal ermittelten Zeitspannen für Δt_x (0,5–1,5 ms) für die betrachteten Prozessfenster ausreichend kurze Δt_x -Intervalle. Folglich wäre eine amorphe Erstarrung der untersuchten Derivate zu erwarten. Dass dennoch Kristallisation in AMZ4-C2- und -B1-Proben festgestellt wurde (siehe Abschnitt 5.1.4), führt zu der Fragestellung, welche prozesstechnischen Mechanismen ungünstige Zeit-Temperatur-Verläufe provozieren und eine Kristallisation begünstigen.

In diesem Zusammenhang lässt sich die Hypothese aufstellen, dass eine kumulative Aufheizung aufeinanderfolgender Vektoren und Schichten die lokalen Abkühlgradienten verringert und Δt_x steigert. Die in Abschnitt 5.1.4 untersuchten Probekörper mit einer Kantenlänge von 5 mm wurden mit einer rotierten bidirektionalen Streifenbelichtung belichtet. Im Hinblick auf die zyklische Wiedererwärmung und eine kumulative Aufheizung ist unter anderem die Repetitionszeit Δt_r zwischen zwei Vektoren entscheidend [204]. Diese ist abhängig von der Sprungzeit, der Scangeschwindigkeit und dem Rotationswinkel⁸. Unter der Annahme einer anlagenseitig konstanten Sprungzeit zwischen zwei Vektoren ist die Repetitionszeit nur noch vom Verhältnis aus Vektorlänge und Scangeschwindigkeit abhängig. Der Sachverhalt ist exemplarisch für zwei Parameterkombinationen gleicher Energiedichte anhand einer quadratischen Schicht in Abbildung 74 dargestellt.

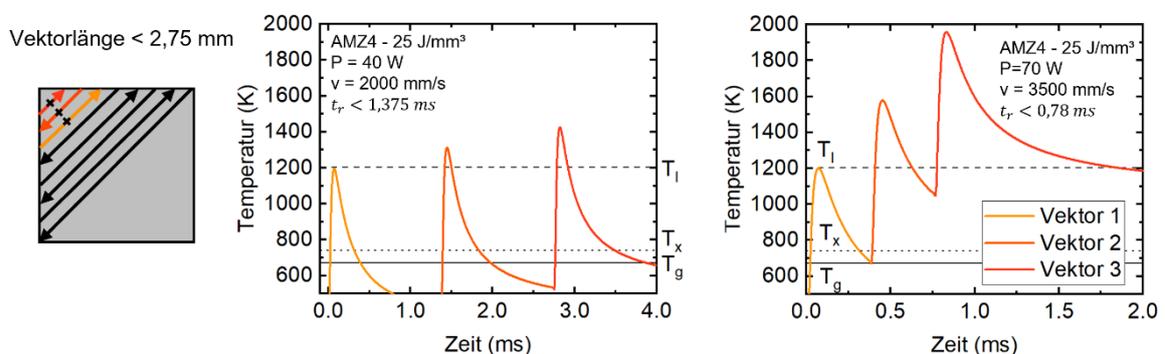


Abbildung 74: Darstellung der T-t-Diagramme bei aufeinanderfolgenden Scanpfaden (Scanvektorlänge 2,75 mm) prognostiziert mittels der Rosenthal-Gleichung. Dargestellt sind zwei unterschiedliche Parameterkombinationen mit nominell gleicher Energiedichte. Die Vektorlängenänderung von $\sim 2\%$ pro Vektor wurde vernachlässigt.

Wenn ein Vektorstreifen nicht parallel zu einer Außenkante des Quadrats angeordnet ist, nimmt die Vektorlänge zum Eckpunkt sukzessive ab und Δt_r sinkt. Bei ausreichend kurzer Vektorlänge in Kombination mit hoher Verfahrensgeschwindigkeit kommt es damit zu einer schrittweisen Erwärmung des Betrachtungspunkts. Exemplarisch zeigt sich der Sachverhalt anhand des Parametervergleichs gleicher Energiedichte in Abbildung 74. Bei einer angenommenen Vektorlänge von 2,75 mm und Prozessparametern von 40 W und 2000 mm/s heizt sich ein betrachteter Punkt innerhalb von drei Vektoren marginal auf. Bei gleicher

⁸ Die Repetitionszeit kann weiterhin auch durch Streifenbreite und -überlapp beeinflusst werden. Diese wurden im Rahmen dieser Arbeit konstant gehalten und werden daher vernachlässigt.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

Energiedichte, aber einer schnelleren Scangeschwindigkeit (hier exemplarisch 3500 mm/s) kühlt der betrachtete Punkt zwischen zwei konsekutiven Vektoren nicht unter T_g ab. Damit übersteigen die realen Δt_x -Werte eines Punkts bei einer Flächenbelichtung die eines singulären Vektors um ein Vielfaches. Der Sachzusammenhang erklärt somit die Diskrepanz zwischen den mittels der Rosenthal-Gleichung ermittelten Abkühlraten und der beobachteten Kristallisation in Abschnitt 5.1.4. Weiterhin wird deutlich, dass trotz nominell äquivalenter Energiedichte und Abkühlrate eines einzelnen Vektors das Temperaturniveau innerhalb einer Schicht bei den beiden dargestellten Parameterkombination abweichen kann. Dem liegt zugrunde, dass Δt_r mit steigender Scangeschwindigkeit abnimmt und somit eine Aufheizung der Schicht zunimmt. Das führt zu der kontraintuitiven These, dass bei konstanter Energiedichte gesteigerte Scangeschwindigkeiten kombiniert mit unzureichenden Scanvektorlängen oder Wartezeiten die Abkühlrate verringern bzw. Δt_x verlängern können.

Gleichzeitig lässt sich daraus ableiten, dass eine Anpassung der Sprungzeiten bzw. des Skywritings ein geeignetes Mittel darstellen können, um auch marginale Glasbildner zu vitrifizieren. Als mögliches Gestaltungskriterium für die Prozessauslegung kann ein Sicherheitsfaktor für die Datenvorbereitung abgeleitet werden. Dazu bietet sich u. a. das Verhältnis zwischen Δt_{l-0} und Δt_r an. Durch gezielte Anpassungen des Skywritings bzw. der Sprungzeiten könnten somit geometrieunabhängig ausreichende Abkühlraten gewährleistet werden. Unter wirtschaftlichen Aspekten können numerische Methoden eine kostengünstige Option für die Prognose des minimal erforderlichen Sicherheitsfaktors und zur Minimierung der Wartezeiten sein. In Anbetracht der Abkühl- und Repetitionszeiten lässt sich die in Kapitel 5.1.4 beobachtete Kristallisation auf eine kumulative Aufheizung als Folge zyklischer Wiedererwärmung bei gesteigerten Scangeschwindigkeiten identifizieren. Gleichzeitig unterstreichen die Ergebnisse das Potenzial, auch marginale Glasbildner mittels PBF-LB/M zu verarbeiten. Die Kernaussagen des Abschnittes werden nachfolgend kurz zusammengefasst:

- Vit101 und AMZ4 weisen vergleichbare Wärmeleitungseigenschaften und einen weitestgehend identischen Energieeinkopplungsgrad auf.
- Der Rosenthal-Ansatz ist geeignet zur Prognose der Schmelzbaddimensionen.
- Die Abkühlraten und Δt_x sind abhängig von der applizierten Energiedichte.
- Die mit den in Abschnitt 5.1 ermittelten Prozessfenster korrespondierenden (nominellen) Abkühlraten liegen deutlich über den kritischen Abkühlraten von AMZ4 auf ($R > R_{\text{Krit}}$).
- Kumulative Wärmestauung in der WEZ scheint der dominierende Mechanismus bei der Kristallisation der Probekörper zu sein.

5 Ergebnisse und Diskussion

Zur Beschreibung mehrerer konsekutiver Scanvektoren sind analytische Methoden nur bedingt geeignet. Weiterhin führen die zahlreichen unbekannteten Einflussgrößen bei der analytischen wie auch simulativen Beschreibung von Zeit-Temperatur-Zyklen des PBF-LB/M zu großen Unsicherheiten. Daher wird im Folgenden ein messtechnischer Ansatz zur Analyse der Zeit-Temperatur-Zyklen entwickelt. Dieser soll eine integrale Beschreibung der multiphysikalischen Mechanismen der Laser-Material-Wechselwirkung ermöglichen. Dazu wird während der Verarbeitung der glasbildenden Legierungen mittels Highspeed-Quotientenpyrometrie die Oberflächentemperatur der Proben im Prozess gemessen.

5.3.2 Messtechnische Analyse mittels Highspeed-Pyrometrie

Nachfolgend wird die Entwicklung einer Methodik zur Temperaturmessung einzelner Schmelzspuren und zusammenhängender Schichtbelichtungen mittels Highspeed-Pyrometrie im PBF-LB/M-Prozess beschrieben. Die Messungen werden angewendet, um bisherige Ergebnisse hinsichtlich des zugrunde liegenden T-t-Verlaufs während der Verarbeitung glasbildender Legierungen zu diskutieren und Handlungsempfehlungen für die Prozessgestaltung abzuleiten. Die Untersuchungen erfolgten im Rahmen des AiF-IGF-Vorhabens „LaSaM“ (21227 N) und behandeln die CuTi-basierte Legierung Vit101. Initial wird ein Prozessfenster zur amorphen und dichten Verarbeitung für die Legierung abgeleitet.

Initiale Parameterfindung für Vit101:

Voraussetzung für die dichte Verarbeitung einer Legierung im PBF-LB/M-Verfahren ist unter anderem ein hinreichender Energieeintrag zur Vermeidung von LoF [107,205]. Der notwendige Energieeintrag hängt maßgeblich von dem Absorptionsgrad, der Wärmekapazität und der Schmelztemperatur der Materialien ab. AMZ4 und Vit101 weisen eine vergleichbare Wärmekapazität und Schmelztemperatur sowie einen vergleichbaren kalorimetrischen Absorptionsgrad auf. Davon ausgehend lässt sich für Vit101 ein gleichartiges Prozessfenster prognostizieren. Die Validierung des Prozessfensters von Vit101 erfolgte analog zum Vorgehen für AMZ4 anhand von Dichtewürfeln. Im Gegensatz zu den AMZ4-Chargen wurde für die Verarbeitung eine PBF-LB/M-Anlage des Typs ‚SLM 280 HL‘ genutzt (siehe Abschnitt 4.2). Die Evaluation des Parameterfensters ist detailliert unter dem Titel *„On the Interplay of Toughness and Thermal Stability and its Impact on the Additive Manufacturing of CuTi-based Metallic Glasses through Laser Powder Bed Fusion“* zur Publikation eingereicht [206]. Abbildung 75 a) stellt die relative Dichte ρ_{rel} für Vit101 über die aufgebrauchte Energiedichte im Vergleich zu AMZ4-C1 dar. Zur anlagen- und materialübergreifenden Vergleichbarkeit des Parameterfensters zwischen AMZ4 und Vit101 beziehen sich die Daten auf die normierte Volumenenergiedichte E_0^* gemäß Abschnitt 2.2.5 (siehe Formel 21). Die Ergebnisse zeigen eine dichte Verarbeitung (> 99,5 %) von Vit101 ab $E_0^* > 2$, was mit einer Volumenenergiedichte E_v

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

von $\sim 29 \text{ J/mm}^3$ korrespondiert. Damit folgt das Verarbeitungsfenster weitestgehend der Prozessentwicklung von AMZ4-C1.

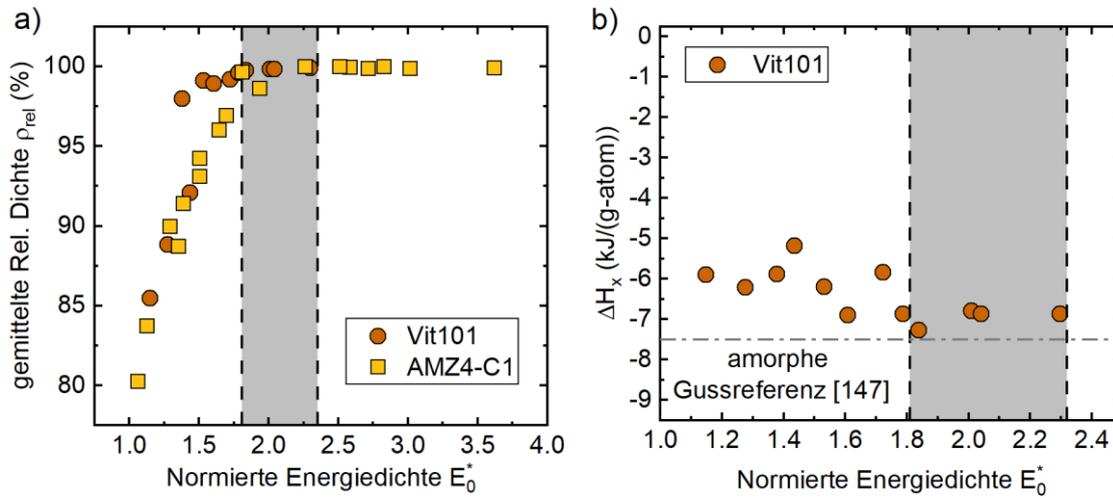


Abbildung 75: Relative Dichte von Vit101-Dichtewürfeln (prozessiert an der SLM 280 HL) im Vergleich zu AMZ4-C1-Dichtewürfeln (EOS M100) über die normierte Energiedichte E_0^* . Der Parameterbereich zur dichten Verarbeitung von Vit101 ist grau hinterlegt. b) DSC-Ergebnisse aus [207]. Die Kristallisationsenthalpie einer amorphen Gussreferenz aus [150] ist als Punkt-Strich-Linie in grau ergänzt. Der Parameterbereich zur dichten Verarbeitung aus a) ist grau hinterlegt.

Ergebnisse von Frey et al. in [206] zeigen keine Anzeichen von Kristallisation der Vit101-Dichtewürfel für das dargestellte Parameterfenster (siehe Abbildung 75 b). Ausgehend von der dichten und amorphen Verarbeitung von Vit101 folgt die Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe.

Bestimmung spektraler Bandemissivitäten

Die Bestimmung der Temperatur eines realen Strahlers mittels Quotientenpyrometrie setzt die Kenntnis der Bandemissivitäten der Kanäle bzw. deren Verhältnis voraus. Aufgrund der unzureichenden Datenbasis in der Literatur wurde im Vorfeld der Pyrometermessungen eine Methodik zur Ermittlung der spektralen Bandemissivitäten erarbeitet (siehe Kapitel 4.3.1). Nachfolgend werden die ermittelten spektralen Bandemissivitäten für Vit101 vorgestellt und diskutiert. Abbildung 76 a) zeigt die spektrale Temperaturstrahlung einer PBF-LB/M-Vit101-gefertigten Probe mit integrierter Schwarzkörperstrahlenfalle für eine exemplarisch gewählte Sequenz des Versuchs (siehe Abschnitt 4.3.1). Bei Messung des schwarzen Strahlers der Probe zeigen beide Kanäle annähernd dieselbe Strahlungstemperatur von $992 \pm 1,5 \text{ K}$ an. Nach Rejustage des Messflecks auf die Probenoberfläche nimmt die Strahlungstemperatur sprunghaft auf 916 K für K1 und 923 K für K2 ab. Unter der Annahme eines vernachlässigbar kleinen Temperaturunterschieds zwischen der Probenoberfläche und des Schwarzen Strahlers ergeben sich gemäß Formel 28 folgende Werte: $\varepsilon_{K,1}^{992 \text{ K}} = 0,49$ und $\varepsilon_{K,2}^{992 \text{ K}} = 0,53$. Die so ermittelten spektralen Bandemissivitäten sind in Abbildung 76 b) über die Temperatur dargestellt.

5 Ergebnisse und Diskussion

Die Daten zeigen eine rapide Abnahme der Bandemissivitäten ε_i zwischen 763 K und 903 K. Oberhalb von 903 K zeigt sich eine Zunahme der Bandemissivitäten ε_i bis 1041 K. Eine weitere Steigerung der Temperatur führt zu einer Abnahme spektraler Bandemissivität der Kanäle bis zur Messgrenze von 1080 K. Vergleichswerte aus der Literatur für die untersuchte Legierung und Wellenlänge liegen nicht vor. Busch et al. untersuchten in [208] die *hemisphärische* Emissivität von amorphem $\text{Zr}_{41,2}\text{Ti}_{13,8}\text{Cu}_{12,5}\text{Ni}_{10}\text{Be}_{22,5}$. Die Autoren ermitteln einen Anstieg der Emissivität innerhalb einer Temperaturspannweite von ~623 bis 1003 K.

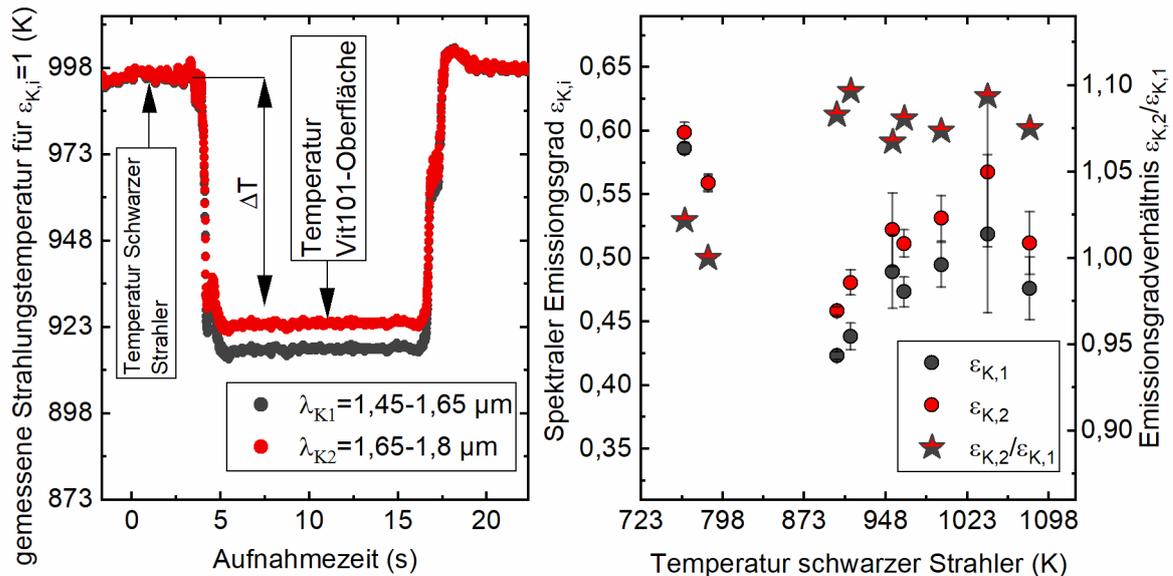


Abbildung 76: a) Exemplarische Darstellung der Rohdaten des Schwarzstrahlervergleichversuchs für $T = 992$ K. b) Resultierende spektrale Emissionsgrade für K1 und K2 für Vit101 zusammen mit dem resultierenden Emissionsgradverhältnis.

Im hier behandelten Experiment vergehen zum Erreichen von 903 K ca. 30 Minuten. Mit $T_x = 718$ K von Vit101 ist daher, entgegen den Untersuchungen von Busch et al. [208], von einer partiellen Kristallisation der Proben auszugehen. Folglich können Phasenumwandlungen die Messergebnisse beeinflussen. Wie in Abschnitt 2.2.2 beschrieben, korrelieren die Strahlungseigenschaften Absorption und Emissivität von Metallen mit ihrem spezifischen elektrischen Widerstand μ [76,209–211]. Obwohl diese Stoffwerte für AMZ4 und Vit101 bisher nicht publiziert wurden, lassen Untersuchungen zu Zr-basierten BMGs in [212] und [213] qualitative Rückschlüsse zu. Die Autoren zeigen die Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstands μ für eine Reihe Zr-basierter BMGs im Zuge ihrer Kristallisation [212]. Gu et al. dokumentieren ebenfalls in [213] eine Abnahme des spezifischen elektrischen Widerstands μ für $\text{Zr}_{52,5}\text{Cu}_{17,9}\text{Ni}_{14,6}\text{Al}_{10}\text{Ti}_5$ in Abhängigkeit zur Glühdauer und Temperatur. Gemäß der Hagens-Rubens-Formel (Formel 12 in 2.2.2) ist $\varepsilon \sim \sqrt{\mu}$. Somit ist analog zur Beobachtung in den Versuchen eine Abnahme der spektralen Emissivität durch Kristallisation zu erwarten. Oberhalb von 903 K ist die für Metalle übliche Steigerung der Emissivität mit der Temperatur wieder zu beobachten. Der erneute Abfall der Emissivität kann mit dem erneuten Phasenwechsel oberhalb von T_m zusammenhängen.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

Die gemessenen Ergebnisse sind aufgrund der Kristallisation nur eingeschränkt repräsentativ für die Strahlungseigenschaften von Vit101 im PBF-LB/M-Verfahren. Unter der Annahme weitestgehend amorpher Probekörper und Pulver während des Prozesses ist von einer tendenziellen Unterschätzung der Emissivität auszugehen. Eine Optimierung der verwendeten Messmethode durch eine Anpassung der Probengeometrie und der Heizquelle kann zukünftig genauere Aussagen über die Bandemissivitäten der amorphen Phase ermöglichen. Trotz der verbleibenden Unsicherheit bei der Bestimmung der Bandemissivitäten der Kanäle zeigen sich nur geringe Abweichungen in ihrem Verhältnis. Das Bandemissivitätsverhältnis ergibt sich für 763 K zu 1,02 und in der Temperaturspannweite von 903 bis 1080 K zu $1,08 \pm 0,01$, was einer relativen Abweichung von 5 % entspricht. Unter der Annahme einer verminderten Kristallisation der Probe bei 763 K werden die entsprechenden Emissionsgrade (K_1 0,59 und K_2 0,6) und ihr Verhältnis nachfolgend für die Aufbereitung der Pyrometersignale im PBF-LB/M-Verfahren genutzt.

Highspeed-Quotientenpyrometrie – Auswertung:

Einführend werden die Pyrometersignale von Einzelspuren zur Evaluation des Rosenthal-Modells aus Abschnitt 5.3.1 analysiert. Dazu wurde in einem Würfel der Grundfläche 10 mm² schichtweise prozessiert. Nach der regulären Belichtung wurde ein einzelner Vektor erneut belichtet, der den Messfleck zentral durchstreift. Der Aufschmelzvorgang erfolgte, im Hinblick auf die Vereinfachungen des Rosenthal-Modells, ohne vorherigen Pulverauftrag. Ergänzend zu den Quotientensignalen sind in Anhang F und Anhang G die Kanalsignale von K_2 dargestellt. Abbildung 77 a) zeigt die ermittelte Quotiententemperatur unter Annahme des in Abschnitt 5.3.2 ermittelten Bandemissivitätsverhältnisses $\frac{\varepsilon_{K2}}{\varepsilon_{K1}} = 1,02$ über die Zeit. Ergänzend dazu ist auch der in der Zeit zurückgelegte Verfahrensweg des Lasers Δs_L dargestellt. Δs_x wird anhand der Zeit und der Geschwindigkeit der Vektoren ($s = v \cdot t$) ermittelt. Als Referenzpunkt (Nullpunkt) gilt das Intensitätsmaximum des jeweiligen Peaks. Die Liquidustemperatur von Vit101 von 887 K ist gestrichelt dargestellt. In a) sind die T-t- bzw. T-s-Verläufe der einzelnen Scanvektoren bei konstanter Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s und variierender Leistung in einem E_L -Bereich von 50 bis 200 J/m illustriert. Alle betrachteten Parameterkombinationen weisen einen steilen Anstieg der Temperatur von $\sim 10^6$ K/s auf. Die Spitzentemperatur der jeweiligen Peaks nimmt erwartungsgemäß mit der Laserleistung zu. Parametersätze mit $E_L > 50$ J/m überschreiten in ihrer Maximaltemperatur den Messbereich des Pyrometers von 1473 K und können daher nicht über die gesamte Messzeit aufgelöst werden. Nach Durchschreiten des Messflecks nimmt die Temperatur exponentiell bis zum unteren Ende des Messbereichs von 673 K ab. Die Abkühlrate nimmt mit steigender Laserleistung und Energiedichte ab.

