

**Suspensionsbasiertes in-situ Nachlegieren metallischer Werkstoffe
während des pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzens**

Vom Fachbereich Produktionstechnik
der
UNIVERSITÄT BREMEN

zur Erlangung des Grades
Doktor der Ingenieurwissenschaften (Dr.-Ing.)
genehmigte

Dissertation

von
Marcel Hesselmann, M.Sc.

Gutachter:

Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Fechte-Heinen

(Universität Bremen)

Prof. Dr.-Ing. Ingomar Kelbassa

(Technische Universität Hamburg)

Tag der mündlichen Prüfung: 05. September 2024

Vorwort

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter in der Abteilung Leichtbauwerkstoffe des Programmbereichs Werkstofftechnik am Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien IWT in Bremen. Teile der erzielten Ergebnisse wurden zum einen im DFG-Forschungsprojekt „In-situ-Legierungsvariation beim pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzen“ (Projektnummer TO 1395/1-1) und zum anderen im Rahmen der Leibniz-Junior Research Group von Frau Dr.-Ing. Anastasiya Tönjes zum Thema „Additive manufacturing of graded structures from iron-based shape memory alloys“ (Projektnummer J119/2021) erarbeitet. An erster Stelle möchte ich mich daher bei Frau Dr.-Ing. Anastasiya Tönjes für das entgegengebrachte Vertrauen in meine Person, die spannende Themenstellung, die fachliche Betreuung, das stets offene Ohr und die tatkräftige Unterstützung während der gesamten Promotionszeit bedanken.

Ein besonderer Dank gilt des Weiteren meinem Doktorvater Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Rainer Fechte-Heinen für die Unterstützung bei meiner Promotion mit praktischen Ratschlägen, dem Ermöglichen der umfangreichen Untersuchungen, der Möglichkeit des selbstständigen Arbeitens und der allgemeinen Begeisterung für die vorliegende Thematik.

Prof. Dr.-Ing. Ingomar Kelbassa danke ich für die Übernahme des Koreferats, seine erfrischende Sichtweise auf mögliche Anwendungspotentiale des entwickelten Verfahrens, die daraus resultierenden Denkanstöße und die stets offene Kommunikationsart.

Weiterhin danke ich Frau Prof. Dr.-Ing. Maren Petersen für die Übernahme des Vorsitz des Prüfungsausschusses, sowie Herrn Dr.-Ing. Daniel Beckers und Herrn Thiemo Benthien für ihre Mitarbeit in diesem Gremium.

Zusätzlich möchte ich mich bei Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Lutz Mädler, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. Udo Fritsching und der Gruppe Advanced Ceramics der Universität Bremen um vor allem PD Dr. rer. nat. Michael Maas für die Hilfsbereitschaft, die wertvollen Diskussionen, sowie die Möglichkeit der Nutzung umfänglicher Untersuchungsmethoden zur Suspensionsentwicklung bedanken.

Darüber hinaus möchte ich mich bei meinen ehemaligen Kolleginnen und -kollegen der Abteilung Leichtbauwerkstoffe bedanken. Allen voran danke ich Dr.-Ing. Daniel Knoop, für die stets fruchtbaren und andauernden Diskussionen, sowie für die ersten Vorversuche zum Thema des in-situ Nachlegierens.

Meinen ehemaligen Bürokolleginnen und -kollegen Jonas Schmidt, Maylin Homfeldt, Inga Meyenborg und Dr.-Ing. Christian Werner danke ich für den täglichen Austausch und die anregenden Diskussionen. Jonas Schmidt möchte ich an dieser Stelle besonders für den intensiven Austausch, die Unterstützung und die wertvollen Beiträge zur Entwicklung der nanopartikulären Kohlenstoffsuspension danken. Dennis Hoppe, Enno Schirmer und Marten Grube spreche ich meinen Dank für die tatkräftige Unterstützung im Labor und im Umgang mit den additiven Fertigungsanlagen aus. Weiterhin bedanke ich mich bei Herrn Dr.-Ing. Matthias Steinbacher für den Austausch im Bereich der Wärmebehandlung und Mika Altmann für den Austausch im Bereich der Methodik und Auswertung.

Ein weiterer großer Dank geht an die zahlreichen Kolleginnen und Kollegen des Leibniz-IWT, die mich bei der technischen Durchführung der zahlreichen Untersuchungen unterstützt und stets mit hilfreichen Ratschlägen zur Seite standen. Dies gilt allen voran für die Abteilung der metallographischen Analytik um Martina Rickers, Fin Walter, Dr.-Ing. Kerstin Hantzsche, Petra Meyer, Silke Geißler, Carolin Cyron, Christian Mahnke, Martin Engel, Marein Köhlenbeck-Duda und Daniel Hallmann. Der Werkstatt um Karl Siebels, Leonie Seelig, Jörg Reichert, Volker Lieck und Axel Blankenburg danke ich ebenso für die gute Zusammenarbeit wie der Härterei um Ingo Bunjes, Andreas Grohnert und Christian Fried.

Zum Schluss möchte ich mich bei meiner Familie und meinen Freunden ganz herzlich bedanken. Ein besonderer Dank gilt hierbei meinen Eltern, die mich bis zum heutigen Tag stets gefördert und begleitet haben, sowie meiner Freundin für den bedingungslosen Rückhalt und die stetige Unterstützung, diese Arbeit abzuschließen. Zuletzt danke ich meinem Sohn, der ein großer Motivator für die Fertigstellung dieser Arbeit geworden ist.

Wildeshausen, Oktober 2024

Marcel Hesselmann

Inhalt

Nomenklatur	VI
1 Einleitung	1
2 Theoretische Grundlagen und technischer Kenntnisstand	3
2.1 Pulverbettbasiertes Schmelzen von Metall mittels Laserstrahl	3
2.1.1 Definition und Abgrenzung	3
2.1.2 Technologieprinzip	3
2.1.3 Prozessparameter	5
2.1.4 Prozessansätze zur in-situ Gradierung im PBF-LB/M	8
2.2 Werkstofftechnische Grundlagen des Stahls	13
2.2.1 Eisen-Kohlenstoff-Zweistoffsystem	13
2.2.2 Einfluss zusätzlicher Legierungselemente	15
2.2.3 Tertiäres Legierungssystem Fe-Cr-C	17
2.2.4 Stähle im PBF-LB/M	18
2.3 Suspensionen als disperse Stoffsysteme	21
2.3.1 Partikelspezifische Kräfte in flüssiger Umgebung	21
2.3.2 Interpartikuläre Kräfte in flüssiger Umgebung	22
2.3.3 Stabilisierung der dispersen Phase	24
2.3.4 Dosierung von Fluiden	27
3 Zielsetzung	32
4 Entwicklung des automatisierten Suspensionsauftrags	33
4.1 Suspensions- und prozesseitige Anforderungen	33
4.2 Materialien und Anlagen	35
4.2.1 Anlagensystem	35
4.2.2 Nanopartikulärer Kohlenstoffruß	37
4.2.3 Kontinuierliche Phase	37
4.3 Methoden und experimentelle Versuchsdurchführung	39
4.3.1 Suspensionsentwicklung	39

4.3.2	Charakterisierung der Suspension	43
4.3.3	Parameterentwicklung für die Suspensionsapplikation	46
4.4	Ergebnisse	49
4.4.1	Zusammensetzung der Suspension	49
4.4.2	Eigenschaften der Suspension	54
4.4.3	Prozessparameter für die Suspensionsapplikation	58
4.4.4	Positionierung der dispersen Phase	65
5	Flüssiges in-situ Nachlegieren im PBF-LB/M Prozess	68
5.1	Materialien und Anlagen	68
5.1.1	Werkstoffauswahl	68
5.1.2	PBF-LB/M Anlage	70
5.1.3	Gesamtanlagensystem für das in-situ Nachlegieren	71
5.2	Methoden und experimentelle Versuchsdurchführung	72
5.2.1	Analytische Messmethoden	72
5.2.2	Pulvereigenschaften	77
5.2.3	Parameterentwicklung für den PBF-LB/M Prozess	77
5.2.4	Thermografische Analytik der Probenoberflächen	78
5.2.5	Mikrostruktur des Ausgangswerkstoffs	80
5.2.6	Mikrostruktureller Einfluss des Kohlenstoffs	81
5.2.7	Homogene Veränderung der Legierungszusammensetzung	84
5.2.8	Feinstufige Veränderung der Legierungszusammensetzung	85
5.2.9	Funktionale Gradierung der Mikrostruktur	89
5.3	Ergebnisse	91
5.3.1	Eigenschaften des Pulverwerkstoffs	91
5.3.2	PBF-LB/M Prozessparameter	92
5.3.3	Oberflächentemperatur im PBF-LB/M Prozess	95
5.3.4	Mikrostruktur des ferritischen Edelstahl	99
5.3.5	Übersicht des Gesamtprozesses	102

5.3.6	Einfluss des nachlegierten Kohlenstoffs auf die Mikrostruktur	103
5.3.7	Homogene Erhöhung des Kohlenstoffgehalts	112
5.3.8	Feinstufige Erhöhung des Kohlenstoffgehalts	114
5.3.9	Funktionale Gradierung mittels Kohlenstoff	120
6	Diskussion	124
6.1	Grundlagen des in-situ Nachlegierens	124
6.2	Werkstofflicher Einfluss des Gesamtprozesses	131
6.3	Funktionale Gradierung mit dem flüssigen in-situ Nachlegieren	141
7	Zusammenfassung	145
8	Ausblick	147
	Literaturverzeichnis	149

Nomenklatur

Lateinische Formelzeichen

Zeichen	Beschreibung	Einheit
A	Hamaker-Konstante	J
BST	Messsignal (Rückstreuung oder Transmission)	-
c	Konzentration der gelösten Substanz	mmol/l
C ₀	Startkonzentration des Tensids	mmol/l
C _e	Gleichgewichtskonzentration des Tensids	mmol/l
d	Partikeldurchmesser	m
d _f	Strahldurchmesser	mm
d _L	Wegstrecke des Lichtstrahls	m
D	Diffusionskonstante	m ² /s
E ₀	Absorption der Startkonzentration	-
E _e	Absorption der Gleichgewichtskonzentration	-
E _{λ,T}	Absorption einer definierten Wellenlänge u. Temperatur	-
E _S	Streckenenergie	J/mm
E _V	Volumenenergiedichte	J/mm ³
f	Brennweite	mm
g	Erdbeschleunigung	m/s ²
G	Temperaturgradient	K/m
h _d	Hatchabstand	mm
h	Höhenposition	mm
I	Intensität des ausgestrahlten Lichts	W/m ²
I ₀	Intensität des eingestrahnten Lichts	W/m ²
k	Konsistenzfaktor	Pas ^m
K	Kennwert für die Spritzerbildung	-
K _c	Kritischer Kennwert für die Spritzerbildung	-
l _t	Schichtstärke	mm
m	Fließindex	-
m	Masse	kg
mM	Millimolar	mmol/l
M	Molar	mol/l

M_f	Martensitfinishtemperatur	$^{\circ}\text{C}$
M_s	Martensitstarttemperatur	$^{\circ}\text{C}$
N	Messbereich	mm
Oh	Ohnesorge-Zahl	-
P_L	Laserleistung	W
R	Erstarrungsgeschwindigkeit	m/s
Re	Reynolds-Zahl	-
T	Temperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_B	Grenztemperatur zum Bereich des Siedens	$^{\circ}\text{C}$
T_L	Leidenfrosttemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_P	Substratplattformtemperatur	$^{\circ}\text{C}$
T_{Tr}	Übergangstemperatur zum Effekt des Rückpralls	$^{\circ}\text{C}$
t	Zeit	s
\dot{V}	Volumenstrom	l/s
We	Weber-Zahl	-
Z-Zahl	Kehrwert der Ohnesorge-Zahl	-
X	Adsorbierte Menge des Tensids	mmol/g
z	Probenhöhe	mm

Griechische Formelzeichen

Zeichen	Beschreibung	Einheit
α	Winkel der Schichtrotation	$^{\circ}$
α	Auslassdurchmesser der Düse	m
ΔT	Temperaturdifferenz	$^{\circ}\text{C}$
$\varepsilon_{\lambda,T}$	Molare, dekadischer Extinktionskoeffizient	L/mol cm
γ	Oberflächenspannung	N/m
$\dot{\gamma}$	Scherrate	1/s
\dot{m}	Massenstrom	kg/s
η	Dynamische Viskosität	Pa
λ	Wellenlänge	nm
ρ_f	Dichte des Fluids	kg/m ³
ρ_p	Dichte der dispersen Phase	kg/m ³

τ	Schubspannung	Pa
v	Tropfengeschwindigkeit	m/s
v_s	Scangeschwindigkeit	mm/s
ω_s	Sinkgeschwindigkeit	m/s

Materialien

Zeichen	Beschreibung	
Al_2O_3	Aluminiumoxid	
α -Eisen	Ferrit	
α' -Eisen	Chromhaltiger Ferrit	
C	Kohlenstoff	
Cr	Chrom	
Fe	Eisen	
Fe_3C	Eisencarbid	
γ -Eisen	Austenit	
γ_1	Primäraustenit	-
γ_2	Sekundäraustenit	
M_3C	Eisen-Chrom-Karbid (orth)	
M_7C_3	Eisen-Chrom-Karbid (hex)	
$M_{23}C_6$	Eisen-Chrom-Karbid (kfz)	
Mo	Molybdän	
Nb	Niob	
Ni	Nickel	
SDBS	Natriumdodecylbenzolsulfonat (engl.)	
σ -Phase	Intermetallische Fe-Cr – Phase	
V	Vanadium	
ZrO_2	Zirkoniumdioxid	

Abkürzungen

Zeichen	Beschreibung
2D	Zweidimensional
3D	Dreidimensional
abs	Absolute Bewegung
ASTM	Amerikanische Gesellschaft für Tests und Materialien (engl.)
BSE	Rückstreuelektronen (engl.)
CAD	Computerunterstütztes Konstruieren (engl.)
CBS-Detektor	Zirkularer Rückstreudetektor (engl.)
CIJ	Kontinuierliches Tintenstrahldrucken (engl.)
CMC	Kritische Mizellenkonzentration (engl.)
DLVO-Theorie	Theorie nach DeJaguin, Landau, Verwey, Overbeek
DO	Digitaler Output
DOD	Drop-on-demand Tintenstrahldrucken
EBS	Rückstreuelektronenbeugung (engl.)
FGAM	Funktional gradierte additive Fertigung (engl.)
FIB-REM	Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl
Gew.-%	Gewichtsprozent
ISO	Internationale Organisation für Standardisierung
kfz	kubischflächenzentriert
krz	kubischraumzentriert
LMD	Laserauftragsschweißen (engl.)
MWCO	Molekulargewichtsgrenzwert (engl.)
MK	Mischkristall
OIM	Orientation Imaging Microscopy
PBF-EB/M	Pulverbettbasiertes Laserstrahlschmelzen von Metallen mittels Elektronenstrahl (engl.)
PBF-LB/M	Pulverbettbasiertes Laserstrahlschmelzen von Metallen mittels Laserstrahl (engl.)
PDI	Polydispersitätsindex
QI	Image Quality
RC	Regenerierte Cellulose
REM	Rasterelektronenmikroskopie

RT	Raumtemperatur
SE	Sekundärelektronen
SLS	Selektives Lasersintern
SOES	Funkenemissionsspektrometer (engl.)
STL	Stereolithographie
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
TR	Technischer Bericht (engl.)
TRIP	Umwandlungsbewirkte Plastizität (engl.)
trz	tetragonalraumzentriert
TSI	Turbiscan-Stabilitätsindex
TWIP	Plastizität induziert durch Zwillingsbildung (engl.)
x-Achse	Achse entlang des Beschichtungsvorgangs im PBF-LB/M Prozess
y-Achse	Achse senkrecht zum Beschichtungsvorgang im PBF-LB/M Prozess
z-Achse	Achse entlang der Aufbaurichtung im PBF-LB/M Prozess
ZP	Zeta-Potential

1 Einleitung

In der additiven Fertigung metallischer Werkstoffe werden Bauteile zumeist schichtweise aus einem dreidimensionalen Datensatz erzeugt. Dabei wird vor allem von der Möglichkeit profitiert, hochkomplexe Geometrien fertigen zu können, die über die Grenzen konventioneller Fertigungstechnologien hinausgehen. Diese hochindividualisierten Produkte können mit ihrer potentiell leichtbauoptimierten Struktur gänzlich neue Eigenschaften erreichen. Das aus dieser Kombination resultierende Potential macht den innovativen Verfahrenszweig der additiven Fertigung interessant für zahlreiche Industriebereiche [1].

Das pulverbettbasierte Laserstrahlschmelzen (engl. powder bed fusion of metal with laser beam, PBF-LB/M) ist eines der heutzutage am häufigsten industriell eingesetzten Verfahren der additiven Fertigung, in dem einzelne Volumenelemente mit Hilfe einer hochenergetischen Laserquelle sukzessive umgeschmolzen werden. Mit diesem selektiven und schichtweisen Vorgehen entsteht aus einem metallischen Pulver ein nahezu anwendungsfertiges Bauteil. Diese große Individualität des Prozesses ermöglicht neben der Herstellung hochkomplexer Strukturen die einmalige Chance der graduellen Gestaltung des metallischen Gefüges. Bestehende Ansätze für eine solche Gradierung umfassen die Variation der Prozessparameter [2] oder auch die Verwendung lokal unterschiedlicher Werkstoffe [3-6]. Ersteres beschränkt sich dabei vor allem auf eine variierende Kornmorphologie, Korngröße, Phasen- und Legierungszusammensetzung, die aus den veränderten thermischen Randbedingungen resultieren. Der vergleichsweise eingeschränkten Ausprägung möglicher Gradierungen durch die Prozessparameter steht die Verwendung lokal unterschiedlicher Werkstoffe gegenüber, die dementsprechend vollständig konträre Eigenschaften mit sich bringen können. Eine der Herausforderungen dieser Multimaterialverarbeitungen liegt in den oftmals ebenso differierenden physikalischen Eigenschaften, wodurch Defekte wie Poren, Risse oder Delaminationen im Übergangsbereich der Werkstoffe begünstigt werden [7, 8]. Im Hinblick auf eine ökologisch anzustrebende Ressourcenschonung sind zudem die anschließende Trennung und das Recycling der Pulverwerkstoffe zu adressieren. Dennoch zeigen diese Ansätze welches Potential die gezielte Einstellung der Materialeigenschaften mit sich bringt. Die Funktionsintegration potentiell leichtbauoptimierter Geometrien kann einer der Grundsteine für den ökologischen Wandel hin zu einer nachhaltigeren Zukunft werden. Die Effizienzsteigerung solcher Konstruktionen ermöglicht die dafür notwendige ressourcenschonendere Fertigung.

In vorliegender Arbeit wird ein Verfahren zur dreidimensionalen Gradierung entwickelt, das die Möglichkeiten der variierenden Prozessparameter überschreitet und die Herausforderungen

der Hybrid- und Multimaterialverarbeitung umgeht. Das in-situ Nachlegieren basiert auf der feindosierten Applikation einer Suspension auf Bereiche innerhalb einzelner Schichten des metallischen Bauteils. Das in der Suspension dispergierte Legierungselement ermöglicht in Folge des Umschmelzvorgangs eine hochpräzise und lokal begrenzte Modifizierung der zugrundeliegenden Mikrostruktur. Die veränderte Legierungszusammensetzung kann anschließend lokale Bereiche unterschiedlicher Eigenschaften herbeiführen, die bspw. die thermische oder elektrische Leitfähigkeit, die Korrosionsbeständigkeit, die Duktilität oder Härte umfassen können [9]. In Abbildung 1.1 sind die einzelnen Entwicklungsschritte dieser Methode schematisch dargestellt.

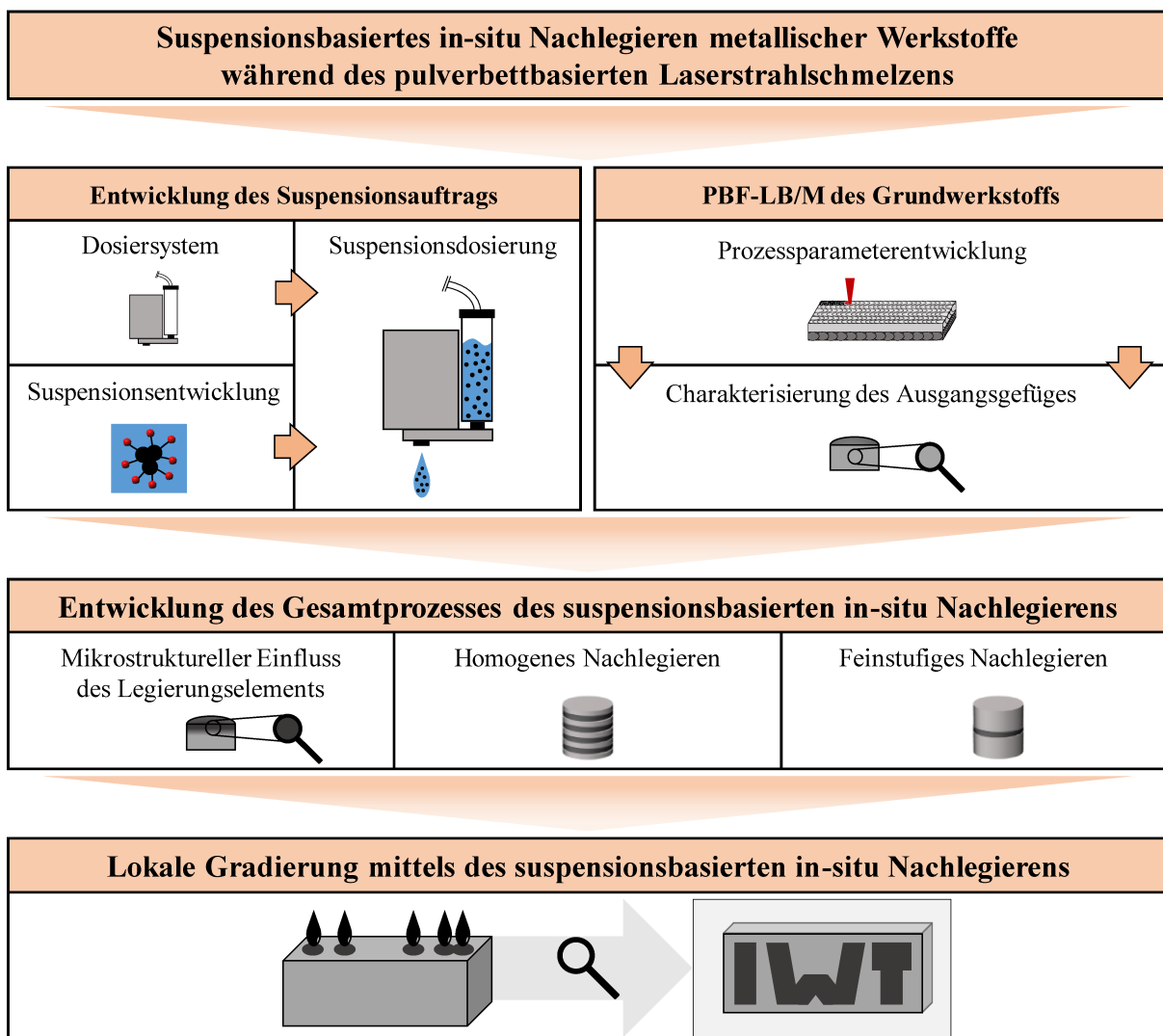


Abbildung 1.1: Übersicht der durchgeführten Untersuchungen

2 Theoretische Grundlagen und technischer Kenntnisstand

2.1 Pulverbettbasiertes Schmelzen von Metall mittels Laserstrahl

Der zyklische Prozess des pulverbettbasierten Schmelzens von Metallen mittels Laserstrahl ermöglicht die Herstellung hochkomplexer Bauteile, wobei mit dem vollständigen Umschmelzen des Ausgangsstoffes eine simultane Erzeugung der mechanisch-technologischen Eigenschaften einhergeht [10]. Die Technologie gehört nach DIN 8580 dementsprechend zu den urformenden Fertigungsverfahren.

2.1.1 Definition und Abgrenzung

Die Verfahren der additiven Fertigung sind im Allgemeinen als Prozesse definiert, mit Hilfe derer die gewünschte Geometrie durch das Aneinanderfügen einzelner Volumenelemente entsteht [10]. Im Wesentlichen lassen sie sich nach der Art und dem Aggregatzustand des Ausgangsmaterials, sowie nach dem Bindungsmechanismus zwischen den zusammengefügt Materialschichten, einteilen [11, 12]. Die Verarbeitung metallischer Werkstoffe führt dabei zumeist auf die Verwendung eines pulver- oder drahtförmigen Ausgangsstoffes zurück. Während in einzelnen Verfahren bspw. die zielgerichtete Applikation eines flüssigen Binders zur Erzeugung eines Grünkörpers verwendet wird [13], nutzen zahlreiche weitere Verfahren einen gebündelten Energieeintrag in Form eines Laser- oder Elektronenstrahls, um die Partikel bereits im Prozess stoffschlüssig zu verschmelzen [11, 14]. Wichtige Verfahren der additiven Fertigung metallischer Werkstoffe sind unter anderem das Binder Jetting (BJ), das selektive Lasersintern (SLS), das pulverbettbasierte Elektronenstrahlschmelzen (PBF-EB/M), das Laserauftragsschweißen (LMD) und das pulverbettbasierte Laserstrahlschmelzen (engl. powder bed fusion of metal with laser beam, PBF-LB/M) [11, 14-17].

Das im Folgenden mit PBF-LB/M abgekürzte pulverbettbasierte Laserstrahlschmelzen basiert dabei auf einem pulverförmigen Ausgangswerkstoff, der schichtweise aufgetragen und durch die selektive Belichtung einer hochenergetischen Laserquelle verschmolzen wird [15].

2.1.2 Technologieprinzip

Das schichtweise Vorgehen des PBF-LB/M Prozesses ermöglicht die direkte, werkzeuglose Bauteilfertigung aus einem Metallpulver. Hierbei dient ein digital aufbereitetes CAD-Modell

als Grundlage für die Erzeugung eines physischen Bauteils, deren Geometrie und Stoffeigenschaften im Prozess geschaffen werden [10, 18].

Der PBF-LB/M Prozess beginnt mit der digitalen Vorbereitung des Bauteils als 3D-CAD-Modell im STL-Format, anhand dessen die Orientierung und Ausrichtung der Geometrie auf der Bauplattform vorgenommen wird. Grundlage des Dateiformats ist die Beschreibung und Approximation einer Bauteiloberfläche mittels Triangulation bzw. Dreieckfacetten [18]. Anschließend wird die Geometrie in die für das Verfahren typischen Schichten einer vorab definierten Höhe eingeteilt. Dies geschieht im Prozessschritt „slicen“ (Abbildung 2.1). Nach Zuordnung der Prozessparameter wird das Modell im für das jeweilige System notwendigen Dateiformat auf die Anlage übertragen.

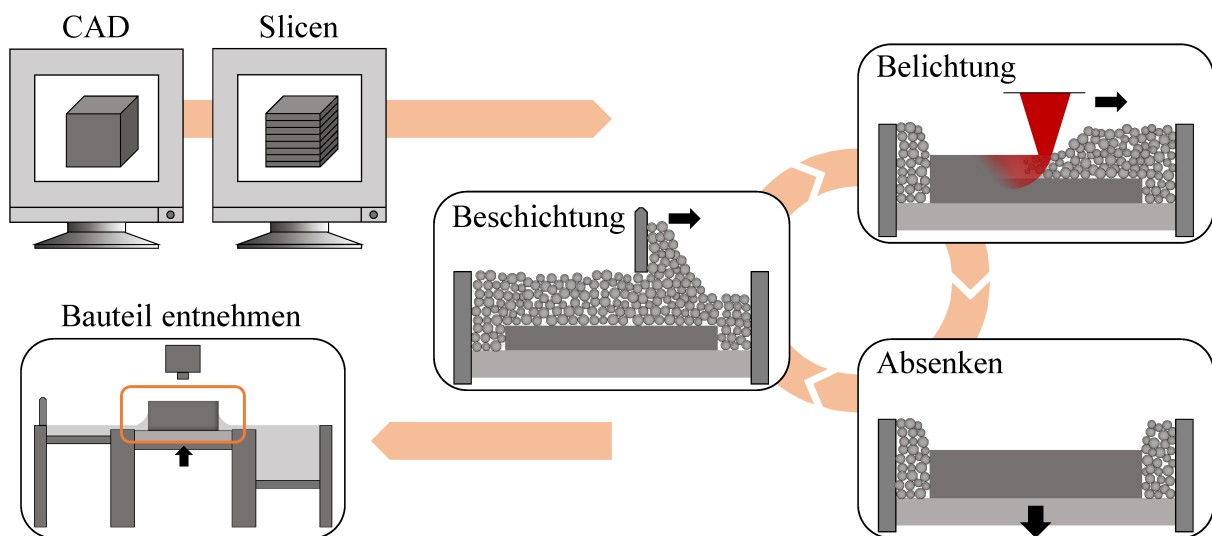


Abbildung 2.1: Schematische Darstellung des Verfahrensablaufs beim PBF-LB/M nach [19]

Der Fertigungsprozess besteht aus drei sich wiederholenden Prozessschritten, der Belichtung, der Bewegung der Plattform und der Beschichtung. Die Belichtung besteht aus der Übertragung der Schichtinformationen in das Pulverbett durch einen Laserstrahl einer spezifischen Wellenlänge, der mit Hilfe eines Galvanometer-Scanners ausgerichtet wird [11, 19]. Mit Abschluss der einzelnen Schicht in Form des selektiven Umschmelzens einzelner Scanspuren wird die Bauplattform um eine definierte Schichtstärke abgesenkt. Je nach Anlagensystem kann es jetzt entweder zu einer Befüllung des Beschichtersystems oder einer der Bauplattform entgegengesetzten Aufwärtsbewegung des Pulvervorrats kommen. Hierdurch wird der, für die nächste Schicht notwendige, Pulverwerkstoff bereitgestellt und mit Hilfe des entsprechenden Beschichtersystems auf die Plattform aufgetragen. Damit beginnt der Prozess erneut mit der Belichtung und wird bis zur Fertigstellung des finalen Bauteils fortgesetzt. Den Abschluss des zyklischen

Prozesses bildet die Entnahme der bedruckten Plattform (Abbildung 2.1).

Aus diesem iterativen Vorgehen resultiert im Allgemeinen ein hoher Freiheitsgrad im geometrischen Bauteildesign und eine endkonturnahe Geometrie, die anforderungsspezifisch zusätzlicher Nachbearbeitung unterzogen werden kann [15].

2.1.3 Prozessparameter

Das Verfahren des PBF-LB/M umfasst eine Vielzahl verschiedener Prozessparameter, die in Abhängigkeit sowohl des Werkstoffs, als auch des Anlagensystems aufeinander abgestimmt werden müssen [18]. Erst durch eine geeignete Kombination dieser Stellgrößen können sowohl die aufgetragene Pulverschicht vollständig als auch die darunterliegenden, bereits erstarrten Materialschichten teilweise oder gänzlich umgeschmolzen werden und eine schmelzmetallurgische Verbindung entstehen [19]. Wichtige anlagen- und geometriespezifische Prozessparameter sind die Schichtstärke l_t , die Scangeschwindigkeit v_s , die Laserleistung P_L , der Spur- bzw. Hatchabstand h_d und der Laserstrahldurchmesser d_f (Abbildung 2.2) [18-20].

Die Schichtstärke umfasst die Höhe des aufzutragenden und anschließend zu konsolidierenden Pulvers und bestimmt maßgeblich die Geometrieauflösung und Aufbaurrate des Prozesses. Konventionelle Schichtstärken liegen im Bereich zwischen 20 und 100 μm [11]. Generell lässt sich festhalten: je geringer die Schichtstärke, desto höher ist die geometrische Auflösung. Damit geht jedoch ebenfalls die Reduzierung der Aufbaurrate einher, da entsprechend mehr Zyklen für die Fertigstellung des Bauteils durchlaufen werden müssen [18, 19].

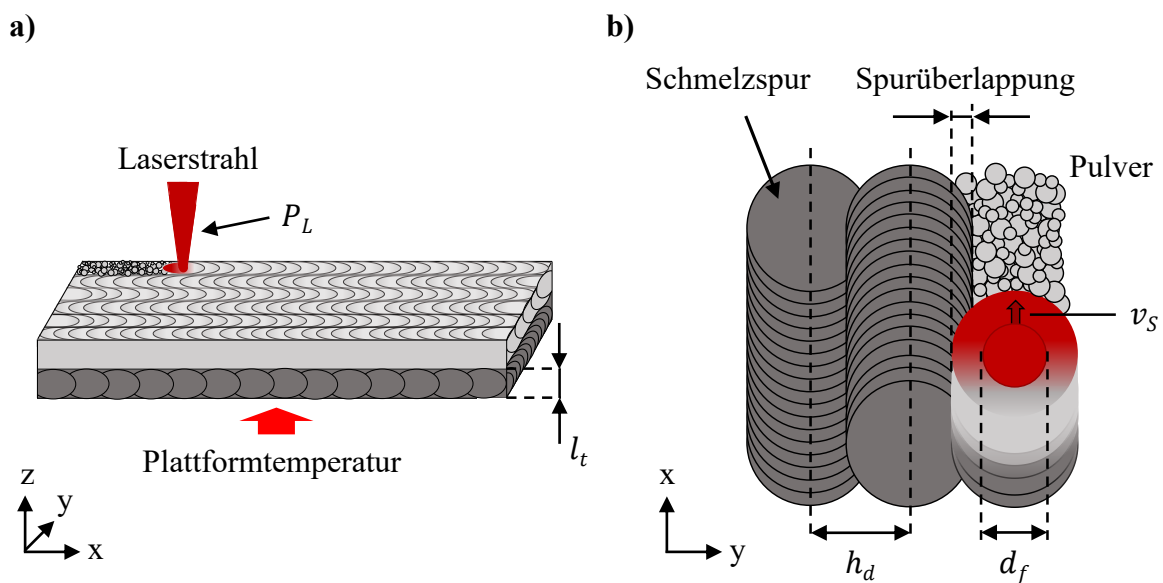


Abbildung 2.2: Schematischer Zusammenhang ausgewählter Belichtungsparameter nach [21]

Um die einzelnen Pulvervolumina innerhalb einer Schicht in Form einzelner Spuren umschmelzen zu können, ist eine materialspezifische Energiemenge notwendig. Diese kann über die Variation der Scangeschwindigkeit und der Laserleistung eingestellt werden und wird als Streckenenergie E_S bezeichnet (Gleichung 2.1) [1, 21]. Sie ist von den materialspezifischen Eigenschaften wie der Schmelztemperatur, dem Absorptionsverhalten und der Wärmeleitfähigkeit abhängig. Üblicherweise wird eine möglichst hohe Energiemenge, bei zugleich hoher Scangeschwindigkeit angestrebt, um die Aufbauraten zu maximieren. Neben der anlagenseitigen Beschränkung einer maximal möglichen Laserleistung, können auch der Pulverwerkstoff und einsetzende Prozessinstabilitäten dieses Ziel einschränken. Ein überhöhter Energieeintrag kann von einer Erhöhung der Oberflächenrauheit und einer reduzierten Bauteildichte, über verdampfende Legierungselemente und die Bildung von Spritzern bis hin zu Prozessabbrüchen führen [18, 22].

$$E_S = \frac{P_L}{v_S} \quad 2.1$$

Auf die Anpassung der Streckenenergie bezüglich einer in sich konstanten und zusammenhängenden Schmelzspur folgend, bedarf eine hohe Bauteildichte zudem einer ausreichend hohen Überlappung zwischen den Belichtungsbahnen. Die dafür notwendige Einstellung des Spurbstands hängt von der Schmelzspurbreite ab und sollte so eingestellt werden, dass eine schmelzmetallurgische Verbindung des neu aufgeschmolzenen Materials mit der vorherigen Spur gewährleistet ist [22]. Erst dann kann eine in sich geschlossene Schicht einer hohen Dichte erzeugt werden. Mit den Prozessparametern des Spurbstands und der Schichtstärke kann die Betrachtungsdimension der Energiemenge erhöht werden (Gleichung 2.2). Die daraus resultierende Volumenenergiedichte E_V gilt ebenfalls als wichtiger Kennwert für die Prozessierbarkeit eines Pulverwerkstoffes [1, 21, 23].

$$E_V = \frac{P_L}{v_S \cdot l_t \cdot h_d} \quad 2.2$$

Der Strahl- oder Spotdurchmesser ist allgemein abhängig vom jeweiligen Anlagensystem. So kann der minimale Durchmesser, auch bezeichnet als Fokusbereich oder Brennpunkt, in Abhängigkeit des Lasers geringfügig variieren. Allgemein resultiert der Laserstrahldurchmesser aus der Brennweite der Strahlformung und beschreibt definitionsgemäß 86,5 % der gaußverteilten Strahlungsintensität. Der Laserstrahlfokus muss dabei nicht zwangsläufig in der Ar-

beitsebene liegen und kann nach oben oder unten verschoben werden [21]. Eine charakteristische Verschiebung ist dabei die Rayleighlänge, also die Länge entlang der optischen Achse, in der die Querschnittsfläche des Fokusbereichs verdoppelt wird.

Im Konsens einer gesamten Schicht kann neben den einzelnen Belichtungsparametern und der Unterscheidung zwischen Bauteilvolumen und Bauteilkontur zusätzlich ein Muster eingestellt werden, in dem die jeweilige Schicht belichtet werden soll. Nach Munsch [21] gibt es drei typische Strategien, mit denen Schichten beschrieben werden. Als Standard gilt die mäanderförmige Anordnung ununterbrochener Scanvektoren. Die beiden weiteren Strategien grenzen die Länge der Belichtungsbahnen in Form von Streifen oder Quadraten ein und können vor allem in größeren Bauteilen zu kürzeren Sprungzeiten des Spiegelablenksystems und einer gleichmäßigeren Wärmeverteilung führen (Abbildung 2.3a). Mit der Erweiterung der Dimensionen entlang der Schichten kann neben dem Belichtungsmuster zusätzlich die Richtung der Scanvektoren eingestellt werden (Abbildung 2.3b). Hierbei kann beispielsweise ein konstanter oder ein von Schicht zu Schicht rotierender Winkel α angewendet werden. Um eine Überlagerung der Vektoren gleicher Richtung zu minimieren und damit eine verstärkte Anisotropie oder lokale Porenbildung zu verhindern, werden die Schichten üblicherweise um einen definierten Winkel periodisch entlang der Aufbauichtung gedreht [21].

Zusätzliche Prozessparameter, mit denen Einfluss auf die Qualität des Bauteils genommen werden kann, sind bspw. die Vorwärmtemperatur der Bauplattform, das in der Baukammer eingesetzte Inertgas bzw. das Gasgemisch oder der verbliebene Sauerstoffgehalt.

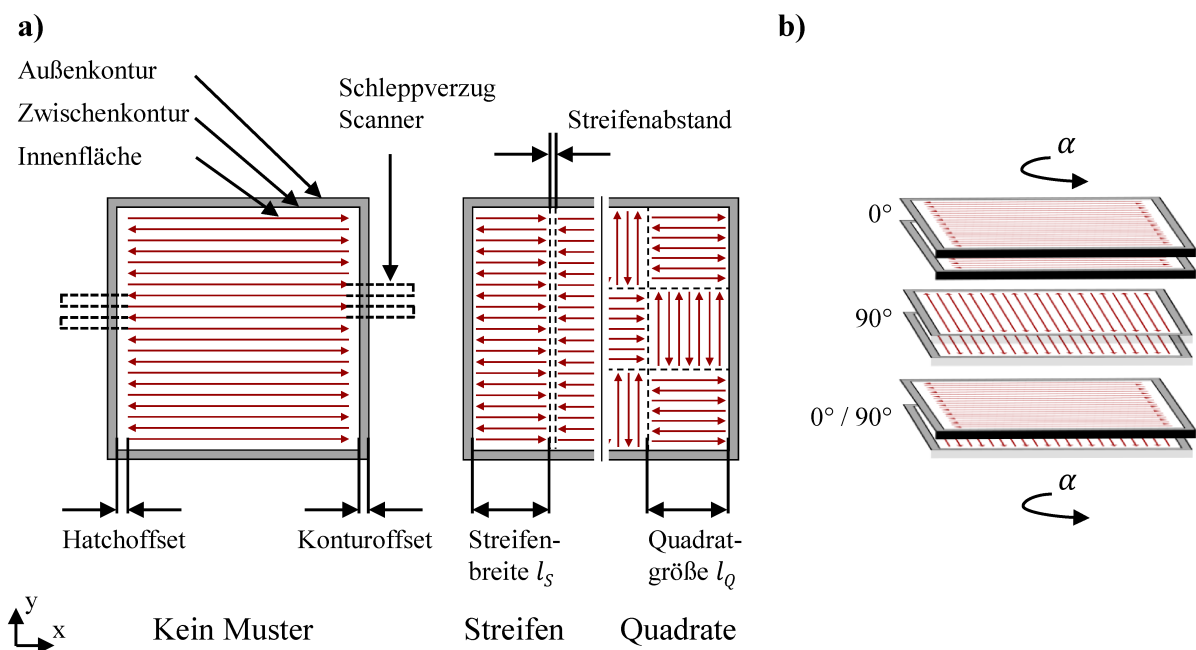


Abbildung 2.3: Belichtungsstrategien für a) zweidimensionale Schichten und b) für dreidimensionale Schichtaufbauten nach [21]

2.1.4 Prozessansätze zur in-situ Gradierung im PBF-LB/M

Der kleinschrittige Aufbau einzelner Volumenelemente, kombiniert mit der simultanen Entstehung der mechanisch-thermophysikalischen Eigenschaften auf der Ebene einzelner Schmelzspuren, eröffnet die Möglichkeit einer funktionalen Gradierung der Bauteile. Entsprechende Prozesse, die auf eine solche Gradierung abzielen, werden nach ISO/ASTM TR 52912:2020 im Bereich der funktional gradierten Additiven Fertigung (engl. Functionally Graded Additive Manufacturing – FGAM) verortet. Allgemein sind hiermit schichtweise Fertigungstechniken definiert, bei denen das Verhältnis der Materialorganisation innerhalb eines Bauteils abgestuft variiert wird, um eine bestimmte Funktion zu erfüllen [24]. Diese Abstufungen können entsprechend ihrer Dimension in eindimensionale, zweidimensionale oder dreidimensionale Gradierungen eingeteilt werden (Abbildung 2.4) [25]. Für den PBF-LB/M Prozess reichen die Ansätze für solche funktionalen Gradierungen von der in-situ Variation der **Prozessparameter**, über die **Modifizierung des Pulverwerkstoffes**, bis hin zu **Prozesserweiterungen**, die eine Verwendung unterschiedlicher Werkstoffe ermöglichen. Hierbei sind allerdings nicht mit allen Ansätzen Gradierungen entsprechend der in Abbildung 2.4 vorgestellten Dimensionen möglich.

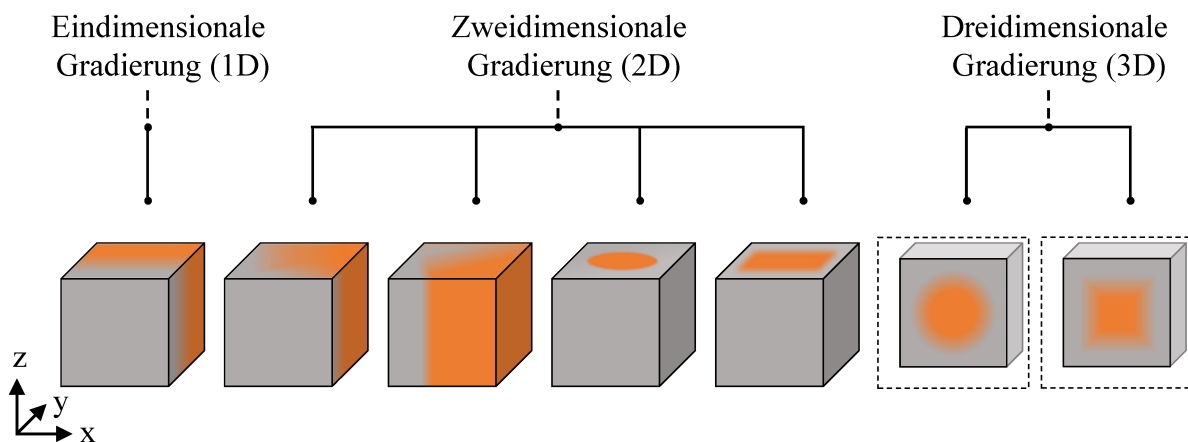


Abbildung 2.4: Klassifizierung der funktionalen Gradierung entsprechend der realisierten Dimensionen nach [25]

Die in Abschnitt 2.1.3 vorgestellten **Prozessparameter** werden zumeist einer entsprechend hohen Bauteilqualität, d.h. unter Vermeidung von Poren, Eigenspannungen, Verzug oder geometrischen Abweichungen, bei möglichst kurzen Prozessdauern ausgelegt. Mit den ausgewählten Parameterkombinationen geht allerdings stets eine Beeinflussung mikrostruktureller und werkstoffspezifischer Charakteristiken einher [26]. Diese sind maßgeblich abhängig von den Erstarrungsbedingungen, die über den Temperaturgradienten G und die Erstarrungsgeschwindigkeit R beschrieben werden können [26]. Das Verhältnis dieser beiden Parameter zueinander (G/R) bestimmt die Morphologie der erstarrenden Körner. Das Produkt ($G \cdot R$) hingegen definiert die

Abkühlrate des Werkstoffes im Erstarrungsintervall und somit die Größe der resultierenden Mikrostruktur [27]. Ausgehend von einem hohen bis hin zu einem niedrigen G/R-Verhältnis tendiert die Morphologie des erstarrenden Gefüges zu einem planaren, zellulären, kolumnaren oder gleichachsig dendritischen Erscheinungsbild [27]. Die Erstarrungsbedingungen und damit ebenfalls die Kornmerkmale werden dabei maßgeblich durch die verwendete Laserleistung und Scangeschwindigkeit bestimmt [27-29]. Durch eine gezielte Anpassung dieser Prozessparameter können die Wachstumsmechanismen der Mikrostruktur eingestellt und somit ebenso gradiert ausgelegt werden [30, 31]. Niendorf et al. greifen diese Möglichkeit in [2] auf, um durch den lokalen Einsatz einer Laserquelle signifikant höherer Energie (1000 W) eine stark anisotrope Textur der Körner zu erzeugen. Durch die gezielte Texturierung einzelner Bereiche, konnte eine präzise, funktionale Gradierung der Proben erreicht werden. Aufbauend auf dieser Arbeit bestehen weitere Ansätze, die ergänzende Parameter zur Beeinflussung der Mikrostruktur heranziehen. Sofinowski et al. [32] nutzen ausschließlich die Veränderung der Scanstrategie in Form von um den Winkel α verdrehten Schichtorientierungen, wodurch eine deutliche Texturierung der Kornstruktur erkennbar wird. Köhnen et al. [28] zeigen, wie erhöhte Ausschaltzeiten des Lasers zwischen den Schmelzspuren den Wärmestau in der Schicht reduzieren und den Temperaturgradienten damit erhöhen, woraus höhere Abkühlraten resultieren. Gleichzeitig wird aufgezeigt, wie die Anwendung einer Plattformheizung den Temperaturgradienten reduzieren und langsamere Erstarrungsgeschwindigkeiten, sowie geringere Abkühlraten hervorruufen kann [28]. Aufgrund der Möglichkeit, die Prozessparameter zumeist lokal variieren zu können, ermöglichen diese Ansätze sowohl eindimensionale, als auch zwei- oder dreidimensionale Gradierungen.

Die **Modifizierung des Pulverwerkstoffes** setzt am urformenden Charakter des PBF-LB/M Prozesses an. Mit dem selektiven Umschmelzen des metallischen Pulvers geht ein kurzzeitiger Übergang in die schmelzflüssige Phase und das anschließende Erstarren der finalen Werkstoffzusammensetzung einher. Dies setzt nicht voraus, dass die chemische Zusammensetzung des späteren Bauteils mit der Legierungszusammensetzung einzelner Pulverpartikel übereinstimmt. Entsprechend ist es möglich, neben vorlegierten Pulvern ebenfalls Pulvermischungen zu verarbeiten, die erst durch den Umschmelzprozess zur finalen Legierung erstarren [1]. Dies eröffnet den Ansatz des in-situ Legierens. Hierbei kann es sich um Pulvermischungen zur Entwicklung neuer Legierungen [33, 34], um die Zugabe einzelner Elemente, bspw. zur Erhöhung der Absorption oder Reduzierung der Oberflächenspannung [1] oder um keramische Nanopartikel, die unter anderem als zusätzliche Keimstellen dienen [35, 36], handeln. Neben der homogenen Mi-

schung des gesamten Pulvers besteht die Möglichkeit, Legierungszusätze in variierenden Anteilen zuzuführen. Entlang der Aufbaurichtung kann somit eine eindimensionale Gradierung der chemischen Legierungszusammensetzung realisiert werden (Abbildung 2.4) [37].

Um eine mehrdimensionale Gradierung über den Einsatz eines sich verändernden Werkstoffes realisieren zu können, bedarf es zumeist **Prozesserweiterungen**. Ansätze, die eine solche Verarbeitung ermöglichen, umfassen vor allem eine Modifizierung des Beschichtungsprozesses, um zwei oder mehrere unterschiedliche Werkstoffe positionieren zu können. Entsprechend der Anzahl verwendeter Werkstoffe definieren Girnth et al. in [38] die Verarbeitung zweier Werkstoffe als Hybridmaterial- und die von mehr als zwei Werkstoffen als Multimaterialverarbeitung. Der grundlegende PBF-LB/M Prozess, mit der Verarbeitung eines Werkstoffes, kann demnach als eine Monomaterialverarbeitung angesehen werden. Die für die Gradierung mittels Hybrid- oder Multimaterialien verfügbaren Technologien können nach Schneck et al. [39] in drei Kategorien eingeteilt werden: der **vollflächige**, der **düsenbasierte** und der **schablonenartige Auftrag** der jeweiligen Pulverwerkstoffe (Abbildung 2.5).

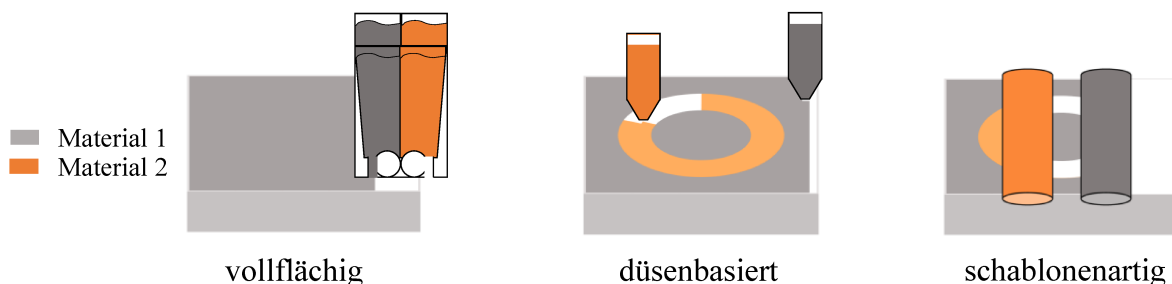


Abbildung 2.5: Prozessweiternde Beschichtungstechnologien für die Hybrid- und Multimaterialverarbeitung zur funktionalen Gradierung nach [39]

Der **vollflächige Pulverauftrag** ermöglicht Gradierungen mit ein- bzw. zweidimensionalen Werkstoffübergängen entlang der Aufbaurichtung. Hierfür werden zum Beispiel konventionelle Systeme modifiziert, sodass die Beschichtervorrichtung zwei Kammern enthält, die jeweils mit einem Werkstoff befüllt und entsprechend der zugeordneten Beschichtungsrichtung aufgetragen werden können [40-43]. Weiterhin bestehen Laborsysteme mit zwei Beschichtungsvorrichtungen [44], oder Ansätze des gänzlichen Werkstoffwechsels nach dem Aufbau des ersten Abschnitts [8, 45], die vergleichbare Materialübergänge zwischen den Schichten realisieren. Hierbei können allerdings Unterschiede in den thermophysikalischen Eigenschaften von metallurgisch inkompatiblen Werkstoffen zu Materialdefekten (z.B. Risse, Porosität, Delaminationen) in den diskreten Grenzflächen führen [40, 41]. Um diese zu reduzieren oder gänz-

lich zu verhindern, umfassen weitere Ansätze die Möglichkeit einen kontinuierlichen Materialübergang entlang der Aufbaurichtung zu erzeugen. Demir et al. [4] realisieren dies über zwei Pulvervorräte, die simultan im Prozess angesteuert werden. Hierdurch können variabel sowohl Mischungsverhältnisse bestimmt, als auch Monomaterialverarbeitungen realisiert und in der Beschichtervorrichtung gefördert werden. Ein vergleichbarer Ansatz ist Forschungsschwerpunkt in den Arbeiten von Nadimpalli et al. [46, 47]. Zwei Pulverförderer beinhalten die jeweiligen Werkstoffe und tragen entsprechend des gewünschten Mischungsverhältnisses zu der für die einzelne Schicht benötigten Gesamtmenge bei. Der letztliche Pulverauftrag wird hierin über eine Kombination aus unidirektionaler, düsenbasierter Aufbringung des Pulvers und anschließend vollflächiger Verteilung der Pulvermenge durch einen Rakel vollzogen.

Eine entsprechend vollflächige Verteilung des Pulvers wird in den Ansätzen zur dreidimensionalen Gradierung zumeist vermieden. Die **düsenbasierenden Pulveraufträge** ermöglichen eine positionsgenaue Applizierung der Pulvermenge, um innerhalb einer Schicht verschiedene Werkstoffe verarbeiten zu können. Hierbei wird das Fließen des Pulvers über Vibration angeregt und über einen Kraftstoß durch ein Piezoelement ausgestoßen [3]. Ott et al. kombinieren die Verwendung von Düsen mit einer konventionellen Beschichtungsanordnung [6]. Zuerst positioniert das Düsensystem die Pulvermengen an den programmierten Punkten in der xy-Ebene. Anschließend folgt die Belichtung der Bereiche mit dem Laser, bevor die Beschichtervorrichtung die noch freien Bereiche mit dem zusätzlichen Pulverwerkstoff belegt. Die Genauigkeit der Düsenaufbringung resultiert aus dem minimalen Durchmesser der abgelegten Pulvermenge und wird mit 1,75 mm, bei einer aufgeschütteten Höhe von 0,1 mm, angegeben [48]. Ansätze, die die Prozessschritte in einer veränderten Reihenfolge durchlaufen, ergänzen das Gesamtsystem um eine Saugvorrichtung [49, 50]. Es erfolgt zuerst die Beschichtung über die Rakel, bevor das überschüssige Pulver nach der Belichtung abgesaugt wird. Anschließend werden die weiteren Pulverwerkstoffe über die Düsen an den programmierten Positionen abgelegt. Hierdurch ist ebenfalls eine maximale Schichtdicke von 0,1 mm, jedoch ein minimaler Durchmesser von 0,15 mm erreichbar [50].

Die Entfernung bereits aufgetragenen Pulvers wird ebenfalls in **schablonenartigen Auftragsansätzen** genutzt, wodurch Gradierungen in bis zu drei Dimensionen möglich gemacht werden. Sowohl in [51] als auch in [52] wird der PBF-LB/M Prozess um eine Vorrichtung zur Entfernung des überschüssigen Pulvers erweitert. Nach der Belichtung des ersten Werkstoffs wird demnach die bereinigte Oberfläche mit einem zweiten Werkstoff beschichtet und damit ein multimaterieller Schichtaufbau initiiert. Eine gänzlich andere Vorgehensweise wird von van der Eijk et al. in [53] beschrieben, worin Schichtinformationen über elektrische Anziehung des

Werkstoffes auf die Bauplatte übertragen werden. Förster et al. konnten in [54] bestätigen, dass die Übertragbarkeit der elektrofotografischen Pulverapplikation auf den PBF-LB/M Prozess möglich ist. Ein weiterer schablonenartiger Ansatz wird bereits seit 2019 kommerziell von dem Unternehmen Aerosint SA vertrieben [7]. Hierbei handelt es sich um eine neuartige Beschichtungsvorrichtung, die rotierende Trommeln gefüllt mit dem jeweiligen Pulverwerkstoff umfasst. Die für eine Hybrid- bzw. Multimaterialverarbeitung somit mindestens notwendigen zwei Trommeln bringen die jeweiligen Pulver Schicht für Schicht über einzelne Voxel in dem vorprogrammierten Schichtmuster auf. Dieser Ansatz bedarf somit keiner Entfernung von Pulvermengen oder zusätzlich prozesserweiternde Verfahrensschritte.

Die vorgestellten Ansätze zur lokalen Gradierung metallischer Werkstoffe in der additiven Fertigung werden in Abbildung 2.6 dargestellt.

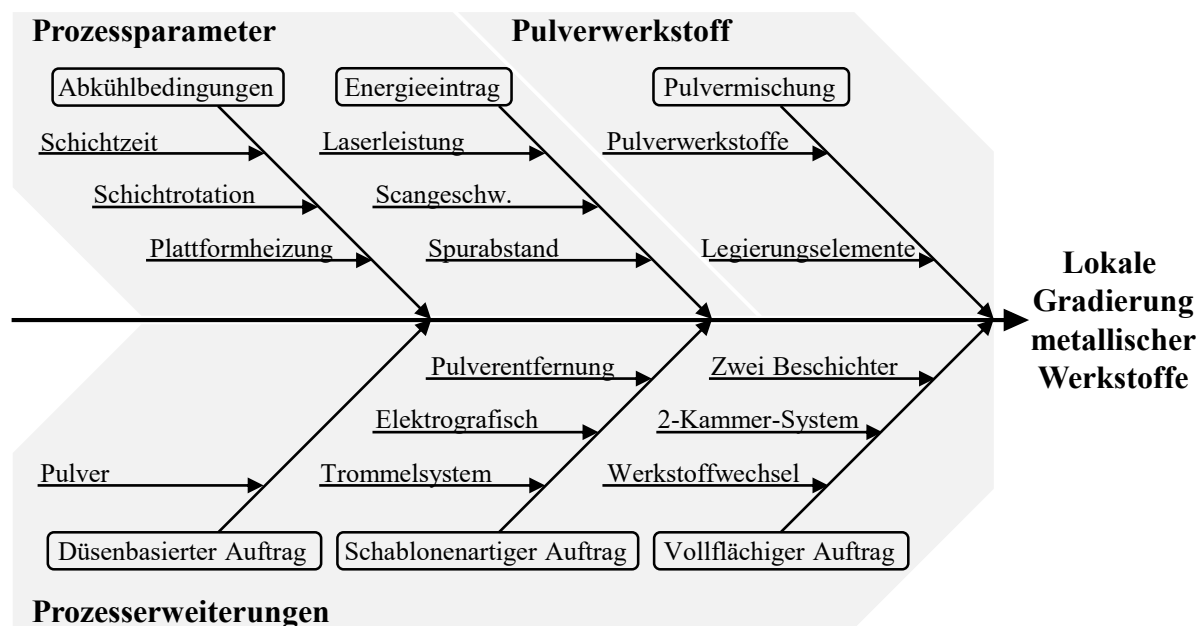


Abbildung 2.6: Übersicht der beschriebenen Ansätze zur in-situ Gradierung metallischer Werkstoffe angelehnt an die Darstellungsform eines Ishikawa-Diagramms

Ein abschließend wichtiger Punkt in der Hybrid- und Multimaterialverarbeitung ist die Kontamination verwendeter Pulverwerkstoffe untereinander [7, 39]. Beispielhaft kann für die Ansätze unter Verwendung einer Absaugung bzw. einer Pulverentfernung ein kontaminierter Pulveranteil zwischen 14 und 40 Gew.-% angeführt werden [39]. Die beiden üblichen Methoden für die Trennung kontaminierter Pulver sind das Sieben und die magnetische Separierung, die allerdings unterschiedliche Partikelgrößen oder ferromagnetische Eigenschaften voraussetzen

[7, 39]. Trotzdem kann mit dem Sieben anschließend ein Trenngrad von über 97 Gew.-% erreicht werden. Für die Methode der ferromagnetischen Trennung können durch das manuelle Vorgehen eine Reinheit von über 99 Gew.-% im nicht-ferromagnetischen und von unter 80 Gew.-% im ferromagnetischen Werkstoff erzielt werden [39]. Des Weiteren wären ebenfalls dichte- oder formtrennende Verfahren Möglichkeiten, sortenreines Recycling zu gewährleisten [4].

2.2 Werkstofftechnische Grundlagen des Stahls

2.2.1 Eisen-Kohlenstoff-Zweistoffsystem

Als Stähle werden im Allgemeinen Eisen-Kohlenstoff – Legierungszusammensetzungen bis zu einem Kohlenstoffgehalt von etwa 2 Gew.-% bezeichnet [55]. Das metastabile Zustandsdiagramm Eisen-Eisencarbid (Abbildung 2.7) ermöglicht eine Übersicht über die temperaturspezifischen Konzentrationsbereiche, in denen bestimmte Phasen unter gleichgewichtsnahen Bedingungen entstehen.

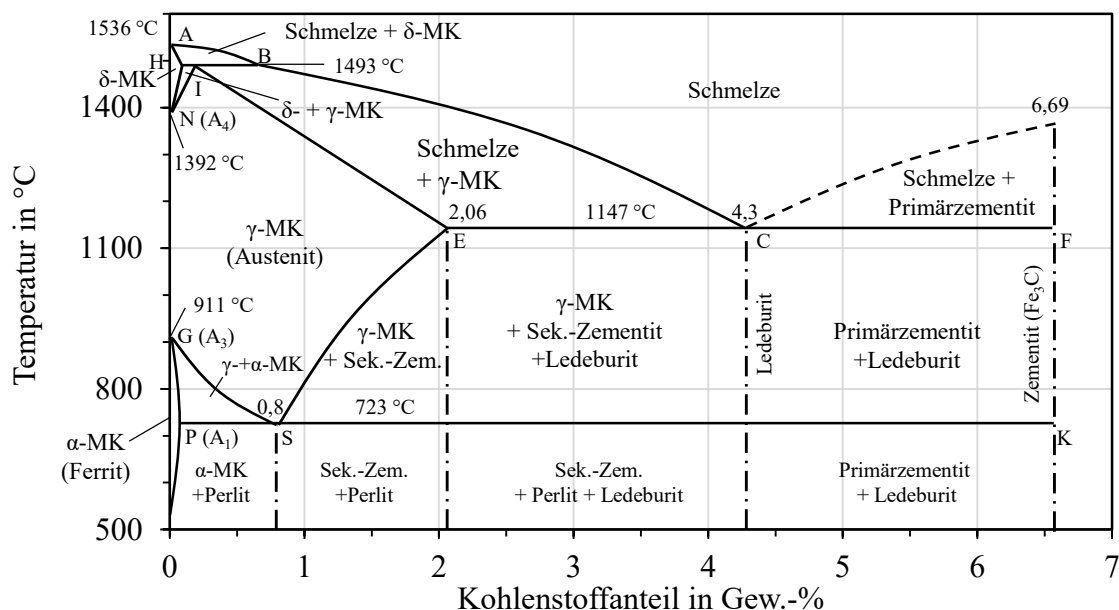


Abbildung 2.7: Fe-Fe₃C – Diagramm nach [56, 57]

Eine grundlegende Einteilung der Stähle, die unter diesen Gegebenheiten vorliegen, kann im Hinblick auf die Gefüge bei Raumtemperatur erfolgen [55]. Die ferritischen Stähle weisen ein vollständig ferritisches Gefüge (α) mit einem Kohlenstoffgehalt von kleiner als 0,02 Gew.-% auf. Mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,80 Gew.-% sind es die eutektoiden Stähle, die ein vollständig perlitisches Gefüge ($\alpha + \text{Fe}_3\text{C}$) aufweisen. Zwischen diesen Stählen ordnen sich die

untereutektoiden Stähle, bestehend aus Ferrit und Perlit, an. Oberhalb eines Kohlenstoffgehalts von 0,80 Gew.-% sind die übereutektoiden Stähle mit einem Gefüge aus Perlit und Zementit (Fe_3C), eingegliedert [55-57].

In Bezug auf die industrielle Anwendung des Stahls kann eine weitere Einteilung hinsichtlich der darin enthaltenen Kohlenstoffkonzentration erfolgen. Stähle mit einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,06 Gew.-% bis ca. 0,30 Gew.-% werden als unlegierte Baustähle bezeichnet [55]. Die Werkzeugstähle weisen einen Kohlenstoffgehalt von etwa 0,50 Gew.-% bis 2,50 Gew.-% auf und der dazwischen liegende Bereich (ca. 0,20 Gew.-% bis ca. 0,60 Gew.-% C) wird von den Vergütungsstählen abgedeckt [55]. Mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt kann durch die Möglichkeit der Stahlhärtung die zu erreichende Festigkeit gesteigert werden, wobei bspw. die Schweißbarkeit abnimmt. Aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten wird eine homogene Verteilung des Kohlenstoffs während des Erstarrungsprozesses erschwert und die Bildung spröden Martensitgefüges in Zonen hohen Kohlenstoffgehalts begünstigt. Aufgrund der heterogenen Ausbildung der Mikrostruktur stellt der Martensit somit einen potentiellen Defekt dar. Diese gleichgewichtsferne Härtungsphase ist zugleich allerdings auch von technischer Relevanz und bildet die Grundlage der martensitischen Stähle. Werden unlegierte Stähle mit der Zufuhr thermischer Energie im Bereich des γ -Mischkristalls (MK) oberhalb der Linie GSE (Abbildung 2.7) austenitisiert, ist der Werkstoffzustand bei gegebener Temperatur und gegebenem Druck durch einen Minimalwert der freien Enthalpie charakterisiert [57]. Mit ausreichend hoher Abkühlgeschwindigkeit wird die diffusionsgesteuerte Ausbildung der Gleichgewichtsphasen unterbrochen, sodass Austenit und Martensit bei der konzentrations- und druckabhängigen Temperatur $T = T_0$ die gleiche freie Enthalpie besitzen und sich somit im Gleichgewicht befinden. Mit einer ausreichenden Keimbildungsenthalpie, die durch eine entsprechend hohe Unterkühlung des Austenits um die Temperaturdifferenz ΔT erreicht wird, beginnt die martensitische Umwandlung.

$$\Delta T = T_0 - M_S \quad 2.3$$

Die beginnende Umwandlung ist durch die Martensitstarttemperatur M_S gekennzeichnet und hängt maßgeblich vom Kohlenstoffgehalt ab. Die hohen Abkühlgeschwindigkeiten verhindern die Diffusion des Kohlenstoffs aus dem kubischflächenzentrierten (kfz) γ -MK, der eine höhere Löslichkeit als der kubischraumzentrierte (krz) α -MK aufweist. Dies hat eine tetragonale Verzerrung des krz-Gitters und eine vom Kohlenstoffgehalt abhängige Volumenvergrößerung zur Folge. Schreitet die Umwandlung in die tetragonalraumzentrierte (trz) Gitterstruktur des Mar-

tensits nicht weiter voran, ist die Martensitfinishtemperatur M_f erreicht. Mit einem Kohlenstoffgehalt von über 0,50 Gew.-% befindet sich diese Temperatur unter Raumtemperatur, was Restaustenit als ergänzenden Gefügebestandteil in Folge der unvollständigen Martensitumwandlung herbeiführt, sollte keine Tiefkühlung erfolgen [55, 57].

2.2.2 Einfluss zusätzlicher Legierungselemente

Das Verhalten des binären Systems Fe-C kann durch die Hinzugabe weiterer Legierungselemente signifikant beeinflusst werden. Hierbei wird im Allgemeinen zwischen Elementen unterschieden, die sich bevorzugt im γ - oder im α -Eisen auflösen. Tabelle 2.1 zeigt eine Auflistung einiger wichtiger Legierungselemente und deren Einfluss auf die Ausdehnung der kfz- γ -Phase.

Tabelle 2.1: Einfluss von ausgewählten Legierungselementen auf die Ausdehnung des Gebietes der kfz- γ -Phase des Eisens nach [55]

Erweiterung des γ -Gebiets	Kristallstruktur des Legierungselementes	Reduzierung des γ -Gebiets	Kristallstruktur des Legierungselementes
Cu	kfz	Ti	krz
Ni	kfz	V	krz
Mn	kfz	Cr	krz
C	interstitiell gelöst	Mo	krz
N	interstitiell gelöst	Nb	krz
		W	krz
		Al	kfz
		Si	kd

Durch Zusatz der meisten Legierungselemente wird M_S abgesenkt. Hierbei wirken zwei unterschiedliche Mechanismen in Abhängigkeit des Austenitgebiets erweiternden oder reduzierenden Einflusses der Elemente im Gefüge. Die Gruppe der austenitstabilisierenden Legierungselemente kann M_S in Folge einer Ausdehnung der γ -Phase auf unter 20 °C senken. Hierdurch ist das austenitische Gefüge bei Raumtemperatur stabil und ermöglicht die Herstellung einer weiteren wichtigen Stahlsorte, die der austenitischen Stähle [55]. Der zweite Mechanismus umfasst die Gruppe der Elemente, die das Austenitgebiet generell reduzieren. Chrom Cr, Molybdän Mo, Vanadium V oder Niob Nb zählen allerdings ebenso zu den karbidbildenden Elementen. Mit einem für die spezifische Legierungszusammensetzung ausreichenden Kohlenstoffgehalt führen sie zur Bildung von Sonderkarbiden. Werden diese im Prozess der Austenitisierung aufgelöst, reichert sich der Austenit mit Kohlenstoff und dem karbidbildenden Element an. Die zumeist größeren Atomradien der Elemente schränken die Diffusion des Kohlenstoffs während des nachfolgenden Abkühlvorgangs ein, wodurch der Austenit bis zu niedrigeren Temperaturen mit Kohlenstoff gesättigt bleibt. Die notwendige Aktivierungsenergie und damit

einhergehend die Martensitstarttemperatur sinken. Voraussetzung für diesen Vorgang sind ausreichend hohe Abkühlgeschwindigkeiten, die eine erneute Ausscheidung der Sonderkarbide verhindern. In Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung und der angewendeten Wärmebehandlung kann das austenitische Gefüge somit bei Raumtemperatur vollständig stabil ($M_S < RT$) bleiben oder vollständig in ein martensitisches Gefüge ($M_f \approx RT$) umwandeln. Mit $M_S > RT$ und $M_f < RT$ kann ein Duplexgefüge bestehend aus Martensit und Restaustenit herbeigeführt werden [58-61].

Der Einfluss, den die einzelnen Legierungsbestandteile auf die Entstehung eines gleichgewichtsfernen Gefüges haben, können bspw. mit Hilfe des Schaeffler-Diagramms eingeordnet werden (Abbildung 2.8). Dieses Diagramm wurde ursprünglich für Schweißgut entwickelt und umfasst somit die Bedingungen einer raschen Abkühlung ausgehend von hohen Temperaturen [62].

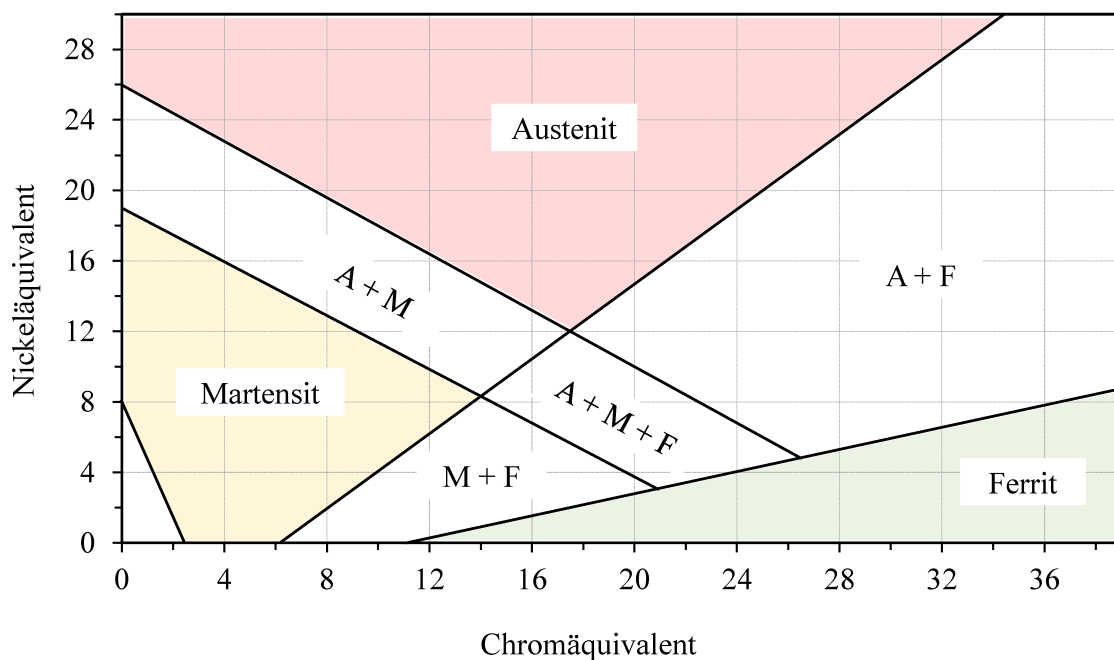


Abbildung 2.8: Schaeffler-Diagramm nach [63]

Die ferrit- und austenitstabilisierenden Legierungselemente sind mit empirischen Gewichtungsfaktoren versehen und werden anschließend zu einem Ni- bzw. Cr-Äquivalent (Gleichung 2.4 und 2.5) zusammengefasst.

$$\text{Ni} - \text{Äquivalent} = \text{Gew.} - \% \text{ Ni} + 30 \cdot \text{Gew.} - \% (\text{C} + \text{N}) + 0,5 \cdot \text{Gew.} - \% \text{ Mn} \quad 2.4$$

$$\text{Cr} - \text{Äquivalent} = \text{Gew.} - \% \text{ Cr} + 1,4 \cdot \text{Gew.} - \% \text{ Mo} + 1,5 \cdot \text{Gew.} - \% \text{ Si} \quad 2.5$$

Die Berechnung ermöglicht eine Vorhersage der Gefügezusammensetzung nach rascher Abkühlung, die potentiell zu unterschiedlichen Anteilen aus Martensit, Austenit oder Ferrit bestehen kann.

