Entwicklung von hochfesten Aluminiumlegierungen auf Basis von Al-Cr für das Laser Pulverbettschmelzen (L-PBF)

Marko Bärtl

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik der Universität der Bundeswehr München zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs (Dr.-Ing.)

genehmigten Dissertation.

Gutachter/Gutachterin:

- 1. Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Eric Jägle
- 2. MER Dr. Christian Leinenbach

Die Dissertation wurde am 25.09.2023 bei der Universität der Bundeswehr München eingereicht und durch die Fakultät für Luft- und Raumfahrttechnik am 21.12.2023 angenommen. Die mündliche Prüfung fand am 21.12.2023 statt.

Danksagung

Ich möchte mich an erster Stelle bei meinen Eltern bedanken, ohne deren Unterstützung ich nicht so weit gekommen wäre. Des Weiteren gilt mein besonderer Dank Univ.-Prof. Dr. rer. nat. Eric Jägle, Dipl.-Ing. Frank Palm und Prof. Dr.-Ing. habil. Dierk Raabe, die mir das alles ermöglicht haben und von denen ich stets (auch in schwierigen Krisenzeiten) unterstützt wurde. Außerdem bedanke ich mich bei den Kolleginnen und Kollegen von Airbus CRT in Ottobrunn, die mir bei der Materialcharakterisierung geholfen haben. Vielen Dank auch an Andreas Maier M.Eng., der mit seiner Masterarbeit über Scancromal® Evo 1 einen wesentlichen Teil zu dieser Dissertation beigetragen hat. Ein weiterer Dank gilt Dr.-Ing. Holger Schnarr, der mir bei der Gefüge-Analyse geholfen hat. Des Weiteren bedanke ich mich bei allen Studenten, die mich damals bei Airbus CRT unterstützt haben. Abschließend möchte ich mich noch bei Dr. mont. David Schimbäck., Dr. Xiao Xiao und Priv.-Doz. Dr. habil. Jürgen Brillo bedanken.

Abstract

There are various approaches to achieving the German government's climate targets. One of these approaches is to minimize fuel emissions by reducing the weight of aircraft. This can be done, for example, by lightweight construction in combination with additive manufacturing processes. The additive manufacturing process investigated in this work is laser powder bed fusion (L-PBF). This is a so-called near net shape process, which allows near net shape components to be manufactured from aluminum alloys. Since the choice of aluminum alloys for the L-PBF process is limited and a large part of these available AI alloys do not exhibit suitable properties at room temperature, high temperature and low temperature, it is necessary to develop new aluminum alloys. Therefore, the objective of this work is to develop new ductile and high strength AI alloys for laser powder bed fusion that take advantage of the high cooling conditions of rapid solidification. Therefore, a total of 5 different alloys were developed and investigated in this work.

The first to be investigated is Zicromal[®]. This is an Al-Cr-Zr-Mn alloy which tends to crack due to its high chromium and manganese content. This is due to brittle AlCrMn phases which precipitate preferentially in the fine grain area. The microstructure consists of a coarse and fine grain range (bimodal) and is comparable to Scalmalloy[®].

The second alloy analyzed in this work is a derivative of Zicromal®. For this purpose, the original Zicromal® alloy was diluted with pure AI powder in order to reduce the alloying element content and thus suppress cracking. This approach was successful, but it also reduced the mechanical properties. It also resulted in a unimodal microstructure, with large stem crystals growing across multiple weld beads, as the zircon content was no longer high enough to serve as a nucleating agent for the fine grain region.

Scancromal® Evo 1 is the third alloy system investigated. The chemical composition consists of Al-Cr2.6-Sc-Zr. This is a highly ductile alloy which experiences its strength increase by precipitation hardening of the Al₃Sc phase. Contrary to expectations, a unimodal microstructure develops, similar to the diluted Zicromal® variant. In the case of Scancromal®, this is attributed to the interaction of scandium with chromium. Scandium is partially dissolved in primary AlCr phases. The reduced content of scandium may no longer be sufficient to act as a nucleating agent for the fine grain range.

Scancromal® Evo 2 (AI-Cr4.2-Sc-Zr) has higher strength values compared to Evo 1, since with 4.2 % chromium the solid solution strengthening is more pronounced. The microstructure is comparable to Evo 1.

As the fifth alloy, Scancromal® Evo 3 (Al-Cr-Mo-Sc-Zr) was developed and analyzed in this work. In comparison to Evo 1 and 2, molybdenum was added here. In addition to solid solution strengthening, molybdenum also contributes to improved thermal stability due to its low diffusivity. Here, atom probe investigations showed that primary AlCr phases enriched with scandium. Moreover, no secondary Al₃Zr precipitates could be found, since zircon is present in the form of primary precipitates and dissolved in Al₃Sc phases. The strength properties of Evo 3 are comparable to Scancromal® Evo 2.

Basically, new aluminum alloys are developed and extensively investigated in this work. In addition to static and dynamic properties at room temperature, high temperature and low temperature, stress corrosion cracking studies and salt spray testing were also carried out.

Kurzfassung

Um die Klimaziele der Bundesregierung zu erreichen, gibt es verschiedene Ansätze. Einer dieser Ansätze ist es, durch Gewichtsreduzierung von Flugzeugen den Treibstoffausstoß zu minimieren. Dies kann z.B. durch Leichtbau in Kombination mit additiven Fertigungsverfahren erfolgen. Der in dieser Arbeit untersuchte additive Fertigungsprozess ist Laser Pulverbettschmelzen (engl. "L-PBF"). Dabei handelt es sich um einen sogenannten Near Net Shape Prozess, der es erlaubt, endkonturnahe Bauteile aus Aluminiumlegierungen herzustellen. Da die Auswahl an Aluminiumlegierungen für den L-PBF-Prozess begrenzt ist und ein Großteil dieser verfügbaren Al-Legierungen keine geeigneten Eigenschaften bei Raumtemperatur, Hoch- und Tieftemperatur aufweisen, ist es erforderlich, neue Aluminiumlegierung zu entwickeln. Deshalb ist es das Ziel dieser Arbeit, neue, duktile und hochfeste Al-Legierungen für Laser Pulverbettschmelzen zu entwickeln, die sich die hohen Abkühlbedingungen der Schnellerstarrung zunutze machen. Deshalb wurden im Rahmen dieser Arbeit insgesamt 5 verschiedene Legierungen entwickelt und untersucht.

Als erstes wird Zicromal[®] untersucht. Dabei handelt es sich um eine Al-Cr-Zr-Mn-Legierung, die aufgrund des hohen Chrom- und Mangangehalts zu Rissen neigt. Dies ist auf spröde AlCrMn-Phasen zurückzuführen, die sich vorzugsweise im Feinkornbereich ausscheiden. Das Gefüge besteht aus einem Grob- und Feinkornbereich (bimodal) und ist vergleichbar mit Scalmalloy[®].

Die zweite Legierung, welche im Rahmen dieser Arbeit analysiert wurde, ist ein Derivat von Zicromal®. Hierfür wurde die ursprüngliche Zicromal®-Legierung mit reinem Al-Pulver verdünnt, um den Legierungselement-Gehalt zu reduzieren und damit die Rissbildung zu unterdrücken. Dieser Ansatz war erfolgreich, allerdings haben sich dadurch auch die mechanischen Eigenschaften reduziert. Außerdem stellte sich ein unimodales Gefüge ein, bei dem große Stengelkristalle über mehrere Schweißraupen hinweg wachsen, da der Zirkon-Gehalt nicht mehr ausreichend hoch war, um als Keimbildner für den Feinkornbereich zu dienen.

Scancromal® Evo 1 ist das dritte Legierungssystem, welches untersucht wurde. Die chemische Zusammensetzung besteht aus Al-Cr2.6-Sc-Zr. Hierbei handelt es sich um eine hoch-duktile Legierung, die durch Ausscheidungshärtung der Al₃Sc-Phase ihre Festigkeitssteigerung erfährt. Anders als erwartet stellt sich ein unimodales Gefüge ein, ähnlich wie bei der verdünnten Zicromal®-Variante. Dies wird bei Scancromal® auf die Interaktion von Scandium mit Chrom zurückgeführt. Scandium ist teilweise in primären AlCr-Phasen gelöst. Der reduzierte Gehalt an Scandium reicht möglicherweise nicht mehr aus um als Keimbildner für den Feinkornbereich zu fungieren.

Scancromal® Evo 2 (Al-Cr4.2-Sc-Zr) hat im Vergleich zu Evo 1 höhere Festigkeitswerte, da mit 4.2 % Chrom die Mischkristallverfestigung ausgeprägter ist. Die Mikrostruktur ist Vergleichbar zu Evo 1.

Als fünfte Legierung wurde in dieser Arbeit Scancromal® Evo 3 (AI-Cr-Mo-Sc-Zr) entwickelt und analysiert. Im Vergleich zu Evo 1 und 2 wurde hier nun Molybdän zulegiert. Molybdän trägt neben der Mischkristallverfestigung auch zur Verbesserung der thermischen Stabilität aufgrund der geringen Diffusionsfähigkeit bei. Hier konnte mit Atomsonden-Untersuchungen gezeigt werden, dass sich primäre AICr-Phasen mit Scandium anreichern. Es konnten außerdem keine sekundären Al₃Zr-Ausscheidungen gefunden werden, da Zirkon in Form von primären Ausscheidungen vorliegt und in Al₃Sc-Phasen gelöst ist. Die Festigkeits-Eigenschaften von Evo 3 sind vergleichbar zu Scancromal® Evo 2.

Grundsätzlich werden in dieser Arbeit neue Aluminiumlegierungen entwickelt und umfassend untersucht. Neben statischen und dynamischen Eigenschaften bei Raumtemperatur, Hoch- und Tieftemperatur wurden außerdem Spannungsrisskorrosions-Untersuchungen und Salzsprühnebelprüfung durchgeführt.