5 Ergebnisse und Diskussion

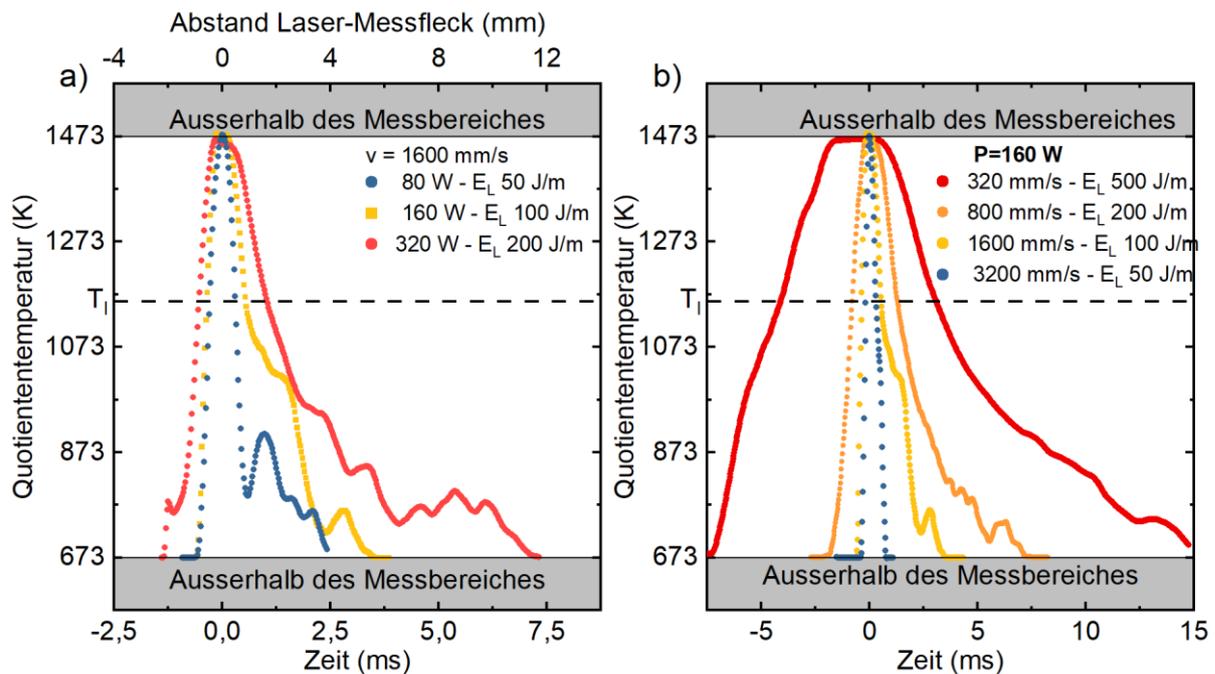


Abbildung 77: Zeit-Temperatur-Diagramme von Einzelspurbelichtungen von Vit101 ermittelt mit $\frac{\epsilon_{K2}}{\epsilon_{K1}} = 1,02$. Der Abstand zum Messfleck wird über die Scangeschwindigkeit und die Kanalzeit ermittelt. Dabei wird das Intensitätsmaximum als Nullpunkt verwendet. a) Einfluss der Laserleistung bei konstanter Scangeschwindigkeit $v = 1600 \text{ mm/s}$. b) Einfluss der Scangeschwindigkeit auf die Abkühlung bei konstanter Laserleistung $P = 160 \text{ W}$. Die Substratplattenvorheizung betrug 423 K .

Abbildung 77 b) zeigt den Einfluss der Verfahrensgeschwindigkeit auf das Temperaturprofil bei konstanter Laserleistung. Zur Vergleichbarkeit unterschiedlicher Verfahrensgeschwindigkeiten wird der mit der Zeit korrespondierende Weg des Lasers zum Messfleck Δs_L in b) auf der Abszisse aufgetragen. Analog zu Abbildung 77 a) steigt der zwischen T_1 und T_g zurückgelegte Weg des Lasers Δs_L , mit höherer E_L . Eine Zusammenfassung der Abkühlraten und thermischen Gradienten ist in Abbildung 78 a) und b) abgebildet.

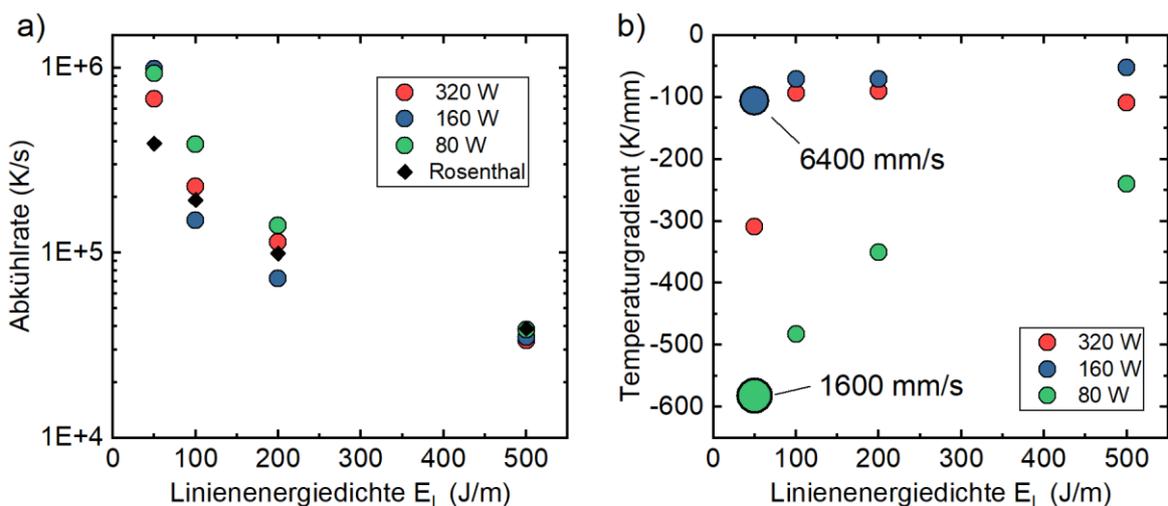


Abbildung 78: a) Abkühlraten von Einzelspuren in Abhängigkeit zur Leistung und Energiedichte im Vergleich zur Rosenthal-Lösung. b) Temperaturgradienten in Bezug auf die Distanz zwischen Laser und Messfleck über die Energiedichte. Zwei Parameterkombinationen mit nominell gleicher Energiedichte, aber unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten sind durch vergrößerte Datenpunkte hervorgehoben.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

Ausschnitt a) stellt die Abkühlrate R über E_L für die Laserleistungen 80 W, 160 W und 320 W dar. Ergänzend dazu sind mittels Rosenthal-Gleichung ermittelte Abkühlraten als analytische Referenz aufgetragen. Eine niedrigere Laserleistung zeigt tendenziell eine höhere Abkühlrate bei gleicher E_L . Diese Varianz nimmt jedoch mit steigender E_L ab. Mit zunehmender E_L sinkt die Abkühlrate von $\sim 10^6$ K/s (50 J/m) auf $\sim 3,5 \cdot 10^4$ K/s mit. Die mittels Rosenthal bestimmten Abkühlraten liegen in der gleichen Größenordnung der Messdaten, die Vorhersagegenauigkeit nimmt jedoch für niedrigere E_L ab. Eine Erklärung für die Abweichung stellt die räumliche Ausdehnung des Pyrometermessflecks gegenüber der punktwisen Analyse der Rosenthal-Gleichung dar. Weiterhin führen die Vereinfachungen, die der Rosenthal-Lösung zugrunde liegen, zu einer systematischen Abweichung. Beispielsweise kann die Vernachlässigung der Schmelzbaddynamik und ihr Einfluss auf die Temperaturverteilung zu einer Unterschätzung der Abkühlrate führen, da Redistribution und Abkühlung des Schmelzbades durch Konvektionsströme vernachlässigt werden. Andererseits kann auch die Verwendung eines konstanten Emissivitätsverhältnisses bei der Auswertung der Pyrometerdaten eine mögliche Fehlerquelle darstellen. Hier können perspektivisch temperaturabhängige Korrekturen der Daten eine höhere Genauigkeit der Messmethode ermöglichen. Basierend auf den vergleichbaren Wärmeleiteigenschaften und Ergebnissen der Rosenthal-Analysen lässt sich für AMZ4 ein analoges Verhalten prognostizieren.

Die ermittelten Abkühlraten der relevanten Parameterkombinationen und Energiedichten liegen (50–100 J/m) in einer Größenordnung von $\sim 10^6$ K/s. Damit liegen die Abkühlraten einzelner Vektoren weiterhin deutlich über der kritischen Abkühlrate von AMZ4 und Vit101, auch bei Berücksichtigung einer verringerten GFA von AMZ4-C2 und -B1 (siehe Abschnitt 5.1.4). Selbst eine Reduktion der Verfahrgeschwindigkeit auf 160 mm/s bei 80 W Laserleistung (korrespondierend mit $E_L = 500$ J/m) führt zu Abkühlraten von $4 \cdot 10^4$ K/s und liegt damit deutlich oberhalb der nominellen kritischen Abkühlrate von Vit101 im Guss (40–60 K/s). Die Messungen untermauern damit die Hypothese, dass eine Kristallisation aus der Schmelze im PBF-LB/M-Prozess im Hinblick auf die determinierten Prozessfenster ausgeschlossen werden kann.

Im Hinblick auf den Einfluss einer möglichen kumulativen Aufheizung stellt Abbildung 78 b) den Temperaturgradienten $\Delta T_{l-g}/\Delta s_L$ dar. Der Kennwert beschreibt damit die Abkühlung innerhalb des Messflecks in Bezug auf die in der Zeit vom Laser zurückgelegte Strecke. Die Daten sind kategorisiert nach der applizierten Laserleistung. Der Vergleich unterschiedlicher Energiedichten zeigt analog zu den Betrachtungen der Abkühlraten in Abbildung 78 a) eine Abnahme des Temperaturgradienten mit steigender Energiedichte. Im Vergleich zur Abkühlrate vervielfacht sich bei konstanter Energiedichte der Temperaturgradient mit der Scangeschwindigkeit, wie die hervorgehobenen Datenpunkte in Abbildung 78 b) darstellen. Demnach führen unterschiedliche Parameterkombinationen auch trotz konstanter

5 Ergebnisse und Diskussion

Energiedichte zu unterschiedlichen Temperaturgradienten. Daraus lässt sich ableiten, dass bei der Belichtung konsekutiver Vektoren nicht nur der nominelle Energieeintrag, sondern auch die Scangeschwindigkeit bzw. der Temperaturgradient entscheidend für die Abkühlrate der jeweiligen Schicht ist. Insbesondere bei hohen Scangeschwindigkeiten bzw. kurzen Scanvektorlängen könnte ein hoher Temperaturgradient zu einer kumulativen Aufheizung in konsekutiven Vektoren führen und damit die Abkühlrate der Schicht verringern. Die These stellt einen Erklärungsansatz für die in Kapitel 5.1.4 beobachtete Kristallisation in AMZ4 dar. Hier zeigten unterschiedliche Proben mit nominell konstanter Volumenenergiedichte abweichende Kristallisationsenthalpien. Dabei wiesen Proben mit gesteigerter Scangeschwindigkeit tendenziell größere kristalline Anteile auf. Zusammen mit den Ergebnissen aus diesem Abschnitt lässt sich schließen, dass die Interaktionszeit zwischen zwei Vektoren (abhängig von Scanvektorlänge und Scangeschwindigkeiten) eine entscheidende Auswirkung auf eine mögliche Wärmestauung und damit mögliche Kristallisation hat. Die Ergebnisse unterstreichen die in Abschnitt 5.1.4 herausgearbeitete Erkenntnis, dass die Volumenenergiedichte E_v nur eingeschränkt zur Beschreibung geeigneter Prozessfenster für BMGs genutzt werden kann. Die Ursache für die Entstehung kristalliner Fehlstellen bei der Verarbeitung glasbildender Materialien wird daher nachfolgend durch die Betrachtung kumulativer Aufheizung anhand der Pyrometersignale bei Vit101 erörtert.

Kumulative Aufheizung – Einfluss der Scanvektorlänge

In diesem Abschnitt wird die These aufgegriffen, dass kumulative Wärmestauungen ursächlich für Kristallisation bei der PBF-LB/M-Verarbeitung glasbildender Legierungen sind. Dies wurde beispielsweise für das hochsauerstoffhaltige Derivat AMZ4-C2 beobachtet. Maßgebliche Einflussgröße für einen Wärmestau ist die Repetitionszeit Δt_r . Diese beschreibt das Zeitintervall zwischen der wiederholten Wärmezufuhr angrenzender Scanvektoren an einem Punkt im Bauteil. Δt_r ist abhängig von der Scanvektorlänge, der Scangeschwindigkeit und der Totzeit, die durch Skywriting und Sprünge zwischen zwei Vektoren entsteht. Nachfolgend soll der Mechanismus exemplarisch anhand von Pyrometermessungen an Vit101 nachvollzogen werden. Der Effekt wurde anhand verschiedener Scanvektorlängen untersucht. Dazu wurde die in Abbildung 79 dargestellte Stufenpyramide als Probekörper gewählt, dessen Ebenen in x-Richtung jeweils eine Scanvektorlänge repräsentieren. Die Breite der jeweiligen Stufen bzw. die Scanvektorlänge wurde von 10 mm bis 0,35 mm reduziert (siehe Abbildung 79). Zwischen den Schichten wurden Pausenzeiten von 10 s eingehalten, um eine Aufheizung über die Schichten hinweg zu vermeiden. Als Prozessparameter wurden 80 W und 800 mm/s bei einer Vorheizung von 423 K gewählt. Die Prozessparameter orientieren sich an der Parameterstudie, die anhand von 5-mm³-Dichtewürfeln in Abschnitt 5.3.2 ermittelt wurde. Die resultierenden Schlifffbilder der x-z- und y-z-Bauteilebenen sind in Abbildung 80 dargestellt. Bauteilregionen mit Scanvektorlängen von 2,5 mm bis 0,7 mm weisen deutliche Fluktuationen der Grauwerte

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

auf. Die Veränderung der optischen Eigenschaften deutet auf eine partielle Kristallisation des Materials hin.

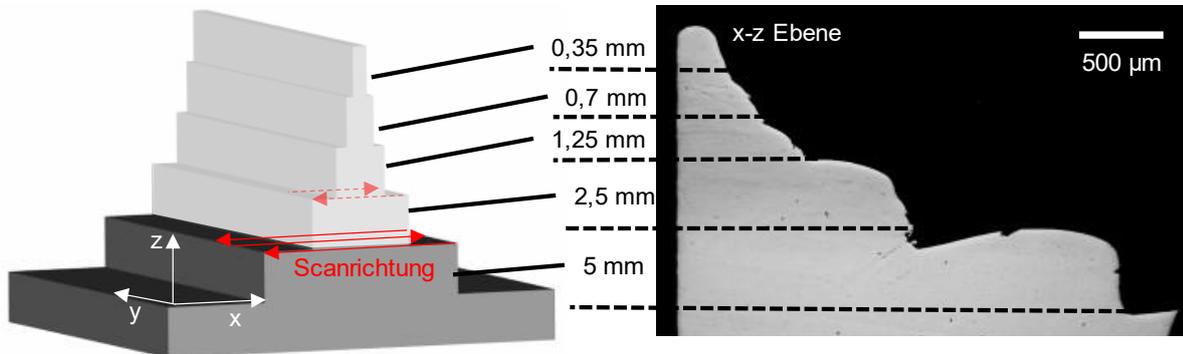


Abbildung 79: Probengeometrie zur Untersuchung unterschiedlicher Scanvektorklängen. Die Probe wurde zentriert in den Messfleck positioniert. Ein Schlifffbild des halbierten Probekörpers entlang der x-z-Ebene zeigt die einzelnen Stufen ab einer Scanvektorklänge von 5 mm.

Die Pyramidenspitze (0,35 mm) und der untere Teil der Pyramide (5–10 mm) zeigen im Rahmen der Auflösungsgrenzen des Lichtmikroskops keine Anzeichen für Kristallisation. Weiterführende Untersuchungen mittels HESXRD von Frey et al. in [207] an Quadern der Kantenlänge 5 mm belegen ebenfalls eine amorphe Verarbeitung unter vergleichbaren Prozessbedingungen.

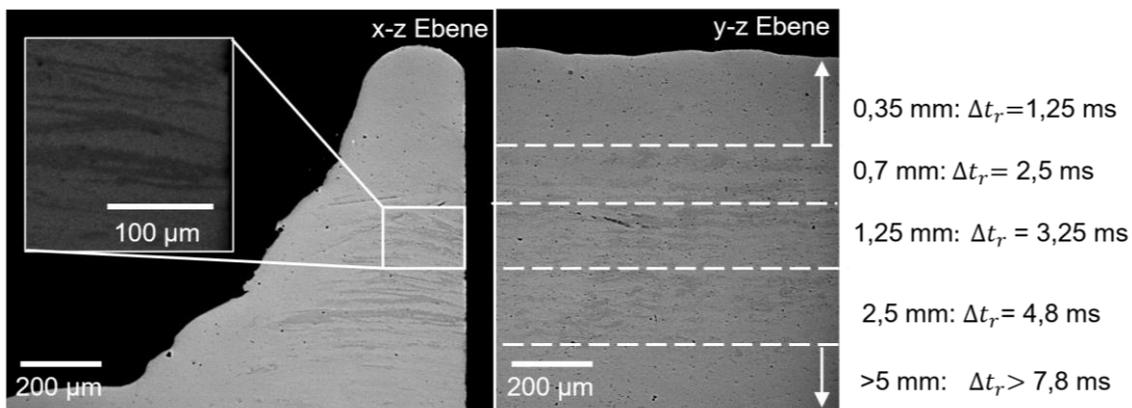


Abbildung 80: Lichtmikroskopie der Vit101-Stufenpyramide in der x-z- und y-z-Ebene. Entlang der Bauhöhe deuten je nach Scanvektorklänge unterschiedliche Grauwerte auf kristalline Phasen hin.

Im jeweiligen Schichtmittelpunkt wurden die Zeit-Temperatur-Verläufe in Abhängigkeit zur Scanvektorklänge mittels Highspeed-Pyrometrie bestimmt. Aufgrund des günstigeren Signal-Rausch-Verhältnisses werden statt der Quotiententemperatur die Kanaltemperaturen ausgewertet und, anhand der in Abschnitt 5.3.2 ermittelten Bandemissivitäten, korrigiert. Abbildung 81 zeigt die gemittelten T-t-Verläufe der Schichten von 10 mm bis 0,7 mm.

Die Intensitätsspitzen repräsentieren jeweils einen Scanvektor. Mit voranschreitender Belichtung der Schicht nähern sich die Scanvektoren dem Messfleckmittelpunkt und die Spitzentemperaturen nehmen zu.

5 Ergebnisse und Diskussion

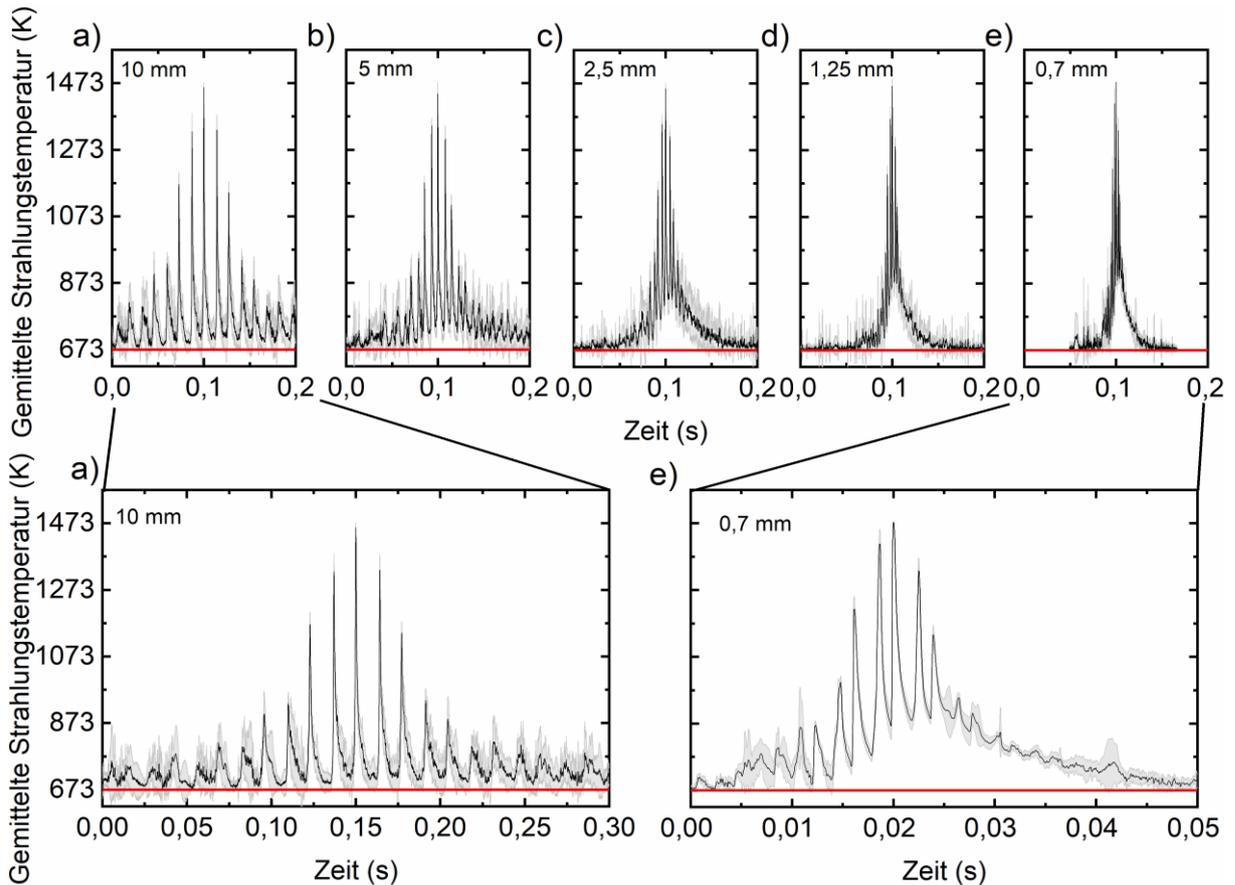


Abbildung 81: Strahlungstemperatur von Vit101 in Abhängigkeit zur Scanvektorlänge 10 mm – 0,7 mm (a–e) bei Verarbeitung des Probekörpers aus Abbildung 79; 10 mm (a) und 0,7 mm sind ergänzend vergrößert dargestellt. Als Prozessparameter wurde eine Leistung von 80 W und eine Scangeschwindigkeit von 800 mm/s verwendet.

Nach Durchschreiten des Messfleckmittelpunkts nehmen die Spitzentemperaturen sukzessive ab. Bei einer Scanvektorlänge von 5 mm (b) und der damit korrespondierenden Δt_r von 6,7 ms fällt die Temperatur zwischen zwei Schmelzspuren unter die Detektionsgrenze des Pyrometers von 673 K. Bei kürzeren Scanvektorlängen von 1,25 mm (d) und 0,7 mm (e) verkürzt sich Δt_r auf 3,2 ms und 2,5 ms. Als Folge der kürzeren Abkühlphasen kommt es zu einer Wärmestauung, sodass die Temperatur zwischen zwei aufeinanderfolgenden Vektoren nicht unter 673 K fällt, was in etwa der T_g von Vit101 entspricht (674 K bei einer Heizrate von 20 K/min [150]).

Die Wärmestauung äußert sich in einer ausgeprägten Baseline, die die Intensitätsspitzen der Scanvektoren überlagert (Abbildung 82 Inset). Zur Quantifizierung der Wärmestauung sollen nachfolgend die zeitliche Ausdehnung t_x (Abbildung 82 a) und die maximale Temperatur T_{Max} (Abbildung 82 b) der Baseline betrachtet werden. Dazu wurden die unteren Hüllkurven der Daten aus Abbildung 81 ausgewertet. Die so ermittelten Werte für t_x und $T_{Baseline}^{Max}$ sind jeweils über die Scanvektorlänge in Abbildung 82 aufgetragen. Scanvektorlängen, bei denen lichtmikroskopisch eine Kristallisation identifiziert werden konnte, sind grau gekennzeichnet.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

Die Länge des Zeitintervalls t_x (a), in dem die Temperatur oberhalb von T_g liegt, nimmt bis zu einer Scanvektorlänge von 5 mm zu und fällt daraufhin ab. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die untere Hüllkurve bei einer Scanvektorlänge von 10 mm vom Messrauschen überlagert wird. Die maximale Temperatur der Baseline (b) nimmt von 770 K bei einer Scanvektorlänge von 0,35 mm auf 893 K bei 0,7 mm zu. Anschließend sinkt die Temperatur mit steigender Scanvektorlänge bis auf 693 K (10 mm).

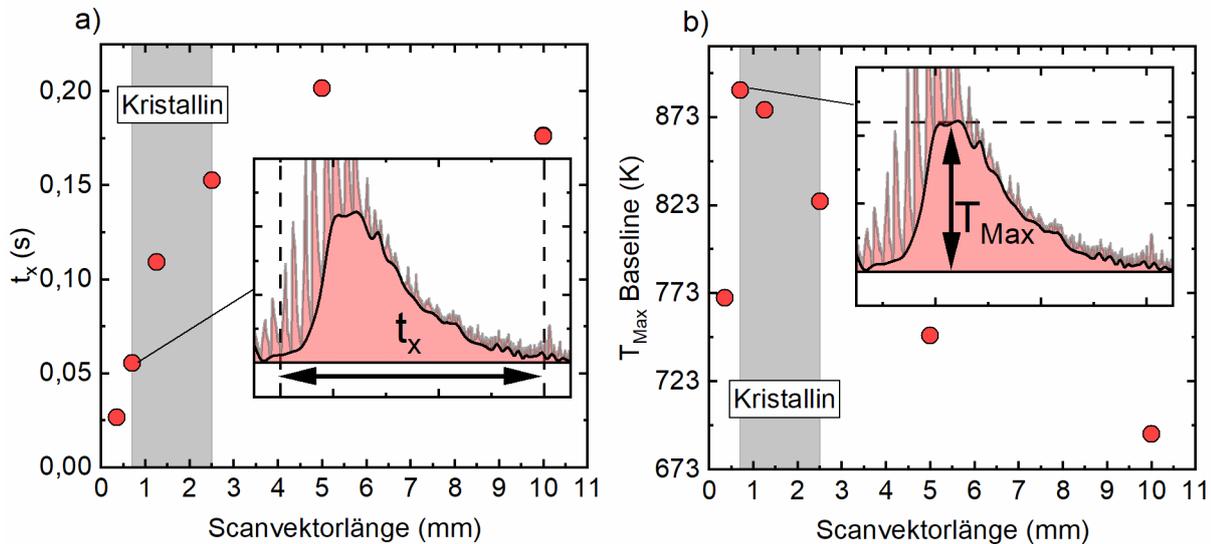


Abbildung 82: Einfluss der Scanvektorlänge auf ausgewählte Baseline-Charakteristika der Pyrometermessung: a) Dauer der Baseline, b) maximale Baselinetemperatur.