2.2.3 Tertiäres Legierungssystem Fe-Cr-C

Das Legierungselement Chrom ist eines der Elemente, die zum einen das γ -Gebiet abschnüren und zum anderen durch eine starke Neigung zur Karbidbildung die Martensitstarttemperatur absenken. Der wechselseitige Einfluss der beiden Elemente Chrom und Kohlenstoff auf das Gefüge macht sich vor allem im Hinblick auf die Ausdehnung des abgeschnürten γ -Gebiets bemerkbar. Die Grenze des Bereichs der homogenen γ -Phase liegt im Gleichgewichtszustand des kohlenstoffarmen bzw. -freien Fe-Cr-Systems bei etwa 12 Gew.-% Cr (Abbildung 2.9a). Anteile darüber hinaus führen zu einer Überschreitung des austenitischen Bereichs und damit zu einer vollständig ferritischen Erstarrung des Gefüges. Hierbei kann es unterhalb von 500 °C zu einer Ausscheidung von chromhaltigem Ferrit (α') kommen, der wie die Sigma-Phase (σ) zu einer Versprödung des Gefüges führen kann [64]. Unabhängig von diesen Phasen, kann durch eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts die homogene γ -Phase bis zu einem Chromgehalt von 19 Gew.-% aufrechterhalten werden, was den großen Einfluss des Kohlenstoffs nochmals verdeutlicht (Abbildung 2.9b).

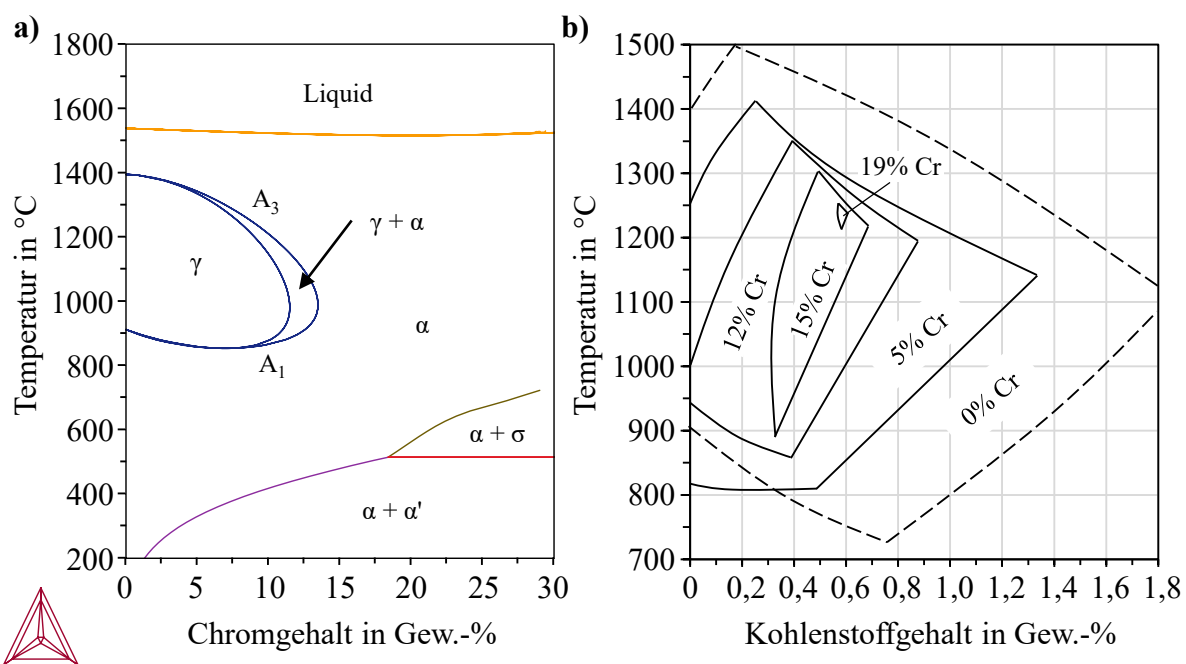


Abbildung 2.9: a) Berechnungen des binären Fe-Cr Phasendiagramms mit der Software Thermo-Calc und b) Existenzbereich der γ -Phase in Chromstählen bei hohen Temperaturen in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt nach [58]

Der vergleichsweise kleine Bereich, der mit einem Kohlenstoffgehalt von ca. 0,6 Gew.-% erreicht werden kann, wird umgeben von heterogenen Erscheinungsformen des Gefüges. Auf die bildliche Darstellung wurde in Abbildung 2.9b aus Gründen der Übersichtlichkeit allerdings verzichtet [58].

Zu niedrigeren Kohlenstoffgehalten hin überwiegt die das γ -Gebiet abschnürende Wirkung des Chroms und zu höheren Gehalten die Abbindung des Chroms zu nicht mehr auflösbaren Karbiden. Mit einem ausreichend hohen Kohlenstoffgehalt kann es neben der rein ferritischen Ausbildung des Gefüges zu einer Ergänzung des Ferrits durch Austenit kommen, der sich in Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit vollständig oder teilweise zu Perlit, Zwischenstufengefüge (Bainit) oder Martensit umwandelt (halferritische Stähle) [58]. Höhere Kohlenstoffgehalte ergänzen dieses Gefüge zusätzlich mit der Bildung von Sonderkarbiden. Das Eisenkarbid besitzt eine hohe Löslichkeit für Chrom, wodurch es zu einer Substitution der Fe-Atome durch Cr-Atome und umgekehrt kommen kann. Hierbei handelt es sich zumeist um die Erscheinungsformen $(\text{Fe, Cr})_3\text{C}$, $(\text{Cr, Fe})_7\text{C}_3$ und $(\text{Cr, Fe})_{23}\text{C}_6$, im Folgenden mit M_3C , M_7C_3 und M_{23}C_6 bezeichnet, die in Abhängigkeit der wechselnden Anteile von Kohlenstoff und Chrom nacheinander und nebeneinander vorkommen können [62].

2.2.4 Stähle im PBF-LB/M

Nach Haghdadi et. al [65] sind die Stähle für ein Drittel der Publikationen im Bereich der metallischen additiven Fertigung verantwortlich. Ein Großteil der Forschungsarbeit führt dabei auf die austenitischen Edelstähle, martensitisch ausscheidungshärtbaren und Maraging Stähle, sowie Werkzeugstähle zurück. Ein geringerer Anteil beläuft sich auf Duplexstähle, TRIP/TWIP Stähle und ferritische oder auch martensitische Edelstähle [11, 15, 65-67].

Mit einer außergewöhnlichen Kombination aus Festigkeit und Duktilität sind die austenitischen Edelstähle die am weitesten verbreitete Klasse der Stähle in der additiven Fertigung [65]. Unter anderem aufgrund einer sehr guten Schweißbarkeit und hohen Korrosionsbeständigkeit ist der austenitische Edelstahl 316L (1.4404, X2CrNiMo17-12-2) sowohl in der Forschung, als auch in der industriellen Anwendung eine der am häufigsten vertretenen Legierungen für das PBF-LB/M [65, 66, 68]. Im Vergleich zu konventionellen Fertigungstechnologien führen die einzigartigen Prozesseigenschaften des additiven Prozesses oftmals zu signifikant höheren Festigkeiten. Im Zustand nach dem 3D-Druck ohne weitere Nachbearbeitung, dem sogenannten as-built Zustand, kann gleichzeitig die hohe Duktilität des Werkstoffs erhalten werden [69, 70]. Diese

Eigenschaftskombination wird vor allem auf die spezielle Mikrostruktur des austenitischen Gefüges zurückgeführt. Aufgrund des selektiven Energieeintrages, der sich rasch bewegenden Laserquelle, werden hohe Abkühlraten mit großen thermischen Gradienten erzeugt. Die daraus resultierende sehr feine Kornstruktur unterliegt dabei einer Anisotropie entlang der Aufbau- richtung der entstehenden Geometrie. Die säulenförmigen Körner bewegen sich je nach Parameterkombination im Bereich zwischen 10 und 500 μm Länge, wobei jedes Korn eine feine subgranulare Zellstruktur aufweist [69]. Diese zellulären Strukturen werden als Grund für die im Vergleich zu den konventionellen Fertigungstechnologien resultierenden verbesserten mechanischen Eigenschaften angeführt. Die Zellgrenzen weisen neben einer Segregation der Legierungselemente Chrom und Molybdän zusätzlich eine höhere Versetzungsdichte auf. Dadurch tritt ein „Pinning“-Effekt auf, der die Bewegung der Versetzungen einschränkt und erhöhte Festigkeiten bei gleichbleibender Duktilität herbeiführt [65, 69-71].

Hinter den austenitischen Edelstählen sind die am weitesten verbreiteten und charakterisierten Stahlklassen im PBF-LB/M die martensitisch ausscheidungshärtbaren Edelstähle [68]. In Anwendungsbereichen, in denen neben einer hohen Korrosionsbeständigkeit eine gesteigerte Festigkeit und Härte notwendig sind, kommt vor allem die umfassend erforschte Legierung 17-4 PH (1.4548, X5CrNiCuNb17-4-4) zum Einsatz [65-67]. Die martensitisch ausscheidungshärtbaren Edelstähle weisen einen niedrigen Kohlenstoffgehalt auf, um die Bildung etwaiger Karbide zu unterdrücken. In konventionellen Herstellungsprozessen wie dem Guss, gründen die mechanischen Eigenschaften aus einer fast vollständig martensitischen Mikrostruktur, die durch feinverteilte Ausscheidungen kupferhaltiger Phasen ergänzt wird [72]. Dieses Erscheinungsbild des Gefüges wird ausschließlich durch Wärmebehandlungen erzeugt, die im Anschluss des PBF-LB/M durchgeführt werden. Sie setzen sich zumeist aus einem Lösungsglühen bei 1040 °C, einem Abschrecken auf Raumtemperatur (Zustand A) und einem anschließenden thermischen Altern bei 482 °C (H900 Zustand) zusammen [65]. Entgegen des austenitischen Edelstahls, dessen mechanischen Eigenschaften vor allem durch den PBF-LB/M Prozess beeinflusst werden können [73], sind die Eigenschaften im as-built Zustand eines 17-4 PH nach Haghdam et. al [65] bislang nicht mit den erreichbaren Kennwerten im H900-Zustand einer traditionellen Herstellung vergleichbar. Grund dafür sind die hohen Abkühlgeschwindigkeiten des PBF-LB/M Prozesses und die damit einhergehende Veränderung des üblicherweise aus Martensit und intermetallischen Phasen bestehenden Gefüges.

Im Bereich der Werkzeugstähle ist in Bezug auf das PBF-LB/M vor allem die in der Literatur vermehrt untersuchte Legierung H13 (1.2344, X40CrMoV 5-1) aufzuführen. Der üblicherweise mit einer Plattformheizung von mindestens 100 °C verarbeitete Werkstoff, weist im as-built

Zustand Anteile von Restaustenit in den interdendritischen Bereichen auf [65, 67]. Als möglichen Grund beschreiben Holzweissig et al. [74] das schichtweise Voranschreiten des additiven Fertigungsprozesses, das einer Quenching-and-Partitioning-Wärmebehandlung ähnelt. Dabei führt rasche Abkühlung der verflüssigten Schicht zu der Ausbildung einer martensitischen Struktur. Im weiteren Prozessverlauf werden die nachfolgenden Schichten belichtet und somit weiterhin ein zyklischer Wärmeeintrag erzeugt. Hierbei kann es zu einer erneuten Austenitisierung und Abschreckung der beschriebenen Schicht unter die Martensitstarttemperatur kommen. Der kontinuierliche Wärmeeintrag allerdings verhindert das Unterschreiten der Martensitfinishtemperatur, wobei sich Restaustenit ausbildet. Dieser wird durch die Diffusion des Kohlenstoffs aus dem übersättigten Martensit heraus stabilisiert. Eine weitere Vermutung umfasst mögliche Mikroverzerrungen während des Erstarrungsprozesses, wobei sich Legierungselemente an den Zellgrenzen anreichern und zur Stabilisierung des Austenits beitragen [75]. Der hohe Kohlenstoffgehalt führt des Weiteren bereits im as-built Zustand zu der Bildung fein verteilter, nanoskaliger Karbide, die das finale Gefüge ergänzen [65]. Allgemein ist allerdings auch für den H13 festzuhalten, dass die mechanischen Eigenschaften im as-built Zustand unter denen konventioneller Herstellungszustände anzusiedeln sind [66].

In der voranschreitenden Entwicklung der additiven Fertigungstechnologien sind bereits zahlreiche Stähle mittels PBF-LB/M verarbeitet worden. Im Rahmen der Beschreibung einiger der wichtigsten Werkstoffe in diesem Bereich wird deutlich, dass die komplexen thermischen Bedingungen, wie zum Beispiel der hohe Temperaturgradient, die hohen Abkühlraten oder auch die sich wiederholenden Temperaturzyklen zu Herausforderungen führen können. Auch wenn zum Teil gleichwertige Festigkeiten und Härten im as-built Zustand erzielt werden können, erreichen vor allem die Bruchdehnung und die Dauerfestigkeit bisweilen nicht das Niveau der Proben aus vergleichbaren Zuständen konventioneller Herstellungsprozesse. Hierfür verantwortlich sind sowohl Prozessdefekte wie Poren oder Risse, als auch lokale Eigenspannungen. Zusätzlich beeinflusst die Kombination der angewendeten Prozessparameter signifikant die Schmelzbadgeometrie und Abkühlbedingungen, wodurch ein direkter Einfluss auf die entstehende Mikrostruktur genommen wird. Aus diesem Grund kann es bereits in Stählen identischer chemischer Zusammensetzung zu unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften kommen [65, 66, 68].

2.3 Suspensionen als disperse Stoffsysteme

Disperse Stoffsysteme bestehen im Allgemeinen aus einer dispersen Phase und einem umgebenden Medium, der kontinuierlichen Phase. Die entweder in einem Zwei- oder Dreistoffsystem angeordneten Phasen können jeweils sowohl fest, als auch flüssig oder gasförmig sein. Ein Beispiel für ein disperses Stoffsystem sind Suspensionen, die sich aus vielen festen Einzelpartikeln einer Größenordnung zwischen 10^{-8} und 10^{-4} m und einem umgebenden flüssigen Medium zusammensetzen [76]. Die auch als grobdisperse Dispersion zu bezeichnenden Stoffsysteme dienen als Grundlage zahlreicher wichtiger Produkte und werden beispielsweise als Farbstoffe oder zur Erzeugung leitfähiger Muster auf Substraten für elektronische Anwendungen eingesetzt [77-79]. Nahezu unabhängig vom Einsatzbereich wird zumeist eine stabile Suspension mit homogen dispergierten Partikeln vorausgesetzt. Neben der entsprechenden Partikelgröße, der Partikelform und der Konzentration der dispersen Phase, sind es vor allem auch die im Medium auf die Partikel wirkenden Kräfte, die die Eigenschaften der Suspension maßgeblich beeinflussen [80].

2.3.1 Partikelspezifische Kräfte in flüssiger Umgebung

Das Stabilitätsverhalten von Suspensionen wird durch das Zusammenspiel verschiedener Kräfte, die auf die disperse Phase wirken, bestimmt. Unter Betrachtung eines kugelförmigen Partikels des Durchmessers d in einem flüssigen Medium führt die Schwerkraft aufgrund des vorherrschenden Dichteunterschiedes tendenziell zur Sedimentation. Gleichzeitig unterliegt das Partikel allerdings einer zufälligen thermischen Bewegung, der Brown'schen Bewegung, die die gravitative Sedimentation teilweise ausgleicht und zur Dispersion des Partikels beitragen kann [81]. Begründet ist diese Bewegung durch das Zusammenstoßen der Moleküle des Lösungsmittels mit dem dispersen Kolloid, wodurch eine Diffusion von Stellen höherer Konzentration zu niedrigeren Konzentrationen, also entgegen der Sinkrichtung, angeregt wird [76, 82]. Da die Diffusion in Flüssigkeiten als vergleichsweise gering gilt, ist sie außer im molekularen Maßstab (z.B. in Lösungen) vor allem im Bereich nanopartikulärer Suspensionen ($d \ll 1 \mu\text{m}$) von Wichtigkeit [76]. Sharma et al. bestimmen eine maximale Partikelgröße von ca. $1 \mu\text{m}$, bei einem Dichteunterschied von 1 g/cm^3 des Partikels zum umgebenden Fluid, bis zu dem eine Diffusion in Folge der Brown'schen Bewegung zu beobachten sei [83]. Mit einer signifikant erhöhten Differenz, durch Partikel einer höheren Dichte von $19,3 \text{ g/cm}^3$, sinkt der maximale Partikeldurchmesser auf 500 nm [83]. Mit der steigenden Partikeldichte und -größe wirken zunehmend Widerstands- und Massenkräfte dominant, die den Effekt der Brown'schen Bewegung auf die Diffusion der Partikel reduzieren [76]. Der Umfang, der in einem ruhenden

Fluid wirkenden Kräfte kann über das Gesetz von Stokes (Gleichung 2.6) beschrieben und über die Sinkgeschwindigkeit ω_S als zusammenfassenden Kennwert charakterisiert werden.

$$\omega_S = \frac{(\rho_p - \rho_f) \cdot g \cdot d^2}{18\eta} \quad (\text{für } Re < 1) \quad 2.6$$

Unter der Annahme eines sphärischen und glatten Partikels mit einer laminaren Umströmung, umfasst die Gleichung die Dichte des Partikels ρ_p , die Dichte ρ_f und die Viskosität η des Fluides, sowie die Erdbeschleunigung g . Basierend auf diesem Gesetz können stabile Suspensionen über einen sinkenden Partikeldurchmesser, eine zunehmende Viskosität des umgebenden Mediums und einer geringen Differenz der Dichten beider Komponenten realisiert werden [84]. Hierbei werden allerdings nicht die zwischen den Partikeln wirkenden interpartikulären Kräfte beachtet, die vor allem die Partikelgröße in Form von bspw. Agglomeratbildung beeinflussen.

2.3.2 Interpartikuläre Kräfte in flüssiger Umgebung

Für Partikel in einer flüssigen Umgebung entfallen die kapillaren Haftkräfte und es wirken vor allem die weiterhin bestehenden Mechanismen van-der-Waals und Elektrostatik [76]. Der Zusammenhang dieser beiden interpartikulären Kräfte wird über die DLVO-Theorie, die die Stabilität von Dispersionskolloiden umfasst, beschrieben. Sie geht von einem Gleichgewicht zwischen abstoßenden und anziehenden potenziellen Wechselwirkungsenergien der dispergierten Teilchen aus [80]. Die abstoßenden Wechselwirkungen resultieren hierbei aus den elektrochemischen Doppelschichten, die die einzelnen Partikel umgeben, oder aus der Wechselwirkung der Partikel mit dem Lösungsmittel. Je nach Art und Stärke der Ladung der vorhandenen Feststoffpartikel ist eine Schicht entgegengesetzt geladener Ionen fest in der sogenannten Sternschicht adsorbiert. Um sie herum befindet sich der diffuse Teil der elektrochemischen Doppelschicht, der die räumliche Ladungsstruktur rund um das Teilchen komplettiert. Unter Gültigkeit des Prinzips der Elektroneutralität wird somit eine symmetrische Ladungswolke um das jeweilige Partikel aufgebaut. Die spezifischen Überschussladungen bewirken die abstoßenden Eigenschaften der Teilchen zueinander, die mit einer Überlappung der diffusen Bereiche der elektrischen Doppelschichten ein Maximum annehmen und mit zunehmendem Abstand wieder geringer werden [82]. Wird die elektrochemische Doppelschicht bspw. durch äußere Einflüsse des Lösungsmittels komprimiert, können sich die Partikel gegenseitig nähern. Ab einem ausreichend geringen Abstand wirken zunehmend die Anziehungskräfte und bewirken die Agglomeration der Teilchen. Begründet werden die anziehenden Wechselwirkungen durch die van-der-Waals Kräfte, die ausschließlich bei geringen Partikelabständen zum Tragen kommen [76,

80]. Die Anziehung ist dabei umso stärker, je größer eine von der Stoffpaarung Feststoff (s) und Flüssigkeit (f) abhängige Hamaker/van-der-Waals-Konstante A_{sfs} ist, die wiederum von den entsprechenden Konstanten der einzelnen Stoffe (A_{ss} bzw. A_{ff}) abhängig ist. Je größer der Unterschied dieser beiden Konstanten ist, desto größer werden die wirkenden Anziehungskräfte [76]. Die Wechselwirkungskräfte setzen sich aus der Summe der Abstoßungs- und der Anziehungskraft zusammen. Grafisch lässt sich dieser Zusammenhang über die entsprechenden Potentialenergien, die als Funktion des Partikelabstandes zu erfassen sind, darstellen (Abbildung 2.10a). Die Summe der beiden Potentiale ergibt somit die Gesamtenergie der Wechselwirkung und ist in Abbildung 2.10a als Verlauf mit einer Potentialschwelle verdeutlicht. In Abhängigkeit des Partikelabstandes bestimmen Lage und Höhe des Maximums dieser Schwelle die Stabilität einer Dispersion [76, 82]. Überwiegt die Anziehung, wie in diesem Fall für das primäre Minimum bei geringen Partikelabständen, kommt es zu einer Koagulation der Partikel. Mit zunehmendem Abstand überwiegen die abstoßenden Kräfte, die in der Folge zum Maximum der Potentialenergie führen und eine stabile Suspension beschreiben. Mit weiter zunehmendem Partikelabstand sinkt die Interaktion zwischen den einzelnen Partikeln, wodurch die Potentialenergie gegen null läuft. In diesem Bereich kann es allerdings mit einem größeren Partikeldurchmesser ($\gg 1 \mu\text{m}$) und einem sehr hohen Verhältnis zwischen Partikelgröße und Dicke der elektrochemischen Doppelschicht zu der Ausbildung eines sekundären Minimums führen. Entgegen der Koagulation im primären Minimum wird die Agglomeration im Sekundären als Flokkulation bezeichnet. Da die Tiefe des sekundären Minimums vergleichsweise niedrig ist, ist die Flokkulation ebenso leicht reversibel [80].

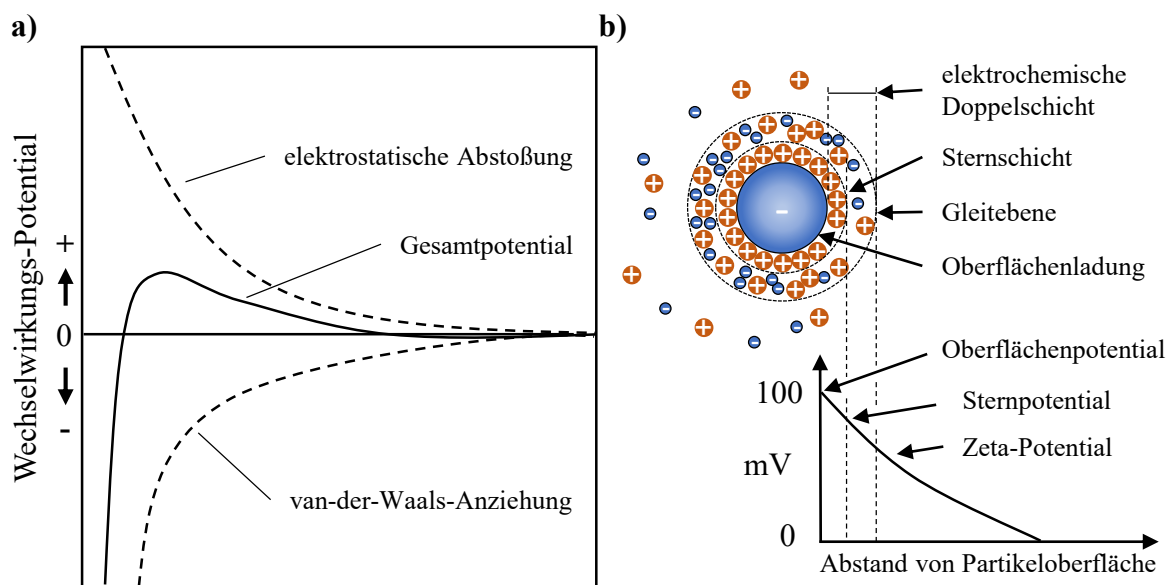


Abbildung 2.10: Schematische Darstellung a) des Potentialverlaufs der Partikel/Partikel-Wechselwirkungen in einer Flüssigkeit nach [76] und b) der elektrochemischen Doppelschicht, sowie des Potentialverlaufs nach [85]

In Abbildung 2.10b werden die aus der elektrochemischen Doppelschicht zu entnehmenden Potentiale verdeutlicht. Schematisch ist ein negativ geladener Partikel abgebildet, der von einer positiven und fest gebundenen Sternschicht umgeben ist. Der Abschluss wird durch einen diffusen Teil gebildet, an dessen Ende das Zeta-Potential abgelesen werden kann. Dies beschreibt und quantifiziert den Potentialunterschied zwischen der elektrochemischen Doppelschicht und dem umgebenden Medium [85].

2.3.3 Stabilisierung der dispersen Phase

Die disperse Phase eines Stoffsystems erfährt aufgrund der in Abschnitt 2.3.1 erläuterten, partikelspezifischen Kräfte eine Bewegung innerhalb des flüssigen Mediums. Mit zunehmender Massenkonzentration wächst dabei die Wahrscheinlichkeit von Kollisionen zwischen den Partikeln. Wie in Abbildung 2.10a dargestellt, kann in Abhängigkeit der elektrochemischen Doppelschicht die abstoßende Kraft über weite Strecken der Partikelabstände dominieren und solche Kollisionen vermeiden. Doch sowohl durch die Brown'sche Bewegung, als auch durch die Sedimentation wird kinetische Energie freigesetzt. Diese ermöglicht eine Überwindung des Potentialmaximums womit Partikelkollision einhergehen und die wirkenden van-der-Waals-Anziehungskräfte Agglomerationen hervorrufen [83, 86]. Da die einsetzende Agglomeration sowohl den Durchmesser als auch die Masse des einzelnen Kolloids erhöht, nimmt die Sinkgeschwindigkeit zu. Die abnehmende Stabilität der Suspension wird somit vor allem durch die erhöhte Sedimentation erkennbar. Wie durch das Gesetz von Stokes (Gleichung 2.6) beschrieben, kann über die Anpassung der Viskosität dem Effekt entgegengewirkt werden. Da durch dieses Vorgehen allerdings nicht die Problematik der Agglomeration behoben wird, kann in der Folge nicht von einer homogen dispergierten und stabilen Suspension ausgegangen werden [79]. Ansätze, die die disperse Phase stabilisieren, umfassen unter anderen die elektrostatische, die sterische und die elektrosterische Stabilisierung.

Die **elektrostatische Stabilisierung** zielt auf eine Erhöhung der in Abschnitt 2.3.2 beschriebenen Abstoßungskräfte und somit einer Maximierung bzw. Minimierung des Zeta-Potentials ab (Abbildung 2.11a). Dieser Kennwert ist maßgeblich abhängig vom pH-Wert der Suspension und kann in weiten Bereichen über diese Stellgröße beeinflusst werden. Am sogenannten isoelektrischen Punkt ist das Zeta-Potential gleich null, wodurch maximale Anziehungskräfte wirken [85]. In Hinblick auf eine stabile Suspension gilt es den pH-Wert somit möglichst weit entfernt vom isoelektrischen Punkt einzustellen. Nach Bhattacharjee wird ein Zeta-Potential zwischen $\pm 0-10$ mV als höchst instabil, zwischen $\pm 10-20$ mV als relativ stabil, zwischen

$\pm 20\text{-}30\text{ mV}$ als moderat stabil und ein Wert größer bzw. kleiner als $\pm 30\text{ mV}$ als höchst stabil deklariert [85, 87]. Die elektrostatische Stabilisierung ist vor allem für verdünnte Suspensionen geeignet, da eine Erhöhung der Konzentration die Abstände zwischen den Partikeln reduziert und somit Abstoßungen erschwert. Sind Agglomerate durch das Überwiegen der Anziehungskräfte bereits gebildet, sind sie durch diese kinetische Stabilisierungsmethode nicht mehr zu dispergieren. Weitere Einschränkungen umfassen die notwendige Verwendung polarer Medien, in denen elektrostatische Kräfte vorhanden sind, sowie der Vermeidung mehrerer disperser Phasen aufgrund unterschiedlicher elektrischer Potentiale und Oberflächenladungsdichten [81].

Die **sterische Stabilisierung** basiert auf der Adsorption amphipathischer Makromoleküle an der Oberfläche der dispersen Phase, wodurch eine Barriere gegenüber den interpartikulären Anziehungskräften zwischen den Partikeln aufgebaut werden soll (Abbildung 2.11b) [81, 85]. In einem Zweiphasensystem gilt hierbei die Verwendung von Tensiden als Dispergiermittel als eine leichte und ökonomische Methode zur Verbesserung der Stabilität einer Suspension [79]. Diese oberflächenaktiven Stoffe besitzen eine charakteristische, amphipathische Molekülstruktur, die sich aus einer hydrophoben und einer hydrophilen Gruppe zusammensetzt [80]. Bereits in geringen Mengen können Dispergiermittel die Oberflächeneigenschaften eines Systems erheblich beeinflussen. Sie adsorbieren an der Oberfläche der dispersen Phase bzw. der Grenzfläche der beiden Phasen und verändern dadurch Eigenschaften wie die Oberflächenspannung, die Benetzbarkeit und weitere thermophysikalische Eigenschaften des Systems [79, 85]. Die Fähigkeit der oberflächenaktiven Moleküle an den Grenzflächen zu adsorbieren wird durch die chemischen Grundlagen der einzelnen Komponenten des Systems bestehend aus der dispersen Phase, dem Dispergiermittel und dem Lösungsmittel bestimmt. Die Menge der aus der kontinuierlichen an der dispersen Phase adsorbierten Moleküle wird zumeist experimentell durch eine Veränderung der Konzentration des Dispergiermittels im Lösungsmittel bestimmt und resultiert üblicherweise in der Ausbildung einer Adsorptionsisothermen [88]. Ergänzend zu der Menge ist vor allem die Auswahl eines für das spezifische System geeigneten Tensids von elementarer Wichtigkeit für die Stabilität der Suspension. In Abhängigkeit der Art des Lösungsmittels und der Anwendungsbedingungen kann die chemische Struktur, also die hydrophoben und hydrophilen Anteile des Moleküls, variieren. Somit ist ein Dispergiermittel zu wählen, das unter den vorherrschenden Bedingungen die für die Anwendung notwendige amphiphile Form aufweist. Da die hydrophoben Anteile zumeist langkettige Kohlenwasserstoffreste sind, werden die Tenside hauptsächlich bezüglich ihrer hydrophilen Anteile unterschieden. Die anionischen und kationischen Dispergiermittel weisen eine negative bzw. positive Ladung der oberflächen-

aktiven Anteile auf. Nichtionische Dispergiermittel hingegen besitzen keine wirksame Ionenladung und die zwitterionischen Tenside können sowohl negativ als auch positiv geladen sein [80].

In einer polaren, wässrigen Umgebung richtet sich die Auswahl des Tensids vor allem nach der Oberflächenstruktur der dispersen Phase. So tendieren polare, hydrophile Oberflächen zur Ausbildung abstoßender Wechselwirkungen und einer guten Benetzbarkeit, wodurch die Partikel gut dispergiert werden können. Im Gegensatz dazu weisen nichtpolare, hydrophobe Oberflächen überwiegend anziehende Wechselwirkungen auf, die neben einer ohnehin schlechten Benetzbarkeit Agglomerationen begünstigen [89].

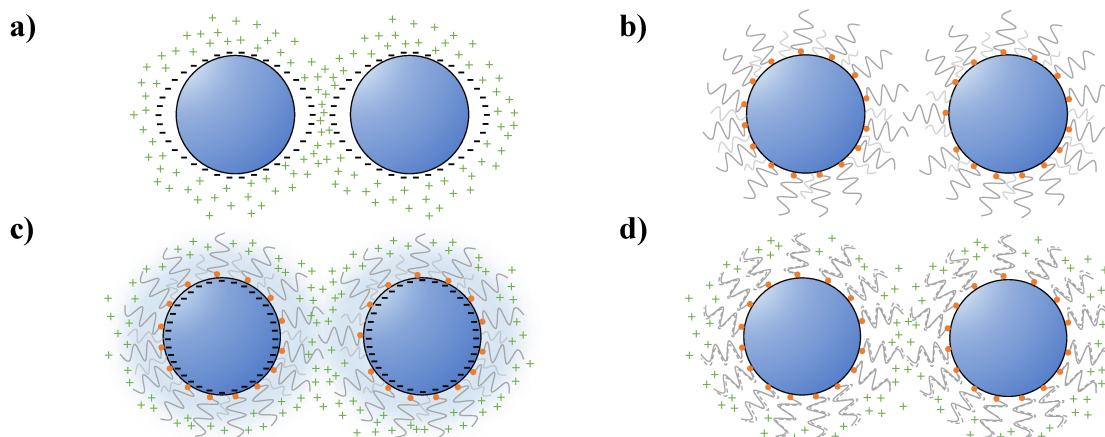


Abbildung 2.11: Schematische Übersicht der Stabilisierungsmechanismen für Nanofluide: a) elektrostatische, b) sterische und elektrosterische Stabilisierung an c) geladenen und an d) ungeladenen Partikeloberflächen nach [81]

Die sterische Stabilisierung hat gegenüber der elektrostatischen Stabilisierung die Vorteile, dass sie als thermodynamische Methode für deutlich mehr disperse Systeme anwendbar ist. Zusätzlich kann sie eine höhere Partikelkonzentration lösen, bereits agglomerierte Partikel erneut dispergieren und vor allem unterschiedliche Partikel im gleichen Lösungsmittel stabilisieren [81]. Die Kombination aus diesen beiden Stabilisierungsmethoden wird als **elektrosterische Stabilisierung** bezeichnet (Abbildung 2.11 c und d). Diese tritt auf, wenn die beschriebenen Makromoleküle an geladenen Partikeloberflächen (Abbildung 2.11c) oder geladene Ketten (z.B. Polyelektrolyte) an ungeladenen Partikeloberflächen adsorbieren (Abbildung 2.11d). Weiterhin werden die Stabilisierungsmethoden zumeist ergänzend von einer mechanischen Stabilisierung begleitet. In Form einer Ultraschallbehandlung durch bspw. ein Ultraschallbad oder eine Ultraschallsonotrode werden Agglomerate aufgebrochen und dispergiert. Die angewendete Leistung

und Zeit, woraus eine eingebrachte Energie resultiert, gilt es in Abhängigkeit des Lösungsmittels und der dispersen Phase hinsichtlich einer homogenen Dispersität und vorhandenen Langzeitstabilität zu optimieren [85, 90].

2.3.4 Dosierung von Fluiden

Die Dosierung von Fluiden und speziell das Tintenstrahldrucken kann durch das präzise Positionieren eines flüssigen Volumens einiger Picoliter bzw. eines Tropfendurchmessers von 10 bis 150 μm auf ein beliebiges Substrat definiert werden. Der Gesamtprozess umfasst physikalische Vorgänge, die maßgeblich Einfluss auf den selbigen nehmen. Die Vorgänge lassen sich nach [91] in folgende Punkte unterteilen:

1. Die Erzeugung der Tropfen.
2. Die Positionierung auf und Interaktion der Tropfen mit dem Substrat.
3. Trocknung oder Erstarrung zum Erhalt einer festen Deposition.

Beginnend mit der Erzeugung des Tropfens, erfolgt dieses üblicherweise unter Verwendung des kontinuierlichen Tintenstrahldruckens (engl. Continuous inkjet printing, CIJ) oder des Drop-on-demand (DOD) Tintenstrahldruckens [78, 91, 92]. Im **kontinuierlichen Tintenstrahldrucken** wird das Fluid durch einen kleinen Auslass geführt, wonach sich ein Flüssigkeitsstrahl ausbildet (Abbildung 2.12a). In Folge von Rayleigh-Instabilitäten führt die Oberflächenspannung zu einem Zerfall des austretenden Strahls in sphärische Tropfen. Dieses Verhalten kann mit Hilfe einer extern angeregten, mechanischen Oszillation nahe des Auslasses verstärkt werden, um gleichmäßige Tropfengrößen und die Zerfallsrate beeinflussen zu können [78]. Die präzise Positionierung wird über ein an der Düse relativ zum Substrat wirkendes Potential realisiert, das eine elektrische Ladung der Tropfen hervorruft. Durch ein elektrisches Feld wird der fallende Tropfen auf die gewünschte Position des Substrats oder in einen Auffangbehälter, für nicht zu benetzende Oberflächen, orientiert (Abbildung 2.12a). Eine weitere Möglichkeit der Positionierung ist die Bewegung des Substrats oder des Auffangbehälters, über den die Tropfen gesammelt und anschließend recycelt werden können. Aus der Prozessweise des Verfahrens resultiert die Notwendigkeit eines elektrisch leitfähigen Fluids, wodurch die Auswahl anwendbarer Medien eingeschränkt ist [78, 91, 92].

Das **Drop-on-demand Tintenstrahldrucken** ist der zweite Modus, bei dem die Tropfen entsprechend der Bezeichnung ausschließlich bei vorhandener Notwendigkeit abgegeben werden. Die Oberflächenspannung, die den Austritt des Mediums aus der Düse im impulslosen Zustand

verhindert, kann sowohl über thermische, als auch piezoelektrische Vorgehensweisen überwunden werden. Erstere umfasst ein Heizelement in der Vorratskammer, das über eine angelegte Spannung eine Erwärmung über die Verdampfungstemperatur des Mediums herbeiführt. Dabei resultiert aus der lokal gebildeten Dampfblase ein erhöhter Druck, der zum Austritt des Tropfens aus der Düse führt. Mit Rücknahme der Spannung bricht der Dampffilm ein, der Druck nimmt rasch ab und die Oberflächenspannung verhindert das fortwährende Ausfließen des Fluids [91]. Eine weitere Möglichkeit ist der piezoelektrische Mechanismus. Ein piezoelektrischer Aktuator initiiert durch eine abfallende Spannung die Aufwärtsbewegung eines die Düse verschließenden Stößels. Mit der geöffneten Düse beginnt der Austritt des Mediums und wird durch erneute Aktivierung der Verschlussspannung und Abwärtsbewegung des Stößels beendet [93]. Unabhängig des verwendeten Impulsmechanismus erfolgt die Positionierung der Tropfen durch die Bewegung des Druckkopfes über die Zieloberfläche des Substrats [92].

Das CIJ weist im Vergleich zum DOD eine eingeschränkte Auswahl zu verarbeitender Medien, eine geringere partielle Auflösung auf dem Substrat, sowie ein höheres Kontaminationsrisiko bzw. einen höheren Verbrauch auf. Aus diesen Gründen wird vor allem das piezoelektrische DOD zumeist in der materialwissenschaftlichen Forschung und zahlreichen Industriezweigen angewendet [91].

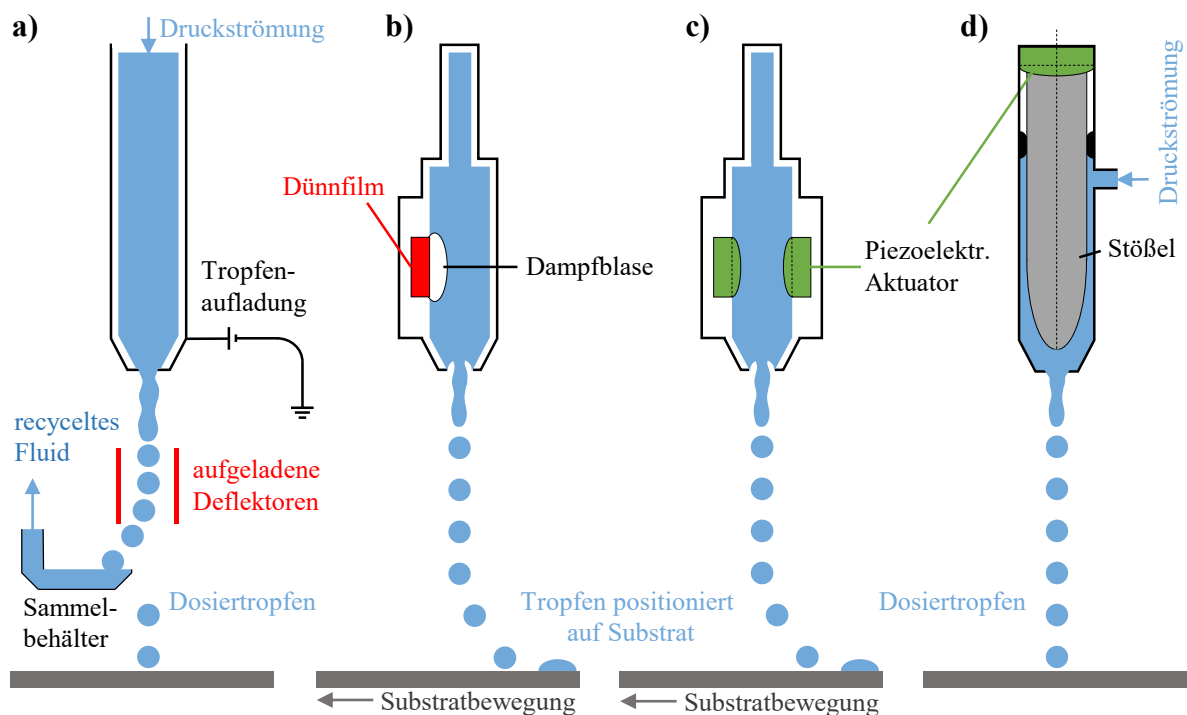


Abbildung 2.12: Schematische Darstellung des a) Prinzips des kontinuierlichen Tintenstrahlendrucks (CIJ), und der DOD-Verfahren, in denen der austragende Druckstoß durch b) eine Dampfblase mit einem Dünnsfilm (thermisches DOD) und c), d) über unterschiedlich mechanische Anregung eines piezoelektrischen Aufnehmers generiert wird (Piezoelektrisches DOD) nach [91, 93]

Die Positionierung auf und die Interaktion mit dem Substrat umfasst den komplexen Prozess des Applikationsvorgangs. Dieser wird maßgeblich von den physikalischen Eigenschaften des verwendeten Fluids beeinflusst. Vorgänge wie die Tropfenbildung, die Tropfengröße oder die Geschwindigkeit bei einem gegebenen Druck können durch eine Gruppe dimensionsloser Kennzahlen charakterisiert werden [91, 92]. Zu diesen zählen unter anderem die Reynolds-Zahl Re , die Weber-Zahl We und die Ohnesorge-Zahl Oh . Sie stellen sich wie folgt dar:

$$Re = \frac{v\rho\alpha}{\eta} \quad 2.7$$

$$We = \frac{v^2\rho\alpha}{\gamma} \quad 2.8$$

$$Oh = \frac{\sqrt{We}}{Re} = \frac{\eta}{(\gamma\rho\alpha)^{1/2}} \quad 2.9$$

Es wird ρ als die Dichte, v als die Tropfengeschwindigkeit, α als der Auslassdurchmesser der Düse, γ als die Oberflächenspannung und η als die dynamische Viskosität definiert [92, 94]. Über das Verhältnis der dimensionslosen Kennzahlen werden die Eigenschaften der Suspension entsprechend einer zu erwartenden Ausbildung des ausgetretenen Fluids beschrieben. Über die Z-Zahl, dem Kehrwert der Oh-Zahl, wird für eine stabile Tropfenbildung ein Bereich von $1 < Z < 10$ festgelegt [95]. Für $Z < 1$ gilt die dynamische Viskosität des Fluid als zu hoch, so dass nicht ausreichend Energie für den anfänglichen Strahlaustritt vorhanden ist. Mit $Z > 10$ wird eine vergleichsweise geringe dynamische Viskosität erwartet, wodurch die Oberflächenspannung die Bildung von Satellitotropfen begünstigt, die dem anfänglichen Haupttropfen nachfolgen [78, 95]. Dies schränkt allerdings noch nicht die generelle Verarbeitbarkeit des Fluids ein. Liu et al. berichten auf Basis experimenteller Daten, dass für zahlreiche Suspensionen auch bis zu einem Grenzwert von $Z < 700$ stabile Tropfen möglich sind [95]. Eine grafische Visualisierung des Zusammenhangs der dimensionslosen Kennzahlen in Bezug auf die Tropfenbildung ist in Abbildung 2.13 dargestellt. Sie dient einem Verständnis zu erwartender Mechanismen im Applikationsvorgang bei gegebenen Suspensionseigenschaften und bezieht sich vor allem auf newtonsche Fluide mit einem linear viskosen Verhalten. Viele Fluide in der technischen Anwendung basieren allerdings auf einem polymeren Lösungsmittel oder enthalten eine hohe Konzentration einer dispersen Phase, woraus ein nichtlineares Verhalten resultieren kann. Für diese nicht-newtonschen, oftmals scherverdünnenden Medien bedarf es einer Anpassung der Charakterisierung des Fluids hinsichtlich der zu bewertenden Druckbarkeit [91].

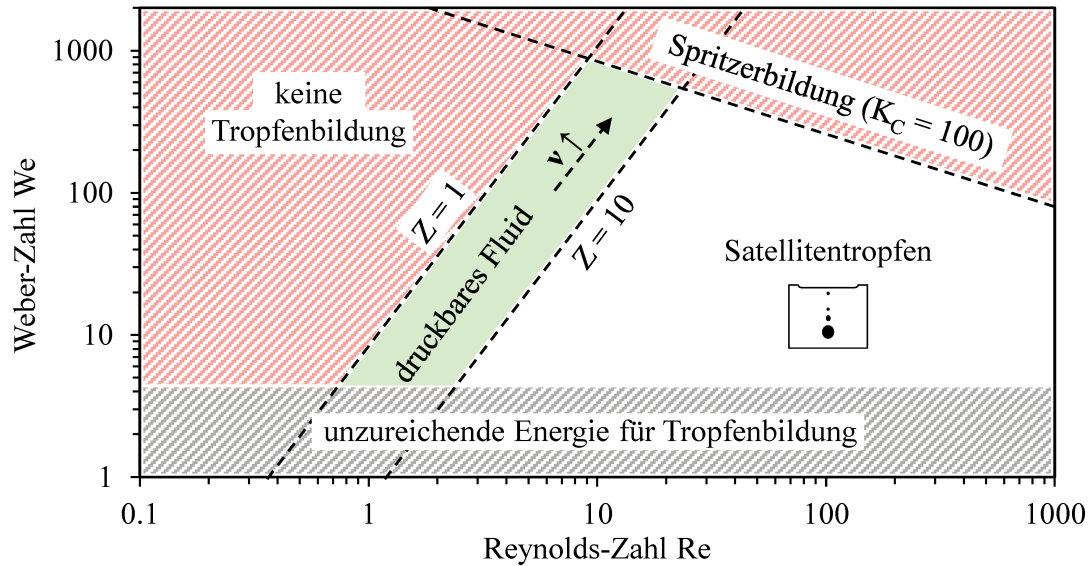


Abbildung 2.13: Einfluss der physikalischen Fluideigenschaften auf die Tropfenformation basierend auf den dimensionslosen Kennzahlen der Weber-Zahl, der Reynolds-Zahl und die Z-Zahl als Kehrwert der Ohnesorge-Zahl nach [78, 92, 95]

Dem scherverdünnenden Verhalten liegt eine Zerstörung im Ruhezustand vorhandener Strukturen in Folge einer zunehmenden Deformation zugrunde. Die damit einhergehend sinkende dynamische Viskosität η und resultierende Schubspannung τ kann im Bereich mittlerer Deformationsgeschwindigkeiten durch das Ostwald-de-Waele-Gesetz charakterisiert werden [86, 96]:

$$\tau = k\dot{\gamma}^m \quad 2.10$$

$$\eta = \frac{\tau}{\dot{\gamma}} = \frac{k}{\dot{\gamma}^{1-m}} \quad 2.11$$

Hier stellt $\dot{\gamma}$ die Scherrate, k den Konsistenzfaktor in $\text{Pa} \cdot \text{s}^m$ und m den Fließindex dar. Der Fließindex indiziert das Verhalten der dynamischen Viskosität, wobei $0,15 \leq m < 1$ für ein scherverdünnendes Verhalten steht, $m = 1$ ein newtonsches Fluid beschreibt und ein dilatantes Fluid mit $m > 1$ zu identifizieren ist [86].

Mit dem Austreten des jeweiligen Fluids und der anschließend einsetzenden Tropfenbildung, ist kein signifikanter Unterschied zwischen einem newtonschen und einem scherverdünnendem Medium erkennbar [97]. Diese werden sichtbar, sobald eine Einschnürung des Tropfens einsetzt. Aufgrund der scherverdünnenden Eigenschaften nimmt die Viskosität im Bereich der Einschnürung ab, was zur Folge hat, dass die Länge des Tropfens im Moment der Ablösung geringer ist. Aus der frühzeitigen Bildung des Haupttropfens folgt die Entstehung von Satellitentropfen aus dem zurückbleibenden Flüssigkeitsfilament. Die Bildung von Satellitentropfen

und somit der Mechanismus, der für den Bereich von $Z > 10$ definiert ist, setzt durch ein scher- verdünnendes Verhalten frühzeitiger ein [97]. Die Geschwindigkeit des austretenden Fluids hat dabei einen signifikanten Einfluss auf den Mechanismus der Strahlteilung, wodurch neben dem Tropf- ebenfalls ein reines Strahlregime erzeugt werden kann. Das Strahlverhalten wird hierbei durch die Entstehung eines nach der Düse über eine bestimmte Länge kontinuierlichen Strahls charakterisiert. Eine Verdünnung und das Brechen des Filaments treten dabei auf einer Zeitskala größer als die Fluidbewegung auf [96, 98].

Mit der austretenden Dosiermenge folgt in den meisten Prozessen eine Interaktion des Fluids mit der Substratoberfläche, wobei oftmals eine Umwandlung der flüssigen in eine feste Phase das Ziel ist. Diese Phasenumwandlung umfasst zahlreiche Mechanismen, wie die Verdampfung des Lösungsmittels, die Abkühlung entlang einer Umwandlungstemperatur oder eine chemische Reaktion [91]. Der stoßgetriebene Aufprall der Dosiermenge auf dem Zielsubstrat wird als die kinematische Phase definiert. Der erste Kontakt des Fluids mit der Oberfläche wird vor allem von dessen Durchmesser und der Geschwindigkeit bestimmt [99]. Diese erste Phase wird gefolgt von einem aufprallgetriebenen Ausbreiten oder Spritzen der Dosiermenge, sowie der Erholung und Oszillation. In dieser Phase bestimmen die Viskosität und Oberflächenspannung das Verhalten des Tropfens [91]. Entsprechend Abbildung 2.13 kann für die Ausbreitung ein Grenzwert zu hoher Aufprallgeschwindigkeit überschritten werden, der eine Spritzerbildung vorhersagt. Der Kennwert K wird über Gleichung 2.12 beschrieben.

$$K = We^{1/2} \cdot Re^{1/4} \quad 2.12$$

Der kritische Grenzwert wird als K_C definiert und hängt maßgeblich von der Oberflächenbeschaffenheit und der Temperatur des Substrats ab. Im DOD wird der Kennwert häufig mit $K_C = 100$ beziffert [92].

Die abschließende Phase der sich ausbreitenden Dosiermenge wird von der Kapillarkraft bestimmt. Die weitere Ausbreitung und damit Erhöhung des applizierten Durchmessers wird in Suspensionen oftmals durch ein Festsetzen der Kontaktlinien aufgrund abgelagerter Feststoffe begrenzt [91]. Mit einer erhöhten Verdampfungsrate des Lösungsmittels im Randbereich sammelt sich die disperse Phase zunehmend an der Kontaktlinie an. Diese inhomogene Verteilung ist unter dem Kaffeering-Effekt bekannt. Das Auftreten dieses Effekts zeigt sich mit einem über die Trocknung der Dosiermenge sinkenden Kontaktwinkel zwischen Fluid und Oberfläche [91].

3 Zielsetzung

Die umschriebene Forschungsthematik intendiert die erfolgreiche Realisierung dreidimensional gradierter Strukturen unter Anwendung der Methode des flüssigen in-situ Nachlegierens. Damit wird sich zum Ziel gesetzt, den bisherigen Stand der Technik um einen innovativen Ansatz zur mehrdimensionalen Gradierung additiv gefertigter Bauteile zu erweitern. Für die gezielte Erzeugung variabel nachlegierter Proben wird die Entwicklung eines Verfahrens zur automatisierten Aufbringung von Suspensionen im Rahmen des pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzprozesses angestrebt. Zu diesem Zweck soll eine Düsenvorrichtung in eine bestehende Laserstrahlschmelzanlage integriert und als optionaler, zusätzlicher Prozessschritt in den Ablauf des PBF-LB/M Prozesses eingebunden werden.

Die Entwicklung der Methode des suspensionsbasierten in-situ Nachlegierens wird am Modellsystem Stahl-Kohlenstoff durchgeführt. Hierfür erfolgt die Formulierung einer über die Prozessdauer stabilen Suspension, die homogen dispergierte Kohlenstoffnanopartikel beinhaltet. Der Applikationsvorgang dient als Grundlage der Elementverteilung im nachfolgenden Gefüge, das durch den Laserumschmelzprozess eine lokal veränderte chemische Zusammensetzung aufweisen soll. Hierbei werden Korrelationen zwischen Dosier- und Probenvolumen aufgestellt, die eine Prädiktion des nachlegierten Elementgehaltes ermöglichen. Die Verteilung und Einbindung des Kohlenstoffs in das Gefüge soll anschließend durch die Veränderung ausgewählter Prozessparameter beeinflusst werden. Abschließend wird das Potential der entwickelten Methode anhand funktional gradierter Demonstratorstrukturen herausgestellt.

Forschungshypothesen:

1. Methodenentwicklung: Die integrierte Düsenvorrichtung ermöglicht eine kontaktlose und präzise Positionierung der in einer Suspension dispergierten Legierungselemente.
2. Prozessentwicklung: Die Verteilung der applizierten Legierungselemente wird maßgeblich durch die angewendeten Prozessparameter und die Anzahl der Belichtungsvorgänge bestimmt.
3. Anwendung: Mittels des flüssigen in-situ Nachlegierens können sowohl gradierte als auch homogene Proben mit einer feinstufig eingestellten Legierungszusammensetzung aus gleichem Ausgangswerkstoff erzeugt werden.

4 Entwicklung des automatisierten Suspensionsauftrags

4.1 Suspensions- und prozessseitige Anforderungen

Die Grundlage einer stabilen Suspension ist die homogene Verteilung der dispersen Phase. Um diese Anforderung erfüllen zu können, wird eine ausreichend starke Benetzung der Partikel durch das umgebende Medium vorausgesetzt. Hydrophobe Oberflächen in wässrigen Lösungen begünstigen Flockungsvorgänge und somit eine inhomogene Partikelgröße. In Bezug auf den Dosiervorgang kann eine zu hohe Partikelgröße zu einem Zusetzen des Auslasses führen. Aus diesem Grund herrscht in der Literatur ein Richtwert der maximalen Partikelgröße von 1/50 des Düsendurchmessers [100]. Eine nahezu monodisperse Partikelgrößenverteilung im Bereich der Primärpartikelgröße begünstigt neben einer homogenen Verteilung und einem reproduzierbaren Prozess des Weiteren die Stabilität der Suspension. Dem Gesetz von Stokes zu Folge, geht mit einer geringeren Partikelgröße die Reduzierung der Sinkgeschwindigkeit einher (Gleichung 2.6). Die Suspension sollte mindestens über die Dauer der durchgeführten PBF-LB/M Prozesse ($\approx 1 - 8$ Stunden) stabil sein. Die suspensionsspezifischen Anforderungen sind schematisch in Abbildung 4.1 zusammengefasst.



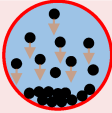

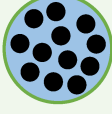
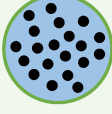
	<u>Benetzbarkeit</u>	<u>Partikelgröße</u>	<u>Stabilität</u>
<u>Herausforderungen</u>	<ul style="list-style-type: none"> Hydrophobe Partikeloberfläche Flockungsneigung 	<ul style="list-style-type: none"> Unregelmäßige Agglomerate Zunehmende Partikelgröße 	<ul style="list-style-type: none"> Aufklären Sedimentation 
<u>Zielzustand</u>	<ul style="list-style-type: none"> Hydrophile Partikeloberfläche Vollständige Oberflächenbenetzung 	<ul style="list-style-type: none"> Dispergierte Primärpartikel Geringe Polydispersität (PDI < 0,4) 	<ul style="list-style-type: none"> Dispersität (TSI < 1) Niedrige Sinkgeschwindigkeit 

Abbildung 4.1: Definierte Anforderungen an die Suspension und schematische Darstellung des zu erreichenden (grün) gegenüber des zu vermeidenden (rot) Zustands der dispersen Phase

Für die Definition der Anforderungen an den Dosiervorgang werden die dimensionslosen Kennzahlen aus Abschnitt 2.3.4 herangezogen. Es wird der Bereich $Z > 1$ angestrebt, der einen beginnenden Austritt der Suspension aus der Düse vorsieht. Der obere Richtwert wird mit $Z < 10$ definiert, wodurch die Ausbildung zahlreicher Satellitentropfen vermieden werden soll. Eine aus dem Aufprall resultierende Entstehung von Spritzern wird durch den Kennwert K (Gleichung 2.12) bewertet. Hierfür wird der kritische Grenzwert $K_C = 100$, der in der Literatur

für DOD-Verfahren verbreitet ist, angeführt [92]. Neben dem Auftreffen des Tropfens ist ebenfalls die Ausbreitung des Tropfens auf der Oberfläche relevant. Es gilt Mechanismen wie den Kaffeeringeffekt zu vermeiden [101]. Dieser resultiert vor allem aus einem hohen Kontaktwinkel, dem ein langsames Trocknen des Lösungsmittels folgt, wie in Abschnitt 2.3.4 erläutert. Die Kompatibilität der definierten Anforderungen zueinander sind im Kontext des Gesamtsystems zu bewerten. In Abbildung 4.2 wird eine schematische Übersicht dargestellt.

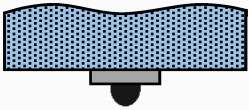

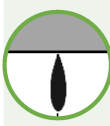



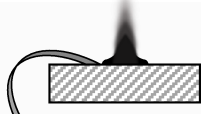


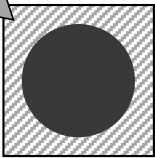


		Herausforderungen	Ziele
<u>Tropfen-</u> <u>austritt</u>		 <ul style="list-style-type: none"> • Kein Fluidaustritt • Spritzerbildung 	 <ul style="list-style-type: none"> • Z-Zahl > 1 • Reproduzierbare Tropfenabgabe
<u>Tropfenverlauf</u>		 <ul style="list-style-type: none"> • Z-Zahl >> 10 • Flugwinkel > 0° 	 <ul style="list-style-type: none"> • Z-Zahl < 10 • Flugwinkel = 0°
<u>Tropfen-</u> <u>aufprall</u>		 <ul style="list-style-type: none"> • Aufprallspitzer $K > K_c$ • Kontaktwinkel > 90° (hydrophob) 	 <ul style="list-style-type: none"> • $K \ll K_c$ • Hydrophile Benetzung
<u>Verteilung</u> <u>disperse</u> <u>Phase</u>		 <ul style="list-style-type: none"> • Kaffeeringeffekt • Rückstand von Additiven 	 <ul style="list-style-type: none"> • Homogene Tropfenverteilung • Keine Rückstände

Abbildung 4.2: Definierte Anforderungen an den Suspensionsdruckprozess und schematische Darstellung der zu erreichenden Mechanismen (grün) gegenüber der zu vermeidenden (rot) Mechanismen in den einzelnen Prozessschritten

Abschließend ist sowohl der Einsatz des Lösungsmittels, als auch möglicher Additive vor dem Hintergrund verbleibender Rückstände zu bewerten. Zusätzliche Verunreinigungen, die den Einfluss des Legierungselementes oder die Prozessstabilität im PBF-LB/M beeinträchtigen, sollten möglichst vermieden werden.

4.2 Materialien und Anlagen

4.2.1 Anlagensystem

Der Applikationsvorgang wird über ein PICO Pulse Ventilsystem der Firma Nordson Deutschland GmbH realisiert. Der dafür notwendige Piezoaktuator (Pico Pulse HD) nutzt den inversen Piezoeffekt, in dem das Anlegen einer elektrischen Spannung eine mechanische Bewegung hervorruft (Abbildung 4.3a). Der resultierende Impuls wird dabei über einen am Aktuator befestigten Hebel an die medienführende Baugruppe (Abbildung 4.3b) weitergegeben. Diese besteht neben den Flüssigkeitskanälen und Dichtungen vor allem aus einer Keramikkugel und einer wechselbaren Flachdüse des Typs D eines Durchmessers von $100\ \mu\text{m}$ (Fluid Assy Pulse M5T 3.0S F0 D10). Bei einem verschlossenen Ventil befindet sich die Keramikkugel in ihrem ebenfalls aus einer Keramik bestehenden Dichtsitz, wodurch ein Flüssigkeitsaustritt verhindert wird (Abbildung 4.3b).

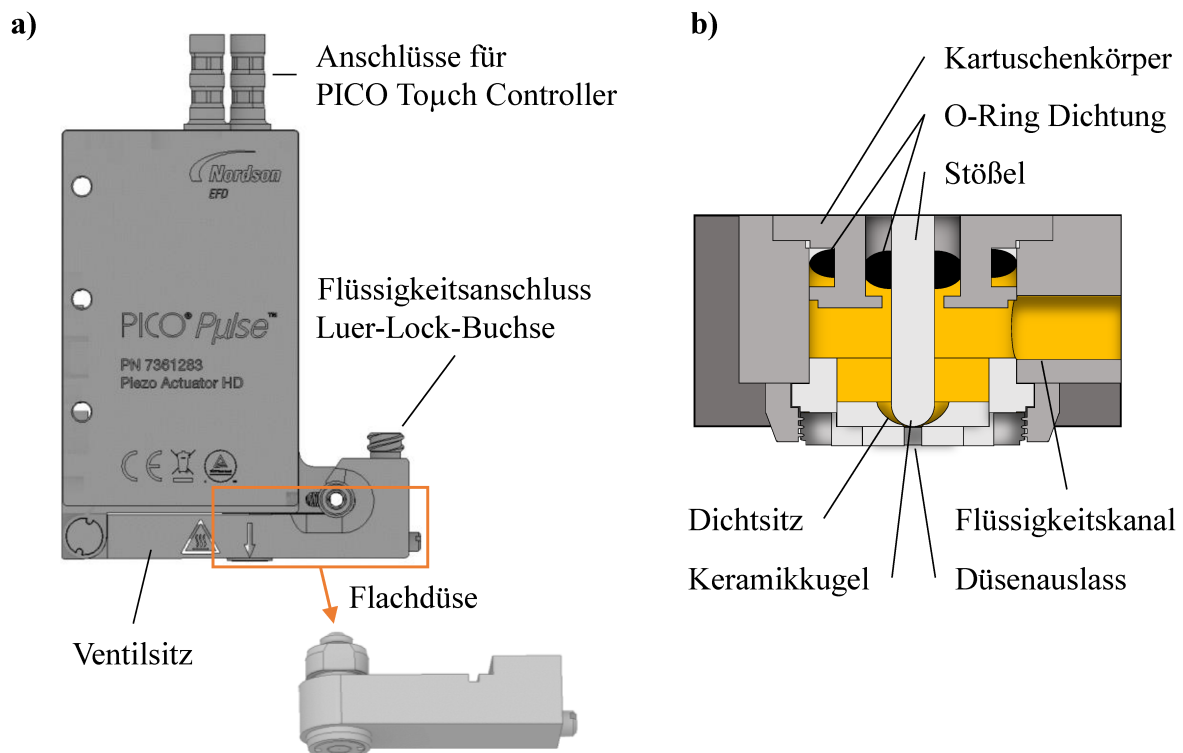


Abbildung 4.3: Schematische Darstellung des Ventilsystems a) in Form eines 3D-Modells des Pico Pulse HD und der darin eingesetzten Flachdüse des Typs D, deren Position im Ventilsystem durch ein oranges Rechteck verdeutlicht wird; b) Schematische Skizze des Querschnitts der medienführenden Baugruppe im Bereich der Flachdüse

Mit dem Anheben der Keramikkugel erfolgt der Flüssigkeitsaustritt. Die Bereitstellung der Flüssigkeit wird über den Anschluss eines Speicherbehältnisses im rechten Bereich des Piezo-

aktuators realisiert. Eine Luer-Lock-Buchse aus Edelstahl ermöglicht den Anschluss verschiedener Größen von Flüssigkeitsspeichern mittels eines M5-Gewindes. In vorliegender Arbeit wird ein Speichervolumen von 10 ml genutzt.

Die Ansteuerung des Ventilsystems erfolgt über die Touchscreen Oberfläche des PICO Touch Controllers. Die Dosiermenge der Suspension wird über das Ventil gesteuert. Es gibt drei verschiedene Betriebsmodi, von denen ausschließlich der Modus „Zeitgesteuert“ für die Suspensionsapplikation relevant ist. Hierin bewegt sich der Stößel entsprechend der Einstellungen für IMPULS, ZYKLUS und ANZAHL bei jedem Auslösesignal des Ventils (Tabelle 4.1).

Tabelle 4.1: Übersicht der Dosierparameter des Ventils im PICO Touch Controller

Parameter	Erläuterung
IMPULS [ms]	Stellt ein, wie lange sich das Ventil öffnet.
ZYKLUS [ms]	Stellt die Zeitspanne zwischen den Dosierungen ein.
ANZAHL [-]	Stellt die Anzahl der Dosierungen ein, die das Ventil in einem Dosierzyklus vornimmt.
FREQUENZ [Hz] (nicht editierbar)	Beschreibt, wie schnell das Ventil mit der ausgewählten Einstellung arbeitet.

Jeder einzelne Impuls und damit die Abgabe einer jeden Dosiermenge, wird über ein Wellenprofil bzw. eine Wellenform beschrieben. Die darin festgehaltenen Wellenparameter definieren den Abfall und den Anstieg des Ventilsteuerungssignals (Tabelle 4.2).

Tabelle 4.2: Übersicht der Wellenparameter im PICO Touch Controller

Parameter	Erläuterung
VOLT SCHLIESSEN [V]	Stellt die Spannung zum Schließen des Ventils ein. Je höher die Spannung ist, desto mehr Kraft wird für das Schließen des Ventils aufgewendet.
HUB [%]	Definiert einen prozentualen Anteil des „VOLT SCHLIESSEN“-Befehls, auf den sich die Spannung bei Betätigung des Ventils reduziert.
OFFEN [ms]	Stellt ein, wie schnell sich das Ventil öffnet.
SCHLIESSEN [ms]	Stellt ein, wie schnell sich das Ventil schließt.

Die in Tabelle 4.1 und Tabelle 4.2 erläuterten Parameter sind in Abbildung 4.4 visuell anhand eines schematischen Spannungsverlaufs über die Zeit verdeutlicht.

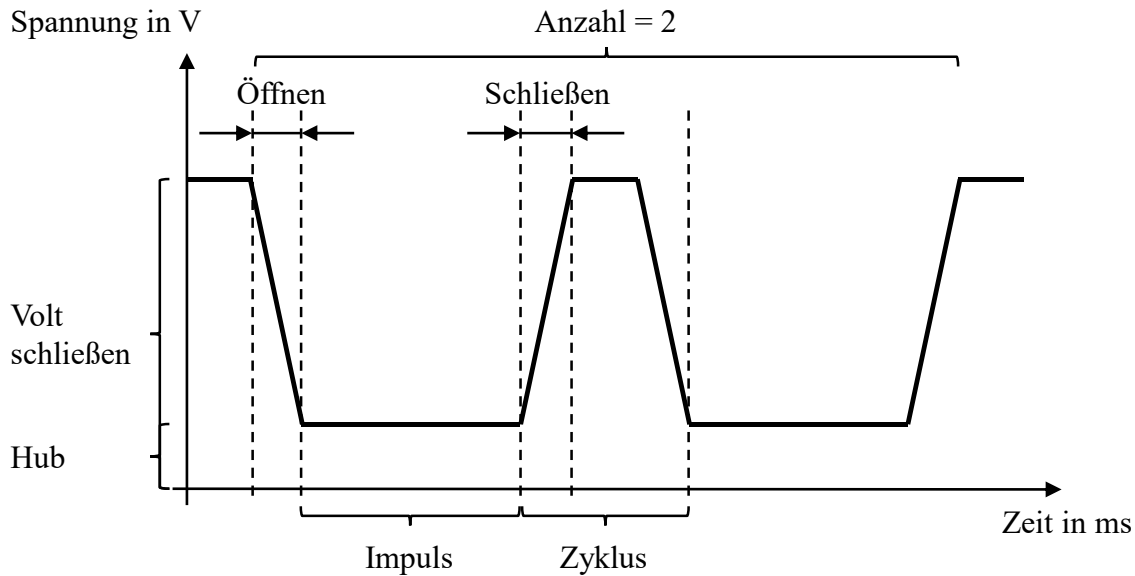


Abbildung 4.4: Skizze zweier direkt aufeinanderfolgender Dosiervorgänge mit visueller Verdeutlichung der vorgangsbestimmenden Parameter

Zusätzlich zu den systemtechnischen Parametern ist ein Arbeitsdruck zu definieren, der konstant auf den Flüssigkeitstank und damit auf das befüllte Medium wirkt. Herstellerangaben beschreiben einen Maximaldruck von 7,0 bar, der nicht überschritten werden sollte. Zudem ist aufgrund der zukünftig inertierten Betriebsatmosphäre einer PBF-LB/M Prozesskammer ein Inertgas zur Ausübung des Arbeitsdrucks zu verwenden. Hierbei kommt Argon 4.6 zur Anwendung.

4.2.2 Nanopartikulärer Kohlenstoffruß

Als disperse Phase der zu formulierenden Suspension wird Kohlenstoffruß von der Firma Sigma-Aldrich Chemie GmbH verwendet. Herstellerangaben umfassen eine Partikelgröße von kleiner 100 nm (TEM), eine Reinheit von 99,9 % und eine Dichte zwischen 1,8 und 2,1 g/cm³. Mit Stickstoff durchgeführte BET-Messungen ergaben eine spezifische Oberfläche von $104,71 \pm 0,35$ m²/g, die unter Annahme einer optimal sphärischen Morphologie das Äquivalent einer Primärpartikelgröße von 29,24 nm bildet. Die Dichte der Kohlenstoffpartikel konnte mittels Helium-Pyknometrie auf $1,96 \pm 0,01$ g/cm³ bestimmt werden.

4.2.3 Kontinuierliche Phase

Als Lösungsmittel wird deionisiertes Wasser verwendet. Gegenüber flüchtigeren Alkoholen stehen hierbei die Vorteile einer reproduzierbareren Herstellung und längeren Haltbarkeit der zu entwickelnden Suspension im Vordergrund. Aufgrund einer hydrophilen Oberfläche der

Kohlenstoffnanopartikel wird sich für die sterische Stabilisierung mit Hilfe eines Tensids entschieden. Das anionische Tensid Natriumdodecylbenzolsulfonat (SDBS) besteht aus einer hydrophilen Sulfonat-Kopfgruppe und einer hydrophoben Alkybenzol-Endgruppe. Die Wirksamkeit des Tensids in wässriger Umgebung konnte bereits in verschiedenen Forschungsarbeiten erfolgreich bestätigt werden [90, 102-104]. Das SDBS wird von der Sigma-Aldrich Chemie GmbH bezogen. Es weist nach Herstellerangaben ein Molekulargewicht von 348,48 g/mol auf und liegt bei 25 °C in einem pH-Wert Bereich von 7 – 10,5. Die Ermittlung der kritischen Mizellenkonzentration (CMC) wird als Bestandteil der Eingangskontrolle gesehen und wurde über den Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der SDBS-Konzentration nach [105-107] bestimmt (Abbildung 4.5). Mit zunehmender Konzentration des Tensids geht eine Abnahme der Oberflächenspannung einher. Wenn die Oberfläche mit dem Tensid gesättigt ist, tritt keine weitere signifikante Veränderung der Oberflächenspannung mehr ein. Die Konzentration am resultierenden Knickpunkt wird als die CMC definiert und kann auf 2,11 mM festgelegt werden.

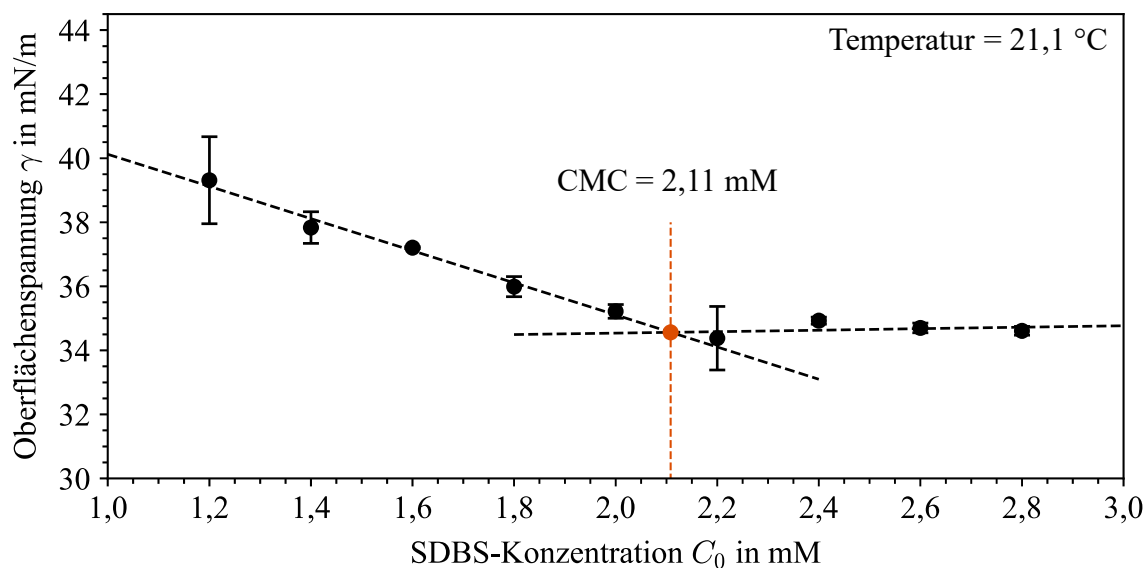


Abbildung 4.5: Verlauf der Oberflächenspannung in Abhängigkeit der SDBS-Konzentration und Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration durch eine lineare Regressionsanalyse der Konzentrationsbereiche von 1,2 – 2,0 mM und 2,2 – 2,8 mM und Identifizierung des Schnittpunkts der Geraden

Zur Erstellung von Abbildung 4.5 wurden SDBS-Konzentrationen von 1,2 mM bis 2,8 mM in Schrittwerten von 0,2 mM in deionisiertem Wasser angesetzt. Die Messungen wurden mit der Ringmethode nach Du Noüy an einem Krüss Tensiometer K100 durchgeführt. Für jede Konzentration erfolgten drei Messdurchläufe aus denen der Mittelwert inklusive Standardabweichung berechnet wurde. Im Mittel herrschte eine Umgebungstemperatur von $21,1 \pm 0,2$ °C.

