



Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe

Masterarbeit



Werkstoffcharakterisierung additiv gefertigter
Ti-6Al-4V Bauteile und Einfluss der
Pulverherstellung

Christian Fleißner-Rieger, BSc

März 2019

EIDESSTÄTTLICHE ERKLÄRUNG

Ich erkläre an Eides statt, dass ich diese Arbeit selbständig verfasst, andere als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel nicht benutzt, und mich auch sonst keiner unerlaubten Hilfsmittel bedient habe.

Ich erkläre, dass ich die Richtlinien des Senats der Montanuniversität Leoben zu "Gute wissenschaftliche Praxis" gelesen, verstanden und befolgt habe.

Weiters erkläre ich, dass die elektronische und gedruckte Version der eingereichten wissenschaftlichen Abschlussarbeit formal und inhaltlich identisch sind.

Datum 08.03.2019

Unterschrift Verfasser/in
Christian, Fleißner-Rieger
Matrikelnummer: 01335339

Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen bedanken, die durch ihre fachliche und persönliche Unterstützung zum Gelingen dieser Masterarbeit beigetragen haben.

Zu allererst möchte ich mich bei Frau assoz.Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Svea MAYER, Leiterin der Arbeitsgruppe „Phasenumwandlungen und Hochtemperaturwerkstoffe“ am Lehrstuhl für Metallkunde und metallische Werkstoffe für die Hilfestellung während der Zeit der Masterarbeit, die Diskussionen der Ergebnisse sowie die Korrektur der Arbeit bedanken.

Ebenfalls möchte ich mich ganz herzlich bei Herrn Univ.-Prof. Dipl.-Ing. Dr.mont. Helmut CLEMENS bedanken, Leiter des Lehrstuhls für Metallkunde und metallische Werkstoffe, für den wissenschaftlichen Input und die Unterstützung im Rahmen der zahlreichen Besprechungen.

Seitens voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG liegt mein Dank bei Dipl.Ing. Dr.mont. Tanja JÖRG und Dipl.Ing. Dr.mont. Christoph TURK für die vielen Denkanstöße und durchwegs gute und offene Kommunikation bei der Ausführung der Projektstätigkeit sowie die Bereitstellung der finanziellen Basis meiner Arbeit.

Besonders danken möchte ich auch Herrn Dipl.-Ing. David WIMLER, der mich über die gesamte Zeit der Masterarbeit unterstützt hat und jederzeit bereit war meine Fragen zu beantworten. Auch Herrn Dipl.-Ing. Reinhold WARTBICHLER sei an dieser Stelle gedankt, für den wissenschaftlichen Austausch und die Unterstützung bei der Durchführung der Untersuchungen.

Für den kulturellen Austausch und die Ablenkung vom harten Studienalltag möchte ich allen Freunden und Bekannten sämtlicher Couleurs in Leoben meinen Dank aussprechen. Ganz besonders danken möchte ich dabei meinen Freunden in der Zellergasse für die Freundschaft und Treue während meiner Studienzeit.

Abschließend bedanken möchte ich mich bei meinen Eltern, die es mir ermöglicht haben ein Studium an einer Universität zu beginnen. Der Dank gilt auch meiner Schwester Sandra, die immer an mich geglaubt hat.

Mein ganz besonderer Dank gilt auch meiner Freundin Hannah, die mich über die gesamte Zeit meines Studiums hinweg unterstützt hat. Ohne ihren Beistand während der letzten Semester, angefangen beim Abfragen der Chemie Pflichtfragen bis hin zur Durchsicht der Masterarbeit, wäre mein Studium in dieser Form nicht möglich gewesen.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Zielsetzung.....	- 1 -
2. Theoretische Grundlagen.....	- 2 -
2.1. Titan und Titanlegierungen	- 2 -
2.2. Pulverherstellung	- 5 -
2.2.1. Gasverdüsung.....	- 8 -
2.2.2. EIGA-Verfahren	- 10 -
2.2.3. Plasmaverdüsung	- 11 -
2.2.4. Induktionsplasmaverdüsung	- 13 -
2.3. Selektives Laserschmelzen	- 14 -
2.3.1. Gefügeentwicklung	- 15 -
2.3.2. Nachbehandlung.....	- 19 -
2.3.3. Pulverrecycling.....	- 19 -
2.3.4. Legierungsentwicklung	- 19 -
3. Experimentelles.....	- 23 -
3.1. Untersuchte Legierungen	- 23 -
3.2. Selektives Laserschmelzen	- 24 -
3.3. Probenvorbereitung	- 25 -
3.4. Partikelgrößenbestimmung.....	- 25 -
3.5. Fließfähigkeit, Schüttdichte und Sphärizität.....	- 26 -
3.6. Licht- und Elektronenmikroskopie.....	- 27 -
3.7. Röntgenbeugungsuntersuchungen.....	- 27 -
3.8. Dynamische Differenzkalorimetrie	- 28 -
3.9. Zugversuche	- 28 -
4. Ergebnisse und Diskussion	- 29 -
4.1. Pulvercharakterisierung	- 29 -
4.1.1. Chemische Analyse der Pulverproben.....	- 29 -
4.1.2. Partikelgrößenverteilung	- 30 -
4.1.3. Pulvermorphologie	- 32 -
4.1.4. Partikel- und Porositätsuntersuchung	- 34 -
4.1.5. Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung	- 35 -
4.1.6. Umwandlungstemperaturen und Einfluss der Alterung.....	- 39 -
4.2. Charakterisierung der SLM-gefertigten Würfelproben	- 45 -
4.2.1. Gefügeuntersuchungen	- 45 -
4.2.2. Mechanische Eigenschaften	- 48 -
5. Zusammenfassung und Ausblick.....	- 56 -

Literaturverzeichnis.....	- 59 -
Anhang.....	- 63 -

Abkürzungsverzeichnis und verwendete Symbole

A ₅	Bruchdehnung
Al ₂ O ₃	Aluminiumoxid
BSE	Rückstreuelektronen (engl.: Backscattered Electrons)
d ₅₀	Median der Partikelgrößenverteilung
DSC	Dynamische Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry)
EBM	Elektronenstrahlschmelzen (engl.: Electron Beam Melting)
EDS	Elektrondispersive Röntgenspektroskopie
EIGA	Stabelektrodenverdüsung (engl.: Electron Induction melting Gas Atomization)
ELI	Sehr geringer Anteil an interstitiell gelösten Elementen (engl.: Extra Low Interstitials)
FF-GA	Freifall-Gasverdüsung (engl.: Free Fall-Gas Atomization)
GA	Gasverdüsung (engl.: Gas Atomization)
Gd	Titan-Güteklasse (engl.: Grade)
hdp	hexagonal dichtgepackt
HDH	Hydrieren-Mahlen-Dehydrieren (engl.: Hydrogenation Dehydrogenation)
HB	Brinellhärte
HF	Hellfeld
HV	Vickershärte
ICP-OES	Atomemissionspektroskopie (engl.: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES)
krz	kubisch raumzentriert
MU	Messunsicherheit
m.%	Massenprozent
PIGA	Plasma-Inertgas-Verdüsung (engl.: Plasma Inert Gas Atomization)
ppm	Anteile pro Million (engl.: Parts per Million)
PS	Plasmasphäroidisierung (engl.: Plasma Speriodizatioin)

REM.....	Rasterelektronenmikroskop
R_m	Zugfestigkeit
$R_{p0.2}$	0.2%-Dehngrenze
SE	Sekundärelektronen
SLM	Selektives Laserschmelzen (engl.: Selective Laser Melting)
$T_{\beta,transus}$	Beta-Transus-Temperatur
$T_{\beta,transus,T_0}$	Beta-Transus-Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht
XRD	Röntgendiffraktometrie (engl.: X-Ray Diffraction)
α -Ti	Alpha Titan
α'	Nadeliger Martensit, hexagonal dicht gepackt
α''	Martensit, orthorhombisch
β -Ti.....	Beta Titan

Kurzfassung

Additive Fertigungsverfahren gewannen in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Aus werkstoffwissenschaftlicher Sicht ergab sich daraus ein breites Forschungs- und Entwicklungsfeld, welches sich interdisziplinär mit vielen ingenieurstechnischen Herausforderungen befasst, um das Potential dieser neuartigen Fertigungsart voll auszuschöpfen.

Diese Masterarbeit beschäftigt sich mit einer umfassenden Charakterisierung additiv gefertigter Bauteile und der dazu verwendeten Pulver aus der Titanlegierung, Ti-6Al-4V (in m.%). Es zeigte sich, dass die chemische Zusammensetzung des Pulvers die mechanischen Kennwerte des additiv gefertigten Bauteils durch den Anteil an mischkristallverfestigenden Elementen maßgeblich beeinflusst. Durch Verunreinigungen auf der Pulveroberfläche oder nicht sphärische Pulverpartikel kommt es zu Poren oder Anbindefehlern im Bauteil. Des Weiteren wurde festgestellt, dass die Rauigkeiten der Bauteile durch die Partikelgrößenverteilung der hergestellten Pulver bestimmt wird.

Zusätzlich zu der Pulver- und Bauteilcharakterisierung befasst sich die Masterarbeit mit einer Literaturrecherche zur Legierungsentwicklung eines Titanwerkstoffes für die additive Fertigung, um derzeit häufig auftretende Probleme, wie Erstarrungstexturen, zukünftig zu vermeiden.

Abstract

The importance of additive manufacturing increased significantly over the last decades. From a materials science point of view a broad field of research and development arises which deals with many engineering fields to exploit the full potential of this innovative type of production.

This master thesis deals with an extensive characterization of titanium based additive manufactured components and the powder in use. The research started at the begin of the production chain, with the characterization of the powder benchmarking different processing routs and ended with the investigation of the heat-treated additive manufactured samples. It was found that the chemical composition of the powder significantly influences the mechanical properties of the additive manufactured samples due to the amount of solute strengthening elements. It is also shown that impurities and nonspherical particles on the powder surface leads to pores and connecting faults. Furthermore, the roughness of the as-built samples is given by the powder size distribution of the atomization process.

Another section of this thesis deals with the literature research of titanium alloys tailored for additive manufacturing to prevent occurring problems caused due to the manufacturing process, e.g. solidification texture.

1. Einleitung und Zielsetzung

Diese Masterarbeit wurde am Department Werkstoffwissenschaft der Montanuniversität Leoben in Zusammenarbeit mit dem Industriepartner voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG erstellt.

Additive Fertigung gewinnt in den letzten Jahren zunehmend an Bedeutung. Sowohl in Heimanwendungen als auch industriell erfahren die Anlagen für den Fertigungsprozess und die Ausgangswerkstoffe eine Kostendegression. Durch das Marktwachstum konnten dadurch bspw. die Baugeschwindigkeit, die Festigkeit und die Gestaltungsfreiheit zunehmend verbessert werden. Werkstoffwissenschaftlich ergab sich daraus ein breites Forschungs- und Entwicklungsfeld, welches sich interdisziplinär mit vielen ingenieurstechnischen Herausforderungen befasst, um das volle Potential dieser neuartigen Fertigungsart auszuschöpfen. Anwendungsgebiete finden sich im Automobil-, Maschinen- und Anlagenbau sowie in der Medizintechnik, der Architektur, im Designbereich und in der Luftfahrt [1].

Ziel dieser Masterarbeit ist die Durchführung einer umfassenden Werkstoffcharakterisierung additiv gefertigter Bauteile aus einer hochfesten Titanlegierung. Dabei soll auch auf die für additiv gefertigte Produkte übliche Fertigungskette, beginnend bei der Herstellung des Pulvers bis hin zum fertig gedruckten Bauteil, eingegangen werden. Pulver unterschiedlicher Herstellverfahren, welche mit unterschiedlichen Arten der Pulververdüsung hergestellt wurden, werden miteinander verglichen und die Auswirkungen auf das Bauteil eruiert. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen werden vier Ti-6Al-4V Pulver miteinander verglichen. Neben der Partikelgrößenverteilung und der Pulvermorphologie, wird auch die Porosität untersucht sowie eine qualitative Phasenanalyse mithilfe der Röntgendiffraktometrie durchgeführt. Der Anteil an Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff wird durch Alterungsexperimente bestimmt und deren Einfluss auf das Phasenumwandlungsverhalten mithilfe der dynamischen Differenzkalorimetrie analysiert. Die Bewertung der additiv gefertigten Proben erfolgt anhand der Mikrostruktur und Zugversuchsdaten und zeigt den Einfluss der Pulververdüsung auf das additiv gefertigte Bauteil. Dabei werden Proben mittels selektiven Laserschmelzen hergestellt, und wärmebehandelte Bauteile untersucht und miteinander verglichen.

Ein weiterer Teil der Masterarbeit befasst sich mit der Recherche zu Titanlegierungen für die additive Fertigung. Im Rahmen einer umfassenden Literaturstudie soll auf Probleme des additiven Fertigungsprozesses eingegangen sowie mögliche Lösungsansätze diskutiert werden.

2. Theoretische Grundlagen

2.1. Titan und Titanlegierungen

Titan und Titanlegierungen spielen vor allem im Bereich der Luft- und Raumfahrt, bei denen die operativen Festigkeiten, auch bei höheren Temperaturen, ausschlaggebend sind, eine große Rolle. Reintitan zählt sowohl zu den Leicht- als auch zu den Nichteisenmetallen und ist in zwei verschiedenen Gittermodifikationen innerhalb eines bestimmten Temperaturbereichs stabil. Neben der Hochtemperaturphase, welche kubisch raumzentriert (krz) kristallisiert und als Beta (β)-Titan bezeichnet wird, existiert zusätzlich eine Niedertemperaturphase, die in Form einer hexagonal dichtgepackten (hdp) Kristallstruktur vorkommt und Alpha (α)-Titan bezeichnet wird. Die allotrope Umwandlung von Reintitan erfolgt bei einer Temperatur von 882 °C und ist einer der Gründe für die Vielzahl an Eigenschaften von Titanlegierungen [2].

Die Umwandlung $\beta \rightarrow \alpha$ wird durch die Burgers-Orientierungsbeziehung beschrieben [2]:

$$\{0001\}_{\alpha} // \{110\}_{\beta}, \quad (1)$$

$$\langle 11\bar{2}0 \rangle_{\alpha} // \langle 111 \rangle_{\beta}. \quad (2)$$

Diese beschreibt den deckungsgleichen Übergang der Hauptgleitebenen des krz β -Kristalls in die Hauptgleitebenen des hdp α -Kristalls.

Die Eigenschaften der Hochtemperaturphase β unterscheiden sich wesentlich von denen der Niedertemperaturphase α . Während beim β -Ti 12 unabhängige Gleitsysteme vorliegen, stehen für das Gleiten beim α -Ti lediglich 3 unabhängige Gleitsysteme zur Verfügung. Im von-Mises-Kriterium ist beschrieben, dass für die homogene plastische Verformung eines Metalls mindestens fünf voneinander unabhängige Gleitsysteme benötigt werden. Dieser Sachverhalt erklärt die schwierige plastische Verformung von α -Ti. Die Restduktilität des hdp α -Ti ist auf mechanische Zwillingsbildung sowie die Verformbarkeit aufgrund von sekundären Gleitebenen zurückzuführen. α -Ti weist aufgrund seiner hexagonalen Gitterstruktur zusätzlich eine elastische Anisotropie auf. Bei Belastungen senkrecht zur Basalebene kann ein E-Modul von 145 GPa ermittelt werden, bei Belastungen parallel zur Basalebene zeigt sich ein geringerer Wert von 100 GPa. Im Vergleich dazu liegt der E-Modul der β -Phase in der Legierung Ti-6Al-4V bei 82 GPa und variiert in der Phasenkombination $\alpha + \beta$, je nach Phasenanteil, zwischen 108 und 114 GPa. Die Unterscheidung zwischen den zwei Kristallstrukturen α und β ist auch in Bezug auf die Diffusion notwendig. Der extrapolierte Diffusionskoeffizient von α -Ti bei 1000°C ist mit 10^{-15} m²/s um zwei

Größenordnungen kleiner als jener von β -Ti (10^{-13} m²/s), was wesentliche Einflüsse auf das Kriechverhalten, die Warmumformung und Superplastizität von Ti zur Folge hat [2,3].

Abhängig vom zugegebenen Legierungselement kommt es zur Bildung von α - oder β -Legierungssystemen. Wie in Abb.1 ersichtlich ist, wird bei Zugabe von α -stabilisierenden Elementen der α -Phasenbereich zu höheren Temperaturen vergrößert. Durch Zugabe von β -stabilisierenden Elementen entstehen entweder β -isomorphe Phasensysteme, in denen der β -Bereich vergrößert ist und die Umwandlungstemperaturen teilweise bis unterhalb der Raumtemperatur gesenkt werden, oder β -eutektoiden Phasensysteme, welche den β -Bereich durch Erzeugung einer eutektoiden Umwandlung erweitern bzw. mit Ti intermetallische Phasen ausbilden [2].

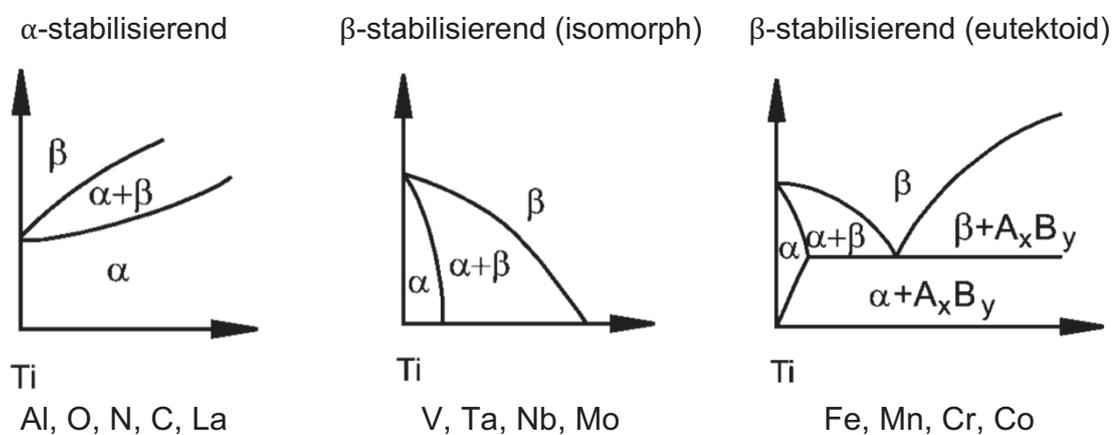


Abb. 1: Vorliegende Phasensysteme bei Zugabe verschiedener Legierungselemente [2].

Eines der bekanntesten Ti-Legierungssysteme ist das ternäre System Ti-Al-V. Ein Auszug aus diesem Zustandsschaubild mit Al-Gehalten bis 6 m.% und V-Gehalten bis 20 m.% sowie den jeweils vorliegenden Legierungen ist in Abb.2 dargestellt. In Abhängigkeit der zulegierten Elemente und ihren Gehalten kann zwischen vier Legierungssystemen unterschieden werden:

- α
- Near- α
- $\alpha + \beta$
- metastabil- β
- β

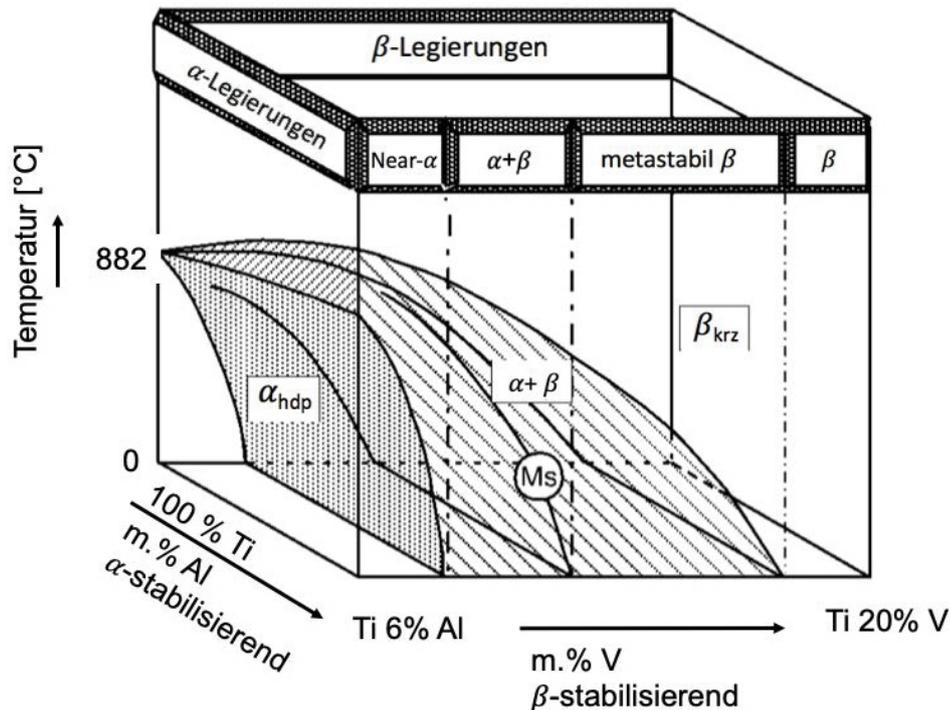


Abb. 2: Auszug aus dem ternären System Ti-Al-V bis 6 m.% Al und bis 20 m.% V [2].

Die $\alpha + \beta$ Legierung Ti-6Al-4V ist der am meisten eingesetzte Ti-Werkstoff. Aus kommerzieller Sicht bestehen über 50 % der heute eingesetzten Ti-Werkstoffe aus dieser Legierungszusammensetzung. Hohe Festigkeitswerte ($R_m = 900 - 1200 \text{ MPa}$), eine gute Bruchzähigkeit ($33 - 110 \text{ MPam}^{1/2}$), eine geringe Dichte und gute Korrosionsbeständigkeit machen diese Legierung für eine Vielzahl von Anwendungen in der Luftfahrt- und Automobilindustrie sowie der Medizintechnik einsetzbar. Als mögliches Einsatzgebiet können Gasturbinen angeführt werden, da diese hohen Einsatztemperaturen und gleichzeitig hohen Belastungen ausgesetzt sind [4,5].

Je nach Abkühlgeschwindigkeit kommt es zur Ausbildung von unterschiedlichen Gefügestrukturen. Während bei langsamer Ofenabkühlung ein Gleichgewichtsgefüge entsprechend dem Phasendiagramm aus lamellaren α - und β -Ti entsteht, bildet sich bei hohen Abkühlgeschwindigkeiten ein Ungleichgewichtsgefüge infolge einer martensitischen Umwandlung der β -Phase aus. Abb. 3 zeigt ein martensitisches Gefügebild einer Ti-6Al-4V Legierung, welches durch schnelle Abkühlung aus dem β -Gebiet, mit einer Kühlrate von 5.1 K/s erzeugt wurde [2,6].

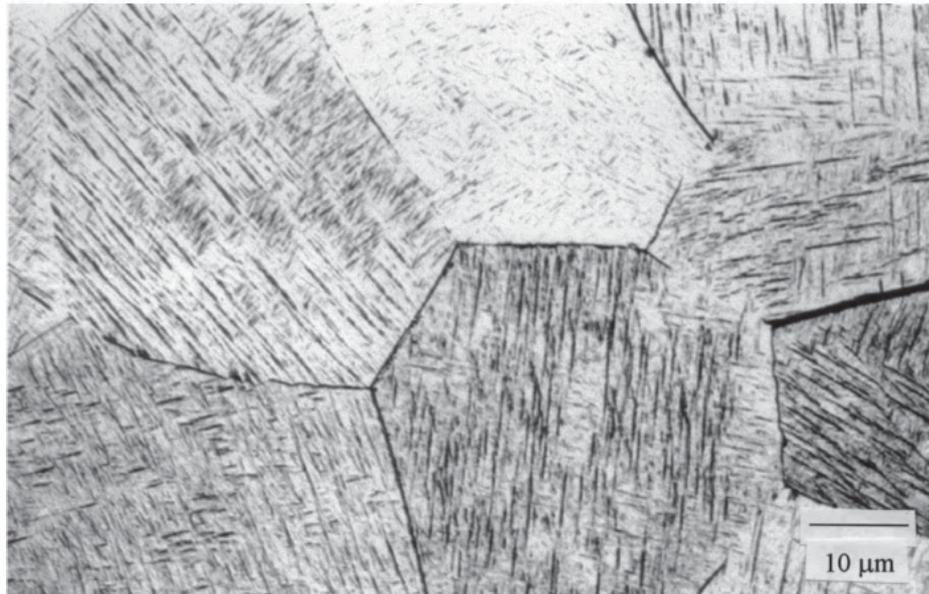


Abb. 3: Martensitisches Gefüge einer Ti-6Al-4V Legierung hergestellt durch schnelles Abkühlen aus dem β -Einphasenbereich [6].

Martensit in Ti-Legierungen ist im Vergleich zu martensitischen Strukturen in Stahlwerkstoffen nicht spröde, d.h. der Härtungseinfluss ist eher gering, da es zu keinen starken Gitterverspannungen kommt. Es existieren zwei Arten von Ti-Martensit. Entweder kommt es zur Bildung von α' -Martensit, welcher hdp kristallisiert, oder es bildet sich nach dem Abschrecken von niederen Temperaturen ab ca. 900 °C α'' -Martensit, welcher in einer orthorhombischen Gittermodifikation vorliegt [2,7]. Die Burgers Orientierungsbeziehung für die Umwandlung von β zu α gilt sowohl für die Gleichgewichtsumwandlung als auch für die Umwandlung in die α' -Phase [8].

2.2. Pulverherstellung

Metallpulver für den Einsatz in der laser-additiven Fertigung (engl.: Additive Manufacturing, AM) müssen ein sehr spezielles Eigenschaftsprofil aufweisen. Bei der Herstellung des Pulvers sind vom Pulverherstellverfahren die in Abb. 4 dargestellten Punkte zu berücksichtigen [9,10]. Auf diese wird in den folgenden Zeilen im Detail eingegangen.



Abb. 4: Wichtige Eigenschaftsmerkmale der Ti-Pulver für die additive Fertigung [9,10].

In der Literatur werden des Weiteren folgende Eigenschaften erwähnt [9,10]:

- Fließfähigkeit
- Schüttdichte
- Klopfdichte
- Feuchtigkeitsgehalt

Auf diese Eigenschaften wird im Unterkapitel „Teilchenform“ näher eingegangen.

Chemische Zusammensetzung

Bei der Pulverherstellung wird sichergestellt, dass jedes Pulverteilchen die chemischen Vorgaben der Legierungszusammensetzung erfüllt. Die ASTM B265-Norm [11] schreibt vor, dass interstitielle Elemente, wie z.B. O, N und C, einen vorgegebenen Grenzwert nicht überschreiten, da diese bei zu hohen Gehalten den Werkstoff verspröden und somit die mechanischen Kennwerte negativ beeinflussen [10,12]. Chemische Untersuchungen an gesiebten Pulverfraktionen zeigten, dass der O-Gehalt indirekt proportional zur Partikelgröße ist. Somit steigt bei Bauteilen, welche aus kleineren Pulverfraktionen hergestellt wurden, die Zugfestigkeit, da Sauerstoff mischkristallverfestigend wirkt, während die Bruchdehnung sinkt [10,12].

Partikelgrößenverteilung

Die additive Fertigung von Bauteilen erfordert die Verwendung von Pulvern mit definierter Partikelgrößenverteilung. Hierbei ist zu berücksichtigen, dass die Partikelgrößenverteilung der Ausgangspulver für das selektive Laserschmelzen (engl.:

Selective Laser Melting, SLM* [13]) zwischen 20- 45 μm [12] liegt, und damit kleiner ist, als jene die für das Elektronenstrahlschmelzen (engl.: Electron Beam Melting, EBM) (45- 106 μm [12]) eingesetzt wird [9,10]. Zhao et al. [14] beschreibt, dass für die Verwendung im SLM-Verfahren das Pulver ein d_{50} -Wert von= 38 μm aufweisen soll. Dieser d_{50} -Wert stellt in einer kumulativen Häufigkeit den Median dar, wo 50 % der Pulverteilchen einen kleineren Korndurchmesser als der gegebene Wert aufweisen. Im Vergleich dazu benötigen EBM-Fertigungsanlagen eine durchschnittliche Partikelgrößenverteilung von $d_{50}=72 \mu\text{m}$. Während bei SLM-Anlagen kleinere Partikelgrößenverteilungen verwendet werden, laden sich kleinere Partikel in der EBM-Anlagen stark elektrostatisch auf und führen durch Zerstäuben (engl.: Smoke) unweigerlich zum Prozessabbruch [14,15].

Teilchenform (Sphärizität, Porosität, Satellitenbildung)

Bei der Herstellung der Pulver kann es im Zuge des Verdünnungsprozesses zur Bildung von Hohlräumen in Form von Poren oder Fehlstellen im Inneren der Pulverpartikeln kommen. Poren entstehen durch Einschlüsse des Verdünnungsgases während des Verdünnungsprozesses der Schmelze. Des Weiteren kann es zur Bildung von Satelliten bzw. Agglomeraten kommen. Unter Satellitenbildung versteht man das Anhaften von kleinen Pulverpartikel an große während der Verdünnung. Poren und Satelliten wirken sich negativ auf die Klopff- (das Maß dafür, wie gut sich das Pulver verdichtet) und Schüttdichte des Pulvers aus sowie in weiterer Folge auf die Dichte der additiv gefertigten Bauteile [16]. Studien an Metallpulvern [9,10] zeigen, dass auf Grund von unförmigen oder spratzigen Pulverteilchen die Fließfähigkeit beeinträchtigt wird und in Folge dessen die Bauteildichte sinkt. Aus diesem Grund streben Pulverhersteller eine hohe Sphärizität zur Erzielung einer einheitlichen Pulverbettichte und darüber hinaus zur Steigerung der endgültigen Komponentendichte an [9,10].

Das Fließverhalten von Pulvern wurde auch von Dawes et al. [10] untersucht. Dabei zeigte sich, dass bessere Fließigenschaften durch die Verwendung von größeren Pulverfraktionen erreicht werden, wobei Pulver mit einer höheren Packungsdichte schlechter fließen als Pulver mit einer geringeren Packungsdichte. Die Fließigenschaften von Pulvern korrelieren des Weiteren mit deren Feuchtigkeitsgehalt. Steigende Feuchtigkeitsgehalte ziehen eine Verschlechterung der Fließigenschaften nach sich [10].

Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Gasverdünnung eines Schmelzstrahls (engl.: Gas Atomization, GA) ein effektiver Weg ist um sphärische

* SLM ist eine eingetragene Wortmarke der SLM Solutions Group AG.

Ti-Pulver herzustellen [10]. Im Allgemeinen kann der Verdüsungsprozess der Ti-Pulverherstellung in drei Schritten beschrieben werden [12]:

1. Schmelzen,
2. Verdüsung mittels Inertgas, um das flüssige Metall in kleine Tropfen zu zerstäuben und
3. Verfestigung im freien Fall in einer gekühlten Kammer in Inertgasatmosphäre.

2.2.1. Gasverdüsung

Bei der Wahl der Herstellmethoden für pulvermetallurgische Hochleistungswerkstoffe für die Anwendung in der Luftfahrt oder Medizintechnik ist sicherzustellen, dass der Anteil an interstitiell gelösten Elementen Grenzwerte nicht überschreitet, da die mechanischen Eigenschaften des Pulvers und infolgedessen jene der additiv gefertigten Bauteile beeinträchtigt werden. Deshalb wird bei der Herstellung von Ti-Pulverteilchen wegen ihrer hohen Affinität zu interstitieller Verunreinigung der Verdüsungsprozess der Schmelze unter Inertgasatmosphäre durchgeführt [10].

Bei der Gasverdüsung, wie in Abb. 5 schematisch gezeigt, liegt das Ausgangsmaterial in Form einer Schmelze in einem wassergekühlten Kupfertiegel vor, wodurch sich an der Tiegeloberfläche ein sogenannter „Skull“ des Ausgangsmaterials bildet, welcher die Schmelze vor Verunreinigungen, hervorgerufen durch gelöstes Kupfer, schützt [17]. Nachdem das Ausgangsmaterial vollständig geschmolzen ist, wird es einen gewissen Zeitraum auf Temperatur gehalten um eine Homogenisierung der Schmelze zu gewährleisten [12]. Die Schmelze wird anschließend in eine Refraktärmetalldüse gegossen und unter hohem Druck unter Zugabe des Inertgas Ar in kleine Tropfen verdüst, welche infolge der sehr hohen Abkühlraten im freien Fall erstarren und Pulverpartikel bilden [17].