Der deutliche Abfall der Temperatur bei einer Scanvektorlänge von 0,35 mm lässt sich darauf zurückführen, dass das aufgeschmolzene Volumen abnimmt und den Messfleck nicht vollständig ausfüllt. Gleichzeitig führt die Abnahme des Schmelzvolumens auch zu einer schnelleren Abkühlung und damit möglicherweise zu einer Vermeidung von Kristallisation. Zusammen mit den Schliffbildern aus Abbildung 80 lässt sich damit folgern, dass eine Aufheizung von $T_{Baseline}^{Max}$ über 823 K zusammen mit $t_x > 0,05$ s zu einer ausgeprägten Kristallisation von Vit101 im PBF-LB/M-Verfahren führt. Dabei zeigen gesteigerte Temperaturen einen größeren Einfluss auf die Kristallisation als die Zeitspanne t_x . Scanvektorlängen mit vergleichsweise langen t_x -Werten (5 mm und 10 mm) weisen keine Hinweise auf Kristallisation im Schliffbild.

Trotz der gesteigerten Basistemperatur und des damit verringerten thermischen Gradienten weisen die jeweiligen Schmelzbahnen weiterhin Abkühlraten in der Größenordnung 10^5 K/s auf. Damit ist eine Kristallisation aus der Schmelze heraus als unwahrscheinlich anzusehen. Stattdessen ist eine Kristallisation in der WEZ während der thermischen Zyklen als zugrunde liegender Mechanismus naheliegend.

Phänomenologisch lässt sich die Beobachtung anhand des in Abschnitt 2.1.1 beschriebenen Keimbildungsvorgangs begründen. Demnach steigt die Keimbildungsrate exponentiell mit der Temperatur an, sodass gesteigerte Temperaturen gegenüber der Zeit eine Kristallisation

5 Ergebnisse und Diskussion

stärker begünstigen. Für eine quantitative Analyse ist die kombinatorische Betrachtung von Zeit und Temperatur hinsichtlich der Detektion von Kristallisation perspektivisch als sinnvoll anzunehmen. Hier kann beispielsweise der Flächeninhalt für die Bewertung der Pyrometerdaten herangezogen werden. In diesem Zusammenhang wäre die Korrelation zwischen der Kristallisationsenthalpie aus DSC-Messungen und den zugehörigen Pyrometersignalen der Probekörper eine sinnvolle Ergänzung. Insbesondere die Verwendung nanokalorimetrischer Methoden wie Flash-DSC-Messungen [214–216] sind vielversprechende Methoden zur Schaffung einer Datenbasis für die gezielte Prozessauslegung mittels Highspeed-Pyrometrie. Kühl- und heizratenabhängige Kristallisationsenthalpien und Glasübergangstemperaturen sind hier als relevante Werte hervorzuheben. Diese Untersuchungen werden im Rahmen dieser Dissertationsschrift nicht mehr angestrebt, stellen aber in der Zukunft vielversprechende Ansätze für die Prozessentwicklung und ggf. auch für die gezielte Mikrostrukturierung von BMGs dar. Erste Ergebnisse von Flash-DSC-Messungen an AMZ4 in [191] zeigen, dass die transienten Heiz- und Kühlraten des PBF-LB/M-Prozesses zu Keimbildungsraten führen, welche von denen der klassischen (stationären) Keimbildungstheorie abweichen. Die Autoren ermitteln, dass die Keimbildungsrate während des Heizens unter PBF-LB/M-Bedingungen um das 7-Fache gesteigert ist. Während der Abkühlung hingegen ist die Keimbildungsrate um das 15-Fache verringert [191]. Demzufolge ist eine erweiterte Datenbasis hinsichtlich des Zeit-Temperatur-Umwandlungsverhaltens unter hochdynamischen Temperaturänderungen essenziell für eine wissenschaftliche Prozessentwicklung für metallische Gläser.

Abschließend zeigt sich die kumulative Aufheizung durch konsekutive Vektoren neben den applizierten Prozessparametern als entscheidender Einflussfaktor für Kristallisation in der PBF-LB/M-Verarbeitung von BMGs. Diese Erkenntnis ist besonders für feingliedrige Strukturen, spitz zulaufende Geometrien und Streifenbelichtungen relevant.

Die gezielte Applikation von Haltezeiten zwischen aufeinanderfolgenden Scanvektoren kann in diesem Zusammenhang als zielführende Maßnahme ergriffen werden, um solche Wärmestauungen zu vermeiden.

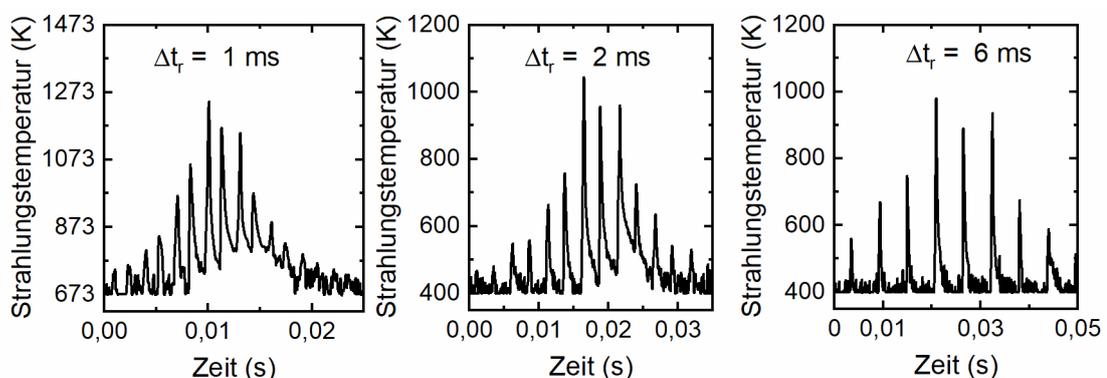


Abbildung 83: Einfluss der Repetitionszeit Δt_r auf die Strahlungstemperatur einer Schicht bei der Verarbeitung von Vit101 mit 80 W und 800 mm/s bei einer Scanvektorlänge von 0,35 mm.

5.3 Analyse der Zeit-Temperatur-Verläufe

Abbildung 83 veranschaulicht exemplarisch die gezielte Nutzung von Wartezeiten zwischen aufeinanderfolgenden Vektoren, um eine Aufheizung zu vermeiden. Durch eine Steigerung der Sprungzeiten zwischen zwei Vektoren von 1 ms auf 2 ms nimmt die Wärmestauung deutlich ab. Bei einer Sprungzeit von 6 ms zeigt sich keine Aufheizung innerhalb des Detektionsbereichs des Pyrometers.

Aus den Ergebnissen lässt sich ableiten, dass die Interaktionszeit Δt_r als Designparameter bei der Auslegung von Prozessfenstern für die Verarbeitung von BMGs berücksichtigt werden sollte. Auf globaler Bauteilebene können Elevationswinkel, der wärmeableitende Querschnitt [217] und die Zeit pro Schicht [218] den Temperaturhaushalt während des Prozesses weiterhin beeinflussen.

5.3.3 Zwischenfazit – Zeit-Temperatur-Analyse

Die resultierenden Zeit-Temperatur-Felder bei der Verarbeitung von AMZ4 und Vit101 während des PBF-LB/M-Prozesses wurden messtechnisch und analytisch evaluiert. Im Hinblick auf die in Kapitel 3 formulierte Fragestellung:

„Welchen Wirkzusammenhang gibt es zwischen der thermischen Historie im PBF-LB/M-Verfahren und kristalliner Defektausprägung?“

Lassen sich abschließend zu diesem Kapitel die wesentlichen Erkenntnisse wie folgt zusammenfassen:

- Die analytische Rosenthal-Lösung ermöglicht eine Vorhersage der Schmelzbaddimensionen und Abkühlraten basierend auf den ermittelten Stoffeigenschaften.
- Die empirische und theoretische Evaluation der Prozessparameter ermittelt Abkühlraten für singuläre Schmelzbahnen von 10^4 bis 10^6 K/s. Eine Kristallisation aus der Schmelze heraus kann für Vit101 und AMZ4 damit weitestgehend ausgeschlossen werden.
- Temperaturmessungen von ganzen Schichten zeigen, dass kumulative Aufheizung durch aufeinanderfolgende Vektoren ein entscheidender Mechanismus für eine Kristallisation sein kann.
- Kurze Interaktionszeiten (z. B. bei Scanvektorlängen $\leq 2,5$ mm) führen bei Vit101 zu Wärmestauung begleitet von einer (partiellen) Kristallisation.
- Wartezeiten zwischen den Vektoren sind ein effektives Mittel, um Wärmestauungen zu verringern und Kristallisation auch in feingliedrigen Strukturen zu vermeiden.

6 Applikationsmöglichkeiten und Potenziale: Nachgiebige Mechanismen

Die additive Fertigung hat sich als disruptive Technologie zur Verarbeitung von BMGs etabliert. Sowohl im akademischen als auch im industriellen Umfeld konnte die herstellbare Größe und Komplexität von BMGs beträchtlich gesteigert werden. Aktuell ist die Fertigungstechnik damit der Applikationsentwicklung deutlich voraus, weswegen wenig industrialisierte Anwendungen von PBF-LB/M-BMGs etabliert sind. Im Folgenden werden Ausblicke auf die Potenziale für Applikationsmöglichkeiten der in dieser Arbeit behandelten Legierungen beschrieben.

Mechanismen sind Vorrichtungen zur Übertragung von Kraft oder Bewegungen. Üblicherweise umfasst dies mehrkomponentige Baugruppen, die mit Hilfe von Gelenken Relativbewegungen ihrer Bestandteile ermöglichen. Im Gegensatz dazu übertragen kompliant Mechanismen (engl.: Compliant Mechanisms – kurz CMs) Kräfte und Bewegung durch elastische Verformung. Dadurch können Schlupf, Spiel und Reibverschleiß eliminiert werden, was insbesondere für Präzisionsanwendungen von Vorteil ist. Weiterhin sind die Teileanzahl und der Montageaufwand in den monolithischen Strukturen deutlich reduziert. Die industrielle Anwendung von CMs wird jedoch u. a. durch die häufig komplexen und feingliedrigen Geometrien der Strukturen erschwert, was in der Regel auch mit einem hohen Zerspanungsvolumen einhergeht [219,220].

Die Verwendung von AM ist durch die geometrischen Freiheitsgrade der Technologie geeignet, um die bisherigen Herausforderungen in der Fertigung von CMs zu minimieren [220]. Die Auslegung und Applikation von CMs ist neben der Geometrie jedoch auch an das Eigenschaftsprofil des jeweiligen Materials gekoppelt. Die realisierbare translatorische oder rotatorische Bewegung ist abhängig von der elastischen Verformbarkeit der verwendeten Materialien. Kunststoffe weisen zwar üblicherweise sehr hohe Elastizität auf, allerdings nur eine geringe Steifigkeit, Festigkeit und Verschleißbeständigkeit, was sie für viele strukturelle Anwendungen ungeeignet macht. Kristalline Metalle hingegen verfügen in der Regel über geringe elastische Dehnbarkeit, wodurch die umsetzbare Bewegung in CMs stark limitiert wird. Die Eignung von Materialien zur Anwendung in CMs kann durch ihre Resilienz U_r quantifiziert werden [221,222]. Sie beschreibt die Fähigkeit zur elastischen Verformung eines Werkstoffes und wird durch den Flächeninhalt unterhalb der Hook'schen Gerade des Spannungs-Dehnungs-Diagramms beschrieben (Abbildung 84). Mathematisch kann sie aus dem Verhältnis zwischen Fließgrenze und dem E-Modul gemäß Formel 46 berechnet werden.

$$U_r = \frac{1}{2} \varepsilon_{el} \sigma_f \triangleq \frac{\sigma_f^2}{2E} \left(\frac{J}{m^3} \right)$$

Formel 46

Abbildung 84 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Verhalten von Ti6Al4V im Vergleich zu AMZ4 und Vit101. Aufgrund der hohen Fließgrenze von 2,1 GPa von AMZ4 in Verbindung mit der hohen elastischen Dehnbarkeit ϵ_{el} ergibt sich eine U_r von 28,8 J/m³.

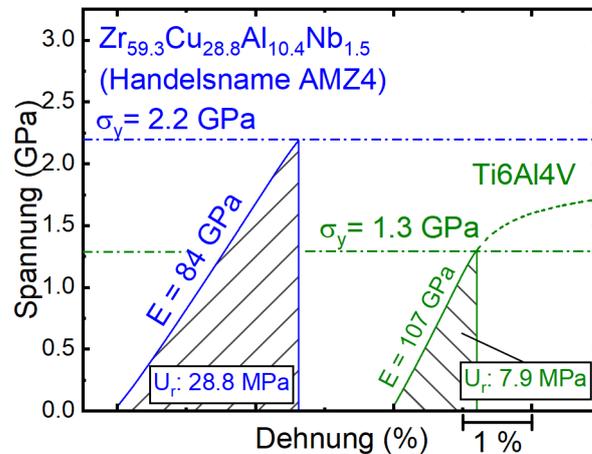


Abbildung 84: Darstellung der Resilienz unter Biegebeanspruchung von kristallinem Ti6Al4V (Daten aus [223]), amorphem AMZ4-C5. Übersetzt aus [224].

Obwohl Ti6Al4V unter kristallinen Materialien für den PBF-LB/M-Prozess eine vergleichsweise hohe elastische Dehnung von etwa 1,1 % aufweist, werden nur etwa 30 % des U_r -Wertes von AMZ4 erreicht. Noch deutlicher prägt sich der Effekt bei anderen etablierten Materialien wie 316L oder AlSi10Mg auf (siehe Tabelle 13).

Tabelle 13: Ausgewählte Materialeigenschaften im PBF-LB/M-Prozess etablierter Legierungen im Vergleich zu AMZ4.

	Dichte [g/cm ³]	E-Modul E (GPa)	Fließgrenze σ_y (GPa)	Resilienz U_r (MPa)
AMZ4 Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}	6,7 [149]	87 [149]	2,2 [225]	28,8
Vit101 Cu₄₇Ti₃₄Zr₁₁Ni₈	6,9	109	2,47 [207]	20,23
Ti6Al4V	4,4 [226]	105 [226]	0,85 [226]	3,44
AlSi10Mg	2,1 [165]	75 [225]	0,27 [225]	0,53 [227]
316L	7,9 [227]	185 [227]	0,48 [225]	0,75 [227]

Damit weisen Zr-basierte BMGs eine einzigartige Eignung für CMs auf [228], was insbesondere mit der geometrischen Freiheit des PBF-LB/M-Verfahrens ein Alleinstellungsmerkmal für eine synergetische Kombination der drei Technologien ermöglicht. Im Folgenden soll das Potenzial anhand eines ‚Deltoid Q-type‘ Mechanismus nach Howell aus [221,229] (siehe Abbildung 85 a) aufgezeigt werden. Der Mechanismus wurde, angelehnt an Shuib et al. in [230] auf eine Scherengeometrie adaptiert (siehe Abbildung 85 b). Das Bauteil

6 Applikationsmöglichkeiten und Potenziale: Nachgiebige Mechanismen

besteht im Wesentlichen aus zwei Gelenkpaaren (A und B), zwei Griffen und zwei angedeuteten Schneiden.

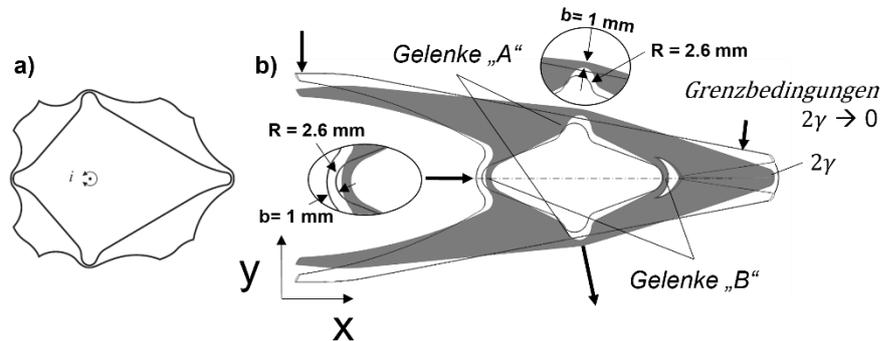


Abbildung 85: a) Skizzenhafte Darstellung eines ‚Deltoid Q-type‘-CMs nach Howell [221,229]. b) Adaption auf einen Scherenmechanismus in Anlehnung an [230]. Übersetzt aus [224].

Zur Vorhersage der auftretenden Von-Mises-Spannungen in den Gelenken wurde eine FEM-Simulation mittels COMSOL Multiphysics durchgeführt. Als Randbedingung wurde die Verformung des CMs bis zur Schließung der Schneiden mit $2\gamma \rightarrow 0$ unter Ausschluss von parasitären Bewegungen festgelegt. Das schneidenseitige Gelenk B galt dabei als Festlager, das schneidenferne Gelenk A als Loslager mit freier Bewegung entlang der Symmetrieachse. Als Versagenskriterium wird das Überschreiten der Fließgrenze mit dem Sicherheitsfaktor $S = 1,3$ festgelegt.

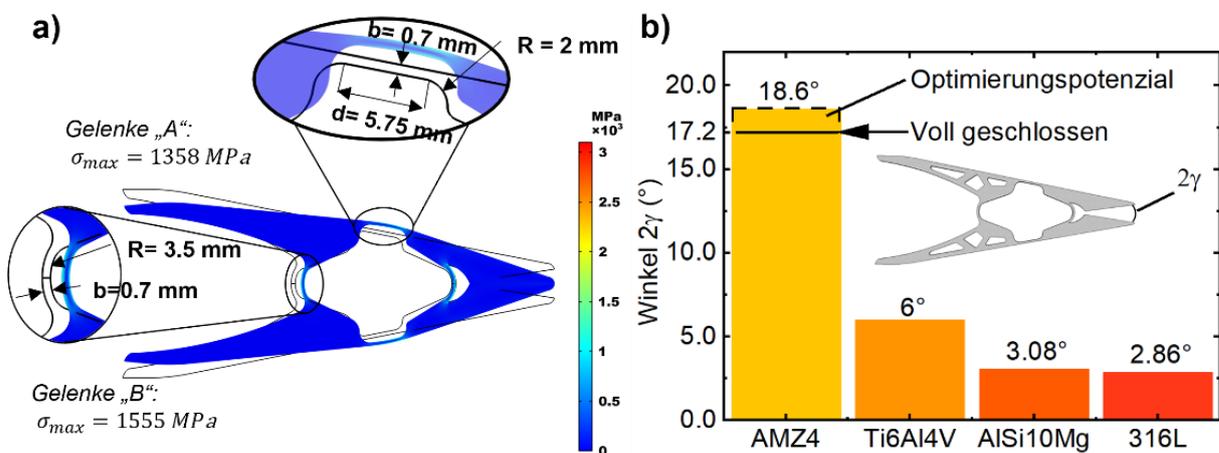


Abbildung 86: FEM-Simulation der Scherengeometrie unter der Bedingung $2\gamma = 0$. Die Von-Mises-Spannung ist in Falschfarben dargestellt. Maximale Spannungen in den jeweiligen Gelenken sind indiziert. Daten und Abbildungen übersetzt aus [224].

Die Gelenke des Typs B erfahren die höhere Von-Mises-Spannung im Vergleich zu Typ A und werden nachfolgend für die Bewertung der Eignung genutzt. Übertragen auf die maximal erträgliche Verformung unter Einhaltung der vorab formulierten Versagenskriterien ergibt sich Abbildung 86 b). Es zeigt sich, dass die betrachteten kristallinen Materialien eine vollständige reversible Verformung des CMs nicht ermöglichen. AMZ4 hingegen übererfüllt die Anforderung um $1,4^\circ$.

Auf Basis der Ergebnisse wurden die Geometrien aus AMZ4 in zwei Skalierungen prozessiert (Abbildung 87 a und b). Das Funktionsprinzip und die Deformation des Mechanismus bei geöffneter und geschlossener Schere sind in c) und d) veranschaulicht. Videos des Verformungsverhaltens und weitere Details können [224] entnommen werden.

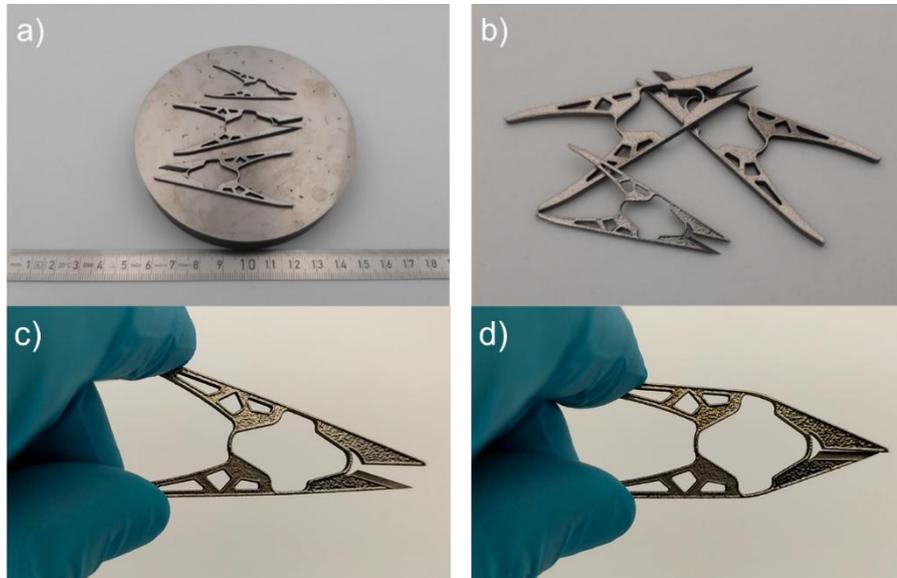


Abbildung 87: a) Hergestellte Demonstrator-CMs aus AMZ4-C5 auf der Ti6Al4V-Substratplatte nach dem Bauprozess; b) Bauteile nach dem Drahterodieren; c) Schere im geöffneten Zustand; d) Schere im geschlossenen Zustand. Abbildungen aus [224].

Im Rahmen der Zielsetzung von Kapitel 3 wurde folgende Fragestellung formuliert:

„Welche potenziellen technologischen Mehrwerte können mit PBF-LB/M-prozessierten BMGs erzielt werden?“

Die hier beschriebenen Daten zeigen ein hohes Potenzial zur Anwendung metallischer Gläser in CMs. Insbesondere Applikationen in der Medizintechnik, der minimalinvasiven Chirurgie, der Luft- und Raumfahrt sowie in hochpräzisen Positioniermechanismen für die Messtechnik können von einer solchen Anwendung profitieren. Mit einer Resilienz von 20 MPa (Vit101) und 29 MPa (AMZ4) übertreffen die betrachteten glasbildenden Legierungen kristalline ‚Standardwerkstoffe‘ um ein Vielfaches und können disruptive Mehrwerte für die Produktentwicklung entfalten.

Solche technischen Applikationen motivieren jedoch auch die Fragestellungen nach den Ermüdungseigenschaften PBF-LB/M-prozessierter BMG-Strukturen. Ergebnisse von Sohrabi et al. in [133] implizieren eine geringe Ermüdungsfestigkeit im Biegeschwellbereich von lediglich 175 MPa. Vorhandene Restporosität und Teilkristallinität der Proben lassen jedoch darauf schließen, dass Optimierungspotenzial gegeben ist. Im Zusammenhang mit der Ermüdungsfestigkeit ist eine frühzeitige Risseinleitung aufgrund der Kerbwirkung der inhärent hohen Oberflächenrauheit PBF-LB/M-prozessierter Materialien zu berücksichtigen.

6 Applikationsmöglichkeiten und Potenziale: Nachgiebige Mechanismen

Gerade mit steigender geometrischer Komplexität spielen geeignete Methoden zur endkonturnahen Oberflächennachbehandlung eine entscheidende Rolle. Einflüsse etablierter spanender Verfahren wie Fräsen, Strahlen und Trowalisieren sind bisher nur in Ansätzen untersucht. Darüber hinaus ermöglicht die ausgeprägte SCL metallischer Gläser auch das TPF als mögliches Oberflächenfinish. Das aus der Bearbeitung thermoplastischer Kunststoffe bekannte Verfahren nutzt die temperaturabhängige Viskosität der Materialien, um unter Anwendung von Wärme und Druck eine plastische Formänderung zu erzielen. Dazu wird das Material über T_g aufgeheizt und unter Krafteinwirkung verformt. Erste Untersuchungen der Methodik an AMZ4 in [53] zeigen, dass eine Verringerung der Oberflächenrauheit von R_z 14,2 μm auf R_z 1,1 μm erreicht wird und eine komplexe Oberflächentexturierung möglich ist [53]. Da konventionelle HIP-Prozesse für BMGs nicht geeignet sind, deuten sich hier auch Potenziale zur nachträglichen Verdichtung der Materialien durch TPF an. Details hinsichtlich des Einflusses auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften des Verfahrens sind ausführlich in [53] beschrieben.