4.3 Methoden und experimentelle Versuchsdurchführung

4.3.1 Suspensionsentwicklung

Zu Beginn der Suspensionsformulierung wird eine Kohlenstoffkonzentration von 2,5 Gew.-% festgelegt. Dieser Anteil der dispersen Phase liegt über denen in der Literatur behandelte und mittels Tensiden stabilisierter, wässriger Kohlenstoffsuspensionen [102, 103, 108, 109]. Es wird eine positive Korrelation zwischen der Kohlenstoffkonzentration in der Suspension und dem nachlegierten Kohlenstoffgehalt im Gefüge erwartet. Eine entsprechend hohe Konzentration der dispersen Phase würde somit mikrostrukturelle Effekte stärker hervorheben. Eine weitere Zunahme der Kohlenstoffkonzentration, wie zum Beispiel im Bereich kommerziell verwendeter Tinten [110, 111], wird aufgrund einer zunehmend erschwerten Handhabung, sowie steigender Beeinflussungen der Suspensionseigenschaften und des Applikationsprozesses vermieden.

Die Bestimmung der Tensidkonzentration wird nach dem Vorgehen von Zhao et al. [103] durchgeführt und beruht auf der Erstellung einer dem System spezifischen Adsorptionsisotherme. Hierfür wird eine vereinfachte Form der Langmuir-Isotherme herangezogen, die eine auftretende Veränderung der Tensidkonzentration vor und nach dem Partikelgleichgewicht als adsorbierte Menge X beschreibt (Gleichung 4.1). Es gilt dabei die Annahme, dass sich ausschließlich eine Monoschicht des Adsorbats (SDBS) an der Grenzfläche des Adsorbens (Kohlenstoffnanopartikel) ausbildet.

$$X = \frac{(C_0 - C_e) \cdot V}{m} \quad 4.1$$

Mit C_0 der Anfangskonzentration der SDBS-Lösung, C_e die Konzentration der SDBS-Lösung am Adsorptionsgleichgewicht, V das Volumen der SDBS-Lösung und m die Masse der Kohlenstoffpartikel.

In [103] wird für eine Kohlenstoffkonzentration von 0,1 Gew.-% eine maximal adsorbierte Menge X von 0,24 mmol/g bei einer Gleichgewichtskonzentration von 0,46 mM angegeben. Skaliert auf eine Kohlenstoffkonzentration von 2,5 Gew.-% und einem Probenvolumen von 30 ml, ergibt dies eine Startkonzentration C_0 von 6,46 mM. Verglichen mit der Literaturangabe von 14,59 m²/g [103], weisen die in dieser Arbeit verwendeten Nanopartikel mit 104,71 m²/g eine signifikant größere spezifische Partikeloberfläche auf. Aus diesem Grund wird das Versuchsfenster entsprechend Tabelle 4.3 zu höheren Startkonzentrationen erweitert.

Tabelle 4.3: Startkonzentrationen C_0 für die Ermittlung der Adsorptionsisotherme

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
C_0 [mM]	6,46	7,21	8,71	10,96	13,96	17,71	22,21	27,46

Für die Herstellung der Startkonzentrationen wird eine Speicherlösung mit einer SDBS-Konzentration von 0,05 M angesetzt. Hierfür wird ein Liter deionisiertes Wasser eingewogen und 17,419 g des pulverförmigen SDBS hinzugegeben. Die Speicherlösung wird für 10 min mittels eines Ultra-Turrax[®] T18 basic Hochleistungs-Dispergiengeräts auf der Stufe zwei bei einer Drehzahl von ca. 7000 min^{-1} dispergiert. Anschließend erfolgt eine Verdünnung der Speicherlösung mit deionisiertem Wasser in 200 ml Bechergläsern, um für jede Startkonzentration jeweils das Volumen von 150 ml als konzentrationspezifische Speicherlösung herzustellen. Nach einem weiteren, zehnmütigen Dispergiervorgang werden aus den Lösungen einer jeden Startkonzentration jeweils drei Mengen von 29,25 g entnommen, die im weiteren Verlauf die kontinuierliche Phase der zu untersuchenden Suspensionen bilden.

Vor der Hinzugabe der Kohlenstoffnanopartikel ist für die bekannten Startkonzentrationen die spezifische UV-Absorption bei einer charakteristischen Wellenlänge von 223 nm [112] zu erfassen. Für die Untersuchungen findet ein UV/VIS Spektrophotometer UV-2600 (Shimadzu) Anwendung. Das Gerät beinhaltet eine Strahlungsquelle zur Erzeugung des Lichts. Es handelt es sich um eine Deuterium-Lampe für das ultraviolette Spektrum (ab 185 nm) und eine Halogen-Lampe für den sichtbaren bzw. nahen Infrarotbereich (bis 900 nm). Das durch die Deuterium-Lampe erzeugte Licht wird durch einen Czerny-Turner-Monochromator geführt, in dem ein Beugungsgitter aus dem originär polychromatischen ein monochromatisches Licht einer bestimmten Wellenlänge (223 nm) isoliert [113]. Dieses wird durch die Messzelle geführt, in der es auf die Küvette trifft. Im Rahmen dieser Untersuchungen werden Küvetten aus Quarzglas einer Stärke von 2 mm verwendet. In Abhängigkeit der SDBS-Konzentration in der vorliegenden Probe erfolgt eine Abschwächung des Lichts. Mit Hilfe eines Detektors (Photomultiplier R-928) kann nachfolgend der Unterschied der Intensität des eintretenden und des austretenden Lichts erfasst werden. Die Kompensation des Grundrauschens erfolgt durch eine parallel durchgeführte Messung einer leeren Referenzküvette des gleichen Typs [113].

Die konzentrationspezifischen Speicherlösungen werden für die Messungen im Verhältnis 1:20 mit deionisiertem Wasser verdünnt. Die Messdauer beträgt 60 Sekunden und wird für jede Probe drei Mal wiederholt. Unter Berücksichtigung des Lambert-Beer-Gesetz (Gleichung 4.2), kann die gemessene Absorption mit dem Mischungsverhältnis multipliziert und nachfolgend

eine Kalibrierkurve für die spezifische Absorption bei gegebener Konzentration erstellt werden. Das Lambert-Beer-Gesetz folgt:

$$E_{\lambda,T} = \log \frac{I_0}{I} = \varepsilon_{\lambda,T} \cdot c \cdot d_L \quad 4.2$$

wobei $E_{\lambda,T}$ die Extinktion (Absorption, spektrales Absorptionsmaß) bei der Wellenlänge λ und der Temperatur T , I_0 die Intensität des eingestrahnten und I die des ausgestrahlten Lichts, $\varepsilon_{\lambda,T}$ der molare, dekadische Extinktionskoeffizient bei λ und T , c die Konzentration der gelösten Substanz und d_L die Wegstrecke des Lichtstrahls in der Lösung ist [114].

In jede Startkonzentration werden 0,75 g der C-Nanopartikel eingewogen und anschließend mit einer Schall-energie von 0,5 kJ/ml bei einer maximalen Amplitude von 20 % dispergiert. Anwendung findet hierbei ein Ultraschallhomogenisator Bandelin Sonopuls HD 3200 mit einer Sonotrode KE 76 Kegelspitze. Die dispergierten Suspensionen werden nachfolgend zusätzlich einem mechanischen Mischungsvorgang bei 50 min^{-1} für 18 Stunden in einem Schüttelmischer (Turbula T2F, WAB GmbH) unterzogen. Für die weitere Verarbeitung werden 15 ml in Amicon® Ultra 15 mL Zentrifugalfilter gefüllt. Die Membran weist einen Molekulargewichtsgrenzwert (Mggw, engl. MWCO) von 100 kDa auf und besteht aus regenerierter Cellulose (RC). Die Tensiddurchlässigkeit der Membranfilter wurde in Vorversuchen bestätigt und liegt konzentrationsunabhängig über 97 %.

Die Trennung der dispersen Phase erfolgt durch Ultrazentrifugation mit einer Heraeus Megafuge 16. Die wirkende relative Zentrifugalkraft beträgt 3000 g bei einer Dauer von 40 Minuten. Das jeweilige Filtrat enthält den nicht von der dispersen Phase adsorbierten Anteil des Tensids, die C_e . Entsprechend des bereits beschriebenen Vorgehens wird erneut die Absorption einer Wellenlänge von 223 nm gemessen. Hierfür werden die Filtrate der Startkonzentrationen von 10,96 mM, 13,96 mM und 17,71 mM in einem Verhältnis von 1:10 und die der Startkonzentrationen von 22,21 mM und 27,46 mM im Verhältnis von 1:20 mit deionisiertem Wasser verdünnt. Unter Anwendung des Lambert-Beer-Gesetztes (Gleichung 4.2) und der bereits vorhandenen Kalibrierkurve kann nach

$$C_e = \frac{E_e \cdot C_0}{E_0} \quad 4.3$$

die im Filtrat vorherrschende Gleichgewichtskonzentration C_e bestimmt werden. E_e ist hierbei die Absorption von C_e und E_0 die Absorption von C_0 . Nachdem sowohl die Startkonzentrationen als auch Gleichgewichtskonzentrationen bekannt sind, werden diese in Gleichung 4.1 eingesetzt und die Adsorptionsisotherme aufgestellt.

Neben der Bestimmung der partikelspezifischen Adsorption des Tensids werden weitere Charakterisierungsmerkmale herangezogen, die für die Wahl des in der Suspension zu verwendenden Tensidgehalts von elementarer Wichtigkeit sind. Den Anforderungen entsprechend, ist durch den Einsatz des Tensids eine möglichst monodisperse Partikelgrößenverteilung zu erzeugen. Die Größe der Agglomerate sollte dabei minimal gehalten werden und sich an die der Primärpartikel (29,24 nm) orientieren. Mindestens jedoch sollte die einzustellende Partikelgröße dem Richtwert in der Literatur folgen und maximal eine Größe von 1/50 des Düsendurchmessers aufweisen [100]. Daraus ergibt sich eine maximale Partikelgröße von 2 μm . Des Weiteren wird das Zeta-Potential als ein erster Kennwert für die Veränderung der Stabilität der Suspension unter Einsatz des Tensids herangezogen. Dabei erfolgt keine gezielte elektrostatische Stabilisierung unter Veränderung des pH-Wertes.

Für die Bestimmung der drei Merkmale wird die Methode der dynamischen Lichtstreuung (DLS) herangezogen. Hierfür steht ein Zetasizer Nano ZSP (Malvern Panalytical) zur Verfügung. Der integrierte Laser einer maximalen Leistung von 10 mW erzeugt monochromatisches Licht einer Wellenlänge von 632,8 nm, das auf die Probe gerichtet wird. Die darin befindlichen Partikel führen zu einer charakteristischen Streuung des einfallenden Lichts, deren Intensität ein Detektor unter einem Winkel von 90° aufzeichnet. Die kontinuierlich in Bewegung befindlichen Partikel, begründet durch die Brown'sche Bewegung, erzeugen Interferenzen in der Intensität des rückgestreuten Lichts. Diese Schwankungen über die Zeit werden softwaretechnisch über eine Korrelationsfunktion dargestellt, aus dessen Form Informationen über die Partikelgröße und die Partikelgrößenverteilung der dispersen Phase gewonnen werden können [87, 115]. Der gerätespezifisch messbare Größenbereich wird von 0,3 nm bis 10 μm angegeben, wobei die Qualität der Daten mit zunehmender Agglomeratgröße abnehmen. Die beschriebenen Merkmale werden über den Z-Durchmesser, dem gewichteten Durchschnitt der Partikelgrößen, sowie dem Polydispersitätsindex (PDI) quantifiziert. Der PDI dient als Maß für die Breite der Partikelgrößenverteilung. Für einen $\text{PDI} < 0,1$ gilt eine hohe Monodispersität, für $0,1 - 0,4$ eine moderate und für $> 0,4$ eine hohe Polydispersität [87, 115].

Die Messung des Zeta-Potentials erfolgt an jeweils der gleichen Probe direkt im Anschluss der Partikelgrößenbestimmung. Hierfür wird an der verwendeten Küvette des Typs DTS1070 ein

elektrisches Feld angelegt und die Geschwindigkeit der sich zu den Elektroden bewegenden Teilchen gemessen. Die damit zu berechnende elektrophoretische Mobilität führt anschließend über weitere mathematische Gleichungen zum Zeta-Potential [87, 115].

Als Ergänzung der bisherigen acht unterschiedlichen C_0 wird für die dynamische Lichtstreuung eine weitere Probe ohne Zugabe des Tensids erzeugt. Alle Proben werden vor Beginn der Messung erneut mit einer Energie von 0,5 kJ/ml mittels Ultraschall dispergiert. Zusätzlich erfolgt eine Verdünnung mit einem Suspensionsvolumen von 10 μl auf 15 ml Milliporewasser. Die Partikelgröße und der Polydispersitätsindex werden unter Angabe eines Reflektionsindex von 2,7 gemessen. Sowohl das Ergebnis dieser Kennwerte als auch das des Zeta-Potentials wird als Mittelwert aus drei Messungen pro Probe angegeben. Neben der partikelspezifischen Adsorption des Tensids dienen der Z-Durchmesser, der Polydispersitätsindex und das Zeta-Potential als Bewertungsgrundlage der zu wählenden Tensidkonzentration.

4.3.2 Charakterisierung der Suspension

In Bezug auf die in Abschnitt 2.3.4 vorgestellten dimensionslosen Kennzahlen werden als grundlegende Eigenschaften der Suspension die Dichte ρ , die Oberflächenspannung γ und die Viskosität η definiert. Des Weiteren umfasst die Charakterisierung die qualitative Bewertung der Partikelmorphologie mittels Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und die Bestimmung der Stabilität der Suspension gegen Agglomeration und Sedimentation.

Die **Dichte der Suspension** wird mittels Gaspyknometrie bestimmt. Hierfür werden drei Proben einer Masse von ca. 15 g in einen Behälter eines Volumens von 25 cm^3 eingewogen. Unter Aufbringung definierter Drücke mit Hilfe eines nichtadsorbierenden Edelgases, in diesem Fall Helium, erfolgt eine Bestimmung des im Vergleich zu einer leeren Referenzkammer gasverdrängenden Suspensionsvolumens [86]. Eine Probenmessung umfasst fünf Zyklen. Wenn die Standardabweichung der Messwerte anschließend größer als 0,5 % ist, werden die Messzyklen auf 25 erweitert. Für die Messung steht ein Pycnomatic-ATC (POROTEC) zur Verfügung. Als Quotient aus Masse und Volumen wird die Dichte der Suspension nachfolgend automatisiert berechnet [86]. Angegeben wird der Mittelwert aus den Messungen der drei Proben bei einer Temperatur von 25 °C.

Die **Oberflächenspannung** wirkt sich zum einen auf die Tropfenbildung, beschrieben durch die dimensionslosen Kennzahlen, und zum anderen auf die Benetzung des Substrats durch die

applizierte Dosiermenge aus. Hierbei ist die Oberflächenspannung als Spannung an der Oberfläche, verursacht durch nach innen wirkende Kräfte, definiert und hat somit maßgeblich Einfluss auf die Ausbildung der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Gas bzw. Flüssigkeit und Festkörper [116]. Während für die Grenzfläche zu einem Gas vor allem die Kohäsionskräfte der Flüssigkeit überwiegen, entstehen an den Berührungstellen des Fluides mit festen Wänden Haftspannungen [116]. Ist die Kohäsion größer als die Adhäsion, ergibt sich ein nichtbenetzendes Fluid und eine kugelförmige Oberfläche. Tritt der entgegengesetzte Effekt auf, ergibt sich ein benetzendes Fluid und damit eine Ausbreitung der Flüssigkeit auf dem Substrat [117]. Neben der Oberflächenspannung wird dieses Verhalten auch maßgeblich durch Eigenschaften der festen Oberfläche, wie bspw. die Oberflächentemperatur oder die Rauheit, beeinflusst [118, 119].

Für die Messung der Oberflächenspannung wird entsprechend der vorangegangenen Bestimmung der kritischen Mizellenkonzentration die Ringmethode nach Du Noüy herangezogen. Mit einem Krüss Tensiometer K100 wird ein an zwei Bügeln befestigter Drahting aus der Edelmetalllegierung Platin-Iridium in die Probenflüssigkeit gefahren. Beim Herausfahren des Drahtes bildet sich senkrecht zur Ringebene ein Flüssigkeitsstrahl aus. Über einen Kraftsensor wird die während der Bewegung auftretende Kraft gemessen und auf die benetzte Länge des Rings bezogen [116]. Die sich ergebende Oberflächenspannung wird an drei Proben gemessen. Der Messwert einer jeden Probe besteht aus fünf Messzyklen.

Das rheologische Verhalten der Suspension wird mit Hilfe eines Netzsch Kinexus pro+ Rotationsrheometers unter Verwendung einer Doppelspaltgeometrie untersucht. Die zusätzlichen Oberflächen in dieser Geometrie eignen sich nach Herstellerangaben vor allem für die Messung niedrigviskoser Flüssigkeiten. Trotz der Hinzugabe einer dispersen Phase wird nicht von einer signifikanten Erhöhung der **dynamischen Viskosität** über die des Lösungsmittels hinaus ausgegangen. Grund hierfür ist der im Vergleich zu konventionellen Tinten ($\phi \approx 16 - 20 \text{ vol.-%}$) niedrige Volumenanteil ($\phi \approx 2,45 \text{ vol.-%}$) der Kohlenstoffpartikel [110, 111] und der Verzicht auf mögliche Verdickungsmittel. Stattdessen können kolloidale Systeme entsprechend niedriger Volumenanteile im Bereich geringer Scherraten zu einer Abweichung vom newtonschen Verhalten hin zu einem scherverdünnendem Verhalten führen [120]. Mit Erreichen des newtonschen Bereichs kann es vor allem in Suspensionen mit Volumenanteilen von über 30 vol.-% einer dispersen Phase in der Folge erneut zu einem Anstieg der Viskosität für hohe Scherraten ($> 10^3 \text{ s}^{-1}$) kommen [111]. Diese Scherverdickung kann vor allem beim Austragen der Suspension zu Problemen führen, da im Ventilsystem üblicherweise sehr hohe Scherraten wirken [110]. Da der Volumenanteil der zu verwendenden Suspension allerdings deutlich unter

diesem Grenzwert liegt, wird ein solches Verhalten nicht erwartet und die im Rotationsrheometer möglichen Scherraten im Bereich von 10^{-3} bis 10^3 s^{-1} als ausreichend angesehen [111]. Mit einer logarithmischen Schrittweite wird ein Scherratenbereich von 1 bis 100 s^{-1} untersucht. Pro Scherrate wird eine Messdauer von drei Minuten verwendet. Angegeben werden die dynamische Viskosität und die Schubspannung von drei gemessenen Proben eines Probenvolumens von je 6 mL bei $25 \text{ }^\circ\text{C}$.

Für die Transmissionselektronenmikroskopie steht ein Zeiss 900A zur Verfügung. Die bildliche Darstellung dient der qualitativen Bewertung der Partikelmorphologie und der Validierung der aus der dynamischen Lichtstreuung generierten Partikelgröße. Hierfür wird eine Verdünnung der 2,5 Gew.-% Kohlenstoffsuspension mit deionisiertem Wasser im Verhältnis von 1:25 gewählt und in Form eines Tropfens auf mit einer Kohlenstoffschicht verstärkte TEM-Trägernetzchen (Formvar/Kohle-Filme) platziert. Nach einer 24-stündigen Trocknung in einer mit Silikapartikeln ausgestatteten Trocknungskammer bei Raumtemperatur, erfolgt die elektronenmikroskopische Aufnahme der dispersen Phase. Es wird eine Belichtungszeit von 640 ms, bei einer 85000-fachen Vergrößerung und einer Beschleunigungsspannung von 80 kV angewendet.

Suspensionen können grundsätzlich als instabile Systeme erfasst werden, da die disperse Phase unter anderem sowohl zur Agglomeration, als auch zur Sedimentation tendiert. Kinetisch kann eine Suspension jedoch als stabil definiert werden, wenn die Destabilisierungsrate für die Lebens- bzw. Anwendungsdauer ausreichend stark reduziert wird [121]. Bezogen auf das flüssige in-situ Nachlagieren bedarf es einer stabilen Suspension über die Dauer eines Herstellungsprozesses. Da diese durch die Probenanzahl, Probengeometrie und die angewendeten Prozessparameter stark variieren kann, wird eine Messdauer von 24 Stunden definiert. Für die Bewertung der Stabilität wird ein TurbiscanLab Expert (Formulation) herangezogen. Ein anlagenspezifisches Probengefäß mit dem Volumen von 50 ml wird mit ca. 45 ml der Suspension befüllt. Vorab wird die Probenmenge erneut mit einem spezifischen Energieeintrag von $0,5 \text{ J/ml}$ dispergiert. Der Detektorkopf des Geräts besteht aus einer gepulsten Lichtquelle der Wellenlänge von 880 nm und zwei synchronen Detektoren [122]. Der eine erfasst die transmittierten Strahlen im 0° -Winkel und der andere die Rückstreuung bei einem Winkel von 135° zum Eingangsstrahl. Die Signale werden in Schrittgrößen von $40 \text{ }\mu\text{m}$ entlang der gesamten Probenhöhe über den definierten Zeitraum aufgenommen [121]. Entsprechend der Vorgabe von 24 Stunden werden drei Proben über diesen Zeitraum gemessen. Angegeben wird die Veränderung der Rückstreuung (Δ Rückstreuung) entlang der Probenhöhe über die Zeit. Um zusätzlich den Einfluss des Tensids auf die Stabilität der Suspension zu bewerten, wird ein identisches Vorgehen für eine Suspension ohne Tensid und gleicher Kohlenstoffkonzentration durchgeführt. Ergänzend

der Rückstreuung erfolgt die Angabe des Turbiscan Stability Index (TSI). Dieser Turbiscan spezifische Index wird nach:

$$\text{TSI}(t) = \frac{1}{N_h} \sum_{t_i=1}^{t_{\max}} \sum_{z_i=z_{\min}}^{z_{\max}} |\text{BST}(t_i, z_i) - \text{BST}(t_{i-1}, z_i)| \quad 4.4$$

berechnet und ermöglicht den direkten Vergleich und die Einordnung der physikalischen Stabilität verschiedener Suspensionen. t_{\max} ist als der Messpunkt entsprechend der Zeit t definiert, an dem der TSI berechnet wird. z_{\min} , sowie z_{\max} sind die untere bzw. obere Grenze der Probenhöhe. Die Anzahl an Höhenpositionen des ausgewählten Bereichs N_h wird mit der Schrittweite Δh über $N_h = (z_{\max} - z_{\min})/\Delta h$ definiert. Das aufgezeichnete Messsignal wird in Gleichung 4.4 als BST beschrieben. Ist die Transmission unter 0,2 % des Eingangssignals wird die Rückstreuung herangezogen, andernfalls die gemessene Transmission.

4.3.3 Parameterentwicklung für die Suspensionsapplikation

In der Parameterentwicklung für die Suspensionsapplikation wird sich an den in Abschnitt 4.1 definierten, prozessseitigen Anforderungen orientiert. Unter Beachtung der gegebenen Suspensionseigenschaften sind die Parameter des Ventilsystems entsprechend einer reproduzierbaren Abgabe der Dosiermenge anzupassen. Hierbei gilt es vor allem ein mögliches Zusetzen der Düse und eine Spritzerbildung während des Austritts der Suspension oder während des Aufpralls auf dem Substrat ($K < 100$) zu vermeiden.

Für die grundlegende Bewertung der zu erwartenden Druckbarkeit der Suspension, werden die aus der Suspensionsentwicklung resultierenden Eigenschaften für die Berechnung der Z-Zahl (Gleichung 2.9) herangezogen. Vor dem Hintergrund dieser Kennzahl gilt es im Folgenden die Wellenparameter, die den Abfall und Anstieg des Ventilsteuerungssystems beschreiben, zu optimieren. Die minimal und maximal möglichen Werte der Schließspannung, des Hubs, der Öffnen-Zeit und der Schließen-Zeit sind in Abbildung 4.6 schematisch dargestellt. Die orange hervorgehobenen Parameterwerte bilden die Ausgangslage erster Applikationsversuche. Hierbei wird sich an Voruntersuchungen des Modulherstellers Nordson EFD orientiert, die testweise an einer wässrigen Kohlenstoffsuspension im Applikationslabor durchgeführt worden sind.

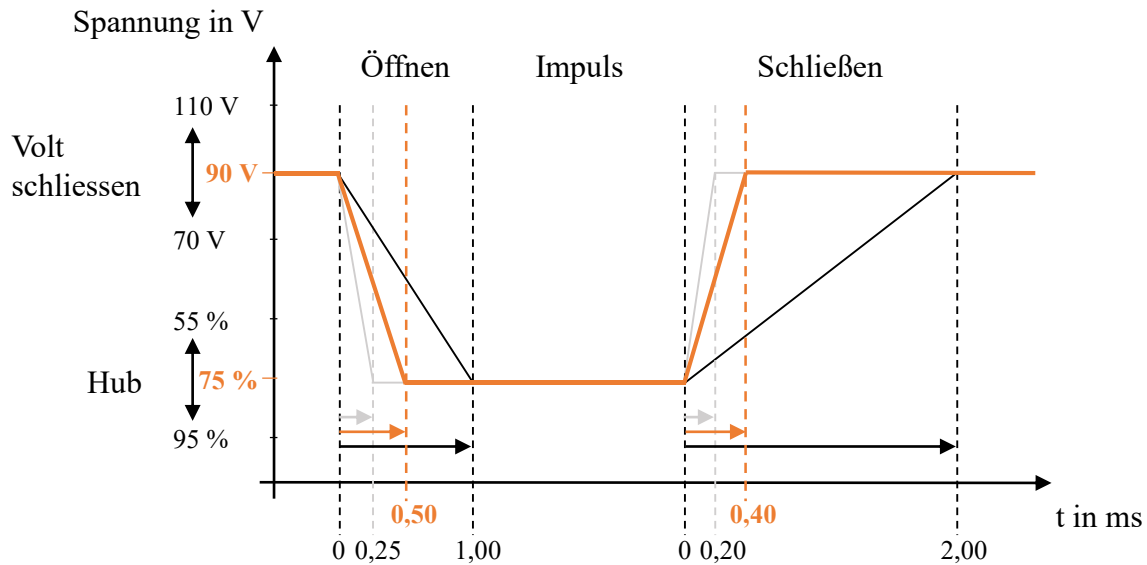


Abbildung 4.6: Schematische Verdeutlichung der Minimal- und Maximalwerte modulspezifischer Parameter für die Suspensionsapplikation und Einordnung der anzuwendenden Ausgangsparameter in oranger Kennzeichnung

Unter Anwendung des angegebenen Wellenprofils wird nachfolgend der Einfluss des Gasdrucks auf den sich ausbildenden Volumenstrom untersucht. Der Versuchsplan sieht eine Spannweite von 0,3 bar bis 1,1 bar vor. Der Bereich wird in Schrittweiten von 0,2 bar abgedeckt, wodurch sich fünf zu untersuchende Drücke ergeben. Die gravimetrische Bestimmung der ausgetragenen Suspension erfolgt unter Anwendung einer Impulszeit von 60 ms. Da geringe Volumen eines flüssigen Mediums zu rascher Trocknung tendieren und somit einer reproduzierbaren Messwertermittlung entgegenwirken, setzt sich ein Messwert aus insgesamt fünf Zyklen zusammen. Sowohl die Zykluszeit, als auch die Impulszeit werden über die Versuchsreihe konstant gehalten. Für jeden Druck werden drei Messwerte ermittelt, die als Mittelwert der jeweils fünf Zyklen und somit als Volumenstrom pro Impuls angegeben werden. Zwischen den zu untersuchenden Parametern erfolgt eine Reinigung der Flachdüse, bestehend aus einer zweistufigen Ultraschallbehandlung mit einer anschließend händischen Überprüfung und Trocknung mittels Druckluft. Die erste Stufe sieht eine Beschallung in Wasser einer SDBS-Konzentration von 0,3 M vor, nach einer händischen Zwischenreinigung wird die Düse nochmals 15 Minuten in Isopropanol beschallt.

Mit Hilfe der bekannten Suspensionsdichte ρ wird der Volumenstrom \dot{V} nach Gleichung 4.5 berechnet.

$$\dot{V} = \frac{\dot{m}}{\rho} = \frac{m}{\rho \cdot t} \quad 4.5$$

Für die Masse m wird der Messwert, bestehend aus fünf Zyklen, auf einen einzelnen Impuls zurück gerechnet. Der Massenstrom \dot{m} setzt sich somit aus diesem Mittelwert bezogen auf die angewendete Impulszeit t zusammen. Angegeben wird abschließend der druckabhängige Volumenstrom pro Impuls.

Ergänzend zur gravimetrischen Erfassung erfolgt eine bildliche Aufnahme von jeweils drei Zyklen des Suspensionsaustrags für den niedrigsten, den mittleren und höchsten Druck. Es wird eine Hochgeschwindigkeitskamera Photron Fastcam SA4 des Modells 500K-M1 mit einer Bildrate von 30 000 fps und einer Auflösung von 128 x 528 Pixeln verwendet. Die Aufnahmen dienen zur optischen Bewertung der Tropfenbildung, sowie der Berechnung der sich ausbildenden Geschwindigkeit der austretenden Dosiermenge in Abhängigkeit vom Druck. Hierfür wird nach Austritt der Suspension aus der Düse eine Distanz von drei Millimetern erfasst und ausgewertet. Die Geschwindigkeitsberechnung erfolgt anhand des beginnenden Austritts der Dosiermenge und einer Detektion der untersten Kante in den einzelnen Frames. Es werden mindestens fünf Frames ausgewertet und ein Mittelwert der zwischen den Frames ermittelten Geschwindigkeiten berechnet. Mit der Geschwindigkeit können sowohl die Reynolds-, als auch die Weber-Zahl vervollständigt und die Kennzahl K berechnet werden. Unter Berücksichtigung sowohl der Tropfenbildung, als auch der Kennzahl K wird ein Druck für den weiteren Verlauf der Untersuchungen festgelegt. Für den ausgewählten Druck erfolgt anschließend eine bildliche Aufnahme des Auftreffmoments, wodurch die Applikation auf eine mögliche Spritzerbildung untersucht und somit die theoretische Berechnung der Kennzahl K überprüft werden soll. Die Bildrate beträgt 16 000 fps, bei einer Auflösung von 512 x 448 Pixeln. Als Modelloberfläche dient eine sandgestrahlte Substratplattform aus dem Werkstoff 316L mit einer Oberflächenrauheit, ausgedrückt über den arithmetischen Mittelwert der Höhen, von $S_a = 2,18 \pm 0,11 \mu\text{m}$. Die Versuche finden unter Raumtemperatur und atmosphärischen Bedingungen statt.

Mit den Ausgangsparametern und dem festgelegten Gasdruck wird die Reproduzierbarkeit der Dosiervorgänge überprüft. Mit Bezug auf einen konventionellen PBF-LB/M Prozess bedarf es bei einer Bauhöhe von 10 mm und einer Schichtstärke von 50 μm einen konstanten Volumenaustrag über mindestens 200 Schichten für einen homogenen Nachlegierungsvorgang. Mit einer Impulszeit von 60 ms und einer Zykluszeit von 1000 ms wird pro fünf Impulse eine gravimetrische Messaufnahme durchgeführt. Die Masse ist auf den einzelnen Impuls zurück zu rechnen und der Volumenstrom entsprechend Gleichung 4.5 zu bestimmen. Insgesamt werden 45 Messaufnahmen in drei Versuchsreihen aufgezeichnet.

Mit dem final entwickelten Parametersatz wird abschließend die Ausbreitung des Tropfens bei unterschiedlichen Oberflächentemperaturen aufgenommen. Hierfür wird erneut die Modelloberfläche der bekannten Rauheit herangezogen und mit Hilfe der Induktionsheizung der PBF-LB/M Anlage auf die Temperaturen 50 °C, 100 °C und 150 °C erhitzt. Die Temperaturen werden unter Verwendung eines Infrarotthermometers und der anlagenseitigen Software kontrolliert. Unter Variation der Impulszeit von 5 ms, 15 ms, 30 ms, 60 ms, 120 ms und 180 ms wird der Tropfendurchmesser von drei applizierten Tropfen pro Parameter lichtmikroskopisch vermessen. Die Trocknungsmechanismen der Suspension im Rahmen der drei Plattformtemperaturen werden mit der Hochgeschwindigkeitskamera in einer Bildrate von 16 000 fps und einer Auflösung von 512 x 448 Pixeln aufgezeichnet. Abschließend erfolgt zusätzlich eine optische Bewertung der getrockneten Dosiermengen zur Beurteilung der Verteilung der dispersen Phase auf dem Substrat.

4.4 Ergebnisse

4.4.1 Zusammensetzung der Suspension

Die Definition der Suspensionszusammensetzung basiert auf der Ermittlung einer für die Kohlenstoffkonzentration von 2,5 Gew.-% geeigneten Tensidkonzentration. Als Bewertungskriterien werden die Adsorption des Tensids an der Partikeloberfläche, die Partikelgröße, die Mono- bzw. Polydispersität, sowie das Zeta-Potential als ein Indikator für die Stabilität herangezogen.

Als Grundlage der Adsorption des Tensids an der Oberfläche der Partikel dient die konzentrationsspezifische UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 223 nm (Abbildung 4.7). Die aus den jeweils drei Proben resultierenden Mittelwerte der definierten Startkonzentrationen C_0 folgen einem linearen Verlauf mit Standardabweichungen von maximal 0,11. Aufgrund der vergleichsweise geringen Standardabweichungen sind diese in Abbildung 4.7 eingeschränkt sichtbar. Die Kalibrierwerte E_0 beginnen mit einer UV-Absorption von $12,28 \pm 0,06$ bei einer Konzentration von 6,46 mM und enden mit einem Maximalwert von $53,60 \pm 0,10$ für die höchste Konzentration von 27,46 mM.

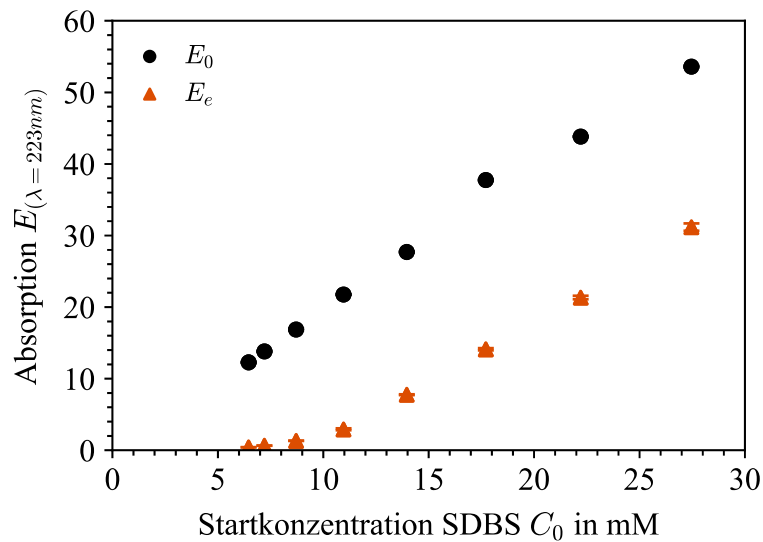


Abbildung 4.7: UV-Absorption bei einer Wellenlänge von 223 nm in Abhängigkeit der SDBS-Konzentration vor und nach der Ultrafiltration

Nach dem Vorgang der Ultrafiltration und damit der Trennung der dispersen Phase von der noch im Lösungsmittel verbliebenen Tensidkonzentration, resultiert eine Verschiebung zu geringeren UV-Absorptionen (Abbildung 4.7). Mit der Sättigung der Partikeloberfläche verbleibt ausschließlich der nicht adsorbierte Anteil des Tensids im Filtrat, der als Gleichgewichtskonzentration C_e definiert werden kann. Eine Reduzierung der UV-Absorption indiziert damit eine erfolgreiche Adsorption des Tensids in Abhängigkeit der eingesetzten Startkonzentration. Entgegen des linearen Verlaufs der Kalibrierwerte, ist diese Tendenz nicht entlang der aufgenommenen UV-Absorption aller Filtrate E_e erkennbar. Stattdessen sind zwei Verläufe unterschiedlicher Steigungen ersichtlich. Im Bereich der ersten drei Startkonzentrationen von 6,46 mM, 7,21 mM und 8,71 mM ist im Vergleich zum weiteren Verlauf der Konzentrationen eine geringere Zunahme der UV-Absorption ersichtlich. Es resultiert ein Knickpunkt zwischen den Startkonzentrationen 8,71 mM und 10,96 mM, respektive den aufgezeichneten UV-Absorptionen von $1,32 \pm 0,02$ und $2,92 \pm 0,14$.

Aus den UV-Absorptionen der Filtrate folgen unter Anwendung des Lambert-Beer-Gesetztes (Gleichung 4.3) die Gleichgewichtskonzentrationen. In Tabelle 4.4 erfolgt eine Gegenüberstellung der Startkonzentrationen mit dem im Lösungsmittel verbliebenen, nicht adsorbierten Anteil des Tensids.

Tabelle 4.4: Gegenüberstellung der Startkonzentrationen C_0 und die nach der Ultrafiltration resultierenden Gleichgewichtskonzentrationen C_e

Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8
C_0 [mM]	6,46	7,21	8,71	10,96	13,96	17,71	22,21	27,46
C_e [mM]	0,22	0,33	0,68	1,47	3,91	6,61	10,81	15,97

Mit Hilfe der Langmuir-Isotherme (Gleichung 4.1) wird von der Gleichgewichtskonzentration direkt auf den an der Partikeloberfläche adsorbierten Anteil des Tensids geschlossen. Bei einem Suspensionsvolumen von 30 ml und einer gewichteten Masse der Kohlenstoffnanopartikel von 0,75 g pro Einwaage, folgt die konzentrationsspezifische Adsorption (Abbildung 4.8).

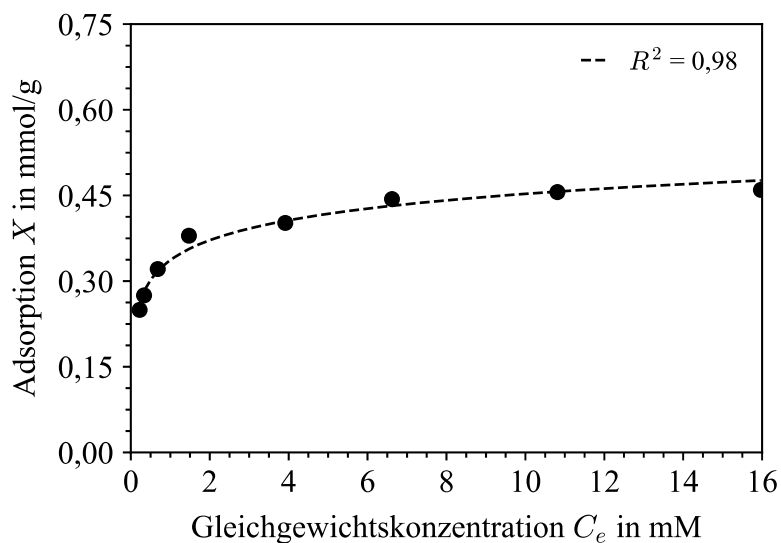


Abbildung 4.8: Adsorbierte Menge des Tensids auf der dispersen Phase über der Gleichgewichtskonzentration mit der resultierenden Langmuir-Isotherme aus der logarithmischen Regressionsanalyse und dem Bestimmtheitsmaß R^2 von 0,98

Im Bereich geringer Gleichgewichtskonzentrationen nimmt die Adsorption rasch zu, wobei sich diese Zunahme bei weiter steigender Konzentration des Tensids abschwächt. Aus einer logarithmischen Regressionsanalyse kann eine Adsorptionsisotherme ermittelt werden, die mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,98 dem Verlauf der Messwerte entspricht. Aus dieser folgt, dass bis zu einer Gleichgewichtskonzentration von 1,47 mM keine vollständige Belegung der Partikeloberfläche vorherrscht. Die abnehmende Steigung der Adsorptionsisotherme, mit Erreichen dieses Grenzwerts, indiziert ein Überschreiten der monolagigen Oberflächensättigung. Eine weiter zunehmende Startkonzentration resultiert nur geringfügig in eine weiter ansteigende Adsorption, stattdessen nehmen die Gleichgewichtskonzentrationen und damit der freie Anteil des Tensids im Lösungsmittel zu. Die in Abbildung 4.8 dargestellten Mittelwerte der jeweils drei Proben weichen mit maximal 2,18 % voneinander ab.

Die **Partikelgröße**, repräsentiert durch den Z-Durchmesser, sowie die **Verteilungsbreite** der dispersen Phase in Form des Polydispersitätsindex PDI sind in Abbildung 4.9 dargestellt. Die Partikelgröße der Kohlenstoffnanopartikel ohne Einsatz des Tensids liegt bei $3,37 \pm 1,14 \mu\text{m}$. Unter Einsatz des Tensids kann die Partikelgröße der dispersen Phase auf im Mittel $134,24 \pm 1,97 \text{ nm}$ reduziert werden. Aus Gründen der Darstellbarkeit wird in Abbildung 4.9 auf eine Einbindung des Z-Durchmessers und PDI ohne Tensid verzichtet.

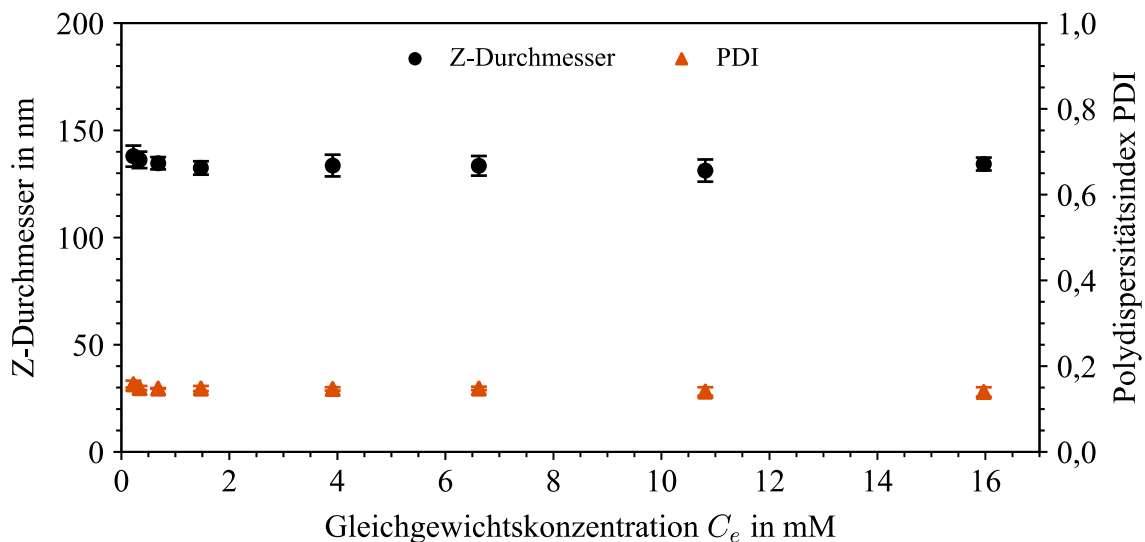


Abbildung 4.9: Einfluss der Tensidkonzentration auf die Partikelgröße und Verteilungsbreite repräsentiert durch den Z-Durchmesser und den Polydispersitätsindex PDI

Die Hinzugabe des Tensids resultiert in einer reduzierten Partikelgröße und Polydispersität, wobei kein signifikanter Einfluss der spezifischen Konzentration auf sowohl den Z-Durchmesser, als auch den PDI ersichtlich ist. Unter Berücksichtigung der Standardabweichungen können keine Tendenzen, die aus einer veränderten Tensidkonzentration resultieren, festgehalten werden. Einzig zwischen dem Verzicht und dem Einsatz des Tensids ist ein maßgeblicher Unterschied aufzuführen. Neben der reduzierten Partikelgröße, konnte auch die vorab hohe Polydispersität von $0,779 \pm 0,143$ auf eine moderate Polydispersität von $0,147 \pm 0,005$ verringert werden. Da der Z-Durchmesser im Mittel bei $134,24 \pm 1,97 \text{ nm}$ und somit über der Primärpartikelgröße von $29,24 \text{ nm}$ lag, sind unabhängig von der Tensidkonzentration weiterhin Agglomerate in der Suspension vorliegend. Dennoch wird der vorab definierte Maximalwert von $2 \mu\text{m}$, also $1/50$ des Düsendurchmessers, deutlich unterschritten. Auch der PDI mit $0,147 \pm 0,005$ liegt nahe dem Richtwert von $0,1$, der für eine Monodispersität definiert wird.

Das **Zeta-Potential** wird als Kennwert der Suspensionsstabilität unter Einfluss der Tensidkonzentration angeführt. Ausgehend von einem anfänglichen Zeta-Potential von $-31,87 \pm 1,95 \text{ mV}$

ohne die Verwendung eines Additivs, führt die Hinzugabe des Tensids im Mittel zu einer Oberflächenladung von $-45,83 \pm 2,33$ mV. Das Zeta-Potential in Abhängigkeit der Gleichgewichtskonzentration kann Abbildung 4.10 entnommen werden.

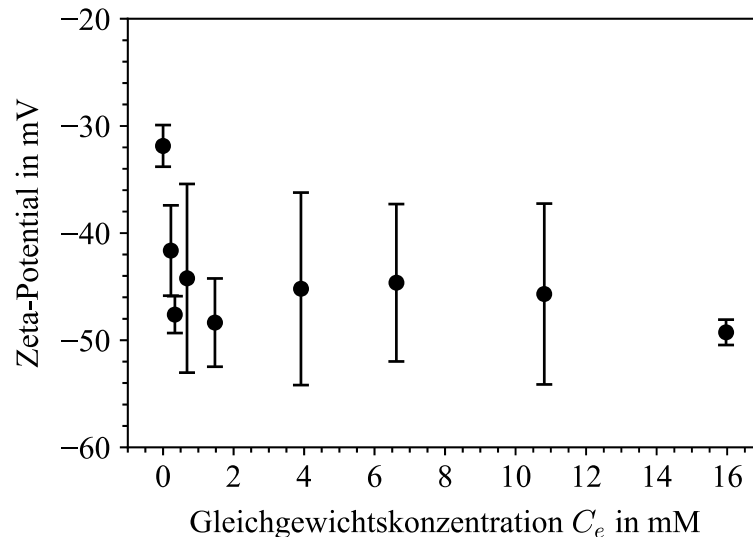


Abbildung 4.10: Einfluss der Tensidkonzentration auf die Suspensionsstabilität dargestellt durch das Zeta-Potential

Wie bereits für die Partikelgrößenverteilung, zeichnet sich auch im Zeta-Potential ein positiver Einfluss des Tensids ab (Abbildung 4.10). Mit einer Gleichgewichtskonzentration von 0,22 mM geht eine Reduzierung der Oberflächenladung auf $-41,63 \pm 4,21$ mV einher. Aus einem weiter zunehmenden Tensidgehalt resultiert unter Berücksichtigung der Standardabweichungen keine signifikante Veränderung des Zeta-Potentials. Bezogen auf die in Abschnitt 2.3.3 definierten Potentialbereiche und einer damit einhergehenden Annahme eines höchst stabilen Systems für Oberflächenladungen über bzw. unter ± 30 mV, kann bereits ohne Tensid von einer hohen Stabilität der dispersen Phase ausgegangen werden. Diese wird in der Folge durch den Einsatz des Tensids weiter verbessert, ohne jedoch eine Abhängigkeit dieser Verbesserung von dessen spezifischen Konzentration feststellen zu können. Es zeigt sich eine elektrosterische Stabilisierung.

Die Auswahl der in der Folge zu verwendenden Tensidkonzentration basiert auf der Berücksichtigung der Adsorptionsisotherme, der Partikelgröße, der Polydispersität und des Zeta-Potentials. Es wird angenommen, dass für eine Startkonzentration von 10,96 mM eine beginnende Sättigung der Partikeloberfläche einsetzt. Die Gleichgewichtskonzentration von 1,47 mM stellt somit die partikelspezifisch optimale Tensidkonzentration dar und liegt unterhalb der kritischen Mizellenkonzentration, die in Abschnitt 4.2.3 als 2,11 mM definiert wurde. Allerdings zeigen die nachfolgenden Messungen des Z-Durchmessers, des PDI und auch des Zeta-Potentials, dass

keine signifikanten Unterschiede aus der spezifischen Tensidkonzentration resultieren. Da somit keine vollständige Belegung der Partikeloberfläche notwendig ist, wird im Folgenden eine der geringeren Konzentrationen gewählt. Mit der gewählten Startkonzentration von 8,71 mM geht eine Gleichgewichtskonzentration von 0,68 mM einher. Da die Suspension als Grundlage des Nachlegierungsprozesses herangezogen wird, werden alle darin befindlichen Komponenten auf die metallische Oberfläche aufgetragen und potentiell in das Gefüge integriert. Eine Reduzierung der Gleichgewichtskonzentration ist gleichbedeutend mit einer Verringerung möglicher Verunreinigungen und resultierenden Fehlstellen des späteren Zielgefüges. Auf eine weitere Reduzierung der Tensidkonzentration wird jedoch verzichtet, um durch die ebenfalls sinkende Adsorption keine zeitabhängigen Reagglomerationsvorgänge herbeizuführen.

4.4.2 Eigenschaften der Suspension

Die im Folgenden vorgestellten Suspensionseigenschaften beziehen sich auf die Zusammensetzung einer Kohlenstoffkonzentration von 2,5 Gew.-% und einer Tensidstartkonzentration von 8,71 mM im wässrigen Lösungsmittel.

Die Dichte der Suspension beläuft sich auf $1,019 \pm 0,001 \text{ g/cm}^3$, bei einer Temperatur von 25 °C. Diese liegt somit geringfügig über der des reinen Lösungsmittels von etwa $1,00 \text{ g/cm}^3$. Die Oberflächenspannung der Suspension kann auf $41,89 \pm 0,41 \text{ mN/m}$ bestimmt werden. Die über die drei Messdurchgänge aufgenommene mittlere Temperatur beziffert sich auf $22,83 \pm 0,06 \text{ °C}$. Ausgehend von einer allgemeinen Oberflächenspannung des Lösungsmittels von ca. 72 mN/m , resultiert aus dem Einsatz des Tensids eine Reduzierung um ca. 30 mN/m . Die dynamische Viskosität und Schubspannung wird in Abbildung 4.11 in Abhängigkeit der Scherrate dargestellt.

Die aus drei Proben bei einer Temperatur von 25 °C gemessenen dynamischen Viskositäten zeigen ein scherverdünnendes Verhalten im gesamten Scherratenbereich von 1 bis 100 s^{-1} (Abbildung 4.11). Dem Ostwald-de-Waele-Gesetz folgend beläuft sich der Fließindex m auf im Mittel $0,797 \pm 0,129$ und liegt somit nach Clasen et al. [96] im schwach scherverdünnenden Bereich zwischen $2/3 < m < 1$. Sowohl die dynamische Viskosität, als auch die Schubspannung der drei Proben differieren dabei im Bereich der niedrigsten Scherraten und nähern sich im weiteren Verlauf einander an. Die Abweichung zwischen den Proben bewegt sich bei einer Scherrate von 1 s^{-1} in einem Bereich zwischen 1,58 und $4,51 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ für die dynamische Visko-

sität η_1 , respektive 0,0016 und 0,0040 Pa für die Schubspannung τ_1 . Es ergibt sich ein Mittelwert für die jeweiligen Kennwerte bei einer Scherrate von 1 s^{-1} in Höhe von $\eta_1 = 2,67 \pm 1,01 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ und $\tau_1 = 0,0027 \pm 0,001 \text{ Pa}$. Mit Einsetzen des scherverdünnenden Verhaltens reduziert sich die dynamische Viskosität aller drei Proben auf einen Minimalwert von $\eta_{100} = 1,17 \pm 0,09 \text{ mPa}\cdot\text{s}$. Das scherverdünnende Verhalten des schwarzen Graphens ($m = 0,627$), sowie des blauen Graphens ($m = 0,825$) ist dabei ausgeprägter als für die Probe, die durch die in orange dargestellten Messwerte repräsentiert wird ($m = 0,939$). Die Schubspannungen folgen einem vergleichbaren Verlauf. Sie nähern sich ab einer Scherrate von 10 s^{-1} einander an und folgen einem linearen Verhalten. Die mittlere Schubspannung für die höchste Scherrate liegt bei $0,117 \pm 0,009 \text{ Pa}$.

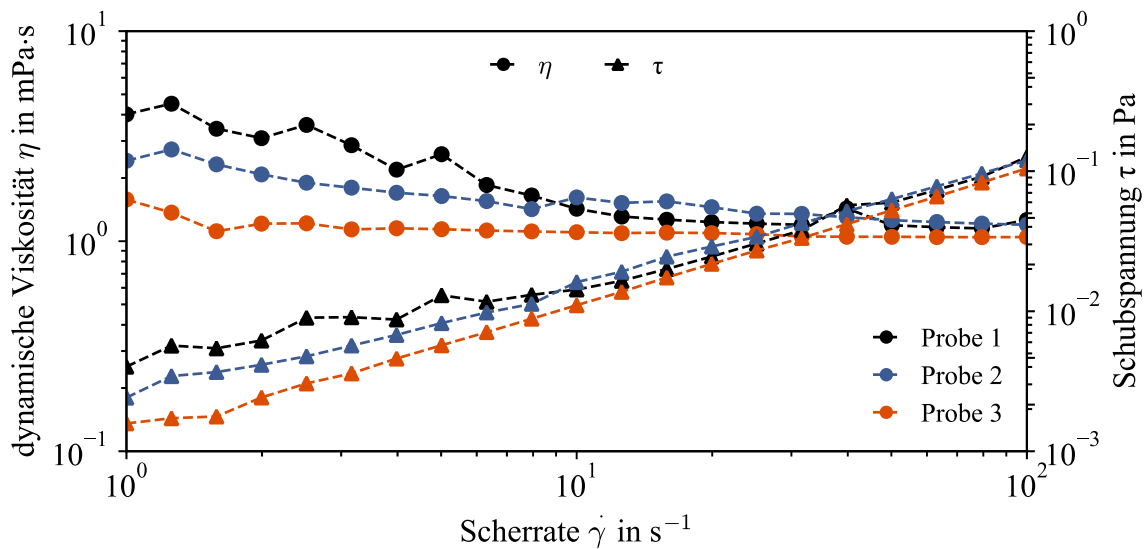


Abbildung 4.11: Messverläufe von drei Proben der 2,5 Gew.-% Kohlenstoffsuspension in Form der dynamischen Viskosität und der Schubspannung in Abhängigkeit der Scherrate in logarithmischer Skalierung

Die in Abschnitt 4.1 definierten dimensionslosen Kennzahlen werden unter dem Hinweis der Gültigkeit für newtonsche Fluide angewendet. Die festgestellte Scherverdünnung, die aus der Hinzugabe der Kohlenstoffnanopartikel und des Tensides resultiert, schränkt somit die Anwendbarkeit ein. Allerdings geht aus Abbildung 4.11 hervor, dass diese Scherverdünnung vor allem für geringere Scherraten auftritt. Mit zunehmender Scherbeanspruchung sinkt die dynamische Viskosität und nähert sich einem Minimalwert an. Da die in der Düse herrschenden Beanspruchungen nicht durch das Rotationsrheometer nachgebildet werden können, ist das Verhalten der Suspension demnach nicht bekannt. Allerdings basiert die konzipierte Suspension maßgeblich auf dem Lösungsmittel Wasser ($\eta \approx 1 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ bei 25 C) und einer vergleichsweise geringen Feststoffkonzentration. Für die Suspension konnte bei der maximalen Scherrate eine dynamische Viskosität von $1,17 \pm 0,09 \text{ mPa}\cdot\text{s}$ gemessen werden, die somit nur geringfügig

über der des Lösungsmittels liegt. Es wird im weiteren Verlauf keine signifikante Reduzierung der dynamischen Viskosität angenommen und dieser Minimalwert in Bezug auf die dimensionslosen Kennzahlen angewendet.

In Abbildung 4.12 werden die in der Suspension vorliegenden Kohlenstoffnanopartikel mittels TEM abgebildet. Diese ermöglichen die qualitative Bewertung der Erscheinungsform der dispersen Phase in der Suspension, sowie die quantitative Validierung der Partikelgröße.

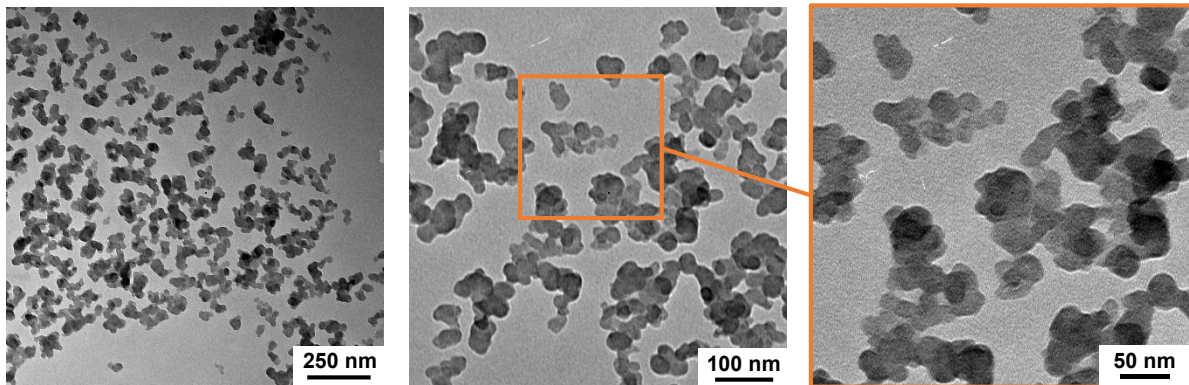


Abbildung 4.12: Transmissionselektronenmikroskopie getrockneter Suspensionstropfen zur bildlichen Darstellung der Kohlenstoffnanopartikel als disperse Phase der Suspension einer Kohlenstoffkonzentration von 2,5 Gew.-%

Wie auch bereits aus der DLS-Messung hervorgeht, liegen die Kohlenstoffnanopartikel in Agglomeraten vor. Die Betrachtung der Primärpartikel bestätigt einen mittleren Durchmesser von ca. 30 nm, wie sie durch die BET-Messungen ermittelt werden konnte. Neben den Primärpartikeln können Agglomerate identifiziert werden, die eine sphärische bis ovale Form und Durchmesser von unter 100 nm aufweisen. Gleichzeitig sind ebenfalls verkettete Agglomerate eines Äquivalentdurchmessers sichtbar, die den mittels DLS gemessenen $134,64 \pm 2,88$ nm überschreiten. Eine optische Trennung dieser kettenförmigen Zusammenschlüsse in einzelne Agglomerate ist nicht möglich.

In Abbildung 4.13 wird die Stabilität der Suspension über eine Dauer von 24 Stunden in Form der sich über die Höhe der Probe verändernden Rückstreuung aufgezeigt. Im oberen Bereich der Suspension setzt mit Beginn der Stabilitätsmessung eine instantane Aufklärung des Lösungsmittels ein, die sich über die gesamte Dauer fortsetzt. Bei Beendigung der Messung ergibt sich eine maximale Veränderung der Rückstreuung von ca. -0,4 %, die sich ausschließlich auf die oberen 0,5 mm der Probe bezieht. Unterhalb dieses Bereichs nehmen die Veränderungen rasch ab und pendeln ab einer Probenhöhe von 40 mm um das Nullniveau. Die Streuung bewegt sich bis zu einer Probenhöhe von 2 mm im Bereich von $\pm 0,04$ %. Am Boden der Probe steigt die Veränderung der Rückstreuung in den positiven Bereich, wodurch eine Verdichtung der

dispersen Phase induziert wird. Die dadurch angedeutete Sedimentation setzt ebenfalls bereits nach der ersten Messung und somit nach 15 Minuten ein. Dies wird sichtbar durch den in der Vergrößerung erkennbaren, ersten lilafarbenen Verlauf (Abbildung 4.13). Über die fortdauernde Zeit erhöht sich die Veränderung der Rückstreuung auf 0,26 %, wobei dieser Maximalwert bereits nach einer Dauer von 12 Stunden erreicht wird.

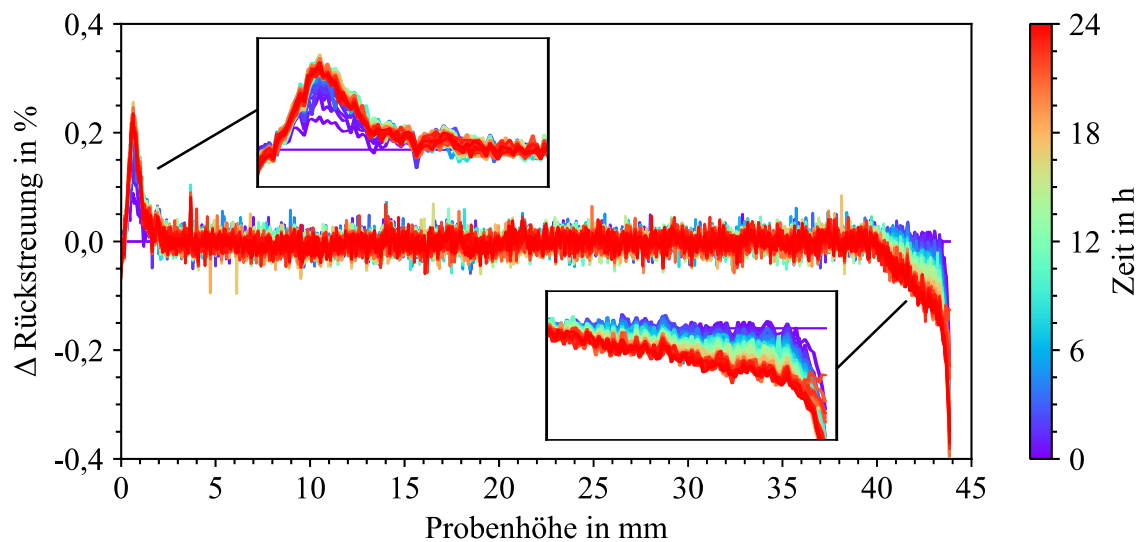


Abbildung 4.13: Veränderung der Rückstreuung bei einer Wellenlänge von 880 nm für die Suspension mit einer Tensidkonzentration von 8,71 mM über die Probenhöhe entlang einer Dauer von 24 Stunden

Auf eine Darstellung sowohl der beiden weiteren Messungen, als auch die aufgenommene Veränderung der Rückstreuung für die Suspension ohne den Einsatz des Tensids wird verzichtet, da der aufgezeigte Verlauf als repräsentativ angesehen werden kann (Abbildung 4.13). Der Vergleich der beiden Parameter erfolgt stattdessen mit Hilfe des TSI (Gleichung 4.4). In Abbildung 4.14 ist der Verlauf des TSI der entwickelten Suspension mit dem der Zusammensetzung ohne Tensid gegenübergestellt. Es handelt sich um Mittelwerte der drei durchgeführten Messungen über eine Dauer von 24 Stunden. Mit Verweis auf die vom Hersteller aufgestellte Stabilitätsklassifizierung, ist für beide Suspensionen eine hohe Stabilität in Form eines TSI von unter 0,5 festzuhalten.

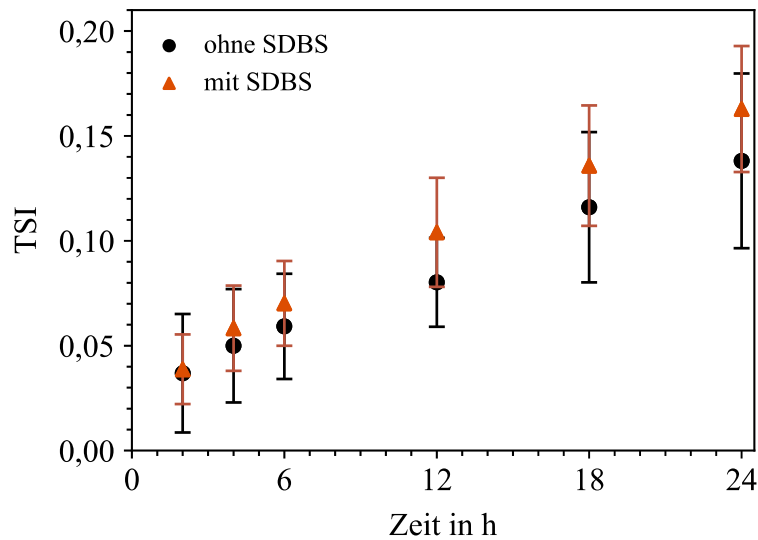


Abbildung 4.14: Gegenüberstellung der Stabilität in Form des TSI ohne und mit dem Tensid SDBS über eine Zeitskala von 24 Stunden

Nach zwei Stunden belüftet sich der TSI der Suspension auf $0,005 \pm 0,002$ und der des Wassers auf $0,005 \pm 0,004$. Mit fortschreitender Dauer verzeichnen beide Parameter eine Zunahme des TSI auf bis zu einem Maximalwert von $0,163 \pm 0,030$ respektive $0,138 \pm 0,042$ nach Ablauf der Versuchszeit. Ausgehend vom Stabilitätsindex kann für das aufgestellte System eine hohe Stabilität über die gesamte Messdauer von 24 Stunden festgestellt werden.

4.4.3 Prozessparameter für die Suspensionsapplikation

Unter Verwendung der vorab definierten Ausgangsparameter konnte eine erfolgreiche Applikation der 2,5 Gew.-% Kohlenstoff enthaltenen Suspension realisiert werden. In Abbildung 4.15 wird der aus dem veränderten Gasdruck resultierende Volumenstrom, sowie die initiale Tropfengeschwindigkeit angegeben. Beginnend mit einem Druck von 0,3 bar stellt sich ein Volumenstrom von $0,036 \pm 0,001$ ml/s ein. Die schrittweise Erhöhung um 0,2 bar führt zu einem annähernd linearen Anstieg des Volumenstroms. Das Maximum von $0,084 \pm 0,001$ ml/s kann mit dem höchsten Druck von 1,1 bar erreicht werden. Ein vergleichbar linearer Verlauf ist für die Tropfengeschwindigkeit festzustellen. Die Variation vom niedrigsten, über den mittleren, bis hin zum höchsten Gasdruck resultiert in einer Zunahme der Geschwindigkeit von anfangs $6,38 \pm 1,62$ m/s, über $8,71 \pm 1,29$ m/s, bis hin zu $10,18 \pm 1,73$ m/s. Die prozentuale Abweichung innerhalb einer statistischen Absicherung der Geschwindigkeit beträgt im Mittel 19,1 %. Für die Volumenströme beträgt die prozentuale Standardabweichung im Mittel 1,7 % vom angegebenen Messwert, wodurch die Fehlerbalken in Abbildung 4.15 nicht sichtbar sind.

In Abhängigkeit der angenommenen Viskositäten kann die dimensionslose Re-Zahl entsprechend Tabelle 4.5 variieren. Mit einer von der Viskosität unabhängigen We-Zahl, verbleibt diese dimensionslose Kennzahl in Abhängigkeit des jeweiligen Drucks konstant. Dementsprechend ergibt sich vor Einsatz der Scherverdünnung eine Z-Zahlen von 24,47 (η_1) und mit Einsatz der Scherverdünnung eine Z-Zahl von 55,92 (η_{100}) (Tabelle 4.5).

Tabelle 4.5: Übersicht der aus den unterschiedlichen dynamischen Viskositäten resultierenden Kennzahlen

η [mPa·s]	Z-Zahl	Druck [bar]	K	Re-Zahl	We-Zahl
$\eta_1 = 2,67$	24,47	0,3	39,3	243	99
		0,7	58,0	332	185
		1,1	70,5	389	252
$\eta_{100} = 1,17$	55,92	0,3	48,3	556	99
		0,7	71,3	760	185
		1,1	86,7	888	252

Die Kennzahl K verbleibt für beide angenommenen Viskositäten unter dem für die Spritzerbildung kritischen Kennwert von 100 (Tabelle 4.5). Mit Bezug auf den idealen Applikationsbereich, der über $Z = 1$ und $Z = 10$ definiert wird, liegen die Berechnungen mit beiden Viskositäten über dem oberen Grenzwert, jedoch unter dem in der Literatur vorherrschenden Wert von $Z < 700$. Entsprechend Abbildung 4.16 ist somit neben der bereits bekannten, erfolgreichen Applikation, eine Bildung von Satellitentropfen zu erwarten.

Hochgeschwindigkeitsaufnahmen in Abbildung 4.17 visualisieren den Strahlaustritt der Suspension in Folge der drei unterschiedlichen Drücke von 0,3 bar, 0,7 bar und 1,1 bar zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten der Applikation.

Der Austritt aller drei Drücke erfolgt unter Bildung eines Flüssigkeitsstrahls. Für den geringsten Druck von 0,3 bar beginnt der Zerfall des austretenden Strahls bei einer Entfernung von ca. 3 mm vom Düsenauslass. Mit fortschreitendem Zeitintervall stabilisiert sich dieser Zerfall bei einer Entfernung von ca. 5 mm, nach der sich einzelne Tropfen ausbilden. Für die beiden höheren Drücke ist keine Instabilität des Flüssigkeitsstrahls über die aufgetragene Entfernung zu erkennen. Die Spitze des austretenden Strahls wird von einem Primärtropfen gebildet, der eine geringfügig größere Breite als der nachfolgende Strahl aufweist. Dieser Strahlanfang ist für 0,7 bar stärker ausgeprägt als für 1,1 bar.

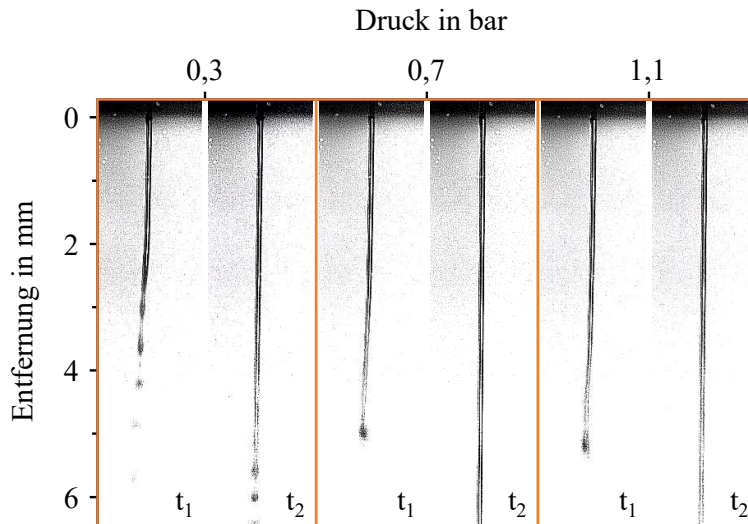


Abbildung 4.17: Visualisierung austretender Dosiermengen entlang einer Entfernung von 6 mm zum Düsenauslass in Abhängigkeit dreier unterschiedlicher Drücke zu zwei unterschiedlichen Zeitpunkten (Beginn des Austritts t_1 und mittig der Impulsdauer t_2)

Im weiteren Verlauf wird sich auf einen konstanten Gasdruck von 0,7 bar festgelegt. Der Druck ist damit hoch genug, um den Zerfall des Strahls und der einhergehenden Entstehung zahlreicher Einzeltropfen über eine für den Prozess ausreichend große Entfernung zu vermeiden. Die im Vergleich zu 1,1 bar geringere Geschwindigkeit begünstigt zudem einen geringeren Kennwert der Spritzerbildung ($K_{0,7 \text{ bar}} = 71,3$). Die Validierung dieser Vorhersage wird in Abbildung 4.18 über die Darstellung des Auftreffmoments eines Suspensionsstrahls bei einem Druck von 0,7 bar ermöglicht.

