

Alternative Herstellung von Eisenpulver für die Additive Fertigung am Beispiel des pulverbettbasierten Schmelzens von Metallen

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

M. Sc. Andreas Walter
aus
Kustanai (Kasachstan)

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Gerd Witt
Prof. Dr.-Ing. Henning Zeidler

Tag der mündlichen Prüfung: 15.04.2024

Kurzfassung

Durch technologische Fortschritte hat sich in der metallischen additiven Fertigungsbranche das pulverbettbasierte PBF-LB/M-Verfahren zur Herstellung von komplexen und individuellen Bauteilen etabliert. Um die Potenziale dieser Technologie weiter auszuschöpfen, konzentrieren sich aktuelle Entwicklungen im Wesentlichen auf die Steigerung der Produktivität, Prozessstabilität und Kostenersparnis. Zusätzlich hat sich in den letzten Jahren der Bedarf an einer ressourcenschonenden und umweltverträglichen PBF-LB/M-Produktion verstärkt, welches die vorangehende Metallpulverherstellung und den damit verbundenen Rohstoffeinsatz einschließt. In diesem Zusammenhang stellt die Stahlindustrie mit ihren anfallenden Nebenprodukten als ressourcenschonende Rohstoffquelle zur Herstellung von Metallpulver für den PBF-LB/M-Prozess ein großes Potenzial dar. Daher befasst sich die vorliegende Arbeit mit der alternativen Herstellung von Eisenpulver aus anfallendem Eisenoxidpulver der Stahlindustrie für den PBF-LB/M-Prozess.

Im Rahmen der Arbeit wurde im ersten Schritt ein mehrstufiger Prozess im Labormaßstab entwickelt, um Eisenpulver aus dem anfallendem Eisenoxidpulver herzustellen. Dabei wurde das Eisenoxidpulver in einer temperierten Umgebung mit Wasserstoff zu Eisenpulver reduziert. Zuvor erfolgte eine gezielte Modifikation des Eisenoxidpulvers in Bezug auf die Partikelgrößenverteilung und -morphologie, um die Herstellung von möglichst sphärischem und fließfähigem Eisenpulver zu ermöglichen. Das erzeugte Eisenpulver erreichte durch die regelmäßige Partikelmorphologie einen durchschnittlichen Lawinenwinkel von $48,5^\circ$, wodurch eine ausreichende Fließeigenschaft für den Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess gewährleistet war.

In einem weiteren Schritt wurde die Verarbeitbarkeit des zuvor erzeugtem Eisenpulvers im PBF-LB/M-Prozess untersucht. Die Untersuchungsergebnisse zeigten, dass das Eisenpulver zu dichten Bauteilproben mit einer relativen Dichte von $> 99,50\%$ verarbeitet werden kann. Abschließend erfolgten mechanische und metallographische Untersuchungen von unbehandelten und wärmebehandelten PBF-LB/M-Zugproben aus dem erzeugten Eisenpulver. Aufgrund des hohen Eisengehaltes von $> 99,50\text{ wt.}\%$ und des geringeren Kohlenstoffgehaltes von $< 0,004\text{ wt.}\%$ wurde ein ferritisches, feinkörniges Gefüge mit einer Zugfestigkeit von 446 N/mm^2 und einer Bruchdehnung von $23,8\%$ direkt nach dem PBF-LB/M-Prozess erreicht. Mit einer Wärmebehandlung bei 940°C verringerte sich die Zugfestigkeit auf 391 N/mm^2 , während die Bruchdehnung auf $26,2\%$ anstieg.

Die vorliegende Arbeit verdeutlicht, dass Eisenpulver, welches aus anfallendem Eisenoxid der Stahlindustrie gewonnen wird, im PBF-LB/M-Prozess zu dichten Bauteilen verarbeitet werden kann. Dadurch wird die Möglichkeit eröffnet, natürliche Primärressourcen durch die Nutzung von anfallendem Eisenoxid zu schonen.

Abstract

Due to technological improvements, the powder bed-based PBF-LB/M process has become established in the metal additive manufacturing industry to produce complex and customized components. In order to further harness the potential of this technology, current developments primarily focus on increasing productivity, process stability and cost savings. Additionally, in recent years, there has been an increased demand for resource-efficient and environmentally friendly PBF-LB/M production, which also includes the preceding metal powder production and the required raw material.

In this context, the by-products of the steel industry serve as a resource-efficient source to produce metal powder for the PBF-LB/M process. Therefore, the present work focuses on the alternative production of iron powder from the by-product, namely iron oxide powder in the steel industry, for the PBF-LB/M process.

In this study, a multi-stage laboratory-scale process was developed to produce iron powder from iron oxide powder. In this process, iron oxide powder was chemically reduced to iron powder in a controlled environment using hydrogen. Prior to the chemical reduction, deliberate modifications were made to the iron oxide powder, focusing on particle size distribution and morphology, with the aim of enabling the production of spherical and flowable iron powder. The produced iron powder, characterized by its regular particle morphology, achieved an average avalanche angle of 48.5° , ensuring sufficient flowability for powder deposition in the PBF-LB/M process.

In a further step, the processability of the previously produced iron powder in the PBF-LB/M process was examined. The test results demonstrated that the iron powder can be used to create dense component samples with a relative density of $> 99.50\%$. Subsequently, mechanical and metallographic analyses were performed on untreated and heat-treated PBF-LB/M tensile specimens. Due to the high iron content of $> 99.50\text{ wt.}\%$ and low carbon content of $< 0.004\text{ wt.}\%$, a ferritic, fine-grained microstructure with a tensile strength of 446 N/mm^2 and an elongation at break of 23.8% was achieved directly after the PBF-LB/M process. With heat treatment at 940°C , the tensile strength decreased to 391 N/mm^2 , while the elongation at break increased to 26.2% .

The present study demonstrates that the produced iron powder from iron oxide in the steel industry can be processed into components in the PBF-LB/M process. In this way, the utilization of the resulting iron oxide can contribute to the conservation of natural primary resources.

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit bei thyssenkrupp Steel Europe AG, und es ist mir eine große Ehre, diese Gelegenheit zu nutzen, um meinen tiefen Dank und meine aufrichtige Anerkennung auszusprechen.

Zunächst möchte ich Prof. Dr. Ing. habil. Gerd Witt, dem Leiter des Lehrstuhls Fertigungstechnik der Universität Duisburg-Essen, für die Betreuung meiner Arbeit, die Unterstützung und die Begutachtung danken.

Ein großer Dank geht auch an die Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern des Lehrstuhls Fertigungstechnik der Universität Duisburg-Essen, die ich im Rahmen meiner Arbeit kennenlernen durfte. Insbesondere möchte ich mich bei Dr.-Ing. Stefan Kleszczynski für die fachkundige Unterstützung und motivierende Betreuung herzlichst bedanken.

Des Weiteren möchte ich Sebastian Platt und Dr.-Ing Jan Wagner für ihren fachlichen Austausch und ihre wertvolle Unterstützung bei der Versuchsdurchführung danken. Ihre technischen Kenntnisse und ihre Bereitschaft, mir zu helfen, haben meine Arbeit bereichert.

Darüber hinaus danke ich Herrn Prof. Dr.-Ing. Henning Zeidler für die Übernahme des Koreferats und die wertvollen Anmerkungen während des Promotionsverfahrens.

Ferner möchte ich mich bei Dr.-Ing. Lothar Patberg, seinerzeit noch Leiter des Innovationsbereichs der thyssenkrupp Steel Europe AG und Stephan Selle, damals noch Leiter des Teams Ideation & Validation ebenfalls bei thyssenkrupp Steel Europe AG für die Unterstützung und das mir entgegengebrachte Vertrauen während meiner Tätigkeit als Projektingenieur und der Bearbeitung dieser Arbeit bedanken. Darüber hinaus möchte ich allen anderen Mitarbeiterinnen und Mitarbeitern von thyssenkrupp Steel Europe danken, die in irgendeiner Weise zu dieser Arbeit beigetragen haben, sei es durch Diskussionen, Anregungen oder moralische Unterstützung.

Ein weiterer wichtiger Dank gilt meinen Kindern, meiner Ehefrau, meinen Eltern, meiner Schwester und meinen Freunden, die mich während der gesamten Zeit motiviert und unterstützt haben. Ihre bedingungslose Unterstützung, Geduld und Ermutigung waren unersetzlich und haben mir die nötige Kraft gegeben, um die Herausforderungen zu bewältigen. Ich danke euch von Herzen für eure Liebe, euer Verständnis und eure Ermutigung.

Vielen herzlichen Dank!

Inhaltsverzeichnis

Kurzfassung	III
Abstract	IV
Vorwort	V
Inhaltsverzeichnis	VII
Abkürzungsverzeichnis	X
Verzeichnis der Formelzeichen	XII
1 Einleitung	1
1.1 Motivation und Zielsetzung.....	3
1.2 Vorgehensweise.....	4
2 Stand der Forschung und Technik	6
2.1 Additive Fertigung	6
2.2 Pulverbettbasiertes Schmelzen von Metallen mittels Laserstrahl (PBF-LB/M).....	8
2.2.1 Verfahrensprinzip	8
2.2.2 Physikalische Zusammenhänge.....	9
2.2.3 Einflussgrößen	12
2.2.4 Fehlerarten	20
2.2.5 Verarbeitung von Eisenpulver	22
2.3 Herstellung von Eisenpulver.....	23
2.3.1 Überblick der Metallpulverherstellung	23
2.3.2 Inertgasverdüsung (GA).....	25
2.3.3 Wasserverdüsung (WA)	27
2.3.4 Chemische Reduktion (R)	29
2.3.5 Pulvermorphologie nach Herstellungsmethoden	39
2.4 Eisenoxidpulver bei der Stahlproduktion	41
2.4.1 Kaltwalzen.....	42
2.4.2 Beizen	42
2.4.3 Regeneration der Abbeize.....	45
3 Verwendete Pulverwerkstoffe, Versuchsanlagen und Methoden	48
3.1 Pulverwerkstoffe.....	48
3.1.1 Eisenoxidpulver als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Eisenpulver	48
3.1.2 Konventionell hergestelltes Eisenpulver.....	49
3.2 Versuchsanlagen	50
3.2.1 Laboranlagen zur Pulverherstellung.....	50

3.2.2	PBF-LB/M-Anlage.....	52
3.2.3	Wärmebehandlungsöfen	53
3.3	Partikel- und Materialcharakterisierung	54
3.3.1	Partikelgrößenverteilung.....	54
3.3.2	Spezifische Oberfläche.....	55
3.3.3	Reduktionsgrad	56
3.3.4	Fließeigenschaften	57
3.3.5	Schüttdichte.....	58
3.3.6	Bauteildichte	59
3.3.7	Mechanische Eigenschaften.....	61
3.3.8	Härteprüfung.....	62
3.3.9	Mikroskopische Analyse	63
3.3.10	Kristallstrukturanalyse	66
3.3.11	Chemische Analyse.....	66
4	Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxid mittels Wasserstoffreduktion.....	69
4.1	Charakterisierung des Eisenoxidpulvers	69
4.2	Vorüberlegungen von Verfahrensansätzen	72
4.3	Verfahren und Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver	76
4.3.1	Desagglomeration	77
4.3.2	Agglomeration	78
4.3.3	Trennung	81
4.3.4	Reduktion und Sinterung	83
4.3.5	Homogenisierung	85
4.4	Charakterisierung des Eisenpulvers	86
5	Verarbeitung von Eisenpulver mittels PBF-LB/M und Wärmebehandlung	94
5.1	Ermittlung geeigneter Prozessparameter	94
5.2	Probenherstellung zur Bestimmung von Bauteileigenschaften.....	107
5.3	Wärmebehandlung	109
6	Eigenschaften hergestellter Bauteile aus Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess.....	113
6.1	Dichte	113
6.2	Chemische Eigenschaften.....	116
6.3	Mikrostruktur und Gefüge	118
6.4	Mechanische Eigenschaften.....	122
6.4.1	Einfluss der Wärmebehandlung.....	125
6.4.2	Einfluss der Bauteildicke	128
6.4.3	Einfluss der Porosität.....	130

7	Schlussbetrachtung	136
7.1	Zusammenfassung.....	136
7.2	Ausblick.....	139
	Literaturverzeichnis	140
	Abbildungsverzeichnis	152
	Tabellenverzeichnis	156

Abkürzungsverzeichnis

Symbol	Bedeutung
3D	Dreidimensional
A	Anionisch
AB	Swedisch Aktiebolag für Aktiengesellschaft
AM	Additive Manufacturing
ASTM	American Society for Testing and Materials
BET	Brunauer, Emnet und Teller
CAD	Computer-Aided Design
CALPHAD	Calculation of Phase Diagrams
CEAP	Circular Economy Action Plan
CR	Chemical Reduction
DIN	Deutsches Institut für Normung
EFB	Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung
EN	Europäische Norm
GA	Gas Atomization
HP	High Purity
HV	Härteprüfverfahren nach Vickers
ICDD	International Centre for Diffraction Data
ICP-OES	Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry
ISO	International Organization for Standardization
K	Kationisch
LM	Lichtmikroskopie
LOF	Lack of Fusion
LRM	Laserrastermikroskopie
MK	Mischkristall
PBF-LB/M	Powder Bed Fusion of Metals Using Laser Beam
PREP	Plasma Rotating Electrode Process
QMP	Quebec Metal Powders
RDA	Röntgendiffraktometrie
REM	Rasterelektronenmikroskop
REP	Rotating Electrode Process
RPA	Revolution Powder Analyzer

US	United States
VDI	Verein Deutscher Ingenieure
WA	Water Atomization
wt. %	Weight Percent
XRD	Röntgendiffraktion
YAG	Yttrium, Aluminium und Granat

Verzeichnis der Formelzeichen

Lateinische Zeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
A	[–]	Absorptionsgrad einfallender Laserstrahlung
A	[%]	Bruchdehnung
A_{c1}	[°C]	Umwandlungstemperatur, bei der die Bildung von Austenit beim Erwärmen beginnt
A_{c2}	[°C]	Umwandlungstemperatur, bei der die Bildung von Austenit beim Erwärmen endet
A_g	[%]	Gleichmaßdehnung
b_0	[mm]	Ausgangsbreite
d	[mm]	Gemittelte Diagonale
d_l	[μm]	Laserstrahldurchmesser
d_s	[μm]	Schichthöhe bzw. eingestellte Nivellierhöhe
d_1	[μm]	Diagonale
d_2	[μm]	Diagonale
d_{10}	[μm]	Partikeldurchmesser für 10 % der Partikel
d_{50}	[μm]	Mittlerer Partikeldurchmesser
d_{90}	[μm]	Partikeldurchmesser für 90 % der Partikel
E	[$\frac{\text{kN}}{\text{mm}^2}$]	Elastizitätsmodul
E_V	[$\frac{\text{J}}{\text{mm}^3}$]	Volumenenergiedichte
E_{V_eff}	[$\frac{\text{J}}{\text{mm}^3}$]	Effektive Volumenenergiedichte
f	[m^2]	Flächenbedarf eines Gasmoleküls
G	[–]	Korngrößenkennzahl
HF	[–]	Hausner-Kennzahl
h_s	[μm]	Spurenabstand
L_0	[mm]	Ausgangslänge
m_p	[g]	Masse eines losen Pulverkollektivs
m_1	[g]	Masse der Pulverprobe an Luft
m_2	[g]	Masse der Pulverprobe in der Prüfflüssigkeit
N_M	[–]	Normalbedingungen nach DIN 1343

n	[–]	Anzahl der Pulverbeschichtung
P	[W]	Laserleistung
Q	[–]	Summenhäufigkeit
q	[–]	Häufigkeit
R	[–]	Reflektionsgrad einfallender Laserstrahlung
r	[–]	Mengenart einer Häufigkeitsverteilung
S_m	$\left[\frac{m^2}{g}\right]$	Massenspezifische Oberfläche
S_0	[mm]	Anfangsquerschnitt
T	[°C]	Temperatur
T	[–]	Transmissionsgrad einfallender Laserstrahlung
t_B	[μ s]	Belichtungszeit zwischen zwei Koordinatenpunkten
t_{eff}	[μ m]	Effektive Schichthöhe
t_{eff_max}	[μ m]	Maximale Schichthöhe
$t_{schrumpf}$	[μ m]	Schrumpfhöhe
V_A	[mm ³]	Gasvolumen
V_{Fl}	[mm ³]	Volumen der Prüflüssigkeit
V_H	[mm ³]	Volumen der inneren Partikelporosität
V_P	[mm ³]	Volumen des Pulvers
V_Z	[mm ³]	Volumen der Zwischenräume von Partikeln
v_S	$\left[\frac{mm}{s}\right]$	Scangeschwindigkeit
x	[mm]	X-Koordinaten
y	[mm]	Y-Koordinaten
z	[mm]	Z-Koordinaten

Griechische Zeichen

Symbol	Einheit	Bedeutung
α	[–]	Ferrit
α_P	[°]	Dynamischer Lawinenwinkel
γ	[–]	Austenit
Δd_{90-10}	[μ m]	Breite der Pulvergrößenverteilung zwischen 10 bis 90 % der Partikel

Δ_p	$[\mu\text{m}]$	Punktabstand zwischen zwei Koordinatenpunkten
ε	$[-]$	Hohlraumegrad
ρ	$[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Probendichte
ρ_b	$[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Schüttdichte
ρ_{Fl}	$[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Dichte der Prüflüssigkeit
ρ_f	$[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Gasdichte
ρ_s	$[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Feststoffdichte
ρ_t	$[\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}]$	Stampfdichte
φ	$[-]$	Formfaktor
Ψ_p	$[-]$	Oberflächenfraktalwert

1 Einleitung

Die Additive Fertigung (engl. Additive Manufacturing; AM), auch bekannt als 3D-Druck, ist eine Gruppe von Fertigungstechnologien, die in den letzten 15 Jahren eine rasante Entwicklung durchlaufen hat. Im Gegensatz zu den traditionellen Herstellungsverfahren, bei denen Material typischerweise durch Abtragung zu einem Bauteil entfernt wird, baut die Additive Fertigung Schicht für Schicht auf und ermöglicht es so, komplexe Formen direkt aus digitalen CAD-Modellen zu produzieren. Diese Technologie hat die Art und Weise, wie wir konstruieren und produzieren, grundlegend verändert und bietet unzählige Vorteile für die industrielle Fertigung [1]. Lange Zeit wurde das Potenzial der Additiven Fertigung überwiegend für den Prototypenbau zur Verkürzung der Entwicklungszeit genutzt. In jüngster Zeit jedoch kann ein zunehmender Übergang von der Prototypenfertigung zur Serienfertigung, insbesondere für Kleinserien, beobachtet werden [2]. Zudem ermöglicht die stetige Weiterentwicklung der Additiven Fertigung die Erschließung von neuen Anwendungsfeldern. Aus diesen Gründen verzeichnet die Additive Fertigung schon seit Jahren hohe Wachstumszahlen, die in Abbildung 1-1 dargestellt sind [3].

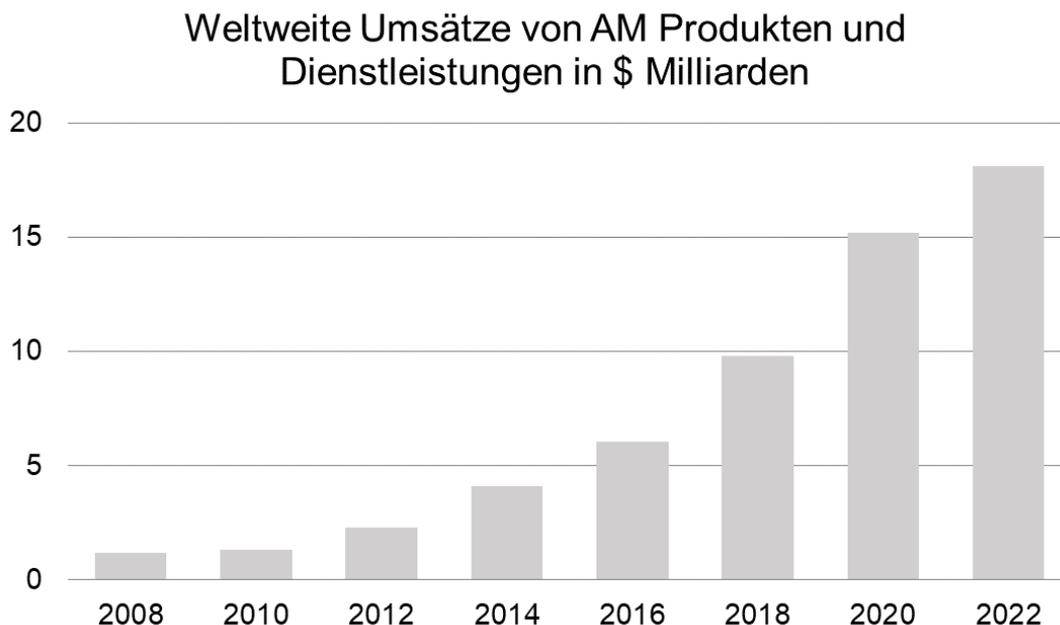


Abbildung 1-1: Weltweite Umsätze von AM-Produkten und Dienstleistungen nach [3]

Unter den metallischen additiven Fertigungsverfahren ist das pulverbettbasierte Schmelzen von Metallen mittels Laserstrahl (PBF-LB/M; engl. powder bed fusion of metals using laser beam) in der Branche sehr weit verbreitet [4, 5]. Das Grundprinzip des PBF-LB/M-Verfahrens wurde mit den Patenten von Carl et al. [6] und Meiners et al. [7, 8] in den späten 90er Jahren erstmalig der Öffentlichkeit präsentiert. Das PBF-LB/M-Verfahren hat sich seither zu einer weitverbreiteten Technologie in der metallischen AM-Branche etabliert.

Die aktuellen Entwicklungsaktivitäten konzentrieren sich im Wesentlichen auf die Erhöhung der Produktivität und Prozessstabilität von PBF-LB/M-Anlagen sowie die Wirtschaftlichkeit der gesamten additiven Prozesskette [4]. Dabei umfasst die additive Prozesskette die Pulverherstellung vor dem eigentlichen PBF-LB/M-Bauvorgang sowie sämtliche Nachbearbeitungsschritte nach dem Bauvorgang, wie beispielsweise die Wärmebehandlung oder die mechanische Bearbeitung [1].

Neben dem PBF-LB/M-Verfahren selbst, beeinflusst das verwendete Metallpulver die Kosten, die Prozessstabilität und schlussendlich die Bauteilqualität von additiv hergestellten Bauteilen. Für den PBF-LB/M-Prozess wird in der Regel sphärisches, dichtes Metallpulver mit hoher Fließeigenschaft verwendet, das oft aus der Inertgasverdüsung (engl. gas atomization; kurz GA) von erschmolzenem Metall stammt, da es den hohen Anforderungen an das Pulver gerecht wird [9]. Jedoch sind die hohen Kosten für das durch Inertgasverdüsung hergestellte Metallpulver im Vergleich zu klassischen Pulverherstellungsverfahren wie der Wasserverdüsung (engl. water atomization; kurz WA) aus flüssigem Metall oder der Reduktion von Metalloxiden (engl. chemical reduction; kurz CR) erheblich höher [10]. Um das Potenzial der PBF-LB/M-Technologie für weitere Anwendungsfelder ausschöpfen zu können, widmen sich sowohl die Industrie als auch die Forschung intensiv der Entwicklung kostengünstiger Pulverwerkstoffe. Dabei wurden wasserverdüstertes Eisenbasispulver und reduziertes Eisenschwammisenpulver hinsichtlich der Verarbeitungseigenschaften im PBF-LB/M-Prozess als kostenreduzierende Maßnahme umfangreich untersucht [11–15].

Ein weiterer Entwicklungsschwerpunkt im PBF-LB/M-Prozess besteht darin, ökologische Aspekte zu berücksichtigen, um die gesamte PBF-LB/M-Prozesskette in Bezug auf Ressourceneffizienz und CO₂-Emissionen zu optimieren. In einer kürzlich durchgeführten Studie des Vereins Deutscher Ingenieure (VDI) wurde der Ressourcenaufwand zwischen der additiven Fertigung mittels PBF-LB/M und der konventionellen Fertigung verglichen. Die Ergebnisse aus dem fachspezifischen Fallbeispiel zeigten, dass die Fertigung mittels PBF-LB/M mit einem höheren Ressourcenverbrauch verbunden ist, als es bei der konventionellen Fertigung der Fall wäre [5]. Daher besteht in erster Linie die Notwendigkeit, den Ressourcenverbrauch im gesamten PBF-LB/M-Prozess zu reduzieren und gleichzeitig den Anteil an verwendeten Primärressourcen zu minimieren. Die Verringerung des Einsatzes von Primärressourcen würde die Kreislaufwirtschaft im gesamten PBF-LB/M-Prozess fördern. Zur Stärkung der Kreislaufwirtschaft hat die europäische Kommission einen neuen Aktionsplan „Circular Economy Action Plan“ (CEAP) im Jahr 2020 veröffentlicht, mit der Forderung Nebenprodukte effektiver als Sekundärrohstoffe zu nutzen [16]. Daher ist anzunehmen, dass ressourcenschonende Pulverwerkstoffe für den PBF-LB/M-Prozess in Zukunft an Bedeutung zunehmen werden.

1.1 Motivation und Zielsetzung

In Zeiten zunehmender Forderungen nach ressourceneffizienten Prozessen auf gesellschaftlicher und politischer Ebene ist es daher notwendig, verstärkt Sekundärrohstoffe als Einsatzmaterial für die Pulverherstellung zu nutzen. Dies würde nicht nur die Verfügbarkeit von Rohstoffen verbessern, sondern auch zur Verringerung von Abfällen und zur Reduktion der Umweltbelastung beitragen. Daher ist es von entscheidender Bedeutung, in zukünftigen Metallpulverwerkstoffen den Einsatz von Sekundärrohstoffen zu erhöhen. Ein möglicher Ansatz könnte die Nutzung von Nebenprodukten der Stahlherstellung zur Herstellung von Metallpulver für die Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess sein. Prozessbedingt fallen bei der Stahlherstellung unterschiedliche Nebenprodukte in großen Mengen an, und bereits jetzt wird ein erheblicher Anteil dieser Nebenprodukte in verschiedenen Industrien als Rohstoff weiterverwendet. Das generelle Ziel besteht darin, diesen Anteil der Wiederverwendung von Nebenprodukten der Stahlindustrie in der Bauteilfertigung zu steigern, welches als Illustration in Abbildung 1-2 dargestellt ist.

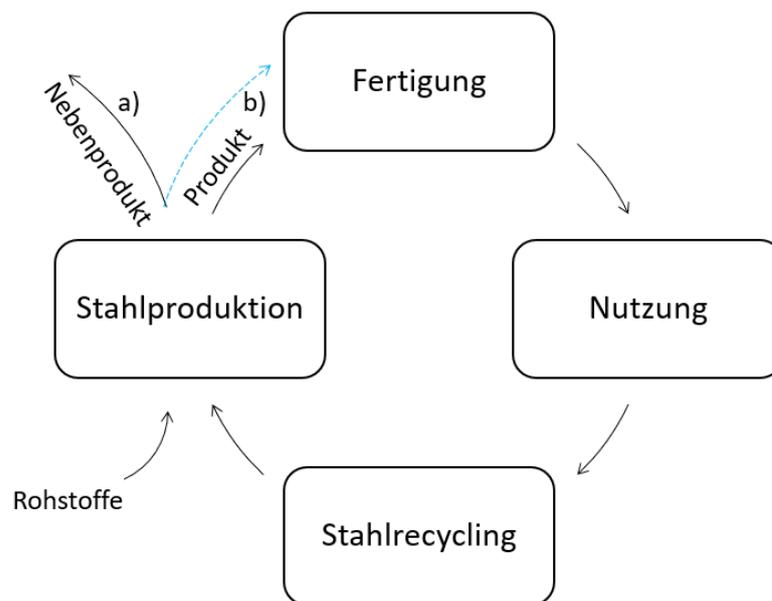


Abbildung 1-2: Stahlkreislauf mit a) Nebenprodukten ohne weitere Nutzung in der Bauteilfertigung
b) Weiterverwendung von Nebenprodukten in der Bauteilfertigung

Beispielsweise fällt in modernen Kaltwalzwerken, insbesondere bei der Regeneration von verbrauchtem Beizmedium auf Salzsäurebasis, Eisenoxidpulver als Nebenprodukt an. Dieses Eisenoxidpulver weist eine hohe Reinheit und feine Partikelgrößen auf. In Verbindung mit einem geeigneten Aufwertungsprozess bietet es das Potenzial einer ressourcenschonenden Pulveralternative im Sinne einer nachhaltigen Kreislaufwirtschaft. Mit einem kontinuierlichen Aufwertungsprozess ohne Prozessunterbrechungen können zudem wirtschaftliche Potenziale gehoben werden.

Daraus ergibt sich ein Forschungsdefizit, welches mit den folgenden Forschungsfragen definiert wird:

1. Wie kann die Herstellung von Eisenpulver aus anfallendem Eisenoxidpulver der Stahlindustrie erfolgen?
2. Wie sind die Pulvereigenschaften des erzeugten Eisenpulvers und lässt sich das erzeugte Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess zu dichten Bauteilen verarbeiten?
3. Welche Bauteileigenschaften können mit dem erzeugtem Eisenpulver im Vergleich zu inertgasverdüstem und wasserverdüstem Eisenpulver erzeugt werden?

Mit dem nachfolgenden Abschnitt wird die Vorgehensweise der Arbeit zur Beantwortung der formulierten Forschungsfragen beschrieben.

1.2 Vorgehensweise

Die vorliegende Arbeit gliedert sich insgesamt in 7 Kapitel, die in Abbildung 1-3 strukturiert dargestellt wird.

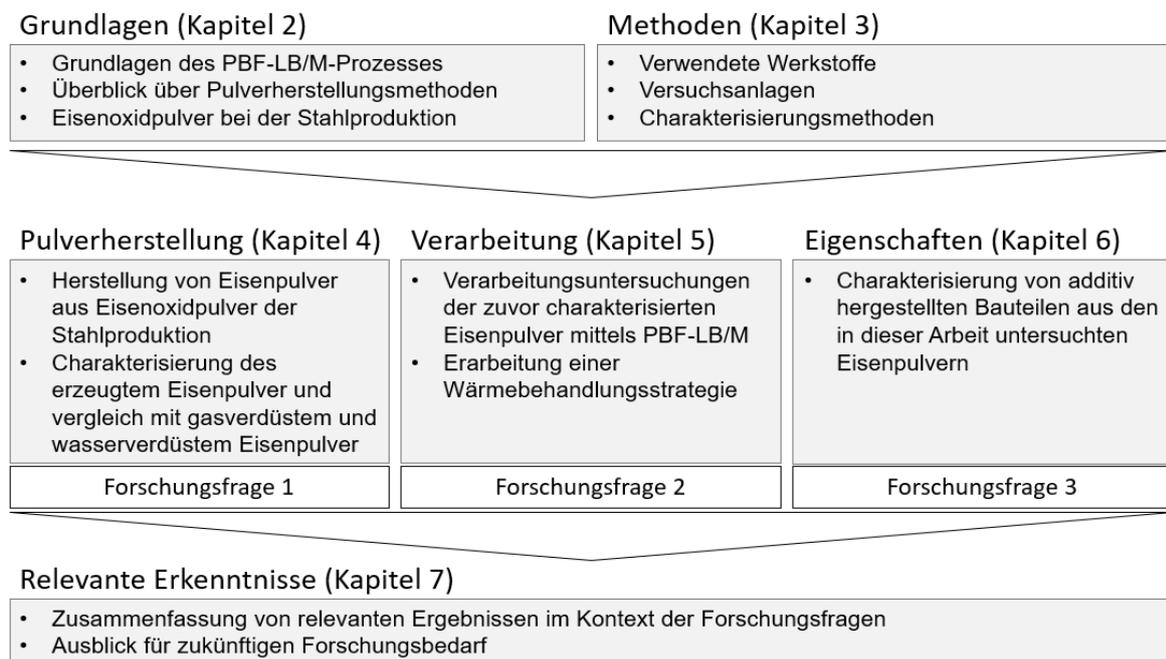


Abbildung 1-3: Aufbau der Arbeit

Zunächst werden in Kapitel 2 die benötigten Grundlagen für diese Arbeit vorgestellt. Dazu gehört der Einblick in den PBF-LB/M-Prozess, die metallische Pulverherstellung, sowie die Entstehung des Nebenprodukts Eisenoxidpulver bei der Stahlproduktion. Mit dem Verständnis des PBF-LB/M-Prozesses können Anforderungen an das zu erzeugende Metallpulver abgeleitet werden und zu Interpretationszwecken der Verarbeitungsergebnisse genutzt werden. Zudem werden die Potenziale und Restriktionen durch die Verfahrensbeschreibung der Inertgasverdüstung und der

klassischen Wasserverdüstung aufgezeigt. Mit dem abschließenden Unterkapitel wird die Entstehung von Eisenoxidpulver während der Stahlproduktion erläutert.

Nach dem geschaffenen Stand der Technik werden im Kapitel 3 die verwendeten Werkstoffe, Versuchsanlagen und Charakterisierungsmethoden für die Pulvererzeugung, Pulvercharakterisierung, Verarbeitungsuntersuchungen, Wärmebehandlung und der abschließenden Materialbestimmung von additiv erzeugten Proben vorgestellt.

Zur Beantwortung der Forschungsfrage 1 werden die Charakterisierungsergebnisse des Eisenoxidpulvers zuerst in Kapitel 4 dargestellt. Anschließend werden konzeptionelle Vorüberlegungen eines potenziellen Verfahrens zur Eisenpulverherstellung aus Eisenoxidpulver getroffen, die auf einer zuvor durchgeführten Literaturrecherche von relevanten Arbeiten basieren. Das im Rahmen der Arbeit entwickelte Aufwertungsverfahren zur Erzeugung des Eisenpulvers aus Eisenoxid wird erläutert und die damit erzeugten Eisenpulver charakterisiert.

Im Kapitel 5 steht die Forschungsfrage 2 im Fokus. Mit dem erzeugten Eisenpulver werden Verarbeitungsuntersuchungen im PBF-LB/M-Prozess durchgeführt, um geeignete Prozessparameter zur Herstellung von hohen Bauteildichten aus dem Eisenpulver bestimmen zu können. Mit den ermittelten Prozessparametern werden Proben für die Bauteilcharakterisierung und Wärmebehandlung erzeugt. Für die durchzuführende Wärmebehandlung von ausgewählten Bauteilproben wird eine Wärmebehandlungsstrategie abschließend beschrieben.

Im 6. Kapitel dieser Arbeit wird die 3. Forschungsfrage im Detail behandelt. Der Fokus liegt hierbei auf den Ergebnissen der Bauteilcharakterisierung, welche mittels von unterschiedlichen Eisenpulvern im PBF-LB/M-Prozess hergestellt wurden. Neben dem in dieser Studie selbst erzeugten Eisenpulver werden auch Bauteile charakterisiert, die aus inertgasverdüstem und wasserverdüstem Eisenpulver additiv hergestellt wurden. Auf Basis der Untersuchungsergebnisse kann abschließend ausgehend von den Auswirkungen der verschiedenen Eisenpulver auf die Eigenschaften geschlossen werden.

Im 7. Kapitel werden die Ergebnisse im Kontext der Forschungsfragen zusammengefasst und kritisch in Bezug auf den Mehrwert im Forschungsfeld diskutiert. Im weiteren Verlauf des Kapitels wird ein Ausblick auf zukünftige Forschungsarbeiten gegeben. Dabei wird aufgezeigt, welche Aspekte der vorliegenden Arbeit weiterführende Untersuchungen erfordern oder welche neuen Fragestellungen sich aus den gewonnenen Erkenntnissen ergeben haben.

2 Stand der Forschung und Technik

In diesem Kapitel wird zu Beginn eine kurze Einführung in die additive Fertigung gegeben, gefolgt von einer umfassenden Beschreibung des PBF-LB/M-Verfahrens. Zusätzlich werden relevante Metallpulverherstellungsverfahren übersichtlich dargestellt und abschließend wird die Entstehung von Eisenoxidpulver bei der Stahlproduktion behandelt.

2.1 Additive Fertigung

Die Additive Fertigung hat sich seit der Veröffentlichung der US-Patentschrift US4575330A von Charles W. Hull [17], worin ein neuartiges Fertigungsverfahren zur Herstellung von Objekten direkt aus einem dreidimensionalen (3D) Computermodell beschrieben wird, stetig zu einem alternativen Fertigungsverfahren sowohl im industriellen als auch im privaten Umfeld entwickelt. Die jährlich hohen Wachstumszahlen von ca. 26 % seit Beginn der Datenerhebung bis 2020 verdeutlichen das wachsende Interesse an der Technologie [3].

In der Richtlinie VDI 3405 [18] und der Norm DIN EN ISO 52900 [19] wird die Additive Fertigung als ein Verfahren zur Herstellung dreidimensionaler Objekte (Werkstücke) durch schichtweises Auftragen von Material definiert. Dabei wird in einem automatisierten Prozess direkt aus einem 3D-CAD-Modell ein physisches Objekt generiert. Bei subtraktiven Fertigungsverfahren, z.B. Fräsen oder Drehen, werden dagegen Schichten eines vorgegebenen Materialblocks abgetragen [20].

In den Anfängen fand die Additive Fertigung im Prototypenbau (Rapid Prototyping) ihren Haupteinsatzbereich. Mit der kontinuierlichen Weiterentwicklung, insbesondere bei der Anlagen- und Prozesstechnik, sowie im Bereich der Werkstoffe, hat es sich auch zunehmend als Produktionstechnologie für Endbauteile entwickelt. Dabei können die Endbauteile auch Werkzeuge (Rapid Tooling) darstellen, welche für die Herstellung von Endbauteilen (Rapid Manufacturing) genutzt werden. Zusammenfassend sind die Anwendungsbereiche der additiven Fertigungsverfahren in der folgenden Abbildung 2-1 klassifiziert.

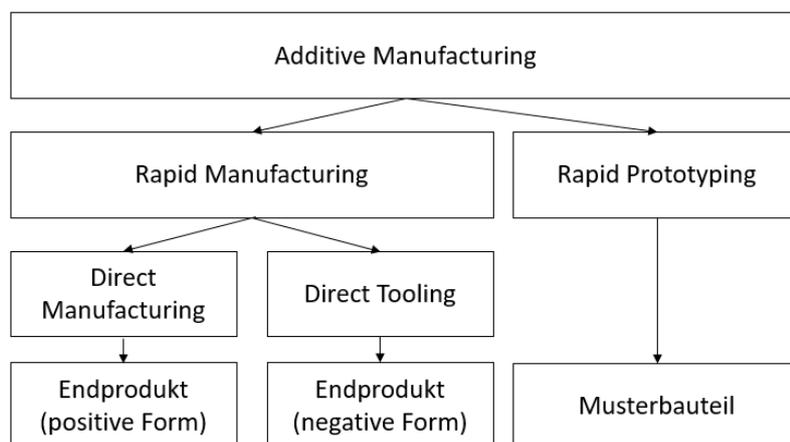


Abbildung 2-1: Einteilung der Additiven Fertigung nach Anwendungsbereichen nach [1, 21]

Die Additive Fertigung lässt sich, aufgrund der Vielzahl an unterschiedlichen Verfahrensprinzipien, nicht eindeutig in einer der bekannten Hauptfertigungsverfahren nach DIN 8580 [20] einordnen. Daher hat sich im Forschungsumfeld und in der Industrie eine Einteilung der Verfahren nach dem Ausgangsstoff etabliert. Das Ausgangsmaterial kann im festen, flüssigen oder gasförmigen Zustand vorliegen und die Phasenumwandlung durch unterschiedliche physikalische Wirkmechanismen aktiviert werden [1, 22]. Eine anerkannte Einteilung der additiven Fertigungsverfahren wird in der Norm DIN EN ISO/ASTM 52900 mit Hilfe von sieben Prozesskategorien definiert, die in Abbildung 2-2 im Überblick dargestellt sind [19].

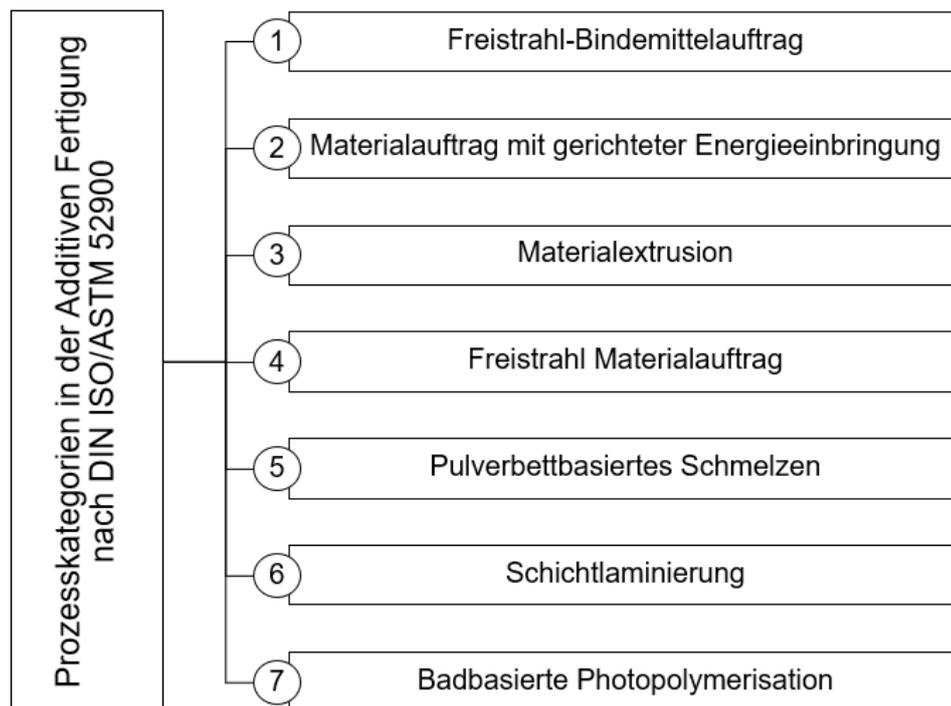


Abbildung 2-2: Prozesskategorien der Additiven Fertigung nach DIN EN ISO/ASTM 52900 [19]

Der Fokus der vorliegenden Arbeit behandelt die Verarbeitung eines neuen Metallpulvers im PBF-LB/M-Prozess (siehe Kapitel 1.1), der nach DIN ISO/ASTM 52900 der Prozesskategorie 5 dem pulverbettbasierten Schmelzen zugeordnet wird. Demzufolge wird im nachfolgenden Unterkapitel 2.2 der PBF-LB/M-Prozess näher beleuchtet.

Die Beschreibung weiterer Additiver Fertigungsverfahren mit den verfahrenstypischen Merkmalen, sowie eine detaillierte Prozessbeschreibung von der Datenvorbereitung über den Bauprozess bis zur Nachbearbeitung sind aufgrund des gelegten Schwerpunkts nicht Bestandteile dieser Arbeit. Detaillierte Erläuterungen können in der Literatur [18, 19] und [1] eingesehen werden.

2.2 Pulverbettbasiertes Schmelzen von Metallen mittels Laserstrahl (PBF-LB/M)

In diesem Kapitel wird der grundlegende Anlagenaufbau sowie das Verfahrensprinzip des PBF-LB/M-Prozesses erläutert. Im Anschluss werden die Prozessparameter und Einflussfaktoren des PBF-LB/M-Prozesses sowie die Wechselwirkungsmechanismen zwischen dem einfallenden Laserstrahl und dem Metallpulver diskutiert. Abschließend werden die Defektarten vorgestellt, die für die vorliegende Arbeit von Bedeutung sind.

2.2.1 Verfahrensprinzip

Das PBF-LB/M ist ein additives pulverbettbasiertes Fertigungsverfahren, bei dem ein fokussierter Laserstrahl metallisches Pulver lokal aufschmilzt und dieser anschließend mit dem darunter- und/oder nebenliegenden Massivmaterial zu einem Verbund erstarrt [18]. Prozessbedingt unterliegt der Erstarrungsprozess einer sehr hohen Abkühlgeschwindigkeit, aufgrund des Verhältnisses zwischen bereits erstarrter Verbundmasse und der Schmelzbadmasse.

Zum besseren Verständnis der nachfolgenden Verfahrensbeschreibung ist in Abbildung 2-3 eine schematische Darstellung einer beispielhaften PBF-LB/M visualisiert. Zwar können sich die Anlagen nach Hersteller in ihrer Bauart (Bauraum, Schutzgasführung, Laserleistung usw.) unterscheiden, jedoch sind die wesentlichen Funktionen identisch.

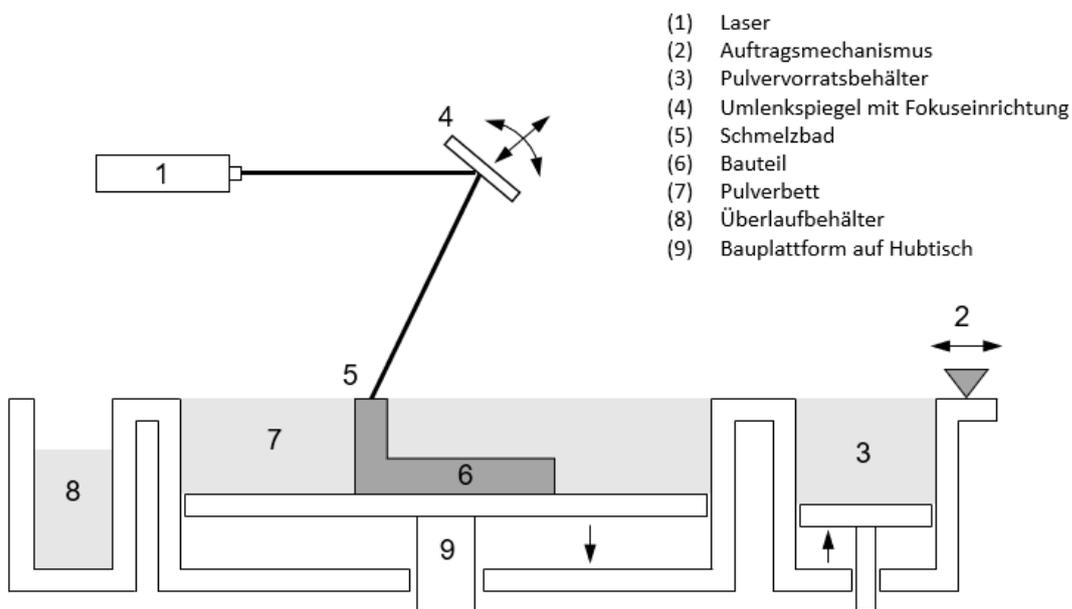


Abbildung 2-3: Prinzip des PBF-LB/M-Verfahrens nach [18, 23]

Der Prozess beginnt mit dem Auftrag einer homogenen Pulverschicht definierter Höhe auf eine beheizbare Bauplattform (9) mit Hilfe eines Auftragsmechanismus (2). Die Schichthöhe wird vorher durch das Zerlegen eines vorliegenden 3D-CAD-Modells mit einer speziellen Software bestimmt. Als Pulvermaterial haben sich

viele metallische Werkstoffe etabliert. Pulverwerkstoffe aus Stahl- und Aluminiumlegierungen, sowie Titan- und Cobalt-Nickel-Legierungen werden gegenwärtig am häufigsten im PBF-LB/M-Prozess zu Bauteilen verarbeitet [24]. Außerdem zielen viele Forschungsvorhaben aktuell darauf ab, weitere vorhandene Werkstofflegierungen aus der konventionellen Fertigung für das PBF-LB/M zu qualifizieren und darüber hinaus spezifische Werkstofflegierungen für das PBF-LB/M zu entwickeln, um die Verfahrensvorteile nutzen zu können, die durch konventionelle Technologien nicht abbildbar sind [25].

Im zweiten Schritt werden die vorher in der Software definierten Scanvektoren der jeweiligen Schicht mit dem Laser abgefahren. Die Bewegung des Laserstrahls bewirkt eine Auf- und Verschmelzung des Pulvermaterials zu einem Verbund der jeweiligen Schicht mit dem umliegenden und bereits verfestigten Material. Das nicht belichtete Pulvermaterial verbleibt lose im Bauraum. Die Bewegung des Laserstrahls wird mit hochdynamischen Spiegeln gesteuert, die oberhalb des Bauraums platziert sind.

Im dritten Schritt wird die Bauplattform (3) um eine Schichthöhe abgesenkt und eine neue Pulverschicht auf das verfestigte Verbundmaterial und das lose Pulver aufgetragen. Die weiteren Schritte wiederholen sich schichtweise bis zur letzten Schicht des Modells, sodass ein fertiges Bauteil als fester Verbund vorliegt, welches vom losen Pulver umgeben ist. Danach wird das nicht erschmolzene Pulver vom Bauteil entfernt und kann nach einem Siebdurchlauf wiederverwendet werden. Durch den Siebschritt werden größere Fremdpartikel oder Schweißspritzer vom restlichen Pulver getrennt. [1, 7, 22]. Das schichtweise aufgebaute Bauteil wird mit der verbundenen Bauplattform aus der Anlage entnommen. Anschließend wird das fertige Bauteil mechanisch von der Bauplattform und Supportstruktur getrennt. Die Supportstruktur ist eine Hilfsgeometrie, die im Wesentlichen von der Bauteilgeometrie und der Lage des Bauteils im Bauraum, sowie der Prozessparameter abhängig ist. Die Hauptfunktionen einer Supportstruktur besteht darin das Bauteil zu fixieren und Bauteil-Überhänge zu stützen, sowie entstehende Wärme während des Prozesses abzuführen [26].

Abhängig von den Bauteilanforderungen sind nachgelagerte Nachbearbeitungsschritte, wie beispielweise Strahlen zur Verbesserung der Oberflächenqualität oder eine Wärmebehandlung zur gezielten Beeinflussung der mechanischen Bauteileigenschaften, zwingend notwendig [7].

2.2.2 Physikalische Zusammenhänge

Nach der vorherigen Einführung zum Verfahrensprinzip des PBF-LB/M-Prozesses werden im folgenden Abschnitt die grundlegenden physikalischen Wechselwirkungen zwischen dem Laserstrahl und der metallischen Pulverschicht während des PBF-LB/M-Prozesses vorgestellt, die als Basis zur Erläuterung der wesentlichen Einflussgrößen und späteren Ergebnisinterpretation dienen soll.

Für das Aufschmelzen einer metallischen Pulverschicht muss eine ausreichende Energiemenge in sehr kurzer Zeit vom Laserstrahl eingebracht werden. Im Wesentlichen ist die notwendige Laserleistung für das Aufschmelzen vom Absorptionsgrad der Pulverschicht abhängig. Der Absorptionsgrad A ist ein Maß für die pro Zeiteinheit absorbierte Laserleistung einer Oberfläche und ergibt sich somit aus der Differenz der eingekoppelten Laserleistung und des reflektierenden Anteils R [7]. Da der transmittierte Anteil T beim PBF-LB/M-Prozess sehr gering ausfällt, kann dieser vernachlässigt werden [27]. In der Regel ist der Laserstrahldurchmesser größer als die einzelnen Partikel im Pulverbett, was eine Mehrfachreflexion des Laserstrahls in den Zwischenräumen bewirkt. Im Vergleich zum Festkörper kann daher eine größere Laserleistung im Pulverbett absorbiert werden [7, 28]. Beispielsweise liegt der Absorptionsgrad im Eisen-Pulverbett bei 0,64 und vergleichsweise wird nur 0,36 von einem Eisen-Festkörper absorbiert [29]. Der Absorptions- und Reflektionsgrad wird von der Wellenlänge, der Polarisation und dem Einfallswinkel des Lasers, sowie der chemischen und physikalischen Eigenschaft des Pulvers beeinflusst [30–32]. Zu berücksichtigen ist auch die Temperatur, die ebenfalls einen Einfluss auf die Absorptionseigenschaften aufweist [30, 33].

In der Regel werden in kommerziellen PBF-LB/M-Anlagen Festkörperlaser als Laserquelle, aufgrund einer geringeren Wellenlänge, verwendet. Ein Nd:YAG-Festkörperlaser emittiert eine Wellenlänge von $1,064 \mu\text{m}$, die im Vergleich zum CO_2 -Laser mit einer Wellenlänge von $10,6 \mu\text{m}$ deutlich geringer ist [34, 35]. Laserstrahlen mit geringeren Wellenlängen werden von Metallen bei Raumtemperatur weniger reflektiert und erhöhen damit das Absorptionsverhalten [30]. Somit kann die Laserleistung effizienter zur Erzeugung eines Schmelzbades genutzt werden.

Die absorbierten Laserstrahlen regen die freien Elektronen im Metall zum Schwingen an. Durch dissipative Vorgänge im Metall wird die eingebrachte Laserenergie in thermische Energie umgewandelt, die folglich für den lokalen Temperaturanstieg bis zur Aufschmelzung verantwortlich ist. Dabei erfahren benachbarte Bereiche ausgehend von der Wechselwirkzone über die Wärmeleitung ebenfalls einen Temperaturanstieg [35]. Die vollständige Aufschmelzung von metallischen Pulvern mit bereits verfestigtem Material ist demnach charakteristisch für ein Schmelzverfahren.

Nach dem Aufschmelzvorgang erfolgt nach kürzester Zeit die Erstarrung des Schmelzbades mit Abkühlgeschwindigkeiten bis zu 10^6 K/s . Dabei ist der Erstarrungsprozess im Wesentlichen von der Oberflächenspannung, der Viskosität und der Benetzung der Schmelze sowie von der Konvektion und der Wärmeleitung des Schmelzbades abhängig. In [7, 15, 36] werden die physikalischen Erstarrungseffekte ausführlich beschrieben. Im nachfolgenden Abschnitt werden nur für die vorliegende Arbeit relevante Aspekte erläutert.

Nach Aufheizung des Pulvers bis zur Einstellung eines Schmelzbades wird die Wärme über das Pulverbett und das erstarrte Material abgeführt. Dabei transportiert das untenliegende verfestigte Material deutlich mehr Wärme als das lose Pulver, sodass sich eine höhere Temperatur der Schmelze an der Oberseite im Vergleich zur Unterseite einstellt. Da die Grenzflächenspannung des Schmelzbades von der

Temperatur abhängig ist [37], stellen sich somit in dem Schmelzbad auch unterschiedliche Grenzflächenspannungen ein, die zur Strömung der flüssigen Schmelze entlang der Grenzflächen in Richtung der größeren Oberflächenspannungen führt. Die durch den Temperaturgradienten erzeugte Strömungsbewegung wird auch als Marangoni-Konvektion bezeichnet und beeinflusst die geometrische Ausprägung des Schmelzbades [15, 38]. Eine Strömung ausgehend von der Lasereinfallstelle horizontal nach Außen bewirkt ein breites, flaches Schmelzbad und eine entgegengesetzte Strömung ausgehend von der Lasereinfallstelle senkrecht in das Material bildet ein schmales, tiefes Schmelzbad [46, 47].

Eine ausreichende Benetzung des aufgeschmolzenen Materials mit dem darunterliegenden Material wird im Laserstrahlprozess angestrebt, um einen möglichst defektfreien Aufbau sicherzustellen. Dabei beeinflussen die temperaturabhängigen Oberflächenspannungen an den Phasengrenzen flüssig-fest, flüssig-gasförmig und fest-gasförmig die Benetzung [39]. Die Benetzungsqualität wird mit dem Benetzungswinkel definiert, je kleiner der Benetzungswinkel desto höher die Benetzung des flüssigen Materials [7, 40]. Ab einem Winkel von $> 90^\circ$ stellt sich keine Benetzung ein, sodass sich die Schmelze zu einer oder mehreren Kugeln mit geringerer Anbindung mit dem darunterliegenden Material verfestigen können. Dieser Prozessfehler der Bildung von Schmelztropfen resultiert zumeist aus einer geringen Laserleistung und wird auch als Balling bezeichnet.

Der Benetzungswinkel resultiert aus dem Längen-Breiten-Verhältnis des Schmelzbades. Die Geometrie des bewegten Schmelzbades beschreibt Kruth et al. [41] annähernd mit einem Halbzylinder, dabei ist der Durchmesser des Halbzylinders die Schmelzbadbreite und die Höhe des Halbzylinders die Schmelzbadlänge, die durch die Vorschubgeschwindigkeit des Lasers bestimmt wird. Sobald ein bestimmtes Längen-Breiten-Verhältnis des Schmelzbades unterschritten wird, können Schmelztropfen entlang einer Laserspür entstehen [42]. Ursächlich ist dieser Effekt auf die sogenannte Plateau-Ray-Instabilität bei niederviskosen Flüssigkeiten zurückzuführen [42].

Ein weiterer Defekt, der typischerweise bei sehr hohen Laserenergiedichten auftritt, ist die Einschnürung von Dampfkapillaren (engl. Keyholes) im Schmelzbad, die als Gaseinschlüsse im erstarrten Material verbleiben. Die Bildung von Dampfkapillaren sind in dem PBF-LB/M-Prozess nicht unüblich und teilweise auch erwünscht, da es auch einen Tiefschweißprozess ermöglicht und die obere Grenze des Energieeintrages eines stabilen Prozesses definiert. Bei weiterem Energieanstieg verhalten sich Dampfkapillare instabiler, sodass die Anzahl an Gaseinschlüssen durch Einschnürung von Dampfkapillaren ansteigt [43].

Zusätzlich können Schmelzspritzer im PBF-LB/M-Prozess die Bauteilqualität nachteilig beeinflussen. Wenn eine sehr hohe Laserenergie zum Aufschmelzen vom metallischen Pulver eingebracht wird und die Temperatur des Schmelzbades auch aufgrund nicht ausreichender Wärmeabfuhr deutlich über die Schmelztemperatur ansteigt, erhöht sich das Schmelzvolumen und die Schmelzviskosität nimmt ab.

Eine weitere lokale Überhitzung der Schmelze kann bis zur Metallverdampfung führen, die aufgrund des Überdrucks mit hoher Intensität Schmelzspritzer verursachen kann [44]. Fehlende Wärmekontakte begünstigen eine Überhitzung der Schmelze, da weniger Wärmeenergie abgeführt werden kann [7]. Neben dem Metaldampf können umgeschmolzene Gaseinschlüsse, beispielsweise aus porösen Pulverschichten zu ähnlichen Schmelzspritzern führen. Voraussetzung dafür ist eine geringe Schmelzviskosität [45].

Ladewig et al. [46] analysierte zudem den Einfluss von nicht abgeführtem Rauchgas im Bauraum, das bei lokalen Überhitzungen entsteht. Im Bauraum befindliche Metaldämpfe bewirken eine Verschiebung der Fokusslage des Laserstrahls und damit einhergehend die Reduzierung der Laserleistung. Ein ausreichender Schutzgasstrom zwischen Pulverbett und Laseraustrittsquelle befördert den aufsteigenden Metaldampf aus der Belichtungszone (bzw. Bauraum) und unterbindet die Beeinflussung des Laserstrahls [46].

Die zuvor diskutierten Ursachenmechanismen für potenzielle Fehler im PBF-LB/M-Prozess beeinflussen die Bauteilqualität und die Verarbeitbarkeit. Ein instabiler Prozess kann zu höherer Porosität oder zu Bindungsfehlern im Bauteil führen, welches sich negativ auf die mechanischen Bauteileigenschaften auswirkt oder die Fehler führen zum vorzeitigen Abbruch des Prozesses. Beispielsweise kann ein kontinuierliches Auftreten des Balling-Effektes über mehrere Schichten hinweg zu einem Prozessabbruch durch Blockieren des Auftragsmechanismus führen, insbesondere wenn die Schmelztropfen eine Überhöhung der Pulverschicht darstellen [47].

2.2.3 Einflussgrößen

Aufgrund der Vielzahl an Einflussmöglichkeiten und den Wechselbeziehungen zwischen den Einflussfaktoren besteht nach wie vor ein hoher Forschungsbedarf, um das Verständnis des PBF-LB/M-Prozesses sukzessive zu optimieren, insbesondere bei der Verarbeitung von neuen Pulverwerkstoffen. In einer ausführlichen Einflussanalyse hat Rehme in seiner Arbeit Einflussfaktoren entlang der gesamten Prozesskette von der Bauteilgeometrie über die Pulverherstellung und den Schmelzprozess, bis einschließlich der Nacharbeit zur Erreichung des Endbauteils analysiert und in einem Ishikawa-Diagramm zusammengefasst [48]. Elsen [49] und Spears et al. [50] beschränkten sich in ihren Arbeiten nur auf den PBF-LB/M-Prozess und zählten 50 relevante Einflussfaktoren. Spears et al. [50] unterteilten die Einflussfaktoren in die Gruppen (1) Laser und Prozessparameter, (2) Pulvereigenschaften, (3) Pulverbetteigenschaften und (4) Prozessumgebungsbedingungen, die er weiterhin in steuerbare und nicht steuerbare Einflussfaktoren unterschied. Steuerbare Einflussgröße bedeutet, dass die Größe im Laserstrahlprozess verändert werden kann. Eine nicht steuerbare Einflussgröße ist im Prozess dagegen nicht veränderbar. Da in dieser Arbeit der Schwerpunkt auf der Verarbeitung von neuen Pulverwerkstoffen im PBF-LB/M-Prozess liegt und die Verfahrensparameter einen dominierenden Einfluss auf die Verarbeitbarkeit und die Bauteilqualität haben [39], werden zunächst die we-

sentlichen verfahrensbasierten Einflussgrößen bei dem PBF-LB/M-Prozess beleuchtet, die nach Spears et al. [50] als steuerbare Einflussgröße einzuordnen sind. Danach werden wesentliche materialbasierte Einflussfaktoren für einen stabilen PBF-LB/M-Prozess erläutert.

Verfahrensbasierte Einflussgrößen

Mit den vier Hauptprozessparametern der Laserleistung P , der Scangeschwindigkeit v_s , des Spurbabstandes h_s und der Schichthöhe d_s kann die Volumenenergie-dichte E_V durch die folgende Gleichung beschrieben werden [7]:

$$E_V = \frac{P}{v_s * h_s * d_s}$$

Die Scangeschwindigkeit v_s in mm/s wird über den Punktabstand Δ_p zwischen zwei benachbarten Koordinatenpunkten und der benötigten Belichtungszeit t_B mit der Gleichung bestimmt [7]:

$$v_s = \frac{\Delta_p}{t_B}$$

Zum besseren Verständnis und zur Einordnung der Hauptprozessparameter des Spurbabstandes h_s und der Schichthöhe d_s soll die folgende Abbildung 2-4, die um den Laserstrahldurchmesser d_l erweitert wurde, dienen:

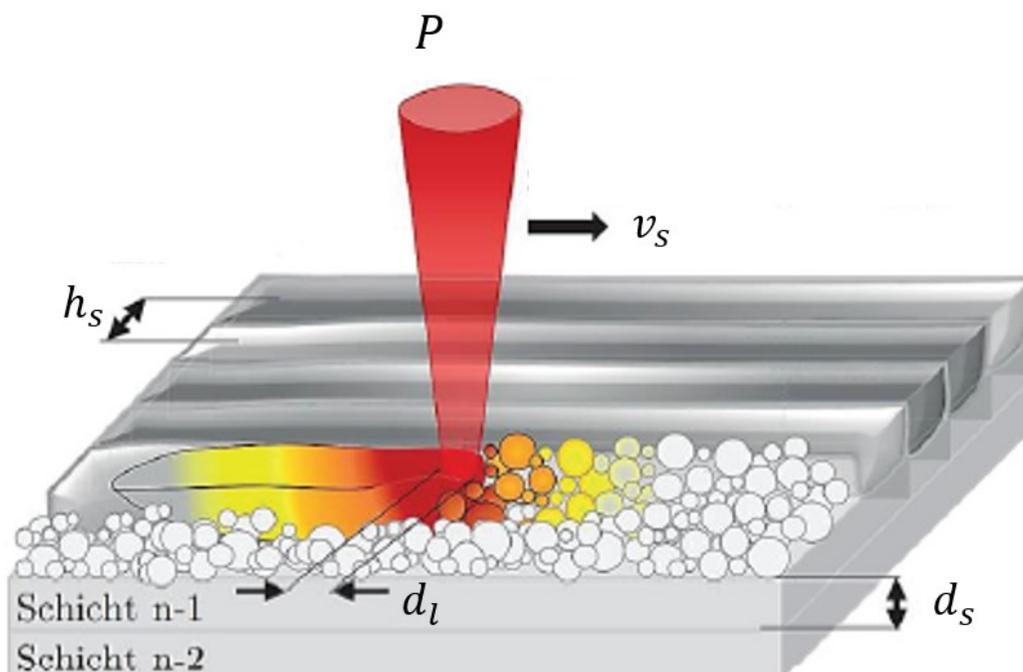


Abbildung 2-4: Visualisierung von relevanten PBF-LB/M-Prozessparametern nach [38]

Aus der Bestimmung der Volumenenergiedichte nach Meiners [7] kann zusammengefasst werden, dass mit zunehmender Vorschubgeschwindigkeit, Spurabstand und Schichthöhe die Volumenenergiedichte bei konstanter Laserleistung abnimmt. Eine Erhöhung der Laserleistung bei konstanter Vorschubgeschwindigkeit, Spurabstand und Schichthöhe vergrößert die Volumenenergiedichte. In der Praxis können die volumenbeschreibenden Prozessparameter des Spurabstandes und der Schichthöhe während des Prozesses abweichen, daher kann die vorgestellte Beziehungsgleichung zur Bestimmung der Volumenenergiedichte lediglich als eine Näherung betrachtet werden.

Neben den vier Haupteinflussfaktoren mit denen die Volumenenergiedichte bestimmt wird, ist der Strahldurchmesser des Lasers und die Vorwärmtemperatur der Bodenplatte als weitere relevante Einflussgröße zu benennen. Der Temperaturgradient zwischen aufgeschmolzenem Metallpulver und den bereits verfestigten Bereichen kann mit einer beheizten Bodenplatte herabgesetzt werden, was die Rissbildung und den Verzug im Bauteil aufgrund geringerer Abkühlgeschwindigkeiten minimieren kann [51]. Des Weiteren kann die Restfeuchte im Metallpulver durch eine beheizte Bodenplatte reduziert werden, die folglich zur Erhöhung der Fließeigenschaften des Pulvers führt [49].

Zu beachten ist, dass bei der Wahl des Abstandes zwischen zwei Spuren eine Überlappungsbreite zur Ausbildung einer geschlossenen Schicht gegeben sein muss. Daher ist die Abstimmung des Laserstrahldurchmessers mit dem Spurabstand zwingend notwendig. Mit der Vergrößerung des Laserstrahldurchmessers ist der Laserwirkbereich und damit auch die Wärmezone im Vergleich zu kleineren Laserstrahldurchmessern deutlich höher [52].

Neben den Hauptprozessparametern kann die Scanstrategie ebenfalls einen Einfluss auf die Eigenspannungen, den Bauteilverzug, die Porenverteilung und Mikrostruktur im PBF-LB/M-Prozess ausüben. Unter der Scanstrategie kann die Anordnung, Reihenfolge und Länge der Scanvektoren während der Belichtung einer Pulverschicht verstanden werden [51, 53]. Das im Bauraum befindliche Inertgas beeinflusst ebenfalls die Bauteilqualität. Die Reinheit und die Art des Inertgases, sowie das Strömungskonzept und der Volumenstrom sind dabei bestimmende Faktoren [46, 54, 55].

Materialbasierte Einflussgrößen

Als Ausgangsmaterial für den PBF-LB/M-Prozess werden Metallpulver aus verschiedenen chemischen Zusammensetzungen eingesetzt. Das eingesetzte Metallpulver besteht in der Regel aus vielen kleinen einzelnen Pulverpartikeln, die zusammen mit einer Umgebungsatmosphäre ein Pulverkollektiv ergeben, welches in der Verfahrenstechnik auch als disperses Stoffsystem definiert wird [56]. Aufgrund des Zweiphasen-Systems ist das Stoffverhalten im Vergleich zu einem Festkörper, Gas oder Flüssigkeit deutlich komplexer, was auf die veränderbaren Eigenschaften durch Bewegungen des Zweiphasen-Systems zurückgeführt werden kann [57].

Die Verarbeitbarkeit eines Pulverkollektivs ergibt sich aus einer Vielzahl von Eigenschaften einzelner Pulverpartikel und ihrer Wechselwirkungen untereinander. Die Zusammenhänge sind in Abbildung 2-5 in Anlehnung an Spierings et al. [58] und Vock et al. [59] zusammenfassend dargestellt.

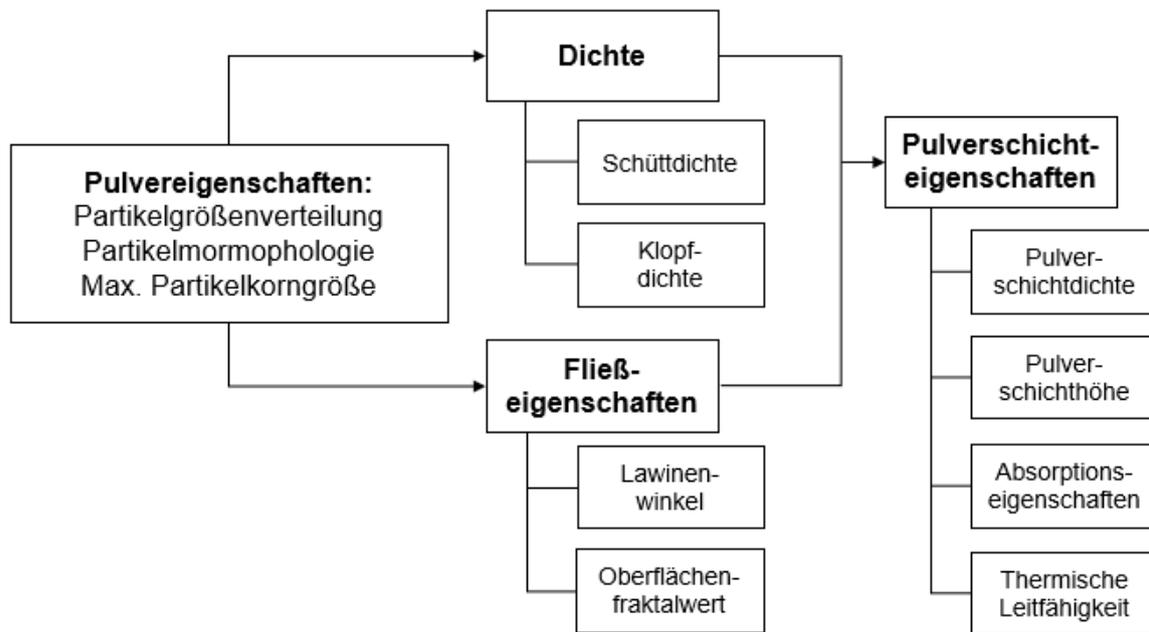


Abbildung 2-5: Pulverschichteigenschaften und deren Einflussfaktoren nach [58, 59]

Die initiale physikalische Pulvereigenschaft wird durch die Partikelgrößenverteilung und Partikelmorphologie beschrieben, womit weitere wesentliche Eigenschaften des Pulverkollektivs, wie beispielsweise die Schüttdichte, Stampfdichte und Fließeigenschaft, definiert werden [58].