7 Zusammenfassung

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zentrale Einflussgrößen bei der Verarbeitung von Zr- und CuTi-basierten BMGs im PBF-LB/M-Verfahren untersucht und diskutiert. Die Ergebnisse zeigen, dass bisherige Einschränkungen in der Verarbeitung von BMGs hinsichtlich der herstellbaren Größe und Komplexität durch die additive Fertigung, im speziellen durch das PBF-LB/M-Verfahren, überwunden werden können. Damit ergeben sich synergetische Mehrwerte, die durch die Kombination der herausragenden mechanischen Eigenschaften mit den hohen Abkühlraten des PBF-LB/M-Verfahrens ein Alleinstellungsmerkmal der Prozesskette darstellen. Die Verarbeitung von BMGs stellt jedoch neue Herausforderungen an die Prozessführung. Im Rahmen der Arbeit wurden Einflüsse der Pulvercharakteristika und der Prozessparameter auf die strukturellen und mechanischen Eigenschaften sowie mögliche Applikationspotenziale erörtert.

Die hohe Schmelzviskosität der untersuchten Legierung AMZ4 führt zu einer asphärischen Pulvermorphologie, welche die Fließfähigkeit beeinträchtigt. Im Rahmen dieser Arbeit konnten dabei die Verwendung von Fließhilfen und die Steigerung des mittleren Partikeldurchmessers als geeignete Methoden zur Verbesserung der Fließfähigkeit erarbeitet werden. Perspektivisch können die Ansätze auch zur Nutzung breiterer PSDs und damit zur Steigerung der Wirtschaftlichkeit des Zerstäubungsprozesses geeignet sein.

Die Prozessqualifizierung fünf verschiedener AMZ4-Pulverderivate hat gezeigt, dass die intrinsisch hohe Sauerstoffverunreinigung eine maßgebliche Herausforderung und Einflussgröße hinsichtlich der Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess ist. Das führt dazu, dass die Prozessgestaltung nicht nur eine ausreichende Dichte, sondern auch die amorphe Verarbeitung sicherstellen muss. Diese hat Einfluss auf das resultierende Prozessfenster zur defektarmen Verarbeitung und auf die mechanischen Eigenschaften der Erzeugnisse. Transiente Temperaturzyklen während des Prozesses ermöglichen die röntgenamorphe Verarbeitung trotz einer Sauerstoffbelastung von ~ 2300 ppm. Allerdings werden das Prozessfenster und die mechanische Festigkeit dadurch beeinträchtigt. Allgemein sind vor diesem Hintergrund minimale Sauerstoffkontaminationen im Ausgangspulver anzustreben. Präexistente Kristalle oder die nanoskalige Fließhilfe hingegen konnten als ungewollte Keimbildner ausgeschlossen werden. Bei geeigneter Prozessführung und geringer Sauerstoffverunreinigung wurden hohe Festigkeiten von 2,1 GPa in Kombination mit einer elastischen Dehnung von $> 2\%$ für AMZ4 erreicht. Damit lässt sich für AMZ4 der linear-elastische Bereich von Gussproben reproduzieren. Mit einer Härte von 465 HV₁₀ und einer spezifischen Festigkeit von ~ 320 MPa/(g(cm³)) ist damit ein hohes Potenzial für eine Applikation in hoch beanspruchte strukturelle Bauteile gegeben. Im Gegensatz zu Gussproben ist jedoch keine plastische Verformung in den verarbeiteten Proben zu beobachten. Weitere

7 Zusammenfassung

Untersuchungen an PBF-LB/M-gefertigten Proben aus Vit101 erreichen eine Biegefestigkeit von 2,47 GPa und übertreffen damit die mechanischen Eigenschaften von AMZ4. Beide Festigkeitswerte stellen in der aktuellen Publikationslandschaft die Bestmarken hinsichtlich der Festigkeit im Vergleich zu anderen PBF-LB/M-verarbeiteten BMGs dar.

Die mit der Sauerstoffverunreinigung einhergehende verminderte GFA von AMZ4 motivierte zur analytischen und empirischen Untersuchung der Abkühlraten im PBF-LB/M-Verfahren. Dazu wurde eine Erweiterung des analytischen Rosenthal-Ansatzes entwickelt, die den klassischen Ansatz um eine iterative Lösung anhand temperaturabhängiger Stoffwerte ergänzt. Die Temperaturanalyse zeigt, dass für die betrachteten Legierungen AMZ4 und Vit101 innerhalb einzelner Scanvektoren Abkühlraten zwischen 10^5 K/s und 10^6 K/s herrschen. Damit ist theoretisch eine Kristallisation aus der Schmelze weitestgehend ausgeschlossen. Daraus leitet sich ab, dass die für bestimmte Randbedingungen beobachtete Kristallisation eine Folge kumulativer Erwärmung ist. Zur Analyse des Phänomens wurde folglich ein Ansatz zur Messung der Zeit-Temperatur-Verläufe mittels Highspeed-Quotientenpyrometrie entwickelt. Die Analyse identifizierte die Scanvektorlänge bzw. Repetitionszeit als entscheidenden Einflussfaktor für kumulative Erwärmung und Kristallisation.



Abbildung 88: Auswahl PBF-LB/M-prozessierter Bauteile und Demonstratoren aus AMZ4.

Abschließend wurde anhand der charakteristischen mechanischen Eigenschaften zusammen mit den geometrischen Freiheiten der additiven Fertigung die Verwendung in nachgiebigen Mechanismen als exemplarische Applikation ausgearbeitet. Insbesondere die hohe Elastizität eröffnet disruptive Möglichkeiten in der Gestaltung nachgiebiger Systeme (Compliant Mechanisms). Anhand einer Demonstratorgeometrie konnte gezeigt werden, dass PBF-LB/M-verarbeitetes AMZ4 etablierte kristalline Materialien um ein Vielfaches übertrifft. Das Verfahren löst damit bisherige geometrische Restriktionen von BMGs auf (siehe Abbildung 88). Die Verarbeitung von BMGs in dieser Größenordnung und Komplexität stellt ein Alleinstellungsmerkmal für die PBF-LB/M-Technologie dar, das es ermöglicht, disruptive Mehrwerte hinsichtlich mechanischer Performanz zu schaffen.

8 Ausblick

Aus den Ergebnissen der Arbeit lassen sich einige Handlungsfelder für die weitere Forschung und Entwicklung an der PBF-LB/M Verarbeitung metallischer Gläser ableiten:

Im Hinblick auf zielgerichtete Qualitätssicherung und Prozessauslegung sind tiefgreifende Kenntnisse über die Kristallisationsmechanismen erforderlich. Die Arbeit hat gezeigt, dass dabei sowohl materialseitige als auch prozessseitige Einflussgrößen eine Rolle spielen. Materialseitig gilt es ein besseres Verständnis über die thermophysikalischen Eigenschaften der Legierungen unter transienten Temperaturzyklen und gesteigerten Sauerstoffgehalten zu erarbeiten. Bisherige Forschung an gegossenen BMGs lässt sich nur bedingt übertragen. Insbesondere Analysen mittels FDSC können hier eine Grundlage für die gezielte Einstellung der thermischen Historie im PBF-LB/M Prozess darstellen. Daraus können sich neue Potenziale und Strategien für die Entwicklung und Anpassung glasbildender Legierungen speziell für den PBF-LB/M Prozess ergeben. Es zeigte sich im Kontext dieser Arbeit, dass auch Legierungen mit kurzer SCL wie Vit101 mittels PBF-LB/M amorph verarbeitet werden können. Die hohen Abkühlraten des Verfahrens ermöglichen theoretisch auch die amorphe Verarbeitung von Legierungen mit marginaler GFA. Am Beispiel von Vit101 konnte in [207] gezeigt werden, dass die Bruchzähigkeit gegenüber der GFA ein dominierendes Merkmal für die Legierungsauswahl und -entwicklung darstellen sollte.

Prozesstechnisch hängt die industrielle Applikation von additiv gefertigten BMGs wesentlich von Fragestellungen der Qualitätssicherung und Nachbehandlung ab. Insbesondere Rissbildung als Folge von Eigenspannungen, während oder nach dem Prozess, sind bestehende Herausforderungen in der Verarbeitung von BMGs. Die Verwendung klassischer Methoden zur Reduktion von Eigenspannungen wie Vorheizung oder nachgelagerte Wärmebehandlungen sind für BMGs nur bedingt geeignet und wenig erprobt. Hier ergeben sich zahlreiche Ansätze für weitere Arbeiten hinsichtlich möglicher technologischer Kompromisse zwischen der Einhaltung der erforderlichen Abkühlraten und der Verringerung der vorherrschenden Eigenspannungen. Hierzu kann perspektivisch auf Basis des vorgestellten Pyrometersystems weiteres Grundlagenwissen geschaffen werden. Dieses stellt weiterhin auch einen Ansatz für zukünftige Qualitätssicherung dar. Aufgrund des atomistischen Charakters möglicher kristalliner Fehlstellen sind übliche Methodiken zur Qualitätssicherung von PBF-LB/M Bauteilen nur schwer applizierbar. Stattdessen ist das Einhalten der erforderlichen Abkühlraten fundamental für strukturell belastete Bauteile. Insbesondere für komplexe Strukturen mit variierenden Wärmeableitungsquerschnitten und im Hinblick auf gesteigerte Bauraten kann die Erarbeitung eines On-Axis Ansatzes auf Basis der vorgestellten WEZ-Überwachung eine zielführende Strategie darstellen, um geeignete Monitoringsysteme zu entwickeln und Regelkreise zu etablieren. Als langfristige Perspektive

8 Ausblick

kann bei geeigneter Legierungsauswahl und Prozessführung die gezielte Strukturierung von BMG-Kompositen mit gezielter Strukturierung durch lokal angepasste Prozessführung weitere Mehrwerte eröffnen. So könnten beispielsweise spröde kristalline Phasen den Nachbearbeitungsaufwand von Supportstrukturen verringern und gleichzeitig die Wärmeleitung während des Bauprozesses für das Bauteil erhöhen (vergleiche Abbildung 89). Ein weiterer Ansatz kann darin bestehen das spröde Versagen von additiv gefertigten BMGs durch duktile kristalline Phasen zu überwinden. Beispielhaft konnte ein solcher Mechanismus unter anderem in [231] anhand von $Ti_{52}Cu_{23}Ni_{11}Mo_7Fe_7$ in der Gussroute gezeigt werden.

Schlussendlich gilt es, zukünftig geeignete Post-Processing Methoden zu identifizieren und entwickeln, welche die im PBF-LB/M-Verfahren allgemein ausgeprägte Oberflächenrauheit an Funktionsflächen für die Anwendung qualifizieren. Aufgrund der thermischen Sensibilität und hohen Sauerstoffaffinität gilt es zu prüfen, inwiefern zerspanenden Verfahren ggf. strukturelle Defekte an der Oberfläche erzeugen können und inwiefern solche Defekte die Eigenschaften kompromittieren. Gleichzeitig bietet die thermoplastische Verformbarkeit von BMGs auch neue Potenziale zur automatisierten Oberflächennachbearbeitung und -strukturierung wie exemplarisch von Frey et al. in [53] dargestellt.

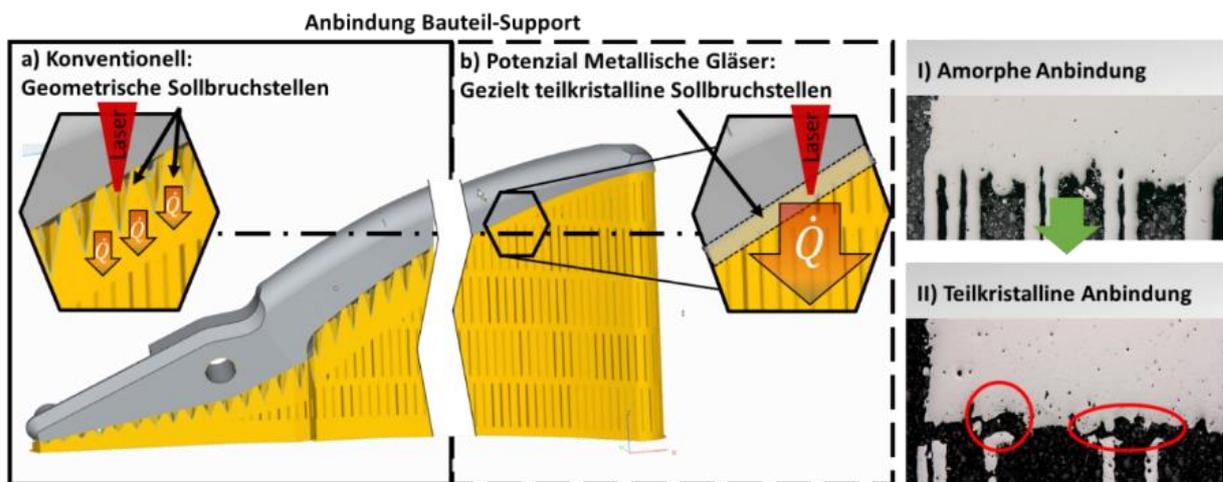


Abbildung 89: Darstellung eines perspektiven Supportkonzeptes für die Verarbeitung glasbildender Legierungen mit teilkristallinen Sollbruchstellen im Bauteil-Support Übergang.

9 Literaturverzeichnis

- [1] BMBF, Hightech-Strategie 2025, 2021.
https://www.bmbf.de/bmbf/de/forschung/hightech-strategie-2025/hightech-strategie-2025_node (accessed 25 July 2021).
- [2] BMWi - Public Relations, Industrial Strategy 2030: Guidelines for a German and European industrial policy, 2019.
- [3] R. Lachmayer, R.B. Lippert, Einleitung, in: R. Lachmayer, R.B. Lippert (Eds.), *Entwicklungsmethodik für die Additive Fertigung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2020, pp. 1–5.
- [4] F. Lange, *Prozessgerechte Topologieoptimierung für die Additive Fertigung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2021.
- [5] R. Huang, M. Riddle, D. Graziano, J. Warren, S. Das, S. Nimbalkar, J. Cresko, E. Masanet, Energy and emissions saving potential of additive manufacturing: the case of lightweight aircraft components, *Journal of Cleaner Production* 135 (2016) 1559–1570. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.04.109>.
- [6] Terry Wohlers, Ian Campbell, Olaf Diegel, Joseph Kowen, Noah Mostow, *Wohlers Report 2021: 3D Printing and Additive Manufacturing Global State of the Industry*, Colorado USA, 2021.
- [7] Wohlers Associates, *Wohlers report 2021: 3D printing and additive manufacturing state of the industry*, Wohlers Associates, Fort Collins, Colorado, 2021.
- [8] Jan Zieler, *Leichter und schneller produziert dank 3D-Druck: BMW i8 Roadster erhält Dachkonsole aus dem 3D-Drucker und wird so leichter*, 2018.
<https://www.3d-grenzenlos.de/magazin/3d-objekte/bmw-i8-roadster-dachkonsole-aus-3d-drucker-27421603/> (accessed 1 July 2022).
- [9] Maximilian Munsch, Matthias Schmidt-Lehr, Dr. Eric Wycisk, *AMPower Report*, 2020.
- [10] S. Ford, M. Despeisse, Additive manufacturing and sustainability: an exploratory study of the advantages and challenges, *Journal of Cleaner Production* 137 (2016) 1573–1587. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.150>.
- [11] BIS Research, *Global Metal 3D Printing Market: Focus on Type, Application, and Country Level Analysis – Analysis & Forecast, 2019-2025*, 2020.
https://bisresearch.com/industry-report/metal-3d-printing-market.html?utm_source=Statista.
- [12] S.A. Tofail, E.P. Koumoulos, A. Bandyopadhyay, S. Bose, L. O’Donoghue, C. Charitidis, Additive manufacturing: scientific and technological challenges, market uptake and opportunities, *Materials Today* 21 (2018) 22–37.
<https://doi.org/10.1016/j.mattod.2017.07.001>.
- [13] Marius Bierdel, Aron Pfaff, Sebastian Kilchert, Andreas R. Köhler, Yifaat Baron, Winfried Bulach, *Ökologische und ökonomische Bewertung des*

- Ressourcenaufwands: Additive Fertigungsverfahren in der industriellen Produktion, Berlin, 2019.
- [14] B. Poorganji, E. Ott, R. Kelkar, A. Wessman, M. Jamshidinia, Review: Materials Ecosystem for Additive Manufacturing Powder Bed Fusion Processes, *JOM* 72 (2020) 561–576. <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03892-z>.
- [15] G. Liu, X. Zhang, X. Chen, Y. He, L. Cheng, M. Huo, J. Yin, F. Hao, S. Chen, P. Wang, S. Yi, L. Wan, Z. Mao, Z. Chen, X. Wang, Z. Cao, J. Lu, Additive manufacturing of structural materials, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 145 (2021) 100596. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2020.100596>.
- [16] J.P. Oliveira, A.D. LaLonde, J. Ma, Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing, *Materials & Design* 193 (2020) 108762. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108762>.
- [17] L. Becker, A. Röttger, J. Boes, S. Weber, W. Theisen, Processing of a newly developed nitrogen-alloyed ferritic-austenitic stainless steel by laser powder bed fusion – Microstructure and properties, *Additive Manufacturing* 46 (2021) 102185. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102185>.
- [18] M. Laudon, B. Romanowicz (Eds.), *TechConnect briefs 2017*, TechConnect, Danville, CA, U.S.A., 2017.
- [19] Sculpteo, *The State of 3D Printing - 2021 Edition*, 2021. https://info.sculpteo.com/hubfs/downloads/The%20State%20of%203D%20Printing%202021.pdf?_ga=2.112279105.433510493.1651476308-649252718.1651476308.
- [20] S.J.F. Kleszczynski, *Potenziale der bildgestützten Prozessüberwachung zur Steigerung des technologischen Reifegrades von Laser-Strahlschmelzverfahren*, Duisburg, Essen, 2018. <http://nbn-resolving.org/urn:nbn:de:hbz:464-20180810-091404-2>.
- [21] C. Suryanarayana, A. INOUE, *Bulk Metallic Glasses, Second Edition*, secondnd ed., CRC Press, Milton, 2017.
- [22] M. Telford, The case for bulk metallic glass, *Materials Today* 7 (2004) 36–43. [https://doi.org/10.1016/S1369-7021\(04\)00124-5](https://doi.org/10.1016/S1369-7021(04)00124-5).
- [23] W.L. Johnson, J.H. Na, M.D. Demetriou, Quantifying the origin of metallic glass formation, *Nat. Commun.* 7 (2016) 10313. <https://doi.org/10.1038/ncomms10313>.
- [24] W. Klement, R.H. Willens, P.O. DUWEZ, Non-crystalline Structure in Solidified Gold–Silicon Alloys, *Nature* 187 (1960) 869–870. <https://doi.org/10.1038/187869bo>.
- [25] J. Heinrich, *Massivglasbildende metallische Legierungen als Konstruktionswerkstoff Materialoptimierung und Technologieentwicklung zur Herstellung und Verarbeitung*, Universität des Saarlandes, 2012.
- [26] E. Hornbogen, H. Warlimont, B. Skrotzki, *Metalle: Struktur und Eigenschaften der Metalle und Legierungen*, seventh. Aufl. twentiethninteenth, 2019.

- [27] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [28] A. Inoue, Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys, *Acta Materialia* 48 (2000) 279–306. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(99\)00300-6](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(99)00300-6).
- [29] B. DONG, S. ZHOU, D. LI, C. LU, F. GUO, X. NI, Z. LU, A new criterion for predicting glass forming ability of bulk metallic glasses and some critical discussions, *Progress in Natural Science: Materials International* 21 (2011) 164–172. [https://doi.org/10.1016/S1002-0071\(12\)60051-3](https://doi.org/10.1016/S1002-0071(12)60051-3).
- [30] B. Bochtler, O. Kruse, R. Busch, Thermoplastic forming of amorphous metals, *J. Phys.: Condens. Matter* 32 (2020) 244002. <https://doi.org/10.1088/1361-648X/ab7ad7>.
- [31] Z.P. Lu, C.T. Liu, A new glass-forming ability criterion for bulk metallic glasses, *Acta Materialia* 50 (2002) 3501–3512. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(02\)00166-0](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(02)00166-0).
- [32] E. Matsubara, T. Ichitsubo, K. Itoh, T. Fukunaga, J. Saida, N. Nishiyama, H. Kato, A. INOUE, Heating rate dependence of T_g and T_x in Zr-based BMGs with characteristic structures, *Journal of Alloys and Compounds* 483 (2009) 8–13. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2008.07.225>.
- [33] N. Hua, Z. Liao, Q. Wang, L. Zhang, Y. Ye, J. Brechtel, P.K. Liaw, Effects of crystallization on mechanical behavior and corrosion performance of a ductile Zr₆₈Al₈Ni₈Cu₁₆ bulk metallic glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 529 (2020) 119782. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.119782>.
- [34] S. Qiu, K. Yao, P. Gong, Effects of crystallization fractions on mechanical properties of Zr-based metallic glass matrix composites, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 53 (2010) 424–429. <https://doi.org/10.1007/s11433-010-0131-0>.
- [35] M.K. Miller, P.K. Liaw, *Bulk metallic glasses: An overview*, Springer, New York, 2008.
- [36] C.C. Hays, J. Schroers, W.L. Johnson, T.J. Rathz, R.W. Hyers, J.R. Rogers, M.B. Robinson, Vitrification and determination of the crystallization time scales of the bulk-metallic-glass-forming liquid Zr_{58.5}Nb_{2.8}Cu_{15.6}Ni_{12.8}Al_{10.3}, *Appl. Phys. Lett.* 79 (2001) 1605–1607. <https://doi.org/10.1063/1.1398605>.
- [37] C.C. Hays, J. Schroers, U. Geyer, S. Bossuyt, N. Stein, W.L. Johnson, Glass Forming Ability in the Zr-Nb-Ni-Cu-Al Bulk Metallic Glasses, *JMNM* 8 (2000) 103–108. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/JMNM.8.103>.
- [38] J. Schroers, B. Lohwongwatana, W.L. Johnson, A. Peker, Gold based bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.* 87 (2005) 61912. <https://doi.org/10.1063/1.2008374>.
- [39] S. Pogatscher, P.J. Uggowitzer, J.F. Löffler, In-situ probing of metallic glass formation and crystallization upon heating and cooling via fast differential scanning calorimetry, *Appl. Phys. Lett.* 104 (2014) 251908. <https://doi.org/10.1063/1.4884940>.

- [40] J. Schroers, W.L. Johnson, Extremely low critical cooling rate measured on dispersed Pd₄₃Ni₁₀Cu₂₇P₂₀, *Appl. Phys. Lett.* 80 (2002) 2069–2071. <https://doi.org/10.1063/1.1462861>.
- [41] A. Inoue, N. Nishiyama, H. Kimura, Preparation and Thermal Stability of Bulk Amorphous Pd₄₀Cu₃₀Ni₁₀P₂₀ Alloy Cylinder of 72 mm in Diameter, *Mater. Trans., JIM* 38 (1997) 179–183. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.179>.
- [42] J. Shen, Q. Chen, J. Sun, H. Fan, G. Wang, Exceptionally high glass-forming ability of an FeCoCrMoCBY alloy, *Appl. Phys. Lett.* 86 (2005) 151907. <https://doi.org/10.1063/1.1897426>.
- [43] I. Jonas, W. Hembree, F. Yang, R. Busch, A. Meyer, Industrial grade versus scientific pure: Influence on melt properties, *Appl. Phys. Lett.* 112 (2018) 171902. <https://doi.org/10.1063/1.5021764>.
- [44] X.H. Lin, W.L. Johnson, Formation of Ti–Zr–Cu–Ni bulk metallic glasses, *Journal of Applied Physics* 78 (1995) 6514–6519. <https://doi.org/10.1063/1.360537>.
- [45] K. Han, Y. Wang, J. Qiang, H. Jiang, L. Gu, Low-cost Zr-based bulk metallic glasses for biomedical devices applications, *Journal of Non-Crystalline Solids* 520 (2019) 119442. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.05.018>.
- [46] K. Gao, X.G. Zhu, L. Chen, W.H. Li, X. Xu, B.T. Pan, W.R. Li, W.H. Zhou, L. Li, W. Huang, Y. Li, Recent development in the application of bulk metallic glasses, *Journal of Materials Science & Technology* 131 (2022) 115–121. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.05.028>.
- [47] J. Eckert, N. MATTERN, M. Zinkevitch, M. Seidel, Crystallization Behavior and Phase Formation in Zr–Al–Cu–Ni Metallic Glass Containing Oxygen, *Mater. Trans., JIM* 39 (1998) 623–632. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.39.623>.
- [48] Z.P. Lu, H. Bei, Y. Wu, G.L. Chen, E.P. George, C.T. Liu, Oxygen effects on plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.* 92 (2008) 11915. <https://doi.org/10.1063/1.2828981>.
- [49] R.D. Conner, R.E. Maire, W.L. Johnson, Effect of oxygen concentration upon the ductility of amorphous Zr₅₇Nb₅Al₁₀Cu_{15.4}Ni_{12.6}, *Materials Science and Engineering A* 419 (2006) 148–152. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.12.009>.
- [50] X.H. Lin, W.L. Johnson, W.K. Rhim, Effect of Oxygen Impurity on Crystallization of an Undercooled Bulk Glass Forming Zr–Ti–Cu–Ni–Al Alloy, *Mater. Trans., JIM* 38 (1997) 473–477. <https://doi.org/10.2320/matertrans1989.38.473>.
- [51] Y. Yokoyama, A. Kobayashi, K. Fukaura, A. Inoue, Oxygen Embrittlement and Effect of the Addition of Ni Element in a Bulk Amorphous Zr–Cu–Al Alloy, *Mater. Trans.* 43 (2002) 571–574. <https://doi.org/10.2320/matertrans.43.571>.
- [52] J. Schroers, Processing of bulk metallic glass, *Advanced materials* 22 (2010) 1566–1597. <https://doi.org/10.1002/adma.200902776>.