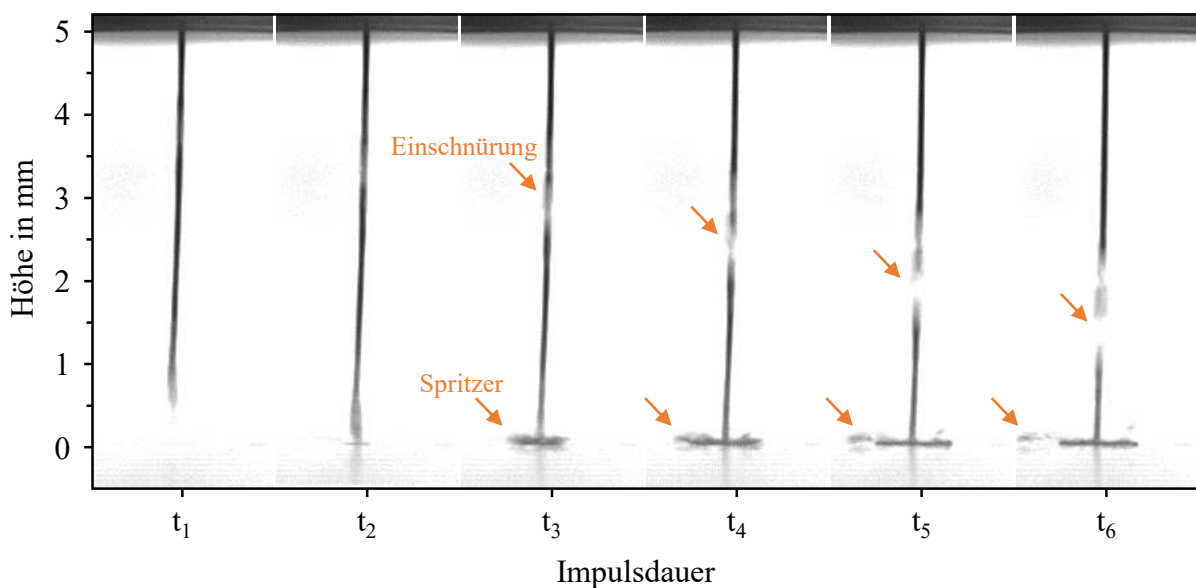


Abbildung 4.18: Visualisierung des Auftreffmoments der Suspension bei einem Druck von 0,7 bar und einer Entfernung von 5 mm zur Oberfläche des Modells substrats

In der dargestellten Sequenz repräsentiert t_1 den letzten Bildausschnitt vor dem Auftreffen der Dosiermenge auf die Substratoberfläche. Der Flüssigkeitsstrahl erscheint über die gesamte Höhe stabil, wobei im oberen Bereich in einer Entfernung von ca. einem Millimeter eine beginnende Einschnürung des Strahls sichtbar wird, die sich bis t_3 verstärkt. Bei t_4 und t_5 kommt es zu einer Unterbrechung des Strahls (orange Pfeile). Der Einschnürung folgt ein weiterer Strahl, der dem ersten entlang der gleichen Achse folgt. Das Auftreffmoment des Primärstrahls beginnt mit t_2 . Mit fortlaufender Strahlbewegung setzt in t_3 und t_4 eine Spritzerbildung ein (orange Pfeile). Diese umfasst eine seitliche Bewegung der Tropfen, wodurch eine zusätzliche Fläche eines Durchmessers von ca. 2 bis 3 mm um den Kontaktpunkt des Strahls mit der Substratplattform beeinflusst wird.

Mit der Betrachtung einzelner Dosiervorgänge ist die Reproduzierbarkeit dieser Durchläufe von hoher Wichtigkeit, um eine konstante Suspensionsmenge applizieren zu können. Langzeitversuche zeigten, dass es mit dem angewendeten Parametersatz in nicht definierbaren Abständen zu einem Zusetzen der Düse kommen kann. In drei Versuchsreihen trat nach einer unterschiedlich hohen Anzahl von Impulsen eine plötzliche und rasche Abnahme des vorab konstanten Volumenstroms ein, bis innerhalb weniger weiterer Impulse keine Suspension mehr austreten konnte. Diese Problemstellung konnte allerdings mit der Anpassung entsprechender Dosierparameter behoben werden. Mit einer Veränderung der Schließen-Zeit kann die Geschwindigkeit der Abwärtsbewegung des Stößels reduziert und damit die Stoßkraft zum Abschluss eines Dosiervorgangs erhöht werden. In Abbildung 4.19 wird das Ende eines Impulses unter Variation der Schließen-Zeit dargestellt.

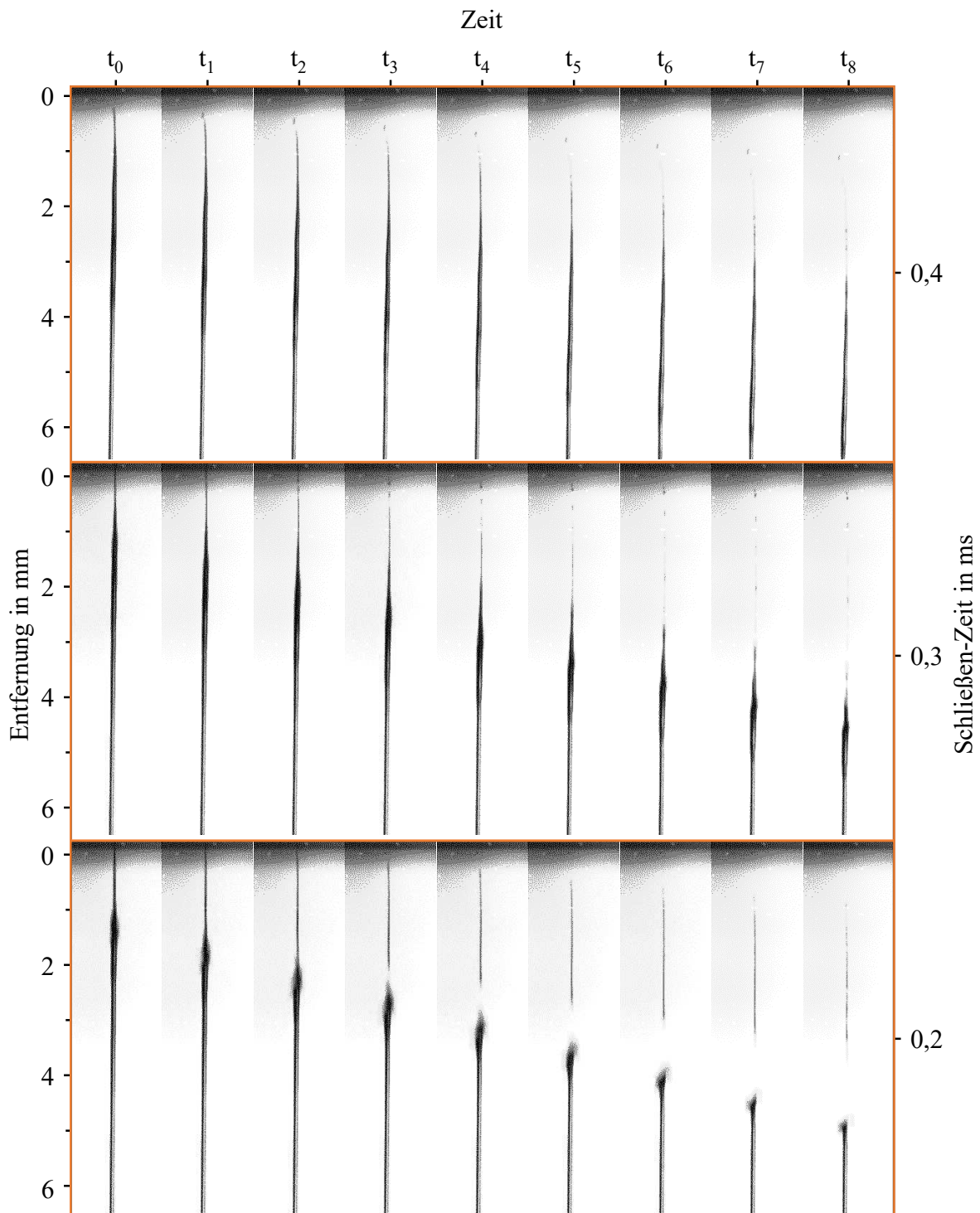


Abbildung 4.19: Veränderung der Strahlbildung mit Beendigung eines Impulses unter Variation der Schließen-Zeit

Mit einer Schließen-Zeit von 0,4 ms, wie sie für den Ausgangsparametersatz verwendet wurde, ist eine kontinuierliche Einschnürung zum Ende des Flüssigkeitsstrahls ersichtlich. Am Ende dieser Einschnürung zerfällt der Strahl in einzelne wenige Satellitentropfen. Eine Reduzierung der Schließen-Zeit auf 0,3 ms führt zu einer geringfügigen Verdickung des Suspensionsstrahls, bevor es ebenfalls zu einer Einschnürung kommt. Mit fortlaufender Bewegung und Zeit bricht

die Einschnürung in viele kleine Satellitotropfen auf, die sich über eine Höhe von ca. 4 mm ausdehnen. Mit der systemtechnisch minimal möglichen Schließen-Zeit von 0,2 ms formt sich die zum Ende des Flüssigkeitsstrahls ausgebildete Verdickung zu einem Tropfen zusammen, der über die einzelnen Bildausschnitte oszillierende Formänderungen aufweist. In t_0 bis t_2 bildet sich hinter dieser Stauchung ein zweiter Strahl eines im Vergleich zum Hauptstrahl kleineren Durchmessers aus. Ab Zeitpunkt t_3 löst sich dieser Abschnitt von der sich vorweg bewegenden Menge und beginnt ab t_8 in einzelne Satellitotropfen zu zerfallen. Langzeitversuche mit dieser minimalen Schließen-Zeit verhinderten ein Zusetzen des Düsenauslasses. In drei Versuchsreihen mit jeweils einer Anzahl von 225 aufeinander folgender Dosiervorgänge konnten konstante Volumenströme von im Mittel $0,064 \pm 0,002$ ml/s erzielt werden.

Die in Abschnitt 4.3.3 vorgestellten Ausgangsparameter wurden für die Applikation der entwickelten Suspension angepasst. Die schematische Übersicht des finalen Wellenprofils mit einem beispielhaften Suspensionsauftrags ist in Abbildung 4.20 ersichtlich. Die Parameter sind mit einem Druck von 0,7 bar anzuwenden.

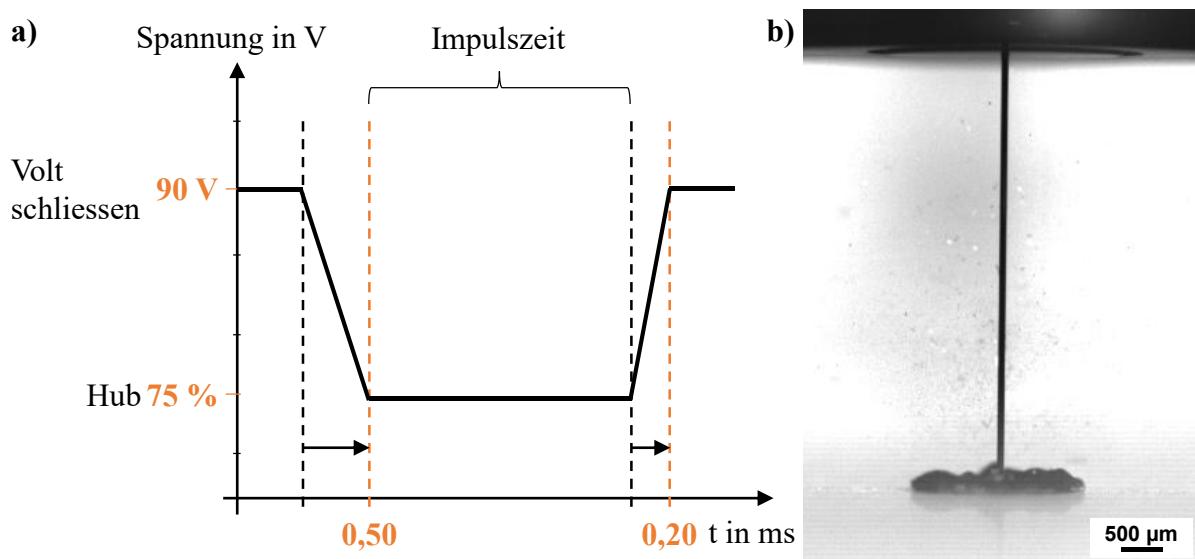


Abbildung 4.20: a) Übersicht des finalen Wellenprofils mit der schematischen Verdeutlichung der entwickelten Dosierparameter und einer b) beispielhaften Suspensionsapplikation auf der Modelloberfläche einer Temperatur von 100 °C

Der Parametersatz umfasst eine Schließspannung von 90 V, die mit fortlaufender Abnutzung des Stößels sukzessive erhöht werden kann. Der Hub und die Öffnen-Zeit wurden entsprechend des anfänglichen Parametersatzes auf 75 % und 0,5 ms belassen. Die Schließen-Zeit wurde aufgrund des über einen längeren Zeitraum konstanten Volumenstroms auf 0,2 ms reduziert.

4.4.4 Positionierung der dispersen Phase

Die Suspensionsapplikation endet mit dem Auftrag der Suspension auf das Zielsubstrat. Neben der präzisen Positionierung des Flüssigkeitsstrahls, der vor allem über die Bewegung des Druckkopfs realisiert wird, ist die Ausbreitung des Fluids von hoher Wichtigkeit für den Gesamtprozess. Die Dosiermenge bestimmt wesentlich die Verteilung der Flüssigkeit auf der Oberfläche und damit die Belegung einer bestimmten Fläche. Für die Flächenbelegung spielt neben der Dosiermenge allerdings ebenso die Oberflächentemperatur des Substrats eine maßgebliche Rolle. Durch diese Temperatur werden Eigenschaften der Suspension, wie z.B. die Oberflächenspannung und die Viskosität, verändert und somit Einfluss auf die Ausbreitung der Dosiermenge genommen. Die mit Hilfe der Hochgeschwindigkeitskamera identifizierten Trocknungsmechanismen sind in Abbildung 4.21a dargestellt. In Abbildung 4.21b werden diese um die Verteilung der dispersen Phase für die unterschiedlichen Temperaturen bei einer Impulszeit von 60 ms ergänzt. Die Entwicklung des Tropfendurchmesser in Abhängigkeit von sowohl der Impulszeit, als auch von der Oberflächentemperatur kann Abbildung 4.21c entnommen werden.

Bei einer Plattformtemperatur von 50 °C formt sich die applizierte Dosiermenge zu einer Kuppel ein (Abbildung 4.21a). Der daraus resultierende Rückstand in Abbildung 4.21b zeigt zwei parallel zueinander verlaufende Grenzen, die sich jeweils kontrastreich von der Substratplattform abheben. Diese Anhäufung der dispersen Phase zeigt sich auch im Innenbereich der Dosiermenge, wo rundliche Bereiche von kontrastreichen Rändern umgeben sind. Sowohl innerhalb der restlichen Dosiermenge, als auch zwischen den beiden äußeren Rändern ist ein geringer bis kein Kontrast zur Substratplattform erkennbar. Für eine Plattformtemperatur von 100 °C kommt es zum Sieden der Suspension. Zudem ist die Dosiermenge von einer oberhalb liegenden dunklen Wolke umgeben, die aus feinverteilten Tröpfchen besteht. Die Rückstände dieser Wolke ergänzen den getrockneten Haupttropfen in Abbildung 4.21b. Neben einem rundlichen, schwarzen Rückstand, sind zahlreiche kleine Kontrastunterschiede neben der Dosiermenge auf dem Substrat erkennbar. Innerhalb des getrockneten Rückstands erscheinen eine vergleichsweise homogene Färbung und damit gleichmäßige Verteilung des Kohlenstoffs. Der Randbereich hat einen geringfügig stärkeren Kontrast, der sich in einer geringeren Deutlichkeit ringförmig bis in die Mitte fortsetzt. Für die Plattformtemperatur von 150 °C tritt nach anfänglichem Sieden eine Fortbewegung des Tropfens ein. In Abbildung 4.21a ist zwischen der noch vorhandenen, flüssigen Suspensionsmenge und der Substratoberfläche ein Dampffilm zu erkennen. Dieser hindert die Flüssigkeit an einer Benetzung der Oberfläche. Stattdessen beginnt diese sich zu einem Tropfen zu formen und den Sichtbereich der Aufnahme in sprunghaften

Bewegungen zu verlassen. Die getrocknete Dosiermenge zeigt den im Vergleich zu den anderen Aufnahmen höchsten Kontrast, ohne sichtbare Unterschiede im Randbereich. Die schwarze Fläche wird begleitet durch eine hellere, rundliche Erscheinungsform mittig des Tropfens. Der mattierte Bereich weist eine inhomogene Kontrastverteilung auf.

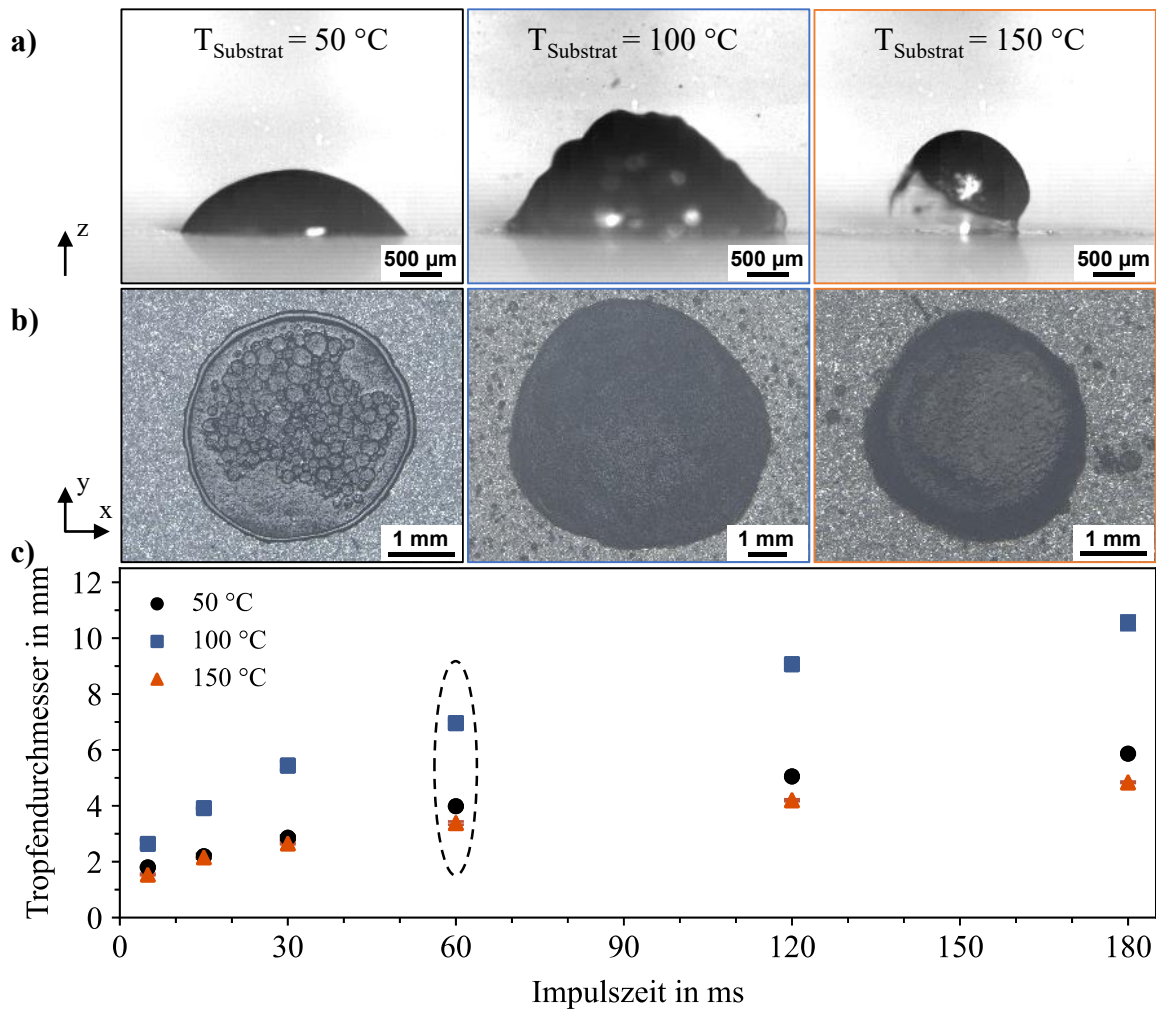


Abbildung 4.21: a) Trocknungsverhalten der platzierten Dosiermenge bei unterschiedlichen Substrattemperaturen; b) Verteilung der dispersen Phase im getrockneten Zustand für die Impulszeit von 60 ms; c) Entwicklung des Tropfendurchmessers in Abhängigkeit der Impulszeit bei den drei unterschiedlichen Temperaturen der Substratoberfläche

Aus den unterschiedlichen Trocknungsvorgängen resultieren voneinander abweichende Durchmesser der mit der dispersen Phase belegten Oberfläche. Für alle drei Temperaturen kann jeweils mit einer Erhöhung der Impulszeit eine Zunahme des belegten Bereichs festgestellt werden. Für die Temperatur von 100 °C ist im Vergleich für alle untersuchten Impulszeiten ein maximaler Tropfendurchmesser erreicht worden. Die Tropfendurchmesser bei einer Temperatur von 50 °C und einer von 150 °C verhalten sich bei den Impulszeiten von 5 ms, 15 ms und 30 ms ähnlich. Ab einer Impulszeit von 60 ms beginnen die Messwerte zu differieren, wobei

die Tropfendurchmesser der geringsten die der höchsten Substrattemperatur übersteigen. Allgemein ist mit einer Erhöhung der Impulszeit oberhalb von 60 ms ein Abflachen der Messwerte wahrzunehmen. Mit einer Erhöhung um weitere 120 ms, auf die maximale Impulszeit von 180 ms, geht über alle Temperaturen eine Zunahme des Durchmessers um im Mittel $32 \% \pm 1,6 \%$ einher.

5 Flüssiges in-situ Nachlegieren im PBF-LB/M Prozess

5.1 Materialien und Anlagen

5.1.1 Werkstoffauswahl

Für die in dieser Arbeit durchzuführenden Versuche wird die Legierung 1.4003 mit einem reduzierten Nickelgehalt verwendet. Nach amerikanischer Normbezeichnung (ASTM / AISI-SAE) ist der Werkstoff ebenfalls als 410L bekannt. Die Legierung wird von der Firma Ametek GmbH bezogen, wo sie unter Verwendung einer Wasserverdüsung zu Pulver verarbeitet und anschließend auf die notwendige Partikelgrößenverteilung von 20 bis 63 μm klassiert wurde. Die Ergebnisse einer externen Vollanalyse der chemischen Zusammensetzung werden neben den Angaben der europäischen Norm (DIN / EN) in Tabelle 5.1 dargestellt. Der Sauerstoffgehalt des Pulvers wurde mittels ONH-Analyse auf 0,19 Gew.-% bestimmt.

Tabelle 5.1: Chemische Zusammensetzung des Werkstoffes 1.4003 nach Norm und des in dieser Arbeit verwendeten Pulverwerkstoffes mit reduziertem Ni-Gehalt; Angaben in Gew.-%

1.4003	C	Cr	Si	Mn	Ni	P	S
Norm (min.)	-	10,50	-	-	0,30	-	-
Norm (max.)	0,030	12,50	1,00	1,50	1,00	0,040	0,030
Pulver	0,015	12,12	0,92	0,16	0,11	0,014	0,005

Mit Hilfe der Software Thermo-Calc wurde ein Phasendiagramm berechnet, das in Abbildung 5.1a dargestellt wird. Aus Gründen der Übersichtlichkeit fanden hierin ausschließlich die Elemente Eisen, Chrom und Kohlenstoff Verwendung, wobei der Chromgehalt entsprechend Tabelle 5.1 auf 12,12 Gew.-% festgelegt wurde. Als Austenitstabilisator wirkt der Kohlenstoff dem ferritstabilisierenden Effekt des Chroms entgegen und begünstigt eine Erweiterung des Austenitgebiets. Aus dem Phasendiagramm wird ersichtlich, dass Kohlenstoffgehalte ab ca. 0,04 Gew.-% eine vollständig austenitische Umwandlung des Gefüges im Temperaturbereich um 1000 °C ermöglichen. Dieser Zustand wandelt sich mit der diffusionsgesteuerten, gleichgewichtsnahen Abkühlung anschließend in ein Gefüge bestehend aus Ferrit und M_{23}C_6 um. Die Bildung dieser Ausscheidungen wird entsprechend der Scheil-Simulation für gleichgewichtsferne Abkühlbedingungen in Abbildung 5.1b unterdrückt, wonach sich ein rein ferritisches Gefüge ausbildet. Hierbei herrscht für die Verwendung der Scheil-Gleichung die Annahme einer unendlich schnellen Diffusion in der flüssigen Phase, bei ausbleibender, respektive sehr begrenzter Diffusion im erstarrten Werkstoff. Vor dem Hintergrund des zu legierenden Kohlenstoffs wurde ergänzend eine Erstarrungssimulation mit einem erhöhten Kohlenstoffgehalt

durchgeführt (Abbildung 5.1c), womit der zu erwartende Einfluss auf den Grundwerkstoff einzuordnen ist. Hiernach wird die rein ferritische Gitterstruktur mit zunehmenden Kohlenstoffgehalt durch austenitische Erstarrungsbereiche erweitert. Mit Erreichen einer Temperatur von ca. 1300 °C wird das bereits erstarrte Gefüge durch die zusätzliche Entstehung von M_7C_3 ergänzt. Weitere Zunahmen des Kohlenstoffgehalts würden die ferritische Erstarrung weiter zu Gunsten eines austenitischen Gefügebereichs einschränken.

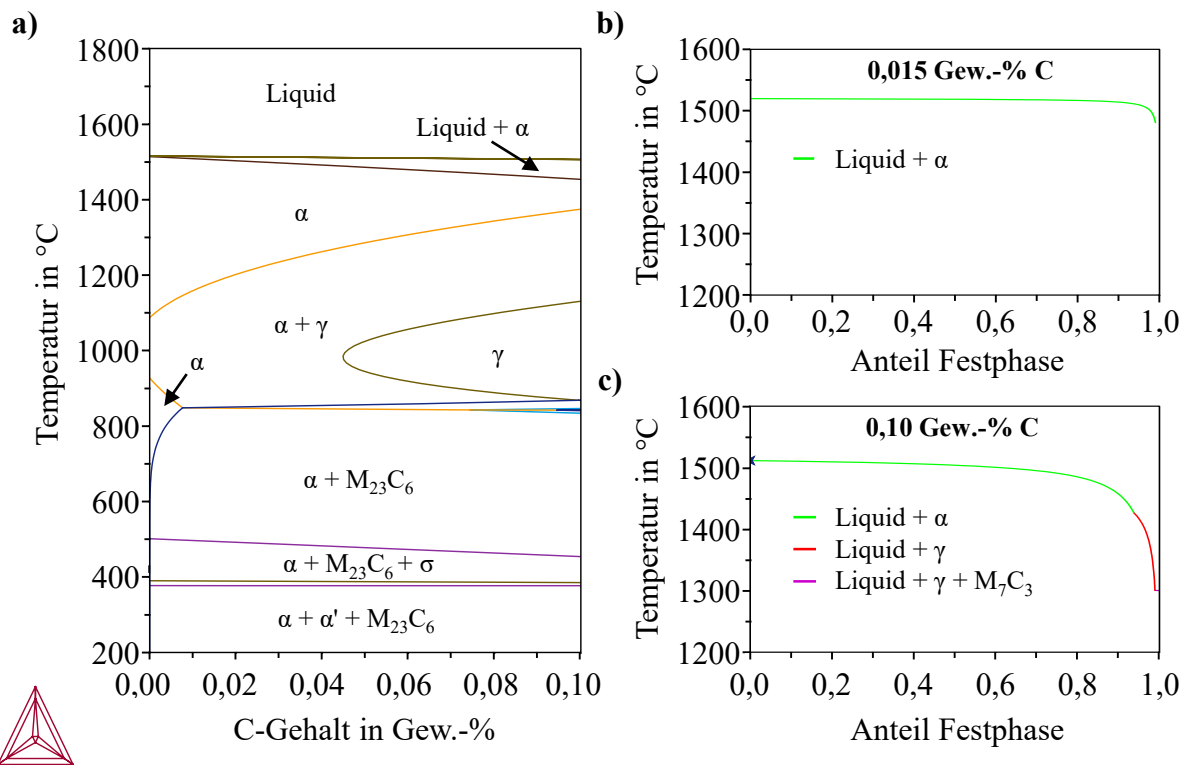


Abbildung 5.1: a) Phasendiagramm der Elemente Fe, Cr (12,12 Gew.-%) und C, sowie ergänzende Erstarrungssimulationen nach Scheil-Gulliver mit einem Kohlenstoffgehalt von b) 0,01 Gew.-% und einem erhöhten Kohlenstoffgehalt von c) 0,10 Gew.-% berechnet mit der Software Thermo-Calc

Eine weitere Möglichkeit der Vorhersage des entstehenden Gefüges unter den Bedingungen einer gleichgewichtsfernen Erstarrung ermöglicht das Schaeffler-Diagramm (Abbildung 5.2). Entsprechend der Gleichung 2.1 und Gleichung 2.2 kann die Legierungszusammensetzung (Tabelle 5.1) in die Ni- bzw. Chromäquivalente eingesetzt und die entsprechenden Parameter berechnet werden.

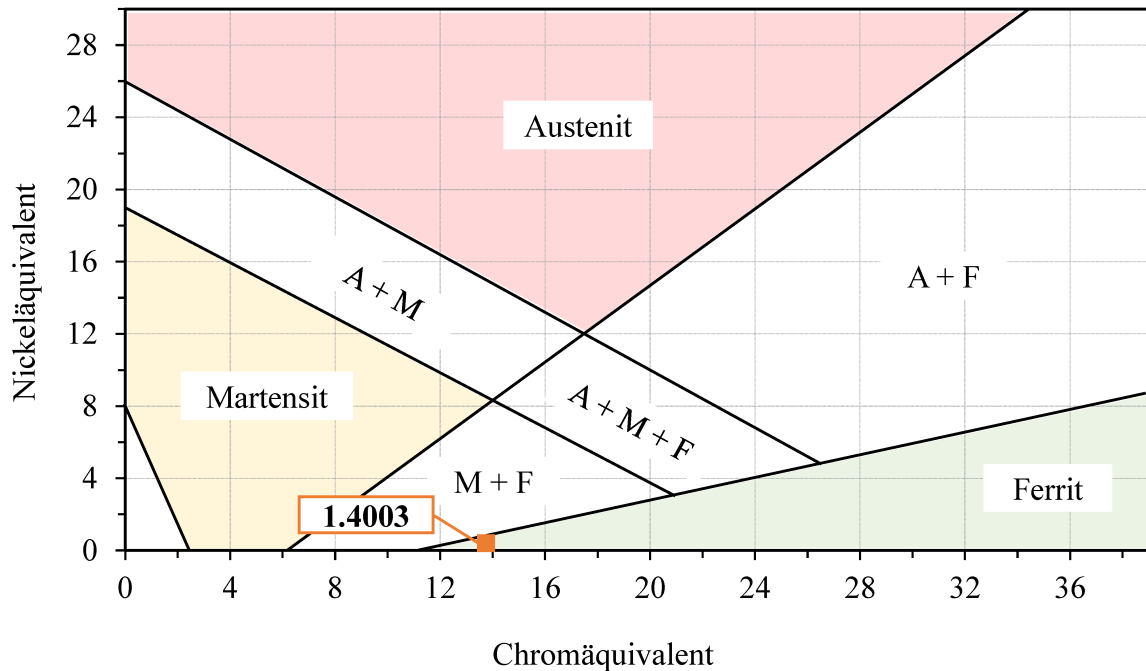


Abbildung 5.2: Schaeffler-Diagramm mit der Positionierung der Legierungszusammensetzung nach 1.4003 mit reduziertem Ni-Gehalt

Für die spezifischen Elementgehalte zeigt sich eine ferritische Erstarrung angrenzend am martensitisch, ferritischen Bereich des Diagramms, womit die Simulation nach Scheil-Gulliver (Abbildung 5.1b) bestätigt werden kann.

5.1.2 PBF-LB/M Anlage

Die Entwicklung des in-situ Nachlegierens unter Integration der Dosiereinheit wird in einer AconityMIDI+ (Aconity3D GmbH) realisiert. Die Anlage ist mit einem einzelnen Faserlaser einer maximalen Laserleistung von 700 W und einer Wellenlänge von ca. 1070 nm ausgestattet. Die Spotgröße in der Fokallage d_f beläuft sich bei 50 % der maximalen Leistung auf 63,0 μm . Der Plattformdurchmesser umfasst 250 mm, bei einer möglichen Bauhöhe von ebenfalls 250 mm. Für die Entwicklung des in-situ Nachlegierens wird der Durchmesser mit Hilfe einer Bauraumverkleinerung auf 100 mm reduziert. Die Inertgasatmosphäre (Argon 4.6) enthält während der Prozesse einen maximalen Sauerstoffgehalt von 100 ppm. Es wird keine Vorheizung der Bauplattform verwendet.

Thermografische Untersuchungen der Oberflächentemperatur in Abschnitt 5.2.4 werden an einer weiteren PBF-LB/M Anlage durchgeführt: Die AconityMINI des gleichen Anlagenherstel-

lers (Aconity3D GmbH) ist mit einer Sonderkonfiguration ausgestattet, die entsprechende Versuche ermöglicht. Das Anlagenmodell ist mit einem Faserlaser einer Wellenlänge von ca. 1070 nm ausgestattet, der für eine Laserleistung von maximal 400 W ausgelegt ist. Der Fokussdurchmesser bei maximaler Laserleistung wird mit 52,0 μm angegeben. Des Weiteren verfügt die Anlage über eine induktive Plattformheizung, mit der maximale Temperaturen in Höhe von 800 °C erreicht werden können. Der Plattformdurchmesser beläuft sich dabei ebenfalls auf 100 mm.

5.1.3 Gesamtanlagensystem für das in-situ Nachlegieren

Um das flüssige Nachlegieren innerhalb eines PBF-LB/M Prozesses realisieren zu können, wurde der in Abschnitt 4.2.1 vorgestellte Druckkopf im Rahmen des DFG-Projektes „In-situ-Legierungsvariation beim pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzen“ (Projektnummer TO 1395/1-1) in Zusammenarbeit mit Aconity3D GmbH in die zur Verfügung stehende Anlage integriert (Abschnitt 5.1.2).

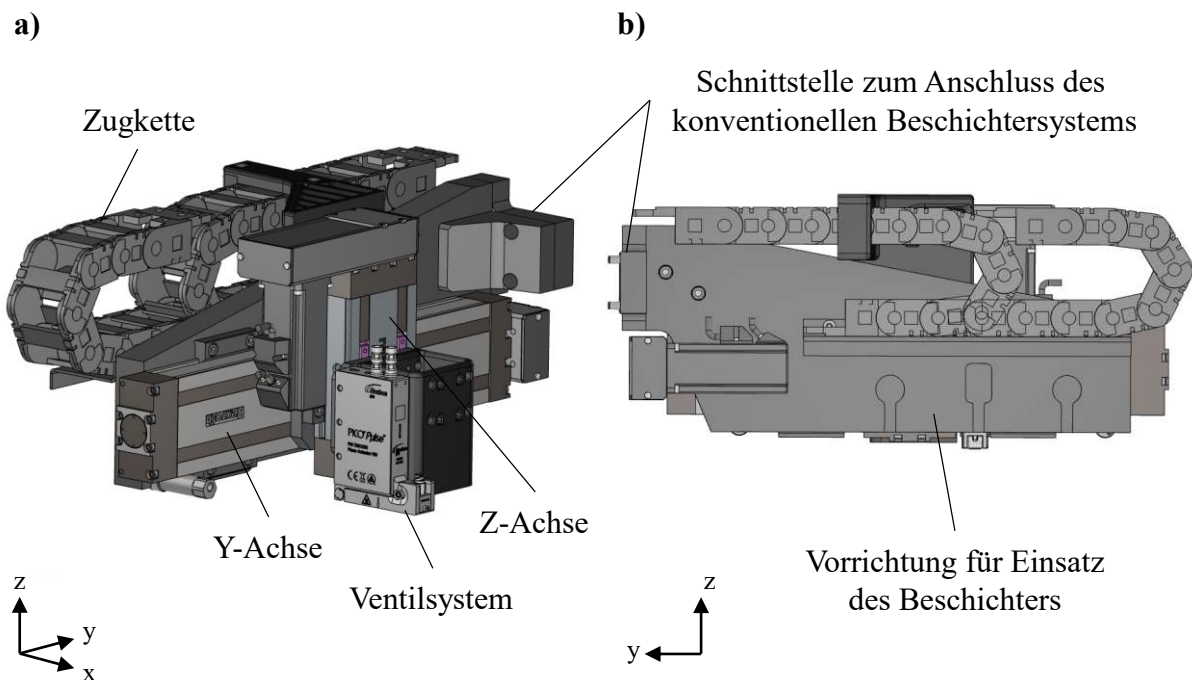


Abbildung 5.3: Dreidimensionale Konstruktionszeichnung des Fluidmoduls in der a) Frontansicht und b) Rückansicht, erstellt von der Aconity3D GmbH

Der Druckkopf wird hierbei auf eine Achsenvorrichtung montiert, die sowohl die Bewegung in y- als auch in z-Richtung ermöglicht (Abbildung 5.3a). Das insgesamt als Fluidmodul bezeichnete System umfasst eine zusätzlich integrierte Beschichtervorrichtung und wird somit anstelle

des konventionellen Beschichters eingesetzt (Abbildung 5.3b). Aus dieser Gegebenheit resultiert zusätzlich der mit der Beschichtung einhergehende Fahrweg in x-Richtung, wodurch eine dreidimensionale Bewegung des Moduls möglich ist. Die zusätzlichen Achsen werden in die Software der PBF-LB/M Anlage eingebunden und können parallel zu den üblichen Achsen, bspw. des Pulvervorrats oder der Plattform, gesteuert werden. Das Ventilsystem wird wie in Abschnitt 4.2.1 beschrieben über den PICO Touch Controller bedient. Die darin festgelegten Parameter werden ausschließlich über eine Digital Input/Output Schnittstelle mit der Anlage verbunden und können über das Anschalten (ON) des Signals freigegeben bzw. durch das Ausschalten (OFF) beendet werden. Die notwendigen Verbindungen zur Datenübertragung, sowohl zwischen dem Ventilsystem und dem Controller, als auch der Anlage und dem Achssystem, werden über eine Zugkette aus der Prozesskammer herausgeführt. Im hinteren Bereich der Anlage ermöglicht die Sonderanfertigung einer Durchführungsplatte die Verbindung aus dem inneren Innenraum der AconityMIDI+ heraus zu den notwendigen Schnittstellen. Hierdurch wird ebenfalls die für den Suspensionstank notwendige Gaszufuhr geleitet. Diese wird vom Zulauf der Anlage abgeführt, wodurch ebenfalls Argon als Inertgas für die Drucksteuerung in der Suspensionsapplizierung dient. Die Einstellung der Gaszufuhr erfolgt über einen manuellen Druckregler außerhalb der Anlagenkammer.

5.2 Methoden und experimentelle Versuchsdurchführung

5.2.1 Analytische Messmethoden

Metallographische Probenpräparation

Die additiv hergestellten Proben werden drahterosiv von der jeweiligen Bauplattform getrennt. Für die Reduzierung des Schleifaufwands wird ein zusätzlicher Trennvorgang entlang der Aufbaurichtung integriert. Dieser erfolgt jeweils einen Millimeter vor der Probenmitten der jeweiligen Probengeometrie. Die größere Probenhälfte wird anschließend entlang der Aufbaurichtung mit dem zweikomponentigen Kalteinbettmittel Technovit[®] Epox (Kulzer) eingebettet, um mögliche Veränderungen der Elementverteilung durch erhöhte Temperaturen während der Erstarrung des Einbettmittels zu verhindern. Proben für die Parameterstudie oder im Anschluss einer Wärmebehandlung werden mit dem Warmeinbettmittel EpoMet (Buehler) eingebettet. Die anschließende metallografische Präparation umfasst Schleifschritte unterschiedlicher SiC-Körnungen (320 – 1200), um den Abtrag möglicher Erodierrückstände zu gewährleisten und den Längsschliff mittig der Probe analysieren zu können. Die Präparation der Schlitze entlang

der Aufbaurichtung wird anschließend mit zwei Polierschritten in Form von Diamantsuspensionen einer Partikelgröße von 3 μm (MetadiSupreme, Buehler) und 0,02 μm (MasterMet 2, Buehler) abgeschlossen. Eine anschließend lichtmikroskopische Darstellung der Längsschliffe erfolgt mittels eines Axioplan 2 (Zeiss) und 12,5- bis 1000-fachen Vergrößerungen. Entsprechend des Untersuchungsziels werden mikrostrukturelle Effekte wie Korngrenzen oder Karbide mit geeigneten Ätzmitteln hervorgehoben. Zur visuellen Verdeutlichung der Korngrenzen werden die entsprechend präparierten Längsschliffe für 60 s mit V2A-Beize bei einer Temperatur von 60 °C behandelt. Um verstärkt Karbide hervorzuheben wird das Ätzmittel nach Murakami verwendet, das für 60 s bei 50 °C an den polierten Oberflächen wirkt.

Rasterelektronenmikroskopie (REM)

Für die rasterelektronenmikroskopische Visualisierung steht ein Rasterelektronenmikroskop VEGA II XLH (Tescan Instruments) zur Verfügung. Mit einer Hochspannung von 15 kV wird der Elektronenstrahl über die jeweilige Oberfläche geführt. Unter Vergrößerungen zwischen 150-fach und 1000-fach werden die zurückgestreuten Elektronen (engl. Backscattered Electrons, BSE) detektiert, wodurch aus der Intensität des Signals ein Materialkontrast sichtbar gemacht wird. Aus der Detektion der Sekundärelektronen (SE) kann eine Tiefeninformation der analysierten Fläche erhalten werden [123].

Rückstreuelektronenbeugung (EBSD)

Systeme zur Rückstreuelektronenbeugung (engl. Electron Backscatter Diffraction, EBSD) werden aufgrund des Vorteils einer hohen örtlichen Auflösung zumeist in Rasterelektronenmikroskopen eingesetzt [57]. Hierfür wird die Probe in einem Winkel von 70 ° zum einfallenden Primärelektronenstrahl eingespannt. Die einfallenden Primärelektronen erzeugen auf einem Fluoreszenzbildschirm ein Linienmuster, das sogenannte „Pattern“, das mittels optischen Systemen aufgezeichnet wird. Mit Hilfe von Datenbanken, in denen die Einheitszellen mit den spezifischen Netzebenenabständen verbunden sind, können die jeweiligen Phasen im Material identifiziert werden. Des Weiteren ermöglichen diese Linien die Analyse der Ausrichtung einzelner Körner (OIM – Orientation Imaging Microscopy), die in der Folge entsprechend ihrer Orientierung zur Oberfläche farblich gekennzeichnet werden. Übergänge zwischen zwei unterschiedlich orientierten Körnern können von der Software in einem engen Bereich nicht eindeutig zugeordnet werden, wodurch die Qualität des Bildes (QI – Quality of Image) abnimmt. Die Korngrenzen werden folglich als schwarze Linien dargestellt, wodurch neben der Kornorientierung sowohl die Kornmorphologie als auch die Korngrößen analysiert werden können [57].

Für die EBSD-Analyse steht ein Philips REM XL 30 mit einem Ametek EDAX Detektor zur Verfügung. Die in dieser Arbeit verwendete Beschleunigungsspannung beträgt 25 kV bei einer Schrittweite von 0,5 μm . Die Phasenanalyse der aufgezeichneten „Pattern“ wird stets für die Phasen Ferrit und Austenit, sowie die Ausscheidungen M_3C , M_7C_3 und M_{23}C_6 durchgeführt. Die farblichen Darstellungen der Phasenzuordnung eines Gefüges wird stets mit 70 % transparenten Graustufen des Konfidenzindex überlagert. Mit einem zunehmenden Grauwert und damit der Verdunkelung eines Bildbereiches, wird eine zunehmende Unsicherheit in der Zuordnung des lokalen „Patterns“ zu der spezifischen Phase verdeutlicht. Eine hohe Sicherheit wird durch einen niedrigen und damit nicht sichtbaren Grauwert repräsentiert. Die Auswertung erfolgt an unbehandelten Rohdaten.

Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl (FIB-REM)

Die Rasterelektronenmikroskopie mit fokussiertem Ionenstrahl (engl. Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy, FIB-REM) ist eine kombinierte Analysemethode. Das Doppelstrahlensystem weist sowohl einen Elektronenstrahl, als auch einen Ionenstrahl auf und unterscheidet sich damit von den bereits beschriebenen Geräten. Dies ermöglicht neben der elektronenmikroskopischen Visualisierung der Oberfläche zusätzlich den Materialabtrag und somit die gleichzeitige Probenpräparation [124]. Die zur Verfügung stehende Anlage ist eine Dual Beam Helios G4 PFIB CXe (Thermo Fisher Scientific). Das Gerät ermöglicht sowohl die Probenpräparation mittels des Xe-Ionenstrahls, als auch eine hochaufgelöste und kontrastreiche Visualisierung der Gefüge. Letzteres wird über einen CBS-Detektor (zirkularer Rückstreudektektor, engl. Circular Back Scattered Detector, CBS-detektor) realisiert. Dies ist ein hocheffizienter, multisegmentierter BSE-Detektor, der sich aus mehreren Ringen zusammensetzt und die gleichzeitige Aufnahme von Bildern ermöglicht [125]. Auf diese Weise kann das emittierte Elektronensignal in einem bestimmten Winkelbereich erfasst werden, wodurch eine kontrastreichere Darstellung der Mikrostruktur, im Vergleich zu dem konventionellen BSE-Detektor des bereits vorgestellten Geräts, möglich ist [126]. Für die in dieser Arbeit durchgeführten Analysen wird eine Hochspannung von 5 kV, bei einem Strom von 0,4 nA, verwendet. Die Vergrößerungen reichen von 1500-fach bis maximal 35000-fach. Ergänzend zu den CBS-Aufnahmen können mit Hilfe des verbauten Ametek EDAX-Detektor die „Pattern“ des Gefüges aufgezeichnet werden. Dies ermöglicht eine EBSD- und Phasenanalyse der relevanten Bereiche. Wie bereits für die Rückstreuелеktronenbeugung beschrieben, werden die „Pattern“ stets für die Phasen Ferrit und Austenit, sowie die Ausscheidungen M_3C , M_7C_3 und M_{23}C_6 ausgewertet. Die Ergebnisse der Phasenanalyse werden ebenfalls mit dem Konfidenzindex überlagert, der als

Grauwertdarstellung zu 70 % transparent angezeigt wird. Die Auswertung erfolgt an unbehandelten Rohdaten.

Optische Funkenemissionsspektrometrie (SOES)

Das optische Funkenemissionsspektrometer (engl. Spark Optical Emission Spectrometer, SOES) beruht auf dem Grundprinzip der Metallspektroskopie [57]. Atome der chemischen Elemente werden durch eine elektrische Funkenentladung angeregt, in energiereichere Schalen der Elektronenhülle überzugehen. Beim Rückgang in energieärmere Zustände bzw. dem Ausgangszustand emittieren diese Elektronen einen Lichtquant mit definierten Wellenlängen. Das resultierende Linienspektrum ist die Grundlage der quantitativen Elementanalyse durch das SOES [57].

Die Messmethode setzt eine ebene bzw. geschliffene und elektrisch leitfähige Probenoberfläche voraus. Unter Verwendung einer Schleifscheibe aus Zirkoniumdioxid (ZrO_2) mit einer 120er Körnung (ZirMet Schleifpapier, Buehler GmbH) erfolgt ein anfänglich großflächiger Abtrag, um eine ebene Oberfläche zu erzeugen und den Messfleck eines Durchmessers von 6 mm mittig der Probenfläche platzieren zu können.

Die Probenpräparation erfolgt entsprechend der jeweiligen Versuchsreihe in manuellen Schleifschritten. Für die SOES-Messung steht das Gerät ARL 3460 (Thermo Fisher Scientific) zur Verfügung. Die zu messende Fläche wird auf die mit einer Blende versehene Platte des Probenstativs gepresst, die gleichzeitig eine argongespülte Funkenkammer luftdicht abschließt [57]. Ausgehend von der unterhalb liegenden Elektrodenspitze werden elektrische Funken erzeugt, die auf der als Gegenelektrode dienenden Probenoberfläche Atome anregen. Die Blende reduziert den Brennfleck hierbei auf einen Durchmesser von 6 mm, der möglichst mittig der Probe zu platzieren ist. Der homogenisierende Umschmelzvorgang findet in einem oberflächennahen Bereich von fünf bis 50 μm statt, aus dem im Anschluss das emittierte Licht im Spektrometer gemessen wird.

Kohlenstoff - Schwefel-Analyse

Die Kohlenstoff - Schwefel-Analyse (CS-Analyse) dient der quantitativen Bestimmung der beiden namensgebenden Elemente. Die Proben werden in einen Hochfrequenz-Induktionsofen platziert und verbrannt. Über die Infrarotabsorption der Verbrennungsgase (CO_2) kann aus dem Verbrennungsprozess der spezifische Kohlenstoffgehalt bestimmt werden. Für die Messungen steht ein Kohlenstoffanalysator CS744 (LECO) zur Verfügung.

Sauerstoff - Stickstoff - Wasserstoff-Analyse

Die Analyse der Elemente Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff (ONH-Analyse) beinhaltet das Aufschmelzen der Proben in einem Graphittiegel. Ein Trägergas transportiert die freigesetzten Komponenten in unterschiedliche Messzellen für die Bestimmung der spezifischen Elementanteile. Die Messungen werden an einer ONH2000 (Eltra) durchgeführt.

Mikrohärteprüfung

Die Mikrohärteprüfung wird als lokale Charakterisierungsmethode herangezogen. Nach ISO 14577-1:2015 grenzt sich der Mikrobereich durch eine Maximalkraft von 2 N vom Makrobereich und einer minimalen Eindringtiefe von 0,2 μm vom Nanobereich ab. Die für die Methode zur Verfügung stehende Anlage ist eine Anton Paar Step 500 MCT³. Zum Einsatz kommt ein pyramidenförmiger Vickers-Prüfkörper, der mit einer Maximalkraft von 1 N belastet wird. Entsprechend der Norm erfolgt die Kraftaufbringung innerhalb von 7 s mit einer Haltezeit von 10 s und einer Entlastungszeit von erneut 7 s. Der Abstand zwischen den Eindrücken und zwischen den Eindrücken und dem Randbereich richtet sich nach der mittleren Länge der beiden Diagonalen der erzeugten Eindrücke. So ist zum Randbereich ein Abstand von mindestens dem Dreifachen und zwischen den Eindrücken von mindestens dem Fünffachen zu wählen. Um über alle Versuche eine vergleichbare Gestaltung der Prüfmatrizen realisieren zu können, werden die Abstände entsprechend des Zustands der geringsten Härte ausgelegt. Dementsprechend wurden vorab fünf Eindrücke im as-built Zustand des unlegierten Grundwerkstoffs vorgenommen und vermessen. Im Mittel konnte für die Diagonalen eine Länge von $28,66 \pm 0,45 \mu\text{m}$ erfasst werden. Dies ergibt einen mindestens zu wählenden Abstand zum Randbereich der jeweiligen Proben von ca. 90 μm und zwischen den Eindrücken von ca. 150 μm .

Dilatometrische Untersuchungen

In einem Dilatometer werden im allgemeinen Längenänderung einer Probe erfasst. In Abhängigkeit der Temperatur können diese als Maß für die Volumenänderung herangezogen und zur Verfolgung von Umwandlungsvorgängen insbesondere in Eisenlegierungen genutzt werden [127]. Für die Untersuchungen steht ein Abschreck- und Umformdilatometer DIL805 Serie A (TA-Instruments) zur Verfügung. Die Vorbereitung, Durchführung und Auswertung der dilatometrischen Untersuchungen erfolgt nach dem Stahl-Eisen-Prüfblatt (SEP) 1681 [127]. Demnach sind zylindrische Proben mit planparallelen, senkrecht zur Probenachse liegenden Stirnflächen zu verwenden, die eine homogene Erwärmung über den gesamten Querschnitt gewährleisten. Für die Temperaturlaufzeichnung werden Thermolemente des Typ S nebeneinander stoffschlüssig an die Probenoberfläche gepunktet. Für den Versuchsbeginn wird die Probe zwi-

schen zwei Quarzstäbe eingespannt. Mit Hilfe einer gleichmäßig um die zylindrische Geometrie verteilten Induktionsspule erfolgt die Erwärmung mit einer definierten Heizrate in einer Vakuumatmosphäre. Nach Erreichen der Zieltemperatur und mit Abschluss einer möglichen Haltezeit wird die Probe unter Stickstoffzufuhr bis auf Raumtemperatur abgeschreckt. Anhand der aufgezeichneten Temperatur-Längenänderungskurve können nachfolgend charakteristische Umwandlungspunkte identifiziert werden. Diese zeichnen sich durch das Abweichen der Temperatur-Längenänderungskurve von einer Geraden aus.

5.2.2 Pulvereigenschaften

Die Eigenschaften des verwendeten Pulverwerkstoffes haben maßgeblichen Einfluss auf die zu erreichende Bauteilqualität. Als wichtige Parameter gelten unter anderem die Partikelgrößenverteilung, die Partikelmorphologie, die Schüttdichte und die Fließfähigkeit [128, 129].

Die Bestimmung der Partikelgrößenverteilung erfolgt mit Hilfe des Beugungsspektrometers Mastersizer 2000 der Firma Malvern Instruments GmbH. Es werden jeweils drei unterschiedliche Pulvermengen gemessen, um eine über die Gesamtmenge repräsentative Partikelgrößenverteilung ermitteln zu können. Die Darstellung der Ergebnisse erfolgt unter Angabe der gemittelten Fraktionsgrößen d_{10} , d_{50} und d_{90} . Sie repräsentieren jeweils die Partikelgröße, unter der 10 % (d_{10}), 50 % (d_{50}) und 90 % (d_{90}) der Gesamtpartikelmasse liegen. Die Partikelmorphologie wird ausschließlich qualitativ durch rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen bewertet. Hierfür wird eine kleine Pulvermenge auf einem Träger fixiert und in das REM eingeschleust. Das Fließverhalten wird mittels des dynamischen Schüttwinkels bestimmt. Hierfür wird ein institutseigener Versuchsaufbau aus [130] verwendet, bestehend aus einer CCD-Kamera (26 fps), einer motorisierten Trommel und einer Lichtquelle, die zusammen auf einer optischen Bank montiert sind. Bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 5 min^{-1} werden fünf Pulvermengen zu je 10 g analysiert. Als Richtwert dient ein Fließwinkel unterhalb von 45° , der nach Carr [131] für eine exzellente bis passable Fließfähigkeit spricht. Die Messung der Schüttdichte erfolgt nach DIN ISO 3923.

5.2.3 Parameterentwicklung für den PBF-LB/M Prozess

Die Entwicklung geeigneter Prozessparameter beschränkt sich auf den Hatchabstand h_d , die Laserleistung L_p und die Scangeschwindigkeit v_s . Auf Grundlage einer Parameterstudie für einen ferritischen Edelstahl ähnlicher chemischer Zusammensetzung in Ellendt et. al [132],

wird vollfaktoriell ein erweitertes Prozessfenster um die dort entwickelte Parameterkombination aufgestellt. Die Schichtstärke l_t wird vorab auf $50\ \mu\text{m}$ festgelegt und der Spotdurchmesser d_f entsprechend der Fokusslage angewendet. Das aufgestellte Parameterfenster ist in Tabelle 5.2 dargestellt. Die jeweiligen Schrittweiten, in denen die Bereiche untersucht werden, folgen den Angaben in Klammern.

Tabelle 5.2: Übersicht des erweiterten Prozessfensters mit den zu untersuchenden Parameterkombinationen; Schrittweiten in Klammern

l_t [mm]	d_f [mm]	h_d [mm]	L_p [W]	v_s [mm/s]
0,05	0,063	0,08 – 0,10 (0,01)	275 – 350 (25)	750 – 1350 (150)

Es wird keine separate Entwicklung der Konturparameter durchgeführt. Stattdessen wird die Kontur jeweils mit den im Volumen angewendeten Parametern belichtet und weist einen Abstand zum Volumenbereich in Höhe von $h_d/2$ auf. Die Proben im Rahmen dieser Arbeit werden durchgängig unter Anwendung einer Schichtrotation von $\alpha = 67^\circ$ gedruckt.

Nach Auswertung der ersten Versuchsreihe gilt es, das mögliche Parameterfenster weiter einzugrenzen und auf Basis der Ergebnisse anzupassen. Es wird sich auf einen der drei Hatchabstände festgelegt und anschließend ein eingegrenztes Parameterfenster der Laserleistung und der Scangeschwindigkeit untersucht.

Auf Grundlage der ersten Parameterentwicklung wird ein zweites Prozessfenster mit dem Ziel einer reduzierten Schichtstärke von $30\ \mu\text{m}$ aufgestellt. Der Hatchabstand wird dabei vom entwickelten Parametersatz übertragen. Ausgehend von der bekannten Volumenenergie bzw. Streckenenergie, die für eine Schichtstärke von $50\ \mu\text{m}$ des Pulverwerkstoffes notwendig ist, wird die Laserleistung in niedrigere und die Scangeschwindigkeit in höhere Bereiche variiert.

Für die gesamte Parameterstudie werden Würfel der Kantenlänge $10 \times 10 \times 10\ \text{mm}$ verwendet. Da die Auswertung der relativen Dichte bildanalytisch über einen Schwellwertabgleich erfolgt, bedarf es einer metallografischen Präparation nach Abschnitt 5.2.1.

5.2.4 Thermografische Analytik der Probenoberflächen

Die Untersuchung der Oberflächentemperatur wird an der AconityMINI durchgeführt. Die Sonderkonfiguration des Prozessdeckels umfasst ein senkrecht zum Strahlengang positioniertes Fenster aus Quarzglas und ein verstellbares Spiegelsystem, beschichtet mit poliertem Aluminium. Diese Ausstattung ermöglicht die Verwendung einer Thermografiekamera, die in den Strahl-

gang eingeführt und über das Spiegelsystem auf die Plattform gerichtet werden kann (Abbildung 5.4a). Es wird eine ImageIR 8300hp (InfraTec GmbH) mit einem Objektiv einer Brennweite von 12 mm und einer Blendenöffnung von $f/2,0$ (6 mm) verwendet.

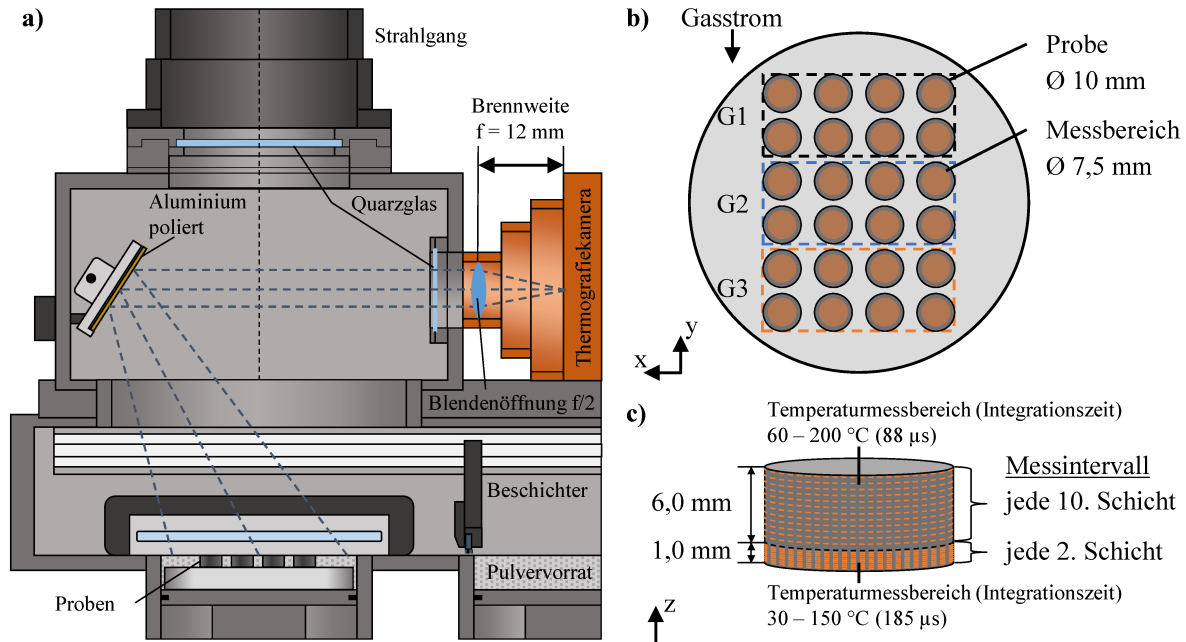


Abbildung 5.4: a) Schematischer Versuchsaufbau mit Anschluss der Thermografiekamera über die Sonderkonfiguration des Prozessdeckels in der PBF-LB/M Anlage AconityMINI; b) Anzahl und Abmessungen der Proben und des auszuwertenden Interessenbereichs eines Durchmessers von 7,5 mm mit Übersicht der Gruppierung; c) Verdeutlichung der zwei unterschiedlichen Messintervalle und voreingestellte Temperaturmessbereiche mit geräteseitig automatisch berechneter Integrationszeit entlang der Probenhöhe

Es werden insgesamt 24 zylindrische Proben mit einem Durchmesser von 10 mm und einer Höhe von 7 mm auf einer Plattform positioniert (Abbildung 5.4b). Die Probenanzahl repräsentiert die in dieser Arbeit zumeist verwendete Baujobkonfiguration. Die Proben werden mit dem in Abschnitt 5.3.2 entwickelten Parametersatz einer Schichtstärke von 50 µm hergestellt. Die thermografischen Messintervalle werden in Abbildung 5.4c schematisch verdeutlicht. Sie beginnen 5 s vor dem Ende der Belichtung einer jeweiligen Schicht mit einer Bildfrequenz von 20 Hz. Die Temperaturentwicklung innerhalb der ersten 20 Schichten respektive des ersten Millimeters wird durch Messungen in jeder zweiten Schicht nachverfolgt. Die jeweilige Aufzeichnungsdauer endet mit Beginn des Beschichtungsvorgangs. Oberhalb dieses ersten Probenbereichs erfolgt eine Messwertaufnahme in Abständen von 0,5 mm. Hierfür wird im Anschluss der jeweiligen Belichtung eine Pausenzeit von 60 s eingesetzt, über die sich die jeweilige Messung erstreckt. Dieses Zeitintervall repräsentiert die Dauer, die das Fluidmodul zur Suspensionsapplikation dieser 24 Proben benötigen würde. Die Auswertung erfolgt über die Definition

eines kreisförmigen Interessenbereichs des Durchmessers von zehn Pixeln (7,5 mm), der jeweils mittig auf jeder Probe platziert wird. Zusätzlich erfolgt eine Gruppierung der Probekörper in drei Gruppen G1, G2, G3 entlang des Gasstroms, um die unterschiedlichen Abkühlbedingungen der Oberflächen zu berücksichtigen (Abbildung 5.4b).

Durch den Versuchsaufbau unter Verwendung des Spiegels und durch den werkstoffspezifischen Emissionsgrad sind Strahlungsverluste in den thermografischen Messungen zu erwarten. Um diese bestimmen zu können, wird abschließend eine Kalibrierung der Oberflächentemperatur über einen Temperaturbereich von 50 °C bis 200 °C durchgeführt. Hierfür werden gedruckte Proben des Grundwerkstoffs 2 mm über der Plattform erodiert und mit Schleifpapier einer SiC-Körnung von 120 geschliffen. Auf vier der Oberflächen wird jeweils ein Thermoelement Typ K stoffschlüssig durch Punktschweißungen angebracht. Unter Prozessbedingungen in einer Inertgasatmosphäre wird über die Plattformheizung die jeweilige Temperatur eingestellt. In Schritten von 25 °C erfolgt jeweils die Aufnahme der Temperatur über die Thermoelemente, sowie thermografische Aufzeichnungen. Aus den Ergebnissen wird eine Kalibrierkurve erstellt und auf die bestehenden Aufzeichnungen angewendet.

Ergänzend der thermischen Untersuchungen werden im Anschluss Messungen der Oberflächenrauheit an den unbearbeiteten und den geschliffenen Proben durchgeführt. Die Bestimmung erfolgt mit Hilfe eines optischen 3D Messgeräts Infinite Focus G5 (Bruker Alicona). Der Messbereich beträgt 9 mm².

5.2.5 Mikrostruktur des Ausgangswerkstoffs

Um den Einfluss eines zusätzlichen Legierungselementes im Gefüge der Werkstoffe bewerten zu können, bedarf es einer umfassenden Analyse des Ausgangszustandes. Der ferritische Edelstahl wird sowohl im as-built Zustand, direkt nach dem PBF-LB/M Prozess, als auch im Anschluss einer Austenitisierung, sowie nach einem Anlassvorgang im Anschluss der Austenitisierung untersucht (Abbildung 5.5). Relevante Merkmale sind vor allem die Korngröße, die Kornmorphologie, die Phasenzusammensetzung und der Kohlenstoffgehalt.

Die Probengeometrie beläuft sich auf eine zylindrische Form eines Durchmessers von 10 mm, der über den weiteren Verlauf der Arbeit konstant gehalten wird. Die Probenhöhe beträgt 3 mm. In Abbildung 5.5 werden insgesamt vier Proben den drei Wärmebehandlungszuständen zugeordnet. Unter schematischer Darstellung des Wärmebehandlungsprofils werden die durchzuführenden Untersuchungsmethoden aufgeführt.

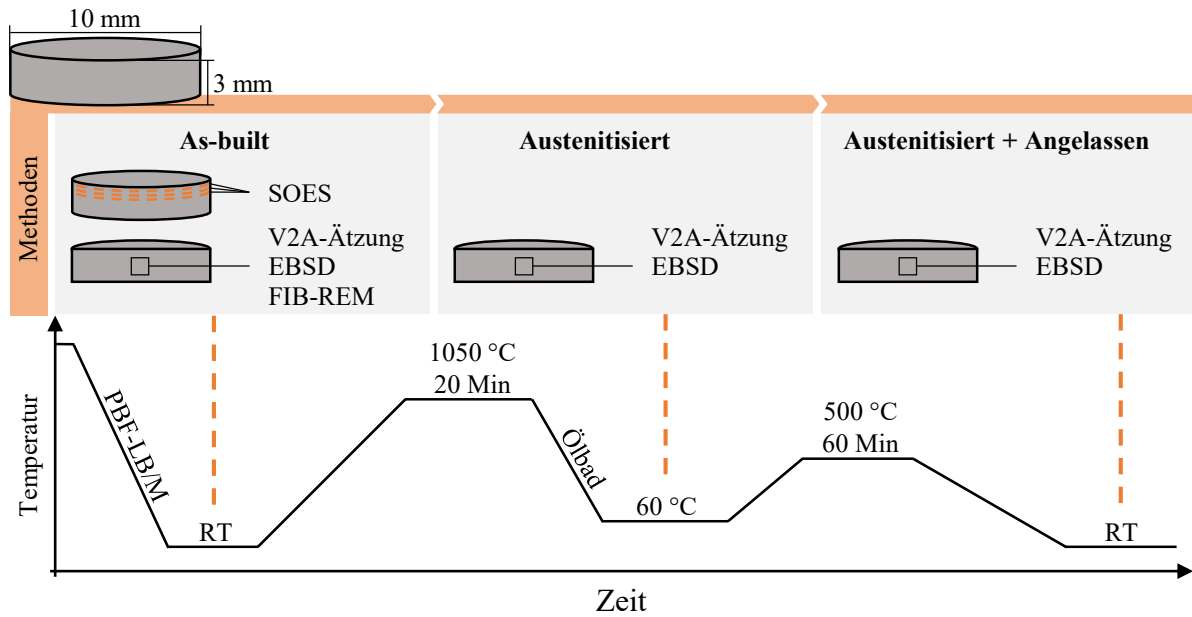


Abbildung 5.5: Schematische Übersicht der zu untersuchenden Zustände des Grundwerkstoffs unter Angabe der verwendeten Methoden und des ex-situ Wärmebehandlungsprofils

Anhand des as-built Zustands wird der Kohlenstoffgehalt im Grundwerkstoff bestimmt. Die dafür verwendete Methode der SOES wird an einer Probe in drei unterschiedlichen Schliffebene mit Abständen von 0,1 mm durchgeführt. Die ex-situ Wärmebehandlung schließt am as-built Zustand an und umfasst eine Austenitisierungstemperatur von 1050 °C, die für 20 Minuten unter Vakuum gehalten wird. Nach einem Abschrecken auf 60 °C in bewegtem Öl schließt ein Anlassen des Gefüges bei einer Temperatur von 500 °C in einem Vakuumofen an (Abbildung 5.5) [133, 134]. Entsprechend Abbildung 5.5 wird jeweils eine Probe pro Wärmebehandlungszustand einer metallographischen Präparation mit anschließender Ätzung mittels V2A-Beize nach Abschnitt 5.2.1 ausgesetzt. Nach lichtmikroskopischer Aufzeichnung der jeweiligen Gefüge werden reduzierte Schleif- und Poliervorgänge wiederholt, um die Längsschliffe für eine Phasenanalyse mittels EBSD zu präparieren. Der as-built Zustand wird abschließend zusätzlich mit Hilfe der FIB-REM und dem darin verfügbaren CBS-Detektor untersucht.

5.2.6 Mikrostruktureller Einfluss des Kohlenstoffs

Auf Grundlage des bekannten Ausgangsgefüges wird in nachfolgenden Versuchen sukzessive der lokale Kohlenstoffgehalt mittels des in-situ Nachlegierungsvorgangs erhöht. Entsprechend Abbildung 5.6 umfassen alle Probekörper einen konstanten Probendurchmesser von 10 mm und

eine Probenhöhe von 3 mm. Alle Proben werden zur weiteren Präparation drahterosiv aufgetrennt (Abschnitt 5.2.1). Die angewendete Impulszeit pro Dosiervorgang beläuft sich auf 60 ms, woraus ein Suspensionsvolumen von ca. 3,9 μl resultiert. Aus Abschnitt 4.4.4 ging für diese Impulszeit, bei den spezifischen Randbedingungen der Modelloberfläche, ein Durchmesser der getrockneten Applikationsmenge von maximal ca. 8 mm hervor. Die Suspension wird mittig der jeweiligen Probekörper auf die bereits erstarrten Oberflächen appliziert und nachfolgend mit dem Pulver des Grundwerkstoffs beschichtet.

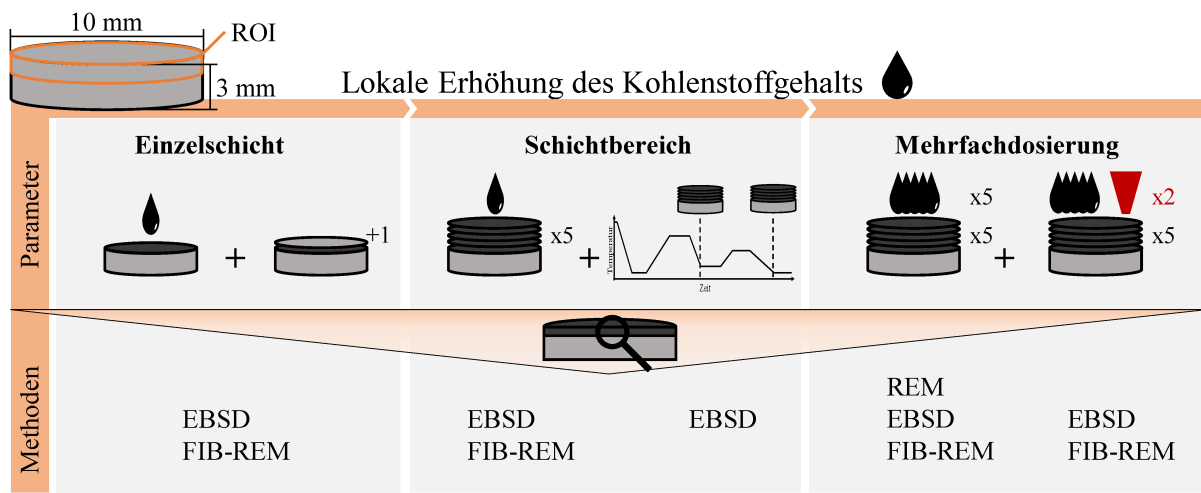


Abbildung 5.6: Schematische Visualisierung der schrittweisen Erhöhung des lokalen Kohlenstoffgehalts und der verwendeten Untersuchungsmethoden

In den ersten beiden Proben wird ausschließlich eine **Einzelschicht** nachgelegt, womit die diffusionslosen Abkühlbedingungen der Scheil-Simulationen in Abbildung 5.1b und Abbildung 5.1c nachempfunden werden sollen. Die oberste Schicht unterliegt ausschließlich einer einmaligen Belichtung, die zum Umschmelzen der nachgelegten und mit Pulver beschichteten Oberfläche führt und die Geometrie fertigstellt. Das Nachlegieren dieses Bereichs soll Aufschluss geben, inwiefern der Kohlenstoff bereits durch die kurzen Schmelzbadzeiten der einzelnen Schmelzspuren in das Gefüge eingebunden wird. Die Probenpräparation wird unter Einsatz des Xe-Ionenstrahls, durch den ein schichtweise Materialabtrag im Bereich von 50 x 50 μm der erodierten Fläche realisiert wird, durchgeführt. Anschließend erfolgt eine Untersuchung der obersten Schicht mit Hilfe des CBS-Detektors, sowie der EBSD-Phasenanalyse.

Der Untersuchung angeschlossen wird eine Probe, in der ausschließlich die vorletzte Schicht nachgelegt wird. Durch die Belichtung einer weiteren Schicht oberhalb des erhöhten Kohlenstoffgehalts soll der Einfluss eines weiteren Umschmelzvorgangs und die Erhöhung des unlegierten Volumens auf die Kohlenstoffverteilung geprüft werden. Erneut wird die Präparation mittels Xe-Ionenstrahl herangezogen, mit der ein Bereich von ca. 100 x 200 μm abgetragen

wird. Zur Untersuchung des relevanten Bereichs dient erneut der CBS-Detektor, sowie die EBSD-Phasenanalyse der FIB-REM.