Die kollektiven Pulvereigenschaften beeinflussen schlussendlich die Eigenschaften der aufgetragenen Pulverschicht im PBF-LB/M-Prozess, die mit der Pulverschichtdichte, Pulverschichthöhe und Absorption sowie Wärmekapazität und -leitfähigkeit charakterisiert werden. Die genannten Eigenschaften der Pulverschicht interagieren mit dem eintreffendem Laserstrahl und sind für die Bauteileigenschaft verantwortlich, sofern die Schichteigenschaften homogen verteilt sind. Verunreinigung unterschiedlicher Art im Pulver kann die Verarbeitbarkeit und die finale Bauteilqualität nachteilig beeinflussen. Im Pulver sind insbesondere unerwünschte chemische Elemente, Fremdpartikel und Feuchtigkeit als Verunreinigung zu vermeiden [59].

Die Partikelmorphologie kann unterschiedlichste Formen einzelner Partikel annehmen. Die Morphologie wird im Wesentlichen durch den Herstellungsprozess bestimmt und kann durch zusätzliche Verfahrensschritte hinsichtlich der Gestalt noch angepasst werden. Die unterschiedlichen Partikelmorphologien können sphärisch, spratzig, faserartig bis hin zu schwammartig oder plättchenförmig sein. Eine Zusammenstellung möglicher Formen ist in der folgenden Abbildung 2-6 dargestellt [1, 60].

Zur Erreichung einer hohen Bauteilqualität und Prozessstabilität im Laserstrahlprozess ist eine dichte, homogene und möglichst porenfreie Pulverschicht erforderlich. Dafür muss für den Pulverauftrag eine ausreichende Fließeigenschaft des Pulverkollektivs gegeben sein.

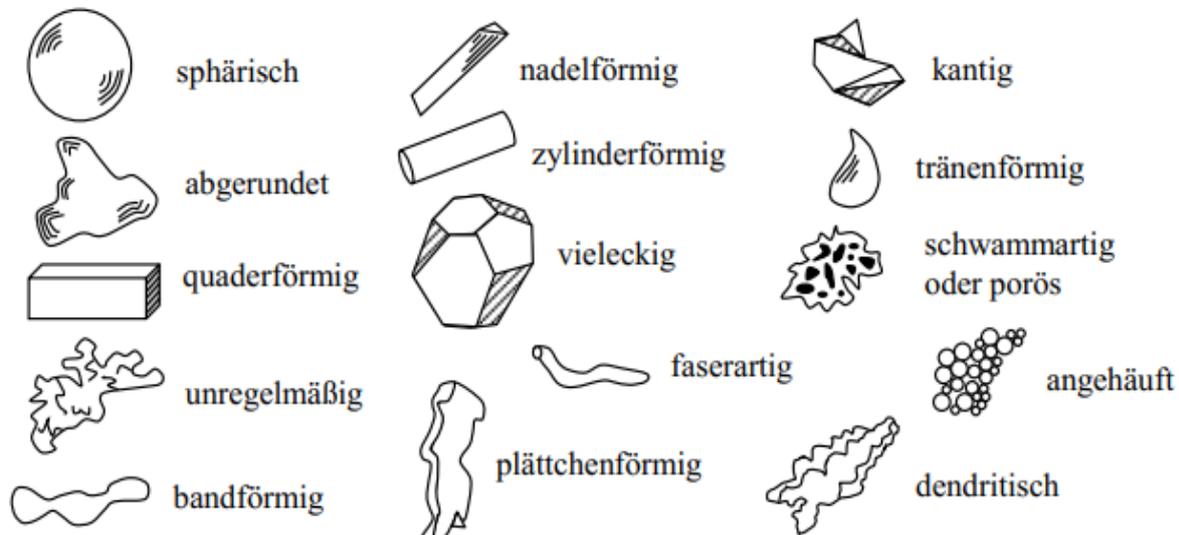


Abbildung 2-6: Überblick von Partikelmorphologien [60]

Eine regelmäßige, sphärische Pulvermorphologie weist in der Regel eine sehr gute Fließeigenschaft auf. Es lassen sich gleichmäßige Pulverschichten bei dem Auftrag einer Pulverschicht im PBF-LB/M-Prozess erzeugen. Vock et al. geben einen Überblick über mögliche Einflüsse der Partikelmorphologie auf die Fließeigenschaft [59].

Die Sphärizität eines Partikels wird durch das Verhältnis von Oberfläche einer volumengleichen Idealkugel zur tatsächlichen Partikeloberfläche mit dem Formfaktor φ beschrieben [56]. Im Allgemeinen gilt, dass eine sphärische, regelmäßige Morphologie, beispielsweise einer Idealkugel, zu hohen Fließeigenschaft des Pulverkollektivs führt. Daher wurden unregelmäßige Partikel, aufgrund der verschlechterten Fließeigenschaft im Vergleich zu sphärischen Formen, in der Regel kaum eingesetzt. Mit stetiger Weiterentwicklung und dem gesteigerten Kostendruck beschäftigen sich immer mehr Forschungsarbeiten mit der Verwendung und Untersuchungen von kostengünstigeren unregelmäßigen Pulvern. Einige Verarbeitungsuntersuchungen zeigen dabei die Möglichkeit, dass sich auch ausreichend dichte, gleichmäßige Pulverschichten von unregelmäßigen Pulvern im PBF-LB/M-Prozess auftragen lassen [12].

Neben der Partikelmorphologie ist die Partikelgröße und insbesondere die Partikelgrößenverteilung ein weiterer Haupteinflussfaktor auf den Pulverauftrag und das Schmelzverhalten [58]. Die Partikelgröße wird bei regelmäßigen Idealkugeln durch den Kugeldurchmesser charakterisiert. In der Praxis weichen die Partikel, in Relation zu der Herstellungsart, mehr oder weniger von der Idealkugelform ab. Mit dem geometrischen Äquivalentdurchmesser lassen sich auch unregelmäßige Partikel-

formen in erster Näherung hinsichtlich der Größe bestimmen. Dabei wird das tatsächliche Volumen oder die Projektionsfläche eines Partikels mit einer volumengleichen Idealkugel oder einem flächengleichen Kreis gleichgesetzt [56].

Die Partikelgröße bestimmt unter anderem die minimale Pulverschichthöhe beim Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess, daher ist die Partikelgröße mit der Pulverschichthöhe zwingend abzustimmen. Die Partikel eines Pulverkollektivs unterscheiden sich im Allgemeinen in ihrer Größe (Äquivalentdurchmesser). Zur Charakterisierung der Größenverteilung eines Pulverkollektivs wird in der Regel auf statistische Verteilungsfunktionen zurückgegriffen. Dabei beschreiben die Verteilungsfunktionen die Häufigkeit q oder die Summenhäufigkeit Q einer Mengengröße r als Funktion der charakteristischen Länge, beispielsweise als Äquivalentdurchmesser, welche aus Messungen hervorgeht. Die Mengengröße kann sich dabei auf die Pulveranzahl ($r = 0$), Länge ($r = 1$), Fläche ($r = 2$) und das Volumen ($r = 3$) beziehen. Die Häufigkeit q wird durch das Verhältnis einer Teilmenge einer definierten Intervallbreite zur Gesamtmenge ermittelt. Bei der Summenhäufigkeit Q wird die Teilmenge an Partikeln die kleiner sind als eine bestimmte Partikelgröße in das Verhältnis zur Gesamtmenge gesetzt [61]. Aus der Summenhäufigkeit Q lassen sich die Perzentile bei d_{10} , d_{50} und d_{90} als Vergleichsgrößen ablesen, die als eine erste Annäherung zur Beschreibung der Verteilungskurve genutzt werden können. Beispielsweise bedeutet ein d_{10} -Wert aus einer Summenhäufigkeitskurve, dass 10 Prozent der Partikel aus dem Partikelkollektiv kleiner sind als eine bestimmte Partikelgröße. Ein d_{50} -Wert ist einem Medianwert gleichzusetzen, der genau in der Mitte einer Datenreihe liegt [56, 57, 61].

Große Partikel mit einer breiten Partikelgrößenverteilung neigen in der Regel zu Pulverentmischung, was zu einer Inhomogenität bei dem Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess führen kann. Außerdem wirken große Partikel negativ auf die Oberflächenqualität von additiv erzeugten Bauteilen ein. Hingegen kann ein zu feines Pulver mit enger Partikelgrößenverteilung zu einer Agglomerationsneigung führen, was die Fließeigenschaft beim Pulverauftrag herabsetzen kann [62, 63].

Aus einer Vielzahl an Untersuchungen hat sich für den PBF-LB/M-Prozess eine engere Partikelgrößenverteilung, beispielsweise zwischen $d_{10} = 15 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 45 \mu\text{m}$, etabliert. Aus wirtschaftlichen Aspekten gibt es gegenwärtig die Bestrebung eine breitere Partikelgrößenverteilung, in etwa zwischen $d_{10} = 15 \mu\text{m}$ bis hin zu einem d_{90} -Wert von $75 \mu\text{m}$, verarbeiten zu können bei möglichst gleichbleibender Bauteilqualität [64].

Für eine hohe Bauteilqualität ist eine homogene und dichte Pulverschicht im PBF-LB/M-Prozess erforderlich. Mit einer ausreichenden Fließfähigkeit eines Pulvers lassen sich homogene Pulverschichten während des Pulverauftrags leichter einstellen. Dagegen führen geringe Fließeigenschaften zu einer ungleichmäßigen Verteilung des Pulvers im Pulverbett, die beim Aufschmelzen einer unerwünschten Porosität durch Pulververarmung verursachen können [64]. Die Fließfähigkeit beschreibt im Allgemeinen den notwendigen Aufwand bis ein Pulverkollektiv zum freien Fließen

gebracht werden kann [65]. Das Fließverhalten eines Pulverkollektivs hängt im Wesentlichen von der Partikelmorphologie, Partikelgrößenverteilung, Oberflächenbeschaffenheit und der chemischen Zusammensetzung ab. Darüber hinaus hat die Umgebung, wie die Atmosphäre, die Temperatur, die Feuchtigkeit und Verunreinigungen ebenfalls einen entscheidenden Einfluss auf das Fließverhalten des Pulverkollektivs [65].

Zwischen zwei benachbarten Pulverpartikeln finden unterschiedliche Wechselwirkungen statt, die aus Haftkräften zwischen den beiden Kontaktflächen der Partikel resultieren und dadurch das Fließverhalten maßgeblich beeinflussen können. Die am häufigsten zu beobachtenden Haftkräfte sind die auf Kontaktflächen wirkenden Van der Waals-Kräfte, die auf atomare Dipolwechselwirkungen zurückzuführen sind und die elektrostatischen Kräfte. Insbesondere bei kleineren Partikeln ($< 10 \mu\text{m}$) gewinnen die Van der Waals-Kräfte im Vergleich zu den elektrostatischen Kräften an Bedeutung. Eine unregelmäßige Partikelmorphologie kann sich ebenfalls auf die Haftkraft zwischen den Partikeln, aufgrund eines Formschlusses, auswirken. Bei hoher Luftfeuchtigkeit oder feuchtem Pulver bilden sich Flüssigkeitsbrücken zwischen benachbarten Partikeln aus, deren Kapillareffekte noch größere Haftkräfte im Vergleich zu den Van der Waals-Kräften und elektrostatischen Kräften verursachen können. Außerdem kann ein Formschluss zwischen zwei Partikeln mit unregelmäßiger Morphologie Haftkräfte verursachen, aufgrund der zusätzlichen Verklammerung. Im Allgemeinen ist bekannt, dass mit steigender Partikelgröße, aufgrund geringerer Kontaktflächen, das Fließverhalten verbessert wird. Neben der Partikelgröße beeinflusst die Breite der Partikelgrößenverteilung das Fließverhalten eines Pulvers. Liu et al. haben beobachtet, dass eine engere Partikelgrößenverteilung die Fließeigenschaft von Metallpulver verbessern kann [63].

Reale Partikeloberflächen besitzen in der Regel mehr oder weniger raue Oberflächenstrukturen. Bei rauen Oberflächen wird der Kontaktabstand zwischen den Pulvern vergrößert, sodass insbesondere die Intensität der Van der Waals-Kräfte dadurch minimiert wird. Bei weiterem Anstieg der Oberflächenrauheit bei gleicher Partikelgröße wird die Rauigkeit dann so groß, dass sie selbst zusätzliche Haftkräfte zu den Haftkräften zwischen den einzelnen Partikeln ausbilden kann [65–67]. Die Haftkräfte können auch durch mechanische Materialeigenschaften, wie beispielsweise der Härte und des Elastizitätsmoduls, zusätzlich beeinflusst werden [67, 68].

Eine weitere Einflussgröße von Pulver auf den PBF-LB/M-Prozess ist die Schüttdichte ρ_b , die von der Partikelmorphologie und -größenverteilung, sowie der Feststoffdichte ρ_s und den Hohlräumen zwischen den Partikeln und innerhalb der Partikeln bestimmt wird. Die Schüttdichte ρ_b bezeichnet die Masse m_p des losen Metallpulvers geteilt durch das ausgefüllte Volumen des Metallpulvers V_p [70]. Ist das Metallpulver umgeben von einem Gas unter Atmosphärendruck (z.B. Luftumgebung), kann die Dichte des Gases vernachlässigt werden ($\rho_f \ll \rho_s$). Die Feststoffdichte ist im Vergleich zur Schüttdichte eines Pulverkollektivs des gleichen Materials in der Regel höher, aufgrund der Hohlräume ε , die sich aus den Zwischenräumen V_z und

der inneren Partikelporosität V_H ergeben [65]. Für die Schüttdichte ρ_b gilt demzufolge

$$\rho_b = \frac{m_P}{V_P} = \rho_s * (1 - \varepsilon)$$

mit

$$\varepsilon = \frac{V_Z + V_H}{V_P}.$$

Wird das lose Metallpulver mit definierter Schüttdichte axial in einem zylindrischen Behälter komprimiert, reduziert sich das Volumen bei gleichbleibender Masse zur sogenannten Stampfdichte ρ_t . Aus dem Quotienten Stampfdichte ρ_t und der Schüttdichte ρ_b wird mit

$$HF = \frac{\rho_t}{\rho_b} \geq 1$$

die dimensionslose Hausner-Kennzahl HF charakterisiert und kann auch als erster Indikator für das Fließverhalten eines Pulvers genutzt werden. Je höher die HF -Kennzahl ist, desto leichter lässt sich das Pulver komprimieren [65].

Kommerziell verfügbares Metallpulver für den PBF-LB/M-Prozess mit sphärischer Partikelmorphologie und einer Partikelgrößenverteilung unterhalb von 63 μm erreicht relative Schüttdichten von 50 % bis 60 % der eigentlichen Materialdichte [47]. Mit einer Verschlechterung der Partikelmorphologie hin zu spratziger Partikelform nimmt die Schüttdichte tendenziell ab [10].

Zur Erhöhung der Schüttdichte, die sich positiv auf die Bauteildichte im PBF-LB/M-Prozess auswirkt, schlägt Liu [52] den Einsatz einer breiteren Partikelgrößenverteilung mit einem höheren Anteil an kleinen sphärischen Pulverpartikeln vor [47]. Es ist jedoch zu beachten, dass bei Metallpulvern mit hohem Feinanteil der Pulverauftrag, aufgrund des schlechteren Fließverhaltens, deutlich erschwert wird. Aufgrund von entgegengesetzten Anforderungen, welche aus dem Pulverauftrag und dem Aufschmelzen im PBF-LB/M-Prozess resultieren, muss in der Regel ein Kompromiss hinsichtlich der Partikelgrößenverteilung getroffen werden.

In ihren Forschungsarbeiten haben Spierings et al. [69] und Jacob et al. [70] herausgearbeitet, dass die tatsächliche Höhe der Pulverschicht in der Praxis größer ist als die eingestellte Nivellierhöhe d_S . Dies lässt sich durch den Unterschied zwischen der Schüttdichte des Pulvers und der Materialdichte erklären. Wenn eine Pulverschicht zum ersten Mal aufgetragen wird, beispielsweise mit einer Nivellierhöhe von 0,04 mm, schrumpft sie nach dem Schmelzprozess um den Anteil des Leerraumvolumens in der Pulverschicht. Das Leerraumvolumen setzt sich aus den Räumen

zwischen den Partikeln und der inneren Partikelporosität zusammen. Bei jedem weiteren Schichtaufbau, der aus Pulverauftrag und Erschmelzung besteht, erhöht sich der Schrumpfanteil, solange sich ein Sättigungszustand eingestellt hat. Dies hat zur Folge, dass die tatsächliche Pulverschichthöhe im Vergleich zur eingestellten Nivelierhöhe d_s um ein vielfaches höher ausfallen kann [71]. Bei der Ermittlung geeigneter Prozessparameter muss demnach die tatsächliche Pulverschichthöhe berücksichtigt werden, da hier eine Wechselwirkung zwischen Pulverschicht und Laserstrahl besteht. Bei sehr geringen Schüttdichten und folglich der sehr hohen tatsächlichen Pulverschichthöhen kann der eingestellte Energieeintrag für das vollständige Aufschmelzen der Pulverschicht nicht mehr ausreichend sein und eine niedrige Bauteilqualität ist Folge [69].

Die absorbierenden und thermischen Eigenschaften einer zuvor aufgetragenen Pulverschicht im PBF-LB/M-Prozess werden maßgeblich von der Morphologie, Größenverteilung, Oberflächenrauheit und der chemischen Zusammensetzung des Pulvers beeinflusst. Bei den thermischen Eigenschaften wird zwischen der Wärmekapazität und der Wärmeleitfähigkeit unterschieden, die neben den Pulvereigenschaften auch von der Temperatur abhängig sind. Die effektive Wärmeleitfähigkeit nimmt mit steigender Anzahl an Kontakten zwischen einzelnen Partikeln einer Pulverschicht zu [72]. Demnach kann eine höhere effektive Wärmeleitfähigkeit erreicht werden, wenn eine Pulverschicht aus unregelmäßigen Partikeln, einer höheren Schüttdichte oder aus einer breiteren Partikelgrößenverteilung besteht [36, 73]. Die Kontakte zwischen Partikeln in einem Pulverbett nehmen mit ansteigender Temperatur zu und bewirken folglich eine Veränderung der Wärmeleitfähigkeit des Pulvers [74].

Bevor die eingebrachte Energie des Laserstrahls im Pulverbett verteilt werden kann, muss zuallererst die Strahlungsenergie des Lasers vom Metallpulver absorbiert werden. Die Absorptionseigenschaft ist dabei insbesondere von der Partikelgröße und -form, sowie der Partikeloberfläche abhängig [7]. Außerdem absorbiert ein Pulverbett mit unregelmäßiger Partikelmorphologie als auch feinem Metallpulver merklich mehr Laserstrahlen als sphärische, große Partikel [7, 60].

2.2.4 Fehlerarten

Im PBF-LB/M-Prozess können durch ungeeignete Prozessbedingungen Gefüge- und Geometriefehler am erzeugten Bauteil entstehen, wodurch die mechanischen Eigenschaften signifikant beeinflusst werden können. In der Richtlinie VDI 3405 Blatt 2.8 sind mögliche Fehlerarten von PBF-LB/M-Bauteilen zusammengefasst und kategorisiert [75]. In der nachfolgenden Tabelle 2-1 sind potenzielle Gefügefehler dargestellt.

Regelmäßige Einzelporen sind kleine Gaseinschlüsse, die sich durch ihre sphärische Form charakterisieren lassen. Die Poren sind in der Regel nicht größer als 100 μm . Während der Aufschmelz- und Erstarrungsphase kann die Gasatmosphäre zwischen den Partikeln nicht entweichen und bleibt als Gaseinschluss im Verbund erhalten. Beispielsweise bilden sich bei sehr hohen Laserenergiedichten durch die

Überhitzung des Schmelzbades Dampfkapillaren (engl. Keyholes) aus, die im Falle einer Instabilität in der Schmelze in Form einer Gaspore verbleiben können. Weiterhin besteht die Möglichkeit, dass während der Erschmelzung bestimmte Legierungselemente mit niedrigeren Schmelztemperaturen innerhalb einer Legierung verdampfen und von der Schmelze eingeschlossen werden [43]. Zusammenfassend begünstigt ein übermäßiger Energieeintrag das Auftreten von sphärischen Poren [76].

Fehlergruppe	Kategorie	Bezeichnung
Gefügefehler	Porosität	Einzel-pore (regelmäßig) Einzel-pore (unregelmäßig) Porennest Randporosität
	Bindefehler	
	Delamination	
	Riss	
	Einschluss (fest)	Keramischer Einschluss Partikeleinschluss sonstiger Einschluss

Tabelle 2-1: Überblick möglicher Gefügefehler beim PBF-LB/M nach VDI 3405 Blatt 2.8 nach [75]

Unregelmäßige Poren werden dagegen durch nicht aufgeschmolzene Partikeln oder Pulververarmung, aufgrund einer zu geringen Pulverschichtdicke und entsprechender Pulververarmung, hervorgerufen. Die Poren sind unregelmäßig und weisen ausgeglichene Längen-Breiten-Verhältnisse auf [77].

Bindungsfehler sind in der Regel eine Folge einer unvollständigen Aufschmelzung des Pulvers und können anhand einer unregelmäßigen, länglichen Porenform im Schliffbild identifiziert werden. Längliche Poren die eine geringe Höhe dafür aber eine höhere Breite aufweisen, werden durch unzureichende Anbindung zwischen den Schichten und Schweißbahnen verursacht [43]. Die Ursache wird im Allgemeinen mit einem unzureichenden Energieeintrag begründet. Diese Defektart ist auch als Lack of Fusion (LOF) bekannt.

Neben der Porosität und den Bindungsfehlern können auch Risse, Delamination und Einschlüsse im PBF-LB/M-Bauteil durch ungeeignete Prozessbedingungen entstehen. Die letztgenannten Gefügefehler sind in VDI 3405 Blatt 2.8 ausführlich beschrieben, ebenso wie mögliche Geometriefehler von erzeugten Bauteilen und auftretende Prozessereignisse im PBF-LB/M-Prozess [75].

2.2.5 Verarbeitung von Eisenpulver

In diesem Unterkapitel wird eine Literaturübersicht von relevanten Arbeiten über die Verarbeitung von nicht inertgasverdüsterten Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess gegeben. Dabei dient die Übersicht als Orientierung zur Ermittlung geeigneter Prozessparameter für die in dieser Arbeit zu untersuchenden Eisenpulversorten.

Palousek et al. [14], Song et al. [78], Letenneur et al. [13] und Simchi et al. [79] untersuchten in ihren Arbeiten die Verarbeitbarkeit von wasserverdüstertem und reduziertem Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess. Das verwendete Eisenpulver zeichnete sich durch eine unregelmäßige Pulvermorphologie und einen sehr hohen Eisenanteil, sowie eine geringere Schüttdichte aus. In Tabelle 2-2 sind die Pulvereigenschaften, Herstellungsmethode und die ermittelte Volumenenergiedichte, die zu hohen Bauteildichten in der Literatur geführt haben, zusammengefasst.

Material	d_{10} [μm]	d_{90} [μm]	Packungs- dichte [g/cm^3]	Herstel- lungspro- zess	Volumen- energiedichte [J/mm^3]	rel. Dichte [%]	Quelle
Fe-Pulver	16,9	38,9	-	Wasserver- düstung	ca. 88-177	>99,5	[14]
Fe-Pulver	11,4	35,5	3,49	Kohlenstoff- freduktion	ca. 75-95	>99,5	[78]
Fe-Pulver	19,0	54,6	3,12	Wasserver- düstung	ca. 70-110	>99,5	[13]
Fe-Pulver	30,3	74,2	3,12	Wasserver- düstung	ca. 200-800 (CO ₂ -Laser)	-	[79]

Tabelle 2-2: Volumenenergiedichten aus Veröffentlichungen zur Verarbeitung von Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess

Die Volumenenergiedichten, die in der Studie von Simchi et al. [79] für die Herstellung von dichten Bauteilen im Bereich von 200 bis 800 J/mm^3 verwendet wurden, weichen signifikant von den Werten in den übrigen Untersuchungen in Tabelle 2-2 ab. Der Grund dafür ist auf den verwendeten CO₂-Laser zurückzuführen. Aufgrund der höheren Wellenlänge des CO₂-Lasers im Vergleich zum Faserlaser mit kürzerer Wellenlänge absorbiert das Eisenpulver einen geringeren Anteil des eingebrachten Laserstrahls. Um den geringeren Anteil des absorbierten CO₂-Laserstrahls kompensieren zu können, ist eine erhöhte Laserleistung erforderlich. Bei der Laserstrahlschmelzverarbeitung mit Festkörperlaser von nicht gasverdüstertem Eisenpulver führten Volumenenergiedichten zwischen 70 und 177 J/mm^3 zu hohen Bauteildichten von über 99,5 %.

In Tabelle 2-2 sind neben den angegebenen Volumenenergiedichten auch die Schüttdichten und die Partikelgrößenverteilungen der verwendeten Eisenpulver aufgeführt, die für den Vergleich mit den in dieser Arbeit zu untersuchenden Eisenpulversorten dienen sollen.

2.3 Herstellung von Eisenpulver

Im vorherigen Unterkapitel 2.2 wurde der PBF-LB/M-Prozess und dessen relevante Einflussfaktoren, insbesondere die Auswirkungen von unterschiedlichen Pulvereigenschaften auf den PBF-LB/M-Prozess, ausführlich diskutiert. Daraus lassen sich auf der einen Seite die Anforderungen an das Metallpulver für den PBF-LB/M-Prozess und auf der anderen Seite die möglichen Auswirkungen bestimmter Pulvereigenschaften auf den PBF-LB/M-Prozess ableiten.

Die Pulvereigenschaften hängen im Wesentlichen von der Herstellungstechnologie ab, sodass die Wahl des Herstellungsverfahrens maßgeblich die Pulvereigenschaften bestimmen. Deshalb haben sich eine Vielzahl an unterschiedlichen Verfahren für die Herstellung von Metallpulvern, aufgrund verschiedener Pulveranforderungen, etabliert. Daher soll in diesem Unterkapitel ein Überblick über Herstellungsverfahren geschaffen werden, um auf Basis der vorgestellten Herstellungsverfahren eine neue Prozessroute zur Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver zu entwickeln, welches anschließend hinsichtlich der Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M-Prozess zu untersuchen ist.

2.3.1 Überblick der Metallpulverherstellung

Bei der Herstellung von metallischen Pulvern wird im Allgemeinen zwischen mechanischen oder chemischen Wirkprinzipien unterschieden [80]. Die Wirkprinzipien lassen sich in weitere Verfahrensgruppen differenzieren. Die folgende Abbildung 2-7 zeigt einen Überblick bekannter Verfahrensgruppen mit den dazugehörigen Verfahren.

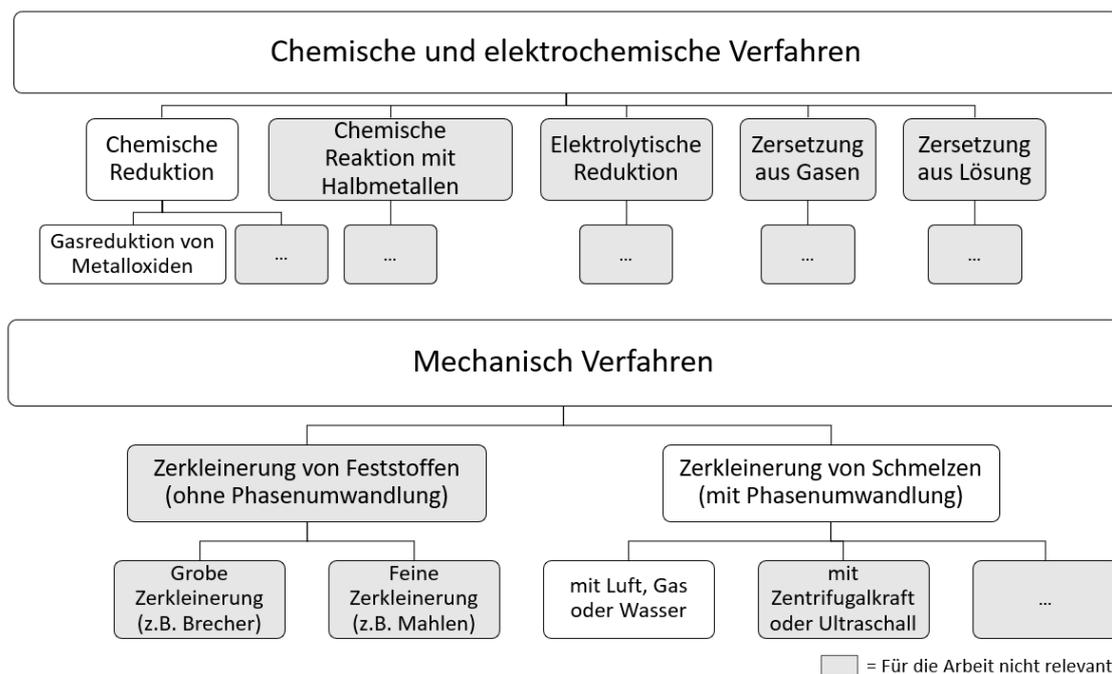


Abbildung 2-7: Überblick von Pulverherstellungsverfahren nach [80, 81]

Bei den mechanischen Verfahren wird zwischen mechanischer Zerkleinerung ohne Phasenumwandlung und mechanischer Zerkleinerung mit Phasenumwandlung differenziert. Unter Zerkleinerung mit Phasenumwandlung wird die Erzeugung von Metallpulvern aus einer Schmelze heraus verstanden, welche verfahrensbedingt zu einem Feststoff erstarrt. Dagegen wird bei der Zerkleinerung ohne Phasenumwandlung die Erzeugung direkt aus einem Feststoff umgesetzt [81]. Bei der Zerkleinerung von Feststoffen kann mittels der Endfeinheit weiterhin zwischen Brechen und Mahlen unterschieden werden. Dabei wird das Mahlen in der Regel für kleinere Partikelgrößen genutzt. Zur Herstellung von Metallpulvern für die Additive Fertigung werden Verfahren nach dem Prinzip der mechanischen Zerkleinerung von Feststoffen aufgrund von teilweise zu großer Partikelgröße und unregelmäßiger Partikelmorphologie nicht verwendet. Ein weiterer Nachteil ist, dass sich die chemische Zusammensetzung im Prozess nicht variabel einstellen lässt.

Eine weitere Hauptgruppe unter den mechanischen Verfahren, ist das mechanische Zerteilen von Schmelzen. Die Verfahren dieser Hauptgruppe haben sich in der Pulvermetallurgie und im Besonderen in der Additiven Fertigung etabliert. Die Verfahren zeichnen sich dadurch aus, dass das Metall vor dem eigentlichen Zerkleinern vollständig oder lokal aufgeschmolzen wird. Im zweiten Schritt wird das erschmolzene Metall mit Hilfe von gas- oder flüssigförmigen Medien durch mechanische Kreisbewegungen oder Ultraschall in Schmelztropfen zerteilt. Die Schmelztropfen erstarren mit der Abkühlung zu festen Metallpartikeln. Die Erzeugung einer vollständigen Schmelze bietet die Möglichkeit, im Schmelzprozess und vor der eigentlichen Metallpulverherstellung, die chemische Zusammensetzung in bestimmten Grenzen flexibel einstellen zu können [81]. Dagegen muss bei der Zerkleinerung von lokal aufgeschmolzenen Materialien bereits das Vormaterial die Ziellegierung des Pulvers aufweisen. Weitere Verfahren der Schmelzzerteilung, die ebenfalls als Verfahren zur Herstellung von Metallpulvern für die Additive Fertigungsverfahren genutzt werden, ist das Zentrifugalverdüsen und das Ultraschallverdüsen. Beim Zentrifugalverdüsen wird zwischen dem sogenannten Rotating Electrode Process (REP) und Plasma Rotating Electrode Process (PREP) unterschieden. In beiden Fällen rotiert eine Elektrode, die das Vormaterial des Metallpulvers darstellt, welche mit Hilfe eines Lichtbogens oder Plasmas lokal aufgeschmolzen wird. Die mitreisende Zentrifugalkraft sorgt für die mechanische Zerkleinerung einer lokalen Schmelze in viele kleinere Schmelztropfen, die zu sphärischen Pulverpartikeln erstarren [82]. Die Ultraschallverdüsung wird bereits seit den 1970er Jahren industriell zur Herstellung von Zinn- und Zinkpulver genutzt. Bei dieser Methode wird flüssiges Metall mit Ultraschallwellen beaufschlagt, wodurch das zuvor geschmolzene Metall in kleine Tropfen zerstäubt wird. Mit Hilfe eines gekühlten Inertgasstroms erstarren die Schmelztropfen zu Metallpulver und werden abtransportiert [83, 84]. Die jüngsten Entwicklungen im Bereich der Ultraschallverdüsung haben dazu geführt, dass auch Metalle mit höheren Schmelztemperaturen mit Hilfe der Ultraschalltechnik zu feinem, sphärischem Pulver verarbeitet werden können. Derzeit findet diese Methode der Pulvererzeugung vor allem in Labor- und Kleinstmengen Anwendung [85, 86].

Die Zerkleinerung von Schmelzen mit Gasen wird in hohem Maße zur Herstellung von Metallpulver, insbesondere für Eisenbasislegierungen, für die Additive Fertigung genutzt. Auf das Inertgasverdüsen wird im folgenden Unterkapitel 2.3.2 im Detail noch weiter eingegangen.

Metallpulver, welches mit Hilfe der Wasserverdüsung hergestellt wird, zeichnet sich durch eine unregelmäßige Partikelmorphologie in Kombination mit einem wirtschaftlich günstigen Prozess aus und ist daher für Pressen- und Sinterbauteile von großer Bedeutung. In der jüngeren Vergangenheit wird die Verwendung von wasserverdüstem Metallpulver für die Additive Fertigung intensiver erforscht und erste Grundlagenuntersuchungen zeigen vielversprechende Ergebnisse [12]. Daher wird dieses Verfahren im Unterkapitel 2.3.3 noch ausführlicher erläutert.

Metallpulver, die auf Basis von chemischen oder elektrochemischen Wirkprinzipien erzeugt wurden, sind bei der Verarbeitung im Laserstrahlschmelzprozess bisher selten berücksichtigt worden. Aus der Vielzahl an unterschiedlichen chemischen Verfahren ist die Reduktion von Metalloxiden für die vorliegende Arbeit am bedeutendsten. Daher wird im Unterkapitel 2.3.4 dieses Verfahren ausführlich behandelt.

Die restlichen chemischen und elektrochemische Verfahren aus Abbildung 2-7, wie z.B. Gasphasenfällung, Elektrolytische Pulverherstellung, sind in [80] näher beschrieben. Weitere Erläuterung zu den mechanischen Verfahren sind in [80, 81, 87] detailliert dargelegt.

2.3.2 Inertgasverdüsung (GA)

Die weltweite Pulverproduktionsmenge aus der Inertgasverdüsung ist im Vergleich zu den klassischen Metallpulvern, insbesondere bei eisenbasishaltigen Pulvern, aus der Wasserverdüsung oder der Reduktion von Metalloxiden deutlich geringer [81]. Mit dem Inertgasverdüsen lassen sich sehr sphärische Metallpulver erzeugen, die in der Regel in Spezialanwendungen zum Einsatz kommen. Im PBF-LB/M-Prozess lässt sich sehr sphärisches und feines Metallpulver gut verarbeiten. Sowohl bei dem Auftrag einer Pulverschicht als auch bei dem lokalen laserbasierten Aufschmelzprozess bieten die sehr sphärischen und feinen Pulvereigenschaften Vorteile. Eine Inertgasverdüsungsanlage ist in Abbildung 2-8 schematisch dargestellt.

Bei der Inertgasverdüsung wird ein Schmelzstrom mit einem komprimierten Inertgas beaufschlagt. Dabei dispergiert die kinetische Energie in Form des zugeführten Inertgases den fallenden Schmelzstrom in viele Schmelztropfen. Die Schmelztropfen erstarren aufgrund hoher Abkühlgeschwindigkeiten noch bevor sie mit anderen Schmelztropfen oder einer festen Wand kollidieren können.

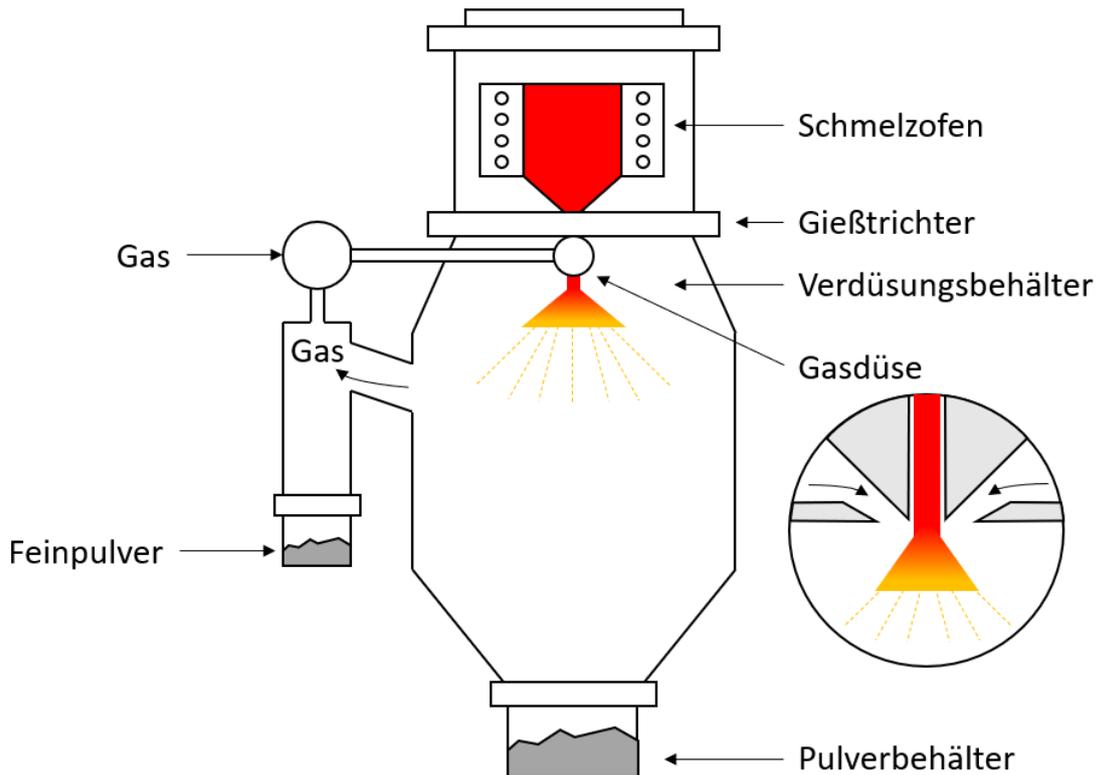


Abbildung 2-8: Schematische Darstellung einer Inertgasverdüngsanlage mit einem Vakuuminduktionsschmelz-Ofen nach [10]

Die Partikelgrößenverteilung wird im Wesentlichen durch die Konstruktion der Düse, den Druck und Volumenstrom des Gases, sowie der Dicke des Schmelzstrahls bestimmt. Außerdem ist bekannt, dass mit steigender Gastemperatur die kinetische Energie zunimmt und dadurch feinere Partikelgrößen aus dem Schmelzstrahl dispergiert werden können. Die Partikelmorphologie wird durch die Erstarrungsbedingung bei der Verdüng der Schmelze im hohen Maße beeinflusst. Inerte Gase, wie beispielsweise Stickstoff oder Argon, weisen im Vergleich zu Wasser geringere Wärmekapazitäten auf. Dadurch haben die Schmelztropfen mehr Zeit sich zu sphärischen Partikel auszubilden, wobei die Oberflächenspannung dabei die treibende Kraft ist [80, 81, 88].

In Abhängigkeit zu der Reaktivität des erschmolzenen Metalls mit dem keramischen Tiegelmateriale wird zwischen tiegelbasierten und tiegellosen Verfahren unterschieden. Eisen, Nickel, Kobalt, Chrom oder Aluminiumlegierungen besitzen in der Regel keine hochreaktiven Eigenschaften und können daher in einem Schmelztiegel unter Vakuum mit Hilfe eines Induktionsofens erschmolzen werden [88]. Die Temperatur der Schmelze oberhalb der Schmelztemperatur beeinflusst den Verdüngsprozess und die Pulverqualität, daher ist die Wahl der Temperatur unter Berücksichtigung des Legierungssystems für die Pulverqualität von großer Bedeutung. Sobald die Legierung und eine geeignete Temperatur im Schmelztiegel eingestellt wurden, wird die Schmelze erst in eine Verteilerrinne eingegossen. Am unteren Boden der Ver-

teilerrinne ist eine Öffnung für den weiteren Austritt der Schmelze in Richtung Verdüsungszone angebracht. Mit der Öffnung lässt sich die Menge und die Dicke des Schmelzstrahls einstellen. In der Verdüsungszone wird das Inertgas auf den Schmelzstrahl mit den Variationsmöglichkeiten der Düsenanordnung und -geometrie, die einen Einfluss auf die Pulvereigenschaften haben, eingebracht. Danach erstarren die Schmelztropfen in der Verdüsungskammer, hierbei ist darauf zu achten, dass die Höhe der Verdüsungskammer ausreichend hoch ist, damit die Schmelztropfen bis zum Boden der Verdüsungskammer erstarren können [80, 87]. Eine sogenannte Close-coupled Inertgasverdüsung bietet aufgrund der speziellen Anordnung der Gaszuführung die Möglichkeit sehr feines Metallpulver herstellen zu können. Es zeichnet sich dadurch durchaus, dass die Gaszuführung unmittelbar unterhalb der Düse angeordnet ist [89]. Eine weitere Methode zur Herstellung von feinen sphärischen Metallpulvern wird durch die sogenannte Laval-Düse nach Nanoval erreicht. Die spezielle Düsengeometrie sorgt dafür, dass die Gasströmungen unterhalb der Düse Überschallgeschwindigkeiten erreichen. Im Wesentlichen wird dadurch die Zerteilung der Schmelze und Abkühlgeschwindigkeit beeinflusst und folglich für feinere und engere Partikelgrößenverteilungen gesorgt [81].

Reaktive Metalle, wie beispielsweise Titan oder Zirkonium, erfordern Schmelzverfahren ohne den Kontakt zwischen Tiegelmateriale und reaktiver Metallschmelze. Eine Möglichkeit besteht darin, ein senkrecht aufgestelltes Vormaterial in Stangenform an der unteren Spitze induktiv lokal aufzuschmelzen, sodass sich ein Schmelzstrahl kontaktlos unterhalb des Stangenmaterials (auch Elektrode genannt) ausbilden kann. Der dadurch erzeugte Schmelzstrahl kann analog zum Tiegelverfahren mit Inertgas verdüst werden. Die Verwendung eines wassergekühlten Kupfertiegels bietet eine weitere Variante für die Verdüsung von reaktiven Metallen. An der gekühlten Kupferwand erstarrt eine dünne Schicht des reaktiven Metalls, die mit der Kupferwand aufgrund der geringeren Temperaturen der Schicht nicht mehr reagieren kann, wodurch die Zerstörung des Tiegels unterbunden werden kann. Der Aufschmelzprozess des Materials kann induktiv oder mittels Plasma unter Vakuum erfolgen [88].

Da sich die vorliegende Arbeit auf Eisenbasislegierungen ohne wesentliche reaktive Legierungselemente konzentriert, sollen Inertgasverdüungsverfahren für reaktive Metalle nicht weiter vertieft werden.

2.3.3 Wasserverdüsung (WA)

Die Wasserverdüsung hat eine große Bedeutung in der Pulvermetallurgie zur Herstellung von meist unregelmäßigen Pulvern aus Eisen, Stahl oder Kupfer [81, 88]. Aufgrund der damit herstellbaren unregelmäßigen Pulver und der Möglichkeit die chemische Zusammensetzung im Produktionsprozess flexibel einstellen zu können, sowie der großserientauglichen Herstellungsmethode, hat sich das Verfahren neben der chemischen Reduktion von Metalloxiden in der Sinterbauteilindustrie etabliert. Die folgende Abbildung 2-9 zeigt das Prinzip einer Wasserverdüungsanlage.

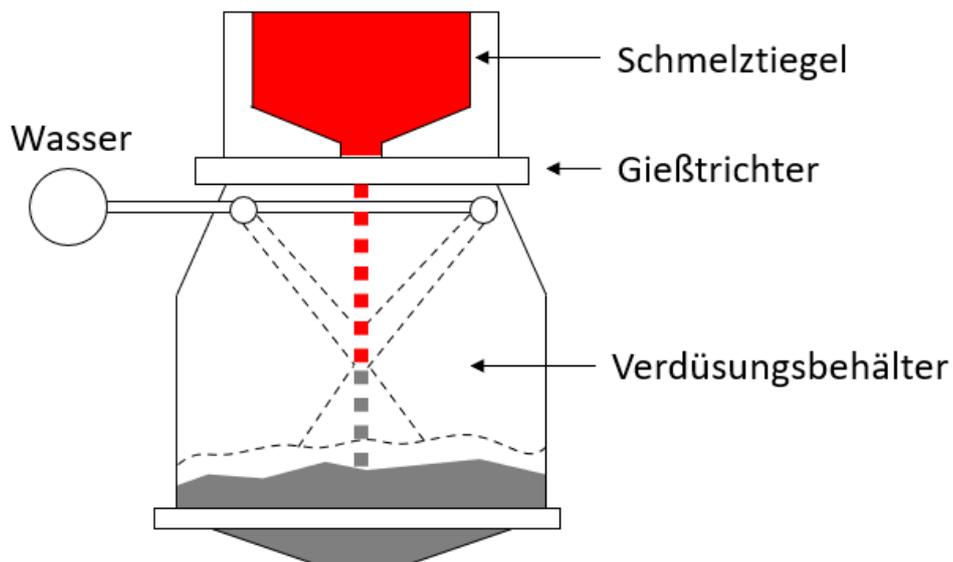


Abbildung 2-9: Schematische Darstellung einer Wasserverdüsungsanlage nach [10]

Vor der eigentlichen Wasserverdüsung wird eine flüssige Metallschmelze erzeugt und mit Legierungselementen auf die gewünschte Ziellegierung eingestellt. Die Temperatur der Metallschmelze beeinflusst maßgeblich den Verdüsungsprozess und die späteren Pulvereigenschaften. Durch die Erhöhung der Überhitzungstemperatur der Schmelze ist es möglich, aufgrund der dadurch reduzierten Viskosität, feinere Metallpulver herzustellen [83]. Nach der Erschmelzungsphase fließt die überhitzte Schmelze durch die im Boden eines Gießtrichters eingebrachte Öffnung senkrecht nach unten als Schmelzstrahl. Unterhalb der Öffnung trifft in unterschiedlichen Anordnungsmöglichkeiten Wasser mit hohem Druck auf den flüssigen Schmelzstrahl, wodurch die Schmelze mechanisch in viele kleine Schmelztropfen zerlegt wird und sehr schnell zu festen Metallpulvern erstarrt. Im Vergleich zur der Inertgasverdüsung bilden sich die Schmelztropfen aufgrund der höheren Abkühlgeschwindigkeit zu unregelmäßigen Metallpulvern aus. Der Verdüsungsdruk des Wassers hat neben der Überhitzung der Schmelze einen wesentlichen Einfluss auf die Partikeleigenschaften, insbesondere auf die Pulvergrößenverteilung. Wasserdrukke zwischen 3 und 50 bar werden bei der Verdüsung von Eisen- und niedriglegierte Stahllegierungen zur Erreichung von typischen Pulvereigenschaften für die Pulvermetallurgie benötigt [81]. Bei der Wasserverdüsung von Eisen- oder Stahllegierungen können sich unerwünschte oxidische Pulveroberflächen ausbilden. Der dabei entstehende Wasserstoff aus der Abspaltung des Sauerstoffs vom eingebrachten Wasserstrahl muss prozesstechnisch unterhalb einer kritischen Zündgrenze durch Zugabe von zusätzlichen Prozessgasen gehalten werden. Außerdem wird durch die rasche Abkühlung ein sehr hartes martensitisches Gefüge des Eisenpulvers ausgebildet. Die Oxidbildung in Verbindung mit einem martensitischen Gefüge verursachen eine schlechte Kompressibilität des Pulvers, welche für die formgebende Weiterverarbeitung, insbesondere für Sinterbauteilen, nachteilig ist.

Mit einer nachgelagerten thermischen Behandlung unter Reduktionsatmosphäre kann zum einen die Oxidoberfläche reduziert werden und zum anderen ein weiches martensitfreies Gefüge eingestellt werden [86]. Außerdem können geringe Kohlenstoffgehalte durch die Reaktion mit dem in der Oxidschicht enthaltenem Sauerstoff weiter herabgesetzt werden. Als Resultat liegt ein weiches, spratziges Eisen- oder Stahlpulver mit deutlich verbesserten Kompressibilitätseigenschaften vor. Bei einer Stahlschmelze mit erhöhtem Kohlenstoffgehalt wird im Verdünnungsprozess ein höherer Oxidanteil im Pulver angestrebt, um bei der anschließenden Glühbehandlung durch Bildung von CO_2 beide Anteile bis auf sehr geringe Werte herabsetzen zu können [88]. Nach der Glühbehandlung erfolgt das Mahlen und Klassieren in unterschiedlichen Abfolgen zur Einstellung der geforderten Partikelgrößenverteilung des Pulverkollektivs für unterschiedliche Anwendungen.

2.3.4 Chemische Reduktion (R)

Die chemische Reduktion von Metalloxiden ist ein bedeutendes Verfahren zur Herstellung von Pulvern für eine Vielzahl von pulvermetallurgischen Anwendungen, die neben der gängigen Wasserverdünnung eingesetzt wird. Die Reduktion von metallischen Oxiden kann mit Hilfe von festen oder gasförmigen Reduktionsmitteln erfolgen [81]. Metalloxide mit geringer Sauerstoffaffinität, wie beispielsweise Eisenoxide lassen sich mit festen als auch mit gasförmigen Stoffen zu Eisen reduzieren. In der Regel werden für Eisenoxide kohlenstoff- oder wasserstoffbasierte Reduktionsmittel eingesetzt, um den Sauerstoff von dem metallischen Oxid zu entfernen. Dagegen benötigen sauerstoffaffine Metalle, wie beispielsweise Seltenerd-Metalle stärkere Reduktionsmittel, um den Sauerstoff zu binden, sodass hierfür typischerweise festes Kalzium zur Reduktion genutzt wird [88]. Im Vergleich zu schmelzbasierten Herstellungsverfahren aus den Abschnitten 2.3.2 und 2.3.3 können Verunreinigung im Ausgangswerkstoff bei der Reduktion im festen Zustand kaum reduziert oder entfernt werden. Darüber hinaus kann die chemische Zusammensetzung des Metallpulvers während des Reduktionsprozesses nicht wesentlich verändert werden, aufgrund der Tatsache, dass die Erzeugung des Metallpulvers im festen Zustand erfolgt. Jedoch wurden Ansätze entwickelt, um die chemische Zusammensetzung durch zusätzliche vor- oder nachgelagerte Prozessschritte beeinflussen zu können [81]. Da es nicht Bestandteil der vorliegenden Arbeit ist, die chemische Zusammensetzung nach oder vor der Reduktion des Eisenoxids zu verändern, wird dies an dieser Stelle nicht weiter vertieft.

Die Reduktion von Eisenoxid mit festen Reduktionsmitteln zur Herstellung von Eisenpulver stellt die bekannteste Verfahrensgruppe dar. Ein solches Verfahren wurde von der Firma Höganäs AB in Schweden entwickelt und ist als Schwamm-eisenprozess bekannt, welches in Abbildung 2-10 schematisch dargestellt ist [86]. Das nach dem Prozess hergestellte Eisenpulver zeichnet sich durch eine hohe innere Porosität aus. Aufgrund der schwammartigen Gestalt des Pulvers wird das Eisenpulver auch Eisenschwamm-pulver genannt.

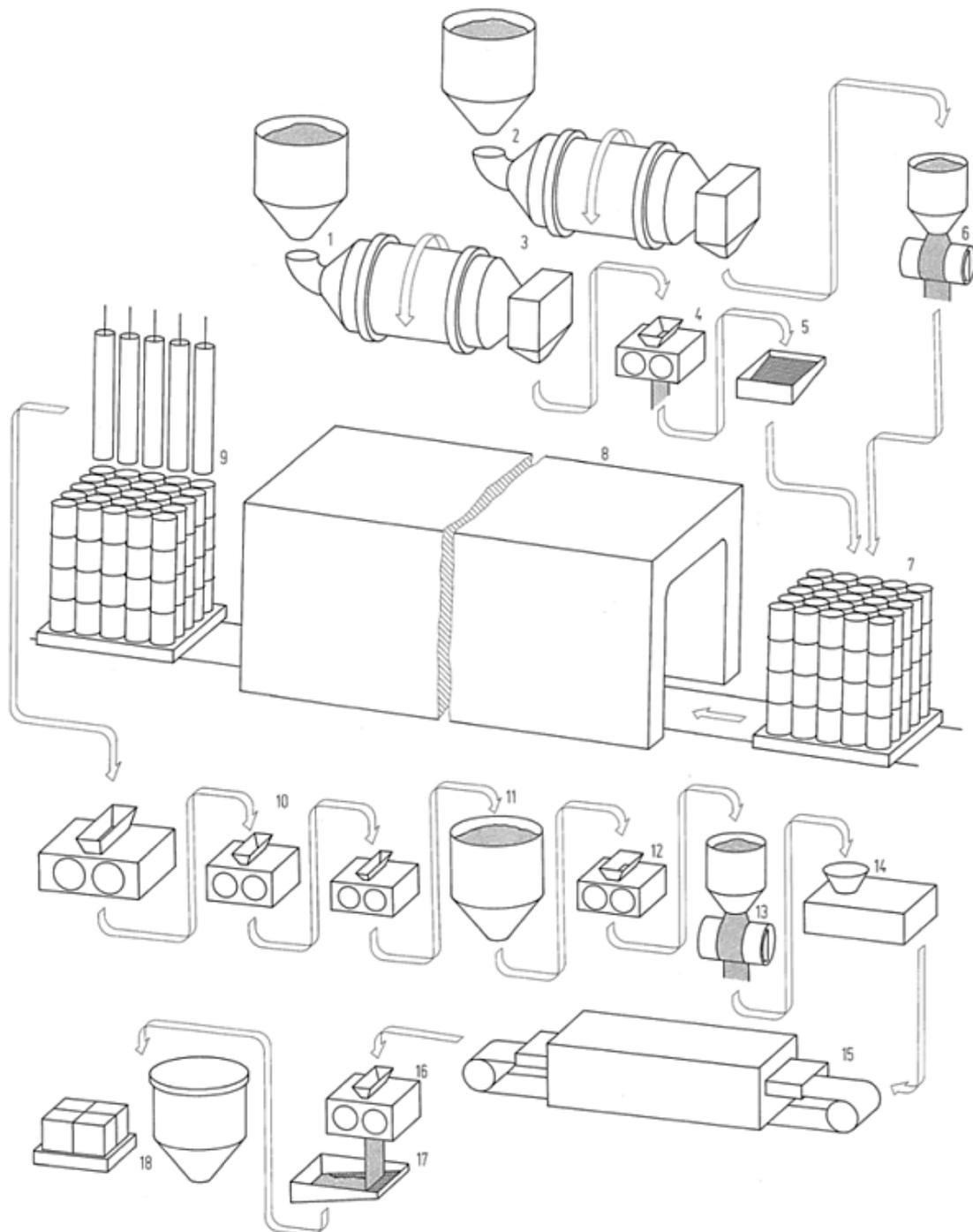


Abbildung 2-10: Herstellung von Schwammeisen nach dem Höganäs-Verfahren. 1 Reduktionsmischung aus Koksgrus und Kalkstein. 2 Eisenerz. 3 Trocknen. 4 Brechen. 5 Sieben. 6 Magnetseparation. 7 Füllen der SiC-Rohre. 8 Reduktion des Erzes im Tunnelofen. 9 Entnahme des Eisenschwamms. 10 Mehrstufiges Zerkleinern. 11 Zwischenlagerung. 12 Brechen. 13 Magnetseparation. 14 Kollern und Sieben. 15 Weichglühung und Nachreduktion. 16 Brechen. 17 Sieben. 18 Verpacken, Zwischenlagern [88]

Für den Reduktionsprozess wird gemahlenes, schwefel- und phosphorarmes Eisenerz als Ausgangsstoff verwendet, das zunächst im Drehrohrföfen getrocknet und durch Magnetscheidung nachgereinigt wird. Parallel dazu wird Koks mit Kalkstein

als Zuschlagstoff - zur Bindung des im Koks enthaltenen Schwefels - ebenfalls im Drehrohrofen getrocknet, gemahlen und im Verhältnis von 85:15 gemischt. Das Eisenerz und die Koks-Kalkstein-Mischung werden danach in kreisförmigen Schichten in vertikal stehende keramische Röhren gefüllt. Im Kern und an der Wand des Rohres befindet sich die Koks-Kalk-Mischung, dazwischen das Erz. Auf diese Weise wird eine enge Berührung der röhrenförmigen Füllungen erreicht, aber eine Durchmischung der Schichten verhindert. Bis zu 36 dieser Retorten werden auf Herdwagen gestellt und durchlaufen einen ca. 260 m langen und bis auf 1260 °C gasbeheizten Tunnelofen [88]. Während des Reduktionsvorganges sintern die Feinerzteilchen zu porösem Eisenschwamm. Dieser wird anschließend in mehreren Stufen mechanisch zerkleinert, gereinigt und klassiert. Das schwammförmige Eisenpulver weist Restmengen von Kohlenstoff und Eisenoxid auf, die für Pressen- und Sinteranwendungen durch Nachreduktion herabgesetzt werden müssen. Dabei wird das Material in einem Bandofen bei etwa 870 °C unter Ammoniakspaltgas geblüht, sodass die Gehalte von Kohlenstoff und Sauerstoff deutlich minimiert werden können, um die Weiterverarbeitbarkeit, beispielsweise für Sinter- und Pressenanwendungen, zu vereinfachen. Die durch die Nachreduktion leicht zusammengesinterten Eisenpartikel müssen nochmals aufgemahlen und klassiert werden und weisen danach sehr gute Press- und Sintereigenschaften auf [83, 86].

Weitere industriell bekannte Verfahren nutzen beispielsweise Eisenerze geringerer Qualität oder auch Walzzunder als Eisenoxidquelle. Anders als bei dem zuvor beschriebenen Schwammeisenpulver wird bei diesen Verfahren in der Regel gasförmiges Reduktionsmittel eingesetzt. Auf zwei relevante Reduktionsverfahren zur Herstellung von Eisenpulvern aus Walzzunder mit Hilfe von Wasserstoff wird im Folgenden eingegangen.

Bei dem ersten Verfahren werden im ersten Schritt Walzzunder oder oxidierte Metallspäne zu Partikelgrößen $< 150 \mu\text{m}$ gemahlen, um danach unter Luftatmosphäre bei Temperaturen zwischen 870 °C und 980 °C vollständiges Eisen (III)-oxid (Fe_3O_4) zu erhalten. Ohne Abkühlung wird das vorbehandelte Eisenoxid direkt auf ein Förderband weitergegeben. Um sicherzustellen, dass das vorbehandelte Eisenoxid vollständig reduziert wird, darf die Pulverschichthöhe auf dem Förderband eine bestimmte Höhe nicht überschreiten. Die Höhe der Pulverschicht wird entsprechend der Behandlungsdauer und Temperatur eingestellt. Eine bevorzugte Höhe beträgt etwa 26 mm, um eine vertretbare Reduktionszeit zu erreichen [83, 86]. Bei einer Temperatur von etwa 980 °C wird das Eisenoxid im Bandofen mit nahezu reinem Wasserstoff reduziert. Die angesinterten Eisenschwammpulvern werden nach der Reduktionsbehandlung mittels Kugelmöhlen zu einzelnen Eisenschwammteilchen mechanisch zerkleinert.

Eine weitere Verfahrensmöglichkeit besteht darin, das Walzzunder als Eisenoxidkomponente ohne zusätzliche Späne und ohne Anoxidierungsschritte direkt nach dem Mahlen in ein Bandofen unter Wasserstoff-Atmosphäre zu Eisenpulver zu reduzieren. Dieses Verfahren ist auch als Pyron-Prozess bekannt. Die nachfolgenden Prozessschritte unterscheiden sich zum vorherig beschriebenen Verfahren dagegen nicht [81, 88].

Ein weiteres industriell etabliertes Sonderverfahren zur Herstellung von hochporösem Eisenpulver ist das Quebec Metal Powders (QMP) Verfahren. Dieses Verfahren zeichnet sich durch die Kombination der Wasserverdüsung mit der Reduktion von Oxiden aus [81]. Da der Reduktionsschritt im QMP-Prozess im Wesentlichen für die poröse Eisenpulverstruktur verantwortlich ist, wird das QMP-Verfahren in dieser Arbeit als Reduktionsverfahren verstanden und daher in diesem Unterkapitel erläutert. Beim QMP-Verfahren wird flüssiges Roheisen mit einem Kohlenstoffgehalt von bis zu 3,5 wt. % von einem Induktionsofen in eine Verteilerrinne mit Dosieröffnungen gegossen. Unterhalb der Dosieröffnungen wird das heraustretende flüssige Roheisen mit horizontal angeordneten Hochdruck-Wasserstrahldüsen zu festem Eisenpulver verdüst. Die granulierten Eisenpulver oxidieren partiell durch die angesaugte Luft in der Verdüsungskammer [80, 81]. Mit der gezielten Oxidation wird zum einen der Kohlenstoffgehalt reduziert und zum anderen ein Sauerstoffgehalt von etwa 5 % für den späteren Reduktionsprozess eingestellt. Das feuchte Eisenpulver wird anschließend im Drehrohrofen getrocknet und mit einer Kugelmühle feingemahlen. Das gemahlene anoxidierte Eisenpulver wird nach dem Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt sortiert und in verschiedene Behälter in Abhängigkeit vom Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalt zwischengelagert. Für den nachfolgenden Reduktionsschritt mit dissoziiertem Ammoniak ist Eisenpulver mit einem Sauerstoff zu Kohlenstoff-Verhältnis von 2 anzustreben, um Kohlenstoff und Sauerstoff gänzlich aus dem Eisenpulver entfernen zu können. Dieses Verhältnis wird durch ein kontrolliertes Mischen des zuvor nach den Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalten getrennten Eisenpulvers sichergestellt. In einem Banddurchlaufofen wird das vorgemischte Eisenpulver mit einer Pulverbethöhe von ca. 25 mm bei Temperaturen zwischen 980 bis 1040 °C mit Ammoniakgas auf dem Band zu reinem Eisenpulver reduziert. Dabei reagiert der enthaltene Sauerstoff und Kohlenstoff im Eisenpulver zu CO und CO₂. Der Wasserstoffanteil im Ammoniakgas trägt zur weiteren Reduktion des Sauerstoffs im Eisenpulver bei [80]. Durch die stattfindenden Reduktionsvorgänge im Eisenpulver wird eine hochporöse Struktur des Eisenpulvers erreicht. Aufgrund der hohen Temperaturen bildet sich während der Reduktion ein schwammartiger Sinterkuchen, der durch einen anschließenden Mahlprozess zu feinem porösem Pulver überführt wird, welches in der Pulvermetallurgie breite Verwendung findet.

Ein weiteres bekanntes Reduktionsverfahren wird für die Herstellung von Eisenschwamm für die Stahlerzeugung genutzt. Hierbei erfolgt die Reduktion in der Wirbelschicht, indem körniges oder granuliertes Eisenoxid durch einen aufwärts gerichteten Gasstrom in einen fluidisierten Zustand versetzt wird. Als Fluidisierungsgas wird Wasserstoff, Kohlenmonoxid oder eine Mischung aus beiden eingesetzt, welches gleichzeitig das gasförmige Reduktionsmittel für die Eisenoxide darstellt. Nach diesem Verfahrensprinzip werden in der Regel größere Eisenpulver für die Stahlerzeugung hergestellt, die nach der Reduktion des Eisenpulvers im Lichtbogenofen zur Erzeugung einer Schmelze eingesetzt werden [80]. Verfahrensbedingt können feine Partikelgrößenverteilungen in der Wirbelschicht sehr schwierig erzeugt werden, daher ist das Verfahren der Reduktion in der Wirbelschicht zur Herstellung von

Eisenpulver für die Pulvermetallurgie nicht geeignet. Aus diesem Grund wird das Verfahren zwar erwähnt, jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht weiter ausgeführt.

Die bisher vorgestellten Reduktionsverfahren in diesem Unterkapitel sind industriell etablierte Verfahren. Es gibt jedoch eine Vielzahl von weiteren Verfahrensansätzen basierend auf der Reduktion, die im Labor untersucht wurden. Auf die relevantesten veröffentlichten Ansätze soll im Folgenden eingegangen werden.

Zum Beispiel entwickelte und untersuchte Walther et al. ein Verfahren zur Herstellung von sphärischem Eisenpulver mit feiner Partikelgrößenverteilung im Labormaßstab [90]. Als Einsatzstoff wurde ein sehr feines Eisenoxidpulver ($< 1 \mu\text{m}$), welches bei der Regeneration von Beizsäuren anfällt, genutzt. Der erste Schritt des Verfahrens besteht in der Granulierung des feinen Eisenoxidpulvers auf eine Pulverkorngröße von $< 30 \mu\text{m}$. Hierzu wird das Pulver zunächst in einer Kugelmühle unter Zusatz von Binde- und Dispergiermitteln zu einer Suspension vermischt. Die Granulierung erfolgt durch Verdüsung der zuvor erzeugten Suspension in einem Sprühtrocknungsprozess mit anschließendem Siebprozess zur Erzielung einer Korngröße von $< 30 \mu\text{m}$. Danach folgt in einem keramischen Rohofen ein zweistufiger Reduktionprozess unter Wasserstoffatmosphäre. Der erste Behandlungsschritt mit einer Dauer von 1 Stunde findet bei $500 \text{ }^\circ\text{C}$ statt. Nach diesem Schritt weist das zu metallischem Eisen reduzierte Pulver aufgrund seiner großen spezifischen Oberfläche ($>> 1 \text{ m}^2/\text{g}$) pyrophore Eigenschaften auf und neigt daher an Sauerstoffatmosphäre wieder zu oxidieren. Die Partikel zeichnen sich durch eine sehr hohe innere Porosität aus, dabei bleibt, aufgrund der vorherigen Granulation, die sphärische Pulverform erhalten. Im zweiten Reduktionsschritt wird das sehr poröse Eisenpulver mit einer Dauer von bis zu 24 Stunden zwischen 700 und $850 \text{ }^\circ\text{C}$ thermisch unter Wasserstoffatmosphäre weiterbehandelt. Dabei sintern die porösen Eisenpartikel zu dichten sphärischen Partikeln zusammen, wobei die einzelnen Eisenpartikel untereinander nur geringfügig zusammensintern. Der Grund für dieses Verhalten wird in der Abhängigkeit der Sinteraktivität von der Oberflächenenergie, die mit kleineren Teilchendurchmessern zunimmt, gesehen. Dies bewirkt, dass die Sinterungen bevorzugt im Innern eines Eisenpartikels anstatt an benachbarten Partikel-Oberflächen stattfindet. Durch den Sintervorgang schrumpfen die Eisenpulver auf etwa $2/3$ ihrer ursprünglichen Größe auf Korngrößen von $< 20 \mu\text{m}$ zusammen. Als Folge des Sinterprozesses reduziert sich die spezifische Oberfläche des Eisenpulvers, sodass die spezifische Oberfläche in Abhängigkeit von den Prozessbedingungen sich zwischen $0,2$ und $1,6 \text{ m}^2/\text{g}$ einstellt. Dadurch nimmt die pyrophore Eigenschaft des Pulvers ab. Die Temperatur des zweiten Behandlungsschrittes hat im Hinblick auf die Pulvermorphologie einen erheblichen Einfluss. Bei Temperaturen $< 700 \text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die spezifische Oberfläche der gesinterten Eisenpartikeln noch $> 3 \text{ m}^2/\text{g}$, was zu pyrophorem Pulvereigenschaften führt. Mit zunehmender Temperatur wird, die über das Granulieren und den ersten Reduktionsschritt erzeugte, innere Porosität, durch intensiveres Sintern verringert. Bei Temperaturen über $850 \text{ }^\circ\text{C}$ erhöht sich die Ausprägung der Sinterung zwischen benachbarter Eisenpartikeln deutlich, sodass die Pulver durch den nachgeschalteten Mahlprozess nicht mehr

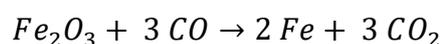
leicht zu sphärischen Partikeln aufgebrochen werden können. Nach der zweistufigen Reduktionsbehandlung ist in jedem Fall noch ein mehr oder weniger schonender Mahlprozess mit anschließender Siebung erforderlich, um die hergestellten Eisenpulver in einen Qualitätszustand zu versetzen, die den Carbonyl- oder inertgasverdünsten Partikeln annähernd ähnliche sphärische Eisenpartikeleigenschaften verleihen [90].

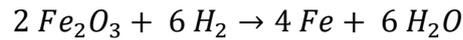
Danninger et al. [91] haben im Labormaßstab einen weiteren Ansatz untersucht, bei dem ebenfalls das anfallende Eisenoxidpulver aus dem Beiz-Regenerationsprozess der Stahlindustrie genutzt wurde, analog zu den Untersuchungen von Walther et al. [90]. Mit diesem Verfahren sollten gleichwertige Eigenschaften eines handelsüblichen Eisenschwammpulvers für pulvermetallurgische Anwendungen erzeugt werden. Das verwendete Eisenoxidpulver bestand aus größeren Eisenoxid-Agglomeraten mit einer Korngrößenverteilung zwischen 30 und 100 µm, die sich aus feineren Primäreisenoxidpartikeln mit einer Korngröße von < 5 µm zusammensetzten. Zur Herstellung von Eisenschwammpulver wurde das Eisenoxidpulver mit Wasserstoff als Reduktionsmittel bei Temperaturen von 600 bis 1300 °C und einer Dauer von bis zu 4 Stunden behandelt. Nach dem Reduktionsprozess erfolgte ein Mahlprozess, um die angesinterten Verbindungen zwischen dem einzelnen Eisenschwammpulver zu losen Partikeln aufzubrechen. Die Untersuchungen zeigten, dass mit steigender Behandlungstemperatur die Schüttdichten der losen Partikeln nach dem Mahlprozess zunahm. Die Fließeigenschaften, gemessen durch die Fließdauer im Hall Flow Test mit einer 5 mm Öffnung, verbesserte sich bei steigender Behandlungstemperatur. Die gemessenen Partikelgrößenverteilungen nach dem Mahlprozess zeichneten sich durch einen hohen Feinanteil von < 45 µm und hohen Grobanteil zwischen 160 bis 355 µm aus, wobei der Grobanteil im Vergleich zum Feinanteil zudem überwog. Zwischen dem Feinanteil und Grobanteil wurde eine geringe Ausbeute festgestellt [91]. Da für die meisten pulvermetallurgischen Anwendungen eine Partikelgrößenverteilung zwischen 45 und 163 µm anzustreben ist [81], bedarf es einer Weiterentwicklung des Ansatzes zur Reduzierung der Partikelgröße.