Inhaltsverzeichnis

Dan	nksagung	i				
Abs	stract	. ii				
Kur	Kurzfassungiii					
Inha	Inhaltsverzeichnisiv					
1.	Einleitung und Problemstellung1					
2.	Aufbau und Struktur der Dissertation	.2				
3.	Stand der Technik	. 4				
3.	1 Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) 3.1.1 Schmelzbaddynamik 3.1.2 Kapillardynamik 3.1.3 Einfluss der Werkstoffzusammensetzung auf die Prozessstabilität 3.1.4 Gefüge-Ausbildung und Wachstum	4 7 10 11 14				
3.	2 (Schnell-)Erstarrung 3.2.1 Erstarrungsmorphologien	16 17				
3.	3 Aluminium und Aluminiumlegierungen 3.3.1 Aluminium. 3.3.2 Festigkeitsverhalten 3.3.3 Ermüdungsverhalten 3.3.4 Korrosionsverhalten 3.3.5 Rissbildung im L-PBF-Prozess 3.3.6 Knetlegierungen 3.3.7 Legierungen aus der Pulvermetallurgie 3.3.8 Legierungen für L-PBF	 19 20 21 33 33 36 37 38 42 				
3.	4 Legierungsentwicklung 3.4.1 Übersicht und Einfluss der Legierungselemente	47 48				
4.	Materialien und Methoden	54				
4.	1 Materialien	54				
4.	2 Methoden	55				
5.	Zicromal®	62				
5.	1 AI-Cr-Zr-Mn (vorlegiert) 5.1.1 Thermodynamische Berechnungen 5.1.2 Pulver – Mikrostruktur 5.1.3 Parameterstudien und Prozessdynamik 5.1.4 Oberflächenspannung 5.1.5 Wärmebehandlungsstudie/Härteverläufe 5.1.6 Mikrostruktur 5.1.7 Mechanische Eigenschaften (statisch) 5.1.8 Diskussion zu AI-Cr-Zr-Mn (vorlegiert)	62 63 64 67 68 69 79 84				
5.	2 Al-Cr-Zr-Mn + Al-Pulver (Pulvermischung)	91				
	 5.2.1 Mierriouynamische Berechnungen	92 92 95 99				
6.	Scancromal®1	01				

6	.1 A	I-Cr2.6-Sc-Zr Evo 1 (vorlegiert)	101
	6.1.1	Thermodynamische Berechnungen	102
	6.1.2	Pulver – Mikrostruktur	102
	6.1.3	Parameterstudien und Prozessdynamik	104
	6.1.4	Oberflächenspannung	107
	6.1.5	Wärmebehandlungsstudie/Härteverlauf	108
	6.1.6	Mikrostruktur	.110
	6.1.7	Mechanische Eigenschaften (statisch)	.117
	6.1.8	Mechanische Eigenschaften (dynamisch)	124
	6.1.9	Spannungsrisskorrosion	126
	6.1.10		.127
	6.1.11	Diskussion zu Al-Cr2.6-Sc-Zr Evo 1 (vorlegiert)	130
6	.2 A	I-Cr4.2-Sc-Zr Evo 2 (vorlegiert)	142
	6.2.1	Thermodynamische Berechnungen	142
	6.2.2	Pulver – Mikrostruktur	143
	6.2.3	Parameterstudien und Prozessdynamik	145
	6.2.4	Wärmebehandlungsstudie/Härteverlauf	146
	6.2.5	Mikrostruktur	148
	6.2.6	Mechanische Eigenschaften (statisch)	152
	6.2.7	Diskussion zu Al-Cr4.2-Sc-Zr Evo 2 (vorlegiert)	154
6	.3 A	I-Cr3.1-Mo-Sc-Zr Evo 3 (vorlegiert)	158
	6.3.1	Thermodynamische Berechnungen	158
	6.3.2	Pulver – Mikrostruktur	159
	6.3.3	Parameterstudien und Prozessdynamik	161
	6.3.4	Wärmebehandlungsstudie/Härteverlauf	163
	6.3.5	Mikrostruktur	164
	6.3.6	Mechanische Eigenschaften (statisch)	174
	6.3.7	Mechanische Eigenschaften (dynamisch)	178
	6.3.8	Salzsprühnebelprüfung	180
	6.3.9	Diskussion zu Al-Cr3.1-Mo-Sc-Zr Evo 3 (vorlegiert)	181
7.	Disk	ussion – Vergleich der Legierungen	188
8.	Zusa	mmenfassung und Ausblick	192
9	Liter	aturverzeichnis	194
10	Anh		216
10.			210
10.1 Aluminiumlegierungen fur L-PBF			
1	0.2 L	egierungssysteme	220

1. Einleitung und Problemstellung

"Flightpath 2050" ist ein europäisches Projekt, das sich mit der Entwicklung von Technologien und Konzepten für den zukünftigen Luftverkehr beschäftigt. Es wird von der Europäischen Kommission und der Europäischen Luftfahrtorganisation (EASA) koordiniert und unterstützt und hat das Ziel, den Luftverkehr bis 2050 umweltfreundlicher, sicherer und effizienter zu gestalten. Ein Ziel von "Flightpath 2050" ist es im Jahr 2050 durch die verfügbaren Technologien und Verfahren eine Verringerung der CO2-Emissionen pro Passagierkilometer um 75 % zu ermöglichen, um das Ziel der Air Transport Action Group (ATAG) (10) zu unterstützen und eine Verringerung der Stickoxidemissionen (NOx) um 90 % zu erreichen. Diese Angaben sind auf die Fähigkeiten eines typischen neuen Flugzeugs im Jahr 2000 bezogen. [1] Um solche ehrgeizigen, übergeordneten Ziele zu erreichen, werden z.B. auch elektrische oder hybrid-elektrische Flugzeuge entwickelt. Ein wesentlicher Kostentreiber, welcher sich auch auf die CO₂-Bilanz auswirkt, ist das Gewicht von Flugzeugen. Um das Gewicht zu reduzieren ist es notwendig, entsprechende leichte "high-performance" Aluminium-Legierungen zu entwickeln, welche sehr gute (300°C) Eigenschaften auch bei erhöhten und tiefen Temperaturen aufweisen. Hochtemperatureigenschaften sind dann notwendig, wenn aus entsprechenden Legierungen Triebwerkskomponenten (für das elektrische oder hybrid-elektrische Fliegen) gedruckt werden. Passagierflugzeuge erfahren Temperaturen von bis zu -60°C. Deshalb müssen Aluminiumlegierungen auch bei tiefen Temperaturen eine gute Performance aufweisen. Diese Aluminium-Legierungen werden speziell für den L-PBF Prozess designed/entwickelt, da sich mithilfe der Additiven Fertigung neue und im Vergleich zur konventionellen Fertigung bisher nicht realisierbare Geometrien umsetzen bzw. herstellen lassen. Ein weiterer Vorzug von L-PBF sind die hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten, welche in einem sehr feinkörnigen, einzigartigen Gefüge mit einem übersättigten Mischkristall resultieren, was sich wiederum positiv auf die Materialeigenschaften auswirkt. Derartige Gefüge sind mit anderen Fertigungsverfahren wie z.B. Guss, aufgrund mangelnder Abkühlgeschwindigkeiten, nicht realisierbar. Bereits im Jahr 2009 wurde unter dem Markennamen Scalmalloy® eine hochfeste (Rp0.2 > 530 MPa) Aluminium-Legierung, die speziell für L-PBF entwickelt wurde, von Airbus patentiert. Scalmalloy® besteht neben Aluminium als Basis auch aus Magnesium als Hauptlegierungselement zur Mischkristallverfestigung. Durch den geringen Schmelz- und Verdampfungspunkt von Magnesium kommt es im L-PBF Prozess zum Magnesium-Abbrand. Das bedeutet, dass ein gewisser Anteil vom Magnesium aufgrund der hohen Prozesstemperaturen im Schmelzbad von > 2000°C verdampft. Es bildet sich teilweise Magnesiumoxid. Dies resultiert u.a. in einem weniger robusten Schmelzprozess, da zahlreiche Pulverpartikel durch die komplexen schmelzbaddynamischen Effekte in der Prozesskammer umhergewirbelt werden. Auch die Hochtemperaturbeständigkeit von Scalmalloy® ist für spezielle Anwendungen zu gering. Aus diesem Grund wurden im Rahmen dieser Arbeit neue Aluminium-Legierungskonzepte namens Zicromal® (Al-Cr-Zr-Mn), Scancromal® Evo1 (Al-Cr-Sc-Zr), Scancromal® Evo 2 (Al-Cr-Sc-Zr) und Scancromal® Evo 3 (Al-Cr-Mo-Sc-Zr) entwickelt und untersucht. Ziel hierbei war es, hochfeste und sehr duktile Al-Legierungen zu entwickeln, welche sich durch einen robusten Schmelzprozess (L-PBF) auszeichnen und auch bei erhöhten und tiefen Temperaturen sehr gute Eigenschaften aufweisen.

2. Aufbau und Struktur der Dissertation

In diesem Kapitel wird der Aufbau und die Struktur der Dissertation beschrieben. Außerdem werden am Ende dieses Kapitels die Veröffentlichungen, in denen bereits Teile dieser Arbeit enthalten sind, zitiert (Präsentationen, Paper und eine Patentanmeldung). Zitierweise: Quellenangaben hinter dem Punkt beziehen sich auf den kompletten Absatz. Quellenangaben vor dem Punkt beziehen sich auf den letzten Satz.

- **Kapitel 1** beschreibt die Problemstellung (in Form einer Einleitung), die im Rahmen dieser Dissertation gelöst wird.
- **Kapitel 2** beschreibt den Aufbau und die Struktur dieser Arbeit. Zusätzlich werden in diesem Kapitel die dazugehörigen, bereits veröffentlichten Arbeiten zitiert.
- **Kapitel 3** gibt den Stand der Technik wieder. Dieses Kapitel ist in mehrere Unterkapitel aufgeteilt. In diesen Unterkapiteln wird der Stand der Technik zu den relevanten Themen erläutert:
 - 3.1 Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)
 - 3.2 (Schnell-)Erstarrung
 - 3.3 Aluminium und Aluminiumlegierungen
 - 3.4 Legierungsentwicklung
- **Kapitel 4** erläutert die verwendeten Materialien (Legierungen etc.) sowie die entsprechenden Methoden um Materialien zu charakterisieren und Probekörper herzustellen.
- Kapitel 5 handelt von dem neuen Legierungskonzept Zicromal® (Al-Cr-Zr-Mn), welches als erstes untersucht wurde. Dieses Kapitel ist unterteilt in 5.1 Al-Cr-Zr-Mn (vorlegiert) und in 5.2 Al-Cr-Zr-Mn + Al-Pulver (Pulvermischung).
- **Kapitel 6** behandelt das neue Legierungskonzept **Scancromal®**. Die Unterkapitel beschreiben die 3 verschiedenen Legierungsvarianten (Evo 1, Evo 2, Evo 3) von **Scancromal®**:
 - o 6.1 Al-Cr2.6-Sc-Zr Evo 1 (vorlegiert)
 - o 6.2 Al-Cr4.2-Sc-Zr Evo 2 (vorlegiert)
 - o 6.3 Al-Cr3.1-Mo-Sc-Zr Evo 3 (vorlegiert)
- In Kapitel 7 werden die Ergebnisse dieser Arbeit diskutiert (Vergleich der Legierungen)
- **Kapitel 8** fasst die Arbeit/Ergebnisse zusammen und gibt einen Ausblick in Bezug auf weitere Legierungssystem und weiterführende Untersuchungen
- In Kapitel 9 werden die verwendeten Quellen/Referenzen dargestellt
- Kapitel 10 Anhang. Im Anhang sind Inhalte über verschiedene Legierungselemente und deren Einfluss auf Al-Basislegierungen dargestellt. Außerdem ist eine ausführliche Tabelle (Tabelle 37) mit relevanten Al-Legierungen für L-PBF abgebildet.