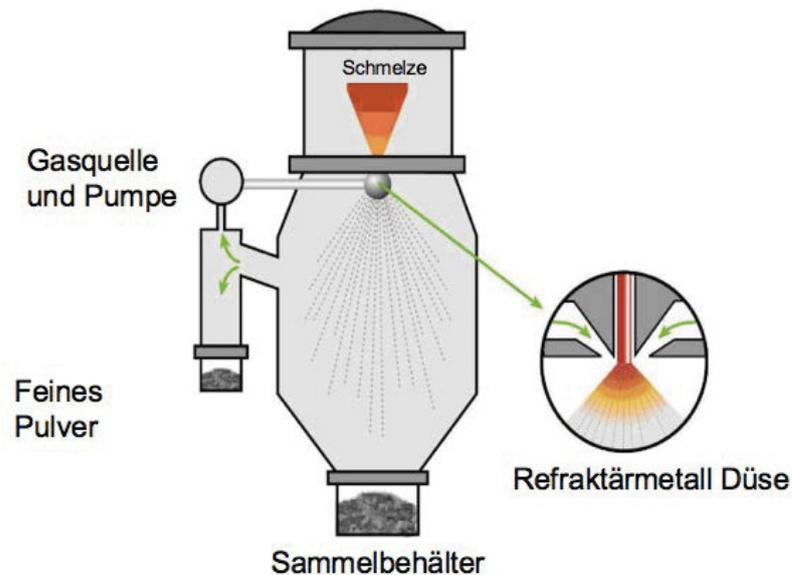


Abb. 5: Schematische Darstellung der Gasverdüsung mittels induktivem Schmelzen im Kaltwandtiegel zur Herstellung von Ti-Pulverteilchen [10].

Da der Strom von geschmolzenem Metall infolge der Gravitationskräfte vor der Zerstäubung für eine bestimmte Entfernung frei fällt, wird diese Technik als Freifallgasverdüsung (engl.: Free-Fall-Gas Atomization, FF-GA) bezeichnet. Eine mögliche Weiterentwicklung im Bereich der Gasverdüsung zur Erzielung feinerer Größenverteilungen der entstehenden Pulverteilchen ist die Verwendung von heißem Gas, z.B. vorgeheiztes Ar [10].

Eine weitere Möglichkeit zur Einstellung der Partikelgrößenverteilung ist die Veränderung des Verhältnisses der Masseströme Gas zu Metallschmelze. [10]. In der von Lubanska et al. empirisch entwickelten Gleichung [12]:

$$d_{50} = KD \sqrt{\frac{\eta_m}{\eta_g W} \left(1 + \frac{M}{G}\right)}, \quad (3)$$

in welcher K eine Konstante, D der Durchmesser des Schmelzstrahls, η die kinematische Viskosität von Metall und Gas, W die Weber Zahl und M/G das Massenverhältnis von Schmelze und Gas darstellt, kann der d_{50} -Wertes berechnet werden. Aus der Gleichung von Lubanska [12] ist ersichtlich, dass bei einer Erhöhung des Gasmassenstroms der Ertrag an feinerem Pulver gesteigert wird, d.h. der d_{50} -Wert sinkt. Durch den Einsatz von Gas bei der Verdüsung werden die Pulverteilchen in einen Zyklonabscheider, in dem das Pulver weitestgehend vom Ar getrennt wird, transportiert und in einem letzten Fertigungsschritt klassiert [12].

Yolton et al. [17] untersuchte den Anteil an Sauerstoff in den verschiedenen Fraktionen von Ti-6Al-4V Pulver, hergestellt mit dem Gasverdüsungsverfahren. Wie in Abb. 6

ersichtlich, ist der Sauerstoffanteil in den Klassen mit kleineren Partikelgrößen höher als in jenen mit größeren Partikelgrößen [17].

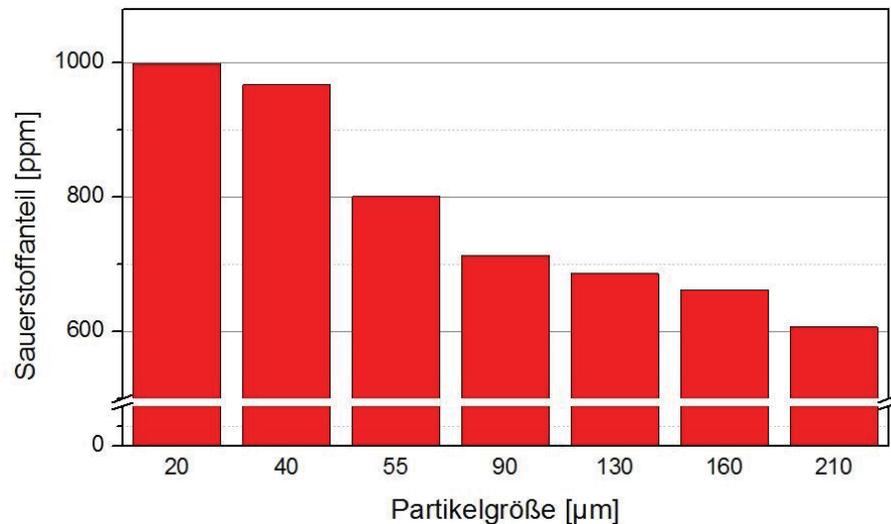


Abb. 6: Sauerstoffanteil in verschiedenen Klassen von Ti-6Al-4V Pulverteilchen [17].

2.2.2. EIGA-Verfahren

Das Risiko einer Verunreinigung durch das Tiegelmaterial oder der Düse kann beim GA-Verfahren nicht ausgeschlossen werden. Aus diesem Grund haben sich besonders jene Verfahren bewährt, in denen das Ausgangsmaterial „Keramikfrei“ unter Inertgas direkt geschmolzen und verdunstet wird [10]. Titan ist vor allem sehr reaktiv in Kontakt mit anderen Metallen sowie Keramiken und sehr empfindlich auf die Aufnahme von Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff. Daher wird bei dem in diesem Kapitel beschriebenen Verfahren gänzlich auf die Verwendung eines Tiegels verzichtet. Beim so genannten EIGA-Verfahren (engl.: Electron Induction Melting Gas Atomization, EIGA) wird eine langsam rotierende Stabelektrode einer konischen Induktionsspule zugeführt, siehe Abb. 7. Durch die Induktionsspule wird das Ende des Ingots kontinuierlich aufgeschmolzen und der so erzeugte Schmelzstrom über eine Düse mit Inertgas zerstäubt. Die eingesetzten Ingotsdurchmesser variieren zwischen 25 und 120 mm bei einer Abschmelzrate von bis zu 60 mm/min. Ein Vorteil dieses Verfahrens ist, dass durch die Elektrodenzuführung auch kleinere Chargen angefertigt werden können. Aus diesem Grund ist das EIGA-Verfahren auch für wissenschaftliche Anwendungen weit verbreitet. Bei der Elektrodenherstellung muss jedoch darauf geachtet werden, dass es zu keinen Seigerungsprozessen bei der Erstarrung kommt, da diese Seigerungen auf Grund der sehr kleinen Aufschmelzzone in das Pulver übergeführt werden [12,17].

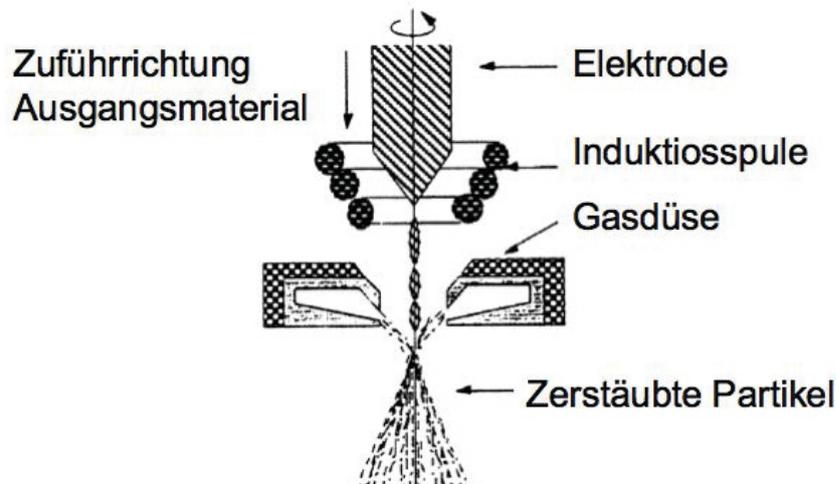


Abb. 7: Schematische Darstellung des EIGA-Prozesses [18].

Yolton et al. [17] untersuchte die Abhängigkeit des mittleren d_{50} -Durchmessers vom Stabelektrodendurchmesser. Es zeigte sich, dass bei einer Verringerung des Elektrodendurchmessers der d_{50} -Wert abnimmt. Dies kann mithilfe der Formel (3) beschrieben werden. Mit abnehmendem Durchmesser des Ingots steigt der Gasmassenstrom und die Pulvergröße sinkt [17].

Es gilt an dieser Stelle festzuhalten, dass mit zunehmender Partikelgröße der Porenanteil steigt und dadurch die Klopfdichte des Pulvers abnimmt. Eine erhöhte Porosität durch Gaseinschlüsse ist auch eine beim EIGA-Prozess auftretende Fehlergröße [16].

2.2.3. Plasmaverdüsung

Bei der Plasmaverdüsung (engl.: Plasma Atomization, PA) wird der Ausgangswerkstoff in Form eines Drahtes zugeführt, durch einen Plasmabrenner geschmolzen und gleichzeitig zerstäubt, wobei Ar als Plasmagas eingesetzt wird [12,19]. Im ersten Produktionsschritt wird der Draht nach der Abwicklung gerichtet, um eine mittige Position des Drahtes an der Spitze der Plasmabrenner sicherzustellen. Die drei bei der Plasmaverdüsung eingesetzten Plasmabrenner haben üblicherweise eine Leistung von jeweils 65 kW. Durch die Verwendung von Plasmabrennern ist die Temperatur beim Schmelzvorgang im Vergleich zu jener beim GA-Verfahren höher, wodurch die Ausbeute sehr feiner Partikel erhöht wird [12]. Das Plasma überführt den Draht in den flüssigen Zustand und zerstäubt anschließend die Schmelze zu kleinen Tropfen, welche im Kühlturm mit wenig Turbulenz abkühlen, d.h. die Partikel perfekt sphäroidisieren und als Feststoffpulver am unteren Ende des Produktionsturm landen [17]. Die Kühlrate bei der Erstarrung der Teilchen beträgt in Abhängigkeit der Verfahrensparameter und der Partikelgröße 10 bis 1000 K/s [12].

Bei diesem Verfahren kann der Verdünnungsprozess durch die Zuführungsgeschwindigkeit des Drahtes, den Drahtdurchmesser, das G/M Verhältnis, den Anstellwinkel zwischen Plasmastrahl und Draht und durch den Abstand zwischen Plasmastrahl und Draht beeinflusst werden [12,17]. Das G/M-Verhältnis kann über die Geschwindigkeit der Drahtzuführung eingestellt werden, wodurch die Partikelgrößenverteilung beeinflusst wird [20].

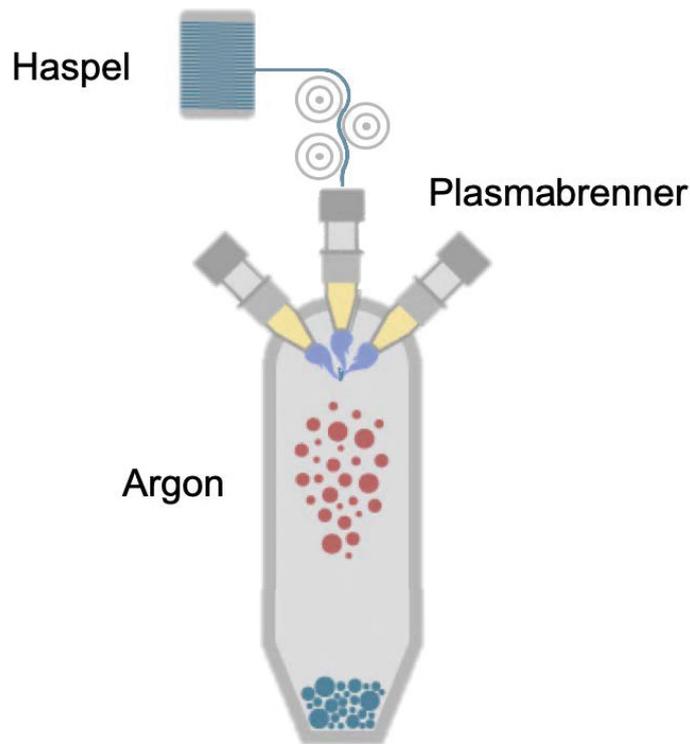


Abb. 8: Schema einer Plasmaverdünnungsanlage [21].

Neue Erkenntnisse von Larouche et al. [22] zeigt, dass eine Erhöhung des G/M Verhältnisses von 8.7 auf 12.9 und eine Verkürzung des Abstandes vom Plasmaauslass zum Draht von 25 mm auf 19 mm eine Verschiebung des d_{50} -Durchmessers zu niedrigeren Werten bewirkte, da der Pulveranteil $<45 \mu\text{m}$ von 39.9 % auf 59.6 % ansteigt [22].

Zusammengefasst darf an dieser Stelle erwähnt werden, dass in diesem Verfahren durch die Reinheit des Ausgangswerkstoffes, das Schmelzen unter inerter Atmosphäre und das Fehlen eines Tiegels Pulver höchster Reinheit erzeugt werden. Zusätzlich kann durch eine geringe Konzentration an freischwebender Partikel in der Prozesskammer die Satellitenbildung unterdrückt werden. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens besteht darin, dass im Vergleich zu gasverdünnten Pulvern kleinere (mittlere Partikelgröße $\sim 40 \mu\text{m}$) Partikel mit einer engeren Partikelgrößenverteilung hergestellt werden können [23,24].

2.2.4. Induktionsplasmaverdüsung

Das Induktionsplasmaverdüsungsverfahren ist eine Weiterentwicklung des PA-Verfahrens. Dabei wird das Ausgangsmaterial in Form von Pulverteilchen eingesetzt [10]. Mit diesem Verfahren ist es möglich die Sphärizität von unregelmäßigen Pulverteilchen zu erhöhen, siehe Abb. 9, und es wird auch als Plasmasphäroidisierung (engl.: Plasma Spheroidization, PS) bezeichnet [17].

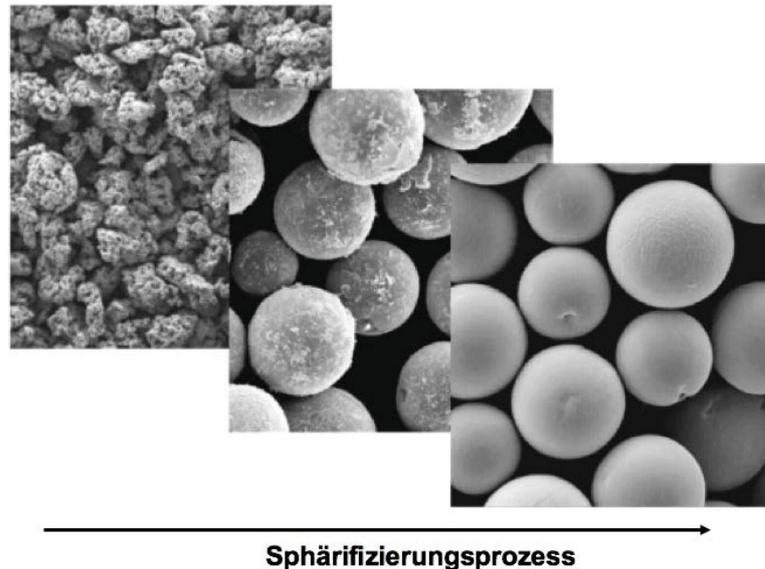


Abb. 9: Veränderung der Ti-Pulverteilchen im Laufe der Sphäroidisierung [9].

Zur Erhöhung der Sphärizität werden die unförmigen Pulverteilchen durch induktiv erzeugtes Plasma verflüssigt und formen sich anschließend im Zuge der Abkühlung aufgrund der Oberflächenspannung zu einer Kugel ein [17].

Das Ausgangspulver in Abb. 9 würde über Hydrieren-Mahlen-Dehydrieren (engl.: Hydrogenation Dehydrogenation, HDH) hergestellt [10]. Beim HDH-Prozess wird Wasserstoff verwendet um den Titanschwamm zu verspröden und mechanisch zu zerkleinern und zu mahlen [25]. Das Pulver aus dem HDH-Verfahren weist oft eine nicht sphärische Form auf, wie in Abb. 9, linkes Bild, zu sehen ist. Im Rahmen der Sphäroidisierung werden aus den spratzigen, unförmigen Teilchen produktionsfertige Pulver für den Einsatz in der additiven Fertigung [9].

Sun et al. [12] hat typische Größenverteilungen von Pulvern, welche mit unterschiedlichen Verfahren hergestellten wurden, miteinander verglichen. Demnach haben Pulver, erzeugt durch Plasmaverdüsung, eine kleinere durchschnittliche mittlere Partikelgröße als durch Gasverdüsung produzierte Pulver [12].

2.3. Selektives Laserschmelzen

Bei diesem Fertigungsverfahren, wie schematisch in Abb. 10 dargestellt, wird durch selektives Schmelzen von Pulverschichten mittels Laser ein Bauteil Schicht für Schicht unter Schutzgas aufgebaut. Dieses Verfahren basiert auf einem zweistufigen Modell. Im ersten Schritt wird das Pulver aus dem Pulvervorrat mit einem Beschichter auf die Bauplattform aufgetragen. Das Restpulver wird anschließend vom Beschichter in einem Auffangbehälter gesammelt. Im zweiten Schritt wird das aufgetragene Pulver unter Ar-Atmosphäre durch einen Laser aufgeschmolzen. Die X/Y-Ablenkung des Lasers wird durch einen Scanner gesteuert. Die Erstellung der zur Aufschmelzung benötigten Unterteilungen des digital vorliegenden 3D-Datenmodells des zu fertigenden Bauteils in 2D-Schichten in Z-Richtung wird als „Slicing“ bezeichnet [1,26]. Einige der für den Fertigungsprozess bedeutenden Prozessparameter sind [1]:

- Laserleistung (P)
- Scangeschwindigkeit (v)
- Belichtungsmuster
- Belichtungsabstand

Durch das Bestrahlen mit einem Laser wird das Pulver erhitzt und falls ausreichende Leistung eingebracht wurde, eine Schmelze bzw. ein flüssiger Schmelzpool generiert. Die Abkühlung unter rascher Erstarrung erfolgt selbstständig nach dem Schmelzprozess unter Schutzgas [26].

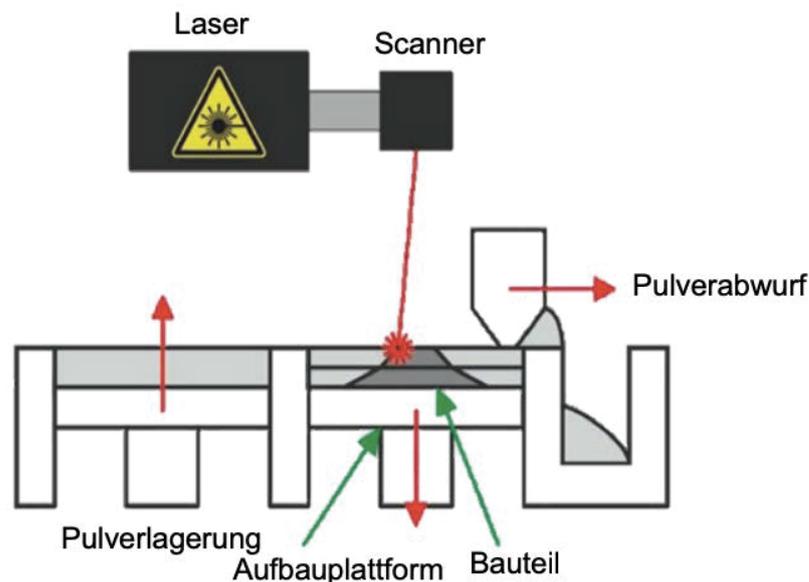


Abb. 10: Schematische Darstellung des SLM-Prozesses [1].

Nach der Belichtung eines Schichtquerschnitts wird die Bauplattform um den Betrag einer Schichtdicke und eine neue Schicht Pulver aufgetragen. Dieser Vorgang

wiederholt sich, bis die 3D-Bauteilgeometrie fertiggestellt ist [26]. Mit dem selektiven Laserschmelzen können Bauteildichten von über 99.5 % hergestellt werden [27].

Das im Bauraum verbleibende, nicht durch den Laser aufgeschmolzene, Pulver wird nach einem Aufbereitungsprozess innerhalb eines Kreislaufs zur Wiederverwendung zugeführt. Thermische Spannungen, hohe Abkühlraten, Mikroseggregationen und Ungleichgewichtsphasen sind für den SLM-Prozess charakteristisch [26].

Nach erfolgter Herstellung eines 3D-Bauteils wird dieser oft weiteren Nachbearbeitungsschritten unterzogen, bspw. ein Strahlen zur Verbesserung der Oberflächenqualität. Zusätzlich können mit geeigneten Wärmebehandlungsprozessen die mechanischen Eigenschaften des Bauteils optimiert werden [1].

Einfluss der Rauigkeit auf das Ermüdungsverhalten

Lebensdaueruntersuchungen zeigen, dass die Oberflächenrauigkeit großen Einfluss auf die Ermüdungsfestigkeit im HCF (engl.: High-Cycle-Fatigue) Bereich hat. Eine Zunahme der Rauigkeit von 3 auf 1000 Ra hat eine Abnahme der Lebensdauer von 10^5 zu 10^4 Zyklen zur Folge. Bei additiven gefertigten Bauteilen ist zu beachten, dass die Oberflächenrauigkeit auf Flächen im rechten Winkel zur Energiequelle zwei- bis dreimal so hoch ist, wie die Oberflächenrauigkeit auf Flächen parallel zur Energiequelle. Bei 3D-gedruckten Bauteilen ist die Rauigkeit an den Seiten zusätzlich höher, da durch den Stufeneffekt keine Radien gefertigt werden können [28].

SLM-gefertigte Bauteile weisen im Vergleich zu EBM gefertigten wesentlich geringere Rauigkeiten auf (Faktor 2), was die höhere Ermüdungsfestigkeit der SLM-gefertigten Bauteile erklärt [29]. Größere Pulverteilchen, Schichtdicken und Strahldurchmesser in EBM-Anlagen sind Erklärungen für die erhöhte Oberflächenrauigkeit [27].

Im Vergleich zum EBM Prozess muss das Material, aufgrund der Wärmeeinbringung über Photonen, nicht elektrisch leitfähig sein um aufgeschmolzen zu werden. Dabei muss jedoch die Absorption bzw. Reflexion der Strahlung an der Pulveroberfläche berücksichtigt werden. Die Eindringtiefe der Photonen ist vom Absorptionskoeffizient des Werkstoffes abhängig und beträgt nur wenige nm. Dagegen ist die Eindringtiefe bei EBM um 3 Größenordnungen höher und liegt im μm -Bereich [27].

2.3.1. Gefügeentwicklung

Durch den Herstellungsprozess werden beim Schmelzen der aufeinanderliegenden Pulverschicht auch die darunter liegenden Schichten erwärmt und teilweise verflüssigt, wodurch zyklische Fest- und Flüssig-Fest-Phasenumwandlungen, wie in Abb. 11 dargestellt, entstehen [28].

Beim Abkühlprozess erstarrt die Ti-6Al-4V Schmelze und bildet die β -Phase aus. Bei weiterer Abkühlung beginnen ab Erreichen der β -Transustemperatur ($T_{\beta,\text{transus}}$) an den Korngrenzen α -Lamellen zu wachsen. Bei ausreichender Unterkühlung kommt es ab

der M_s -Temperatur zu einer diffusionlosen martensitischen Umwandlung in nadeligen α' -Martensit (engl.: acicular martensite) durch Umklappprozesse [28].

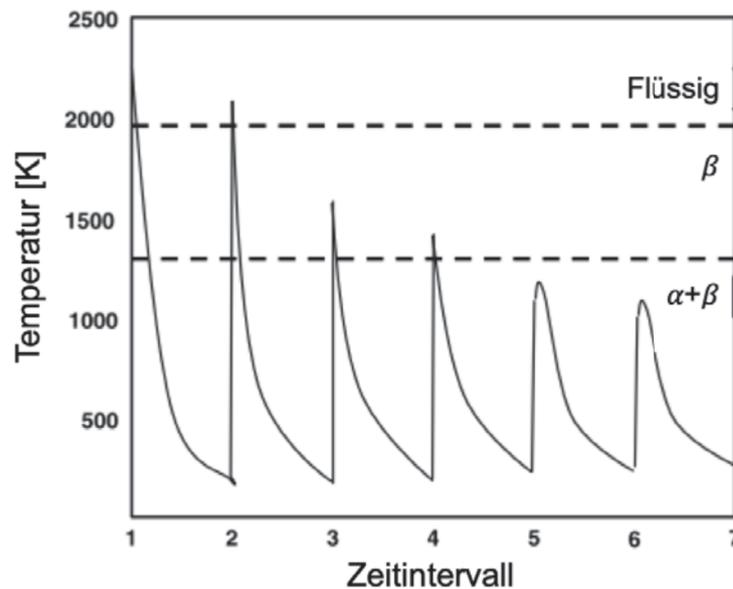


Abb. 11: Schematische Darstellung der Wärmeeinbringung einer Schicht eines additiv gefertigten Bauteils [28].

Studien haben gezeigt, dass die wiederholten thermischen Zyklen dazu führen, dass Körner bis zu einer Größe von mehreren μm entstehen. Grund dafür ist, dass bei der additiven Fertigung auftretende epitaktische Wachstum [28]. Hierbei ist der steile Temperaturgradient im Schmelzbad dafür verantwortlich, dass sich vor der Erstarrungsfront nur sehr wenige Keime bilden. Dadurch wird das epitaktische Schichtwachstum hervorgerufen, was zu einer Texturierung des Gefüges und somit zu einer Anisotropie des Bauteils führt [30]. Die Mikrostruktur von additiv gefertigten Ti-6Al-4V Bauteilen unterscheidet sich von der Mikrostruktur hergestellt durch Gießen oder Schmieden. Durch den additiven Fertigungsprozess treten eine große Anzahl an α' -Varianten auf [31]. Thijs et al. hat bereits 2010 festgestellt, dass die Martensitarten häufig in Nadelform aufzutreten [26]. Durch die periodischen Temperaturzyklen im SLM-Prozess kommt es zur Ausbildung von hierarchischen Strukturen, welche von Haar et al. in Abb. 12 dargestellt wurden. Dabei formen sich nach den primären Nadeln, in denen auch Zwillingsbildung stattfindet, weitere Unterstrukturen bis hin zum quartären α' -Martensit [32].

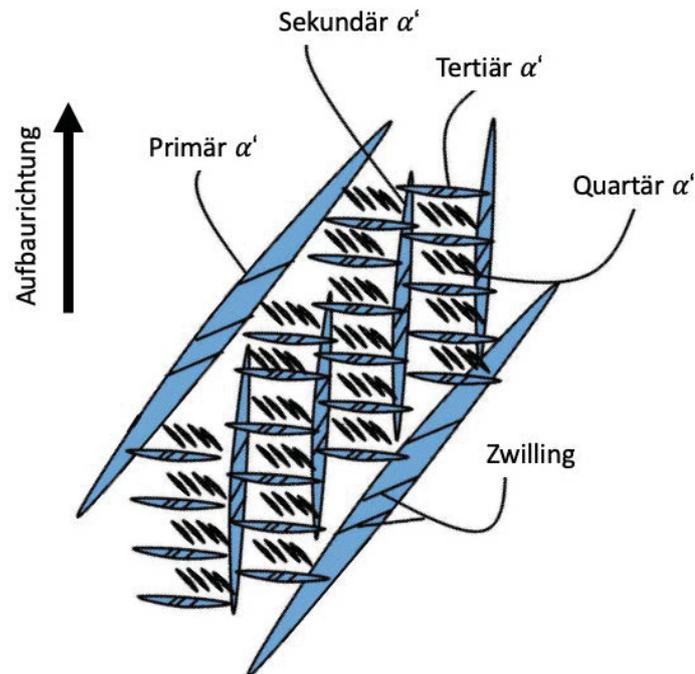


Abb. 12: Schematische Darstellung von der hierarchischen Martensitstruktur eines Ti-6Al-4V Bauteils hergestellt über SLM. Die primäre α' -Phase scheidet sich meist 40° zur Baurichtung aus [32].

Qui et al. hat eine Wachstumsorientierung der Nadeln in 40° zur Aufbaurichtung dokumentiert, was auf eine Burgers Orientierungsbeziehung der ehemaligen β -Phase, welche eine Erstarrungstextur in $\langle 100 \rangle$ Richtung aufweisen kann, mit der α/α' -Phase zurückzuführen ist [33].

Im Rahmen des SLM Prozesses können auch Defekte in Form von Poren durch Gaseinschlüsse sowie nicht aufgeschmolzene Bereiche auftreten [28]. Des Weiteren kann es aufgrund des niedrigen Dampfdruckes von Elementen, wie z.B. Al, zu einer Verarmung der Schmelzbadoberfläche kommen. Die Verarmung an diesem Element führt zu Segregationen und einem ungleichmäßigen oder schichtweisen Gefügen im Bauteil, was wiederum eine Anisotropie nach sich zieht [27].

Durch die geringeren Prozesstemperaturen beim SLM Prozess im Vergleich zum EBM Prozess sind hohe Eigenspannungen nach dem Druckprozess zu erwarten [27]. Vrancken et al. zeigt, dass durch Vorwärmen der Bodenplatte, auf welche das Pulverbett aufgetragen wird, die auftretenden Eigenspannungen in den ersten Schichten um bis zu 50 % reduziert werden können [34].

Einfluss der Energiedichte

Die Energieeinbringung durch den Laser kann mittels der Energiedichte (E) berechnet werden:

$$E = \frac{P}{v * h * t} \left[\frac{J}{m^3} \right] \quad (4)$$

Diese Formel beschreibt die Berechnung der Energiedichte E in Jm^{-3} , wobei P die Laserleistung in W , v die Scangeschwindigkeit in m s^{-1} , h der Hatchabstand in m und t die Schichtdicke in m darstellt [26].

Unter Verwendung des Modells einer bewegten Punktquelle wird bei Vorliegen eines gleichen P/\sqrt{v} Verhältnisses ein ebenso großes Schmelzbad generiert, d.h. es kann davon ausgegangen werden, dass die gleichen Prozessbedingungen erreicht werden [26].

Einfluss der Scangeschwindigkeit

Untersuchungen zeigten, dass mit geringer Scangeschwindigkeit das Schmelzbad durch hydrodynamische Vorgänge zunehmend instabil wird. Schmelzbadgrenzen, ersichtlich im fertigen Bauteil, werden durch die höhere Energieeinbringung bei abnehmender Scangeschwindigkeit ausgeprägter und dadurch lässt sich auf die ehemalige Schichtdicke schließen. Im Rahmen von Vickers Mikrohärtemessungen zeigte sich, dass sich die Härte der Bauteile indirekt proportional zur Scangeschwindigkeit verhält [26].

Einfluss des Hatchabstandes

Aus Formel 4 ist ersichtlich, dass kleinere Abstände h von den zueinander parallel stehenden Scanvektoren aufgrund der Überlappung der Lasereinwirkung höhere Energiedichten zur Folge haben [26].

Einfluss des Belichtungsmusters / der Scan-Strategie

Die Ausrichtung der Körner des gedruckten Bauteils ist parallel zum Vektor der Wärmeleitung. Dieser Vektor hängt vom Belichtungsmuster und der Scangeschwindigkeit ab. Wie in Abb. 13 ersichtlich ist, können verschiedene Scanstrategien angewendet werden, um das Bauteil aufzubauen [26].

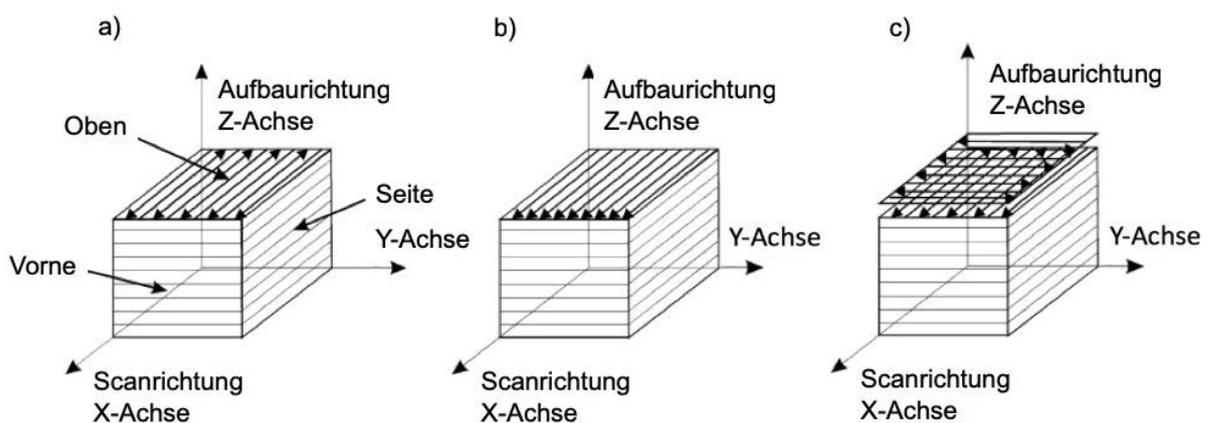


Abb. 13: Darstellung von verschiedenen Belichtungsmustern in der additiven Fertigung bei Pulverbett basierenden Fertigungsprozessen: a) abwechselnd parallel, b) in eine Richtung parallel, c) schachbrettartig [26].