Die in diesem Unterkapitel zusammengefassten Verfahren basieren alle auf der Gas-Feststoff- oder Feststoff-Feststoffreduktion von Eisenoxiden. Im folgenden Abschnitt wird im Detail auf die komplexen physikalisch-chemischen Vorgänge während der Gas-Feststoffreduktion eingegangen, da das zu entwickelnde Verfahren in dieser Arbeit auf einer Gasreduktion basieren soll.

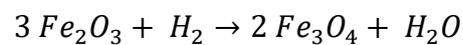
Physikalisch-chemische Vorgänge bei der Gas-Feststoffreduktion von Eisenoxid

Die physikalisch-chemischen Vorgänge bei der Reduktion von Eisenoxiden durch Kohlenmonoxid und Wasserstoff können stark vereinfacht mit der folgenden Reaktionsgleichung ausgedrückt werden:

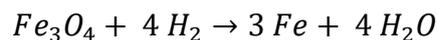




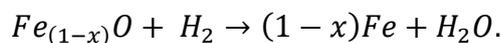
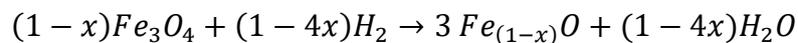
Die Reduktion mit Kohlenmonoxid stellt eine exotherme Reaktion dar, hingegen verläuft die Reaktion mit Wasserstoff endotherm, welche für den Reaktionsablauf Wärmeenergie von außen benötigt. Die Gas-Feststoffreduktionen von Eisenoxiden durch Wasserstoff oder Kohlenmonoxid sind in den Hauptmechanismen vergleichbar und finden in mehreren Stufen statt. Bei Temperaturen oberhalb von 570 °C wird mittels Wasserstoffreduktion zunächst Hämatit (Fe_2O_3) in Magnetit (Fe_3O_4), dann in Wüstit (FeO) und schließlich in metallisches Eisen (Fe) umgewandelt. Hingegen wird bei Temperaturen unterhalb von 570 °C Magnetit direkt in metallisches Eisen überführt. Der Reaktionsablauf lässt sich mit der folgenden Reaktionsgleichung zusammenfassen [92–94]:



$$T < 570 \text{ °C}$$



$$T > 570 \text{ °C}$$



Der Hämatit (Fe_2O_3) weist im Vergleich zu den anderen Oxidstufen den höchsten Sauerstoffgehalt auf, gefolgt von Magnetit und Wüstit. Die Zwischenoxidstufe Wüstit ist nur bei Temperaturen über 570°C thermodynamisch stabil und mit zunehmender Temperatur vergrößert sich der Stabilitätsbereich von Wüstit, sodass die Formel für Wüstit mit $\text{Fe}_{(1-x)}\text{O}$ anzugeben ist [94, 95].

Das Reduktionsverhalten von Eisenoxid zu Eisen ist temperaturabhängig, sodass in der Regel mit zunehmenden Temperaturen die Reduktionsgeschwindigkeit auch zunimmt, insbesondere bei Kohlenmonoxid als Reduktionsmittel. Bei Wasserstoff hingegen unterscheidet sich der Reduktionsverlauf zum Kohlenmonoxid, da der Reduktionsvorgang bereits bei geringeren Temperaturen unterhalb von 570 °C beginnt. Die nachfolgende Abbildung 2-11 zeigt die Reduktionsraten zwischen Wasserstoff (H_2) und Kohlenmonoxid (CO) am Beispiel eines reinen einkristallinen Magnetits (Fe_3O_4) [96].

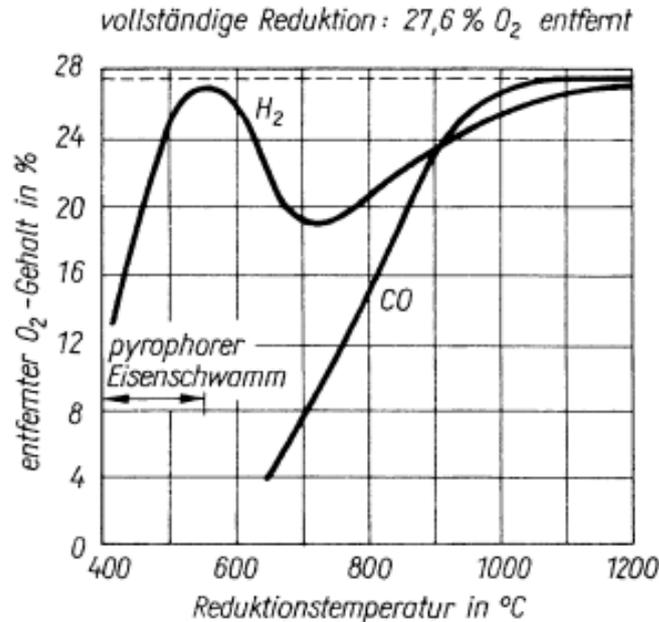


Abbildung 2-11: Reduktionsverhalten von Magnetit Fe_3O_4 bei der Reduktion mit CO und H_2 bei verschiedenen Temperaturen [81]

Beim Reduktionsprozess von Fe_3O_4 zu metallischem Eisen mit Kohlenmonoxid im Temperaturbereich unter $650^\circ C$ wird eine geringe Menge an Sauerstoff gelöst. Die Reaktionsgeschwindigkeit mit Wasserstoff erreicht bereits bei geringeren Temperaturen zwischen 500 und $570^\circ C$ ihren Höchstwert. Danach nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit bis etwa $720^\circ C$ ab und erreicht mit steigender Temperatur wieder den zuvor erreichten Höchstwert [96]. Der wesentliche Grund für die höhere Reaktionsgeschwindigkeit von Wasserstoff gegenüber Kohlenmonoxid liegt in der höheren Diffusionseigenschaft von Wasserstoff im Feststoff. Der beobachtete Abfall der Reduktionsgeschwindigkeit mit Wasserstoff ab $570^\circ C$ lässt sich durch die Zwischenoxidstufe Wüstit $Fe_{(1-x)}O$ erklären, die während der Reduktion von Fe_3O_4 zu metallischem Eisen ab $570^\circ C$ zusätzlich durchlaufen werden muss. Da bei einem Reduktionsprozess mit Kohlenmonoxid die Reduktion bei deutlich höheren Temperaturen beginnt, wird kein Abfall im Reduktionsverlauf beobachtet.

Das Reduktionsmittel beeinflusst neben dem Reaktionsverhalten auch die Morphologie der entstehenden Partikel. Diese Morphologie hängt maßgeblich vom konkurrierenden Verhältnis der Diffusionsgeschwindigkeit des Reaktionsgases in der Oxidschicht und der Geschwindigkeit der Reduktionsreaktion ab. In Abhängigkeit dieses Verhältnisses sowie der Morphologie des Ausgangsmaterials kommt es zu unterschiedlichen Ausscheidungs- bzw. Kristallisationsformen des elementaren Eisens während der Reduktion [97–104]. Insbesondere die Ausbildung von sogenannten „Whiskern“ scheint ein spezifisches Merkmal der Reduktion durch Wasserstoff zu sein. Whisker sind Eisenausscheidungen /-kristallisationen, die nadelförmig von der Partikel- oder Porenoberfläche nach außen wachsen. Diese äußere raumgreifende

Art der Eisenausscheidungen erhöht die Kontaktfläche zwischen einzelnen Partikeln und begünstigt das sogenannte Sticking (Verkleben bzw. Versintern), welches häufig in industriellen Reduktionsreaktoren mit Wasserstoff beobachtet wird [97].

Anders als die zuvor beschriebenen Reduktionsuntersuchungen mit Wasserstoff am einkristallinen Magnetit (Fe_3O_4) haben Wagner et al. [93] die Reduktion von nahezu reinem Hämatit (Fe_2O_3) mit Wasserstoff untersucht. Es wurden dabei drei verschiedene Pulvergrößen ($< 5 \mu\text{m}$, $1 \mu\text{m}$ und nanoskaliges Pulver) bei Temperaturen zwischen 550 und 900 °C in den Laboruntersuchungen berücksichtigt. Die Reaktionszeit nimmt von Hämatit bis zum metallischen Eisen mit jeder Oxidstufe zu, insbesondere die letzte Reduktionsstufe von FeO zu Fe benötigt im Vergleich zu den ersten beiden Reduktionsstufen am längsten (siehe Abbildung 2-12). Das Proben-gewicht wurde während der Reduktionsversuche mit Hilfe einer Thermowaage bestimmt, um einen Anhaltwert für den Reduktionsgrad zu erhalten. Durch Röntgendiffraktometrie-Analysen (RDA-Analysen) von entnommenen Pulverproben, die während des Reaktionsverlaufes und über der Zeit verteilt extrahiert wurden, konnten die drei aufeinanderfolgenden und weitgehend getrennten Reaktionsschritte bestimmt werden. Die Abbildung 2-12 zeigt beispielhaft die unterschiedlichen Reaktionsgeschwindigkeiten in Abhängigkeit von den Oxidationsstufen bei der Reduktion mit Wasserstoff bei 800 °C [93].

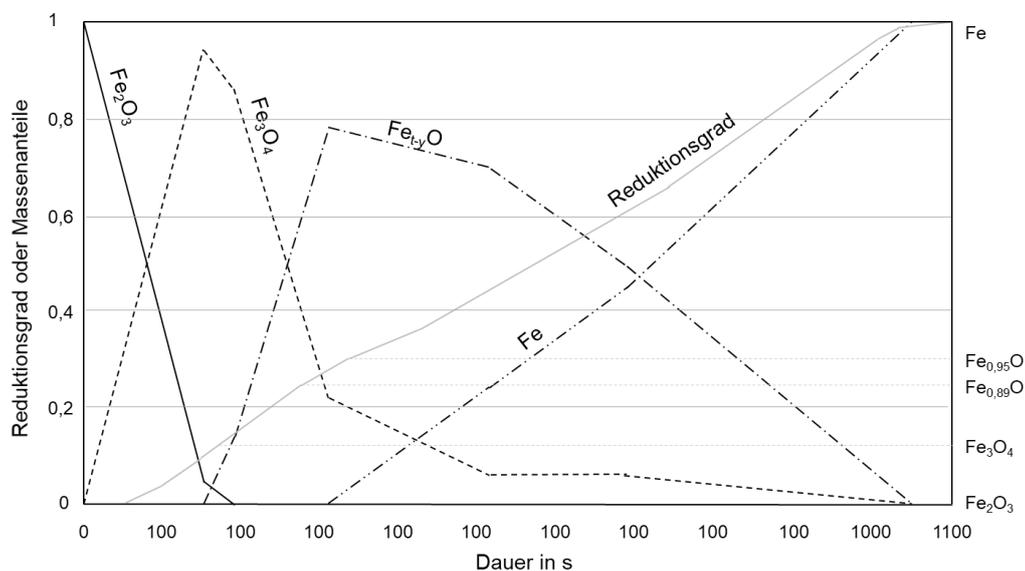


Abbildung 2-12: Verlauf der Reduktion von Eisenoxid mit H_2 bei 800°C nach [93]

Anhand von Rasterelektronenmikroskop (REM)-Aufnahmen der gleichen Proben konnten auch Aussagen zu den Veränderungen der Partikelmorphologie während des Reaktionsverlaufs getroffen werden. Die größten Veränderungen traten erst im letzten Schritt verbunden mit der Bildung von elementarem Eisen in Form unterschiedlich ausgeprägter Ausscheidungen auf den Partikeloberflächen auf.

Den Einfluss der Temperatur sowie der Pulvergröße (P1: $< 5 \mu\text{m}$; S1: ca. $1 \mu\text{m}$; N1: Nanopulver) auf die Reduktionsgeschwindigkeit der durchgeführten Versuchsreihen ist in Abbildung 2-13 dargestellt.

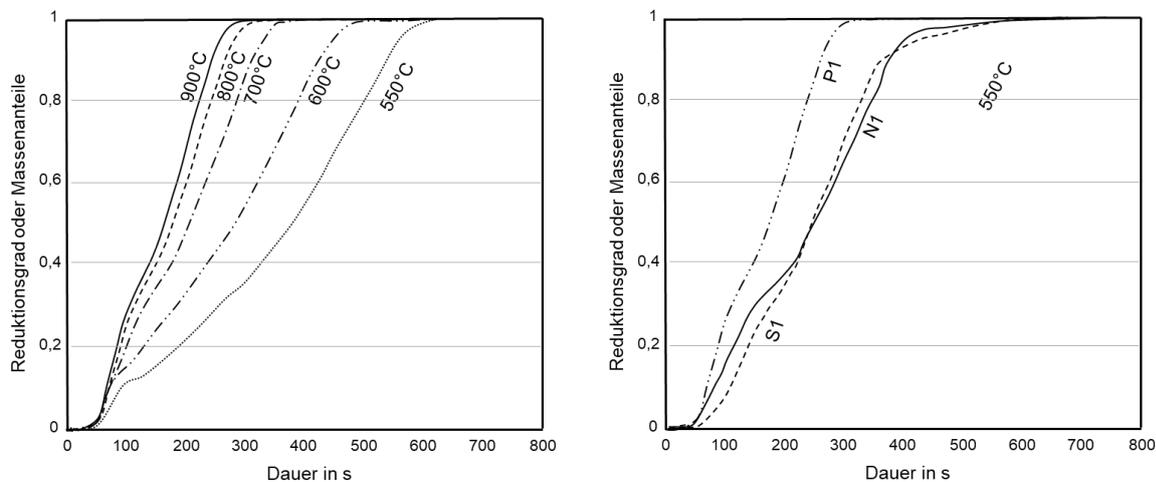


Abbildung 2-13: Einfluss der Temperatur (links) und der Pulverart (rechts) auf den Reduktionsverlauf nach [66]

Anders als in der Arbeit von Moukassi et al. [96] konnten Wagner et al. [93] keine Abnahme der Reduktionsgeschwindigkeit im Bereich von ca. $700 \text{ }^\circ\text{C}$ feststellen. Die Reduktionsuntersuchungen zwischen $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und $900 \text{ }^\circ\text{C}$ zeigten eine stetige Erhöhung der Reduktionsgeschwindigkeit mit zunehmender Temperatur, ohne einen deutlich sichtbaren Einbruch im untersuchten Temperaturbereich. Die Reduktionsgeschwindigkeit erhöht sich ab $700 \text{ }^\circ\text{C}$ bis $900 \text{ }^\circ\text{C}$ im Vergleich zu dem Temperaturbereich zwischen $550 \text{ }^\circ\text{C}$ und $700 \text{ }^\circ\text{C}$ deutlich weniger.

Neben dem Einfluss der Temperatur auf die Reduktionsgeschwindigkeit ist in Abbildung 2-13 der Einfluss der untersuchten Pulvergrößen ebenfalls dargestellt. Das Eisenoxidpulver P1 ($< 5 \mu\text{m}$) erwies sich trotz seiner größeren Korngröße aufgrund seiner porösen Endstruktur gegenüber den feineren Pulvern S1 und N1 am reaktivsten. Gründe hierfür wurden u.a. in einer bei feineren Pulvern andersartig auftretenden Form der Eisenausscheidungen und damit einhergehenden stärkeren Kompaktierung bzw. dichten Erscheinungsform des Endproduktes gesehen, die vermutlich eine stärkere Behinderung der Festkörperdiffusion bewirkt [93].

Teplov [105] untersuchte die Reduktionsgeschwindigkeit von größeren Magnetitpartikeln (Fe_3O_4) mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 300 und $570 \text{ }^\circ\text{C}$. Die reduzierten Magnetitpartikeln wiesen eine Partikelgrößenverteilungen von 1 bis $1,5 \mu\text{m}$, 50 bis $63 \mu\text{m}$ und 100 bis $160 \mu\text{m}$ auf. Die Untersuchungen hieraus haben gezeigt, dass die Reduktionsrate mit abnehmender Partikelgröße abnimmt, was auf eine geringere Festkörperdiffusion bei größeren Partikeln zurückzuführen ist.

Die Eisenoxidreduktion mit Wasserstoff ist aufgrund vieler Einflussgrößen ein komplexer Prozess. Zwar wurden in vielen Veröffentlichungen Einzelmechanismen während der Reduktion untersucht, jedoch sind allgemeingültige Aussagen aufgrund vieler Wechselwirkungen zwischen den Einflussfaktoren und der Vielzahl an

unterschiedlichen Verfahrenskombinationen nicht möglich. Wagner et al. [68] haben in ihrer Arbeit relevante Einflussmöglichkeiten auf das Reduktionsverhalten von Eisenoxid mit Wasserstoff zusammengetragen. Während dem Reduktionsablauf wirken unterschiedliche Mechanismen, die den Reduktionsprozess beeinflussen. Im Einzelnen sind es der gasförmige Stofftransport des Reduktionsmittels zur Grenzfläche des Partikels, die Gas-Feststoffdiffusion des Reduktionsmittels bis zur oxidischen Phasengrenze und der Phasengrenzreaktion an oxidischen Flächen, sowie die Gas-Feststoffdiffusion der entstehenden Reaktionsprodukte zurück zum gasförmigen Stofftransport an die Grenzfläche des Partikels. Ebenfalls wird die Reduktion von der Eisenausscheidung und -kristallisation während und nach der Reaktion beeinflusst. Die aufgezählten Mechanismen können sich untereinander behindern und eine direkte Auswirkung auf das Reduktionsverhalten und somit auch auf die Reduktionsgeschwindigkeit ausüben. Dabei werden die auftretenden Mechanismen im Wesentlichen durch die Temperatur, das Reduktionsmittel, den Anteil der desorbierten Reaktionsprodukts im Gasgemisch, durch Verunreinigungen im Eisenoxid, den Partial- und Absolutdruck des Reduktionsgases und Gasgemisches, sowie der Eisenoxidstufe, Partikelgröße und -porosität beeinflusst [81, 94].

Die zuvor diskutierten physikalisch-chemischen Vorgänge während der Reduktion von Eisenoxid zu metallischem Eisen dienen als Orientierung für die in dieser Arbeit zu entwickelnde Prozessroute für die Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver. Im folgenden Unterkapitel 2.3.5 wird abschließend der Einfluss der Pulverherstellungsmethode auf die Pulvermorphologie beleuchtet.

2.3.5 Pulvermorphologie nach Herstellungsmethoden

In den vorherigen Unterkapiteln wurden relevante Pulverherstellungsverfahren, wie beispielsweise das Inertgasverdüsen, die Wasserverdüsung und die unterschiedlichen Reduktionsverfahren, näher erläutert. In Abhängigkeit von dem Herstellungsverfahren und dem Einsatzmaterial unterscheidet sich die Morphologie und die Pulvergröße der erzeugten Pulver deutlich. Abbildung 2-14 zeigt die Unterschiede der herstellungsbedingten Pulvermorphologie auf einen Blick.

Inertgasverdüstes Metallpulver zeichnet sich durch eine sehr sphärische Morphologie des Pulvers aus. Dies ist darauf zurückzuführen, dass die Schmelztropfen, während der Inertgasverdüsung mit Inertgas, aufgrund der geringen Erstarrungsgeschwindigkeit, mehr Zeit haben sich zu sphärischen Partikeln auszubilden (siehe Kapitel 2.3.2). Bei der Gasverdüsung weisen die erstarrten Metallpulver in der Regel geringe innere Porosität auf. Mit optimierten Prozessparametern lässt sich die Porosität beim Inertgasverdüsen auf ein sehr geringes Maß minimieren.



Abbildung 2-14: Pulvermorphologie von Eisenpulver von unterschiedlichen Herstellungsmethoden nach [106]

Bei der Wasserverdüsung hingegen ist die Erstarrungsgeschwindigkeit deutlich höher im Vergleich zur Inertgasverdüsung, daher ist die Morphologie des gewonnenen Pulvers verfahrensbedingt unregelmäßig. Die Ursache zur Ausbildung von unregelmäßigen Partikeln lässt sich durch die rasche Wasserabkühlung begründen. Innere Poren können bei der Wasserverdüsung, ähnlich wie bei der Inertgasverdüsung in geringen Maßen auftreten, wobei durch eine optimierte Prozessführung die Porosität auch auf geringe Werte reduziert werden kann (siehe Kapitel 2.3.3). Bei den unterschiedlichen Reduktionsverfahren von Metalloxiden kann neben gasförmigem Reduktionsmittel auch ein Feststoff als Reduktionsmittel (siehe Kapitel 2.4.3) verwendet werden. Das Reduktionsmittel kann während der Reduktion die Morphologie der reduzierten Eisenpartikel beeinflussen. Bei konventionellen Reduktionsverfahren entsteht durch das Lösen von Sauerstoff aus Eisenoxiden in der Regel eine unregelmäßige Partikelmorphologie mit sehr hoher innerer Porosität. Neben dem Reduktionsmittel wird die Morphologie wesentlich von vor- und nachgelagerten Prozessschritten beeinflusst, wie zum Beispiel Mahl- und Siebprozessen, die im Vorfeld der Reduktion oder danach durchgeführt werden. In Abhängigkeit des Reduktionsmittels und dem Gesamtprozess lassen sich die unterschiedlichen Partikeleigenschaften einstellen, welches in Abbildung 2-14 zwischen Gas- und Feststoffreduktion zu erkennen ist [106]. Partikel, die durch eine Reduktion mit Gas hergestellt werden, weisen eine sehr feine und offenporige Oberflächenstruktur auf. Im Gegensatz dazu ist die Oberflächenstruktur von Partikeln, die durch eine Reduktion mit Feststoffen hergestellt werden, zwar auch teilweise offenporig, jedoch sind die nach außen offenen Poren größer und die Anzahl der Poren geringer.

2.4 Eisenoxidpulver bei der Stahlproduktion

In modernen, vollintegrierten Hüttenwerken sind sämtliche Fertigungsschritte der Stahlbandproduktion ausgehend von der Vorbereitung benötigter Einsatzstoffe, wie beispielsweise Erz, Kohle und Zusatzstoffen, bis zum fertigen Stahlbänderzeugnis an einem Standort zusammengefasst. Ein Großteil des weltweiten Stahlbedarfs wird über die Hochofenroute mit der Entkohlung der Schmelze im Konverter erzeugt. Alternativ wird auch ein Elektrolichtbogenofen zur Erzeugung von flüssigem Rohstahl verwendet, dabei werden Stahlschrott und/oder Eisenschwamm aus der Direktreduktion von Eisenerzen als Ausgangsstoffe verwendet. Für den flüssigen Rohstahl, das aus beiden Verfahren gewonnen wird, wird in der anschließenden Sekundärmetallurgie die chemische Zusammensetzung und die Temperatur der Schmelze für den nachgelagerten Gießprozess final eingestellt. Im Gießprozess, beispielsweise in der Stranggießanlage, erstarrt die flüssige Stahlschmelze in Form einer gegossenen Bramme. An dieser Stelle beginnt die sogenannte feste Phase bei der Stahlherstellung, beginnend mit dem Warmwalzprozess über den Kaltbandprozess bis hin zur Oberflächenveredelung. Dabei können warmgewalzte oder kaltgewalzte Produkte, sowie kaltgewalzte Produkte mit Korrosionsschutz hergestellt und dem Markt angeboten werden. Eine gewöhnliche Hochofenroute bis zum Stahlbänderzeugnis kann aus den folgenden Hauptschritten bestehen [107, 108]:

- Aufbereitung der Einsatzstoffe (z.B. Koks in der Kokerei).
- Reduktion im Hochofen (aus Erz wird Roheisen mittels Koks reduziert)
- Stahlerzeugung im Stahlwerk (aus Roheisen wird Stahl mittels Sauerstoffblasbehandlung)
- Sekundärmetallurgie (finale Behandlung des flüssigen Stahls vor dem Gießvorgang, z.B. durch Einstellung der chemischen Zusammensetzung und Überhitzungstemperatur)
- Stranggießen zu Brammen (Erstarrung des flüssigen Stahls zu Brammen)
- Warmwalzen (wiedererwärmte Brammen werden in der Warmbandstraße zu dünnem Band gewalzt)
- Kaltwalzen und Wärmebehandlung (Entzundertes Warmband wird in Kaltwalztandemstraßen zu dünneren Bändern mit erhöhten mechanischen Festigkeiten und Maßgenauigkeit erzeugt, welche nochmal glühbehandelt werden zur Einstellung von anforderungsgerechten Stahleigenschaften)
- Oberflächenveredelung

Im Warmwalzwerk werden die angelieferten Brammen im Ofen gezielt auf Walztemperatur erwärmt. Die erwärmten Brammen werden vor dem Warmwalzen von der Zunderschicht, einer oxidierten Eisenschicht, mit Hilfe einer Zunderwäsche befreit. Anschließend wird die Dicke der Bramme beim Warmwalzen in zwei Schritten, dem Vor- und dem Fertigwalzen, reduziert, sodass aus einer Bramme ein aufgerolltes Warmband erzeugt wird [107, 108]. Der nachfolgende Schritt, das Kaltwalzen mit dem vorgelagerten Beizschritt, wird in dem nächsten Unterkapitel 2.4.1 im Detail erläutert.

2.4.1 Kaltwalzen

Der Kaltwalzprozess bei der Stahlbandproduktion hat das Ziel die Bandqualität, die von vielen Anwendungen gefordert und mit dem Warmwalzen nicht erreicht werden kann, zu erhöhen. Im Vergleich zum Warmwalzen werden die Eigenschaften hinsichtlich der Oberflächenqualität, der Abmessungsgenauigkeit und der Festigkeit im Kaltwalzprozess erhöht, sowie die Blechdicke auf Werte unterhalb von 4 mm gezielt eingestellt [105].

Vor dem Kaltwalzen muss das Stahlband sorgfältig von Zunder befreit werden, um eine reibungslose Verarbeitung sicherzustellen. Hierfür gibt es zwei gängige Verfahren: die mechanische Entfernung und die chemische Beizung. Letztere Methode überwiegt, aufgrund ihrer Qualität und Wirtschaftlichkeit [107]. Nach dem Beizen wird das Band in diskontinuierlichen Anlagen gewickelt und zur Kaltwalzstraße transportiert. Eine effektivere und zeitsparendere Alternative ist die kombinierte Beizkaltwalzstraße. Hierbei werden die Bänder vor dem Beizen aneinandergeschweißt und im kontinuierlichen Prozess gebeizt und kaltgewalzt.

Nach dem Kaltwalzen kann eine Wärmebehandlung erfolgen. Hierbei wird eine vollständige Rekristallisation des Stahls erzielt, wodurch die verformte Kristallstruktur durch eine neu gewachsene Struktur ersetzt wird. Durch diesen Prozess wird die Verfestigung des Bandes beseitigt und bei dem anschließenden Dressieren, eine gewünschte Festigkeitseigenschaft durch eine gezielte Walzumformung eingestellt. Mit dem Dressieren wird nicht nur die gewünschte Festigkeitseigenschaft, sondern auch eine verbesserte Umformbarkeit für das Tiefziehen sowie eine verbesserte Oberflächenqualität erreicht. Abschließend kann ein Bandrichtprozess erfolgen, um eine perfekte Ausrichtung des Bandes sicherzustellen [107–109].

2.4.2 Beizen

Bei dem Warmwalzprozess wird das Stahlband unter Sauerstoffatmosphäre auf hohe Temperaturen erwärmt. Durch die hohe Temperatur findet an der Metalloberfläche des Warmbandes eine Reaktion mit dem umgebenden Sauerstoff statt, so dass eine oberflächige Oxidschicht auf beiden Seiten des Warmbandes entsteht, welche auch als Zunderschicht bezeichnet wird. Eine Zwischenlagerungszeit zwischen den Warm- und Kaltwalzprozessen kann das Anwachsen der Zunderschicht weiter fördern. Die Zunderschicht ist mit der darunterliegenden Stahloberfläche fest verbunden. Bei dem Zunder handelt es sich um eine komplexe Oxidschicht, die aus unterschiedlichen Oxiden besteht. Dabei kann sich die Zunderschicht je nach Stahlwerkstoff, Warmwalztemperatur, Behandlungszeit und Atmosphäre unterscheiden. In Abbildung 2-15 ist ein typischer Aufbau einer Zunderschicht dargestellt. Ausgehend von der Stahloberfläche des Warmbandes bildet sich zuallererst Wüstit (FeO), danach Magnetit (Fe_3O_4) und zum Schluss Hämatit (Fe_2O_3) aus. Dabei ist der volumetrische Anteil von Wüstit in der Zunderschicht am größten. Hingegen ist der Anteil von Hämatit in der Zunderschicht am geringsten. Je nach Prozessbedingungen

während des Warmwalzprozesses und der Lagerung von warmgewalztem Stahlband besteht die Möglichkeit, dass sich eine Oxidschicht ohne Hämatit ausbilden kann [110, 111].

Hämatit (Fe_2O_3) → 0 - 5%
Magnetit (Fe_3O_4) → 5 - 40%
Wüstit (FeO) → 60-95%
Stahlband (Fe)

Abbildung 2-15: Aufbau einer typischen Zunderschicht eines Stahlbandes nach dem Warmwalzen

Für den Kaltwalzprozess ist es entscheidend, unerwünschte Verunreinigungen, insbesondere die Zunderschicht, restlos von der Stahloberfläche zu entfernen. Wenn die Zunderschicht nicht entfernt wird, wird das fest haftende Eisenoxid während des Walzprozesses in die darunterliegende Stahloberfläche gedrückt, was zu einer Verschlechterung der Stahloberflächenqualität führt. Aus diesem Grund wird vor dem Kaltwalzen die Zunderschicht von der Stahloberfläche in sogenannten Beizanlagen mit Hilfe von chemischen Beizmitteln entfernt [107].

Der chemische Beizprozess besteht in der Regel aus drei Bereichen: dem Einlauf, der Behandlung und dem Auslauf. Um einen kontinuierlichen Beizprozess realisieren zu können ist jeweils ein Schlingenwagensystem im Bereich des Einlaufs und des Auslaufs installiert. Im Einlauf wird im ersten Schritt das Stahlband am Bandanfang gerade abgeschnitten, damit es anschließend mit dem Bandende des vorherigen Bandes prozesssicher verschweißt werden kann. Dadurch entsteht ein Endlosband, welches kontinuierlich im nächsten Behandlungsschritt chemisch gebeizt werden kann. Durch das mehrmalige Umlenken und Dehnen des Bandes im Schlingensystem, wird die Zunderschicht aufgebrochen. Mit einem Zunderbrecher vor der Säurebehandlung kann das Aufbrechen der Zunderschicht weiter verstärkt werden, sodass die Säure bei der anschließenden Beizbehandlung im Vergleich zu einer nicht aufgebrochenen Zunderschicht eine größere Angriffsfläche aufweist. Ein weiterer Vorteil der aufgebrochenen Zunderschicht besteht darin, dass die Salzsäure leichter an die unterste Eisenoxidschicht, den Wüstit (FeO), gelangen kann. Verglichen mit Magnetit und Hämatit lässt sich Wüstit mit Salzsäure deutlich leichter lösen. Durch das vorrangige Auflösen der untersten Oxidschicht müssen die darüberliegenden Oxidschichten nicht vollständig aufgelöst werden, um die Stahloberfläche vollständig von der Zunderschicht zu befreien.

Die Beizmitteln Schwefel- und Salzsäure in einer Konzentration von 10 bis 25 % werden für unlegierte und niedriglegierte Stähle typischerweise eingesetzt [111]. In besonderen Fällen kann auch Phosphorsäure verwendet werden. Dagegen werden

bei legierten Stählen Salpeter- und Flusssäure genutzt [110]. Das Beizverhalten zwischen Schwefel- und Salzsäure von unlegierten und niedriglegierten Stählen unterscheidet sich. Eine der wichtigsten Vorteile von Salzsäure besteht darin, dass sie eine geringere Reaktion mit dem Stahlband unterhalb der Zunderschicht aufweist. Dies kann zu einer verbesserten Oberflächenqualität des Stahlbandes führen. Darüber hinaus kann Salzsäure schneller von der Stahlbandoberfläche abgespült werden, da sie aufgrund ihrer besseren Löslichkeit im Vergleich zu Schwefelsäure leichter zu entfernen ist. Ein weiterer wichtiger Vorteil von Salzsäure ist ihre höhere Beizgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration und Behandlungstemperatur im Vergleich zur Schwefelsäure. Dies bedeutet, dass der Beizprozess mit Salzsäure effizienter und zeitsparender durchgeführt werden kann. Zudem diffundiert bei der Salzsäurebehandlung weniger Wasserstoff in das Stahlband. Aufgrund der geringeren Reaktion mit dem Material unterhalb der Zunderschicht, der schnelleren Abspülbarkeit und der höheren Beizgeschwindigkeit bei gleicher Konzentration und Behandlungstemperatur im Vergleich zur Schwefelsäure ist Salzsäure heutzutage eine bevorzugte Wahl für das Beizen von Stahlbändern [112].

Die Verwendung von Salzsäure hat im Vergleich zu Schwefelsäure aber auch einige Nachteile. Einerseits sind die Kosten höher und andererseits erfordert die Verwendung von Salzsäure aufwändigere Sicherheitsmaßnahmen, da sie aufgrund ihrer hohen Reaktionsfähigkeit und der leichteren Verdampfung ein größeres Sicherheitsrisiko darstellt [113]. Allerdings konnte durch die Einführung moderner Regenerationsverfahren, insbesondere dem Sprühröstverfahren nach Ruthner, die Lagerung und der Transport von verbrauchter Salzsäure seit den 60er Jahren deutlich minimiert werden. Diese Fortschritte haben die Nachteile der höheren Kosten und der aufwändigeren Schutzmaßnahmen bei der Verwendung von Salzsäure als Beizmittel weitgehend ausgeglichen. Die Installation einer Regenerationsanlage lohnt sich wirtschaftlich jedoch erst bei hohen Beizmengen. Daher hat sich Salzsäure neben Schwefelsäure als Beizmittel insbesondere bei großen Kaltwalzwerken in der Flachstahlproduktion etabliert [113, 114].

Mit zusätzlichen Beizzusätzen mit Anteilen bis 0,5 %, sogenannten Inhibitoren, wird die unerwünschte Einwirkung der Beizlösung auf das Grundmaterial, die zu Beizsprödigkeit und Blasenbildung im Grundmaterial führen kann, verhindert. Aufgrund von elektrochemischen Vorgängen bildet sich eine Schutzschicht auf der metallischen Oberfläche aus. Die Beizzusätze bestehen aus positiv und negativ geladenen Teilchen, die von entgegengesetzt geladenen Zonen des Grundmaterials angezogen werden, welches den Elektronenaustausch zwischen Metall und Beizlösung unterbindet. Es wird zwischen anionischen (A) und kationische (K) Inhibitoren unterschieden, sodass geeignete Beizzusätze für eine unterschiedliche Metall-Beizmittel-Paarung ausgewählt werden können, wobei die Verwendung von K-Inhibitoren heutzutage überwiegt. Beizzusätze wirken sich jedoch nachteilig hinsichtlich der Beizgeschwindigkeit aus, daher wird ein sogenanntes Netzmittel zur Erhöhung der Beizgeschwindigkeit als weiterer Zusatzstoff der Beizlösung hinzugegeben. Aufgrund der oberflächenaktivierenden Wirkung des Netzmittels durch Reduzierung

der Oberflächenspannung wird die Kontaktierung zwischen Zunder und Beizlösung verbessert [111].

Die Dauer der Beizbehandlung wird neben der Wahl des Säuremittels und dem vorherigen Aufbrechen der Zunderschicht im Wesentlichen durch die Säurekonzentration und Säuretemperatur beeinflusst. Das warmgewalzte Stahlband mit ausgebildeter Zunderschicht wird durch mehrere hintereinander angebrachte Beizbecken geführt. Dabei reagiert die Salzsäure mit den unterschiedlichen Eisenoxidschichten zu Eisenchlorid (FeCl_2) und Wasser (H_2O). Die dadurch entstandene wässrige Eisenchlorid-Lösung wird auch als Abbeize bezeichnet. Nach der Beizbehandlung wird die restliche Säure mit Wasser vom Band gespült, um weitere Reaktion zwischen der Salzsäure und dem vom Zunder befreiten Stahlband zu unterbinden.

Die entstandene Abbeize während der kontinuierlichen Beizbehandlung kann in einem Regenerationsprozess zu wiederverwendbarer Salzsäure aufbereitet werden. Abhängig vom Verfahren fällt bei der Aufbereitung der Abbeize hochwertiges Eisenoxidpulver als Nebenprodukt an, welches im Rahmen der Arbeit als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Eisenpulver und der Weiterverarbeitung im PBF-LB/M-Verfahren verwendet werden soll. Daher werden im folgenden Unterkapitel 2.4.3 der Regenerationsprozess und die anfallenden Nebenprodukte während des Prozesses erläutert.

2.4.3 Regeneration der Abbeize

Moderne Regenerationsanlagen für die Aufbereitung verbrauchter Salzsäure, der sogenannten Abbeize, sind an kontinuierlichen Beizanlagen, welche einer Kaltwalzstraße vorgeschaltet sind, direkt angekoppelt, um die Transportwege flüchtiger und reaktiver Salzsäure möglichst kurz zu halten, sowie den Lagerbedarf zu minimieren. Besonders im industriellen Umfeld hat sich das Sprühröstverfahren nach Ruthner zur Regeneration der Abbeize bei der Flachstahlherstellung etabliert. Dies liegt vor allem an der kreislauffähigen Prozessführung, welche eine effiziente und nachhaltige Aufbereitung der verbrauchten Salzsäure ermöglicht.

Die aus einer Beizanlage abtransportierte Abbeize besteht aus unverbrauchter Salzsäure und der gebundenen Salzsäure im Eisenchlorid, die aus der Reaktion mit der Zunderschicht gebildet wird. Bei der Salzsäureregeneration mit Hilfe des Sprühröstverfahrens werden beide Anteile der gebundenen und ungebundenen Salzsäure in einem Prozessschritt zur neuwertigen Salzsäure umgewandelt. Die regenerierte Salzsäure fließt im geschlossenen Kreislauf direkt zur Beizanlage zurück und kann in dem kontinuierlichen Prozess zur Entzunderung von Stahlbänder weiter genutzt werden [113].

In Abbildung 2-16 ist der Prozessablauf des Sprühröstens nach dem Ruthner-Prinzip zur Aufbereitung der Abbeize abgebildet.

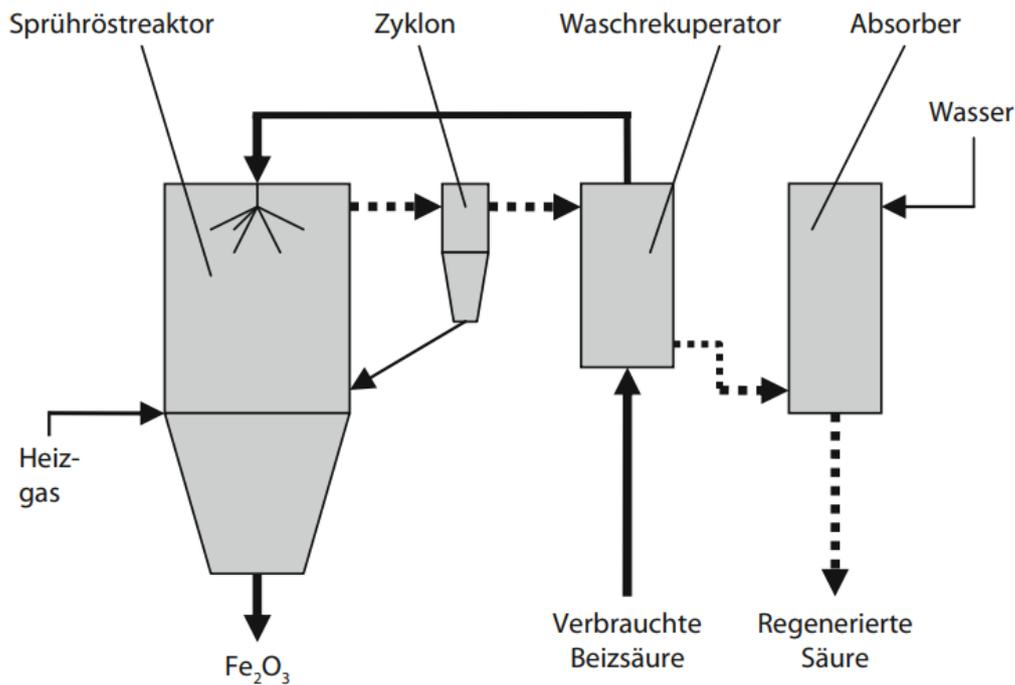
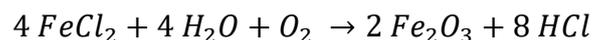


Abbildung 2-16: Regenerationsprinzip von Abbeizen nach dem Sprühhörstverfahren von Ruthner [115]

Die Abbeize (bestehend aus H_2O , $FeCl_2$ und HCl) wird im ersten Schritt nach der Filterung mit Hilfe von Pumpen in einen Waschrekuperator transportiert. Durch die warmen Reaktorabgase wird die Abbeize für das Sprühhörsten vorgewärmt, dabei verdampft ein Teil des Wassers der Abbeize und die heißen Reaktorabgase kühlen ab [115]. Die dadurch aufgedickte Abbeize wird im Anschluss über mehrere Düsen in einen Reaktor zum sogenannten Sprühhörsten eingedüst. Für die Reaktionsvorgänge wird im Reaktor eine Heißgasatmosphäre im Bereich von ca. $400\text{ }^\circ\text{C}$ durch tangential am Sprühhörstofen angeordnete Brenner eingestellt [110]. Um eine ausreichende Menge an Sauerstoff für die chemischen Vorgänge bereitzustellen, wird beim Verbrennen mehr Sauerstoff in den Reaktor eingeblasen, als für die eigentliche Verbrennung benötigt wird. Die von oben in den Reaktor eingedüste wässrige Abbeize trocknet im ersten Schritt im Reaktor aus, um danach mit dem zugeführten Sauerstoff zu festen Eisenoxidpartikeln und HCl -Gas zu reagieren [112–114]. Mit der vereinfachten Reaktionsgleichung



lassen sich die chemischen Vorgänge zusammenfassen [116].

Die festen Eisenoxidpartikeln fallen nach unten und sammeln sich am konisch geformten Boden des Reaktors für den weiteren kontinuierlichen Transport an [110]. Das erzeugte HCl -Gas tritt mit dem Wasserdampf im oberen Bereich des Reaktors aus. Sehr feine Eisenoxidpartikel können vom Gas-Gemisch mitgerissen werden, daher wird ein Zyklon zur Abtrennung mitgerissener Feinstpartikel eingesetzt [112–114, 116]. Das Säuregas wird nach der Abtrennung von den Feinstpartikeln im

Waschrekuperator erst abgekühlt, bevor es zu gereinigter Salzsäure im Absorber kondensiert und dem Beizvorgang wieder zugeführt werden kann [112–114, 116].

Das Eisenoxidpulver, das durch die Aufbereitung von verbrauchter Salzsäure gewonnen wird, kommt in einer Vielzahl unterschiedlicher Anwendungen als Rohstoff zum Einsatz. Beispielsweise kann Eisenoxid in der Farb- und Elektronikindustrie, sowie im medizinischen oder werkstofftechnischen Bereich eingesetzt werden. Aufgrund der weiteren Nutzung des Eisenoxids in den genannten Anwendungen werden Anforderungen an das anfallende Eisenoxid gestellt, welche bei der Regeneration im Hinblick auf die Wirtschaftlichkeit einer Regenerationsanlage berücksichtigt werden müssen. In Abhängigkeit von der Anwendung können sich die Anforderungen stark unterscheiden, sodass die Komplexität einer idealen Prozessführung deutlich erhöht wird [115]. In einigen technischen Anwendungen wird ein sehr reines Eisenoxid mit hohen Eisenoxidgehalten und möglichst geringen Verunreinigungen in Form von Chlor oder weiteren chemischen Elementen angestrebt. Abhängig von dem geforderten Reinheitsgrad wird die Abbeize vor der Regeneration von unerwünschten chemischen Begleitelementen durch einen zusätzlichen Reinigungsprozess behandelt, um ein für die spätere Endanwendung ausreichendes Reinheitsniveau sicherzustellen.

Neben dem Reinheitsgrad des Eisenoxids kann für die Endanwendung auch die Partikelmorphologie und –größe von großer Bedeutung sein, welche im Wesentlichen durch die Düsengeometrie, den Druck und die Temperatur während des Sprühröstverfahrens beeinflusst werden. Dadurch kann das Eigenschaftsprofil des anfallenden Eisenoxidpulvers während des Regenerationsprozess in bestimmten Grenzen eingestellt werden.

3 Verwendete Pulverwerkstoffe, Versuchsanlagen und Methoden

In diesem Kapitel werden alle Materialien und Methoden vorgestellt, die für die experimentellen Untersuchungen in dieser Arbeit verwendet wurden. Zunächst werden alle verwendeten Pulverwerkstoffe und ihre Herkunft im Detail beschrieben. Anschließend wird eine umfassende Übersicht der verwendeten Versuchsanlagen gegeben, die für die Durchführung der Versuche notwendig waren. Abschließend werden die verschiedenen Methoden zur Charakterisierung der Pulver- und Materialproben erläutert.

3.1 Pulverwerkstoffe

In diesem Unterkapitel werden die verwendeten Materialien in dieser Arbeit vorgestellt. Dabei wird zwischen dem Ausgangs-Eisenoxidpulver für die Herstellung von Eisenpulver und den verwendeten Vergleichseisenpulverwerkstoffen aus konventioneller Herstellung unterschieden. Die ermittelten Pulvereigenschaften der verwendeten Materialien werden in dem nachfolgenden Kapitel 4.1 für das Eisenoxidpulver und in Kapitel 4.4 für das Eisenpulver umfassend erläutert.

3.1.1 Eisenoxidpulver als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Eisenpulver

Das in der vorliegenden Arbeit verwendete Eisenoxidpulver, welches kommerziell unter dem Produktnamen Hoesch High Purity (HP)-Eisenoxid vermarktet wird, wurde im Kaltwalzwerk 3 der thyssenkrupp Steel Europe AG am Standort Dortmund erzeugt. Das Kaltwalzwerk 3 ist mit einer vorgeschalteten Beizanlage, die mit Salzsäure betrieben wird, ausgestattet. Zur Wiederaufbereitung der verbrauchten Salzsäure im Beizprozess ist eine Regenerationsanlage integriert, die mit einer vorgeschalteten Entsilizierungseinheit ausgestattet ist. Die Entsilizierung sorgt bei der Wiederaufbereitung dafür, dass die verbrauchte Salzsäure von unerwünschten Elementen befreit wird. Dies ermöglicht die Herstellung von hochreinem Eisenoxidpulver während der Regeneration. Die Lagerung und der Transport des erzeugten Eisenoxidpulvers erfolgt in der Regel in flexibleren Schüttgutbehältern, den sogenannten Big Bags.

Das erzeugte HP-Eisenoxid im Kaltwalzwerk 3 der thyssenkrupp Steel Europe AG weist einen Fe_2O_3 -Anteil von über 99,5 wt.% auf. Die Schüttdichte des Materials liegt zwischen 0,4 und 0,55 g/cm^3 , während die spezifische Oberfläche zwischen 3,5 und 4,5 m^2/g variiert. Typische Partikelgrößenverteilungen können Werte zwischen 0,2 μm bis 90 μm erreichen. Das in dieser Arbeit verwendete Eisenoxidpulvermaterial wurde direkt aus der Produktion entnommen und nicht aus eingelagerten Big Bags bezogen.

3.1.2 Konventionell hergestelltes Eisenpulver

Im Rahmen der vorliegenden Arbeit wurden zwei zusätzliche Vergleichseisenpulver beschafft, die mit konventionellen Herstellungsverfahren erzeugt wurden. Die Partikelmorphologien der Vergleichseisenpulver haben sich verfahrensbedingt unterschieden. Zum einen wurde sphärisches Eisenpulver aus der Inertgasverdüsung und zum anderen spratziges Eisenpulver aus der Wasserverdüsung verwendet, auf die im nachfolgenden Abschnitt eingegangen wird.

Inertgasverdüstes Eisenpulver

Ein tiegelbasiertes Inertgasverdüungsverfahren mit Stickstoff als Inertgas wurde zur Herstellung von sphärischem Eisenpulver verwendet. Die Pulverherstellung mittels Inertgasverdüsung erfolgte durch die Firma TLS Technik GmbH. Als Ausgangsmaterial wurden rechteckige Stangen aus einem mikrolegierten Warmbandmaterial herausgetrennt, welches normalerweise zur mikrolegierten Kaltwalzblechgüte HC420LA gemäß DIN 10268 weiterverarbeitet wird [121]. Laut DIN 10268 kann der Gesamtlegierungsanteil von HC420LA bis zu 2,5 wt.% betragen [117]. In einem mit Feuerfestmaterial ausgekleideten Schmelztiegel wurden die mikrolegierten Stangen induktiv über Schmelztemperatur erwärmt. Nach Erreichung der Zieltemperatur wurde die Schmelze über eine Verteilerrinne in die Düseneinheit eingebracht. Mit hohem Druck wurde das Flüssigeisen mit Stickstoff zu Eisenpulver verdüst. Nach der Verdüsung erfolgte eine abschließende Klassierung der erzeugten Pulvercharge mittels Sieben. Dabei wurde der Feinanteil unter 15 μm und der Grobanteil über 45 μm mit Hilfe einer Siebmaschine abgetrennt und das Pulver dicht in Stahlbehälter verpackt.

Wasserverdüstes Eisenpulver

Das Pressen und Sintern zur Herstellung von sogenannten Sinterbauteilen ist das bekannteste pulvermetallurgische Formgebungsverfahren im Bereich der Pulvermetallurgie. Verfahrensbedingt wird spratziges Eisenpulver als Ausgangsmaterial zur Herstellung qualitativ hochwertiger Sinterbauteile benötigt. Dies hängt mit der Vielzahl an unterschiedlichen Anwendungsmöglichkeiten von Sinterbauteile, beispielsweise können sehr poröse Sinterbauteile oder sehr dichte Sinterbauteile mit hohen Festigkeitsanforderungen gefordert werden. In Abhängigkeit von der Anwendung werden daher spratzige, wasserverdüste Eisenpulver mit unterschiedlichsten Pulvereigenschaften kommerziell angeboten [88].

Als wasserverdüstes Eisenpulver wurde kommerziell verfügbares Eisenpulver des Typs ATOMET 1001 von der Firma RioTinto verwendet. Das ausgewählte Eisenpulver zeichnet sich durch eine spratzige Pulvermorphologie mit sehr hohem Schüttdichte-Wert aus. Mit dem Eisenpulver lassen sich sehr hohe Bauteildichten mit hohen mechanischen Kennwerten bei der Herstellung von Sinterbauteilen erzielen. Laut dem Produktdatenblatt weist ATOMET 1001 eine Schüttdichte von 2,95 g/cm^3 und einen sehr geringen Gesamtlegierungsanteil von insgesamt unter 0,6 wt.% auf [118].

3.2 Versuchsanlagen

Im folgenden Unterkapitel 3.2 werden alle benötigten Anlagen für die Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver, sowie weitere Anlagen für die Weiterverarbeitung des Pulvers und die Nachbehandlung von Probekörpern dargestellt.

3.2.1 Laboranlagen zur Pulverherstellung

Für die Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver wurden im Rahmen der vorliegenden Arbeit unterschiedliche verfahrenstechnische Labor- und Technikumsanlagen verwendet. Die Überführung der Verfahrenskonfiguration auf großserientechnische Anlagen war nicht Bestandteil der Arbeit.

Exzentrerschwingmühle

Eine Exzentrerschwingmühle dient in der mechanischen Verfahrenstechnik zur Zerkleinerung von festen Körpern unter der Wirkung mechanischer Kräfte. Dabei kann die Zerkleinerung nach der Härte oder der mittleren Korngröße des Zerkleinerungsguts unterschieden werden, sodass in Relation zu der Härte und Korngröße die Wahl des geeigneten Zerkleinerungsverfahrens und somit auch der Zerkleinerungsmaschine getroffen werden kann [115]. Eine Schwingmühle kann zur Zerkleinerung von unterschiedlichen Härtegraden von weich bis hart eingesetzt werden und ist besonders für die Feinstzerkleinerung geeignet [119]. Aus diesem Grund wurde zur Desagglomeration von agglomerierten Eisenoxidpartikeln eine Exzentrerschwingmühle der Firma Siebtechnik mit einem Mahlvolumen von 30 l verwendet, dabei war das Mahlrohr der Schwingmühle mit Stahl ausgekleidet. Als Mahlkörper wurden Stahlkugeln mit einem Durchmesser von 30 mm genutzt. Die Anregung der Mahlkugeln erfolgte durch einen Unwuchtantrieb, der am Mahlrohr befestigt ist. Damit lassen sich hohe Anregungsbeschleunigungen erreichen, um einer Feinstzerkleinerung gerecht zu werden. Mit der Unwucht, Drehzahl und Dauer wird die Mahlintensität an der Exzentrerschwingmühle eingestellt. Der Mahlprozess erfolgte unter Luft-Atmosphäre mit trockenem Pulver.

Mörsermühle

Nach der thermischen Reduktionsbehandlung des Eisenoxidpulvers bildet sich abhängig von der Temperatur und Dauer der thermischen Behandlung ein sogenannter Sinterkuchen aus. Die Ursache hierfür liegt in den temperaturabhängigen Diffusionsvorgängen zwischen losen Einzelpartikeln. Die stoffschlüssigen Verbindungen zwischen den Einzelpartikeln wurden durch einen Mahlvorgang mit Hilfe einer Labor-Mörsermühle der Firma Fritsch getrennt und gleichzeitig erfolgte während des Mahlvorgangs eine Homogenisierung des reduzierten Eisenpulvers.

Die Zerkleinerung in einer Mörsermühle wird durch die Reib- und Druckbeanspruchung des Mahlguts hervorgerufen. Das Mahlgut wird von oben über eine Öffnung in eine sich drehende Mörserschale gegeben und mit dem Mörser in Rotation versetzt. Das Pistill ist exzentrisch zum Mörser positioniert und wird mit einer einstellbaren Feder nach unten auf den Mörserboden gedrückt. Mit einem Abstreifer wird sichergestellt, dass das ganze Mahlgut dem Mahlprozess ständig unterworfen

ist [120]. Mit den Prozessparametern Drehzahl, Behandlungszeit und Anpressdruck des Pistills lässt sich die Zerkleinerungs- oder Mischintensität von typischen Mörsermühlen einstellen. Für das Aufbrechen von leichten stoffschlüssigen Verbindungen zwischen den Eisenpartikeln und der anschließenden Homogenisierung war eine geringe Mahlintensität unter trockener Bedingung ausreichend. Die verwendete Mörsermühle war mit einer Mahlgarnitur aus gehärtetem Stahl (Werkstoff-Nr.: 1.2080) ausgestattet.

Rohrofen

Industrielle Drehrohröfen werden für unterschiedliche thermische Prozesse von rießelfähigen Feststoffen verwendet. Dabei wird der Feststoff kontinuierlich durch die Drehbewegung des im Ofen gelagerten Rohres und einer Schrägstellung des Ofens vom Ofeneingang zum Ofenausgang transportiert. Außerdem kann neben der thermischen Energie auch ein Reaktionsgas durch den Ofenraum für chemische Prozesse geleitet werden [121]. Aus der Möglichkeit, dass ein Reaktionsgas kontinuierlich durch einen erwärmten Ofenraum strömen und dabei mit dem Feststoff reagieren kann, wurde ein universaler Laborofen für die Reduktion von Eisenoxid zu Eisen mit Wasserstoff und der Sinterung von Eisenpartikeln eingesetzt. Mit einer elektrischen Mantelheizung konnte der Ofen, bestehend aus einem Quarzglasrohr, indirekt bis zu 1150 °C beheizt werden. Das eingebrachte Quarzglasrohr wurde mit einer Begasungseinheit für den Inertgas- und Wasserstoffbetrieb ertüchtigt. Des Weiteren wurde auf die Dreheinheit und Schrägstellung des Rohrofens verzichtet, sodass das Eisenoxid nur statisch behandelt werden konnte. Das Eisenoxidpulver wurde stirnseitig in das Quarzrohr auf einem U-förmigen Edelstahlblech, welches in Achsrichtung des Rohres an beiden Enden offen lag, eingelegt. Damit kann das Reaktionsgas ungehindert durch das Eisenoxidpulver geleitet werden. Die Zuleitungen der verwendeten Gase wurden mit Absperrventilen ausgestattet, damit während des Prozesses zwischen Inertgas- und Wasserstoffatmosphäre im Ofenraum umgestellt werden konnte. Zur exakten Temperaturbestimmung wurden mehrere Temperaturelemente direkt im Eisenoxidpulver und oberhalb des Eisenoxidpulvers installiert.

Siebmaschinen

Zur Erreichung der gewünschten Partikelgrößenverteilung für den PBF-LB/M-Prozess bedarf es einer mechanischen Trennung von feiner und grober Pulverfraktion aus dem vorliegenden Pulverkollektiv. Das Ziel der mechanischen Trennung, wie es in DIN 66142 [118] definiert wird, besteht darin, ein heterogenes Aufgabengut, bestehend aus Partikeln unterschiedlicher Größe, in zwei Fraktionen aufzuteilen. Hierbei wird ein Klassierer verwendet, der alle Partikel, die eine vorgegebene Trennkorngröße überschreiten, vom Aufgabegut trennt. Dieser Anteil wird als Oberkorn bezeichnet. Die verbleibenden Partikel, die kleiner als die vorgegebene Trennkorngröße sind, werden als Unterkorn definiert [122]. Eine ideale Trennung ist technisch nicht möglich, da Teile des Unter- und Grobkorns nicht zu 100% voneinander getrennt werden können, was als Fehlkornaustrag bezeichnet wird [56]. Das Sieben mittels Siebgewebe oder Siebboden als eines der bekannteren Klassierverfahren

ermöglicht einen im Vergleich zum Windsichten in der Regel geringeren Fehlkornaustrag, d.h. auch eine höhere Trennschärfe. Aus diesem Grund wurde zur Trennung bestimmter Pulverfraktionen von End- und Zwischenprodukten in der vorliegenden Arbeit eine Siebmaschine der Firma Haver & Böcker mit Linearschwinger verwendet. Der Linearschwinger transportiert das Aufgabegut durch die Vibrationen über das Siebgewebe und erleichtert damit den Korndurchgang durch das Siebgewebe [56]. Das Siebgewebe der eingesetzten Siebmaschine war horizontal ausgerichtet. Das Aufgabegut wurde über einen Trichter auf eine Förderrinne aufgegeben und zur Siebeinheit mit Hilfe eines separaten Linearschwingers transportiert. Zur Unterstützung der Klassierung feiner Eisenoxidpartikel wurde das Siebgewebe zusätzlich mit Ultraschall beaufschlagt, um das Verstopfen oder Blockieren des Siebgewebes vom Siebgut mittels hochfrequenten Oberschwingungen des Siebgewebes zu unterbinden. Die Siebanlage wurde mit zwei unterschiedlichen Siebgeweben für den Fein- und Grobanteil (63 μm und 200 μm) ausgestattet.

3.2.2 PBF-LB/M-Anlage

Die Verarbeitung von dem zu untersuchenden Eisenpulver in der vorliegenden Arbeit erfolgte an einer kommerziell verfügbaren PBF-LB/M-Anlage des Typs EOS M290 [123], die in der unteren Abbildung 3-1 dargestellt ist.



Abbildung 3-1: PBF-LB/M -Anlage des Typs EOS M290

Die Anlage verfügt über ein Bauvolumen von 250 x 250 x 325 mm und ist mit einem 400 W Ytterbium-Faserlaser ausgestattet. Außerdem ist die Anlage mit einem Dosier-, Bau- und Überlaufbereich konzeptioniert, d.h. das Pulvermaterial befindet sich zuerst im Dosierbereich und wird danach durch eine lineare Bewegung eines Beschichterarms in den Baubereich gleichmäßig verteilt. Der Beschichterarm bewegt sich weiter zum Überlaufbereich mit dem überschüssigen Pulvermaterial, welches zur Ausbildung einer Pulverschicht im Baubereich nicht benötigt wird [123]. Im Überlaufbereich wird das Pulvermaterial für die Wiederverwertung gesammelt. Zur Spannungsreduktion beim Laserstrahlprozess und einer verbesserten Verbindung zur Bauplattform besitzt die Anlage ein Plattformheizungsmodul, das die Bauplattform bis zu 200 °C erwärmt [123]. Die eingesetzte Substratplatte wurde aus einem Baustahl der Güte S235JR mechanisch gefertigt. Des Weiteren erfolgten die Baujobs unter Stickstoff-Atmosphäre. Die Datenvorbereitung für den PBF-LB/M-Prozess, von der Aufbereitung der 3D-CAD-Daten bis zur Bestimmung der Prozessparameter, erfolgte mit der Software EOSPRINT des Herstellers EOS.

Neben der EOS M290 wurde zudem eine weitere modifizierte EOSINT M270 [124] verwendet. Die EOSINT M270 war mit einer zusätzlichen Infrarot-Heizeinheit zur serienmäßigen Plattformheizmodul ausgestattet. Das Serienheizmodul erwärmt die Substratplatte von unten mit Temperaturen bis zu 80 °C. Das zusätzliche Infrarot-Heizmodul ist hingegen oberhalb der Bauplattform angeordnet und ermöglicht damit die Erwärmung der oberen Pulverschichten bis zu 350 °C. Prinzipiell entspricht der Grundaufbau und die Funktionsweise der EOSINT M270 dem Nachfolgemodell EOS M290 [52, 123, 124].

3.2.3 Wärmebehandlungsofen

Um den Einfluss einer Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften nach dem PBF-LB/M-Prozess untersuchen zu können, wurden Miniatur-Zugproben unter Schutzgasatmosphäre thermisch nach vordefinierten Temperaturkurven behandelt. Dafür stand ein mit feuerfestmaterial ausgekleideter Kammerofen des Typs ThermoConcept KM 410/13 mit einer maximal möglichen Arbeitstemperatur von 1300 °C zur Verfügung. Die Heizleistung wurde elektrisch über die Seiten und den Boden mit Hilfe von Heizelementen eingebracht. Für die Wärmebehandlung unter Schutzgasatmosphäre wurde für den Ofen ein Begasungskasten aus Edelstahl mit entsprechendem Zu- und Abfluss für das Schutzgas angefertigt. Der Begasungskasten konnte dicht verschlossen mit den Zugproben in den Kammerofen platziert werden. Als Schutzgas wurde Argon für die Wärmebehandlung verwendet. Außerdem sorgte ein Kühlluftventilator im Ofen für eine geregelte Abkühlung. Zur exakten Temperaturmessung wurde ein im Begasungskasten angebrachter Temperatursensor zur direkten Temperaturmessung im Bereich der Zugproben installiert.

3.3 Partikel- und Materialcharakterisierung

Die verwendeten Methoden zur Bestimmung der Pulvereigenschaften von Eisenoxidpulver und Eisenpulver, sowie der Materialeigenschaften von additiv hergestellten Proben werden im folgenden Unterkapitel 3.3 umfassend beschrieben.

3.3.1 Partikelgrößenverteilung

Das Verfahren der Laserbeugung gemäß ISO 13320 [125] wurde zur Bestimmung der Größenverteilung von Partikeln verwendet. Dabei kam das Laserbeugungsspektrometer des Typs Helos/BR von Sympatec mit einer Suspensionszelle des Typs Quixel zum Einsatz. In einer Suspensionszelle wird Pulver im destillierten Wasser dispergiert und durch die Messzelle des Laserdiffraktometers transportiert. Die Dispergierung von Pulver mit Hilfe einer Suspensionszelle wird auch als Nass-Dispergierung bezeichnet. Im Vergleich zur Trocken-Dispergierung wird bei der Nass-Methode eine höhere Dispergierintensität erzielt, die bei stark verbundenen Agglomeraten bevorzugt wird [126]. In der Regel neigen sehr feine Primärpartikel stärker zur Bildung von Agglomeraten als größere, daher wurde die Nass-Methode gewählt. Der prinzipielle Aufbau eines Laserdiffraktometers ist in der folgenden Abbildung 3-2 dargestellt.

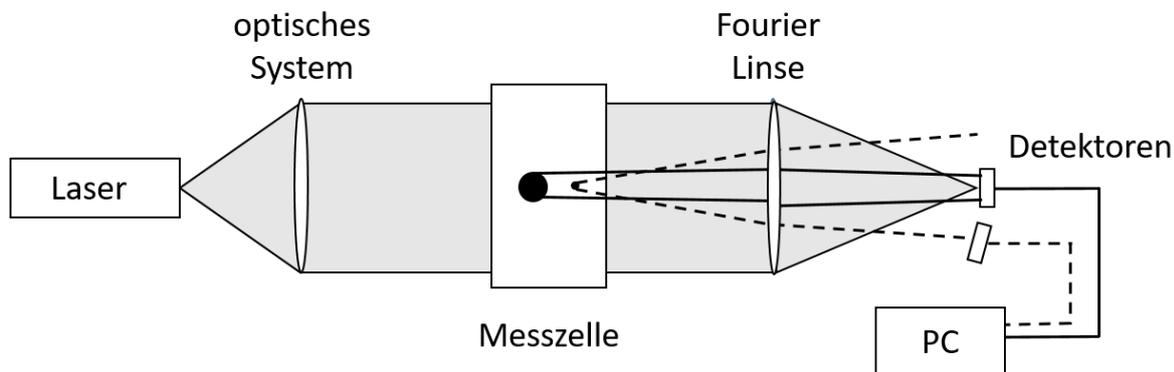


Abbildung 3-2: Prinzipieller Aufbau eines Laserdiffraktometers nach [127]

Die in der Messzelle durchströmenden Partikel werden durch einen aufgeweiteten Laserstrahl beaufschlagt. Als Laser wurde ein Helium-Neon-Laser mit einer Wellenlänge von 632,8 nm genutzt. Die unterschiedlichen Partikelgrößen bewirken eine Beugung der Lichtstrahlen an den Grenzflächen der Partikel, dabei ist die von einer Partikelgröße erzeugte Beugung charakteristisch für eine bestimmte Teilchengröße [128, 129]. Bei kleinen Partikeln wird die Strahlung mit geringer Intensität im großen Winkel gebeugt, dahingegen wird das Licht bei großen Partikeln mit hoher Intensität im kleinen Winkel gebeugt [127]. Die gebeugten Strahlen sämtlicher im Messbereich befindlicher Partikel erreichen danach die nachgeschaltete Fourier Linse, die dafür sorgt, dass unabhängig von der Position der Partikel im Messbereich ein ähnliches Beugungsmuster für Partikel gleicher Größe und Form erzeugt

wird [130]. Das Beugungsmuster mit den entsprechenden Intensitäten wird zur Berechnung der Partikelgrößenverteilung mit Hilfe eines Detektors erfasst. Die Berechnung erfolgt nach den Fraunhofer- oder Mie-Theorie-Modellen an einem Computer [127–129].

Ein Pulverkollektiv besteht selten aus Partikeln gleicher Größe. In der Regel unterscheiden sich die Größen einzelner Partikel im Pulverkollektiv. Daher wird eine Häufigkeitsverteilung q oder Summenverteilung Q der unterschiedlichen gemessenen Partikelgrößen ermittelt. Dabei ist die Bestimmung der Verteilungsmenge einer Klasse von der Mengenart r abhängig. Zwischen den Mengenarten Anzahl ($r = 0$), Länge ($r = 1$), Oberfläche ($r = 2$), Volumen ($r = 3$) oder Masse ($r = 3$) wird die Verteilungskurve unterschieden, sodass eine Häufigkeitsverteilung oder Summenverteilung bezogen auf eine Mengenart ausgegeben wird, die auch als Partikelgrößenverteilung bezeichnet wird [61].

3.3.2 Spezifische Oberfläche

Die spezifische Oberfläche von Partikeln wurde nach DIN ISO 9277 mit Hilfe der BET-Methode nach Brunauer, Emnet und Teller (BET) bestimmt [131]. Unter den Verfahren zur Oberflächenmessung ist das BET-Verfahren aufgrund der Genauigkeit, Empfindlichkeit und Einfachheit weit verbreitet [81]. Dabei wird die gemessene Oberfläche auf eine Masseneinheit bezogen und ergibt somit die spezifische Oberfläche [132].

Das BET-Verfahren basiert auf einer Gas-Adsorptionsmethode bei der die zu messende Partikeloberfläche mit Edelgas oder Inertgas durchströmt wird, um die Feststoffoberflächenpartikel mit einer monomolekularen Schicht aus Gasmolekülen zu bedecken. Wird ein Feststoff von einer Atomschicht komplett bedeckt, so kann von einer monomolekularen Schicht gesprochen werden. Die dabei notwendigen Adsorptionsvorgänge beruhen auf den Van-der-Waals-Kräften zwischen Gas und Feststoffoberfläche [132].

Das Volumen des adsorbierten Gases V_A , welches zur Bedeckung einer vorher gemessenen Materialprobe der Masse m_p benötigt wird, wird in einer Messapparatur bestimmt. Aus dem adsorbierten Gasvolumen V_A und der Pulverprobenmasse m kann mit der Anzahl an Molekülen pro m^3 Gas unter Normalbedingung N_M und dem Flächenbedarf eines Gasmoleküls f die massenspezifische Oberfläche der Pulverprobe nach der BET-Methode mit

$$S_m = \frac{V_A N_M f}{m_p}$$

berechnet werden [81].