<u>Veröffentlichungen</u>

Paper 1: F. Palm, M. Bärtl, D. Schimbäck, and A. Maier, "New tailored high strength & ductile Al-alloys for laser powderbed fusion (LPB-F)," 11th CIRP Conf. Photonic Technol. [LANE 2020], 2020. Link

Die aus Paper 1 entnommenen und veröffentlichten Stellen sind in dieser Arbeit mit der Quellenangabe [2] gekennzeichnet. Dabei handelt es sich um eine Mikrostrukturaufnahme aus Kapitel 6.1.6 (Abbildung 81 a)) und mechanische Eigenschaften (Abbildung 88) aus Kapitel 6.1.7 und aus Kapitel 10.1 (Tabelle 37).

 <u>Paper 2</u>: M. Bärtl, X. Xiao, J. Brillo, and F. Palm, "Influence of Surface Tension and Evaporation on Melt Dynamics of Aluminum Alloys for Laser Powder Bed Fusion," J. Mater. Eng. Perform., vol. 31, no. 8, pp. 6221–6233, Aug. 2022, doi: 10.1007/s11665-022-06592-z. <u>Link</u>

Die aus Paper 2 entnommenen und veröffentlichten Stellen sind in dieser Arbeit mit der Quellenangabe [3] gekennzeichnet. In den folgenden Kapiteln sind Teile aus Paper 2 enthalten: Kapitel 4.2, 5.1.3, 5.1.4, 5.1.6, 5.1.8, 6.1.3, 6.1.4, 6.2.3 und 6.3.3.

 <u>Paper 3</u>: D. Schimbäck, P. Mair, M. Bärtl, F. Palm, G. Leichtfried, S. Mayer, P.J. Uggowitzer, S. Pogatscher, *"Alloy design strategy for microstructural-tailored scandium-modified aluminium alloys for additive manufacturing"* Scr. Mater., vol. 207, 2022, doi: 10.1016/j.scriptamat.2021.114277. Link

Die aus Paper 3 entnommenen und veröffentlichten Stellen sind in dieser Arbeit mit der Quellenangabe [4] gekennzeichnet. Hierbei handelt es sich um die chemische Zusammensetzung aus Kapitel 4.1 und den Härtewert aus Kapitel 6.1.5.

- Präsentation: M. Bärtl und F. Palm: *"Laser Powder Bed Fusion on AlCr-alloys Options and Challenges to tailore the microstructure",* 2019, Alloys for Additive Manufacturing Symposium 2019 (AAMS2019), Chalmers University of Technology, Sweden
- Präsentation: X. Xiao und M. **Bärtl** et al.: *"Influence of the surface tension of liquid aluminum alloys on melt dynamics during additive manufacturing"*, 2021, European Congress and Exhibition on Advanced Materials and Processes (EUROMAT) 2021, Austria
- Präsentation: F. Palm und M. Bärtl: "Scancromal® A new Al-based material concept for L-PBF that combines extreme build-rates capabilities with very high performance", 2022, Alloys for Additive Manufacturing Symposium 2022 (AAMS2022), Universität der Bundeswehr München, Germany

Patentanmeldung

- **DE102019209458A1** – "Cr-reiche Al-Legierung mit hoher Druck- und Scherfestigkeit", Frank Palm, **Marko Bärtl.** Link

3. Stand der Technik

In den nachfolgenden Teilkapitel wird der Stand der Technik, in Hinblick auf die für diese Arbeit relevanten Themen beschrieben. Neben der Verfahrensbeschreibung des Laser Powder Bed Fusion (L-PBF), der Schnellerstarrung und verschiedenen Aluminiumlegierungen werden auch Elemente der Legierungsentwicklung erläutert.

3.1 Laser Powder Bed Fusion (L-PBF)

L-PBF, auch Laserstrahlschmelzen oder selektives Laserschmelzen SLM (engl. Selective Laser Melting) genannt ist ein äußerst komplexer Mehrlagen-Mikroschweißprozess, der bis heute in der Wissenschaft noch nicht vollends verstanden ist (Abbildung 1 und Abbildung 3 a)). Der Prozess zeichnet sich durch selektives Schmelzen feinkörniger Metallpulverpartikel (Korngrößenverteilung in der Regel 20-65 µm) innerhalb dünner Schichten (20-150 µm) durch überlappendes Aneinanderreihen von Mikro-Schweißraupen aus (siehe Abbildung 1).



Abbildung 1: Schematische Darstellung des Laser Pulverbett Schmelzens, Bauteilgenerierung durch überlappendes Aneinanderreihen von Mikroschweißraupen, keine Schichtinkrementierung, P_L = Laserleistung in W, v_s = Scangeschwindigkeit in mm/s, d = Abstand der einzelnen Laserbahnen in mm (ca. 0,1 mm), t_L = Schichtstärke in mm (ca. 0,03 mm), I_{SV} = Scanvektorenlänge in mm, aus [5,6]

Hierfür wird ein fokussierter Laserstrahl (meist emittiert von einem Yb:YAG Festkörper-Faserlaser (Ytterbium dotiertes Aluminium Granat $(Y_3AI_5O_{12})$ YAG))) (Yb) Yttrium / mit einer Leistungsdichte/Intensität von ≥ 10⁶ W/cm² und einer Wellenlänge von ≈ 1030-1070 nm (IR, Infrarot) verwendet, der mit Scangeschwindigkeiten von bis zu 2000 mm/s (= 2 m/s) das Pulver und das Substrat aufschmilzt (Abbildung 1 und Abbildung 3 b)) [2,7-9]. Beim L-PBF wird meistens (wie auch in dieser Arbeit) ein Laserstrahl mit TEM00-Mode Intensitätsverteilung (Transversale Elektromagnetische Moden) verwendet, wobei dieser TEM₀₀-Strahl in jeder zur Propagationsrichtung senkrecht stehenden Ebene einer zweidimensionalen Gauß'schen Intensitäts-Verteilung gleicht [10,11]. Andere bzw. neue Möglichkeiten (u.a. perspektivisch robusterer Schmelzprozess) bietet beispielsweise ein Laserstrahl mit TEM₀₁-Mode wobei die Intensitätsverteilung der Form eines Doughnuts (Rings) entspricht. Cloots et al. haben bereits 2016 damit versuche im L-PBF durchgeführt [12].

Während des L-PBF Prozesses können im Schmelzbad, je nach Parameter und Material, Temperaturen von teilweise deutlich über 2000°C erreicht werden [13–15]. Ob es sich um Wärmeleit-(engl. "Conduction-Mode Welding") oder Metalldampf-unterstütztes Tiefschweißen (engl. "Deep-Penetration-Mode Welding" oder "Keyhole Welding") handelt, hängt von den gewählten Prozessparametern ab [11].

Abbildung 2 zeigt den Absorptionsgrad verschiedener Metalle in Abhängigkeit der Laserwellenlänge (blau, grün, Infrarot) bei Raumtemperatur [16]. Es ist deutlich zu erkennen, dass Aluminium bei 1064 nm einen sehr geringen Absorptionsgrad (ca. 5 %) hat. Der Absorptionsgrad gibt dabei die in das Material eingekoppelte Strahlleistung an, welche sich vorwiegend in Wärmeleistung umwandelt und zum Aufschmelzen des Werkstoffs führt [11,17,18]. Bei einer nominellen Laserleistung von 400 W werden im Wärmeleitmodus bei Aluminium (gemäß Abbildung 2 nach Spisz et al. [16]) lediglich 5 % der Laserstrahlung (1064 nm, Infrarot) absorbiert, was 20 W Laserleistung entspricht. Deshalb muss der L-PBF Prozess im Keyhole-Modus (Tiefschweiß-Modus) stattfinden, was aber in einer hohen Prozessdynamik resultiert (siehe Kapitel 3.1.1). Kürzere Wellenlängen wie z.B. grün oder blau vermindern die Problematik der mangelnden Absorption beim Laserschmelzen (Abbildung 2) und der damit verbundenen Prozessunruhe.



Absorption verschiedener Werkstoffe in Abhägingkeit der Wellenlänge

Abbildung 2: Absorption verschiedener Werkstoffe (Al, Cu, Mo, Au, Stainless Steel 304, Ni, Ti) in Abhängigkeit von der Wellenlänge (blau, grün, Infrarot (IR)) der Laserstrahlung bei Raumtemperatur, in Anlehnung an [11,16,19,20]

Die in der Regel zur Parameterentwicklung beim L-PBF zur Beschreibung des nominellen Energieeintrags relevante Größe ist die Volumenenergiedichte E_V in J/mm³ und wird wie folgt berechnet [21]:

$$E_{v} = \frac{P_L}{v_s * t_L * d}$$

Dabei ist P_L die Laserleistung in W, v_s die Scangeschwindigkeit des Lasers in mm/s, t_L die gebaute (geslicte (von engl. "slicen") / geschnittene) Schichtstärke und *d* der Abstand der einzelnen Laserbahnen (engl. "hatch").

Ein weiterer wichtiger Einflussfaktor beim L-PBF ist der Laserstrahl bzw. die Laserleistungsdichte/Intensität I_L in W/cm², welche stark vom Fokusdurchmesser des Lasers abhängt. Durch ein Lasereintrittsglas, welches von Schmauch bedeckt sein kann, kann sich der Fokusdurchmesser schnell verändern. Ist beispielsweise der Strahl bzw. der Fokusdurchmesser doppelt so groß, dann beträgt die Leistungsdichte auf der Bauebene nur noch ein Viertel des ursprünglichen Wertes. Die Laserleistungsdichte/Intensität I_L definiert sich wie folgt [11,22]:

$$I_L = \frac{P_L}{A_F}$$

 A_F ist die Fokusquerschnittsfläche in cm², welche sich aus $\pi^* r^2$ berechnet, wobei *r* der Radius in cm des Laserfokus ist. Durch die daraus resultierende Fluktuation des Energietransfers können Prozessfehler auftreten. Deshalb ist ein besonders ausgeklügeltes, mittels numerischer Strömungssimulation (engl. "CFD = Computational Fluid Dynamics") berechnetes Gas-Management (engl. "Gas-Flow") essenziell, um den beim L-PBF entstehenden Schmauch aus der Baukammer zu befördern und um die Lasereintrittsgläser vor Schmauchablagerung zu schützen.