Nach der initialen Betrachtung einer einzelnen Schicht wird der Kohlenstoffgehalt schrittweise auf einen **Schichtbereich** erweitert. Durch das Nachlegieren der obersten fünf Schichten wird eine erste Homogenität des sich einstellenden Gefüges erwartet, ohne dass nachfolgende Belichtungen oder Prozessdauern den Bereich weiter beeinflussen. Mit Berücksichtigung einer Schichtrotation um 67° zueinander entlang der Aufbaurichtung, ergibt sich eine Gesamtrotation des Bereichs um 335° . Nach metallografischen Präparationsschritten entsprechend Abschnitt 5.2.1 erfolgt die Untersuchung der nachlegierten Zone mittels EBSD des REM und des FIB-REM.

Ergänzend zum as-built Zustand, werden zwei weitere Proben jeweils einer Wärmebehandlung entsprechend Abbildung 5.5 unterzogen. Sowohl der Zustand nach der Austenitisierung, als auch nach der Austenitisierung und anschließendem Anlassen wird mit Hilfe von EBSD untersucht.

Die weitere Erhöhung des Kohlenstoffgehalts wird durch **Mehrfachdosierungen** realisiert. Im Rahmen des Nachlegierungsvorgangs der oberen fünf Schichten wird pro Schicht eine fünffache Wiederholung der Suspensionsapplikation realisiert. Um eine vollständige Trocknung der vorab aufgetragenen Dosiermenge zu garantieren, wird die Zykluszeit von einer auf 20 Sekunden erhöht. Diese definierte Pausenzeit soll mögliche Verluste des Legierungselements, aufgrund des signifikant erhöhten Fluidvolumens, vorbeugen. Nach der metallografischen Präparation und einer Ätzung mittels V2A-Beize (Abschnitt 5.2.1), wird der nachlegierte Bereich mittels REM untersucht. Des Weiteren erfolgt eine Untersuchung mit Hilfe des CBS-Detektors der FIB-REM, sowie einer EBSD-Phasenanalyse.

Mit dem erhöhten Kohlenstoffgehalt werden Untersuchungen bezüglich des Einflusses eines doppelten Belichtungsvorgangs angeschlossen. Das Probenvolumen erfährt durch die **Sekundärbelichtung** veränderte thermische Randbedingungen, in dem bereits erstarrte Schichten wiederholt aufgeschmolzen werden. Durch den erneuten Wärmeeintrag wird vor allem ein grundlegend höheres Temperaturniveau erzeugt [135]. Die doppelte Belichtung des Probekörpers bezieht sich ausschließlich auf die obersten fünf nachlegierten Schichten. Die angewendeten Prozessparameter entsprechen dem für alle Proben verwendeten Volumenparametersatz. Mit Hilfe des CBS-Detektors und einer EBSD-Phasenanalyse wird das durch die doppelte Belichtung entstehende Gefüge untersucht.

5.2.7 Homogene Veränderung der Legierungszusammensetzung

Für die homogene Veränderung der Legierungszusammensetzung wird das suspensionsbasierte in-situ Nachlegieren in regelmäßigen Abständen entlang der Bauhöhe angewendet. Über die Intervallgröße zwischen den nachlegierten Schichten wird die Höhe des in den Probekörper eingebrachten Kohlenstoffgehalts eingestellt. Als Bewertungsgrundlage des homogenen Nachlegierens werden dilatometrische Untersuchungen herangezogen. Durch den zunehmenden Kohlenstoffgehalt wird eine abnehmende Martensitstarttemperatur initiiert, die sich erwartungsgemäß in einer Verschiebung des charakteristischen Transformationspunktes in der Temperatur-Längenänderungskurve widerspiegelt. Das Temperaturprofil, dem die zylindrischen Proben ausgesetzt werden, umfasst eine Heizrate von 60 °C/min bis auf die Austenitisierungstemperatur von 1050 °C , die für 20 Minuten gehalten wird (Abbildung 5.7). Die Auswertung wird nach SEP 1681 durchgeführt und ist in Abbildung 5.7 schematisch visualisiert.

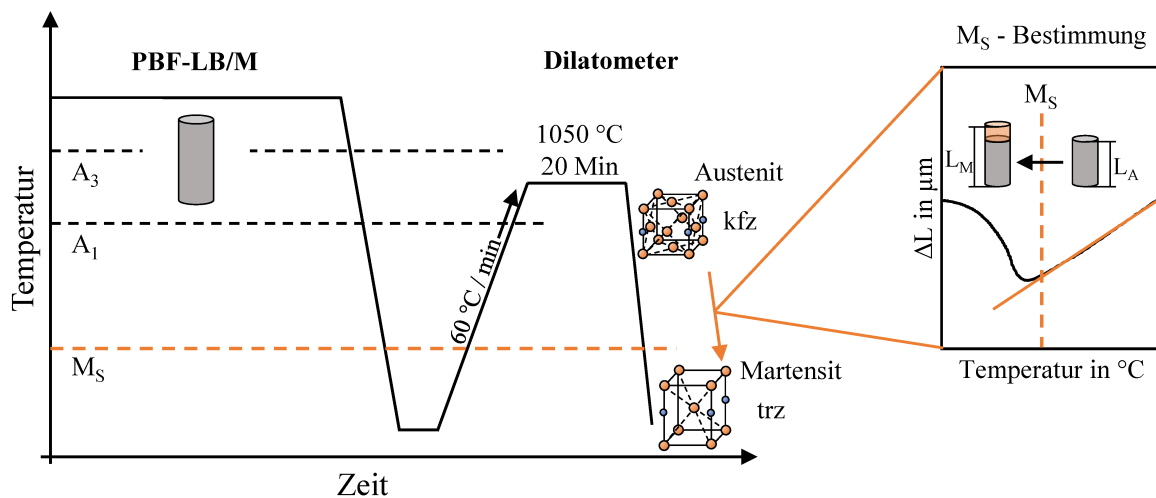


Abbildung 5.7: Schematische Visualisierung des Temperaturprofils mit den charakteristischen Umwandlungstemperaturen und der nach SEP 1681 durchzuführenden Auswertung zur Bestimmung des Transformationspunktes

Die zylindrische Probengeometrie umfasst einen Durchmesser von 5 mm und eine Höhe von 12 mm, die im Anschluss des Bauprozesses drahterosiv auf 10 mm gekürzt wird (Abbildung 5.8). Die Intervallgrößen nachlegierter Schichten sind in Abbildung 5.8 dargestellt.

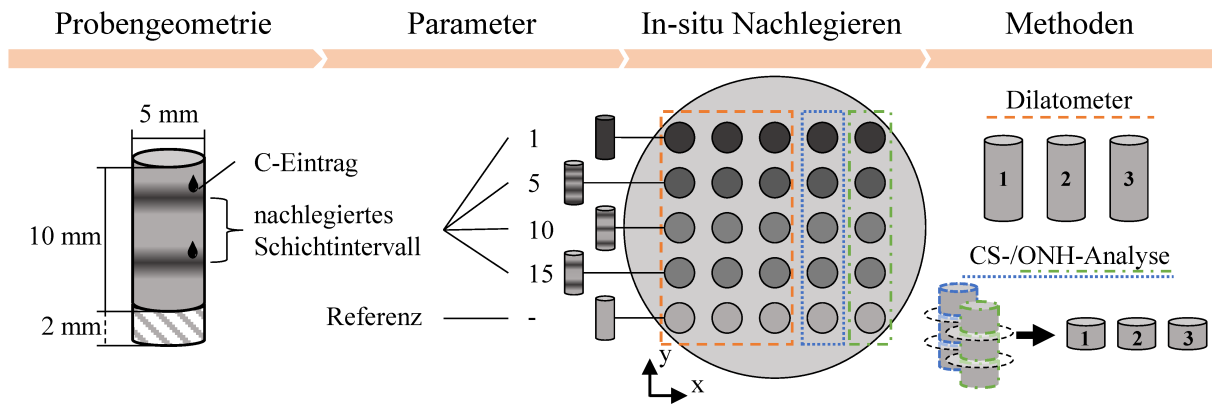


Abbildung 5.8: Schematische Übersicht und Zuordnung der Probengeometrien zu den jeweiligen Intervallgrößen für das in-situ Nachlegieren und der Einteilung hinsichtlich der anzuwendenden Untersuchungsmethoden

Der Nachlegierungsvorgang mit einer Impulszeit von 60 ms wird dementsprechend in jeder Schicht, in jeder fünften, jeder zehnten und jeder fünfzehnten Schicht durchgeführt, zusätzlich wird ein unlegierter Probensatz als Referenz erzeugt. Für jeden Parameter werden fünf Proben hergestellt, von denen drei dilatometrischen Untersuchungen unterzogen werden. Jeweils zwei Proben werden in drei gleichgroße Scheiben drahterosiv getrennt. Mögliche Rückstände vom Trennprozess werden durch händisches Schleifen und anschließender Reinigung in Isopropanol entfernt. Jeweils ein aufgetrennter Probensatz pro Parameter wird mit Hilfe der CS-Analyse hinsichtlich des Kohlenstoffgehalts analysiert. Der zweite Probensatz wird hinsichtlich des Sauerstoffgehalts unter Anwendung der ONH-Analyse untersucht. Ergänzend werden diese Untersuchungen auch am Pulverwerkstoff durchgeführt. Hierfür wird eine Probe nach Beendigung des Druckvorgang auf der Bauplattform entnommen und eine weitere nach der siebtechnischen Aufbereitung des verwendeten Pulvers.

5.2.8 Feinstufige Veränderung der Legierungszusammensetzung

Unter **Variation der Suspensionsmenge** soll eine Korrelation des applizierten Dosiervolumens mit dem lokal im Gefüge resultierenden Kohlenstoffgehalt aufgestellt werden. Die Suspensionsmenge kann über das Dosiervolumen pro Zyklus in Form der Impulszeit und über die Dosieranzahl in Form sich wiederholender Zyklen pro Applikation variiert werden. Des Weiteren wird anhand einer veränderten Anzahl nachlegierter Schichten die Skalierbarkeit des Kohlenstoffgehalts untersucht. Abbildung 5.9 stellt eine schematische Übersicht dar.

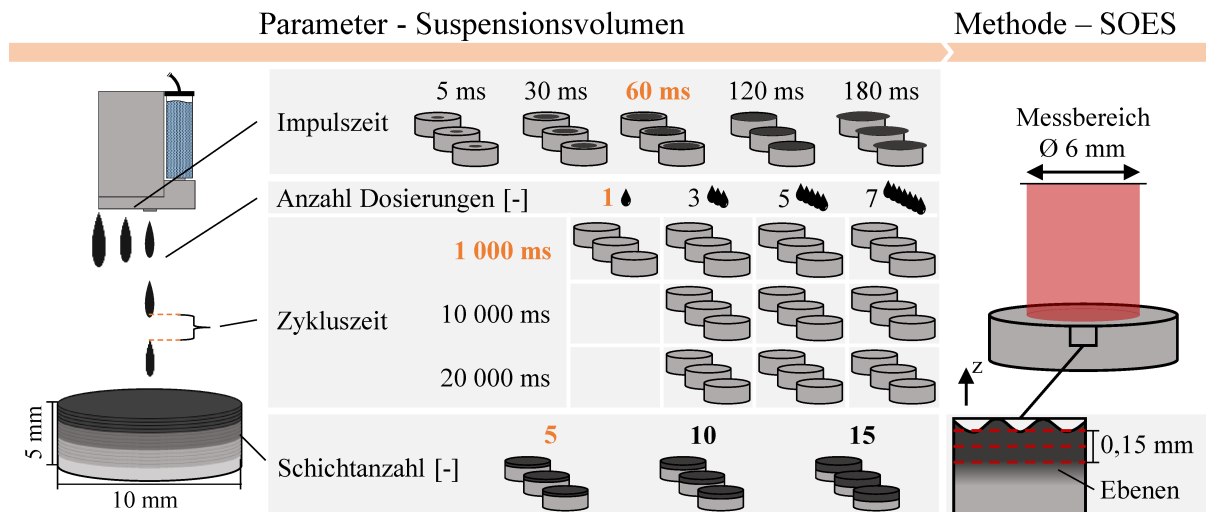


Abbildung 5.9: Schematische Übersicht der zu untersuchenden Einflussfaktoren des Suspensionsvolumens mit der Visualisierung des Probenumfangs und der zu verwendenden Untersuchungsmethode der SOES

Die Probengeometrie hat einen konstanten Durchmesser von 10 mm mit einer Höhe der zylindrischen Form von 5 mm. Als Untersuchungsmethode der in Abbildung 5.9 aufgezeigten Einflussfaktoren dient die SOES. Die Ausgangsparameter sind in oranger Farbe markiert.

Für die Variation der Impulszeit werden ausschließlich die obersten fünf Schichten einer jeden Probe im Anschluss der Laserbelichtung mittig mit einer definierten Dosiermenge nachlegiert. Entsprechend der Untersuchungen aus Abschnitt 4.4.4 werden Impulszeiten von 5 ms, 30 ms, 60 ms, 120 ms und 180 ms ausgewählt.

Im Rahmen der Variation der Dosieranzahl wird eine konstante Impulszeit von 60 ms ausgewählt. Ausgehend von der Referenz einer einzelnen Dosierung werden drei, fünf und sieben Zyklen untersucht. Die Versuchsreihe wird um die Variation der Zykluszeiten ergänzt. Ausgehend vom Standardparameter einer Zykluszeit von 1 000 ms wird diese auf 10 000 ms und 20 000 ms erhöht.

Unter Verwendung der mittleren Impulszeit von 60 ms wird eine Überprüfung der Skalierbarkeit des Kohlenstoffgehalts unter Variation der Anzahl nachlegierter Schichten durchgeführt. Ausgehend von den standardmäßig nachlegierten fünf obersten Schichten, werden diese auf zehn und fünfzehn erweitert. Die mittels EDM von der Bauplatzform getrennten Probekörper werden einzeln händisch präpariert. Nach Entfernung der Oberflächenrauheit erfolgt die Messung in der obersten Ebene. Für die Variation der Schichtanzahl werden zwei zusätzliche Ebenen in Abständen von ca. 50 µm gemessen. Jeder Parameter wird zur statistischen Absicherung an drei Proben realisiert.

Der **Einfluss der Probengeometrie** auf die lokale Verteilung des Kohlenstoffs begrenzt sich auf das unterhalb der Schichten, sowie auf das oberhalb der Schichten befindliche Volumen des Basiswerkstoffs (Abbildung 5.10). Mit einem veränderten Grundvolumen unterhalb des Kohlenstoffeintrages gehen zum einen unterschiedliche Probertemperaturen und zum anderen unterschiedliche Zusatzvolumen einher, in die sich das Legierungselement verteilen kann [136]. Die Schichten im Anschluss des Kohlenstoffeintrags sorgen für einen wiederkehrenden Wärmeeintrag, der sich sowohl auf die Kohlenstoffverteilung, als auch auf die Ausbildung des mit Kohlenstoff legierten Gefüges auswirken kann [137].

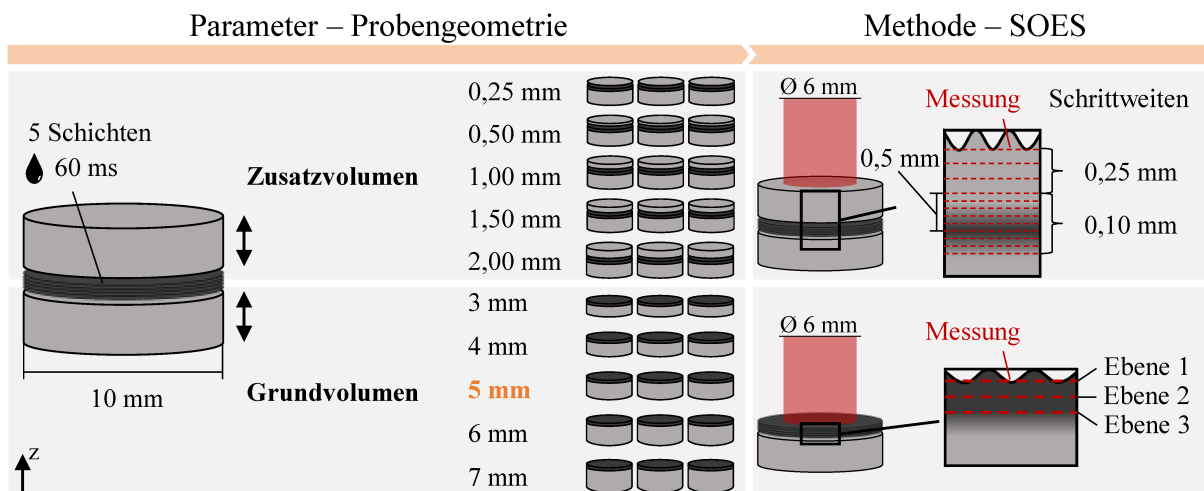


Abbildung 5.10: Schematische Übersicht der zu untersuchenden Einflussfaktoren in Bezug auf die Probengeometrie unter Verwendung der Untersuchungsmethode der SOES

Der Einfluss des Grundvolumens auf die Verteilung des lokal nachlegierten Kohlenstoffs wird anhand unterschiedlicher Probenhöhen und konstantem Probendurchmesser untersucht (Abbildung 5.10). Der Kohlenstoffeintrag mit einer Impulszeit von 60 ms erfolgt in den obersten fünf Schichten. Die jeweils drei Probekörper werden händisch präpariert. Nach Entfernung der Oberflächenrauheit erfolgt die SOES-Messung in drei Ebenen mit Abständen von ca. 50 µm. Ausgehend von einer Probenhöhe von 5 mm (orange) wird der Einfluss nachfolgender Schichten auf die Kohlenstoffverteilung in einer weiteren Versuchsreihe untersucht (Abbildung 5.10). Das Zusatzvolumen wird durch unterschiedliche Probenhöhen, die auf die fünf nachgelegten Schichten folgen, repräsentiert (Abbildung 5.10). Mittels SOES wird ein Verlauf des Kohlenstoffgehalts entlang der Aufbaurichtung gemessen. Oberhalb einer Entfernung von 0,5 mm zum nachgelegten Bereich umfassen die automatisierten Schleifvorgänge eine Schrittweite von ca. 0,25 mm. Innerhalb dieser Zone wird eine Schrittweite von 0,10 mm gewählt, um eine höhere Auflösung potentiell zu erwartender Konzentrationsveränderungen erzielen zu können. Jeder Parameter wird anhand von drei Proben untersucht.

Der **Einfluss der Prozessparameter** umfasst die Betrachtung der Schichtstärke als verändertes Volumen für eine konstante Dosiermenge und die Verwendung einer der ersten Belichtung nachfolgenden Sekundärbelichtung (Abbildung 5.11). Die Bewertung des Einflusses dieser Parameter resultiert aus dem Abgleich der Ergebnisse mit den Untersuchungen zum Zusatzvolumen aus Abbildung 5.10.

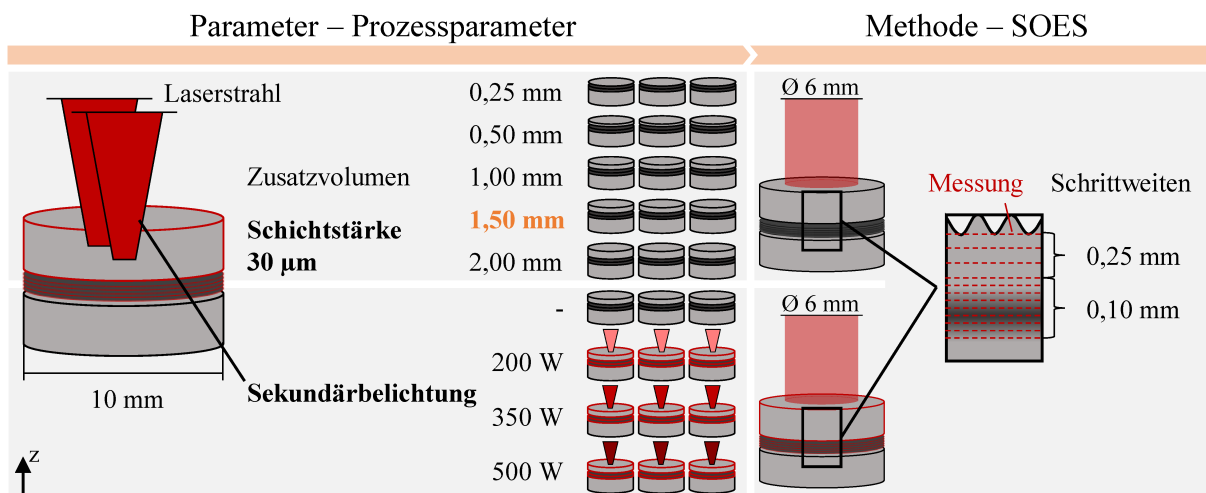


Abbildung 5.11: Schematische Übersicht der zu untersuchenden Einflussfaktoren in Bezug auf die Prozessparameter unter Verwendung der Untersuchungsmethode der SOES

Mit einer veränderten Schichtstärke geht erwartungsgemäß eine Anpassung der weiteren Parameter wie z.B. der Laserleistung oder der Scangeschwindigkeit einher. Die isolierte Betrachtung des Einflusses ausschließlich einzelner Parameter wird aufgrund einer damit oftmals einhergehenden Veränderung der Bauteilqualität, vor allem in Form zunehmender Porosität, erschwert [138]. Mit einer Reduzierung der Schichtstärke von 50 µm auf 30 µm und einer konstanten Impulszeit von 60 ms wird weniger Pulverwerkstoff für die gleiche Menge Kohlenstoff bereitgestellt. Ebenso verändert die erhöhte Anzahl von Belichtungsvorgängen die thermische Historie der Probe. Die Auswirkungen auf die lokale Kohlenstoffverteilung werden durch die Wiederholung der bereits im vorherigen Absatz beschriebenen Versuche variierender Zusatzhöhen realisiert. Es werden die obersten fünf Schichten einer Probenhöhe von 5 mm nachgelegt, bevor zusätzlicher Grundwerkstoff entsprechend Abbildung 5.11 folgt. Die jeweils drei Proben werden mittels SOES entsprechend der vorherigen Untersuchungen in Form eines Kohlenstoffverlaufs analysiert und mit den Ergebnissen einer Schichtstärke von 50 µm verglichen. Mit der Verwendung einer Sekundärbelichtung werden differente thermische Randbedingungen erzeugt, die sich sowohl auf die Abkühlbedingungen als auch auf das generelle Tempera-

turniveau beziehen [135]. Mit dem zusätzlichen Energieeintrag wird eine in-situ Wärmebehandlung initiiert, mit der Einfluss auf die Verteilung des Kohlenstoffs genommen werden kann [139]. Hierfür werden die zylindrischen Proben bis zu einer Höhe von 5 mm mit ausschließlich Primärbelichtungen des Basisparametersatzes und einer Schichtstärke von 50 μm aufgebaut. In der Folge werden fünf Schichten jeweils mit einer Impulszeit von 60 ms mittig nachgelegt. Sowohl der nachlegierte Bereich, als auch das folgende Zusatzvolumen mit einer Höhe von 1,5 mm werden einer Sekundärbelichtung ausgesetzt. Die Laserleistung der Sekundärbelichtung wird entsprechend Abbildung 5.11 variiert, die weiteren Parameter der Scangeschwindigkeit und des Hatchabstands bleiben unverändert. Der Kohlenstoffverlauf wird mittels SOES an drei Proben pro Laserleistung bestimmt.

5.2.9 Funktionale Gradierung der Mikrostruktur

Über das lokale in-situ Nachlegieren des Grundwerkstoffes mit dem Legierungselement Kohlenstoff soll eine funktionale Gradierung der mechanischen Eigenschaften realisiert werden. Als Charakterisierungsmethode wird die Mikrohärteprüfung nach ISO 14577-1:2015 angewendet und die Eindringhärte als Kennwert herangezogen.

Entsprechend Abbildung 5.12 wird vorab der Referenzzustand in Form des as-built Gefüges des unlegierten Ausgangswerkstoffes bestimmt. Mittig des entsprechend Abschnitt 5.2.1 metallographisch präparierten Längsschliffs werden Eindrücke einer 5 x 5-Matrix positioniert. Der Abstand zwischen den Eindrücken beträgt 150 μm und wird für die nachfolgenden Proben konstant gehalten.

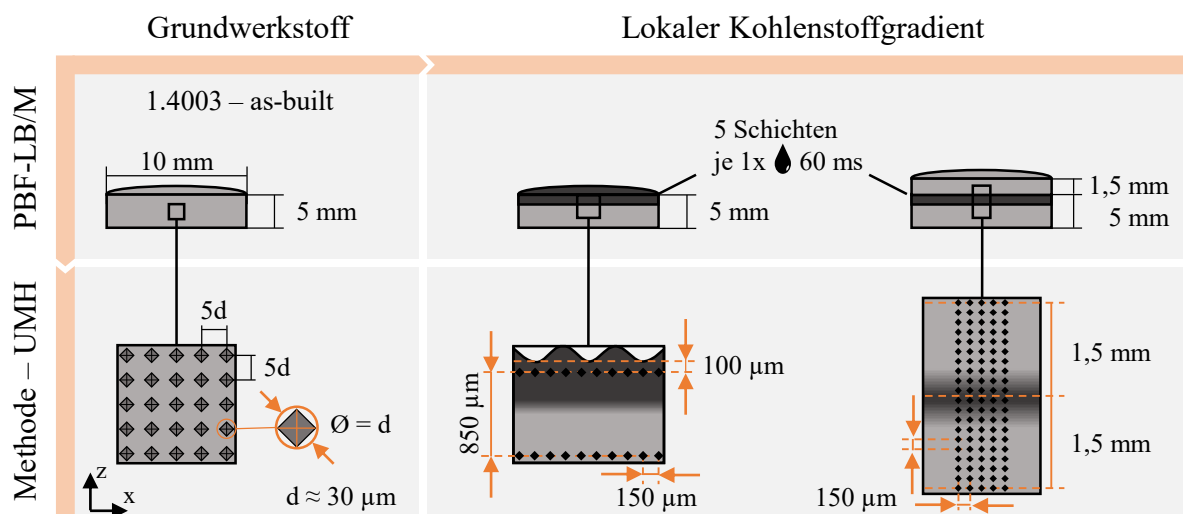


Abbildung 5.12: Schematische Übersicht der mechanischen Untersuchungen der Eindringhärte mittels Mikrohärteprüfung des Grundwerkstoffes und des mit Kohlenstoff nachlegierten Gefüges

Ausgehend vom Referenzzustand erfolgt anschließend die Prüfung der lokal mit Kohlenstoff nachlegierten Proben (Abbildung 5.12). Der Kohlenstoffeintrag der ersten Probe erstreckt sich über die obersten fünf Schichten, die jeweils mit einer Impulszeit von 60 ms nachlegiert wurden. Es werden jeweils zehn Eindrücke in einer Reihe mit einem Abstand zum Rand von 100 μm , sowie 950 μm platziert. Der Kohlenstoffgradient der zweiten Probe erstreckt sich ebenfalls über fünf Schichten und beginnt ab einer Probenhöhe von 5 mm. Im Anschluss des Nachlegierungsvorgangs erfolgt der Aufbau von 1,5 mm des unlegierten Grundwerkstoffs. Die Prüfmatrix umfasst 5 x 20 Eindrücke um den nachlegierten Schichtbereich (Abbildung 5.12).

Die bislang verwendete Impulszeit von 60 ms zielt auf eine möglichst großflächige Verteilung der Suspension auf den Oberflächen der Probekörper ab, ohne Volumen durch Überfließen der Randbereiche zu verlieren. Entsprechend der im Prozess herrschenden Randbedingungen der Oberflächentemperatur und -Rauheit resultiert daraus vor allem eine zweidimensionale Gradierung entlang der Aufbaurichtung. Nachfolgend wird sich der gezielten Erweiterung um eine zusätzliche Dimension als Grundlage für die Anwendung des in-situ Nachlegierens in Demonstrationsstrukturen genähert. Die Untersuchungen zielen auf die Identifikation einer minimal möglichen Gradierung entlang der x/y-Richtung und damit der zweiten / dritten Dimension ab. Hierfür wird die bisherige Impulszeit von 60 ms auf 5 ms, 3 ms, 1 ms und die systemtechnisch minimal mögliche Impulszeit von 0,52 ms reduziert (Abbildung 5.13). Damit geht eine Reduzierung des Dosiervolumens und die Verkleinerung des mit Kohlenstoff belegten Probendurchmessers einher. Als Probengeometrie dienen Würfel einer Kantenlänge von 7 mm. Die Suspensionsmengen werden jeweils mittig ab einer Probenhöhe von 2 mm für 2 mm in jeder der 40 Schichten appliziert. Im metallographisch präparierten Längsschliff wird jeweils eine Prüfmatrix von 35 x 3 Eindrücken in einer Höhe von 3 mm aus der Mitte der Proben heraus positioniert (Abbildung 5.13).

Mit Auswertung der Ergebnisse einer reduzierten Impulszeit wird sich für das Dosiervolumen entschieden, das im Gesamtkontext eine als signifikant anzusehende Gradierung des lokalen Gefüges erzielt (Abschnitt 5.3.9). Mit dieser Impulszeit werden die in Abbildung 5.13 ersichtlichen Demonstratoren hergestellt. Ziel der ersten Struktur ist die Visualisierung des Institutskürzels „IWT“ durch lokale Veränderung der Eindringhärte. In einer Probengeometrie einer Grundfläche von 22 mm x 5 mm und einer Höhe von 10 mm werden diese Buchstaben durch die positionsgenaue Applikation der Suspension über eine Höhe von 8 mm eingetragen. Entsprechend der Buchstabenform erfolgt eine schichtabhängige Verschiebung der Zielkoordinaten. Nach der metallographischen Präparation und Verdeutlichung des entstandenen Gefüges

durch eine Ätzung mit V2A-Beize wird eine Prüfmatrix über die annähernd gesamte Probenfläche gelegt.

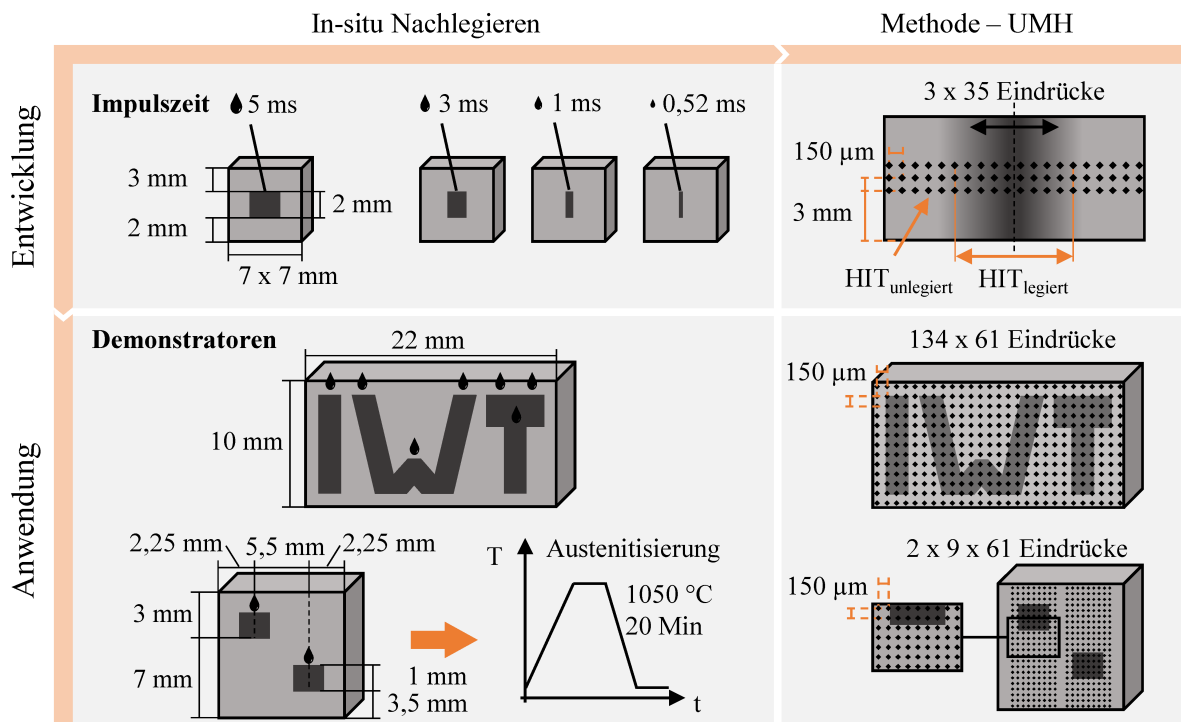


Abbildung 5.13: Schematische Übersicht der Entwicklung der dreidimensionalen Gradierung als Grundlage der nachfolgend nachzulegenden Demonstratorstrukturen

In der zweiten Demonstratorstruktur wird der Kohlenstoff entsprechend Abbildung 5.13 in zwei lokalen Bereichen unterschiedlicher Probenhöhe appliziert. Die Würfelgeometrie umfasst eine Kantenlänge von 10 mm. Nach Abschluss des in-situ Nachlegierens wird zusätzlich eine Austenitisierung durchgeführt. Es wird untersucht, wie sich eine mögliche Gradierung unter Einfluss eines zusätzlichen ex-situ Wärmeeintrages verhält. Es werden zwei Prüfmatrizen von 9 x 61 Eindrücken über die jeweiligen Bereiche entlang der gesamten Bauhöhe gelegt.

5.3 Ergebnisse

5.3.1 Eigenschaften des Pulverwerkstoffs

In Abbildung 5.14a werden repräsentative Verläufe der Häufigkeits- und Summenverteilungen des kreisäquivalenten Partikeldurchmessers des Pulverwerkstoffs der Legierung 1.4003 mit reduziertem Nickelgehalt dargestellt. Es konnte ein d_{10} von $34,15 \pm 0,03 \mu\text{m}$, ein d_{50} von $51,51 \pm 0,10 \mu\text{m}$ und ein d_{90} von $77,20 \pm 0,19 \mu\text{m}$ ermittelt werden. Dabei sind die Ergebnisse vor dem Hintergrund der unregelmäßigen Partikelmorphologie mit Unsicherheiten behaftet

(Abbildung 5.14b). Die ausgewählte Messmethode der Laserbeugung geht von einer annähernd sphärischen Geometrie der Partikel aus, um den Durchmesser auf Grundlage der detektierten Streumuster zu berechnen. Die nicht sphärische Morphologie des Pulverwerkstoffes kann damit also zu geringfügigen Abweichungen in den absolut angegebenen Partikeldurchmessern führen. Allgemein kann die erkennbare Form der Partikel auf die Herstellungsmethode der Wasserverdüstung zurückgeführt werden und ist dementsprechend mit anderen Pulvern dieser Technologie vergleichbar [129, 140].

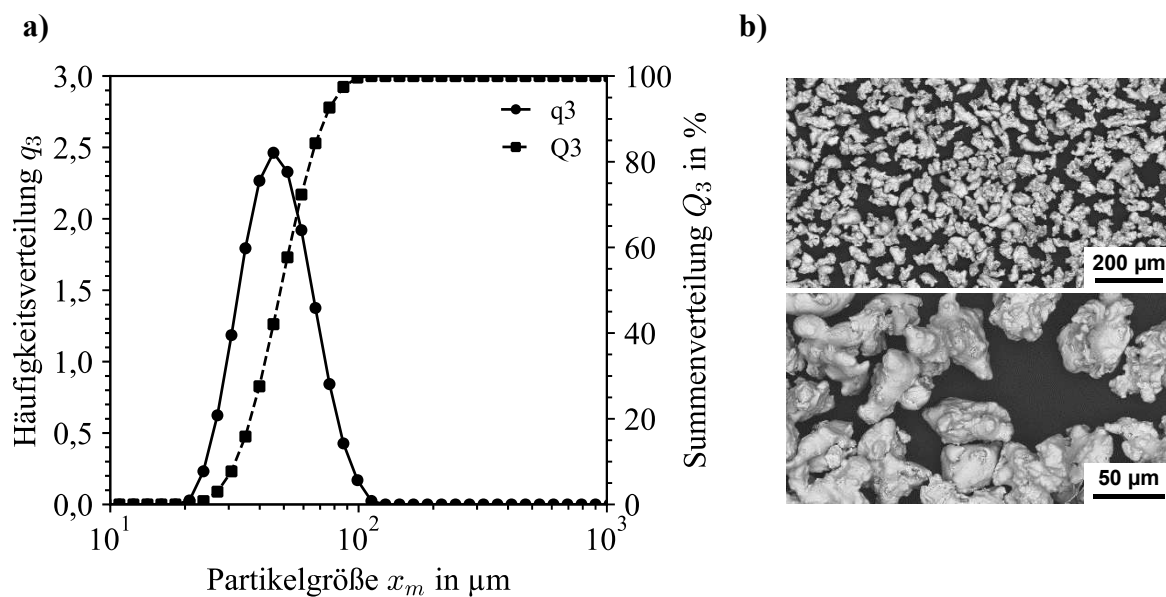


Abbildung 5.14: a) Grafische Darstellung der Partikelgrößenverteilung und b) REM-Aufnahmen des Pulverwerkstoffes

Der mittlere Fließwinkel des Pulvers liegt bei $40,2^\circ \pm 2,0^\circ$. Da diese unterhalb des vorab definierten Richtwerts von 45° liegen, ist die Fließfähigkeit als exzellent bis passabel zu bewerten. Für wasserverdüstertes Stahlpulver der Legierung 316L eines d_{50} von ca. $25 \mu\text{m}$ wird eine Schüttdichte zwischen $3,0 - 3,5 \text{ g/cm}^3$ angegeben [140]. Mit $2,95 \pm 0,01 \text{ g/cm}^3$ liegt die Schüttdichte des verwendeten Pulvers somit in einem vergleichbaren Bereich.

5.3.2 PBF-LB/M Prozessparameter

Die Ergebnisse des bildanalytischen Schwellwertabgleichs des vollfaktoriellen Versuchsplans sind in Abbildung 5.15 als dreidimensionale Heatmap dargestellt. Die Bereiche zwischen den einzelnen Datenpunkten unterlagen einer kubischen Interpolation. Beispielhaft werden lichtmikroskopische Aufnahmen verschiedener Parameterkombinationen eines Hatchabstandes von

0,09 mm dargestellt, die in Form oranger Quadrate und Kreise entlang der Pfeile in der Heatmap markiert sind.

Für die drei ausgewählten Hatchabstände konnten relative Dichten von über 99 % erreicht werden. Dabei kennzeichnet der rötliche Farbverlauf in allen drei Ebenen eine hohe relative Dichte primär im Bereich geringer Scangeschwindigkeiten. Mit einer Erhöhung des Hatchabstandes von 0,08 mm auf 0,09 mm ging eine Erhöhung der relativen Dichte von im Mittel $93,5 \pm 4,0 \%$ auf $95,3 \pm 3,5 \%$ einher. Eine weitere Zunahme des Hatchabstandes führte dabei zu keiner weiteren signifikanten Steigerung der relativen Dichte. Mit der Bestätigung der allgemeinen Verarbeitbarkeit des Pulvers wurde sich im Folgenden auf einen Hatchabstand von 0,09 mm festgelegt.

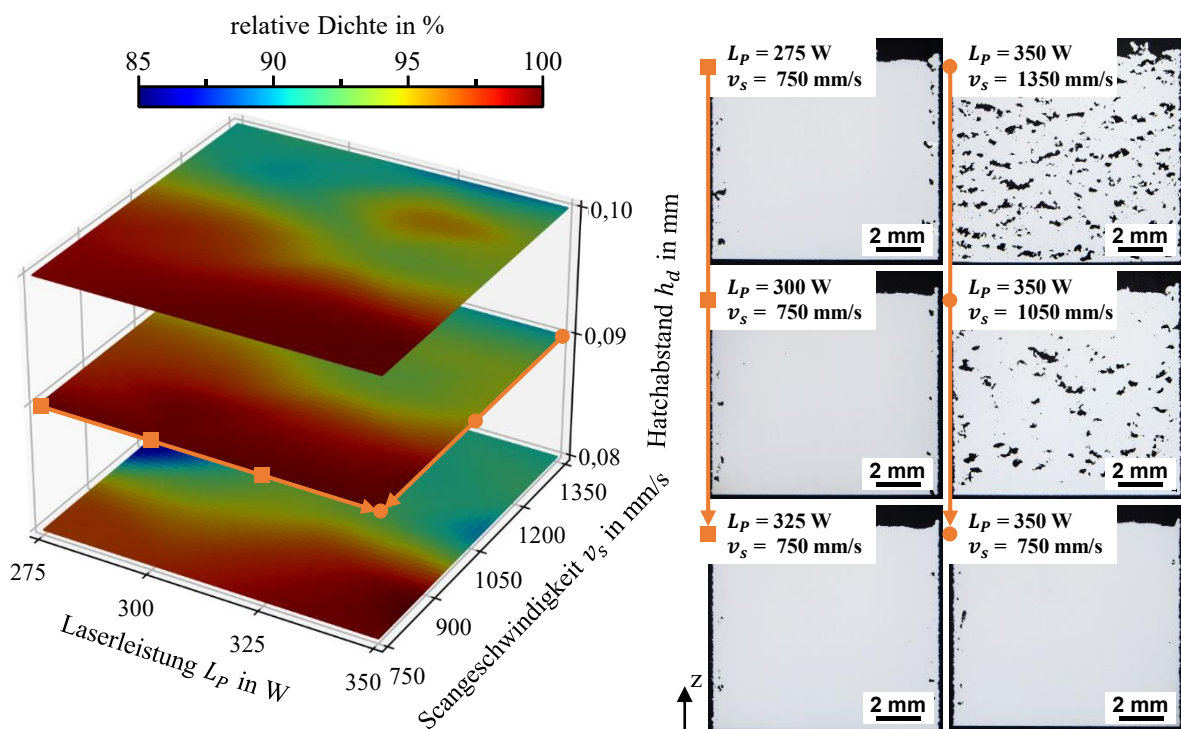


Abbildung 5.15: Darstellung der Ergebnisse des vollfaktoriellen Versuchsplans in Form einer dreidimensionalen farblichen Codierung der relativen Dichte (Heatmap) und zusätzlich ausgewählten lichtmikroskopisch aufgenommenen Längsschliffe unterschiedlicher Parameterkombinationen zur Verdeutlichung des Porenbildes

Auf Grundlage der Tendenz, dass höhere Energieeinträge in Form sinkender Scangeschwindigkeit und höherer Laserleistungen zu einer höheren relativen Dichte führen, wurde das Parameterfenster im Rahmen einer zweiten Versuchsreihe dahingehend erweitert. Die für die Schichtstärken $50 \mu\text{m}$ und $30 \mu\text{m}$ in den nachfolgenden Parameterstudien betrachteten Prozessfenster werden in Tabelle 5.3 dargestellt.

Tabelle 5.3: Übersicht der auf Grundlage der ersten Parameterstudie aufgestellten Prozessfenster; Schrittweite folgt dem jeweilig definierten Bereich in Klammern

	l_t [mm]	h_d [mm]	d_f [mm]	L_P [W]	v_s [mm/s]
P50	0,05	0,09	0,063	325 – 375 (25)	450 – 850 (100)
P30	0,03	0,09	0,063	225 – 275 (25)	650 – 1150 (100)

Die Ergebnisse der gesamten Parameterstudie werden in Form der relativen Dichte über der Volumenenergie (Abbildung 5.16) abgebildet. Die Ergebnisse der ersten Versuchsreihe sind als Grundlage in Form schwarz eingefärbter Markierungen hinterlegt. Die darauf aufgebauten Versuchsreihen sind entsprechend ihrer unterschiedlichen Schichtstärke gekennzeichnet. Die Berechnung der Volumenenergie erfolgte nach Gleichung 2.2.

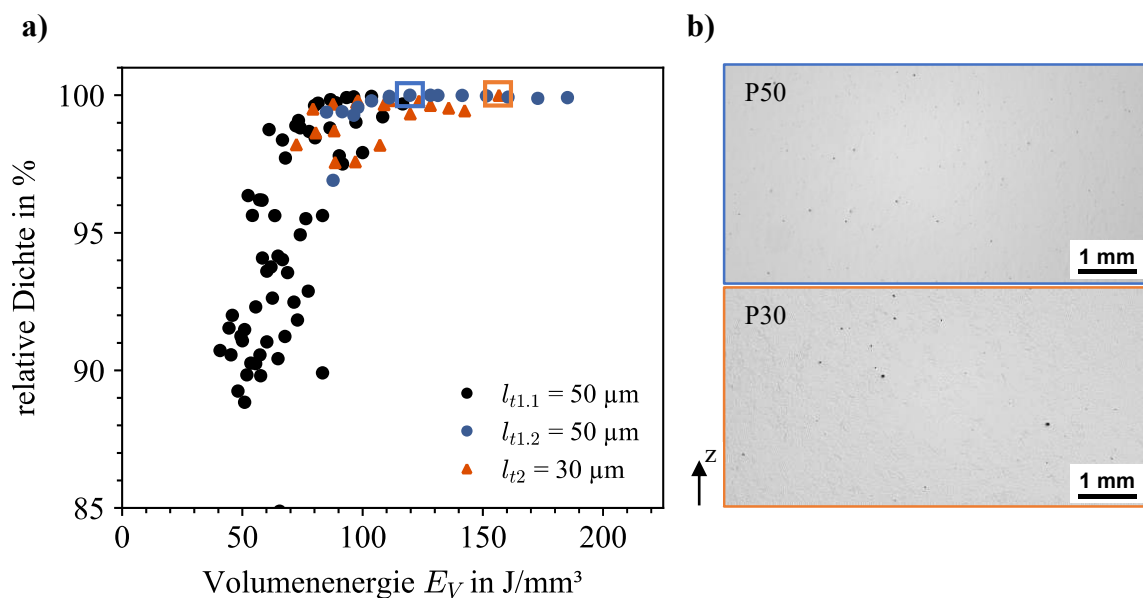


Abbildung 5.16: a) Entwicklung der relativen Dichte über der Volumenenergie aus sowohl der ersten Parameterstudie der Schichtstärke von 50 μm (schwarz ($l_{t1.1}$)), als auch der beiden darauf aufbauenden Parameterstudien beider Schichtstärken (50 μm = blau ($l_{t1.2}$), 30 μm = orange (l_{t2})), sowie b) jeweils eine lichtmikroskopische Aufnahme der beiden ausgewählten Parameterkombinationen P50 (50 μm) und P30 (30 μm)

Die aufbauende Versuchsreihe einer Schichtstärke von 50 μm bestätigt die Tendenz einer zunehmenden relativen Dichte mit einer Erhöhung der eingebrachten Strecken- bzw. Volumenenergie. Am Beispiel der Volumenenergie aufgezeigt, bedarf es für die Schichtstärke von 50 μm mindestens 93 J/mm^3 , um eine relative Dichte von über 99,9 % erreichen zu können (Abbildung 5.16a). Mit weiterer Zunahme dieses Kennwerts kann eine maximale relative Dichte von 99,99 % erreicht werden. Mit einer Reduzierung der Schichtstärke auf 30 μm ist eine Streckenenergie von 0,42 J/mm (0,54 J/mm für 50 μm) ausreichend, um die gleiche rela-

tive Dichte von 99,99 % zu erzielen. Allerdings korreliert dies mit einer höheren Volumenenergie von 156,7 J/mm³, im Vergleich zu 119,7 J/mm³. Unterhalb der mindestens einzubringenden Energieeinträge kam es für beide Schichtstärken zu der Ausbildung unförmiger und unregelmäßiger Poren, wie in Abbildung 5.15 beispielhaft für die Schichtstärke von 50 µm ersichtlich ist. Bei weiterer Reduzierung der Energieeinträge führten diese zu einem raschen Abfall der relativen Dichte. Im Rahmen des angewendeten Prozessfensters konnte keine Begrenzung der Parameterkombinationen aufgrund zu hoher Energieeinträge festgestellt werden. Allerdings führten zunehmende Energieeinträge zu einer erhöhten Bildung von Spritzern, wodurch ein zunehmend unruhiges Prozessbild herrschte und die Reproduzierbarkeit der Bauteilqualität sank. Die Auswahl der im Folgenden verwendeten Prozessparameter sind in Abbildung 5.16a markiert und in Abbildung 5.16b in Form lichtmikroskopischer Aufnahmen der Längsschliffe sichtbar. Tabelle 5.4 zeigt eine Übersicht der vollständigen Parametersätze.

Tabelle 5.4: Ausgewählte PBF-LB/M Prozessparameter für den Werkstoff 1.4003

	L_P [W]	v_s [mm/s]	h_d [mm]	l_t [mm]	E_S [J/mm]	E_V [J/mm ³]	ρ [%]
P50	350	650	0,09	0,05	0,54	119,66	99,99
P30	275	650	0,09	0,03	0,42	156,70	99,99

Im folgenden Verlauf der Arbeit wird vor allem der Parametersatz P50 mit einer Schichtstärke von 50 µm verwendet.

5.3.3 Oberflächentemperatur im PBF-LB/M Prozess

Mit der Untersuchung der Oberflächentemperatur ging ein Wechsel des Anlagensystems und damit die Übertragung des auf der AconityMIDI+ entwickelten Parametersatzes P50 auf die Anlage AconityMINI einher. Dabei können systemspezifisch Abweichungen auftreten, die hinsichtlich einer maximalen Bauteilqualität eine Anpassung des Parametersatzes notwendig machen. In diesen Untersuchungen wurde auf diese Anpassungen jedoch verzichtet, um eine Vergleichbarkeit im Hinblick auf die theoretisch eingebrachte Volumenenergie von 119,66 J/mm³ und die daraus resultierende Temperaturentwicklung gewährleisten zu können. Geringfügige Unterschiede zwischen den Anlagen könnten des Weiteren im Gasstrom vorherrschen, da die unterschiedlichen Pumpenvolumina keine direkte Vergleichbarkeit gewährleisten. Die kürzeren Verfahrenswege der Beschichtervorrichtung in der AconityMINI hingegen wurden durch ge-

ringere Bewegungsgeschwindigkeiten des Systems angeglichen, sodass sich die Beschichtungszeit anlagenunabhängig auf ca. 18,8 s belief und damit identische Schichtzeiten vorherrschten.

Die Kalibrierung der thermografisch aufgezeichneten Messwerte erfolgte über stoffschlüssig auf den Probenoberflächen angebrachte Thermoelemente (Abbildung 5.17a und b). Die Oberflächenrauheit in Form des arithmetischen Mittelwerts der Höhen betrug $S_a = 9,59 \pm 1,53 \mu\text{m}$.

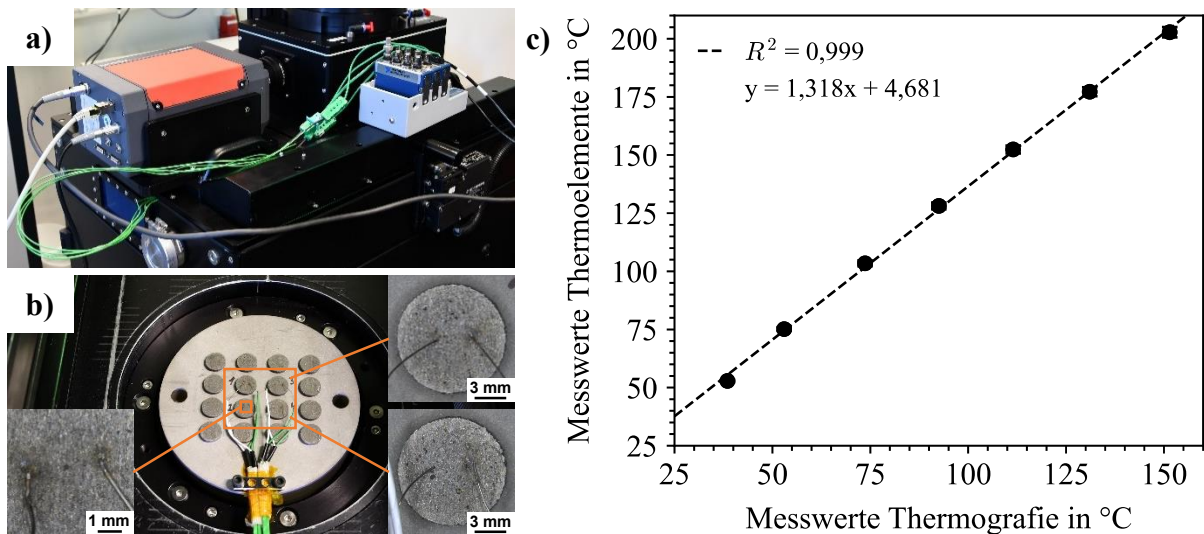


Abbildung 5.17: a) Versuchsaufbau zur Kalibrierung der thermografisch aufgezeichneten Messwerte mit Thermoelementen, die durch die Deckeldichtung in die Prozesskammer geführt wurden und b) stoffschlüssig auf vier Probenoberflächen platziert wurden; c) Ergebnisse der Temperaturaufzeichnungen der Thermografie und der Thermoelemente unter Berechnung der Kalibrierkurve

Zur Erstellung einer Kalibrierkurve wurden die als reale Temperaturen angenommenen Messwerte der vier Thermoelemente auf der Ordinate und die thermografischen Messwerte auf der Abszisse aufgetragen (Abbildung 5.17c). Die lineare Regressionsanalyse des resultierenden Graphens ergab ein Bestimmtheitsmaß von 0,999, womit die in Abbildung 5.17c dargestellte Gleichung zur Korrektur der im Rahmen dieser Untersuchungen aufgezeichneten Messwerte herangezogen wird.

Zunächst erfolgt die Betrachtung der Temperaturentwicklung entlang der Pausenzeit von 60 s nach der Belichtung (Abbildung 5.18a). Die dargestellten Ergebnisse bei einer Probenhöhe von 1,5 mm und 7,0 mm wurden mit der Kalibriergleichung korrigiert und in den Gruppen G1, G2 und G3 zusammengefasst (Abbildung 5.18a und b). In Abbildung 5.18b wird beispielhaft das Ende der Belichtung einer Probenhöhe von 1,5 mm dargestellt. Es handelt sich hierbei um die farbliche Codierung der Messwerte der Temperaturaufzeichnung ohne Korrektur gemäß Abbildung 5.17c. Es werden die aus dem Umschmelzvorgang resultierenden Spritzer sichtbar, die

durch den Gasstrom über die Proben geführt werden. Diese waren unabhängig von der Anlagenkonfiguration über den gesamten Prozess sichtbar.

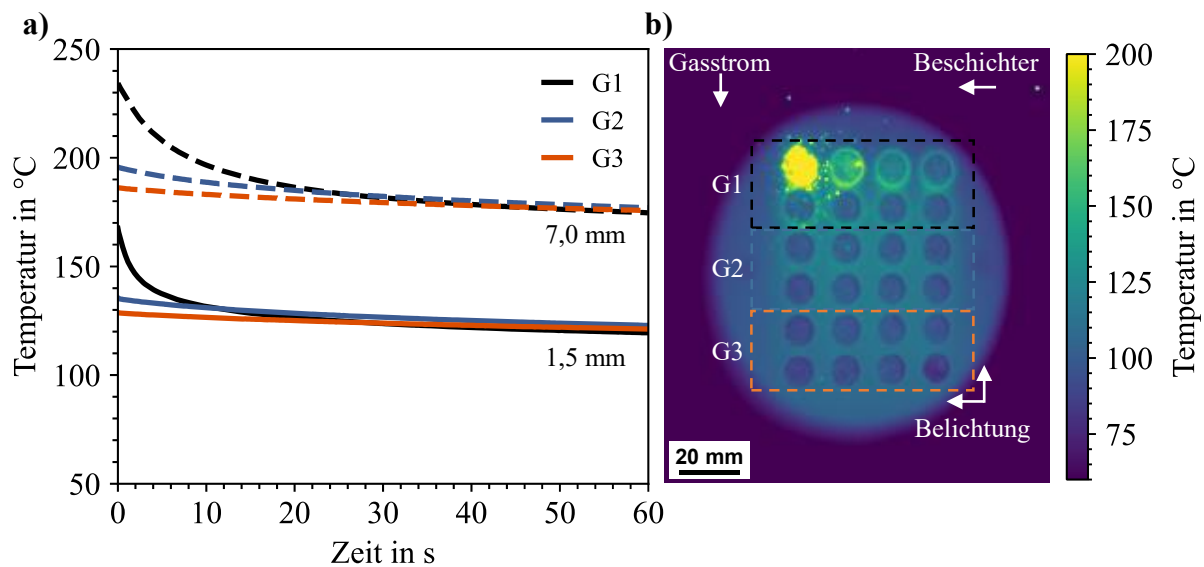


Abbildung 5.18: a) Entwicklung der gruppierten Oberflächentemperaturen in unterschiedlichen Probenhöhen über ein Zeitintervall von 60 s nach der Belichtung und b) Frame zum Ende der Belichtung mit Verdeutlichung der Probengruppen G1, G2 und G3 mit zunehmender Entfernung der jeweils acht Geometrien vom Gasstrom in einer Probenhöhe von 1,5 mm

Mit zunehmender Probenhöhe von 1,5 mm auf 7,0 mm stieg die Oberflächentemperatur der Proben um im Mittel ca. 57 °C (Abbildung 5.18a). Zu Beginn der Thermografiemessungen bestanden positionsabhängige Temperaturunterschiede zwischen den Probengruppen, die sich mit dem Gasstrom und entgegen der Belichtungsrichtung bewegten. Die Differenz zu Beginn der Messwertaufnahme zwischen der zuerst (G1) und der zuletzt belichteten Probengruppe (G3), betrug für eine Probenhöhe von 1,5 mm 29,3 °C und für 7,0 mm 36,5 °C. Entlang des Zeitintervalls von 60 s fand eine Annäherung der jeweils drei Probengruppen statt. Für die geringere Aufbauhöhe erreichten die Probengruppen nach ca. 20 s eine Abweichung von unter 1 °C zueinander. Ein vergleichbares Niveau wurde für eine Aufbauhöhe von 7 mm nach einem Zeitintervall von ca. 28 s erreicht. Zum Ende der Messwertaufnahme bestand über alle Proben in der jeweiligen Aufbauhöhe eine mittlere Oberflächentemperatur von $121,2 \pm 1,4$ °C (1,5 mm) respektive $175,8 \pm 0,9$ °C. Die Differenz zum Mittelwert vor der Wartezeit (60 s) betrug 22,8 °C für 1,5 mm und 29,6 °C für 7 mm.

Aufgrund der inhomogenen Temperaturverteilung direkt nach der Belichtung der Schicht wird die Temperaturentwicklung über die Probenhöhe nach einer Wartezeit von 30 s im Anschluss an die Belichtung betrachtet (Abbildung 5.19). Da die Pausenzeit von 60 s nicht für die ersten 20 Schichten eingesetzt wurde, beziehen sich die Messwerte unterhalb einer Probenhöhe von

1,5 mm auf ein Zeitintervall von 5,5 s nach der Belichtung. In Abbildung 5.18 konnte bereits festgestellt werden, dass sich die Temperaturunterschiede zwischen den Proben mit der Bauhöhe verstärken und der Einfluss zu Beginn noch gering ist. Die Standardabweichungen von im Mittel $3,81 \pm 0,8 \text{ }^\circ\text{C}$ sind zudem mit den Standardabweichungen entlang der weiteren Probenhöhe ($3,31 \pm 0,6 \text{ }^\circ\text{C}$) vergleichbar. Die beispielhaft dargestellten Aufnahmen in Abbildung 5.19 zeigen Rohdaten der thermografischen Aufnahmen, wohingegen der spezifische Verlauf der Temperatur über die Probenhöhe nochmals den Unterschied zwischen den Messwerten und den korrigierten Temperaturen aufzeigt.

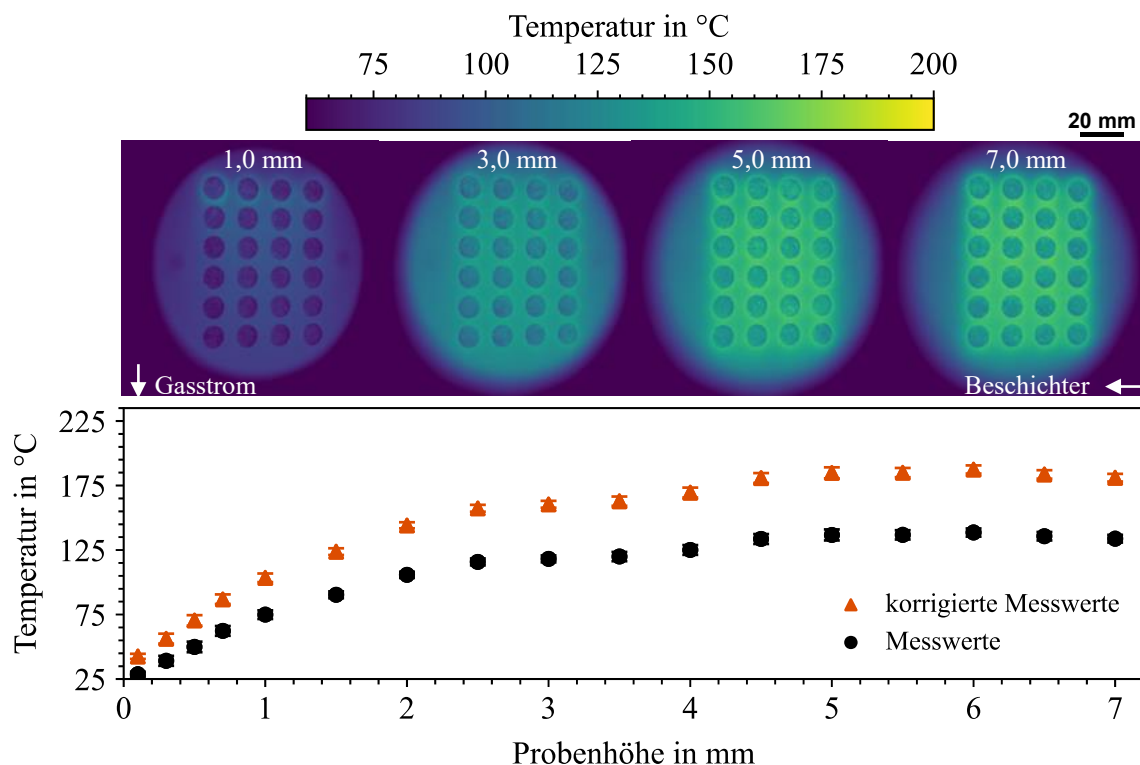


Abbildung 5.19: Entwicklung der mittleren Oberflächentemperatur in Abhängigkeit von der Probenhöhe

Der mit dem Prozess einsetzende Anstieg der korrigierten Oberflächentemperatur folgt zu Beginn einem linearen Verlauf. Nach 0,5 mm belief sich der mittlere Wert auf $70,5 \pm 4,1 \text{ }^\circ\text{C}$ und stieg bis zum Erreichen des ersten Millimeters auf $103,5 \pm 3,4 \text{ }^\circ\text{C}$ an. Die entsprechende Thermografieaufnahme zeigt den auslaufenden Wärmestau im Pulver der im oberen Bereich zuletzt belichteten Proben. Der anfangs lineare Temperaturanstieg von ca. $25 \text{ }^\circ\text{C}$ pro 0,5 mm nimmt mit weiterem Prozessfortschritt ab. Bei einer Probenhöhe von 3,5 mm wurde mit einer Temperatur von $162,9 \pm 3,8 \text{ }^\circ\text{C}$ ein erstes Plateau erreicht. Dies unterlag mit dem Überschreiten einer Aufbauhöhe von 4,0 mm einer weiteren Zunahme, bevor sich zwischen 4,5 mm und 7,0 mm

eine mittlere Oberflächentemperatur von $183,8 \pm 2,33$ °C einstellte. Die Thermografieaufnahmen der entsprechenden Aufbauhöhen zeigen einen zunehmenden Wärmestau im Pulver zwischen den Probenoberflächen, der sich relativ gesehen oberhalb der jeweiligen Oberflächentemperaturen bewegt.

Die Oberflächenrauheit in Form des arithmetischen Mittelwerts der Höhen der ausgewählten Flächen betrug im Mittel $S_a = 50,30 \pm 10,89$ µm. Bezogen auf den Suspensionsprozess wird diese Rauheit im Prozess durch die sich ablegenden Schmauchspritzer ergänzt und tendenziell weiter erhöht.

5.3.4 Mikrostruktur des ferritischen Edlstahls

Die Mikrostruktur des Grundwerkstoffs wurde in drei unterschiedlichen Wärmebehandlungszuständen untersucht. In Abbildung 5.20 werden die mittels V2A-Beize geätzten Gefüge eines jeden Zustandes in Form lichtmikroskopischer Aufnahmen dargestellt. Das Ätzmittel konzentriert sich vor allem auf die Korngrenzen, wodurch diese sichtbar werden und eine qualitative Bewertung der Kornmorphologie und -größe möglich ist.

Das Gefüge des ferritischen Edlstahls nach dem PBF-LB/M Prozess ist durch eine kolumnare Kornstruktur entlang der Aufbaurichtung gekennzeichnet (Abbildung 5.20a). Die Körner werden durch schwarze Linien, die als Korngrenzen zu identifizieren sind, eingegrenzt und unterscheiden sich zueinander durch unterschiedlich bräunliche Einfärbungen. Die Körner überlagern die im Hintergrund angedeuteten Schmelzlinsen, die aus dem selektiven Vorgang des Prozesses resultieren. Dabei kennzeichnen die Korngrenzen oftmals ein Schmelzspurzentrum, woraus in der Horizontalen eine Korngröße von ca. 100 µm resultiert. In Aufbaurichtung ist keine Abhängigkeit zwischen Kornstruktur und Schmelzlinsen erkennbar, da die Körner in Aufbaurichtung über mehrere Schichten des Probekörpers hinausgewachsen sind. In Folge der Rotation der Scanvektoren entlang des Schichtaufbaus wird die Identifizierung einer repräsentativen Kornlänge erschwert, wodurch auf eine Quantifizierung verzichtet wird. Die Vergrößerung eines Gefügebereichs in Abbildung 5.20b zeigt eine stärker ausgeprägte Korngrenze entlang eines sich durch den dunkleren Brauntönen hervorhebenden Bereichs. Dieser ist durch zusätzliche, weniger ausgeprägte und teils unterbrochene Linien durchzogen. Über die gesamte Abbildung sind schwarze Punkte ersichtlich, die sich bevorzugt entlang der vertikal in das Korn wachsenden Linien verdichten.

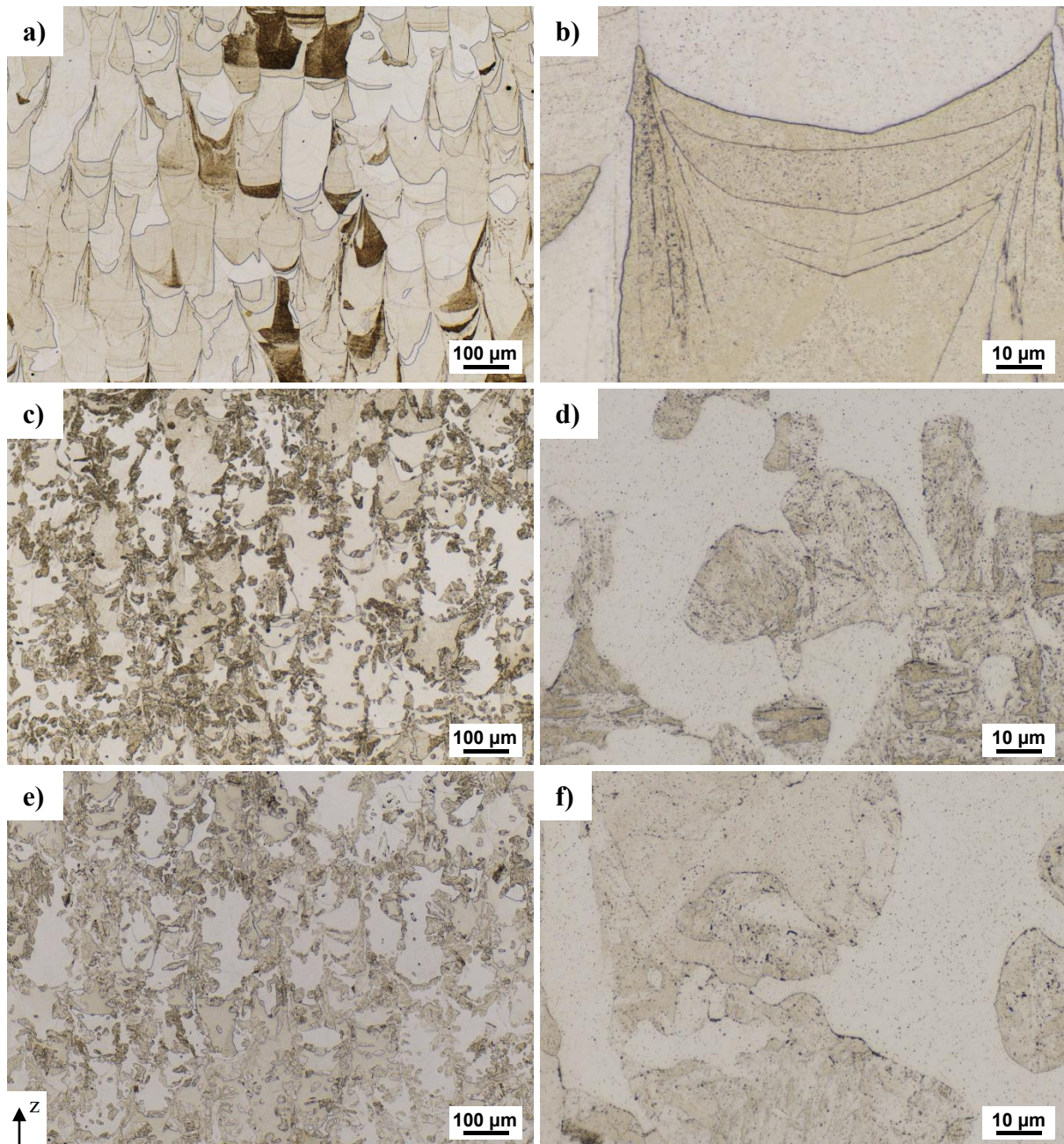


Abbildung 5.20: Lichtmikroskopische Aufnahmen einer 10-fachen und 100-fachen Vergrößerung der mittels V2A-Beize geätzten Gefüge der drei unterschiedlichen Zustände a), b) as-built nach dem PBF-LB/M Prozess, c), d) nach der Austenitisierung bei 1050 °C, sowie e) und f) mit einem anschließenden Anlassen bei 500 °C

Die kolumnare Kornstruktur ist sowohl nach der Austenitisierung (Abbildung 5.20c), als auch nach der Austenitisierung und dem anschließenden Anlassen (Abbildung 5.20d), weiterhin vorhanden. In Folge der Wärmebehandlungen wird das Ausgangsgefüge allerdings durch zusätzliche Erscheinungsformen ergänzt und stellt sich als teilweise globulares Zweiphasengefüge dar. Primär an den Korngrenzen des kolumnaren as-built Gefüges sind globulare Körner geringerer Größe erkennbar. Mit einer 100-fachen Vergrößerung dieser Bereiche, kann eine feine Substruktur identifiziert werden (Abbildung 5.20d und f). Die globularen Bereiche eines Durchmessers von unter 100 μm bestehen aus einer Vielzahl feiner, nadelförmiger Körner. An den

Korngrenzen sowohl des globularen als auch der innenliegenden nadelförmigen Bereiche sind teils aneinandergereihte, schwarze Punkte ersichtlich (Abbildung 5.20d). Nach dem Anlassvorgang in Abbildung 5.20f sind die Korngrenzen innerhalb des globulitischen Bereichs schwächer ausgeprägt, wobei die schwarzen Punkte eine stärkere Ausprägung und geringfügig höhere Größe aufweisen.

Die Phasenanalyse des as-built Zustandes ist in Abbildung 5.21 dargestellt.

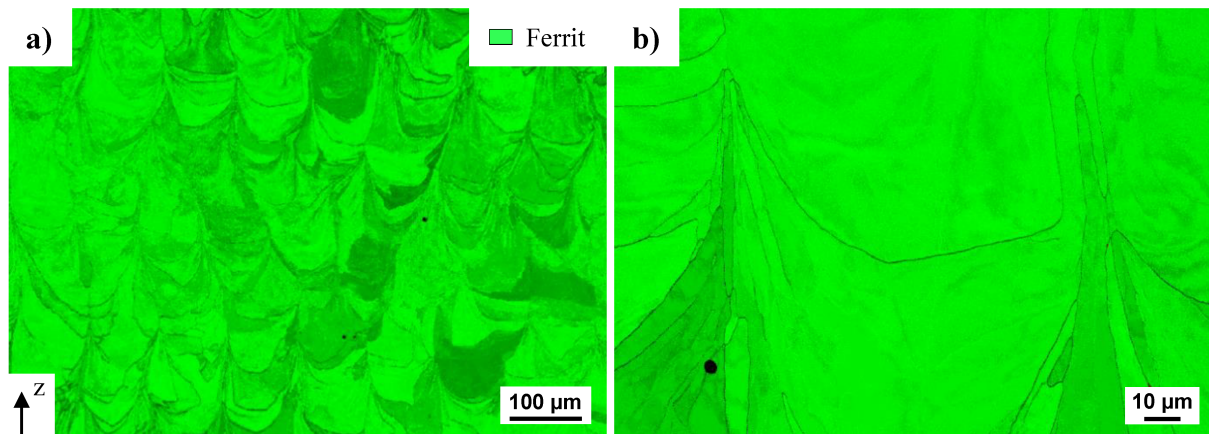


Abbildung 5.21: EBSD-Phasenanalyse des Ausgangswerkstoffes mit a) 10-facher und b) 100-facher Vergrößerung inklusive einer Überlagerung des Konfidenzindex mit zu 70 % transparenten Graustufen

Entsprechend der Grundzusammensetzung des Werkstoffes resultiert aus dem PBF-LB/M Prozess ein vollständig ferritisches Gefüge, repräsentiert durch die vollständig grüne Einfärbung des gesamten Ausschnitts (Abbildung 5.21). Mit der Überlagerung der transparenten Graustufen des Konfidenzindex sind zwischen den einzelnen Körnern farbliche Unterschiede im Grünton sichtbar (Abbildung 5.21a). Diese beziehen sich zumeist auf die gesamte Fläche eines Kornes und werden durch die dunkel erscheinenden Korngrenzen separiert. Die Trennung der Grüntöne ist ebenfalls in Abbildung 5.21b erkennbar, wobei zusätzlich geringfügige Kontrastunterschiede innerhalb der Kornfläche vorherrschen.