Zur Bestimmung der spezifischen Oberflächen von Eisenoxid- und Eisenpartikel wurde das Messgerät von Quantachrome des Typs Monosorb verwendet. Für die

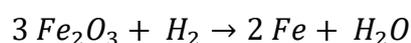
Gasadsorption wurde Stickstoff als Gas genutzt, welches auch als Adsorptiv bezeichnet wird. Dem Stickstoff wurde Helium als zusätzliches Trägergas beigemischt. Dabei adsorbiert Helium kaum an Feststoffoberflächen, sodass ein Gasmisch bestehend aus 30 % Stickstoff und 70 % Helium vorlag. Unter Verwendung der BET-Gleichung muss Stickstoff als Adsorptiv bis knapp oberhalb des Siedepunkts unter Normaldruck bis ca. -196 °C heruntergekühlt werden, um die BET-Gleichung anwenden zu können. Als Kühlmittel wird flüssiger Stickstoff verwendet, der das Probengefäß auf die notwendige Temperatur unter Normaldruck herunterkühlt [81]. Die Gasmenge des Stickstoffs im Gasgemisch wird jeweils vor und nach dem Probengefäß gemessen, sodass ein Unterschied der Gasmenge von Stickstoff aufgezeichnet wird, der die adsorbierte Gasmenge darstellt.

Die kinetische Gastheorie besagt, dass die Adsorption von Gasen mit sinkender Temperatur oder steigendem Druck zunimmt. Bei einer konstanten Temperatur, beispielhaft knapp oberhalb des Siedepunkts von Stickstoff, steigt die adsorbierte Gasmenge an Feststoffoberflächen mit steigendem Druck. Diese Gesetzmäßigkeit wird bei der Messung genutzt, in dem der Druck ausgehend von sehr niedrigen Werten stetig erhöht wird, sodass die adsorbierte Gasmenge ebenfalls ansteigt bis zur vollständigen Bedeckung der Feststoffoberflächen bestehend aus einer monomolekularen Stickstoffschicht. Ab einer vollständigen Bedeckung nimmt die Adsorption mit einem weiteren Anstieg des Druckes nicht mehr zu [132, 133].

Zur Sicherstellung des vollständigen Adsorptionsvorgangs wurden die Pulverproben im Probengefäß vor jeder Messung bei Temperaturen von ca. 200 °C getrocknet, entgast und anschließend mit flüssigen Stickstoffbad gekühlt. Des Weiteren wurden die Partikelproben vorher auf einer Feinwaage (Präzisionswaage der Genauigkeitsklasse 2) gewogen. Für die Messung der spezifischen Oberfläche wurden Probenmengen zwischen 0,5 und 1 g bereitgestellt.

3.3.3 Reduktionsgrad

Der Reduktionsgrad beschreibt den Anteil an vollständig reduziertem Eisenoxidpartikel nach der Reduktionsbehandlung. Der Reduktionsgrad von Eisenpartikeln wurde stichprobenartig mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (siehe Kapitel 3.3.10) bestimmt. Bedingt durch das Messprinzip der Röntgendiffraktometrie kann nur eine oberflächennahe Messung der untersuchten Partikeln erfolgen, so dass - insbesondere bei größeren Partikeln – nur Rückschlüsse, jedoch nicht immer abgesicherte quantitative Angaben zum Reduktionsgrad der gesamten Partikelprobe gemacht werden können. Aus diesem Grund wurde eine zusätzliche Bestimmungsmethode des Reduktionsgrades verwendet, die auf der Gewichtsabnahme während der chemischen Reduktion des Eisenoxides basiert. Über die Messung des Gewichtsverlustes der reduzierten Partikelprobe wurde gemäß der stöchiometrischen Gleichung



der Reduktionsgrad berechnet. Das bedeutet, dass bei einer Gewichtsabnahme von 30,1 % eine vollständige Reduktion theoretisch erreicht wurde. Aufgrund der sehr hohen Reinheit des verwendeten Eisenoxids von über 99,5 wt.% liefert die Messung des Reduktionsgrades mit Hilfe der Gewichtsabnahmemethode präzise und schnelle Messergebnisse. Für die Gewichtsmessung von Partikelproben wurde eine Feinwaage (Präzisionswaage der Genauigkeitsklasse 2) verwendet, hierfür wurde das Gewicht der Partikelproben mit den U-förmigen Edelstahlblechen vor und nach der Reduktionsbehandlung gemessen. Nach der Reduktion wurde das Eisenpulver auf nahezu Raumtemperatur abgekühlt, um anschließend in einem Begasungskasten unter inerter Stickstoffatmosphäre das Gewicht bestimmen zu können. Aus der Gewichts Differenz vor und nach der Reduktionsbehandlung konnte damit der Reduktionsgrad direkt nach der Behandlung bestimmt werden.

Weiterhin erlaubte eine optische Begutachtung des Eisenpulvers eine erste qualitative Indikation des Reduktionsgrades basierend auf die Einfärbung der behandelten Eisenoxidproben, beispielsweise ist Hämatit (Fe_2O_3) rot, Magnetit (Fe_3O_4) wird dunkelgrau und metallisches Eisen (Fe) ist hellgrau.

3.3.4 Fließeigenschaften

Eine zentrale Einflussgröße während des additiven PBF-LB/M-Prozesses ist die Fließeigenschaft des zu verarbeitenden Metallpulvers. Das Pulver wird mit Hilfe eines Schiebers schichtweise aufgetragen, dabei ist eine gute Pulverfließeigenschaft für den Auftrag einer dichten und homogenen Pulverschicht erforderlich. In Kapitel 2.2 werden die Einflüsse der Pulverfließeigenschaft auf den Laserstrahlschmelzprozess im Detail erläutert. Die Fließeigenschaft von Pulver wird auch als rheologische Eigenschaft eines Pulverkollektivs verstanden. Zur Beschreibung dieser Eigenschaft gibt es eine Vielzahl an unterschiedlichen Messmethoden. Im Bereich der Pulvermetallurgie hat sich eine aufwandsarme Bestimmungsmethode etabliert, nämlich die Hall Flow-Untersuchung gemäß DIN ISO 4490 [134]. Dabei wird die Durchlaufzeit (engl. hall flow rate) einer festgelegten Pulvermenge von 50 g durch einen genormten Trichter mit einer definierten Auslassöffnung von 2,54 mm ermittelt. Das zu untersuchende Pulver wird in den Trichter bei geschlossener Auslassöffnung gefüllt, ohne dabei das Pulver zusätzlich zu verdichten. Nach dem Auffüllen wird der Auslass geöffnet, damit das Pulver aus dem Trichter fließen kann. Falls das Pulver bei einer Auslassöffnung von 2,54 mm nicht herausfließen kann, wird auf eine größere festgelegte Auslassöffnung zurückgegriffen [81, 88]. Das Fließvermögen bzw. die gemessene Durchlaufzeit des Pulvers wird mit der Einheit s/50 g angegeben. Da der Feuchtigkeitsgehalt des Pulvers einen wesentlichen Einfluss auf das Fließverhalten hat, muss das Pulver vor der Messung von Feuchtigkeit durch Trocknung befreit werden. Der Fließwiderstand resultiert durch die innere Reibung zwischen den Partikeln im Pulverkollektiv und der Reibung des Pulvers zur Trichterwand [88].

Zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Eisenpulver für die Sinterbauteilindustrie ist die Hall Flow Messung ein wichtiger Bestandteil geworden. Bei der Herstellung von Sinterbauteilen wird das Pulver automatisch in eine Matrize in einer sehr kurzen Zeit befüllt und mit Hilfe eines Stempels in der Matrize zu einem sogenannten Grünling komprimiert, sodass die Pulverbewegung im Vergleich zur Hall Flow Messung Ähnlichkeiten aufweist. Die Bewegung des Pulvers während des additiven PBF-LB/M-Prozesses unterscheidet sich erheblich von der Pulverbewegung bei Sinterbauteilherstellung. Die Randbedingungen bei der Pulverbewegung während des Pulverauftrags im PBF-LB/M-Prozess sind dynamischer, sodass sich die Randbedingungen des Pulvers ständig ändern. Daher hat sich neben der statischen Hall Flow Messung die dynamische Messmethode unter Verwendung des Messgeräts „Revolution Powder Analyzer“ (RPA) der Firma Mercury Scientific zur Bewertung der Fließeigenschaft, insbesondere für den PBF-LB/M-Prozess, weit verbreitet.

Zur Bestimmung der dynamischen Fließeigenschaft mittels RPA wird zunächst in eine drehgelagerte Trommel eine Pulvervolumenmenge von 100 cm^3 gefüllt. Anschließend wird die Trommel mit einer vordefinierten Rotationsgeschwindigkeit in Bewegung versetzt. Hierbei ist zu beachten, dass die Rotationsgeschwindigkeit die Ergebnisse der Messung beeinflusst. Mit einem Kamerasystem wird die dynamische Bewegung des Pulvers in der Trommel und das Drehmoment der Trommel während der Zeit aufgezeichnet. Beide Informationen werden an eine Auswertungssoftware weitergeleitet. Die Software berechnet aus den Informationen den durchschnittlichen dynamischen Lawinenwinkel α_p (engl. average avalanche angle) und den dimensionslosen Oberflächenfraktalwert Ψ_p (engl. surface fractal) [135]. Damit können unterschiedliche Pulver hinsichtlich des Fließverhaltens miteinander verglichen werden. Mit dem Oberflächenfraktal Ψ_p wird ein Oberflächenprofil von wiederkehrenden Lawinen eines Pulverkollektivs während der dynamischen Messung bestimmt. Der dynamische Lawinenwinkel α_p selbst wird durch den maximal erreichten Winkel der lawinenförmigen Pulverbewegung und die horizontale Pulveroberfläche definiert. Der Durchschnittswert aller Lawinenwinkel während der Messung wird berechnet und als Ergebnis ausgegeben. Die Trommel ist mit Hintergrundbeleuchtung ausgestattet, um eine Kameraaufnahme des dynamischen Lawinenwinkels und des Oberflächenfraktalwertes zu ermöglichen [136]. Um gute Fließeigenschaft von Pulver zu erreichen, wird grundsätzlich ein geringerer Lawinenwinkel und Oberflächenfraktalwert angestrebt [137]. Außerdem korrelieren beide Größen miteinander [58]. Spierings et al. [58] zeigten in ihren Untersuchungen, dass ein Oberflächenfraktalwert unter 5 als erste Indikation für gute Fließeigenschaften gesehen werden kann. Zudem liefert ein dynamischer Lawinenwinkel von unter 46° ebenfalls eine weitere Indikation für eine ausreichende Fließeigenschaften für den Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess [136].

3.3.5 Schüttdichte

Mit Hilfe des Trichterverfahrens wurde die Schüttdichte gemäß ISO 3923 unter definierten Bedingungen bestimmt [138]. Das Eisenpulver wird im ersten Schritt von oben in einen Edelstahltrichter gegeben. Der Trichter ist an der Unterseite mit einer

Auslauföffnung, wodurch das Eisenpulver aus dem Trichter fallen kann, versehen. Unterhalb des Trichters und in einem Abstand von 25 mm wird ein Auffangbehälter mit einem Fassungsvermögen von 25 ml positioniert. Ist der Auffangbehälter vollständig mit Metallpulver gefüllt, wird überschüssiges angehäuften Eisenpulver mit einem Abzieher abgestrichen, ohne das Pulver zu verdichten. Der Messbecher mit dem Eisenpulver wird anschließend gewogen und das Gewicht des Pulvers wird ins Verhältnis zum definierten Volumen gesetzt, um die Schüttdichte in g/cm^3 zu ermitteln [138].

3.3.6 Bauteildichte

Die mechanischen Eigenschaften von additiv hergestellten Bauteilen im Hinblick auf die statischen und dynamischen Festigkeiten werden durch Hohlräume, beispielsweise durch Poren oder Risse in einem Bauteil, beeinflusst. Daher wird eine möglichst hohe relative Dichte mit geringerer Porosität bei der Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess angestrebt [139, 140]. In der konventionellen Pulvermetallurgie wurde der Einfluss der Porosität durch die relative Dichte in Sinterbauteilen auf die mechanischen Eigenschaften umfassend untersucht. In Abbildung 3-3 ist der Zusammenhang zwischen der relativen Dichte und den mechanischen Eigenschaften von konventionellen Sinterbauteilen dargestellt. Unter den mechanischen Kennwerten wurde zwischen der Zugfestigkeit, der Dauerfestigkeit, der Bruchdehnung und der Kerbschlagzähigkeit unterschieden.

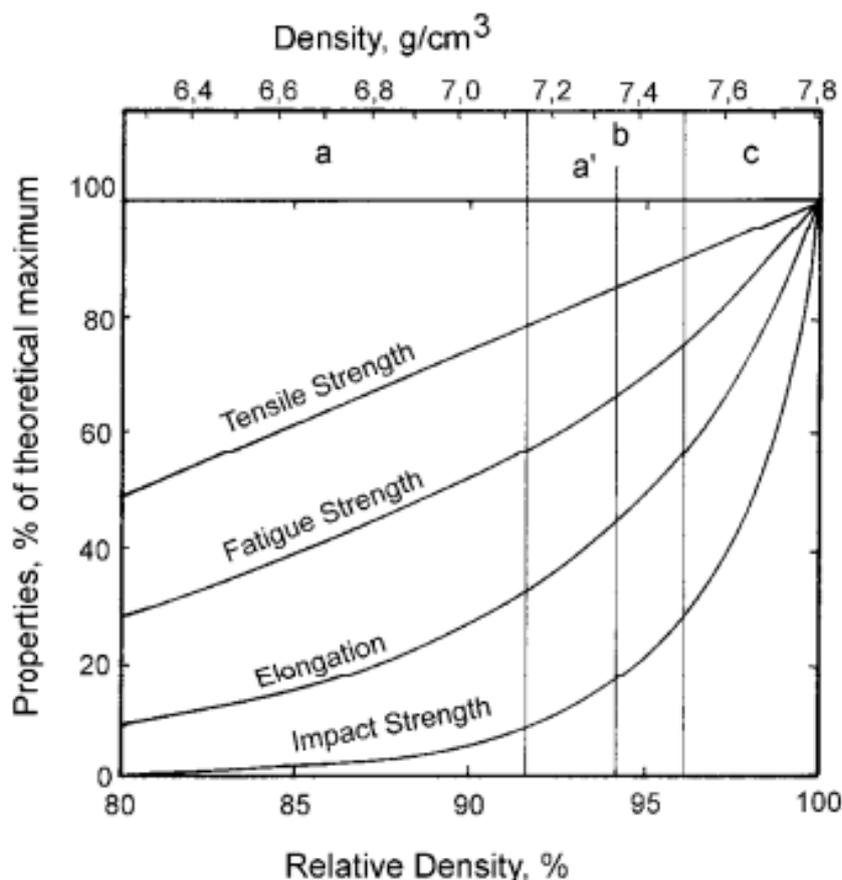


Abbildung 3-3: Zusammenhang zwischen relativer Dichte und mechanischen Eigenschaften [140]

Abbildung 3-3 zeigt, dass sich die Porosität unterschiedliche auf die mechanischen Kennwerte auswirkt. Beispielsweise wirkt sich eine abnehmende Dichte auf die Zugfestigkeit schwächer als auf die Kerbschlagzähigkeit oder Bruchdehnung aus. Zwar können sich die Porengeometrie und -verteilung zwischen Sinterbauteilen und Bauteilen aus dem PBF-LB/M-Prozess unterscheiden und sich demnach auch unterschiedlich auf die mechanischen Kennwerte auswirken, jedoch ist aber davon auszugehen, dass eingebrachte Poren durch den PBF-LB/M-Prozess in erster Näherung sich ähnlich auf die mechanischen Eigenschaften auswirken. Aus diesem Grund wurde in der vorliegenden Arbeit die relative Dichte von Zylinderproben für die Parameterstudie zur Bestimmung geeigneter Verarbeitungsparameter sowie von einzelnen Zugproben vor der Bestimmung der mechanischen Kennwerte gemessen. Hierfür wurden unterschiedliche Methoden zur Bestimmung der relativen Dichte verwendet. Die Methode der lichtmikroskopischen Dichtebestimmung an zylindrischen Schlißproben wurde im Rahmen der Parameterstudie genutzt. Zur Bestimmung der Dichte von Zugproben wurde die Auftriebsmethode nach dem Prinzip von Archimedes herangezogen. Dies hat den Vorteil, dass die Zugproben während der Dichtebestimmung nicht zerstört werden und somit ein anschließender Zugversuch uneingeschränkt durchgeführt werden kann.

Bei der Methode der Lichtmikroskopie wurden zunächst Schlißproben in Aufbau- richtung sowie in Fertigungsrichtung aus den Zylinderproben präpariert. Mit dem Lichtmikroskop wurden mikroskopische Bilder aufgenommen, die im Anschluss durch eine metallographische Bildanalyse nach der Binarisierungsmethode ausgewertet wurden. Mit einem definierten Schwellenwert wird ein eindeutiges Binärbild der Bildaufnahme einer Schlißprobe erzeugt, sodass Poren des Vollmaterials, aufgrund einer Unterscheidung in der Graustufe differenziert und extrahiert werden können [141]. Die resultierende Porenfläche aus der Binarisierung wird in ein Verhältnis zur Gesamtfläche gesetzt, um die Porosität und folglich der relativen Dichte der Probe berechnen zu können.

Die Auftriebsmethode nach Archimedes gemäß DIN EN ISO 1183 [142] ist eine zerstörungsfreie Messmethode. Dabei wird im ersten Schritt die Masse m_1 der Probe an Luft und die Masse m_2 in einer Prüfflüssigkeit mit bekannter Dichte ρ_{Fl} und Temperatur gemessen. Als Prüfflüssigkeit wurde destilliertes Wasser bei einer Wassertemperatur von 22,5 °C verwendet. Durch das vollständige Eintauchen einer Probe wird Flüssigkeit mit dem Volumen der entsprechenden Probe verdrängt ($V_{Fl} = V_P$). Durch die Verdrängung wirkt eine Auftriebskraft gegen die Gewichtskraft der Probe. Die Masse m_2 der Probe wird deshalb in einer Prüfflüssigkeit um das verdrängte Volumen V_{Fl} mit der bekannten Dichte ρ_{Fl} ($m_{Fl} = \rho_{Fl} * V_{Fl}$) geringer. Aus der beschriebenen physikalischen Gesetzmäßigkeit und den Messdaten kann die absolute Dichte mit der Formel

$$\rho = \frac{m_1 * \rho_{Fl}}{m_1 - m_2}$$

berechnet werden [81]. Mit dem Verhältnis zwischen der gemessenen Dichte und der theoretischen Materialdichte wurde anschließend die relative Dichte in Prozent ermittelt.

Die Oberflächenbeschaffenheit von Proben kann die Genauigkeit der Dichtebestimmung nach Archimedes beeinflussen. Insbesondere bei rauen Oberflächen besteht die Möglichkeit, dass Luftbläschen am Probenkörper beim Eintauchen haften bleiben, die den Auftrieb beim Wiegen im Wasser verändern und zu geringeren Dichten führen können. Die Dichtebestimmung erfolgte an erodierten Zugproben, die dadurch eine glatte Oberfläche aufwiesen, sodass Luftbläschen sich kaum an der Probenoberfläche ansammeln konnten.

3.3.7 Mechanische Eigenschaften

Zur Ermittlung des mechanischen Verhaltens von Metallen wird in der Regel ein genormter Zugversuch, beispielsweise nach DIN EN ISO 6892-1 [143], durchgeführt. Die Probenform, Dehngeschwindigkeit und Temperatur beeinflussen die Ergebnisse im Zugversuch, daher sind die Einflussgrößen in der Norm zur Vergleichbarkeit der im Zugversuch ermittelten mechanischen Kennwerte definiert [139]. Im Zugversuch wird ein zylindrischer oder flacher Prüfkörper eines Werkstoffes mit einer definierten Anfangsmesslänge L_0 und dem Anfangsquerschnitt S_0 in eine Zugmaschine fest eingespannt und einachsigt mit einer ansteigenden Zugkraft bis zum Bruch belastet [144]. Als Ergebnis wird die Spannung, die sich aus der Zugkraft und dem Ausgangsquerschnitt ergibt, über die relative Verlängerung oder Dehnung, ausgehend von der Anfangsmesslänge L_0 , ausgegeben [139]. Damit lassen sich mechanische Kennwerte, wie beispielsweise die Dehngrenze $R_{p0,2}$, die Zugfestigkeit R_m , die Bruchdehnung A , das Elastizitätsmodul E und die Gleichmaßdehnung A_g , bestimmen, welche das mechanische Verhalten von Werkstoffen beschreiben.

Aufgrund der geringen verfügbaren Pulvermaterialmenge, insbesondere des im Labor hergestellten HR-Eisenpulvers, konnten keine Zugversuche gemäß DIN EN ISO 6892-1 durchgeführt werden. Daher erfolgten die Zugversuche zur Bestimmung der mechanischen Kennwerte an miniaturisierten Flachzugproben. In jüngeren Forschungsprojekten wurden die Ergebnisse aus Zugversuchen mit miniaturisierten Flachzugproben und Norm-Flachzugproben bereits untersucht. Die europäische Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung e.V. (EFB) hat die Ergebnisse auf Basis der Forschungsarbeit im Merkblatt EFB 6313 [145] zusammengefasst. Die Forschergruppe kam zu dem Ergebnis, dass nahezu identische Festigkeitswerte mit miniaturisierten Zugproben im Vergleich zu genormten Zugversuchen unter Beibehaltung des Verhältnisses Ausgangslänge L_0 zur Ausgangsbreite b_0 erreicht werden, sofern eine Probendicke von unter 5 mm nicht unterschritten wird. Ein L_0/b_0 -Verhältnis von 4 zeigte im Vergleich zu Norm-Zugversuchen die größte Übereinstimmung, wobei ein abweichendes L_0/b_0 -Verhältnis sich hinsichtlich der Dehngrenze und Zugfestigkeit sehr gering auswirkt und damit vernachlässigbar ist. Bei der Bruchdehnung hingegen wirken sich Abweichungen vom optimalen L_0/b_0 -Verhältnis größer aus [145, 146].

Im Rahmen der Arbeit wurden mechanische Kennwerte an miniaturisierten Flachzugproben, wie in Abbildung 3-4 dargestellt, bei Raumtemperatur ermittelt.

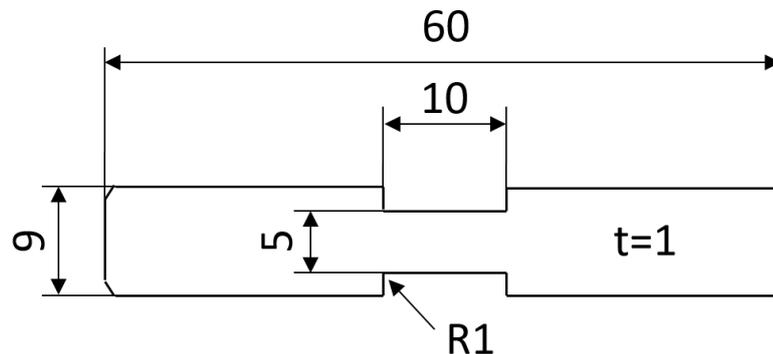


Abbildung 3-4: Miniaturisierte Flachzugproben

Die miniaturisierten Flachzugproben wurden durch Drahterodieren mit einer Kupferelektrode aus zuvor hergestellten Bauteilblöcken herausgetrennt. Die Blöcke wurden mit unterschiedlichen Parametern und Pulvern, sowie unterschiedlichen Blockbreiten (10, 20 und 30 mm) im PBF-LB/M-Prozess erzeugt. Die detaillierte Beschreibung zur Herstellung dieser Bauteilblöcke und der daraus erzeugten Zugproben ist im Kapitel 5.2 dargestellt.

3.3.8 Härteprüfung

Ein Widerstand eines Werkstoffes gegen das Eindringen eines härteren Prüfkörpers wird als technische Härte verstanden [147, 148]. Das Eindringen des Gegenkörpers wird im Wesentlichen durch die Art und Gestalt, sowie die Größe der Belastung beeinflusst [148], daher muss neben dem Härtewert auch immer das Härteprüfverfahren angegeben werden.

Bei der Ermittlung der Härtewerte wurde in der vorliegenden Arbeit das genormte Härteprüfverfahren nach Vickers (HV_1) gemäß DIN EN ISO 6507-1 [147] verwendet. Bei der Härtemessung nach Vickers wird eine Diamantpyramide mit quadratischem Grundriss eingesetzt. Die Prüfkraft wird nach Art und Größe der zu prüfenden Probe ausgewählt. Die Prüfkraft kann demnach zwischen konventionellen Härtebereich (49,03 bis 980,7 N), Kleinkraftbereich (1,961 bis 29,42 N) und Mikrohärtbereich (0,09807 bis 0,9807 N) eingestellt werden. Die Härtemessung erfolgte an den Zugproben mit einer Prüfkraft von 9,807 N (HV_1) bei einer Einwirkdauer von 20 s. Insgesamt wurde die Probe mit 25 Eindrücken pro Probe zur Ermittlung der mittleren Härte beaufschlagt. Nach Rücknahme des Prüfstempels wird die entstandene Geometrie des Eindrucks in der Probe gemessen. Das Prinzip und der entstehende Eindruck des Härteprüfverfahrens nach Vickers sind in Abbildung 3-5 dargestellt.

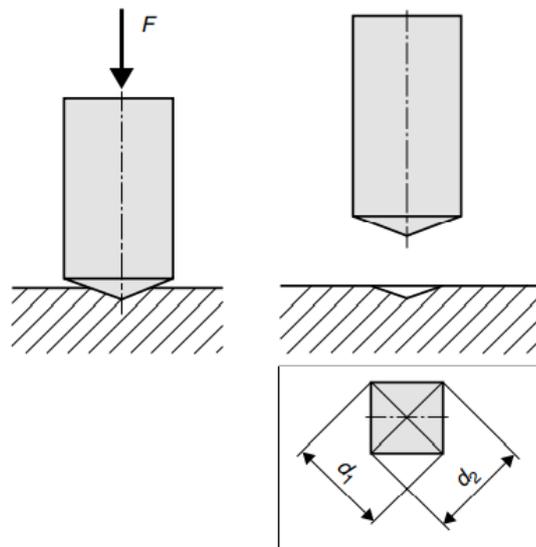


Abbildung 3-5: Prinzip der Härteprüfung nach Vickers [148]

Aus den Diagonalen d_1 und d_2 lässt sich die gemittelte Diagonale d mit $d = (d_1 + d_2)/2$ und damit auch die Eindrucksfläche A berechnen, die zur Vickershärte des Probenmaterials führt.

3.3.9 Mikroskopische Analyse

Mit Hilfe von metallographischen Verfahren lassen sich im allgemeinen innere und äußere Makro- oder Mikrostrukturen von Metallproben qualitativ und quantitativ im Hinblick auf Art, Menge, Größe, Form, örtliche Verteilung und Orientierung einzelner Gefügebestandteile beschreiben [149].

Für unterschiedliche Charakterisierungsaufgaben wurden in der vorliegenden Arbeit metallographische Methoden herangezogen. Zur Beschreibung der äußeren Partikelmorphologie wurde die Lichtmikroskopie und für hochauflösende Detailaufnahmen die Rasterelektronenmikroskopie verwendet. Als Vorbereitung für die Analysen wurden lose Partikelproben auf Klebestreifen aufgeschüttet. Mit Druckluft wurden anschließend die oberen losen Pulverschichten entfernt, mit dem Ziel einzelne Partikel auf den Klebestreifen für metallographische Untersuchungen zu fixieren.

Neben der Partikelanalyse wurde die Lichtmikroskopie zur Porositätsanalyse und zur Dichtebestimmung von additiv hergestellten Proben eingesetzt. Hierfür war eine Probenpräparation notwendig, da eine ausreichende Planheit der Probenoberfläche gefordert wird. Nach der mechanischen Entnahme von Probestücken senkrecht und horizontal zur Aufbaurichtung wurden diese in Harz eingebettet. Nachdem die Einbettmasse ausgehärtet war, wurde die Oberfläche der Proben in mehreren Schritten geschliffen. Der erste Schritt bestand aus dem Vorschleifen mit Schmirgelpapier grober Körnung, gefolgt von Nassschleifen mit Schmirgelpapier feiner Körnung, um die Oberfläche plan zu schleifen. Schließlich wurde mit einer Diamantpolierpaste ein abschließender Polierschritt durchgeführt, um eine riefenfreie Schliffprobenoberfläche ohne chemische Ätzung zu erzeugen. Für weiterführende Gefüge- und

Korngrößenanalysen wurden die Proben nach dem Schliff- und Poliervorgang mit einer 0,5%igen Salpetersäure (HNO_3) zusätzlich behandelt, um das Gefüge zu kontrastieren und die Gefügebestandteile sowie Korngrenzen erkennen und auswerten zu können.

Mit Hilfe der Lichtmikroskopie (LM), Laserrasterelektronenmikroskopie (LRM) und der Rasterelektronenmikroskopie (REM) wurden Gefüge-, Partikel- und Dichteanalyse an unterschiedlich präparierten Proben durchgeführt, auf die im folgenden Abschnitt eingegangen wird.

Lichtmikroskopie (LM)

Historisch gesehen ist die Lichtmikroskopie einer der ältesten und somit relevantesten Verfahren zur Vergrößerung von metallischen Oberflächen, um den Aufbau von Metallen erkennen und bewerten zu können [139, 144, 150]. Bei der Vergrößerung ist eine hohe Ausleuchtung des Objektes notwendig. Bei Metallen kann das Licht nicht hindurch scheinen, daher wird für Metalle in der Regel ein Auflichtmikroskop verwendet. Die Lichtstrahlen eines Auflichtmikroskops werden mit Hilfe einer Umlenkung auf die Oberfläche des Objekts projiziert [149].

Die Grundprinzipien der Lichtmikroskopie basieren auf der geometrischen Optik. Auftretendes Licht auf einer metallischen präparierten Oberfläche wird, aufgrund vorheriger Aufrauung des Gefüges durch die Ätzung, unterschiedlich stark reflektiert [144]. Die Lichtstrahlen werden im nächsten Schritt mit einer Linse im Objektiv zu einem Zwischenbild vergrößert, danach folgt mit einem definierten Abstand, auch Tubuslänge genannt, eine weitere Linse im sogenannten Okular, die das Zwischenbild zum finalen Bild für das menschliche Auge vergrößert. In der Regel lassen sich mit Hilfe eines Objektivrevolvers Linsen mit unterschiedlichen Brennweiten in den Strahlengang positionieren [139, 144, 150].

Eine bis zu 1000-fache Vergrößerung ist mit dem Lichtmikroskop technisch möglich. Zwar kann die Vergrößerung weiter erhöht werden, jedoch lassen sich die Details nicht mehr ausreichend auflösen, so dass das Auflösungsvermögen die limitierende Größe der maximalen Vergrößerung darstellt [144]. Das Auflösungsvermögen von konventionellen Lichtmikroskopen ist im Wesentlichen von der physikalischen Größe der Wellenlänge des Lichts abhängig und somit auch limitiert, sodass Strukturabstände kleiner als 200 nm nicht mehr exakt wahrgenommen werden können. Deshalb können Ausscheidungen und Karbide, sowie viele Gitterbaufehler, aufgrund der zu geringen Größe, mittels der Lichtmikroskopie nicht mehr erkannt werden [139, 144]. Werden höhere Auflösungen benötigt, muss daher auf andere mikroskopische Methoden, beispielsweise die Rasterelektronenmikroskopie zurückgegriffen werden.

Laserrasterelektronenmikroskopie (LRM)

Mit einem Laserrasterelektronenmikroskop (LRM) können im Vergleich zum klassischen Lichtmikroskop räumliche und zeitliche hohe Auflösungen von morphologischen Details erfasst werden. Dies erfolgt durch die Entfernung oder Reduzierung von emittiertem Licht außerhalb des Fokus mit Hilfe von speziellen Filtertechniken, beispielsweise

von variablen Lochblenden, sodass nur emittiertes Licht aus der Fokusebene vom Detektor erfasst werden kann. D.h. unscharfe Informationen außerhalb der Fokusebene werden nicht detektiert. Nachdem ein fokussierter Laserstrahl punktweise das betrachtete Objekt in der x- und y-Ebene, sowie in der z-Ebene abgerastert hat, werden die detektierten Informationen des gefilterten Lichts an einen Computer weitergeleitet, der die Informationen in ein 3D-Bild des Objekts umwandelt. Dieses Bild zeigt die Oberflächenstruktur des Objekts in hoher Auflösung und detaillierter Schärfe [151]. Neben lichtmikroskopischen Aufnahmen wurden vereinzelt Aufnahmen mit einem Laserrastermikroskop des Typs VK-X100K [152] von Keyence erzeugt, um die Oberflächenstruktur von Partikeln genauer charakterisieren zu können. Außerdem ermöglichte das verwendete Laserrastermikroskop eine präzise Farbwiedergabe der zu untersuchenden Proben.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Bei metallographischen Untersuchungsaufgaben mit höheren Auflösungsbedarf stand ein Rasterelektronenmikroskop zur Verfügung und wurde insbesondere für die Untersuchung der Partikeloberflächenstruktur von Eisenoxid- und Eisenpartikeln eingesetzt. Mit Rasterelektronenmikroskopie werden im Vergleich zu Lichtmikroskopie deutlich höhere Auflösungen von bis zu 5 nm und eine größere Tiefenschärfe erreicht [144]. Daher sind 200.000-fache Vergrößerungen praktisch möglich [153].

Das Funktionsprinzip der Rasterelektronenmikroskopie unterscheidet sich wesentlich von demjenigen des Lichtmikroskops. Im ersten Schritt erzeugt eine Elektronenquelle sogenannte Primärelektronen, die bis zu sehr hohen Geschwindigkeiten beschleunigt werden. Die Elektronen werden auf dem Weg zur Probenoberfläche durch mehrere Elektronenlinsen zu einem sehr kleinen Elektronenstrahl gebündelt. Um einen Bereich, der vielfach größer ist als der Durchmesser eines Elektronenstrahls, darstellen zu können, wird der Elektronenstrahl mit Hilfe von Ablenkspulen abgelenkt, sodass der Elektronenstrahl ein definiertes Raster eines ausgewählten Bereichs abfahren kann. Trifft ein energiereicher Primärelektronenstrahl auf eine metallische Probenoberfläche, so werden Sekundärelektronen an der Wirkstelle durch Wechselwirkungen erzeugt. Zur Erzeugung von REM-Bildern werden die gebildeten Sekundärelektronen mithilfe geeigneter Elektronendetektoren erfasst. Die Elektronendetektoren sind so konzipiert, dass sie die Sekundärelektronen als Signal mit Hilfe einer Spannung einfangen und in ein elektrisches Signal umwandeln. Dieses Signal wird anschließend zur Erzeugung von Untersuchungsbildern, den sogenannten REM-Bildern, genutzt [144]. Die Beschaffenheit der Probenoberfläche beeinflusst die Austrittshäufigkeit von Sekundärelektronen, welche Auswirkung auf das zu verarbeitende Signal und dadurch die REM-Bilder hat. Neben der Bildung von Sekundärelektronen, wird auch ein Teil der Primärelektronen zurück gesteuert, auch bekannt als Rückstreuielektronen. Die Menge von Rückstreuielektronen nimmt mit steigender Atom-Ordnungszahl zu. Daher können neben der Oberflächenmorphologie auch unterschiedliche Phasen bestehend aus verschiedenen Atomen differenziert dargestellt und analysiert werden [139]. Das Rasterelektronenmikroskop

des Typs MERLIN FE-REM der Firma Zeiss wurde in der vorliegenden Arbeit verwendet, um hochauflösende Bilder von Oberflächen- und Schliifproben zu erzeugen.

3.3.10 Kristallstrukturanalyse

Zur Analyse der Eisenoxidphasen des verwendeten und reduziertem Eisenoxids wurde die Röntgendiffraktometrie als Charakterisierungsmethode eingesetzt. Aus der Phasenbestimmung konnte das Ausgangseisenoxidpulver und der erreichte Reduktionsgrad von reduzierten Eisenoxidpartikeln bestimmt werden. Die Reduktionsgradbestimmung über die Röntgendiffraktometrie diente als zusätzlichen Kontrollmessung zu der Reduktionsgradbestimmung mittels Gewichtsabnahme (siehe Unterkapitel 3.3.3).

Die Röntgendiffraktion (engl. X-ray diffraction, XRD), auch Röntgenbeugung genannt, ist eine gebräuchliche Methode zur kristallinen Strukturbestimmung und somit auch zur Phasenbestimmung in der Metallurgie. Dabei gibt eine Röntgenstrahlungsquelle, welche auf eine Probe gerichtet ist, monochromatische Röntgenstrahlen mit einer bestimmten Wellenlänge ab. Die Röntgenstrahlung wird an der Elektronenhülle der bestrahlten Atome einer Probe gebeugt. Je nach Wellenlänge und Beugungswinkel ergeben die reflektierenden Strahlen einer Probe ein Beugungsmuster, welche von einem Detektor registriert und mit charakteristischen Beugungsmustern verglichen wird. Anhand des Beugungsmusters einer Probe können Aussagen über darin enthaltenen Kristallphasen getroffen werden, sofern die Reflexe einer Phase nicht vollständig durch Reflexe einer anderen Phase überlagert werden [154].

Die Untersuchungen zur Bestimmung der Eisenoxidphasen wurden mittels eines Diffraktometers der Philips AG durchgeführt, das bei Raumtemperatur eine Co-K α -Strahlung (Wellenlänge = 1,789 Å) nutzte. Die gemessenen Beugungsmuster wurden dabei mit den Beugungsdiagrammen aus der Datenbank des International Centre for Diffraction Data (ICDD) abgeglichen, um die genaue Identifikation der jeweiligen Eisenoxidphasen zu ermöglichen. Da die Proben bereits in Pulverform vorlagen, mussten die Proben nicht durch ein zusätzliches Mahlen präpariert werden.

3.3.11 Chemische Analyse

Die chemische Zusammensetzung von Metallpulver hat einen wesentlichen Einfluss auf die Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess, daher ist es wichtig die verwendeten Pulver hinsichtlich der chemischen Elemente und Gehalte vor den Verarbeitungsuntersuchungen zu bestimmen. Neben den verwendeten Eisenpulvern wurden auch die additiv erzeugten Proben nach dem PBF-LB/M-Prozess hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bestimmt. Mit den chemischen Analysen lassen sich die Verarbeitungs- und Bauteileigenschaften genauer interpretieren.

Um möglichst viele Elemente im Probenmaterial bestimmen zu können, bedarf es unterschiedlicher Analysemethoden, die im folgenden Abschnitt im Detail beschrieben werden.

Infrarotabsorptionsverfahren zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel

Bei niedriglegierten Stahllegierungen ist der Kohlenstoffgehalt eine wichtige Größe, der bereits bei geringen Legierungsgehalten zu einer deutlichen Festigkeitssteigerung führen kann, daher wurde das Infrarotabsorptionsverfahren nach DIN EN ISO 15350 verwendet, welches sich zur genauen Bestimmung des Kohlenstoff- und Schwefelgehaltes eignet [155]. Es wurde das Analysegerät des Typs Bruker G5 Icarus verwendet.

Zur Analysen wird zunächst eine vorgewogene Materialprobe in einem Hochfrequenz-Induktionsofen erwärmt. Unter einem Sauerstoffstrom bei sehr hohen Temperaturen verbrennt die Materialprobe. Die in der Probe enthaltenen Kohlenstoff- und Schwefelelemente oxidieren zu Kohlenstoffdioxid (CO_2) und Schwefeldioxid (SO_2), die einer Infrarotstrahlung ausgesetzt werden. Dabei absorbieren beide Gase Infrarotstrahlungen einer elementspezifischen Wellenlänge. Die durch die Adsorption entstandene Energieänderung der einfallenden Infrarotstrahlung wird mittels eines Detektors erfasst, um anschließend den Kohlenstoff- und Schwefelgehalt zu ermitteln [155].

Optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES) zur Mehrelementenbestimmung

Aufgrund des großen Arbeitsbereichs zur Bestimmung von Mehrelementen in einer Messung wird die optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP-OES, engl: Inductively Coupled Plasma – Optical Emission Spectrometry) in der chemischen Analyse oft eingesetzt. Damit lassen sich Elemente ab einer Ordnungszahl > 10 bei sehr geringen Probenmengen detektieren. Vereinfacht dargestellt wird die Probe mit ausreichender Energie angereichert, damit die in der Probe vorhandenen Elemente selbst Lichtstrahlen mit elementspezifischen Wellenlängen emittieren, die folglich von einem Detektor des Messsystems aufgezeichnet und ausgewertet werden können [156]. Mit der ICP-OES können feste, flüssige oder gasförmige Proben analysiert werden.

Die zu untersuchenden Feststoffproben wurden zuerst in Lösung gebracht und anschließend über eine Pumpe und Zerstäuber zusammen mit Argon in eine Sprühkammer zerstäubt. Dabei entsteht ein Aerosol, das der ICP-Fackel zugeführt wird [157]. Abbildung 3-6 zeigt den prinzipiellen Aufbau eines ICP-OES-Geräts.

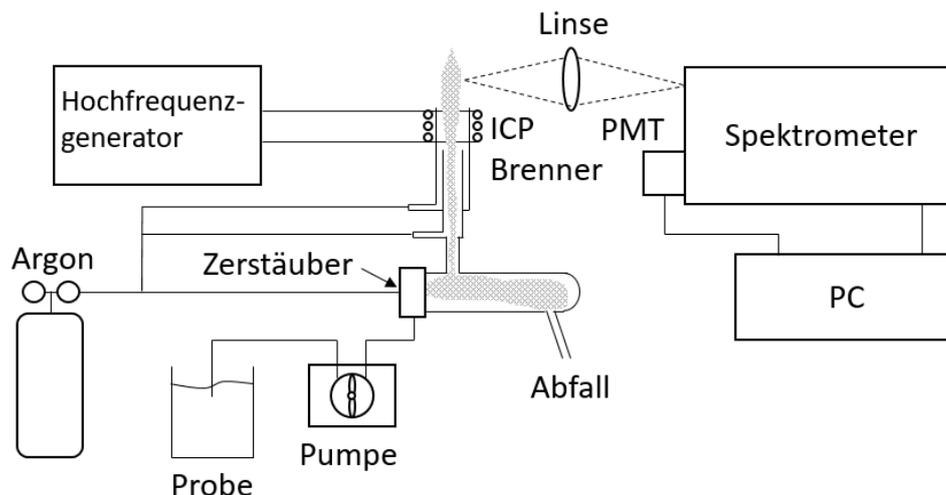


Abbildung 3-6: Prinzipaufbau eines ICP-OES-Gerätes nach [158]

Um eine hinreichende Anzahl von Atomen bis zur Emission anzuregen, dient bei ICP-OES ein Plasma als Anregungsquelle. Eine Plasmaflamme erreicht gegenüber einer Propanflamme deutlich höhere Temperaturen. Für eine Vielzahl an Elementen wird eine höhere Temperatur zur Erreichung einer quantifizierbaren Menge an Emissionen mit elementspezifischen Wellenlängen benötigt. Die erzeugte Strahlung der angeregten Elemente wird in einem sogenannten Polychromator in die einzelnen Spektrallinien selektiert. Danach detektiert ein Photomultiplier zu jeder Wellenlänge die Intensität der emittierten Strahlung, die sich proportional zur Elementkonzentration verhält, sodass eine Auswertung erfolgen kann [159].

Mit Hilfe der ICP-OES wurden chemische Oxidelemente von Eisenoxidpulver nach DIN 51086 [160] und chemische Elemente von Eisenpartikeln nach DIN EN 10351 bestimmt [161]. Im Rahmen der Arbeit wurde das ICP-OES-Gerät des Typs Spectro Atrios zur Analyse verwendet.

Heißextraktionsverfahren zur Bestimmung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff

Bei der Bestimmung von Stickstoff, Wasserstoff oder Sauerstoff in Metallen wurde die Norm DIN ISO 15351 herangezogen [162]. Hierbei wird mit Hilfe der Heißextraktion Stickstoff, Sauerstoff oder Wasserstoff aus Metallverbindungen gelöst, dies erfolgt durch Aufschmelzen und weiteres Aufheizen einer zu untersuchenden Feststoffprobe. Die dabei gelösten Stickstoff-, Sauerstoff- und Wasserstoffelemente liegen gasförmig als Gasgemisch vor und werden im nächsten Schritt durch Trennverfahren, der sogenannten Gaschromatographie, voneinander separiert. Nach der Trennung werden die Gase durch eine Wärmeleitfähigkeitsmessung nacheinander detektiert und ausgewertet [156, 157]. Als Analysegerät kam ein LECO TC500 zum Einsatz, welches auf dem Heißextraktionsverfahren basiert.

4 Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxid mittels Wasserstoffreduktion

In diesem Kapitel liegt der Schwerpunkt auf der Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver. Zunächst wird das Eisenoxidpulver, welches als Ausgangsmaterial genutzt wird, charakterisiert. Anschließend wird ein geeignetes Verfahren zur Herstellung von geeignetem Eisenpulver für den PBF-LB/M-Prozess vorgestellt, womit in der vorliegenden Arbeit das HR-Eisenpulver erzeugt wurde. Abschließend werden die zu untersuchenden Eisenpulver, die im PBF-LB/M-Prozess weiterverarbeitet werden sollen, hinsichtlich der Pulvereigenschaften charakterisiert.

4.1 Charakterisierung des Eisenoxidpulvers

Das verwendete Eisenoxidpulver entstand aus der Regeneration von verbrauchter Salzsäure aus der Stahlindustrie, weitere Details über die Herkunft des Eisenoxids sind in Kapitel 2.4.3 beschrieben.

In Abbildung 4-1 sind Rasterelektronen- und Laserrasterelektronenmikroskop-Aufnahmen des verwendeten Ausgangseisenoxidpulvers mit verschiedenen Vergrößerungen dargestellt. Dabei ist die LRM-Aufnahme in Abbildung 4-1 mit der Farbinformation der realen Eisenoxidproben dargestellt. Bei genauerer Betrachtung lassen sich bei der REM-Aufnahme sehr feine Einzelkörner ($< 2 \mu\text{m}$) beobachten. Die Morphologie der Einzelkörner ist nicht ganz sphärisch, wobei eine Tendenz zur regelmäßigen Morphologie zu erkennen ist. Zwischen den Einzelkörnern sind die Abstände sehr gering bis kaum vorhanden. Aufgrund von Wechselwirkungen zwischen den Oberflächen von einzelnen Eisenoxidkörnern bilden sich unterschiedlich große Eisenoxidagglomerate aus, sodass die Einzelkörner als Primärpartikel und die aus Primärpartikeln erzeugten Agglomerate als Sekundärpartikel betrachtet werden können. Die Agglomeration ist auf den thermischen Sprühröstprozess während des Regenerationsprozesses in der Beisanlage, der eine Zunahme der temperaturabhängigen Adhäsionskraft zwischen den Primärpartikeln bewirkt, zurückzuführen [163]. Mit der dreidimensionalen LRM-Aufnahme in Abbildung 4-1, die mit einer kleineren Vergrößerung erzeugt wurde, ist eine Übersicht der aus den Einzelkörnern zusammengesetzte Eisenoxidagglomerate zu sehen. Diese Agglomerate weisen eine geringe Stabilität auf, da sie schon bei sehr geringen äußeren wirkenden Kräften, beispielsweise bei Mahlprozessen mit geringerer Mahlintensität, in kleinere Agglomerate bzw. Einzelkörner zerfallen. Bei Transport- oder Lagerungsbedingungen, sowie in wässrigen Umgebungsbedingungen des Eisenoxidpulvers bleiben die Agglomerate im Wesentlichen unverändert, da die Stabilität für derartige Bedingungen ausreichend ist.

Die Agglomerate sind im Vergleich zu den Einzelkörnern im Hinblick auf die Morphologie weitaus unregelmäßiger. Außerdem zeigen die Aufnahmen, dass die Eisenoxidagglomerate auch Größen bis zu 100 μm und aber auch oberhalb von 100 μm aufweisen können.

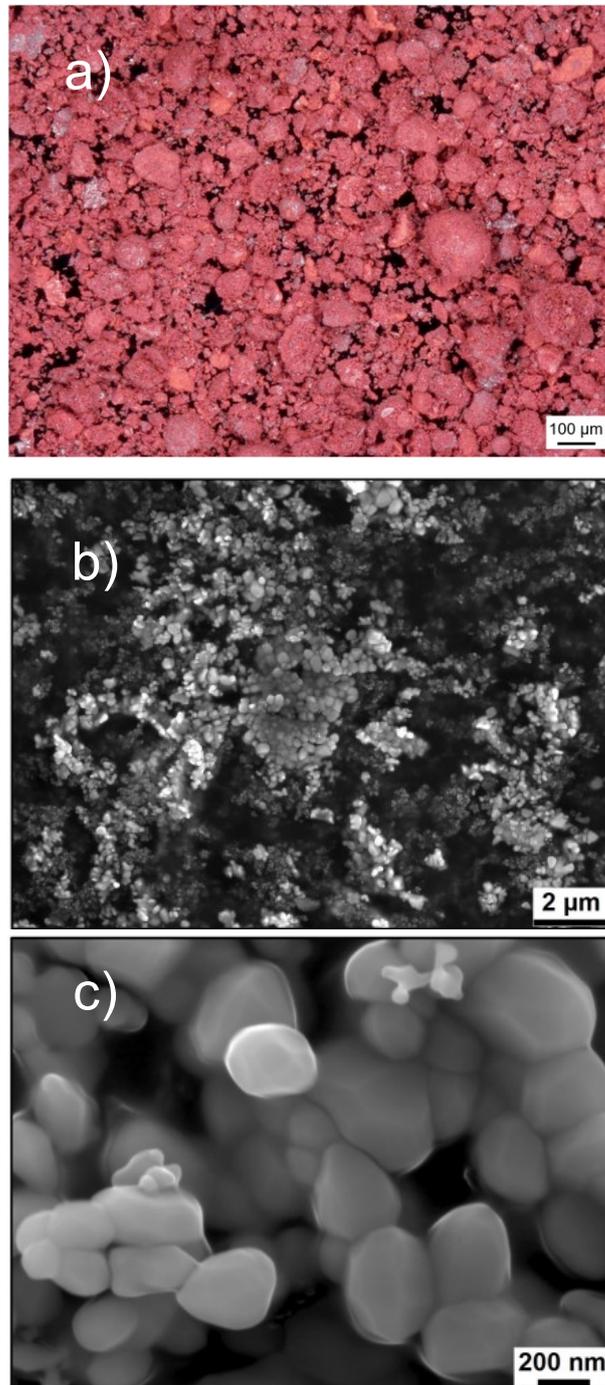


Abbildung 4-1: Mikroskopische Aufnahmen von Eisenoxidpulver aus Regenerationsanlagen der Stahlproduktion a) 3D-LRM-Aufnahme von Eisenoxidpulver b) Oberfläche eines Eisenoxidagglomerates mittels REM-Aufnahme c) Vergrößerte REM-Aufnahme eines Eisenoxidagglomerates

Ergänzend zu den metallographischen Untersuchungen zeigt die Abbildung 4-2 die Ergebnisse aus der Bestimmung der Partikelgrößenverteilung des betrachteten Eisenoxidpulvers nach dem Laserbeugungsverfahren (siehe Kapitel 3.3.1). Anhand der Partikelgrößenverteilungskurve lässt sich für das Eisenoxidpulver ein d_{10} -Wert von 2,92 μm , ein d_{50} -Wert von 40,01 μm und ein d_{90} -Wert von 98,86 μm ableiten.

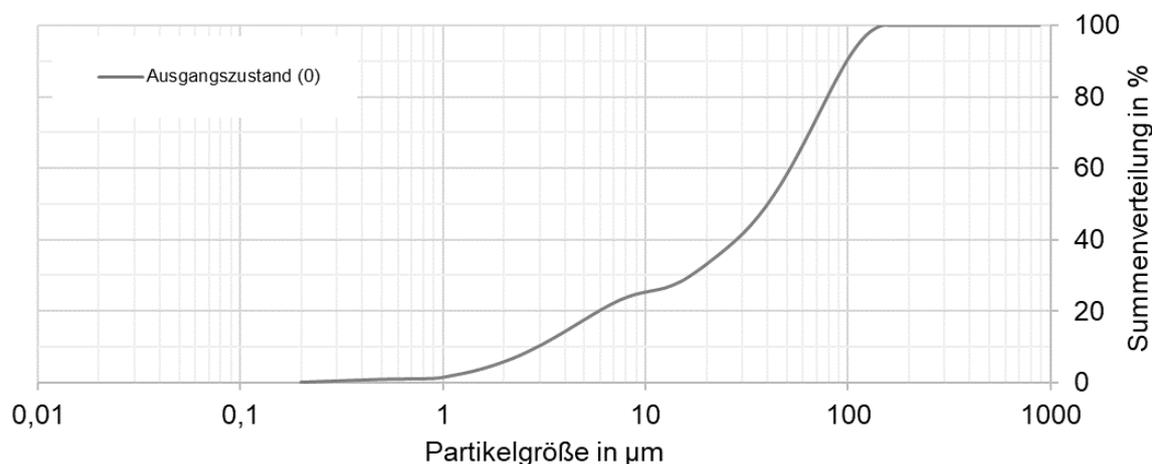


Abbildung 4-2: Partikelgrößenverteilung der Eisenoxidagglomerate direkt aus der Regenerationsanlage

Der Vergleich zwischen der Laserbeugungsmessung und den mikroskopischen Aufnahmen zeigt, dass die Eisenoxidagglomerate während der Laserbeugungsmessung unter Suspensionsbedingung kaum desagglomerieren. Unter Suspensionsbedingungen wird die Messung der Eisenoxidagglomerate in einer Flüssigkeit, die in der Suspensionszelle bewegt wird, verstanden. Dies bedeutet, dass die in der Suspensionszelle wirkenden Kräfte auf die Agglomerate unterhalb der zur Desagglomeration benötigten Kraft liegen, sodass die Eisenoxidagglomerate mit dem Laserbeugungsverfahren unter Suspensionsbedingungen hinsichtlich Ihrer Größe gemessen werden können. Es kann jedoch nicht vollständig ausgeschlossen werden, dass die Messungen dazu führen könnten, dass ein gewisser Anteil der schwachen Agglomerate in der Suspensionszelle durch das bewegte Wasser zerfällt.

Des Weiteren wurde die spezifische Oberfläche des Eisenoxidpulvers mittels des in Kapitel 3.3.2 beschriebenen BET-Verfahrens bestimmt. Es wurde eine spezifische Oberfläche von 3,45 m^2/g für das Eisenoxidpulver, welches sich aus den Eisenoxidagglomeraten zusammensetzt, gemessen. Zur Vervollständigung der physikalischen Pulvereigenschaften des Eisenoxidpulvers wurde abschließend die Schüttdichte nach dem Trichterverfahren (siehe Kapitel 3.3.5) gemessen. Das unbehandelte Eisenoxidpulver weist eine Schüttdichte von 0,52 g/cm^3 auf. Dabei ist die geringere Dichte von Eisenoxid aufgrund des gebundenen Sauerstoffs im Eisenoxid im Vergleich zum metallischen Eisen zu beachten.

Die ermittelten physikalischen Pulvereigenschaften des unbehandelten Eisenoxidpulvers, die direkt aus der Regeneration einer Beizanlage stammen und zuvor erläutert wurden, sind in der folgenden Tabelle 4-2 zusammengefasst.

	Partikelgrößenverteilung [µm]	Spez. Oberfläche [m²/g]	Schüttdichte [g/cm³]
Eisenoxidpulver (unbehandelt)	$d_{10} = 2,92$ $d_{50} = 40,01$ $d_{90} = 98,86$	3,45	0,52

Tabelle 4-1: Physikalische Pulvereigenschaften des unbehandelten Eisenoxidpulvers

Neben physikalischen Partikeleigenschaften des unbehandelten Eisenoxidpulvers wurde mit der in Kapitel 4.3.8 beschriebenen chemischen Analysemethode, die chemische Zusammensetzung des Eisenoxidpulvers charakterisiert. In Tabelle 4-2 sind die Ergebnisse aus der chemischen Analyse dargestellt.

Element	Al₂O₃	SiO₂	CaO	Cr₂O₃	NiO	TiO₂
wt. %	0,001	0,008	0,006	0,001	0,009	<0,001
Element	CuO	SO₃	P₂O₅	PbO	SnO₂	ZnO
wt. %	0,003	0,012	0,002	<0,001	<0,001	0,001
Element	MgO	MnO	Na₂O	K₂O	Fe₂O₃	
wt. %	0,001	0,260	0,001	<0,001	rest	

Tabelle 4-2: Chemische Zusammensetzung des unbehandelten Eisenoxidpulvers

Das unbehandelte Eisenoxidpulver zeigt einen Fe₂O₃-Anteil von > 99,5 wt.%. Neben dem hohen Anteil an Fe₂O₃ wurden auch unvermeidliche Spurenelemente mit sehr geringen Gehalten charakterisiert. Das Oxidelement MnO ist mit einem Gehalt von 0,26 wt.% am höchsten. Alle weiteren Elemente weisen dagegen deutlich geringere Anteile von unter < 0,008 wt.% im Eisenoxidpulver auf.

Das charakterisierte Eisenoxidpulver in diesem Unterkapitel wurde als Ausgangsmaterial für alle weiterführende Untersuchungen in der vorliegenden Arbeit verwendet. Es wurden keine unterschiedlichen Eisenoxidpulversorten als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Eisenpulver berücksichtigt. Es soll aber darauf hingewiesen werden, dass abhängig von den Prozessen der Stahlherstellung bis zur Regeneration von verbrauchter Salzsäure die Eigenschaften des anfallenden Eisenoxidpulvers variieren und gezielt beeinflusst werden können.

4.2 Vorüberlegungen von Verfahrensansätzen

In diesem Unterkapitel werden Vorüberlegungen zu möglichen Verfahrensansätzen auf Basis von bekannten Reduktionsmethoden getroffen, auf die im Unterkapitel 2.3.4 eingegangen wurde. Aus den Verfahrensansätzen soll im nächsten Schritt

eine favorisierte Verfahrensrouten definiert werden, mit der anschließend geeignetes Eisenpulver für den PBF-LB/M-Prozesses im Labormaßstab hergestellt werden soll.

Im Stand der Technik wurden die Arbeiten von Walther et al. [88] und Danninger et al. [89] umfassend diskutiert. In beiden Arbeiten wurde vergleichbares Eisenoxidpulver aus Beizprozessen als Ausgangsmaterial zur Herstellung von Eisenpulver verwendet. Zwar sind die Ausgangsmaterialien identisch, jedoch sind die betrachteten Verfahrensansätze und Zieleigenschaften des Eisenpulvers zwischen den Untersuchungen von Walther et al. [90] und Danninger et al. [91] unterschiedlich. Ausgenommen ist das Reduktionsmittel, das in beiden Fällen in Form von Wasserstoffgas vorlag. Die Abbildung 4-3 zeigt die groben Unterschiede beider Verfahrensansätze im Überblick.

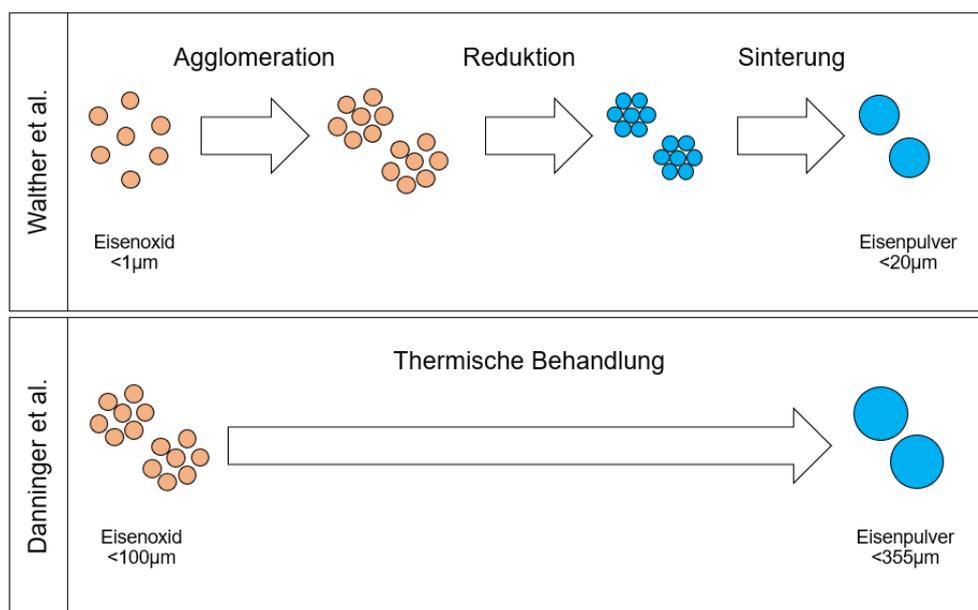


Abbildung 4-3: Verfahrensprinzipien zur Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxid nach Walther et al. [90] und Danninger et al. [91]

Das von Walther et al. [88] entwickelte Verfahren zielte auf das pulvermetallurgische Metallpulverspritzgießen als Endanwendung und der damit verbundenen Pulveranforderungen ab. Demnach sollte das Eisenpulver eine geringe Partikelgrößenverteilung von unter $20\ \mu\text{m}$ und gleichzeitig eine möglichst sphärische Partikelmorphologie aufweisen. Walther et al. [90] erzielten mit Hilfe des entwickelten Verfahrens eine maximale Schüttdichte von $2,74\ \text{g/cm}^3$ und eine Partikelgrößenverteilung mit einem d_{10} -Wert von $13,2\ \mu\text{m}$ und einem d_{90} -Wert von $35,6\ \mu\text{m}$. Sofern mit dem Verfahren auch größere Partikel prozessiert werden können, kann davon ausgegangen werden, dass die Schüttdichte aufgrund einer breiteren Partikelgrößenverteilung zunehmen könnte, da sich kleinere Partikel leichter zwischen den Lücken von größeren Partikeln positionieren können. Damit werden Leerräume des Pulverkollektivs reduziert, was zu einer höheren Schüttdichte führt. Die vorgeschaltete Sprühgranulation ermöglicht es, dass aus sehr feinen Eisenoxidpartikeln sphärische Eisenoxidagglomerate für den anschließenden Reduktionsprozess bereitgestellt werden.

Während der Reduktion nimmt die Partikelgröße des Agglomerats in Folge der eigentlichen Reduktion und durch das Schrumpfverhalten während des anschließenden Sintervorgangs ab. Hingegen erfährt die sphärische Morphologie der Agglomerate während der Reduktion und Sinterung keine wesentliche Veränderung.

Die Stabilität der Agglomerate wird im Wesentlichen durch die eingesetzten Stoffe und Anteile der Suspension für den Sprühtrocknungsprozess eingestellt. Dabei kann die Suspension aus Eisenoxidpulver, destilliertem Wasser und einem kohlenstoffbasierten Bindemittel bestehen. Der Binder bleibt nach Sprühtrocknung auf dem Eisenoxidagglomerat haften. Dies führt dazu, dass während des Reduktions- und Sinterprozesses das reduzierte Eisen durch den Kohlenstoff im Binder bei höheren Temperaturen aufgekohlt wird. Dadurch erhöht sich der Kohlenstoffgehalt des Eisenpulvers, welches die Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess und die Bauteileigenschaften beeinflusst. Aus der Schweißtechnik ist allgemein bekannt, dass bereits geringe Kohlenstoffmengen sich auf die Schweißbarkeit von niedriglegierten Stahllegierungen auswirken. Ab einem Kohlenstoffgehalt von 0,22 wt.% steigt die Gefahr von Rissen in Folge einer partiellen Aufhärtung. Des Weiteren führt ein höherer innerer Spannungszustand aufgrund der Aufhärtung zum höheren Bauteilversatz [164]. Es ist anzunehmen, dass niedriglegierte Stähle mit höherem Kohlenstoffgehalt auch im PBF-LB/M-Prozess in Bezug auf ihre Verarbeitbarkeit nachteilig beeinflusst werden. Ein weiterer Nachteil der Verfahrensrouten von Walther et al. [88] besteht darin, dass sprühtrocknete Eisenoxidpartikelfractionen, die aufgrund ihrer Größe (Über- und Unterkorn) für den nachfolgenden Reduktions- und Sinterungsprozess ausgesiebt werden müssen, kaum wiederverwendet werden können, ohne dass das Bindemittel vorher entfernt wird. Da die Zusammensetzung der Suspension mit dem Sprühtrocknungsprozess und den Zielpulvereigenschaften des Pulvers abgestimmt ist, würde eine Veränderung der Zusammensetzung den Prozess und die Eigenschaften der erzeugten Eisenoxidagglomerate beeinflussen.

Neben den genannten technischen Aspekten der entwickelten Verfahrensrouten von Walther et al. [88] besteht ein Optimierungsbedarf hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit, da die sehr hohen Investitionskosten für Sprühtrockner [165] sich auf die Herstellungskosten des Pulvers auswirken. Die diskutierten technischen Nachteile können im Rahmen einer möglichen Weiterentwicklung durch Verfahrensanpassung und zusätzliche Maßnahmen möglicherweise gelöst werden, jedoch wären zusätzliche Maßnahmen mit einem höheren Aufwand und damit auch zusätzlich höheren Kosten verbunden.

Im Vergleich dazu haben Danninger et al. [89] in ihrer Arbeit eine deutlich aufwandsärmere Verfahrensrouten gewählt. Es wurde ebenfalls Eisenoxid aus Beizanlagen als Ausgangsmaterial verwendet, jedoch mit dem Ziel ein schwammartiges Eisenpulver für das konventionelle pulvermetallurgische Formungsverfahren des Pressens und Sinterns bereitstellen zu können, insbesondere für Anwendungen mit hohen Grünfestigkeitsanforderungen nach dem Verpressen des Pulvers. Typischerweise wird für eine derartige Anwendung eine unregelmäßige und schwammartige Pulvermorphologie, sowie eine Partikelgrößenverteilung zwischen 40 bis 160 μm und eine Schüttdichte zwischen 2,4 und 3,0 g/cm^3 gefordert. Das entwickelte Verfahren nach

Danninger et al. [91], welches in Kapitel 2.3.4 ausführlich erläutert wurde, beinhaltet im Wesentlichen nur einen Reduktionsschritt mit Wasserstoff bei Temperaturen zwischen 600 und 1300 °C, um aus dem Eisenoxidpulver im ersten Schritt direkt Eisenpulver zu erzeugen. Aufgrund der hohen Temperaturen verbinden sich die Einzelpartikel nach der Reduktion zu Eisen zu einem Sinterkuchen. Mit einem anschließenden Zerkleinerungsschritt, beispielsweise einem Mahlvorgang, wird der Sinterkuchen und damit auch die Verbindungen zwischen den Einzelpartikeln zu fließfähigem Eisenpulver aufgebrochen. Ab einer Temperatur von über 920 °C lassen sich die Verbindungen zwischen den Einzelpartikeln nur mit einer höheren Mahlintensität aufbrechen, jedoch werden durch die hohe mechanische Kraft die Partikelstruktur und somit auch die Eigenschaften im hohen Umfang verändert, sodass das Pulver für die Zielanwendungen nicht mehr verwendet werden kann.

Die durchgeführten Untersuchungen haben ergeben, dass bei einer Behandlungstemperatur von 920 °C eine Partikelgröße im Bereich von 160 bis 355 µm erzielt wird. Des Weiteren konnte festgestellt werden, dass die Partikelstruktur von einzelnen Partikeln durch den Mahlprozess bei der Temperatur noch nicht signifikant beeinträchtigt wird. Die Schüttdichte wurde ebenfalls nach der 920 °C Behandlung gemessen und betrug zwischen 2,3 und 2,4 g/cm³. Eine weitere Untersuchung bei einer Temperatur von 860 °C mit nachfolgendem Mahlvorgang ergab eine Verschiebung der Partikelgrößenverteilung zu kleineren Partikeln, jedoch nahm die Schüttdichte des Pulvers auf Werte von 1,9 g/cm³ ab. Zwar ist der Aufwand des Verfahrensansatzes von Danninger et. [91] im Vergleich zu Walther et al. [90] geringer, jedoch sind die erzielten Partikeleigenschaften für die Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozesses möglicherweise ungeeignet, aufgrund zu hoher Partikelgrößen und geringerer Fließeigenschaften.

Auf Basis der zuvor diskutierten Verfahrensansätze, sowie deren Vor- und Nachteile ist ein Verfahren zu entwerfen, mit dem ein aufwandsarmes und für den PBF-LB/M-Prozess geeignetes, sowie nachhaltiges Eisenpulver erzeugt werden kann. Dafür müssen zunächst Anforderungen an das Eisenpulver definiert werden. Hierfür werden die in Kapitel 2.2.3 umfassend erläuterten Einflüsse des Pulvers auf den PBF-LB/M-Prozess herangezogen. Die darin beschriebenen Anforderungen dienen als Orientierungshilfe, so dass Abweichungen zwischen den erreichten Pulvereigenschaften mit dem in dieser Arbeit entwickelten Verfahren und den optimalen Pulvereigenschaften für den PBF-LB/M-Prozess grundsätzlich vertretbar sind. Der Schwerpunkt soll in erster Linie auf einer ausreichenden Fließeigenschaft für den Pulverauftrag und eine ausreichende Schüttdichte für den PBF-LB/M-Prozess liegen. Für eine möglichst ausreichende Fließeigenschaften ist eine möglichst regelmäßige Eisenpulvermorphologie anzustreben. Die Partikelgrößenverteilung sollte keinen hohen Fein- oder Grobanteil aufweisen. Sehr feine Partikel verschlechtern das Fließvermögen des Pulvers und sehr grobes Pulver erfordert eine hohe Pulverschichthöhe im PBF-LB/M-Prozess, welches zu einer geringen Bauteilauflösung führt. Des Weiteren besteht die Gefahr, dass eine zu hohe Pulverschichthöhe in Kombination mit einer geringeren Schüttdichte nicht vollständig mit den darunterlie-

genden Schichten aufgeschmolzen werden kann, aufgrund einer zu geringen Laderleistung von vorhandenen PBF-LB/M-Anlagen. Daher ist eine Partikelgrößenverteilung zwischen 15 und 160 μm anzustreben. Zudem wirkt sich eine breitere Partikelgrößenverteilung positiv auf die Schüttdichte und auf die Fließeigenschaften des Pulvers aus. Damit könnten die Auswirkungen von einer unregelmäßigeren Partikelmorphologie hinsichtlich des Fließverhaltens und Schüttdichte kompensiert werden.

Die Schüttdichten von klassischen inertgasverdünsten Metallpulvern weisen 50 % bis 60 % der Materialdichte auf [47]. Dies würde bei nahezu reinem Eisenpulver einer Schüttdichte zwischen 3,93 und 4,71 g/cm^3 entsprechen. Hoeges et al. [12] verarbeiteten in PBF-LB/M-Anlagen bereits wasserverdüstertes Eisenbasispulver mit einer Schüttdichte von 3,56 g/cm^3 zu dichten Bauteilproben mit einer relativen Dichte von 99,77 %. Daher ist eine Schüttdichte von über 3 g/cm^3 für die erzeugten Eisenpulver anzuvizieren. Die innere Partikelporosität beeinflusst die Schüttdichte eines Pulvergemisches. Mit zunehmender Porosität reduziert sich die Schüttdichte bei gleicher Partikelgröße. Aus diesem Grund ist eine geringere innere Partikelporosität für das zu entwickelnde Verfahren anzustreben.