2.3.2. Nachbehandlung

Um mikrostrukturelle Defekte, hervorgerufen durch den Herstellungsprozess, auszugleichen, werden Bauteile einer Wärmebehandlung und / oder heiß-isostatisch-gepresst (engl.: Hot-Isostatic-Pressing, HIP) [35]. Beim HIPen wird die Porosität des Bauteils reduziert und die Dichte erhöht [5]. Zusätzlich wird dadurch die kolumnare Struktur der Bauteile aufgebrochen [36], sowie der Anteil an geschlossenen Poren, welche durch Gaseinschlüsse entstehen, minimiert. Es ist jedoch zu berücksichtigen, dass offene Porensysteme durch HIP-Prozesse nicht geschlossen bzw. nachverdichtet werden können [16].

Eine weitere Möglichkeit, um die Anisotropie in additiv gefertigten Bauteilen zu reduzieren, ist eine intrinsische Wärmebehandlung bei der die aufgetragenen Schichten direkt durch Variation der Prozessbedingungen, z.B. durch Vorheizen oder einer schichtweisen Laserwärmebehandlung, unterzogen werden [16].

2.3.3. Pulverrecycling

Bei pulverbettbasierenden additiven Fertigungsverfahren wird das nicht belichtete Pulver recycelt und den nächsten AM-Prozessen zugeführt. Durch die sich wiederholenden Fertigungszyklen wird das Pulver mehrmals recycelt und es zeigen sich Änderungen sowohl in der Größenverteilung, als auch in der Fließfähigkeit des Pulvers. Studien legen dar, dass es durch den Siebprozess zu einer Verschiebung der durchschnittlichen Partikelgröße kommt. Die Partikelgrößenverteilung verschiebt sich zu höheren Werten und gleichzeitig tritt weniger Feinanteil auf [37,38]. Dies ist darauf zurückzuführen, dass beim AM-Prozess aufgrund der Restwärme in der Nähe des Schmelzbads Sintervorgänge zwischen den Pulverteilchen stattfinden, was eine Verschiebung zu größeren Pulverdurchmessern bewirkt. Der Feinanteil nimmt ab, da im Rahmen anschließender Siebprozesse Kleinstpartikel ($< 20 \mu\text{m}$) in der Siebkammer verbleiben. Diese Recyclingeffekte wirken sich positiv auf die Fließfähigkeit aus, da größer werdende Teilchen neben der geringeren Agglomerationswirkung auch geringere Adhäsionskräfte zeigen. Negative Auswirkungen, hervorgerufen durch Recyclingprozesse, können hinsichtlich der Oberflächenrauigkeiten festgestellt werden. Da an den Oberflächen der Bauteile Partikel angesintert sind, erhöhen größere Partikel die Rauigkeit der Bauteiloberfläche [37].

2.3.4. Legierungsentwicklung

Ti-Legierungen weisen nach der additiven Fertigung prozessbedingte Eigenspannungen, Bauteil-Anisotropie, Risse, ein sprödes Materialverhalten, da die rasche Erstarrung nicht zum gewünschten Gefüge führt, Poren oder zu hohe

Rauigkeiten auf der Bauteiloberfläche auf. In der Literatur gibt es aber bereits Ansätze für Abhilfemaßnahmen, auf die in diesem Kapitel näher eingegangen wird.

Barriobero-Vila et al. [30] hat festgestellt, dass im Phasendiagramm Ti-La die Anisotropie reduziert werden kann, wenn die α -Phase über zwei unterschiedliche Wege nukleiert: einer peritektischen Umwandlung $L_1 + \beta \rightarrow \alpha$ und zusätzlich einer $\beta \rightarrow \alpha$ Phasenumwandlung. Daraus resultiert eine α -Phase, welche nicht immer die Burgers-Orientierungsbeziehung mit der β -Phase erfüllt [30].

Mantri et al. [39] untersuchte β -Ti-Legierungen unter Zugabe einer gewissen Menge des Elements B. Es zeigte sich, dass geringe Mengen an B kornfeinende Effekte der einst stängelförmigen β -Körner bewirken. Durch die konstitutionelle Unterkühlung, d.h. einer lokalen Schmelzpunktniedrigung hervorgerufen durch Seigerungsvorgänge in der Restschmelze aufgrund der marginalen Löslichkeit von Bor in der β -Ti-Phase, verschiebt sich das Phasendiagramm, wie in Abb. 14 ersichtlich, in Richtung der eutektischen Zusammensetzung.

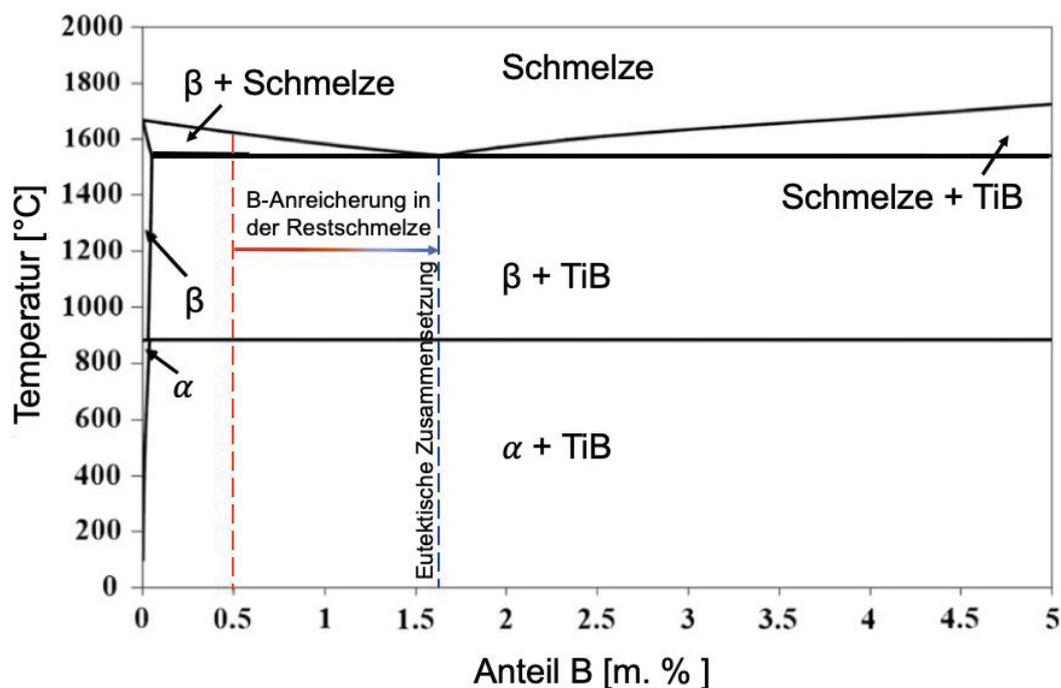


Abb. 14: Binäres Phasendiagramm von Ti-12Mo-B. Durch konstitutionelle Unterkühlung einer β -Ti Legierung 0.5 m.% B erstarrt die β -Phase gleichzeitig mit den TiB Nadeln [39].

Dadurch können gleichzeitig TiB Nadeln und die β -Phase entstehen. Unter Anwendung folgender Formel

$$Q = m(k - 1)C_0, \quad (5)$$

wurde errechnet, dass durch Zugabe von 0.5 m.% B zu Ti-12Mo der Wachstumsbehinderungsfaktor Q (Q -Faktor) von 29 auf 67 steigt. In dieser Gleichung steht m für die Steigung der Liquiduslinie, k für den Verteilungskoeffizient im Gleichgewicht und C_0 gibt die Konzentration des gelösten Elements an [39].

Während beim Phasensystem Ti-20V die Zugabe von 0.5 m.% B lediglich eine Kornfeinung der β -Phase bewirkte, konnte beim System Ti-12Mo zusätzlich eine Änderung der Gefügemorphologie zu feinkörnig äquiaxialer α -Phase detektiert werden. Der Grund dafür liegt in der heterogenen Keimbildung der α -Ti Phase auf TiB-Ausscheidungen [39].

Dieses Kornfeinungsphänomen ist auch im Rahmen von Untersuchungen von Bermingham et al. [40] an der Ti-6Al-4V Legierung aufgetreten.

M. Zhang et al. [41] untersuchte die Anisotropie von Ti-6Al-4V Proben hergestellt mit dem SLM-Verfahren. Das stängelige Gefüge der ehemaligen β -Körner, dargestellt in Abb. 15, wächst ausgehend vom Substrat in Richtung der Wärmequelle. Durch eine Ultraschall-Schlag-Behandlung (engl.: Ultrasonic-Impact-Treatment, UIT) wird die Oberfläche plastisch deformiert, siehe Abb. 15 a), was zur Einbringung von Versetzungen in der darunterliegende Schicht führt. Im Rahmen des Fertigungsvorganges, wird beim Aufbau der nächsten Schicht durch die Wärmeeinbringung über den Laser die plastisch deformierte Zone rekristallisiert. Die darauf aufgebaute Schicht kann somit nicht epitaktisch an die erste Schicht anwachsen und die stängelige Struktur ist somit unterbrochen, siehe Abb. 15 b) [41].

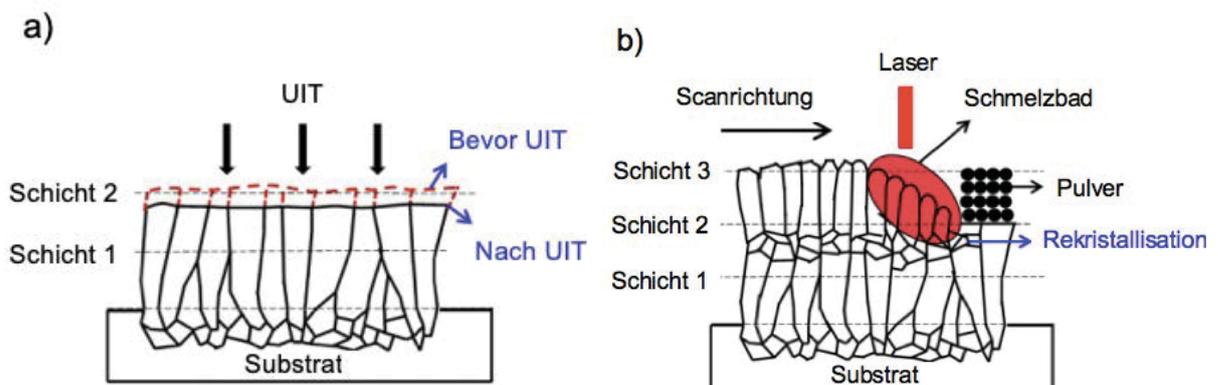


Abb. 15: Schematische Darstellung der UIT-Behandlung und deren Auswirkung.

a) Mikrostruktur bevor (rote Linie) und nach der Ultraschall-Schlag-Behandlung, b) Rekristallisation an der Oberfläche von Schicht 2 und Aufbau der nächsten Schicht [41].

Die Erzeugung von metallischen Gläsern (engl.: Bulk-Metallic-Glass, BMG) ist auch mittels additiver Fertigung in SLM-Anlagen möglich. Pauly et al. [42] befasste sich mit der Herstellung von 74Fe-4Mo-10P-7.5C-2.5B-2Si Bauteilen. Entscheidend für die

Fertigung eines metallischen Glases ist eine hohe Abkühlrate, typischerweise liegen diese im Bereich von 10^2 bis 10^6 K/s, und eine keimfreie Erstarrung der Bauteile. Mit der oben genannten Legierungszusammensetzung ist es möglich die Kristallisation soweit zu verzögern, dass unter Anwendung des SLM-Prozesses ein metallisches Glas herstellbar ist [42]. Die Herstellbarkeit von Ti-basierten metallischen Gläsern wurde auch durch Guo et al. [43] gezeigt, was eine weitere Möglichkeit darstellt, das epitaktische Schichtwachstum der ehemaligen β -Körner zu umgehen [43].

3. Experimentelles

Im Rahmen dieser Masterarbeit wird der Einfluss der Pulverherstellung auf additiv gefertigte Bauteile erfasst. Hierfür werden neben einer umfassenden Werkstoffcharakterisierung der Titanpulver auch die daraus additiv gefertigten Proben untersucht. Im Zuge der Pulvercharakterisierung werden Pulver von vier unterschiedlichen Herstellverfahren miteinander verglichen. Anhand eines Vergleichs der Pulver sollen mögliche Unterschiede hinsichtlich Mikrostruktur, chemischer Zusammensetzung, Phasenanteile, Umwandlungstemperaturen, Alterungseffekte und Morphologie beleuchtet werden. Die vier umfassend charakterisierten Pulvervarianten stellen folglich auch die Basis der daraus additiv gefertigten Würfelproben und Zugproben dar. An diesen additiv gefertigten Proben wird ebenfalls eine Werkstoffcharakterisierung inklusive Identifikation der Mikrostruktur an drei Zuständen (eine Probe im Ausgangszustand und zwei wärmebehandelte Proben) durchgeführt.

3.1. Untersuchte Legierungen

In dieser Arbeit wird eine Legierung mit der nominellen Zusammensetzung Ti-6 m.% Al-4 m.% V untersucht. Der maximale Anteil an zusätzlichen Elementen, neben Ti, Al und V, ist in der Norm ASTM B265 [11] festgelegt. Zur Verfügung stehen Pulver mit der Güteklasse (engl.: Grade) 5 und 23. Pulvergüteklasse 5 legt die Standardspezifikationen der Legierung Ti-6Al-4V fest. Zusätzlich wird bei Pulvergüteklasse 23 vorgeschrieben, dass der Anteil an interstitiell eingelagerten Elementen in dieser Legierung sehr gering sein soll. Diese Güteklasse wird auch mit Ti-6Al-4V ELI (engl.: Extra-Low-Interstitials) bezeichnet.

Im Zuge der Pulvercharakterisierung soll unter anderem festgestellt werden, ob die Pulver Alterungseffekte zeigen. Hierbei liegt das Augenmerk auf der Änderung der chemischen Zusammensetzung und die damit verbundenen Einflüsse auf die Phasenumwandlungen. Die chemische Analyse der Pulverproben wurde durch die Fa. voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG durchgeführt. Der Anteil an Ti, Al, V, und Fe in den Pulverproben wurde mittels Atomemissionspektroskopie (engl.: Inductively Coupled Plasma-Optical Emission Spectroscopy, ICP-OES) ermittelt. Die Bestimmung des Elementgehalts an C und Ar erfolgte über eine Verbrennungsanalyse bzw. einem Massenspektrometer. Die untersuchten Pulver wurden in einem Behältnis offen unter Laborbedingungen, bei $\sim 23\text{ }^{\circ}\text{C}$ Raumtemperatur und $\sim 30\%$ Luftfeuchtigkeit, aufbewahrt. Die chemische Zusammensetzung der Pulver wurde jeweils in den in Tabelle 1 angeführten Zeitabständen von der Fa. voestalpine BÖHLER Edelstahl GmbH & Co KG bestimmt.

Die Messung der O- und N-Werte erfolgte an einer LECO-Anlage. Zur Bestimmung der H-Werte wurde ein JUWE ON/H-mat 286-Messgerät verwendet.

Tabelle 1: Zeitabstände nach denen die chemische Zusammensetzung im Zuge der kontinuierlichen Überwachung der Alterung bestimmt wurde.

Chemische Zusammensetzung	Zeit [Tage]
O / N / H – Anteil in den Pulverproben	0
	7
	28

3.2. Selektives Laserschmelzen

Die Dichtewürfel sowie die Zugproben wurden bei der Fa. PANKL Systems Austria GmbH Additive Manufacturing Technologies an einem EOS-Fertigungszentrum, Typ M290, gefertigt. Die additiv hergestellten Dichtewürfel haben die Maße 22 x 22 x 25 mm³ und die Zugproben haben die Maße \varnothing 12 x 70 mm³.

Zur Untersuchung der Einflussgrößen beim SLM-Prozess werden Würfelproben, welche über zwei unterschiedliche Prozessparameter hergestellt wurden, miteinander verglichen. Variiert wurde dabei einerseits die Schichtdicke (30 μ m und 60 μ m) und andererseits die Scangeschwindigkeit. Bei den Proben mit einer Schichtdicke von 30 μ m wurde im Vergleich zu den Proben mit 60 μ m Schichtdicke eine geringere Scangeschwindigkeit gewählt. Die additiv gefertigten Würfel werden im Zuge der Bauteilcharakterisierung in drei Zuständen untersucht: as-built, spannungsarmgeglüht (engl.: Stress-Relief-Annealed, SRA) im Temperaturbereich von \sim 800 °C sowie HIP, welcher dem SRA-Temperaturbereich angelehnt wurde mit zusätzlich mindestens 1000 bar Druck. Die Probenbezeichnung der Würfelproben setzt sich in dieser Arbeit, wie in Tabelle 2 angegeben, aus drei Zahlen zusammen. Die erste Zahl entspricht jeweils der Bezeichnung des Herstellverfahrens („1“ entspricht dem Herstellverfahren 1 (GA), „2“ entspricht dem Herstellverfahren 2 (PS), usw.). Die zweite Zahl kennzeichnet den Probenzustand. Hierbei steht die Zahl „1“ für Proben im Ausgangszustand (as built), „2“ kennzeichnet den spannungsarmgeglühten Zustand (as-built + SRA) und „3“ bezeichnet Proben im HIP-Zustand (as-built + HIP). Die dritte Zahl ergibt sich aus der variierenden Schichtdicke. „1“ steht für eine Schichtdicke von 30 μ m und „2“ bezeichnet Proben, welche mit 60 μ m Schichtdicke aufgebaut wurden. Die Zugproben wurden jeweils in vertikaler (stehende Proben) und horizontaler Richtung (liegende Proben) aufgebaut, um die Einflüsse der Mikrostruktur auf die mechanischen Eigenschaften darzustellen. Hierzu wurden von jedem Probenzustand

und Herstellverfahren, wie in Tabelle 2 ersichtlich, jeweils fünf vertikale und horizontale Zugproben gefertigt.

Tabelle 2: Probenbezeichnung der untersuchten AM-Zustände am Beispiel Herstellverfahren 1 (GA).

	Herstellverfahren 1	Schichtdicke	
		30 μm	60 μm
Probenzustand			
	as-built	H1.1.1	H1.1.2
	as-built + SRA (~ 800 °C)	H1.2.1	H1.2.2
	as-built + HIP (SRA-Temperaturbereich und zusätzlich mindestens 1000 bar aufgebracht Druck)	H1.3.1	H1.3.2

3.3. Probenvorbereitung

Die Dichtewürfel wurden mit einer Trennmaschine der Marke ATM Brilliant 221 auf $5 \times 11 \times 13 \text{ mm}^3$ getrennt, um das Einfassen für die weitere metallographische Präparation zu ermöglichen. Das Einfassen erfolgte bei den Würfel- als auch bei den Pulverproben mithilfe der Einbettpresse Citopress-20 der Fa. Struers unter Verwendung des leitfähigen Einbettmittels Polyfast. Da kleine Pulverteilchen dazu tendieren an der Schliffoberfläche auszubrechen, wurde das Ti-6Al-4V Pulver zum Einfassen mit feinkörnigem Polyfastpulver ($< 20 \mu\text{m}$) gemischt. So konnte eine Benetzung der kleinen Pulverteilchen gewährleistet werden. Um eine reproduzierbare Schliffqualität einzustellen, erfolgten die Schleif- und Polierschritte maschinell mithilfe der Schleifmaschine Tegra Pol-31 der Fa. Struers. Bei den Pulver- und Würfelproben erfolgte die Schliffpräparation durch Schleifen bis zu einer Körnung von $5 \mu\text{m}$ (entspricht der genormten FEPA Bezeichnung P4000) und anschließendem Polieren mit 3 und $1 \mu\text{m}$ Diamantsuspension. Anschließend folgte ein letzter Präparationsschritt mit einer Oxid-Polier-Suspension (OPS). Zur Darstellung der Mikrostruktur wurde die Ätzung nach Kroll, eine Mischung aus 6 ml Salpetersäure (HNO_3) mit 2 ml Flusssäure (HF) und 92 ml destilliertem Wasser, durchgeführt [44].

3.4. Partikelgrößenbestimmung

Die Korngrößenbestimmung erfolgte mittels zweier unterschiedlicher Verfahren. Zusätzlich zu einer Trockensiebanalyse wurde ein Laserbeugungsspektrometer zur Korngrößenbestimmung eingesetzt. Bei der Siebanalyse wurde eine bestimmte Menge Pulver durch einen Siebturm mit den Maschenweiten 100, 63, 40 und $25 \mu\text{m}$ fraktioniert und anschließend die Menge an Pulver in den einzelnen Sieben ermittelt.

Mit Formel 6 kann die Verteilungssumme Q_3 abhängig von der Partikelgröße x für jede Maschenweite berechnet werden [45].

$$Q_3(x_i) = \frac{\text{Menge } (x_{\min} \text{ bis } x_i)}{\text{Gesamtmenge } (x_{\min} \text{ bis } x_{\max})} \quad (6)$$

Die Berechnung der Verteilungsdichte kann gemäß Formel 7 als Verhältnis der Menge in einem Intervall zur Intervallbreite betrachtet werden [45].

$$q_3(\bar{x}) = \frac{\text{Menge } (x_i \leq x \leq x_{i+1})}{\text{Intervallbreite } (x_{i+1} - x_i)} \quad (7)$$

Die Darstellung der Ergebnisse der Korngrößenbestimmung erfolgte durch Auftragung der Summenhäufigkeit Q als Funktion der Korngröße, wie in der Literatur dargestellt [46].

Die Messung der Korngrößenverteilung wurde mit dem Laserbeugungsspektrometer HELOS der Firma SYMPATEC GmbH am Lehrstuhl für Verfahrenstechnik des Departments für Umwelt- und Energieverfahrenstechnik der Montanuniversität Leoben durchgeführt. Hierbei wurde die Partikelgrößenverteilung der Pulver im trockendispergierten Zustand gemessen. Bei der Laserbeugungsspektrometrie wird die Korngröße über das hervorgerufene Beugungsmuster eines Lasers bestimmt. Bei dem im Rahmen dieser Arbeit eingesetzten Laser handelte es sich um einen Helium-Neon Laser. Aufgrund der Wechselwirkung der Partikel mit dem Laser lässt sich die Korngröße aus einer mathematischen Auswertung, basierend auf der Fraunhofer-Beugung, bestimmen [47]. Die mittels Laserbeugung errechneten Korngrößen werden im Kapitel 4.1.2 analog zu jenen aus der Siebanalyse über die kumulative Häufigkeit graphisch dargestellt [47].

3.5. Fließfähigkeit, Schüttdichte und Sphärizität

Die Bestimmung von Schüttdichte, Sphärizität und Fließfähigkeit wurde von der Fa. voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG durchgeführt. Die Ermittlung der Pulver-Fließfähigkeit erfolgte mittels Messung der Durchflussrate (ASTM B964 [48]) unter Verwendung eines Carney-Trichters (engl.: Carney funnel) [23]. Die Bestimmung der Pulver-Schüttdichte nach ASTM B212 [49] erfolgte mit einem Hall-Flussmesser. Die Sphärizität der Pulverpartikel wurde mit einem CAMSIZER XT der Fa. Retsch Technology GmbH bestimmt. Bei dieser Analyse wird die Sphärizität durch den Kornformkennwert SPHT angegeben und kann gemäß ISO 9276 [50] nach Formel (8) berechnet werden. Hierbei stellt A die Fläche der Partikelprojektion und U

den Umfang der Partikelprojektion dar. Die Sphärizität SPHT kann Werte zwischen 0 und 1 annehmen. Eine Sphärizität von 1 entspricht der Form einer idealen Kugel.

$$SPHT = \frac{4 \pi A}{U^2} \quad (8)$$

3.6. Licht- und Elektronenmikroskopie

Sowohl die Pulverproben, als auch die gedruckten Würfel wurden an einem Lichtmikroskop der Firma Zeiss (Axio Imager, Typ M1m) und einem Rasterelektronenmikroskop (REM) der Marke Zeiss vom Typ EVO50 unter Verwendung einer 10-20 kV Beschleunigungsspannung analysiert. Im Zuge der REM-Untersuchung wurden wahlweise Sekundär (SE)- bzw. Rückstreuielektronen (engl.: Backscattered Electrons, BSE) zur Bildgebung eingesetzt. Mithilfe der energiedispersiven Röntgenspektroskopie (EDS) wurde die chemische Zusammensetzung an ausgewählten Bereichen der Probenoberfläche bestimmt. An den Pulverproben lag das Hauptargument der mikrostrukturellen Charakterisierung auf der Oberflächenanalyse hinsichtlich Verunreinigungen, Oberflächenoxide, Sphärizität und Satelliten. Die „klassische“ Analyse der Pulver- und Würfelschliffe wie Porosität und Mikrostrukturmessungen, wurde vergleichend gegenübergestellt.

3.7. Röntgenbeugungsuntersuchungen

Die vorliegenden Phasen und deren Anteile in den jeweiligen Ti-Legierungen wurden mittels Röntgenbeugung (engl.: X-Ray Diffraction, XRD) bestimmt. Hierzu wurde ein Diffraktometer des Typs D8 Advance der Fa. Bruker mit einer Cu-K_α-Strahlung ($\lambda=1.54 \text{ \AA}$) eingesetzt. Die XRD-Messungen erfolgten über einen Winkelbereich von 30 – 82° mit einer Schrittweite von 0.02° und einer Messzeit von 2.4 s pro Schritt. Sowohl die Phasenanteile der Gesamtfraktion aller Korngrößen, als auch die einzelnen Partikelgrößenklassen wurden analysiert. Hierfür wurden die gesiebten Partikelgrößenklassen aus der Siebanalyse herangezogen, um so aus den Phasenanteilen der unterschiedlichen Partikelgrößen auf die Abkühlgeschwindigkeit rückschließen zu können. Diese Möglichkeit der Rückrechnung auf Abkühlraten besteht, da mit sinkender Partikelgröße die Kühlrate steigt [51]. Um die Pulverproben mittels Röntgenbeugung analysieren zu können, wurde das zu untersuchende Pulver auf Si-Waverplatten aufgeschüttet und die Messung erfolgte ohne Rotation des Probenhalters.

Die quantitative Auswertung der Phasenanteile erfolgte durch eine Rietveld-Analyse mithilfe der von der Fa. Bruker entwickelten Software TOPAS Version 4 [52].

3.8. Dynamische Differenzkalorimetrie

Zur Bestimmung der Phasenumwandlungstemperaturen wurden die Pulverproben mittels dynamischer Differenzkalorimetrie (engl.: Differential Scanning Calorimetry, DSC) am Gerät LABSYS Evo der Fa. Setaram untersucht. Hierbei betragen die Heizraten 10, 15 und 20 K/min, bei einer Kühlrate von 40 K/min. Bei der Auswertung der DSC-Daten wurde bei den allotropen Phasenübergängen die Maximaltemperatur der Umwandlungskurve als Wert herangezogen. Bei Betrachtung der Phasenübergänge, die eine Änderung des Aggregatzustandes nach sich ziehen, ist während des Aufheizens die Temperatur am Beginn (engl.: onset temperature) entscheidend. Die DSC-Versuche wurden jeweils mit drei verschiedenen Heizraten durchgeführt, um anschließend mittels linearer Regression auf die Gleichgewichtsumwandlungstemperatur bei einer Heizrate 0 K/min extrapolieren zu können. Bei den Heizraten 10 bzw. 15 K/min betrug die maximale Temperatur 1050 °C. Im letzten Heizschritt mit einer Heizrate von 20 K/min wurde bis zu einer maximalen Versuchstemperatur von 1580 °C geheizt. Alle Messungen erfolgten unter Ar-Atmosphäre mit einer Ar-Flussrate von 50 mg/min und der Tiegel für das Pulver bestand aus Aluminiumoxid (Al_2O_3). Das verwendete Messgerät hat eine Genauigkeit von $\pm 1\text{K}$ und die Kalibrierung erfolgte unter Zuhilfenahme der definierten Umwandlungskurven der Elemente Al, Ag, Au, Cu und Pd [53].

3.9. Zugversuche

Die Prüfung der additiv gefertigten Zugproben erfolgte bei der Fa. voestalpine Böhler Edelstahl GmbH & Co KG mit einer Zugprüfmaschine I301 der Fa. MESSPHYSIK MATERIALS TESTING GMBH. Für die Darstellung der Ergebnisse wurde jeweils ein Mittelwert aus fünf getesteten Proben herangezogen.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Pulvercharakterisierung

4.1.1. Chemische Analyse der Pulverproben

In Tabelle 3 sind die tatsächlich gemessenen Elementgehalte der Titanlegierung Ti-6Al-4V der unterschiedlichen Herstellverfahren sowie die Messunsicherheit (MU) aufgrund der Untersuchungsmethode aufgelistet. Die Abkürzungen, welche in der ersten Spalte angefügt wurden, bezeichnen die Verdüsungart des Pulvers:

- GA: Gasverdüsung (engl.: Gas Atomization, GA),
- PS: Induktionsplasmaverdüsung (engl.: Plasma Spheroidization, PS),
- PA: Plasmaverdüsung (engl.: Plasma Atomization, PA),
- EIGA-Verfahren (engl.: Electron Induction Melting Gas Atomization, EIGA).

Es ist ersichtlich, dass im Vergleich der vier Pulverherstellverfahren jenes Pulver welches mittels EIGA-Verfahren verdüst wurde, höhere Werte an den Legierungselementen Al und V sowie höhere Gehalte an interstitiellen Elementen wie z.B. O, N und C aufweist.

Tabelle 3: Die tatsächliche chemische Zusammensetzung der Ti-6Al-4V Legierungen sowie die Herstellungsmethoden der Pulver.

	Ti [m.%]	Al [m.%]	V [m.%]	O [m.%]	N [m.%]	C [m.%]	Fe [m.%]	Ar [m.ppm]	H [m.ppm]
GA *	Rest	6.27	3.9	0.0825	0.0205	0.013	0.2	0.19	26
MU, Ga	±1.44	± 0.33	±0.25	±0.0043	±0.0031	±0.0010	±0.01	-	0.8
EIGA **	Rest	6.59	4.3	0.14	0.0340	0.053	0.22	0.18	14
MU, EIGA	±1.44	± 0.34	±0.27	±0.006	±0.0046	±0.0021	±0.01	-	0.6
PA *	Rest	6.35	3.9	0.10	0.0063	0.011	0.19	0.19	23
MU, PA	±1.44	±0.34	±0.25	±0.005	±0.0016	±0.0009	±0.01	-	-
PS *	Rest	6.25	4.0	0.0689	0.0053	0.010	0.17	0.07	30
MU, PS	±1.44	± 0.33	±0.25	±0.0039	±0.0015	±0.0009	±0.01	-	-
Spezifikationen ASTM B265 *	-	5.5- 6.5	3.5- 4.5	<0.13	<0.03	<0.08	<0.25	-	-
Spezifikationen ASTM B265 **	-	5.5- 6.75	3.5- 4.5	<0.2	<0.05	<0.08	<0.4	-	-

4.1.2. Partikelgrößenverteilung

Die Partikelgrößenverteilung wurde, wie in Kapitel 3.4 beschrieben, mit zwei verschiedenen Methoden bestimmt, der Laserdiffraktion bzw. der Siebanalyse. In dem in Abb. 16 gezeigten Diagramm ist die Verteilungssumme der Pulverpartikel über der Partikelgröße aufgetragen. Die Farbeinteilung zusammen mit der Nummerierung der Herstellverfahren sind mitangeführt.

* Ti-6Al-4V Pulvergüteklasse Grade 23 ELI nach ASTM B265 [11].