In Abbildung 5.22 werden Aufnahmen des Ausgangsgefüges unter Verwendung des CBS-Detektors dargestellt. Die Kontrastunterschiede belaufen sich weiterhin auf eine kolumnare Kornmorphologie, wobei weitere Abstufungen des Kontrasts zu einer schichtweisen Unterbrechung der einzelnen Körner entlang der Aufbaurichtung führen (Abbildung 5.22a). Mit einer weiteren Steigerung der Vergrößerung können in Abbildung 5.22b nanoskalige Poren identifiziert werden. Die Verteilung dieser sphärischen Poren folgt keiner erkennbaren Orientierung und ist über den gesamten Bildausschnitt verteilt. Sie weisen eine Größe von maximal 170 nm auf. Neben den feinverteilten Poren hebt sich an der oberen Grenze des heller erscheinenden Bereichs eine

nadelförmige Struktur vom Restgefüge ab (Abbildung 5.22b). Entlang der Kontrastveränderung weist diese Struktur eine Länge von ca. $3,5\ \mu\text{m}$ mit einer Breite von ca. $1,0\ \mu\text{m}$ auf. Innerhalb dieser Zone sind weitere Kontrastunterschiede ersichtlich.

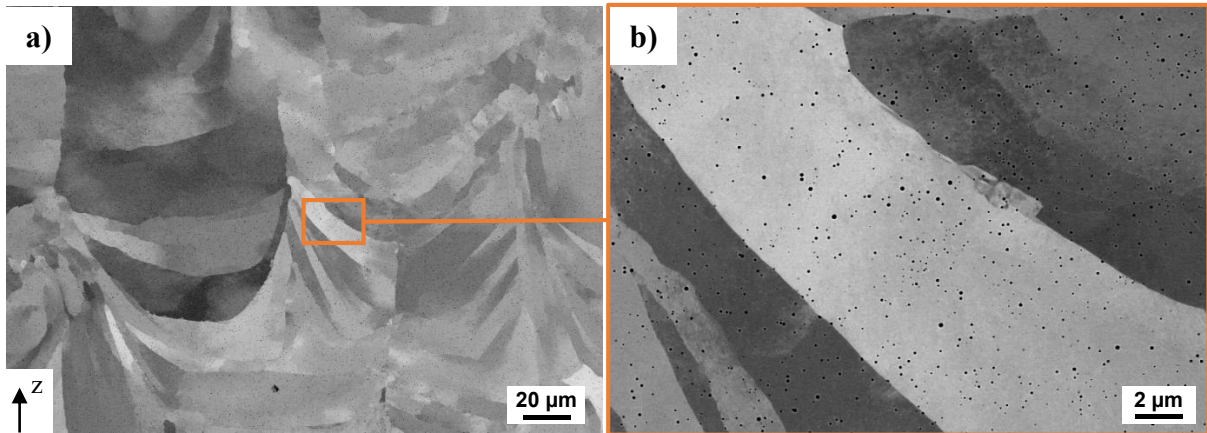


Abbildung 5.22: Rückstreuelektronenaufnahme unter Verwendung des CBS-Detektors der FIB-REM einer a) 1500-fachen und b) 15000-fachen Vergrößerung

Der Kohlenstoffgehalt im Ausgangsgefüge konnte mittels SOES auf einen Wert von $0,012\ \text{Gew.}\%$ beziffert werden und liegt damit geringfügig unter dem im Pulverwerkstoff befindlichen Kohlenstoffgehalt von $0,015\ \text{Gew.}\%$.

5.3.5 Übersicht des Gesamtprozesses

Mit der erfolgreichen Entwicklung der kohlenstoffhaltigen Suspension und der automatisierten Suspensionsapplikation in Abschnitt 4 kann über die Verarbeitung des ferritischen Grundwerkstoffs in den Gesamtprozess des flüssigen in-situ Nachlegierens eingeleitet werden. Die Vorgehensweise des Verfahrens kann Abbildung 5.23 entnommen werden. Die schematische Darstellung der einzelnen Prozessschritte umfasst die Applikation der Suspension auf die bereits erstarrte Schicht, die Beschichtung mit dem Pulver des Basiswerkstoffs und die letztliche Belichtung und Erstarrung der veränderten Legierungszusammensetzung.

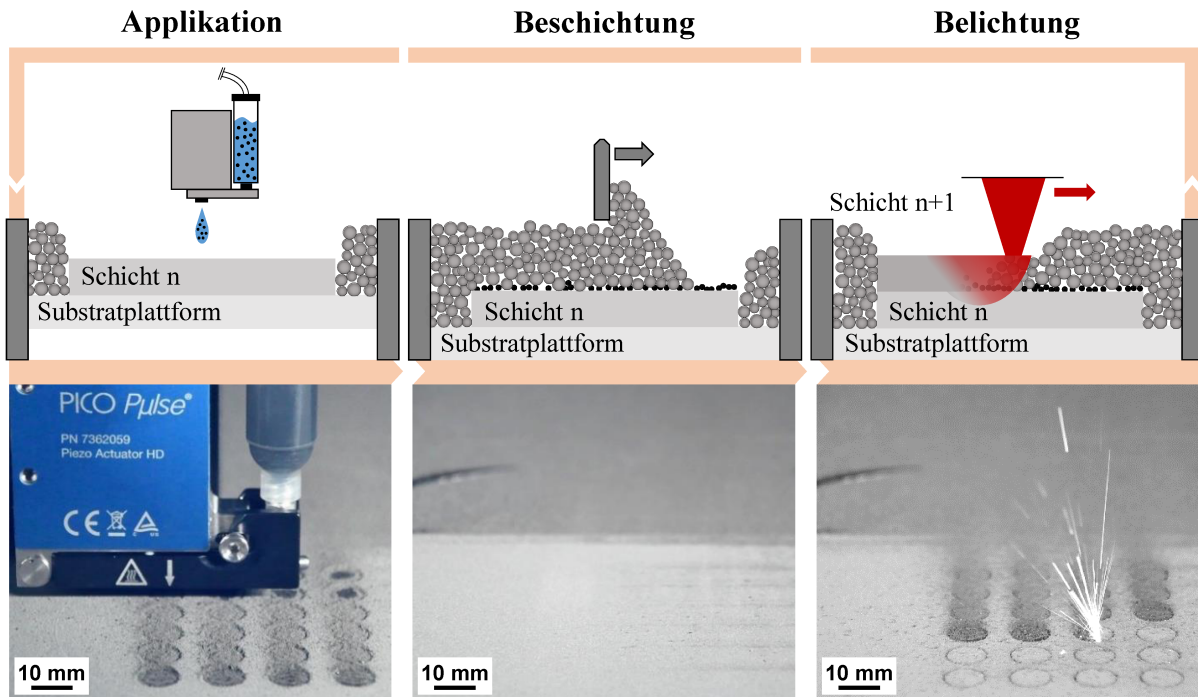


Abbildung 5.23: Übersicht des Gesamtprozesses des flüssigen in-situ Nachlegierens von der Suspensionsapplikation und Trocknung des Lösungsmittels über die Beschichtung des Basispulvers, bis hin zu der Belichtung und Erstarrung der veränderten Legierungszusammensetzung (Maßstab auf perspektivischen Aufnahmen dient als Orientierungsgröße)

Der Prozess des flüssigen in-situ Nachlegierens beginnt im Anschluss an den konventionellen Belichtungsvorgang mit der Applikation der Suspension. Die bereits erstarrte Oberfläche bietet ein festes Substrat für die Positionierung des Tropfens. Es erfolgt eine Ausbreitung der Dosiermenge und eine rasche Trocknung des flüssigen Lösungsmittels. Anschließend beginnt die Beschichtung der Probenoberfläche mit dem Basispulver. Das nachfolgend aus den Kohlenstoffnanopartikeln und dem Grundwerkstoff bestehende Pulverbett wird im letzten Schritt mit dem vorab entwickelten Volumenparametersatz belichtet. Innerhalb der selektiven Schmelzspuren wird das zweikomponentige Pulver in die flüssige Phase überführt und erstarrt mit Fortbewegung der Laserquelle in den charakteristisch hohen Abkühlgeschwindigkeiten des PBF-LB/M Prozesses.

5.3.6 Einfluss des nachlegierten Kohlenstoffs auf die Mikrostruktur

Mit dem Nachlegierungsvorgang der **obersten Schicht** wird ein Zustand erzeugt, der nahezu ausschließlich aus der primären Erstarrung resultiert. In Abbildung 5.24 wird der entsprechende Bereich abgebildet.

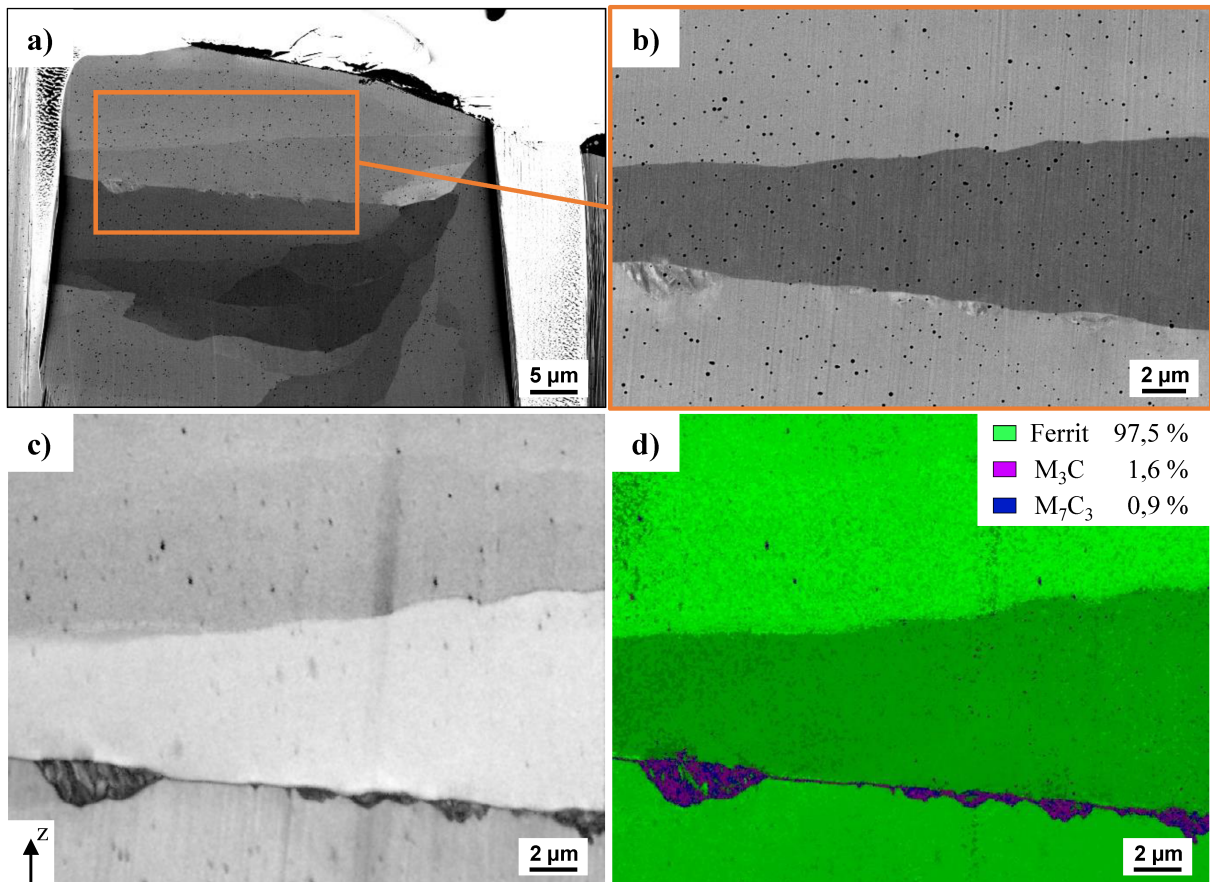


Abbildung 5.24: Darstellung des obersten Probenbereichs in Form der a) mit dem Xe-Ionenstrahl präparierten Fläche, sowie des darin b) mit dem CBS-Detektor und einer 15 000-fachen Vergrößerung definierten Interessensbereich; c) Image Quality und d) Phasenanalyse des Gefüges

Mit Hilfe des Xe-Ionenstrahls wurde die durch die drahterosive Auftrennung der Proben beeinflusste Oberfläche schrittweise abgetragen, bis der zu untersuchende Gefügebereich sichtbar gemacht werden konnte (Abbildung 5.24a). Mit einer 6500-fachen Vergrößerung und Verwendung des CBS-Detektors können kontrastreiche Unterschiede im Gefüge ausgemacht werden. Wie auch bereits im Ausgangsgefüge erfasst, weist die Mikrostruktur nanoskalige Poren auf. Mit einer Entfernung von ca. 20 µm zur oberen Kante der Probe kann eine Reihe feingliedriger Strukturbereiche identifiziert werden, die sich entlang eines Kontrastübergangs anordnen. Mit einer Vergrößerung dieses Interessensbereichs werden senkrecht durch die Abbildung verlaufende Riefen sichtbar, die mit der Ionenstrahl-Präparation einhergehen und als Artefakte nicht weiter beachtet werden (Abbildung 5.24b). Die Image Quality in Abbildung 5.24c visualisiert die Korngrenzen des Gefüges, wodurch eine Substruktur innerhalb der feingliedrigen Bereiche sichtbar wird. Im linken Bildbereich kann eine nadelige Substrukturierung über eine Breite von ca. 4 µm identifiziert werden, die entlang der Aufbaurichtung orientiert ist. Die entsprechende Phasenanalyse in Abbildung 5.24d ordnet die „Pattern“ zum größten Teil den Karbidformen M_3C und M_7C_3 zu. Mittig dieses Bereichs kann zusätzlich eine kubischraumzentrierte und somit

als Ferrit deklarierte Struktur erfasst werden. In horizontaler Richtung entlang der Korngrenze werden die einzelnen Felder kleiner, dennoch ist teilweise neben gänzlich ausgegrauten Bereichen eine feine Substruktur ersichtlich. Diese werden ebenfalls einer kubischraumzentrierten Gitterstruktur zugeordnet, wobei hauptsächlich die beiden Karbide angegeben werden. Speziell in der unteren Hälfte der Abbildung ist zusätzlich zu erwähnen, dass der überlagerte Konfidenzindex zu einer Verdunkelung führt und damit eine vergleichsweise geringere Sicherheit in der Zuordnung des Kristallgitters zu notieren ist.

Mit dem zusätzlichen Aufbau **einer weiteren Schicht**, bestehend ausschließlich aus dem Grundwerkstoff, geht eine Erhöhung des Mischungsvolumens einher. In Folge der Belichtung kommt es zu einem vollständigen Aufschmelzen der nachlegierten Schicht und der Kohlenstoffgehalt wird verdünnt. In Abbildung 5.25 wird die Auswirkung dieses Vorgangs auf den nachlegierten Bereich in Form der Image Quality und der Phasenanalyse dargestellt.

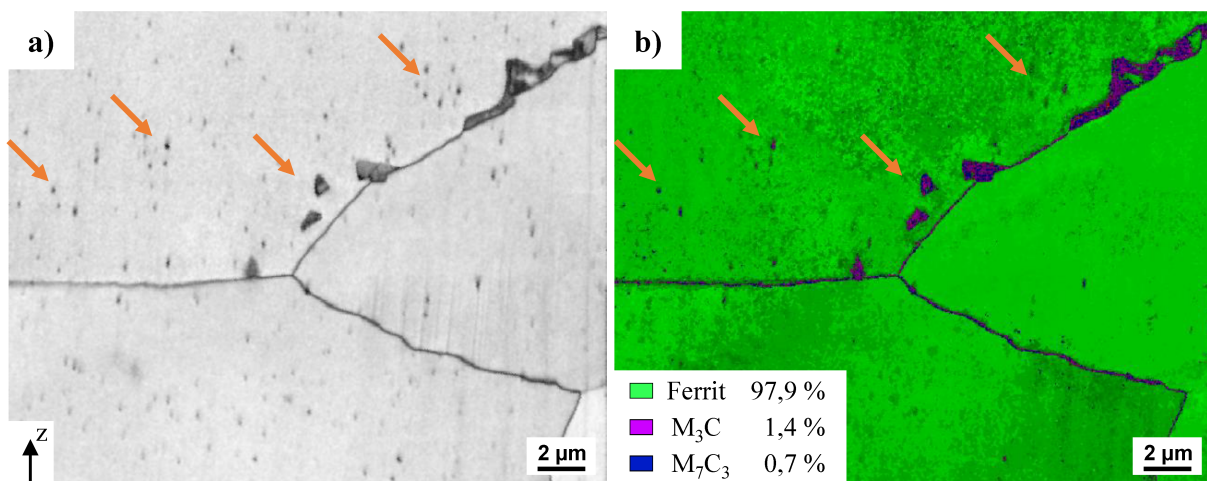


Abbildung 5.25: a) Image Quality und b) Phasenanalyse des Interessensbereichs ca. 93 µm unterhalb der oberen Probenkante in 15 000-facher Vergrößerung

Der Interessensbereich befindet sich ca. 93 µm unterhalb der oberen Probenkante. Die Image Quality in Abbildung 5.25a zeigt kontrastreiche Bereiche entlang der Korngrenze im oberen Bereich des Bildabschnitts. Zusätzlich können zwei optisch ähnliche Flächen einer kantigen Form losgelöst von der Korngrenze festgestellt werden. Diese werden zusätzlich von kleineren, runden Einschlüssen im Korn, nahe der Korngrenzen, begleitet (orange Pfeile). In der Phasenanalyse werden diese und auch die weiteren Bereiche entlang der Korngrenze, den Karbiden M₃C und M₇C₃ zugeordnet (Abbildung 5.25b). Im oberen rechten Bereich umgeben die karbidischen Gitterstrukturen grün eingefärbte kubischraumzentrierte Flächen. Diese sind ebenfalls kantiger Geometrie, eine nadelige Substruktur kann nicht identifiziert werden. Die Überlage-

rung des Konfidenzindex hebt Kontrastunterschiede im ferritischen Grundwerkstoff hervor. Erscheint das ferritische Korn in der rechten Bildhälfte in einem hellen und nahezu einheitlichen Grünton, weisen die Körner im linken oberen, sowie unteren Bereich verdunkelte Regionen auf. Diese Verdunkelung ist ebenfalls auf die feinen Strukturbereiche im Korn und an den Korngrenzen zu übertragen.

Mit der Erweiterung des Nachlegierungsvorgangs auf insgesamt **fünf Schichten**, geht eine bereichsweise Erhöhung des Kohlenstoffanteils einher. In der Image Quality der 10-fach vergrößerten, oberen Probenhälfte ist der theoretisch nachlegierte Bereich von 250 μm durch zwei gestrichelte orange Linien verdeutlicht (Abbildung 5.26a). Die Korngrenzen innerhalb dieser fünf Schichten werden durch kontrastreiche Erscheinungsformen deutlicher hervorgehoben als die in der Region unterhalb der gestrichelten Linien. Entlang der Nachlegierungszone nimmt diese Belegung der Korngrenzen von der oberen Deckschicht bis zur unteren Grenze ab. Mit diesem Gradienten geht ebenfalls eine Veränderung der Kornmorphologie einher. Der Bereich nahe der Deckschicht ist von globularen Körnern geprägt, die sich teilweise bis unter die nachlegierten Schichten fortsetzen. Mit abnehmender Probenhöhe geht ein Kornwachstum sowie eine zunehmend kolumnare Hauptstruktur einher, vergleichbar mit der des Ausgangsgefüges in Abbildung 5.20b. Innerhalb eines Abstandes von 250 μm unterhalb der unteren gestrichelten Linie sind weiterhin kontrastreiche Ablagerungen an den Korngrenzen vorhanden, die durch orange Pfeile hervorgehoben sind. Die Dichte dieser Phasen nimmt im Vergleich zur nachlegierten Zone ab und ist im unteren Bildbereich nicht mehr ersichtlich. Mit näherer Betrachtung eines in der Nachlegierungszone definierten Interessenbereichs werden unter Verwendung des CBS-Detektors Substrukturen entlang der Korngrenzen verdeutlicht (Abbildung 5.26b). Die kantigen Ablagerungen umgeben teilweise komplette Körner und zeigen ausgehend von den Korngrenzen nadelig in die Flächen hinein (orange Pfeile). Mit Vergrößerung der feingliedrigen Bereiche in Abbildung 5.26c und Abbildung 5.26d werden diese durch ein feines, nadeliges Gefüge bestimmt. Des Weiteren sind von der Korngrenze losgelöste Einschlüsse in der Kornfläche zu erkennen. Diese und ebenfalls die nadeligen Ausläufer in Richtung der Kornfläche werden in der Phasenanalyse primär als Austenit gekennzeichnet (Abbildung 5.26e). Die feine Substruktur entlang der Korngrenzen wird von den Karbiden M_3C und M_7C_3 umgeben und einer kubischraumzentrierten Gitterstruktur zugeordnet (Abbildung 5.26e und f). In Abbildung 5.26e werden zudem Anteile der Karbide innerhalb des ferritischen Grundgefüges verteilt angezeigt. Der Konfidenzindex zeigt bestehende Unsicherheiten im gesamten Bildausschnitt. In Abbildung 5.26f werden die Schattierungen durch hellgrüne Phasen innerhalb der Substruktur und außerhalb im Grundgefüge ergänzt.

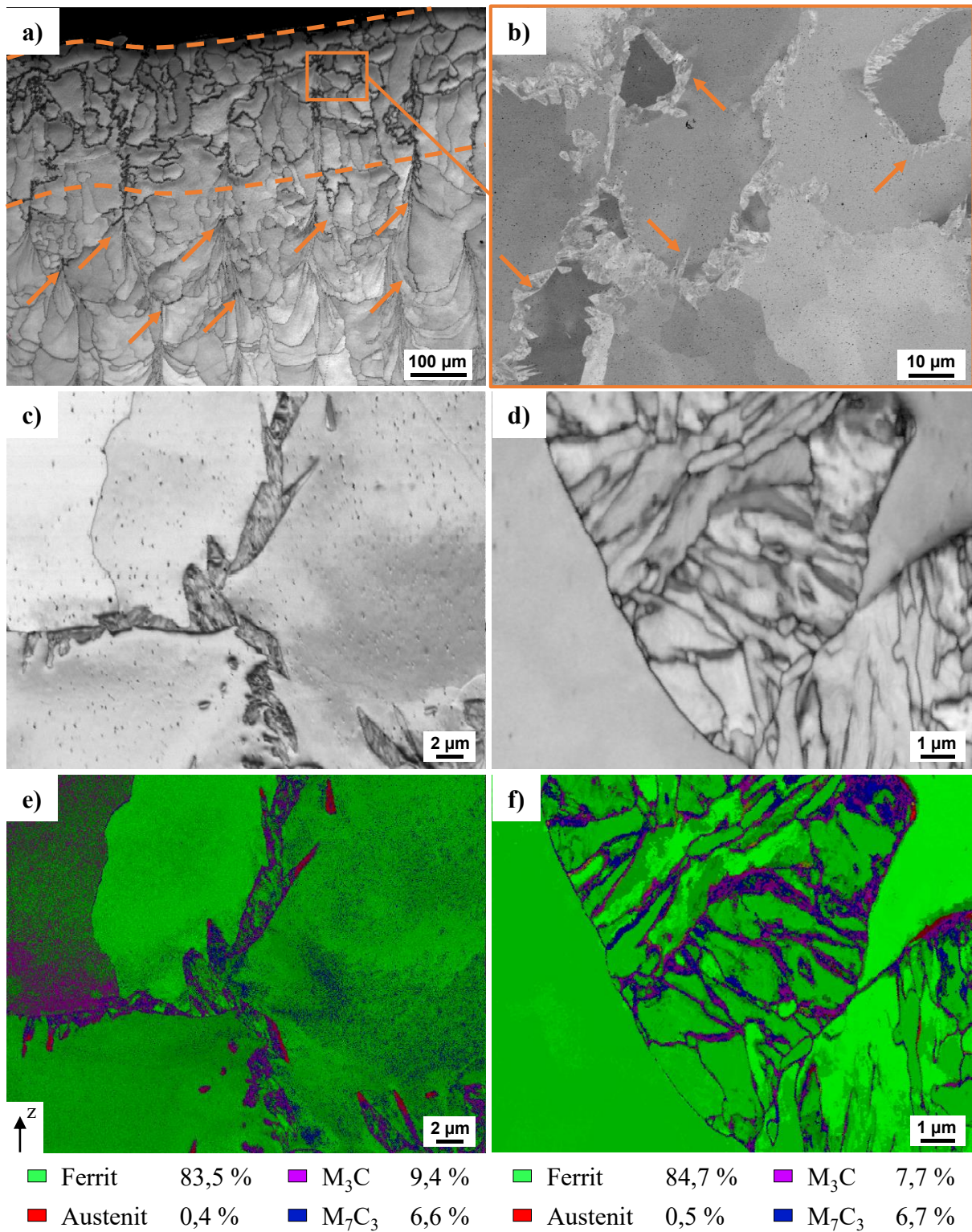


Abbildung 5.26: Nachlegierungsvorgang in den obersten fünf Schichten im „as-built“ Zustand verdeutlicht durch a) die orange gestrichelten Linien in der Image Quality mit zusätzlich durch Pfeile hervorgehobene, kontrastreiche Anhäufungen an den Korngrenzen unterhalb des Bereichs, sowie ein schematisch eingezeichneter Ausschnitt einer b) 2500-fache Vergrößerung des nachlegierten Bereichs mit dem CBS-Detektor. c) und e) 10000-fache respektive d) und f) 25000-fache Vergrößerung eines nachlegierten Korngrenzenbereichs in Form der Image Quality und anschließender Phasenanalyse mittels EBSD

Im Vergleich zum as-built Zustand, eröffnet eine **ex-situ Wärmebehandlung** in Form einer Austenitisierung (Abbildung 5.27a bis c) respektive einer Austenitisierung und einem anschließenden Anlassen (Abbildung 5.27d bis f) eine veränderte Erscheinungsform der Mikrostruktur.

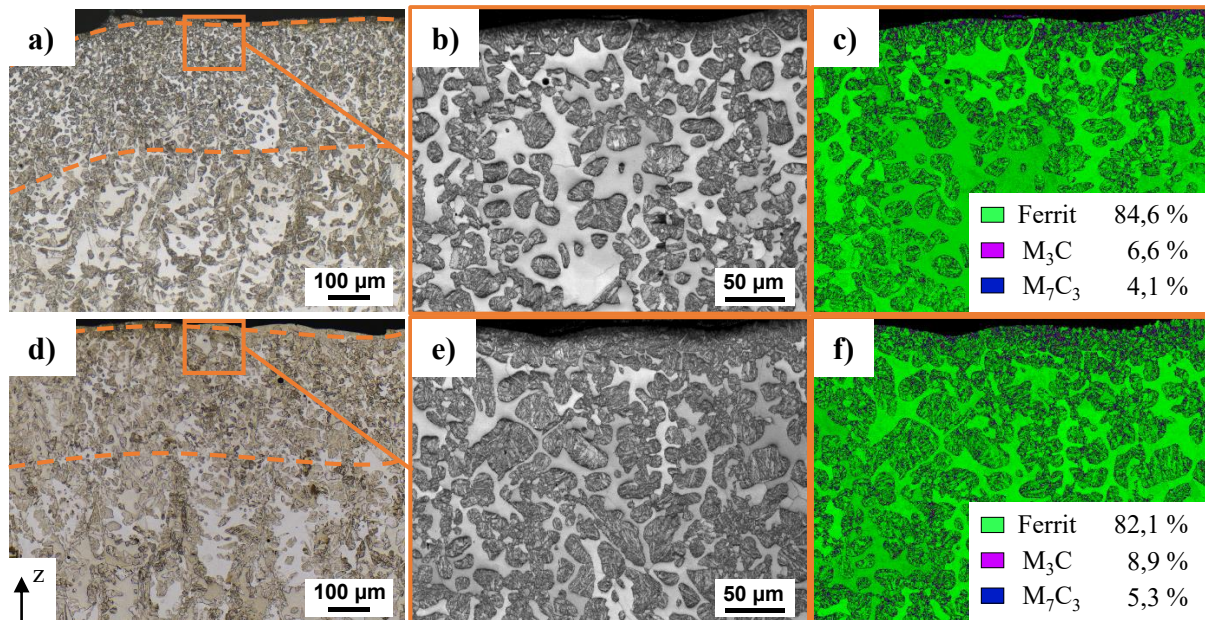


Abbildung 5.27: Lokal nachlegierte Proben im austenitisierten (a-c), sowie austenitisierten und angelassenen Zustand (d-f). a) und d) zeigen geätzte Längsschliffe (60 Sekunden in 60 °C V2A-Beize), in denen der theoretisch nachlegierte Bereich von 250 µm durch orange gestrichelte Linien gekennzeichnet ist. In b) und e) werden mittels EBSD erzeugte Image Quality einer 10-fachen Vergrößerung und c), f) Phasenanalysen der nachlegierten Bereiche dargestellt.

In den Übersichtsdarstellungen der geätzten Probenflächen ist für beide Wärmebehandlungszustände die aus dem Ausgangszustand bekannte Bildung feinstrukturierter Substrukturen ersichtlich (Abbildung 5.27a und d). Innerhalb der durch die gestrichelten Linien gekennzeichneten Nachlegierungszonen verdichten sich die entsprechenden Gefügebereiche. Folgen sie in den unteren Bildabschnitten zumeist den kolumnaren Korngrenzen entlang der Aufbaurichtung, kann oberhalb keine Orientierung identifiziert werden. Mit Betrachtung der Image Quality der markierten Interessenbereiche zeigt sich eine nadelige Substruktur in den kontrastreichen Inseln (Abbildung 5.27b und e). Entlang des oberen Probenrands reihen sich die Substrukturen lückenlos aneinander. Im Vergleich zueinander geht mit einem der Austenitisierung angeschlossenen Anlassvorgang ein Wachstum der Inseln einher (Abbildung 5.27e). Dieses bezieht sich nicht auf eine optisch sichtbare Vergrößerung der Substrukturen, sondern auf ein Anwachsen der sich entsprechend daraus zusammensetzenden Felder. Die Phasenanalyse beider Zustände in Abbildung 5.27c und Abbildung 5.27f zeigen eine kubischraumzentrierte Gitterstruktur innerhalb der nadeligen Substruktur, die von den Karbiden M₃C und M₇C₃ an den Korngrenzen umgeben wird. Ein vergleichbarer Gefügausschnitt des as-built Zustands zeigt einen Anteil von 3,0 % M₃C und 1,8 % M₇C₃ auf. Im Rahmen der Austenitisierung wächst dieser Anteil auf

6,6 % und 4,1 %, sowie in Folge des zusätzlichen Anlassens auf 8,9 % respektive 5,3 %. Die jeweilige Addition der mittels EBSD angezeigten Phasen ergibt nicht 100 %, da der restliche Prozentsatz den jeweils freien Bereich oberhalb der Probe (schwarz) repräsentiert.

Die **Erhöhung der Kohlenstoffmenge** über die Wiederholung der Dosiervorgänge pro Schicht resultiert in einem weiter veränderten Erscheinungsbild des nachlegierten Gefüges im as-built Zustand. In Abbildung 5.28 wird eine Übersicht der nachlegierten Zone dargestellt, die durch EBSD-Untersuchungen zweier unterschiedlich erscheinender Mikrostrukturen ergänzt wird.

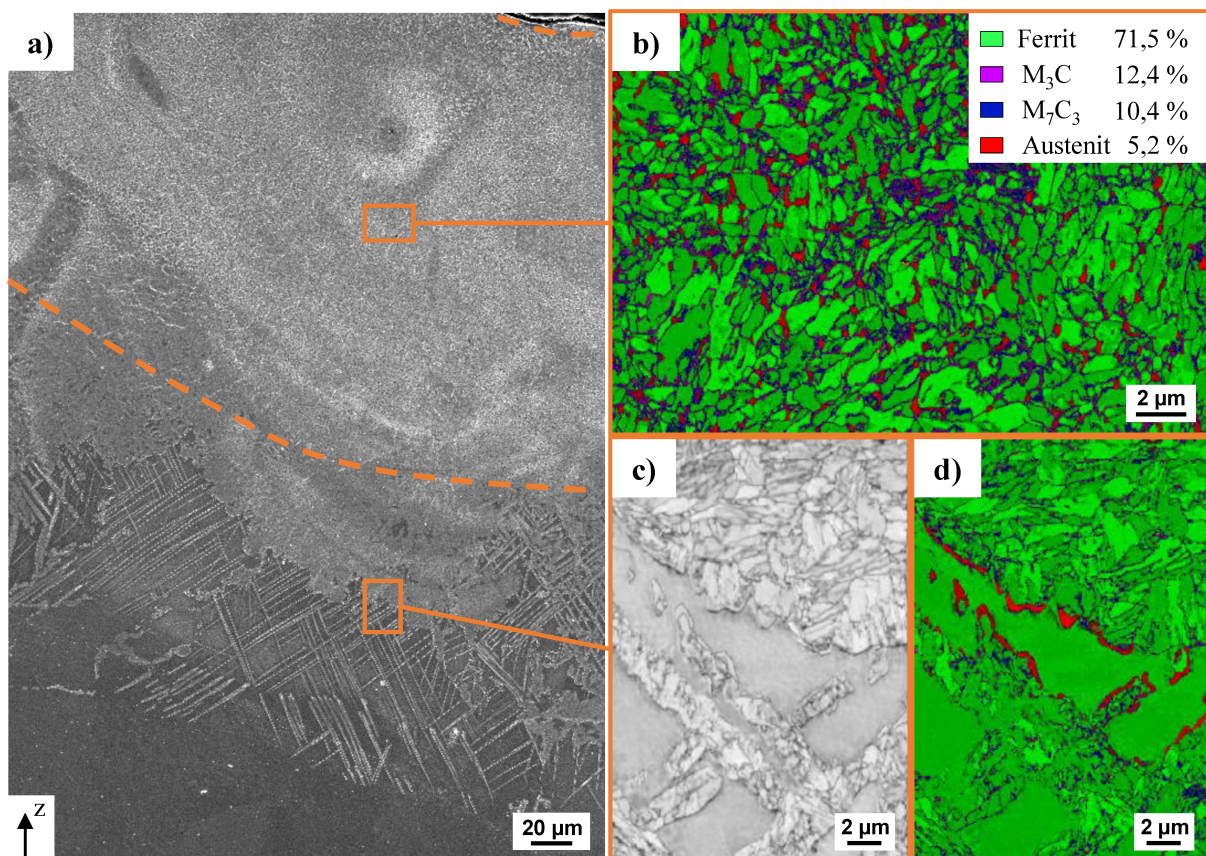


Abbildung 5.28: a) BSE-Abbildung bei 500-facher Vergrößerung der mit 60 % wässriger HNO_3 Lösung bei 1 V für 25 s geätzten Probenfläche mit Verdeutlichung des theoretischen Schichtbereichs von 250 μm durch orange gestrichelte Linien; b) Phasenanalyse des oberen Probenbereichs, sowie c) die Image Quality und d) die Phasenanalyse des unteren Übergangsbereichs, die schematisch durch Rechtecke in der Übersicht markiert sind

Die Übersicht des nachlegierten Gefügebereichs in Abbildung 5.28a ermöglicht die Einteilung in zwei unterschiedliche Erscheinungsformen, die neben der im unteren Bereich ersichtlichen Mikrostruktur des Grundwerkstoffs auftreten. Innerhalb der theoretisch nachlegierten Schichthöhe von 250 μm , die durch gestrichelte Linien eingegrenzt ist, herrschen schleierförmige Kontrastunterschiede. Vereinzelt erkennbare Linienformen deuten eine feine Struktur an, ohne spezifische Körner erkennbar zu machen. Diese werden in der Phasenanalyse in Abbildung 5.28b

verdeutlicht. Sie zeigt ein feines Gefüge bestehend aus einer überwiegend als kubischraumzentriert indizierten Struktur, ergänzt durch Zwischenbereiche des kubischflächenzentrierten Restaustenits sowie den Karbiden M_3C und M_7C_3 . Bilden sich die Karbide vor allem an den Korngrenzen aus, ist der Austenit in einer annähernd homogenen Verteilung in Zwischenbereichen der überwiegend länglichen Körner zu finden. Mit weiterer Entfernung von der oberen Probenkante und Überschreiten der unteren Markierung fällt die Helligkeit des feingliedrigen Bereichs ab, bis eine wolkenförmige Grenze zu einem nadeligen Gefüge auftritt. Am rechten Bildrand in Abbildung 5.28a geht der obere Bereich des feinen Gefüges fließend in die nadelige Struktur über. Die Image Quality dieser Grenzbereiche zeigt, dass sich die feine Kornstruktur des oberen Bereichs auch in den Nadeln fortsetzt (Abbildung 5.28c). Mit der ergänzenden Phasenanalyse kann der Randbereich sowohl aufseiten der feinkörnigen Übergangszone als auch auf der der nadeligen Strukturen als Austenit identifiziert werden (Abbildung 5.28d). Die innenliegenden Substrukturen werden von einer kubischraumzentrierten Gitterstruktur dominiert, die an den Korngrenzen von den bekannten Karbiden umgeben wird. Die Nadeln ordnen sich in einem Winkel von ca. $\pm 45^\circ$ zur Aufbaurichtung an und kreuzen sich dabei gegenseitig. Ausgangspunkt dieser Nadeln ist vor allem der feingliedrige Übergangsbereich zur theoretischen Höhe der nachlegierten Zone. Ausnahme bilden einige unterhalb liegende Nadeln, die teilweise entlang einer nicht sichtbaren, parallel verschobenen Linien initiiert sind. Die Struktur endet mit einer Entfernung von etwa $400 \mu\text{m}$ zur Probenoberkante.

Mit der **Sekundärbelichtung** einer bereits erstarrten Schicht geht eine Veränderung der thermischen Historie des Probenbereichs einher. Diese veränderten Randbedingungen führten zu einer Aufweitung des nachlegierten Bereichs auf bis zu $600 \mu\text{m}$. Der Übergangsbereich ist mit Abbildung 5.28a vergleichbar, umfasst jedoch eine stärker ausgeprägte Grenze mit weniger nadeligen Strukturen. Die nahezu horizontal verlaufende Grenze des feinen Bereichs zum ferritischen Gefüge des Ausgangswerkstoffs wird durch einige unregelmäßige Erscheinungsformen aus Nadeln und wolkenförmigen Strukturen erweitert. Diese ziehen sich teilweise 50 bis $100 \mu\text{m}$ entlang der Korngrenzen der kolumnaren Ferritkörner des Grundwerkstoffs. Das aus der doppelten Belichtung resultierende Gefüge im Hauptbereich der nachlegierten Zone wird in Abbildung 5.29 dargestellt.

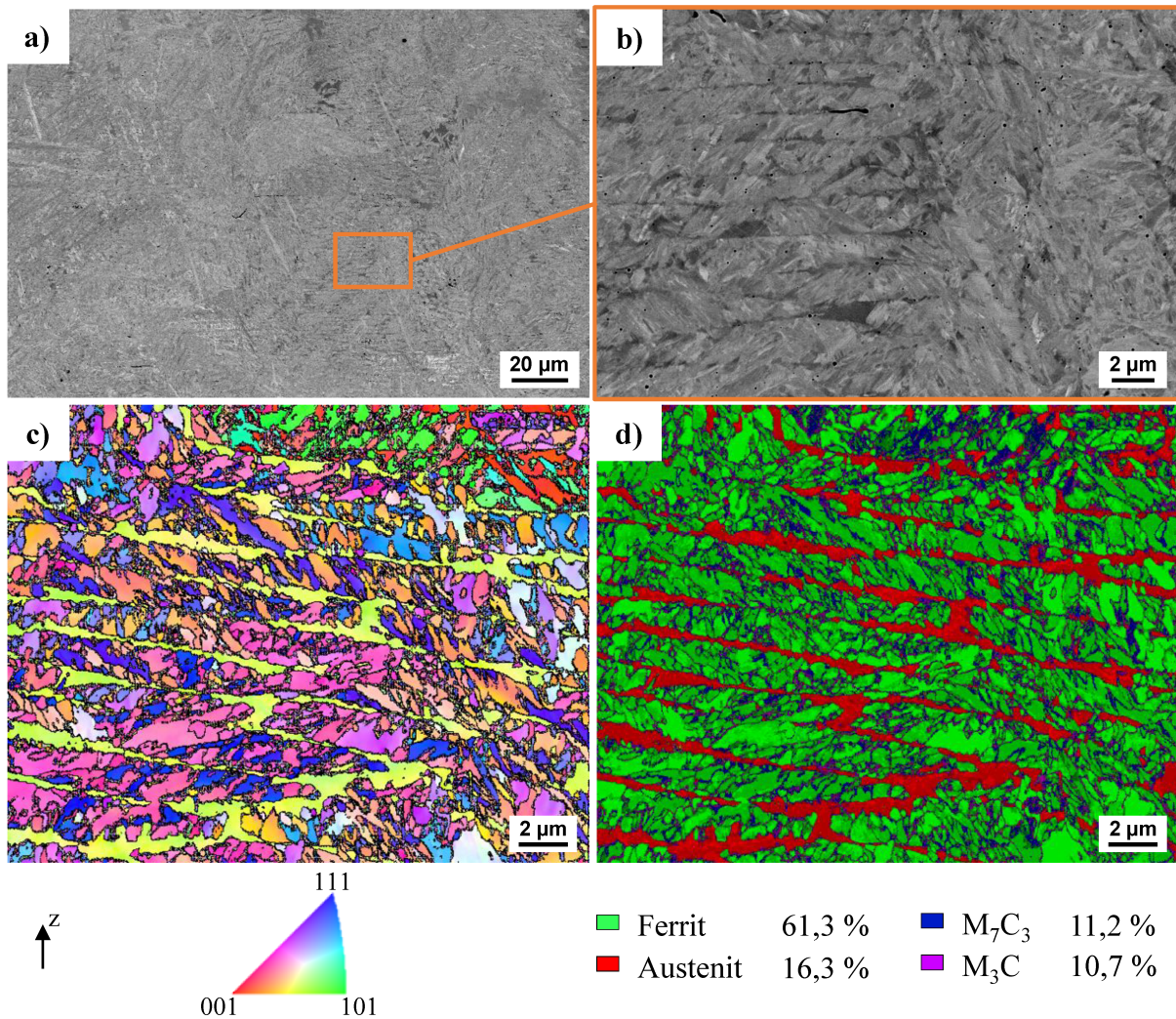


Abbildung 5.29: Einfluss der doppelten Belichtung auf die Mikrostruktur, dargestellt durch Aufnahmen unter Verwendung des CBS-Detektors in einer a) 2000-fachen und b) 15000-fachen Vergrößerung, sowie die resultierende c) Polfigur zur Darstellung der Orientierungsverteilung und d) die Phasenanalyse

Die in Abbildung 5.29a ersichtliche Mikrostruktur steht repräsentativ für die aus der doppelten Belichtung resultierenden Erscheinungsform. Auch im Übergangsbereich zum Grundgefüge kann eine vergleichbare Ausbildung entnommen werden. Unregelmäßig über den Bildausschnitt verlaufen vereinzelte Nadeln einer höheren Helligkeit im Winkel von ca. $\pm 45^\circ$ zur Aufbaurichtung übergeordnet der restlichen Struktur. Diese ist geprägt von parallel verlaufenden Lamellen, die von einer dunkleren Grundstruktur umgeben sind (Abbildung 5.29b). Die Lamellen beinhalten eine feine, nadelige Substruktur. Diese folgen lamellenübergreifend einer Ausrichtung der kolumnaren Kornmorphologie. Verdeutlicht wird dies durch die Polfigur in Abbildung 5.29c, die teilweise gleiche Kristallorientierungen der Substrukturen im Winkel von ca. $\pm 45^\circ$ über die Lamellen hinaus angibt. Dabei ist im Allgemeinen keine eindeutige Vorzugsorientierung des Gefüges erkennbar. Der die Lamellen umgebende Bereich weist eine einheitliche Kristallorientierung auf und kann mit Hilfe der Phasenanalyse als Austenit identifiziert

werden (Abbildung 5.29d). Die einzelnen Lamellen setzen sich aus einer feinen, kubischraumzentrierten Struktur zusammen, deren Korngrenzen von den Karbiden M_3C und M_7C_3 belegt sind. Im Vergleich zum erhöhten Kohlenstoffgehalt der einfachen Belichtung (Abbildung 5.28), geht mit der doppelten Belichtung ein um 11,1 % höherer Restaustenitgehalt einher. Die zugeordneten Karbidanteile sind vergleichbar. Mit 11,2 % M_7C_3 und 10,7 % M_3C im Gefüge der doppelten Belichtung wird im Gegensatz zu den vorherigen Proben erstmals ein vergleichbarer bzw. geringfügig höherer Gehalt des Karbids mit einem größeren Chromanteil angegeben.

5.3.7 Homogene Erhöhung des Kohlenstoffgehalts

Aus der regelmäßigen Applikation der kohlenstoffhaltigen Suspension folgt eine homogene Beeinflussung der Legierungszusammensetzung. Hierbei wird der zu erzielende Kohlenstoffgehalt durch den Abstand der zwischen dem Nachlegierungsvorgang aufgebauten Schichten festgelegt. In Abbildung 5.30 wird jeweils ein repräsentativer Verlauf eines jeden Parameters resultierend aus den dilatometrischen Untersuchungen dargestellt. Ergänzend sind Aufnahmen der as-built Proben auf der Bauplattform hinzugefügt. Mit abnehmendem Schichtintervall geht eine zunehmend dunkle Einfärbung der Proben einher.

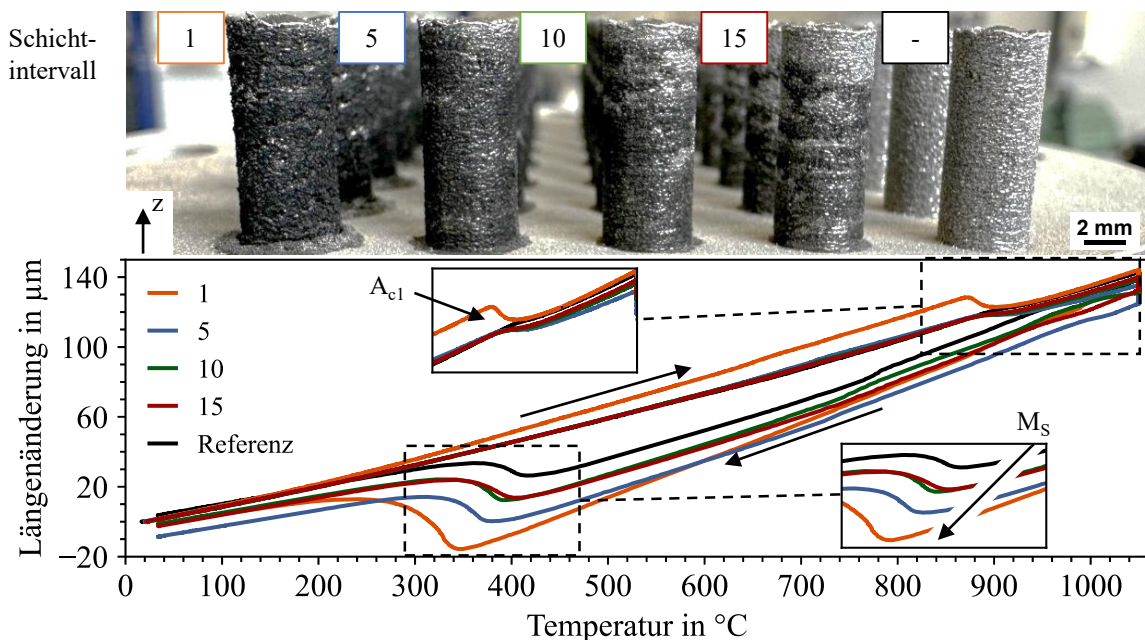


Abbildung 5.30: Beispielhaft dargestellte Verläufe der Längenänderung über die Temperatur eines jeden untersuchten Parameters mit Kennzeichnung der wichtigen Transformationspunkte, sowie eine Aufnahme der as-built Proben auf der Plattform mit Verdeutlichung des jeweiligen Schichtintervalls

Während des Aufheizvorgangs im Dilatometer wird der lineare Anstieg der Längenänderung im Bereich um ca. 885 °C durch einen Knickpunkt, der die einsetzende Austenitisierung (A_{c1})

kennzeichnet, unterbrochen. Ausgehend vom Verlauf des Graphens der Referenzprobe führt eine zunehmende Anzahl nachlegierter Schichten bzw. abnehmender Schichtintervalle zu einer Verstärkung des Knickpunktes und zu einer Verschiebung in Richtung geringerer Temperaturen. Für die Probe, die in jeder Schicht nachlegiert wurde, ist der deutlichste Unterschied erkennbar. Die A_{c1} -Temperatur sinkt von ca. 900 °C im Referenzzustand auf ca. 870 °C mit einer zusätzlich stärkeren Ausprägung. Die aufgezeichneten Längenänderungen während des Abkühlvorgangs zeigen ebenfalls pro Kurve einen signifikanten Knickpunkt, der die M_S kennzeichnet. Wiederum ausgehend vom Referenzzustand ist eine Verschiebung und Verstärkung des jeweiligen Punktes mit abnehmendem Schichtintervall erkennbar. Die spezifischen M_S wurden anhand der jeweils drei Kurven pro Parameter ausgewertet und sind in Tabelle 5.5 mit dem jeweiligen Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt angegeben.

Tabelle 5.5: Übersicht der Martensitstarttemperaturen sowie die Ergebnisse der chemischen Analysen der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte

Intervall	1	5	10	15	Ref
M_S [°C]	374 ± 14	413 ± 8	420 ± 7	409 ± 30	425 ± 18
C-Gehalt [Gew.-%]	$0,102 \pm 0,006$	$0,036 \pm 0,002$	$0,029 \pm 0,002$	$0,024 \pm 0,002$	$0,016 \pm 0,002$
O-Gehalt [Gew.-%]	$0,102 \pm 0,009$	$0,145 \pm 0,000$	$0,153 \pm 0,000$	$0,153 \pm 0,001$	$0,166 \pm 0,012$

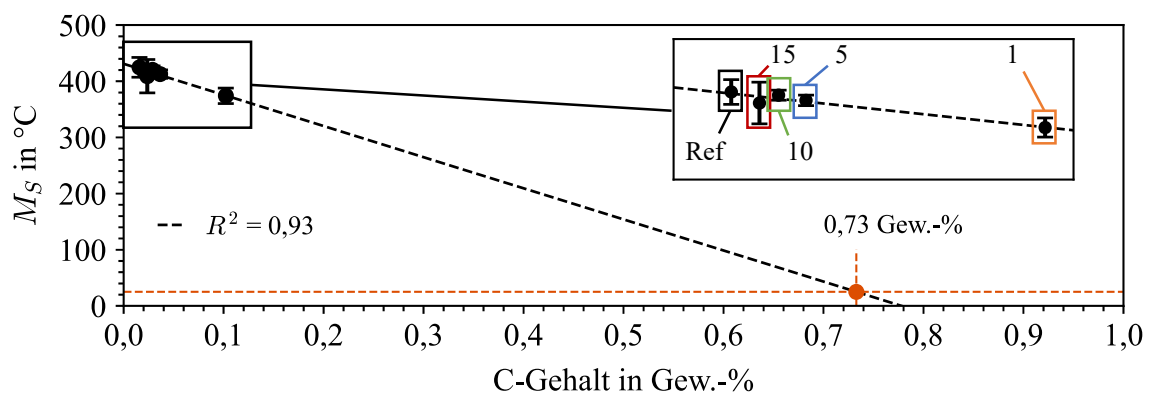


Abbildung 5.31: Entwicklung der Martensitstarttemperatur in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts

Ergänzend zu der tabellarischen Ergebnisübersicht ist der Verlauf der M_S in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt in Abbildung 5.31 dargestellt. Ausgehend vom unlegierten Grundwerkstoff, für den ein Kohlenstoffgehalt von $0,016 \pm 0,002$ Gew.-% und eine M_S von $424,8 \pm 17,6$ °C er-

fasst werden konnte, geht mit dem Nachlegierungsvorgang eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts und eine Reduzierung der M_S einher (Abbildung 5.31). Führen die Schichtintervalle von fünfzehn, zehn und fünf zu vergleichsweise geringen Abstufungen der Kenngrößen, zeigt sich für die vollständig nachlegierten Proben eine signifikante Erhöhung des Kohlenstoffgehalts ($0,102 \pm 0,006$ Gew.-%) und damit auch eine entsprechende Absenkung von M_S ($374,1 \pm 13,7$ °C) um ca. 50 °C. Der Verlauf der einzelnen Punkte kann mit einem Bestimmtheitsmaß von 0,93 als linear betrachtet werden. Die Extrapolation dieser Tendenz führt zu einem Kohlenstoffgehalt von 0,73 Gew.-%, bei dem die M_S der Raumtemperatur von 25 °C entspricht (Abbildung 5.31).

Die Analyse des Sauerstoffgehalts ergab, dass sich dessen Verlauf entgegengesetzt zum Verlauf des Kohlenstoffgehalts einstellt. Der maximale Sauerstoffgehalt wurde in der Referenzprobe gemessen, wohingegen die vollständig nachlegierte Probe den Minimalwert aufweist. Im Mittel umfassten die Proben einen Sauerstoffgehalt von $0,144 \pm 0,022$ Gew.-%. Zusätzlich durchgeführte Analysen des Pulvers, das die Proben nach dem Druckvorgang umgab, ergaben einen Kohlenstoffgehalt von 0,051 Gew.-% und einen Sauerstoffgehalt von 0,22 Gew.-%. Nach dem Siebvorgang des gesamten Pulvers ergab die Untersuchung einer Stichprobe einen Kohlenstoffgehalt von 0,016 Gew.-% und einen Sauerstoffgehalt von 0,21 Gew.-% und liegt damit im Bereich des unverarbeiteten Pulverwerkstoffs (C = 0,015 Gew.-%, O = 0,19 Gew.-%).

5.3.8 Feinstufige Erhöhung des Kohlenstoffgehalts

Die feinstufige Erhöhung des Kohlenstoffgehalts wurde in Abhängigkeit der **Suspensionsmenge**, der **Probengeometrie** und der **Prozessparameter**, respektive der Belichtungsstrategie untersucht.

Variation der Suspensionsmenge

Mit Variation der **Impulszeit** konnte in Abschnitt 4.4.4 ein veränderter Durchmesser der mit dem applizierten Kohlenstoff benetzten Oberfläche festgestellt werden. Die Ergebnisse der Applikation auf einer Substratplattform der Oberflächentemperatur von 100 °C werden in Abbildung 5.34 nochmals dargestellt. Die Kohlenstoffbelegungen werden zusätzlich schematisch ins Verhältnis mit dem Probendurchmesser (10 mm) und dem Durchmesser des Messtrahls der SOES (6 mm) gesetzt. Diese Relationen dienen der besseren Nachvollziehbarkeit des in Abbildung 5.32 aufgezeigten Kohlenstoffgehalts über der angewendeten Impulszeit.

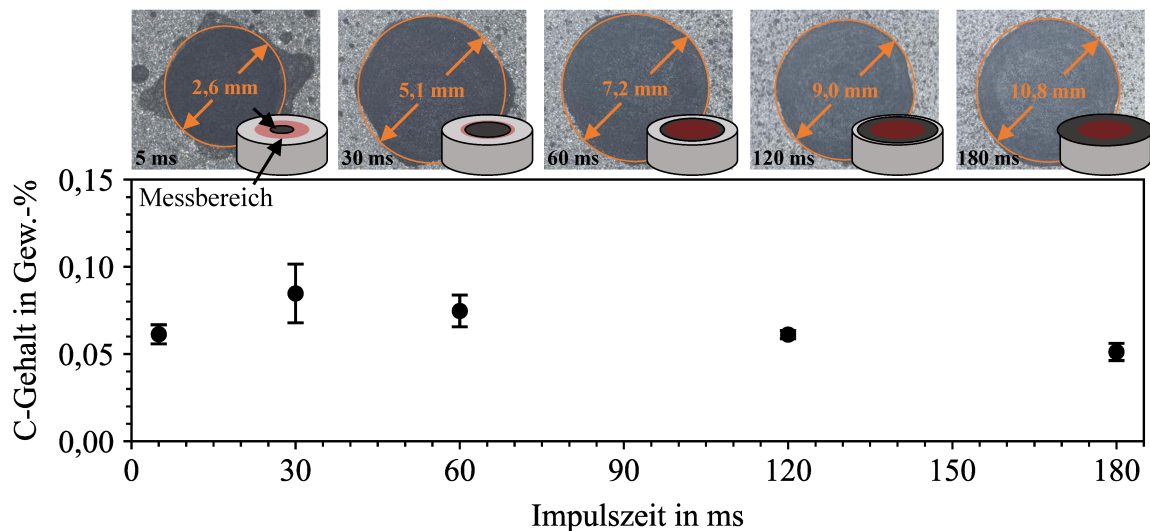


Abbildung 5.32: Entwicklung des Kohlenstoffgehalts in Abhängigkeit der Impulszeit mit Verdeutlichung der resultierenden Durchmesser der getrockneten Dosiermenge auf einer Substratplattform ohne Belichtung mit einer Temperatur von 100 °C und der schematischen Skizzierung der relativen Größenverhältnisse

Für die geringste Impulszeit von 5 ms wurde ein Kohlenstoffgehalt von $0,061 \pm 0,005$ Gew.-% erfasst. Dabei überschreitet die Fläche des Messflecks die unter Modellbedingungen bestimmte Fläche der applizierten Dosiermenge. Mit einer Erhöhung der Impulszeit glichen sich die jeweiligen Flächen an. Für 30 ms wurde der maximale Kohlenstoffgehalt von $0,085 \pm 0,017$ Gew.-% erreicht. Bei einer Impulszeit von 60 ms überschreitet der Durchmesser des applizierten Kohlenstoffs den Messbereich und es folgt eine Reduzierung des Kohlenstoffgehalts auf $0,075 \pm 0,009$ Gew.-%. Die Verdoppelung der Impulszeit resultierte in einer Annäherung des gemessenen an den zu Beginn bestimmten Kohlenstoffgehalt. Mit der maximalen Impulszeit von 180 ms überschreitet der Durchmesser des applizierten Kohlenstoffs im Modelllaufbau den Durchmesser der Probe von 10 mm. Mit diesem Parameter wurde der geringste Kohlenstoffgehalt von $0,051 \pm 0,005$ Gew.-% gemessen.

Ergänzend zur veränderten Impulszeit wurde die **Anzahl der Dosierungen** innerhalb einer Schicht variiert. Wie diese Dosierwiederholungen einer Impulszeit von 60 ms den Kohlenstoffgehalt in den obersten fünf Schichten beeinflussen, ist unter Berücksichtigung angewandeter **Zykluszeiten** t_z in Abbildung 5.33 dargestellt.

Mit einer Zykluszeit von 1 s ging keine signifikante Veränderung des Kohlenstoffgehalts mit zunehmender Anzahl der Dosierungen einher. Bei einer Verlängerung der Zykluszeit auf 10 s stellte sich mit der fünffachen bzw. siebenfachen Wiederholung der Dosierung eine Erhöhung des Kohlenstoffgehalts auf $0,118 \pm 0,008$ Gew.-% bzw. $0,151 \pm 0,004$ Gew.-% ein. Eine Anzahl von drei Dosierungen stagniert auf dem Niveau der ersten Versuchsreihe. Mit einer weiteren Verlängerung der Zykluszeit auf 20 s wurden die maximalen Kohlenstoffgehalte erfasst.

Für alle drei Parameter ist eine Steigerung zu den vorherigen Versuchsreihen mit einer zugleich höheren Standardabweichung zu erkennen. Der innerhalb dieser Versuchsreihe maximale Kohlenstoffgehalt von $0,226 \pm 0,014$ Gew.-% resultierte aus einer siebenfachen Wiederholung des Dosiervorgangs mit einer Zykluszeit von 20 s.

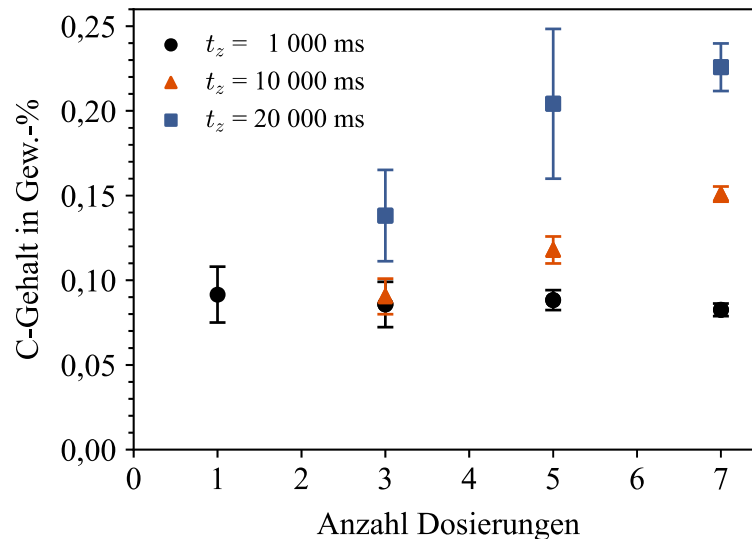


Abbildung 5.33: Einfluss wiederholter Dosierungen einer Impulszeit von 60 ms bei unterschiedlich hohen Zykluszeiten auf die Entwicklung des Kohlenstoffgehalts innerhalb der obersten fünf Schichten

In Abbildung 5.34 wird der Einfluss der **Anzahl nachlegierter Schichten** auf den mittels SOES detektierten Kohlenstoffgehalt aufgezeigt. Es werden die Messergebnisse aller drei untersuchten Ebenen dargestellt, die entsprechend Abbildung 5.34c nach Entfernung der oberflächigen Unebenheiten (Abbildung 5.34b) in Abständen von ca. $50\ \mu\text{m}$ aufgezeichnet wurden.

Der Kohlenstoffgehalt in der ersten Ebene der obersten fünf nachlegierten Schichten belief sich auf $0,108 \pm 0,013$ Gew.-% und im Mittel über alle drei Ebenen auf $0,098 \pm 0,007$ Gew.-%. Mit einer Erhöhung der Schichtanzahl auf zehn bzw. fünfzehn Schichten ging eine Zunahme des Kohlenstoffgehalts in allen drei Ebenen einher. Im Mittel konnte für zehn nachlegierte Schichten ein Kohlenstoffgehalt von $0,155 \pm 0,002$ Gew.-% gemessen werden. Für fünfzehn nachlegierte Schichten und damit über einen Bereich von $0,75\ \text{mm}$ belief sich der Kohlenstoffgehalt auf $0,164 \pm 0,005$ Gew.-%.

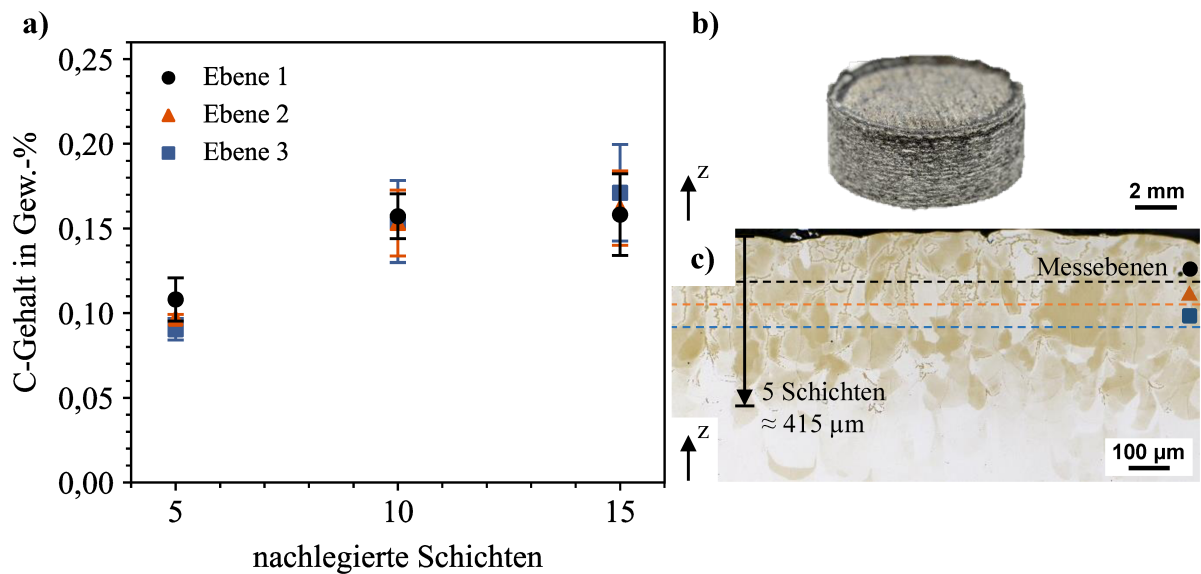


Abbildung 5.34: a) Entwicklung des nachlegierten Kohlenstoffgehalts in Abhängigkeit der nachlegierten Schichtanzahl ausgehend von der oberen Kante der Probekörper; b) Probekörper mit fünf nachlegierten Schichten im oberen Bereich und c) eine lichtmikroskopische Aufnahme des mittels Ätzmittel nach Murakami präparierten Längsschliffs

Mit einer Erweiterung des nachlegierten Bereichs von fünf auf zehn Schichten konnte somit eine Steigerung des Kohlenstoffgehalts um ca. 57 % erzielt werden. Eine zusätzliche Aufweitung der Nachlegierungszone auf fünfzehn Schichten resultierte in einer weiteren Zunahme des Kohlenstoffgehalts um ca. 5 %.

Einfluss der Probengeometrie und Prozessparameter

Der **Einfluss des Probenvolumens** wurde anhand einer variierten Höhe der Grundvolumens und einer veränderten Höhe im Anschluss des Kohlenstoffeintrages untersucht. Die Ergebnisse zur Ermittlung des Einflusses der Höhe des Grundvolumens sind in Abbildung 5.35 aufgeführt.

Für die erste Schliffebene konnte über alle Proben im Mittel ein Kohlenstoffgehalt von $0,088 \pm 0,014$ Gew.-% festgestellt werden. Für die beiden weiteren Ebenen, die jeweils nach einem Probenabtrag von ca. $50 \mu\text{m}$ bestimmt wurden, sank der mittlere Kohlenstoffgehalt auf $0,081 \pm 0,012$ Gew.-% respektive $0,074 \pm 0,012$ Gew.-%. Zusammenfassend konnte kein signifikanter Einfluss der Probenhöhe auf den im Gefüge vorhandenen Kohlenstoffgehalt festgestellt werden (Abbildung 5.35).

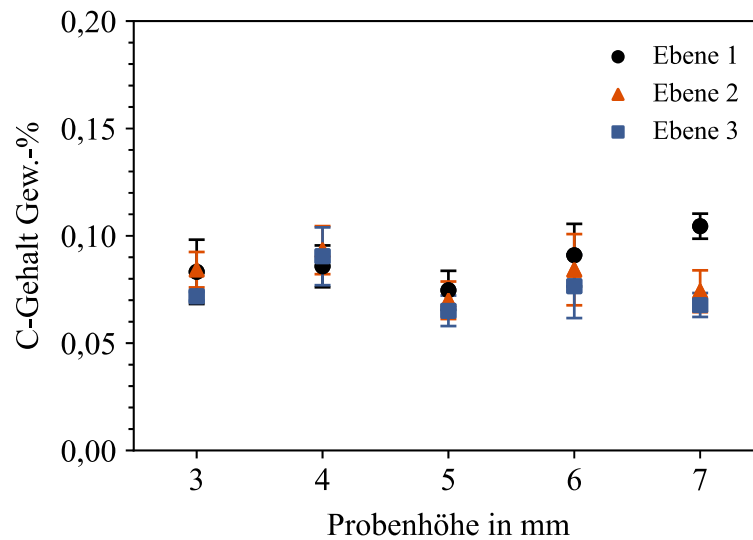


Abbildung 5.35: Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit der Probenhöhe des unterhalb der fünf nachlegierten Schichten befindlichen Grundwerkstoffs

Der Einfluss der im Anschluss des Nachlegierungsvorgangs aufgedruckten Probenhöhen auf die Kohlenstoffverteilung werden in Abbildung 5.36 dargestellt. Es erfolgt die Betrachtung beider Parametersätze P50 und P30, wodurch eine direkte Vergleichbarkeit ermöglicht wird. Die absoluten Probenhöhen wiesen über alle Geometrien, unabhängig vom jeweiligen Parametersatz, Abweichungen vom Sollmaß auf. Im Mittel lagen die Proben ca. 0,8 mm unterhalb der Soll-Geometrie. Diese Abweichung ist auf das schichtweise Vorgehen zurückzuführen und ist im Bereich des PBF-LB/M häufig zu beobachten. Üblicherweise wird diese als „Offset“ bezeichnete Abweichung durch einen Kompensationsfaktor in z-Richtung ausgeglichen, worauf im Rahmen dieser Arbeit jedoch verzichtet wurde.

Über alle Probenhöhen konnte ein lokaler Anstieg des Kohlenstoffgehalts verzeichnet werden. Sowohl die Position des maximal erreichten Kohlenstoffgehalts entlang der Aufbaurichtung als auch der Elementgehalt selbst wurden dabei nicht signifikant von der nachfolgend aufgedruckten Probenhöhe beeinflusst. Für den Parametersatz P50 wurde ein maximaler Kohlenstoffgehalt von im Mittel $0,098 \pm 0,012$ Gew.-% bei einer Probenhöhe von $4,19 \pm 0,03$ mm gemessen (Abbildung 5.36). Dabei erstreckt sich der Bereich eines erhöhten Kohlenstoffgehalts über eine Probenhöhe von 0,82 mm, wodurch eine Vergrößerung der theoretischen Nachlegierungszone (0,25 mm) festzuhalten ist. Für den Parametersatz P30 wurde ein vergleichsweise geringerer maximaler Kohlenstoffgehalt von $0,067 \pm 0,009$ Gew.-% bei einer vergleichbaren Probenhöhe von $4,22 \pm 0,04$ mm bestimmt. Mit der veränderten Parameterkombination ging des Weiteren eine Eingrenzung der nachlegierten Zone auf im Mittel $0,51 \pm 0,09$ mm einher. Für beide Para-

meterkombinationen ist festzuhalten, dass sich der Kohlenstoffgehalt unterhalb der nachlegierten Zone über eine kürzere Distanz dem Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffs annähert als oberhalb der nachlegierten Zone.

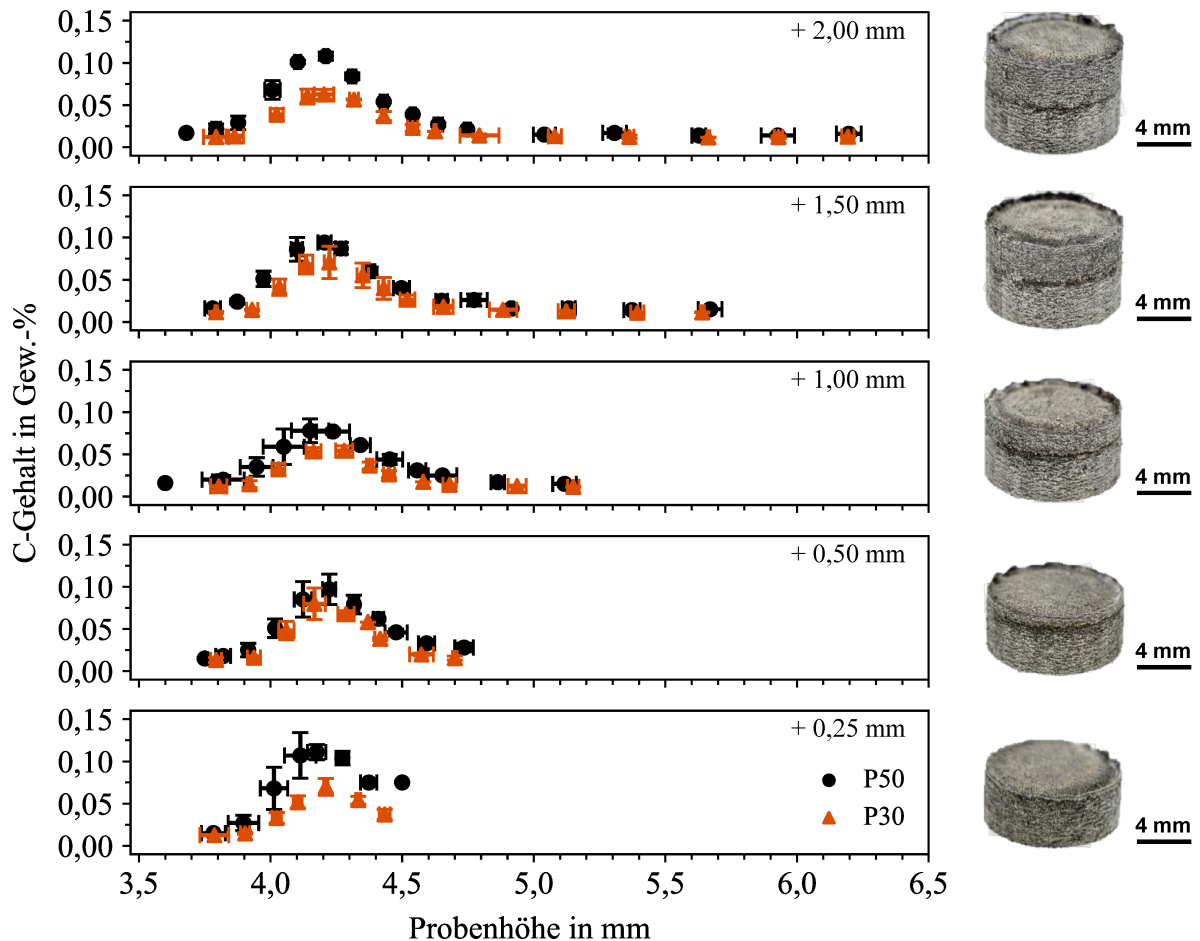


Abbildung 5.36: Mittels SOES gemessene Kohlenstoffgehalte entlang der Probenhöhe in Abhängigkeit des oberhalb der nachlegierten Schichten aufgedruckten Grundwerkstoffs und der Parametersätze P50 und P30, sowie beispielhafte as-built Proben einer jeden Bauhöhe (P50)

Die Integration einer **Sekundärbelichtung** in Form unterschiedlicher Laserleistungen von 200 W, 350 W bis zu 500 W führte nicht zu einer signifikanten Beeinflussung des Kohlenstoffgehalts und der Kohlenstoffverteilung. Stattdessen initiierte der zusätzliche Energieeintrag eine in-situ Wärmebehandlung der Mikrostruktur, die optische Unterschiede in der Nachlegierungszone herbeiführten (Abbildung 5.37).