Aufgrund des geringen Anteils an Legierungsbestandteilen der betrachteten Eisenpulver sind in der vorliegenden Arbeit keine zusätzlichen Anforderungen hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung erforderlich. Sofern das verwendete Eisenoxidpulver vollständig zu metallischem Eisen reduziert ist. Daher bedarf es eines Verfahrens, das eine vollständige Reduktion in hinreichender Weise gewährleistet.

4.3 Verfahren und Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver

In den vorherigen Vorüberlegungen wurden die Verfahrensansätze von Danninger et al. [91] und Walther et al. [90] hinsichtlich ihres Einsatzpotenzials für die PBF-LB/M-Prozess diskutiert. Beide Verfahrensansätze stellen aus den beschriebenen Gründen keine optimale Lösung dar, sodass der Bedarf an einer alternative Verfahrensrouten zur Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver der Stahlindustrie besteht.

Als alternativer Verfahrensansatz wird das in Abbildung 4-4 dargestellte Gesamtverfahren zur Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver für den PBF-LB/M-Prozess zur Untersuchung in der vorliegenden Arbeit vorgeschlagen. Das Verfahren hat den Vorteil, dass keine Sprühagglomeration zur gezielten Herstellung von sphärischen Vorprodukten in Form von Eisenoxidagglomeraten benötigt wird. Des Weiteren kann mit dem Verfahren die Ausbildung von sehr großen Eisenpartikeln während der Reduktions- und Sinterphase gezielt beeinflusst werden, ohne dass es zu einer hohen Ausschussquote des eingesetzten Eisenoxidpulvers führt. Generell ermöglicht das neue Verfahren eine sehr geringe Ausschussquote im Vergleich zu

den bestehenden Lösungsansätzen bei gleichzeitigem geringeren Prozessaufwand, sodass es zukünftig eine ressourcenschonende und wirtschaftliche Verfahrenslösung darstellen könnte.

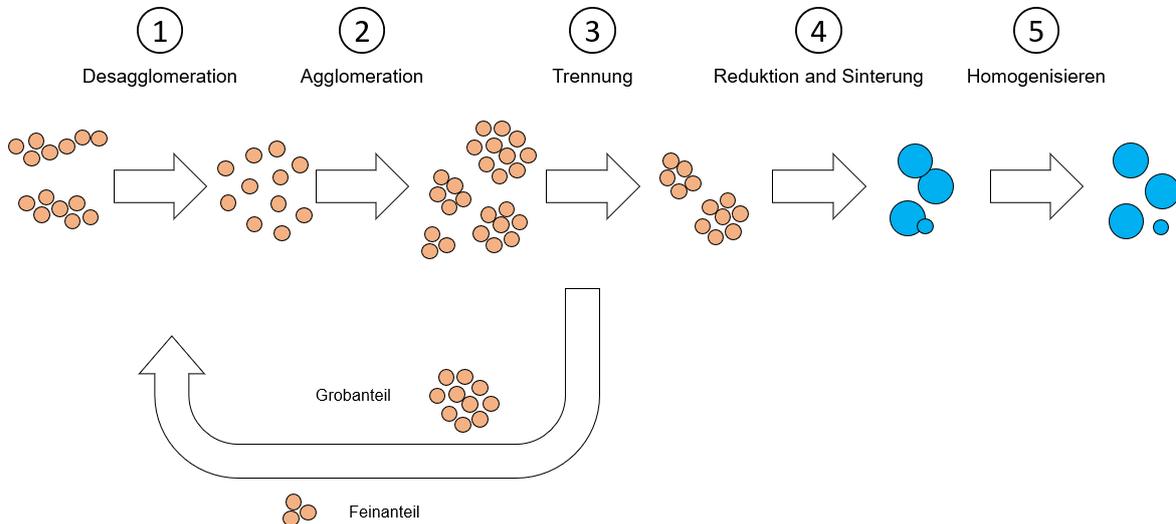


Abbildung 4-4: Schematischer Verfahrensablauf zur Herstellung von HR-Eisenpulver aus Eisenoxidpulver

Das Gesamtverfahren aus Abbildung 4-4 teilt sich in insgesamt 5 Teilprozessschritten auf. Die Teilschritte wurden im Rahmen der Arbeit zur Herstellung von HR-Eisenpulver getrennt voneinander prozessiert, ohne dass mehrere Prozessschritte in einer Anlage oder Prozess integriert wurden. Zudem war die Apparatur örtlich voneinander getrennt, sodass das Pulver zwischen den Teilprozessschritten transportiert und zwischengelagert wurde. Mit der klaren Trennung der Prozessschritte können die Einflussfaktoren zwischen den Schritten besser untersucht und ausgewertet werden. Zwischen den Prozessschritten veränderten sich die Pulvereigenschaften, sodass eine Analyse der Zwischenprodukte bei Voruntersuchungen durchgeführt werden musste, um die Einflussgrößen und die Wechselwirkungen weitestgehend zu verstehen. Daher wurden die Prozessschritte in der vorliegenden Arbeit gezielt voneinander getrennt. Das Zusammenführen von Prozessschritten sollte bei einer zukünftigen Weiterentwicklung des Verfahrens jedoch angestrebt werden.

4.3.1 Desagglomeration

Mit der mechanischen Zerkleinerung beginnt der erste Prozessschritt. Als Ausgangsprodukt wird das in Kapitel 3.1.1 charakterisierte Eisenoxidpulver aus Beizanlagen eingesetzt. Die Zerkleinerung des Eisenoxidpulvers zu Primäreisenoxidpartikel erfolgt mit einer Schwingmühle bei niedriger Intensität und einer Dauer von 20 Minuten sowie einer Rotationsgeschwindigkeit von 1500 1/min. Weitere Details zur Schwingmühle sind in Kapitel 3.2.1 beschrieben. Mit der wirkenden mechanischen Kraft während der Behandlung desagglomerieren die Eisenoxidagglomerate

zu Primäreisenoxidpartikeln, sodass das Pulverkollektiv aus losen Einzeloxiddörnern und nicht mehr aus Eisenoxidagglomeraten besteht. Bei einer hohen Mahlintensität besteht die Gefahr, dass die desagglomerierten feinen Primärpartikeln aufgrund einer höheren Temperatur wieder größere Eisenoxidagglomeraten ausbilden. Abbildung 4-5 zeigt die gemessene Partikelgrößenverteilung nach der Desagglomeration. Die kleinsten Eisenoxidpartikel beginnen bei $0,2 \mu\text{m}$ und die größten Eisenoxidpartikel sind $1,5 \mu\text{m}$ groß.

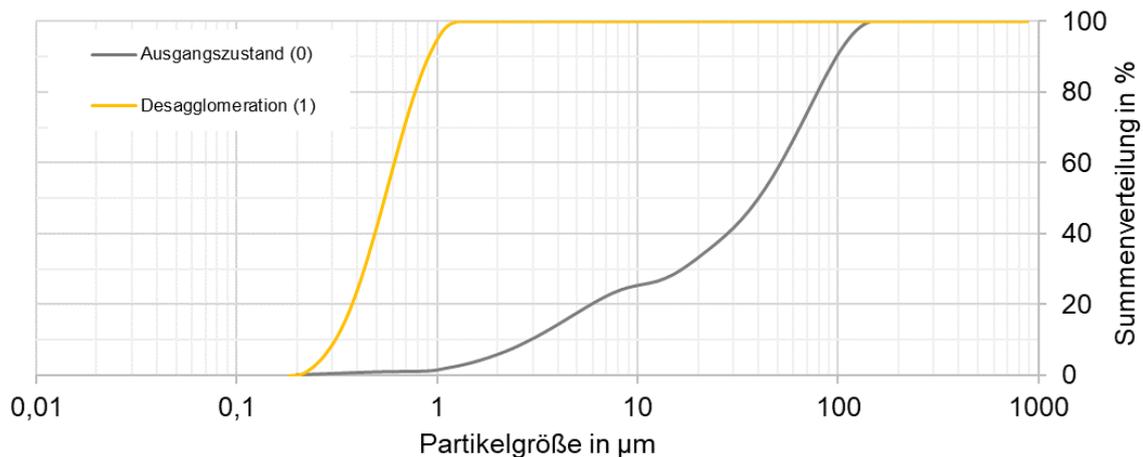


Abbildung 4-5: Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids nach dem Mahlprozess

Mit den ausgewerteten Perzentilwerten $d_{10} = 0,309 \mu\text{m}$, $d_{50} = 0,544 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 0,90 \mu\text{m}$ ist eine sehr schmale und feine Partikelgrößenverteilung im Vergleich zu dem Ausgangszustand zu erkennen. Verglichen mit den mikroskopischen REM-Aufnahmen in Abbildung 4-1 stimmen die gemessenen Partikelgrößen nach der Desagglomeration mit den Primäreisenoxidpartikeln gut überein. Daher ist davon auszugehen, dass eine nahezu vollständige Desagglomeration der Eisenoxidagglomerate zu feineren Primäreisenoxidpartikeln erfolgt ist.

4.3.2 Agglomeration

Das Eisenoxidpulver nach der mechanischen Desagglomeration zeichnet sich durch feine Partikelgrößen unterhalb von $2 \mu\text{m}$ auf, die wiederum durch Einwirkung von thermischer Energie zur Agglomeration neigen. Das Prinzip der Agglomeration von feinen Partikeln ist in der Verfahrenstechnik bekannt und wird als thermische Agglomeration bezeichnet [93, 164]. Durch die thermische Energie wird die interpartikuläre Wechselwirkung zwischen benachbarten Partikeln erhöht, sodass eine Anziehung zwischen feinen Partikel zur Bildung von Agglomeraten hervorgerufen wird [95, 166]. In Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die Agglomeration durch die temperaturabhängige Anziehung der Partikeln vergleichbare Ergebnisse an der Luft als auch in Schutz- oder Reaktionsatmosphären liefert. Mit steigender Temperatur nimmt die thermische Agglomerationsneigung bis zu einem Sättigungszustand zu. Bereits bei $150 \text{ }^\circ\text{C}$ beginnen die feinen Eisenoxidpartikel zu agglomerieren.

rieren, jedoch ist der Anteil bei dieser Temperatur sehr gering. Der Agglomerationsanteil nimmt mit weiterem Temperaturanstieg bis zu 350 °C stetig zu. Ein weiterer Anstieg der Temperatur über 350 °C bewirkt nur noch eine geringfügige Veränderung der Partikelgrößenverteilung, sodass mit 350 °C bei den untersuchten Eisenoxidpartikeln die Agglomerationsvorgänge im Wesentlichen abgeschlossen sind. Die benötigte Dauer von Agglomerationsvorgängen ist vernachlässigbar kurz, sodass direkt nach Erreichung der Temperatur die Agglomeration beendet ist. Jedoch ist bei der thermischen Agglomeration zu berücksichtigen, dass bei einem größeren aufgeschütteten Eisenoxidpulver die Temperaturen auch im Kern der Schüttung zu erreichen sind, damit die Agglomerationsvorgänge auch im Kern der Schüttung stattfinden können. Die Höhe der Pulverschüttung bis 200 mm hat auf die Agglomerationsvorgänge kaum einen Einfluss, sofern die Pulverschüttung locker auf einen Probenträger aufgetragen wurde. Wird die lockere Pulverschüttung in einem Probenbehälter mit einer offenen Seite durch ein Anpressen komprimiert, verklammern oder verspannen sich die Eisenoxidpulver in einem Probenbehälter. Durch die Komprimierung werden Reibkräfte zwischen den Partikeln eingeleitet, die der Anziehungskraft während der thermischen Agglomeration entgegenwirken, sodass eine vollständige Agglomeration verhindert werden kann.

Das feine Eisenoxidpulver wurde bei der Herstellung des HR-Eisenpulvers locker auf einen Edelstahlträger aufgeschüttet und in einem Ofen unter Luftatmosphäre bis zu einer Kerntemperatur der Pulverschüttung von 550 °C thermisch behandelt. Nach Erreichung der Kerntemperatur wurde die Heizung des Ofens abgestellt und das Pulver kühlte im Ofen bis auf Raumtemperatur ab. Die Stabilität der resultierenden Eisenoxidagglomerate ist vergleichbar mit dem Ausgangszustand des Eisenoxidpulvers, welches während Regeneration im Sprühröstverfahren erzeugt wird, sodass die gebildeten Agglomerate bei der Bestimmung der Partikelgröße mittels der Laserbeugung mit Suspensionszelle nicht wesentlich aufgebrochen werden. Abbildung 4-6 zeigt eine breite Partikelgrößenverteilung des agglomerierten Eisenoxidpulvers mit $d_{10} = 26,08 \mu\text{m}$ und $d_{90} = 251,11 \mu\text{m}$ nach der thermischen Agglomeration. Insbesondere das feinagglomerierte Eisenoxidpulver, welches einen geringen Anteil aufweist, erstreckt sich über einen breiten Partikelgrößenbereich. Die Partikelgröße des Eisenoxidpulvers nach der Desagglomeration und der thermischen Agglomeration ist im Vergleich zum Ausgangszustand des Eisenoxidpulvers größer. Der d_{90} -Wert ist um das 2,5-fache zum Ausgangszustand angewachsen.

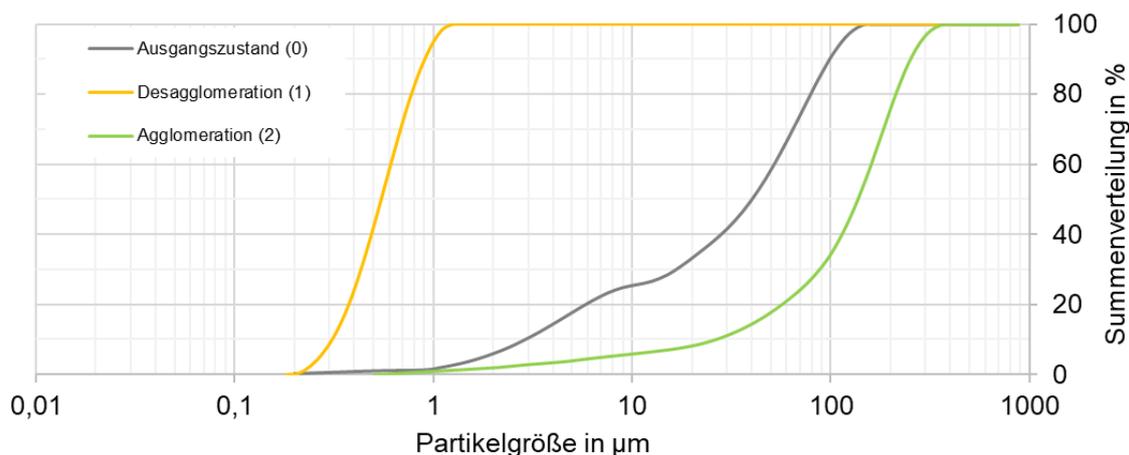


Abbildung 4-6: Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids nach dem thermischen Agglomerieren

Mit den Laserrastermikroskopaufnahmen in Abbildung 4-7 werden die Unterschiede in der Morphologie der Eisenoxidpulver im Ausgangszustand und nach der thermischen Agglomeration dargestellt. Eine genaue Betrachtung der Aufnahmen offenbart, dass sich die Morphologie der Partikel nach der thermischen Agglomeration im Vergleich zum Ausgangszustand tendenziell zu einer sphärischen Form verändert. Beispielsweise sind plättchenförmige Eisenoxidpulver, wie es im Ausgangszustand zu sehen ist, nach der thermischen Agglomeration kaum zu erkennen. Es ist außerdem davon auszugehen, dass die Porosität des Eisenoxidpulvers nach der thermischen Agglomeration herabgesetzt wurde. Dies lässt sich durch den höheren Kontrast der agglomerierten Eisenoxidpartikeln in den Laserrastermikroskopaufnahmen erklären.

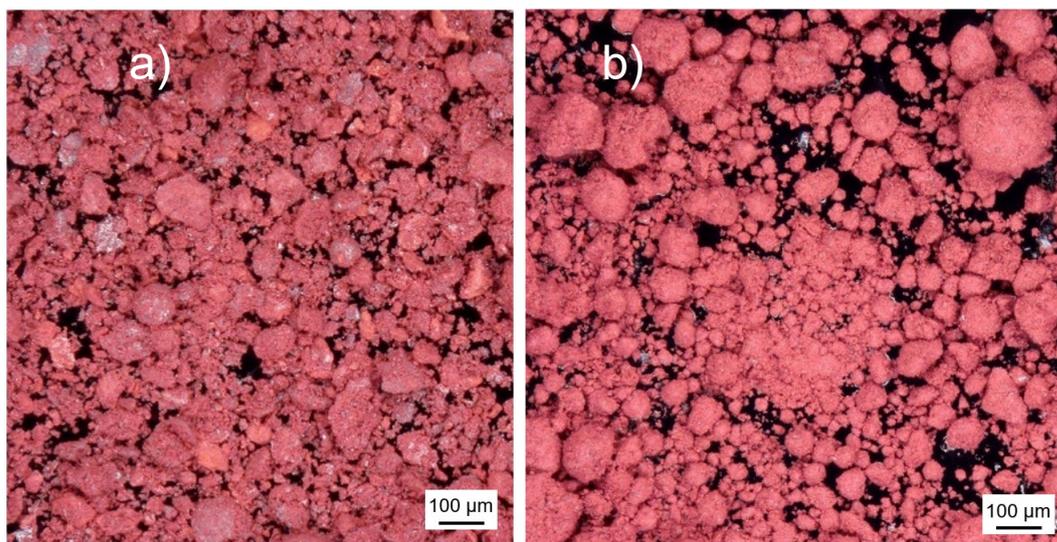


Abbildung 4-7: Mikroskopischer Vergleich mittels Laserrastermikroskopie zwischen Eisenoxidpulver im a) Ausgangszustand und nach b) thermischer Agglomeration

Eine geringere innere Porosität einzelner agglomerierten Eisenoxidpartikel bewirkt nach der Reduktion ebenfalls eine geringe innere Porosität des reduzierten Eisenpulvers. Durch die Reduzierung der inneren Porosität wird die Schüttdichte als Folge erhöht. Die Eigenschaften des Eisenoxidpulvers haben einen wesentlichen Einfluss auf die Eigenschaften des Eisenpulvers nach der Reduktion und Sinterung. Daher bewirkt eine regelmäßige Morphologie der agglomerierten Eisenoxidpartikel auch eine regelmäßige Morphologie des Eisenpulvers nach der Reduktion.

Die Partikelgrößenverteilung nach der thermischen Agglomeration mit einem d_{90} -Wert von 251,11 μm ist für den PBF-LB/M-Prozess aus Gründen der Genauigkeit und schwierigen Verarbeitbarkeit zu groß. Daher ist eine Reduzierung der Partikelgrößenverteilung durch eine nachfolgende Trennung des Grobkorns zwingend erforderlich.

4.3.3 Trennung

Nach der thermischen Agglomeration ist der Grobanteil von Eisenoxidpartikeln mit Hilfe einer Siebmaschine mit einer Maschenweite von 200 μm von dem Pulverkollektiv zu trennen, damit das Eisenpulver im nächsten Prozessschritt der Reduktion und Sinterung nicht zu groß wird. Es besteht die Möglichkeit den Trennschnitt von 200 μm herabzusetzen, um die Ausbeute an geeignetem Eisenpulver für den PBF-LB/M-Prozess zu erhöhen, sofern das erzeugte Eisenpulver ausschließlich für den PBF-LB/M-Prozess erzeugt werden soll. Da die Optimierung und Skalierung des Verfahrens nicht im Fokus dieser Arbeit stehen, wurde der Trennschnitt bei 200 μm festgelegt und nicht weiter reduziert.

Des Weiteren konnte in Voruntersuchungen [167] festgestellt werden, dass Eisenoxidpulver mit feinem Eisenoxidpulver von unter 63 μm die Schüttdichte und die innere Porosität von Eisenpulverpartikeln nach der Reduktion und Sinterung signifikant beeinflusst. Der Feinanteil des Eisenoxids besteht aus einzelnen nicht agglomerierten Eisenoxidpartikel und kleineren Eisenoxidagglomeraten. Während der Reduktion und Sinterung wird der Feinanteil von den größeren Eisenoxidpartikeln angezogen. Dieser Effekt nimmt mit steigender Temperatur, insbesondere bei dem Sinterprozess, zu, da die höhere thermische Energie die Mobilität des Feinpulvers erhöht [168]. Nach der vollständigen Reduktion und während des Sinterprozesses wird die innere Porosität der kompakten Agglomerate reduziert und die Agglomerate schrumpfen zu kompakten Partikeln mit geringer Porosität. Gleichzeitig werden die losen Primärpartikel und kleineren Agglomerate von größeren, kompakten Partikeln angezogen, so dass ein Randbereich mit höherer Porosität aufgebaut wird. Die Porosität im Randbereich eines Partikels wird durch die Sintertemperatur nicht signifikant reduziert, da die Porengröße zu groß sind [167]. Abbildung 4-8 zeigt den zuvor beschriebenen Einfluss des Feinanteils am Beispiel einer typischen Partikelprobe im Schliff nach der Reduktion und Sinterung.

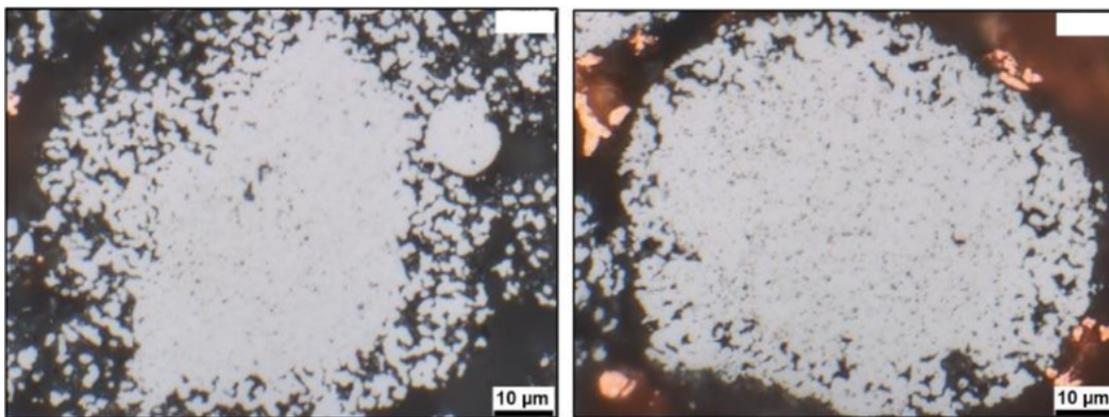


Abbildung 4-8: Vergleich von erzeugtem Eisenpulver mit (links) und ohne (rechts) Feinanteil [167]

Der Feinanteil bewirkt eine höhere innere Partikelporosität und eine Verschlechterung der Partikelmorphologie. Beides beeinflusst die Schüttdichte, sodass mit dem Feinanteil niedrigere Schüttdichten in Voruntersuchungen erzielt worden sind. Beispielsweise konnte die Schüttdichte von $1,5 \text{ g/m}^3$ mit Feinanteil auf $2,5 \text{ g/m}^3$ ohne Feinanteil gesteigert werden [167].

Für die Siebaufgabe wurden, die in Kapitel 3.2.1 beschriebene Siebmaschine mit Ultraschallunterstützung für den Feinanteil verwendet. Ein Siebgewebe aus Edelstahl mit einer Maschenweite von 200 µm wurde für die Grobtrennung und 63 µm für die Feintrennung verwendet. Abbildung 4-9 zeigt die gemessene Partikelgrößenverteilung des Eisenoxidpulvers vor und nach der Siebung.

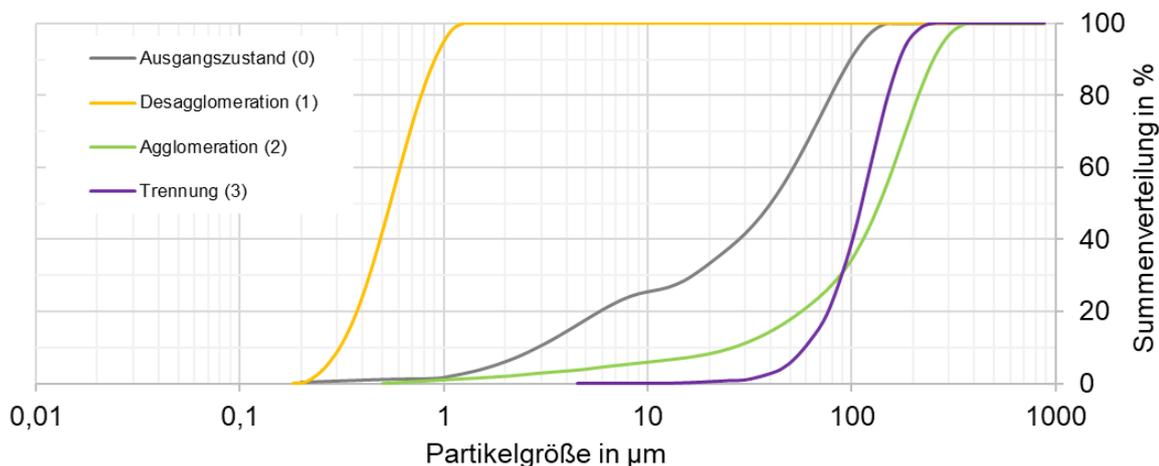


Abbildung 4-9: Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids nach Siebung

Die Partikelgrößenverteilung des Eisenoxidpulvers nach der Siebung weist eine Verteilung von $d_{10} = 58,47 \text{ µm}$ und $d_{90} = 179,58 \text{ µm}$ auf. Die Messung zeigt ebenfalls, dass unterhalb von 63 µm ein Restanteil an Eisenoxidpulver bis zu Partikelgrößen von ca. 1 µm detektiert wird. Dieser Restanteil kommt aufgrund der Messmethode zustande, da ein sehr geringer Anteil während der Messung desagglomert, jedoch für die Arbeit zu vernachlässigen ist. Es ist darauf hinzuweisen, dass

zur Trennung des Feinanteils ein Windsichter für die großserientechnische Umsetzung aus Gründen der Zeitersparnis zu bevorzugen ist. Für die Trennung des Grobpulvers bei 200 µm können hingegen beide Verfahren, die Siebung oder das Windsichten, eingesetzt werden. Der nach dem Trennen übrige Fein- und Grobanteil kann vollständig zum vorherigen Mahlprozessschritt zurückgegeben und wieder verarbeitet werden, sodass keine nicht verwertbaren Restmengen entstehen.

4.3.4 Reduktion und Sinterung

Ausgehend von dem Ausgangszustand wurden in den vorherigen Prozessschritten die Eigenschaften des Eisenoxidpulvers für den Reduktions- und Sinterungsprozess so angepasst, dass nach der Reduktion und Sinterung ein möglichst geeignetes Eisenpulver für den PBF-LB/M-Prozess erzeugt wird. Die Prozessschritte der Reduktion und Sinterung werden in diesem Unterkapitel zusammenfassend betrachtet, da beide Schritte in demselben Ofen prozessiert worden sind. Eine Separierung wäre technisch auch möglich, um beispielsweise die Prozessschritte getrennt voneinander untersuchen zu können. Hierbei ist auf die pyrophore Eigenschaft von feinen Eisenpartikel zu achten, die bei sehr hohen spezifischen Oberflächen auftreten können [90]. Stoffe, die pyrophore Eigenschaften aufweisen, sind bei Raumtemperatur leicht entzündbar, wenn sie mit Luft in Kontakt treten. Dies führt wieder zur Oxidation der zuvor reduzierten Eisenpulver. Beispielsweise weist das Eisenpulver nach der Reduktion ohne eine anschließende Sinterung aufgrund der offenporigen Partikelstruktur eine sehr hohe spezifische Oberfläche auf. Die Neigung zur Oxidation an der Luft steigt mit temperiertem Eisenpulver oberhalb der Raumtemperatur zusätzlich an. Um die Oxidationsgefahr des Eisenpulvers an Luft zu verhindern, sind entsprechende Gegenmaßnahmen notwendig.

Zur Vereinfachung des Prozesses werden in Anlehnung an Walther et al. [90] die Reduktion und Sinterung in einem Ofen direkt nacheinander durchgeführt. Während des Reduktionsschrittes wird das Eisenoxidpulver unter nahezu reiner Wasserstoffatmosphäre bei 550 °C vollständig zu Eisenpulver reduziert. Ausgewählt wurde die Reduktionstemperatur von 550 °C aufgrund der Tatsache, dass in diesem Temperaturbereich die Reduktionsgeschwindigkeit mit Wasserstoff unterhalb von 900 °C die höchsten Werte erreicht [96] (siehe Kapitel 2.3.4).

Abbildung 4-10 stellt den schematischen Reduktionsprozess im Rohofen unter Laborbedingungen dar.

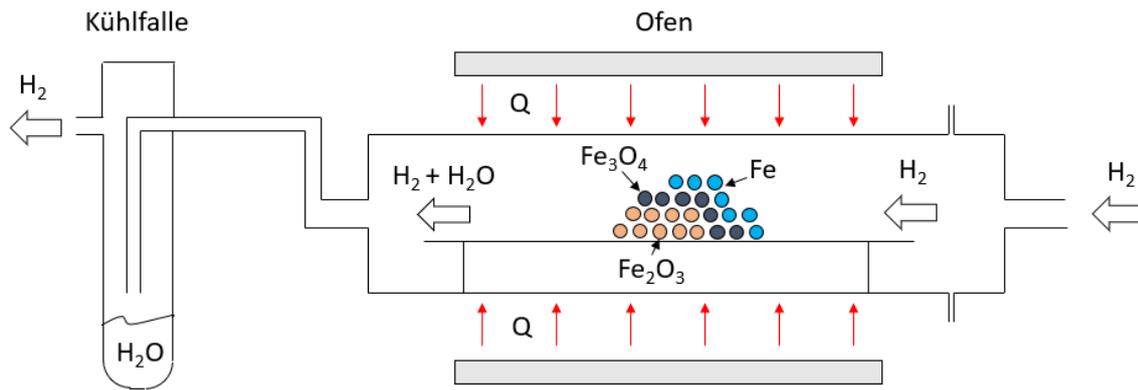


Abbildung 4-10: Schematischer Reduktionsprozess im Rohrofen

Der eingebrachte Wasserstoff wurde stirnseitig am Rohrofen überstöchiometrisch eingeführt und strömte durch den mit Eisenoxidpulver befüllten Ofen. Das Wasser, das durch die Reduktion des Eisenoxids entstanden ist, wurde mit Hilfe des Wasserstoffstroms aus dem Ofenraum heraus transportiert. Damit der Abtransport des Wasserdampfs gewährleistet werden kann, wurde ein Volumenstrom von $2 \text{ m}^3/\text{h}$ eingestellt. Andernfalls würde die Ansammlung von Wasserdampf um das Pulver herum die Reduktion erschweren. Auf der gegenüberliegenden Austrittsseite des Ofens wurde eine Kühlfalle installiert, um das Wasserstoffgas vom Wasser zu trennen. Das Eisenoxidpulver wurde vor der Reduktion auf ein Edelstahlblech gleichmäßig mit einer Schichthöhe von ca. 25 mm locker verteilt. Die Reduktionsgeschwindigkeit ist neben der Temperatur und der Eisenoxidpulvermenge von vielen weiteren Einflussfaktoren abhängig (siehe Kapitel 2.3.4). Ziel der Reduktion ist eine vollständige Reduktion des Eisenoxidpulvers bis zum Kern der aufgetragenen Pulverschicht. Nach der vollständigen Reduktion des Eisenoxids mit Wasserstoff erfolgt die Spülung des Ofens mit Argon, um Wasserstoff aus dem Ofenraum vollständig zu entfernen.

In Abbildung 4-11 ist der schematische Ablauf des Sinterprozesses im Rohrofen dargestellt, der nach der Umstellung der Ofenatmosphäre auf Argon erfolgt.

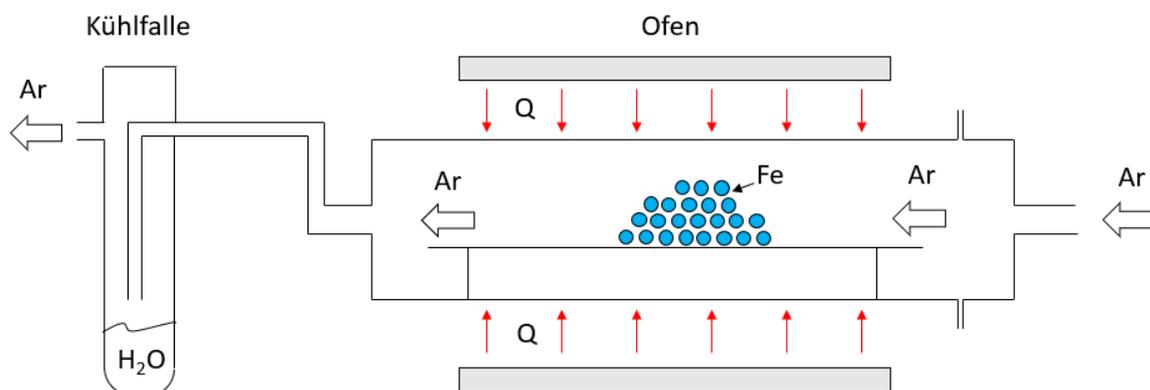


Abbildung 4-11: Schematischer Sinterprozess im Rohrofen

Nach der Umstellung der Atmosphäre zu Argon wird die Temperatur auf 800 °C erhöht, sodass der Sinterprozess eingeleitet werden kann. Die erhöhte Temperatur bewirkt ein Schwinden der Eisenpartikel durch Verringerung des Volumens von inneren Poren, insbesondere von sehr kleinen Poren. Gleichzeitig bilden sich zwischen einzelnen Partikeln Sinterbrücken aus, die unter dem Einfluss geringer mechanischer Kräfte nach der Sinterung aufgebrochen werden können. Nach einer Stunde wird der Sinterprozess mit einer langsamen Abkühlung im Ofen beendet. Eine Reduktion des Eisenoxids mit Wasserstoff direkt auf Höhe der Sintertemperatur von 800 °C kann zu höheren inneren Poren und somit auch höheren Schüttdichten des Eisenpulvers führen. Im Allgemeinen verläuft die Reduktion von außen nach innen, sodass bei einer Reduktion mit erhöhten Temperaturen der Sinterereffekt parallel mit der Reduktion von außen nach innen stattfindet. Dabei können in den Partikeln größere Poren entstehen, die aufgrund ihrer Größe einen verminderten Sinterereffekt bewirken. Außerdem erhöhen sich infolge ausgeprägter Sinterbrücken die Haftkräfte zwischen den Partikeln, welche wiederum durch eine höhere Mahlintensität aufgebrochen werden müssen. Dies kann zu einer Verformung der Partikel und einer Verschlechterung der Fließeigenschaften führen.

Um sicherzustellen, dass das Eisenpulver nach der Reduktion und Sinterung vollständig reduziert ist, wurde der Reduktionsgrad anhand einer Gewichtsmessung und der Berechnung der Gewichtsabnahme, gemäß der in Kapitel 3.3.3 beschriebenen Methode bestimmt. Zusätzlich wurde der Reduktionsgrad stichprobenartig mit Hilfe der Röntgendiffraktometrie (siehe Kapitel 3.3.10) überprüft.

4.3.5 Homogenisierung

Um ein fließfähiges Pulver zu erhalten, müssen nach der Sinterung die entstandenen Sinterbrücken zwischen den einzelnen Partikeln aufgebrochen werden. Durch die maximale Sintertemperatur von 800 °C sind die Sinterbrücken zwischen den Partikeln nur schwach ausgeprägt. Daher genügt ein Mahlprozess mit geringerer Intensität, um die schwachen Verbindungen aufzubrechen. Dabei hat die geringere Mahlintensität keinen signifikanten Einfluss auf die Partikelmorphologie. Nach dem Mahlprozess wurde das Pulver abschließend mit einer Siebmaschenweite von 125 µm gesiebt, um größere Partikel oberhalb von 125 µm vom Pulver zu trennen.

Abbildung 4-12 zeigt die Partikelgrößenverteilung nach der Reduktion, Sinterung und Homogenisierung im Vergleich zu den Partikelgrößen aus den vorherigen Prozessschritten.

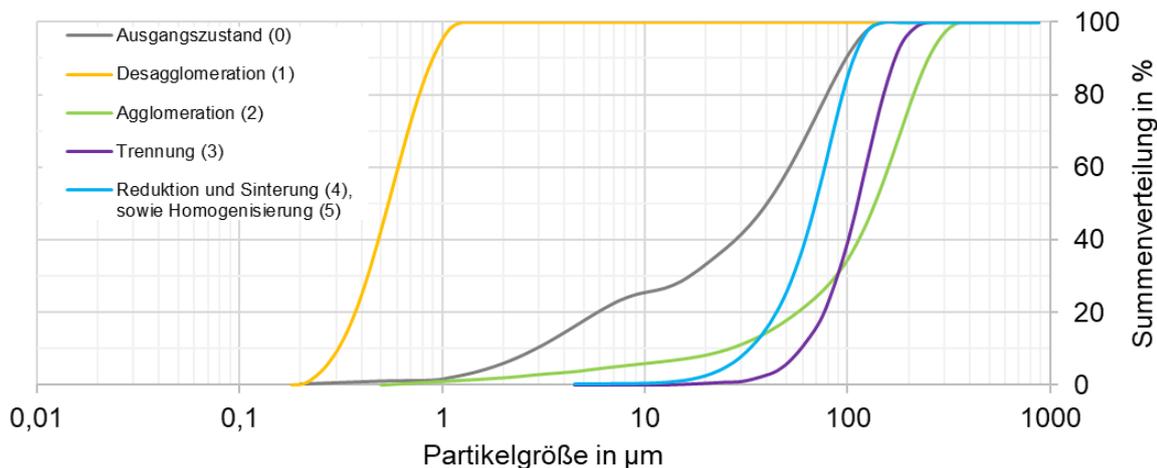


Abbildung 4-12: Partikelgrößenverteilung der Eisenpartikel nach Reduktion, Sinterung und Homogenisierung

Der Anteil der Pulverfraktion mit einer Größe über 125 µm war geringfügig und belief sich auf weniger als 5 %. Die Partikelgrößenverteilungskurve hat sich durch die Reduktion und Sinterung in Richtung kleinerer Partikelgrößen um etwa 40 % verschoben. Theoretisch sollten etwa 30 % der Veränderung aus der Reduktion des Eisenoxids und die verbleibenden 10 % aus der Sinterung von inneren Poren resultieren.

4.4 Charakterisierung des Eisenpulvers

Das hergestellte Eisenpulver (HR) auf Basis des entwickelten Verfahrens, welches im vorherigen Abschnitt 4.3 erläutert wurde, wurde zunächst vor der Weiterverarbeitung im PBF-LB/M-Prozess hinsichtlich physikalischer und chemischer Eigenschaften charakterisiert.

Neben dem HR-Pulver wurden auch das wasserverdünnte (WA) und das gasverdünnte (GA) Eisenpulver hinsichtlich der Pulvereigenschaften bestimmt. Im Folgenden werden die Ergebnisse der Charakterisierung von HR-, WA- und GA-Pulver umfassend dargestellt.

Abbildung 4-13 zeigt die gemessenen Partikelgrößen der unterschiedlichen Eisenpulver nach ihrer volumetrischen Häufigkeits- und Summenverteilung. Aus den Messungen geht hervor, dass das GA-Pulver die geringste Partikelgröße aufweist, gefolgt von HR- und WA-Pulver.

Zur besseren Vergleichbarkeit der unterschiedlichen Partikelgrößenverteilungen sind die resultierenden d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werte aus den Verteilungskurven in der Tabelle 4-3 zusammengefasst.

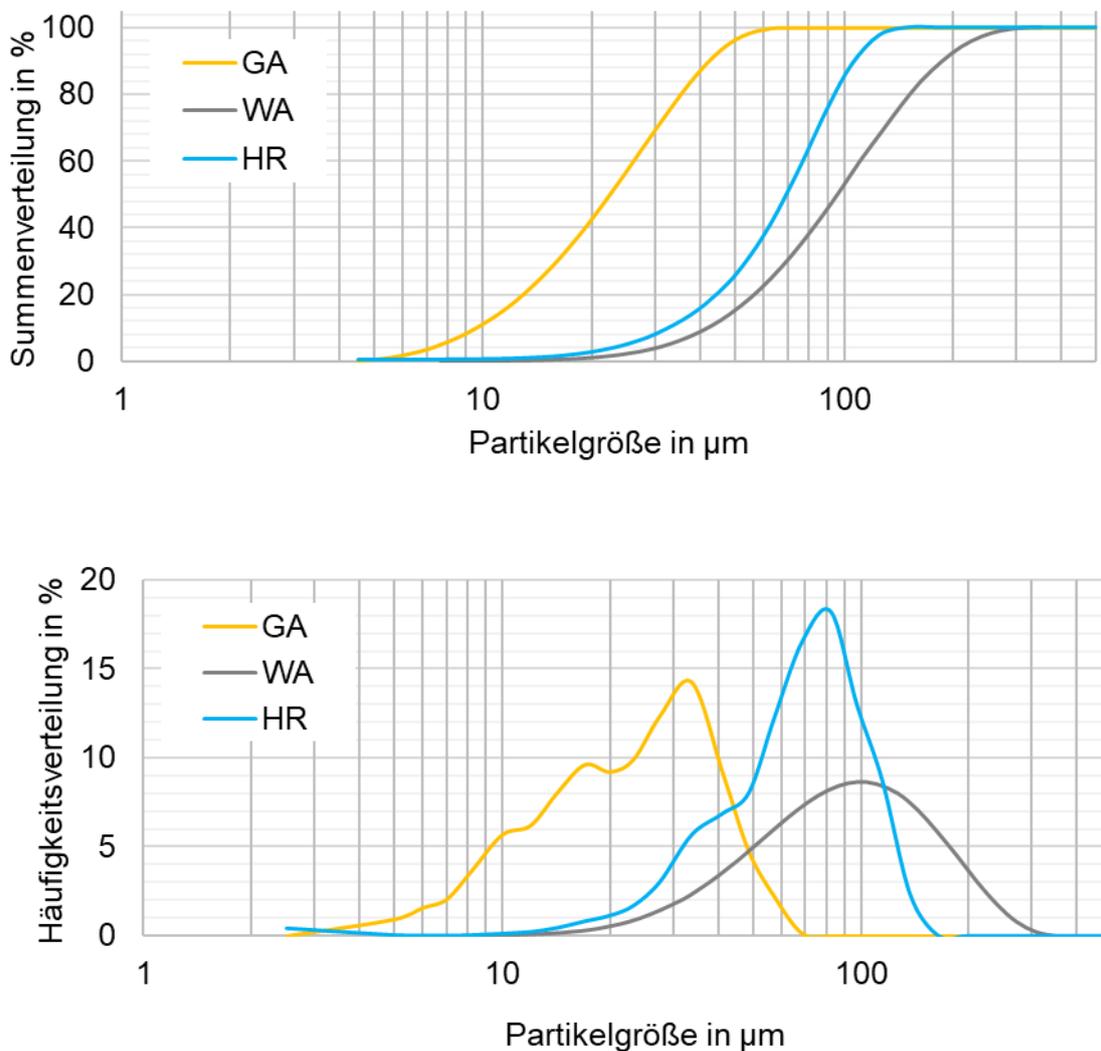


Abbildung 4-13: Pulvergrößenverteilung des GA-Eisenpulvers, WA-Eisenpulvers und HR-Eisenpulvers

	d_{10} [μm]	d_{50} [μm]	d_{90} [μm]	$\Delta d_{90-10} = d_{90} - d_{10}$ [μm]
GA	9,6	22,5	42,6	33,0
HR	32,5	69,2	107,4	74,9
WA	42,0	96,1	188,0	146,0

Tabelle 4-3: Partikelgrößenverteilung von GA-, HR- und WA-Eisenpulver anhand von d_{10} -, d_{50} - und d_{90} -Werten

Das GA-Pulver weist eine für den PBF-LB/M-Prozess typische Pulvergröße auf, mit einem d_{10} -Wert von 9,6 μm und einem d_{90} -Wert von 42,6 μm. Im Vergleich dazu ist die Partikelgröße des WA-Pulvers merklich größer. Der d_{10} -Wert des WA-Pulvers ist mit 42 μm auf Höhe des d_{90} -Wertes des GA-Pulvers, während 10 % der größeren WA-Pulverpartikel eine Größe von 188 μm überschreiten und im Vergleich zum GA-

Pulver um den Faktor 4,4 größer sind. Die Partikelgrößenverteilung des HR-Eisenpulvers reiht sich zwischen GA- und WA-Pulver ein, wobei der d_{50} -Wert des HR-Pulvers mit 69,2 μm geringfügig näher am d_{50} -Wert des WA-Pulvers positioniert ist. Des Weiteren steigt die Breite der Pulvergrößenverteilung Δd_{90-10} mit zunehmender Größe des Eisenpulvers. Zwischen den verschiedenen Eisenpulvern - beginnend mit GA-Pulver, über HR-Pulver und abschließend mit WA-Pulver - verdoppelt sich die Breite der Pulvergrößenverteilung näherungsweise.

Ein wichtiges Bewertungskriterien für den Pulverauftragsmechanismus im PBF-LB/M-Prozess ist die Partikelmorphologie. Zur Beurteilung der morphologischen Eigenschaften wurden mikroskopische Bilder von HR- und WA-Pulver aufgenommen, die in Abbildung 4-14 zusammengefasst sind. In Abbildung 4-14 sind jeweils zwei REM-Aufnahmen mit unterschiedlichen Auflösungen von HR- und WA-Pulver dargestellt. Das HR-Pulver kann annähernd als sphärisch betrachtet werden, dahingegen weist das WA-Pulver eine für die Wasserverdüstung typische spratzige Morphologie auf. Eine weitere Besonderheit des HR-Pulvers ist die Oberflächenstruktur. Es ist eine offenporige Oberflächenstruktur unabhängig von der Pulvergröße zu beobachten. Die offenporige Struktur entsteht während des Reduktionsprozesses von agglomeriertem Eisenoxidpulver, das sich aus feinen Eisenoxidpartikeln ($< 2 \mu\text{m}$) zusammensetzt. Die Poren verteilen sich gleichmäßig über die komplette Oberflächenstruktur des reduzierten Eisenpulvers. Die Oberflächenporen haben vorwiegend einen Durchmesser von unter 1,5 μm . Um die innere Partikelstruktur zu untersuchen, wurden zusätzliche lichtmikroskopische Aufnahmen von HR-Partikelschliffproben angefertigt, die in Abbildung 4-14 zu sehen sind. Die Schliffbilder zeigen, dass die innere Partikelporosität von dem Kern zu der Partikeloberfläche hin zunimmt. Dabei verläuft der Übergang nicht stetig, sondern stufenartig. Außerdem ist zu beobachten, dass kleinere Partikel einen tendenziell größeren Anteil an poröser Struktur im Vergleich zu größeren Partikeln aufweisen. Größere Partikel hingegen weisen dichte innere Strukturen mit einer sehr geringen Porosität auf, lediglich im Randzonenbereich ist eine höhere Porosität zu erkennen.

Die Morphologie des HR-Pulvers ist im Vergleich zu dem WA-Pulver deutlich regelmäßiger. Zwar wird mit HR-Pulver eine annähernd sphärische Morphologie erreicht, jedoch ist die Sphärizität von typischen gasverdüsteten Metallpartikeln höher. In vielen Untersuchungen konnte bereits gezeigt werden, dass es grundsätzlich möglich ist, klassisches wasserverdüstetes Metallpulver im PBF-LB/M-Prozess zu dichten Bauteilen zu verarbeiten. Da die Morphologie von HR-Pulver im Vergleich zum WA-Pulver deutlich regelmäßiger ist, kann davon ausgegangen werden, dass sich im PBF-LB/M-Prozess eine homogene HR-Pulverschicht auftragen lässt.

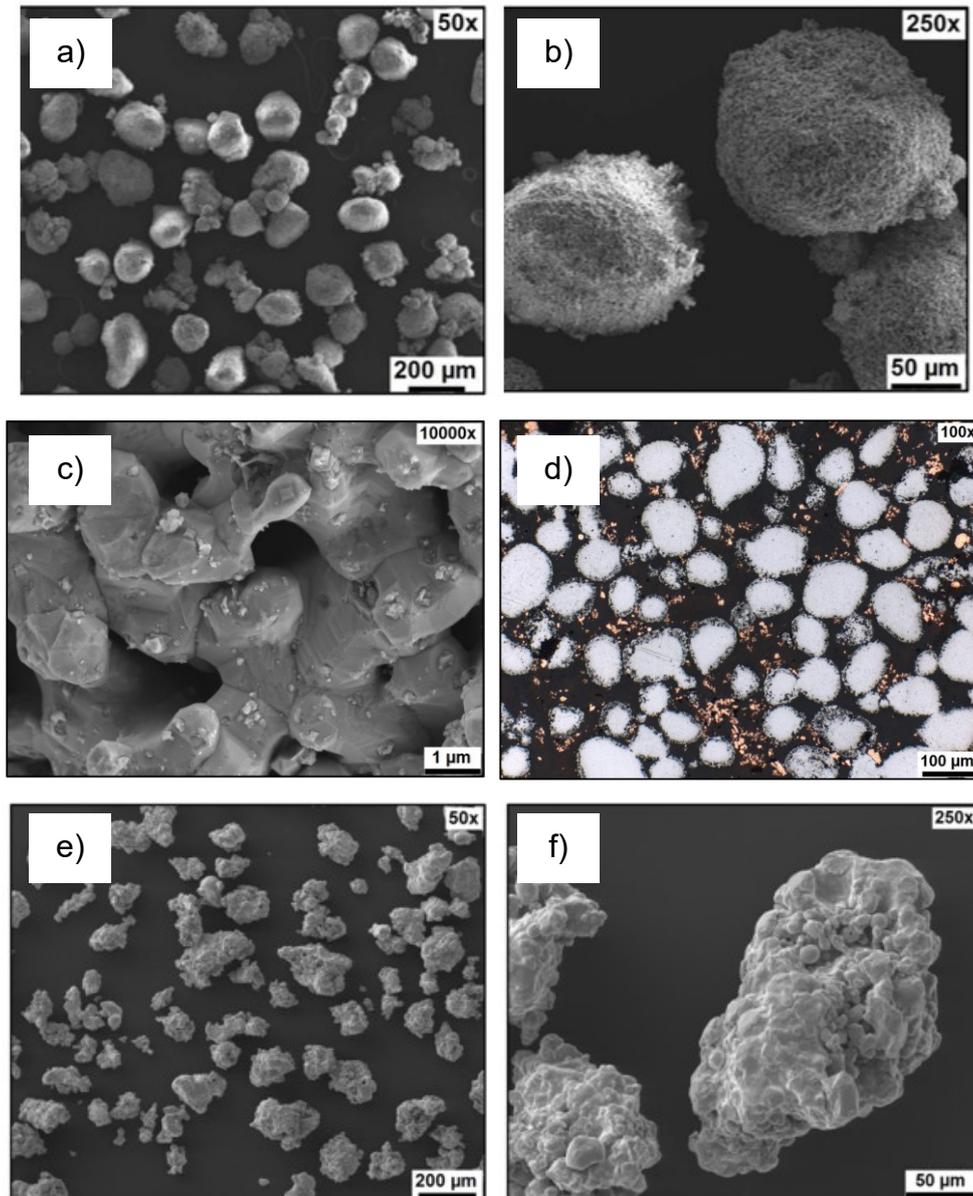


Abbildung 4-14: Mikroskopische Aufnahmen von HR-Eisenpulver a) - d) und WA-Eisenpulver e) - f)

Im nächsten Abschnitt wird auf die Ergebnisse aus der Charakterisierung der Fließeigenschaft und Schüttdichte im Detail eingegangen. Die Fließeigenschaft kann grundsätzlich durch die Durchflussrate einer definierten Pulvermenge von 50 g gemäß des Hall Flow Messverfahren nach DIN ISO 4490 [134] beschrieben werden. Die Bestimmung der Schüttdichte der betrachteten Eisenpulver erfolgte mit Hilfe des Trichterverfahrens nach ISO 3923 [138]. Die Ergebnisse aus beiden Messungen für HR-, GA- und WA-Pulver sind in der nachfolgenden Abbildung 4-15 zusammengefasst.

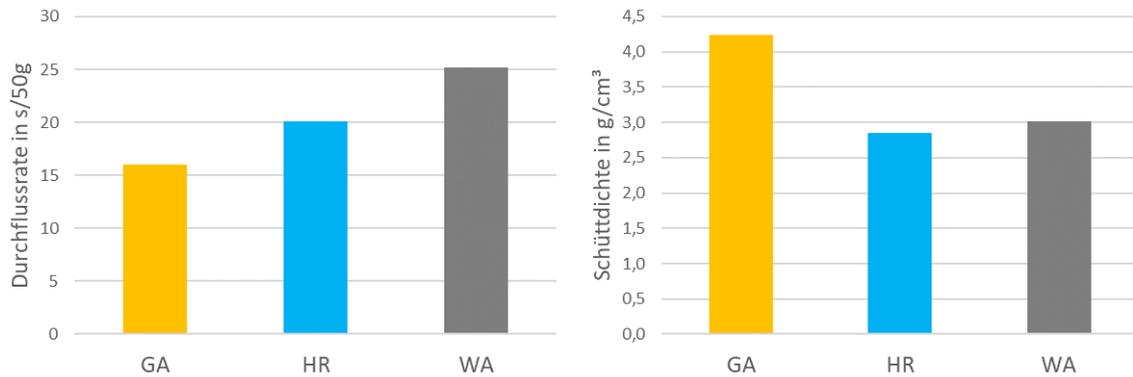


Abbildung 4-15: Durchflussrate und Schüttdichte von GA-, HR- und WA-Eisenpulver

Mit einer Durchflussrate von 16,05 s/50g ist das GA-Eisenpulver aufgrund der sphärischen Morphologie hinsichtlich der Fließeigenschaften unter den Messbedingungen nach DIN ISO 4490 am höchsten einzustufen. Begründet durch die deutlich unregelmäßigere Partikelmorphologie ist das WA-Eisenpulver mit einer Durchflussrate von 25,23 s/50g im Vergleich zu GA- und HR-Eisenpulver am geringsten. Mit einer Durchflussrate von 20,11 s/50g positioniert sich das HR-Eisenpulver zwischen dem GA- und WA-Eisenpulver.

Neben der Durchflussrate ist in Abbildung 4-15 die Schüttdichte der betrachteten Pulver dargestellt. Unter Betrachtung beider Messergebnisse ist festzustellen, dass geringere Durchflussraten gleichzeitig auch hohe Schüttdichten aufweisen. Beispielsweise erreicht das GA-Pulver, bei dem die höchste Schüttdichte von 4,24 g/cm³ gemessen wurde, die geringste Durchflussrate von 16,05 s/50g. Für den beobachteten Zusammenhang zwischen Schüttdichte und Durchflussrate ist die Partikelmorphologie verantwortlich. Demnach führen regelmäßiger Partikel zu höheren Schüttdichten und niedrigen Durchflussraten. Ausgenommen ist das HR-Pulver, bei dem die Schüttdichte mit 2,85 g/cm³ von allen Pulvern am geringsten ist, obwohl die Durchflussrate des HR-Pulvers im Vergleich zum WA-Eisenpulver geringer ausfällt. Ein möglicher Grund der geringeren Schüttdichte von HR-Pulver, insbesondere im Vergleich zum WA-Pulver, könnte in der Partikelgrößenverteilung und der inneren Porosität vom HR-Pulver liegen [47, 65]. Im Allgemeinen führt eine breitere Partikelgrößenverteilung tendenziell zu einer höheren Schüttdichte, sofern ein bestimmtes Maß nicht überschritten wird [47]. Mit dem Wert Δd_{90-10} aus Tabelle 4-3 lässt sich die Breite der Partikelgrößenverteilung beschreiben. Hier ist das WA-Pulver um den Faktor 2 größer als das HR-Pulver. Eine weitere mögliche Ursache für die geringere Schüttdichte des HR-Pulvers im Vergleich zum WA-Pulver könnte darin liegen, dass der Feinanteil des HR-Pulvers zu niedrig ist, wie er aus der Pulververteilungskurve in Abbildung 4-13 ersichtlich wird. Mit einem ausreichenden Anteil an Feinpartikeln können die Zwischenräume ideal ausgefüllt werden, sodass eine höhere Schüttdichte erreicht werden kann.

Ergänzend zu den statischen Hall Flow Messung der zu charakterisierenden Eisenpulver wurde die Fließeigenschaft mit Hilfe des Revolution Powder Analyzers (RPA)

ermittelt. In Abbildung 4-16 sind die Messergebnisse aus dem RPA für die unterschiedlichen Pulver zusammengefasst. Im PBF-LB/M-Prozess ist das Pulver während des Pulverauftrags ständig in Bewegung und verhält sich – analog zum RPA – dynamisch. Daher ähneln die Messbedingungen während der RPA-Messung zur Bewertung des Fließverhaltens eher dem Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess als den Messbedingungen bei der klassischen Hall Flow Messung. Das Messprinzip im RPA ist in Kapitel 3.3.4 ausführlich beschrieben.

Im Allgemeinen wird in der RPA-Messung auf zwei wesentliche Kennwerte geachtet: Zum einen der Lawinenwinkel und zum anderen der Oberflächenfraktalwert. Beide sind in der folgenden Abbildung 4-16 dargestellt.

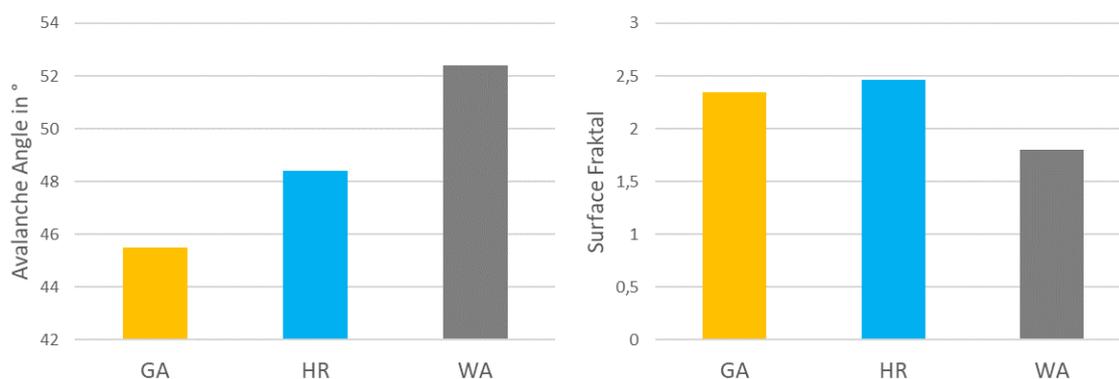


Abbildung 4-16: Avalanche Angle und Surface Fraktal aus RPA-Messung von GA-, HR- und WA-Eisenpulver

Mit einem durchschnittlichen Lawinenwinkel von $45,5^\circ$ erzielt das GA-Pulver den geringsten Winkel, gefolgt von HR-Pulver mit $48,4^\circ$ und WA-Pulver mit $52,4^\circ$, daher kann davon ausgegangen werden, dass das GA-Eisenpulver die höchste Fließfähigkeit unter den untersuchten Pulvern erreicht. Verglichen mit den Ergebnissen aus den Hall Flow Messungen in Abbildung 4-15 sind die Ergebnisse für GA-Pulver vergleichbar. Pichler [64] und Hoeges [12] haben in ihren Arbeiten den Lawinenwinkel von wasserverdüstern Eisenbasispulver bestimmt. Dabei wurde ein Bereich von ca. 40° bis 53° als durchschnittlicher Lawinenwinkel für das wasserverdüsterte Eisenbasispulver gemessen, die im PBF-LB/M-Prozess zu dichten Proben verarbeitet werden konnten.

Obwohl mit GA-Eisenpulver der geringste Lawinenwinkel und die geringste Durchflussrate gemessen wurde, ist der Oberflächenfraktalwert im Vergleich zum WA-Eisenpulver geringfügig höher. Ähnliches Verhalten konnten Pichler et al. zwischen wasserverdüstern und gasverdüstern Eisenbasispulver bei den Messungen im RPA feststellen [64]. Die ermittelten Oberflächenfraktalwerte aller hier verwendeten Eisenpulver liegen unterhalb von 5. Nach Spierings et al. kann ein Oberflächenfraktalwert unterhalb von 5 als Indikator für ausreichende Fließigenschaften für den PBF-LB/M-Prozess gesehen werden [58].

Die Auswertung der Hall Flow- und RPA-Messungen zur Charakterisierung des Fließverhaltens von HR-, GA- und WA-Pulver ermöglicht die Schlussfolgerung, dass ein prozesssicherer Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess für alle drei Eisenpulverorten zu erwarten ist.

Die chemische Zusammensetzung hat einen signifikanten Einfluss auf die Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M-Prozess und die erzeugte Bauteilqualität, daher erfolgte vor der Verarbeitung des Pulvers die chemische Analyse mit den in Kapitel 3.3.11 beschriebenen Analyseverfahren. Das Infrarotabsorptionsverfahren wurde zur Bestimmung von Kohlenstoff und Schwefel eingesetzt, während das Heißextraktionsverfahren zur Charakterisierung von Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff verwendet wurde. Für die restlichen aufgeführten Elemente wurde das ICP-OES-Verfahren genutzt. Die Charakterisierungsergebnisse der chemischen Zusammensetzung sind in der folgenden Tabelle 4-1 zusammengefasst.

Element	Al	As	B	C	Ca	Co	Cr	Cu
GA [wt.%]	0,048	0,002	0,0004	0,06	0,001	0,0044	0,105	0,023
HR [wt.%]	0,004	0,001	0,0004	0,0007	0,01	0,0023	0,004	0,005
WA [wt.%]	0,001	0,001	0,0004	0,001	0,002	0,035	0,046	0,019
Element	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	P
GA [wt.%]	0,0005	0,88	0,0142	0,0046	0,037	0,045	0,11	0,021
HR [wt.%]	0,0017	0,25	0,0005	0,001	0,0005	0,019	0,101	0,002
WA [wt.%]	0,0004	0,19	0,004	0,0007	0,0005	0,062	0,17	0,008
Element	Pb	S	Si	Sn	Ti	V	Zn	Fe (Rest)
GA [wt.%]	0,002	0,002	0,41	0,002	0,0044	0,0023	0,006	98,2152
HR [wt.%]	0,002	0,003	0,014	0,002	0,0021	0,0005	0,002	99,5713
WA [wt.%]	0,002	0,006	0,017	0,002	0,0005	0,0038	0,002	99,4266

Tabelle 4-4: Chemische Zusammensetzung von GA-, HR- und WA-Eisenpulver

Die Ergebnisse der Charakterisierung zeigen, dass die chemischen Zusammensetzungen von HR- und WA-Pulver vergleichbar sind. Der Eisengehalt des HR-Pulvers ist mit 99,57 wt.% im Vergleich zum WA-Pulver mit 99,43 wt.% geringfügig höher, sodass sich die Auswirkungen hinsichtlich der Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M-Prozess aus Sicht der chemischen Zusammensetzung kaum unterscheiden sollten. Mit einem Kohlenstoffgehalt von unter 0,06 wt.% bei niedriglegierten Stahllegierungen kann davon ausgegangen werden, dass eine gute Schweißbarkeit und damit auch die Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M-Prozess gegeben ist. Der Kohlenstoffgehalt von GA-Pulver ist im Vergleich zu HR- und WA-Pulver um ein Vielfaches höher. Die

Kombination aus einem höheren Kohlenstoffgehalt und einer hohen Abkühlgeschwindigkeit des geschmolzenen Materials im PBF-LB/M-Prozess führt zu einer Steigerung der Festigkeit aufgrund der Bildung von martensitischen oder bainitischen Gefügestrukturen, was jedoch mit einer Abnahme der Bruchdehnung einhergeht [163].

Aus dem Eisengehalt des GA-Pulvers wird deutlich, dass der Legierungsanteil des GA-Pulvers in der Summe um ca. 1,3 wt.% höher ausfällt als es bei HR- und WA-Pulver der Fall ist (siehe Tabelle 4-4). Insbesondere die Elemente Mangan und Silizium weisen erhöhte Massenanteile auf. Durch den höheren Siliziumgehalt wird außerdem die Viskosität der Eisenschmelze reduziert [148]. Die Viskosität von erschmolzenem Metallpulver beeinflusst den Schmelzprozess im PBF-LB/M-Prozess. Einerseits kann eine niedrige Viskosität die Benetzungsqualität des aufgeschmolzenen Pulvers mit dem verfestigten Material verbessern und zu dichteren Festkörpern führen [15, 169]. Auf der anderen Seite kann eine niedrigviskose Schmelze dazu führen, dass Gaseinschlüsse in Form von Poren oder Schmelzspritzern entstehen [45].

Laut DIN EN 10020 wird ein Werkstoff, dessen Massenanteil an Eisen am größten ist und der Kohlenstoffgehalt kleiner als 2 wt.% ist, als Stahl bezeichnet [170]. Weiterhin wird von unlegiertem Stahl gesprochen, wenn die Massenanteile von zusätzlichen Bestandteilen im Stahl eine bestimmte Grenze nicht überschreiten [148, 170, 171]. Somit handelt es sich bei allen untersuchten Pulvern per Definition um unlegierten Stahl. Zur Vereinfachung sollen die untersuchten Pulver in dieser Arbeit weiterhin als Eisenpulver bezeichnet werden.

5 Verarbeitung von Eisenpulver mittels PBF-LB/M und Wärmebehandlung

In diesem Kapitel wird schwerpunktmäßig die Verarbeitbarkeit der betrachteten Eisenpulverproben im PBF-LB/M-Verfahren behandelt, in dem eine Parameterstudie zur Ermittlung von geeigneten Prozessparametern vorgeschaltet ist. Danach wird auf die Herstellung von Bauteilproben zur Bestimmung von mechanischen Materialeigenschaften eingegangen. Ein Teil der erzeugten Proben wird nach dem PBF-LB/M-Prozess wärmebehandelt, welches abschließend im Detail erläutert wird.

5.1 Ermittlung geeigneter Prozessparameter

Zur Bewertung der Verarbeitbarkeit von HR-, WA- und GA-Pulver wurde eine detaillierte Parameterstudie durchgeführt, auf die in diesem Kapitel eingegangen wird. Zu Beginn wird die Vorgehensweise der Parameterstudie basierend auf der Literaturübersicht aus Kapitel 2.2.5 erläutert, gefolgt von der Zusammenfassung und Interpretation der Ergebnisse. Auf Basis der Ergebnisinterpretation wurden geeignete Prozessparameter für die nachfolgende Probenherstellung zur weiteren Bestimmung der Materialeigenschaften ausgewählt.

Als Basis zur Ermittlung von geeigneten Prozessparametern dienen die relevanten Arbeiten zur Verarbeitung von nicht inertgasverdünsten Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess aus Tabelle 2-2. In dieser Tabelle sind die Pulvereigenschaften, Herstellungsmethode und die ermittelte Volumenenergiedichte, die zu hohen Bauteildichten geführt haben, zusammengefasst. Verglichen mit den HR- und WA-Eisenpulvern in dieser Arbeit (siehe Tabelle 4-3 und Abbildung 4-15) sind die Partikel deutlich kleiner und weisen eine geringfügig höhere Schüttdichte auf. Aus der Literaturübersicht in Tabelle 2-2 geht hervor, dass das in den Arbeiten von Letenneur et al. [13] verwendete Eisenpulver dem HR- und WA-Pulver am ähnlichsten ist. Daher dienen die in den Arbeiten von Letenneur et al. [13] gewählten Prozessparameter als Orientierung für die Verarbeitungsuntersuchungen in dieser Arbeit.

Zusätzlich zu den zuvor besprochenen Literaturwerten spielt die Zielsetzung eine wichtige Rolle und beeinflusst die Vorgehensweise der Parameterstudie. Das übergeordnete Ziel der Parameterstudie in dieser Arbeit besteht darin ein prozessstabiles Verarbeitungsfenster zur Herstellung von dichten Bauteilen mit der Zielanlage und -pulver zu ermitteln. Als Zielanlage wurde eine konventionelle PBF-LB/M-Anlage des Typs EOS M290 (siehe Kapitel 3.2.2) ausgewählt. Ergänzend dazu sind Verarbeitungsversuche mit einer modifizierten PBF-LB/M-Anlage des Typs EOSINT M270 (siehe Kapitel 3.2.2) umzusetzen, welche über eine Oberflächenheizung verfügt. Damit kann die obere Pulverschicht bis zu 350 °C erwärmt werden. Darüber hinaus erlaubt die PBF-LB/M-Anlage die Anpassung des Laserfokusdurchmessers.

Mit Hilfe der definierten Prozessparameter in Abbildung 5-1 wurden mit einer konventionellen und modifizierten PBF-LB/M-Anlage jeweils 25 Zylinderproben mit den Pulversorten HR, WA und GA aufgebaut, von denen 9 Zylinderproben hinsichtlich

der relativen Dichte mittels Lichtmikroskopie an parallel und senkrecht zur Aufbaurichtung orientierten Proben durch Bildung eines Mittelwertes bestimmt wurden.

Die Scangeschwindigkeit und die Laserleistung wurden während der Parameterstudie an beiden PBF-LB/M-Anlagen variiert. Bei der konventionellen PBF-LB/M-Anlage wurde die Scangeschwindigkeit ausgehend von 400 mm/s bis 800 mm/s und bei der modifizierten PBF-LB/M-Anlage von 500 mm/s bis 900 mm/s schrittweise um jeweils 100 mm/s erhöht. Die Variation der Laserleistung erfolgte an beiden PBF-LB/M-Anlagen von 140 W bis 220 W bzw. von 120 W bis 195 W.

Die Prozessparameter wie der Hatchabstand, der Fokusbereich, die Schichthöhe und die Vorheiztemperatur wurden während der Parameterstudie nicht verändert. Die angegebene Volumenenergiedichte in Abbildung 5-1 resultiert aus der Berechnung der Prozessparameter (Laserleistung, Scangeschwindigkeit, Schichthöhe und Hatchabstand), sodass für jede hergestellte Zylinderprobe die aus den Prozessparametern resultierende Volumenenergiedichte zugeordnet werden kann. Mit den Ergebnissen aus der Dichtebestimmung lässt sich der Einfluss der Prozessparameter auf die Bauteildichte und somit Bauteilqualität abschließend bewerten.