Weitere wichtige charakteristische Merkmale für das Prozessverständnis des Laserschmelzens sind z.B. die Wechselwirkung des Ausgangsmaterials mit der Wärmequelle (Laser), fortschreitendender Aufbau der Schichten und damit einhergehende, mehrfache thermische Zyklen des Bauteils (der darunterliegenden Schichten) beim Aufschmelzen neuer Schichten. [23] Beim Erstarren der Schweißraupen/Schmelzbäder treten hohe Abkühlgeschwindigkeiten von bis zu 10⁸ K/s auf [24,25]. Durch die hohen Abkühlbedingungen können in und um die jeweilige Schweißraupe auch lokale elastische und plastische Dehnungen und Stauchungen auftreten, welche in Eigenspannungen und Verzug resultieren. Daraus entstehen häufig während der Herstellung Prozessfehler wie z.B. Delamination, Risse, Verzug oder Geometrieversatz. [26]

3.1.1 Schmelzbaddynamik

Abbildung 3 b) zeigt nach Roidl [23] die verschiedenen physikalischen Phänomene, die durch Wechselwirkung eines Laserstrahls (Gauß-Profil, TEM₀₀) mit dem Schmelzbad und Pulver entstehen. Wichtig zu erwähnen ist hierbei, dass die scheinbar statisch, nach oben steigende Schmauch-Fahne/Dampffahne in Abbildung 4 b) in der Realität größtenteils vom Gas-Flow (in Gas-Flow Richtung) dynamisch weggeblasen wird. Des Weiteren gilt es verschiedene Scanstrategien zu unterscheiden. So kann beispielsweise in Richtung des Gas-Flows, aber auch entgegen dieser Richtung gescannt werden, was je nach Material auch in unterschiedlichen Materialeigenschaften resultieren kann. Wenn der Laser in Richtung des Gas-Flows belichtet, wird dieser durch die die Metalldampffahne gebrochen, da die Scangeschwindigkeiten beim L-PBF sehr hoch sind. Das führt zur Aufweitung des Fokusdurchmessers in der Bearbeitungsebene und damit zu einem verminderten Energieeintrag, was wiederum eine Gefüge-Änderung oder Baufehler (z.B. engl. "Lack of Fusion" = Schichtanbindungsfehler) hervorruft. Dadurch können sich die Materialeigenschaften verschlechtern.



Abbildung 3: a) Schematische Darstellung des L-PBF Prozesses, aus [27], b) Physikalische Phänomene beim L-PBF aus dem Schmelzbereich (schematisch), aus [28] in Anlehnung an [29–31]

Weitere Untersuchungen in Hinblick auf Schmelzbaddynamik, Kapillardynamik und Keyhole-Bildung beim Laserschweißen bzw. beim L-PBF (Abbildung 4) können in folgenden Literaturstellen nachgelesen werden [32–49]. Die in Abbildung 4 schematisch dargestellten Schmelzbäder (orange), respektive die Ausbildung der Verdampfungszone der Kapillare (rot), sind in der Realität nicht senkrecht, da sich flüssiges Aluminium wie Wasser verhält [50,51] und deshalb kann die Schmelzfront entlang der Pulverkante aufgrund der Erdanziehungskraft nicht senkrecht stehen (siehe Abbildung 1). Auch die Schmelzbadlänge ist deutlich zu kurz dargestellt. Daran lässt sich auch die Komplexität der Thematik des L-PBF erkennen. Deshalb ist es u.a. notwendig, mit High-Speed-Videos (u.a. Synchrotron-Durchstrahlung) tiefgreifenderes Prozessverständnis zu entwickeln. Auch die dargestellte Pulverschicht-Höhe ist aufgrund der geringen Schüttdichte von Pulvern (je nach Korngröße ca. 50 %) deutlich zu niedrig dargestellt.



Abbildung 4: Verschiedene Schweiß-Modi (schematisch) beim L-PBF aus Saunders [52], a) Wärmeleitungsschweißen (Conduction-Mode Welding), b) moderates/stabiles Tiefschweißen (Keyhole Welding), c) exzessives/übermäßiges Tiefschweißen (Keyhole Welding) mit Prozess-Porenbildung

Trotzdem ist diese Darstellung recht hilfreich, um die Dynamik des Wärmeleit- und Tiefschweißprozesses bzw. die Schmelzbaddynamik nach Klassen [53], Beyer [17] und Saunders [52] zu beschreiben.

Abbildung 4 a) zeigt das Wärmeleitungsschweißen, bei dem die passende Kombination aus Scangeschwindigkeit und Laserleistung ein nominell stabiles Schmelzbad mit optimaler Größe erzeugt. Hier wird die Laserenergie effizient vom Pulver absorbiert und es entsteht ein Schmelzbad mit gewünschter Tiefe, um ausreichend mit der darunterliegenden Schicht zu verschmelzen, wobei ein übermäßiges Wiederaufschmelzen vermieden wird. Beim Wärmeleitungsschweißen erzeugt der Rückstoßdruck des Lasers einen nur flachen Hohlraum (Kavität bzw. Kapillare). Der Laser erwärmt die Vorderseite des Hohlraums, während er sich bewegt und erzeugt eine Metalldampffahne, die senkrecht zur Oberfläche (d.h. nach oben und hinten) ausgestoßen wird. Die flache Kavität lässt keine internen/inneren mehrfach Reflexionen zu, sodass kein zusätzliches Aufschmelzen stattfindet. Die Wärmeenergie wird in das Schmelzbad geleitet, das aufgrund der hohen Temperaturgradienten darin und der Oberflächenspannung eine gewisse turbulente Strömung erfährt. Diese Strömung führt dazu, dass ein Teil des aufgeschmolzenen Materials in Form von Schweißspritzern (engl. "spatter") aus dem Schmelzbad herausgeschleudert wird. Die sich bewegende Dampffahne erzeugt in der Umgebung um das Schmelzbad in Wechselwirkung mit dem Baukammer-Quergasstrom ausgeprägte Wirbeleffekte. Sie kann Pulver aus der Nähe der Schweißbahn mitreißen, das durch den Bernoulli-Effekt in Richtung des Laserstrahls gezogen und dann nach außen geschleudert wird. Ein Teil dieses Materials wird beim Durchtritt durch den Laser erwärmt und teilweise aufgeschmolzen, während das andere Material durch den Gasstrom (engl. "crossjet") in der Baukammer herumgewirbelt bzw. in Richtung des Gas-Auslasses transportiert wird. [52]

Ursache für die erhöhte Dynamik des Schweißprozesses könnte das Tiefschweißen sein, bei dem im Gegensatz zum Wärmeleitschweißen (Abbildung 4 a)) aufgrund hoher Leistungsdichten eine dampfgefüllte Kapillare entsteht, die tief in das Bauteil eindringt (durch Materialverdampfung → Metalldampf-unterstütztes Tiefschweißen) und zu schmalen, sowie tiefen Schmelz- bzw. Schweißbahnen führt (Abbildung 4 b) und c)). [11] Abbildung 4 c) zeigt was passiert, wenn das Keyhole instabil wird (beeinflusst durch Laserleistung, Scangeschwindigkeit und Schmelzbaddynamik). Das Schmelzbad kann in dem Hohlraum bzw. in der Kapillare kollabieren und eine Pore (Prozesslunker gefüllt mit Prozessgas) bilden. Solche Prozess-Poren schließen sich möglicherweise nicht, wenn das Schmelzbad erstarrt und erzeugen Poren im Material. Außerdem kommt es bei dem übermäßigen Tiefschweißprozess zu einem stärkeren Umschmelzen der darunter liegenden Schichten, was sich auf das Gefüge des erstarrten Materials auswirkt. [52]

Beim Tiefschweißen wird die Energie dem Werkstoff konzentriert über die tief eindringende Kapillare zugeführt und muss nicht, wie bei den meisten konventionellen Schweißverfahren, über Wärmeleitung in die Tiefe transportiert werden. Daraus resultiert eine geringere nötige zugeführte Energie beim Tiefschweißen. Deshalb können beim L-PBF hohe Scangeschwindigkeiten von bis zu 2 m/s erzielt werden und es resultiert eine schmale Wärmeeinflusszone. Durch diese hohen Scangeschwindigkeiten entstehen (wie in High-Speed-Video-Aufnahmen erkennbar) Gas-Wirbeleffekte, was zu starken Pulververlagerungen führen kann. Es ergibt sich beim Tiefschweißprozess mit tief in das Bauteil eindringender Dampfkapillare auch eine hohe Dynamik der Schmelze (Abbildung 4 c)). Das Pulver wird aufgeschmolzen und verdampft zum Teil → es bildet sich eine Kapillare aus. Unmittelbar vor der Dampfkapillare wird weiteres Material aufgeschmolzen und bildet einen schmalen Schmelzfilm. Das aufgeschmolzene Pulver/Material strömt um die Kapillare herum und wird dabei beschleunigt. Dadurch ergeben sich im hinteren Teil des Schmelzbades starke Verwirbelungen und Schmelzbadbewegungen (z.B. Marangoni-Strömung), die möglicherweise zu metallurgischen Imperfektionen (z.B. Poren, Lunker, Heißrisse etc.) führen können. [53]

Wegen der hohen Differenz zwischen Schmelz- (660°C) und Verdampfungstemperatur (2519°C) [54] bei Aluminium bildet sich ein flüssiger, stark überhitzter Bereich um die Dampfkapillare herum, in dem die geringe Viskosität des Aluminiums weiter abgesenkt wird. Dadurch werden hochdynamische Schmelzbewegungen provoziert. In Folge dessen werden geringe Störungen im Prozess (bspw. durch Schwankungen der Kapillargeometrie hervorgerufen) nur geringfügig gedämpft und leicht auf das gesamte Schmelzbad übertragen. Beim Laserschweißen von Stahlwerkstoffen werden diese Bewegungen stärker gedämpft, da zum einen die Viskosität höher ist (siehe auch [55]) und zum anderen der Bereich um die Kapillare geringer überhitzt aufgrund der kleineren Differenz (für Fe ca. 1200°C, für Al ca. 1800°C) zwischen Schmelz- und Verdampfungstemperatur. Deshalb sind beim Laserschweißen und beim L-PBF mit Aluminium Schmelzspritzer (engl. "spatter"), Schuppungsunregelmäßigkeiten der Schweißbahn, Einbrandkerben und Schmelzbadauswürfe vorzufinden, welche bei Stahlwerkstoffen eher unbekannt sind. [53]

Beim Laserstrahlschweißen (mit hohen Schweißgeschwindigkeiten) von Stahl tritt das sogenannte "Humping" auf. Wegen den Schmelzbadströmungen kommt es hinter der Dampfkapillare zu einer Einschnürung des Schmelzbades mit der Bildung von Tropfen, einem starken Wurzelrückfall und Löchern in der Schweißnaht. Diese Nahtimperfektion ähnelt den bei Aluminium beobachteten Schmelzbadauswürfen. Die Bildung von "Humpingtropfen" bei Stahl ist allerdings weitestgehend geklärt [7,17,56]. Bei höheren Schweiß- bzw. Scangeschwindigkeiten (> 15 m/min bzw. > 250 mm/s) kommt es wegen einer starken Schmelzbadströmung um die Dampfkapillare herum zu Instabilitäten im Schmelzbad mit periodischem also andauerndem Ausbilden von Tropfen am Übergang von flüssig zu fest. Die Schweißnaht ist also insgesamt stark überhöht, verbunden mit einem gravierenden Wurzelrückfall. Schmelzbadauswürfe bei Aluminium müssen allerdings eine andere Ursache haben, da diese stochastisch auch bei geringeren Schweiß- bzw. Scangeschwindigkeiten auftreten und unterschiedlich geometrisch ausgeprägt sind (z.B. fehlender Wurzelrückfall). [7,11,28,37,53,57–61]