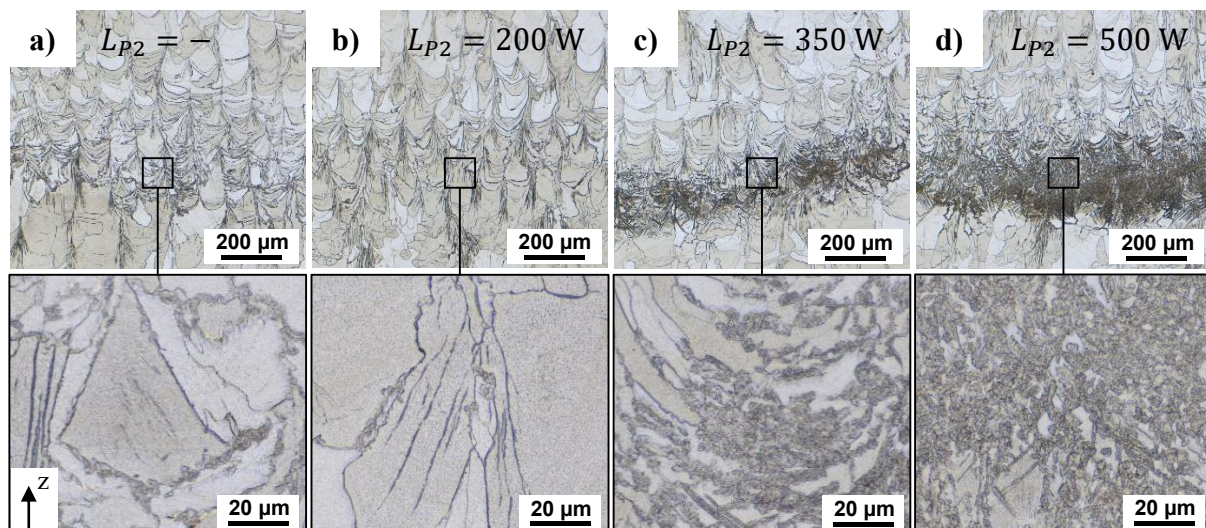


Abbildung 5.37: V2A-geätzte Längsschliffe des nachlegierten Bereichs unterhalb einer zusätzlichen Probenhöhe von 1,5 mm nach a) konventioneller Belichtung, sowie Sekundärbelichtungen einer Laserleistung von b) 200 W, c) 350 W und d) 500 W

Wie bereits in Abschnitt 5.3.6 behandelt, begünstigt der zusätzliche Kohlenstoff die Ausbildung einer feinen Substruktur an den Korngrenzen des ferritischen Gefüges (Abbildung 5.37a). Die Integration einer Sekundärbelichtung einer Laserleistung von 200 W führte zu einer mit dem einmalig belichteten Ausgangszustand vergleichbaren Mikrostruktur (Abbildung 5.37b). Bei weiterer Erhöhung der Laserleistung kam es in Abbildung 5.37c und Abbildung 5.37d zu einer Verdichtung der feinen Struktur und einer Überlagerung des ferritischen Gefüges. Die Substrukturen liegen nicht mehr ausschließlich an den Korngrenzen vor. Die überwiegend globularen Strukturen wurden mit Steigerung der Laserleistung zunehmend durch nadelige Strukturen ergänzt.

5.3.9 Funktionale Gradierung mittels Kohlenstoff

Der Grundwerkstoff im as-built Zustand wies im Mittel eine Eindringhärte von $2,83 \pm 0,10$ GPa auf und bildet damit die Grundlage, anhand derer im Folgenden eine Gradierung mittels Kohlenstoff bewertet werden soll. Durch das in-situ Nachlegieren der obersten fünf Schichten mit einer Impulszeit von 60 ms konnte der Kohlenstoff im oberen Bereich der Probe entsprechend der Ergebnisse vorheriger Abschnitte auf ca. 0,1 Gew.-% erhöht werden. Damit ging eine Erhöhung der Eindringhärte auf im Mittel $3,45 \pm 0,16$ GPa einher. Mit einem Abstand von 0,85 mm unterhalb der gesetzten Eindrücke wurde wiederum der unlegierte as-built Zustand geprüft, entsprechend belief sich die Eindringhärte auf $2,87 \pm 0,10$ GPa.

Mit dem zusätzlichen Aufbau weiterer 1,5 mm des unlegierten Grundwerkstoffs, oberhalb der fünf nachlegierten Schichten, konnte ebenfalls eine Erhöhung der Eindringhärte erzielt werden.

Entlang der Aufbauhöhe kam es im nachlegierten Bereich über ca. 0,45 mm zu einer Steigerung der Eindringhärte oberhalb der 3,0 GPa. Im Peak des Verlaufs belief sich der Messwert auf $3,38 \pm 0,23$ GPa. Entlang der Aufbauhöhe konnten somit lokal eingegrenzte Gradierungen mit Unterschieden von ca. 0,6 GPa hervorgerufen werden.

Für die Erweiterung der funktionalen Gradierung um eine zusätzliche Dimension wurden die Impulszeiten reduziert. Die Untersuchungen beschränkten sich dementsprechend auf die mechanische Eindringhärteprüfung entlang einer Schicht senkrecht zur Aufbaurichtung. In Abbildung 5.38 sind die Ergebnisse in Form einer farblichen Codierung der Eindringhärte dargestellt. Die Bereiche zwischen den markierten Mikrohärteteindrücken wurden für eine bessere Visualisierung kubisch interpoliert.

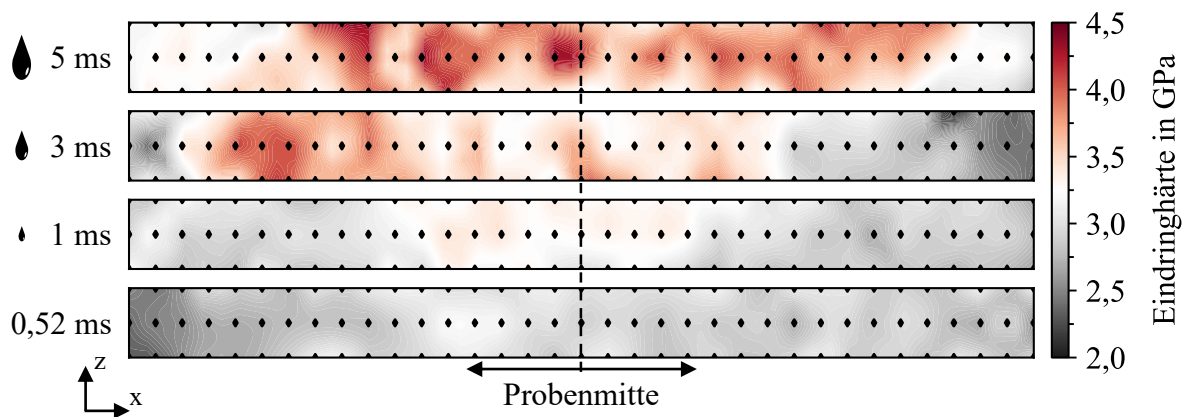


Abbildung 5.38: Entwicklung der Eindringhärte entlang der mit reduzierten Impulszeiten nachlegierten Schichtebenen in Form einer farblichen Codierung des Kennwerts (Heatmap)

Mit einer Impulszeit von 5 ms konnte entlang des geprüften Bereichs eine maximale Eindringhärte von $4,16 \pm 0,20$ GPa erreicht werden. Ausgehend von der Probenmitte ist sowohl am linken als auch am rechten Rand eine Abnahme erkennbar, die sich jedoch weiterhin oberhalb von 3,00 GPa bewegt. Über die gesamte Breite von 5,1 mm beträgt die mittlere Eindringhärte $3,61 \pm 0,22$ GPa. Mit einer Impulszeit von 3 ms sind ebenfalls vereinzelt rote Bereiche ersichtlich, die zum Rand des Prüfbereichs abnehmen. Die maximale Eindringhärte beläuft sich auf $3,94 \pm 0,10$ GPa. Der Bereich oberhalb eines Grenzwertes von 3,00 GPa erstreckt sich bei einer Impulszeit von 3 ms über 3,45 mm. Mit einer Impulszeit von 1 ms konnte der entsprechende Bereich auf 1,8 mm reduziert werden. Der Maximalwert ist $3,33 \pm 0,14$ GPa. Mit der systemtechnisch minimalen Impulszeit von 0,52 mm konnte ein Maximalwert von $3,10 \pm 0,08$ GPa erreicht werden. Entlang des geprüften Bereichs wurde eine zusammenhängende Probenbreite

von 0,6 mm mit einer Eindringhärte oberhalb von 3,00 GPa gradiert. Mit abnehmender Impulszeit ging eine Reduzierung der Breite des gradierten Bereichs einher, wobei zusätzlich die Höhe der Eindringhärte und somit die Ausprägung der Gradierung abnahm.

Für die Anwendung des flüssigen in-situ Nachlegierens wurde in der Folge eine Impulszeit von 3 ms verwendet. Die damit einhergehende Kohlenstoffmenge sollte zu einer sichtbar vom Grundgefüge zu unterscheidenden Ausprägung der Gradierung in den Zielbereichen entsprechend der schematischen Verdeutlichung in Abbildung 5.13 aus Abschnitt 5.2.9 führen. Die lokale Gradierung der ersten Demonstratorstruktur ist in Form einer geätzten Übersichtsaufnahme sowie in einer aus den Ergebnissen der Mikrohärteprüfung resultierenden farblichen Codierung der Eindringhärte in Abbildung 5.39 dargestellt [141].

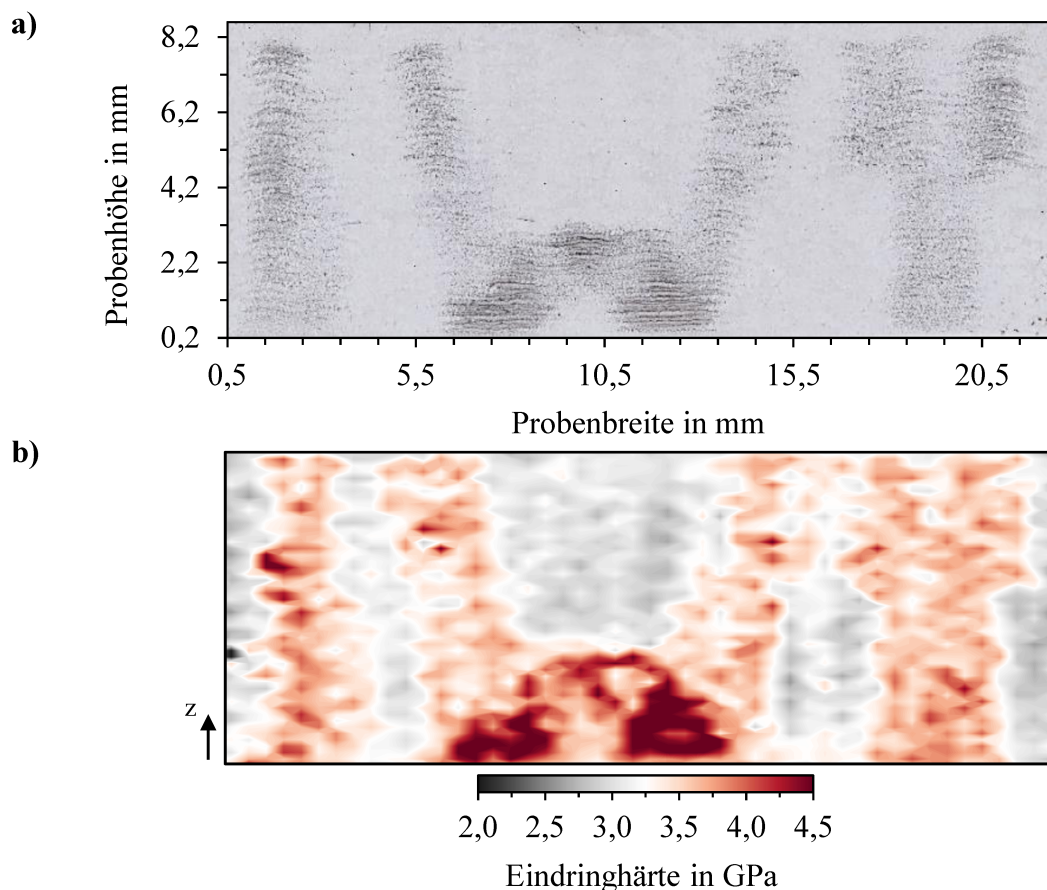


Abbildung 5.39: Anwendung des flüssigen in-situ Nachlegierens zur funktionalen Gradierung der Buchstaben „IWT“ in Form a) gezielter Veränderung der Mikrostruktur, sichtbar durch eine V2A-Ätzung und b) der mit dem lokal erhöhten Kohlenstoffgehalt einhergehenden Veränderung der Eindringhärte, visualisiert über farbliche Codierung (Heatmap)

Die Ätzung der Korngrenzen führt zu einer Kontrastierung der feinstufigen Nachlegierungszonen, wodurch bereits in Folge der mikrostrukturellen Veränderungen die einzelnen Buchstaben „IWT“ sichtbar werden (Abbildung 5.39a). Die visuelle Veränderung des Gefüges durch die

Applizierung eines Tropfens beläuft sich dabei auf ca. 2,5 bis 3,0 mm und liegt damit geringfügig unterhalb der Ergebnisse aus Abbildung 5.38. Die feinmaschige Prüfmatrix, die sich über den gesamten Probenquerschnitt erstreckt, visualisiert lokale Unterschiede in der Eindringhärte. Die höheren Messwerte der feinstufig nachlegierten Bereiche können entsprechend durch die farbliche Kontrastierung deutlich vom Grundgefüge unterschieden werden (Abbildung 5.39b). Diese Darstellungsform ermöglicht auch für die zweite Demonstratorstruktur eine sichtbare Identifizierung der nachlegierten Bereiche (Abbildung 5.40) [141]. Der zusätzliche ex-situ Wärmeeintrag in Form einer Austenitisierung hat die Verteilung des Kohlenstoffs nicht sichtbar verändert, weshalb die lokal nachlegierten Bereiche durch sowohl mikrostrukturelle Unterschiede als auch höhere Eindringhärten erkennbar sind (Abbildung 5.40). Die Bereiche zwischen den Mikrohärteeindrücken wurden kubisch interpoliert (Abbildung 5.40a).

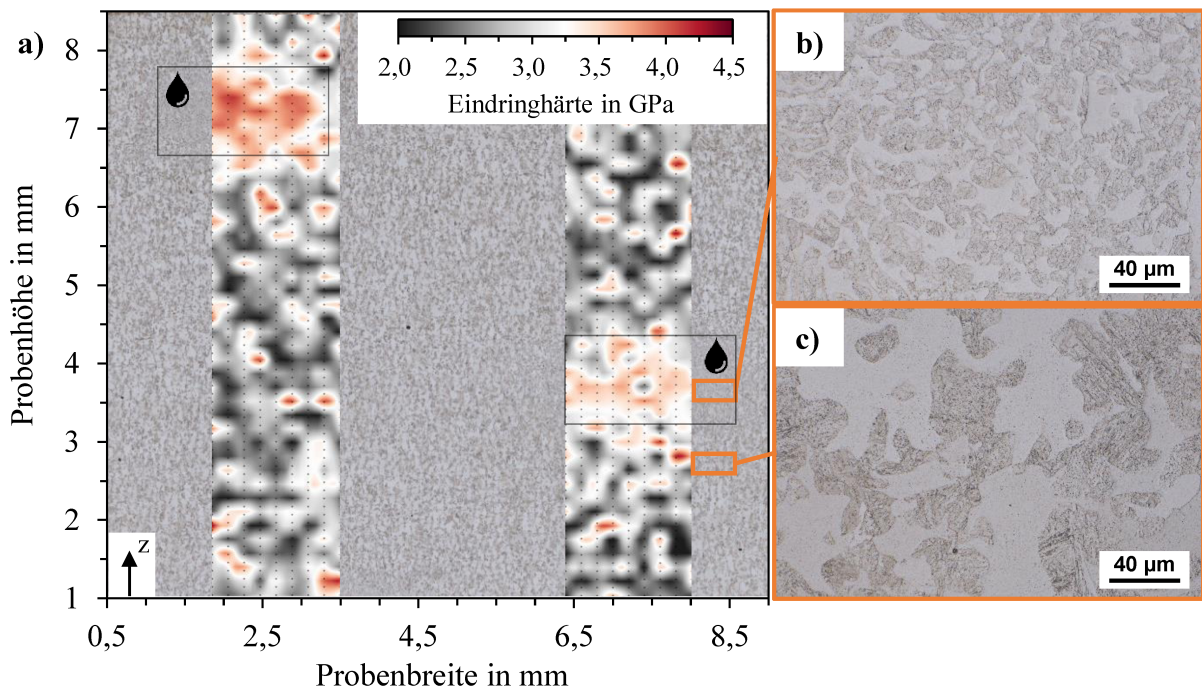


Abbildung 5.40: Lokal nachlegierte Probe nach einer Austenitisierung bei 1050 °C für 20 min mit a) der Übersicht des mittels V2A geätzten Längsschliffes überlagert mit der farblichen Codierung (Heatmap) der Ergebnisse der Mikrohärteprüfung, sowie Lichtmikroskopaufnahmen eines b) nachlegierten und c) unlegierten Gefügebereichs

Entlang der Prüfmatrix können aufgrund des austenitisierten Zweiphasengefüges unregelmäßig verteilte Härtepeaks in Form roter Bereiche erkannt werden, die auf Interaktionen des Indenters mit den feinen Substrukturen zurückzuführen sind. In den nachlegierten Zonen kann mit Vergleich von Abbildung 5.40b und Abbildung 5.40c eine Verdichtung dieser Strukturen erkannt werden, woraus eine lokal höhere Eindringhärte resultiert. Die zwei gradierten Bereiche erstrecken sich jeweils über eine Breite von ca. 2 mm und bestätigen somit die erfolgreiche Erzeugung einer dreidimensionalen Gradierung.

6 Diskussion

Die Diskussion der vorgestellten Ergebnisse erfolgt im Hinblick auf den Gesamtprozess des flüssigen in-situ Nachlegierens. Die Grundlagen der Methode sind die entwickelte Suspension, der Applikationsvorgang und die damit einhergehende Interaktion des flüssigen Mediums sowie des Legierungselements mit der Probenoberfläche. Über die Grundlagen wird in den Gesamtprozess eingeleitet und eine Verknüpfung des positionierten Legierungselementes mit dem PBF-LB/M Prozess und dem resultierenden Gefüge hergestellt. Abschließend wird die Anwendung der Methode zur funktionalen Gradierung metallischer Werkstoffe diskutiert und in den Gesamtkontext bestehender Ansätze eingeordnet.

6.1 Grundlagen des in-situ Nachlegierens

Die Suspension als Trägermedium eines nanopartikulären Legierungselements bildet die Grundlage des Applikationsvorgangs und bestimmt den Einfluss, der auf die zu legierende Mikrostruktur genommen werden kann. Gegenüber der Applikation trockener Pulverpartikel eröffnet die Verwendung von Suspensionen eine hohe Dosiergenauigkeit, eine homogenere Flächenbelegung des Zielsubstrats, Schichthöhen im Bereich einiger Nanometer bis weniger Mikrometer und eine feinstufige Justierung des Elementgehalts. Mit Kohlenstoff als disperse Phase geht eine negativ geladene und hydrophobe Oberfläche der Partikel einher, die eine Benetzbarkeit durch das wässrige Lösungsmittel erschwert. Diese Gegebenheit begünstigt die Bildung von Agglomeraten, woraus der hohe Z-Durchmesser von $3,37 \pm 1,14 \mu\text{m}$ resultiert. Trotz des großen Partikeldurchmessers konnte eine sehr gute Stabilität als Ausgangslage der Suspension festgestellt werden. Aus dem Gesetz von Stokes mit dem vergleichsweise geringen Dichteunterschied zwischen der dispersen Phase und dem Wasser folgt eine theoretische mittlere Sinkgeschwindigkeit von $5,94 \cdot 10^{-6} \text{ m/s}$ (Gleichung 2.6). Über einen Zeitraum von 24 Stunden wäre die Sedimentation der Agglomerate in diesem Größenbereich somit deutlich sichtbar. Ein Grund für die dennoch hohe Stabilität kann in der hohen Verteilungsbreite der erfassten Partikelgröße ($\text{PDI} = 0,779 \pm 0,143$) gesehen werden. In Folge des geringeren Dichteunterschieds können Zusammenschlüsse bis $1 \mu\text{m}$ bereits allein durch die Brown'sche Bewegung teilweise in der Schwebelage gehalten werden (Abschnitt 2.3.3). Die insgesamt hohe Konzentration und damit einhergehend hohe Absorption der entsprechenden Wellenlänge beeinträchtigt demnach die Detektion zu erwartender Veränderungen der Rückstreuung. Die lokal weiterhin hohen Partikelkonzentrationen verdecken die lokalen Veränderungen, sodass diese nicht aufgezeichnet werden und eine scheinbar hohe Stabilität ausgegeben wird.

Mit der Hinzugabe des anionischen Tensids konnte eine Verbesserung der Benetzbarkeit der dispersen Phase im wässrigen Lösungsmittel erreicht werden. Dies wurde sowohl über den Z-Durchmesser, den Polydispersitätsindex, als auch über das Zeta-Potential bestätigt. Mit zunehmender Startkonzentration des Tensids konnte eine Erhöhung der Partikeloberflächenbelegung erreicht werden. Unter der Annahme, dass es ausschließlich zu einer monolagigen Adsorption kommt, trat eine beginnende Sättigung der Partikeloberfläche erst ab einer Startkonzentration von 10,96 mM auf. Die vollständige Sättigung wurde schließlich bei 17,71 mM erreicht, wonach im Mittel $0,45 \pm 0,1$ mmol/g des Tensids adsorbiert wurde. Ausgehend von dieser maximal möglichen Adsorption wurde mit der niedrigsten Startkonzentration von 6,46 mM eine Oberflächenbelegung von ca. 55 % erreicht. Trotz dieser deutlich niedrigeren Oberflächenbelegung konnten keine signifikanten Unterschiede in den Stabilitätskennwerten ausgemacht werden. Daraus geht hervor, dass bereits die Adsorption kleinster Mengen des Tensids zu einer signifikanten Verbesserung der Benetzbarkeit der Kohlenstoffnanopartikel führen. Aus diesem Grund konnte auf eine vollständige Oberflächenbelegung verzichtet werden und mit 8,71 mM eine Startkonzentration unterhalb dieses vermeintlichen Optimums gewählt werden (Abbildung 6.1). Ähnlich wie für den Ausgangszustand konnte für diese Zusammensetzung eine hohe Stabilität der dispersen Phase ermittelt werden. Diese wird zusätzlich durch eine kalkulierte Sinkgeschwindigkeit von ca. $3,55 \cdot 10^{-9}$ m/s bestätigt.

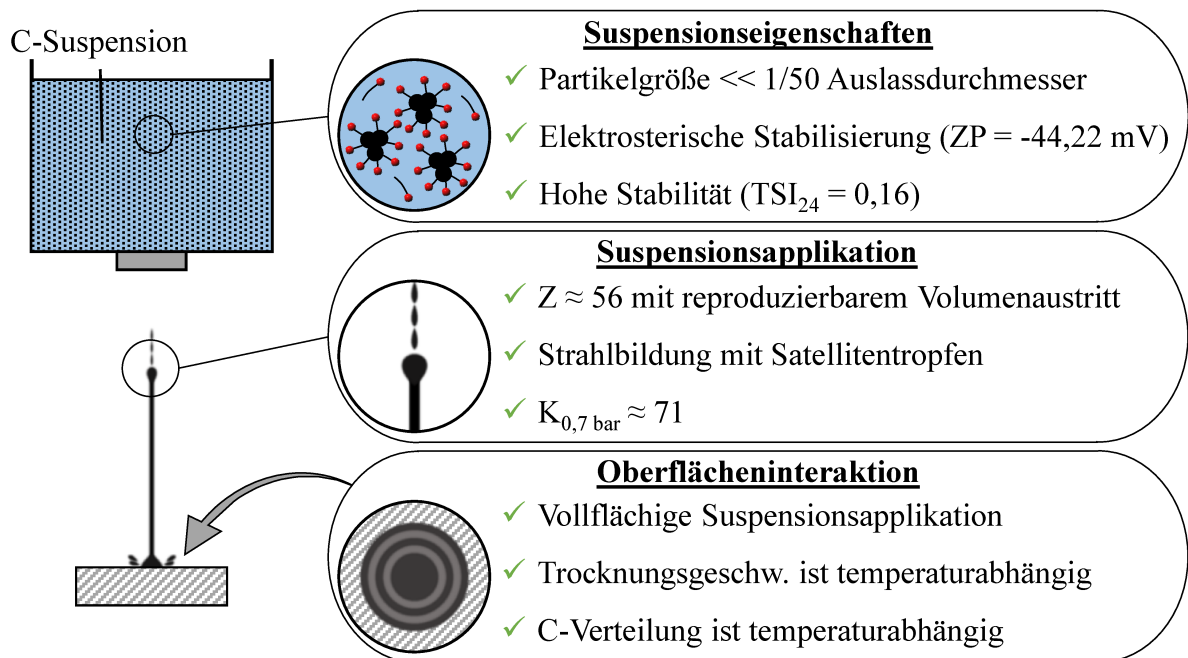


Abbildung 6.1: Zusammenfassung der wesentlichen Erkenntnisse in der Entwicklung der Suspension und der nachfolgenden Suspensionsapplikation

Für die theoretische Betrachtung des Applikationsvorgangs wurden die **Suspensionseigenschaften** der Dichte, der Oberflächenspannung und der dynamischen Viskosität bestimmt. Grundlegend bewegen sich diese im Bereich der Eigenschaften des Lösungsmittels. Durch die Hinzugabe des Tensids ging ergänzend eine Reduzierung der Oberflächenspannung einher. Zudem führte der Feststoffgehalt von 2,5 Gew.-% zu einer Veränderung des rheologischen Verhaltens. Die mit der dispersen Phase einhergehende Erhöhung der Viskosität beschränkt sich vor allem auf den Bereich geringer Scherraten. Mit einer zunehmenden Beanspruchung sinkt die dynamische Viskosität und läuft bei einer Scherrate von 100 s^{-1} auf ein Minimum zu. Diese ist in dem Scherratenbereich mit $1,17 \text{ mPa s}$ geringfügig höher als die dynamische Viskosität des Lösungsmittels und ist vor allem auf die Partikelkonzentration des Kohlenstoffs zurückzuführen [142]. Aus der Abnahme der dynamischen Viskosität mit zunehmender Scherrate resultiert ein nichtlineares, scherverdünnendes Verhalten. Im Allgemeinen nimmt diese Scherverdünnung mit zunehmender Partikelkonzentration und Größe der Agglomerate zu [142, 143]. Im Ruhezustand bildet sich im Fluid ein Netzwerk zwischen der mit dem Tensid benetzten dispersen Phase aus, wodurch die Viskosität des Mediums steigt. Mit zunehmender Scherrate kommt es zu einem Auflösen des Netzwerks und dem Aufbrechen der Agglomerate, woraus eine abnehmende Viskosität und das nichtlineare Verhalten resultiert.

Trotz dieser Abweichung vom newtonschen Verhalten wurden die dimensionslosen Kennzahlen zur **Prädiktion des Applikationsverhaltens** herangezogen und unter den veränderten Bedingungen über bildliche Auswertungen validiert (Abbildung 6.1). Der ausgewählte Druck von 0,7 bar verschob den Zerfall des Suspensionsstrahls in Folge von Rayleigh-Instabilitäten über den Untersuchungsbereich von 5 mm hinaus. Durch die Applikation eines Strahls wird eine höhere Präzision und Dosiergenauigkeit erwartet, denn durch Einflussfaktoren wie dem Gasstrom kann es im PBF-LB/M Prozess zu seitlich wirkenden Kräften kommen. Kleinere Tropfen können dabei leichter erfasst und abgetragen werden, woraus Kontaminationen des umgebenden Pulvers resultieren würden. Diese Gefahr besteht auch bei den nachfolgenden Satellitentropfen, die bereits mit der kalkulierten Z-Zahl > 10 vorhergesagt werden konnten. Mit einer Schließen-Zeit von 0,4 ms konnte dieser Mechanismus weitestgehend unterdrückt werden. Hierbei kam es allerdings häufig und in nicht reproduzierbaren Intervallen zu einem Zusetzen des Auslassdurchmessers. Aufgrund des hohen Partikelanteils in der Suspension können getrocknete Rückstände oder zufällige Zusammenschlüsse mehrerer Agglomerate ein Zusetzen des Auslassdurchmessers herbeiführen. Mit einer Verringerung der Schließen-Zeit geht eine höhere Geschwindigkeit der piezoelektrisch indizierten Abwärtsbewegung des Stößels einher. Die Kraft des Stößels befördert das restliche Volumen mit einer erhöhten Geschwindigkeit

durch den Auslass und erzeugt damit einen abschließenden Spülvorgang. Dieser Mechanismus konnte auch visuell in Form eines zunehmend gestauchten Strahlendes festgehalten werden (Abbildung 4.19). Die scheinbar zunehmend von der Kraft des Stößels geprägte Geschwindigkeit des Strahlabschlusses scheint signifikant höher, wodurch Teile des vorangehenden Strahls eingeholt werden und ein oszillierender Tropfen den Abschluss der Dosiermenge bildet. Diese hohe Geschwindigkeit ist es jedoch auch, die eine zunehmende Ausbildung von Satellitentropfen begünstigt. Das abschließende Dosiervolumen kann durch den Stößel nicht homogen beschleunigt werden. Der Teil einer höheren Geschwindigkeit schießt voraus und verdickt das Strahlende. Die Suspension geringerer Beschleunigung nimmt dadurch an Volumen ab und bildet ein dünneres Filament aus, was mit zunehmendem Abstand von der Düse den Kontakt zur höher beschleunigten Masse verliert. Der dünnere Strahl zerfällt anschließend bereits innerhalb der Untersuchungsstrecke in einzelne Tropfen. Im Vergleich zum Gesamtvolumen des Impulses bewegt sich das Volumen dieser Satellitentropfen in einem vernachlässigbaren Bereich. Aus diesem Grund wird der Reproduzierbarkeit des Prozesses eine höhere Priorität zugeordnet und die minimal mögliche Schließen-Zeit in den finalen Parametersatz integriert.

Nach der Entwicklung der Applikationsparameter wird die **Oberflächeninteraktion und die Positionierung des Legierungselementes** betrachtet. Das Auftreffen der Dosiermenge auf der Modelloberfläche wurde durch eine Bildung von Spritzern begleitet. Diese traten auf, obwohl der kritische Kennwert K_C , der aus der Literatur mit 100 beziffert wird, deutlich unterschritten wurde (Abbildung 6.1). Dies ist auf die bestehende Oberflächenrauheit der Modelloberfläche zurückzuführen, wodurch nach Lin et al. ein abnehmender kritischer Kennwert K_C resultiert [144]. Mit einer Übertragung auf den PBF-LB/M Prozess kann aufgrund der hohen Oberflächenrauheit eine weitere Reduzierung dieses Grenzwertes erwartet werden. Das Auftreffmoment des Strahls auf einer festen Oberfläche wird von einer druckbedingten Stoßwelle begleitet, deren Auslöser die Kompression des vorderen Flüssigkeitsvolumens im Kontaktbereich ist. Wenn dieser druckinduzierte Impuls während des Aufpralls nicht in einen Strömungsimpuls entlang der Aufprallfläche umgewandelt werden kann, kommt es an der Stelle mit der geringsten Oberflächenenergie zum Spritzen [145]. Eine zunehmende Oberflächenrauheit oder vertikale Hindernisse reduzieren den Strömungsimpuls entlang der Aufprallebene, wodurch der Druck an der Vorderkante steigt und eine Spritzerbildung begünstigt. Die kronenförmige Ausbreitung, wie sie auch teilweise für die Ausgangssituation in Abbildung 4.18 erkannt werden konnte, wird zunehmend unterdrückt und durch eine rasche Ausbildung von Spritzern ergänzt [146, 147]. Dem negativen Effekt der Oberflächenrauheit wirkt ein positiver Einfluss der Oberflächentemperatur auf den kritischen Kennwert K_C entgegen [144].

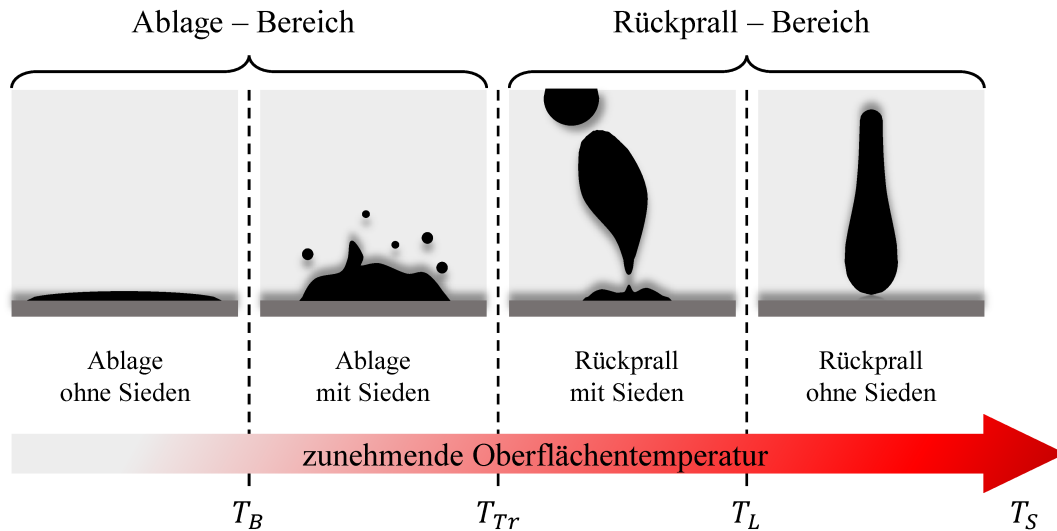


Abbildung 6.2: Charakteristische Oberflächentemperaturen für verschiedene Aufprallszenarien. T_B : Siedetemperatur; T_{Tr} : Übergangstemperatur; T_L : Leidenfrosttemperatur nach [144]

Unter Variation der Oberflächentemperatur können vier unterschiedliche Aufprallszenarien definiert werden: Ablage ohne Sieden, Ablage mit Sieden, Rückprall ohne Sieden und Rückprall mit Sieden. Auf Grundlage dieser Bereiche beziffern drei Grenztemperaturen den Übergang zum jeweilig anderen Szenario (Abbildung 6.2). Die Siedetemperatur T_B trennt die Bereiche der Ablage ohne und der Ablage mit Sieden. Die Übergangstemperatur T_{Tr} quantifiziert den einsetzenden Rückprall mit Sieden. Den Abschluss bildet die Leidenfrosttemperatur T_L , wonach es zu einem instantanen Rückprall der Dosiermenge kommt, ohne dass ein Sieden einsetzt [144]. Der kritische Kennwert K_C steigt bis zur Übergangstemperatur. Danach setzt ein rapider Abfall des K_C -Werts mit Beginn des Rückprall-Bereichs ein [144]. Bezogen auf die in dieser Arbeit variierten Temperaturen von 50 °C, 100 °C und 150 °C wurden die drei erstgenannten Aufprallszenarien inszeniert. Bei 50 °C kommt es zur Ablage der Dosiermenge unter Ausbildung von Spritzern und einer anschließend langsamen Trocknung. Hierbei reduziert die Temperatur die Oberflächenspannung nicht ausreichend, wodurch es zu einer vergleichsweise geringen Ausbreitung des Fluids kommt. Bei einer Temperatur von 100 °C scheint der Siedepunkt der Suspension überschritten und es kommt zum Szenario der Suspensionsablage mit anschließendem Sieden. Es findet keine Spritzerbildung statt. Da der Siedepunkt nicht ausreichend deutlich überschritten wurde, gibt es eine zeitliche Verzögerung zwischen dem sehr kurzen Aufprallvorgang und dem Einsetzen des Siedens. In dieser Zeitspanne erfolgt eine schnelle Ausbreitung aufgrund einer reduzierten Viskosität und Oberflächenspannung der Suspension. Das anschließende Sieden beendet die Ausbreitung und begünstigt eine rasche Trocknung. Die sich während dieses Vorgangs ausbildenden Turbulenzen bilden flüchtige Tropfen aus, die durch

Rückstöße in die Umgebung befördert werden. Mit der weiteren Steigerung der Oberflächentemperatur auf 150 °C wurde die Übergangstemperatur und damit die Grenze zum Rückprall-Bereich überschritten. Mit dem Aufprall kommt es zu einer Ausbildung eines instabilen Dampffilmes, durch den nur eine teilweise Benetzung der Oberfläche möglich ist. Aus dieser resultiert der im Vergleich zu den anderen Temperaturen geringere Tropfendurchmesser in Abbildung 4.21. Des Weiteren kommt es mit fortlaufender Verdampfung zu einer Reduzierung des Fluidvolumens und einem stetigen Druckaufbau. Wenn der Druck ausreichend hoch und das Volumen ausreichend klein ist, setzt der Rückstoß ein und führt zusätzlich das noch flüssige Volumen der Suspension ab [144]. In den Untersuchungen von Lin et al. sinkt sowohl die Übergangs- als auch die Leidenfrosttemperatur bei einer Zunahme der quadratischen Rauheit [144]. Die Siedetemperatur bleibt von der Oberflächenrauheit unbeeinflusst. Das Einsetzen der durch den Rückprall des Tropfens charakterisierten Bereiche wird maßgeblich durch die Verdampfungsrate des Fluids bestimmt. Bei einem konstanten Dosiervolumen wird diese vor allem durch den Temperaturgradienten in der Dampfschicht und der tatsächlichen Oberfläche im Kontaktbereich beeinflusst. Diese beiden Kennwerte werden durch die Oberflächenrauheit entgegengesetzt beeinflusst. So führt eine zunehmende Rauheit zu einer größeren Oberfläche und damit zu einem verbesserten Wärmeaustausch. Zugleich führt ein erhöhter thermischer Grenzflächenwiderstand jedoch zu einem eingeschränkten Wärmeaustausch. In Bereichen geringer Rauheit scheint der Einfluss der vergrößerten Oberfläche zu dominieren, wodurch die Verdampfungsrate zunimmt und die Grenztemperaturen sinken. Wird die Oberflächenrauheit allerdings zu deutlich höheren Werten gesteigert, dominiert der Einfluss des thermischen Grenzflächenwiderstands. Die Zunahme dieses Kennwerts schränkt die Wärmeübertragung zwischen den Komponenten ein, wodurch es zu einer langsameren Verdunstung und damit einhergehend einem geringeren Temperaturgradienten zwischen der Dampfschicht und der rauen Oberfläche kommt. Die Verdampfungsrate nimmt ab [148]. Aus diesem Mechanismus resultiert eine Erhöhung der Übergangs- und Leidenfrosttemperatur [144, 149].

Die **Übertragung dieser Aufprallszenarien auf den PBF-LB/M Prozess** und die in Abschnitt 5.3.2 erfassten Oberflächentemperaturen ermöglichten eine von der Probenhöhe abhängige Einteilung der auftretenden Mechanismen. Obwohl die Temperaturen auf einer anderen Anlage aufgezeichnet wurden, wird von einer Übertragbarkeit der Temperaturentwicklung ausgegangen. Durch die Verwendung identischer Prozessparameter und die Anpassung der Beschichtungs- und Belichtungszeiten wurden vergleichbare Schichtzeiten geschaffen. Lediglich der Gasstrom, aufgrund einer anderen Pumpenkonfiguration, und das Baukammervolumen konnten nicht identisch gestaltet werden, weshalb eine direkte Übertragbarkeit der absoluten

Temperaturwerten mit einem Unsicherheitsfaktor behaftet bleiben. Dennoch ermöglichen die aufgezeichneten Werte die Einordnung im Prozess herrschender Temperaturbereiche und der für den Applikationsvorgang wichtigen Aufprallmechanismen. Bis zu einer Probenhöhe von 1,0 mm ist ein Aufprall ohne Sieden zu erwarten. Entlang dieses Bereichs ist aufgrund der zunehmenden Temperatur von einer abnehmenden Viskosität und Oberflächenspannung auszugehen, woraus eine verbesserte Ausbreitung der Dosiermenge auf der Probenoberfläche resultiert. Dabei ist zu beachten, dass die Ausbreitung speziell zu Beginn des Prozesses ($T < 50\text{ °C}$) eingeschränkt ist und sich die Dosiermenge zu einer Kuppel formt. Die zudem langsame Trocknung begünstigt dann eine Kollision der applizierten Tropfen mit dem Beschichter und eine Befeuchtung des applizierten sowie des umliegenden Pulvers. Dieser Extremfall tritt nur innerhalb der ersten Schichten auf, weshalb vor allem bei homogenen Nachlegierungsvorgängen ein verzögerter Beginn der Tropfenapplikation zu empfehlen ist. Um werkstoff-, geometrie- und parameterunabhängig eine Mindesttemperatur garantieren zu können, besteht des Weiteren die Möglichkeit der Anwendung einer Plattformheizung, um niedrige Temperaturbereiche zu überbrücken. Mit Überschreiten der ersten Grenztemperatur (Siedetemperatur $\approx 100\text{ °C}$) wird der Bereich des Aufpralls mit Sieden erreicht, wodurch die maximale Ausbreitung und eine rasche Verdampfung zu erwarten sind. Während des Prozesses konnte speziell der Vorgang des Siedens in nur seltenen Fällen beobachtet werden. Zumeist erfolgte ausschließlich eine Ausbreitung ohne dass sich ein Siedevorgang anschloss. Dies wird auf die hohe Oberflächenrauheit zurückgeführt, die durch sich ablegende Schmauchpartikel weiter zunimmt. Die dadurch verschlechterte Wärmeübertragung scheint den Siedevorgang soweit zu unterdrücken, dass die Ausbreitung und Trocknung bereits vor dem Einsetzen des Siedens abgeschlossen sind. Diese Begründung ist ebenfalls für den ausbleibenden Rückprall der Suspension im Nachlegierungsvorgang anzunehmen. Im weiteren Verlauf des Prozesses wurden maximale Oberflächentemperaturen von über 180 °C erreicht und damit die erwartete Übergangstemperatur im Bereich von 150 °C überschritten. Dennoch konnte zu keinem Zeitpunkt ein Rückprall erfasst werden. Neben der veränderten Oberflächenrauheit sind zusätzlich die im PBF-LB/M Prozess veränderten Umgebungsbedingungen im Vergleich zum Modellversuch zu erwähnen. Der Gasstrom, die Argonatmosphäre und der Überdruck von 50 mbar können ebenfalls Einfluss auf die Grenztemperaturen nehmen [150]. Eine weitere Möglichkeit wäre, dass die hohe Oberflächenrauheit und teilweise Bedeckung mit Schmauchspritzern den Emissionsgrad der Proben erhöhen und die realen Temperaturen unterhalb der berechneten Korrekturwerte liegen. Da sich die Messwerte im Maximum bei 135 °C befinden, könnte somit die Übergangstemperatur im Verlauf des Prozesses nicht überschritten worden sein. Aufgrund des abweichenden Anlagensystems

könnten zusätzlich trotz der allgemeinen Übertragbarkeit geringfügige Unterschiede zur realen Temperatur während des Suspensionsauftrags vorliegen. Es lässt sich jedoch festhalten, dass neben der Oberflächentemperatur vor allem die Oberflächenrauheit ein signifikanter Einflussfaktor für den Applikationsvorgang ist. Differiert diese Eigenschaft entlang des Prozesses bspw. durch ausbleibende Schmauchspritzen können Mechanismen wie das Sieden oder der Rückprall früher bzw. generell auftreten und vor der vollständigen Trocknung sichtbar werden. Diese Effekte können Unterschiede innerhalb der nachgelegten Schichtfläche und der Verteilung des Legierungselementes begünstigen. Dabei kann vor allem unterhalb der Siedetemperatur das Eintreten des Kaffeering-Effektes erwartet werden. Durch die hohe Oberflächenrauheit wird das „Pinnen“ der Kontaktlinien und eine höhere Verdampfungsrate an den Kanten des Tropfens initiiert [151]. Mit der längeren Verdampfungszeit können sich mehr Partikel am Rand ansammeln und die inhomogene Verteilung verstärken, dies wird beispielsweise sichtbar bei einer Plattformtemperatur von 50 °C (Abbildung 4.21b). Mit zunehmender Temperatur bis zum Siedepunkt reduziert sich die Oberflächenspannung, damit sinkt der Kontaktwinkel zwischen Dosiermenge und Substrat, wodurch die Kapillarkräfte tendenziell ansteigen und den Kaffeering-Effekt verstärken [152]. Mit Überschreiten des Siedepunktes begünstigt die erhöhte Verdampfungsrate allerdings die homogenere Verteilung der Partikel. Dies könnte beispielsweise durch die homogene Verteilung der dispersen Phase innerhalb der Dosiermenge begründet werden. Tenside wirken dem Kaffeering-Effekt häufig entgegen, wodurch die Stabilität über die verkürzte Verdampfungsphase aufrecht gehalten werden kann [153]. Trotz des generell homogenen Erscheinungsbildes waren auch für die raschere Verdampfung geringfügige Unregelmäßigkeiten ersichtlich, was auf lokale Konzentrationsunterschiede hinweisen könnte.

Trotz der aufgezeigten Herausforderungen für die Applikation der Suspension auf die bereits erstarrten Oberflächen der Probekörper zeigten Vorversuche, dass diese Vorgehensweise gegenüber der Applikation auf die mit Pulver beschichteten Flächen zu bevorzugen ist. Die Interaktion des Fluids mit den Pulverpartikeln einer Schicht ruft bspw. Kapillarkräfte hervor, die die Schichtqualität beeinflussen [154]. Dies begünstigt ungleichmäßige Pulververteilung, eine weniger präzise Applikation der Suspension und umgeht, mit Blick auf den thermografisch erfassten Wärmestau im Pulver, nicht die Herausforderung einer hohen Oberflächentemperatur.

6.2 Werkstofflicher Einfluss des Gesamtprozesses

Die Grundlage für die Bewertung des werkstofflichen Einflusses des Gesamtprozesses des flüssigen in-situ Nachlegierens ist die Beschreibung des Ausgangsgefüges des Grundwerkstoffs.

Das für den PBF-LB/M Prozess verwendete Pulver entstammt einer Wasserverdüsung, wodurch die stark unregelmäßige Form der Partikel und ein vergleichsweise hoher Sauerstoffgehalt zu begründen sind [140]. Die PBF-LB/M Parameterstudie ergab eine erfolgreiche Verarbeitung unter Verwendung zweier unterschiedlicher Schichtstärken, die sich durch hohe relative Dichten von über 99,9 % auszeichneten. Verglichen mit Parameterstudien einer ähnlichen Legierungszusammensetzung wurde für das Erreichen dieses Zielwerts jedoch ein signifikant höherer Volumenenergieeintrag benötigt [132, 155]. Begründet wird dies durch die geringe Schüttdichte des Pulvers, die durch eine unregelmäßige Morphologie der Partikel begünstigt wird. Die damit einhergehenden Poren im Pulverbett müssen durch den Umschmelzvorgang gefüllt werden, wofür ein hoher Energieeintrag benötigt wird. Mit Reduzierung der Laserleistung oder Erhöhung der Scangeschwindigkeit ist ein rascher Anstieg der Porosität einer irregulären Form zu erkennen. Diese Morphologie unterstützt die These vorhandener Poren zwischen den Partikeln im Pulverbett, die durch veränderte Prozessparameter nicht mehr gänzlich gefüllt werden konnten. Es resultiert eine unzureichende Verbindung zwischen den Schmelzspuren und den einzelnen Schichten, die frühzeitig in Form einer lack-of-fusion Porosität deutlich wird. Mit Analyse der Mikrostruktur konnte in den weiteren Untersuchungen eine nanoskalige Porosität erfasst werden, die erst in der FIB-REM sichtbar wurde. Die feinen Poren verteilen sich homogen über das gesamte Gefüge. Die beginnende Gasporosität indiziert die einsetzende Verdampfung von Elementen wie Mangan, für die die erreichten Schmelztemperaturen bereits den jeweiligen Verdampfungspunkt überschreiten. Aufgrund der geringen Größe dieser Poren wird kein Einfluss auf die in dieser Arbeit untersuchte Mikrohärtigkeit erwartet. Zudem ist hervorzuheben, dass diese Porosität nicht durch den Einsatz der Suspension beeinflusst oder gar verstärkt wurde.

Das **Ausgangsgefüge im as-built Zustand** nach dem PBF-LB/M Prozess wurde mit Hilfe der EBSD-Phasenanalyse als vollständig ferritisch identifiziert. Der geringe Kohlenstoffgehalt des Grundwerkstoffs (0,015 Gew.-%) konnte somit vollständig im kubischraumzentrierten Gitter zwangsgelöst werden. Die entstehende Kornmorphologie wird dabei durch das Verhältnis von Temperaturgradient G zu Erstarrungsgeschwindigkeit R an der Erstarrungsfront bestimmt [156]. Die vorliegende kolumnare Kornstruktur deutet auf ein hohes G/R – Verhältnis hin. Mit weiterer Abkühlung können der primär ferritischen Erstarrung zusätzliche Umwandlungsvorgänge folgen. Diese treten vor allem in Bereichen ungleicher Elementverteilungen respektive lokaler Konzentrationsspitzen des Kohlenstoffs auf, die die Löslichkeitsgrenzen des Ferrits überschreiten. Hierbei kann es mit abnehmender Temperatur zu einer Festphasenumwandlung in die kubischflächenzentrierte Gitterstruktur des Austenits kommen. Allgemein wird zwischen

Primär- und Sekundäraustenit unterschieden [156-158]. Die primäre Form (γ_1) entsteht bereits während des initialen Umschmelzens, wobei die sekundäre Form (γ_2) in Folge der thermischen Zyklen des fortlaufenden Prozesses ausscheidet [158]. Im Temperaturbereich zwischen 800 °C und 1200 °C (Abbildung 6.4a) beginnt die austenitische Umwandlung bevorzugt an den Korngrenzen der Ferritkörner und wird als Korngrenzenaustenit (KGA) bezeichnet (Abbildung 6.3a). Eine weitere Erstarrung mit ausreichender Kohlenstoffverfügbarkeit begünstigt die Bildung der weiteren Erscheinungsformen des Widmanstättenaustenits (WA) und des intragranularen Austenits (IGA) (Abbildung 6.3a). Der WA wächst dabei ausgehend vom KGA in die ferritischen Körner hinein und zeigt eine nadelförmige Struktur. Die Form des IGA scheidet innerhalb der Ferritmatrix aus, wenn ausreichend Zeit bei höheren Temperaturen gegeben ist. Aufgrund der dafür notwendigen Gitterdiffusion und damit einhergehend hoher Aktivierungsenergie ist diese Phase begrenzt [156]. Trotz des geringen Kohlenstoffgehalts im Ausgangszustand konnte selten auch hierin die Ausbildung von KGA erfasst werden (Abbildung 5.22). Das selektive Vorgehen des PBF-LB/M Prozesses begünstigt allgemein inhomogene Elementverteilungen in Form von Mikroseigerungen, die im Zuge vermehrter Temperaturzyklen verstärkt werden können [159]. Besteht lokal ein geringerer Anteil des ferritstabilisierenden Chromgehalts, respektive eine lokale Konzentrationsspitze des Kohlenstoffs, kann der primär erstarrte δ -Ferrit in die kubischflächenzentrierte Gitterstruktur des Austenits umwandeln (Abbildung 6.3a) [160]. Mit dem weiteren Abkühlvorgang wird die Martensitstarttemperatur unterschritten und der KGA wandelt in feinen Martensit um [134, 161, 162]. Mit fortlaufender Belichtung können diese Bereiche weiterhin als Wärmeeinflusszone einer Temperaturzufuhr unterliegen. Temperaturen um 500 °C initiieren dabei die beginnende Zersetzung des Martensits durch die Festphasendiffusion des Kohlenstoffs [163]. An den Korngrenzen zwischen dem kohlenstoffreichen Martensit und dem chromreichen Ferrit bilden sich in der Folge Karbide (M_3C , M_7C_3 , $M_{23}C_6$) (Abbildung 6.3a) [161, 164]. Aufgrund des insgesamt geringen Kohlenstoffgehalts konnten solche Phasen im Ausgangswerkstoff allerdings nur vereinzelt, wie in Abbildung 5.22b detektiert werden.

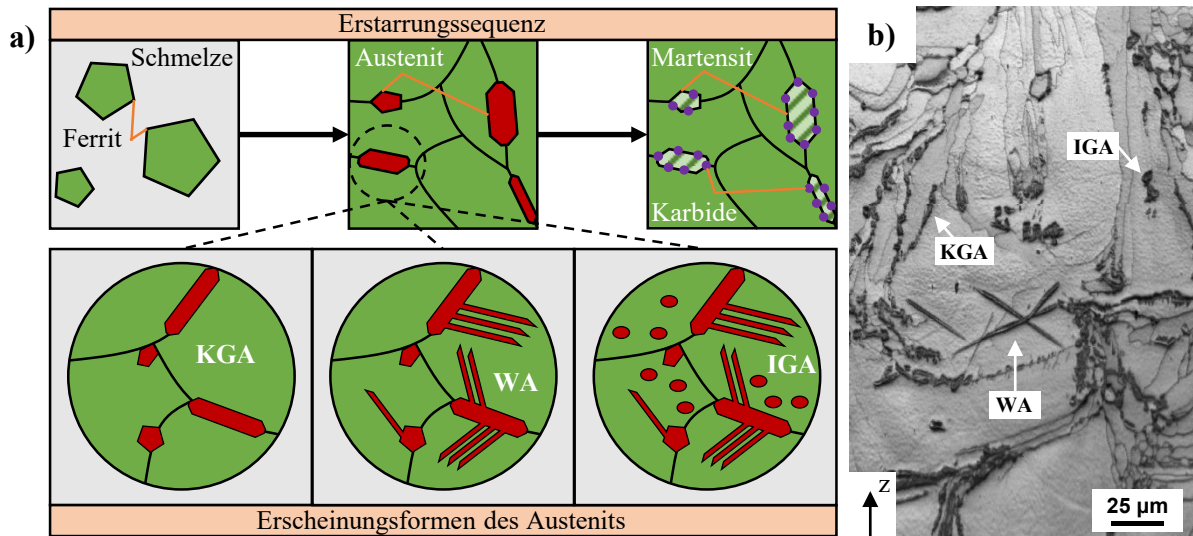


Abbildung 6.3: a) Schematische Verdeutlichung der Erstarrungssequenz bei vorhandenen Kohlenstoffseigerungen in Form der unterschiedlichen Austeniterscheinungsformen nach [156, 158] und b) IQ-Aufnahme eines mit einem C-Tropfen nachlegierten Bereichs

Mit dem **flüssigen in-situ Nachlegieren der obersten Schicht** und der anschließenden Belichtung wird der Zustand resultierend aus der Primärerstarrung ohne zusätzliche Anlassvorgänge simuliert [165, 166]. Mit der selektiven Belichtung gehen extrem kurze Schmelzbadzeiten einher, weshalb von einer nicht vollständig homogenen Durchmischung des Gefügebereichs ausgegangen werden kann. Lokale Kohlenstoffseigerungen führen zu Bereichen eines hohen Elementgehalts, durch den das Gefüge zunehmend einer hyper-peritektischen Erstarrung unterliegt. Mit sinkender Temperatur erstarrt zuerst δ -Ferrit direkt aus der Schmelze. Aufgrund der geringen Löslichkeit dieser Phase diffundiert der Kohlenstoff mit der Erstarrungsfront an die Korngrenzen des Ferrits und reichert die Schmelze mit dem Legierungselement an. Bei Unterschreiten der Solidustemperatur kommt es zu einer austenitischen Erstarrung an den Korngrenzen. Aufgrund der nachfolgend hohen Abkühlgeschwindigkeiten wandelt dieser Austenit (KGA) bei Unterschreiten der Martensitstarttemperatur in Martensit um [165]. Dieser wird in der Phasenanalyse aufgrund seiner raumzentrierten, allerdings tetragonalverzernten Grundstruktur als Ferrit deklariert. Die lokalen Konzentrationsspitzen des Kohlenstoffs erhöhen den Ausscheidungsdruck in der Schmelze. Mit der hohen Affinität des Chroms zum Kohlenstoff kann es dementsprechend bereits während des primären Erstarrungsvorgangs zur Bildung der Karbide gekommen sein. Bei der Unterschreitung der Martensitstarttemperatur können sie nachfolgend als Nukleationskeime im Austenit dienen. An den Keimstellen wird die Transformation des Austenits in die feine martensitische Struktur induziert, wodurch die Karbide auf den Korngrenzen des Martensits liegen. Ergänzend besteht die Möglichkeit, dass durch die Be-

lichtung der benachbarten Schmelzspuren ausreichend Wärme zugeführt wird, um die Diffusion des Kohlenstoffs an die Korngrenzen anzuregen und eine Verstärkung des Erscheinungsbilds hervorzurufen [164]. Durch die Ausscheidung der Karbide verarmen die nachlegierten Bereiche rasch an Chrom, wodurch bevorzugt M_3C und M_7C_3 statt der prognostizierten Phase $M_{23}C_6$ gebildet werden.

Mit dem **Umschmelzen einer weiteren Schicht** bestehend ausschließlich aus dem Basiswerkstoff kommt es zu einer Verdünnung des lokalen Kohlenstoffgehalts. Die Konzentrationsspitzen an den Korngrenzen nehmen ab, wodurch auch die Größe des martensitisch umgewandelten Korngrenzenaustenits im Vergleich zur ersten Schicht sinken. Zusätzlich begünstigt die erneute Schmelzphase die Ausbildung von intragranularem Austenit im Ferrit (Abbildung 6.3a). Nicht aufgelöste Karbide, Gitterfehler oder Subkorngrenzen können als Keimstellen dienen. Speziell Karbide werden von Bereichen umgeben, die einer Verarmung des ferritstabilisierenden Chroms unterliegen und damit eine austenitische Umwandlung unterstützen [167].

Die **Wiederholung des Nachlegierungsvorgangs in den oberen fünf Schichten** führt zu einer Verdichtung der an den Korngrenzen gebildeten martensitischen Strukturen. Hierbei ist ein gradueller Anstieg des Kohlenstoffgehalts ersichtlich. Die erste nachlegierte Schicht wird mit den unteren Schichten des Basiswerkstoffs vermischt, wodurch es zu einer feinen Korngrenzenbelegung kommt. Mit fortschreitender Schichtanzahl erfolgt die Durchmischung zunehmend mit nachlegierten Schichten, wodurch der Kohlenstoffgehalt lokal bis zu einem Gehalt von ca. 0,1 Gew.-% steigt. Dieser Effekt der Durchmischung wird mit Betrachtung einer Erhöhung der Schichtanzahl von fünf auf zehn und fünfzehn verdeutlicht. Mit zunehmender Schichtanzahl geht ein Anstieg des Kohlenstoffgehalts einher, da der Einfluss des nichtlegierten Bereichs entsprechend sinkt (Abbildung 5.34). Mit der Erhöhung von zehn auf fünfzehn Schichten kann eine eintretende Sättigung erkannt werden, wodurch der maximal zu erreichende Kohlenstoffgehalt bei einer Impulszeit von 60 ms und einmaliger Applikation pro Schicht auf ca. 0,154 Gew.-% beziffert werden kann.

Aus der **zunehmenden Erhöhung des Kohlenstoffgehalts** folgen erste Abweichungen vom bislang ersichtlichen ferritischen Gefüge mit martensitischen Segregationen. Eine Zunahme des spezifischen Elementgehalts wird durch die Verstärkung lokaler Konzentrationsspitzen begleitet, was die Entstehung des Widmanstättenaustenits begünstigt (Abbildung 5.26). Der Bildungsmechanismus innerhalb einer Wärmeeinflusszone setzt eine ausreichend hohe Temperaturzufuhr voraus, die ein Wachstum des nadeligen Austenits ermöglicht [160, 168]. In Abbil-

Abbildung 6.4 werden durchgeführte Simulationen der Phasenzusammensetzung im gleichgewichtsnahen Zustand in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts und der Temperatur dargestellt. Hierin ist ersichtlich, dass die Temperatur für das Wachstum des Austenits unabhängig vom Kohlenstoffgehalt bei ca. 850 °C liegt.

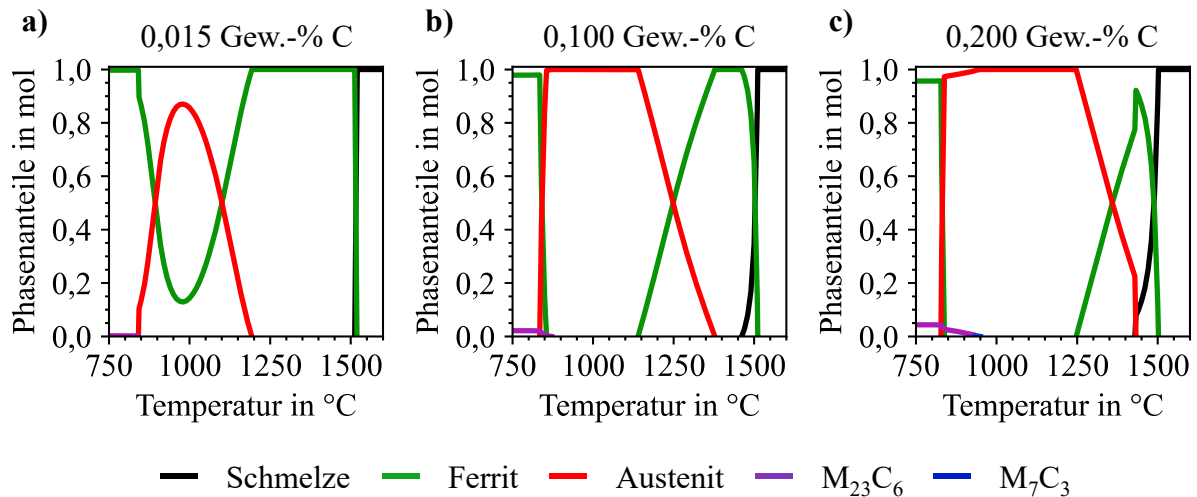


Abbildung 6.4: Entwicklung der Phasenanteile im gleichgewichtsnahen Zustand in Abhängigkeit des Kohlenstoffgehalts in Höhe von a) 0,015 wt.-%, b) 0,10 wt.-% und c) 0,20 wt.-% über einen Temperaturbereich von 750 °C bis 1600 °C, die mit der Software Thermocalc für den Chromgehalt von 12,12 Gew.-% simuliert wurden

Mit fortlaufender Abkühlung kommt es zumeist auch im Widmanstättenaustenit zu einer martensitischen Umwandlung. Erstmals konnten allerdings ebenfalls austenitische Randzonen identifiziert werden. Diese werden auf die einsetzende Zersetzung des Martensits zurückgeführt mit der die Diffusion des Kohlenstoffs angeregt wird. Nach der Bildung der Karbidsequenzen verarmt das umliegende Gefüge an Chrom. Durch die geringe Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms verbleibt der übrige Kohlenstoff interstitiell und erhöht die Stabilität des Austenits bis unter Raumtemperatur [169]. Mit einer weiteren Erhöhung des Kohlenstoffgehalts kann dieser Effekt der austenitischen Erstarrung zunehmend verstärkt werden. Dies wird ebenfalls in Abbildung 6.4c verdeutlicht. Mit einer Betrachtung der gleichgewichtsnahen Erstarrung weitet sich der austenitische Bereich mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt in Richtung der Schmelztemperatur auf. Die ferritische Erstarrung aus der Schmelze wird zunehmend durch die austenitische Erscheinungsform ergänzt. Die Effizienz einer erhöhten Tropfenanzahl pro Schicht steigt mit der Integration einer zunehmenden Zykluszeit zwischen den jeweiligen Tropfen (Abbildung 5.33). Diese begünstigen das Trocknen des Lösungsmittels, wodurch die Oberflächenbenetzung der folgenden Tropfen verbessert und ein Übertreten der Probenkanten durch aufgestaute Dosiervolumen vermieden wird. Mit Betrachtung der Mikrostruktur der fünffachen Do-

sierwiederholungen ($C = 0,204 \pm 0,044$ Gew.-%) wird eine verstärkte Ausbildung des Widmanstättenaustenits im unteren Bereich der nachlegierten Zone deutlich (Abbildung 5.28). Da dieser bei Raumtemperatur nicht stabil ist, bestehen die Nadeln aus einer martensitischen Substruktur. Wie bereits beschrieben, geht mit der ersten nachlegierten Schicht eine Durchmischung mit den unterhalb befindlichen Schichten des Grundwerkstoffs einher. Dadurch dominiert unterhalb der theoretischen Nachlegierungszone weiterhin die ferritische Erstarrung. Am unteren Grenzbe- reich der Erstarrungsfront herrscht nach Karayagiz et al. [159] die geringste Abkühlgeschwin- digkeit und wird zudem durch die nachfolgenden Schicht wiederholt zu hohen Temperaturen erwärmt. Die längeren Zeitintervalle ermöglichen ein Wachstum des nadeligen Widmanstätten- austenits in die unterhalb liegenden ferritischen Körner [170]. Der Austenit verbleibt jedoch nicht bis unter Raumtemperatur stabil und wandelt mit Unterschreitung von Martensitstart in die tetragonalraumzentrierte Struktur um. Mit den nachfolgenden Schichten nimmt die Dichte der nadeligen Strukturen zu, bis der graduelle Anstieg des Kohlenstoffgehalts einen Grenzwert überschreitet und die ferritische Erstarrung unterdrückt wird. Das vollständig austenitische Ge- füge wandelt in diesem Bereich gänzlich in ein feines Gefüge aus martensitischen Nadeln, die von Karbiden umrandet werden, um [163, 165, 171]. Das Maximum des mit fünf Tropfenwie- derholungen zu erreichenden Kohlenstoffgehalts wird dann innerhalb der theoretischen Nach- legierungszone von $250 \mu\text{m}$ erreicht. Hiernach wird das martensitische Gefüge durch einen An- teil von ca. 5 % Restaustenit ergänzt. Verglichen mit dem Schaeffler-Diagramm in Abbildung 6.5 weicht dieses Gefüge vom prognostizierten martensitisch-ferritischen Gefüge ab. Begrün- det wird dies vor allem durch den zusätzlichen Temperatureinfluss des zyklischen Prozesses im Vergleich zum Schweißen. Die dadurch begünstigte Bildung chromreicher Karbide bindet lokal einen großen Anteil des ferritstabilisierenden Elements, wodurch die Chromäquivalente redu- ziert und das Gefüge in Richtung des martensitischen Bereichs verschiebt. Des Weiteren be- günstigt die zusätzliche Temperatur die Diffusion des Kohlenstoffs. Die begrenzte Kohlenstoff- löslichkeit primär erstarrender Gefügebereiche führt zu einer Anreicherung der Restschmelze und damit einhergehenden Kohlenstoffseigerungen in den abschließend erstarrenden, intergra- nularen Zonen. Die Martensitstarttemperatur fällt in diesem Zuge unterhalb Raumtemperatur und führt zu Restaustenit [169]. Es bildet sich entsprechend bereits unterhalb des kalkulierten Kohlenstoffgehalts von 0,3 Gew.-% ein austenitisch-martensitisches Gefüge aus (Abbildung 6.5).

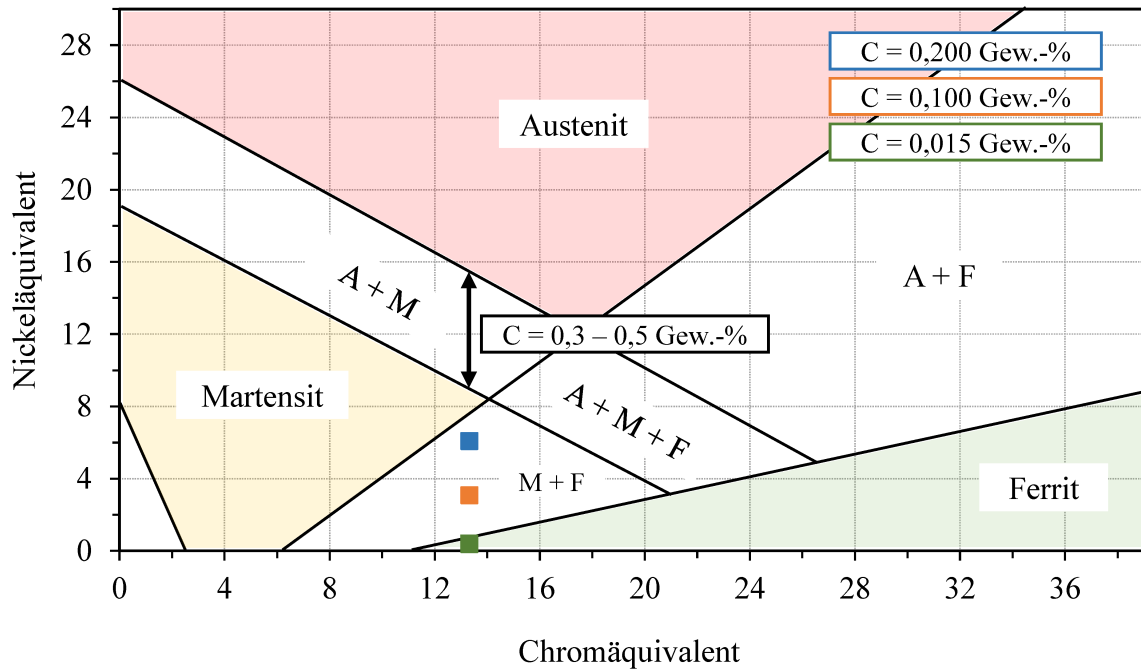


Abbildung 6.5: Schaeffler-Diagramm mit Verdeutlichung der Gefügeentwicklungen unter Veränderung der Nickeläquivalente in Folge eines erhöhten Kohlenstoffgehalts

Durch den Zusatz einer **Sekundärbelichtung** gleicher Energie konnte der Restaustenitgehalt im oberen Bereich der nachlegierten Zone auf 16,3 % erhöht werden (Abbildung 5.29). Eine solche Parameterabhängigkeit ist auch für Duplexstähle zu verzeichnen. Hierin geht ein erhöhter Austenitanteil vor allem mit einer Erhöhung der Laserleistung, respektive dem Energieeintrag einher [160]. Mit der Veränderung dieses Parameters werden geringere Abkühlgeschwindigkeiten assoziiert. Diese führen zum einen zu einer zunehmenden Seigerung austenitstabilisierender Elemente und zum anderen zu mehr Zeit für die Festphasenumwandlung vom δ -Ferrit zum Austenit [160]. Bezogen auf eine Sekundärbelichtung führt diese nicht zwangsweise zu veränderten Abkühlbedingungen. Nach Pfaff et al. [135] bezieht sich zum Beispiel eine erhöhte Abkühlgeschwindigkeit ausschließlich auf Schmelzspuren geringer Tiefe, da hierbei der Einfluss einer thermisch isolierenden Pulverschicht signifikant ist. Vor dem Hintergrund des generell hohen Volumenenergieeintrages aufgrund der Pulvercharakteristiken, kann allerdings von einer vergleichsweise hohen Einschmelztiefe ausgegangen werden. Unter der Annahme vergleichbarer Abkühlgeschwindigkeiten wird in Folge der doppelten Belichtung vor allem eine verbesserte Homogenisierung des Gefüges erwartet, was auch im Bereich der feinstufigen Veränderung der Legierungszusammensetzung verdeutlicht wurde (Abbildung 5.37). Im Vergleich zur Primärbelichtung kann eine geringfügige Aufweitung des nachlegierten Bereichs festgestellt werden. Es ist zusätzlich ein deutlich reduzierter gradueller Anstieg des Kohlenstoffs in Form martensitischer Widmanstätten-Nadeln ersichtlich. Die zusätzlichen Schmelzbadzeiten

führen zu einer stärkeren Verteilung des Kohlenstoffs in die unterhalb befindlichen ferritischen Zonen. Die homogene Anreicherung des Austenitstabilisators begünstigt die vollständige Umwandlung in die kubischflächenzentrierte Gitterstruktur. Diese Bildung wird zusätzlich durch das generell zu erwartende, aus dem wiederholten Energieeintrag resultierende, höhere Temperaturniveau unterstützt [169]. Entlang der Aufbaurichtung tendieren die Wärmeeinflusszonen zu höheren Temperaturen, wodurch mehr Zeit für die austenitische Umwandlung gegeben ist. Des Weiteren können generell höhere Schmelzbadtemperaturen erreicht werden, wodurch zum Beispiel das ferritstabilisierende Element Chrom bereits verdampft und damit zu einer zusätzlichen Destabilisierung des Ferrits führen könnte [156]. Vereinzelt im Austenit vorliegende Karbide dienen im weiteren Abkühlvorgang als Keimstellen für den nachfolgend gebildeten Martensit. Bei Unterschreiten der Martensitstarttemperatur beginnt die Transformation an den Karbiden. Dieser wächst nadelig durch das Austenitgebiet. Mit dem Wachstum gehen Kohlenstoffseigerungen im restlichen Austenitkorn einher, die zu einer lokalen Verschiebung der Martensitstarttemperatur unterhalb der Raumtemperatur führen. Die einheitliche Orientierung lässt vermuten, dass es sich bei diesen Bereichen um ein einzelnes Austenitkorn handelt, das durch die Seigerungen stabilisiert wurde (Abbildung 5.29).