Parameterfenster an konventioneller Anlage						Parameterfenster an modifizierter Anlage							
Anlage			EOS 270			Anlage			EOS 290 mod.				
Bauplattformtemperatur [°C]			140			Vorheiztemperatur [°C]			350				
Fokusbereich [mm]			0,09			Fokusbereich [mm]			0,20				
Hatchabstand [mm]			0,09			Hatchabstand [mm]			0,15				
Schichthöhe [mm]			0,04			Schichthöhe [mm]			0,04				
VED [J/mm ³]		Laserleistung [W]					VED [J/mm ³]		Laserleistung [W]				
		140	160	180	200	220			120	140	160	180	195
Scangeschwindigkeit [mm/s]	400	97,2	111,1	125,0	138,9	152,8	Scangeschwindigkeit [mm/s]	500	40,0	46,7	53,3	60,0	65,0
	500	77,8	88,9	100,0	111,1	122,2		600	33,3	38,9	44,4	50,0	54,2
	600	64,8	74,1	83,3	92,6	101,9		700	28,6	33,3	38,1	42,9	46,4
	700	55,6	63,5	71,4	79,4	87,3		800	25,0	29,2	33,3	37,5	40,6
	800	48,6	55,6	62,5	69,4	76,4		900	22,2	25,9	29,6	33,3	36,1

 = Keine Dichtebestimmung

Abbildung 5-1: Verwendete Prozessparameter mit resultierender Volumenenergiedichte

In Abbildung 5-1 wird deutlich, dass mit abnehmender Scangeschwindigkeit und ansteigender Laserleistung die Volumenenergiedichte bei unverändertem Hatchabstand und Schichthöhe zunimmt.

Mit den ausgewählten Parametersätzen für den Aufbau von Zylinderproben an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage wurden demnach Volumenenergiedichten zwischen 48,6 und 152,8 J/mm³ eingestellt. An der modifizierten PBF-LB/M-Anlage lag der Bereich der Volumenenergiedichte mit Werten zwischen 22,2 und 65,0 J/mm³ auf einem geringeren Niveau, was aus dem höheren Hatchabstand, der geringeren Laserleistung und höheren Scangeschwindigkeit resultiert.

Mit den Parametersätzen aus Abbildung 5-1 konnten alle Pulversorten (GA, HR, WA) an beiden PBF-LB/M-Anlagen zu festen Probekörper verarbeitet werden, sodass eine anschließende metallographische Untersuchung zur Bestimmung der Dichte möglich war. Die Abbildung 5-2 zeigt HR-, GA- und WA-Zylinderproben, die im Aufbauprozess unter Verwendung der Prozessparameter aus Abbildung 5-1 mit der konventionellen PBF-LB/M-Anlage hergestellt wurden.

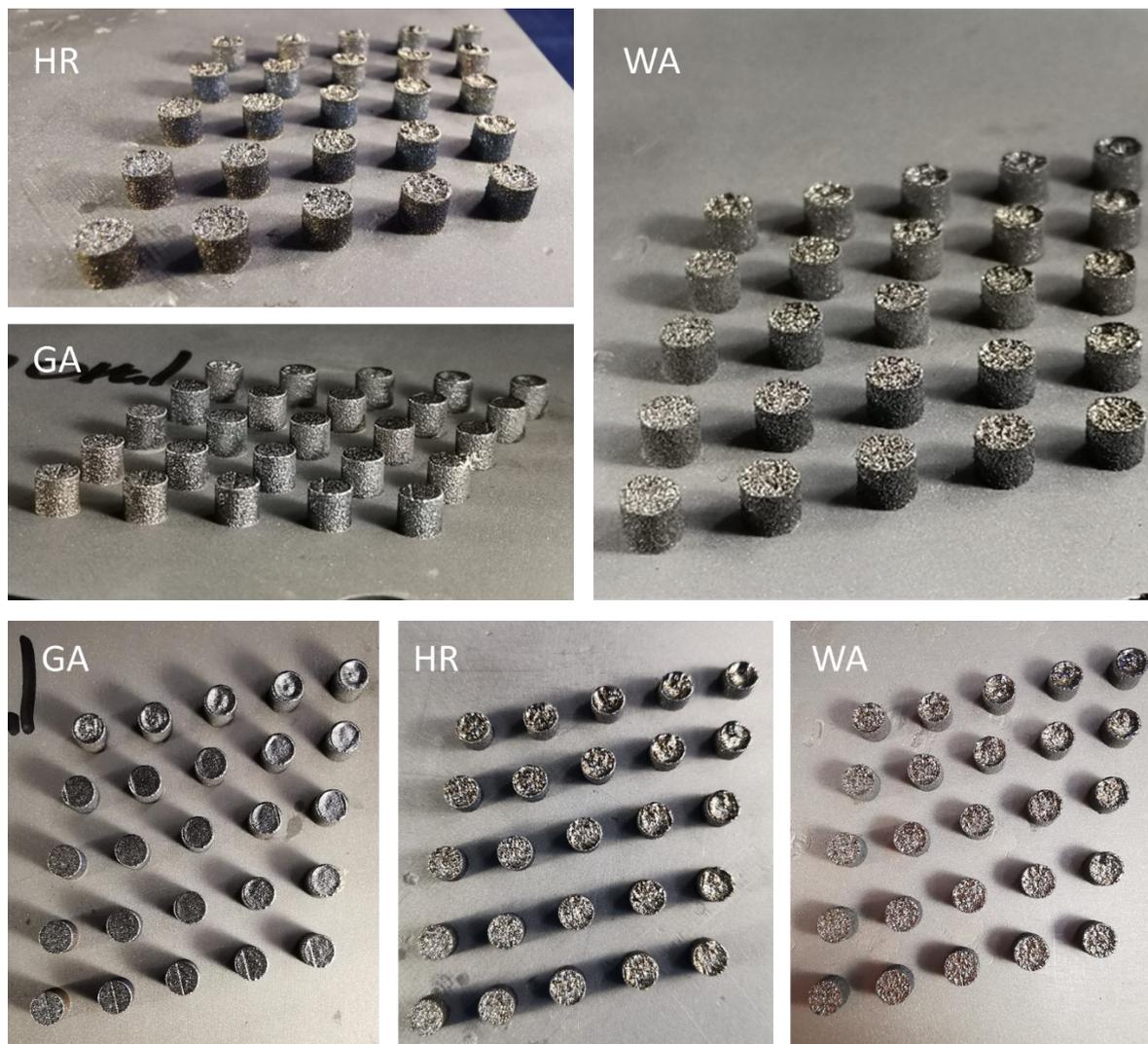


Abbildung 5-2: GA-, HR- und Zylinderproben aus EOS M290

Die Mittelwerte aus der Bestimmung der relativen Dichte parallel und senkrecht zur Aufbaurichtung sind über die berechnete Volumenenergiedichte von GA-, HR- und WA-Eisenpulver in Abbildung 5-3 zusammengefasst. Zusätzlich ist in Abbildung 5-3 die erreichte maximale Bauteildichte gekennzeichnet. Die Ergebnisse aus der Dichtebestimmung zeigen, dass mit GA- HR- und WA-Pulver, sowie an beiden PBF-LB/M-Anlagentypen Bauteildichten von $> 99,50\%$ erzielt und somit geeignete Prozessparameter identifiziert werden konnten. In Abbildung 5-3 wird deutlich, dass die Bauteildichte mit steigender Volumenenergiedichte bei allen Pulversorten, sowie an beiden PBF-LB/M-Anlagen zunimmt. Die hergestellten Zylinderproben aus dem

gasverdüstertem GA-Pulver an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage zeichnen sich durch sehr hohe Bauteildichten bei einer Volumenenergiedichte zwischen 48,6 und 152,8 J/mm³ aus. Lediglich bei einem niedrigen Energieeintrag von 48,6 und sehr hohem Energieeintrag von 152,8 J/mm³ fällt die relative Dichte auf Werte von unterhalb 99,5 % ab. Bei der Verarbeitung des GA-Eisenpulvers wurde die maximale relative Dichte von 99,94 % bei einer Volumenenergiedichte von 62,5 J/mm³ erreicht, die sich aus der Laserleistung von 180 W und der Scangeschwindigkeit von 800 mm/s ergibt.

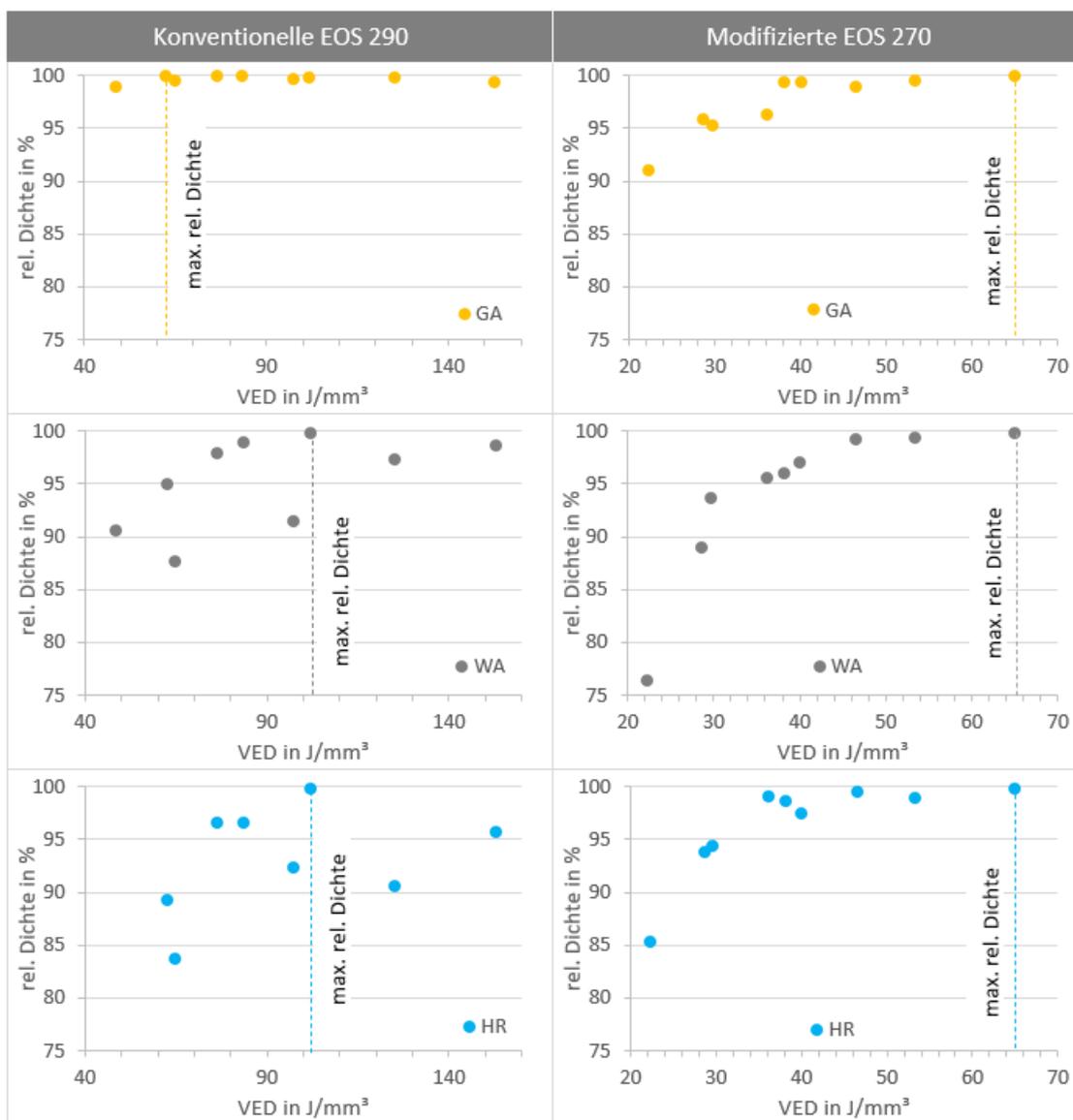


Abbildung 5-3: Bauteildichte über Volumenenergiedichte an konventioneller und modifizierter PBF-LB/M-Anlage

Im Vergleich zu der Verarbeitung von WA- und HR-Eisenpulver an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage liegt die benötigte Volumenenergiedichte zur Herstellung von maximal dichten Bauteilen mit 62,5 J/mm³ deutlich unterhalb der für WA- und HR-Eisenpulver benötigten Volumenenergiedichte von 101,9 J/mm³. Die maximale Bauteildichte bei der Verarbeitung von HR- und WA-Pulver an der konventionellen

PBF-LB/M-Anlage wird im Vergleich zum GA-Pulver bei einer höheren Volumenenergiedichte von $101,9 \text{ J/mm}^3$, die sich aus der Laserleistung von 220 W und der Scangeschwindigkeit von 600 mm/s ergibt, erreicht. Dieser Parametersatz hat an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage bei der Verarbeitung von WA- und HR-Pulver zu einer relativen Dichte von 99,88 % und 99,76 % geführt. Geringfügige Veränderungen der Prozessparameter bei konventionellen Anlagenbedingungen bewirken bei WA- und HR-Pulver eine größere Auswirkung auf die relative Dichte. Dagegen ist die Sensitivität bei der Verarbeitung von GA-Pulver auf die Bauteildichte durch geringere Prozessanpassung deutlich geringer.

An der modifizierten PBF-LB/M-Anlage werden die höchsten Bauteildichten bei allen Pulversorten bei einer Volumenenergiedichte von 65 J/mm^3 erzielt, die sich aus der Laserleistung von 195 W und einer Scangeschwindigkeit von 500 mm/s ergibt. Analog zu der Beobachtung aus der Parameterstudie an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage nimmt die Bauteildichte an der modifizierten PBF-LB/M-Anlage mit geringerer Volumenenergiedichte ab. Der Verlauf der Bauteildichte mit abnehmender Volumenenergiedichte ist an der modifizierten PBF-LB/M-Anlage im Vergleich zur konventionellen PBF-LB/M-Anlage glatter. Zudem reicht ein geringer Lasereintrag von 65 J/mm^3 für den Aufbau von dichten Bauteilen mit den WA- und HR-Pulver aus. Die Verarbeitung von GA-Pulver an der modifizierten PBF-LB/M-Anlage benötigt ebenfalls eine geringere Laserenergie für den Aufbau von dichten Bauteilen, jedoch ist der Unterschied zwischen den Anlagentypen geringer als es bei WA- und HR-Pulver der Fall ist.

Durch die zusätzliche Infrarot-Heizeinheit in der modifizierten PBF-LB/M-Anlage wird die oberste Pulverschicht bis zu einer Temperatur von 350 °C erwärmt. Mit einer höheren Vorheiztemperatur ist der Temperaturgradient zu einer erschmolzenen Pulverschicht geringer, sodass sich bei gleichbleibendem Energieeintrag ein größeres Schmelzbad ausbilden kann oder zur Erreichung einer ähnlichen Schmelzbadausprägung ein geringerer Laserenergieeintrag ausreicht. Zusätzlich beeinflusst die geringere Wärmeleitfähigkeit von HR- und WA-Pulver, aufgrund einer geringeren Schüttdichte im Vergleich zu GA-Pulver, den Wärmehaushalt während des PBF-LB/M-Prozesses. Dies führt dazu, dass die Wärmeenergie, die durch die Infrarot-Heizung und dem Laserstrahl eingekoppelt wird, langsamer vom Pulverbett abgeführt werden kann. Insbesondere bei geringeren Prozesszeiten (kleinere Bauteile) und bevor ein Temperatur-Sättigungszustand in der Prozesskammer erreicht wird, ist davon auszugehen, dass das Temperaturniveau bei HR- und WA-Pulver tendenziell höher liegt.

Die EOSINT M270 bietet außerdem die Möglichkeit den Fokusbereich über die Optikeinheit der PBF-LB/M-Anlage zu variieren, sodass neben der hohen Vorheiztemperatur zusätzlich der Fokusbereich auf $0,20 \text{ µm}$ erhöht wurde. Eine Vergrößerung des Fokusbereichs beeinflusst die Schmelzbadgeometrie. Das Schmelzbad wird flacher und breiter, sodass es bei einem zuvor instabilen Aufschmelzprozess stabilisierend wirken kann [146–148]. Zudem kann eine Pulververarmung in der Belichtungsfläche durch das Aufschmelzen benachbarter Pulvermengen aufgrund einer breiteren Schmelzbadgeometrie kompensieren. Ein zu großer

Fokusbereich kann auf der anderen Seite zu Bindungsfehlern führen, wenn die Schmelzbadtiefe zu gering ist und die Pulverschicht nicht vollständig mit der unteren Schicht aufgeschmolzen werden kann [172]. Die hohe Vorheiztemperatur von 350 °C wirkt der abnehmenden Schmelzbadtiefe durch den größeren Fokusbereich entgegen, sodass Bindungsfehler mit den darunterliegenden Schichten verhindert werden. Bei einem größeren Fokusbereich ist jedoch zu berücksichtigen, dass die Oberflächenrauheit erhöht und damit die Oberflächenqualität gemindert wird [173].

Um ein vertieftes Prozessverständnis zu erlangen, werden neben der Volumenenergie auch die Auswirkungen der Laserleistung und der Scangeschwindigkeit auf die relative Dichte getrennt voneinander untersucht. In Abbildung 5-4 sind die Ergebnisse der Untersuchungen dargestellt, bei denen die relative Dichte von GA-, WA- und HR-Pulvern bei unterschiedlichen Scangeschwindigkeiten und Laserleistungen von 140, 180 und 220 W bzw. 120, 160 und 195 W erfasst wurden.

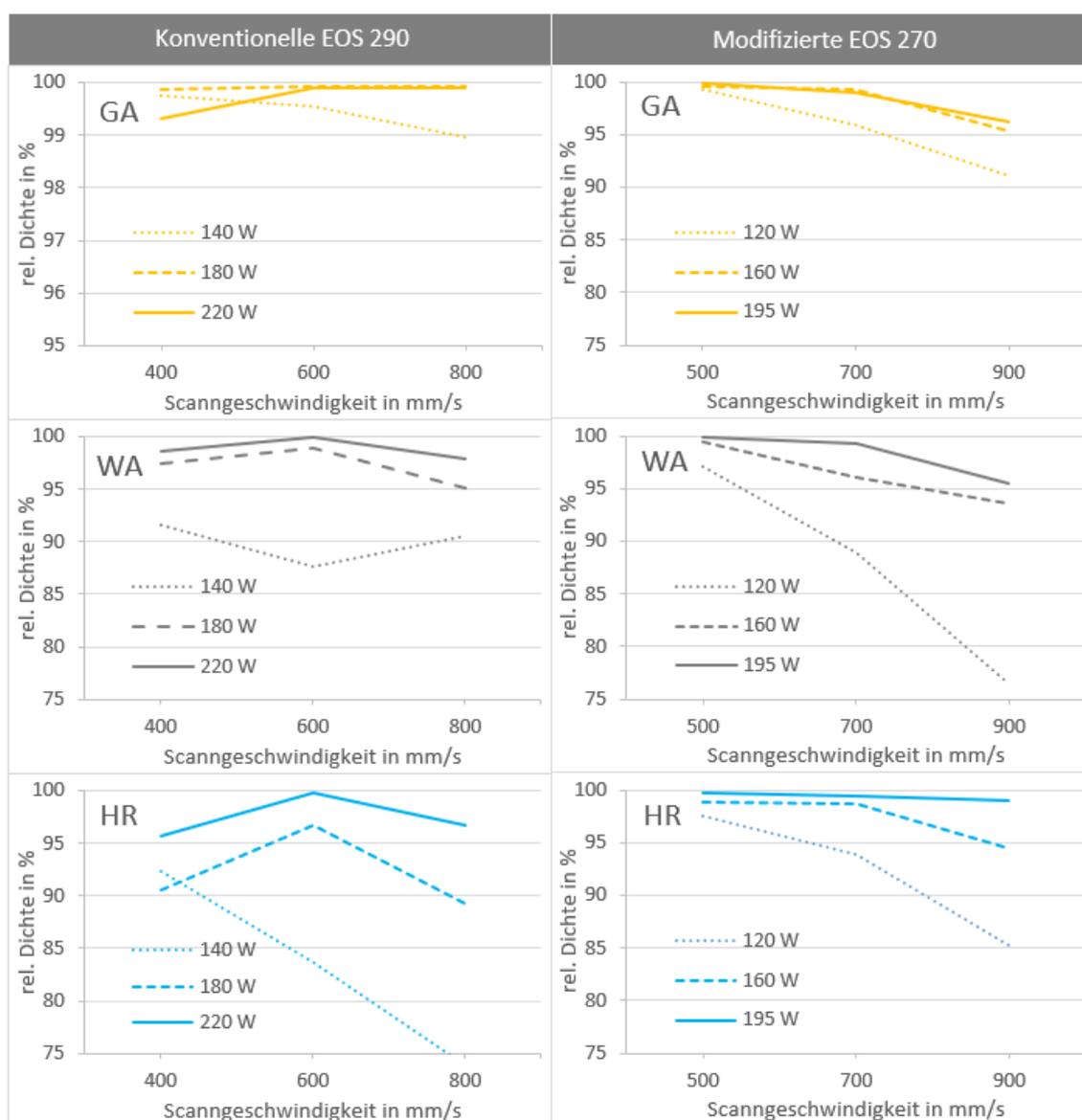


Abbildung 5-4: Relative Dichte über die Scangeschwindigkeit von GA-, WA- und HR-Proben bei unterschiedlichen Laserleistungen

Bei der modifizierten PBF-LB/M-Anlage ist das Verhalten der relativen Dichte über die Scangeschwindigkeit und bei ansteigender Laserleistung zwischen den Pulversorten prinzipiell identisch. Lediglich bei sehr geringer Laserleistung wird eine geringere Bauteildichte bei HR- und WA-Pulver und erhöhter Scangeschwindigkeit erreicht als bei GA-Pulver. Bei einer Laserleistung von 195 W und einer Scangeschwindigkeit von 500 mm/s werden bei allen Pulversorten an der modifizierten Anlage die höchsten Bauteildichten oberhalb einer relativen Dichte von 99,50 % erreicht. Die hohe Vorheiztemperatur und der große Laserdurchmesser bei den Versuchsversuchen an der modifizierten PBF-LB/M-Anlage führen dazu, dass die untersuchten Pulversorten sich ähnlich verarbeiten lassen, obwohl sie signifikante Unterschiede in ihren physikalischen Pulvereigenschaften aufweisen.

Hingegen ist der Einfluss der unterschiedlichen Pulvereigenschaften bei konventionellen Prozessbedingungen auf die Verarbeitbarkeit im PBF-LB/M-Prozesses größer. Die Ergebnisse in Abbildung 5-4 illustriert, dass dichte Zylinderproben aus GA-Pulver im Vergleich zum HR- und WA-Pulver über ein breiteres Prozessfenster erzeugt werden konnten. Bei einer Laserleistung von 180 W konnten sowohl mit einer geringen Scangeschwindigkeit von 400 mm/s als auch mit einer hohen Scangeschwindigkeit von 800 mm/s relative Dichten von über 99,50 % erzielt werden. Die Untersuchungen von GA-Pulver zeigen ein Verhalten, das typisch ist für inertgasverdüstertes Metallpulver während der Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess. Es wurde festgestellt, dass bei einer Zunahme der Laserenergiedichte und insbesondere bei hohen Laserleistungen von 220 W bei gleichzeitig geringer Scangeschwindigkeit von 400 mm/s, eine Abnahme der relativen Dichte auf Werte unter 99,50 % zu beobachten ist. Die Ursache für diesen Rückgang der Dichte bei hohen Laserenergiedichten kann mit der Überhitzung des Schmelzbades begründet werden, was zur Bildung von Dampfkapillaren (engl. Keyholes) führt. Diese Erscheinung ist im Rahmen des PBF-LB/M-Prozesses nicht ungewöhnlich, da es einen Tiefschweißprozess ermöglicht. Eine Instabilität der Dampfkapillaren kann jedoch aufgrund von Änderungen der Prozessbedingungen zu einer Einschnürung von Gasen in der Schmelze führen [174]. Diese verbleiben als sphärische Poren nach der Erstarrung im Material. Auf der anderen Seite nimmt die Bauteildichte ab, wenn eine sehr geringe Laserenergiedichte angewendet wird, beispielsweise bei einer Laserleistung von 140 W und einer Scangeschwindigkeit von 600 mm/s. Dies ist auf die unvollständige Schmelzung des Pulvermaterials zurückzuführen, was bei abnehmenden Laserenergiedichten zu einer Zunahme an unregelmäßigen Poren und Bindungsfehlern im Bauteil führt [174].

Für das WA- und HR-Pulver konnten analog zum GA-Pulver ebenfalls prozessstabile Parameter für den Aufbau von hohen Bauteildichten identifiziert werden. Bei WA-Eisenpulver wurde eine relative Dichte von 99,88 % bei einer Laserleistung von 220 W und einer Scangeschwindigkeit von 600 mm/s ermittelt. Ebenfalls führten dieselben Prozessparameter bei HR-Eisenpulver zu einer maximalen Probendichte von 99,76 %. In Abbildung 5-4 zeigen die Ergebnisse der Bauteildichte bei konventionellen Prozessbedingungen, dass WA- und HR-Pulver in einem engen Bereich

stabil verarbeitet werden, während GA-Eisenpulver sich in einem viel größeren Prozessfenster zu dichten Bauteilen verarbeiten lassen. Des Weiteren konnte beobachtet werden, dass die Verarbeitung von WA- und HR-Pulver im Vergleich zu GA-Eisenpulver eine höhere Laserleistung erfordert. Die Verarbeitungsunterschiede zwischen GA-Pulver und den beiden HR- und WA-Pulvern an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage lassen sich auf die physikalischen Pulvereigenschaftenunterschiede zurückführen.

Spierings et al. [56] und Jacob et al. [150] stellten in ihren Arbeiten fest, dass die Pulverschichthöhe in der Realität größer ausfällt als die eingestellte Nivellierhöhe an einer PBF-LB/M-Anlage. Da die Schüttdichte eines Pulvers in der Regel geringer ist als die Materialdichte, bildet sich auch eine größere tatsächliche Schichthöhe im Vergleich zur Nivellierhöhe aus und weicht somit von dieser ab. Für die Berechnung der Volumenenergiedichte nach der Gleichung von Meiners [7] (siehe Kapitel 2.2.3) wird die Nivellierhöhe als Schichthöhe herangezogen, die jedoch von der tatsächlichen Schichthöhe abweicht und zudem von der Schüttdichte des Pulvers im Wesentlichen abhängig ist. Obwohl die chemischen Zusammensetzungen der untersuchten Pulversorten sehr ähnlich sind, unterscheiden sich die Schüttdichten zwischen GA und den restlichen beiden HR- und WA-Pulversorten deutlich (siehe Kapitel 4.4). Dies hat zur Folge, dass die tatsächliche Schichthöhe zwischen den Pulversorten unterschiedlich ist und bei Nichtberücksichtigung zu einer fehlerhaften Interpretation führen kann. Erst mit der tatsächlichen Volumenenergiedichte kann eine genauere Vergleichbarkeit sichergestellt werden. Daher wird basierend auf den Arbeiten von Spierings [69] und Jacob [70] die effektive Schichthöhe für GA-, HR- und WA-Eisenpulver im folgenden Abschnitt hergeleitet, um anschließend die tatsächlichen Volumenenergiedichten für die Pulversorten bestimmen und interpretieren zu können.

Wird eine Pulverschicht erstmalig aufgetragen, beispielsweise mit einer Nivellierhöhe von 0,04 mm, schrumpft diese nach dem Schmelzprozess um den Anteil des Leerraumvolumens in der Pulverschicht. Das Leerraumvolumen setzt sich zusammen aus den Räumen zwischen den Partikeln und der inneren Partikelporosität. Beispielsweise schrumpft bei einem Leerraumvolumen von 45,9 % (entspricht aus dem Verhältnis GA-Schüttdichte von 4,24 g/cm³ zur Materialdichte von 7,85 g/cm³) die aufgeschmolzen und erstarrte Pulverschicht um 0,018 mm, die beim nächsten Pulverauftrag mit Pulver aufgefüllt werden muss, sodass sich die Pulverschichthöhe von 0,04 mm auf 0,058 mm bei dem zweiten Pulverauftrag erhöht. Nach dem gleichen Prinzip erhöht sich die Pulverschichthöhe nach dem dritten Pulverauftrag weiter auf 0,067 mm. Dies wiederholt sich so lange bis ein Sättigungszustand erreicht ist, danach erhöht sich die effektive Schichthöhe in der Regel nicht mehr. Die tatsächliche Schichthöhe entspricht dem Wert des Sättigungszustandes.

Unter der Annahme, dass die nach ISO 3923 [138] gemessene Schüttdichte der aufgetragenen Pulverschichtdichte entspricht, kann die Gleichung

$$t_{eff\ n+1} = t_{eff\ -n} + (t_{schrumpf\ -n} - t_{schrumpf\ n-1})$$

zur Berechnung der effektiven Schichthöhe herangezogen werden [69–71].

Unter Berücksichtigung des Verhältnisses zwischen Pulverschüttdichte und der Materialdichte lässt sich das Schrumpfverhalten $t_{schrumpf-n}$ mit der Gleichung

$$t_{schrumpf-n} = t_{eff-n} * \left(1 - \frac{\rho_b}{\rho_s}\right)$$

bestimmen. Mit Hilfe der oberen Gleichungen zur Berechnung von $t_{schrumpf-n}$, der Nivellierhöhe und der ermittelten Schüttdichten aus Abbildung 4-15 lässt sich der Verlauf der effektiven Schichthöhe über die Pulverbeschichtungsanzahl bis zum Sättigungszustand bestimmen. Abbildung 5-5 zeigt die berechneten Verläufe der effektiven Schüttdichte für die Pulver HR, WA und GA.

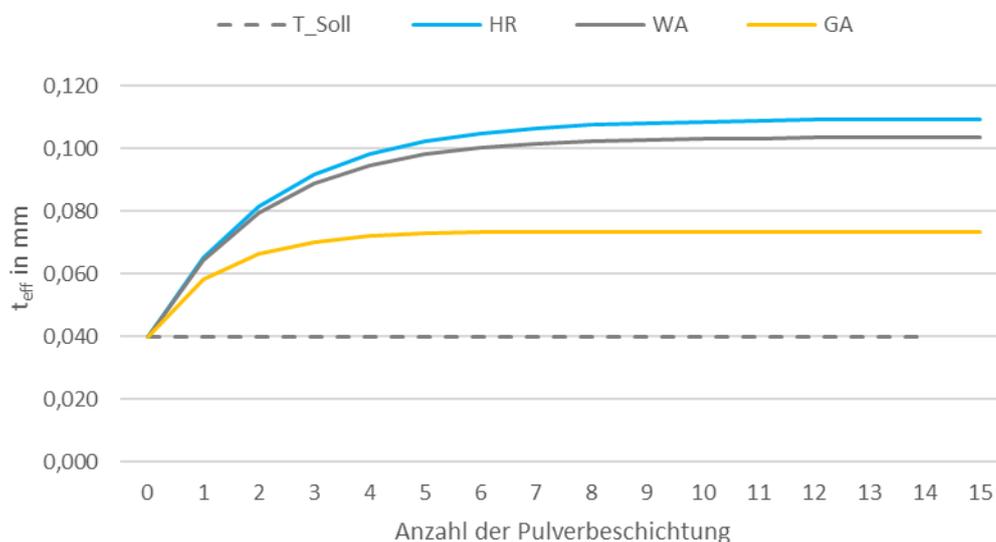


Abbildung 5-5: Effektive Schichthöhe von HR-, WA- und GA-Pulver über die Anzahl der Pulverbeschichtungen

In Abbildung 5-5 wird deutlich, dass die tatsächliche Schichthöhe zum einen höher ausfällt als die eingestellte Nivellierhöhe und zum anderen von der Schüttdichte des Pulvers im Wesentlichen abhängig ist. Die Schüttdichte zwischen WA- und HR-Eisenpulver unterscheidet sich im Vergleich zum GA-Pulver geringfügig, daher ist die Differenz der tatsächlichen Schichthöhe zwischen WA- und HR-Eisenpulver gering. Bei WA-Eisenpulver stellt sich eine Schichthöhe von 0,104 mm und bei HR-Eisenpulver von 0,109 mm ein. Dagegen bildet sich bei GA-Eisenpulver mit 0,074 mm eine merklich geringere effektive Schichthöhe aus. Des Weiteren wird durch die Abbildung 5-5 ersichtlich, dass die tatsächliche Schichthöhe mit ansteigender Pulverbeschichtungsanzahl bis zu einem Sättigungszustand, der einem Grenzwert entspricht, zunimmt. Nach Erreichung des Sättigungszustandes bleibt die tatsächliche Schichthöhe konstant bis zum letzten Schichtaufbau, sofern die Schüttdichte über den Prozessaufbau sich nicht verändert. Außerdem wird aus

Abbildung 5-5 deutlich, dass bei geringerem Abstand zwischen Schüttdichte und Materialdichte der Sättigungszustand früher erreicht wird. Vereinfacht kann der Sättigungszustand mit der Gleichung

$$t_{eff_max} = d_s * \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)$$

berechnet werden kann.

Wie bereits erwähnt ergibt sich bei GA-Pulver eine wesentlich geringere tatsächliche Schichthöhe von 0,074 mm. Diese Gegebenheit bedingt, dass für WA- und HR-Pulver eine höhere Energiemenge über den Laserstrahl eingebracht werden muss, um die größeren Pulverschichthöhen von 0,104 mm und 0,109 mm vollständig aufzuschmelzen. Dies lässt sich aus den Verarbeitungsuntersuchungen an der konventionellen PBF-LB/M-Anlage und dessen Ergebnissen der Bauteildichte über die Volumenenergiedichte in Abbildung 5-3 feststellen.

Obwohl die chemische Zusammensetzung zwischen den Pulversorten vergleichbar ist, reicht bei der Verarbeitung von GA-Pulver eine geringere Energiemenge von 62,5 J/mm³ zur Erreichung der maximalen Bauteildichte aus. Dagegen wird für WA- und HR-Pulver eine Volumenenergiedichte von 101,9 J/mm³ für den Aufbau von möglichst hohen Bauteildichten benötigt. Unter genauerer Betrachtung wird bei der Berechnung der Volumenenergiedichte die Pulverschichthöhe aus der eingestellten Nivellierhöhe herangezogen. Aus Abbildung 5-5 wird jedoch deutlich, dass die tatsächliche Pulverschichthöhe von der Nivellierhöhe abweicht und zwischen den Pulversorten die tatsächliche Pulverschichthöhe größere Unterschiede aufweist, insbesondere zwischen GA-Pulver und den beiden WA- und HR-Pulvern. Ein Vergleich der Volumenenergiedichte unter Berücksichtigung der tatsächlichen Pulverschichthöhe mit der Gleichung

$$E_{V_eff} = \frac{P}{v_s * h_s * d_s * \left(\frac{\rho_b}{\rho_s} \right)}$$

liefert vergleichbare Volumenenergiedichten, die für die maximalen Bauteildichten benötigt werden. Bei GA-Pulver wurde demnach eine E_{V_eff} von ca. 34 J/mm³ eingebracht, dagegen wurde bei WA-Eisenpulver mit 39 J/mm³ und bei HR-Eisenpulver mit 37 J/mm³ Energie pro Volumen eingebracht. Da der Unterschied der Volumenenergiedichte unter Berücksichtigung der tatsächlichen Schichthöhe deutlich geringer ausfällt, kann darauf geschlossen werden, dass der Einfluss der unterschiedlichen Schüttdichten auf die Verarbeitung am größten ist.

Zudem wird die thermische Leitfähigkeit des Pulvers durch eine geringere Schüttdichte, wie es bei WA- und HR-Pulver der Fall ist, reduziert, sodass die eingebrachte Wärmeenergie des Lasers im Vergleich zum GA-Pulver langsamer abtransportiert

werden kann, was den Wärmehaushalt zwischen den Pulversorten unterscheidet und folglich die Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess beeinflusst.

Ein weiteres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Pulversorten ist die Absorptionseigenschaft. Diese hängt von der Größenverteilung und Morphologie der Partikel ab. Größere Partikel haben einen geringeren Absorptionsgrad, da sie im Vergleich zu kleineren Partikeln eine geringere Mehrfachreflektion im Pulverbett aufweisen. Hingegen können Partikel mit unregelmäßiger Partikelmorphologie den Absorptionsgrad erhöhen. Wenn durch Absorption des Laserstrahls im Pulver ein Schmelzbad entsteht, absorbiert anschließend das Schmelzbad den Laserstrahl, welcher im Vergleich zum Pulverbett eine veränderte Absorptionseigenschaft aufweist. Da die chemische Zusammensetzung der Pulversorten ähnlich ist, hängt der Absorptionsgrad des Schmelzbades größtenteils von der Temperatur des Schmelzbades ab. Bei steigender Scangeschwindigkeit läuft der Laserstrahl vor dem Schmelzbad und ein Teil des Laserstrahls wird dann vom Pulver zusätzlich absorbiert [31]. Unterschiedliche Absorptionseigenschaften haben demnach eine Auswirkung auf das Zusammenspiel des Laserstrahls mit dem Pulverbett und dem Schmelzbad.

Die zuvor diskutierten Auswirkungen der unterschiedlichen Pulvereigenschaften auf die Interaktion mit dem Laserstrahl können mögliche Gründe für das unterschiedliche Verhalten von GA-Pulver im Vergleich zu WA- und HR-Pulver im PBF-LB/M-Prozess liefern. Die benötigte höhere Laserleistung bei der Verarbeitung von WA- und HR-Pulver kann auf die erhöhte tatsächliche Pulverschichtdicke zurückgeführt werden. Außerdem beeinflusst die geringere Wärmeleitfähigkeit des losen WA- und HR-Pulvers das Temperaturniveau des Schmelzbades, welches wiederum die Absorptionseigenschaften des Schmelzbades verändert. Die Absorptionseigenschaften des Pulvers sind zudem von der Partikelgrößenverteilung und -morphologie abhängig. Ein Beispiel hierfür ist, dass das GA-Pulver im Vergleich zu HR- und WA-Pulver nicht nur Unterschiede in der Morphologie aufweist, sondern auch in Bezug auf die Partikelgröße deutlich kleiner ist. Es ist davon auszugehen, dass die Prozessstabilität auch von dem Verhältnis zwischen Partikelgröße und Schmelzbadgeometrie abhängig ist. Ist die Partikelgröße um ein Vielfaches größer als das Schmelzbad, so könnten vereinzelt Partikel nicht vollständig zum Verbund aufgeschmolzen werden.

Des Weiteren ist allgemein bekannt, dass der Energieeintrag und der Fokusdurchmesser einen Einfluss auf die Schmelzbadgeometrie haben. Mit größerem Fokusdurchmesser bei gleichbleibendem Energieeintrag (Scangeschwindigkeit und Laserleistung konstant) wird das Schmelzbad flacher und breiter [172, 175, 176]. Bei den Verarbeitungsuntersuchungen an der modifizierten PBF-LB/M-Anlage wurde ein Fokusdurchmesser von 200 μm eingestellt, damit ist dieser größer als die HR- oder WA-Partikeln (siehe Tabelle 4-3). Anlagenspezifisch konnte der Fokusdurchmesser von 80 μm bei der konventionellen PBF-LB/M-Anlage nicht verstellt werden. Trotz des größeren Fokusdurchmessers im Vergleich zum GA-Pulver ist dieser dennoch kleiner als der der HR- oder WA-Partikel.

Das Zusammenspiel aus geringerer Schüttdichte und größerer Partikelgrößenverteilung bei WA- und HR-Pulver bewirkt, dass die Prozessfenster für einen stabilen Aufbau von dichten Bauteilen im Vergleich zum GA-Pulver deutlich kleiner sind. Mögliche Gegenmaßnahmen zur Stabilisierung des Prozessverhaltens, auch über ein größeres Prozessfenster hinweg, könnten in der Reduzierung der Schüttdichte und der Partikelgrößenverteilung gesehen werden. Angenommen, dass der Fokusbereich anlagenseitig nicht vergrößert werden kann. Andernfalls könnte ein größerer Fokusbereich ebenfalls stabilisierend wirken, mit dem Nachteil, dass die Genauigkeit und Oberflächenrauheit von Bauteilen dadurch abnimmt [172]. Dies kann analog zu dem Ansatz aus den Arbeiten von Shi et al. [172] und Adjamskyi et al. [176] erfolgen, die das Ziel der Effizienzsteigerung im PBF-LB/M-Prozess durch einen größeren Fokusbereich bei hoher Energiedichte verfolgt haben. Der Unterschied dazu wäre, dass nicht die Steigerung der Effizienz im Mittelpunkt stünde, sondern vielmehr die Stabilisierung des Prozesses. Um der reduzierten Bauteilqualität durch den größeren Fokusbereich entgegenzuwirken, könnten sämtliche Bauteilränder durch angepasste Prozessparameter mit geringerem Fokusbereich prozessiert werden.

In Abbildung 5-6 sind lichtmikroskopische Schlifffbilder von Zylinderproben dargestellt, bei denen die höchsten Probendichten für die betrachteten Pulversorten in dieser Arbeit erreicht wurden. Die dazugehörigen Prozessparameter der hergestellten Zylinderproben sind in Tabelle 5-1 aufgeführt.

Die sichtbaren Poren in den Schlifffbildern der analysierten GA-, WA- und HR-Proben weisen vorzugsweise sphärische Formen auf. Unregelmäßige Poren, die in der Regel auf einen unzureichenden Energieeintrag (engl. lack of fusion) hindeuten, konnten kaum beobachtet werden. Dagegen sind runde Porenformen in der Regel metallurgischen Ursprungs, die durch Gaseinschlüsse im Prozess bei höheren Energiedichten entstehen [177]. Der Porenanteil ist in allen Proben unterhalb von 0,5 % und damit im PBF-LB/M-typischen unvermeidbaren Bereich und weswegen diese vernachlässigt werden können.

Zusammenfassend kann gesagt werden, dass die Prozessparameter im Hinblick auf die Energiezufuhr unter den vorliegenden Bedingungen somit optimal gewählt wurden.

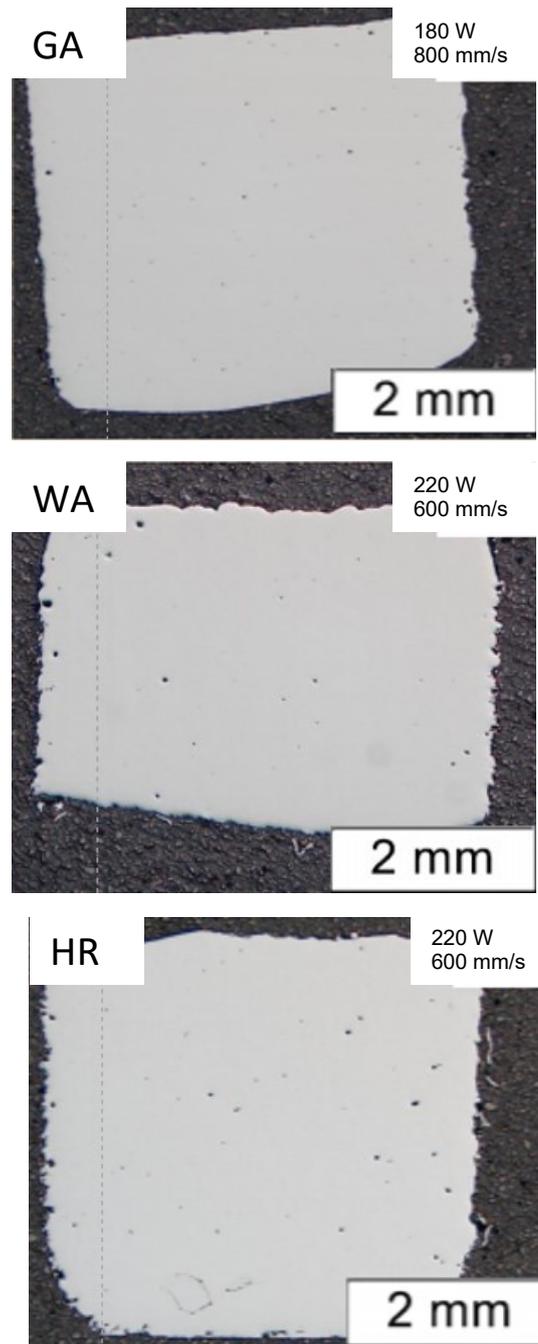


Abbildung 5-6: Schliffbilder von zylindrischen GA-, WA- und HR-Proben aus Parameterstudie konventioneller PBF-LB/M-Anlage

Basierend auf den Ergebnissen der zuvor beschriebenen Parameterstudie lässt sich ableiten, dass die Verarbeitbarkeit der vorliegenden Eisenpulver, insbesondere des HR-Pulvers, im kommerziellen PBF-LB/M-Prozess gegeben ist. Darüber hinaus konnten geeignete Prozessparameter zur Herstellung von dichten Bauteilen für das HR-Pulver identifiziert werden.

5.2 Probenherstellung zur Bestimmung von Bauteileigenschaften

Im vorherigen Kapitel 5.1 wurden die Auswirkungen variierender PBF-LB/M-Prozessparameter bei der Verarbeitung von GA-, HR- und WA-Pulver untersucht. Unter anderem wurden optimale Prozessparameter für den Aufbau von hohen Bauteildichten von > 99,5 % an kleinen Zylinderproben ermittelt. Diese Parameter sollen nun für den Aufbau von größeren Bauteilproben verwendet werden, die im Anschluss für metallographische, mechanische und chemische Untersuchungen dienen sollen. Darüber hinaus sollen gezielt Bauteile mit reduzierter Dichte für weiterführende Untersuchungen hergestellt werden.

Zur Herstellung von Bauteilproben für die weiterführenden Untersuchungen mit hoher und reduzierter Bauteildichte wurden die in Tabelle 5-1 aufgeführten Prozessparameter genutzt. Als konventionelle PBF-LB/M-Anlage wurde die EOS M290 verwendet. Für die Bauplattformtemperatur, den Hatchabstand, den Laserfokus sowie die Schichthöhe wurden die Werte aus Abbildung 5-1 eingestellt.

	Laserleistung [W]	Scangeschwindigkeit [mm/s]	Relative Dichte [%]	Porositätsanteil [%]
GA	180	800	99,94	0,06
WA	220	600	99,88	0,12
HR	220	600	99,76	0,24
GA (Porös)	140	800	99,02	0,98
WA (Porös)	180	800	97,02	2,98
HR (Porös)	180	800	90,17	9,83

Tabelle 5-1: Prozessparameter (Laserleistung und Scangeschwindigkeit) und erzielte Proben-dichten aus Parameterstudie

Unter Verwendung der in Tabelle 5-1 dargestellten Parameter wurden jeweils 4 unterschiedliche Bauteilproben mit den drei Eisenpulversorten (WA-, HR- und GA-Pulver) erzeugt. Die Abmessungen der verschiedenen Bauteilproben mit hoher und reduzierter Dichte sind in Abbildung 5-7 dargestellt. Alle Bauteilproben aus jeweils einer Pulversorte haben eine Höhe von 15 mm und eine Länge von 70 mm. Es wird lediglich zwischen der Bauteildichte und Bauteilbreite unterschieden. Die Breite der Bauteile mit hoher Dichte wurde auf 10, 20 und 30 mm festgelegt und mit den in Tabelle 5-1 aufgeführten Prozessparametern hergestellt. Das Bauteil mit reduzierter Dichte wurde lediglich mit einer Breite von 20 mm aufgebaut, um die Unterschiede in den Eigenschaften zwischen hoher und reduzierter Dichte am Beispiel der Bauteile mit 20 mm Breite untersuchen zu können. Die Bauteile wurden in einem Winkel von 45 ° zur Pulverbeschichtungsrichtung angeordnet, welche in Richtung der X-Achse in Abbildung 5-7 verläuft.

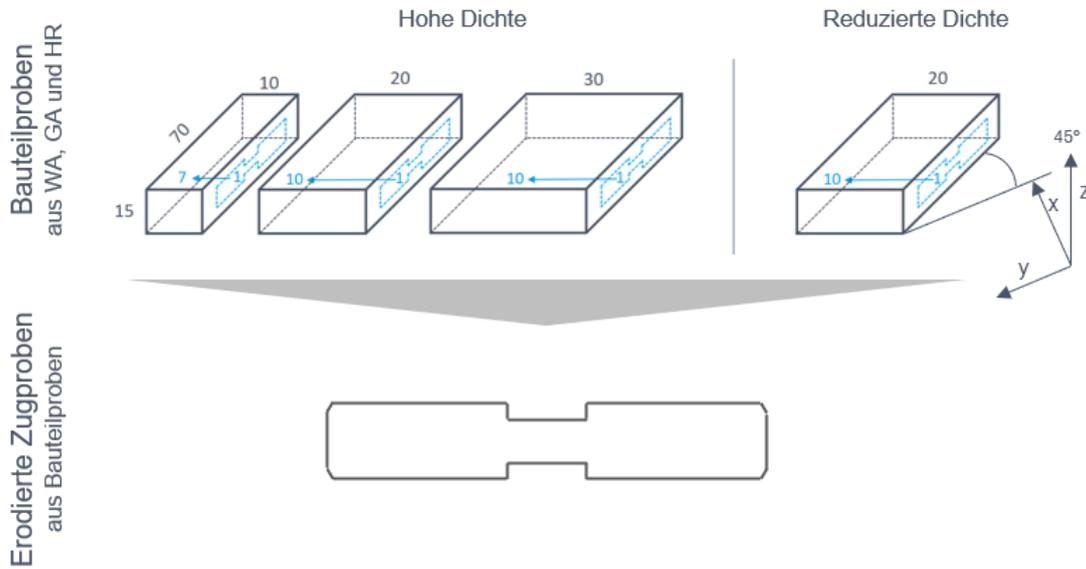


Abbildung 5-7: Überblick der Bauteil- und Zugproben

Die vier Bauteilproben der jeweiligen Eisenpulversorten wurden auf einer Substratplatte aus Baustahl aufgebaut, wie beispielsweise in Abbildung 5-8 dargestellt. Nach dem PBF-LB/M-Prozess wurden die Bauteilproben mechanisch von der Substratplatte getrennt.

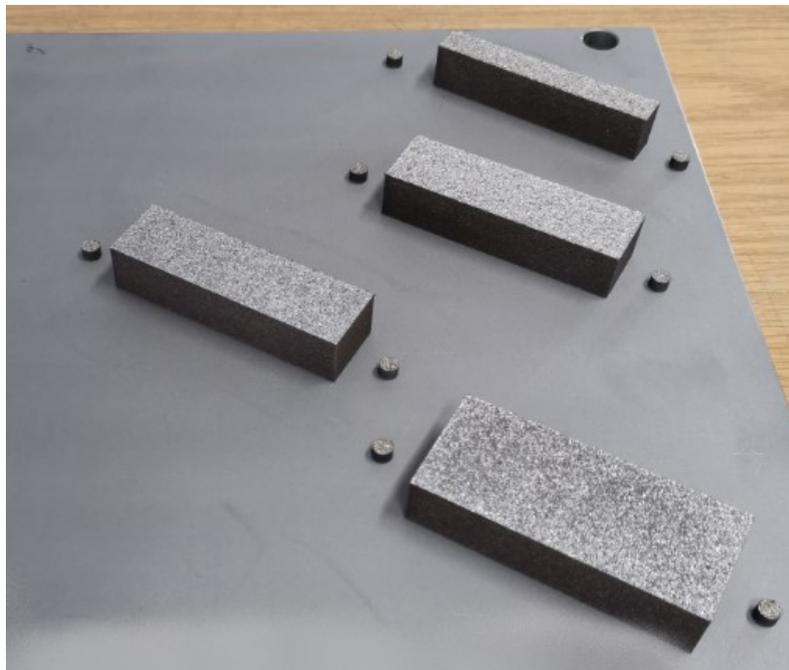


Abbildung 5-8: Aufgebaute Bauteilproben aus WA-Pulver

Daraufhin wurden Zugproben aus den vier Bauteilproben mit Hilfe des Drahterodierens gemäß Abbildung 5-7 herausgetrennt. Es wurden jeweils 10 Zugproben aus

Bauteilproben mit einer Breite > 20 mm und 7 Zugproben aus Bauteilproben mit einer Breite von 10 mm für die weiterführenden Untersuchungen vorbereitet. Die Zugproben wurden gemäß den Abmessungen in Abbildung 3-4 aus den Bauteilproben erodiert. Hierbei kam eine Drahtelektrode aus einem Kupfer-Zink-Material mit einem Durchmesser von 0,3 mm zum Einsatz.

5.3 Wärmebehandlung

Ein Teil der vorliegenden Zugproben wurde einer Wärmebehandlung unterzogen, um den Einfluss der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften untersuchen zu können. Die Wärmebehandlung fand unter Schutzgasatmosphäre in einem Kammerofen, der in Kapitel 3.2.3 im Detail beschrieben wird, statt. Um die geeigneten Temperaturen für die Wärmebehandlung der untersuchten Eisenpulversorten auswählen zu können, müssen die Umwandlungstemperaturen der Eisenpulversorten bekannt sein. Stahl- oder Eisenlegierungen durchlaufen während des Aufheizens und Abkühlens unterschiedliche Umwandlungsbereiche, die signifikante Auswirkungen auf die Gefügeausbildung haben können. Insbesondere die austenitische Phase, die durch eine kubisch-flächenzentrierte Gitterstruktur gekennzeichnet ist, muss erreicht werden, um je nach Abkühlgeschwindigkeit bestimmte Phasen bilden zu können. Diese Phasen beeinflussen wiederum maßgeblich die mechanischen Eigenschaften des Materials. Die Umwandlung von Ferrit zum Austenit erfolgt in einem von der chemischen Zusammensetzung abhängigen Temperaturintervall zwischen der A_{c1} - und A_{c3} -Temperatur. Sobald bei der Erwärmung die A_{c1} -Temperatur erreicht ist, beginnt der Umwandlungsprozess von Ferrit zum Austenit. Die Umwandlung erfolgt bis zur A_{c3} -Temperatur, die das Ende der Umwandlung beschreibt.

Mit Hilfe der computergestützten Simulation lässt sich auf Basis der chemischen Analyse eines Mehrstoffsystems die für die Bestimmung der Wärmebehandlung relevanten A_{c1} - und A_{c3} -Temperatur berechnen. Zur Berechnung der Umwandlungstemperaturen wurde die Software Thermo-Calc in Kombination mit der Werkstoff-Datenbank genutzt, welche auf theoretischen und experimentellen Werten basiert. Die Berechnungen erfolgten nach der Calculation of Phase Diagrams (CALPHAD)-Methode. Diese Methode ermöglicht die Bestimmung von Materialeigenschaften durch die Berechnung von Phasengleichgewichtszuständen und thermodynamischen Eigenschaften eines bestimmten Legierungssystems [178, 179]. Die zur Berechnung notwendigen thermodynamischen Informationen wurden aus der TCFE9-Datenbank herangezogen. In dieser Datenbank sind im Wesentlichen Informationen von Stählen und Eisenbasislegierungen enthalten [180].

In Abbildung 5-9 ist das Ergebnis der Berechnung des Umwandlungsvorgangs von Ferrit zu Austenit für die in dieser Arbeit untersuchten Eisenpulversorten dargestellt, welches mithilfe von Thermo-Calc ermittelt wurde. Zur Berechnung wurden die chemischen Analysen der jeweiligen Eisenpulver aus Tabelle 4-4 genutzt.

Die Bildung von Austenit beginnt bei der Umwandlungstemperatur A_{c1} . Mit zunehmender Temperatur erhöht sich der Anteil an Austenit im Umwandlungsbereich. Bei Erreichen der Umwandlungstemperatur A_{c3} ist das Gefüge vollständig austenitisiert.

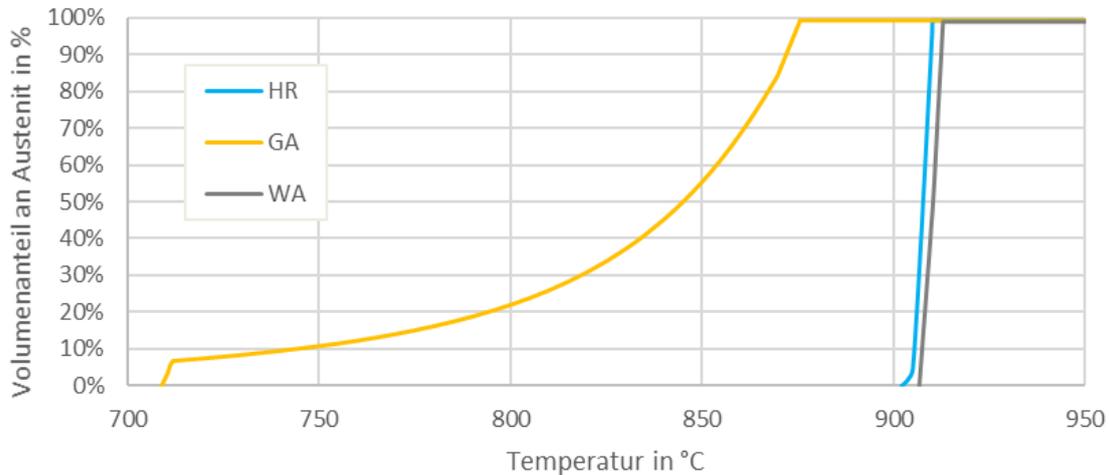


Abbildung 5-9: Volumenanteil an Austenit im Umwandlungsbereich über Temperatur

Aus den berechneten Umwandlungskurven in Abbildung 5-9 können die A_{c1} - und A_{c3} -Temperaturen der Eisenpulversorten, die in Tabelle 5-2 zusammengefasst sind, bestimmt werden.

	A_{c1} [°C]	A_{c3} [°C]
HR	905	910
GA	710	875
WA	907	914

Tabelle 5-2: Umwandlungstemperatur A_{c1} und A_{c3} von GA-, WA- und HR-Proben

Der geringfügig höhere Kohlenstoffgehalt des GA-Pulvers im Vergleich zum HR- und WA-Pulver (siehe Tabelle 4-4) wirkt sich signifikant auf die Umwandlungsvorgänge aus.

Es ist allgemein bekannt, dass sich gemäß des Eisen-Kohlenstoff-Diagramms der Austenitisierungsbereich bei steigendem Kohlenstoffgehalt zu niedrigeren Temperaturen hin verschiebt und die γ - α -Mischkristall (MK)-Umwandlung über einen breiteren Temperaturbereich stattfindet [139]. Der γ - α -MK-Umwandlungsbereich beginnt bei Erreichen der A_{c1} -Temperatur und endet bei der A_{c3} -Temperatur. Unterhalb der A_{c1} -Temperatur ist das Eisen in der α -MK-Phase und oberhalb von A_{c3} ist das Eisen in der γ -MK-Phase (Austenit). Aufgrund des höheren Kohlenstoffgehaltes von 0,06 wt.% beginnt bei GA-Eisenpulver die Umwandlung von α -MK-Eisen zu Austenit bereits bei einer Temperatur von 710 °C. Im Gegensatz zum GA-Eisenpulver zeigen das HR- und WA-Eisenpulver aufgrund

ihrer deutlich geringeren Kohlenstoffgehalte von 0,0007 wt.% (HR-Pulver) bzw. 0,0001 wt.% (WA-Pulver) kaum einen γ - α -MK-Umwandlungsbereich. Obwohl gelegentlich kohlenstoffhaltige Mischkristalle im Gefüge entstehen, ist ihr Anteil vernachlässigbar gering. Somit sind die Temperaturunterschiede zwischen A_{c1} und A_{c3} bei HR- und WA-Eisenpulver wesentlich geringer und können im Wesentlichen als Haltepunkt betrachtet werden.

Auf Grundlage der berechneten A_{c1} - und A_{c3} -Temperaturen aus den chemischen Zusammensetzungen der betrachteten Pulversorten können zielgerichtete Wärmebehandlungskonzepte für die vorbereiteten Zugproben aus HR-, GA- und WA-Pulver entwickelt werden. In der vorliegenden Arbeit wurden die Zugproben auf Basis von zwei unterschiedlichen Wärmebehandlungskonzepten behandelt.

Die erste Wärmebehandlung dient dem Abbau der im PBF-LB/M-Prozess auftretenden Eigenspannungen, die aufgrund des schichtweisen Schweißprozesses und der hohen Abkühlgeschwindigkeit entstehen. Diese Wärmebehandlung wird in der klassischen Schweißtechnik auch als Spannungsarmglühen bezeichnet. Das Spannungsarmglühen von Stählen wird unterhalb der A_{c1} -Temperatur durchgeführt. Gemäß der Norm DIN EN ISO 4885 werden Stähle zur Spannungsarmglühung bei Temperaturen unterhalb von 650 °C behandelt und langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Durch diese Wärmebehandlung können die im Werkstoff auftretenden Spannungen reduziert werden, ohne dass die mechanischen Eigenschaften in hohem Maße beeinträchtigt werden [181].

Neben dem Spannungsarmglühen wurden die Zugproben auch bei höheren Temperaturen knapp oberhalb von A_{c3} wärmebehandelt, welches bei Stahllegierungen als Normalglühen verstanden wird. Durch das Normalglühen wird das Gefüge vollständig austenitisiert. Nach einer kurzen Haltedauer der Temperatur im Austenitbereich erfolgt eine Abkühlung an ruhiger Atmosphäre. Grundsätzlich wird mit dem Normalglühen ein feinkörniges, gleichmäßiges Gefüge mit erhöhten Zähigkeitseigenschaften angestrebt. Die schnelle Abkühlung im PBF-LB/M-Prozess in Verbindung mit Kohlenstoffgehalten von über 0,2 % führt voraussichtlich zur Bildung von bainitischen oder martensitischen Gefügebestandteilen. Diese beiden Gefügebestandteile entstehen während der γ - α -MK-Umwandlung, da die schnelle Abkühlung die Diffusionsprozesse unterbindet. Das Normalglühen bewirkt die Rückumwandlung der harten bainitischen und martensitischen Phasen zum Austenit und durch das langsame Abkühlen aus dem Austenitgebiet kann sich ein weiches Ferrit-Perlit-Gefüge (unterhalb eines Kohlenstoffgehalts von 0,8 wt.%) ausbilden.

Die gemessenen Temperaturverläufe während der Wärmebehandlungen von Zugproben beider Wärmebehandlungsstrategien sind in Abbildung 5-10 dargestellt. Die Wärmebehandlung erfolgte unter Inertgasatmosphäre in einem Kammerofen, der in Kapitel 3.2.3 ausführlich beschrieben wird. Dabei wurden die Zugproben in beiden Fällen mit einer Aufheizrate von etwa 4,6 K/min bis zu den jeweiligen Haltetemperaturen erwärmt. Beim Normalglühen wurden die Zugproben bei einer

Temperatur von 940 °C für etwa eine Stunde behandelt und anschließend mit einer Abkühlgeschwindigkeit von etwa 2,5 K/min abgekühlt.

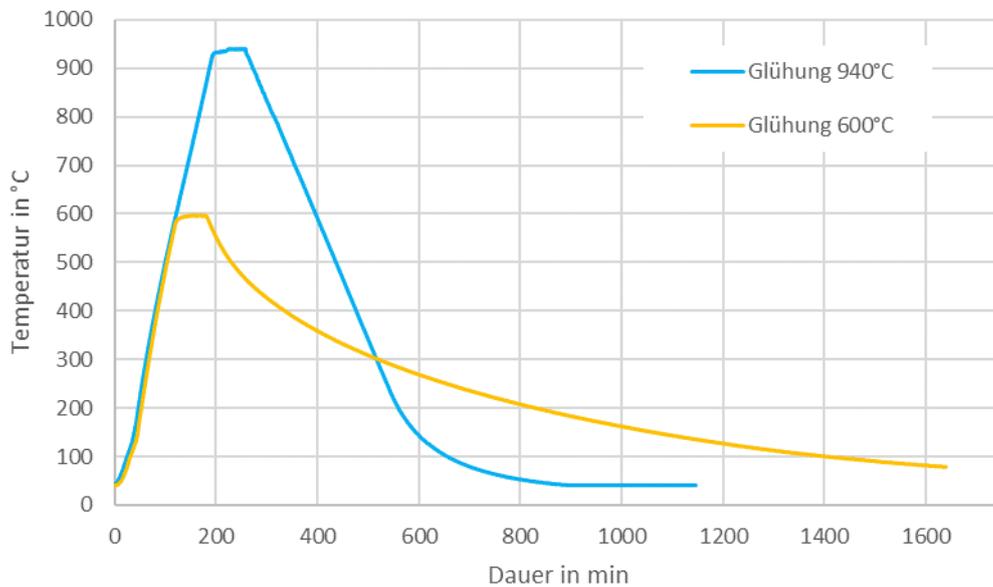


Abbildung 5-10: Gemessene Wärmebehandlungskurven

Beim Spannungsarmglühen hingegen erfolgte die Wärmebehandlung bei Halte Temperaturen von etwa 600 °C und ebenfalls für eine Stunde. Nach der Wärmebehandlung wurden die Zugproben im Ofen durch das Ausschalten des Ofens langsam auf Raumtemperatur abgekühlt.

6 Eigenschaften hergestellter Bauteile aus Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess

Das vorliegende Kapitel widmet sich der umfassenden Charakterisierung von Zugproben, die mittels des PBF-LB/M-Prozesses hergestellt wurden. Im Fokus stehen dabei die chemischen Eigenschaften, die Bauteildichte sowie die Ergebnisse der Mikrostruktur-, Gefüge- und mechanischen Eigenschaftsanalysen.

6.1 Dichte

Vor der Durchführung der Zugversuche zur Bestimmung der mechanischen Eigenschaften wurden die absoluten Dichten der Proben mit Hilfe der in Kapitel 3.3.6 beschriebenen Auftriebsmethode nach Archimedes gemäß DIN EN ISO 1183 [142] ermittelt.

Abbildung 6-1 zeigt die absoluten Dichtewerte der Zugproben, die aus den 20 mm breiten Bauteilproben der jeweiligen Pulversorten heraus erodiert wurden. Durch das Erodieren ergab sich im Vergleich zu den Oberflächen nach dem PBF-LB/M-Prozess eine deutlich glattere Oberfläche. Die glatte Oberfläche führt dazu, dass Luftbläschen an der Probenoberfläche beim Eintauchen eine geringere Anhaftungsneigung aufweisen als bei Proben mit rauer Oberfläche, sodass die Genauigkeit der Messmethode nicht maßgeblich durch raue Oberflächen beeinflusst werden kann. Daher wurde zur Bestimmung der Dichte von Zugproben die Auftriebsmethode verwendet. Darüber hinaus ist die Auftriebsmethode ein zerstörungsfreies Messverfahren, das direkt an den Zugproben vor den Zugversuchen zur Bestimmung der absoluten Dichten angewendet werden kann.

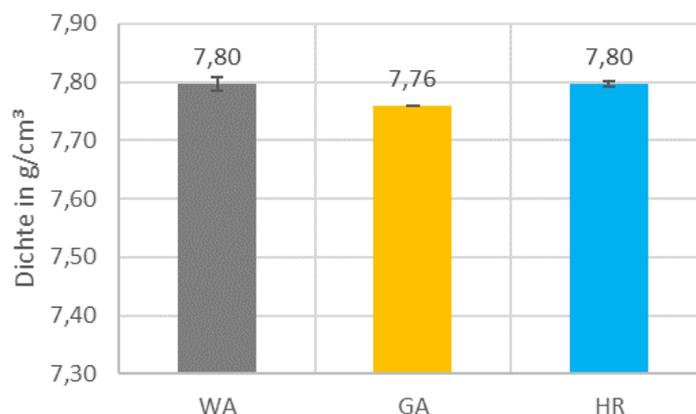


Abbildung 6-1: Absolute Dichte von Zugproben aus 20 mm breiten WA-, GA- und HR-Bauteilblöcken

Mit einer absoluten Dichte von $7,80 \text{ g/cm}^3$ erzielen die WA- und HR-Zugproben identische Werte. Hingegen erreichen GA-Zugproben eine geringere Dichte von $7,76 \text{ g/cm}^3$. Der Grund für die geringere Dichte liegt in den höheren Legierungsgehalten, insbesondere aufgrund des Silizium- und Mangananteils im GA-Eisenpulver.

Die theoretische Dichte von Reineisens auf Reinkristallebene liegt bei $7,87 \text{ g/cm}^3$ [144, 153]. Durch vorliegende Nicht-Eisenbestandteile in den Eisenpulversorten und die herstellungsbedingten Gitterfehler im Gefüge fallen die Dichtewerte im Vergleich zur theoretischen Dichte von Eisen geringer aus. Zusätzlich bewirkt die unvermeidliche Restporosität, die durch den Laserstrahlprozess verursacht wird, eine Reduktion der Bauteildichte. Besteht die Restporosität zusätzlich aus Gaseinschlüssen, wird die Genauigkeit bei der Dichtebestimmung im Auftriebsverfahren, aufgrund der durch die Gaseinschlüsse verursachten Auftriebskraft im Bauteil, negativ beeinflusst. Unter Berücksichtigung der erläuterten Einflüsse auf die gemessenen absoluten Bauteildichten, kann abgeschätzt werden, dass die gemessenen absoluten Dichten in Abbildung 6-1 mit den relativen Dichten im Bereich von 99,5 % vergleichbar sind.

Wie in Abbildung 5-7 dargestellt, wurden Bauteilproben mit unterschiedlichen Breiten von 10 bis 30 mm aufgebaut, woraus jeweils die Zugproben erodiert wurden, die wiederum hinsichtlich ihrer absoluten Dichte mittels der Auftriebsmethode bestimmt wurden. In Abbildung 6-2 sind die gemessenen Dichtewerte der Zugproben aus den unterschiedlichen Bauteilprobenbreiten zusammengefasst.

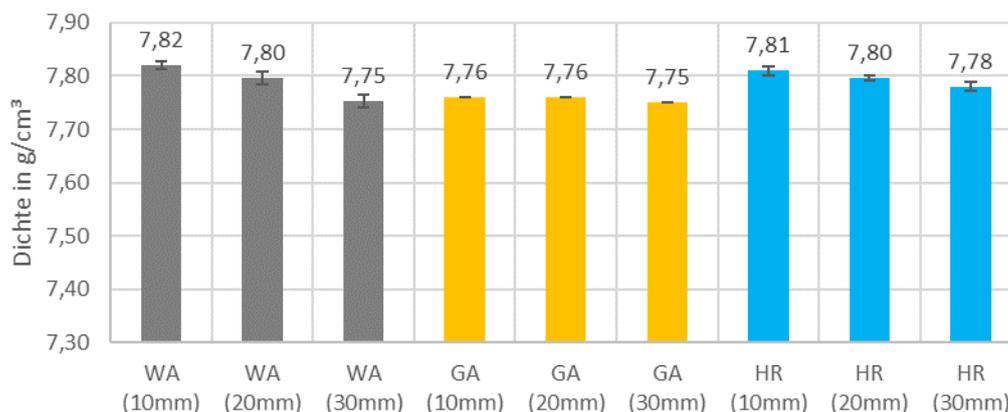


Abbildung 6-2: Absolute Dichte von Zugproben aus unterschiedlichen Bauteilprobenbreiten

Aus den Dichtemessungen ist zu erkennen, dass mit steigender Bauteilbreite die absolute Dichte abnimmt, insbesondere bei WA- und HR-Proben. Die höchsten absoluten Dichten werden in allen Fällen bei einer Bauteilbreite von 10 mm erreicht. Bei WA-Eisenpulver ist die Abnahme der absoluten Dichte von einer Bauteilbreite von 10 mm bis 30 mm im Vergleich zu HR- und GA-Pulver am stärksten ausgeprägt.