3.1.2 Kapillardynamik

Die Kapillardynamik beim Tiefschweißprozess bzw. beim L-PBF wird von Klassen und Beyer [17,53] wie folgt beschrieben. Es konnten Kapillarforminstabilitäten beobachtet werden, wie z.B. das Ausbauchen der Kapillarrückseite aber auch das vollständige Abschnüren einer Ausbauchung oder des Kapillargrundes verbunden mit einer Ausbildung von großen Poren (Abbildung 4 c)). Diese werden auch als Prozessporen bezeichnet, da sie auf die Kapillardynamik und nicht eventuell vorhandenen Wasserstoff zurückzuführen sind. Außerdem enthalten sie nach Kondensieren des Metalldampfes in erster Linie das verwendete Prozessgas wie z.B. Argon oder Stickstoff. Dass sich die gesamte Kapillare verschließt, konnte nicht beobachtet werden. Die Ausbauchungen der Kapillare entstehen durch eine zeitlich und räumlich stark schwankende Absorption an der Kapillarfront. Dadurch ergibt sich eine Druckschwankung innerhalb der Kapillare, die sich eher auf die Kapillarrückseite mit angrenzendem Schmelzbad auswirken kann, anstatt auf den dünnen Schmelzfilm mit angrenzendem festem Werkstoff an der Kapillarfront. Außerdem wurde die Kapillaröffnung an der Werkstück-/Bauteiloberseite untersucht. Durch Fluktuationen dieser Kapillaröffnungen kann dann auf die Dynamik der Kapillargeometrie in diesem Bereich geschlossen werden. Beim Laserschweißen von Aluminium wurde festgestellt, dass der Kapillaröffnungsdurchmesser eher größer als der Laserstrahldurchmesser ist und sich bei hohen Schweiß- und Scangeschwindigkeiten oder geringen Laserleistungen dem Strahldurchmesser nähert [62]. Die Öffnung der Kapillare nimmt maximal den doppelten Strahldurchmesser an und verschließt sich beim cw-Schweißen (engl. "continous wave") nicht. Bei Aluminium ist die Geometrie der Kapillaröffnung nicht ideal rund, sondern unregelmäßig. Im Gegensatz zu Stahl oder anderen Metallen sind die Geometrieänderungen bei Aluminium sehr ausgeprägt. Die Lage der Kapillare zum Strahl unterliegt hochfrequenten Fluktuationen. Hierbei bewegt sich die Kapillare vom Strahl ausgehend bei größeren Scangeschwindigkeiten generell nach hinten. Künstliche Laserleistungsmodulationen führen zu einer Variation des Kapillardurchmessers. Dadurch wird eine Wellenbewegung auf dem Schmelzbad induziert, die durch Hin- und Herlaufen zu starker Spritzerbildung führen kann. Bei unbeeinflusster Leistung kommt es ebenfalls zu diesen Wellenbewegungen. angeregt von Geometrieschwankungen der Kapillare. Derartige Wellenbewegungen könnten durch schwingende Systeme entstehen, die im Resonanzfall zu starken Schmelzbadbewegungen und dadurch zu Prozessinstabilitäten führen können. Die Variation der Kapillargeometrie wird häufig auf die Fluktuation der in der Kapillare wirksamen Laserleistung im cw-Mode (± 35 % von der eingestellten mittleren Laserleistung) zurückgeführt [63]. [53]

Eine direkte, experimentell bewiesene Korrelation zwischen Leistungs-Schwankungen und dem Schweißprozess wird in der Literatur nicht beschrieben, nicht publizierte Untersuchungen der Airbus-Forschung zur Laserprozessstabilität beim Schweißen von Al-Luftfahrtwerkstoffen legen dies jedoch nicht nahe.

3.1.3 Einfluss der Werkstoffzusammensetzung auf die Prozessstabilität

Klassen [53] beschreibt in seiner Dissertation auch ein Schwingungsmodell nach Berkmanns, das als dämpfenden Faktor die Viskosität des Schmelzbades beinhaltet. Schwingungen der Kapillargeometrie werden bei hohen Viskositäten stärker gedämpft und der Prozess stabilisiert. Eine dünnflüssige Schmelze (=geringe Viskosität) lässt starke Kapillarbewegungen zu, die wiederum leichter zur Resonanzkatastrophe führen. Eine geringe Dämpfung macht grundsätzlich eine Selbsterregung erst möglich. Daraus resultiert, dass Legierungselemente, welche die Viskosität verringern, die Prozessstabilität verschlechtern und umgekehrt. Am Beispiel von Stahl und Aluminium konnte gezeigt werden, dass aufgrund der ca. dreifach geringere Nahtqualität), während sich Stahl mit hoher Prozessinstabilitäten entstehen (→ geringere Nahtqualität), während sich Stahl mit hoher Prozessicherheit schweißen lässt. Aluminium hat z.B. bei 850°C eine ähnliche Viskosität wie Wasser bei Raumtemperatur [50][51]. Außerdem nimmt die Viskosität mit steigender Temperatur ab [64]. Deshalb ist der Einfluss verschiedener Legierungselemente in den Aluminiumlegierungen auf die Viskosität der Schmelze von großer Bedeutung. In Abbildung 5 ist die Abhängigkeit der Viskosität der Aluminiumschmelze vom Legierungsgehalt (für Ti, Fe, Cu, Zn, Si, Mg) bei einer Temperatur von 700°C dargestellt [50].



Abbildung 5: Viskosität von Aluminiumschmelzen in Abhängigkeit des Legierungselementgehaltes bei 700°C, nach Hatch [50]

Es zeigt sich, dass durch Zugabe von Ti und Fe die Viskosität besonders stark erhöht werden kann, während Cu nur für eine geringfügige Erhöhung sorgt. Der starke Viskositätsanstieg durch den Zusatz von Titan und Eisen ist aufgrund von Bindungskräften von Atomgruppen der Zusammensetzung Al₃Ti und Al₃Fe oder Al₅Fe₂ zu erklären [64]. Zn scheint sich nicht auf die Viskosität auszuwirken. Si und Mg sorgen für eine deutliche Verringerung der Viskosität. Dinsdale et al. beschreiben, dass durch Zugabe von Ti, Ni, Cu, Cr und Mn in die Aluminiumschmelze die Viskosität ebenfalls erhöht wird [65]. Die Viskosität von Al-Cr20 (Gew.-%) steigt um ca. 25% bei 1500 K [66]. Der Einfluss weiterer Elemente auf die Viskosität der verschiedenen Metalle aus [65] und [67]. Dabei fällt auf, dass sich die Viskosität der Aluminiumschmelze durch Zugabe der in Abbildung 6 orangen markierten Elemente erhöht, während sich die Viskosität durch Zugabe von Mg und Si (blau) verringert (vgl. mit Abbildung 5). Zn hat keine Auswirkung auf die Viskosität in der Aluminiumschmelze. Deshalb liegt die Vermutung nahe, dass sich durch das Zulegieren von Elementen mit einer Viskosität von < 3,9 cP (Zn) die Viskosität der Aluminiumschmelze verringert. Allerdings gilt es zahlreiche andere Faktoren dabei zu beachten, wie

bereits oben erwähnt, spielen auch Bindungskräfte von intermetallischen Phasen eine Rolle. Außerdem treten beim L-PBF wesentlich höhere Temperaturen im Schmelzbad auf (bis zu 2500°C und größer), beginnend bei der Schmelztemperatur bis hin zur Verdampfungstemperatur. Abbrand von niedrigschmelzenden Elementen kann sich ebenfalls auf die Prozessdynamik auswirken. [53]



Abbildung 6: Viskosität η verschiedener Elemente beim Schmelzpunkt nach [65], [68] und [67], **grün**: Viskosität von reinem Aluminium, **blau**: Mg und Si senken die Viskosität in der Aluminiumschmelze, **lila**: Zn hat keinen Einfluss, **grau**: über Zr und Mo ist in der Literatur nichts dokumentiert, **orange**: durch die Zugabe dieser Elemente steigt die Viskosität in der Aluminiumschmelze (siehe Ti und Fe in Abbildung 5)

Klassen [53] hat gezeigt, dass sich durch Zugabe von Titan, Eisen und Kupfer und durch das Verringern von Silizium und Magnesium in einer Aluminiumlegierung der Schweißprozess deutlich verbessert und stabilisiert. Dies ist auf die Dämpfung der Kapillarbewegung in Folge von Viskositäts-steigernden Elementen zurückzuführen (Abbildung 5 und Abbildung 6). [53]

Ein weiterer Einflussfaktur auf die Prozessstabilität (und Schmelzbadströmung) beim Laserschweißen bzw. beim L-PBF ist die Oberflächenspannung und kann in folgenden Literaturstellen nachgelesen werden [11,31,32,35,69–77]. Ein Zusammenhang zwischen Oberflächenspannung und Viskosität besteht nicht [64]. Heiple und Roper haben 1982 herausgefunden, dass Schmelzströmungen, die durch Oberflächenspannungsgradienten verursacht werden, die Einschweißtiefe stark ändern können. Derartige Schmelzströmungen werden auch als Marangoni-Strömungen bezeichnet. [71,78]

Durch einen sich rasch bildenden Oxidfilm wird die Oberflächenspannung von flüssigem Aluminium und Aluminiumlegierungen verändert [64]. Selbst unter Vakuumatmosphäre oder unter Inertgasatmosphäre dünner Oxidfilm, der je nach Analyse-Methode die Ergebnisse bildet sich ein der Oberflächenspannungsmessung verfälschen kann [50]. Deshalb findet man in der Literatur unterschiedliche Oberflächenspannungswerte für Aluminium aber auch Aluminiumlegierungen, die außerdem mit steigender Temperatur abnehmen [50,55,67,79-81]. Außerdem können die Ergebnisse durch bspw. niedrigschmelzende Elemente wie z.B. Mg oder Zn (Abbrand) verfälscht werden [73,80]. Goumiri et al. haben gezeigt, dass die Oberflächenspannung von Aluminium bei anfänglicher Oxidation stark abnimmt [82]. Die Abnahme der Oberflächenspannung könnte auf die Bildung von Oxidinseln, bis zur kompletten Bedeckung (durch eine "homogene Oxidschicht") der Schmelze zurückzuführen sein [82]. Abbildung 7 zeigt die Oberflächenspannung verschiedener Metalle bei ihrem jeweiligen Schmelzpunkt. Die gelb markierten Elemente (Sn, Li, Bi, Pb, Mg, Ca) führen in einer 99,99 % Aluminiumschmelze zur Verringerung der Oberflächenspannung. Die blau markierten Elemente (Zn, Si, Cu, Mn, Fe) haben entweder nur sehr wenig oder gar keinen Einfluss auf die Oberflächenspannung

in der Aluminiumschmelze. Über den Einfluss von Cr, Zr, Sc und Mo konnte in der Literatur nur Daten zu reinen Metallen gefunden werden. [50,83]



Abbildung 7: Oberflächenspannung σ verschiedener Legierungselemente in Abhängigkeit des Schmelzpunktes, in Anlehnung an [83] und [50], **gelb:** Elemente, die die Oberflächenspannung in 99,99 % Aluminium reduzieren, **blau:** Elemente, die wenig bis keinen Effekt auf die Oberflächenspannung in 99,99 % Aluminium haben. Über den Einfluss der Elemente Cr, Zr, Sc und Mo konnte in der Literatur nur Daten zu reinen Metallen gefunden werden. Al wird dargestellt, um die Oberflächenspannung über dem Schmelzpunkt aufzuzeigen.