- [53] M. Frey, J. Wegner, N. Neuber, B. Reiplinger, B. Bochtler, B. Adam, L. Ruschel, S.S. Riegler, H.-R. Jiang, S. Kleszczynski, G. Witt, R. Busch, Thermoplastic forming of additively manufactured Zr-based bulk metallic glass: A processing route for surface finishing of complex structures, *Materials & Design* 198 (2021) 109368. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109368>.
- [54] B. Bochtler, M. Stolpe, B. Reiplinger, R. Busch, Consolidation of amorphous powder by thermoplastic forming and subsequent mechanical testing, *Materials & Design* 140 (2018) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.058>.
- [55] S. Gravier, G. Kapelski, M. Suéry, J.-J. Blandin, Thermoplastic Forming of Bulk Metallic Glasses, *Int J Appl Glass Sci* 3 (2012) 180–187. <https://doi.org/10.1111/j.2041-1294.2012.00083.x>.
- [56] G. Duan, A. Wiest, M.L. Lind, J. Li, W.-K. Rhim, W.L. Johnson, Bulk Metallic Glass with Benchmark Thermoplastic Processability, *Adv. Mater.* 19 (2007) 4272–4275. <https://doi.org/10.1002/adma.200700969>.
- [57] G. Nordet, C. Gorny, Y. Mayi, J. Daligault, M. Dal, A. Efferelli, E. Blanchet, F. Coste, P. Peyre, Absorptivity measurements during laser powder bed fusion of pure copper with a 1 kW cw green laser, *Optics & Laser Technology* 147 (2022) 107612. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2021.107612>.
- [58] M. Alsaddah, A. Khan, K. Groom, K. Mumtaz, Use of 450-808 nm diode lasers for efficient energy absorption during powder bed fusion of Ti6Al4V, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 113 (2021) 2461–2480. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-06774-4>.
- [59] O. Pannitz, J.T. Sehart, Transferability of Process Parameters in Laser Powder Bed Fusion Processes for an Energy and Cost Efficient Manufacturing, *Sustainability* 12 (2020) 1565. <https://doi.org/10.3390/su12041565>.
- [60] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber, B. Kieback, Powders for powder bed fusion: a review, *Prog Addit Manuf* 4 (2019) 383–397. <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00078-6>.
- [61] *Powders and Bulk Solids*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2007.
- [62] N.A. Pohlman, J.A. Roberts, M.J. Gonser, Characterization of titanium powder: Microscopic views and macroscopic flow, *Powder Technology* 228 (2012) 141–148. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2012.05.009>.
- [63] L. Marchetti, P. Mellin, C. Neil Hulme, Negative impact of humidity on the flowability of steel powders, *Particulate Science and Technology* (2021) 1–15. <https://doi.org/10.1080/02726351.2021.1995091>.
- [64] C. Meier, R. Weissbach, J. Weinberg, W.A. Wall, A.J. Hart, Critical influences of particle size and adhesion on the powder layer uniformity in metal additive manufacturing, *Journal of Materials Processing Technology* 266 (2019) 484–501. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.10.037>.
- [65] C. Pleass, S. Jothi, Influence of powder characteristics and additive manufacturing process parameters on the microstructure and mechanical behaviour of Inconel 625 fabricated by Selective Laser Melting, *Additive*

- Manufacturing 24 (2018) 419–431.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.023>.
- [66] E. Fereiduni, A. Ghasemi, M. Elbestawi, Characterization of Composite Powder Feedstock from Powder Bed Fusion Additive Manufacturing Perspective, *Materials* 12 (2019). <https://doi.org/10.3390/ma12223673>.
- [67] L. Cordova, T. Bor, M. de Smit, M. Campos, T. Tinga, Measuring the spreadability of pre-treated and moisturized powders for laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing* 32 (2020) 101082.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101082>.
- [68] Y. He, A. Hassanpour, A.E. Bayly, Combined effect of particle size and surface cohesiveness on powder spreadability for additive manufacturing, *Powder Technology* 392 (2021) 191–203. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2021.06.046>.
- [69] E.J.R. Parteli, T. Pöschel, Particle-based simulations of powder coating in additive manufacturing suggest increase in powder bed roughness with coating speed, *EPJ Web Conf.* 140 (2017) 15013.
<https://doi.org/10.1051/epjconf/201714015013>.
- [70] S. Touzé, M. Rauch, J.-Y. Hascoët, Flowability characterization and enhancement of aluminium powders for additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 36 (2020) 101462. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101462>.
- [71] Israelachvili, J. N, Intermolecular and Surface Forces.
- [72] W.E. King, A.T. Anderson, R.M. Ferencz, N.E. Hodge, C. Kamath, S.A. Khairallah, A.M. Rubenchik, Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges, *Applied Physics Reviews* 2 (2015) 41304. <https://doi.org/10.1063/1.4937809>.
- [73] P. Promopatum, A.D. Rollett, Physics-based and phenomenological plasticity models for thermomechanical simulation in laser powder bed fusion additive manufacturing: A comprehensive numerical comparison, *Materials & Design* (2021) 109658. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109658>.
- [74] U. Scipioni Bertoli, G. Guss, S. Wu, M.J. Matthews, J.M. Schoenung, In-situ characterization of laser-powder interaction and cooling rates through high-speed imaging of powder bed fusion additive manufacturing, *Materials & Design* 135 (2017) 385–396. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.09.044>.
- [75] E. Hagen, H. Rubens, Über Beziehungen des Reflexions- und Emissionsvermögens der Metalle zu ihrem elektrischen Leitvermögen, *Ann. Phys.* 316 (1903) 873–901. <https://doi.org/10.1002/andp.19033160811>.
- [76] M.A. Bramson, *Infrared radiation: A handbook for applications ; with a collection of reference tables*, second. printing, Plenum Press, New York, 1971.
- [77] C.D. Boley, S.A. Khairallah, A.M. Rubenchik, Calculation of laser absorption by metal powders in additive manufacturing, *Appl. Opt.*, AO 54 (2015) 2477.
<https://doi.org/10.1364/AO.54.002477>.
- [78] C.D. Boley, S.C. Mitchell, A.M. Rubenchik, S.S.Q. Wu, Metal powder absorptivity: modeling and experiment, *Appl. Opt.* 55 (2016) 6496–6500.
<https://doi.org/10.1364/AO.55.006496>.

- [79] P. Bajaj, J. Wright, I. Todd, E.A. Jäggle, Predictive process parameter selection for Selective Laser Melting Manufacturing: Applications to high thermal conductivity alloys, *Additive Manufacturing* 27 (2019) 246–258. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.12.003>.
- [80] G. Scotti, V. Matilainen, P. Kanninen, H. Piili, A. Salminen, T. Kallio, S. Franssila, Laser additive manufacturing of stainless steel micro fuel cells, *Journal of Power Sources* 272 (2014) 356–361. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.08.096>.
- [81] L. Bolzoni, E.M. Ruiz-Navas, E. Gordo, Flexural properties, thermal conductivity and electrical resistivity of prealloyed and master alloy addition powder metallurgy Ti–6Al–4V, *Materials & Design* (1980-2015) 52 (2013) 888–895. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2013.06.036>.
- [82] C. Silbernagel, I. Ashcroft, P. Dickens, M. Galea, Electrical resistivity of additively manufactured AlSi10Mg for use in electric motors, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 395–403. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.027>.
- [83] D. Hipp, Einkopplung von Laserstrahlung unter Prozessbedingungen der Materialbearbeitung. Dissertation, Dresden, 2020.
- [84] J. Trapp, A.M. Rubenchik, G. Guss, M.J. Matthews, In situ absorptivity measurements of metallic powders during laser powder-bed fusion additive manufacturing, *Applied Materials Today* 9 (2017) 341–349. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2017.08.006>.
- [85] J. Ye, S.A. Khairallah, A.M. Rubenchik, M.F. Crumb, G. Guss, J. Belak, M.J. Matthews, Energy Coupling Mechanisms and Scaling Behavior Associated with Laser Powder Bed Fusion Additive Manufacturing, *Adv. Eng. Mater.* 21 (2019) 1900185. <https://doi.org/10.1002/adem.201900185>.
- [86] L. Gargalis, J. Ye, M. Strantzla, A. Rubenchik, J.W. Murray, A.T. Clare, I.A. Ashcroft, R. Hague, M.J. Matthews, Determining processing behaviour of pure Cu in laser powder bed fusion using direct micro-calorimetry, *Journal of Materials Processing Technology* 294 (2021) 117130. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117130>.
- [87] A. Rubenchik, S. Wu, S. Mitchell, I. Golosker, M. LeBlanc, N. Peterson, Direct measurements of temperature-dependent laser absorptivity of metal powders, *Appl. Opt.*, AO 54 (2015) 7230–7233. <https://doi.org/10.1364/AO.54.007230>.
- [88] Q. Guo, C. Zhao, M. Qu, L. Xiong, L.I. Escano, S.M.H. Hojjatzadeh, N.D. Parab, K. Fezzaa, W. Everhart, T. Sun, L. Chen, In-situ characterization and quantification of melt pool variation under constant input energy density in laser powder bed fusion additive manufacturing process, *Additive Manufacturing* 28 (2019) 600–609. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.021>.
- [89] M. Matthews, J. Trapp, G. Guss, A. Rubenchik, Direct measurements of laser absorptivity during metal melt pool formation associated with powder bed fusion additive manufacturing processes, *Journal of Laser Applications* 30 (2018) 32302. <https://doi.org/10.2351/1.5040636>.

- [90] M. Rombouts, J.P. Kruth, L. Froyen, P. Mercelis, Fundamentals of Selective Laser Melting of alloyed steel powders, *CIRP Annals - Manufacturing Technology* 55 (2006) 187–192. [https://doi.org/10.1016/S0007-8506\(07\)60395-3](https://doi.org/10.1016/S0007-8506(07)60395-3).
- [91] S.A. Khairallah, A.T. Anderson, A. Rubenchik, W.E. King, Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones, *Acta Materialia* 108 (2016) 36–45. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.014>.
- [92] A. Kidess, S. Kenjereš, B.W. Righolt, C.R. Kleijn, Marangoni driven turbulence in high energy surface melting processes, *International Journal of Thermal Sciences* 104 (2016) 412–422. <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2016.01.015>.
- [93] T.-N. Le, Y.-L. Lo, Effects of sulfur concentration and Marangoni convection on melt-pool formation in transition mode of selective laser melting process, *Materials & Design* 179 (2019) 107866. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107866>.
- [94] E. Ahmadi, A.R. Ebrahimi, Welding of 316L Austenitic Stainless Steel with Activated Tungsten Inert Gas Process, *J. of Materi Eng and Perform* 24 (2015) 1065–1071. <https://doi.org/10.1007/s11665-014-1336-6>.
- [95] R. McCann, M.A. Obeidi, C. Hughes, É. McCarthy, D.S. Egan, R.K. Vijayaraghavan, A.M. Joshi, V. Acinas Garzon, D.P. Dowling, P.J. McNally, D. Brabazon, In-situ sensing, process monitoring and machine control in Laser Powder Bed Fusion: A review, *Additive Manufacturing* 45 (2021) 102058. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102058>.
- [96] T. Moges, G. Ameta, P. Witherell, A Review of Model Inaccuracy and Parameter Uncertainty in Laser Powder Bed Fusion Models and Simulations, *J. Manuf. Sci. Eng.* 141 (2019). <https://doi.org/10.1115/1.4042789>.
- [97] Z. Luo, Y. Zhao, A survey of finite element analysis of temperature and thermal stress fields in powder bed fusion Additive Manufacturing, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 318–332. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.022>.
- [98] S.K. Rauniar, K. Chou, Melt Pool Analysis and Mesoscale Simulation of Laser Powder Bed Fusion Process (L-PBF) with Ti-6Al-4V Powder Particles, *JOM* 71 (2019) 938–945. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-3208-2>.
- [99] Y. Lee, W. Zhang, Mesoscopic Simulation of Heat Transfer and Fluid Flow in Laser Powder Bed Additive Manufacturing, in: *Proceedings of the 25th international Solid Freeform Fabrication Symposium*, Austin, TX, USA, 2015, pp. 1154–1165.
- [100] D. Dai, D. Gu, Q. Ge, Y. Li, X. Shi, Y. Sun, S. Li, Mesoscopic study of thermal behavior, fluid dynamics and surface morphology during selective laser melting of Ti-based composites, *Computational Materials Science* 177 (2020) 109598. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.109598>.
- [101] M. Khorasani, A. Ghasemi, M. Leary, W. O'Neil, I. Gibson, L. Cordova, B. Rolfe, Numerical and analytical investigation on meltpool temperature of laser-based powder bed fusion of IN718, *International Journal of Heat and Mass*

Transfer 177 (2021) 121477.

<https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2021.121477>.

- [102] R.K. Ganeriwala, N.E. Hodge, J.M. Solberg, Towards improved speed and accuracy of laser powder bed fusion simulations via multiscale spatial representations, *Computational Materials Science* 187 (2021) 110112. <https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2020.110112>.
- [103] H.-C. Tran, Y.-L. Lo, T.-N. Le, A.K.-T. Lau, H.-Y. Lin, Multi-scale simulation approach for identifying optimal parameters for fabrication of high-density Inconel 718 parts using selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal* 28 (2022) 109–125. <https://doi.org/10.1108/RPJ-11-2020-0278>.
- [104] S. Wells, A. Plotkowski, M.J.M. Krane, Propagation of Input Uncertainties in Numerical Simulations of Laser Powder Bed Fusion, *Metall Mater Trans B* (2021) 1–16. <https://doi.org/10.1007/s11663-021-02218-2>.
- [105] D. ROSENTHAL, Mathematical Theory of Heat Distribution during Welding and Cutting, *Welding Journal* 20 (1941) 220–234.
- [106] P. Promoppatum, S.-C. Yao, P.C. Pistorius, A.D. Rollett, A Comprehensive Comparison of the Analytical and Numerical Prediction of the Thermal History and Solidification Microstructure of Inconel 718 Products Made by Laser Powder-Bed Fusion, *Engineering* 3 (2017) 685–694. <https://doi.org/10.1016/J.ENG.2017.05.023>.
- [107] M. Tang, P.C. Pistorius, J.L. Beuth, Prediction of lack-of-fusion porosity for powder bed fusion, *Additive Manufacturing* 14 (2017) 39–48. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.12.001>.
- [108] S. Imani Shahabad, G. Karimi, E. Toyserkani, An Extended Rosenthal's Model for Laser Powder-Bed Fusion Additive Manufacturing: Energy Auditing of Thermal Boundary Conditions, *Lasers Manuf. Mater. Process.* 8 (2021) 288–311. <https://doi.org/10.1007/s40516-021-00148-0>.
- [109] H. Huang, Y. Wang, J. Chen, Z. Feng, An efficient numerical model for predicting residual stress and strain in parts manufactured by laser powder bed fusion, *J. Phys. Mater.* 4 (2021) 44006. <https://doi.org/10.1088/2515-7639/ac09d5>.
- [110] D.D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe, Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms, *International Materials Reviews* 57 (2012) 133–164. <https://doi.org/10.1179/1743280411Y.0000000014>.
- [111] J.T. Sehr, Möglichkeiten und Grenzen bei der generativen Herstellung metallischer Bauteile durch das Strahlschmelzverfahren. Zugl.: Duisburg-Essen, Univ., Diss., 2010, Shaker, Aachen, 2010.
- [112] B. Lane, I. Zhirnov, S. Mekhontsev, S. Grantham, R. Ricker, S. Rauniar, K. Chou, Transient Laser Energy Absorption, Co-axial Melt Pool Monitoring, and Relationship to Melt Pool Morphology, *Additive Manufacturing* 36 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101504>.

- [113] W. Shi, P. Wang, Y. Liu, Y. Hou, G. Han, Properties of 316L formed by a 400 W power laser Selective Laser Melting with 250 μm layer thickness, *Powder Technology* 360 (2020) 151–164. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2019.09.059>.
- [114] Y. Mahmoodkhani, U. Ali, S. Imani Shahabad, A. Rani Kasinathan, R. Esmaeilzadeh, A. Keshavarzkermani, E. Marzbanrad, E. Toyserkani, On the measurement of effective powder layer thickness in laser powder-bed fusion additive manufacturing of metals, *Prog Addit Manuf* 4 (2019) 109–116. <https://doi.org/10.1007/s40964-018-0064-0>.
- [115] D. Jansen, T. Hanemann, M. Radek, A. Rota, J. Schröpfer, M. Heilmaier, Development of actual powder layer height depending on nominal layer thicknesses and selection of laser parameters, *Journal of Materials Processing Technology* 298 (2021) 117305. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117305>.
- [116] W. Meiners, Direktes selektives Laser Sintern einkomponentiger metallischer Werkstoffe. RWTH Aachen, Dissertation, 1999, Als Ms. gedr, Shaker, Aachen, 1999.
- [117] U. Scipioni Bertoli, A.J. Wolfer, M.J. Matthews, J.-P.R. Delplanque, J.M. Schoenung, On the limitations of Volumetric Energy Density as a design parameter for Selective Laser Melting, *Materials & Design* 113 (2017) 331–340. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.10.037>.
- [118] G.V. de Leon Nope, L.I. Perez-Andrade, J. Corona-Castuera, D.G. Espinosa-Arbelaez, J. Muñoz-Saldaña, J.M. Alvarado-Orozco, Study of volumetric energy density limitations on the IN718 mesostructure and microstructure in laser powder bed fusion process, *Journal of Manufacturing Processes* 64 (2021) 1261–1272. <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.02.043>.
- [119] F. Caiazzo, V. Alfieri, G. Casalino, On the Relevance of Volumetric Energy Density in the Investigation of Inconel 718 Laser Powder Bed Fusion, *Materials (Basel)* 13 (2020). <https://doi.org/10.3390/ma13030538>.
- [120] G.O. Barrionuevo, J. Ramos-Grez, M. Walczak, I. La Fé-Perdomo, Numerical analysis of the effect of processing parameters on the microstructure of stainless steel 316L manufactured by laser-based powder bed fusion, *Materials Today: Proceedings* (2021). <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2021.10.209>.
- [121] W. Xing, Di Ouyang, Z. Chen, L. Liu, Effect of energy density on defect evolution in 3D printed Zr-based metallic glasses by selective laser melting, *Sci. China Phys. Mech. Astron.* 63 (2020) 1387. <https://doi.org/10.1007/s11433-019-1485-8>.
- [122] S.K. Nayak, S.K. Mishra, C.P. Paul, A.N. Jinoop, K.S. Bindra, Effect of energy density on laser powder bed fusion built single tracks and thin wall structures with 100 μm preplaced powder layer thickness, *Optics & Laser Technology* 125 (2020) 106016. <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.106016>.
- [123] M. Thomas, G.J. Baxter, I. Todd, Normalised model-based processing diagrams for additive layer manufacture of engineering alloys, *Acta Materialia* 108 (2016) 26–35. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.025>.

- [124] J.C. Ion, H.R. Shercliff, M.F. Ashby, Diagrams for laser materials processing, *Acta Metallurgica et Materialia* 40 (1992) 1539–1551. [https://doi.org/10.1016/0956-7151\(92\)90097-X](https://doi.org/10.1016/0956-7151(92)90097-X).
- [125] O. Pannitz, A. Lüddecke, A. Kwade, J.T. Sehart, Investigation of the in situ thermal conductivity and absorption behavior of nanocomposite powder materials in laser powder bed fusion processes, *Materials & Design* (2021) 109530. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109530>.
- [126] L.C. Wei, L.E. Ehrlich, M.J. Powell-Palm, C. Montgomery, J. Beuth, J.A. Malen, Thermal conductivity of metal powders for powder bed additive manufacturing, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 201–208. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.02.002>.
- [127] B.-L. Chua, H.-J. Lee, D.-G. Ahn, Estimation of Effective Thermal Conductivity of Ti-6Al-4V Powders for a Powder Bed Fusion Process Using Finite Element Analysis, *Int. J. Precis. Eng. Manuf.* 19 (2018) 257–264. <https://doi.org/10.1007/s12541-018-0030-2>.
- [128] H. Liu, Q. Jiang, J. Huo, Y. Zhang, W. Yang, X. Li, Crystallization in additive manufacturing of metallic glasses: A review, *Additive Manufacturing* 36 (2020) 101568. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101568>.
- [129] N. Sohrabi, J. Jhabvala, R.E. Logé, Additive Manufacturing of Bulk Metallic Glasses—Process, Challenges and Properties: A Review, *Metals* 11 (2021) 1279. <https://doi.org/10.3390/met11081279>.
- [130] S. Pauly, L. Löber, R. Petters, M. Stoica, S. Scudino, U. Kühn, J. Eckert, Processing metallic glasses by selective laser melting, *Materials Today* 16 (2013) 37–41. <https://doi.org/10.1016/j.mattod.2013.01.018>.
- [131] X.P. Li, M.P. Roberts, S. O'Keeffe, T.B. Sercombe, Selective laser melting of Zr-based bulk metallic glasses: Processing, microstructure and mechanical properties, *Materials & Design* 112 (2016) 217–226. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.09.071>.
- [132] P. Bordeenithikasem, M. Stolpe, A. Elsen, D.C. Hofmann, Glass forming ability, flexural strength, and wear properties of additively manufactured Zr-based bulk metallic glasses produced through laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing* 21 (2018) 312–317. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.023>.
- [133] N. Sohrabi, M. Hamidi-Nasab, B. Rouxel, J. Jhabvala, A. Parrilli, M. Vedani, R.E. Logé, Fatigue Performance of an Additively Manufactured Zr-Based Bulk Metallic Glass and the Effect of Post-Processing, *Metals* 11 (2021) 1064. <https://doi.org/10.3390/met11071064>.
- [134] C. Yang, C. Zhang, W. Xing, L. Liu, 3D printing of Zr-based bulk metallic glasses with complex geometries and enhanced catalytic properties, *Intermetallics* 94 (2018) 22–28. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.12.018>.
- [135] V. Pacheco, D. Karlsson, J.J. Marattukalam, M. Stolpe, B. Hjärvarsson, U. Jansson, M. Sahlberg, Thermal stability and crystallization of a Zr-based metallic glass produced by suction casting and selective laser melting, *Journal of Alloys*

- and Compounds 825 (2020) 153995.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.153995>.
- [136] Di Ouyang, N. Li, L. Liu, Structural heterogeneity in 3D printed Zr-based bulk metallic glass by selective laser melting, *Journal of Alloys and Compounds* 740 (2018) 603–609. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.01.037>.
- [137] N. Sohrabi, J.E. Schawe, J. Jhabvala, J.F. Löffler, R.E. Logé, Critical crystallization properties of an industrial-grade Zr-based metallic glass used in additive manufacturing, *Scripta Materialia* 199 (2021) 113861.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.113861>.
- [138] J.P. Best, Z. Evenson, F. Yang, A.-C. Dippel, M. Stolpe, O. Gutowski, M.T. Hasib, X. Li, J.J. Kruzic, Structural periodicity in laser additive manufactured Zr-based bulk metallic glass, *Appl. Phys. Lett.* 115 (2019) 31902.
<https://doi.org/10.1063/1.5100050>.
- [139] C. Zhang, Di Ouyang, S. Pauly, L. Liu, 3D printing of bulk metallic glasses, *Materials Science and Engineering: R: Reports* 145 (2021) 100625.
<https://doi.org/10.1016/j.mser.2021.100625>.
- [140] J.P. Best, J. Ast, B. Li, M. Stolpe, R. Busch, F. Yang, X. Li, J. Michler, J.J. Kruzic, Relating fracture toughness to micro-pillar compression response for a laser powder bed additive manufactured bulk metallic glass, *Materials Science and Engineering A* 770 (2020) 138535.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138535>.
- [141] P.A. Hooper, Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion, *Additive Manufacturing* 22 (2018) 548–559.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.032>.
- [142] N. Schnell, M. Schoeler, G. Witt, S. Kleszczynski, Experimental and numerical thermal analysis of the laser powder bed fusion process using in situ temperature measurements of geometric primitives, *Materials & Design* 209 (2021) 109946.
<https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109946>.
- [143] J.-B. Forien, N.P. Calta, P.J. Depond, G.M. Guss, T.T. Roehling, M.J. Matthews, Detecting keyhole pore defects and monitoring process signatures during laser powder bed fusion: A correlation between in situ pyrometry and ex situ X-ray radiography, *Additive Manufacturing* 35 (2020) 101336.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101336>.
- [144] C. Zhao, K. Fezzaa, R.W. Cunningham, H. Wen, F. de Carlo, L. Chen, A.D. Rollett, T. Sun, Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction, *Sci Rep* 7 (2017) 3602.
<https://doi.org/10.1038/s41598-017-03761-2>.
- [145] F. Bernhard, *Handbuch der Technischen Temperaturmessung*, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, 2014.
- [146] J. Hollandt, R. Friedrich, B. Gutschwager, D. Taubert, J. Hartmann, High-accuracy radiation thermometry at the National Metrology Institute of Germany, the PTB, *High Temp.-High Press.* 35/36 (2003) 379–415.
<https://doi.org/10.1068/htjr127>.