** Ti-6Al-4V Pulvergüteklasse Grade 5 nach ASTM B265 [11].

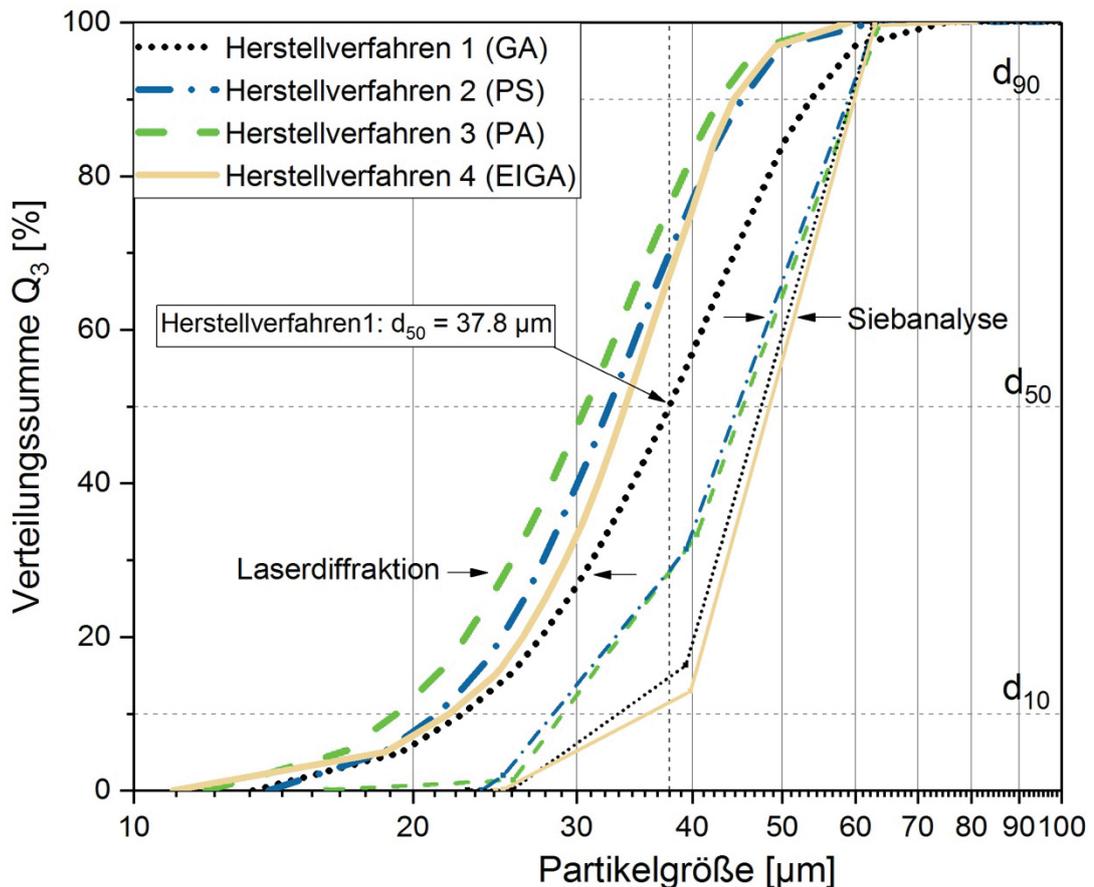


Abb. 16: Ergebnis der Pulverpartikelverteilung mit zwei unterschiedlichen Analyseverfahren. Die breiten Linien zeigen die mittels Laserdiffraktion bestimmte Partikelgrößenverteilung. Die Datenpunkte verbunden mit dünnen Linien stellen das Ergebnis aus der Trockensiebung dar.

Die Ergebnisse der Analyse mit dem Laserdiffraktometer zeigen, dass das Pulver von Herstellverfahren 1 (GA) die größte mittlere Partikelgröße, $d_{50} = 37.8 \mu\text{m}$, aufweist. Bei der Bewertung der Ergebnisse ist zu beachten, dass ein deutlicher Unterschied zwischen der mit Laserdiffraktion und der mit Siebanalyse ermittelten Partikelgrößenverteilung gegeben ist. Mit der Siebanalyse wurden über den gesamten Partikelgrößenbereich hinweg durchwegs höhere Werte ermittelt. Abb. 17 a) zeigt beispielhaft die Verschiebung der Partikelgröße in Abhängigkeit des Messverfahrens für das „feinste“ Pulver des Herstellverfahrens 3. In Abb. 17 b) wurden die Partikelgrößen aller Herstellverfahren direkt gegenübergestellt. Auf der Abszisse sind die charakteristischen kumulierten Häufigkeitswerte d_{10} , d_{50} und d_{90} aufgetragen. Die relative Verschiebung der Partikelgröße beträgt bei allen untersuchten Proben $\sim 10 \mu\text{m}$. Die Einzeldiagramme der jeweiligen Herstellverfahren befinden sich im Anhang 1. Da die Untersuchung der Partikelgrößenverteilung bei der Siebanalyse nur mit fünf Maschenweiten erfolgte, ist die Unterteilung der Partikelgrößen im Vergleich zur Laserdiffraktion, bei der eine feinere Abstufung möglich ist, entsprechend gröber.

Laut Literatur soll bei einer Partikelgröße von unter 40 μm von einer Trockensiebung abgesehen werden, da ab dieser Partikelgröße die Maschen verkleben und so ein Durchgang der kleineren Partikel verhindert wird [54].

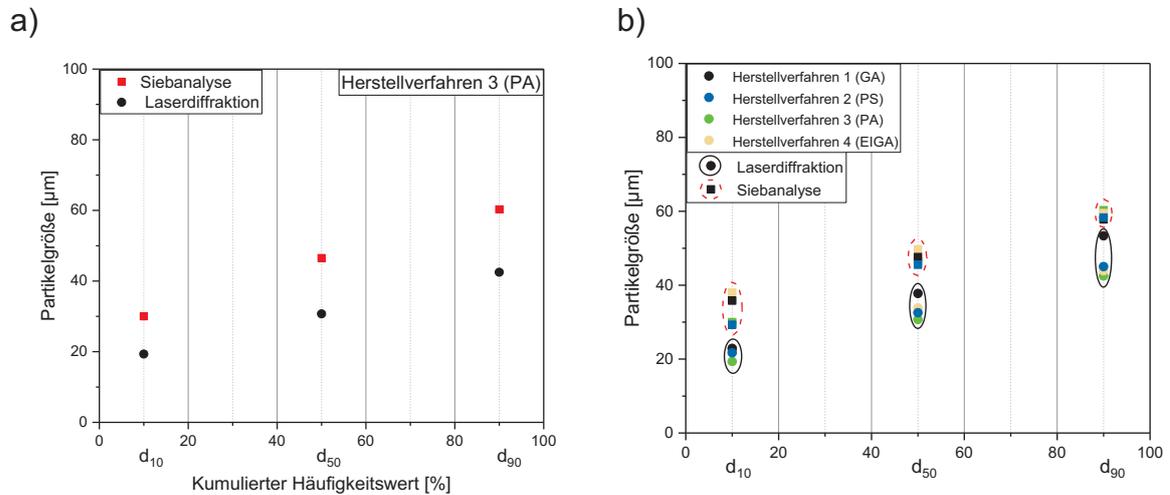


Abb. 17: Relative Partikelgrößenverschiebung zwischen Siebanalyse und Laserdiffraktion für a) Herstellverfahren 3 und b) alle vier Herstellverfahren im direkten Vergleich.

4.1.3. Pulvermorphologie

Die Partikelmorphologie der vier untersuchten Pulver ist in Abb. 18 durch REM-Aufnahmen im SE Modus dargestellt. Die REM-Aufnahmen zeigen dabei, dass die Partikel aller Herstellungsmethoden eine sphärische Form haben. Die sphärische Form der Partikel konnte mittels Sphärizitätsmessungen, siehe Tabelle 4, nach ISO 9276 [50] bestätigt werden. Alle Pulver besitzen einen SPHT-Wert von ~ 0.95 . Die Fließrate und Schüttdichte der Pulver wurde ebenfalls für alle vier Pulver bestimmt und in Tabelle 4 zusammengefasst. Die Schüttdichten der vier Pulver liegen alle in einem Bereich von 54- 56 % der theoretischen Dichte [55]. Gemäß Tabelle 4 zeigt das Pulver des Herstellverfahrens 2 (PS) eine wesentlich geringere Fließfähigkeit. Dies ist auf Verunreinigungen an der Oberfläche der Teilchen zurückzuführen.

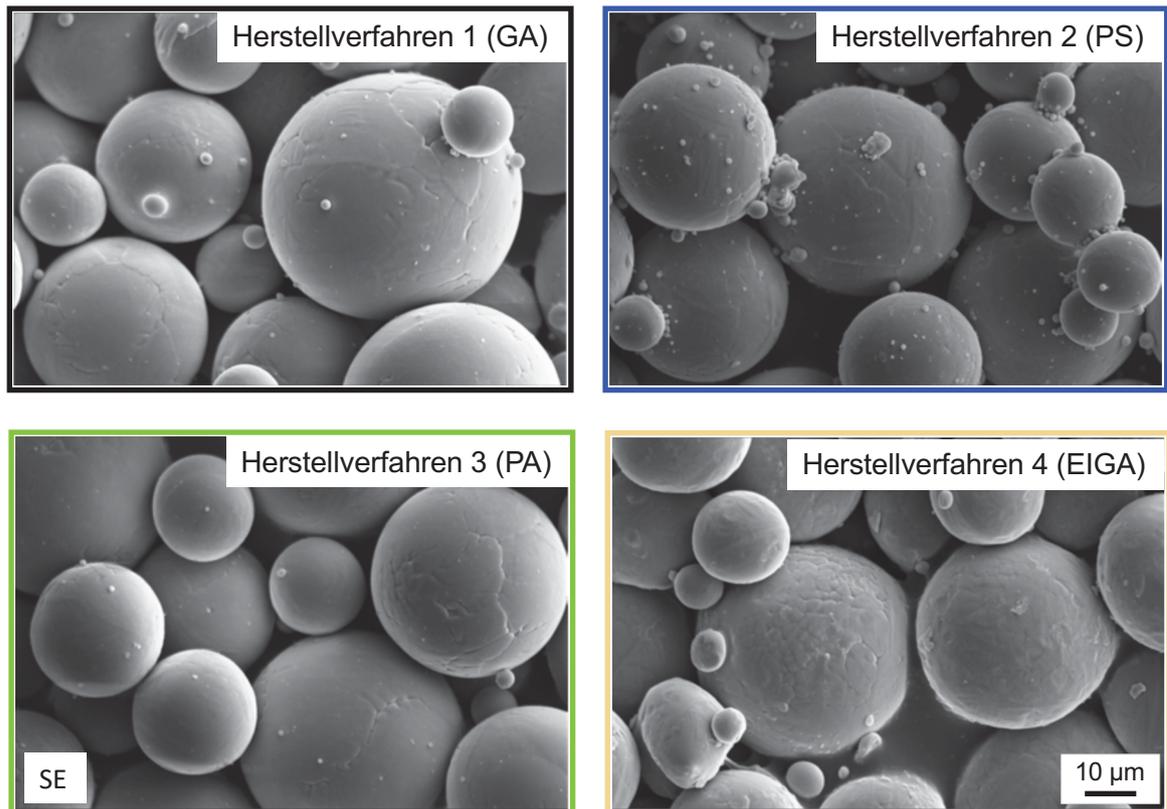


Abb. 18: Die Partikelmorphologie der unterschiedlichen Herstellverfahren zeigt bei jedem Verfahren eine sphärische Form. Bei Herstellverfahren 2 sind Verunreinigungen an der Oberfläche zu erkennen.

Tabelle 4: Sphärizität, Fließfähigkeit und Schüttdichte der Pulverpartikel der vier Herstellverfahren .

	SPHT	Fließrate [s/50g]	Schüttdichte [g/cm ³]
Herstellverfahren 1 (GA)	0.95	6.4	2.49
Herstellverfahren 2 (PS)	0.95	8.9	2.43
Herstellverfahren 3 (PA)	0.95	5.2	2.52
Herstellverfahren 4 (EIGA)	0.94	5.4	2.48

Die Verunreinigungen an der Partikeloberfläche des Pulvers von Herstellverfahren 2 wurden im Rahmen von EDS-Messungen genauer untersucht. Abb. 19 a) zeigt die Partikeloberfläche des Pulvers, inklusive der in schwarz und rot eingezeichneten Messpunkte (rechter Bildausschnitt). Anhand der EDS-Messungen, siehe Abb. 19 b), ist ersichtlich, dass sich die Reflexe der Oxide (rot abgebildet) von den Reflexen der Matrix (schwarz strichliert abgebildet) deutlich unterscheiden. Oxide an der Oberfläche sind durch die charakteristische K_{α} -Linie des Röntgenspektrums von Sauerstoff

identifizierbar. In der Matrix wurde hingegen kein Sauerstoff gemessen, was eine Unterscheidung zwischen der Matrix und den Oxiden eindeutig ermöglicht.

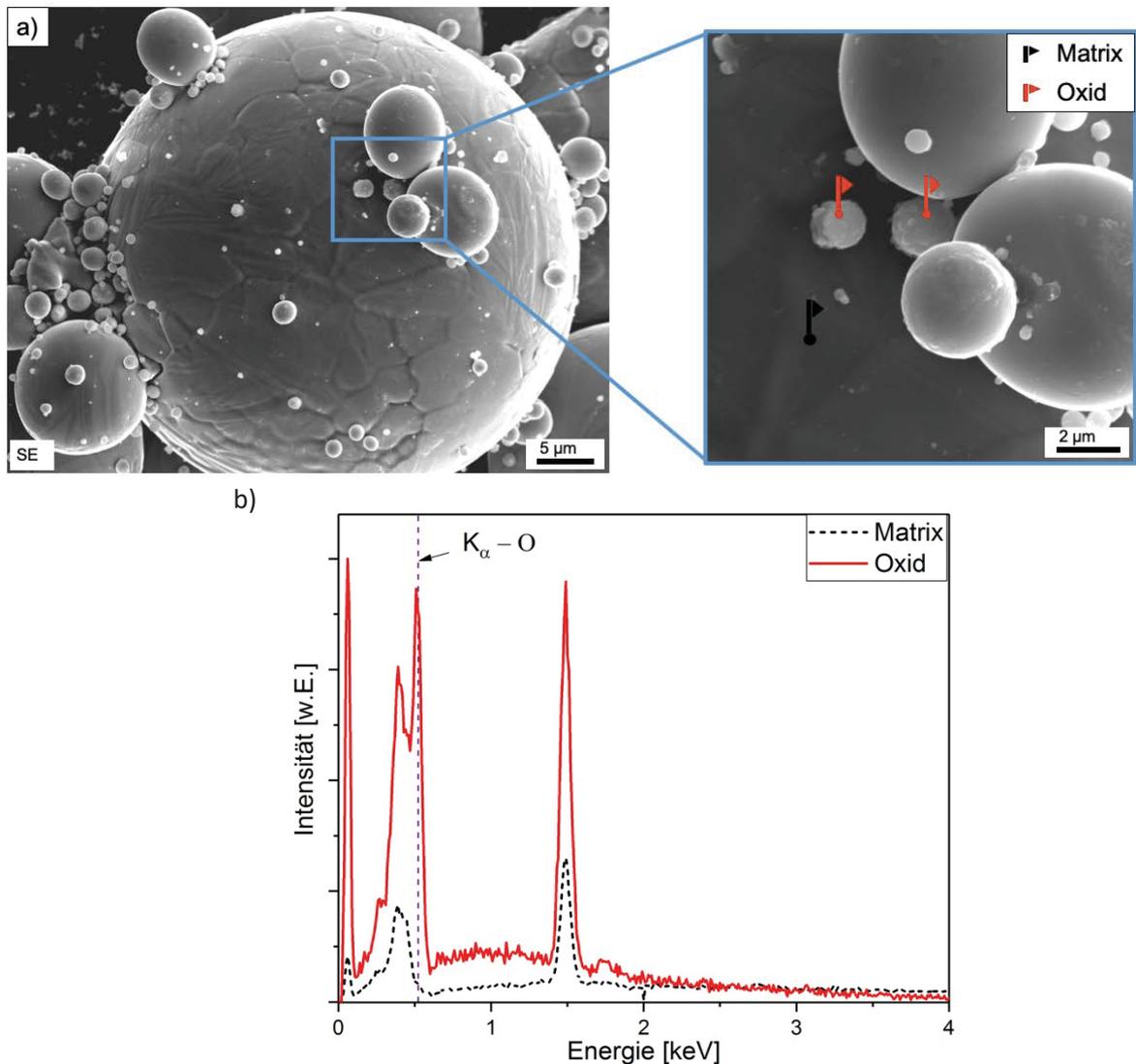


Abb. 19: a) Ein Pulverpartikel zeigt Verunreinigungen an der Oberfläche. Die Fahnen im rechten Bildausschnitt markieren die Messpunkte der EDS-Messungen. b) Anhand des K_{α} -Peaks von O ist eine Unterscheidung zwischen Matrix und Oxid möglich.

4.1.4. Partikel- und Porositätsuntersuchung

Im Lichtmikroskop wurde jeweils ein repräsentativer Bereich der Pulverschleife auf innere Poren untersucht. Die in dieser Arbeit untersuchten Pulverfraktionen besitzen einen d_{50} -Durchmesser von unter 38 μm. In diesen Bereichen konnten keine Poren detektiert werden, da mit abnehmender Partikelgröße die Porenwahrscheinlichkeit sinkt [56].

Der Vergleich der Mikrostruktur der Pulverpartikel mit ca. 20- 40 μm im Durchmesser in Abb. 20 zeigt ein martensitisches Gefüge bei allen vier unterschiedlichen

Herstellprozessen. Martensitische Umklappprozesse in der thermodynamisch stabile α -Phase treten aufgrund der hohen vorliegenden Abkühlgeschwindigkeiten auf [2]. Bei allen vier Pulverherstellungen findet die Erstarrung der tröpfchenförmigen Schmelze unter hohem Inertgasdruck und hohen Abkühlgeschwindigkeiten statt [12]. Der martensitische Umklappprozess ist somit das Ergebnis der Kombination von kleinen Partikelgrößen und hohen Abkühlgeschwindigkeiten.

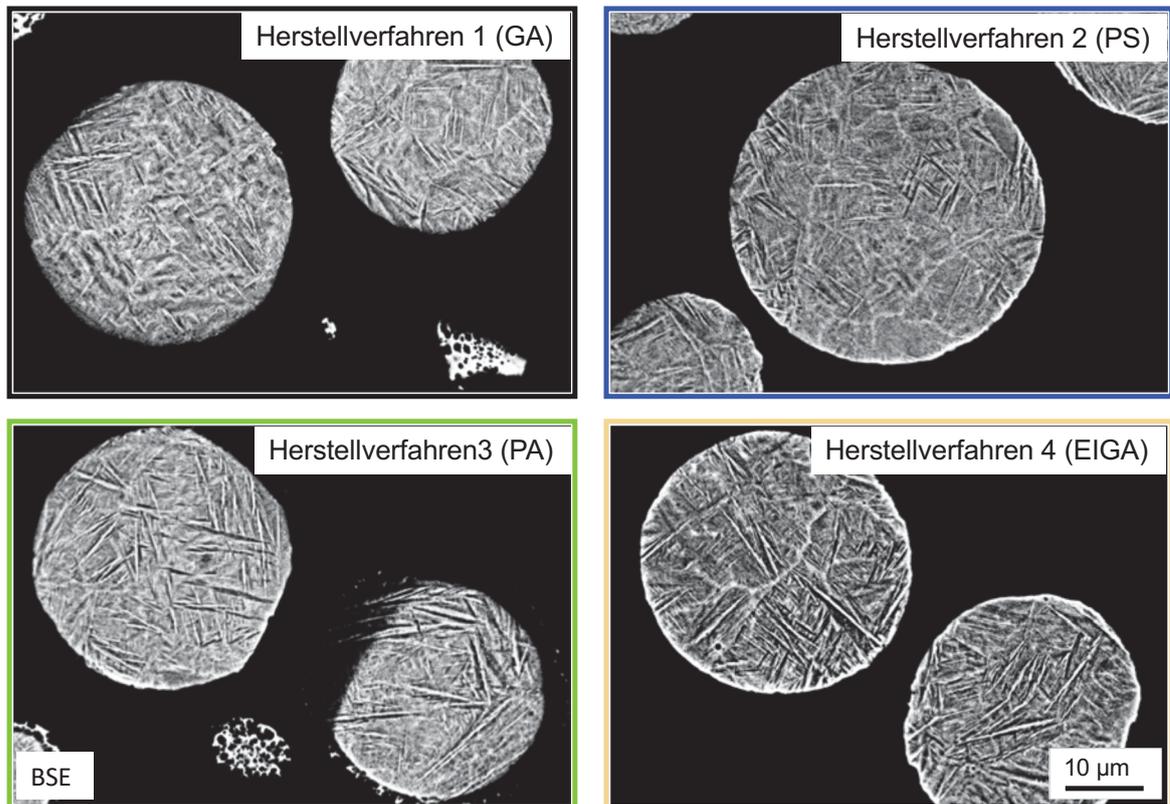


Abb. 20: Die Mikrostrukturaufnahmen der Pulverproben zeigen, dass bei den vier untersuchten Pulvern ein martensitisches Gefüge vorliegt.

4.1.5. Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung

Mithilfe des Simulationsprogramms PowderCell (Version 2.4) wurde die Ti-6Al-4V Legierung auf die im thermodynamischen Gleichgewicht befindlichen Phasenanteile untersucht, siehe Abb. 21. Bei der nominellen chemischen Zusammensetzung von Ti-6 m.% Al-4 m.% V wird bei Raumtemperatur ein β -Phasenanteil von ~ 5 m.% berechnet. In Abb. 21 ist zu erkennen, dass aufgrund des geringen Anteils an β -Phase (rot), niedrige Intensitäten der (200)-, (211)- und (220)-Reflexe zu erwarten sind. Die (110)-Ebene, welche laut Simulation die höchste Intensität aufweist, überlagert sich mit dem Reflex der (101)-Ebene des hdp α -Kristalls.

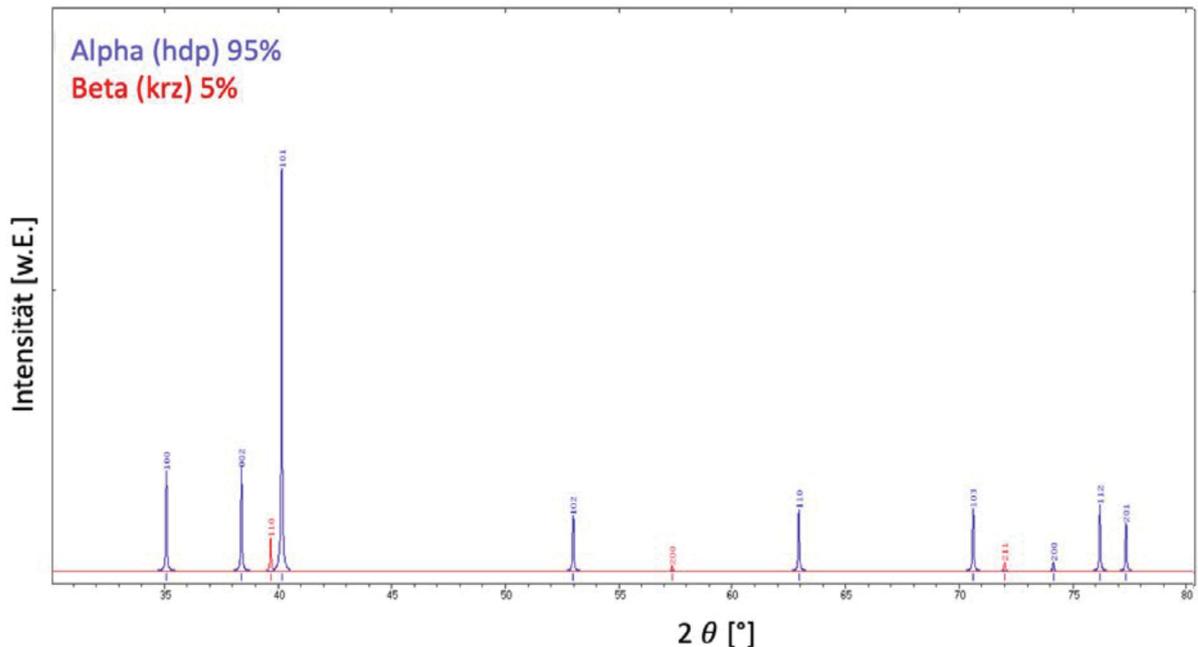


Abb. 21: Ein mit dem Programm PowderCell simuliertes Ergebnis der Röntgenbeugungsanalyse für eine Ti-6Al-4V Legierung.

Die Ergebnisse der XRD-Messungen der Pulver-Gesamtfraktion sind in Abb. 22 dargestellt. An den in Anlehnung an Abb. 21 zu erwartenden Winkelpositionen wurden die hdp α - und α' -Beugungsreflexe mit einer blau-strichlierten Linie markiert. Die krz β -Reflexe sind mit einer rot-strichlierten Linie gekennzeichnet. Es sind deutliche Beugungsreflexe an den α -Positionen zu erkennen. Die Beugungsreflexe an den krz-Ebenen der β -Phase konnten durch diese Messung nicht erfasst werden. Da die Intensität des hdp (101)-Reflexes hoch ist, kann die krz (110)-Ebene nicht gesondert detektiert werden. Dies ist auch auf den geringen β -Phasenanteil in den Ti-6Al-4V Pulverproben zurückzuführen. Im Zuge der mit dem Programm TOPAS (Version 4) durchgeführten Rietveld-Analyse zeigte sich, dass alle Beugungsreflexe vom krz-Gitter unter der Nachweisgrenze von $\sim 3\%$ liegen. Der direkte Vergleich der XRD-Messungen aller Pulverproben ergibt, dass es keinen direkten Zusammenhang zwischen den gemessenen Beugungsreflexen und den Unterschieden in der Herstellung der Pulver gibt. Dies liegt einerseits an der nahezu identen chemischen Zusammensetzung aller Ti-6Al-4V Pulverproben und andererseits daran, dass die β -Phasenanteile mit den XRD-Messungen nicht erfasst werden konnten.

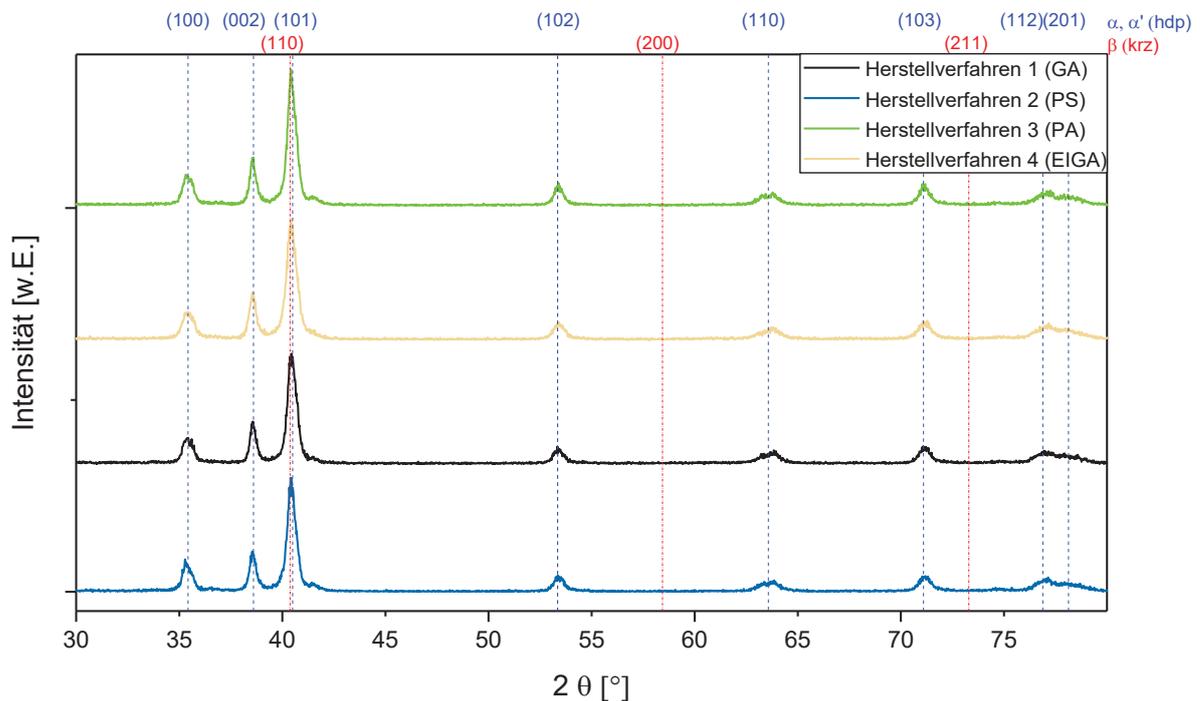


Abb. 22: XRD-Beugungsspektren der Pulver aus den vier unterschiedlichen Herstellverfahren. Die β -Reflexe konnten nicht erfasst werden, da alle krz-Beugungsreflexe unter der Nachweisgrenze von $\sim 3\%$ liegen.

Die in den Ergebnissen der Röntgenbeugungsuntersuchungen sichtbare Aufspaltung der α/α' -Beugungsreflexe, z.B. beim (110)- und (112)-Reflex, wurde nach Durchführung einer Referenz-Wärmebehandlung genauer untersucht. Hierfür wurden die Pulverproben unter Ar-Atmosphäre bis $600\text{ }^\circ\text{C}$ erhitzt und mit einer Kühlrate von 40 K/min abgekühlt. Die wärmebehandelten Pulver wurden nochmals mit XRD untersucht und die Ergebnisse der Ausgangspulver gegenübergestellt, siehe Abb. 23. Aus dieser Gegenüberstellung zeigte sich, dass schnelle Abkühlraten bei der Pulverherstellung metastabile Phasen hervorrufen, die der Grund für die Aufspaltung der Reflexe sind. Darüber hinaus zeigte sich, dass die Aufspaltung der Reflexe durch eine anschließende Wärmebehandlung und Überführung in Richtung des thermodynamischen Gleichgewichts wieder verschwindet.

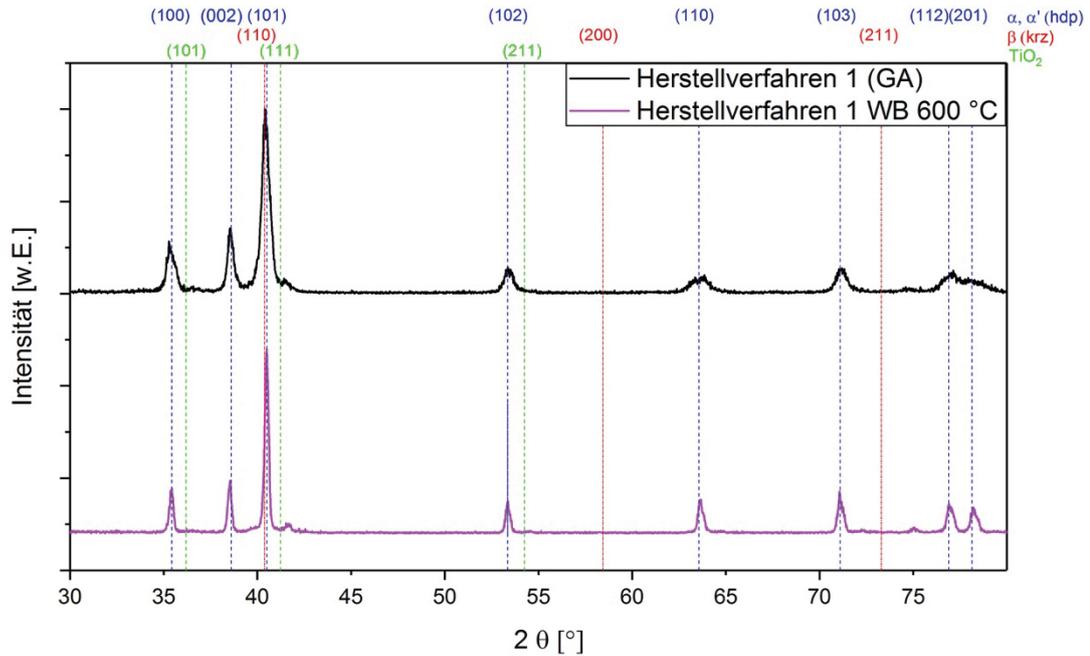


Abb. 23: XRD-Ergebnisse der wärmebehandelten (rosa Linie) und unbehandelten (schwarze Linie) Pulverprobe des Herstellverfahrens 1. Als Zusatzinformation werden dieser Darstellung noch die TiO_2 -Reflexe ergänzt.

Im Rahmen der XRD-Untersuchungen der wärmebehandelten Pulverproben stellte sich heraus, dass bei einem 2θ -Winkel von 42° ein nicht identifizierter Beugungsreflex vorliegt. Um ein mögliches Auftreten einer Oxidschicht an der Oberfläche der Pulverpartikel zu untersuchen, wurde mit dem Programm TOPAS Version 4 [52] eine TiO_2 -Struktur erstellt und das zugehörige Beugungsspektrum berechnet. Die zu erwartenden 2θ -Beugungswinkel und Ebenen sind in Abb. 23 als grün strichlierte Linien gekennzeichnet. Die Simulation zeigte, dass bei TiO_2 der (101)-Reflex die höchste Intensität aufweist. Da in den XRD-Beugungsspektren der untersuchten Proben jedoch nur der (111)-Beugungsreflex von TiO_2 und nicht der laut Simulation größere (101)-Reflex aufscheint, kann der nicht identifizierte Beugungsreflex nicht TiO_2 zugeordnet werden.