Bei einer Al-Mg Legierung (10,6 % Mg) ist die Verringerung der Oberflächenspannung (bei 700°C) durch die Zugabe einzelner Elemente (Bi, Pb, Ba, Sb, Sn, Sr, Cu) schwächer als bspw. bei einer Al-Cu Legierung (5 % Cu) durch Zugabe von Bi, Pb, Ba, Sb, Sr, Ca, Li, Sn oder Mg. Für beide Legierungen (Al-Mg und Al-Cu) sowie für Reinaluminium ist charakteristisch, dass bei weniger als 0,2 at.-% Zusatzmetall die Oberflächenspannung am stärksten verringert wird. [64]

Der "Abbrand" niedrigschmelzender Elemente wie z.B. Zn, Si, Mg, Li oder Mn ist ein wesentlicher Faktor, der sich negativ auf die Schmelzbadunruhe und Spritzerbildung beim L-PBF auswirken kann. Zn hat z.B. einen größeren Dampfdruck (siehe auch Kapitel 3.4.1) bei jeder Temperatur als Mg, Mn oder Aluminium. Das bedeutet, dass Zn, Mg und Mn eine größere Neigung zum Abbrand haben als Aluminium. Mangan hat bspw. einen höheren Dampfdruck als Fe, was die Mn-Verluste durch Abbrand in Laserschweißungen von rostfreien Stählen erklärt. [73]

3.1.4 Gefüge-Ausbildung und Wachstum

Aufgrund der sehr kleinen Schmelzbadvolumina resultieren sehr hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten (wegen schnellem Wärmeabtransport). Um eine ganzheitliche Übersicht über die Erstarrungsvorgänge und der daraus entstehenden Mikrostruktur zu erhalten und um es besser zu verstehen, ist es wichtig, sich etwas tiefergehender mit der Schnellerstarrung (siehe Kapitel 3.2) auseinanderzusetzen.

Beim L-PBF dienen die vorhandenen Körner in der Grundplatte oder die Stengelkristalle einer bereits aufgeschmolzenen und erstarrten Schicht an der Schmelzbadgrenze (engl. "Fusion Line") als Substrat für die Keimbildung. Da die Schmelze des Schweißbades direkt in Berührung mit den Körnern der Grundplatte (bzw. mit den Stengelkristallen) steht und diese auch vollständig benetzt werden, bilden sich ohne Probleme Kristalle aus dem flüssigen Schmelzbad. Beim L-PBF erfolgt die Keimbildung durch das Anordnen von Atomen aus der Schmelze direkt auf den Stengelkristallen (Körnern), ohne deren kristallographische Orientierung/Ausrichtung zu ändern. Dieser Wachstumsprozess, der in Abbildung 8 a) dargestellt ist, wird als epitaktisches Wachstum oder epitaktische Keimbildung (engl. "epitaxial grain growth") bezeichnet. Der Pfeil in jedem Korn zeigt die <100> Richtung an. Bei Materialien mit einer kubisch flächenzentrierten Kristallstruktur (kfz, engl. "fcc – face centered cubic") wie z.B. bei Aluminium, wachsen die Stengelkristalle (kolumnare Dendriten) in die <100> Richtung über mehrere Schweiß-/Schmelzbahnen hinweg [73,84]. Dort liegt aufgrund der Anisotropie der Grenzflächenenergie die größte Anlagerungsgeschwindigkeit an der Fest-Flüssig-Phasengrenze vor [85,86]. Abseits der Fusion Line zur Grundplatte wird die Kornstruktur jedoch von einem anderen Mechanismus beherrscht, der "Competitive growth" genannt wird (siehe Abbildung 8 a)). Während der Erstarrung der Schmelze neigen die Körner dazu, senkrecht zur Scan-Richtung (Schweißbadgrenze) zu wachsen, da dies die Richtung des maximalen Temperaturgradienten und damit des maximalen Wärmeentzugs (Ort mit der höchsten Abkühlgeschwindigkeit) ist [72]. Stengelkristalle oder kolumnare Dendriten neigen jedoch dazu, in die Richtung des geringsten Widerstands zu wachsen. Das ist für kfz-Materialien wie für Aluminium die <100> Richtung. Während der Erstarrung wachsen die Körner grundsätzlich senkrecht zur Scan-Richtung und verdrängen bzw. überwachsen dabei weniger günstig orientierte Körner. Dieser Mechanismus des "Competitive growth" beherrscht die Kornstruktur der erstarrten Schmelze. [72,73] Daraus folgt je nach Legierung eine Anisotropie.

Eine weitere Voraussetzung für das Schichtübergreifende Kornwachstum ist das Wiederaufschmelzen der darunterliegenden Schichten [87].

Gefüge mit einer Textur, wie sie in Abbildung 8 a) dargestellt ist, sind u.a. bei additiv gefertigten Titanund Nickel-Legierungen zu finden [24,85,88]. Doch auch in additiv gefertigten Aluminiumlegierung (AA 2024, Al-Cu-Mg) sind Texturen nichts außergewöhnliches, wie Botello gezeigt hat [89].

Bimodales Gefüge, bestehend aus Feinkorn (engl. " EG – equiaxed grains") und säulenförmigen, kolumnaren Körnern (engl. "CG – columnar grains") wie es in Abbildung 8 b) dargestellt ist, entsteht bei Scalmalloy® (Al-Mg-Sc-Mn-Zr) aber auch bei Al-Mg-Zr-Legierungen während des L-PBF Prozesses und wurde in der Literatur häufig behandelt [74,90–117]. Siehe auch Kapitel 3.3.8.1. In diesem Kapitel wird das Werkstoffkonzept Scalmalloy® und die Gefüge-Entstehung detailliert beschrieben.



 Abbildung 8: Schematische Darstellung des epitaxialen Kornwachstums (Competitive growth) über mehrere Schichten beim L-PBF. a) Epitaxial grain growth: Frühes Wachstum der Körner nahe der Fusion Line (darunterliegenden Schicht) oder
 Grundplatte, Competitive growth: Weiteres Wachstum der günstig orientierten Körner (Stengelkristalle) in <100> Richtung zu einem späteren Zeitpunkt, b) Gefüge-Ausbildung durch CET eines bimodalen Gefüges, in Anlehnung an [73]

3.2 (Schnell-)Erstarrung

Hohe Abkühlraten von bis zu 10^{10} K/s resultieren in einer Schnellerstarrung (engl. "RS – Rapid Solidification") [50,118,119] mit hohen Erstarrungsgeschwindigkeiten [120]. Außerdem liegt bei der Schnellerstarrung kein thermodynamisches Gleichgewicht an der Phasengrenze flüssig/fest vor. In Tabelle 1 sind die mit steigender Erstarrungsgeschwindigkeit an der Phasengrenze auftretenden Phänomene dargestellt [121]. Es zeigt sich, dass bei Geschwindigkeitsbereichen von v > 1 mm/s das Phasendiagram (Gleichgewichtszustand) die Gegebenheiten an der Phasengrenze nicht mehr richtig beschreibt. Ein weiteres Kriterium für die Schnellerstarrung ergibt sich aus der Größe der Pécletzahl. Diese setzt die Erstarrungsgeschwindigkeit v ins Verhältnis zu der Diffusionsgeschwindigkeit. Für kleine Geschwindigkeiten (v), also kleine Pécletzahlen, beeinflusst die latente Wärme bzw. der Stofftransport die Erstarrung nicht und es kann von einer unendlich schnellen Diffusion ausgegangen werden. Für große Geschwindigkeiten (große Pécletzahlen) ist das nicht mehr gerechtfertigt. [120–122]

Tabelle 1	· Frstarrungsphänomene i	n Abhängigkeit der	r Frstarrungsgesch	windiakeit nac	h [121 ·	1221
Tabelle T.	Listanungsphänomenen	i Abilaliyiykeli del	Listanungsgesch	windigken nac	<i>"</i> [] ∠],	122]

v ≈ 1 nm/s	Globales Gleichgewicht in flüssiger und fester Phase		
	keine Konzentrationsgradienten		
	keine Temperaturgradienten		
	Hebel-Gesetz ist gültig		
v ≈ 1 µm/s	Lokales Gleichgewicht an der Phasengrenze (\rightarrow Mikroseigerungen,		
	konstitutionelle Unterkühlung)		
	Gleichgewichtsphasendiagramm beschreibt die		
	Konzentrationsverhältnisse an der Grenzfläche		
	Korrektur durch Krümmungseffekte an der Grenzfläche		
v ≈ 1 mm/s	Lokales metastabiles Gleichgewicht an der Phasengrenze		
	 die stabile Phase kann nicht ausreichend schnell wachsen 		
	ein metastabiles Phasendiagramm beschreibt die Gegebenheiten an der		
	Grenzfläche		
v ≈ 1 m/s	Kein Gleichgewicht an der Phasengrenze (\rightarrow Rapid Solidification)		
	 das Phasendiagramm ist ungültig 		
	die chemischen Potentiale sind nicht gleich		

Vorteile von Schnellerstarrung (Rapid Solidification) nach [50,118,123–125]

- 1. Kornfeinung (kleinere Korngrößen)
- 2. keine Makroseigerungen
- 3. reduzierte Mikroseigerungen
- 4. größere/stärkere mikrostrukturelle Homogenität
- 5. Erzeugung von metastabilen (Nichtgleichgewichts-) Phasen
- 6. Erweiterte Löslichkeit der Legierungselemente im Mischkristall/Matrix
- 7. Bildung von amorphen Phasen

Durch eine Kombination der o.g. Vorteile können konventionell hergestellte, handelsübliche Legierungen unter Anwendung von Schnellerstarrung bessere Eigenschaften erzielen. Noch bessere Eigenschaften können allerdings erzielt werden, wenn Legierungen speziell für die Schnellerstarrung designed bzw. entwickelt werden. [123]

Methoden, um Schnellerstarrung zu erreichen

Es gibt verschiedene Möglichkeiten und Verfahren, bei denen o.g. Erstarrungsphänomene entscheidenden Einfluss haben und wodurch eine Schnellerstarrung erreicht werden kann. Eine detaillierte Auflistung ist in [118,122] dargestellt. Verfahren, bei denen Abkühlraten von bis zu 10⁸ K/s erreicht werden können sind z.B. Meltspinning (bis 10⁶ K/s), Randschichtumschmelzen (bis 10⁸ K/s), Splatcooling (bis 10⁸ K/s), Pulververdüsung bzw. Gasverdüsung, EIGA (engl. "Electrode Induction Gas Atomization"), VIGA (engl. "Vacuum Induction Melting Inert Gas Atomization") bis 10⁸ K/s [123,126–128], PREP (engl. "Plasma Rotating Electrode Process") bis 10⁶ K/s [129] und L-PBF (bis 10⁸ K/s)

Entscheidend ist immer das Schmelzvolumen aus dem die Wärme möglichst schnell abfließen soll und eine massive Wärmesenke. Hierbei gilt, je kleiner, desto schneller kann die Wärme abfließen.