- [147] B. Sun, X. Sun, M. Luan, J. Dai, S. Cui, Development of a Pyrometer That Measures the True Temperature Field of the Two-Dimensional Array, *Applied Sciences* 10 (2020) 2888. <https://doi.org/10.3390/app10082888>.
- [148] B. Müller, U. Renz, Development of a fast fiber-optic two-color pyrometer for the temperature measurement of surfaces with varying emissivities, *Review of Scientific Instruments* 72 (2001) 3366–3374. <https://doi.org/10.1063/1.1384448>.
- [149] Heraeus Amorphous Alloy Technologies, Heraeus AMLOY-Zr01 Data Sheet. https://www.heraeus.com/media/media/group/media_group/products/amorphous_metals/datasheets_1/Datasheet_AMLOY-ZR01~2.pdf (accessed 3 October 2021).
- [150] B. Bochtler, Thermophysical and structural investigations of a CuTi- and a Zr-based bulk metallic glass, the influence of minor additions, and the relation to thermoplastic forming, Universität des Saarlandes, 2019.
- [151] Heraeus Additive Manufacturing GmbH, Metal Powder AMZ4 Data sheet, 2018 (accessed 11 July 2019).
- [152] B. Bochtler, M. Stolpe, B. Reiplinger, R. Busch, Consolidation of amorphous powder by thermoplastic forming and subsequent mechanical testing, *Materials & Design* 140 (2018) 188–195. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.058>.
- [153] E. Soares Barreto, M. Frey, J. Wegner, A. Jose, N. Neuber, R. Busch, S. Kleszczynski, L. Mädler, V. Uhlenwinkel, Properties of gas-atomized Cu-Ti-based metallic glass powders for additive manufacturing, *Materials & Design* 215 (2022) 110519. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110519>.
- [154] EOS GmbH, EOS M 100 Datasheet: Additive Manufacturing System for the Fast and Efficient Production of Delicate Metal Parts, 2022. https://www.eos.info/03_system-related-assets/system-related-contents/_pdf_system-data-sheets/eos_system_data_sheet_eos_m_100_en.pdf (accessed 23 May 2022).
- [155] K. Gutknecht, M. Cloots, R. Sommerhuber, K. Wegener, Mutual comparison of acoustic, pyrometric and thermographic laser powder bed fusion monitoring, *Materials & Design* 210 (2021) 110036. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110036>.
- [156] Norman Schnell, Jan Wegner, Arno Elspaß, Stefan Kleszczynski, Effective absorptivity of diamond-reinforced metal matrix composites for powder bed fusion using a laser beam, *Additive Manufacturing Letters to be published* (2023).
- [157] K. Langeheinecke, P. Jany, G. Thieleke, K. Langeheinecke, A. Kaufmann, *Thermodynamik für Ingenieure*, Springer Fachmedien Wiesbaden, Wiesbaden, 2013.
- [158] J. Lindwall, A. Malmelöv, A. Lundbäck, L.-E. Lindgren, Efficiency and Accuracy in Thermal Simulation of Powder Bed Fusion of Bulk Metallic Glass, *JOM* 70 (2018) 1598–1603. <https://doi.org/10.1007/s11837-018-2919-8>.

- [159] D. Schulze, *Pulver und Schüttgüter: Fließeigenschaften und Handhabung*, third ed., Springer Verlag, Berlin, 2014.
- [160] A.B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer, K. Wegener, Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing, *Prog Addit Manuf* 1 (2016) 9–20. <https://doi.org/10.1007/s40964-015-0001-4>.
- [161] F. Hahn, *Werkstofftechnik-Praktikum: Werkstoffe prüfen und verstehen*, Hanser Verlag, München, 2015.
- [162] N. Ciftci, N. Ellendt, G. Coulthard, E. Soares Barreto, L. Mädler, V. Uhlenwinkel, Novel Cooling Rate Correlations in Molten Metal Gas Atomization, *Metall and Materi Trans B* 50 (2019) 666–677. <https://doi.org/10.1007/s11663-019-01508-0>.
- [163] Evonik Corporation USA, Safety Data Sheet Aerosil R 972: Material No. 99002511, Parsippany USA, 2018.
- [164] M.C.H. Karg, A. Munk, B. Ahuja, M.V. Backer, J.P. Schmitt, C. Stengel, S.V. Kuryntsev, M. Schmidt, Expanding particle size distribution and morphology of aluminium-silicon powders for Laser Beam Melting by dry coating with silica nanoparticles, *Journal of Materials Processing Technology* 264 (2019) 155–171. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.08.045>.
- [165] J. Wegner, M. Frey, M. Piechotta, N. Neuber, B. Adam, S. Platt, L. Ruschel, N. Schnell, S.S. Riegler, H.-R. Jiang, G. Witt, R. Busch, S. Kleszczynski, Influence of powder characteristics on the structural and the mechanical properties of additively manufactured Zr-based bulk metallic glass, *Materials & Design* 209 (2021) 109976. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109976>.
- [166] M. Kynast, M. Eichmann, G. Witt (Eds.), *Rapid.Tech + FabCon 3.D: International Trade Show + Conference for Additive Manufacturing ; Proceedings of the 15th Rapid.Tech Conference, Erfurt, Germany, 5 – 7 June 2018*, Hanser, München, 2018.
- [167] J. Zhang, D. Gu, Y. Yang, H. Zhang, H. Chen, D. Dai, K. Lin, Influence of Particle Size on Laser Absorption and Scanning Track Formation Mechanisms of Pure Tungsten Powder During Selective Laser Melting, *Engineering* 5 (2019) 736–745. <https://doi.org/10.1016/j.eng.2019.07.003>.
- [168] M.A. Balbaa, A. Ghasemi, E. Fereiduni, M.A. Elbestawi, S.D. Jadhav, J.-P. Kruth, Role of powder particle size on laser powder bed fusion processability of AlSi10mg alloy, *Additive Manufacturing* 37 (2021) 101630. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101630>.
- [169] K. Yuasa, M. Tagami, M. Yonehara, T.-T. Ikeshoji, K. Takeshita, H. Aoki, H. Kyogoku, Influences of powder characteristics and recoating conditions on surface morphology of powder bed in metal additive manufacturing, *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology* 115 (2021) 3919–3932. <https://doi.org/10.1007/s00170-021-07359-x>.
- [170] Z. Yang, R. Al-Mukadam, M. Stolpe, M. Markl, J. Deubener, C. Körner, Isothermal crystallization kinetics of an industrial-grade Zr-based bulk metallic

glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 573 (2021) 121145.
<https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2021.121145>.

- [171] Y. Shen, Y. Li, H.-L. Tsai, Effect of pre-existing nuclei on crystallization during laser welding of Zr-based metallic glass, *Journal of Non-Crystalline Solids* 513 (2019) 55–63. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2019.03.022>.
- [172] Z. Evenson, I. Gallino, R. Busch, The effect of cooling rates on the apparent fragility of Zr-based bulk metallic glasses, *Journal of Applied Physics* 107 (2010) 123529. <https://doi.org/10.1063/1.3452381>.
- [173] E.B. Ferreira, M.L. Lima, E.D. Zanotto, DSC Method for Determining the Liquidus Temperature of Glass-Forming Systems, *J Am Ceram Soc* 93 (2010) 3757–3763. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2010.03976.x>.
- [174] J.J. Marattukalam, V. Pacheco, D. Karlsson, L. Riekehr, J. Lindwall, F. Forsberg, U. Jansson, M. Sahlberg, B. Hjörvarsson, Development of process parameters for selective laser melting of a Zr-based bulk metallic glass, *Additive Manufacturing* 33 (2020) 101124. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101124>.
- [175] L. Deng, A. Gebert, L. Zhang, H.Y. Chen, D.D. Gu, U. Kühn, M. Zimmermann, K. Kosiba, S. Pauly, Mechanical performance and corrosion behaviour of Zr-based bulk metallic glass produced by selective laser melting, *Materials & Design* 189 (2020) 108532. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108532>.
- [176] L. Deng, K. Kosiba, R. Limbach, L. Wondraczek, U. Kühn, S. Pauly, Plastic deformation of a Zr-based bulk metallic glass fabricated by selective laser melting, *Journal of Materials Science & Technology* 60 (2021) 139–146. <https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.06.007>.
- [177] Z.H. Han, L. He, Y.L. Hou, J. Feng, J. Sun, Understanding the mechanism for the embrittlement of a monolithic Zr-based bulk metallic glass by oxygen, *Intermetallics* 17 (2009) 553–561. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2009.01.011>.
- [178] W. Zhou, Y. Meng, F. Duan, W. Huang, J. Yao, J. Pan, Y. Wang, Y. Li, The effect of oxygen on phase formation in an industrial Zr based bulk metallic glass, *Intermetallics* 129 (2021) 107055. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2020.107055>.
- [179] A.A. Kündig, J.F. Löffler, W.L. Johnson, P.J. Uggowitzer, P. Thiyagarajan, Influence of decomposition on the thermal stability of undercooled Zr-Ti-Cu-Ni-Al alloys, *Scripta Materialia* 44 (2001) 1269–1273. [https://doi.org/10.1016/s1359-6462\(01\)00691-1](https://doi.org/10.1016/s1359-6462(01)00691-1).
- [180] A.A. Kündig, M. Ohnuma, T. Ohkubo, K. Hono, Early crystallization stages in a Zr–Cu–Ni–Al–Ti metallic glass, *Acta Materialia* 53 (2005) 2091–2099. <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.01.022>.
- [181] J. Wegner, S. Kleszczynski, M. Frey, S. Hechler, G. Witt, R. Busch, Parameterstudie zur Verarbeitung metallischer Gläser auf Zr-Basis mit dem Laser-Strahlschmelzverfahren, in: M. Kynast, M. Eichmann, G. Witt (Eds.), *Rapid.Tech + FabCon 3.D: International Trade Show + Conference for Additive*

- Manufacturing ; Proceedings of the 15th Rapid.Tech Conference, Erfurt, Germany, 5 – 7 June 2018, Hanser, München, 2018, pp. 345–360.
- [182] N. Sohrabi, J. Jhabvala, G. Kurtuldu, M. Stoica, A. Parrilli, S. Berns, E. Polatidis, S. van Petegem, S. Hugon, A. Neels, J.F. Löffler, R.E. Logé, Characterization, mechanical properties and dimensional accuracy of a Zr-based bulk metallic glass manufactured via laser powder-bed fusion, *Materials & Design* (2020) 109400. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109400>.
- [183] L. Deng, S. Wang, P. Wang, U. Kühn, S. Pauly, Selective laser melting of a Ti-based bulk metallic glass, *Materials letters* 212 (2018) 346–349. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.10.130>.
- [184] H. Ali, H. Ghadbeigi, K. Mumtaz, Processing Parameter Effects on Residual Stress and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Ti6Al4V, *J. of Materi Eng and Perform* 27 (2018) 4059–4068. <https://doi.org/10.1007/s11665-018-3477-5>.
- [185] N. Sohrabi, A. Parrilli, J. Jhabvala, A. Neels, R.E. Logé, Tensile and Impact Toughness Properties of a Zr-Based Bulk Metallic Glass Fabricated via Laser Powder-Bed Fusion, *Materials* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14195627>.
- [186] J. Wegner, M. Frey, P. Stiglmair, S. Kleszczynski, G. Witt, R. Busch, MECHANICAL PROPERTIES OF HONEYCOMB STRUCTURED ZR-BASED BULK METALLIC GLASS SPECIMENS FABRICATED BY LASER POWDER BED FUSION, *SAJIE* 30 (2019). <https://doi.org/10.7166/30-3-2265>.
- [187] S. Pauly, C. Schricker, S. Scudino, L. Deng, U. Kühn, Processing a glass-forming Zr-based alloy by selective laser melting, *Materials & Design* 135 (2017) 133–141. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.08.070>.
- [188] J.P. Best, H.E. Ostergaard, B. Li, M. Stolpe, F. Yang, K. Nomoto, M.T. Hasib, O. Muránsky, R. Busch, X. Li, J.J. Kruzic, Fracture and fatigue behaviour of a laser additive manufactured Zr-based bulk metallic glass, *Additive Manufacturing* 36 (2020) 101416. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101416>.
- [189] V. Keryvin, C. Bernard, J.-C. Sangleboeuf, Y. Yokoyama, T. Rouxel, Toughness of Zr₅₅Cu₃₀Al₁₀Ni₅ bulk metallic glass for two oxygen levels, *Journal of Non-Crystalline Solids* 352 (2006) 2863–2868. <https://doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2006.02.102>.
- [190] J.J. Kruzic, Bulk Metallic Glasses as Structural Materials: A Review, *Adv. Eng. Mater.* 18 (2016) 1308–1331. <https://doi.org/10.1002/adem.201600066>.
- [191] A. Ericsson, V. Pacheco, M. Sahlberg, J. Lindwall, H. Hallberg, M. Fisk, Transient nucleation in selective laser melting of Zr-based bulk metallic glass, *Materials & Design* 195 (2020) 108958. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108958>.
- [192] K. Dietrich, J. Diller, S. Dubiez-Le Goff, D. Bauer, P. Forêt, G. Witt, The influence of oxygen on the chemical composition and mechanical properties of Ti-6Al-4V during laser powder bed fusion (L-PBF), *Additive Manufacturing* 32 (2020) 100980. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100980>.

- [193] C. Pauzon, E. Hryha, P. Forêt, L. Nyborg, Effect of argon and nitrogen atmospheres on the properties of stainless steel 316 L parts produced by laser-powder bed fusion, *Materials & Design* 179 (2019) 107873. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107873>.
- [194] Z. Liu, R. Li, H. Wang, T. Zhang, Nitrogen-doping effect on glass formation and primary phase selection in Cu–Zr–Al alloys, *Journal of Alloys and Compounds* 509 (2011) 5033–5037. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2011.01.121>.
- [195] F. Dong, Y. Su, L. Luo, L. Wang, S. Wang, J. Guo, H. Fu, Enhanced plasticity in Zr-based bulk metallic glasses by hydrogen, *International Journal of Hydrogen Energy* 37 (2012) 14697–14701. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.07.034>.
- [196] J. Wegner, M. Frey, S. Kleszczynski, R. Busch, G. Witt, Influence of process gas during powder bed fusion with laser beam of Zr-based bulk metallic glasses, *Procedia CIRP* 94 (2020) 205–210. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.09.039>.
- [197] Di Ouyang, P. Zhang, C. Zhang, L. Liu, Understanding of crystallization behaviors in laser 3D printing of bulk metallic glasses, *Applied Materials Today* 23 (2021) 100988. <https://doi.org/10.1016/j.apmt.2021.100988>.
- [198] J. Lindwall, Modelling of Bulk Metallic Glass formation in Powder Bed Fusion, 2019.
- [199] M. Yamasaki, S. Kagao, Y. Kawamura, Thermal diffusivity and conductivity of Zr₅₅Al₁₀Ni₅Cu₃₀ bulk metallic glass, *Scripta Materialia* 53 (2005) 63–67. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2005.03.021>.
- [200] O. Kubaschewski, C.B. Alcock, P.J. Spencer, *Materials thermochemistry*, Sixth edition, revised., Pergamon Press, Amsterdam, Boston, Heidelberg, 1993.
- [201] J.E. Schawe, S. Pogatscher, J.F. Löffler, Thermodynamics of polymorphism in a bulk metallic glass: Heat capacity measurements by fast differential scanning calorimetry, *Thermochimica Acta* 685 (2020) 178518. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2020.178518>.
- [202] J. GOLDAK, A Double Ellipsoid Finite Element Model for Welding Heat Sources, IIW Doc. No. 212 (1985).
- [203] M.C. Weinberg, D.R. Uhlmann, E.D. Zanotto, "Nose Method" of Calculating Critical Cooling Rates for Glass Formation, *J Am Ceram Soc* 72 (1989) 2054–2058. <https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1989.tb06030.x>.
- [204] L.E. Criales, Y.M. Arisoy, B. Lane, S. Moylan, A. Donmez, T. Özel, Predictive modeling and optimization of multi-track processing for laser powder bed fusion of nickel alloy 625, *Additive Manufacturing* 13 (2017) 14–36. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.004>.
- [205] J. Ning, W. Wang, B. Zamorano, S.Y. Liang, Analytical modeling of lack-of-fusion porosity in metal additive manufacturing, *Appl. Phys. A* 125 (2019) 12. <https://doi.org/10.1007/s00339-019-3092-9>.
- [206] M. Frey, J. Wegner, E. Soares Barreto, V. Uhlenwinkel, N. Ellendt, S. Kleszczynski, R. Busch, On the Interplay of Toughness and Thermal Stability and

- its Impact on the Additive Manufacturing of CuTi-based Metallic Glasses through Laser Powder Bed Fusion, *Additive Manufacturing* (2023) tbd.
- [207] M. Frey, J. Wegner, Soares Barreto, Erika et al., Laser Powder Bed Fusion of CuTi-based Bulk Metallic Glasses in the Vit101 Alloy System. to be published, *Additive Manufacturing* (2023).
- [208] R. Busch, Y.J. Kim, W.L. Johnson, A.J. Rulison, W.K. Rhim, D. Isheim, Hemispherical total emissivity and specific heat capacity of deeply undercooled Zr 41.2 Ti 13.8 Cu 12.5 Ni 10.0 Be 22.5 melts, *Appl. Phys. Lett.* 66 (1995) 3111–3113. <https://doi.org/10.1063/1.113619>.
- [209] A.G. Maki, E.K. Plyler, Method of measuring emissivities of metals in the infrared, *J. Res. Natl. Bur. Stand. C* 66 (1962).
- [210] T.T. Hu, J.H. Hsu, J.C. Huang, S.Y. Kuan, C.J. Lee, T.G. Nieh, Correlation between reflectivity and resistivity in multi-component metallic systems, *Appl. Phys. Lett.* 101 (2012) 11902. <https://doi.org/10.1063/1.4732143>.
- [211] R. Indhu, V. Vivek, L. Sarathkumar, A. Bharatish, S. Soundarapandian, Overview of Laser Absorptivity Measurement Techniques for Material Processing, *Lasers Manuf. Mater. Process.* 5 (2018) 458–481. <https://doi.org/10.1007/s40516-018-0075-1>.
- [212] R.Y. Umetsu, R. Tu, T. Goto, Thermal and Electrical Transport Properties of Zr-Based Bulk Metallic Glassy Alloys with High Glass-Forming Ability, *Mater. Trans.* 53 (2012) 1721–1725. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012163>.
- [213] J.C. Gu, X.T. Han, Q. Chen, Correlation between Electrical Resistivity and the Structural Evolution of Zr-Based Bulk Amorphous Alloys, *MSF* 849 (2016) 85–90. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.849.85>.
- [214] B. Zhao, B. Yang, A.S. Abyzov, J.W.P. Schmelzer, J. Rodríguez-Viejo, Q. Zhai, C. Schick, Y. Gao, Beating Homogeneous Nucleation and Tuning Atomic Ordering in Glass-Forming Metals by Nanocalorimetry, *Nano Lett.* 17 (2017) 7751–7760. <https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.7b03952>.
- [215] F. Spieckermann, I. Steffny, X. Bian, S. Ketov, M. Stoica, J. Eckert, Fast and direct determination of fragility in metallic glasses using chip calorimetry, *Heliyon* 5 (2019) e01334. <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2019.e01334>.
- [216] M. Frey, N. Neuber, M. Müller, O. Gross, S.S. Riegler, I. Gallino, R. Busch, Determining and modelling a complete time-temperature-transformation diagram for a Pt-based metallic glass former through combination of conventional and fast scanning calorimetry, *Scripta Materialia* 215 (2022) 114710. <https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114710>.
- [217] G. Mohr, N. Scheuschner, K. Hilgenberg, In situ heat accumulation by geometrical features obstructing heat flux and by reduced inter layer times in laser powder bed fusion of AISI 316L stainless steel, *Procedia CIRP* 94 (2020) 155–160. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2020.09.030>.
- [218] G. Mohr, S.J. Altenburg, K. Hilgenberg, Effects of inter layer time and build height on resulting properties of 316L stainless steel processed by laser powder

bed fusion, *Additive Manufacturing* 32 (2020) 101080.
<https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101080>.

- [219] B. Zhu, X. Zhang, H. Zhang, J. Liang, H. Zang, H. Li, R. Wang, Design of compliant mechanisms using continuum topology optimization: A review, *Mechanism and Machine Theory* 143 (2020) 103622.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmachtheory.2019.103622>.
- [220] D. Lateş, M. Căşvean, S. Moica, Fabrication Methods of Compliant Mechanisms, *Procedia Engineering* 181 (2017) 221–225.
<https://doi.org/10.1016/j.proeng.2017.02.377>.
- [221] L.L. Howell, S.P. Magleby, B.M. Olsen (Eds.), *Handbook of compliant mechanisms*, Wiley, Chichester, 2013.
- [222] J. Achleitner, E. Wehrle, On material selection for topology optimized compliant mechanisms, *Mechanism and Machine Theory* 167 (2022) 104474.
<https://doi.org/10.1016/j.mechmachtheory.2021.104474>.
- [223] A. Kuball, O. Gross, B. Bochtler, R. Busch, Sulfur-bearing metallic glasses: A new family of bulk glass-forming alloys, *Scripta Materialia* 146 (2018) 73–76.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.11.011>.
- [224] J. Wegner, M. Frey, R. Busch, S. Kleszczynski, Additive manufacturing of a compliant mechanism using Zr-based bulk metallic glass, *Additive Manufacturing Letters* 39 (2021) 100019.
<https://doi.org/10.1016/j.addlet.2021.100019>.
- [225] L. Hitzler, N. Schoch, B. Heine, M. Merkel, W. Hall, A. Öchsner, Compressive behaviour of additively manufactured AlSi10Mg, *Mat.-wiss. u. Werkstofftech.* 49 (2018) 683–688. <https://doi.org/10.1002/mawe.201700239>.
- [226] Heraeus Additive Manufacturing GmbH, Heraeus Metal Powder Ti6Al4V - Data sheet, 2019.
https://www.heraeus.com/media/media/group/doc_group/products_1/additive_manufacturing/datasheets_en/Ti6Al4V.pdf.
- [227] EOS StainlessSteel 316L Data Sheet. http://www.e-manufacturing.it/downloads/EOS_StainlessSteel_316L.pdf (accessed 6 October 2021).
- [228] E.R. Homer, M.B. Harris, S.A. Zirbel, J.A. Kolodziejska, H. Kozachkov, B.P. Trease, J.-P.C. Borgonia, G.S. Agnes, L.L. Howell, D.C. Hofmann, New Methods for Developing and Manufacturing Compliant Mechanisms Utilizing Bulk Metallic Glass, *Adv. Eng. Mater.* 16 (2014) 850–856.
<https://doi.org/10.1002/adem.201300566>.
- [229] L.L. Howell, *Compliant mechanisms*, Wiley, New York, NY, 2001.
- [230] S. Shuib, Rosdi Yusoff, A.Y. Hassan, M.I.Z. Ridzwa, M.N.Mohd. Ibrahim, A Disposable Compliant-Forceps for HIV Patients, *J. of Medical Sciences* 7 (2007) 591–596. <https://doi.org/10.3923/jms.2007.591.596>.
- [231] N. Nishiyama, K. Amiya, A. Inoue, Bulk Metallic Glasses for Industrial Products, *Mater. Trans.* 45 (2004) 1245–1250.
<https://doi.org/10.2320/matertrans.45.1245>.