Die XRD-Untersuchungen an den einzelnen Partikelgrößenklassen sind in Abb. 24 am Beispiel des Pulvers des Herstellverfahrens 2 gezeigt. Es ist zu erwarten, dass bei XRD-Messungen von Partikeln $> 40\ \mu\text{m}$ aufgrund der sinkenden Abkühlgeschwindigkeit, der β -Phasenanteil steigt. Die Ergebnisse aus Abb. 24 zeigen jedoch, dass auch bei diesen Partikel der β -Phasenanteil unter der Nachweisgrenze liegt. Daher ist keine Rückschlussmöglichkeit auf die Herstellbedingungen gegeben.

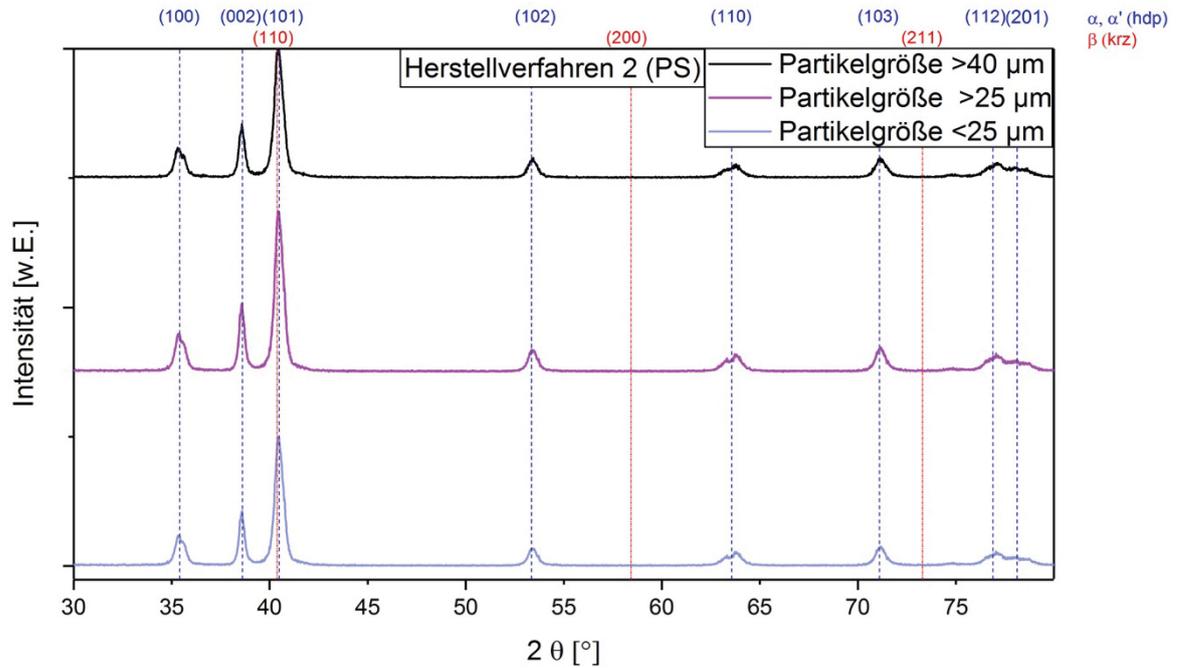


Abb. 24: XRD-Ergebnisse der Vergleichsmessungen an unterschiedlichen Partikelgrößen am Pulver des Herstellverfahrens 2.

4.1.6. Umwandlungstemperaturen und Einfluss der Alterung

In Abb. 25 ist beispielhaft das Ergebnis einer DSC-Messung an einem der untersuchten Pulver des Herstellverfahrens 3 dargestellt. Hierbei ist der Wärmestrom über der jeweilige Temperatur aufgetragen. Bei der ersten Heizrate (10 K/min, schwarz strichlierte Linie) wurde bei einer Temperatur von $\sim 487 \text{ }^\circ\text{C}$ ein exothermer Peak aufgezeichnet. Dieses Verhalten konnte beim zweiten und dritten Aufheizen (15 und 20 °K/min, blau punktierte und rot durchgezogene Linie) nicht mehr festgestellt werden. Da die Pulver eine martensitische Mikrostruktur aufweisen, ist davon auszugehen, dass bei dieser Temperatur der erste Schritt zum Übergang in das thermodynamische Gleichgewicht ($\alpha' \rightarrow \alpha + \beta$) stattfindet. Bei weiterem Erhitzen wurde festgestellt, dass bei $\sim 930 \text{ }^\circ\text{C}$ die nächste Umwandlung stattfindet. Dieser endotherme Umwandlungspeak deutet auf den Phasenübergang $\alpha \rightarrow \beta$ hin und beschreibt somit $T_{\beta, \text{transus}}$. Die daraus abgeleitete $T_{\beta, \text{transus}, T_0}$ beschreibt die Umwandlungstemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht, welche über eine lineare Regression der drei Heizraten für den Gleichgewichtsfall auf eine Heizrate von 0 K/min extrapoliert wird. Für das Pulver des Herstellverfahrens 3 beträgt $T_{\beta, \text{transus}, T_0}$ $926 \text{ }^\circ\text{C}$. In einer Forschungsarbeit [57] der TU-Braunschweig wird die $T_{\beta, \text{transus}}$ mit $942 \pm 7 \text{ }^\circ\text{C}$ angegeben. Die ermittelte $T_{\beta, \text{transus}, T_0}$ des Herstellverfahrens 3 ist ähnlich der Umwandlungstemperatur der Literatur. Es muss jedoch berücksichtigt werden, dass die Umwandlung, d.h. auch die $T_{\beta, \text{transus}}$, von dem Anteil an Al und V sowie dem

Anteil an interstitiellen Elementen (O, C und N) abhängig ist und mit steigenden bzw. sinkenden Anteil an Legierungselemente variiert. Mit der höchsten Heizrate (20 K/min) wurde bis auf 1580°C geheizt. Bei ~ 1450 °C ist ein exothermer Temperaturanstieg zu beobachten. Diese Kurvenanomalie wurde auch in den Messungen eines leeren Al₂O₃ Messtiegels beobachtet. Somit kann dieser exotherme Anstieg des Wärmestroms als nicht real angenommen und auf einen Effekt des Messtiegels rückgeführt werden. Das DSC-Messergebnis des leeren Tiegels ist dem Anhang 2 zu entnehmen. Bei dem gemessenen Pulver in Abb. 25 beträgt die Temperatur zu Beginn der Umwandlung vom festen in den flüssigen Aggregatzustand, auch als Solidustemperatur (T_{solidus}) bezeichnet, 1550 °C.

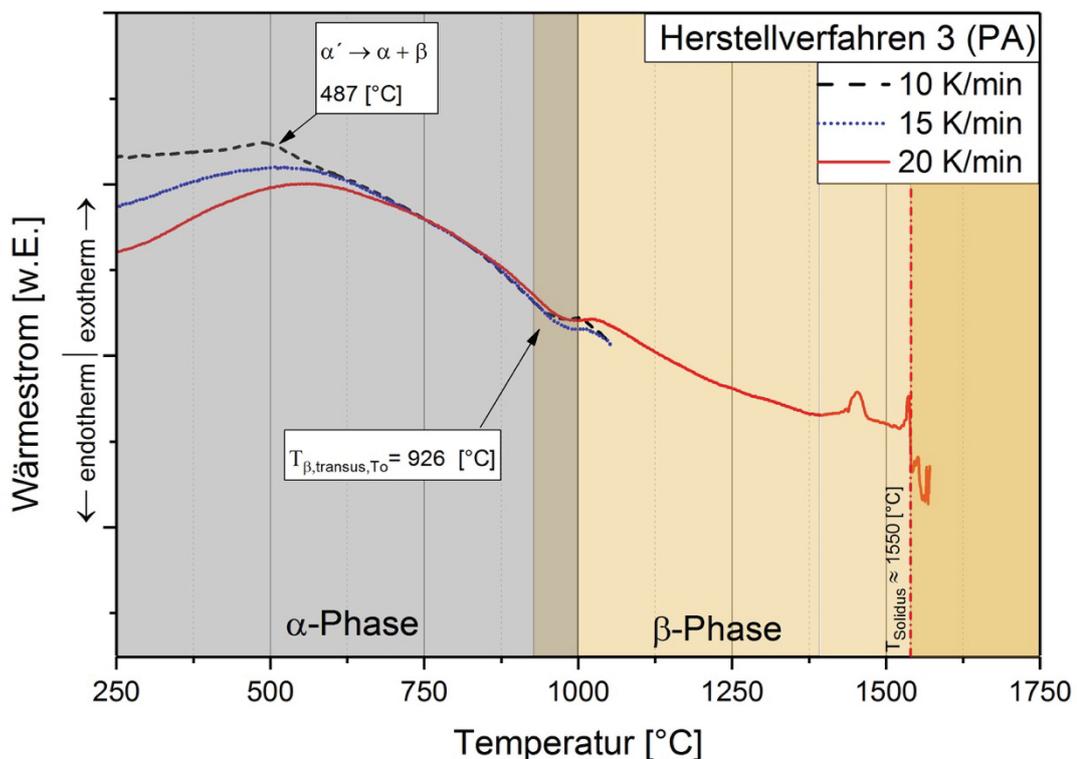


Abb. 25: DSC-Messung an einer Pulverprobe des Herstellverfahrens 3 durchgeführt mit drei verschiedenen Heizraten um auf die Umwandlungstemperatur im Gleichgewicht rückschließen zu können.

Der direkte Vergleich der Umwandlungstemperaturen hinsichtlich der verschiedenen Herstellungsprozesse der Proben ist in Abb. 26 gezeigt. Die Probe des Herstellverfahrens 1, 2 und 3 weisen bei einer Heizrate von 20 K/min ähnliche $T_{\beta,transus}$ (roter Bereich, Umwandlung $\alpha \rightarrow \beta$) auf. Das mit dem EIGA-Verfahren verdünte Pulver des Herstellverfahrens 4 hat laut Abb. 26 eine etwas erhöhte allotrope Umwandlungstemperatur im Vergleich zu den anderen Pulvern. Die Ergebnisse der chemischen Analyse der Pulver (siehe Tabelle 3) zeigen einen erhöhten Gehalt an O, N, Al und V des Pulvers, welches mit dem EIGA-Verfahren hergestellt wurde. Mit

Ausnahme von V sind alle Elemente α -Stabilisatoren, was auf eine höhere $T_{\beta,transus}$ hinzielt. Guo et al. [58] beschreibt den Einfluss der Legierungselemente Al und V auf $T_{\beta,transus}$ in Reintitan. Anhand dieser Berechnungen kann der Einfluss auf $T_{\beta,transus}$ von Al mit $\sim +22.5 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{m.\% Al}}$ und V mit $\sim 15 \frac{^{\circ}\text{C}}{\text{m.\% V}}$ angegeben werden. Diese Berechnungen dienen jedoch nur als Näherung, da sie für reines Titan entwickelt wurden. Das Pulver des Herstellverfahrens 3 weist im Vergleich zu den Pulvern der anderen Verfahren einen um $\sim 0.3 \text{ m.\%}$ erhöhten Al- und einen um $\sim 0.3 \text{ m.\%}$ erhöhten V-Gehalt auf. Zusätzlich sind erhöhte Werte an O und N, welche beide α -Stabilisatoren sind, in diesem Pulver gemessen worden. Dies würde zu einer weiteren Erhöhung der Umwandlungstemperatur führen und erklärt die leicht erhöhte Umwandlungstemperatur bei 20 K/min.

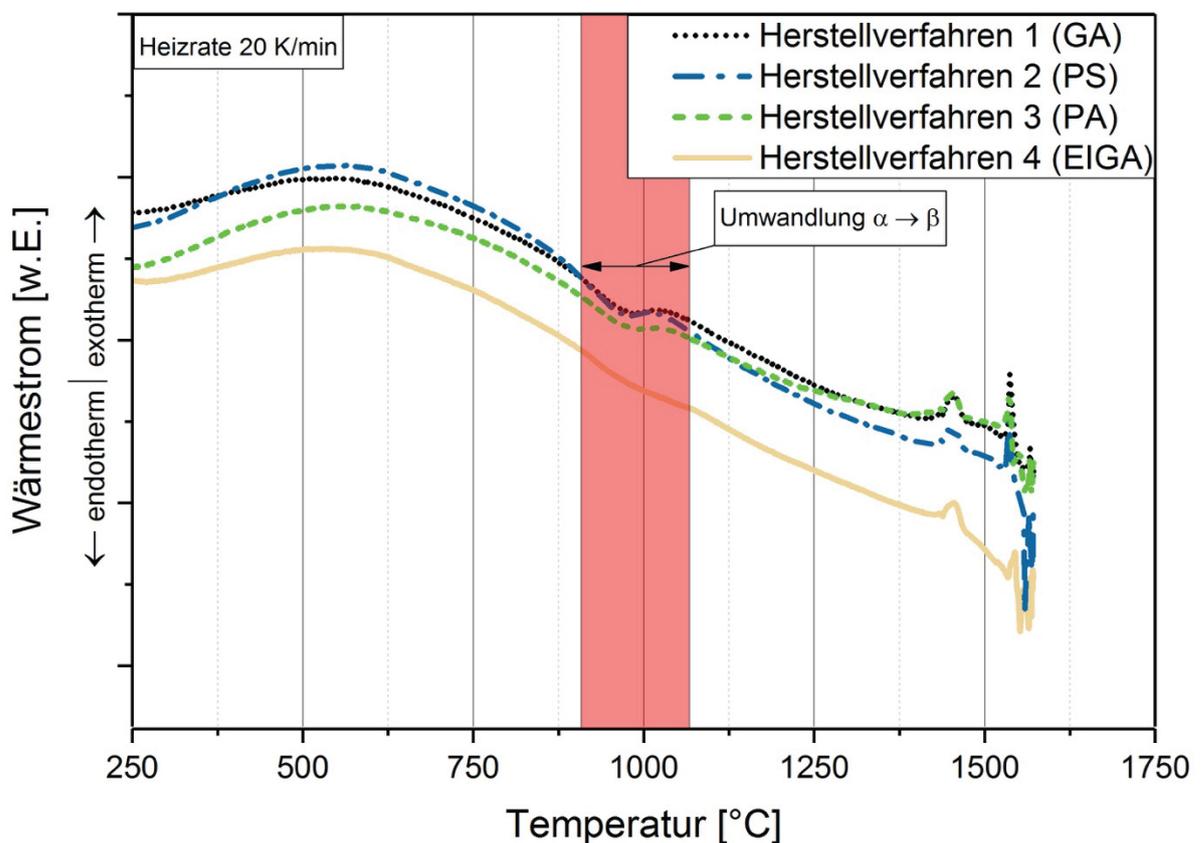


Abb. 26: Direkter Vergleich der DSC-Wärmestromkurven der Pulver der unterschiedlichen Herstellverfahren .

Die Ergebnisse der Extrapolation der Umwandlungstemperaturen im thermodynamischen Gleichgewicht zeigt Tabelle 5. Das Pulver des Herstellverfahrens 4 weist im direkten Vergleich mit den anderen Herstellverfahren, entgegen dem beschriebenen Trend, eine um $30 \text{ }^{\circ}\text{C}$ verringerte $T_{\beta,transus,T_0}$ auf.

Tabelle 5: Berechnete Werte für $T_{\beta,transus,T_0}$ der Pulver aller Herstellverfahren .

	$T_{\beta,transus,T_0}$ [°C]
Herstellverfahren 1 (GA)	929 ± 4
Herstellverfahren 2 (PS)	933 ± 5
Herstellverfahren 3 (PA)	927 ± 1
Herstellverfahren 4 (EIGA)	897 ± 9

Bei Betrachtung der linearen Regression für die Berechnung von $T_{\beta,transus,T_0}$ ist ersichtlich, dass die Steigung der Gerade, bei Verwendung der Datenpunkte aller Heizraten (10, 15 und 20 K/min) bei dem Pulver des Herstellverfahrens 4 höher ist, als bei den anderen Pulvern. Somit liegt der Schnittpunkt der Achse bei der Berechnung der Temperatur im thermodynamischen Gleichgewicht, d.h. $T_{\beta,transus,T_0}$, bei einer geringeren Temperatur. Dieselbe Regression mit den Punkten 15 und 20 K/min ergibt eine $T_{\beta,transus,T_0}$ ähnlich den anderen Herstellverfahren, was den auftretenden Datenpunkt bei 10 K/min in Frage stellt. Da in diesem Fall die Chemie der hier untersuchten Pulver nicht der ausschlaggebende Faktor für die Änderung von $T_{\beta,transus,T_0}$ ist, sollte an dieser Stelle erwähnt werden, dass weiterführende Untersuchungen, insbesondere bei Herstellverfahren 4, zur Klärung dieses Sachverhaltes durchgeführt werden müssten. Die Diagramme der linearen Regression befinden sich in Anhang 3.

Im Rahmen der Alterungsuntersuchungen der Pulverproben wurden Veränderungen der chemischen Zusammensetzungen analysiert. Die Ergebnisse der Pulverproben aller Herstellverfahren sind in Abb. 27 dargestellt. Alle Ergebnisse der Alterungsuntersuchung zeigen einen geringen Anstieg der Sauerstoff- und Stickstoffkonzentration nach einer Alterung von vier Wochen. Trotz der Zunahme der O- und N-Werte befinden sich alle Werte innerhalb der Toleranz gemäß ASTM B265 [11]. Die O- und N-Konzentrationen, des Pulvers von Herstellverfahren 4 sind höher als bei den anderen Pulvern. Dies ist durch einen höheren O- und N-Anfangsgehalt des Pulvers, siehe Tabelle 3, zurückzuführen. Höhere Werte sind aufgrund der nach Pulvergüteklasse 5, gemäß ASTM B265 [11], geringeren Anforderungen an das Pulver zulässig. Der Feuchtigkeitsgehalt wurde im Rahmen einer H-Messung bestimmt. Die H-Konzentration in den Pulverpartikeln blieb bei allen vier Pulvern über die Dauer von vier Wochen konstant. Der Einfluss der erhöhten O- und N-Konzentration auf das Umwandlungsverhalten der Ti-6Al-4V Pulver wurde durch DSC-Messungen ermittelt.

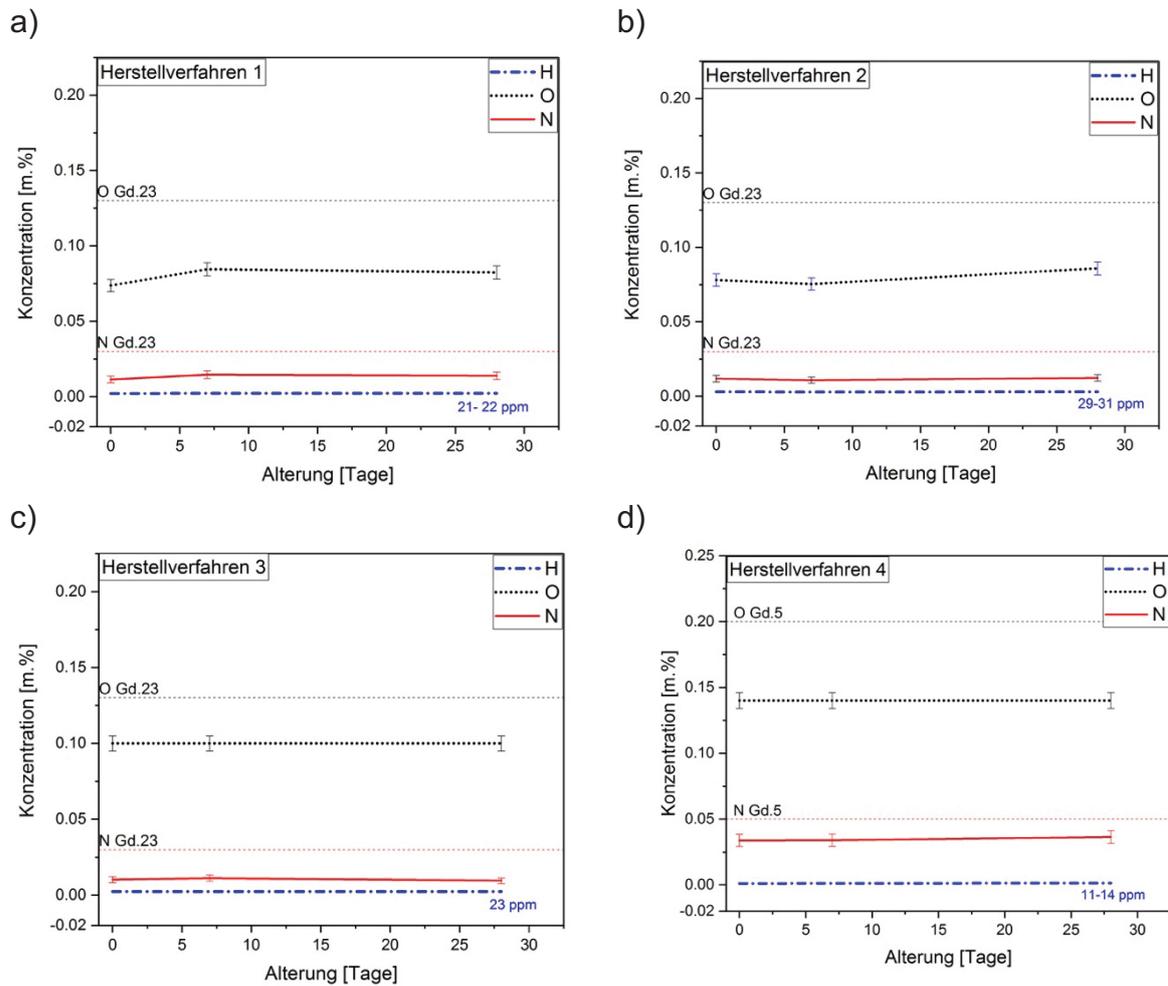


Abb. 27: a), b), c) und d) zeigen die Ergebnisse der Alterungsuntersuchung dargestellt als Änderung der chemischen Zusammensetzung über der Zeit. Die H-Konzentration ist zusätzlich in ppm-Werten (engl.: parts per million) angegeben. Des weiteren kennzeichnen die strichlierten Linien die obere Spezifikationsgrenze von O und N gemäß ASTM B265 [11].

Die Ergebnisse der DSC-Messungen von den Alterungsuntersuchungen sind in Tabelle 6 aufgelistet. Die dazugehörigen DSC-Diagramme befinden sich in Anhang 4. Es kann festgestellt werden, dass $T_{\beta,transus,T_0}$ mit zunehmender Alterungszeit zunimmt. Dies könnte auf den Einfluss der ansteigenden N- und O-Konzentrationen zurückgeführt werden.

Tabelle 6: $T_{\beta,transus,T_0}$ des Pulvers des Herstellverfahren 2 in Abhängigkeit der Alterung.

Alterung	$T_{\beta,transus,T_0}$ [°C]
neu	933 ± 5
1 Woche	932 ± 9
4 Wochen	940 ± 8

4.2. Charakterisierung der SLM-gefertigten Würfelproben

4.2.1. Gefügeuntersuchungen

Die Ergebnisse der mikrostrukturellen Untersuchung wurden in Abhängigkeit der Fertigungsparameter und Wärmebehandlungszustände erfasst. Die Bezeichnungen der Gefügeproben sind in Tabelle 2 im experimentellen Teil der Arbeit zu entnehmen. Alle folgenden Gefügebildungen wurden in Aufbaurichtung, analog zu Abb. 28, einer lichtmikroskopischen Hellfeld (HF)-Aufnahme der Probe H1.1.2, durchgeführt. Die roten Pfeile markieren die Schichtstruktur, welche die Grenzen des Schmelzbades darstellen. Dieser Abstand, auch Schichtdicke genannt, beträgt bei der in Abb. 28 gezeigten Probe H1.1.2 $\sim 60 \mu\text{m}$ und wird über das Absenken der Bauplattform eingestellt. Die Abstände der einzelnen Schichten korrelieren mit der Schichtdicke des aufgetragenen Pulvers. Die Korrelation der Abstände der Schmelzbadgrenzen mit den Schüttdichten beruht auf den Aufschmelzvorgängen der darunter liegenden Schichten.

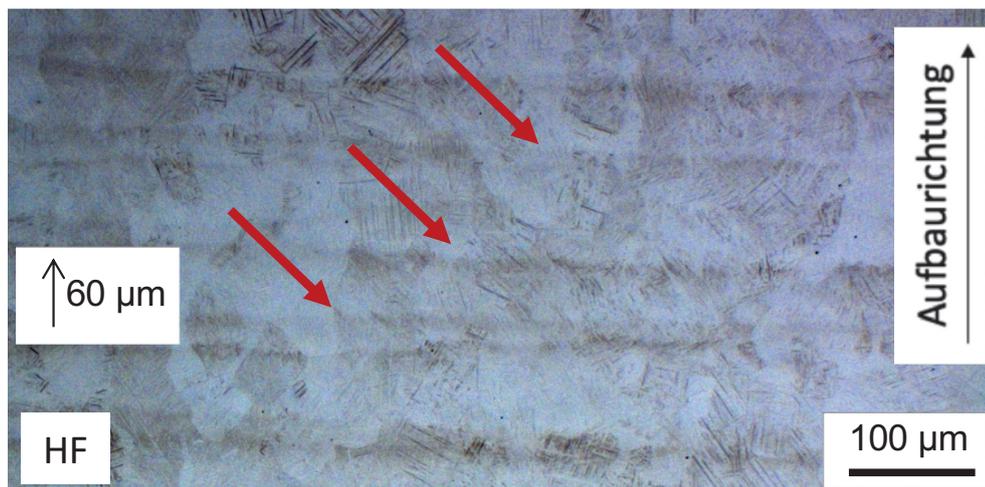


Abb. 28: Lichtmikroskopische HF-Gefügebildung der Probe H1.1.2. Die auf den additiven Fertigungsverfahren zurückzuführende schichtartige Struktur in Aufbaurichtung ist mit roten Pfeilen markiert.

Abb. 29 a) zeigt, dass es sich beim Gefüge der Probe H1.1.2 um einen Martensit handelt. Die roten Linien markieren die Grenzen der ehemaligen β -Körner. Dieses stängelförmige Wachstum stammt von der Erstarrung der β -Phase in $\langle 100 \rangle$ -Richtung gemäß dem Temperaturgradient, welcher in Baurichtung liegt. Dieses stängelförmige Wachstum ist einer der Gründe für die Anisotropie von additiv gefertigten Ti-6Al-4V Werkstoffen. Das Vorliegen eines martensitischen Gefüges konnte auch mittels REM-Aufnahme im BSE-Kontrast, siehe Abb. 29 b), bestätigt werden. Darüber hinaus wurde bei allen „as-built“ Proben eine hierarchische Martensitstruktur, wie in Kapitel 2.3.1 beschrieben, sowie primäre α' -Nadeln mit einer 40° Neigung in Aufbaurichtung

beobachtet. Diese charakteristischen Merkmale sind über den gesamten Gefügequerschnitt hinweg sichtbar. Die Größe der primären α' -Nadeln variiert über das Bauteil. Innerhalb der stängeligen ehemaligen β -Körner liegt jedoch jeweils die gleiche Nadelgröße vor.

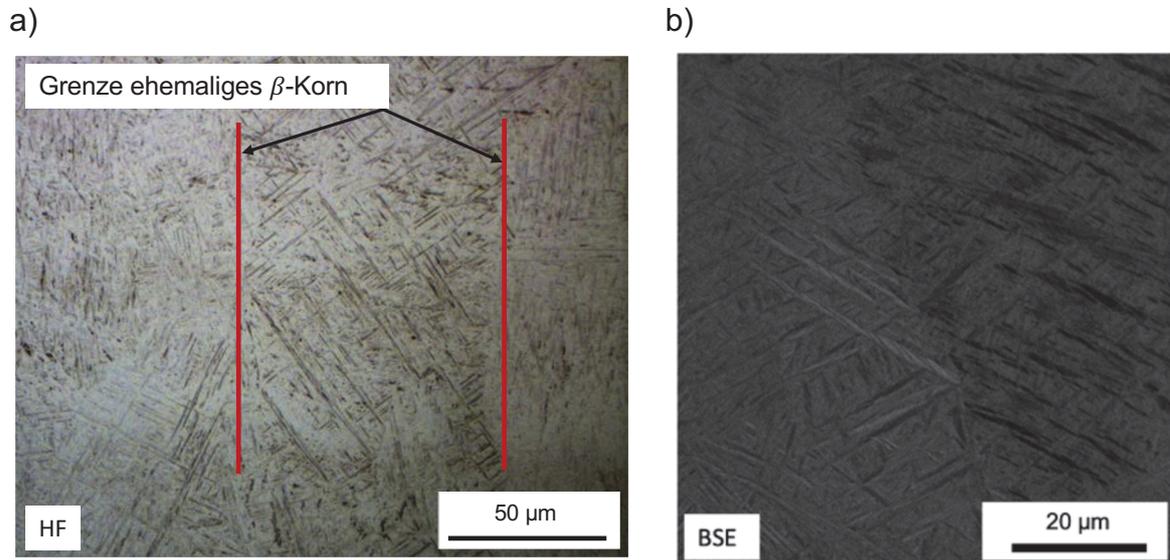


Abb. 29: Gefügeaufnahme der Probe 1.1.2.: a) Lichtmikroskop-Hellfeldaufnahme der martensitischen Mikrostruktur. Die roten Linien markieren die Grenzen der ehemaligen β -Körner, b) REM-Aufnahme im BSE-Kontrast des martensitischen Gefüges.

Die Mikrostrukturuntersuchungen an den wärmebehandelten Würfeln zeigten, dass sich das martensitische Gefüge durch die Wärmebehandlung verändert. Über den gesamten Querschnitt der Probe besteht das Gefüge aus zwei Morphologien. Diese sind in Abb. 30 a) und b) abgebildet. Die Wärmebehandlung überführt den martensitischen α' zu einem $\alpha + \beta$ Gefüge [32]. Das Erscheinungsbild des Typs I beschreibt einen Zustand, in dem primäre und sekundäre Nadeln noch deutlich zu erkennen sind und Bereiche in den Zwischenräumen dieser Nadeln teilweise in β -Phasenanteile umgewandelt haben. Typ II kennzeichnet Bereiche in denen neben der soeben genannten Umwandlung die sekundären- und primären Nadeln diffusionsgesteuert Vergrößern und in die Breite wachsen. Die β -Phasenanteile sind in der REM/BSE-Aufnahme in Abb. 30 a) als helle Bereiche zwischen den Nadeln zu erkennen [32].

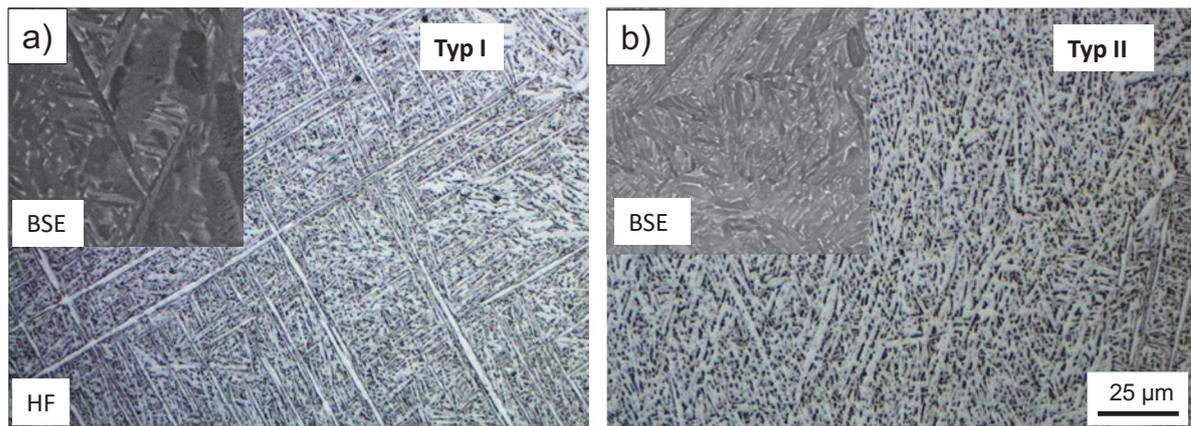


Abb. 30: Abhängig von der untersuchten Stelle, hier beispielhaft an der Probe H1.2.2 dargestellt, sind über den gesamten Bereich zwei Gefügearten zu finden: a) Das Gefüge des Typs I zeigt primäre und sekundäre Nadeln mit dazwischen liegenden β -Phasenanteilen, welche in der BSE-Aufnahme als helle Bereiche erscheinen und b) das Gefüge des Typs II mit vergrößerten Sekundär- und Primärnadeln.

Der Unterschied zwischen den untersuchten wärmebehandelten, SRA und HIP, Proben liegt in der vorliegenden Porenstruktur. Während bei Probe H1.2.1 und H1.2.2 Poren und Anbindefehler detektiert wurden, wurde im Rahmen der vorliegenden Untersuchung von Probe H1.3.1 und H1.3.2 ein geringerer Anteil an Poren festgestellt. Dieser geringere Porenanteil beruht auf dem durch die HIP-Wärmebehandlung zusätzlich aufgebrachten Druck von über 1000 bar. Die Mikrostrukturuntersuchungen der Dichtewürfel der übrigen Herstellverfahren zeigten ähnliche Ergebnisse und sind in Anhang 5-12 angefügt.