3.2.1 Erstarrungsmorphologien

Um eine hohe Keimbildungsrate zu erreichen, muss die Schmelze vor der Keimbildung stark unterkühlt werden [123]. Die hierfür notwendige Unterkühlung kann in der Schmelze nahe der Erstarrungsfront entweder durch ein Temperaturgefälle engl. "thermal supercooling" (thermische Unterkühlung) oder durch eine Konzentrationsverschiebung engl. "constitutional supercooling" (konstitutionelle Unterkühlung) erreicht werden. Beide Arten der Unterkühlung sind bei der Erstarrung von Aluminium und Aluminiumlegierungen als Ursachen der Keimbildung und des Kristallwachstums zu berücksichtigen. Die thermische Unterkühlung ohne Konzentrationsverschiebung innerhalb der Schmelze ist die Voraussetzung für das Einsetzen einer ersten Keimbildung. Die Unterkühlung durch Konzentrationsverschiebung (konstitutionelle Unterkühlung) kommt hinzu, sobald diese Keime wachsen und kann das dendritische Wachstum oder eine freie Keimbildung vor der Erstarrungsfront bewirken. [64,130]

In Abhängigkeit der Abkühlgeschwindigkeit (Größe des realen Temperaturgradienten G in der Schmelze und der Kristallisationsgeschwindigkeit R) entstehen Erstarrungsgefüge mit erheblich voneinander abweichenden Eigenschaften. Mit steigender Kristallisationsgeschwindigkeit R nimmt die zum Abbau des Konzentrationsstaus an der Phasengrenze flüssig/fest zur Verfügung stehende Zeit ab, was zu einer größeren konstitutionellen Unterkühlung führt (Abbildung 9). Eine ebene Erstarrungsfront entsteht bei rascher Wärmeabfuhr und einer sehr geringen Menge gelöster Legierungselemente, welche bei technischen Schmelzen so gut wie nie beobachtet wird (Abbildung 9). Die kleinere, konstitutionell unterkühlte Zone Δx fördert die Bildung gerichteter Zellstrukturen und führt zu einem aus Dendriten und Stengelkristallen bestehenden Mischgefüge (Abbildung 9). Die Kristallite wachsen beschleunigt und gerichtet aufgrund des Temperaturgradienten in Richtung des Schmelzbadinneren durch den konstitutionell unterkühlten Schmelzenbereich hindurch. Die glatte Erstarrungsfront wird instabil und es entstehen Stengelkristalle, die in die Schmelze "einschießen". Dieser Mechanismus ist für die Dendritenbildung entscheidend. Die Größe des vor der Erstarrungsfront liegenden konstitutionell unterkühlten Bereichs Δx beeinflusst die Gefüge-Ausbildung (Abbildung 9). Einige wichtige metallphysikalische Eigenschaften ändern sich mit steigender Größe Ax: ausgeprägtere Dendritenstruktur, die Dendritenanordnung im Gefüge wird regelloser und der Ablauf der Erstarrung kann sich ändern, wenn sich durch homogene Keimbildung eine zweite Erstarrungsfront infolge einer großen konstitutionellen Unterkühlung bildet. Dadurch kann in der Schweißnaht-/Schmelzbadmitte eine feinkörnige Zone entstehen (Abbildung 9). [72,130]



Abbildung 9: Einfluss der konstitutionellen Unterkühlung auf die Erstarrungsmorphologien, A: ebene Erstarrung/planar, B/C: Zellen gerichtet, dendritsich/cellular, D: Dendriten säulenförmig/columnar dendritic, E: Dendriten äquiaxial/equiaxed dendritic → konstitutionelle Unterkühlung, (S = solid/fest, L = liquid/flüssig, M = "mushy zone"), vor der Erstarrungsfront stellt sich für einen flachen thermischen Gradienten ein konstitutionell unterkühlter Bereich ein, in dem globulitische/äquiaxiale Körner (E) heranwachsen können und je nach Volumenanteil in der kolumnaren/säulenförmigen Front (D) eingebaut werden oder diese überwachsen, in Anlehung an [72,85,131,132], aus [73]

Mikroseigerungen

Mikroseigerungen (Mikrosegregation) sind Entmischungen, die aufgrund der verschiedenartigen Entstehung zu typischen Konzentrationsunterschieden in den Legierungen führen. Die Konzentration an Legierungselementen ist in der Schmelze an der Erstarrungsfront höher als im bereits erstarrten Dendriten, welche mit fortschreitender Erstarrung weiter ansteigt. Durch die Abweichung vom Gleichgewichtszustand können bei der Erstarrung von Legierungen Kristallite (Dendriten) entstehen, die aus Zonen verschiedener Zusammensetzung aufgebaut sind (geringste Konzentration an Legierungselementen im Zentrum des Dendriten, höchste Konzentration am äußeren Rand des Dendriten). Ursache dieser Mikroseigerung ist die verminderte Diffusion innerhalb der Kristallite infolge von erhöhter Abkühlgeschwindigkeiten. Durch die Konzentrationsunterschiede zwischen den kristallisierenden Teilchen und der verbleibenden Schmelze erhöht sich der Anteil der Legierungselemente und der Verunreinigungen in der Restschmelze. Kornseigerungen und Übersättigung an Legierungselementen werden durch eine schnelle Erstarrung und durch eine schnelle Abkühlung nach dem Erstarren begünstigt. [64,122,133,134]

3.2.1.1 Columnar-to-equiaxed transition (CET)

Eine detaillierte Beschreibung der verschiedenen Modelle von CET (D \rightarrow E in Abbildung 9) kann in folgenden Quellen nachgelesen werden [85,131,135–140]. Der Wechsel von einer dendritisch, säulenförmigen (engl. "columnar dendritic", D \rightarrow Abbildung 9), zu einer dendritisch, äquiaxialen (engl. "equiaxed dendritic", E \rightarrow Abbildung 9) Erstarrungsmorphologie (CET), engl. "columnar-to-equiaxed transition" wird seit langer Zeit in der Literatur [73,131,140,141] diskutiert. Drei wesentliche Mechanismen sind für die Entstehung von gleichachsigen/äquiaxialen Körner relevant (vgl. Abbildung 9) [73,85]:

- 1. Homogen Keimbildung in der konstitutionell unterkühlten Schmelze vor der Erstarrungsfront
- 2. Kornablösung (engl. "Grain Detachment")
- 3. Oberflächenkeimbildung (engl. "Surface Nucleation")

Hunt beschreibt in einem ersten analyitschen Modell den CET-Übergang in folgenden Schritten [85,131]:

- 1. Keimbildung: Spontane Keimbildung im konstitutionell unterkühlten Bereich bei Erreichen von ΔT_N (Nukleationsunterkühlung bei der heterogenen Keimbildung) mit der Keimdichte N₀
- Keimwachstum: Keimwachstum der stationären Keime in Abhängigkeit von ∆T (Unterkühlung) bis zum Zusammentreffen mit der Erstarrungsfront
- 3. Geometrische Auswahl: Es kommt zum CET-Übergang, wenn zum Zeitpunkt des Zusammentreffens mit der Erstarrungsfront ein Volumenanteil an globulitischen Keimen ϕ von > 49 % vorliegt

3.2.1.1 Heterogene Keimbildung

Die nachfolgende Beschreibung kann auch aus Abbildung 8 b) entnommen werden. Dort ist die Entstehung eines bimodalen Gefüges dargestellt. Sehr häufig erfolgt die Keimbildung heterogen, das bedeutet, der Keim bildet sich an energiereichen Defekten (z. B. Oxide, Leerstellen, Korngrenzen, Stapelfehlern, freien Oberflächen, Ausscheidungen die als Keim dienen z.B. Al₃X bildende Phasen wie Al₃Zr, Al₃Sc) oder schon festen Teilchen bestimmter Größe. In der Schmelze sind bereits bestimmte wachstumsfähige Partikel in Form von "Oberflächen" enthalten. Die für die heterogene Keimbildung aufzubringende Aktivierungsenergie ΔG_A ist kleiner, weil der zur Schaffung der Keimoberflächen aufzuwendende Energieanteil AGo geringer ist. Deshalb kann die Kristallisation schon bei sehr geringen nahezu perfekt mit dem der kristallisierenden Phase übereinstimmt, wodurch sehr geringe Kohärenzspannungen entstehen. Die erforderliche Unterkühlung ΔT bzw. die Aktivierungsenergie ΔG_A ist deshalb Null bzw. sehr klein. Ein wichtiges Beispiel für diese heterogene Keimbildung ist bspw. die epitaktische Erstarrung von Schweißschmelzen (auch beim L-PBF). In diesem Fall liegen bereits metallphysikalisch perfekt passende Keime in Form der aufgeschmolzenen Werkstückoberfläche bzw. der bereits aufgeschmolzenen Schweißbahn beim L-PBF vor. Die Kristallisationsgeschwindigkeit und die Keimzahl nehmen mit zunehmender Unterkühlung ΔT zu. Die Phase des Kristallwachstums schließt sich an die Keimbildungsphase an. Die Korngröße des Gefüges hängt von der Kristallisationsgeschwindigkeit der Schmelze und von der Keimzahl ab. [72,130,142] Primäre Ausscheidungen in Aluminiumlegierungen können z.B. Al₃Zr oder Al₃Sc sein.

3.3 Aluminium und Aluminiumlegierungen

Im folgenden wird das Element Aluminium sowie dessen Eigenschaften (Festigkeitsverhalten, Ermüdungsverhalten, usw.) genauer erläutert. Außerdem werden verschiedene Legierungstypen wie z.B. konventionelle Knetlegierungen, sowie Legierungen aus der Pulvermetallurgie mit Bedeutung für das L-PBF beschrieben.