10 Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 1: a) Erlöse in Millionen US\$ für AM-Produkte und Serviceleistungen im Zeitraum von 1993 bis 2020 nach Wohlers 2021 [7]; b) Leichtbauoptimierung einer Dachhalterung des BMW i8 für die additive Fertigung mittels PBF-LB/M [8].	1
Abbildung 2: Schematische Darstellung einer kristallinen (a) und amorphen (b) Struktur auf atomarer Ebene. Die unterschiedlichen Farben repräsentieren dabei verschiedene Legierungselemente.	4
Abbildung 3: a) Schematisches Zeit-Temperatur-Umwandlungsdiagramm mit der Darstellung dreier unterschiedlicher Abkühlraten; b) Schematische Darstellung des Einflusses heterogener Keimbildung auf die GFA einer Legierung (2) im Vergleich zur Ausgangslegierung (1).	6
Abbildung 4: Schematische Darstellung essenzieller Anlagen- und Verfahrenskomponenten des PBF-LB/M-Verfahrens.	10
Abbildung 5: Schematische Darstellung a) der Laser-Material-Interaktion des PBF-LB/M-Prozesses in der Seitensansicht (x-z), b) der Schmelzbadgeometrie bei Verarbeitung im Conduction Mode (y-z), c) des Keyhole Mode (y-z).	15
Abbildung 6: Schematische Darstellung der Schmelzbadausprägung während des PBF-LB/M-Prozesses in der Draufsicht (x-y-Ebene) in Anlehnung an [89].	16
Abbildung 7: Schematische Darstellung der Schmelzbadströmung während des PBF-LB/M-Verfahrens. a) Darstellung der Marangoni-Strömung im Conduction Mode mit auswärts gerichteter Strömung bei $dy/dT < 0$. b) Darstellung der Marangoni-Strömung im Keyhole Mode mit einwärts gerichteter Strömung bei einem Oberflächenspannungsgradienten $dy/dT > 0$.	16
Abbildung 8: Auf die Umgebungstemperatur T_0 normierte Isothermenverläufe nach Rosenthal (Gleichung 16) in der x-y- (a) und der y-z-Ebene (b). Die positive Bewegungsrichtung des Lasers mit der Scangeschwindigkeit v ist durch einen roten Pfeil gekennzeichnet. Gestrichelte rote Linien kennzeichnen eine exemplarische Solidustemperatur T_m . Die maximale Schmelzbadbreite $2D$ ist durch $dy/d\xi = 0$ beschrieben. Die Fläche oberhalb der fiktiven Siedetemperatur T_B ist grau gekennzeichnet.	18
Abbildung 9: Dimensionsloser Isothermenverlauf nach Rosenthal in der y-z-Ebene in Abhängigkeit zum Abstand zur Oberfläche z' . Die Temperatur ist normiert auf eine exemplarische Schmelztemperatur T_m . Die Zeit ist normiert auf den Zeitpunkt der Abkühlung auf die Ausgangstemperatur T_0 .	19
Abbildung 10: Schematische Darstellung ausgewählter Prozessparameter des PBF-LB/M-Prozesses angelehnt an [109].	20
Abbildung 11: a) Schematische Darstellung prozesstechnischer Grenzen bei der Auslegung eines Prozessfensters in Bezug auf Linienenergiedichte in Anlehnung an [16]. b) Exemplarische Darstellung des Zusammenhangs zwischen relativer Dichte und eingebrachter Volumenenergiedichte.	21
Abbildung 12: a) Anzahl der Publikationen in Bezug auf AM allgemein sowie AM metallischer Gläser aus [126]. b) Anzahl der Publikationen bezüglich AM von BMGs aufgeschlüsselt nach Legierungssystemen von 2013 bis April 2021. Daten entnommen und Darstellung angelehnt an [127].	23
Abbildung 13: Spektrale Ausstrahlung eines Schwarzen Strahlers in Abhängigkeit zur Wellenlänge und zur Temperatur. In Anlehnung an [143].	27
Abbildung 14: a) EOS M100 aus [152]; b) Darstellung des Bauraums mit Darstellung der bauraumseitigen Elemente zur Gasführung, dem Pulverauftrag und der Bauplattform.	31
Abbildung 15: Versuchsanlage SLM Solutions 280 HL am Lehrstuhl Fertigungstechnik der Universität Duisburg-Essen.	32
Abbildung 16: a) CAD-Geometrie, Proben und Messaufbau zur Bestimmung der temperaturabhängigen spektralen Bandemissivitäten; b) PBF-LB/M-gefertigte Proben aus AMZ4; c) Versuchsaufbau zur induktiven Erwärmung der Proben unter Schutzgas.	33
Abbildung 17: Exemplarische Darstellung der Datenauswertung für die Bestimmung der temperaturabhängigen Bandemissivitäten $\varepsilon_{B,i}$ anhand eines Schwarzkörperabgleichs.	34
Abbildung 18: a) Bauraum der SLM 280 HL mit Markierungen möglicher Zugänge für die Pyrometeroptik; b) resultierende Einbausituation der Pyrometeroptik mit additiv gefertigtem Halter; c) geometrische Rahmenbedingungen der Einbausituation.	35
Abbildung 19: Exemplarische Darstellung der Messfeld-Vektor-Harmonisierung über Scanvektorlänge und -position bzw. die resultierende Repetitionszeit t_r .	35
Abbildung 20: a) Pyrometerrohdaten für K1 und K2 anhand einer Belichtung von Vit101 ohne Pulver. Laserleistung von 80 W und 800 mm/s. Ergänzend ist im oberen y-Achsentitel der Verfahrensweg des Lasers innerhalb des Zeitintervalls unter Vernachlässigung von Skywriting und Sprungzeiten angegeben. b) Schematische Darstellung der Scanstrategie und des Verfahrensweges in Bezug zum Messfleck.	36
Abbildung 21: a) Exemplarische Darstellung der Pyrometerrohdaten einer individuellen Schicht. b) Gemittelte Rohdaten des Messkanals K1; die resultierende Standardabweichung ist grau hinterlegt.	37
Abbildung 22: a) Exemplarische Darstellung der resultierenden Quotiententemperatur aus den einzelnen Kanaltemperaturen K1 und K2 unter der Annahme eines Emissionsgradverhältnisses von $\varepsilon_2/\varepsilon_1 = 1,012$. b) Darstellung der Einzelkanalkorrektur von K1 durch Annahme einer Bandemissivität von $\varepsilon_1 = 0,345$. Die Belichtung erfolgte mit 80 W und 800 mm/s bei einer Schichtdicke von 40 μm .	38
Abbildung 23: Messaufbau zur Bestimmung des Energieeinkopplungsgrads in der am Lehrstuhl Fertigungstechnik vorhandenen SLM 280 HL.	39

Abbildung 24: Schematische Darstellung der Messmethode und ausgewählter Messgrößen des Revolution Powder Analyzer ...	40
Abbildung 25: a) Bearbeitungsschritte der metallographischen Probenpräparation; b) schematische Darstellung eines Probekörpers mit abgebildeter Schnittebene.....	40
Abbildung 26: Lichtmikroskopische Aufnahmen der drei initialen Partikelgrößenverteilungen des untersuchten AMZ4 – $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{4,6}Nb_{1,5}$	43
Abbildung 27: a) Oberflächenfraktal und Lawinenwinkel der untersuchten Fraktionen. Die gestrichelte Linie repräsentiert die Grenzwerte zur prozesssicheren Fließfähigkeit nach Spierings [157]. b) Absolute und relative Packungsdichte der untersuchten AMZ4-Pulverderivate.....	44
Abbildung 28: a) Nominelle Gewichtskraft in Abhängigkeit zum Partikeldurchmesser $2R$ unter der Annahme sphärischer AMZ4-Pulverpartikel mit der Dichte $\rho = 6680 \text{ kg/m}^3$. b) Abschätzung der VdW-Kräfte zwischen zwei sphärischen Partikeln der Durchmesser $2R = 10 \text{ }\mu\text{m}$ und $2R = 45 \text{ }\mu\text{m}$ in Abhängigkeit zum interpartikulären Abstand r . Die schattierten Flächen stellen die Bandbreite der resultierenden Kraft in Bezug auf die angewendete Hamaker-Konstante von $A_{\text{min}} = 1 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ und $A_{\text{max}} = 45 \cdot 10^{-19} \text{ J}$ dar.....	45
Abbildung 29: a) Makroskopische Aufnahmen der Pulvermischungen aus AMZ4-G1 mit unterschiedlichen Zugaben von AMZ4-C2. b) Resultierende Verteilungssumme und -dichte von AMZ4-G1 + 20 % AMZ4-C2, im weiteren Verlauf als AMZ4-B1 geführt.....	46
Abbildung 30: a) Schematische Wirkungsweise von Fließhilfen. Die SiO_2 -Partikel lagern sich auf der Oberfläche der AMZ4-Trägerpartikel an und erhöhen den interpartikulären Abstand um den Durchmesser der SiO_2 -Partikel und reduzieren damit die VdW-Kräfte. b) Einfluss des Aerosil-Gehalts auf den mittels RPA gemessenen Lawinenwinkel αL bei AMZ4-C2 mit einer Partikelgrößenverteilung von 10 bis $45 \text{ }\mu\text{m}$. Daten aus [163].	47
Abbildung 31 a) Exemplarische Probenanordnung zur Parameterevaluation der Laserleistungen $P = 40 \text{ W}$ und $P = 50 \text{ W}$ für variierende Scangeschwindigkeiten; b) Längsschliff eines Dichtewürfels prozessiert mit einer Laserleistung von 50 W und einer Scangeschwindigkeit von 1600 mm/s . [164]	48
Abbildung 32: Einfluss ausgewählter Prozessparameter auf die relative Dichte von Dichtewürfeln prozessiert aus AMZ4-C1. a) Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und der Laserleistung bei konstanter Scangeschwindigkeit. b) Auswirkung der Scangeschwindigkeit auf die relative Dichte bei zunehmender Scangeschwindigkeit. Daten aus [164]. c) Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und dem Spurbabstand bei der Verarbeitung von AMZ4-C1.....	48
Abbildung 33: Darstellung der relativen Dichte ρ_{rel} in Abhängigkeit zur applizierten Volumen- bzw. Linienenergiedichte. Werte unter $E_{\text{vmin}} \sim 31.25 \text{ J/mm}^3$ führen zu LoF-Porosität. Die obere Grenze des Parameterbereichs E_{vmax} wird durch Prozessabbrüche definiert und liegt bei $\sim 50 \text{ J/mm}^3$	49
Abbildung 34: Relative Dichte des grobkörnigen Derivats AMZ4-G1 ($45\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$) und der Mischung AMZ4-B1 ($10\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$). Ein exemplarischer Vergleich der lichtmikroskopischen Aufnahmen ist für die Verarbeitung mit 60 W Laserleistung und einer Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s dargestellt.....	51
Abbildung 35: Vergleich der Schlibfbilder für AMZ4-G1 und -B1 hergestellt mit 60 W Laserleistung und einer Scangeschwindigkeit von 2000 mm/s	52
Abbildung 36: Einfluss des Sauerstoffgehalts auf relative Dichte bei der Verarbeitung von a) AMZ4-C2 ($2300 \text{ }\mu\text{g/g}$) und b) AMZ4-C3 ($1100 \text{ }\mu\text{g/g}$).....	52
Abbildung 37: Zusammenhang zwischen relativer Dichte und Volumenenergiedichte der untersuchten Partikelgrößenverteilungen a) $45\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$, b) $10\text{--}100 \text{ }\mu\text{m}$, c) $10\text{--}45 \text{ }\mu\text{m}$ mit $2292 \text{ }\mu\text{g/g}$ Sauerstoff und d) $10\text{--}45 \text{ }\mu\text{m}$ mit $600 \text{ }\mu\text{g/g}$ Sauerstoff. Die vertikalen Referenzlinien deuten den minimalen Energieeintrag E_{vmin} an, der zu einer relativen Dichte $> 99,5 \%$ (horizontale Referenzlinie) führt. Redundante x-Daten wurden gemittelt.	53
Abbildung 38: Einfluss der Partikelgröße D_{50} auf die erforderliche Volumenenergiedichte E_{vmin} zur Erzielung einer relativen Dichte ρ_{rel} über $99,5 \%$	54
Abbildung 39: Schematische Darstellung unterschiedlicher Packungsdichten und der daraus resultierenden realen Schichtdicke.	54
Abbildung 40: Dichtewürfel im Längsschliff der Pulverchargen AMZ4-G1 (a) und AMZ4-C4 (b) mit den aus den Schlibfbildern extrahierten Oberflächenprofilen der letzten Schicht (Schichtnummer 250) entlang der x-z-Ebene. Die nominelle Schichtdicke von $20 \text{ }\mu\text{m}$ ist durch horizontale Hilfslinien dargestellt.....	55
Abbildung 41: Röntgendiffraktogramme der untersuchten AMZ4-Ausgangspulver mit Daten aus [163]. Charakteristische Positionen und Intensitätsverhältnisse der kristallinen Reflexe von Zr_2Cu sind durch schwarze Linien gekennzeichnet.....	58
Abbildung 42: DSC-Signale der untersuchten Ausgangspulver in Abhängigkeit zu ihrer Partikelgröße gemessen mit einer Heizrate von $20 \text{ }^\circ\text{C/min}$. Für die Fraktion $10\text{--}45 \text{ }\mu\text{m}$ wurde exemplarisch AMZ4-C2 gewählt. Die Glasübergangstemperatur T_g und die Kristallisationstemperatur T_x sind durch Pfeile gekennzeichnet. Die Bestimmung der Kristallisationsenthalpie als Integral über dem Kristallisationsignal ist exemplarisch für AMZ4-G1 im vergrößerten Abschnitt dargestellt.	59
Abbildung 43: DSC-Ergebnisse der AMZ4-Pulverderivate in Abhängigkeit vom Sauerstoffgehalt. Daten gemessen mit einer Heizrate von 20 K/min . Die Daten sind zur Veranschaulichung mit einem y-Versatz aufgetragen.	61
Abbildung 44: a) Einfluss der Sauerstoffkontamination in den untersuchten Pulvern auf die Länge der SCL- ΔT_x ; b) Einfluss auf das GFA-Kriterium γ und die daraus abgeleitete kritische Abkühlrate R_c nach Lu in [30].....	63
Abbildung 45: a) XRD-Messungen ausgewählter Parametersätze und des amorphen Ausgangspulvers als Referenz. B) DSC-Diagramme im Vergleich zum amorphen Ausgangspulver. Daten gemessen mit der Heizrate 20 K/min , entnommen aus [179].	65

10. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 46: a) Detailansicht der DSC-Daten zu PBF-LB/M-prozessiertem AMZ4-C1 hergestellt mit einer Laserleistung von 40 W und variierender Scangeschwindigkeit. Daten gemessen mit der Heizrate 20 K/min, entnommen aus [179]. B) Einfluss der Volumenenergiedichte E_v auf den Wärmestrom der Sekundärkristallisation von PBF-LB/M-prozessiertem AMZ4-C1.	66
Abbildung 47: a) Kristallisationsenthalpie ΔH_x von PBF-LB/M-prozessierten Dichtewürfeln aus AMZ4-G1 in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte gegliedert nach der jeweiligen Laserleistung. Datenpunkte korrespondierend mit b) und c) sind symbolisch hervorgehoben. B) XRD-Messungen eines niedrigerenergetisch (blau) und höherenergetisch (rot) prozessierten Dichtewürfels aus AMZ4-G1. C) DSC-Messungen (Heizrate 60 K/min) der jeweiligen Proben. Daten und Abbildung aus [163].	67
Abbildung 48: Kristallisationsenthalpie ΔH_x der PBF-LB/M-prozessierten Dichtewürfel der applizierten Volumenenergiedichte gegliedert nach der jeweiligen Laserleistung von a) AMZ4-C2 mit 2292 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff und b) AMZ4-C4 mit 1100 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff. Daten gemessen mit 60 K/min und entnommen aus [163].	69
Abbildung 49: XRD-Diffraktogramme der PBF-LB/M-prozessierten Dichtewürfel für ausgewählte E_v -Stufen, gegliedert nach der jeweiligen Laserleistung von a) AMZ4-C2 mit 2292 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff und b) AMZ4-C4 mit 1100 $\mu\text{g/g}$ Sauerstoff. Daten aus [163].	70
Abbildung 50: a) Zusammenfassung der resultierenden Prozessfenster für eine amorphe und dichte Erstarrung der untersuchten AMZ4-Derivate, angelehnt an [163]; b) schematischer Zusammenhang der Laserleistung und Verfahrensgeschwindigkeit mit prozesstechnischen Defektursachen des PBF-LB/M und dem resultierenden Prozessfenster in Anlehnung an [16], adaptiert auf die Verarbeitung von BMGs.	71
Abbildung 51: Darstellung der untersuchten Probegeometrien und der resultierenden Biegebalken (geschliffen). Struktur A, B und C liegen an der Auflösungsgrenze und spiegeln damit unregelmäßige Porosität anstatt einer Honeycombstruktur wider. Abbildungen in Anlehnung an [184].	73
Abbildung 52: Querschliffe der HC-Biegebalken A–C aus AMZ4-C2. Die gestrichelten Linien kennzeichnen den Bereich der HCs.	74
Abbildung 53: Optische relative Dichte der Probekörper in Abhängigkeit von ihren Geometrien, hergestellt aus AMZ4-C1 (a) und AMZ4-C2 (b). Abbildungen in Anlehnung an [184].	74
Abbildung 54: Darstellung der gemittelten Spannungs-Dehnungs-Diagramme der Biegebalkenstrukturen A–E im Vergleich zur Referenz jeweils für AMZ4-C1 (1581 $\mu\text{g/g}$ O_2 -Gehalt) und AMZ4-C2 (2292 $\mu\text{g/g}$ O_2 -Gehalt). Daten aus [184].	75
Abbildung 55: Relative Dichte und Biegefestigkeit der untersuchten HC-Strukturen für AMZ4-C1 (a) und AMZ4-C2 (b).	76
Abbildung 56: a) Exemplarische Spannungs-Dehnungs-Kurven der untersuchten AMZ4-Derivate in Abhängigkeit zum Sauerstoffgehalt im Vergleich zu einer gegossenen Probe (Daten aus [53]). B) Resultierende Biegefestigkeit in Abhängigkeit zum Sauerstoffgehalt. Daten und Abbildungen aus [163].	77
Abbildung 57: HESXRD-Analysen von Biegebalken hergestellt aus den jeweiligen AMZ4-Pulverderivaten. Daten und Abbildung aus [163].	79
Abbildung 58: a) Exemplarische Probenanordnung und Schlibfbilder zur Untersuchung des Einflusses des Prozessgases. B) Ausgewählte Schlibfbilder hergestellt mit verschiedenen Laserleistungen und Prozessgasen.	81
Abbildung 59: Einfluss des Prozessgases auf die relative Dichte in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte untersucht an Pulvercharge AMZ4-C2.	81
Abbildung 60: Einfluss des Prozessgases auf die Kristallisationsenthalpie in Abhängigkeit zur applizierten Volumenenergiedichte untersucht an Pulvercharge AMZ4-C2.	82
Abbildung 61: Beugungsspektren der Dichtewürfel in Abhängigkeit vom verwendeten Prozessgas und von den verwendeten Prozessparametern. Übersetzt aus [194].	82
Abbildung 62: Einfluss des Prozessgases auf die Vickers-Härte in Abhängigkeit von der applizierten Volumenenergiedichte untersucht an Pulvercharge AMZ4-C2.	83
Abbildung 63: Einfluss des Prozessgases auf die Biegefestigkeit von Proben hergestellt aus AMZ4-C2 Pulver (2292 $\mu\text{g/g}$ O_2). ...	83
Abbildung 64: Schematische Darstellung des Wechselspiels von thermischer Historie im PBF-LB/M-Prozess und zweier schematischer Kristallisationsnasen von Legierungen unterschiedlicher GFA. Grüne und rote Kurven deuten auf die thermischen Zyklen während der Verarbeitung hin. Dabei stellt die rote Kurve einen Prozessablauf mit ungünstigem Energieeintrag und resultierender Kristallisation dar, während die grüne Kurve die amorphe Verarbeitung durch eine geeignete Parameterwahl andeutet.	85
Abbildung 65: Laser-Flash-Messung einer Probe mit amorphem Ausgangszustand (Messlauf 1) und der im Versuch kristallisierten AMZ4-Probe (Messlauf 2). Ergänzende Daten von Lindwall aus [196].	87
Abbildung 66: Thermische Diffusivität von AMZ4 (a) und Vit101 (b), ermittelt anhand von zwei Messläufen. Die thermische Diffusivität des amorphen Ausgangszustands ist mit Hilfe eines polynominalen Fits extrapoliert und gestrichelt dargestellt. Die Fitparameter sind im Anhang aufgelistet (Anhang - Tabelle 8).	89
Abbildung 67: a) Exemplarische Messdaten für die Temperaturmessungen in zwei Schichten bei der Verarbeitung von AMZ4 zur Bestimmung der kalorimetrischen Energieeinkopplung. Die Daten wurden ermittelt anhand des Prüfstands aus Abschnitt 4.3.2. Als Prozessparameter wurden die Laserleistung $P = 80$ W, die Scangeschwindigkeit $v = 1600$ mm/s und der Spurbstand $h = 70$ μm verwendet. B) Resultierende Energieeinkopplungsgrade für AMZ4 und Vit101 nach [83].	89

Abbildung 68: Vergleich der Rosenthal-Lösung unter Annahme der Stoffwerte τ und κ von AMZ4 bei 293 K und bei 1073 K. Links dargestellt ist der Zeit-Temperatur-Verlauf. Die Kurven unter der Verwendung der Stoffwerte bei Raumtemperatur mit Wärmeleitfähigkeit $k(293\text{K}) = 5,66 \text{ W/m K}$ und Wärmediffusivität $\tau(293 \text{ K}) = 2,67 \text{ mm}^2/\text{s}$ sind in blau dargestellt. Rot repräsentiert die Lösung mit $k(1073 \text{ K}) = 17,25 \text{ W/mK}$ und Wärmediffusivität $\tau(293 \text{ K}) = 6,67 \text{ mm}^2/\text{s}$. Die Berechnung erfolgte für zwei exemplarische Positionen, an der Oberfläche ($z = 0$) und $60 \mu\text{m}$ unterhalb der Oberfläche ($z = 60 \mu\text{m}$). Rechts ergänzend die jeweiligen x-y-Plots der Temperaturverteilung.....	90
Abbildung 69: Schematische Darstellung der iterativen Lösung der Rosenthal-Gleichung.....	91
Abbildung 70 a) Drei ausgewählte Einzelspurwände hergestellt aus AMZ4-C1 resultierend aus unterschiedlichen Prozessparametern und Leistungsdichten. b) Iterative Lösung des Rosenthal-Ansatzes für die ausgewählten Spuren.	92
Abbildung 71: Vergleich der gemessenen Schmelzbahnbreiten von AMZ4-C1-Wänden mit den mittels der Rosenthal-Lösung prognostizierten Werte in Abhängigkeit zur Linienenergiedichte. Die Laserleistung P betrug konstant 40 W . Als Absorption wurde der in Abschnitt 5.3.1.1 ermittelte Wert $0,32$ angenommen. Gestrichelte Linien geben die Schmelzbahnbreiten nach Rosenthal anhand der Stoffwerte bei 1073 K (HT) und bei Raumtemperatur (LT) an.	92
Abbildung 72: Darstellung der Zeit-Temperatur-Kurven von Vit101 nach Rosenthal bei einer Belichtung mit $P = 100 \text{ W}$, $v = 800 \text{ mm/s}$ und der Annahme einer Absorption von $\alpha_{\text{res}} = 0,315$ in unterschiedlichen Abständen (z) zur Oberfläche. b) Darstellung des Zeitintervalls Δt_x , in dem die Temperatur des betrachteten Punkts zwischen T_g und T_l liegt.	95
Abbildung 73: a) Maximale Abkühlrate R nach Rosenthal für AMZ4 in Abhängigkeit von den Prozessparametern. b) Das Zeitintervall Δt_x , in dem eine Kristallisation stattfinden kann, bestimmt nach dem iterativen Rosenthal-Ansatz für 40 W und 70 W über die Linienenergiedichte E_L für AMZ4. Ergänzend dazu die Kristallisationsenthalpie über die Linienenergiedichte E_L für AMZ4-C2 aus Abschnitt 5.1.4.3.	96
Abbildung 74: Darstellung der T-t-Diagramme bei aufeinanderfolgenden Scanpfaden (Scanvektorlänge $2,75 \text{ mm}$) prognostiziert mittels der Rosenthal-Gleichung. Dargestellt sind zwei unterschiedliche Parameterkombinationen mit nominell gleicher Energiedichte. Die Vektorlängenänderung von $\sim 2 \%$ pro Vektor wurde vernachlässigt.	97
Abbildung 75: Relative Dichte von Vit101-Dichtewürfeln (prozessiert an der SLM 280 HL) im Vergleich zu AMZ4-C1-Dichtewürfeln (EOS M100) über die normierte Energiedichte E_0^* . Der Parameterbereich zur dichten Verarbeitung von Vit101 ist grau hinterlegt. b) DSC-Ergebnisse aus [205]. Die Kristallisationsenthalpie einer amorphen Gussreferenz aus [148] ist als Punkt-Strich-Linie in grau ergänzt. Der Parameterbereich zur dichten Verarbeitung aus a) ist grau hinterlegt.	100
Abbildung 76: a) Exemplarische Darstellung der Rohdaten des Schwarzstrahlervergleichversuchs für $T = 992 \text{ K}$. b) Resultierende spektrale Emissionsgrade für K_1 und K_2 für Vit101 zusammen mit dem resultierenden Emissionsgradverhältnis.	101
Abbildung 77: Zeit-Temperatur-Diagramme von Einzelspurbelichtungen von Vit101 ermittelt mit $\varepsilon K_2 \varepsilon K_1 = 1,02$. Der Abstand zum Messfleck wird über die Scangeschwindigkeit und die Kanalzeit ermittelt. Dabei wird das Intensitätsmaximum als Nullpunkt verwendet. a) Einfluss der Laserleistung bei konstanter Scangeschwindigkeit $v = 1600 \text{ mm/s}$. b) Einfluss der Scangeschwindigkeit auf die Abkühlung bei konstanter Laserleistung $P = 160 \text{ W}$. Die Substratplattenvorheizung betrug 423 K	103
Abbildung 78: a) Abkühlraten von Einzelspuren in Abhängigkeit zur Leistung und Energiedichte im Vergleich zur Rosenthal-Lösung. b) Temperaturgradienten in Bezug auf die Distanz zwischen Laser und Messfleck über die Energiedichte. Zwei Parameterkombinationen mit nominell gleicher Energiedichte, aber unterschiedlichen Verfahrensgeschwindigkeiten sind durch vergrößerte Datenpunkte hervorgehoben.	103
Abbildung 79: Probengeometrie zur Untersuchung unterschiedlicher Scanvektorlängen. Die Probe wurde zentriert in den Messfleck positioniert. Ein Schlibbild des halbierten Probekörpers entlang der x-z-Ebene zeigt die einzelnen Stufen ab einer Scanvektorlänge von 5 mm	106
Abbildung 80: Lichtmikroskopie der Vit101-Stufenpyramide in der x-z- und y-z-Ebene. Entlang der Bauhöhe deuten je nach Scanvektorlänge unterschiedliche Grauwerte auf kristalline Phasen hin.	106
Abbildung 81: Strahlungstemperatur von Vit101 in Abhängigkeit zur Scanvektorlänge $10 \text{ mm} - 0,7 \text{ mm}$ (a-e) bei Verarbeitung des Probekörpers aus Abbildung 79; 10 mm (a) und $0,7 \text{ mm}$ sind ergänzend vergrößert dargestellt. Als Prozessparameter wurde eine Leistung von 80 W und eine Scangeschwindigkeit von 800 mm/s verwendet. ...	107
Abbildung 82: Einfluss der Scanvektorlänge auf ausgewählte Baseline-Charakteristika der Pyrometermessung: a) Dauer der Baseline, b) maximale Baselinetemperatur.....	108
Abbildung 83: Einfluss der Repetitionszeit Δt_r auf die Strahlungstemperatur einer Schicht bei der Verarbeitung von Vit101 mit 80 W und 800 mm/s bei einer Scanvektorlänge von $0,35 \text{ mm}$	109
Abbildung 84: Darstellung der Resilienz unter Biegebeanspruchung von kristallinem Ti6Al4V (Daten aus [221]), amorphem AMZ4-C5. Übersetzt aus [222].	112
Abbildung 85: a) Skizzenhafte Darstellung eines ‚Deltoid Q-type‘-CMs nach Howell [219,227]. b) Adaption auf einen Scherenmechanismus in Anlehnung an [228]. Übersetzt aus [222].	113
Abbildung 86: FEM-Simulation der Schergeometrie unter der Bedingung $2\gamma = 0$. Die Von-Mises-Spannung ist in Falschfarben dargestellt. Maximale Spannungen in den jeweiligen Gelenken sind indiziert. Daten und Abbildungen übersetzt aus [222].	113