Fehler im Gefüge

Die im Rahmen des additiven Fertigungsverfahrens auftretenden Fehler sind in Abb. 31 dargestellt. Die Partikelgrößenverteilung hat aufgrund des Stufeneffektes einen wesentlichen Einfluss auf die Rauigkeit der Bauteile [37]. Je größer die Partikelgröße der verwendeten Pulver desto höher ist die daraus entstehende Rauigkeit aufgrund der angesinterten Pulverteilchen, siehe blauer Pfeil in Abb. 31 a). Bauteiloberflächen parallel zur Baurichtung weisen, im Vergleich zu den Flächen normal dazu, die größte Rauigkeit auf. Abb. 31 b) zeigt einen Anbindefehler in Probe H1.1.1, welcher durch nicht aufgeschmolzene Pulverbereiche entstanden ist und sich als längliche Pore äußert. Das Auftreten von Poren konnte in allen as-built Proben beobachtet werden, hervorgerufen durch Gaseinschlüsse und hydrodynamische Vorgänge im Schmelzbad[35]. In Abb. 31 c) ist eine durch einen Gaseinschluss entstandene sphärische Pore in Probe H1.2.1 dargestellt.

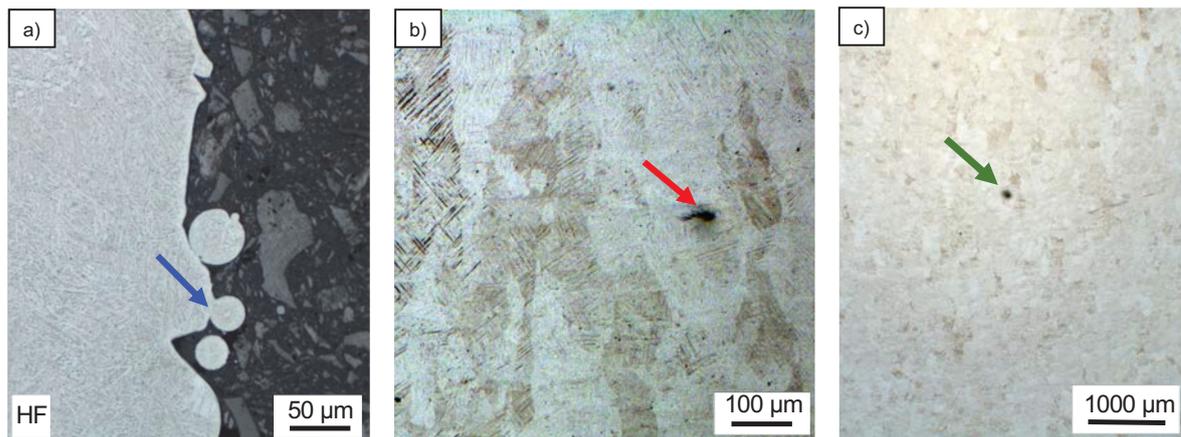


Abb. 31: Übersicht zu den in additiv gefertigten Bauteilen auftretenden Fehlern: a) durch die am Rand angesinterten Pulverteilchen entstandene Oberflächenrauigkeit, b) Anbindefehler durch nicht aufgeschmolzene Pulverbereiche und c) durch einen Gaseinschluss entstandene Pore.

4.2.2. Mechanische Eigenschaften

Die mechanischen Eigenschaften aus den Zugversuchen der Proben des Herstellverfahrens 1 (GA) sind in Abb. 32 graphisch dargestellt. Hierzu wurde in Abb. 32 a) die 0.2%-Dehngrenze ($R_{p0.2}$) und in Abb. 32 b) die Zugfestigkeit über die ermittelte Bruchdehnung (A_5) aufgetragen. Die schraffiert kreisförmigen Einfassungen markieren die Grenzen der ermittelten Standardabweichungen der Zugversuchsdaten. Die blau strichlierte Ellipse kennzeichnet die Daten der as-built Zugproben. Es ist deutlich zu erkennen, dass die ermittelten Dehngrenzwerte der as-built Proben höher als jene der SRA- (rot punktierte Ellipse) und HIP-Proben (schwarze Ellipse) sind. Dies ist auf die sich nach dem additiven Fertigungsprozess im Ungleichgewicht befindliche martensitische Mikrostruktur zurückzuführen [34]. An den SRA- und HIP-Zugproben zeigte sich im Vergleich zum as-built Zustand ein Absinken der 0.2%-Dehngrenze auf Werte im Bereich von 950 – 1050 MPa, wobei die HIP-Zugproben geringfügig höhere Festigkeiten als die SRA-Zugproben aufweisen. Die Ergebnisse der Zugversuche in Abb. 32 zeigten, dass zwischen den vertikal und horizontal gefertigten Zugproben ein wesentlicher Unterschied in der Duktilität besteht. Vertikale Proben (eng schraffiert) weisen demnach bei allen Versuchen höhere Bruchdehnungen auf als die horizontalen Proben (breit schraffiert). Die höhere Duktilität in den vertikal gefertigten Proben ist hauptsächlich auf die Ausrichtung der ehemaligen β -Körner in Zugrichtung zurückzuführen [14].

Darüber hinaus zeigen die Zugversuche, dass die unterschiedlichen Fertigungsparameter keinen wesentlichen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Bauteils haben. Aufgrund der inhomogenen Wertepaare kann keine Korrelation von Schichtdicke (30 μm bzw. 60 μm) und Scangeschwindigkeit mit den

ermittelten mechanischen Kennwerten erfolgen. Die ermittelten Ergebnisse der Dehngrenze und Zugfestigkeit der anderen Herstellverfahren befinden sich im Anhang 13-14.

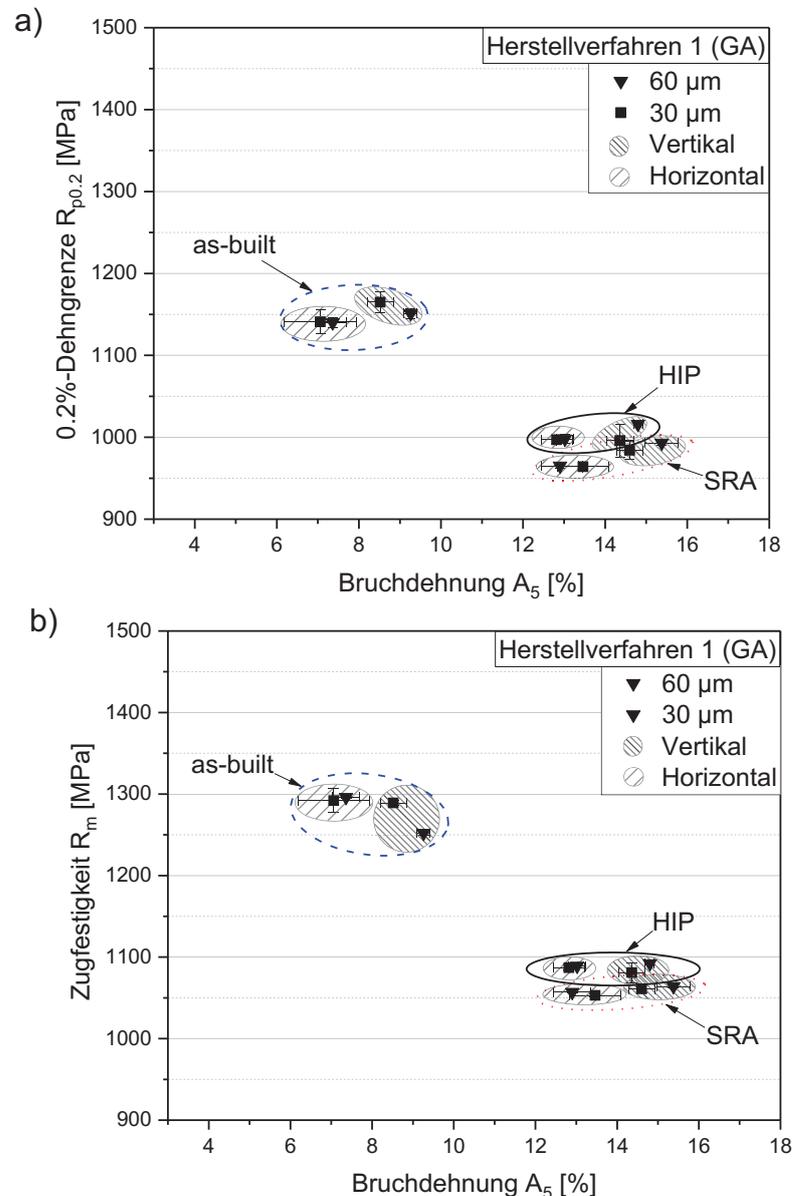


Abb. 32: Ermittelte mechanische Kennwerte der Zugproben des Herstellverfahrens 1 (GA). Die as-built Proben weisen im Vergleich zu den wärmebehandelten Proben sowohl eine höhere a) 0.2%-Dehngrenze als auch eine höhere b) Zugfestigkeit bei geringerer Bruchdehnung auf. HIP-Zugproben zeigen im Vergleich zu den SRA-Proben tendenziell höhere Festigkeiten bei ähnlichen Bruchdehnungen.

Der direkte Vergleich der mechanischen Kennwerte der Zugproben aller Herstellverfahren ist in Abb. 33 a) und b) dargestellt. Im Diagramm sind darüber hinaus die Mindestwerte der mechanischen Eigenschaften nach der für additiv gefertigte

Ti-6Al-4V Legierungen im wärmebehandelten Zustand geltenden Norm AMS4999A [59] als strichlierte Linien für die vertikale (violett) und horizontale (rot) Aufbaurichtung eingezeichnet [59]. Die Zugversuchsmessungen ergaben, dass die geglühten Proben aller Herstellverfahren die Mindestanforderungen nach AMS4999A erfüllen. Die Proben von drei der vier Herstellverfahren weisen darüber hinaus ähnliche mechanische Eigenschaften auf.

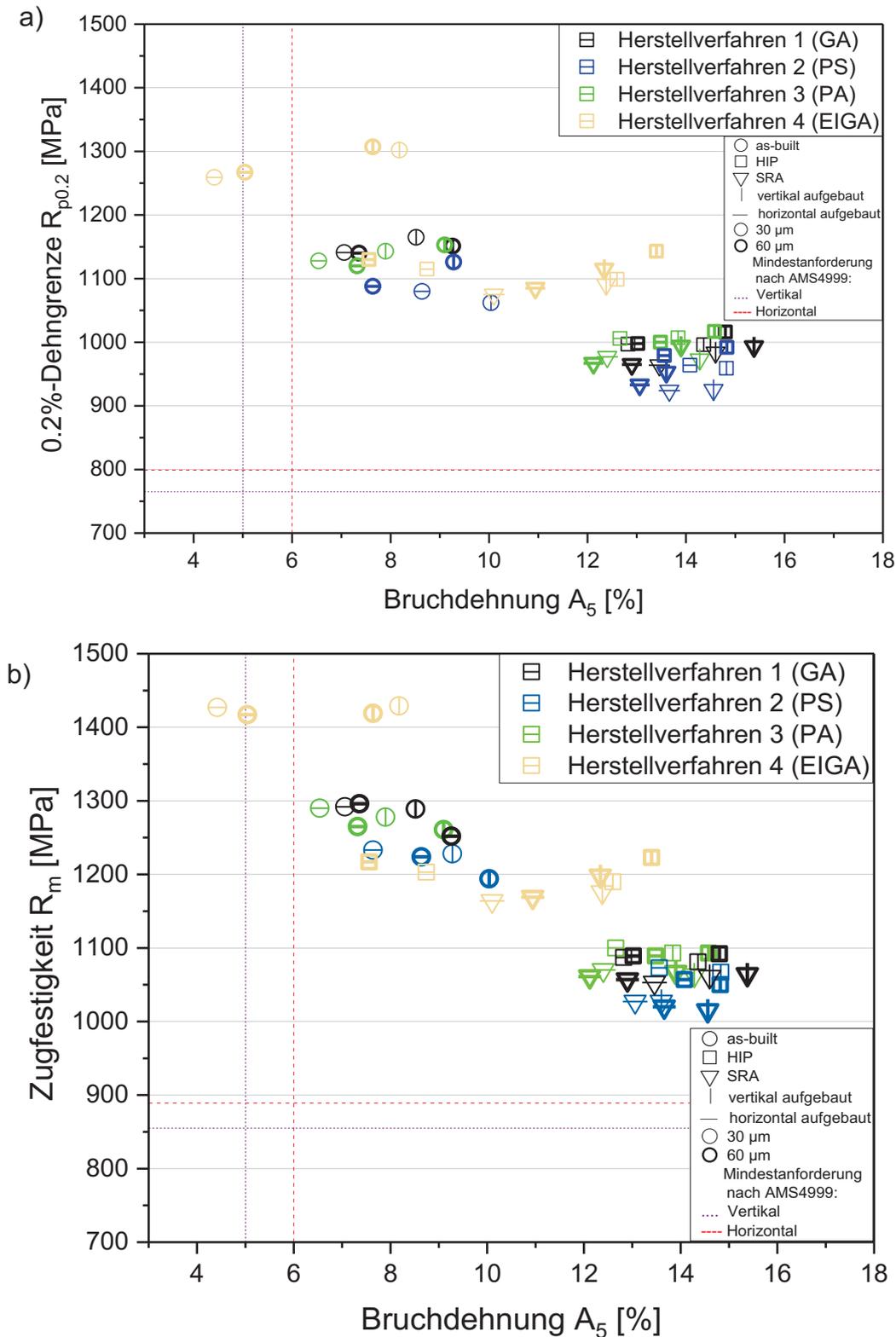


Abb. 33: Direkter Vergleich aller mechanischen Kennwerte der Zugproben aller vier Hersteller inklusive eingezeichneter Toleranzgrenzen für Festigkeit und Bruchdehnung nach AMS4999A [59]. a) stellt die 0.2% Dehngrenze und b) die Zugfestigkeit über die Bruchdehnung dar.

Bei Herstellverfahren 4 ist sowohl bei der Probe im as-built Zustand als auch bei den wärmebehandelten Zugproben eine Abweichung der mechanischen Eigenschaften verglichen mit den anderen Herstellverfahren zu beobachten. Die Dehngrenze der as-built Zugproben des Herstellverfahrens 4 ist um ~ 27 % höher als der Durchschnitt der Dehngrenzen der Proben der übrigen Herstellverfahren. Darüber hinaus liegt die Bruchdehnung bei den horizontal gefertigten Zugproben des Herstellverfahrens 4 unter 5 %. Der Grund hierfür ist, dass das Pulver der Güteklasse 5 im Vergleich zu den anderen Pulvern einen höheren Anteil an interstitiellen Elementen aufweist, siehe Tabelle 3. Literaturstelle [60] zeigte, wie der höhere Anteil an Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff, zusammengefasst in einem Sauerstoffäquivalent, die Härte und Zugfestigkeit eines Titanwerkstoffs beeinflusst, siehe Abb. 34. Durch den Anstieg des Sauerstoffäquivalents steigt einerseits die Zugfestigkeit an, andererseits versprödet der Werkstoff. Dies hat eine Abnahme der Duktilität zur Folge. Die Abweichungen der mechanischen Eigenschaften der Proben des Herstellverfahrens 4 von jenen der anderen Herstellverfahren werden somit auf den höheren Anteil an interstitiell gelösten Elementen zurückgeführt.

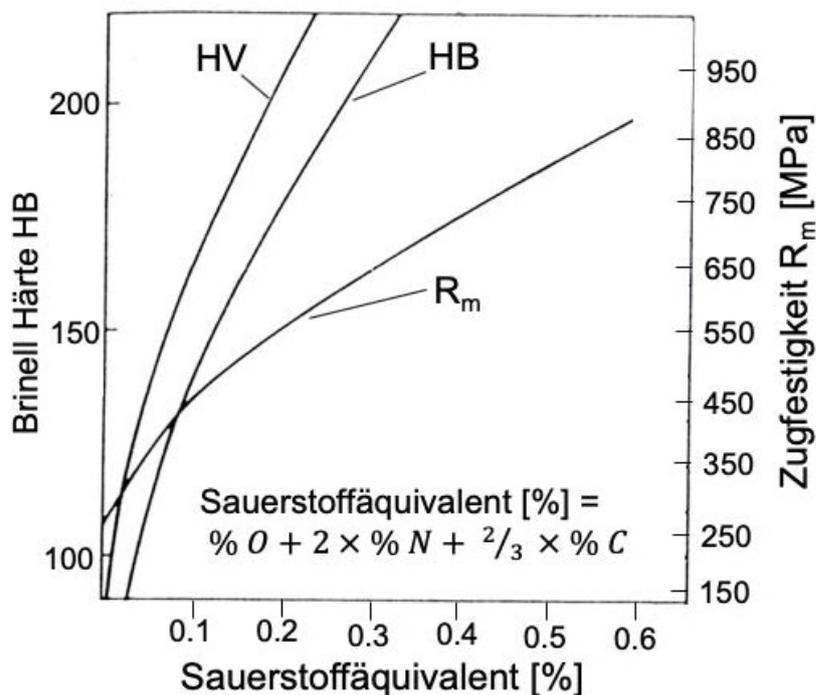


Abb. 34: Festigkeitssteigerung in Abhängigkeit des Sauerstoffäquivalents. Ein höherer Anteil an interstitiell eingelagerten Elementen wie Sauerstoff, Stickstoff und Kohlenstoff hat einen Anstieg der Härte (HB/HV) und Zugfestigkeit zur Folge [60].

Die Zugproben aus dem Pulver des Herstellverfahrens 2, weisen, sowohl im unbehandelten als auch im wärmebehandelten Zustand, die geringsten Festigkeitswerte auf. Die in Tabelle 3 im Detail dargelegte chemische

Zusammensetzung zeigt, dass der geringere Anteil an Sauerstoff und Stickstoff, mit der daraus resultierenden Abnahme des Sauerstoffäquivalents, zu einer geringeren Verfestigung des Werkstoffs führt.

In Abb. 35 wurde beispielhaft für die horizontal gefertigten Zugproben die tatsächlich gemessenen Werte für das Sauerstoffäquivalent und die Zugfestigkeit gegenübergestellt. Diese Ergebnisse decken sich mit den in Abb. 34 dargestellten Daten aus der Literatur [60]. Die Zunahme des Sauerstoffäquivalents zieht einen Anstieg der Festigkeit und ein Absinken der Duktilität nach sich. Auffällig ist, dass die Zugfestigkeit von Herstellverfahren 3 zu Herstellverfahren 1 absinkt, wobei die Bruchdehnung, trotz Zunahme des Sauerstoffäquivalents, ansteigt. Durch Einbeziehung der Standardabweichung kann festgestellt werden, dass die beiden Herstellverfahren ähnliche Werte für R_m und $R_{p0.2}$ aufweisen. Zusammenfassend kann festgehalten werden, dass die Tendenz zu einem Anstieg der Zugfestigkeit mit zunehmendem Sauerstoffäquivalent nach Literaturstelle [60] bestätigt werden kann.

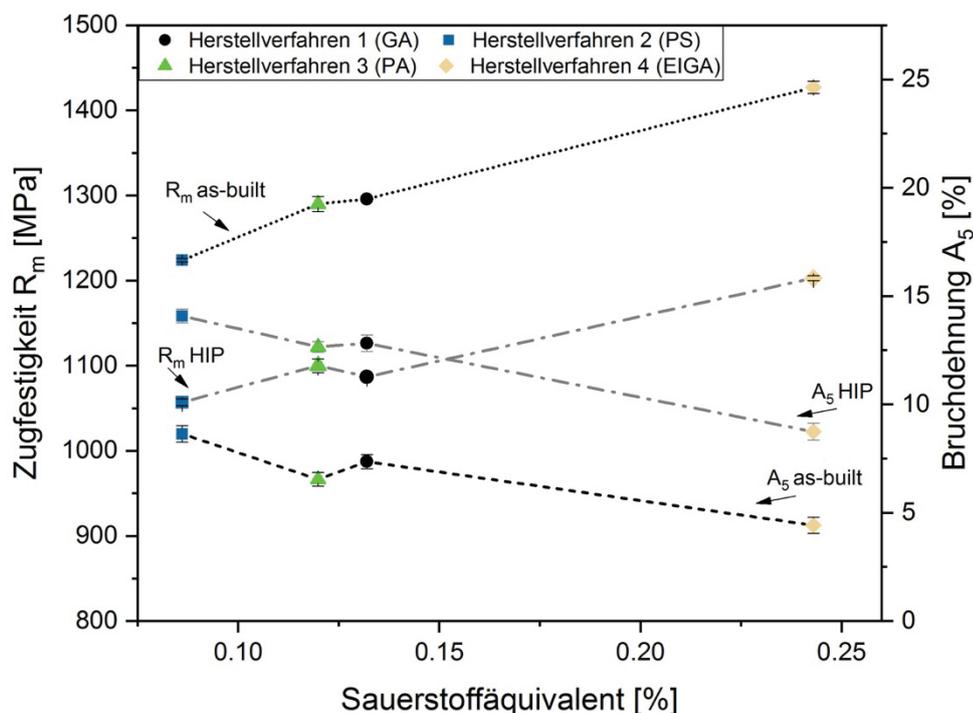


Abb. 35: Die tatsächlich gemessenen Werte für das Sauerstoffäquivalent, gegenübergestellt mit der Zugfestigkeit und Duktilität in Form der Bruchdehnung, beispielhaft an den horizontal gefertigten Proben (30 μ m Schichtdicke) dargestellt, bestätigen die theoretisch beschriebenen Modelle gemäß Literaturstelle [60]. Ein ansteigendes Sauerstoffäquivalent ($[\%] = \% O + 2 \times \% N + 2/3 \times \% C$) bewirkt eine Zunahme der Zugfestigkeit und eine Abnahme der Bruchdehnung der Bauteile.

An den Bruchflächen der Zugproben wurden nach Durchführung der Zugversuche fraktographische Untersuchungen vorgenommen. Hierbei wurden jeweils die

Zugproben mit den geringsten Bruchdehnungen jedes Pulverherstellverfahrens und Wärmebehandlungszustandes untersucht. Repräsentative fraktographische Aufnahmen der Bruchflächen aus den Zugversuchen des Herstellverfahrens 4 sind in Abb. 36 ersichtlich. Hierbei sind die Bruchflächen der Proben im a) HIP-, b) as-built und c) SRA-Zustand dargestellt. Es ist jeweils die wabenförmige Bruchstruktur eines duktilen Gewaltbruches zu erkennen. Bei der as-built Zugprobe in Abb. 36 b) ist an Teilbereichen der Bruchfläche zusätzlich ein Spaltbruch zu erkennen. Das Vorhandensein von Spaltbruchanteilen kann anhand der Literatur von Chen et al. [61] bestätigt werden. Der Spaltbruchanteil in den as-built Zugproben stimmt somit mit den ermittelten geringeren Duktilitäten überein. Da es sich bei den dargestellten Zugproben um jene mit der geringsten Bruchdehnung handelt, kann davon ausgegangen werden, dass die Versagensarten der anderen Zugproben desselben Herstellverfahrens mit diesen korrelieren. Die Bruchbilder der anderen Herstellverfahren zeigen ein mit den Bruchbildern des Herstellverfahrens 4 äquivalentes Aussehen und sind im Anhang 15-17 angefügt.

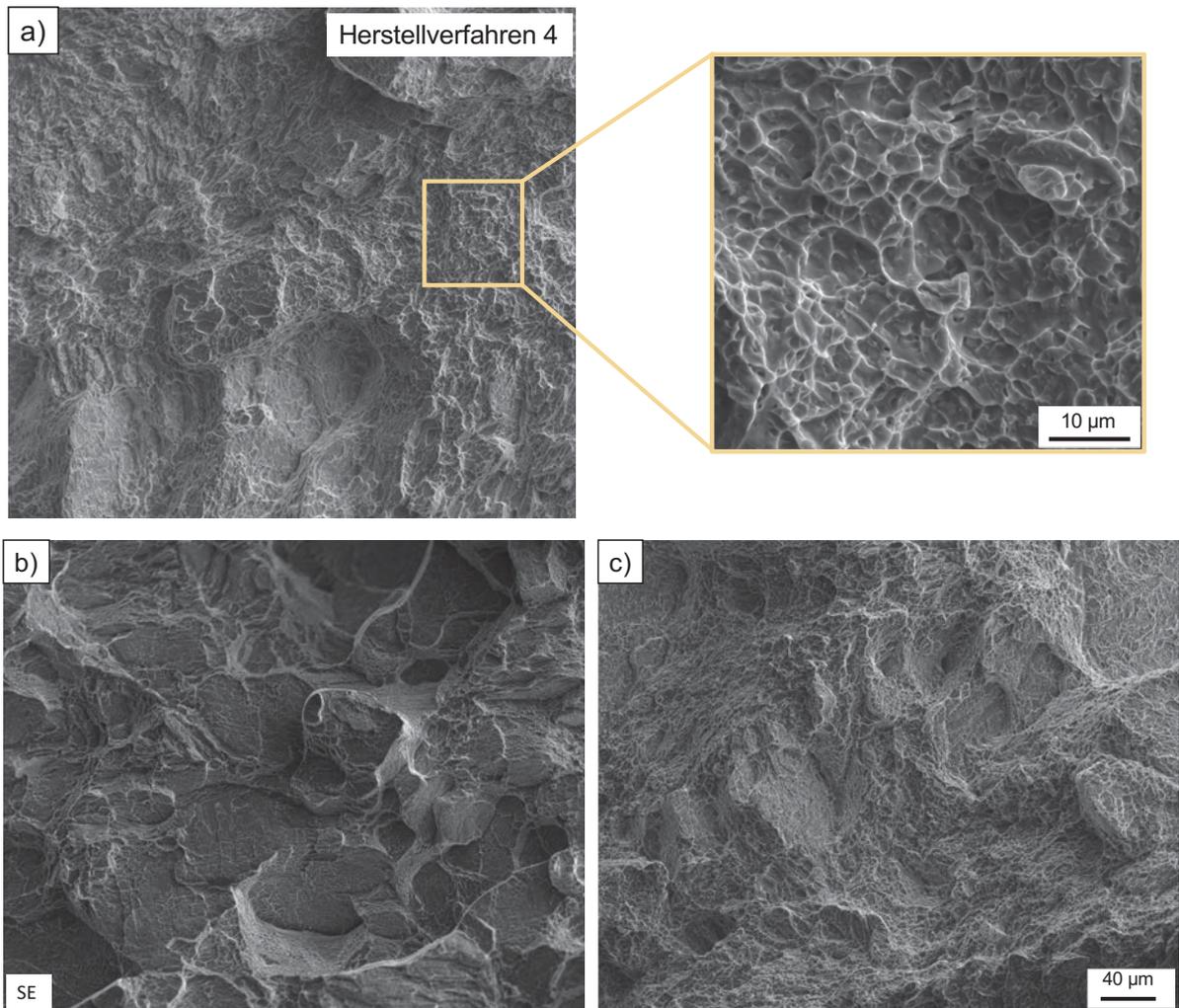


Abb. 36: Aus den Zugproben hervorgehende fraktographische Aufnahmen der Bruchflächen, hergestellt die additive Fertigung des Pulvers des Herstellverfahrens 4 (EIGA) in den Zuständen: a) HIP, b) as-built und c) SRA.

5. Zusammenfassung und Ausblick

Ziel dieser Masterarbeit war die Durchführung einer umfassenden Werkstoffcharakterisierung additiv gefertigter Proben aus der Titanlegierung Ti-6Al-4V. Darüber hinaus wurde auch auf die für additiv gefertigte Teile übliche Fertigungskette beginnend bei der Herstellung des Pulvers bis hin zum fertig aufgebauten Bauteil eingegangen. Pulver unterschiedlicher Herstellverfahren, welche über verschiedene Arten der Pulververdüsung hergestellt wurden, standen miteinander im Vergleich und die Auswirkungen auf das Bauteil wurden analysiert. Im Rahmen der durchgeführten Untersuchungen wurden vier Ti-6Al-4V Pulver gegenübergestellt. Die Bewertung der additiv gefertigten Proben erfolgte anhand der Mikrostruktur und der Zugversuchsdaten, um den Einfluss der Pulververdüsung auf das fertige Bauteil zu zeigen. Hierfür wurden Proben, die mittels selektivem Laserschmelzen hergestellt wurden sowie wärmebehandelte Bauteile untersucht und miteinander verglichen.

Ein weiterer Teil der Masterarbeit befasste sich mit der Recherche zu Titanlegierungen für die additive Fertigung. Im Rahmen einer umfassenden Literaturstudie wurden auf Probleme des additiven Fertigungsprozesses eingegangen sowie mögliche Lösungsansätze ausgearbeitet.

Pulvercharakterisierung

Nach Durchführung der Partikelgrößenbestimmung mittels Siebanalyse und Laserbeugung zeigte sich, dass aufgrund der geringen Partikelgröße der Pulver von einer Siebanalyse abgesehen werden soll. Die Durchführung einer Siebanalyse geht mit einer Verschiebung zu höheren Partikelgrößen einher, was durch das Verkleben der Siebmaschen erklärt wird [54]. Bei dem mittels Induktionsplasmaverdüsung hergestelltem Pulver wurde festgestellt, dass, begründet durch den Verdüsungsprozess, Verunreinigungen an der Oberfläche der Pulverpartikel auftreten. Diese Verunreinigungen sind teilweise oxidischer Natur, was in einer EDS-Messung bestätigt wurde. Aufgrund der Verunreinigungen auf der Partikeloberfläche zeigt das Pulver aus der Induktionsplasmaverdüsung die geringste Fließrate. Die im Vergleich mit den Pulvern der anderen Herstellverfahren geringere Fließrate zeigt jedoch keinen Einfluss auf die Schüttdichte des Pulvers. Bedingt durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten der Verdüsungsprozesse, zeigten alle Pulver eine martensitische Mikrostruktur. Durch weitere Untersuchungen an den Pulverschleifen konnte festgestellt werden, dass alle Pulverpartikel sphärisch und porenfrei sind. Die Porenfreiheit ist auf die sinkende Porenwahrscheinlichkeit mit abnehmender Partikelgröße zurückzuführen [56]. Anhand der XRD-Messungen zeigte sich, dass bei allen Pulverproben der β -Phasenanteil unter der Nachweisgrenze von 3% liegt. Somit

konnte kein Zusammenhang zwischen den Herstellbedingungen und Abkühlgeschwindigkeiten gezogen werden. Die Durchführung einer Wärmebehandlung an Pulver konnte nachweisen, dass die teilweise aufgespaltenen Reflexe im Diffraktogramm auf eine metastabile Zwischenphase im Zuge der α' -Martensitbildung zurückzuführen sind. Der Vergleich der Umwandlungstemperaturen der untersuchten Pulverproben zeigte bei einem der Herstellverfahren trotz scheinbar höherer Umwandlungstemperatur bei einer Heizrate von 15 und 20 K/min eine geringere allotrope Phasenumwandlungstemperatur im thermodynamischen Gleichgewicht auf. Die erhöhten Anteile an α - und β -Stabilisatoren stellen eine Erklärungsgrundlage für eine veränderte Übergangstemperatur bei den genannten Heizraten dar. Für den Fall des thermodynamischen Gleichgewichts werden für eine Klarstellung zusätzliche Untersuchungen benötigt. Die Alterungsuntersuchungen zeigten, dass der Anstieg der N- und O-Konzentrationen mit zunehmender Zeit minimal ist. Deshalb kann der Einfluss von O und N als gering angenommen werden und lässt den Schluss zu, dass der Einfluss der Alterung auf die Umwandlungstemperaturen vernachlässigt werden kann.

Bauteilcharakterisierung

Im Rahmen der mikrostrukturellen Untersuchungen stellte sich heraus, dass durch die additive Fertigung eine Schichtstruktur, hervorgerufen durch Schmelzbadgrenzen, entsteht. Sowohl bei den as-built Proben als auch in den wärmebehandelten Proben konnten stängelförmige Körner in Aufbaurichtung detektiert werden. Die Schichtstruktur und die ehemaligen β -Korngrenzen sind mitunter ein Grund für die anisotropen Eigenschaften additiv gefertigter Ti-6Al-4V Bauteile. Das Gefüge in den as-built Proben wird von einer hierarchischen Struktur aus primären, sekundären, tertiären und quartären α' -Martensitnadeln dominiert. An den wärmebehandelten Bauteilen wurde festgestellt, dass nach der Überführung von α' zu einem $\alpha + \beta$ Gefüge, abhängig von der untersuchten Stelle, über den gesamten Bereich des Querschnitts hinweg immer wieder zwei Gefügemorphologien auftreten. In Typ I sind primäre- und sekundäre Nadeln mit dazwischenliegenden β -Phasenanteilen zu erkennen. Beim Gefügetyp II sind die quartären Bereiche bereits aufgelöst und die Sekundär- und Primärnadeln vergrößert. Der Unterschied zwischen den zwei wärmebehandelten Proben liegt in der Eliminierung von Poren durch den aufbrachten Druck während des HIP-Prozesses. Anhand der Zugversuchsdaten konnte festgehalten werden, dass alle wärmebehandelten Proben innerhalb der Vorgaben der Norm (AMS4999A) liegen. Des Weiteren wurde festgestellt, dass sich die mechanischen Eigenschaften der Zugproben des Herstellverfahrens mit der

geringeren Pulvergüteklasse wesentlich von jenen der anderen Herstellverfahren unterscheiden. Die höheren Zugfestigkeiten und geringeren Bruchdehnungen können auf den höheren Anteil an mischkristallverfestigenden Legierungselementen im Pulver zurückgeführt werden. Trotz der geringeren Duktilität der Proben mit Güteklasse 5 zeigten die fraktographischen Untersuchungen auch bei diesen Zugproben ein duktilen Bruchverhalten. Bei den as-built Proben wurde zusätzlich ein Spaltbruchanteil detektiert, was die geringere Duktilität dieser Proben erklärt.