Einfluss der ex-situ Wärmebehandlung

Die ex-situ Wärmebehandlung in Form einer Austenitisierung bzw. einer Austenitisierung und eines anschließenden Anlassens hat einen signifikanten Einfluss auf das Erscheinungsbild des ferritischen Gefüges. Der Austenitisierungsvorgang bei 1050 °C ergänzt die charakteristisch kolumnare Mikrostruktur um globulare Bereiche einer gleichachsig ausgerichteten, nadeligen Substruktur. Primär an den Korngrenzen des Ferrits beginnt die partielle Umwandlung des kubischraumzentrierten Gitters in die kubischflächenzentrierte Struktur des sekundären Austenits (γ_2) [172]. Triebkraft einer einsetzenden Rekristallisation und Nukleation des Austenits ist die hohe Versetzungsdichte an den Korngrenzen, die das as-built Gefüge hervorbringt [134, 173]. Die dilatometrischen Untersuchungen bestätigen die aus Abbildung 6.4a zu entnehmende Austenitisierungstemperatur A_{c1} bei ca. 850 °C. Der Knickpunkt in der Aufheizkurve der Längenänderung indiziert die einsetzende, partielle Umwandlung des Ferrits in Austenit. Mit dem einsetzenden Abkühlvorgang konnte bei einer Temperatur von ca. 425 °C ein weiterer Knickpunkt identifiziert werden, der entsprechend die Martensitstarttemperatur kennzeichnet. Mit Betrachtung des resultierenden Gefüges war die einsetzende Rekristallisation nach einer Haltezeitdauer von 20 min noch nicht vollständig abgeschlossen, da weiterhin eine kolumnare Grundstruktur des Ferrits ersichtlich ist. Des Weiteren wird der Abkühlvorgang von der Ausscheidung

chromreicher Karbide begleitet. Mit sinkender Temperatur reduziert sich die Kohlenstofflöslichkeit des Austenits, womit eine Karbidbildung einhergeht. Aufgrund lokal begrenzter Verfügbarkeit des Chroms kommt es bevorzugt zur Bildung der ersten beiden Ausscheidungsformen. Diese dienen mit Unterschreiten der Martensitstarttemperatur als Keimstellen der nadeligen Struktur. Es resultiert ein globulares Zweiphasengefüge aus der ferritischen Grundstruktur mit martensitischen Inseln sowie Karbiden an den Korngrenzen der feinen, nadeligen Martensitkörner [133]. Mit dem nachfolgenden Anlassen bei 500 °C wird eine zusätzliche Diffusion des Kohlenstoffs und somit ein Wachstum der die Korngrenzen belegenden Karbide begünstigt [133]. Hierbei kann es in Abhängigkeit der lokalen Verfügbarkeit der Chromatome zu einer Karbidbildung entlang der Ausscheidungsreihenfolge $M_3C \rightarrow M_7C_3 \rightarrow M_{23}C_6$ kommen [164].

Unter Hinzugabe nachlegierten Kohlenstoffs konnten die beschriebenen Umwandlungssequenzen verstärkt werden. Die dilatometrischen Untersuchungen zeigten mit zunehmendem Kohlenstoffgehalt eine stärkere Ausprägung der transformationsinduzierenden Knickpunkte im Verlauf der Längenänderung. Für die Temperatur A_{c1} war entsprechend Abbildung 6.4 ausschließlich eine geringfügige Verschiebung zu verzeichnen. Stattdessen induziert die stärkere Ausprägung des Knickpunkts für die Proben mit einem Kohlenstoffgehalt von 0,1 Gew.-% die partielle Umwandlung eines größeren Gefügeanteils, wodurch mehr Ferrit in Austenit transformiert. Nach der Haltezeit von 20 min konnte anschließend eine deutliche Verschiebung der Martensitstarttemperatur des Grundwerkstoffs aufgezeichnet werden. Neben einer Absenkung von Martensitstart konnte auch in der charakteristischen Längenänderung eine stärkere Ausprägung erkannt werden, womit wiederum ein höherer Anteil des Austenits im nachlegierten Gefüge bestätigt wurde. Der zusätzliche Kohlenstoffgehalt zeigte sich im Gefüge vor allem durch eine höhere Dichte der vergleichsweise feineren globularen Martensitinseln. Dabei erfolgt keine sichtbare Festphasendiffusion des Kohlenstoffs, der auch trotz einer ex-situ Wärmezufuhr in den nachlegierten Zielbereichen verbleibt. Durch die lokale Erhöhung des in Austenit umwandelnden Gefüges wird das Element interstitiell in den kubischflächenzentrierten Gittern gebunden. Mit der Abkühlung beginnt eine Diffusion des Kohlenstoffs, die jedoch aufgrund des hohen Chromgehalts nur zu einer Ausscheidungsbildung an den Korngrenzen des Austenits führt. Das in-situ Nachlegieren ermöglichte die homogene Erhöhung des Kohlenstoffgehalts, wodurch charakteristische Temperaturen des Werkstoffes verschoben werden konnten.

6.3 Funktionale Gradierung mit dem flüssigen in-situ Nachlegieren

Das flüssige in-situ Nachlegieren ermöglicht die gezielte Veränderung des metallischen Gefüges. Mit dem Verständnis der Auswirkungen des spezifischen Kohlenstoffgehalts und der angewendeten Prozessparameter können verschiedene Phasenzusammensetzungen in lokal eingegrenzten Bereichen erzeugt werden. Diese Modifizierungen weisen einen direkten Zusammenhang mit den resultierenden Eigenschaften auf, die für lokale Gradierungen herangezogen werden können. Am Beispiel der Härte sind es vor allem die martensitischen Bereiche, die mit den ergänzenden Karbiden eine signifikante Veränderung dieses Kennwertes zulassen [163, 165, 171].

Ausgehend von einer Eindringhärte des Grundwerkstoffs von ca. 2,8 GPa konnte durch das Nachlegieren der obersten fünf Schichten eine Erhöhung des Kennwerts auf ca. 3,5 GPa erreicht werden. Die Steigerung ist vor allem auf die an den Korngrenzen gebildeten Martensitstrukturen und umgebenden Karbide zurückzuführen. Letztere sind es auch, die den Kohlenstoff in den lokalen Bereichen binden und somit dazu führen, dass die Probenhöhe keinen signifikanten Einfluss auf den erzielbaren Kohlenstoffgehalt hat. Unabhängig von dem darunter befindlichen Werkstoffvolumen führt dieses nicht zu einer verstärkten Diffusion des Legierungselements entgegen der Aufbaurichtung. Hier kann ausschließlich ein möglicher Effekt resultierend aus der Oberflächentemperatur der Proben erwartet werden, wie in Abschnitt 6.1 diskutiert. Der ansonsten vernachlässigbare Einfluss wird zusätzlich durch Abbildung 5.36 verdeutlicht. Unterhalb des Kohlenstoffeintrages fällt der Gehalt des Legierungselementes innerhalb weniger Schichten auf das Niveau des Grundwerkstoffs zurück. Die hohe Affinität des Chroms führt zu einer sofortigen Bindung des überschüssigen Kohlenstoffs in temperaturstabilen Karbiden [174, 175]. Somit wird auch bei einer beginnenden Zersetzung des Martensits mit fortlaufender Belichtung der weiteren Schichten keine Festphasendiffusion des Legierungselements über messbar große Distanzen möglich. Dies unterstützt die feinstufige Abgrenzung der Bereiche erhöhter Kohlenstoffkonzentration und bildet die Grundlage einer zweidimensionalen Gradierung entlang der Aufbaurichtung.

Die eingeschränkte Festphasendiffusion des Kohlenstoffs kann auf den Bereich innerhalb einzelner Schichten übertragen werden. Die begrenzte Verteilung des Legierungselements begünstigt die Erweiterung der zweidimensionalen auf die dreidimensionale Gradierung. Bereits in den Untersuchungen der unterschiedlichen Impulszeiten konnte eine Korrelation des Dosiervolumens mit dem applizierten Durchmesser und dem daraus resultierenden Kohlenstoffgehalt festgestellt werden (Abbildung 5.32). Allerdings wurde verdeutlicht, dass es unabhängig von der Impulszeit zu einer gleichmäßigen Flächenbelegung mit den Nanopartikeln kommt,

wodurch stets ein vergleichbarer Elementgehalt erzeugt werden konnte. Die Maximalwerte wurden mit Impulszeiten erreicht, für die Tropfendurchmesser gemessen wurden, die kleiner als der Messdurchmesser der SOES (6 mm) sind. Dies deutet auf Konzentrationserhöhung der Nanopartikel im Randbereich der Tropfen (Kaffee-Ring-Effekt) hin. Daraus ist abzuleiten, dass geringere Impulszeiten eine konzentriertere Dosierung des in der Suspension befindlichen Kohlenstoffs ermöglichen. In Bezug auf die Realisierung der dreidimensionalen Gradierung wurde dies genutzt, um den minimal beeinflussbaren Bereich innerhalb der Schichtebene zu identifizieren. Bis zu der systemtechnisch minimal möglichen Impulszeit von 0,52 ms konnte eine messbare Gradierung des Gefüges über eine Breite von 0,6 mm erzielt werden. Mit einem Dosiervolumen von 0,034 μl und der Partikelkonzentration von 2,5 Gew.-% scheint jedoch nicht ausreichend viel Kohlenstoff für eine signifikante Erhöhung der Eindringhärte nachgelegt worden zu sein, um die notwendige Dichte der martensitischen Bereiche erzeugen zu können. Mit der für die Demonstratoren eingesetzten Impulszeit von 3 ms hingegen konnten signifikante Gradierungen ermöglicht werden.

Anschließend wurde das flüssige in-situ Nachlegieren für die Erzeugung gezielt dreidimensional gradierter **Demonstratorstrukturen** unter Anwendung der über das System generierten Erkenntnisse herangezogen. Sowohl im as-built Zustand als auch nach einer ex-situ Wärmebehandlung konnten feinstufig abgegrenzte Bereiche entlang der Aufbaurichtung und in der Ebene einzelner Schichten erzeugt werden. Im Anschluss des PBF-LB/M Prozesses führen die martensitische Bereiche mit chromreichen Karbiden zu einer Steigerung der Eindringhärte im ferritischen Grundgefüge. Mit der Anwendung einer Austenitisierung erfolgt eine lokale Homogenisierung der nachgelegten Bereiche, wodurch eine höhere Dichte des feineren Zweiphasengefüges herbeigeführt wird. Diese wiederum begünstigt eine höhere Eindringhärte und eröffnet dementsprechend auch im Anschluss an dieses Vorgehen eine dreidimensionale Gradierung, die sich entsprechend in x/y-Ebene und entlang der Aufbaurichtung identifizieren lässt.

Mit der erfolgreichen Demonstration des Potentials lässt sich das entwickelte Verfahren in den Gesamtkontext bestehender Systeme zur lokalen Gradierung einordnen (Abbildung 6.6). Das flüssige in-situ Nachlegieren ist in die Ansätze der Prozesserweiterungen einzugliedern. Gegenüber den darin befindlichen düsenbasierten Konzepten beschreitet dieses Konzept in der Anwendung von Suspensionen neue Wege. Bisherige Konzepte verwenden vor allem trockene Pulver, wodurch die Fließfähigkeit eingeschränkt ist und die reproduzierbare Dosierung ohne Hilfsmittel signifikant erschwert wird [48]. Mit der verwendeten Suspension konnte eine reproduzierbare und präzise Applikation des Legierungselementes nachgewiesen werden, ohne Einschränkungen in der Qualität des üblichen Prozesses feststellen zu können. Die Auflösung des

bestehenden Düsenansatzes von Ott et. al [48] von 1,75 mm im Durchmesser und 0,1 mm in der Höhe konnten ebenfalls unterschritten werden. Hier ist zusätzlich darauf zu verweisen, dass sowohl die Art der dispersen Phase, als auch die Konzentration in der Suspension als Stellgröße verändert werden können, um bereits mit der beim verwendeten System minimalen Impulszeit von 0,52 ms signifikantere Veränderungen des Gefüges gewährleisten zu können. Mit einer Veränderung des Düsenansatzes könnte entsprechend eine weitere Reduzierung applizierbarer Dosiervolumen realisiert werden, in dem die Impulszeit weiter zu reduzieren wäre.

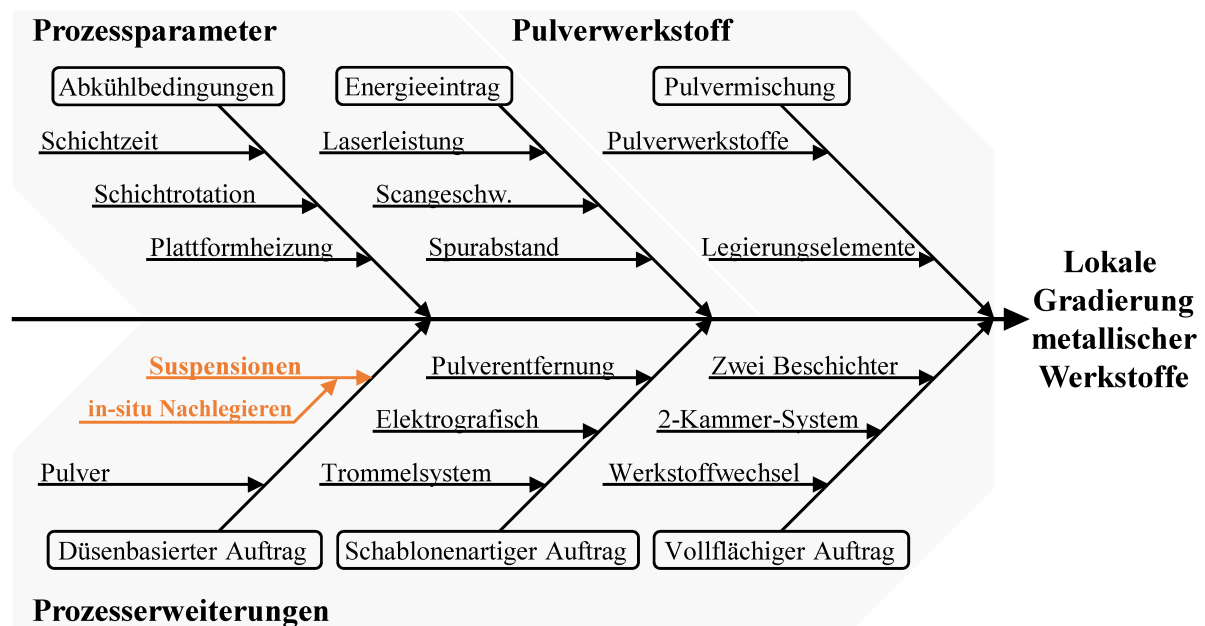


Abbildung 6.6: Übersicht der verschiedenen Ansätze zur lokalen Gradierung metallischer Werkstoffe im PBF-LB/M erweitert um den düsenbasierten Auftrag mittels Suspensionen und speziell dem entwickelten in-situ Nachlegieren

Gegenüber den bestehenden Konzepten im Bereich der Prozesserverweiterungen verbleibt die Verwendung von Suspensionen einzigartig. Ein großer Vorteil gegenüber den beschichtenden Ansätzen ist die ausbleibende Kontamination des verwendeten Grundwerkstoffs. Durch die feindosierte Applikation der Suspension wird der Kontakt zum Pulverwerkstoff vermieden, wodurch keine aufwendige Trennung der jeweiligen Werkstoffe notwendig wird. Dies konnte durch chemische Analysen des recycelten Pulverwerkstoffs, aus einem Prozess hoher Impulszeiten und damit viel eingebrachtem Kohlenstoff, bestätigt werden. Die Verwendung einzelner Legierungselemente stellt bisweilen einen weiteren Unterschied zum aktuellen Stand der Technik dar. Bestehende Konzepte beziehen sich vor allem auf die Verarbeitung von Hybrid- oder Multimaterialien. Diese umfassen entsprechend die Verwendung gänzlich unterschiedlicher Werkstoffe. Durch diese Verarbeitung können höhere Gradienten in den jeweiligen Eigenschaften erreicht werden, die allerdings ebenso oftmals durch die konträren thermophysikalischen

Eigenschaften zu Herausforderungen in der additiven Verarbeitbarkeit und Bauteilqualität führen. Im flüssigen in-situ Nachlegieren kann der Einfluss, der auf das Gefüge genommen werden soll, flexibel eingestellt werden. Über die zu gestaltenden Suspensionen kann ein beliebiges Legierungselement in unterschiedlich hohen Konzentrationen eingetragen werden. Mit der Art und Menge können von marginalen Veränderungen der Legierungszusammensetzung, über die Einbringungen nicht auflösender Dispersoide, bis hin zu vollständig neuen Werkstoffzusammensetzungen verschiedenste Effekte verfolgt werden. Dabei ist zu beachten, dass auch einzelne Legierungselemente ab einem spezifischen Elementgehalt die thermophysikalischen Eigenschaften des Werkstoffs verändern und neue Herausforderungen hinsichtlich der Bauteilqualität mit sich bringen können.

7 Zusammenfassung

Mit der Entwicklung des suspensionsbasierten in-situ Nachlegierens konnte der Fertigungszweig der additiven Fertigung erfolgreich um einen neuen Ansatz zur variablen Gradierung metallischer Bauteile erweitert werden. Am Beispiel des ferritischen Edelstahl 1.4003 ermöglichte die Integration eines Dosiersystems in eine PBF-LB/M Anlage sowohl die lokale, als auch die homogene Erhöhung des Kohlenstoffgehalts. Dazu wurde eine über einen Zeitraum von mindestens 24 Stunden stabile Suspension einer Kohlenstoffkonzentration von 2,5 Gew.-% formuliert. Unter Verwendung des kommerziellen Dosiersystems konnte das Fluid durch Ausbildung eines Dosierstrahls präzise und reproduzierbar in feinjustierbaren Volumina appliziert werden. Trotz einer über den Prozess ansteigenden Oberflächentemperatur der Probekörper war eine durchgängige Benetzung der Zielbereiche möglich. Damit konnte die erste Forschungshypothese, die die kontaktlose und präzise Positionierung des Legierungselements umfasst, bestätigt werden.

Ausgehend von dieser Grundlage erfolgte die Untersuchung des Einflusses des nanopartikulären Kohlenstoffs auf die Mikrostruktur des chromreichen Stahls. Es konnte festgestellt werden, dass bereits einzelne Umschmelzvorgänge ausreichen, um den zusätzlichen Kohlenstoff im Gefüge einzubinden. Die ferritische Mikrostruktur wurde im Zuge des erhöhten Gehalts des Legierungselements um austenitische respektive martensitische Bereiche erweitert. Zudem wurde der lokale Ausscheidungsdruck so stark erhöht, dass es trotz der hohen Abkühlgeschwindigkeiten zur Bildung chromreicher Karbide kam. Diese begünstigten die Bindung des eingetragenen Kohlenstoffs in den entsprechenden Nachlegierungszonen. Die lokal begrenzte Elementverteilung konnte auch durch die Verwendung eines unterschiedlichen Prozessparametersatzes nicht maßgeblich verändert werden. Nach dem initialen Umschmelzen bewirkte eine Sekundärbelichtung unterschiedlicher Laserleistungen hingegen vor allem die Erhöhung des Temperaturniveaus, wodurch dem Kohlenstoff mehr Zeit für eine homogenere Verteilung innerhalb des lokalen Bereichs gegeben wird. Dieser Einfluss konnte im Rahmen einer weiteren Erhöhung des Kohlenstoffgehalts genutzt werden, um die martensitische Umwandlung phasenweise zu unterdrücken und einen Anteil von bis zu 16 % Restaustenit zu erzeugen. Die zweite Forschungshypothese, die die Beeinflussung der Verteilung des applizierten Legierungselements durch die angewendeten Prozessparameter und die Anzahl der Belichtungsvorgänge umfasst, kann somit nur bedingt bestätigt werden. Mit den in dieser Arbeit veränderten Parametern des primären Umschmelzvorgangs konnte kein Einfluss auf die Verteilung des Kohlenstoffs über die nachlegierte Zone hinweg genommen werden. Der Einfluss der Sekundärbelichtungen auf das Temperaturniveau zeigen jedoch, dass die Homogenität der Kohlenstoffverteilung innerhalb der

nachlegierten Schichten beeinflussbar ist und somit auch über die Variation der Laserleistung oder der Scangeschwindigkeit weiter einstellbar wäre. Die Verteilung des Kohlenstoffs außerhalb des nachlegierten Bereichs war im spezifischen System aufgrund des hohen Chromgehalts und der damit einhergehenden Karbidbildung erschwert. Mit einer Veränderung der jeweiligen Komponenten des Grundwerkstoffs bzw. des Legierungselementes sollte diese These erneut untersucht werden.

Abschließend wird die dritte Forschungshypothese aufgegriffen. Diese beschreibt die Möglichkeit des flüssigen in-situ Nachlegierens sowohl lokal gradierte, als auch homogene Proben einer feinstufig eingestellten Legierungszusammensetzung ausgehend des gleichen Grundwerkstoffs zu erzeugen. Hier konnte nachgewiesen werden, dass über veränderte Schichtintervalle, in denen ein Kohlenstoffeintrag realisiert wurde, eine feinstufige Einstellung des Kohlenstoffgehalts der gesamten Probe möglich ist. Der Einfluss des zulegierten Elementes konnte dabei über die Veränderung bzw. Verschiebung werkstoffspezifischer Umwandlungsvorgänge bestätigt werden. Der in diesen Proben maximal erreichte Kohlenstoffgehalt von ca. 0,10 Gew.-% konnte nachfolgend auf die lokale Gradierung der Proben übertragen werden. Es zeigte sich, dass bereits vom nachlegierten Kohlenstoffgehalt einzelner Schichten auf die zu erreichende Gesamtkonzentration bei homogener Nachlegierung geschlossen werden kann. Die initiale Bildung der chromreichen Karbide bindet den lokalen Kohlenstoff entsprechend so stark, dass unabhängig von der Höhe des Eintrages der initial eingebrachte Elementgehalt erreicht werden kann. Einflussfaktoren für den zu erreichenden Kohlenstoffanteil sind hier vor allem die Konzentration der dispersen Phase in der Suspension und die Anzahl applizierter Dosiervorgänge. Der minimal beeinflussbare Bereich hängt von der zu erzielenden Ausprägung der Gradierung und dem verwendeten Legierungssystem bzw. Werkstoff ab. In diesem Fall war für eine signifikante Veränderung der Mikrostruktur ein Überschreiten der Kohlenstofflöslichkeit des Ferrits zu erreichen, womit eine Bildung von Karbiden und martensitischen Bereichen einherging. Mit dem systemtechnisch geringsten Dosiervolumen konnte eine minimale Breite von 0,6 mm über mehrere Schichten hinweg gradiert werden.

Abschließend ist zusammenzufassen, dass die entwickelte Methode zielgenau und minimaldosierte angewendet werden konnte. Sie ermöglichte die feinstufige Veränderung der Kornmorphologie und Phasenzusammensetzung, wodurch eine signifikant höhere Eindringhärte erreicht wurde. Die lokale Gradierung veranlasst abschließend die vollumfängliche Bestätigung der dritten Forschungshypothese, da sowohl homogen als auch feinstufig gradiert nachlegierte Proben hergestellt werden konnten.

8 Ausblick

Mit der erfolgreichen Entwicklung des suspensionsbasierten in-situ Nachlegierens lassen sich bereits neue Forschungsfelder für diese Technologie identifizieren. Es ist zuerst der Bereich der Suspensionen zu nennen. Neben dem wirksamen Legierungselement Kohlenstoff zeichnen sich zahlreiche weitere Elemente durch einen spezifischen Einfluss auf den Grundwerkstoff Stahl aus. Sowohl einzelne Elemente wie Mangan oder Nickel als auch Elementkombinationen aus Kohlenstoff und Karbidbildnern sind hierbei von großem Interesse. So können zusätzlich einzubringende Karbide potenziell den Formgedächtniseffekt in FeMn-Legierungen beeinflussen oder hochfeste Metallmatrixcomposite erzeugt werden.

Neben der dispersen Phase ist auch beim Lösungsmittel von weiterem Entwicklungspotential auszugehen. Bereits in den Untersuchungen im Rahmen dieser Arbeit wurde deutlich, dass die Oberflächentemperatur sich nahe der Leidenfrosttemperatur bewegt. Mit dem Einsatz von bspw. polymeren Fluiden könnte das mögliche Prozessfenster zu höheren Temperaturen verschoben werden. Zum einen können über ein verändertes Lösungsmittel oder Additive zusätzliche Elemente eingebracht werden, die möglicherweise im Gefüge genutzt werden könnten. Zum anderen eröffnet diese Gegebenheit eine größere Bandbreite zu verwendender Grundwerkstoffe. Zahlreiche Werkstoffe benötigen zur additiven Verarbeitung ein höheres Temperaturniveau, das über die Nutzung der Plattformheizung eingestellt wird. Bislang wären für die bestehende Zusammensetzung aus Suspension und Prozessoberfläche maximale Temperaturen von ca. 200 °C möglich. Um dieses Prozessfenster zu erweitern wäre also die Entwicklung bzw. Erprobung weiterer Fluide notwendig.

Weiteres Entwicklungspotential bietet der Grundwerkstoff. Im Rahmen dieser Arbeit konnten bereits signifikante Veränderungen in der Phasenzusammensetzung erreicht werden, die nachfolgend auch auf weitere Stahlsorten übertragen werden könnten. Doch auch eine Übertragung auf andere Werkstoffgruppen kann vielfältige Anwendungsmöglichkeiten erschließen. Vor allem Aluminiumlegierungen sind hier zu nennen. Mit einer speziell durch intermetallische Phasen einzustellenden Festigkeit bietet diese Werkstoffgruppe spannende Grundlagen für das lokale Nachlegieren verschiedenster Elemente. Die hohe Wärmeleitfähigkeit des Basiselements würde auch prozesstechnisch vermutlich neue Herausforderungen mit sich bringen, da zum Beispiel eine deutlich niedrigere Oberflächentemperatur oder auch eine stärkere Festphasendiffusion der eingetragenen Elemente erwartet werden kann.

Als ein letzter Punkt ist die Untersuchung der Übertragbarkeit des suspensionsbasierten in-situ Nachlegierens auf weitere Prozesse der additiven Fertigung metallischer Werkstoffe zu benennen. Die Integration eines Druckkopfes, wie in dieser Arbeit verwendet, kann komplementär zu den bestehenden Komponenten einer additiven Fertigungsanlage geschehen und lässt sich mit einem zusätzlichen Prozessschritt in die Koordination des Hauptprozesses eingliedern. Es konnte gezeigt werden, dass der entwickelte Applikationsvorgang nahezu unabhängig vom nachfolgenden Prozessschritt durchzuführen ist. Die allgemeine Anwendbarkeit und Übertragbarkeit machen das generelle Verfahrensprinzip interessant für weitere Technologien wie dem PBF-EB/M, dem Binder Jetting oder auch dem Laserauftragsschmelzen (LMD).

Durch diese hohe Flexibilität in Bezug auf das verwendete Legierungselement, den verwendeten Grundwerkstoff oder auch die verwendete additive Fertigungstechnologie, eröffnen sich zahlreiche Anwendungsgebiete, in denen diese Technologie die Effizienz und Funktionalität der Produkte zu steigern vermag. So umfassen mögliche Anwendungsfälle die dreidimensionale funktionale Gradierung der mechanischen Eigenschaften, wie z.B. für stoßabsorbierende Strukturen oder verschleißfeste Geometrien. Des Weiteren sind aber auch graduelle Veränderung anderer physikalische Eigenschaften wie der Wärmeleitfähigkeit und der Korrosionsbeständigkeit grundsätzlich möglich. Das Verfahren bietet die Möglichkeit diese Eigenschaften sowohl innenliegend im Bauteil (verstärkte oder reduzierte Wärmeleitfähigkeit) als auch flexibel in unterschiedlichen Schichtstärken des Randbereiches (Verschleißschutz) auszulegen. Wie bereits präsentiert, können auch Signaturen durch strukturelle Veränderungen eingebracht werden, die vor allem im Sicherheitsbereich oder der Informationsübertragung von Relevanz wären. Neben den anwendungsbezogenen Beispielen kann die Technologie zusätzlich eine ökonomische und ökologische Möglichkeit einer Hochdurchsatzlegierungsentwicklung darstellen. Aus dem Nachlegieren kleinster Volumenbereiche können bereits Einflüsse der spezifischen Legierungselemente auf den Grundwerkstoff dargestellt werden. So wäre es möglich verschiedenste Konzentrationen eines Legierungselementes oder durch eine Systemerweiterung verschiedene Legierungselemente innerhalb eines einzigen Prozessablaufs zu untersuchen. Diese Erkenntnisse auf der Mikroebene können auf vollvolumetrische Probekörper hochskaliert werden, wodurch bereits frühzeitig Aussagen über Einflüsse von Legierungselementen oder über die Verarbeitbarkeit verschiedener Zusammensetzung bzw. Grundwerkstoffe erlangt werden können. Dies könnte zu einem gewissen Maße die hochenergieintensive Pulverherstellung und Charakterisierung auf die Erzeugung einiger weniger Grundlegierungen beschränken, die sukzessive untersucht werden und erst nach Bestätigung der Eignung bzw. der genauen Legierungszusammensetzung in größeren Mengen erzeugt werden.

Literaturverzeichnis

- [1] N. T. Aboulkhair, M. Simonelli, L. Parry, I. Ashcroft, C. Tuck, R. Hague: 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting, *Progress in Materials Science* **2019**, *106*, 100578 <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578>.
- [2] T. Niendorf, S. Leuders, A. Riemer, F. Brenne, T. Tröster, H. A. Richard, D. Schwarze: Functionally Graded Alloys Obtained by Additive Manufacturing, *Advanced Engineering Materials* **2014**, *16*, 857–861 <https://doi.org/10.1002/adem.201300579>.
- [3] O. M. Al-Jamal, S. Hinduja, L. Li: Characteristics of the bond in Cu–H13 tool steel parts fabricated using SLM, *CIRP Annals* **2008**, *57*, 239–242 <https://doi.org/10.1016/j.Cirp.2008.03.010>.
- [4] A. G. Demir, B. Previtali: Multi-material selective laser melting of Fe/Al-12Si components, *Manufacturing Letters* **2017**, *11*, 8–11 <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2017.01.002>.
- [5] C. Anstaett, C. Seidel: Multi-Material Processing, *Laser Technik Journal* **2016**, *13*, 28–31 <https://doi.org/10.1002/latj.201600027>.
- [6] M. F. Z. M. Ott, *Multi-material processing in additive manufacturing*. **2010**.
- [7] A. Mussatto: Research progress in multi-material laser-powder bed fusion additive manufacturing: A review of the state-of-the-art techniques for depositing multiple powders with spatial selectivity in a single layer, *Results in Engineering* **2022**, *16*, 100769 <https://doi.org/10.1016/j.rineng.2022.100769>.
- [8] Y. Bai, J. Zhang, C. Zhao, C. Li, H. Wang: Dual interfacial characterization and property in multi-material selective laser melting of 316L stainless steel and C52400 copper alloy, *Materials Characterization* **2020**, *167*, 110489 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2020.110489>.
- [9] T. A. Rodrigues, N. Bairrão, F. W. C. Farias, A. Shamsolhodaie, J. Shen, N. Zhou, E. Maawad, N. Schell, T. G. Santos, J. P. Oliveira: Steel-copper functionally graded material produced by twin-wire and arc additive manufacturing (T-WAAM), *Materials & Design* **2022**, *213*, 110270 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110270>.
- [10] A. Gebhardt, w. Hötter, M. Fateri, *Generative Fertigungsverfahren, Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. **2013**.
- [11] D. Herzog, V. Seyda, E. Wycisk, C. Emmelmann: Additive manufacturing of metals, *Acta Materialia* **2016**, *117*, 371–392 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.07.019>.
- [12] J. P. Kruth, P. Mercelis, J. Van Vaerenbergh, L. Froyen, M. Rombouts: Binding mechanisms in selective laser sintering and selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal* **2005**, *11*, 26–36 <https://doi.org/10.1108/13552540510573365>.
- [13] M. Ziaee, N. B. Crane: Binder jetting: A review of process, materials, and methods, *Additive Manufacturing* **2019**, *28*, 781–801 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.031>.
- [14] Y. Zhai, D. A. Lados, J. L. LaGoy: Additive Manufacturing: Making Imagination the Major Limitation, *JOM* **2014**, *66*, 808–816 <https://doi.org/10.1007/s11837-014-0886-2>.
- [15] T. DebRoy, H. L. Wei, J. S. Zuback, T. Mukherjee, J. W. Elmer, J. O. Milewski, A. M. Beese, A. Wilson-Heid, A. De, W. Zhang: Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties, *Progress in Materials Science* **2018**, *92*, 112–224 <https://doi.org/10.1016/j.Pmatsci.2017.10.001>.
- [16] D. D. Gu, W. Meiners, K. Wissenbach, R. Poprawe: Laser additive manufacturing of metallic components: materials, processes and mechanisms, *International Materials Reviews* **2012**, *57*, 133–164 <https://doi.org/10.1179/1743280411y.0000000014>.
- [17] P. K. Gokuldoss, S. Kolla, J. Eckert: Additive Manufacturing Processes: Selective Laser Melting, Electron Beam Melting and Binder Jetting-Selection Guidelines, *Materials (Basel)* **2017**, *10*, <https://doi.org/10.3390/ma10060672>.

- [18] J. Kranz, Dissertation, **2017**.
- [19] C. Over, *Generative Fertigung von Bauteilen aus Werkzeugstahl X38CrMoV5-1 und Titan TiAl6V4 mit "Selective Laser Melting"*. Shaker, Aachen, **2003**, pp. 141.
- [20] D. Buchbinder, W. Meiners, *Generative Fertigung von Aluminiumbauteilen für die Serienproduktion: AluGenerativ, Fkz.: 01RIO639A-D*. **2010**.
- [21] M. Munsch, *Reduzierung von Eigenspannungen und Verzug in der laseradditiven Fertigung*. 1. Aufl. ed., Cuvillier, Göttingen, **2013**, pp. VI, 133 Seiten.
- [22] W. Meiners, Dissertation, **1999**.
- [23] A. Leicht, M. Rashidi, U. Klement, E. Hryha: Effect of process parameters on the microstructure, tensile strength and productivity of 316L parts produced by laser powder bed fusion, *Materials Characterization* **2020**, *159*, 110016 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2019.110016>.
- [24] ISO/ASTM, in *Book ISO/ASTM TR 52912:2020*, 1 ed., ed. by Editor, ISO/ASTM, City, **2020**, Chap. Chapter, pp. 27.
- [25] P. Muller, P. Mognol, J.-Y. Hascoet: Functionally Graded Material (FGM) Parts: From Design to the Manufacturing Simulation, **2012**.
- [26] J. P. Oliveira, A. D. Lalonde, J. Ma: Processing parameters in laser powder bed fusion metal additive manufacturing, *Materials & Design* **2020**, *193*, 108762 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108762>.
- [27] S. R. Narasimharaju, W. Zeng, T. L. See, Z. Zhu, P. Scott, X. Jiang, S. Lou: A comprehensive review on laser powder bed fusion of steels: Processing, microstructure, defects and control methods, mechanical properties, current challenges and future trends, *Journal of Manufacturing Processes* **2022**, *75*, 375-414 <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.12.033>.
- [28] P. Köhnen, M. Létang, M. Voshage, J. H. Schleifenbaum, C. Haase: Understanding the process-microstructure correlations for tailoring the mechanical properties of L-PBF produced austenitic advanced high strength steel, *Additive Manufacturing* **2019**, *30*, 100914 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100914>.
- [29] L. Thijs, K. Kempen, J.-P. Kruth, J. van Humbeeck: Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder, *Acta materialia* **2013**, *61*, 1809–1819 [10.1016/j.actamat.2012.11.052](https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.052).
- [30] A. Keshavarzkermani, E. Marzbanrad, R. Esmaeilzadeh, Y. Mahmoodkhani, U. Ali, P. D. Enrique, N. Y. Zhou, A. Bonakdar, E. Toyserkani: An investigation into the effect of process parameters on melt pool geometry, cell spacing, and grain refinement during laser powder bed fusion, *Optics & Laser Technology* **2019**, *116*, 83-91 <https://doi.org/10.1016/j.optlastec.2019.03.012>.
- [31] T. Niendorf, S. Leuders, A. Riemer, H. A. Richard, T. Tröster, D. Schwarze: Highly Anisotropic Steel Processed by Selective Laser Melting, *Metallurgical and Materials Transactions B* **2013**, *44*, 794-796 <https://doi.org/10.1007/s11663-013-9875-z>.
- [32] K. A. Sofinowski, S. Raman, X. Wang, B. Gaskey, M. Seita: Layer-wise engineering of grain orientation (LEGO) in laser powder bed fusion of stainless steel 316L, *Additive Manufacturing* **2021**, *38*, 101809 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101809>.
- [33] P. Wang, L. Deng, K. G. Prashanth, S. Pauly, J. Eckert, S. Scudino: Microstructure and mechanical properties of Al-Cu alloys fabricated by selective laser melting of powder mixtures, *Journal of Alloys and Compounds* **2018**, *735*, 2263–2266 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2017.10.168>.
- [34] N. Kang, P. Coddet, C. Chen, Y. Wang, H. Liao, C. Coddet: Microstructure and wear behavior of in-situ hypereutectic Al–high Si alloys produced by selective laser melting, *Materials & Design* **2016**, *99*, 120-126 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.03.053>.
- [35] L. Xi, P. Wang, K. G. Prashanth, H. Li, H. V. Prykhodko, S. Scudino, I. Kaban: Effect of TiB₂ particles on microstructure and crystallographic texture of Al-12Si fabricated

- by selective laser melting, *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, 786, 551-556 <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.327>.
- [36] R. Bidulsky, F. S. Gobber, J. Bidulska, M. Ceroni, T. Kvackaj, M. A. Grande: Coated Metal Powders for Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) Processing: A Review, *Metals* **2021**, 11, 1831 <https://doi.org/10.3390/met11111831>.
- [37] K. A. Mumtaz, N. Hopkinson: Laser melting functionally graded composition of Waspaloy® and Zirconia powders, *Journal of Materials Science* **2007**, 42, 7647-7656 <https://doi.org/10.1007/s10853-007-1661-3>.
- [38] S. Girnth, J. Koopmann, G. Klawitter, N. Walddt, T. Niendorf: 3D hybrid-material processing in selective laser melting: implementation of a selective coating system, *Progress in Additive Manufacturing* **2019**, 4, 399-409 <https://doi.org/10.1007/s40964-019-00082-w>.
- [39] M. Schneck, M. Horn, M. Schmitt, C. Seidel, G. Schlick, G. Reinhart: Review on additive hybrid- and multi-material-manufacturing of metals by powder bed fusion: state of technology and development potential, *Progress in Additive Manufacturing* **2021**, <https://doi.org/10.1007/s40964-021-00205-2>.
- [40] Z. H. Liu, D. Q. Zhang, S. L. Sing, C. K. Chua, L. E. Loh: Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Metallurgical diffusion between 316L stainless steel and C18400 copper alloy, *Materials Characterization* **2014**, 94, 116-125 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2014.05.001>.
- [41] S. L. Sing, L. P. Lam, D. Q. Zhang, Z. H. Liu, C. K. Chua: Interfacial characterization of SLM parts in multi-material processing: Intermetallic phase formation between AlSi10Mg and C18400 copper alloy, *Materials characterization* **2015**, 107, 220–227 <https://doi.org/10.1016/j.matchar.2015.07.007>.
- [42] W. W. Wits, E. Amsterdam: Graded structures by multi-material mixing in laser powder bed fusion, *CIRP Annals* **2021**, 70, 159-162 <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2021.03.005>.
- [43] F. Hengsbach, P. Koppa, M. J. Holzweissig, M. E. Aydinöz, A. Taube, K.-P. Hoyer, O. Starykov, B. Tonn, T. Niendorf, T. Tröster, M. Schaper: Inline additively manufactured functionally graded multi-materials: microstructural and mechanical characterization of 316L parts with H13 layers, *Progress in Additive Manufacturing* **2018**, 3, 221-231 <https://doi.org/10.1007/s40964-018-0044-4>.
- [44] D. Goll, D. Schuller, G. Martinek, T. Kunert, J. Schurr, C. Sinz, T. Schubert, T. Bernthaler, H. Riegel, G. Schneider: Additive manufacturing of soft magnetic materials and components, *Additive Manufacturing* **2019**, 27, 428-439 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.02.021>.
- [45] K. Wei, X. Zeng, F. Li, M. Liu, J. Deng: Microstructure and Mechanical Property of Ti-5Al-2.5Sn/Ti-6Al-4V Dissimilar Titanium Alloys Integrally Fabricated by Selective Laser Melting, *JOM* **2020**, 72, 1031-1038 <https://doi.org/10.1007/s11837-019-03988-6>.
- [46] V. K. Nadimpalli, O. V. Mishin, M. Lin, T. L. Christiansen, D. B. Pedersen, Y. Zhang: Interface engineering of functionally graded steel-steel composites by laser powder bed fusion, *Manufacturing Letters* **2021**, 28, 46-49 <https://doi.org/10.1016/j.mfglet.2021.03.003>.
- [47] V. K. Nadimpalli, T. Dahmen, E. H. Valente, S. Mohanty, D. B. Pedersen, in *Book Multi-material additive manufacturing of steels using laser powder bed fusion*, ed., ed. by Editor, The European Society for Precision Engineering and Nanotechnology, City, **2019**, Chap. Chapter, pp. 240-243.
- [48] M. Ott, Dissertation, Technische Universität München, **2012**.
- [49] C. Wei, Z. Sun, Q. Chen, Z. Liu, L. Li: Additive Manufacturing of Horizontal and 3D Functionally Graded 316L/Cu10Sn Components via Multiple Material Selective Laser

- Melting, *Journal of Manufacturing Science and Engineering* **2019**, *141*, <https://doi.org/10.1115/1.4043983>.
- [50] C. Wei, L. Li, X. Zhang, Y.-H. Chueh: 3D printing of multiple metallic materials via modified selective laser melting, *CIRP Annals* **2018**, *67*, 245-248 <https://doi.org/10.1016/j.cirp.2018.04.096>.
- [51] Y. Chivel: New Approach to Multi-material Processing in Selective Laser Melting, *Physics Procedia* **2016**, *83*, 891-898 <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2016.08.093>.
- [52] C. Anstaett, C. Seidel, G. Reinhart: Fabrication of 3D multi-material parts using laser-based powder bed fusion, *Solid Freeform Fabrication 2017: Proceedings of the 28th Annual International Solid Freeform Frabrication Symposium* **2017**.
- [53] C. van der Eijk, O. Asebo, T. Mugaas, R. Karlsen, R. Skjevdal, K. Boivie: Metal printing process: a rapid manufacturing process based on xerography using metal powders, *MATERIALS SCIENCE AND TECHNOLOGY-ASSOCIATION FOR IRON AND STEEL TECHNOLOGY-* **2005**, *3*, 8.
- [54] J. Förster, M. Binder, G. Schlick, C. Seidel, J. Schilp, in *Book Robot-guided Electrophotographic Powder Application System for Powder Bed Fusion of Metals by means of Laser Beam*, ed., ed. by Editor, City, **2022**, Chap. Chapter.
- [55] E. Hornbogen, G. Eggeler, E. Werner, *Werkstoffe*. **2017**.
- [56] H. Czichos, B. Skrotzki, F.-G. Simon, *Das Ingenieurwissen: Werkstoffe*. **2014**.
- [57] E. Macherauch, H.-W. Zoch, *Praktikum in Werkstoffkunde: 95 ausführliche Versuche aus wichtigen Gebieten der Werkstofftechnik*. 12., überarb. und erw. Aufl. ed., Springer Vieweg, Wiesbaden, **2014**, pp. 766.
- [58] E. W. Houdremont, H.-J., *Handbuch der Sonderstahlkunde*. Dritte verbesserte Auflage ed., Verlag Stahleisen m. b. H., Düsseldorf, **1956**, Vol. Erster Band.
- [59] L. F. Alvarez, C. Garcia, V. Lopez: Continuous Cooling Transformations in Martensitic Stainless Steels, *ISIJ International* **1994**, *34*, 516-521 <https://doi.org/10.2355/isijinternational.34.516>.
- [60] L. D. Barlow, M. Du Toit: Effect of Austenitizing Heat Treatment on the Microstructure and Hardness of Martensitic Stainless Steel AISI 420, *Journal of Materials Engineering and Performance* **2012**, *21*, 1327-1336 <https://doi.org/10.1007/s11665-011-0043-9>.
- [61] C. García De Andrés, L. F. Álvarez, V. López, J. A. Jiménez: Effects of carbide-forming elements on the response to thermal treatment of the X45Cr13 martensitic stainless steel, *Journal of Materials Science* **1998**, *33*, 4095-4100 <https://doi.org/10.1023/A:1004424329556>.
- [62] H. Berns, *Stahlkunde für Ingenieure*. **1991**.
- [63] P. Guiraldenq, O. H. Duparc: The genesis of the Schaeffler diagram in the history of stainless steel, *Metallurgical Research & Technology* **2017**, *114*, 613.
- [64] M. A. Khattak, S. Zaman, M. N. Tamin, S. Badshah, S. Mushtaq, A. A. B. Omran: Effect of welding phenomenon on the microstructure and mechanical properties of ferritic stainless steel-A review, *Journal of Advanced Research in Materials Science* **2017**, *32*, 13-31.
- [65] N. Haghdadi, M. Laleh, M. Moyle, S. Primig: Additive manufacturing of steels: a review of achievements and challenges, *Journal of Materials Science* **2021**, *56*, 64-107 <https://doi.org/10.1007/s10853-020-05109-0>.
- [66] Y. Yin, Q. Tan, M. Bermingham, N. Mo, J. Zhang, M.-X. Zhang: Laser additive manufacturing of steels, *International Materials Reviews* **2021**, 1-87.
- [67] P. Bajaj, A. Hariharan, A. Kini, P. Kürnsteiner, D. Raabe, E. A. Jägle: Steels in additive manufacturing: A review of their microstructure and properties, *Materials Science and Engineering: A* **2020**, *772*, 138633 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.138633>.
- [68] Zitelli, Folgarait, S. Di: Laser Powder Bed Fusion of Stainless Steel Grades: A Review, *Metals* **2019**, *9*, 731 <https://doi.org/10.3390/met9070731>.

- [69] T. Ronneberg, C. M. Davies, P. A. Hooper: Revealing relationships between porosity, microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion 316L stainless steel through heat treatment, *Materials & Design* **2020**, *189*, 108481 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.108481>.
- [70] D. Riabov, A. Leicht, J. Ahlström, E. Hryha: Investigation of the strengthening mechanism in 316L stainless steel produced with laser powder bed fusion, *Materials Science and Engineering: A* **2021**, *822*, 141699 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141699>.
- [71] K. Saeidi, X. Gao, Y. Zhong, Z. J. Shen: Hardened austenite steel with columnar sub-grain structure formed by laser melting, *Materials Science and Engineering: A* **2015**, *625*, 221-229 <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.12.018>.
- [72] S. Sabooni, A. Chabok, S. C. Feng, H. Blaauw, T. C. Pijper, H. J. Yang, Y. T. Pei: Laser powder bed fusion of 17-4 PH stainless steel: A comparative study on the effect of heat treatment on the microstructure evolution and mechanical properties, *Additive Manufacturing* **2021**, *46*, 102176 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102176>.
- [73] N. Ahmed, I. Barsoum, G. Haidemenopoulos, R. K. A. Al-Rub: Process parameter selection and optimization of laser powder bed fusion for 316L stainless steel: A review, *Journal of Manufacturing Processes* **2022**, *75*, 415-434 <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.12.064>.
- [74] M. J. Holzweissig, A. Taube, F. Brenne, M. Schaper, T. Niendorf: Microstructural Characterization and Mechanical Performance of Hot Work Tool Steel Processed by Selective Laser Melting, *Metallurgical and Materials Transactions B* **2015**, *46*, 545-549 <https://doi.org/10.1007/s11663-014-0267-9>.
- [75] M. Narvan, K. S. Al-Rubaie, M. Elbestawi: Process-Structure-Property Relationships of AISI H13 Tool Steel Processed with Selective Laser Melting, *Materials* **2019**, *12*, 2284 <https://doi.org/10.3390/ma12142284>.
- [76] M. Stieß, *Mechanische Verfahrenstechnik - Partikeltechnologie I*. **2009**.
- [77] J. H. Clint, *Surfactant Aggregation*. Blackie & Son Ltd, **1992**.
- [78] Y. Guo, H. S. Patanwala, B. Bognet, A. W. K. Ma: Inkjet and inkjet-based 3D printing: connecting fluid properties and printing performance, *Rapid Prototyping Journal* **2017**, *23*, 562-576 <https://doi.org/10.1108/RPJ-05-2016-0076>.
- [79] W. Yu, H. Xie: A Review on Nanofluids: Preparation, Stability Mechanisms, and Applications, *Journal of Nanomaterials* **2012**, *2012*, 1-17 <https://doi.org/10.1155/2012/435873>.
- [80] M. J. Rosen, *Surfactants and interfacial phenomena*. John Wiley & Sons, Inc., United States of America, **1989**.
- [81] F. Yu, Y. Chen, X. Liang, J. Xu, C. Lee, Q. Liang, P. Tao, T. Deng: Dispersion stability of thermal nanofluids, *Progress in Natural Science: Materials International* **2017**, *27*, 531-542 <https://doi.org/10.1016/j.pnsc.2017.08.010>.
- [82] H.-D. Dörfler, *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, **1994**.
- [83] V. Sharma, K. Park, M. Srinivasarao: Colloidal dispersion of gold nanorods: Historical background, optical properties, seed-mediated synthesis, shape separation and self-assembly, *Materials Science and Engineering: R: Reports* **2009**, *65*, 1-38 <https://doi.org/10.1016/j.mser.2009.02.002>.
- [84] E. B. Haghighi, N. Nikkam, M. Saleemi, M. Behi, S. A. Mirmohammadi, H. Poth, R. Khodabandeh, M. S. Toprak, M. Muhammed, B. Palm: Shelf stability of nanofluids and its effect on thermal conductivity and viscosity, *Measurement Science and Technology* **2013**, *24*, 105301 <https://doi.org/10.1088/0957-0233/24/10/105301>.

- [85] S. S V, H. Kim, J. Lee: A Review on Thermophysical Property Assessment of Metal Oxide-Based Nanofluids: Industrial Perspectives, *Metals* **2022**, *12*, 165 <https://doi.org/10.3390/met12010165>.
- [86] H. Schubert, *Handbuch der Mechanischen Verfahrenstechnik*. John Wiley & Sons, Incorporated, Weinheim, GERMANY, **2003**.
- [87] S. Bhattacharjee: DLS and zeta potential – What they are and what they are not?, *Journal of Controlled Release* **2016**, *235*, 337-351 <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2016.06.017>.
- [88] D. Myers, *Surfactant science and technology*. VCH Publishers, Inc. , Cordoba, Argentinien, **1992**.
- [89] J. Labille, J. Brant: Stability of nanoparticles in water, *Nanomedicine* **2010**, *5*, 985-998.
- [90] A. O. Borode, N. A. Ahmed, P. A. Olubambi: Surfactant-aided dispersion of carbon nanomaterials in aqueous solution, *Physics of Fluids* **2019**, *31*, 071301 <https://doi.org/10.1063/1.5105380>.
- [91] B. Derby: Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution, *Annual Review of Materials Research* **2010**, *40*, 395-414 <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104502>.
- [92] B. Derby, N. Reis: Inkjet Printing of Highly Loaded Particulate Suspensions, *MRS Bulletin* **2003**, *28*, 815-818 <https://doi.org/10.1557/mrs2003.230>.
- [93] F. Liravi, E. Toyserkani: A hybrid additive manufacturing method for the fabrication of silicone bio-structures: 3D printing optimization and surface characterization, *Materials & Design* **2018**, *138*, 46-61 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.10.051>.
- [94] S.-H. Kang, S. Kim, J. W. Lim, D. K. Sohn, H. S. Ko: Study on fall velocity of continuously ejected micro inkjet droplet, *Journal of Mechanical Science and Technology* **2020**, *34*, 3311-3315 <https://doi.org/10.1007/s12206-020-0723-1>.
- [95] Y. Liu, B. Derby: Experimental study of the parameters for stable drop-on-demand inkjet performance, *Physics of Fluids* **2019**, *31*, 032004 <https://doi.org/10.1063/1.5085868>.
- [96] C. Clasen, P. M. Phillips, L. Palangetic, Vermant, Jan: Dispensing of rheologically complex fluids: The map of misery, *AIChE Journal* **2012**, *58*, 3242-3255 <https://doi.org/10.1002/aic.13704>.
- [97] M. S. Salehi, M. T. Esfidani, H. Afshin, B. Firoozabadi: Experimental investigation and comparison of Newtonian and non-Newtonian shear-thinning drop formation, *Experimental Thermal and Fluid Science* **2018**, *94*, 148-158 <https://doi.org/10.1016/j.expthermflusci.2018.02.006>.
- [98] D. Xu, V. Sanchez-Romaguera, S. Barbosa, W. Travis, J. De Wit, P. Swan, S. G. Yeates: Inkjet printing of polymer solutions and the role of chain entanglement, *Journal of Materials Chemistry* **2007**, *17*, 4902 <https://doi.org/10.1039/b710879f>.
- [99] R. Rioboo, M. Marengo, C. Tropea: Time evolution of liquid drop impact onto solid, dry surfaces, *Experiments in fluids* **2002**, *33*, 112-124.
- [100] A. Capasso, A. E. Del Rio Castillo, H. Sun, A. Ansaldo, V. Pellegrini, F. Bonaccorso: Ink-jet printing of graphene for flexible electronics: An environmentally-friendly approach, *Solid State Communications* **2015**, *224*, 53-63 <https://doi.org/10.1016/j.ssc.2015.08.011>.
- [101] A. Kamyshny, S. Magdassi, in *Inkjet-Based Micromanufacturing*, **2012**, pp. 173-189.
- [102] S. D. Gupta, S. S. Bhagwat: Adsorption of Surfactants on Carbon Black-Water Interface, *Journal of Dispersion Science and Technology* **2005**, *26*, 111-120 <https://doi.org/10.1081/dis-200042721>.
- [103] Y. Zhao, P. Lu, C. Li, X. Fan, Q. Wen, Q. Zhan, X. Shu, T. Xu, G. Zeng: Adsorption mechanism of sodium dodecyl benzene sulfonate on carbon blacks by adsorption

- isotherm and zeta potential determinations, *Environmental Technology* **2013**, *34*, 201-207 <https://doi.org/10.1080/09593330.2012.689366>.
- [104] S. Yasin, Doctor of Philosophy. Imperial College London, **2011**.
- [105] S. K. Hait, P. R. Majhi, A. Blume, S. P. Moulik: A Critical Assessment of Micellization of Sodium Dodecyl Benzene Sulfonate (SDBS) and Its Interaction with Poly(vinyl pyrrolidone) and Hydrophobically Modified Polymers, JR 400 and LM 200, *The Journal of Physical Chemistry B* **2003**, *107*, 3650-3658 <https://doi.org/10.1021/jp027379r>.
- [106] I. Kowalska: Separation of Anionic Surfactants in a Sequential Ultrafiltration – Ion Exchange Purification System, *Polish Journal of Environmental Studies* **2012**, *21*, 677-684.
- [107] S. P. Moulik, M. E. Haque, P. K. Jana, A. R. Das: Micellar Properties of Cationic Surfactants in Pure and Mixed States, *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, *100*, 701-708 <https://doi.org/10.1021/jp9506494>.
- [108] Y. Hwang, J.-K. Lee, J.-K. Lee, Y.-M. Jeong, S.-i. Cheong, Y.-C. Ahn, S. H. Kim: Production and dispersion stability of nanoparticles in nanofluids, *Powder Technology* **2008**, *186*, 145-153 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2007.11.020>.
- [109] M. Sharif Sh, F. Golestani Fard, E. Khatibi, H. Sarpoolaky: Dispersion and stability of carbon black nanoparticles, studied by ultraviolet–visible spectroscopy, *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers* **2009**, *40*, 524-527 <https://doi.org/10.1016/j.jtice.2009.03.006>.
- [110] C. L. Barrie, P. C. Griffiths, R. J. Abbott, I. Grillo, E. Kudryashov, C. Smyth: Rheology of aqueous carbon black dispersions, *Journal of Colloid and Interface Science* **2004**, *272*, 210-217 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2003.12.004>.
- [111] N. Willenbacher, K. Georgieva: Rheology of disperse systems, *Product design and engineering: Formulation of gels and pastes* **2013**, 7-49.
- [112] X. Ni, Z. Li, Y. Wang: Adsorption Characteristics of Anionic Surfactant Sodium Dodecylbenzene Sulfonate on the Surface of Montmorillonite Minerals, *Frontiers in Chemistry* **2018**, *6*, <https://doi.org/10.3389/fchem.2018.00390>.
- [113] T. Arndt, in, Springer Berlin Heidelberg, **2019**, pp. 2421-2421.
- [114] E. Asmus: Kolorimetrie, Photometrie und Spektrometrie, von G. Kortüm. Band II der Reihe: Anleitungen für die Chemische Laboratoriumspraxis, herausgeg. von H. Mayer-Kaup. Springer-Verlag, Berlin-Göttingen-Heidelberg 1962. 4. Neubearb. und erw. Aufl., VIII, 464 S, *Angewandte Chemie* **1964**, *76*, 112-112 <https://doi.org/10.1002/ange.19640760226>.
- [115] M. I. Ltd., *Zetasizer Nano User Manual*. **2013**.
- [116] P. Von Böckh, C. Saumweber, *Fluidmechanik*. Springer, **2001**.
- [117] H. Sigloch, *Technische Fluidmechanik*. **2017**.
- [118] D. Bonn, J. Eggers, J. Indekeu, J. Meunier, E. Rolley: Wetting and spreading, *Reviews of Modern Physics* **2009**, *81*, 739-805 <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.81.739>.
- [119] P. G. de Gennes: Wetting: statics and dynamics, *Reviews of Modern Physics* **1985**, *57*, 827-863 <https://doi.org/10.1103/RevModPhys.57.827>.
- [120] C. O' Mahony, E. U. Haq, C. Silien, S. A. M. Tofail: Rheological Issues in Carbon-Based Inks for Additive Manufacturing, *Micromachines* **2019**, *10*, 99.
- [121] O. Mengual, G. Meunier, I. Cayré, K. Puech, P. Snabre: TURBISCAN MA 2000: multiple light scattering measurement for concentrated emulsion and suspension instability analysis, *Talanta* **1999**, *50*, 445-456 [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(99\)00129-0](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(99)00129-0).
- [122] Z. Q. Liu, X. Yang, Q. Zhang: TURBISCAN: History, Development, Application to Colloids and Dispersions, *Advanced Materials Research* **2014**, *936*, 1592-1596 <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/AMR.936.1592>.

- [123] K. Wetzig, in *Analytiker-Taschenbuch*, ed. by H. Günzler, A. M. Bahadir, K. Danzer, W. Engewald, W. Fresenius, R. Galensa, W. Huber, M. Linscheid, G. Schwedt, G. Tölg, R. Borsdorf, I. Lüderwald, H. Wissler, Springer Berlin Heidelberg, Berlin, Heidelberg, **2000**, pp. 65-115.
- [124] R. J. Young, M. V. Moore, in *Introduction to Focused Ion Beams: Instrumentation, Theory, Techniques and Practice*, ed. by L. A. Giannuzzi, F. A. Stevie, Springer US, Boston, MA, **2005**, pp. 247-268.
- [125] Q. Wan, R. C. Masters, D. Lidzey, K. J. Abrams, M. Dapor, R. A. Plenderleith, S. Rimmer, F. Claeysens, C. Rodenburg: Angle selective backscattered electron contrast in the low-voltage scanning electron microscope: Simulation and experiment for polymers, *Ultramicroscopy* **2016**, *171*, 126-138 <https://doi.org/10.1016/j.ultramic.2016.09.006>.
- [126] I. Müllerová, I. Konvalina: Acquisition of the angular distribution of backscattered electrons at low energies, *Materials transactions* **2007**, *48*, 940-943.
- [127] V. D. Eisenhüttenleute: SEP 1681: Richtlinien für Vorbereitung, *Durchführung und Auswertung dilatometrischer Umwandlungsuntersuchungen an Eisenlegierungen, Stahleisen* **1998**.
- [128] S. H. Saheb, V. K. Durgam, A. Chandrashekhar, in *Book A review on metal powders in additive manufacturing*, 1 ed., ed. by Editor, AIP Publishing, City, **2020**, Vol. 2281, Chap. Chapter.
- [129] J. Dawes, R. Bowerman, R. Trepleton: Introduction to the Additive Manufacturing Powder Metallurgy Supply Chain, *Johnson Matthey Technology Review* **2015**, *59*, 243-256 <https://doi.org/10.1595/205651315x688686>.
- [130] E. Gärtner, H. Y. Jung, N. J. Peter, G. Dehm, E. A. Jägle, V. Uhlenwinkel, L. Mädler: Reducing cohesion of metal powders for additive manufacturing by nanoparticle dry-coating, *Powder Technology* **2021**, *379*, 585-595 <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2020.10.065>.
- [131] R. L. Carr: Evaluating flow properties of solids, *Chemical engineering* **1965**, *72*, 163-168.
- [132] N. Ellendt, F. Fabricius, A. Toenjes: PoreAnalyzer—An Open-Source Framework for the Analysis and Classification of Defects in Additive Manufacturing, *Applied Sciences* **2021**, *11*, 6086 <https://doi.org/10.3390/app11136086>.
- [133] M. C. Tsai, C. S. Chiou, J. S. Du, J. R. Yang: Phase transformation in AISI 410 stainless steel, *Materials Science and Engineering: A* **2002**, *332*, 1-10 [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(01\)01710-5](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01710-5).
- [134] V. H. Meura, J. T. Pacheco, M. T. Veiga, A. Rabelo, L. J. da Silva, J. C. Milan, C. E. da Costa: Effect of post-heat treatment on microstructure and tribological performance of AISI 410L coatings processed by laser-directed energy deposition (L-DED), *Progress in Additive Manufacturing* **2023**, <https://doi.org/10.1007/s40964-023-00404-z>.
- [135] A. Pfaff, M. Jäcklein, K. Hoschke, M. Wickert, in *Book Designed Materials by Additive Manufacturing—Impact of Exposure Strategies and Parameters on Material Characteristics of AlSi10Mg Processed by Laser Beam Melting*, ed., ed. by Editor, City, **2018**, Vol. 8, Chap. Chapter.
- [136] A. Silveira, R. Fechte-Heinen, J. Epp: Microstructure evolution during Laser-Directed Energy Deposition of tool steel by In situ Synchrotron X-ray diffraction, *Additive Manufacturing* **2023**, *63*, 103408 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2023.103408>.
- [137] E. B. Fonseca, A. H. G. Gabriel, L. C. Araújo, P. L. L. Santos, K. N. Campo, E. S. N. Lopes: Assessment of laser power and scan speed influence on microstructural features and consolidation of AISI H13 tool steel processed by additive manufacturing, *Additive Manufacturing* **2020**, *34*, 101250 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101250>.

- [138] C. Tan, W. Ma, C. Deng, D. Zhang, K. Zhou: Additive manufacturing SiC-reinforced maraging steel: Parameter optimisation, microstructure and properties, *Advanced Powder Materials* **2023**, 2, 100076 <https://doi.org/10.1016/j.apmate.2022.100076>.
- [139] F. Huber, M. Rasch, M. Schmidt, in *Book Laser Powder Bed Fusion (PBF-LB/M) Process Strategies for In-Situ Alloy Formation with High-Melting Elements*, ed., ed. by Editor, City, **2021**, Vol. 11, Chap. Chapter.
- [140] S. Hoeges, A. Zwiren, C. Schade: Additive manufacturing using water atomized steel powders, *Metal Powder Report* **2017**, 72, 111-117 <https://doi.org/10.1016/j.mprp.2017.01.004>.
- [141] M. Hesselmann, R. Fechte-Heinen, L. Mädler, M. Steinbacher, A. Toenjes: Smart-Alloying – Liquid in-situ re-alloying in additive manufacturing, *Additive Manufacturing* **2024**, 80, 103988 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2024.103988>.
- [142] S. Halelfadl, P. Estellé, B. Aladag, N. Doner, T. Maré: Viscosity of carbon nanotubes water-based nanofluids: Influence of concentration and temperature, *International Journal of Thermal Sciences* **2013**, 71, 111-117 <https://doi.org/10.1016/j.ijthermalsci.2013.04.013>.
- [143] S. Mueller, E. Llewellyn, H. Mader: The rheology of suspensions of solid particles, *Proceedings of the Royal Society A: Mathematical, Physical and Engineering Sciences* **2010**, 466, 1201-1228.
- [144] S. Lin, L. Zhou, B. Liu, Q. Xu, L. Chen, Z. Li: The roles of surface temperature and roughness in droplet splashing, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2024**, 220, 124959 <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124959>.
- [145] J. Liu, H. Vu, S. S. Yoon, R. A. Jepsen, G. Aguilar: Splashing phenomena during liquid droplet impact, *Atomization and Sprays* **2010**, 20.
- [146] J. Hao: Effect of surface roughness on droplet splashing, *Physics of Fluids* **2017**, 29, 122105 <https://doi.org/10.1063/1.5005990>.
- [147] T. de Goede, K. de Bruin, N. Shahidzadeh, D. Bonn: Droplet splashing on rough surfaces, *Physical Review Fluids* **2021**, 6, 043604.
- [148] J.-W. Zhao, R. Zhao, Y.-K. Huo, W.-L. Cheng: Effects of surface roughness, temperature and pressure on interface thermal resistance of thermal interface materials, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2019**, 140, 705-716 <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2019.06.045>.
- [149] H.-m. Kwon, J. C. Bird, K. K. Varanasi: Increasing Leidenfrost point using micro-nano hierarchical surface structures, *Applied Physics Letters* **2013**, 103, 201601 <https://doi.org/10.1063/1.4828673>.
- [150] C. Cai, I. Mudawar: Review of the dynamic Leidenfrost point temperature for droplet impact on a heated solid surface, *International Journal of Heat and Mass Transfer* **2023**, 217, 124639 <https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2023.124639>.
- [151] Y. Zhang, X. Chen, F. Liu, L. Li, J. Dai, T. Liu: Enhanced Coffee-Ring Effect via Substrate Roughness in Evaporation of Colloidal Droplets, *Advances in Condensed Matter Physics* **2018**, 2018, 1-9 <https://doi.org/10.1155/2018/9795654>.
- [152] R. Sliz, J. Czajkowski, T. Fabritius: Taming the Coffee Ring Effect: Enhanced Thermal Control as a Method for Thin-Film Nanopatterning, *Langmuir* **2020**, 36, 9562-9570 <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.0c01560>.
- [153] T. Still, P. J. Yunker, A. G. Yodh: Surfactant-Induced Marangoni Eddies Alter the Coffee-Rings of Evaporating Colloidal Drops, *Langmuir* **2012**, 28, 4984-4988 <https://doi.org/10.1021/la204928m>.
- [154] H. N. Emady, D. Kayrak-Talay, J. D. Litster: Modeling the granule formation mechanism from single drop impact on a powder bed, *Journal of Colloid and Interface Science* **2013**, 393, 369-376 <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2012.10.038>.

- [155] A. Deev, P. Kuznetsov, A. Zhukov, V. Bobyr: The Structure and Properties of the Samples Produced by Selective Laser Melting of 410L Steel-based Metal Powder, *Physics Procedia* **2017**, 89, 31-38 <https://doi.org/10.1016/j.phpro.2017.08.013>.
- [156] D. Zhang, A. Liu, B. Yin, P. Wen: Additive manufacturing of duplex stainless steels - A critical review, *Journal of Manufacturing Processes* **2022**, 73, 496-517 <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2021.11.036>.
- [157] J. Verma, R. V. Taiwade: Effect of welding processes and conditions on the microstructure, mechanical properties and corrosion resistance of duplex stainless steel weldments—A review, *Journal of Manufacturing Processes* **2017**, 25, 134-152 <https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2016.11.003>.
- [158] W. N. Khan, S. Mahajan, R. Chhibber: Investigations on reformed austenite in the microstructure of dissimilar super duplex/pipeline steel weld, *Materials Letters* **2021**, 285, 129109 <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129109>.
- [159] K. Karayagiz, L. Johnson, R. Seede, V. Attari, B. Zhang, X. Huang, S. Ghosh, T. Duong, I. Karaman, A. Elwany: Finite interface dissipation phase field modeling of Ni–Nb under additive manufacturing conditions, *Acta Materialia* **2020**, 185, 320-339.
- [160] C. Cui, L. Becker, E. Gärtner, J. Boes, J. Lentz, V. Uhlenwinkel, M. Steinbacher, S. Weber, R. Fechte-Heinen: Laser Additive Manufacturing of Duplex Stainless Steel via Powder Mixture, *Journal of Manufacturing and Materials Processing* **2022**, 6, 72 <https://doi.org/10.3390/jmmp6040072>.
- [161] M. Du Toit, G. T. Van Rooyen, D. Smith: An Overview of the Heat-Affected Zone Sensitization and Stress Corrosion Cracking Behaviour of 12% Chromium Type 1.4003 Ferritic Stainless Steel, *Welding in the World* **2007**, 51, 41-50 <https://doi.org/10.1007/BF03266599>.
- [162] C. Köse, C. Topal: Effect of post weld heat treatment and heat input on the microstructure and mechanical properties of plasma arc welded AISI 410S ferritic stainless steel, *Materials Research Express* **2019**, 6, 066517 <https://doi.org/10.1088/2053-1591/ab09b6>.
- [163] R. Seede, D. Shoukr, B. Zhang, A. Whitt, S. Gibbons, P. Flater, A. Elwany, R. Arroyave, I. Karaman: An ultra-high strength martensitic steel fabricated using selective laser melting additive manufacturing: Densification, microstructure, and mechanical properties, *Acta Materialia* **2020**, 186, 199-214 <https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.12.037>.
- [164] M. Knyazeva, M. Pohl: Duplex Steels. Part II: Carbides and Nitrides, *Metallography, Microstructure, and Analysis* **2013**, 2, 343-351 <https://doi.org/10.1007/s13632-013-0088-2>.
- [165] J. J. S. Dilip, G. D. J. Ram, T. L. Starr, B. Stucker: Selective laser melting of HY100 steel: Process parameters, microstructure and mechanical properties, *Additive Manufacturing* **2017**, 13, 49-60 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.11.003>.
- [166] P. Krakhmalev, I. Yadroitsava, G. Fredriksson, I. Yadroitsev: In situ heat treatment in selective laser melted martensitic AISI 420 stainless steels, *Materials & Design* **2015**, 87, 380-385 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.08.045>.
- [167] A. D. Iams, J. S. Keist, T. A. Palmer: Formation of Austenite in Additively Manufactured and Post-Processed Duplex Stainless Steel Alloys, *Metallurgical and Materials Transactions A* **2020**, 51, 982-999 <https://doi.org/10.1007/s11661-019-05562-w>.
- [168] K. Davidson, S. Singamneni: Selective Laser Melting of Duplex Stainless Steel Powders: An Investigation, *Materials and Manufacturing Processes* **2016**, 31, 1543-1555 <https://doi.org/10.1080/10426914.2015.1090605>.
- [169] K.-S. Kim, Y.-K. Kim, K.-A. Lee: Effect of repeated laser scanning on the microstructure evolution of carbon-bearing martensitic steel manufactured by laser

- powder bed fusion: Quenching-partitioning drives carbon-stabilized austenite formation, *Additive Manufacturing* **2022**, *60*, 103262 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.103262>.
- [170] F. Hejripour, F. Binesh, M. Hebel, D. K. Aidun: Thermal modeling and characterization of wire arc additive manufactured duplex stainless steel, *Journal of Materials Processing Technology* **2019**, *272*, 58-71 <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2019.05.003>.
- [171] R. Seede, B. Zhang, A. Whitt, S. Picak, S. Gibbons, P. Flater, A. Elwany, R. Arroyave, I. Karaman: Effect of heat treatments on the microstructure and mechanical properties of an ultra-high strength martensitic steel fabricated via laser powder bed fusion additive manufacturing, *Additive Manufacturing* **2021**, *47*, 102255 <https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102255>.
- [172] F. Hengsbach, P. Koppa, K. Duschik, M. J. Holzweissig, M. Burns, J. Nellesen, W. Tillmann, T. Tröster, K.-P. Hoyer, M. Schaper: Duplex stainless steel fabricated by selective laser melting - Microstructural and mechanical properties, *Materials & Design* **2017**, *133*, 136-142 <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.07.046>.
- [173] S. Papula, M. Song, A. Pateras, X.-B. Chen, M. Brandt, M. Easton, Y. Yagodzinsky, I. Virkkunen, H. Hänninen, in *Book Selective Laser Melting of Duplex Stainless Steel 2205: Effect of Post-Processing Heat Treatment on Microstructure, Mechanical Properties, and Corrosion Resistance*, ed., ed. by Editor, City, **2019**, Vol. 12, Chap. Chapter.
- [174] P. Paulraj, R. Garg: EFFECT OF INTERMETALLIC PHASES ON CORROSION BEHAVIOR AND MECHANICAL PROPERTIES OF DUPLEX STAINLESS STEEL AND SUPER-DUPLEX STAINLESS STEEL, *Advances in Science and Technology Research Journal* **2015**, *9*, 87-105 <https://doi.org/10.12913/22998624/59090>.
- [175] G. Atxaga, A. M. Irisarri: Study of the failure of a duplex stainless steel valve, *Engineering Failure Analysis* **2009**, *16*, 1412-1419 <https://doi.org/10.1016/j.engfailanal.2008.09.006>.