10. Abbildungs- und Tabellenverzeichnis

Abbildung 87: a) Hergestellte Demonstrator-CMs aus AMZ4-C5 auf der Ti6Al4V-Substratplatte nach dem Bauprozess; b) Bauteile nach dem Drahterodieren; c) Schere im geöffneten Zustand; d) Schere im geschlossenen Zustand. Abbildungen aus [222].	114
Abbildung 88: Auswahl PBF-LB/M-prozessierter Bauteile und Demonstratoren aus AMZ4.	117
Abbildung 89: Darstellung eines perspektiven Supportkonzeptes für die Verarbeitung glasbildender Legierungen mit teilkristallinen Sollbruchstellen im Bauteil-Support Übergang.	119
Abbildung 91: Vergleich des DSC-Signals von AMZ4-C2 mit und ohne Aerosil (SiO ₂)	146

Tabellen

Tabelle 1: Übersicht ausgewählter glasbildender Legierungen mit ihren kritischen Durchmessern und Abkühlraten in Gussverfahren in Anlehnung an [24].	8
Tabelle 2: Absorptionswerte ausgewählter Materialien bei Raumtemperatur nach Bramson und Bajaj.	13
Tabelle 3: Nominelle chemische Zusammensetzung und physikalische Eigenschaften von AMZ4 und Vitreloy.	30
Tabelle 4: Übersicht der untersuchten Ausgangspulverderivate und ihrer charakteristischen Merkmale der Legierung AMZ4 (Zr _{59,3} Cu _{28,8} Al _{4,6} Nb _{1,5})	30
Tabelle 5: Zusammenfassung ausgewählter technischer Daten der verwendeten Versuchsanlagen.	32
Tabelle 6: Verwendete Prozessparameter und Rahmenbedingungen.	32
Tabelle 7: Einstellungen zur Pulveranalyse des Revolution Powder Analyzer.	40
Tabelle 8: Übersicht der untersuchten Partikelgrößenverteilungen der AMZ4-Derivate.	43
Tabelle 9: Charakteristische Kennwerte aus den DSC-Messungen bei einer Heizrate von 20 K/min der AMZ4-Pulverchargen in Abhängigkeit zu ihrer Partikelgröße. *Werte sind nicht näher spezifiziert.	60
Tabelle 10: Übersicht der Sauerstoffgehalte in den untersuchten AMZ4-Pulverderivaten.	61
Tabelle 11: Charakteristische Werte der untersuchten Ausgangspulver ermittelt aus den DSC-Signalen in Abbildung 43.	63
Tabelle 12: Parameterstudie zum Einfluss des Prozessgases auf die Verarbeitbarkeit von AMZ4-C2. Der Hatch und die Schichtdicke wurden konstant bei 0,04 mm und 0,02 mm belassen.	80
Tabelle 13: Ausgewählte Materialeigenschaften im PBF-LB/M-Prozess etablierter Legierungen im Vergleich zu AMZ4.	112

Anhang

A. Ergänzende Formeln

Schmelzbadbreite 2D Nach Rosenthal als Ableitung von Formel 16

$$\frac{\partial y}{\partial \xi} = 0 \Rightarrow 2D \approx \sqrt{\frac{8}{\pi e} \cdot \frac{\alpha \cdot P}{\rho \cdot C_p \cdot u \cdot (T_m - T_0)}} \quad \text{Formel 47}$$

Abkühlrate Nach Rosenthal als Ableitung von Formel 16

$$\frac{\partial T}{\partial t} = \left(1 + \frac{\xi}{\sqrt{\xi^2 + z^2}} + \frac{2\tau\xi}{v(\xi^2 + z^2)} \right) \cdot \left(\frac{\alpha P \cdot v^2}{4\pi\kappa\tau\sqrt{\xi^2 + z^2}} \right) \cdot e^{\left(-\frac{v(\xi + \sqrt{\xi^2 + z^2})}{2\tau} \right)} \quad \text{Für } y=0 \quad \text{Formel 48}$$

B. Ergänzende Tabellen

Anhang - Tabelle 1: Einstellungen – Nasstrennmaschine Struers Accutom 50

Parameter	Wert
Drehzahl (rpm)	3200
Vorschubgeschwindigkeit (mm/s)	0,010
Kühlwasser	an

Anhang - Tabelle 2: Einstellungen der Einbettpresse Buehler Simplimet 1000

Parameter	Wert
Probendurchmesser (mm)	30
Heizdauer (min)	6
Kühlzeit (min)	6
Druck (bar)	180
Temperatur (°C)	180

Anhang - Tabelle 3: Einstellungen der Schleif- und Polierautomaten

Parameter	Wert
Schleifen	
Kraft (lbs)	4
Drehzahl (rpm)	180
Zeit (min)	4
Polieren	
Kraft (N)	20
Drehzahl (rpm)	150
Zeit (min)	4

Anhang

Anhang - Tabelle 4: Übersicht der untersuchten Parametervariationen und die resultierende Volumenenergiedichte. Proben wurden mittels konstantem Hatch von 0,04 mm und einer Schichtdicke von 0,02 mm prozessiert. Parameterkombinationen die während der Studie von der Belichtung ausgeschlossen werden mussten sind rot hinterlegt. [166]

Volumenenergiedichte (J/mm ³)		Scangeschwindigkeit (mm/s)					
		1000	1200	1400	1600	1800	2000
Laserleistung (W)	30	37,50	31,25	26,79	23,44	20,83	18,75
	40	50,00	41,67	35,71	31,25	27,78	25,00
	50	62,5	52,1	44,64	39,06	34,72	31,25
	60				46,88	41,67	37,5

Anhang - Tabelle 5: Fitparameter der relativen Dichte von AMZ4 über die Volumenenergiedichte

	a	b	c
AMZ4-C1	100	326,1	0,83
AMZ4-B1	100	100	0,86
AMZ4-G1	100	100	0,8744

Anhang - Tabelle 6: Fitparameter für die Wärmeleitfähigkeit k für Vit101 und AMZ4 gemäß Formel 40.

	a	b	c
AMZ4	372,24	367,45	0,99996
Vit101	50,1	44,82	0,99962

Anhang - Tabelle 7: Fitparameter für die Wärmekapazität von AMZ4 und Vit101 aus [150].

	a' (J/(mol*K ²))	b' (J*K/mol)	c' J/(mol*K ²)	d' J/(mol*K ⁻³)
AMZ4	5,224*10 ⁻⁴	1,031*10 ⁷	0,00623	-6,047*10 ⁻⁷
Vit101	5,9616*10 ⁻³	7,8161*10 ⁶	-0,1549*10 ⁻³	6,9447*10 ⁻⁶

Anhang - Tabelle 8: Fitparameter der thermische Leitfähigkeit zu AMZ4 und Vit101 gemäß Formel 40.

	a	b	c
AMZ4	2,25	0,00711	3,1*10 ⁻⁶
Vit101	1,78	0,005	1,7*10 ⁻⁶

C. Ergänzende Abbildungen

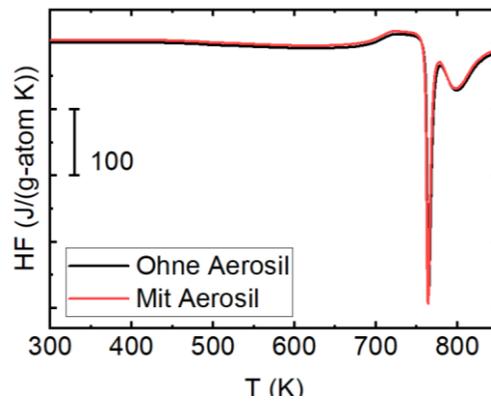
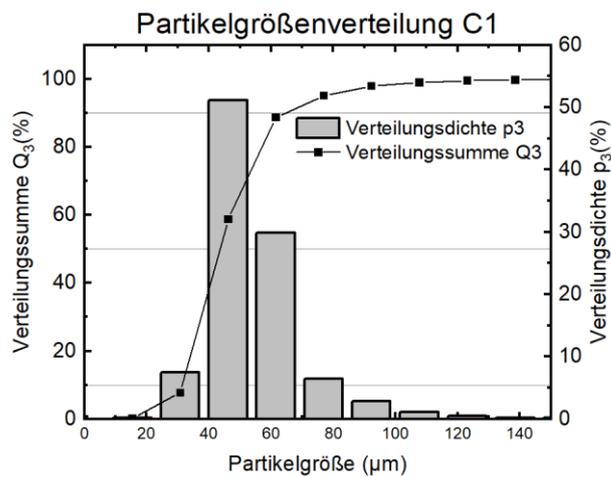
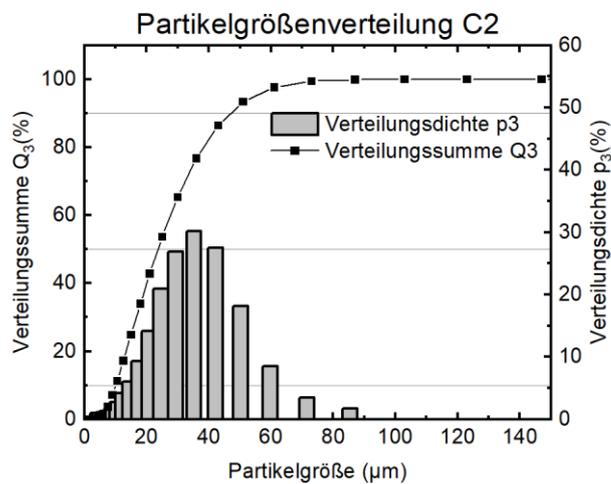


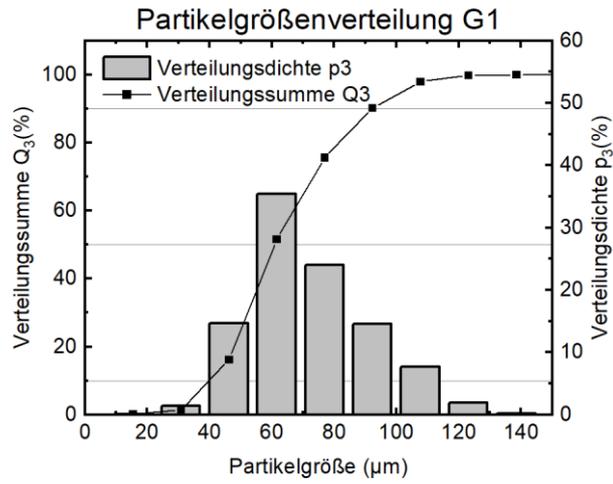
Abbildung 90: Vergleich des DSC-Signals von AMZ4-C2 mit und ohne Aerosil (SiO_2)



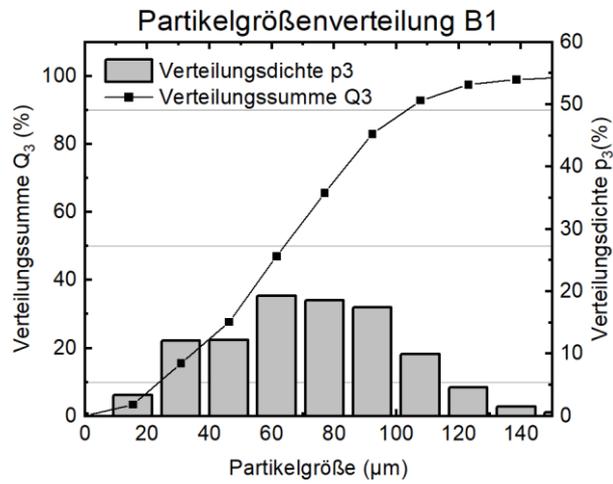
Anhang A: Verteilungssumme und Verteilungsdichte von AMZ4-C1



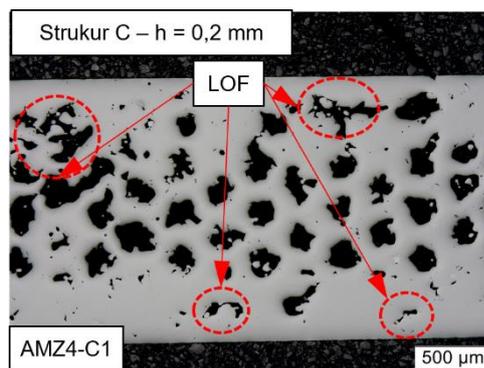
Anhang B Verteilungssumme und Verteilungsdichte von AMZ4-C2



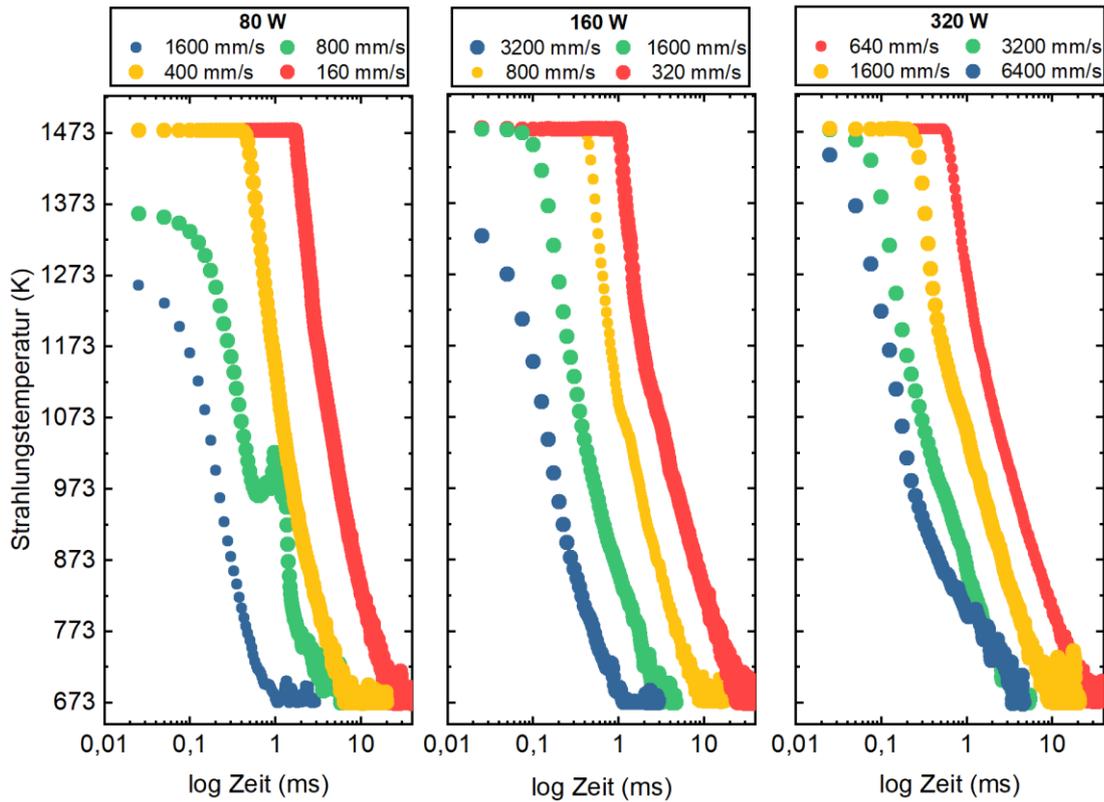
Anhang C: Verteilungssumme und Verteilungsdichte von AMZ4-G1



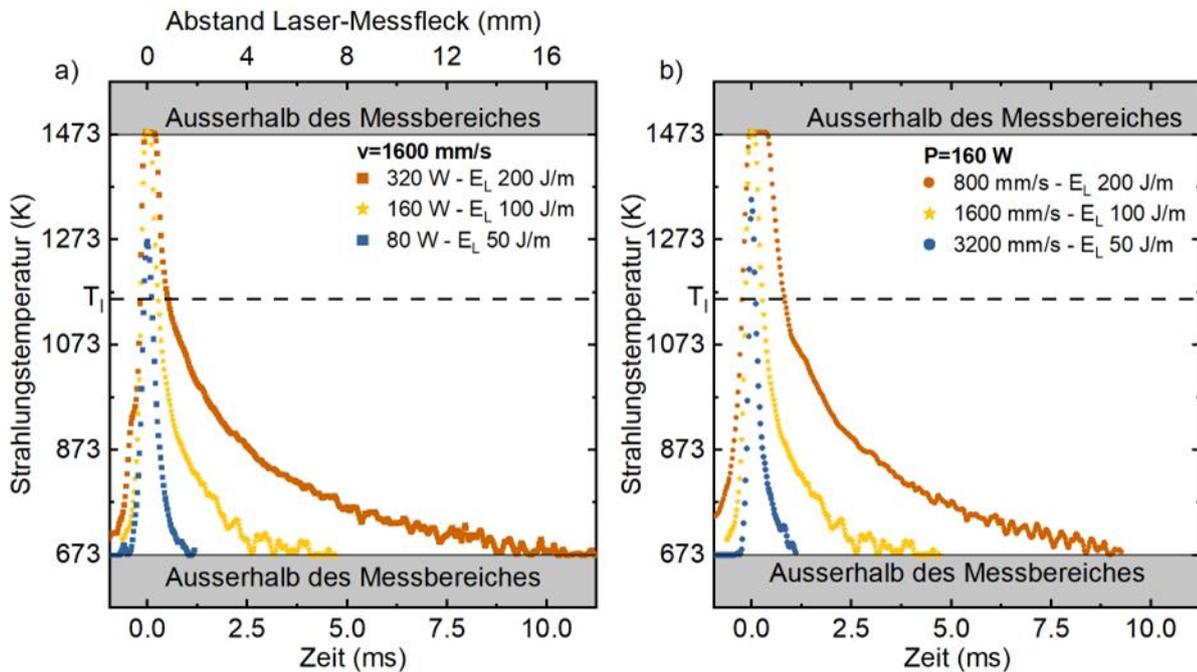
Anhang D: Verteilungssumme und Verteilungsdichte von AMZ4-B1



Anhang E: LOF-Fehlstellen von AMZ4-C1 Biegebalken der HC-Struktur C.



Anhang F: Strahlungstemperatur (K_2 mit $\epsilon_{K_2}=0,598$) von Einzelspurmessungen bei der Verarbeitung von Vit101.



Anhang G: Weg-Temperatur und Zeit-Temperatur Diagramme von Einzelspurbelichtungen von Vit101 ermittelt über die Einkanalmessungen (K_2 mit $\epsilon_{K_2}=0,598$). Der Abstand zum Messfleck wird über die Scangeschwindigkeit und Kanalzeit ermittelt. Dabei wird das Intensitätsmaximum als Nullpunkt verwendet. a) Einfluss der Laserleistung bei konstanter Scangeschwindigkeit $v=1600$ mm/s. b) Einfluss der Scangeschwindigkeit auf die Abkühlung bei konstanter Laserleistung $P=160$ W. Die Substratplattenvorheizung betrug 423 K.

D. Publikationsverzeichnis

- [P1] J. Wegner, S. Kleszczynski, S. Hechler, G. Witt, R. Busch, Parameter study about processing Zr-based bulk metallic glass with Laser beam melting, in: G. Witt (Ed.), Rapid.Tech - International Trade Show & Conference for Additive Manufacturing: Proceedings of the 15th Rapid.Tech Conference, Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG, München, 2017.
- [P2] J. Wegner, M. Frey, P. Stiglmaier, S. Kleszczynski, G. Witt, R. Busch, Mechanical properties of honeycomb structured zr-based bulk metallic glass specimens fabricated by laser powder bed fusion, SAJIE 30 (2019). <https://doi.org/10.7166/30-3-2265>.
- [P3] J. Wegner, A. Fehr, S. Platt, S. Kleszczynski, G. Witt, W. Tillmann, Diamond-impregnated 316L metal matrix composites fabricated by powder bed fusion with laser beam - Influences of the energy input on the microstructural properties, Diamond and Related Materials 109 (2020) 108040. <https://doi.org/10.1016/j.diamond.2020.108040>.
- [P4] W. Tillmann, A. Fehr, J. Wegner, D. Stangier, S. Kleszczynski, G. Witt, LPBF-M manufactured Zr-based bulk metallic glasses coated with magnetron sputtered ZrN films, Surface and Coatings Technology 386 (2020) 125463. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2020.125463>.
- [P5] M. Frey, J. Wegner, N. Neuber, B. Reiplinger, B. Bochtler, B. Adam, L. Ruschel, S.S. Riegler, H.-R. Jiang, S. Kleszczynski, G. Witt, R. Busch, Thermoplastic forming of additively manufactured Zr-based bulk metallic glass: A processing route for surface finishing of complex structures, Materials & Design 198 (2021) 109368. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109368>.
- [P6] J. Wegner, M. Frey, M. Piechotta, N. Neuber, B. Adam, S. Platt, L. Ruschel, N. Schnell, S.S. Riegler, H.-R. Jiang, G. Witt, R. Busch, S. Kleszczynski, Influence of powder characteristics on the structural and the mechanical properties of additively manufactured Zr-based bulk metallic glass, Materials & Design 209 (2021) 109976. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109976>.
- [P7] J. Wegner, M. Frey, R. Busch, S. Kleszczynski, Additive manufacturing of a compliant mechanism using Zr-based bulk metallic glass, Additive Manufacturing Letters 39 (2021) 100019. <https://doi.org/10.1016/j.addlet.2021.100019>.
- [P8] W. Tillmann, M. Ferreira, N. Schnell, J. Wegner, G. Witt, S. Kleszczynski, Investigations on processability and material characteristics of diamond-metal composites fabricated by laser powder bed fusion, EuroPM Proceedings (2021).
- [P9] J. Wegner, J.P. Best, N. Schnell, S. Kleszczynski, Structural deviations of bulk metallic glasses in downfacing surfaces fabricated via Laser Powder Bed Fusion, Procedia CIRP 111 (2022) 105–110. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2022.08.147>.
- [P10] E. Soares Barreto, M. Frey, J. Wegner, A. Jose, N. Neuber, R. Busch, S. Kleszczynski, L. Mädler, V. Uhlenwinkel, Properties of gas-atomized Cu-Ti-based metallic glass powders for additive manufacturing, Materials & Design 215 (2022) 110519. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110519>.
- [P11] Wegner, J., Martínez-Hincapié, R., Čolić, V., & Kleszczynski, S. (2023). Additively Manufactured Iron-Based Bulk Metallic Glass Composite Electrocatalysts: Effect of Microstructural States on the Oxygen Evolution Reaction Activity. Advanced Materials Interfaces, 2202499. <https://doi.org/10.1002/admi.202202499>

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/78650

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20230704-163131-5

Alle Rechte vorbehalten.