Zusammengefasst kann festgehalten werden, dass der Einfluss der Pulverherstellung auf die Bauteileigenschaften durch folgende Punkte beschrieben werden kann:

- Die chemische Zusammensetzung des Ausgangspulvers beeinflusst die mechanischen Kennwerte durch den Anteil an mischkristallverfestigenden Legierungselementen. Ein steigender O-, N- und C-Gehalt erhöhen die Festigkeitswerte und senken die Bruchdehnung.
- Verunreinigungen auf der Pulveroberfläche und nicht sphärische Pulverpartikel wirken sich negativ auf die Fließfähigkeit des Pulvers innerhalb der SLM-Anlage aus.
- Es ist unwahrscheinlich, dass Alterungserscheinungen mit chemischen Veränderungen der Pulver eine Veränderung der Umwandlungstemperaturen in den SLM-Anlagen nach sich ziehen.

Auftretende Fehlergrößen bei additiv gefertigten Ti-6Al-4V Bauteilen sind: Eigenspannungen, Anisotropie, Risse, Poren und hohe Rauigkeiten. Im Rahmen dieser Arbeit wurden zwei Abhilfemöglichkeiten ausgearbeitet. Durch Prozessoptimierung kann zum einen die Pulververdüsung und zum anderen der SLM-Prozess verbessert werden [41]. Darüber hinaus sollte mit neuen Legierungskonzepten ein auf die Anforderungen der additiven Fertigung abgestimmter Werkstoff entwickelt werden. Aktuelle Forschungsergebnisse legen dar, dass die Entwicklung neuer, angepasster Legierungssysteme, verbesserte Eigenschaften der additiv gefertigten Bauteile nach sich ziehen, wodurch das Potential dieses innovativen Fertigungsprozesses besser ausgeschöpft werden kann [30,39–41].

Literaturverzeichnis

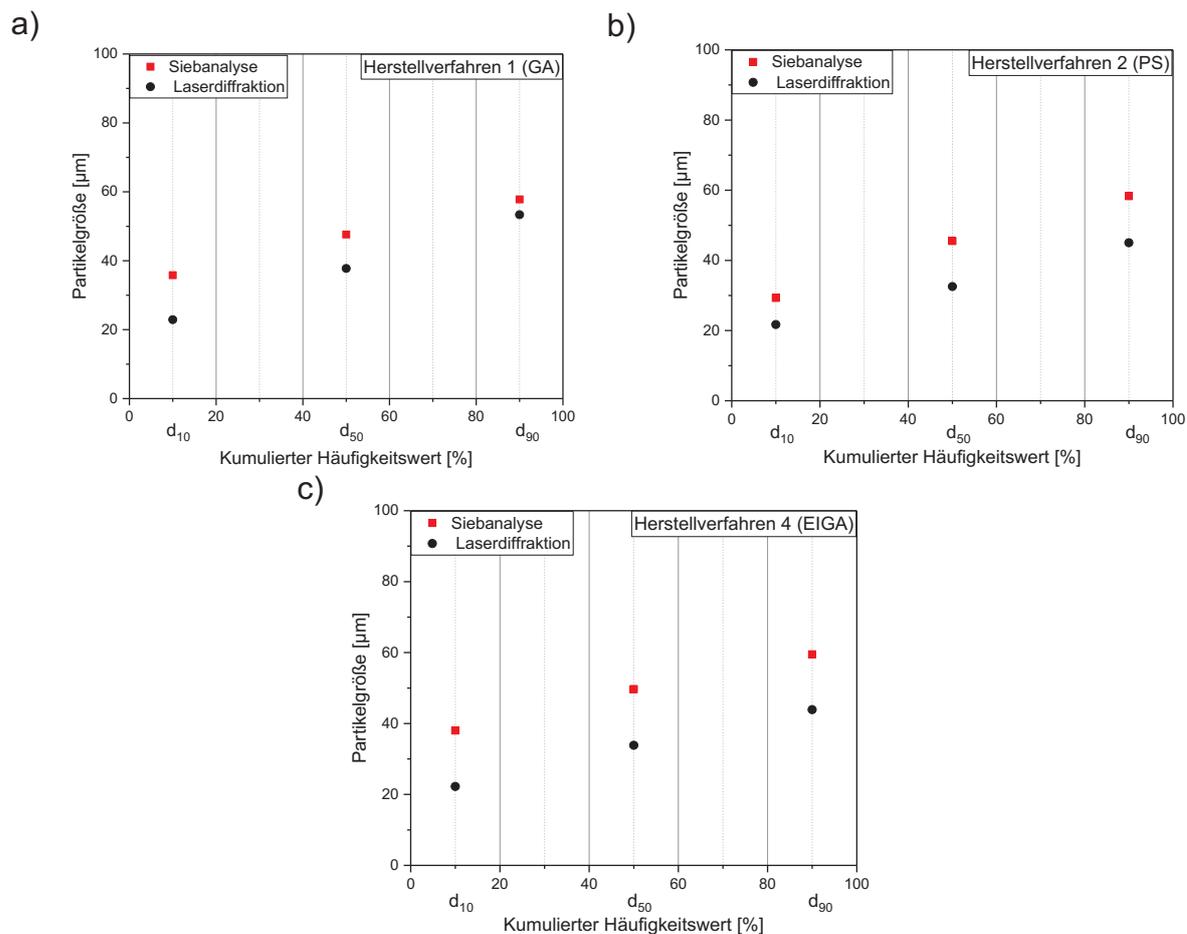
- [1] R. Lachmayer, R.B. Lippert, Additive Manufacturing Quantifiziert: Visionäre Anwendungen und Stand der Technik, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2017.
- [2] M. Peters, C. Leyens (Eds.), Titanium and Titanium Alloys: Fundamentals and Applications, John Wiley & Sons, Weinheim, 2003.
- [3] D. He, J.C. Zhu, S. Zaeferrer, D. Raabe, Y. Liu, Z.L. Lai, X.W. Yang, Influences of deformation strain, strain rate and cooling rate on the Burgers orientation relationship and variants morphology during $\beta \rightarrow \alpha$ phase transformation in a near α titanium alloy, *Materials Science and Engineering: A*. 549 (2012) 20–29.
- [4] A. Saboori, D. Gallo, S. Biamino, P. Fino, M. Lombardi, An overview of additive manufacturing of titanium components by directed energy deposition: microstructure and mechanical properties, *Applied Sciences*. 7 (2017) 883.
- [5] E. Uhlmann, R. Kersting, T.B. Klein, M.F. Cruz, A.V. Borille, Additive manufacturing of titanium alloy for aircraft components, *Procedia CIRP*. 35 (2015) 55–60.
- [6] F.J. Gil, M.P. Ginebra, J.M. Manero, J.A. Planell, Formation of α -Widmanstätten structure: effects of grain size and cooling rate on the widmanstätten morphologies and on the mechanical properties in Ti6Al4V alloy, *Journal of Alloys and Compounds*. 329 (2001) 142–152.
- [7] T. Ahmed, H.J. Rack, Phase transformations during cooling in $\alpha + \beta$ titanium alloys, *Materials Science and Engineering A*. 243 (1998) 206–211.
- [8] G. Lütjering, J.C. Williams, Titanium, 2. Ausgabe, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [9] R. Vert, R. Pontone, R. Dolbec, L. Dionne, M.I. Boulos, Induction plasma technology applied to powder manufacturing: example of titanium-based materials, *Key Engineering Materials*. 704 (2016) 282–286.
- [10] J. Dawes, R. Bowerman, R. Trepleton, Introduction to the additive manufacturing powder metallurgy supply chain, *Johnson Matthey Technology Review*. 59 (2015) 243–256.
- [11] ASTM B265- 15, Standard Specification for Titanium and Titanium Alloy Strip, Sheet, and Plate, ASTM International, West Conshohocken. (2015).
- [12] P. Sun, Z.Z. Fang, Y. Zhang, Y. Xia, Review of the methods for production of spherical Ti and Ti alloy powder, *JOM*. 69 (2017) 1853–1860.
- [13] SLM Solutions Group AG, (2018). www.slm-solutions.de (accessed February 4, 2019).
- [14] X. Zhao, S. Li, M. Zhang, Y. Liu, T.B. Sercombe, S. Wang, Y. Hao, R. Yang, L.E. Murr, Comparison of the microstructures and mechanical properties of Ti-6Al-4V fabricated by selective laser melting and electron beam melting, *Materials and Design*. 95 (2016) 21–31.

- [15] H. Gong, K. Rafi, H. Gu, T. Starr, B. Stucker, Analysis of defect generation in Ti-6Al-4V parts made using powder bed fusion additive manufacturing processes, *Additive Manufacturing*. 1 (2014) 87–98.
- [16] R.P. Guo, L. Xu, B.Y.P. Zong, R. Yang, Characterization of prealloyed Ti-6Al-4V powders from EIGA and PREP process and mechanical properties of HIPed powder compacts, *Acta Metallurgica Sinica*. 30 (2017) 735–744.
- [17] C.F. Yolton, F.H. Froes, Conventional titanium powder production, *Titanium Powder Metallurgy*. (2015) 21–32.
- [18] N.S. Stoloff, L. Chaintsuan, S.C. Deevi, Emerging applications of intermetallics, *Intermetallics*. 8 (2000) 1313–1320.
- [19] M. Entezarian, F. Allaire, P. Tsantrizos, R.A.L. Drew, Plasma atomization: A new process for the production of fine, spherical powders, *JOM*. 48 (1996) 53–55.
- [20] Y. Liang, Y. Wu, Methods to prepare spherical titanium powders and investigation on spheroidization of HDH titanium powders, *Proceedings of the 13th World Conference on Titanium*. John Wiley & Sons. (2016) 139–144.
- [21] PyroGenesis, Picture: Plasma Atomization wire fed, (2018). <http://www.pyrogenesis.com/products-services/advanced-materials-processing/plasma-atomization/> (accessed October 9, 2018).
- [22] F. Larouche, M.B. Trudeau-Lalonde, B. Matthieu, Plasma atomization metal powder manufacturing processes and systems therefore, WO2017011900, 2017.
- [23] V. Seyda, *Werkstoff- und Prozessverhalten von Metallpulvern in der laseradditiven Fertigung*, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2018.
- [24] W. Schatt, K.-P. Wieters, B. Kieback, *Pulvermetallurgie: Technologien und Werkstoffe*, 2. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2007.
- [25] D.P. Barbis, R.M. Gasior, G.P. Walker, J.A. Capone, T.S. Schaeffer, Titanium powders from the hydride–dehydride process, *Titanium Powder Metallurgy*. (2015) 101–116.
- [26] L. Thijs, F. Verhaeghe, T. Craeghs, J. Van Humbeeck, J.P. Kruth, A study of the microstructural evolution during selective laser melting of Ti-6Al-4V, *Acta Materialia*. 58 (2010) 3303–3312.
- [27] C. Körner, Additive manufacturing of metallic components by selective electron beam melting - a review, *International Materials Reviews*. 61 (2016) 361–377.
- [28] W.E. Frazier, Metal additive manufacturing: a review, *Journal of Materials Engineering and Performance*. 23 (2014) 1917–1928.
- [29] K.S. Chan, M. Koike, R.L. Mason, T. Okabe, Fatigue life of titanium alloys fabricated by additive layer manufacturing techniques for dental implants, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 44 (2013) 1010–1022.
- [30] P. Barriobero-Vila, J. Gussone, A. Stark, N. Schell, J. Haubrich, G. Requena, Peritectic titanium alloys for 3D printing, *Nature Communications*. 9 (2018) 1–9.

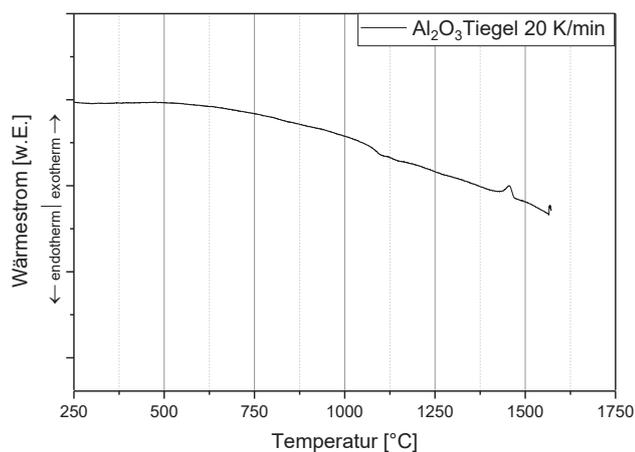
- [31] M. Simonelli, Y.Y. Tse, C. Tuck, On the texture formation of selective laser melted Ti-6Al-4V, *Metallurgical and Materials Transactions A: Physical Metallurgy and Materials Science*. 45 (2014) 2863–2872.
- [32] G.M. Ter Haar, T.H. Becker, Selective laser melting produced Ti-6Al-4V: post-process heat treatments to achieve superior tensile properties, *Materials*. 11 (2018) 146.
- [33] C. Qiu, N.J.E. Adkins, M.M. Attallah, Microstructure and tensile properties of selectively laser-melted and of HIPed laser-melted Ti-6Al-4V, *Materials Science and Engineering A*. 578 (2013) 230–239.
- [34] B. Vrancken, S. Buls, J.-P. Kruth, J. Van Humbeeck, Preheating of selective laser melted Ti6Al4V: Microstructure and mechanical properties, *The Minerals, Metals & Materials Society*. (2016) 1269–1277.
- [35] F.H. Froes, B. Dutta, The additive manufacturing (AM) of titanium alloys, *Advanced Materials Research*. 1019 (2014) 19–25.
- [36] B. Welk, H. Fraser, *Titanium alloys for additive manufacturing*, WO2018157071A1, 2018.
- [37] V. Seyda, N. Kaufmann, C. Emmelmann, Investigation of aging processes of Ti-6Al-4 powder material in laser melting, *Physics Procedia*. 39 (2012) 425–431.
- [38] A. Strondl, O. Lyckfeldt, H. Brodin, U. Ackelid, Characterization and control of powder properties for additive manufacturing, *JOM*. 67 (2015) 549–554.
- [39] S.A. Mantri, T. Alam, D. Choudhuri, C.J. Yannetta, C. V. Mikler, P.C. Collins, R. Banerjee, The effect of boron on the grain size and texture in additively manufactured β -Ti alloys, *Journal of Materials Science*. 52 (2017) 12455–12466.
- [40] M.J. Bermingham, D. Kent, H. Zhan, D.H. Stjohn, M.S. Dargusch, Controlling the microstructure and properties of wire arc additive manufactured Ti-6Al-4V with trace boron additions, *Acta Materialia*. 91 (2015) 289–303.
- [41] M. Zhang, C. Liu, X. Shi, X. Chen, C. Chen, J. Zuo, J. Lu, S. Ma, Residual stress, defects and grain morphology of Ti-6Al-4V alloy produced by ultrasonic impact treatment assisted selective laser melting, *Applied Sciences*. 6 (2016) 304.
- [42] S. Pauly, L. Löber, R. Petters, M. Stoica, S. Scudino, U. Kühn, J. Eckert, Processing metallic glasses by selective laser melting, *Materials Today*. 16 (2013) 37–41.
- [43] F. Guo, H.J. Wang, S.J. Poon, G.J. Shiflet, Ductile titanium-based glassy alloy ingots, *Applied Physics Letters*. 86 (2005) 1–3.
- [44] G.F. Vander Voort, *Metallography: Principles and Practice*, ASM International, New York, 1999.
- [45] K. Schwister, V. Leven, *Verfahrenstechnik für Ingenieure: Ein Lehr- und Übungsbuch*, Carl Hanser Verlag, München. (2014).
- [46] H. Prinz, R. Strauß, *Ingenieurgeologie*, 5. Auflage, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg, 2011.

- [47] W. Witt, T. Stübinger, U. Köhler, J. List, J. Jordan, Partikelgrößenanalyse mit Absoluter Genauigkeit, *Chemie-Ingenieur-Technik*. 84 (2012) 211–222.
- [48] ASTM B964-16, Standard Test Methods for Flow Rate of Metal Powders Using the Carney Funnel, ASTM International, West Conshohocken. (2016).
- [49] ASTM B212-17, Standard Test Method for Apparent Density of Free-Flowing Metal Powders Using the Hall Flowmeter Funnel, ASTM International, West Conshohocken. (2017).
- [50] DIN ISO 9276, Darstellung der Ergebnisse von Partikelgrößenanalysen - Teil 6: Deskriptive und quantitative Darstellung der Form und Morphologie von Partikeln, Deutsches Institut Für Normung. (2012).
- [51] A. Ünal, Effect of processing variables on particle size in gas atomization of rapidly solidified aluminium powders, *The Institute of Metals*. 3 (2014).
- [52] J. Perl, J. Shin, J. Schümann, B. Faddegon, H. Paganetti, TOPAS : An innovative proton Monte Carlo platform for research and clinical applications, *Medical Physics*. 39 (2013) 6818–6837.
- [53] S. Vyazovkin, A.K. Burnham, J.M. Criado, L.A. Pérez-Maqueda, C. Popescu, N. Sbirrazzuoli, ICTAC Kinetics Committee recommendations for performing kinetic computations on thermal analysis data, *Thermochimica Acta*. 520 (2011) 1–19.
- [54] M. Lucka, Siebanalyse – unterschiedliche Siebmethoden für vielfältige Anwendungen, RETSCH GmbH. (2017).
- [55] AZoM, AZO Materials, (2013).
<https://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=9365> (accessed February 1, 2019).
- [56] I.E. Anderson, E.M.H. White, J.A. Tiarks, T.R. Riedemann, J.D. Regele, D.J. Byrd, R.D. Anderson, Fundamental progress toward Increased powder yields from gas atomization for additive manufacturing, *Metal Powder Industries Federation*. (2017) 136–146.
- [57] Abschlussbericht TU-Braunschweig, Projekt 253 ZN, (2012). https://www.tu-braunschweig.de/Medien-DB/ifw/igf_16112_n.pdf (accessed March 4, 2019).
- [58] Z. Guo, S. Malinov, W. Sha, Modelling beta transus temperature of titanium alloys using artificial neural network, *Computational Materials Science*. 32 (2005) 1–12.
- [59] AMS4999A, Titanium Alloy Direct Deposited Products 6Al - 4V Annealed, SAE International. (2016).
- [60] B.W. Gonser, H.H. Hausner, *Modern Materials. Advances in Development and Applications (Volume 5)*, Academic Press New York and London, 1964.
- [61] H. Chen, D. Gu, D. Dai, C. Ma, M. Xia, Microstructure and composition homogeneity, tensile property, and underlying thermal physical mechanism of selective laser melting tool steel parts, *Materials Science & Engineering A*. 682 (2017) 279–289.

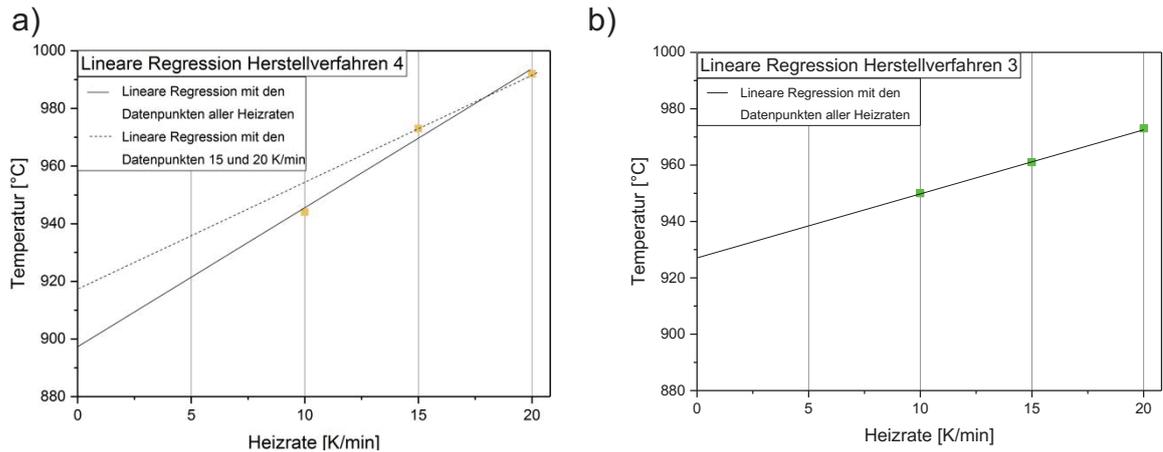
Anhang



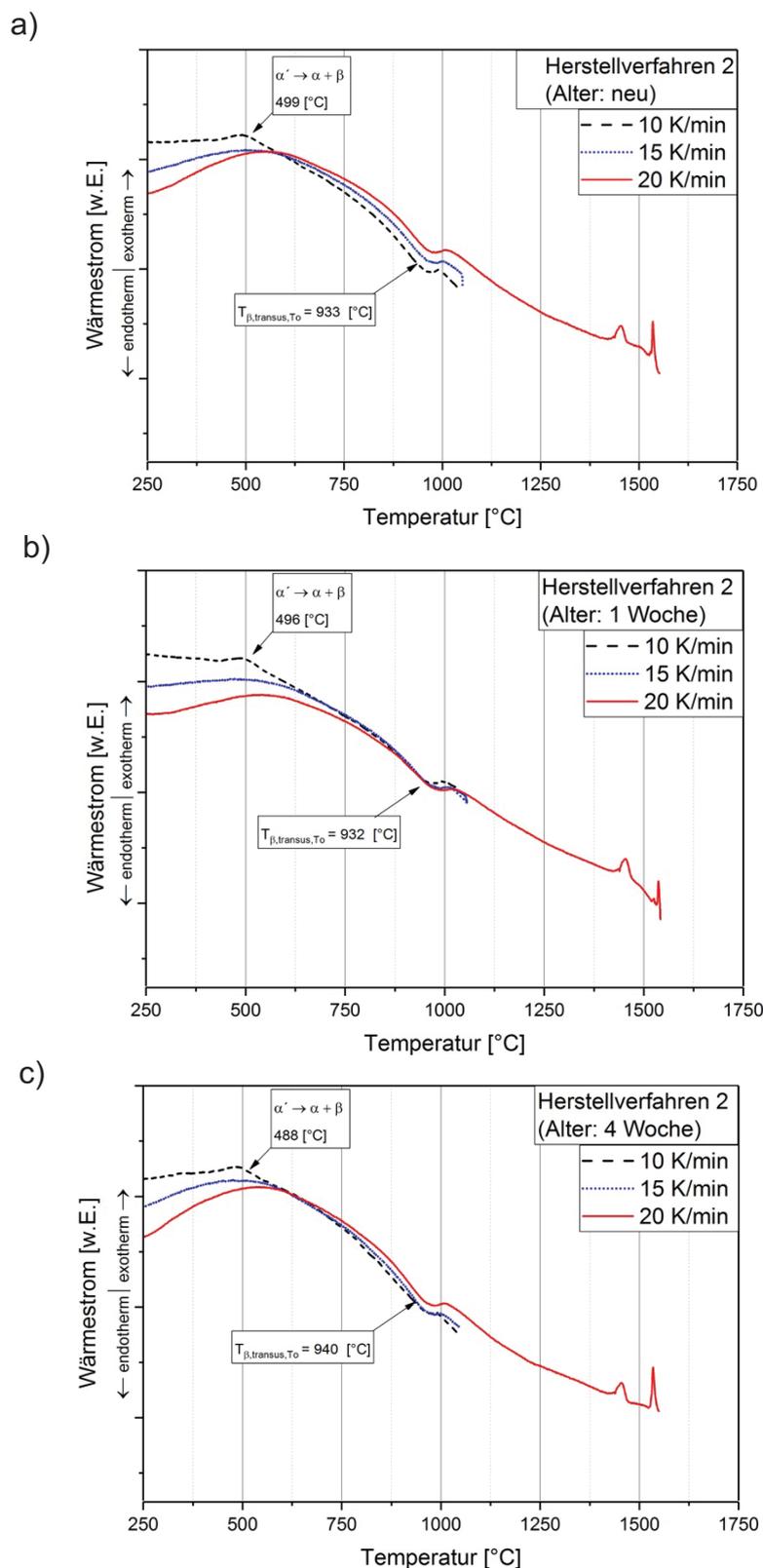
Anhang 1: Relative Partikelgrößenverschiebung zwischen der Siebanalyse und Laserdiffraktion für a) Herstellverfahren 1, b) Herstellverfahren 2) und c) Herstellverfahren 4



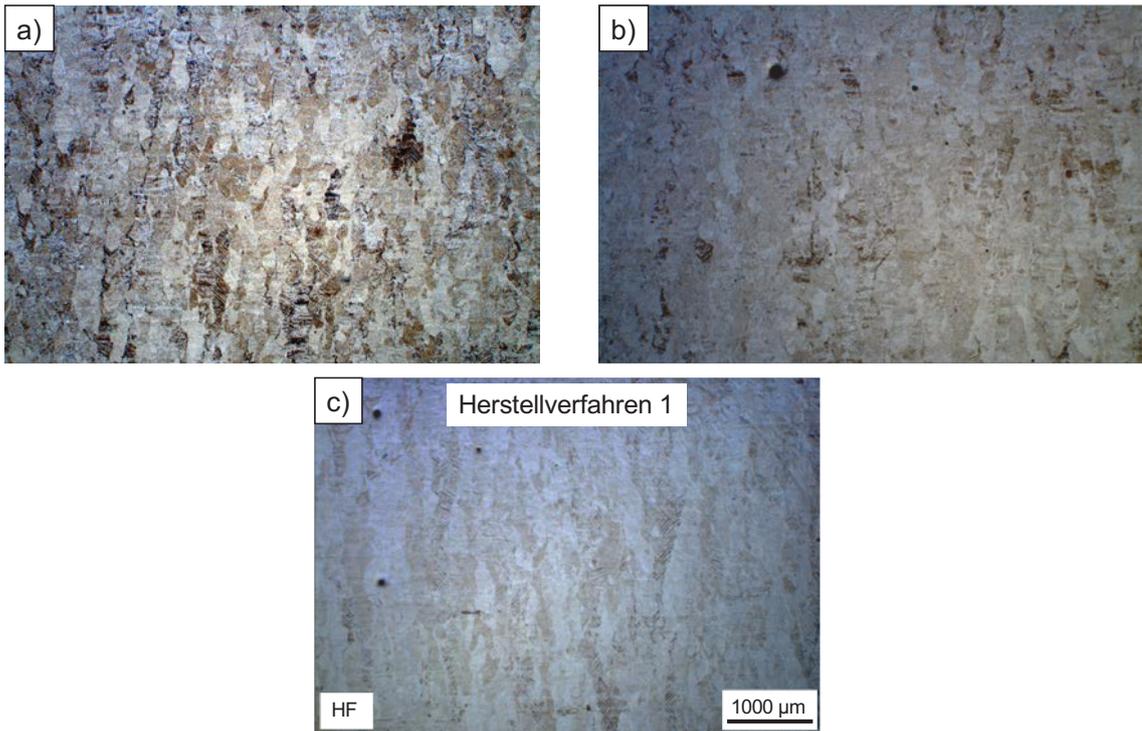
Anhang 2: DSC-Wärmestromkurve des leeren Al₂O₃-Tiegels. Bei 1450 °C zeigt sich ein Anstieg des Wärmestroms durch eine exotherme Reaktion.



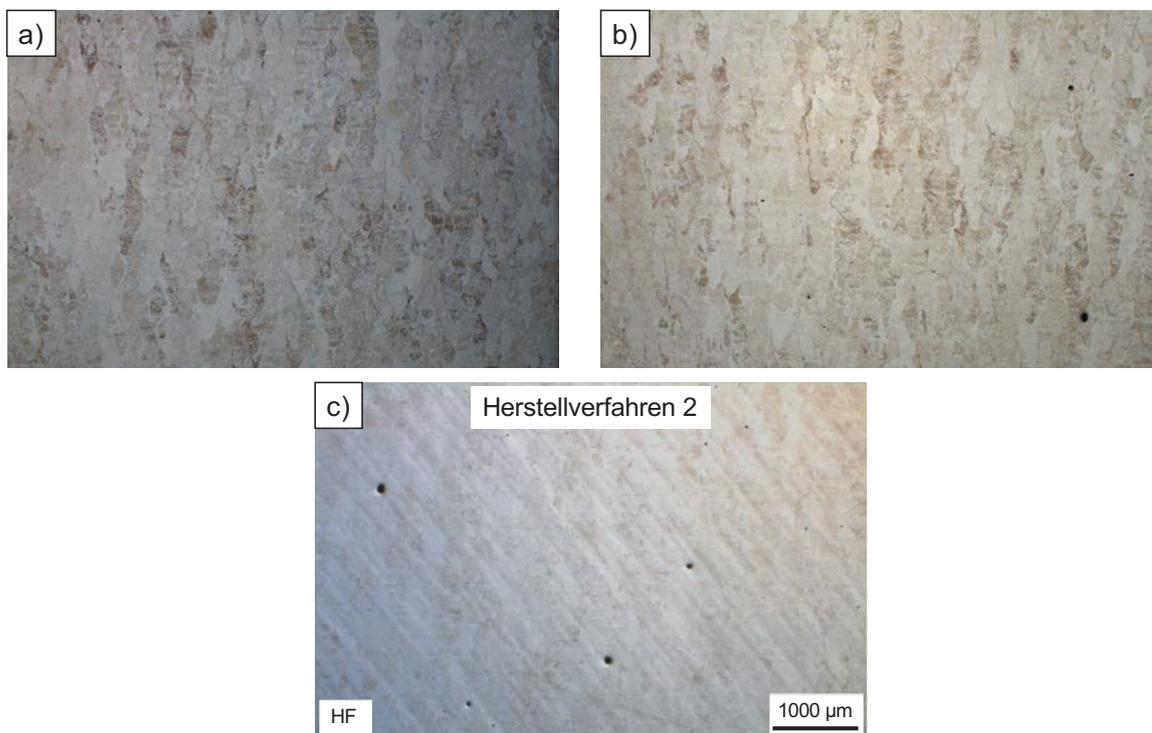
Anhang 3: Lineare Regression der ermittelten $T_{\beta,transus}$ für das Pulver von a) Herstellverfahren 4. Zwei durchgeführte Regressionsansätze, einer mit den Datenpunkten aller Heizraten und einer mit den Datenpunkten 15 und 20 K/min, ergeben eine Verschiebung von $T_{\beta,transus,T_0}$ und b) die lineare Regression der Ergebnisse des Pulvers von Herstellverfahren 3, ermittelt mit einer linearen Regression mit den Datenpunkten aller Heizraten.