Unter der Annahme, dass die gemessene absolute Dichte von $7,82 \text{ g/cm}^3$ einer relativen Dichte von 100 % entspricht, nimmt die relative Dichte der WA-Proben um 0,9 % auf 99,1 % ab, wenn die Bauteilbreite von 10 mm auf 30 mm erhöht wird. Unter den gleichen Annahmen verringert sich die relative Dichte bei HR-Proben um 0,39 % auf 99,61 % aufgrund der größeren Bauteilbreiten. Die absoluten Dichtewerte der GA-Proben ändern sich über die Bauteilbreite hinweg kaum. Es konnte lediglich ein leichter Rückgang von $7,76$ auf $7,75 \text{ g/cm}^3$ festgestellt werden.

Neben den Zugproben mit möglichst hohen Dichten erfolgte die Dichtebestimmung auch an porösen Zugproben. Dafür wurde eine 20 mm breite Bauteilprobe aus jeder Eisenpulversorte mit angepassten Prozessparametern (siehe Tabelle 5-1) erzeugt. Aus den Bauteilproben mit erhöhter Porosität wurden analog zu den dichten Bauteilproben ebenfalls Zugproben für weitere Untersuchungen vorbereitet. Damit wird eine gezielte Untersuchung des Einflusses der Porosität auf die mechanischen Eigenschaften ermöglicht.

Die absolute Dichte der porösen Zugproben wurde ebenfalls mit der Auftriebsmethode bestimmt. In Abbildung 6-3 sind die Ergebnisse der absoluten Dichten von porösen und dichten Zugproben gegenübergestellt.

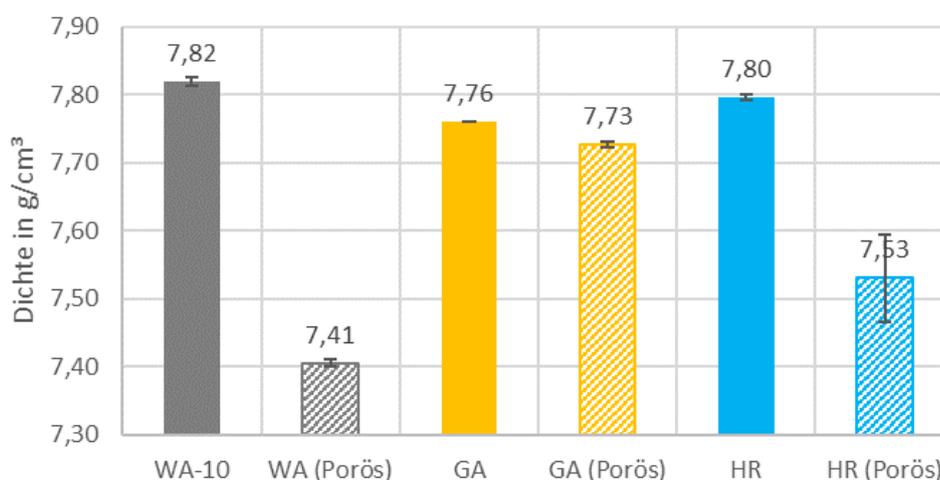


Abbildung 6-3: Absolute Dichte von dichten und porösen Zugproben

Die Dichte der Zugproben konnte durch gezielte Prozessparameteranpassung reduziert werden. Dabei bildet sich die Porosität zwischen den Zugproben aus den jeweiligen Pulversorten unterschiedlich aus und beeinflusst die resultierende Dichte. In Tabelle 6-1 werden die Porosität der Zylinderproben aus der Parameterstudie und die erzeugten Zugproben aus den 20 mm breiten Bauteilproben miteinander verglichen.

	Porosität [%] an Zylinderproben aus Parameterstudie	Porosität [%] an Zugproben aus 20 mm breiten Bauteilprobe
GA (Porös)	0,98	0,55
WA (Porös)	2,98	5,37
HR (Porös)	9,83	4,19

Tabelle 6-1: Porositätsunterschied zwischen Zylinderproben aus Parameterstudie und der Zugproben aus Bauteilproben

Obwohl die Prozessparameter für den Aufbau sowohl der Zylinderproben als auch der Bauteilproben identisch waren, stellten sich geringfügige Unterschiede in Bezug auf die Porosität ein. Die Zylinderproben weisen im Vergleich zu den 20 mm breiten Bauteilproben eine erheblich kleinere Größe auf. Diese Größenunterschiede können dazu führen, dass sich die Prozessbedingungen während des PBF-LB/M-Prozess ungleich verhalten. Insbesondere im instabilen Prozessfenster können schon geringere Veränderungen der Prozessbedingungen zu größeren Abweichungen im Endergebnis führen.

Bei GA- und HR-Proben nimmt die Porosität bei gleichen Prozessparametern von den kleineren Zylinderproben zu den größeren 20 mm breiten Bauteilproben ab. Die abnehmende Porosität liegt im Bereich zwischen dem Faktor 1,7 und 2,3. Im Gegensatz dazu erhöht sich bei WA-Pulver die Porosität um den Faktor 1,8, wenn von den Zylinderproben auf Bauteilproben übergegangen wird. Bei der Verarbeitung von größeren Bauteilen nimmt der Einfluss auf die Porosität bei WA-Pulver im Vergleich zu den beiden anderen Pulversorten stärker zu. Ein möglicher Grund kann in den geringeren Fließeigenschaften des WA-Pulvers liegen, welches zu geringeren Schichtdichten nach dem Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess führt.

Die Anpassungen der Prozessparameter zur gezielten Erhöhung der Porosität während der Verarbeitung von GA-Eisenpulver, hat sich als unwirksam erwiesen. Dies lag daran, dass im betrachteten Prozessfenster im Rahmen der Parameterstudie ein ausreichender Energieeintrag für das GA-Pulver vorlag. Mit einer Porosität von 0,55 % ist davon auszugehen, dass die Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften vernachlässigbar gering sind. Im Allgemeinen ist im PBF-LB/M-Prozess eine Restporosität von $< 0,50$ % nahezu unvermeidlich, sodass bei einer derartigen geringen Porosität auch von dichten Bauteilen gesprochen werden kann.

Bei den WA- und HR-Zugproben hingegen wurde eine nennenswerte Erhöhung der Porosität durch Prozessanpassungen erreicht, die eine Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften ermöglicht. Während bei den untersuchten Zylinderproben größere Unterschiede in der Porosität festgestellt wurden, waren die Unterschiede zwischen WA- und HR-Zugproben deutlich geringer (siehe Tabelle 6-1).

6.2 Chemische Eigenschaften

Die chemische Zusammensetzung der untersuchten Eisenpulversorten beeinflussen die Verarbeitungseigenschaften im PBF-LB/M-Prozess. Daher wurden neben den physikalischen Eigenschaften die chemische Zusammensetzung der Eisenpulversorten mit den Methoden aus Kapitel 3.3.11 bestimmt. Damit konnten in Kapitel 5 potenzielle Auswirkungen verschiedener chemischer Zusammensetzungen des Pulvers auf die Verarbeitungseigenschaften im PBF-LB/M-Prozess berücksichtigt und entsprechend interpretiert werden. Auch die mechanischen Eigenschaften sind nach der Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess und der anschließenden Wärmebehandlung von der chemischen Zusammensetzung abhängig. Deshalb wurden ana-

log zu den betrachteten Eisenpulversorten die Zugproben hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung bestimmt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 6-2 zusammengeführt und im Vergleich zu den chemischen Analysen der verwendeten Eisenpulversorten dargestellt.

Element	Al	As	B	C	Ca	Co	Cr	Cu
GA Pulver [wt.%]	0,048	0,002	0,0004	0,06	0,001	0,0044	0,105	0,023
GA Probe [wt.%]	0,009	0,002	0,0004	0,04	0,001	0,0063	0,104	0,06
HR Pulver [wt.%]	0,004	0,001	0,0004	0,0007	0,01	0,0023	0,004	0,005
HR Probe [wt.%]	0,004	0,001	0,0004	0,004	0,002	0,0021	0,002	0,042
WA Pulver [wt.%]	0,001	0,001	0,0004	0,001	0,002	0,035	0,046	0,019
WA Probe [wt.%]	0,002	0,001	0,0004	0,003	0,001	0,036	0,05	0,092
Element	Mg	Mn	Mo	N	Nb	Ni	O	P
GA Pulver [wt.%]	0,0005	0,88	0,0142	0,0046	0,037	0,045	0,11	0,021
GA Probe [wt.%]	0,0003	0,78	0,015	0,0047	0,038	0,046	0,10	0,023
HR Pulver [wt.%]	0,0017	0,25	0,0005	0,001	0,0005	0,019	0,101	0,002
HR Probe [wt.%]	0,0004	0,23	0,0005	0,0024	0,0005	0,017	0,13	0,002
WA Pulver [wt.%]	0,0004	0,19	0,004	0,0007	0,0005	0,062	0,17	0,008
WA Probe [wt.%]	0,0003	0,17	0,0044	0,0021	0,0005	0,064	0,18	0,008
Element	Pb	S	Si	Sn	Ti	V	Zn	Fe (Rest)
GA Pulver [wt.%]	0,002	0,002	0,41	0,002	0,0044	0,0023	0,006	98,215
GA Probe [wt.%]	0,002	0,002	0,38	0,002	0,0033	0,0033	0,013	98,365
HR Pulver [wt.%]	0,002	0,003	0,014	0,002	0,0021	0,0005	0,002	99,571
HR Probe [wt.%]	0,002	0,001	0,004	0,002	0,0008	0,0005	0,012	99,537
WA Pulver [wt.%]	0,002	0,006	0,017	0,002	0,0005	0,0038	0,002	99,427
WA Probe [wt.%]	0,002	0,006	0,007	0,002	0,0005	0,0038	0,022	99,342

Tabelle 6-2: Unterschied der chemischen Zusammensetzung zwischen Pulver vor der Verarbeitung und nach dem PBF-LB/M-Prozess

Die Gegenüberstellung von Eisenpulver und Zugproben in Tabelle 6-2 zeigt, dass sich die chemische Analyse der Eisenpulversorten durch den PBF-LB/M-Prozess und die Probenpräparation nicht signifikant verändert hat. Bei vereinzelt Elementen sind geringere Unterschiede festgestellt worden, auf die im Folgenden eingegangen wird.

In Tabelle 6-2 sind die Kupfer- und Zinngehalte durch die Weiterverarbeitung des Eisenpulvers zu den fertigen Zugproben angestiegen. Dieser Anstieg ist auf den Erodierprozess möglicherweise zurückzuführen, bei dem eine Kupfer-Zinn-Legierung als Erodierdrahtmaterial verwendet wurde. Während des Erodierprozesses konnten geringe Mengen des Erodierdrahtmaterials in die Zugproben diffundieren, was zu einer Erhöhung des Kupfer- und Zinngehalts in den Zugproben führte. Des Weiteren ist ein Abbrand von sauerstoffaffinen Legierungselementen, wie Mangan, Silizium und Kohlenstoff während des PBF-LB/M-Prozesses zu beobachten. Trotz der Inertisierung der Baukammer kann die Atmosphäre geringste Spurengehalte an Sauerstoff aufweisen [182]. Zusätzlich erhöht die Restfeuchte des Eisenpulvers die Sauerstoffkonzentration der Atmosphäre in der Baukammer. Damit wird ein Abbrand von sauerstoffaffinen Legierungselementen weiter begünstigt.

6.3 Mikrostruktur und Gefüge

Aus den Zugproben der jeweiligen Pulversorten wurden nach dem Zugversuch Schliffproben aus dem Bruchbereich und aus unverformten Bereichen erstellt, die im Anschluss mittels eines Lichtmikroskops (siehe Kapitel 3.3.9) untersucht wurden. Die Schliffprobenoberflächen wurden zur Bestimmung der Gefügekorngrößen zusätzlich angeätzt. Neben den unbehandelten Zugproben wurden auch wärmebehandelte Zugproben (600 °C und 940 °C) lichtmikroskopisch analysiert.

Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 zeigen die lichtmikroskopischen Aufnahmen von HR- und WA-Zugproben im Schliff. Aufgrund der nahezu identischen chemischen Zusammensetzung sind keine signifikanten Unterschiede im Gefüge zwischen HR- und WA-Pulver zu erkennen. In beiden Fällen hat sich ein ferritisches Gefüge ausgebildet. Es konnte keine Veränderung in Bezug auf die Phasenausbildung im Gefüge zwischen den wärmebehandelten und unbehandelten Zugproben festgestellt werden. Das Gefüge der HR- und WA-Zugproben war nach der Wärmebehandlung ebenfalls ferritisch. Aufgrund der signifikant niedrigen Kohlenstoffgehalte (unterhalb von 0,02 wt.%) bei HR- und WA-Zugproben ist es selbst bei der schnellen Abkühlgeschwindigkeit während des PBF-LB/M-Prozesses nicht möglich, eine andere kohlenstoffbasierte Phase im Gefüge zu bilden. Daher bleibt das Gefüge von HR- und WA-Zugproben hinsichtlich der Phasen auch nach der Wärmebehandlung unverändert. Es sind vereinzelt Poren in den Schliffbildern in Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 zu erkennen. Charakteristische Schweißbahnen, die durch den schichtweisen Aufbau im PBF-LB/M-Prozess eingepreßt werden, wurden bei HR- und WA-Eisenproben nicht identifiziert.

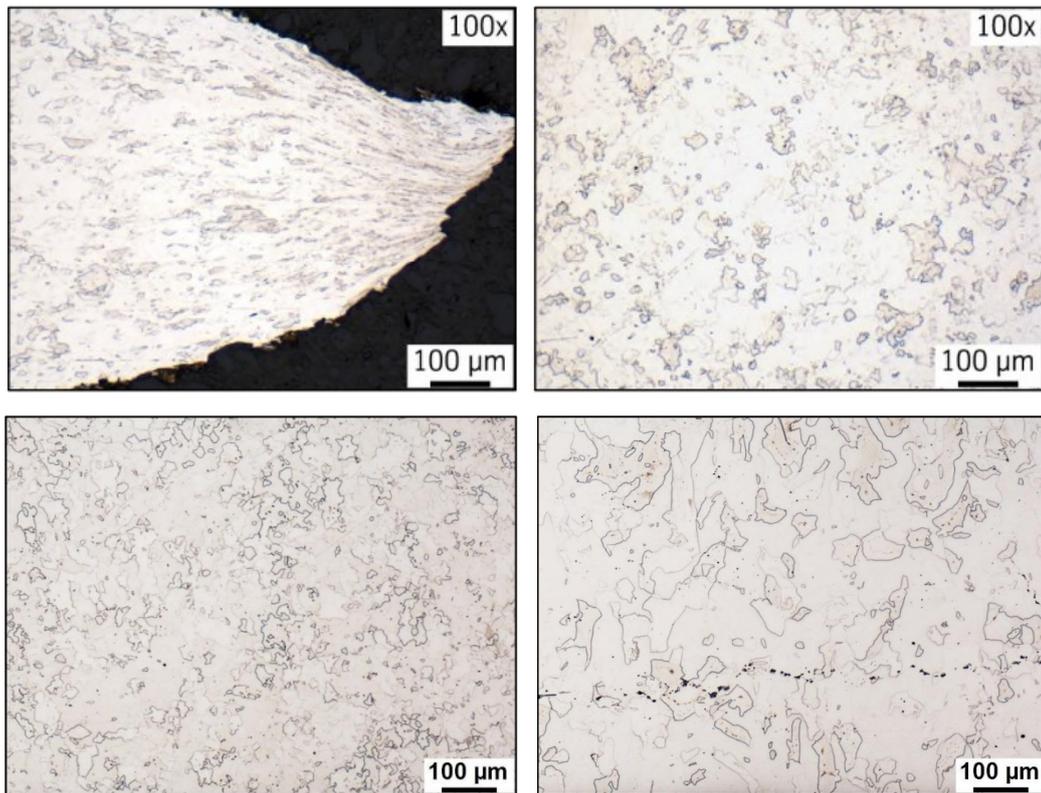


Abbildung 6-4: Lichtmikroskopische Aufnahmen von gezogenen HR-Zugproben

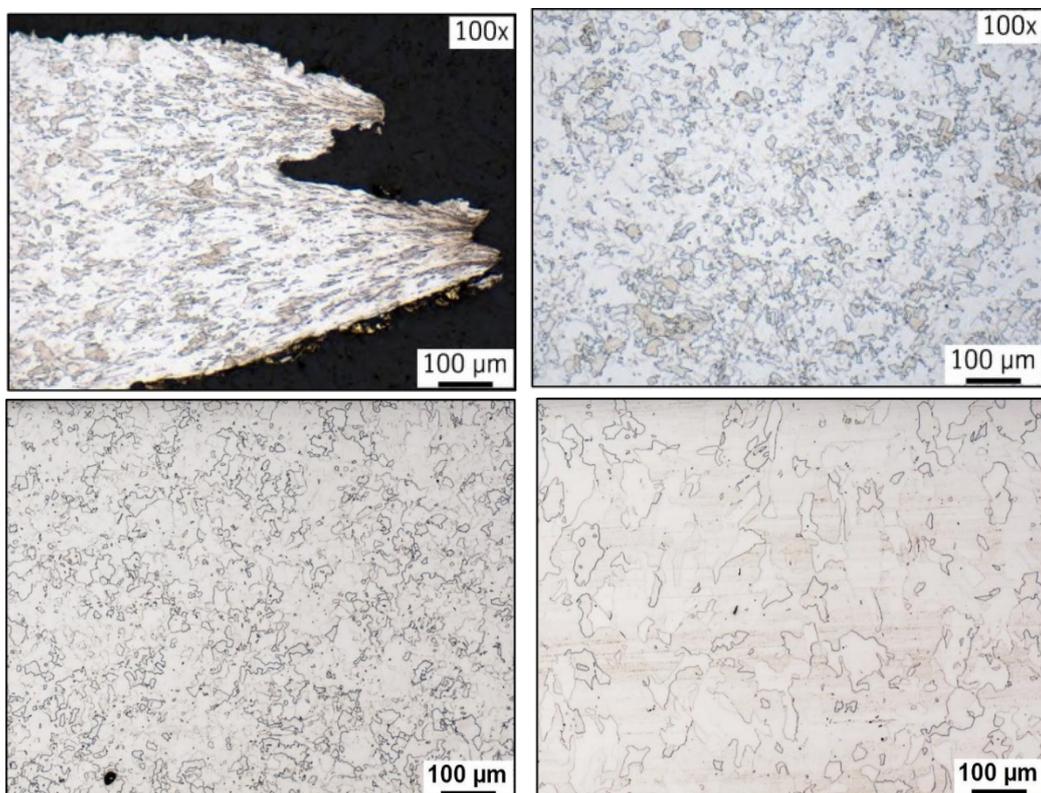


Abbildung 6-5: Lichtmikroskopische Aufnahmen von gezogenen WA-Zugproben

Trotz der geringfügigen Unterschiede in der chemischen Zusammensetzung zwischen den GA-Proben und den HR- und WA-Proben können selbst geringe Legierungsgehalte signifikante Auswirkungen auf die Gefügeausbildung haben. Bei den GA-Proben ist aufgrund des Kohlenstoffgehalts von über 0,02 wt.% zu erwarten, dass sich neben Ferrit auch festigkeitssteigernde Phasen im Gefüge, wie beispielsweise Martensit, Bainit oder Perlit, ausbilden. In Abbildung 6-6 ist ein deutlicher Unterschied in der Gefügeausbildung zwischen den GA-Proben und den beiden anderen Proben aufgrund der hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten im PBF-LB/M-Prozess und des erhöhten Kohlenstoffgehalts zu erkennen.

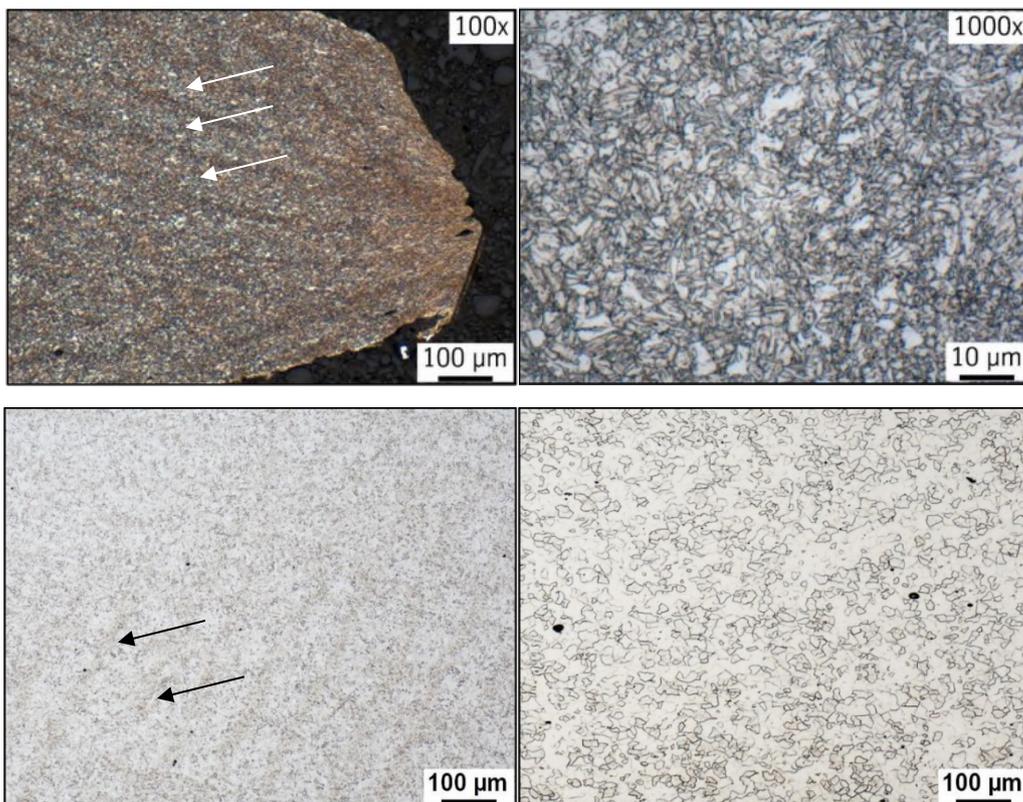


Abbildung 6-6: Lichtmikroskopische Aufnahmen von gezogenen GA-Zugproben

Das Gefüge der GA-Proben in Abbildung 6-6 zeigt eine äußerst feine Struktur, die es erschwert, die Korngrößen zu bestimmen. In Abbildung 6-6 ist ein bainitisches Gefüge in einer nicht geglühten Zugprobe der GA-Proben zu erkennen. Bainit ist ein Zwischengefüge, das sich während der Umwandlung von Austenit in einem Temperaturbereich zwischen Perlit und Martensit bildet [139].

Die Wärmebehandlung bei 600 °C bewirkt im Vergleich zur Behandlung bei 940 °C eine geringfügige Veränderung des Gefüges. Durch die Wärmebehandlung im niedrigen Temperaturbereich von 600 °C entsteht ein Gefüge, das aus Ferrit und Bainit besteht. Dabei diffundiert der Kohlenstoff aus dem Inneren der Ferritnadeln zu den Korngrenzen und bewirkt eine geringere Beeinträchtigung der mechanischen Eigenschaften [148].

Bei einer Wärmebehandlung von 940 °C wird das ursprüngliche bainitische Gefüge vollständig in Austenit umgewandelt. Durch eine langsame Abkühlung unter günstigen Diffusionsbedingungen entsteht weicher Ferrit, der in Abbildung 6-6 zu erkennen ist. Die Bruchflächen der unbehandelten GA-Zugproben zeigen im Vergleich zu den duktilen Bruchbildern der HR- und WA-Zugproben ein sprödes Erscheinungsbild. Dies ist auf das härtere bainitische Gefüge der GA-Proben zurückzuführen. Bei HR- und WA-Zugproben konnte ein verformungsreicher Bruch festgestellt werden, der auf eine geringere Festigkeit hinweist. Zusätzlich sind in Abbildung 6-6 der GA-Proben die charakteristischen Schweißbahnen zu erkennen, die durch den schichtweisen Aufbau im PBF-LB/M-Prozess entstehen. Diese Bahnen sind durch dunklere Linien gekennzeichnet. Dabei entsprechen die Abstände zwischen den Linien ungefähr der eingestellten Schraffur im PBF-LB/M-Prozess.

Ergänzend zur Phasenbestimmung wurde die erkennbare Korngröße lichtmikroskopisch nach DIN EN ISO 643 [183] bestimmt. Im Zuge der Ätzung der vorliegenden Schliiffproben werden die Korngrenzen sichtbar, was es ermöglicht, die Korngrößen mittels eines Lichtmikroskops zu charakterisieren. Durch die Anwendung von Bildauswertungsmethoden wird die Anzahl der Körner in einer definierten Fläche gezählt, um eine Kennzahl für die Korngröße G zu bestimmen. Je größer die Korngrößenkennzahl, desto kleiner ist die mittlere Korngröße der untersuchten Schliiffproben. Die Ergebnisse aus der Korngrößenbestimmung sind in Tabelle 6-3 dargestellt. Es ist ersichtlich, dass die unbehandelten Zugproben die geringsten Korngrößen mit einem G -Wert von > 8 aufweisen. Mit zunehmender Wärmebehandlungstemperatur erhöhte sich die Korngröße bei allen Probensorten.

	Korngrößenkennzahl G	Gefüge
HR	9	Ferrit
HR 600°C	7 - 8	Ferrit
HR 940°C	5 - 6	Ferrit
WA	8 - 9	Ferrit
WA 600°C	8	Ferrit
WA 940°C	5 - 6	Ferrit
GA	>12	Bainit
GA 600°C	12	Bainitischer Ferrit und Ferrit
GA 940°C	8	Ferrit

Tabelle 6-3: Korngrößenkennzahlen von unbehandelten und wärmebehandelten GA-, HR- und WA-Zugproben

Die Bestimmung der Korngröße der unbehandelten GA-Proben war aufgrund ihrer äußerst feinen Gefügestruktur nicht möglich. Nach der Wärmebehandlung bei 600 °C war die Korngrößenbestimmung dagegen möglich, sodass eine Korngrößenkennzahl von 12 ermittelt werden konnte. Daraus lässt sich ableiten, dass die

Korngröße der unbehandelten Probe oberhalb der Korngrößenkennzahl von 12 liegen müsste.

Generell kann festgehalten werden, dass die GA-Proben feinere Kornstrukturen während des PBF-LB/M-Prozesses ausbilden. Bei identischer Wärmebehandlung zeigen die Korngrößen der wärmebehandelten WA- und HR-Proben deutlich größere Werte im Vergleich zu den GA-Proben. Die geringere Korngröße von GA-Proben ist auf den höheren Legierungsgehalt zurückzuführen, der zur Kornfeinung beiträgt. Darüber hinaus beeinflusst ein geringerer Energieeintrag, der bei der Verarbeitung von GA-Pulver eingestellt wurde, das Temperaturniveau der erzeugten Schmelze, was sich auf die Keimbildung und das Kornwachstum auswirkt.

6.4 Mechanische Eigenschaften

Im folgenden Abschnitt werden die mechanischen Eigenschaften der im PBF-LB/M-Prozess erzeugten Proben aus den drei Eisenpulversorgen ausführlich beleuchtet. Dabei werden die mechanischen Eigenschaften im Wesentlichen von den zuvor beschriebenen Eigenschaften, wie der Dichte, der chemischen Zusammensetzung und der Gefügeausbildung beeinflusst.

Zur Bestimmung der lokalen mechanischen Eigenschaften wurden nach dem Zugversuch Härtemessungen nach Vickers an unbehandelten Zugproben durchgeführt. Dabei wurde die Vickershärte gemäß DIN EN ISO 6507-1 (siehe Kapitel 3.3.8) an gezogenen Zugschliffproben in Zugrichtung bestimmt. Pro Schliffprobe wurden insgesamt 25 Härtemesspunkte, beginnend von der Bruchfläche bis zur Einspannung der Zugprobe in einem Abstand von 1 mm, gesetzt. Somit kann ein Härteverlauf ausgehend vom Bruch in Zugrichtung dargestellt werden. Die Härteverläufe von unbehandelten HR-, WA- und GA-Zugproben nach den Zugversuchen sind in Abbildung 6-7 dargestellt.

Die Härtewerte der HR- und WA-Proben liegen in einem ähnlichen Härtebereich von etwa 150 HV1. Es fällt auf, dass bei beiden Proben die Härtewerte zum Bruchbereich hin ansteigen und kurz vor dem Bruch einen maximalen Vickershärtewert von etwa 180 HV1 erreichen. Der beobachtete Härteanstieg bzw. die Verfestigung des Materials setzt etwa 5 mm von der Bruchfläche entfernt ein. Die Verfestigung im Einschnürungsbereich entsteht durch die hohe plastische Verformung des weichen HR- und WA-Materials. Mit zunehmender plastischer Verformung werden vermehrt Versetzungen im Kristallgitter gebildet, was zu einer erhöhten Verfestigung führt.

Die Härte und der Härteverlauf von unbehandelten GA-Zugproben unterscheiden sich im Vergleich zu unbehandelten HR- und WA-Proben deutlich. Der Härtewert hat sich nahezu verdoppelt und im Härteverlauf ist kaum ein Verfestigungsverhalten im Einschnürungsbereich festzustellen. Aufgrund des spröden Materialverhaltens von GA-Zugproben fällt der Anteil an plastischer Verformung sehr gering aus.

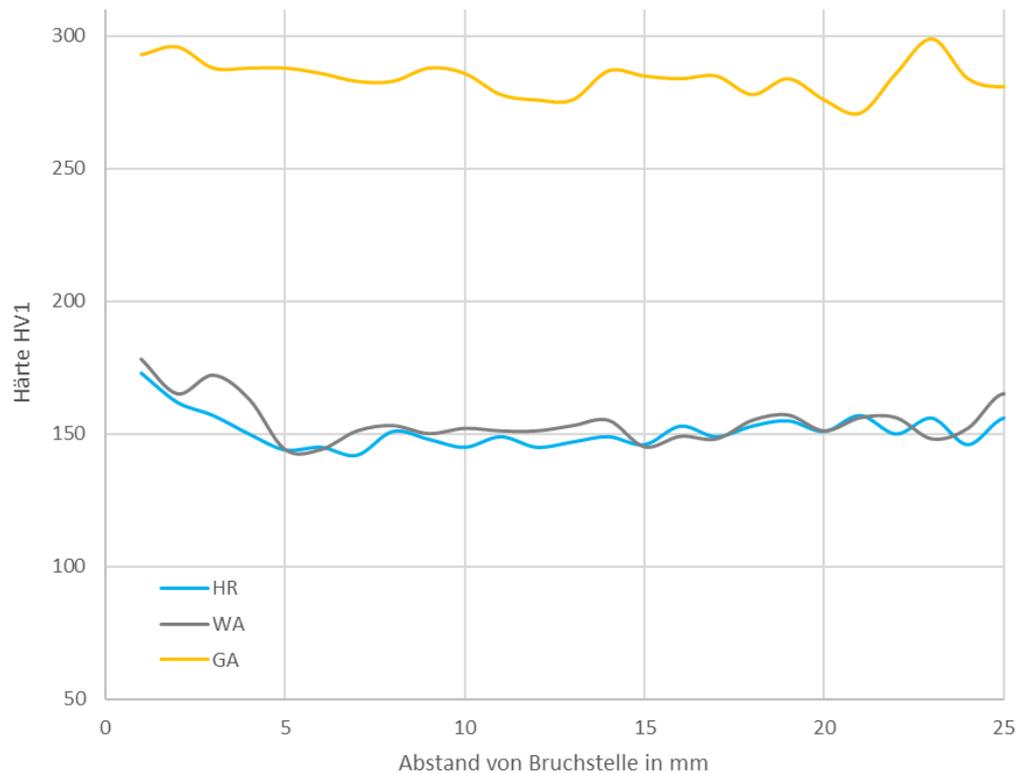


Abbildung 6-7: Härteverlauf von gezogenen, unbehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben

Neben der Härtebestimmung wurden die Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung mit Hilfe von quasistatischen Zugversuchen an miniaturisierten Flachzugproben bestimmt (siehe Kapitel 3.3.7). Aufgrund der begrenzten Menge an HR-Eisenpulver, die im Labormaßstab erzeugt wurden, war es nicht möglich, Norm-Zugversuche gemäß DIN EN ISO 6892-1 [143] durchzuführen. Daher wurden die mechanischen Eigenschaften an miniaturisierten Flachzugproben bestimmt. Die Ergebnisse aus den Zugversuchen sind in Abbildung 6-8 zusammengefasst.

Die aus den miniaturisierten Zugversuchen in Abbildung 6-8 ermittelten mechanischen Kennwerte sind hinsichtlich der Festigkeit mit den Ergebnissen der Härtemessung vergleichbar. Die GA-Zugproben weisen im Zugversuch eine nahezu doppelt so hohe mittlere Zugfestigkeit R_m von 849 N/mm^2 im Vergleich zu den WA-Zugproben mit 430 N/mm^2 und den HR-Zugproben mit 446 N/mm^2 auf. Die Unterschiede der Dehngrenzen $R_{p0,2}$ zwischen den Probensorten verhält sich analog zur Zugfestigkeit, jedoch auf einem geringeren Festigkeitsniveau.

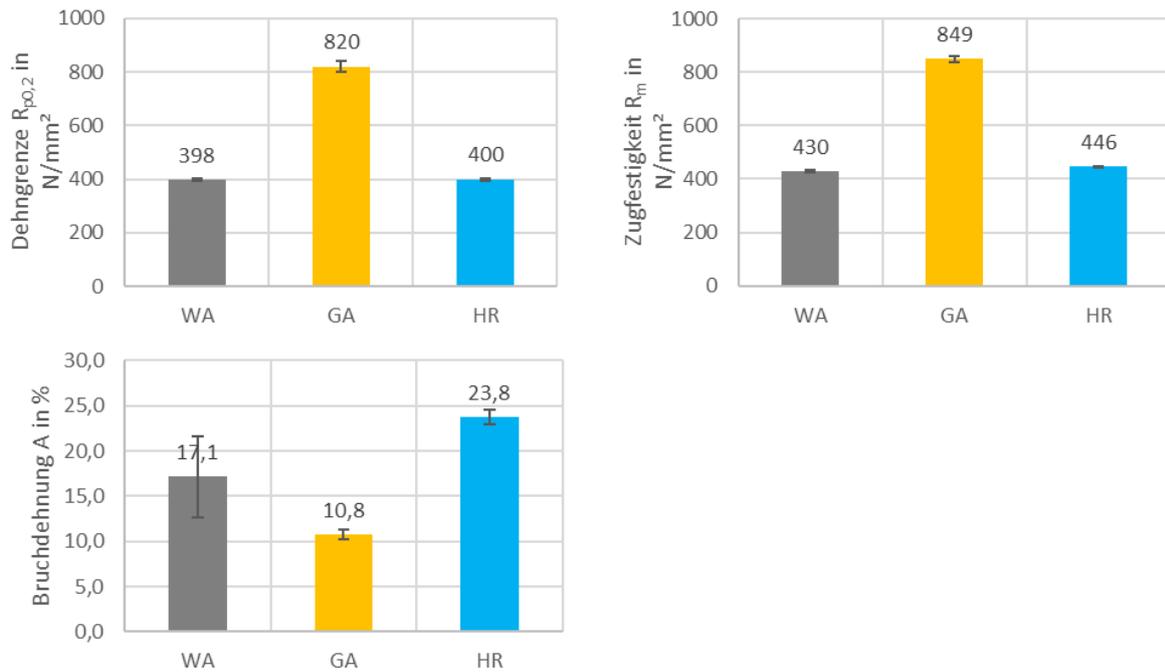


Abbildung 6-8: Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von unbehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben

Die Verformbarkeit der untersuchten Zugproben erfolgte mit der Auswertung der Bruchdehnung aus dem Zugversuch, der ebenfalls in Abbildung 6-8 dargestellt ist. Dabei ist die Bruchdehnung der GA-Zugproben mit 10,8 % deutlich niedriger als die HR-Zugproben mit 23,8 % und die WA-Zugproben mit 17,1 %. Die höhere Festigkeit und die geringere Bruchdehnung von GA-Zugproben resultierten aus dem harten Gefüge, welches sich während des PBF-LB/M-Prozesses ausbildet. Der höhere Kohlenstoffgehalt führt zur Bildung von feinkörnigem Bainit, der im Vergleich zum Ferritgefüge von WA- und HR-Zugproben härtere Gefügeeigenschaften aufweist.

Die Festigkeitsunterschiede zwischen den WA- und HR-Zugproben sind im Vergleich zu dem GA-Zugproben geringer. Die Zugfestigkeit der WA-Zugproben liegt mit 430 N/mm^2 geringfügig unter der Zugfestigkeit der HR-Zugproben mit 446 N/mm^2 . Hinsichtlich der Bruchdehnung konnte jedoch ein größerer Unterschied zwischen den beiden Proben festgestellt werden. Mit einer Bruchdehnung von 23,8 % weisen HR-Zugproben eine höhere Zähigkeit als die WA-Zugproben mit einer mittleren Bruchdehnung von 17,1 % auf. Zudem konnte eine größere Streuung der Bruchdehnung bei WA-Zugproben beobachtet werden. Bei den mikroskopischen Untersuchungen von Schliiffproben konnte bei den WA-Zugproben eine leicht erhöhte Porenhomogenität im Vergleich zu den HR-Zugproben beobachtet werden, bei vergleichbarer relativer Dichte. Mit der Porenhomogenität wird zum einen die Konzentrationen von Poren in bestimmten Bereichen als auch unregelmäßige Porenformen bezeichnet. Beide Formen können zur erhöhten Streuung und allgemein zu geringeren Bruchdehnungswerten führen.

6.4.1 Einfluss der Wärmebehandlung

In diesem Abschnitt sollen die Ergebnisse aus der mechanischen Untersuchung von wärmebehandelten Zugproben aus HR-, GA-, und WA-Pulver vorgestellt werden, um den Einfluss der Wärmebehandlung auf die Eigenschaften beurteilen zu können.

Vor den Zugversuchen wurden die miniaturisierten Zugproben in einem Kammerofen unter Inertgas-Atmosphäre (siehe Kapitel 3.2.3) wärmebehandelt. Die Wärmebehandlungsstrategie unter Berücksichtigung der vorher ermittelten Umwandlungstemperaturen wurde in Kapitel 5.3 definiert. Im Wesentlichen wird zwischen einer Wärmebehandlung von 600 °C mit einer langsamen Abkühlgeschwindigkeit und 940 °C mit erhöhter Abkühlgeschwindigkeit unterschieden.

Analog zu den Untersuchungen von unbehandelten Zugproben werden zuerst die Härteergebnisse diskutiert. In Abbildung 6-9 sind die Härtemessungsverläufe nach Vickers ausgehend vom Bruch (0 mm) bis zum Einspannungsbereich (25 mm) der Zugproben gezeigt.

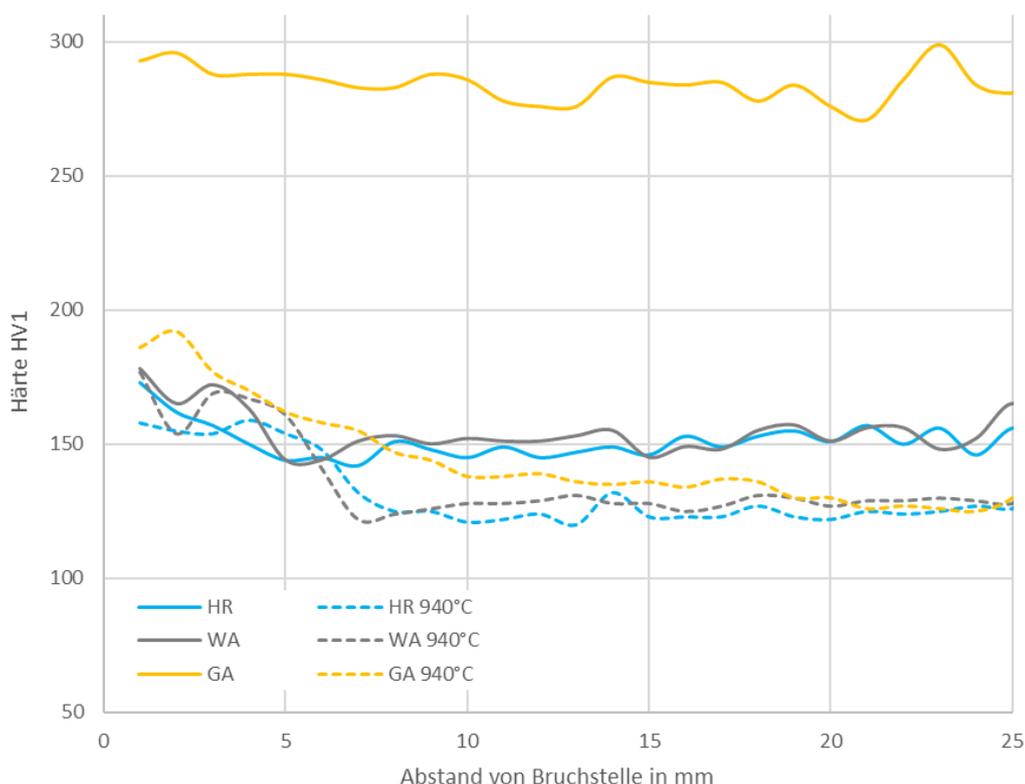


Abbildung 6-9: Härteverlauf von unbehandelten und wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben nach dem Zugversuch

Für den Vergleich zwischen unbehandelten und wärmebehandelten Zugproben sind beide Härteverläufe dargestellt. Die Härteverläufe von Zugproben, die bei 600 °C wärmebehandelt wurden, sind in Abbildung 6-9 nicht aufgeführt, da die Unterschiede zu den unbehandelten Zugproben vernachlässigbar klein sind.

Es ist zu erkennen, dass das Härteniveau bei allen Probensorten durch die Wärmebehandlung bei 940 °C abgenommen hat. Dabei unterscheiden sich die Härteverläufe von HR- und WA-Proben auch nach der Wärmebehandlung kaum, sodass die Härteeigenschaften von unbehandelten und wärmebehandelten HR- und WA-Zugproben nahezu identisch sind. Beide Zugproben erreichen im unbehandelten Zustand Härtewerte von ungefähr 150 HV1. Nach der Wärmebehandlung reduziert sich die Härte beider Zugproben auf 125 HV1. Gleichzeitig erhöht sich jedoch der Verfestigungsbereich während des Zugversuches, welches in Abbildung 6-9 zu erkennen ist. Aufgrund der erhöhten Zähigkeit durch die Wärmebehandlung steigt der Anteil an plastischer Verformung im Zugversuch an, wodurch sich der Verfestigungsbereich erhöht. Bei den härtesten GA-Zugproben ist der Einfluss der Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu HR- und WA-Zugproben am höchsten. Das bainitische Gefüge wird bei der Wärmebehandlung von 940°C vollständig in Austenit umgewandelt. Mit der anschließenden langsamen Abkühlgeschwindigkeit entsteht ein weiches Ferrit-Gefüge. Die Härte der GA-Zugproben nimmt nach der Wärmebehandlung signifikant ab und erreicht mit einem Wert von 125 HV1 ähnliche Härtewerte wie die HR- und WA-Zugproben. Jedoch ist der Verfestigungsbereich der wärmebehandelten GA-Zugproben im Vergleich zu HR- und WA-Zugproben höher. Es ist daher zu erwarten, dass die Zähigkeitseigenschaft der GA-Zugproben von allen Probensorten nach der Wärmebehandlung am höchsten ist.

In Abbildung 6-10 bis Abbildung 6-12 werden die Dehngrenzen, Zugfestigkeiten und Bruchdehnungen aus den Zugversuchen von unbehandelten und wärmebehandelten Zugproben der drei untersuchten Pulversorgen gegenübergestellt.

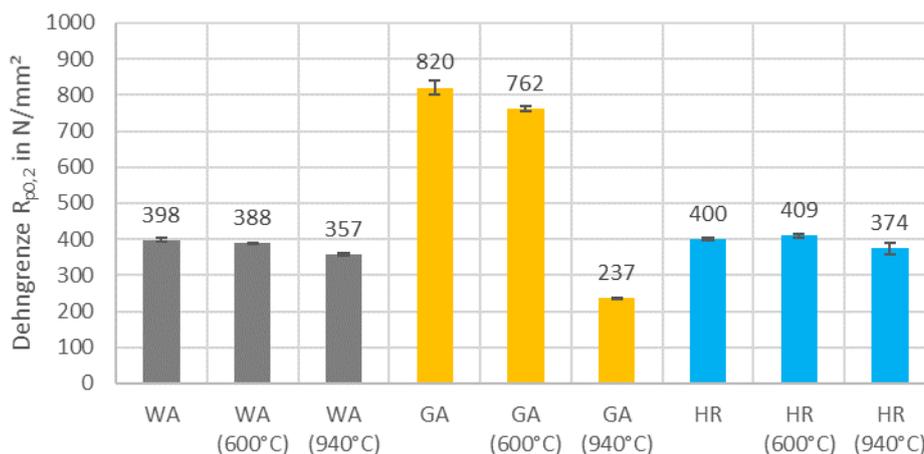


Abbildung 6-10: Dehngrenze von wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben

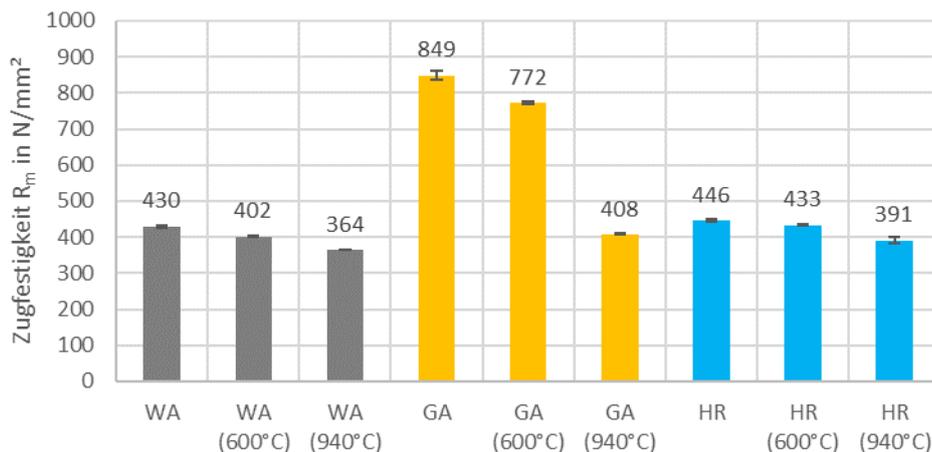


Abbildung 6-11: Zugfestigkeit von wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben

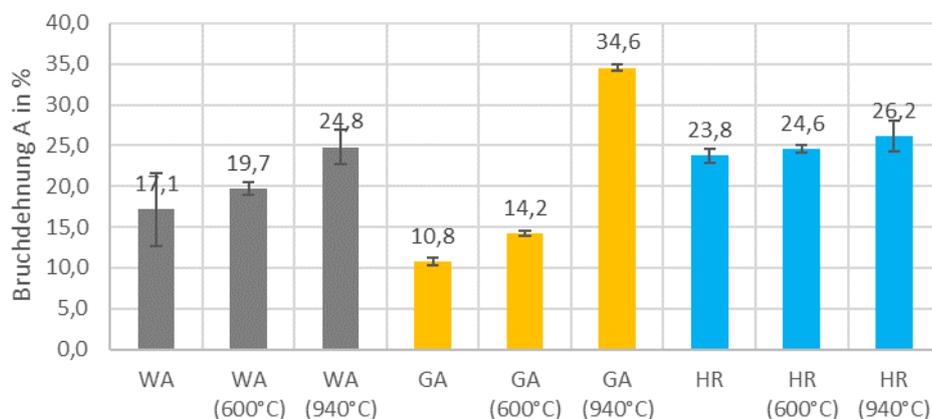


Abbildung 6-12: Bruchdehnung von wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben

Die Ergebnisse der Zugversuche von unbehandelten und wärmebehandelten Proben stimmen in erster Näherung mit den zuvor diskutierten Härteergebnissen aller Probensorten gut überein. Die Wärmebehandlung ermöglichte bei allen Zugproben eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften. Je höher die Wärmebehandlungstemperatur, desto größer der Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften. Bei allen Proben hat die Wärmebehandlung zu geringeren Festigkeitswerten und höheren Bruchdehnungen geführt. Die größten Veränderungen zwischen unbehandelten und wärmebehandelten Zugproben konnten bei GA-Zugproben festgestellt werden. Dagegen waren die Unterschiede zwischen unbehandelten und wärmebehandelten HR-Zugproben im Zugversuch am geringsten. Der Einfluss der Wärmebehandlung auf die mechanischen Kennwerte war bei WA-Zugproben im Vergleich zu HR-Zugproben etwas stärker ausgeprägt.

Unter Berücksichtigung der chemischen Analyse der drei Pulversorten ist der Anteil an Eisen in Massenprozent der HR-Proben mit 99,54 % am höchsten. Mit einem minimal niedrigen Anteil an Eisen mit 99,34 % folgen die WA-Proben. Mit 98,36% Eisenanteil besitzen die GA-Proben im Vergleich zu den HR- und WA-Proben den

höchsten Legierungsgehalt. Aufgrund des höheren Legierungsgehaltes und insbesondere dem höheren Kohlenstoffanteil bei den GA-Proben können unter bestimmten Temperaturbedingungen unterschiedliche Phasenkombinationen entstehen, die einen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften haben. Beispielsweise kann Martensit, Bainit oder auch Perlit entstehen, bei Eisenproben mit sehr hohem Reinheitsgrad an Eisen, wie es bei HR- und WA-Proben der Fall ist, können härtere Phasen oder auch Mischkristalle trotz einer sehr hohen Abkühlgeschwindigkeit nicht gebildet werden, da die Legierungsgehalte zu gering sind. Dies ist deutlich in den Gefügebildern von HR- und WA-Proben nach dem PBF-LB/M-Prozess in Abbildung 6-4 und Abbildung 6-5 deutlich zu erkennen. Trotz der hohen Abkühlgeschwindigkeit hat sich ein weiches, ferritisches Gefüge gebildet.

Die geringsten Veränderungen durch die Wärmebehandlung konnten bei den HR-Zugproben mit der höchsten Reinheit beobachtet werden. Hier wurde eine Reduzierung der Zugfestigkeit um 55 N/mm^2 und eine Erhöhung der Bruchdehnung um $2,4 \%$ gemessen. Bei den WA-Zugproben wurde nach der Wärmebehandlung eine um 66 N/mm^2 niedrigere Zugfestigkeit und eine um $7,7 \%$ höhere Bruchdehnung festgestellt. Die größte Veränderung der mechanischen Eigenschaften durch die Wärmebehandlung hat sich bei GA-Zugproben mit der geringsten Reinheit eingestellt. Hier nahm die Zugfestigkeit um 441 N/mm^3 ab und die Bruchdehnung um $23,8 \%$ zu.

Die Zugfestigkeit aller Probensorten lag nach der Wärmebehandlung bei $940 \text{ }^\circ\text{C}$ auf einem sehr ähnlichen Festigkeitsniveau zwischen 364 N/mm^3 und 408 N/mm^3 . Anders als bei der Zugfestigkeit unterscheidet sich die Bruchdehnung zwischen den GA-Zugproben und den restlichen beiden Zugproben deutlich. Die niedrigere Dehngrenze nach der Wärmebehandlung bei GA-Zugproben mit 237 N/mm^3 im Vergleich zu den Dehngrenzen von HR-Zugproben mit 374 N/mm^3 und WA-Zugproben mit 357 N/mm^3 führt dazu, dass die plastische Verformbarkeit bereits ab 237 N/mm^3 beginnt und demzufolge zu höheren Bruchdehnungen führt. Die feinere Korngrößenstruktur von GA-Proben wirkt sich zudem positiv auf die Bruchdehnung aus.

Die Härteprofile in Abbildung 6-9 zeigen das Verfestigungsverhalten von wärmebehandelten Zugproben, welches durch die plastische Verformung während der Zugbelastung im Zugversuch verursacht wird. Der Verfestigungsbereich der WA-Proben aus Abbildung 6-9, welches durch die plastische Verformung nach der Überschreitung der Elastizitätsgrenze entsteht, ist im Vergleich zu den anderen Proben am geringsten. Dagegen ist der Verfestigungsbereich bei den GA-Proben am höchsten. Diese Beobachtung des Verfestigungsverhaltens stimmt sehr gut mit den Bruchdehnungswerten aus den Zugversuchen überein. Hier ist die Bruchdehnung bei den WA-Zugproben am geringsten und bei den GA-Zugproben am höchsten.

6.4.2 Einfluss der Bauteildicke

Die bisherigen Untersuchungen der mechanischen Eigenschaften wurden an Zugproben durchgeführt, die aus 20 mm breiten Probenblöcken der jeweiligen Eisen-

pulversorte herausgetrennt worden sind. Zur Bewertung der Prozessstabilität in Abhängigkeit der Bauteilgröße wurden weitere Bauteilproben mit einer geringeren Bauteildicke von 10 mm und einer höheren Bauteildicke von 30 mm aus den drei Pulversorten mit unveränderten Prozessparametern aufgebaut (siehe Kapitel 5.2.) Mit den Zugproben aus den unterschiedlichen Bauteilgrößen können die mechanischen Eigenschaften in Abhängigkeit von der Baugröße untersucht werden.

In Abbildung 6-13, Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15 sind die Dehngrenzen und Zugfestigkeitswerte der herausgetrennten Zugproben aus den Bauteilproben mit einer Breite von 10 mm, 20 mm und 30 mm dargestellt.

Die ermittelten mechanischen Kennwerte unterschiedlicher Bauteilprobengrößen zeigen deutlich, dass bei GA-Proben die Bauteilgröße unter den vorliegenden Untersuchungsbedingungen keinen Einfluss auf die mechanischen Kennwerte ausübt. Die Prozessbedingungen in Verbindung mit dem GA-Pulver sind in dem betrachteten Versuchsrahmen damit als sehr stabil einzustufen.

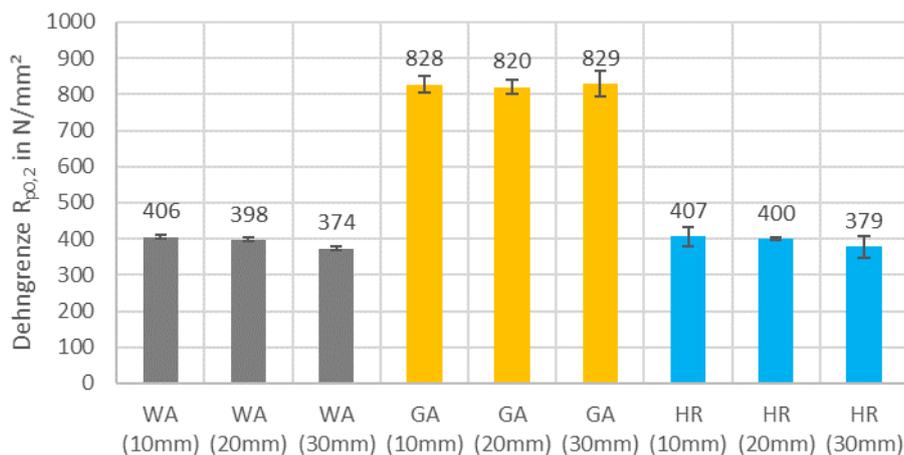


Abbildung 6-13: Dehngrenze von WA-, GA- und HR-Zugproben aus Bauteildicken von 10 bis 30mm

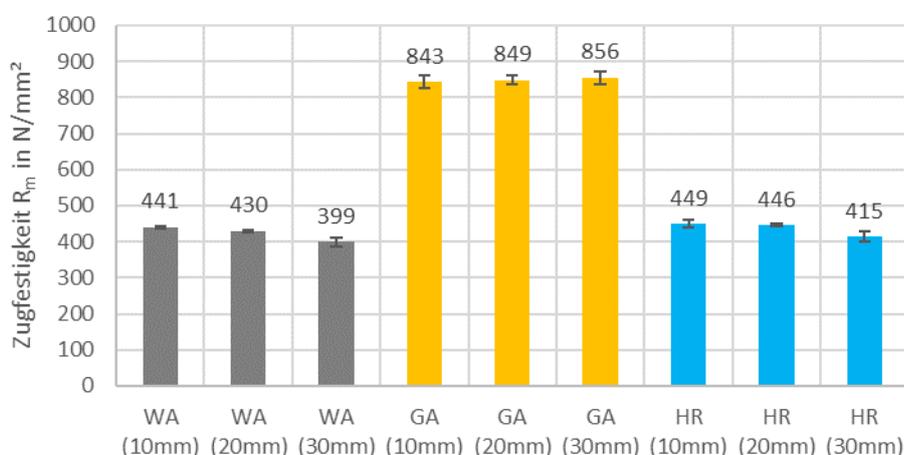


Abbildung 6-14: Zugfestigkeit von WA-, GA- und HR-Zugproben aus Bauteildicken von 10 bis 30mm

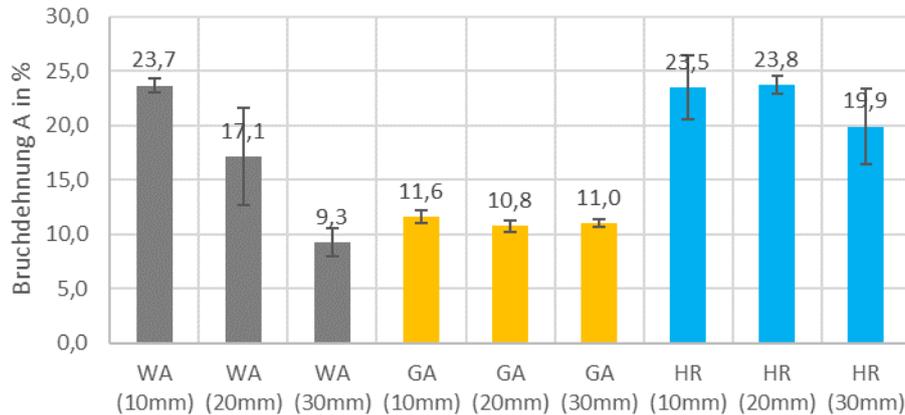


Abbildung 6-15: Bruchdehnung von WA-, GA- und HR-Zugproben aus Bauteildicken von 10 bis 30mm

Bei der Verarbeitung von HR- und WA-Pulver hängen die mechanischen Kennwerte hingegen von der Bauteilgröße ab. Mit zunehmender Bauteilgröße nimmt die Bruchdehnung, die Dehngrenze und die Zugfestigkeit von HR- und WA-Proben ab. Wobei die Abnahme der mechanischen Kennwerte von WA-Proben im Vergleich zu den HR-Proben höher ausfällt.

Die Abnahme der mechanischen Kennwerte bei HR- und WA-Proben lässt sich durch die zunehmende Porosität bei größeren Bauteilproben erklären. Dabei korrelieren die Ergebnisse der Dichtebestimmung in Abbildung 5-7 mit den mechanischen Kennwerten aus Abbildung 6-13, Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15.

Die Ergebnisse der Dichtebestimmung in Abbildung 5-7 zeigen, dass sich die Porosität bei GA-Proben über die Bauteildichte kaum verändert. Dagegen steigt die Porosität bei HR- und WA-Proben mit größeren Bauteilproben an. Im Vergleich zu den HR-Proben ist der Porositätsanstieg bei WA-Proben geringfügig höher. Dies hat zur Folge, dass auch die mechanischen Kennwerte der WA-Proben (siehe Abbildung 6-13, Abbildung 6-14 und Abbildung 6-15), bedingt durch die höhere Porosität, am stärksten abnehmen.

Obwohl die Dichte von GA-Proben auch bei größeren Bauteilproben annähernd konstant bleibt, steigen die Festigkeitswerte mit zunehmender Bauteilgröße an, während die Bruchdehnung geringfügig abnimmt. Eine mögliche Ursache dafür könnte durch den unterschiedlichen Wärmehaushalt zwischen größeren und kleineren Bauteilen begründet sein. Ein größeres bereits aufgebautes Materialvolumen kann eine größere Menge an Wärmeenergie während des PBF-LB/M-Prozesses abführen, was möglicherweise eine höhere Abkühlgeschwindigkeiten bewirkt. Diese erhöhten Abkühlgeschwindigkeiten können insbesondere bei höheren Kohlenstoffgehalten zu einer Ausbildung härterer Gefügestrukturen führen.

6.4.3 Einfluss der Porosität

Für weiterführende Untersuchungen des Einflusses der Porosität auf die mechanischen Eigenschaften wurden zusätzlich Zugproben mit gezielter höherer Porosität

erzeugt. Die Probenherstellung der Zugproben mit höherer Porosität ist in Kapitel 5.2 umfassend beschrieben. Die anschließende Bestimmung der Porosität erfolgte mit Hilfe der Auftriebsmethode (siehe Kapitel 3.3.6) direkt an den Zugproben vor dem eigentlichen Zugversuch. Die Ergebnisse aus der Porositätsbestimmung sind in Abbildung 6-3 zusammengeführt. Da bei GA-Pulver in dem betrachteten Prozessfenster keine ausreichend hohe Porosität erzeugt werden konnte, liegt der Schwerpunkt der Untersuchungen des Einflusses der Porosität auf den WA- und HR-Proben.

Die Porosität der WA- und HR-Zugproben lag in beiden Fällen auf einem ähnlichen Niveau, mit 5,37 % für WA und 4,19 % für HR. Mit den porösen Zugproben wurden die mechanischen Kennwerte, wie die Dehngrenze, die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung, analog zu den Zugversuchen mit dichten Zugproben ermittelt. Die Ergebnisse aus den Zugversuchen von porösen und dichten Zugproben sind in den folgenden Abbildung 6-16, Abbildung 6-17 und Abbildung 6-18 dargestellt.

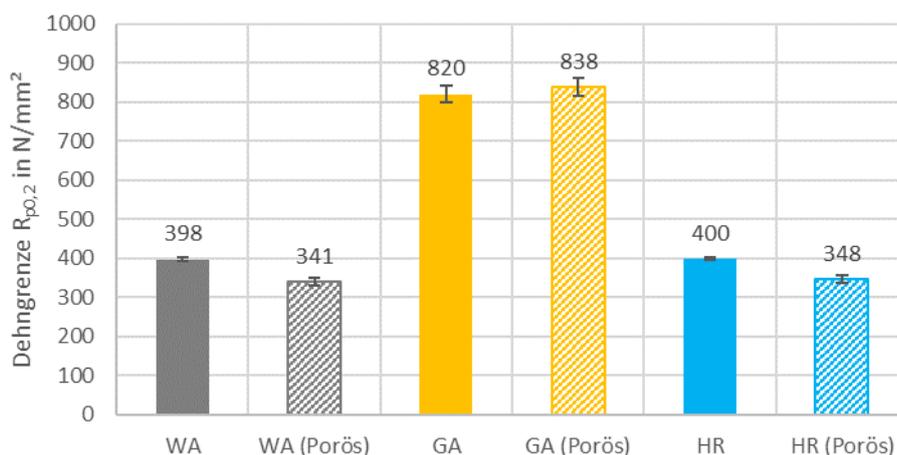


Abbildung 6-16: Dehngrenze von porösen WA-, GA- und HR-Zugproben

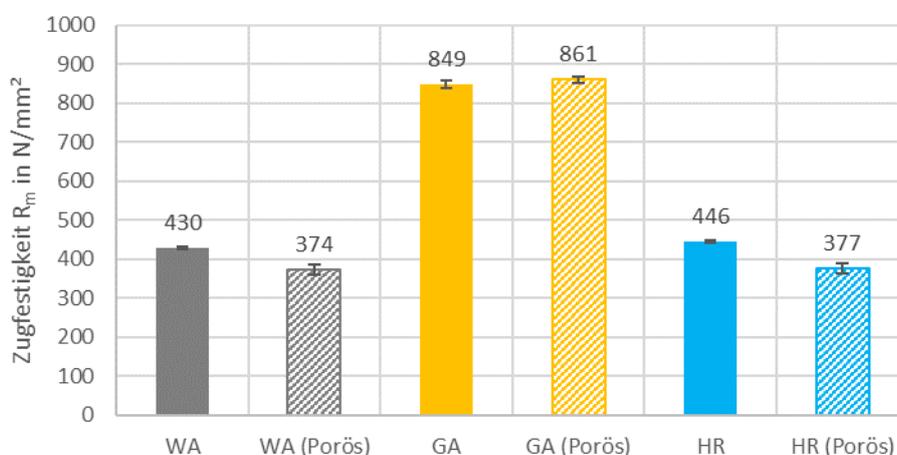


Abbildung 6-17: Zugfestigkeit von porösen WA-, GA- und HR-Zugproben

Abbildung 6-16 und Abbildung 6-17 zeigen, dass die Festigkeitskennwerte von porösen WA- und HR-Proben geringer sind als dichte Zugproben der gleichen Probensorte.

Die Zugfestigkeit der WA-Proben wurde durch die eingestellte Porosität von 5,37 % um ca. 13 % reduziert. Bei den HR-Proben wurde eine Reduktion der Zugfestigkeit um ca. 15 % festgestellt, bedingt durch die eingestellte Porosität von 4,19 %. Die Dehngrenze hat sich aufgrund der Porosität um 14 % bei WA und um 13 % bei HR verringert. Der Einfluss der eingestellten Porosität auf die Dehngrenze und die Zugfestigkeit wirkt sich bei beiden Pulversorten vergleichbar aus. Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass eine Porosität von etwa 5 % bei WA- und HR-Proben zu einer Reduktion der Dehngrenze und der Zugfestigkeit von etwa 14 % führt.

Da die eingebrachte Porosität bei dem Aufbau von GA-Zugproben zu gering ausgefallen ist, ist hier auch keine Reduktion der Festigkeitskennwerte erkennbar. Die Zugfestigkeit und Dehngrenze von den porösen GA-Proben haben sich im Vergleich zu den dichten Zugproben sogar erhöht.

Als mögliche Ursache ist der veränderte Wärmehaushalt im PBF-LB/M-Prozess aufgrund der angepassten Prozessparameter zu vermuten. Zur Herstellung der porösen GA-Zugproben wurde nur die Laserleistung von 180 W auf 140 W herabgesetzt. Daher kann davon ausgegangen werden, dass sich aufgrund der Anpassung der Laserleistung die Abkühlgeschwindigkeit während der Erstarrung des geschmolzenen Materials erhöht hat. Gleichzeitig hat sich die Temperatur der Schmelze vor der Erstarrung verringert, was zu einer Förderung feinerer Körner in der Mikrostruktur führt. In Kombination mit den vorhandenen Kohlenstoffgehalten im GA-Eisenpulver konnte ein härteres Gefüge entstehen, was zu einem Anstieg der Festigkeiten geführt hat.

In Abbildung 6-18 sind die Bruchdehnungswerte von porösen und dichten Zugproben der jeweiligen Probensorte dargestellt. Die geringere Bruchdehnung der porösen GA-Probe bestätigt die Bildung eines härteren Gefüges, die durch die Prozessanpassung möglicherweise hervorgerufen wurde.

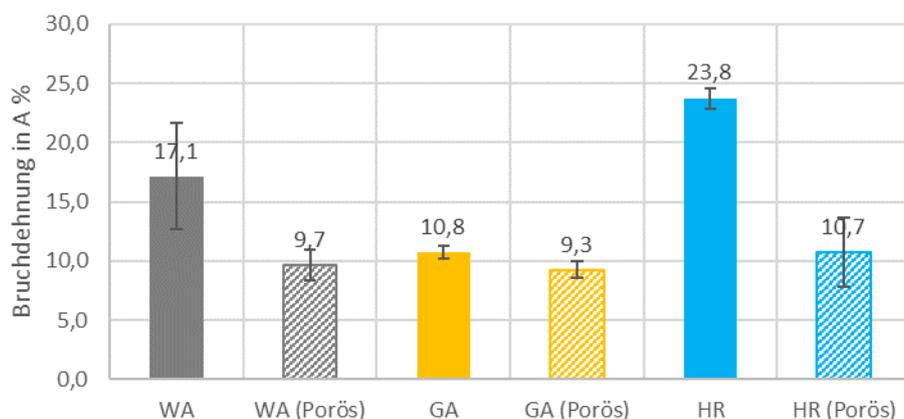


Abbildung 6-18: Bruchdehnung von porösen WA-, GA- und HR-Zugproben

Die Bruchdehnungswerte von porösen WA- und HR-Proben wurden wie erwartet aufgrund der eingebrachten Porosität in den Bauteilen deutlich reduziert. Die Bruchdehnung hat sich bei HR-Proben von 23,8 % auf 10,7 % und bei WA-Proben von 17,1 % auf 9,7 % verringert.

Im nächsten Schritt wurden die porösen Zugproben analog zu den dichten Zugproben ebenfalls bei 940 °C wärmebehandelt, um die Einflüsse der Porosität auf die mechanischen Eigenschaften nach der Wärmebehandlung untersuchen zu können. Die mechanischen Kennwerte aus den Zugversuchen von wärmebehandelten Zugproben mit erhöhter Porosität sind in Abbildung 6-19, Abbildung 6-20 und Abbildung 6-21 zusammengefasst.

Die Zugfestigkeiten und Dehngrenzen nach der Wärmebehandlung von porösen Zugproben zeigen ein ähnliches Verhalten, wie es auch bei dichten Zugproben beobachtet werden konnte.