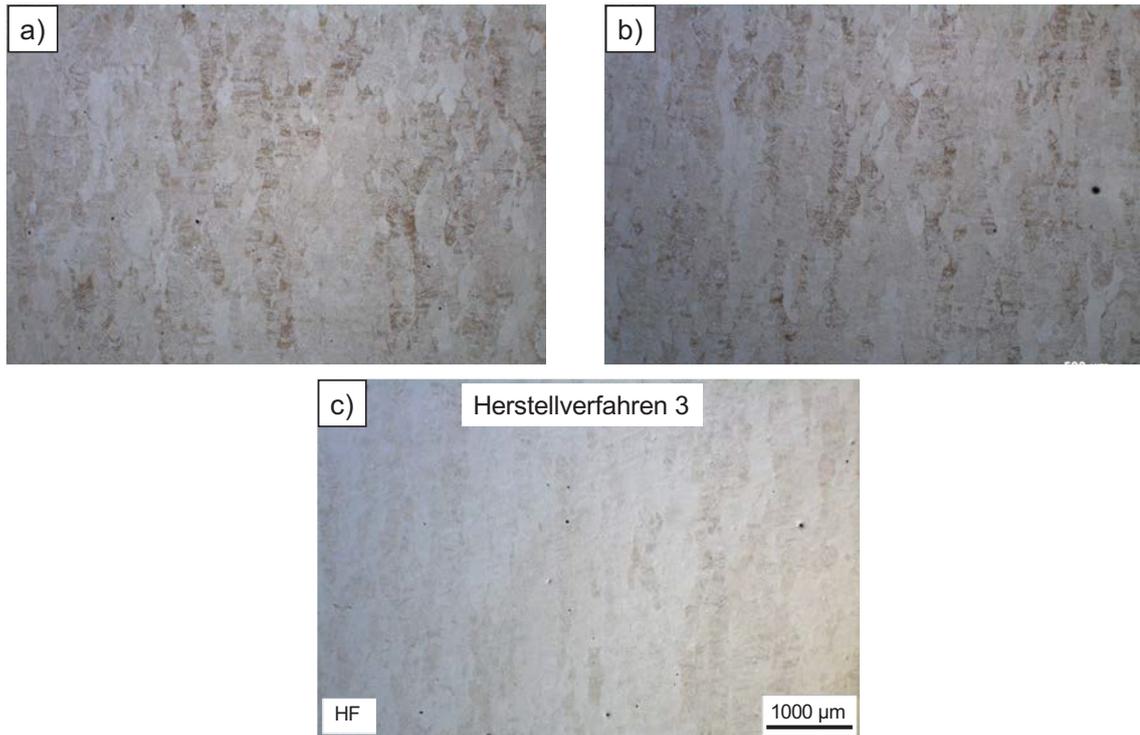
Anhang 4: DSC-Messergebnisse und Umwandlungstemperaturen des Pulvers des Herstellverfahrens 2, wobei a) das Pulver nach der Öffnung des Behälters, b) das Pulver nach 1 Woche und c) das Pulver nach 4 Wochen darstellt.



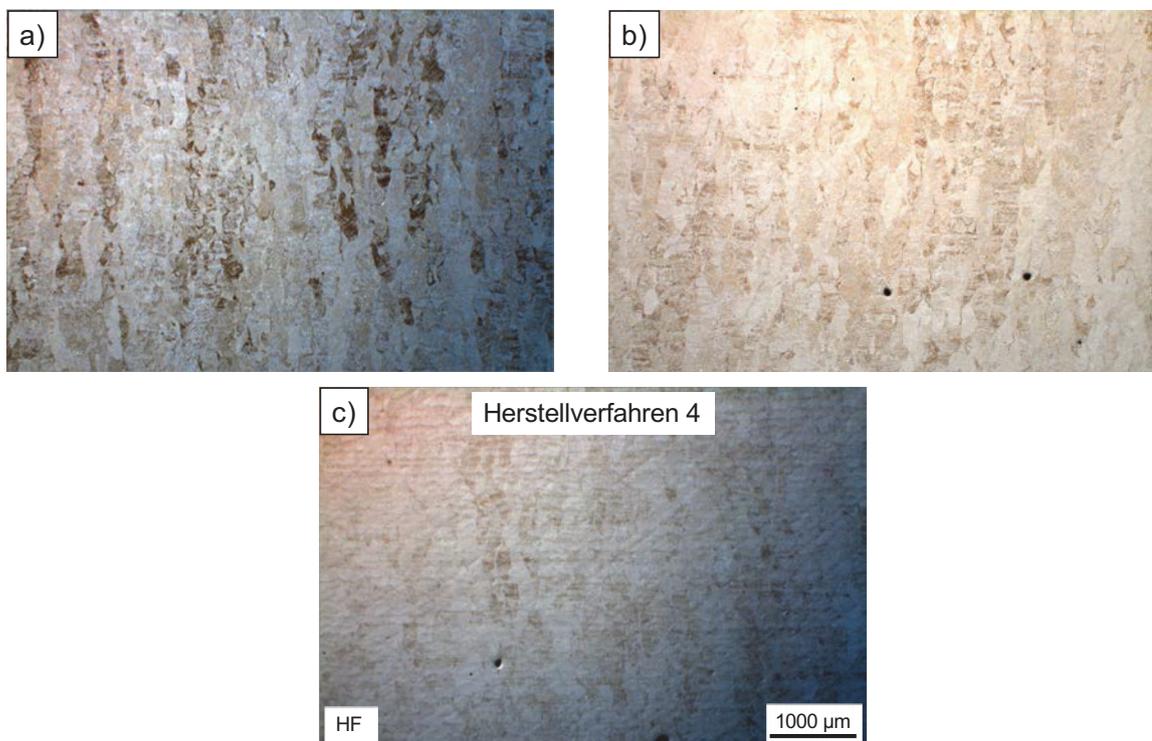
Anhang 5: Lichtmikroskopische Mikrostrukturaufnahmen bei 25-facher Vergrößerung der Proben des Herstellverfahrens 1 (GA) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



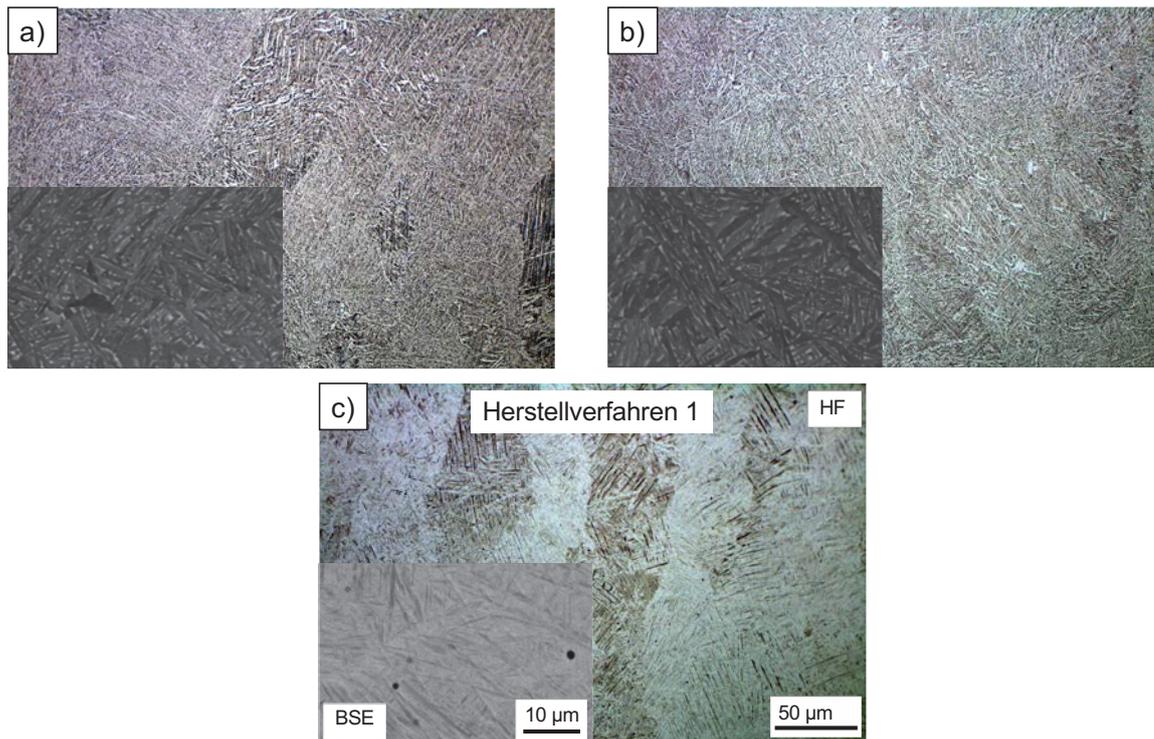
Anhang 6: Lichtmikroskopische Mikrostrukturaufnahmen bei 25-facher Vergrößerung der Proben des Herstellverfahrens 2 (PS) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



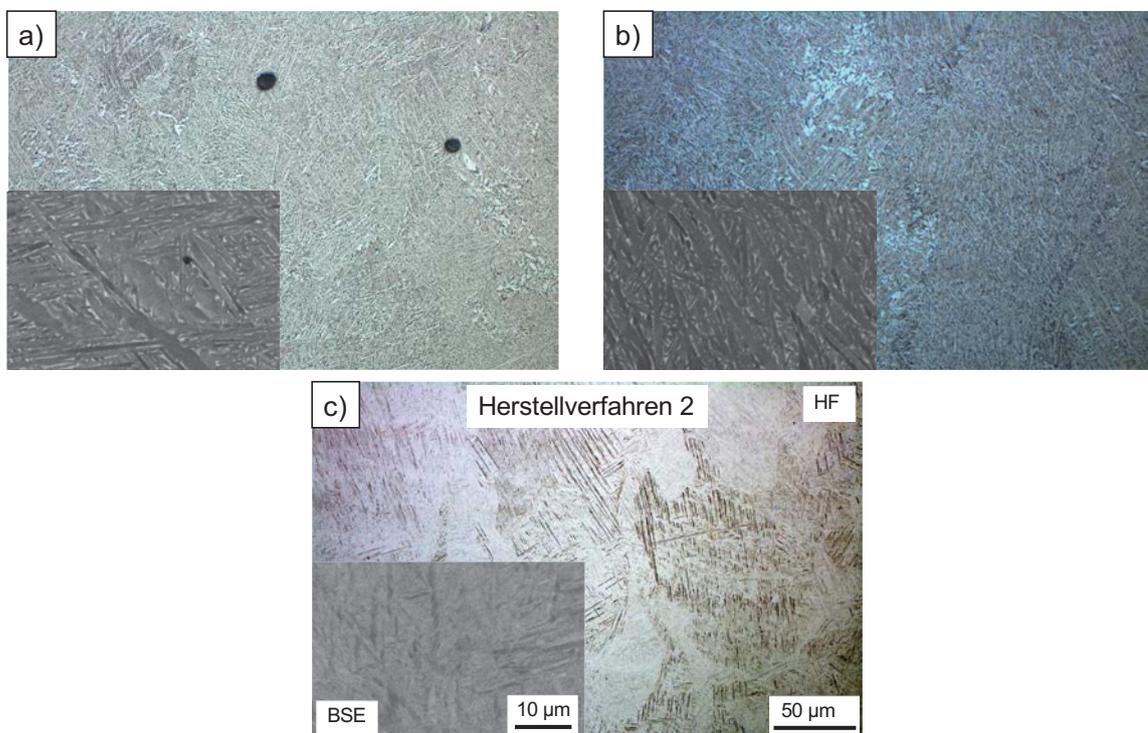
Anhang 7: Lichtmikroskopische Mikrostrukturaufnahmen bei 25-facher Vergrößerung der Proben des Herstellverfahrens 3 (PA) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



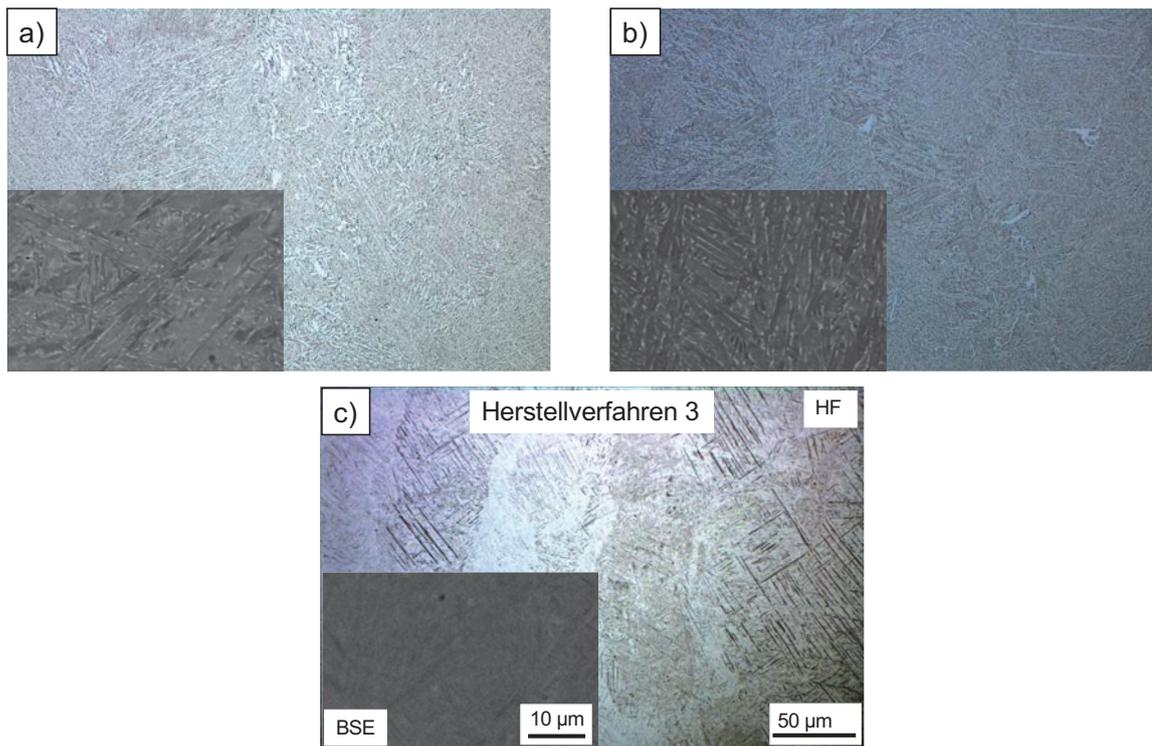
Anhang 8: Lichtmikroskopische Mikrostrukturaufnahmen bei 25-facher Vergrößerung der Proben des Herstellverfahrens 4 (EIGA) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



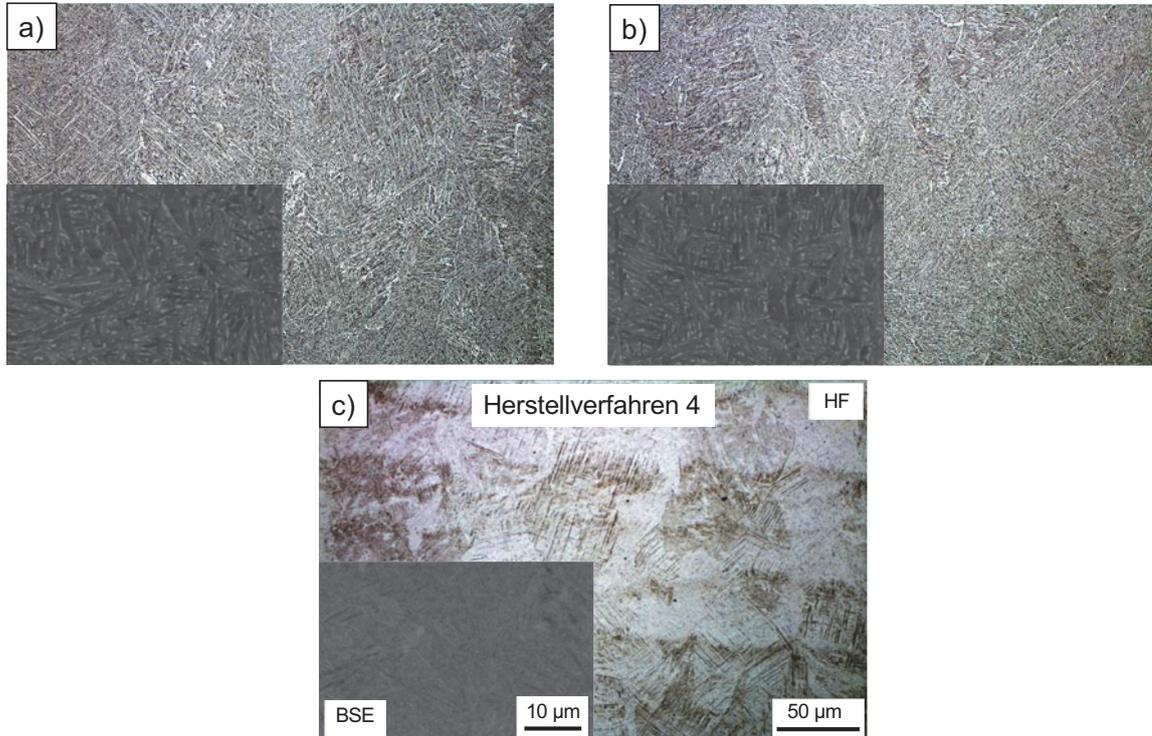
Anhang 9: REM-Bilder und Mikrostrukturaufnahmen mit dem Lichtmikroskop (200-fache Vergrößerung) des Herstellverfahrens 1 (GA) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



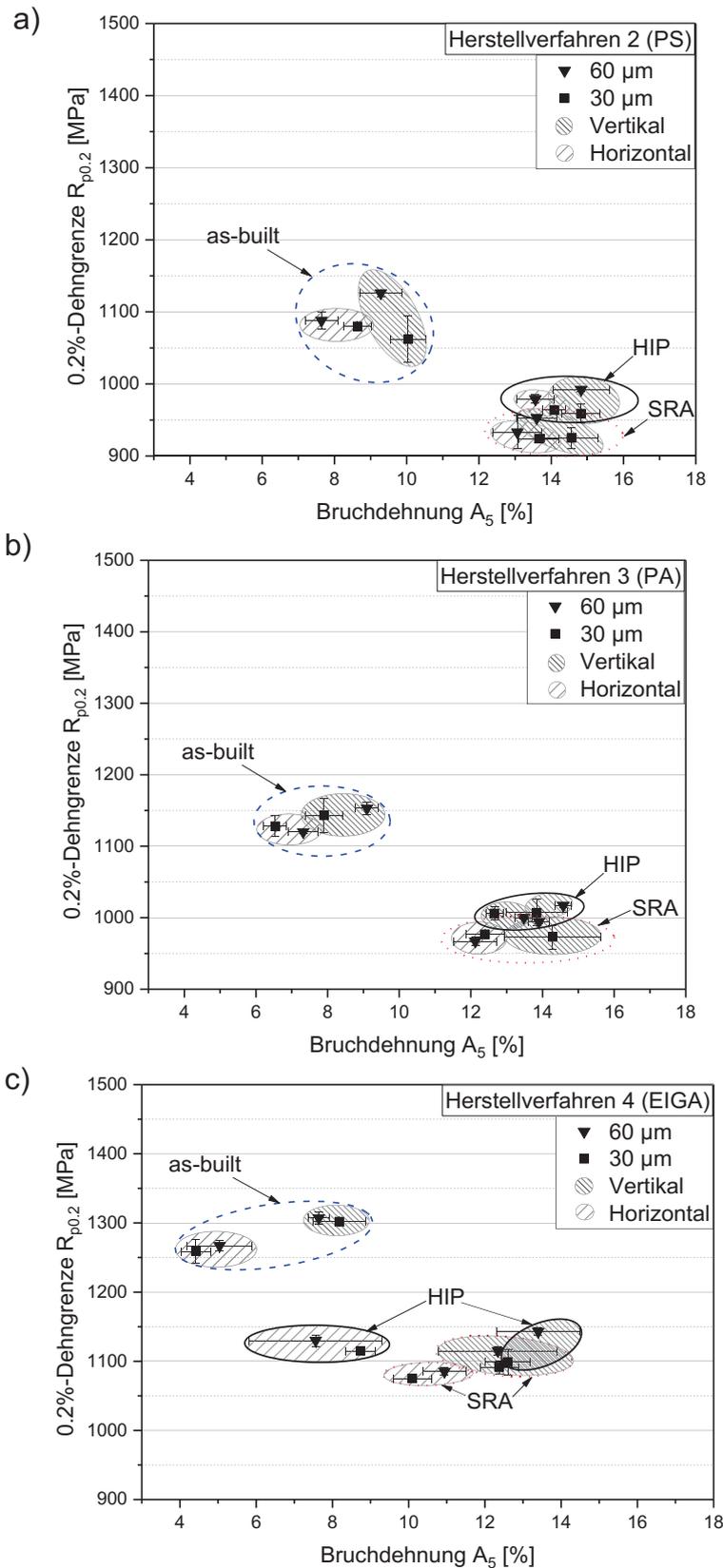
Anhang 10: REM-Bilder und Mikrostrukturaufnahmen mit dem Lichtmikroskop (200-fache Vergrößerung) des Herstellverfahrens 2 (PS) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



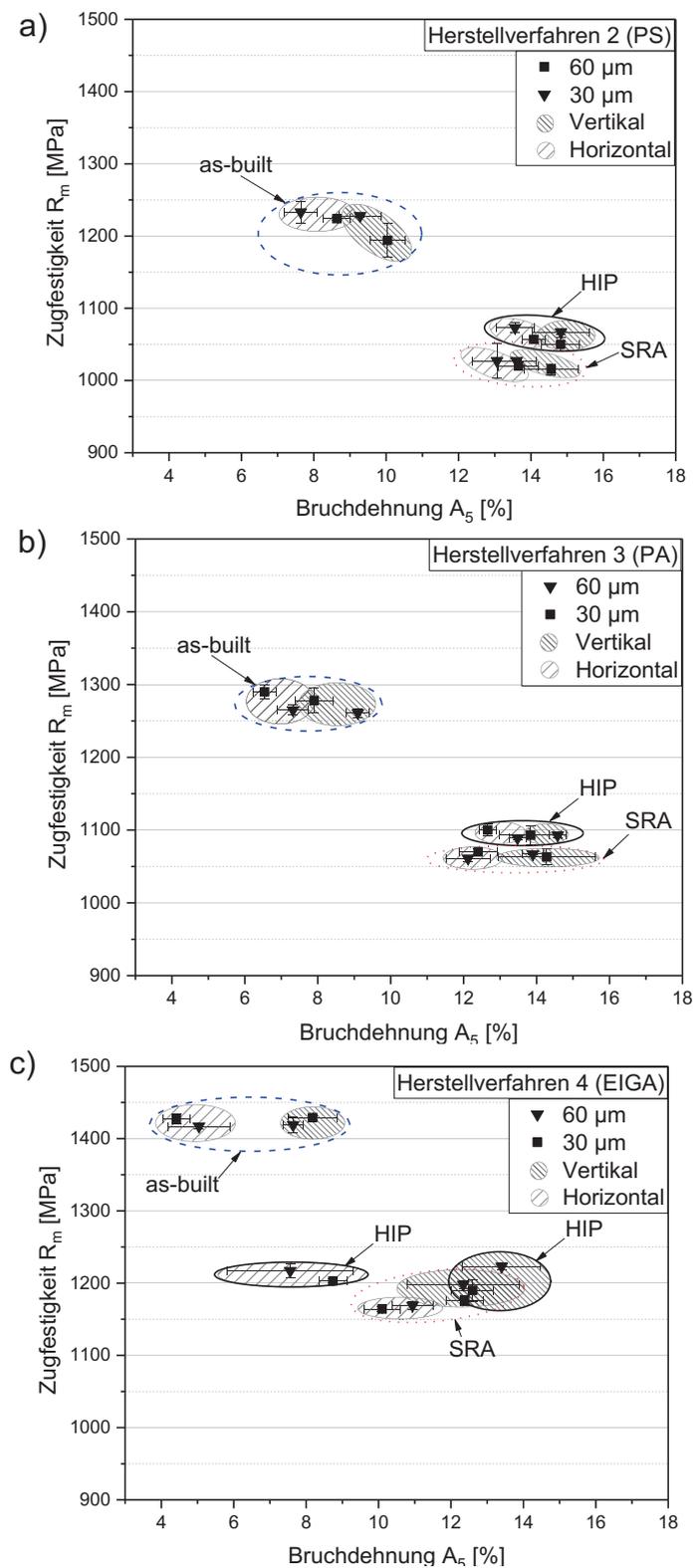
Anhang 11: REM-Bilder und Mikrostrukturaufnahmen mit dem Lichtmikroskop (200-fache Vergrößerung) des Herstellverfahrens 3 (PA) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



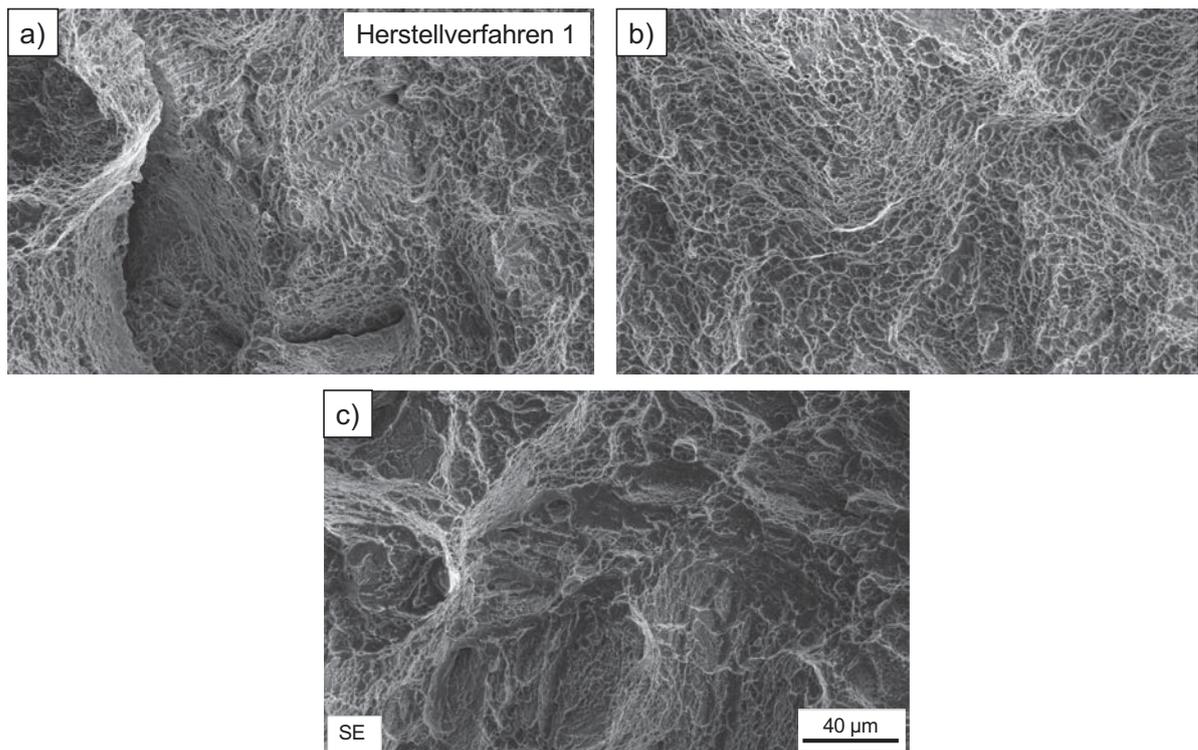
Anhang 12: REM-Bilder und Mikrostrukturaufnahmen mit dem Lichtmikroskop (200-fache Vergrößerung) des Herstellverfahrens 4 (EIGA) in den Zuständen a) HIP, b) SRA und c) as-built.



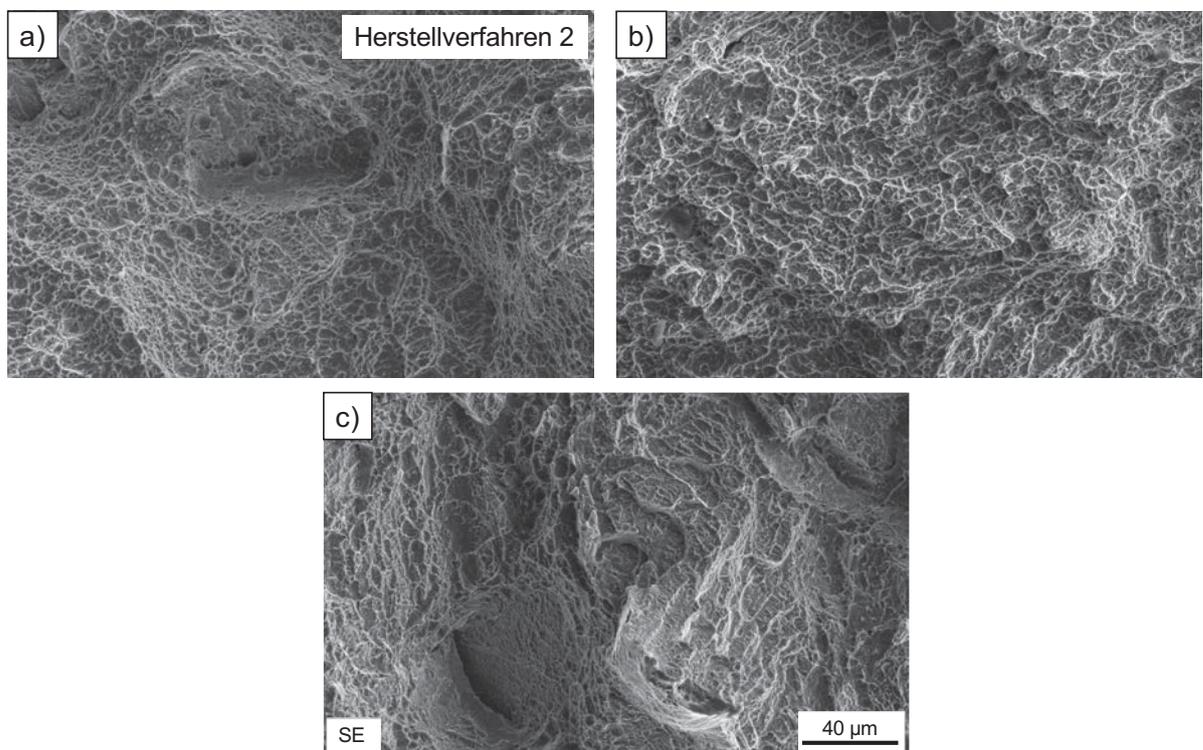
Anhang 13: Aus den Zugversuchen von a) Herstellverfahren 2, b) Herstellverfahren 3 und c) Herstellverfahren 4 ermittelten 0.2%-Dehngrenze über der Bruchdehnung.



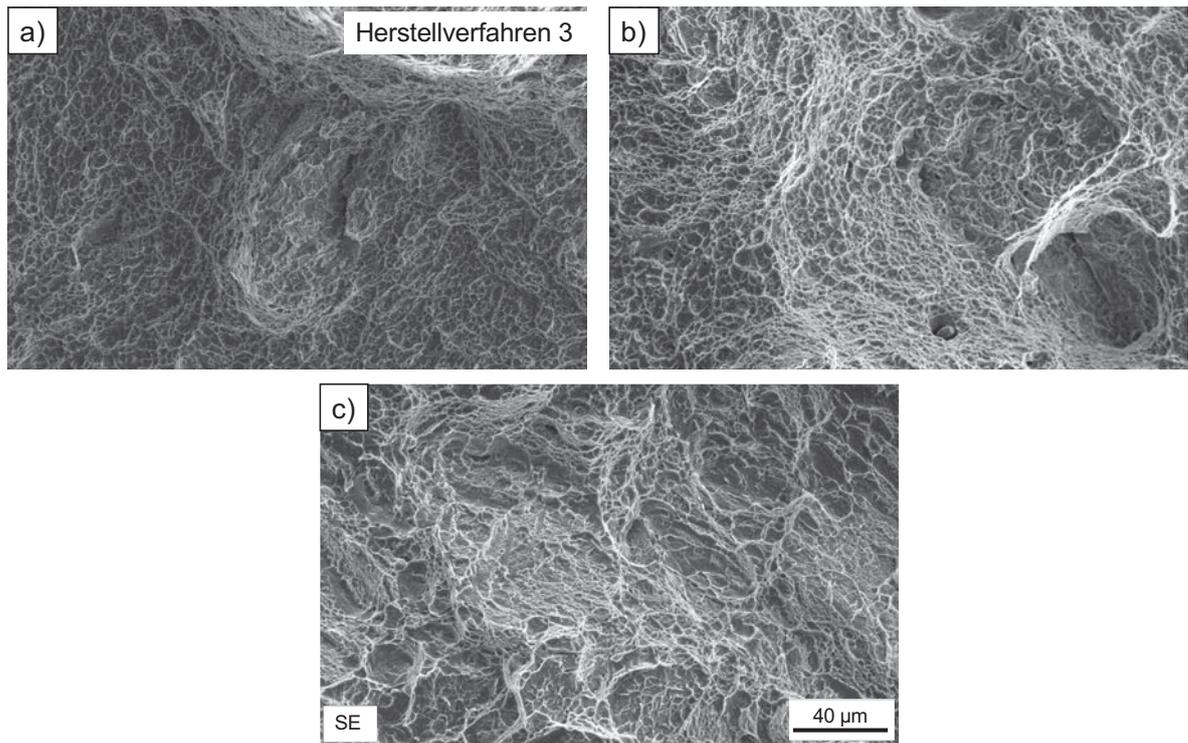
Anhang 14: Aus den Zugversuchen von a) Herstellverfahren 2, b) Herstellverfahren 3 und c) Herstellverfahren 4 ermittelten Zugfestigkeit über der Bruchdehnung.



Anhang 15: Fraktographische Bruchbilder der Zugproben des Herstellverfahrens 1 (GA): a) HIP, b) SRA und c) as-built.



Anhang 16: Fraktographische Bruchbilder der Zugproben des Herstellverfahrens 2 (PS): a) HIP, b) SRA und c) as-built.



Anhang 17: Fraktographische Bruchbilder der Zugproben des Herstellverfahrens 3 (PA): a) HIP, b) SRA und c) as-built.