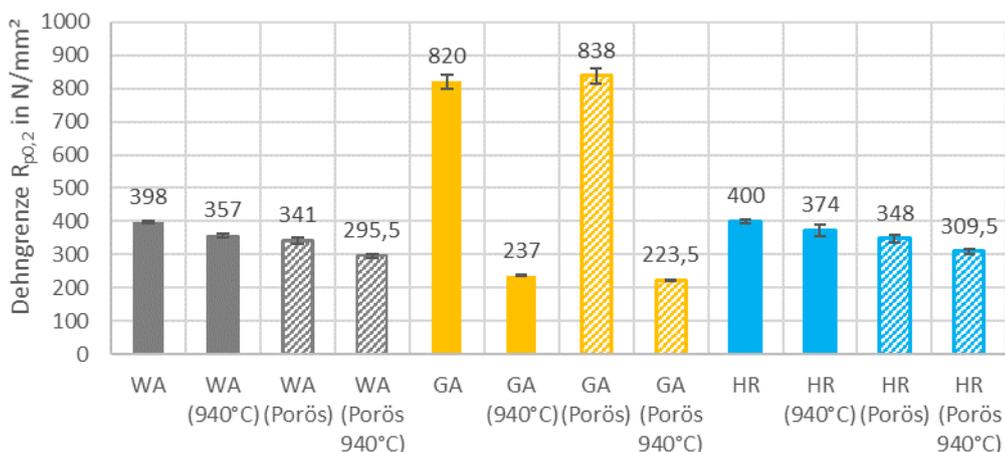


Abbildung 6-19: Dehngrenze von porösen, wärmebehandelten WA-, GA- und HR-Zugproben

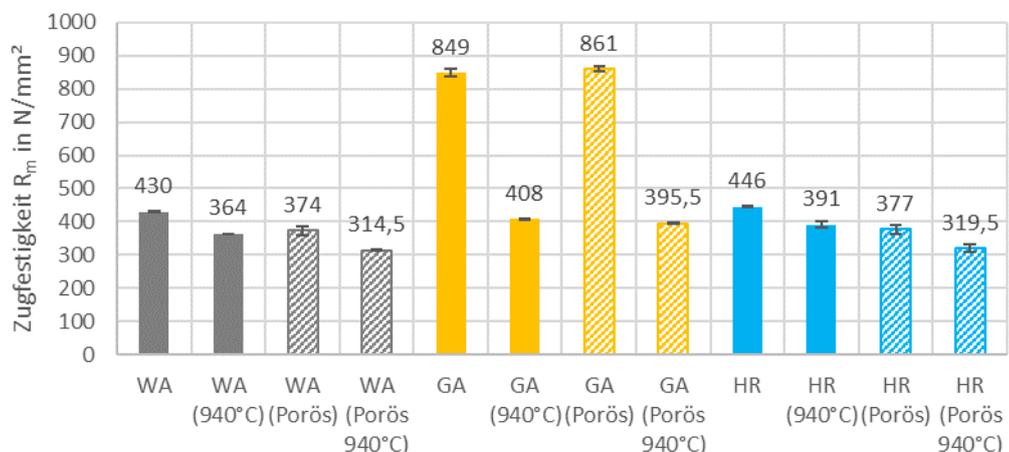


Abbildung 6-20: Zugfestigkeit von porösen, wärmebehandelten WA-, GA- und HR-Zugproben

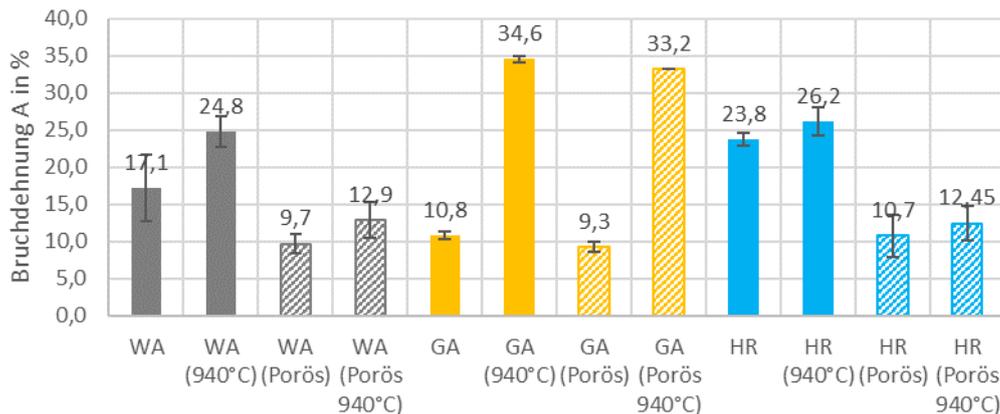


Abbildung 6-21: Bruchdehnung von porösen, wärmebehandelten WA-, GA- und HR-Zugproben

Die Wärmebehandlung führt bei allen Proben mit poröser Struktur zu einer Veränderung hin zu einem weicherem Gefüge. Die prozentuale Reduktion der Zugfestigkeit und Dehngrenze durch die Wärmebehandlung von porösen Zugproben ist vergleichbar mit der Reduktion der Festigkeitswerte bei möglichst dichten Zugproben. Eine mit der Wärmebehandlung einhergehende Verringerung der Porosität durch die Diffusionsvorgänge bei hohen Temperaturen, wie es bei pulvermetallurgischen Sinterprozessen typischerweise beobachtet wird [81], konnte daher nicht festgestellt werden. Die Sintertemperatur zur Versinterung von pulvermetallurgisch erzeugten Grünlingen liegt in der Regel über 1100 °C und ist damit deutlich höher als die in dieser Arbeit durchgeführte Wärmebehandlung bei maximal 940 °C und einer Haltedauer von etwa 1 Stunde.

Die Bruchdehnungswerte der porösen Zugproben sind erwartungsgemäß nach der Wärmebehandlung angestiegen. Jedoch sind die Bruchdehnungen von porösen HR- und WA-Zugproben nach der Wärmbehandlung unterhalb der Bruchdehnungswerten von unbehandelten, dichten WA- und HR-Zugproben. Die Bruchdehnungen und Zugfestigkeiten von GA-Zugproben mit einer geringfügig erhöhten Porosität von 0,55 % führen dazu, dass nach der Wärmebehandlung die Werte im Vergleich zu den dichten GA-Zugproben mit einer Porosität von weniger als 0,10 % minimal niedriger ausfallen. Der Einfluss der geringfügigen Porositätserhöhung auf die mechanischen Eigenschaften lässt sich erst nach der Wärmebehandlung beobachten. Eine Porositätserhöhung um ca. 0,45 % bei GA-Zugproben führte zu einer Reduktion der Zugfestigkeit um 3 % und der Bruchdehnung um 4 %.

Abschließend sind sämtliche Zugfestigkeits- und Bruchdehnungswerte der untersuchten HR- und WA-Zugproben in Abhängigkeit von der Porosität in Abbildung 6-22 zusammengefasst. Bei GA-Zugproben konnten aufgrund fehlender Messwerte ab einem Porositätsanteil von 0,55 % die Einflüsse der Porosität auf die mechanischen Eigenschaften nicht ausgewertet werden. Die einzelnen Punkte in dem Diagramm entsprechen dem Mittelwert aus vier Einzelmessungen. Zudem wurde die Porosität aus der relativen Dichtemessung berechnet und es wurden nur unbehan-

derte Zugproben in Abbildung 6-22 berücksichtigt. Die Zugfestigkeit und Bruchdehnung sind in Prozent angegeben und beziehen sich auf die höchsten gemessenen Dichten im PBF-LB/M-Prozess.

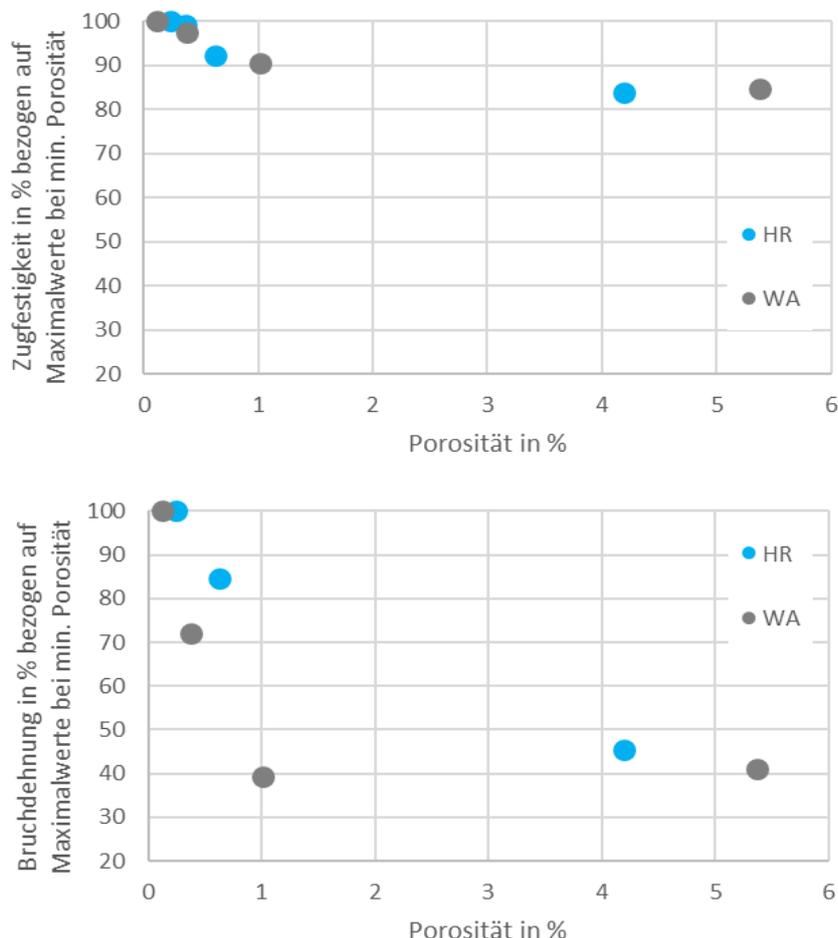


Abbildung 6-22: Einfluss der Porosität von HR- und WA-Zugproben auf die Zugfestigkeit und Bruchdehnung

Die Zugfestigkeit, aber auch die Bruchdehnung nimmt mit steigender Porosität bis 6 % überproportional ab. Besonders deutlich zeigt sich die Überproportionalität bei der Bruchdehnung. Bei einer Porosität zwischen 4 und 6 % halbiert sich die Bruchdehnung ausgehend von dem Maximalwert bei nahezu dichten Proben. Die Zugfestigkeit dagegen verliert bei gleicher Porosität nur 20 % zum Maximalwert. Ähnliches Verhalten ist auch bei dem konventionellen Sintern bekannt, nämlich dass die Bruchdehnung hinsichtlich der Einflüsse der Porosität sensibler reagiert als die Zugfestigkeit [184, 185]. Es konnte kein Unterschied im Einfluss der Porosität auf die Zugfestigkeit zwischen den HR- und WA-Proben festgestellt werden. Jedoch fällt die Bruchdehnung bei WA-Proben aufgrund der Porosität zur HR-Proben stärker ab. Die Poren in den WA-Zugproben weisen stellenweise eine unregelmäßigere Morphologie auf als bei den HR-Zugproben der Fall ist. Diese unregelmäßigen Poren führen zu höheren Kerbwirkungen, die sich nachteilig auf die Bruchdehnung im Vergleich zu sphärischen Porenformen auswirken können.

7 Schlussbetrachtung

7.1 Zusammenfassung

In der metallischen additiven Fertigungsbranche ist das pulverbettbasierte PBF-LB/M-Verfahren eine etablierte Technologie zur Herstellung komplexer und individueller Bauteile. Aktuelle Entwicklungen dieser Technologie zielen auf eine Steigerung der Produktivität, Prozessstabilität und Kosteneffizienz ab. Ein weiterer Entwicklungsschwerpunkt befasst sich mit ökologischen Aspekten, die in den letzten Jahren verstärkt an Bedeutung gewonnen haben. Daher konzentrieren sich aktuelle Forschungs- und Entwicklungsaktivitäten darauf, nachhaltige Lösungen zu entwickeln, die eine ressourceneffiziente und umweltverträgliche PBF-LB/M-Produktion ermöglichen. Diese Herausforderung erstreckt sich auch auf die vorangehende Metallpulverherstellung und den damit verbundenen Rohstoffeinsatz. Als ressourcenschonende Rohstoffquelle bietet die Stahlindustrie mit ihrer Vielzahl an anfallenden Nebenprodukten ein großes Potenzial, welches zur Metallpulverherstellung für den PBF-LB/M-Prozess genutzt werden kann. Durch die Verwendung von bisher ungenutzten Nebenprodukten der Stahlindustrie als Ausgangsmaterial für den PBF-LB/M-Prozess lassen sich wichtige Primärressourcen bei der Pulverherstellung reduzieren, insbesondere bei Pulverwerkstoffen mit hohen Reinheitsanforderungen. Ein hoher Reinheitsgrad wird typischerweise durch einen erhöhten Anteil an Primärressourcen erreicht, wodurch gleichzeitig der Schrottanteil abnimmt.

Ein prominentes Nebenprodukt der Stahlindustrie ist das Eisenoxidpulver, das bei der Regeneration verbrauchter Salzsäure in Beizprozessen vor dem Kaltwalzen anfällt. Durch eine gezielte Aufwertung des anfallenden Eisenoxidpulvers hinzu verarbeitbaren Eisenpulver für den PBF-LB/M-Prozess kann der Einsatz von natürlichen Primärressourcen bei der Pulverherstellung reduziert werden. Daher lag die Zielsetzung der vorliegenden Arbeit auf der Erzeugung von Eisenpulver aus Nebenprodukten der Stahlindustrie sowie die Charakterisierung des erzeugten Eisenpulvers und dessen Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess. Eine weitere Zielsetzung umfasste die Untersuchung der mechanischen Eigenschaften von Zugproben, die aus dem erzeugten Eisenpulver im PBF-LB/M-Verfahren hergestellt wurden.

Nach einer Einführung in die Grundlagen (siehe Kapitel 2) der additiven Fertigung, des PBF-LB/M-Prozesses, der Pulverherstellung und des Nebenprodukts Eisenoxidpulver, konzentrierte sich der **erste Schritt** dieser Arbeit auf die Entwicklung eines Aufwertungsprozesses zur Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxidpulver (siehe Kapitel 4.3). In einem mehrstufigen Prozess konnte Eisenpulver erfolgreich im Labormaßstab erzeugt werden. Dabei wurde Eisenoxid mithilfe von Wasserstoff als Reduktionsmittel in einer temperierten Umgebung chemisch zu Eisenpulver umgewandelt. Vor der chemischen Umwandlung wurden die Partikeleigenschaften des Eisenoxidpulvers entsprechend angepasst, um möglichst regelmäßige Eisenpartikel nach der Umwandlung zu erhalten. Im Vergleich zum diskontinuierlichen Inertgasverdünnungsprozess (GA-Prozess) kann der entwickelte Prozess (HR-Prozess)

kontinuierlich betrieben werden, wodurch Prozessunterbrechungen reduziert und die effektive Produktionszeit erhöht werden kann.

Der **zweite Schritt** konzentrierte sich auf die Charakterisierung des erzeugten Eisenpulvers auf Basis des entwickelten HR-Prozesses (siehe Kapitel 4.4) und den anschließenden Verarbeitungsuntersuchungen im PBF-LB/M-Prozess (siehe Kapitel 5). Parallel dazu wurden herkömmliche wasserverdünnte und inertgasverdünnte Eisenpulver (WA- und GA-Pulver) charakterisiert und im PBF-LB/M-Prozess verarbeitet, um einen Vergleich zum erzeugten HR-Pulver aufstellen zu können. Das HR-Pulver erreicht durch die regelmäßige Partikelmorphologie eine für den Pulverauftrag im PBF-LB/M-Prozess ausreichende Fließeigenschaft, sodass eine homogene Pulverschicht sichergestellt werden kann. Zudem konnten keine erhöhten Sauerstoff- und Wasserstoffgehalte des HR-Pulvers festgestellt werden, die die Weiterverarbeitung negativ beeinflussen hätten können.

Die Ergebnisse aus den Verarbeitungsuntersuchungen im PBF-LB/M-Prozess haben gezeigt, dass das HR-Pulver erfolgreich zu dichten Bauteilproben verarbeitet werden kann. In der Parameterstudie wurde eine relative Dichte von 99,76 % bei dem Aufbau von kleineren Zylinderproben aus dem HR-Pulver erzielt. Die gleichen Parametersätze führten bei dem Aufbau von größeren Bauteilproben, aus denen auch die Zugproben zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften gewonnen wurden, ebenfalls zu hohen relativen Dichten von > 99,50 %. Zudem haben die Verarbeitungsuntersuchungen der betrachteten Eisenpulversorten (HR-, WA- und GA-Pulver) gezeigt, dass sich bereits geringfügige Abweichungen der Prozessparameter von den optimalen Prozessparametern bei HR- und WA-Pulver signifikant auf die Bauteildichte und die damit verbundene Prozessstabilität auswirken. Hingegen bleibt das Prozessverhalten von GA-Pulver über ein deutlich größeres Prozessfenster stabil. Die Ursache dieser Feststellung lässt sich mit den geringeren Schüttdichten von HR- und WA-Pulver erklären. Prozessbedingt erhöht eine niedrigere Schüttdichte des Pulvers die tatsächliche Pulverschichthöhe im PBF-LB/M-Prozess, wodurch ein Tiefschmelzschweißprozess für die vollständige Aufschmelzung des Pulvers mit der darunterliegenden Schicht erforderlich ist. Resultierend aus dem ausgeprägten Tiefschmelzschweißprozess ist das Prozessverhalten im PBF-LB/M empfindlicher gegenüber Abweichungen. Dadurch ergibt sich ein kleineres Prozessfenster, innerhalb dessen stabile Bedingungen aufrechterhalten werden können. Unabhängig davon lässt sich aber zusammenfassen, dass eine grundsätzliche Verarbeitbarkeit des erzeugten HR-Pulvers im PBF-LB/M-Prozess gegeben ist.

Im **dritten Schritt** wurden die mechanischen Eigenschaften nach der Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess des erzeugten HR-Pulvers und beider Vergleichspulver (WA- und GA-Pulver) umfangreich untersucht. Es konnte festgestellt werden, dass die mechanischen Eigenschaften im Wesentlichen von der Bauteildichte der Proben und der chemischen Zusammensetzung beeinflusst werden. Aufgrund der nahezu identischen chemischen Zusammensetzung zwischen dem hergestellten HR-Pulver und dem wasserverdünnten WA-Pulver wurden ähnliche mechanische Eigenschaften in Bezug auf Zugfestigkeit, Härte, Dehngrenze und Bruchdehnung ermittelt. Der

geringfügig höhere Kohlenstoffgehalt des GA-Pulvers führte aufgrund der hohen prozessbedingten Abkühlraten zur Bildung von feinkörnigem Bainit in der Gefügestruktur. Im Vergleich zum weichen Ferrit des HR- und WA-Pulvers zeigte das bainitische Gefüge der GA-Zugproben eine um den Faktor 2 höhere Festigkeit. Eine anschließende Wärmebehandlung auf Höhe der Austenitisierungstemperatur ermöglichte die Ausbildung eines weicheren Ferritgefüges analog zu den WA- und HR-Proben. Die feinere Kornstruktur der wärmebehandelten GA-Proben führte zu geringfügig höheren mechanischen Kennwerten. Es wurde zudem beobachtet, dass bei zunehmender Bauteilgröße die mechanischen Eigenschaften der WA- und HR-Proben aufgrund einer erhöhten Porosität abnahmen. Diese Beobachtung war insbesondere bei WA-Pulver am deutlichsten ausgeprägt.

Zum Schluss lässt sich festhalten, dass die eingangs formulierten Forschungsfragen durch die vorliegende Arbeit beantwortet werden konnten. Neben der technischen Bewertung ist für eine ganzheitliche Betrachtung eine detaillierte ökonomische und ökologische Analyse des in dieser Arbeit entwickelten HR-Pulvers erforderlich. Diese Analysen waren nicht Bestandteil dieser Arbeit. Dennoch soll abschließend auf die relevanten Punkte eingegangen werden.

Der entwickelte HR-Prozess bietet im Vergleich zur diskontinuierlichen Inertgasverdüsung die Möglichkeit einer kontinuierlichen Prozessführung, wodurch typische Unterbrechungen im Prozess wie das Chargieren, Schmelzen, Überhitzen, die Bestimmung der chemischen Zusammensetzung und Rüstarbeiten zwischen den Chargen entfallen können. Im Verhältnis zu den Prozessunterbrechungen nimmt die eigentliche Verdüsungszeit bei der Inertgasverdüsung einen geringeren Anteil ein. Im Gegensatz dazu hat die kontinuierliche Prozessführung bei der Erzeugung von HR-Pulver das Potenzial, die Nebenzeiten zu verkürzen, was zukünftig einen wirtschaftlichen Vorteil bieten kann.

Aus ökologischer Perspektive kann die Verwendung von anfallendem Eisenoxid bei der Pulverherstellung dazu beitragen, natürliche Ressourcen zu schonen. Dennoch besteht die Möglichkeit, dass dieser ökologische Vorteil durch die Bereitstellung des erforderlichen Wasserstoffs für den entwickelten HR-Prozess beeinträchtigt wird. Insbesondere dann, wenn der erzeugte Wasserstoff nicht vollständig aus erneuerbaren Energien gewonnen wird, können umweltschädliche CO₂-Emissionen durch die Produktion entstehen. Es ist jedoch anzunehmen (siehe Wasserstoff Aktionsplan Deutschland [186]), dass die Wasserstoffproduktion in den kommenden Jahren und Jahrzehnten hin zu einer umweltfreundlichen Wasserstoffherstellung transformiert wird, wodurch diese Beeinträchtigung langfristig minimiert wird.

7.2 Ausblick

Obwohl das Eisenpulver aus dem Eisenoxidpulver der Stahlindustrie im PBF-LB/M-Prozess zu dichten Bauteilen verarbeitet werden kann, besteht weiterhin Optimierungspotenzial hinsichtlich der Prozessstabilität. Im Folgenden sind die Schwerpunkte potenzieller Forschungsaktivitäten zur Verbesserung des HR-Pulvers zusammengefasst.

- Erhöhung der Schüttdichte des HR-Pulvers zur Stabilisierung der Verarbeitung im PBF-LB/M-Prozess und Erhöhung der Oberflächenqualität.
- Modifizierung des PBF-LB/M-Prozesses für die Verarbeitung von Metallpulver mit geringere Schüttdichte, beispielsweise durch zusätzliche Erwärmungsmöglichkeit der oberen Pulverschichten.
- Weiterentwicklung des HR-Prozesses, um die optionale Auflegierung zu ermöglichen, beispielsweise durch Zugabe von Legierungselementen als feines Pulver oder der Beimengung von geringfügigen kohlenstoffbasierten Gasmengen zu dem Wasserstoffgas.
- Aufskalierung (engl. scale-up) des entwickelten HR-Prozesses vom Labormaßstab zur industriellen Großserienfertigung.
- Verarbeitungsuntersuchungen des erzeugten HR-Pulvers mit weiteren additiven Fertigungsverfahren, wie zum Beispiel dem Laser Metal Deposition oder dem Metal Binder Jetting.

Außerhalb der additiven Fertigung kann das erzeugte HR-Pulver auch ein hohes Anwendungspotenzial aufweisen, der durch nachfolgende Untersuchungen ebenfalls bewertet werden kann.

Literaturverzeichnis

- [1] A. Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*, 4. Aufl. München: Carl Hanser Verlag, 2013.
- [2] I. Gibson, D. Rosen und B. Stucker, *Additive Manufacturing Technologies*. New York, NY: Springer Verlag, 2015.
- [3] T. Wohlers, R. I. Campbell, O. Diegel, J. Kowen und R. Huff, *Wohlers report 2023: 3D printing and additive manufacturing: global state of the industry*. Fort Collins, Colorado: Wohlers Associates, 2023.
- [4] G. Lanza et al., "Laser-Strahlschmelzen - Technologie mit Zukunftspotenzial - Ein Handlungsleitfaden," Studie, Karlsruhe Institut für Technologie, Karlsruhe, 2017.
- [5] M. Bierdel, A. Pfaff, S. Kilchert, A. R. Köhler, Y. Baron und W. Bulach, "Ökologische und ökonomische Bewertung des Ressourcenaufwands - Additive Fertigungsverfahren in der industriellen Produktion," Studie, VDI Zentrum Ressourceneffizienz GmbH, 2019.
- [6] R. D. Carl und S. C. Clemson, "Apparatus for producing parts by selective sintering," US5597589, 1997.
- [7] W. Meiners, "Direktes selektives Laser Sintern einkomponentiger metallischer Werkstoffe," Dissertation, RWTH Aachen, 1999.
- [8] W. Meiners, A. Gasser und K. Wissenbach, "Apparatus for producing components made of a material combination has a suction and blowing device for removing material from the processing surface, and a feed device for a further material," DE19935274C1, 2001.
- [9] Popovich, A. Sufiiarov, V. "Metal Powder Additive Manufacturing," in *New Trends in 3D Printing*, I. V. Shishkovsky, Hg., IntechOpen, 2016.
- [10] R. M. German, *Powder Metallurgy Science*, 2. Aufl. Princeton, N.J.: Metal Powder Industries Federation, 1994.
- [11] A. Rogalsky, I. Rishmawi, L. Brock und M. Vlasea, "Low Cost Irregular Feed Stock for Laser Powder Bed Fusion," *Journal of Manufacturing Processes*, S. 446–456, 2018.
- [12] S. Hoeges, A. Zwiren und C. Schade, "Additive manufacturing using water atomized steel powders," *Metal Powder Report*, 72(2), S. 111–117, 2017.
- [13] M. Letenneur, V. Brailovski, A. Kreitchberg, V. Paserin und I. Bailon-Poujol, "Laser Powder Bed Fusion of Water-Atomized Iron-Based Powders: Process Optimization," *Journal of Manufacturing and Materials Processing*, 1(2), 23, S. 23, 2017.
- [14] D. Palousek, L. Pantelejev, T. Zikmund und D. Koutny, "Processing of Nearly Pure Iron Using 400W Selective Laser Melting - Initial Study," *MM Science Journal*, Nr. 2, S. 1738–1743, 2017.
- [15] M. Rombouts, J. P. Kruth, L. Froyen und P. Mercelis, "Fundamentals of Selective Laser Melting of alloyed steel powders," *CIRP Annals*, 55(1), S. 187–192, 2006.

- [16] European Commission, Circular Economy Action Plan (CEAP) – For a cleaner a more competitive Europe, 2020.
- [17] W. H. Charles, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography," US4575330B1, 1986.
- [18] VDI 3405:2014-12, Additive Fertigungsverfahren. Grundlagen, Begriffe, Verfahrensbeschreibungen, VDI Verein Deutscher Ingenieure e.V.
- [19] DIN EN ISO/ASTM 52900:2022-03, Additive Fertigung - Grundlagen - Terminologie, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [20] DIN 8580:2003-09, Fertigungsverfahren - Begriffe, Einteilung, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [21] G. A. O. Adam, "Systematische Erarbeitung von Konstruktionsregeln für die additiven Fertigungsverfahren Lasersintern, Laserschmelzen und Fused Deposition Modeling," Dissertation, Universität Paderborn, 2015.
- [22] U. Berger, A. Hartmann und D. Schmid, 3D-Druck - additive Fertigungsverfahren: Rapid Prototyping, Rapid Tooling, Rapid Manufacturing, 3. Aufl. Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel, 2019.
- [23] R. Lachmayer, R. B. Lippert und S. Kaielerle, Hg. Konstruktion für die Additive Fertigung 2018. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2019.
- [24] GMI Global Market Insights, "Additive Manufacturing with Metal Powders Market Report 2017-2024," 2018.
- [25] E. A. Jägler, "Small variations in powder composition lead to strong differences in part properties - Insights from an Al-Sc alloy and a Ni-base superalloy," Conference Alloys for Additive Manufacturing, Düsseldorf, 2016.
- [26] T. Töppel, B. Mueller, K. Hoeren und G. Witt, "Eigenspannungen und Verzug bei der additiven Fertigung durch Laserstrahlschmelzen," Schweißen und Schneiden/Welding and Cutting, Nr. 68, S. 176–187, 2016.
- [27] N. K. Tolochko, M. K. Arshinov, A. V. Gusarov, V. I. Titov, T. Laoui und L. Froyen, "Mechanisms of selective laser sintering and heat transfer in Ti powder," Rapid Prototyping Journal, 9(5), S. 314–326, 2003.
- [28] F. L. Pedrotti und L. S. Pedrotti, Optik für Ingenieure: Grundlagen, 4. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2008.
- [29] R. Glardon, N. Karapatis, V. Romano und G. N. Levy, "Influence of Nd:YAG Parameters on the Selective Laser Sintering of Metallic Powders," CIRP Annals, 50(1), S. 133–136, 2001.
- [30] F. Dausinger, "Strahlwerkzeug Laser : Energiekopplung und Prozesseffektivität," Habilitation, Universität Stuttgart, 1994.
- [31] D. Becker, "Selektives Laserschmelzen von Kupfer und Kupferlegierungen," Dissertation, RWTH Aachen, 2014.
- [32] A. V. Gusarov und J.-P. Kruth, "Modelling of radiation transfer in metallic powders at laser treatment," International Journal of Heat and Mass Transfer, 48(16), S. 3423–3434, 2005.
- [33] I. Yadroitsau, Direct Manufacturing of 3D Objects by Selective Laser Melting of Metal Powders. LAP Lambert Academic Publishing, 2009.

- [34] R. Poprawe, *Lasertechnik für die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele für den innovativen Ingenieur*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2005.
- [35] A. Streek, P. Regenfass und H. Exner, "Fundamentals of Energy Conversion and Dissipation in Powder Layers during Laser Micro Sintering," *Physics Procedia*, Nr. 41, S. 858–869, 2013.
- [36] M. Rombouts, L. Froyen, A. V. Gusarov, E. H. Bentefour und C. Glorieux, "Photopyroelectric measurement of thermal conductivity of metallic powders," *Journal of Applied Physics*, 97(2), S. 24905, 2005.
- [37] B. J. Keene, "Review of data for the surface tension of iron and its binary alloys," *International Materials Reviews*, 33(1), S. 1–37, 1988.
- [38] H. Krauss, "Qualitätssicherung beim Laserstrahlschmelzen durch schichtweise thermografische In-Process-Überwachung," *Dissertation*, Technische Universität München, 2016.
- [39] J. Sander, "Selektives Laserschmelzen hochfester Werkzeugstähle," *Dissertation*, Universität Dresden, 2018.
- [40] T. Young, "An essay on the cohesion of fluids," *Abstracts of the Papers Printed in the Philosophical Transactions of the Royal Society of London*, Nr. 1, S. 171–172, 1832.
- [41] J.-P. Kruth, G. Levy, F. Klocke und T. Childs, "Consolidation phenomena in laser and powder-bed based layered manufacturing," *CIRP Annals*, 56(2), S. 730–759, 2007.
- [42] J. C. Maxwell, "Statique expérimentale et théorique des Liquides soumis aux seules Forces moléculaires," *Nature*, Nr. 10, S. 119–121, 1874.
- [43] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr und B. Stucker, "Analysis of defect generation in Ti–6Al–4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes," *Additive Manufacturing*, 1-4, S. 87–98, 2014.
- [44] I. Yadroitsev und I. Smurov, "Selective laser melting technology: From the single laser melted track stability to 3D parts of complex shape," *Physics Procedia*, Nr. 5, S. 551–560, 2010.
- [45] Y. Chivel, "Ablation phenomena and instabilities under laser melting of powder layers," *8th International Conference on Photonic Technologies LANE*, Erlangen, 2014.
- [46] A. Ladewig, G. Schlick, M. Fisser, V. Schulze und U. Glatzel, "Influence of the shielding gas flow on the removal of process by-products in the selective laser melting process," *Additive Manufacturing*, Nr. 10, S. 1–9, 2016.
- [47] R. Li, J. Liu, Y. Shi, L. Wang und W. Jiang, "Balling behavior of stainless steel and nickel powder during selective laser melting process," *The International Journal of Advanced Manufacturing Technology*, Nr. 59, S. 1025–1035, 2012.
- [48] O. Rehme, *Cellular Design for Laser Freeform Fabrication*, 1. Aufl. Göttingen: Cuvillier Verlag, 2010.
- [49] M. van Elsen, "Complexity of selective laser melting : a new optimisation approach," *Dissertation*, Katholieke Universiteit Leuven, 2007.

- [50] T. G. Spears und S. A. Gold, "In-process sensing in selective laser melting (SLM) additive manufacturing," *Integrating Materials and Manufacturing Innovation*, 5(1), S. 16–40, 2016.
- [51] P. Mercelis und J.-P. Kruth, "Residual stresses in selective laser sintering and selective laser melting," *Rapid Prototyping Journal*, 12(5), S. 254–265, 2006.
- [52] S. Kleszczynski, "Potenziale der bildgestützten Prozessanalyse zur Steigerung des technologischen Reifegrades von Laser-Strahlschmelzverfahren," Dissertation, Universität Duisburg-Essen, 2018.
- [53] B. Cheng, S. Shrestha und K. Chou, "Stress and deformation evaluations of scanning strategy effect in selective laser melting," *Additive Manufacturing*, Jg. 12, 12(12), S. 240–251, 2016.
- [54] C. Pauzon, E. Hryha, P. Forêt und 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*, Nr. 179, S. 107873, 2019.
- [55] X. J. Wang, L. C. Zhang, M. H. Fang und T. B. Sercombe, "The effect of atmosphere on the structure and properties of a selective laser melted Al–12Si alloy," *Materials Science and Engineering: A*, Nr. 597, S. 370–375, 2014.
- [56] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie 1*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2009.
- [57] H. Kalman und G. I. Tardos, "Elements of Particle Technology in the Chemical Industry," *Particulate Science and Technology*, 23(1), S. 1–19, 2005.
- [58] A. B. Spierings, M. Voegtlin, T. Bauer und K. Wegener, "Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing," *Progress in Additive Manufacturing*, 1-2, S. 9–20, 2016.
- [59] S. Vock, B. Klöden, A. Kirchner, T. Weißgärber und B. Kieback, "Powders for powder bed fusion: a review," *Progress in Additive Manufacturing*, Jg. 4, Nr. 4, S. 383–397, 2019.
- [60] V. Seyda, *Werkstoff- und Prozessverhalten von Metallpulvern in der laseradditiven Fertigung*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2018.
- [61] J. Draxler und M. Siebenhofer, "Partikelgrößen und Partikelgrößenverteilungen," in *Verfahrenstechnik in Beispielen: Problemstellungen, Lösungsansätze, Rechenwege*, J. Draxler und M. Siebenhofer, Hg., Springer Vieweg, 2014, S. 239–258.
- [62] A. B. Spierings, N. Herres und G. Levy, "Influence of the particle size distribution on surface quality and mechanical properties in AM steel parts," *Rapid Prototyping Journal*, 17(3), S. 195–202, 2011.
- [63] B. Liu, R. Wildman, C. Tuck, I. Ashcroft und R. Hague, "Investigation the Effect of Particle Size Distribution on Processing Parameters Optimisation in Selective Laser Melting Process," *International Solid Freeform Fabrication Symposium*, S. 227–239, 2011.
- [64] J. Schrage und J. Henrich, "Influence of Powder Parameters on Powder Bed and Productivity of l-pbf," *Metal Additive Manufacturing Conference*, 2020, doi: 10.20944/preprints202102.0007.v1.

- [65] D. Schulze, *Pulver und Schüttgüter*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2014.
- [66] H. Schubert, *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.
- [67] K. Kretzler, "Eine neue Methode zur Bestimmung der Fließeigenschaften von Schüttgütern," Dissertation, Julius-Maximilians-Universität Würzburg, 2002.
- [68] Greenwood, J. A. und Williamson, J. B. P., "Contact of nominally flat surfaces," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A. Mathematical and Physical Sciences*, 295(1442), S. 300–319, 1966.
- [69] A. B. Spierings und G. Levy, "Comparison of Density of Stainless Steel 316L Parts Produced with Selective Laser Melting Using Different Powder Grades," *International Solid Freeform Fabrication Symposium*, S. 342–354, 2009.
- [70] G. Jacob, C. U. Brown und A. Donmez, "The influence of spreading metal powders with different particle size distributions on the powder bed density in laser-based powder bed fusion processes," *NIST Advanced Manufacturing Series*, 100-17, 2018.
- [71] T. M. Wischeropp, C. Emmelmann, M. Brandt und A. Pateras, "Measurement of actual powder layer height and packing density in a single layer in selective laser melting," *Additive Manufacturing*, 28(28), S. 176–183, 2019.
- [72] A. V. Gusarov, I. Yadroitsev, P. Bertrand und I. Smurov, "Heat transfer modelling and stability analysis of selective laser melting," *Applied Surface Science*, 254(4), S. 975–979, 2007.
- [73] M. R. Alkahari, T. Furumoto, T. Ueda, A. Hosokawa, R. Tanaka und M. S. Abdul Aziz, "Thermal Conductivity of Metal Powder and Consolidated Material Fabricated via Selective Laser Melting," *KEM*, 523-524, S. 244–249, 2012.
- [74] G. Bugeda Miguel Cervera und G. Lombera, "Numerical prediction of temperature and density distributions in selective laser sintering processes," *Rapid Prototyping Journal*, 5(1), S. 12–26, 1999.
- [75] VDI 3405 Blatt 2.8: Additive Fertigungsverfahren - Pulverbettbasiertes Schmelzen von Metall mittels Laserstrahl (PBF-LB/M) - Fehlerkatalog - Fehlerbilder beim Laser-Strahlschmelzen, VDI 3405 Blatt 2.8, VDI Verein Deutscher Ingenieure e.V., 2022.
- [76] B. Zhang, Y. Li und Q. Bai, "Defect Formation Mechanisms in Selective Laser Melting: A Review," *Chinese Journal of Mechanical Engineering*, 30(3), S. 515–527, 2017.
- [77] Q. C. Liu, J. Elambasseril, S. J. Sun, M. Leary, M. Brandt und P. K. Sharp, "The Effect of Manufacturing Defects on the Fatigue Behaviour of Ti-6Al-4V Specimens Fabricated Using Selective Laser Melting," *Advanced Materials Research*, Jg. 891-892, 891-892, S. 1519–1524, 2014.
- [78] B. Song, S. Dong, S. Deng, H. Liao und C. Coddet, "Microstructure and tensile properties of iron parts fabricated by selective laser melting," *Optics & Laser Technology*, 56(56), S. 451–460, 2014.

- [79] A. Simchi, "The role of particle size on the laser sintering of iron powder," *Metall and Materi Trans B*, 35(5), S. 937–948, 2004.
- [80] C. Schade, "Metal Powder Production, Introduction to Metal Powder Production and Characterization, Atomization, Chemical and Electrolytic Methods of Powder Production, Milling of Brittle and Ductile Materials, Blending and Pre-mixing of Metal Powders and Binders," in *Powder Metallurgy*, P. Samal und J. Newkirk, Hg., ASM International, 2015, S. 53–92.
- [81] W. Schatt, K.-P. Wieters und B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*. Berlin Heidelberg: Springer Verlag, 2007.
- [82] B. Friedrich, J. Reitz, C. Möller und R. Bolivar, "Potentiale alternativer Herstellungskonzepte für Titanmetall und Titanlegierungen," 44. Metallurgisches Seminar des Fachausschusses für Metallurgische Aus- und Weiterbildung der GDMB, Hanau, 2010.
- [83] S. M. Sheikhaliev und S. I. Popel', "Production of metal powders by ultrasonic atomization of melts," *Powder Metall Met Ceram*, Nr. 22, S. 793–798, 1983.
- [84] E. G. Lierke und G. Grieshammer, "The formation of metal powders by ultrasonic atomization of molten metals," *Ultrasonics*, 5(4), S. 224–228, 1967.
- [85] Ł. Żrodowski et al., "Novel Cold Crucible Ultrasonic Atomization Powder Production Method for 3D Printing," *Materials*, 14(10), 2541, 2021.
- [86] F. Hinrichs et al., "Flexible Powder Production for Additive Manufacturing of Refractory Metal-Based Alloys," *Metals*, 11(11), 1723, S. 1723, 2021.
- [87] N. A. Yefimov, *Handbook of Non-Ferrous Metal Powders: Technologies and Applications*. Elsevier Science & Technology, 2009.
- [88] P. Beiss, *Pulvermetallurgische Fertigungstechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2013.
- [89] G. Dowson, D. Whittacker und B. Kieback, "Einführung in die Pulvermetallurgie - Verfahren und Produkte," *Fachverband Pulvermetallurgie*, 2018.
- [90] G. Walther, T. Büttner, B. Kieback, T. Weißgärber, M. Hoffmann und G. Bachmann, "Properties and sintering behaviour of fine spherical iron powders produced by new hydrogen reduction process," *Powder Metallurgy*, 57(3), S. 176–183, 2014.
- [91] H. Danninger, G. Jangg, E. Tarani und G. Schrey, "PM grade iron powders by hydrogen reduction of oxides from pickling bath recovery plants," *Metal Powder Report*, 45(2), S. 114–116, 1990.
- [92] L. von Bogdandy und H.-J. Engell, *The Reduction of Iron Ores: Scientific Basis and Technology*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1971.
- [93] D. Wagner, O. Devisme, F. Patisson und D. Ablitzer, "A laboratory study of the reduction of iron oxides by hydrogen," *TMS Fall Extraction and Processing Division: Sohn International Symposium*, 2006.
- [94] D. Spreitzer und J. Schenk, "Reduction of Iron Oxides with Hydrogen—A Review," *Steel Research Int.*, 90(10), 1900108, S. 1900108, 2019.
- [95] X. M. Zeng, G. P. Martin und C. Marriot, *Particulate Interactions in Dry Powder Formulation for Inhalation*. London: Taylor & Francis Group, 2001.

- [96] M. Moukassi, P. Steinmetz, B. Dupre und C. Gleitzer, "A study of the mechanism of reduction with hydrogen of pure wustite single crystals," *Metallurgical and Materials Transactions B*, 14(1), S. 125–132, 1983.
- [97] J. F. Gransden und J. S. Sheasby, "The sticking of iron ore during reduction by hydrogen in a fluidized bed," *Canadian Metallurgical Quarterly*, 13(4), S. 649–657, 1974.
- [98] H. J. Engell, H. J. Grabke und W. Pluschkell, *Die Reduktion der Eisenerze - Wissenschaftliche Grundlagen und technische Durchführung*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1972.
- [99] H.-J. Leib, "Zur Kenntnis der Reduktion von Eisenoxiden mit Wasserstoff und Kohlenmonoxyd," Dissertation, ETH Zurich, 1948.
- [100] H. Gudenau, "Eisenerzreduktion in der Wirbelschicht mit wasserstoffreichen Gasen," European Commission - Directorate-General for Research and Innovation, Büssel, 1998.
- [101] W. Pluschkell, R. Steffen und K. Tacke, "Grundlagenuntersuchungen zur umweltfreundlichen Reduktion von Eisenerz mit Wasserstoff oder wasserstoffreichen Gemischen," European Commission - Directorate-General for Research and Innovation, Brüssel, 1998.
- [102] M. Hirsch, A. Hollnagel und A. Orth, "Eisenerzreduktion in der Wirbelschicht mit wasserstoffhaltigen Gasen: Abschlussbericht 7210-AA/130," Europäische Gemeinschaften, Luxemburg, 1999.
- [103] D. H. St. John, S. P. Matthew und P. C. Hayes, "Establishment of product morphology during the initial stages of wustite reduction," *Metallurgical and Materials Transactions B*, 15(4), S. 709–717, 1984.
- [104] D. H. St. John und P. C. Hayes, "Microstructural features produced by the reduction of wustite in H₂/H₂O gas mixtures," *Metallurgical and Materials Transactions B*, 13(1), S. 117–124, 1982.
- [105] O. A. Teplov, "Kinetics of the low-temperature hydrogen reduction of magnetite concentrates," *Russian Metallurgy*, Nr. 1, S. 8–21, 2012.
- [106] K. S. Sista und S. Dwarapudi, "Iron Powders from Steel Industry by-products," *ISIJ International*, 58(6), S. 999–1006, 2018.
- [107] M. Degner, *Stahlfibel*. Düsseldorf: Verlag Stahleisen, 2007.
- [108] A. M. Lukasson-Herzig, "Optimierung der Stahlbandgeometrie im Hinblick auf den Bandsäbel in Warmbreitbandstrassen," Dissertation, RWTH Aachen, 2008.
- [109] A. Hensel, Hg. *Technologie der Metallformung Eisen- und Nichteisenwerkstoffe*. Leipzig, Weinheim: Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, 2001.
- [110] R. Rituper, *Beizen von Metallen (Schriftenreihe Galvanotechnik und Oberflächenbehandlung 24)*. Bad Saalgau: Leuze, 1993.
- [111] M. Straschill, *Neuzeitliches Beizen von Metallen: Reizen, Entzundern, Entrosten, Gelbbrennen, Glanzbeizen, Aetzen, Entfernen von Ueberzuegen usw.*, 2. Aufl. (Schriftenreihe Galvanotechnik 8). Bad Saalgau: Leuze, 1982.
- [112] O. Ruthner, "Die Aufbereitung der Beizabwässer in der Stahlindustrie," *Wasser und Abwasser*, S. 150–157, 1957.

- [113] A. Hake, "Das Beizen des Stahles mit Salzsäure und die Regenerierung der Beizsalzsäure und des sauren Spülwassers mit besonderer Berücksichtigung der Ruthner-Sprühröstanlagen bei der österr. Alpine Montangesellschaft in Donawitz und Krieglach," Wasser und Abwasser, S. 109–124, 1967.
- [114] M. Schiemann, S. Wirtz, V. Scherer und F. Bärhold, "Spray roasting of iron chloride FeCl₂: Numerical modelling of industrial scale reactors," Powder Technology, Nr. 245, S. 70–79, 2013.
- [115] H. Martens und D. Goldmann, Recyclingtechnik: Fachbuch für Lehre und Praxis. Wiesbaden: Springer Vieweg, 2016.
- [116] M. Schiemann, Pyrohydrolyse eisenchloridhaltiger lösungen in Sprühröstanlagen, 1. Aufl. Göttingen, Germany: Cuvillier Verlag, 2012.
- [117] DIN EN 10268:2013-12, Kaltgewalzte Flacherzeugnisse aus Stählen mit hoher Streckgrenze zum Kaltumformen, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [118] RioTinto. "Atomet 1001 - Produktdatenblatt." Zugriff am: 1. Oktober 2023. [Online.] Verfügbar: https://qmp-powders.com/wp-content/uploads/Product%20PDFs/ATOMET_1001.pdf
- [119] M. Zogg, Einführung in die mechanische Verfahrenstechnik, 3. Aufl. Stuttgart: Teubner, 1993.
- [120] Retsch. "Zerkleinerung mit Mörser- und Scheibenmühlen." Produktkatalog. Zugriff am: 1. Oktober 2023.
- [121] W. Reschetilowski, Handbuch Chemische Reaktoren: Grundlagen und Anwendungen der Chemischen Reaktionstechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2020.
- [122] DIN 66142-3:1982-09, Darstellung und Kennzeichnung von Trennungen disperser Güter; Auswahl und Ermittlung von Kennwerten bei betrieblichen Trennungen, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin, 1982.
- [123] EOS. "Technische Beschreibung EOS M 290." Produktdatenblatt.
- [124] EOS. "EOSINT M 270: System zur additiven Fertigung von Kronen, Brücken und Modellgussprothesen aus Metal." Zugriff am: 1. Oktober 2023. [Online.] Verfügbar: https://www.eos.info/01_parts-and-applications/industry_different_parts_applications/metal_parts_applications/parts_metal_medical/dental/web_brochure_dental_eosint_m270.pdf
- [125] ISO 13320:2020, Particle size analysis — Laser diffraction methods, ISO Internationale Organisation für Normung, 2020.
- [126] D. Klank, "Die Lösung von Messaufgaben durch Partikelgrößenmesstechnik Teil 2: Empfehlung der ISO 13320 zur Laserbeugung," Quantachrome Partikelwelt, 2008.
- [127] C. M. Keck und R. H. Müller, Pharmazeutische Technologie: moderne Arzneiformen. Stuttgart: WVG Wiss. Verl.-Ges, 2012.
- [128] P. C. Schmidt, "Teilchengrößenmessung der Laborpraxis," Pharmazie in unserer Zeit, 27(2), S. 78, 1998.

- [129] W. Witt, T. Stübinger, U. Köhler, J. List und J. F. Jordan, "Partikelgrößenanalyse mit absoluter Genauigkeit," *Chemie Ingenieur Technik*, Nr. 84, S. 211–222, 2012.
- [130] D.-O. Krentz, "Untersuchung des Flockungsverhaltens von Polyelektrolyten an technischen Trüben und Modellsuspensionen," Universität Hamburg, Dissertation, 2001.
- [131] DIN ISO 9277:2014-01, Bestimmung der spezifischen Oberfläche von Festkörpern mittels Gasadsorption - BET-Verfahren, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [132] W. Batel, Einführung in die Korngrößenmeßtechnik: Korngrößenanalyse Kennzeichnung von Korngrößenverteilungen Oberflächenbestimmung, Probenahme Staubmeßtechnik. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1971.
- [133] S. Brunauer, P. H. Emmett und E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, 60(2), S. 309–319, 1938.
- [134] DIN EN ISO 4490:2018-08, Metallpulver - Bestimmung der Durchflussrate mit Hilfe eines kalibrierten Trichters (Hall flowmeter), DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [135] RPA Revolution Powder Analyzer - User Manual, Mercury Scientific, 2020.
- [136] M. Fateri, "Selective laser melting of glass powders," Dissertation, RWTH Aachen, 2017.
- [137] M. Piechotta, A. Wegner, T. Ünlü und G. Witt, "Pulverpartikel-Design im Laser-Sintern: Materialoptimierung von technischem Kunststoffpulver," in *Rapid.Tech + FabCon 3.D International Hub for Additive Manufacturing: Exhibition + Conference + Networking*, M. Kynast, M. Eichmann und G. Witt, Hg., 2019, S. 287–302.
- [138] DIN EN ISO 3923-1:2018-10, Metallpulver - Ermittlung der Füllichte - Teil 1: Trichterverfahren, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [139] E. Hornbogen, H. Warlimont und B. Skrotzki, *Metalle*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2019.
- [140] Höganäs AB., *Höganäs Handbook for Sintered Components: Metallography* (Bd. 6). Höganäs, 2007.
- [141] C. Demant, B. Streicher-Abel und A. Springhoff, *Industrielle Bildverarbeitung*. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2011.
- [142] DIN EN ISO 1183-1:2019-09, Kunststoffe - Verfahren zur Bestimmung der Dichte von nicht verschäumten Kunststoffen - Teil 1: Eintauchverfahren, Verfahren mit Flüssigkeitspyknometer und Titrationsverfahren, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [143] DIN EN ISO 6892-1:2020-06, Metallische Werkstoffe - Zugversuch - Teil 1: Prüfverfahren bei Raumtemperatur, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [144] E. Macherauch und H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde*. Wiesbaden: Vieweg+Teubner, 2011.

- [145] EFB-Merkblatt 6313, Zugversuch mit miniaturisierten Proben aus Feinblech, 12, EFB Europäische Forschungsgesellschaft für Blechverarbeitung e.V., 2017.
- [146] J. Aegert, "Metallzugversuch mit miniaturisierten Proben," 25. testXpo - Internationale Fachmesse für Prüftechnik, Ulm, 2016.
- [147] DIN EN ISO 6507-1:2018-07, Metallische Werkstoffe - Härteprüfung nach Vickers - Teil 1: Prüfverfahren, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [148] H.-J. Bargel und G. Schulze, Werkstoffkunde. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2012.
- [149] H. Schumann, Metallographie, 13. Aufl. Weinheim: Wiley-VCH, 2001.
- [150] K. Schiebold, Zerstörende Werkstoffprüfung. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2018.
- [151] T. Quast und W. Kolanus, "9. Lichtmikroskopische Verfahren – Imaging," in Bioanalytik, J. Kurreck, J. W. Engels und F. Lottspeich, Hg., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2022, 193-223.
- [152] 3D Laser Scanning Microscope VKX100K/x105/X110 VK200K/X210: User's Manual, Keyence Corporation, Osaka, Japan, 2022.
- [153] W. Weißbach, Werkstoffkunde und Werkstoffprüfung. Wiesbaden: Vieweg+Teubner Verlag, 2004.
- [154] N. W. Ashcroft und N. D. Mermin, Festkörperphysik, 3. Aufl. München, Wien: Oldenbourg Wissenschaftsverlag, 2007.
- [155] DIN EN ISO 15350:2010-08, Stahl und Eisen - Bestimmung der Gesamtgehalte an Kohlenstoff und Schwefel - Infrarotabsorptionsverfahren nach Verbrennung in einem Induktionsofen (Standardverfahren), DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [156] U. Ritgen, Analytische Chemie I. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 2019.
- [157] D. A. Skoog und J. J. Leary, Instrumentelle Analytik: Grundlagen - Geräte - Anwendungen. Berlin, Heidelberg: Springer Verlag, 1996.
- [158] V. Prakash, P. Dinesh, V. G. Sukumaran, A. Subbiya, P. Vivekanandhan und S. Banu, "Correlation of the Material Composition and Transformational Phases During Stress, On Cyclic Fatigue of Three Different Ni-ti Rotary File System," Biosci., Biotech. Res., Jg. 13, 13(4), S. 2037–2044, 2016.
- [159] H. Hug, Instrumentelle Analytik: Theorie und Praxis, 4. Aufl. (Europa-Fachbuchreihe für Chemieberufe). Haan-Gruiten: Verlag Europa-Lehrmittel Nourney Vollmer, 2020.
- [160] DIN 51086-2:2004-07, Prüfung von oxidischen Roh- und Werkstoffen für Keramik, Glas und Glasuren - Teil 2: Bestimmung von Ag, As, B, Ba, Be, Bi, Ca, Cd, Ce, Co, Cr, Cu, Er, Eu, Fe, La, Mg, Mn, Mo, Nd, Ni, P, Pb, Pr, S, Sb, Se, Sn, Sr, Ti, V, W, Y, Yb, Zn, Zr durch optische Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma (ICP OES), DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.

- [161] DIN EN 10351:2011-05, Chemische Analyse von Eisenwerkstoffen - Analyse von unlegierten und niedrig legierten Stählen mittels optischer Emissionsspektrometrie mit induktiv gekoppeltem Plasma - Bestimmung von Mn, P, Cu, Ni, Cr, Mo, V, Co, Al (gesamt) und Sn (Routineverfahren), DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [162] DIN EN ISO 15351:2010-08, Stahl und Eisen - Bestimmung des Stickstoffgehaltes - Messung der Wärmeleitfähigkeit nach Aufschmelzen in strömendem Inertgas (Routineverfahren), DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [163] A. Walter, S. Platt, G. Witt und S. Kleszczynski, "Metallpulver für die Additive Fertigung aus Nebenprodukten der Stahlindustrie," in Rapid.Tech + FabCon 3.D International Hub for Additive Manufacturing: Exhibition + Conference + Networking, M. Kynast, M. Eichmann und G. Witt, Hg., 2023.
- [164] K. Schiebold, "Schweiß- und Lötverbindungen," in Schweiß- und Lötverbindungen und ihre Prüfung, K. Schiebold, Hg., Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 2021, S. 5–43.
- [165] M. Zettl, "Continuous Drying of Pharmaceutical Materials with Regard to Maintaining Particle Properties," Dissertation, Universität Graz, 2021.
- [166] H. Kamiya, A. Kimura, T. Yokoyama, M. Naito und G. Jimbo, "Development of a split-type tensile-strength tester and analysis of mechanism of increase of adhesion behavior of inorganic fine powder bed at high-temperature conditions," Powder Technology, 127(3), S. 239–245, 2002.
- [167] A. Walter, G. Witt, S. Platt und S. Kleszczynski, "Manufacturing and Properties of Spherical Iron Particles from a By-Product of the Steel Industry," Powders, 2(2), S. 216–231, 2023.
- [168] H.-W. Gudenau, W. Dahl, H. G. Daldrup und D. Schlebusch, Grundlagenuntersuchungen zur Verhinderung der Anbackerscheinungen beim Drehrohrofenreduktionsprozeß: Forschungsbericht NRW Nr. 2929. Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden, 1980.
- [169] J. P. Kruth, L. Froyen, J. van Vaerenbergh, P. Mercelis, M. Rombouts und B. Lauwers, "Selective laser melting of iron-based powder," Journal of Materials Processing Technology, 149(1-3), S. 616–622, 2004.
- [170] DIN EN 10020:2000-07, Begriffsbestimmung für die Einteilung der Stähle, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [171] E. Roos, Werkstoffkunde für Ingenieure: Grundlagen, Anwendung, Prüfung, 5. Aufl. Berlin, Heidelberg: Springer Vieweg, 2015.
- [172] W. Shi, Y. Liu, X. Shi, Y. Hou, P. Wang und G. Song, "Beam Diameter Dependence of Performance in Thick-Layer and High-Power Selective Laser Melting of Ti-6Al-4V," Materials, 11(7), 1237, 2018.
- [173] X.-H. Yang, C.-M. Jiang, J.-R. Ho, P.-C. Tung und C.-K. Lin, "Effects of Laser Spot Size on the Mechanical Properties of AISI 420 Stainless Steel Fabricated by Selective Laser Melting," Materials, 14(16), 4593, 2021.
- [174] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, G. D. Janaki Ram, T. Starr und B. Stucker, "Influence of defects on mechanical properties of Ti-6Al-4V components produced by selective laser melting and electron beam melting," Materials & Design, Nr. 86, S. 545–554, 2015.

- [175] H. Schleifenbaum, W. Meiners, K. Wissenbach und C. Hinke, "Individualized production by means of high power Selective Laser Melting," *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology*, 2(3), S. 161–169, 2010.
- [176] S. V. Adjamskyi, G. A. Kononenko und R. V. Podolskyi, "Improving the efficiency of the SLM-process by adjusting the focal spot diameter of the laser beam," *The Paton Welding J.*, Nr. 5, S. 18–23, 2021.
- [177] A. H. Maamoun, Y. F. Xue, M. A. Elbestawi und S. C. Veldhuis, "Effect of Selective Laser Melting Process Parameters on the Quality of Al Alloy Parts: Powder Characterization, Density, Surface Roughness, and Dimensional Accuracy," *Materials*, 11(12), 2343, 2018.
- [178] N. Saunders und A. Miodownik, *CALPHAD (Calculation of Phase Diagrams): A Comprehensive Guide*. Pergamon, 1996.
- [179] H. Ohtani, "The CALPHAD Method," in *Springer Handbook of Materials Measurement Methods*, H. Czichos, T. Saito und L. Smith, Hg., Springer Verlag, 2007, S. 1001–1030.
- [180] ThermoCalc. "TCFE9: TCS Steel and Fe-alloys Database Extended Information." Zugriff am: 1. Oktober 2023. [Online.] Verfügbar: https://www.engineering-eye.com/THERMOCALC/details/db/pdf/thermo-calc/02/tcfe9_extended_info.pdf
- [181] DIN EN ISO 4885:2018-07, Eisenwerkstoffe - Wärmebehandlung - Begriffe, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [182] K. Dietrich, J. Charoensiri, D. Bauer, P. Forêt, F. Palm und G. Witt, "Einfluss von Laserparametern auf die Oxidbildung von laser-strahlgeschmolzenen Bauteilen," *Additive Fertigung Fachbericht*, Nr. 8, 2018.
- [183] DIN EN ISO 643:2020-06, Stahl - Mikrophotographische Bestimmung der erkennbaren Korngröße, DIN Deutsches Institut für Normung e. V, Berlin.
- [184] C. Sander, R. Ratzi, B. Lorenz und T. Tobie, "Sintered Gears – Achievable Loaded carrying Capacities by Conventional and New Production Methods," *International Conference on Gears*, 2002.
- [185] G. Zapf, "Handbuch der Fertigungstechnik, Band 1: Urformen: Kapitel 4," in *Band 1: Urformen*, G. Spur, Hg., München: Carl Hanser Verlag, 1981.
- [186] Nationaler Wasserstoffrat, *Wasserstoff Aktionsplan Deutschland 2021 – 2025*, 2021.

Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1-1:	Weltweite Umsätze von AM-Produkten und Dienstleistungen nach [3].....	1
Abbildung 1-2:	Stahlkreislauf mit a) Nebenprodukten ohne weitere Nutzung in der Bauteilfertigung b) Weiterverwendung von Nebenprodukten in der Bauteilfertigung	3
Abbildung 1-3:	Aufbau der Arbeit.....	4
Abbildung 2-1:	Einteilung der Additiven Fertigung nach Anwendungsbereichen nach [1, 21]	6
Abbildung 2-2:	Prozesskategorien der Additiven Fertigung nach DIN EN ISO/ASTM 52900 [19].....	7
Abbildung 2-3:	Prinzip des PBF-LB/M-Verfahrens nach [18, 23]	8
Abbildung 2-4:	Visualisierung von relevanten PBF-LB/M-Prozessparametern nach [38].....	13
Abbildung 2-5:	Pulverschichteigenschaften und deren Einflussfaktoren nach [58, 59].....	15
Abbildung 2-6:	Überblick von Partikelmorphologien [60]	16
Abbildung 2-7:	Überblick von Pulverherstellungsverfahren nach [80, 81].....	23
Abbildung 2-8:	Schematische Darstellung einer Inertgasverdüngungsanlage mit einem Vakuuminduktionsschmelz-Ofen nach [10]	26
Abbildung 2-9:	Schematische Darstellung einer Wasserverdüngungsanlage nach [10].....	28
Abbildung 2-10:	Herstellung von Schwammeisen nach dem Höganäs-Verfahren. 1 Reduktionsmischung aus Koksgrus und Kalkstein. 2 Eisenerz. 3 Trocknen. 4 Brechen. 5 Sieben. 6 Magnetseparation. 7 Füllen der SiC-Rohre. 8 Reduktion des Erzes im Tunnelofen. 9 Entnahme des Eisenschwamms. 10 Mehrstufiges Zerkleinern. 11 Zwischenlagerung 12 Brechen. 13 Magnetseparation. 14 Kollern und Sieben. 15 Weichglühung und Nachreduktion. 16 Brechen. 17 Sieben. 18 Verpacken, Zwischenlagern [88]	30
Abbildung 2-11:	Reduktionsverhalten von Magnetit Fe_3O_4 bei der Reduktion mit CO und H_2 bei verschiedenen Temperaturen [81]	36
Abbildung 2-12:	Verlauf der Reduktion von Eisenoxid mit H_2 bei $800^\circ C$ nach [93]	37
Abbildung 2-13:	Einfluss der Temperatur (links) und der Pulverart (rechts) auf den Reduktionsverlauf nach [66]	38
Abbildung 2-14:	Pulvermorphologie von Eisenpulver von unterschiedlichen Herstellungsmethoden nach [106]	40
Abbildung 2-15:	Aufbau einer typischen Zunderschicht eines Stahlbandes nach dem Warmwalzen	43
Abbildung 2-16:	Regenerationsprinzip von Abbeizen nach dem Sprühröstverfahren von Ruthner [115].....	46
Abbildung 3-1:	PBF-LB/M -Anlage des Typs EOS M290.....	52
Abbildung 3-2:	Prinzipieller Aufbau eines Laserdiffraktometers nach [127].....	54

Abbildung 3-3:	Zusammenhang zwischen relativer Dichte und mechanischen Eigenschaften [140].....	59
Abbildung 3-4:	Miniaturisierte Flachzugproben	62
Abbildung 3-5:	Prinzip der Härteprüfung nach Vickers [148].....	63
Abbildung 3-6:	Prinzipaufbau eines ICP-OES-Gerätes nach [158].....	68
Abbildung 4-1:	Mikroskopische Aufnahmen von Eisenoxidpulver aus Regenerationsanlagen der Stahlproduktion a) 3D-LRM-Aufnahme von Eisenoxidpulver b) Oberfläche eines Eisenoxidagglomerates mittels REM-Aufnahme c) Vergrößerte REM-Aufnahme eines Eisenoxidagglomerates	70
Abbildung 4-2:	Partikelgrößenverteilung der Eisenoxidagglomerate direkt aus der Regenerationsanlage	71
Abbildung 4-3:	Verfahrensprinzipien zur Herstellung von Eisenpulver aus Eisenoxid nach Walther et al. [90] und Danninger et al. [91].....	73
Abbildung 4-4:	Schematischer Verfahrensablauf zur Herstellung von HR-Eisenpulver aus Eisenoxidpulver.....	77
Abbildung 4-5:	Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids nach dem Mahlprozess	78
Abbildung 4-6:	Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids nach dem thermischen Agglomerieren.....	80
Abbildung 4-7:	Mikroskopischer Vergleich mittels Laserrastermikroskopie zwischen Eisenoxidpulver im a) Ausgangszustand und nach b) thermischer Agglomeration	80
Abbildung 4-8:	Vergleich von erzeugtem Eisenpulver mit (links) und ohne (rechts) Feinanteil [167].....	82
Abbildung 4-9:	Partikelgrößenverteilung des Eisenoxids nach Siebung.....	82
Abbildung 4-10:	Schematischer Reduktionsprozess im Rohrofen.....	84
Abbildung 4-11:	Schematischer Sinterprozess im Rohrofen	84
Abbildung 4-12:	Partikelgrößenverteilung der Eisenpartikel nach Reduktion, Sinterung und Homogenisierung	86
Abbildung 4-13:	Pulvergrößenverteilung des GA-Eisenpulvers, WA-Eisenpulvers und HR-Eisenpulvers	87
Abbildung 4-14:	Mikroskopische Aufnahmen von HR-Eisenpulver a) - d) und WA-Eisenpulver e) - f).....	89
Abbildung 4-15:	Durchflussrate und Schüttdichte von GA-, HR- und WA-Eisenpulver.....	90
Abbildung 4-16:	Avalanche Angle und Surface Fraktal aus RPA-Messung von GA-, HR- und WA-Eisenpulver	91
Abbildung 5-1:	Verwendete Prozessparameter mit resultierender Volumenenergiedichte.....	95
Abbildung 5-2:	GA-, HR- und Zylinderproben aus EOS M290.....	96
Abbildung 5-3:	Bauteildichte über Volumenenergiedichte an konventioneller und modifizierter PBF-LB/M-Anlage	97
Abbildung 5-4:	Relative Dichte über die Scangeschwindigkeit von GA-, WA- und HR-Proben bei unterschiedlichen Laserleistungen.....	99

Abbildung 5-5:	Effektive Schichthöhe von HR-, WA- und GA-Pulver über die Anzahl der Pulverbeschichtungen	102
Abbildung 5-6:	Schliffbilder von zylindrischen GA-, WA- und HR-Proben aus Parameterstudie konventioneller PBF-LB/M-Anlage	106
Abbildung 5-7:	Überblick der Bauteil- und Zugproben	108
Abbildung 5-8:	Aufgebaute Bauteilproben aus WA-Pulver	108
Abbildung 5-9:	Volumenanteil an Austenit im Umwandlungsbereich über Temperatur	110
Abbildung 5-10:	Gemessene Wärmebehandlungskurven.....	112
Abbildung 6-1:	Absolute Dichte von Zugproben aus 20 mm breiten WA-, GA- und HR-Bauteilblöcken	113
Abbildung 6-2:	Absolute Dichte von Zugproben aus unterschiedlichen Bauteilprobenbreiten	114
Abbildung 6-3:	Absolute Dichte von dichten und porösen Zugproben	115
Abbildung 6-4:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von gezogenen HR-Zugproben	119
Abbildung 6-5:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von gezogenen WA-Zugproben	119
Abbildung 6-6:	Lichtmikroskopische Aufnahmen von gezogenen GA-Zugproben	120
Abbildung 6-7:	Härteverlauf von gezogenen, unbehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben.....	123
Abbildung 6-8:	Dehngrenze, Zugfestigkeit und Bruchdehnung von unbehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben	124
Abbildung 6-9:	Härteverlauf von unbehandelten und wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben nach dem Zugversuch.....	125
Abbildung 6-10:	Dehngrenze von wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben	126
Abbildung 6-11:	Zugfestigkeit von wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben	127
Abbildung 6-12:	Bruchdehnung von wärmebehandelten GA-, WA- und HR-Zugproben	127
Abbildung 6-13:	Dehngrenze von WA-, GA- und HR-Zugproben aus Bauteildicken von 10 bis 30mm	129
Abbildung 6-14:	Zugfestigkeit von WA-, GA- und HR-Zugproben aus Bauteildicken von 10 bis 30mm	129
Abbildung 6-15:	Bruchdehnung von WA-, GA- und HR-Zugproben aus Bauteildicken von 10 bis 30mm	130
Abbildung 6-16:	Dehngrenze von porösen WA-, GA- und HR-Zugproben	131
Abbildung 6-17:	Zugfestigkeit von porösen WA-, GA- und HR-Zugproben.....	131
Abbildung 6-18:	Bruchdehnung von porösen WA-, GA- und HR-Zugproben.....	132
Abbildung 6-19:	Dehngrenze von porösen, wärmebehandelten WA-, GA- und HR-Zugproben	133
Abbildung 6-20:	Zugfestigkeit von porösen, wärmebehandelten WA-, GA- und HR-Zugproben	133

Abbildung 6-21: Bruchdehnung von porösen, wärmebehandelten WA-, GA- und HR-Zugproben.....	134
Abbildung 6-22: Einfluss der Porosität von HR- und WA-Zugproben auf die Zugfestigkeit und Bruchdehnung	135

Tabellenverzeichnis

Tabelle 2-1:	Überblick möglicher Gefügefehler beim PBF-LB/M nach VDI 3405 Blatt 2.8 nach [75].....	21
Tabelle 2-2:	Volumenenergiedichten aus Veröffentlichungen zur Verarbeitung von Eisenpulver im PBF-LB/M-Prozess	22
Tabelle 4-1:	Physikalische Pulvereigenschaften des unbehandelten Eisenoxidpulvers	72
Tabelle 4-2:	Chemische Zusammensetzung des unbehandelten Eisenoxidpulvers	72
Tabelle 4-3:	Partikelgrößenverteilung von GA-, HR- und WA-Eisenpulver anhand von d10-, d50- und d90-Werten	87
Tabelle 4-4:	Chemische Zusammensetzung von GA-, HR- und WA-Eisenpulver	92
Tabelle 5-1:	Prozessparameter (Laserleistung und Scangeschwindigkeit) und erzielte Probendichten aus Parameterstudie	107
Tabelle 5-2:	Umwandlungstemperatur Ac1 und Ac3 von GA-, WA- und HR-Proben.....	110
Tabelle 6-1:	Porositätsunterschied zwischen Zylinderproben aus Parameterstudie und der Zugproben aus Bauteilproben	115
Tabelle 6-2:	Unterschied der chemischen Zusammensetzung zwischen Pulver vor der Verarbeitung und nach dem PBF-LB/M-Prozess.....	117
Tabelle 6-3:	Korngrößenkennzahlen von unbehandelten und wärmebehandelten GA-, HR- und WA-Zugproben	121

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/81883

URN: urn:nbn:de:hbz:465-20240503-151510-5

Alle Rechte vorbehalten.