3.3.1 Aluminium

Aluminium (AI) ist das dritthäufigste chemische Element in der Erdkruste (mit einer relativen natürlichen Häufigkeit von 8,3 Gew.-%, nach Sauerstoff und Silizium), befindet sich in der 3. Hauptgruppe des Periodensystems, hat die Ordnungszahl 13 und eine Atommasse von 26,9815. Außerdem ist Aluminium ein Leichtmetall mit einer Dichte von 2,698 g/cm³ und zeichnet sich durch einen geringen Schmelz- (≈ 660°C) und relativ hohen Verdampfungspunkt (≈ 2519°C) aus. Aluminium hat ein kubischflächenzentriertes (kfz) Kristallgitter mit einer Gitterkonstante a = 0,40496 nm (gemessen in reinem Al 99,99 % bei 25 °C). Al ist elektrochemisch ein ziemlich unedles Metall und kann bei vorhandensein eines elektrisch leitenden Kontakts (Elektrolyt) mit anderen Metallen galvanische Korrosion oder Kontaktkorrosion hervorrufen (z.B. beim Zusammenbau von Aluminium mit anderen metallischen Werkstoffen (z.B. Stahl)). Die mechanische Festigkeit von Aluminium steigt bei tiefen Temperaturen an, deshalb ist Aluminium und seine Legierungen besonders gut für tiefe bis kryogene Anwendungen (bswp. Weltraum) geeignet, die ein hohes Verhältnis von Festigkeit zu Gewicht erfordern. Al besitzt zudem eine gute elektrische- (64,94 % IACS, International Annealed Copper Standard) sowie thermische Leitfähigkeit (237 W/mK). Legierungselemente wie Cr, V, Mn, Ti, Zr, Ag, Zn, Si, Cu, Mg und Ni verringern die elektrische Leitfähigkeit des Aluminiums (siehe auch Kapitel 3.4.1) [143]. Reines Aluminium sieht direkt nach dem Schneiden oder Fräsen silbrig-weiß aus, bildet allerdings sofort eine Passivierungsschicht aus Aluminiumoxid (nach ca. 10 min zeigt sich eine ca. 1 nm dicke Oxidhaut an trockener Luft [64]), was es matt erscheinen lässt. Die Oxidschicht kann auf bis zu 10 nm Dicke anwachsen, wenn das Aluminium z.B. einige Monate der Zimmerluft (Luftfeuchtigkeit) ausgesetzt wird. Wenn die Oberfläche längere Zeit der freien Bewitterung ausgesetzt war, vergrößert sich die Oxidschichtdicke auf über 0,1 µm. Die Oxidschicht, welche in Kontakt mit Luftfeuchtigkeit gewachsen ist, besteht aus zwei übereinanderliegenden Teilschichten. Zum einen aus einer porenfreien Grundschicht, aus amorphem Aluminiumoxid (Al₂O₃), deren Dicke temperaturabhängig ist und zum anderen aus der darüberliegenden Deckschicht (Al₂O₃ + Al(OH)₃). Bei Temperaturen zwischen 165°C und 500°C gibt die Deckschicht Wasser und Wasserstoff ab. Deshalb ist Aluminium im Gegensatz zu Eisen und Stählen korrosionsbeständig gegenüber normalen atmosphärischen Bedingungen (z.B. Luft, Wasser) und korrodiert nicht. Die Dicke der Passivierungsschicht kann durch Anodisieren oder andere Veredelungstechniken künstlich erhöht werden. Je nach Grad der Verunreinigungen (Fe, Si, Cu, Ti, Zn, usw.) kann Aluminium in unterschiedliche Reinheitsgrade eingeteilt werden. Reinstaluminium ist für die meisten Anwendungsfälle zu weich (Zugfestigkeit Rm ca. 40-50 MPa, Streckgrenze/Dehngrenze Rp0.2 ca. 15-20 MPa, Bruchdehnung A ca. 50-70 %, Härte HB 15-28) und muss deshalb mit verschiedenen anderen chemischen Elementen legiert werden. [64,72,144–147]

Wasserstoffeinfluss

Der Einfluss von Wasserstoff in Aluminium und Aluminiumlegierungen, sowie der Einfluss von Legierungselemente auf die Wasserstofflöslichkeit in flüssigem Aluminium wird in folgenden Literaturstellen beschrieben [50,64,73,146,148–152]. Mit steigender Temperatur und mit steigendem Druck des im Kontakt mit dem Aluminium stehenden molekularen Wasserstoffs nimmt die Löslichkeit des Wasserstoffs im Aluminium zu (H entsteht bei der Reduktion der Luftfeuchtigkeit durch metallisches Aluminium, $3H_2O + 2AI \rightarrow Al_2O_3 + 6H$ [133]). Dabei geht der Wasserstoff im Aluminium atomar in Lösung. Abbildung 10 zeigt den im Aluminium gelösten Wasserstoff in Abhängigkeit von der Temperatur.



Abbildung 10: Wasserstoffgehalt (gelöst) in Reinaluminium in Abhängigkeit von der Temperatur bei 1013 hPa, Wasserstoffzunahme beim Schmelzpunkt von Aluminium (Gleichgewichtsbedingungen), nach [64]

Zwei Ursachen kommen für die starke immer wieder zu beobachtende Überstättigung an Wasserstoff im festen Zustand in Frage. Zum einen das Einfrieren des in der Schmelze gelösten Wasserstoffes bei der Erstarrung und zum anderen die Aufnahme von Wasserstoff im Zustand des Enstehens, bei Reaktion des festen Aluminiums mit Wasserdampf. Durch schnelle Abkühlung bzw. Rapid Solidification beim L-PBF wird das Einfrieren begünstigt. Bei Legierungen (und langsamer Erstarrung) kommt es vor, dass sich der übersättigte Wasserstoff teilweise in der Schmelze anreichert und in Blasenform (Poren) ausgeschieden wird (siehe auch [148]). Wie Abbildung 10 zeigt, erfolgt bei der Erstarrung ein drastischer Rückgang der Löslichkeit des Wasserstoffes. Während der Erstarrung kann die Ausscheidung von übersättigtem Wasserstoff am ehesten durch Blasenbildung in der Schmelze erfolgen. Die Blasen bzw. Gas-Porenbildung in der Schmelze ist von zwei Faktoren bestimmt: einmal von der Keimbildung und außerdem von dem Wachstum der Poren. Verschiedene Legierungselemente können die Wasserstoffaufnahme im Inneren des Metalls, aber auch die Ausbildung der Oxidhaut auf der Oberfläche beeinflussen. Cu, Si, Mn und Sn verringern die Löslichkeit des Wasserstoffes im geschmolzenen Aluminium, während Cr, Fe, Ti, Ce und Th die Löslichkeit des Wasserstoffes erhöhen. Gesteigerte Warmbruchempfindlichkeit oder Poren sind indirekte Folgeerscheinungen des Wasserstoffgehalts. Beim Schweißen treten oftmals Risse auf, welche mit dem Gasgehalt untmittelbar in Zusammenhang stehen. [64,148,151]

3.3.2 Festigkeitsverhalten

Es gibt verschiedene Mechanismen um die Festigkeit von Aluminiumlegierungen zu erhöhen. Schulze beschreibt dies wie folgt [72]: Die Zähigkeit des Materials spielt hierbei eine große Rolle, weil kurzzeitige, örtlich begrenzte Überlastungen durch plastische Verformungen unwirksam gemacht werden können. Der Beginn der Versetzungsbewegungen ist ein Zeichen dafür, dass die Beanspruchung im Werkstoff die Streckgrenze örtlich erreicht hat. Dadurch beruht der prinzipielle Wirkmechanismus jeder Maßnahme, die zur Festigkeitssteigerung metallischer Werkstoffe beiträgt, auf folgenden Grundtatsachen: Die Versetzungen müssen blockiert bzw. ihre Bewegungen erschwert werden. Um also zu verhindern, dass eine äußere Spannung eine großräumige Versetzungsbewegung

und damit eine makroskopisch messbare Verformung hervorruft, so muss die innere Gegenspannung so groß wie möglich sein [153].

Hierfür stehen folgende Mechanismen zur Verfügung, die auch in Abbildung 11 schematisch dargestellt sind: [64,72,133,142,144,147,153–159]



Abbildung 11: Schematische Darstellung der Mechanismen zur Festigkeitssteigerung: Mischkristallverfestigung, Ausscheidungshärtung, Dispersionshärtung/Partikelhärtung und Korngrenzenhärtung (Feinkornhärtung, Hall-Petch), der Widerstand gegen einsetzende plastische Verformung (Streckgrenze) wird durch Versetzungshindernisse erhöht, σ = Spannung in MPa, Verformungsverfestigung wird nicht weiter behandelt, da es sich hierbei um Kaltverfestigung durch bspw. Walzen handelt [156], aus [147]

Mischkristallverfestigung

- Gelöste Fremdatome (Atomradienunterschied ∆r zum Atomradius r des Wirts) erschweren die Versetzungsbewegung (durch Zulegieren von Elementen z. B. AlMg Mischkristall)
- Ausscheidungshärtung
 - Ausscheidungen (schneidbare & nicht schneidbare kohärente bzw. teilkohärente Teilchen, fein verteilt in der Matrix) erschweren die Versetzungsbewegung (z. B. sekundäre Al₃Sc oder Al₃Zr Ausscheidungen)
 - Versetzungen schneiden oder umgehen (Orowan) dreidimensionale Kristallbereiche (Ausscheidungen)
- Dispersionshärtung/Partikelhärtung
 - Teilchen/Dispersoide/Partikel (nicht schneidbare, inkohärente Teilchen bzw. intermetallische Phasen, meist unlöslich in der metallischen Matrix) erschweren die Versetzungsbewegung (z. B. primäre Al₂O₃, Al₁₃Cr₂ Dispersoide)
 - → Versetzungen umgehen dreidimensionale Einschlüsse mittels Orowan Mechanismus
- Korngrenzenhärtung (Hall-Petch)
 - Auch Feinkornhärtung genannt, durch Hindernisse (Korngrenzen) wird die Versetzungsbewegung erschwert (Versetzungen müssen Grenzen überwinden)

Abbildung 12 zeigt schematisch am Beispiel einer Al-Legierung, wie die einzelnen Mechanismen zur Festigkeitssteigerung das Spannungs-Dehnungs-Diagramm (σ = Spannung in MPa, ε = A = Bruchdehnung in %) verändern. Als Referenz wird das grobkörnige Aluminiumgefüge dargestellt, welches eine niedrige Elastizitätsgrenze (Übergang von der elastischen Gerade in den elastischplastischen Bereich der Kurve) besitzt. Durch ein feinkörniges Gefüge (Korngrenzenhärtung, Feinkornhärtung) wird die Streckgrenze R_{p0.2} erhöht. Durch Mischkristallverfestigung sowie Ausscheidungs- und Dispersionshärtung kann die Festigkeit weiter gesteigert werden. Allerdings führt eine Steigerung der Streckgrenze bzw. der Festigkeit in Metallen in der Regel zu einer Reduzierung der Duktiliät, also der Bruchdehnung A, da das Verformungsvermögen durch die eingeschränkte Mobilität der Versetzungen reduziert ist. Der E-Modul wird jedoch durch alle Maßnahmen zur Festigkeitssteigerung geringfügig beeinflusst. Der Elastizitätsmodul ist eine Materialkonstante, da dieser auf die Bindungsdichte und den Bindungstyp zurückzuführen ist. Deshalb bleiben diese physikalischen Gegebenheiten durch die Maßnahmen zur Festigkeitssteigerung im Wesentlichen unbeeinflusst. [142,147,153,156]



Abbildung 12: Einfluss der Festigkeitssteigernden Mechanismen auf die mechanischen Eigenschaften am Beispiel von Aluminium (-legierungen) (schematisch), σ = Spannung in MPa, ε = A = Bruchdehnung in %, in Anlehnung an [147,160,161]

Nachfolgend werden die 4 wesentlichen Mechanismen zur Festigkeitssteigerung von Aluminiumlegierungen beschrieben. Detailierte Informationen über diese Mechanismen können in [72,142,153,156,162,163] nachgelesen werden.

3.3.2.1.1 Mischkristallverfestigung

Reinmetalle (wie z.B. reines Aluminium) bestehen aus gleich großen Atomen, was dazu führt, dass die Gleitebenen ihrer Kristallite ungestört sind. Die niedrige Festigkeit wird durch Verunreinigungen oder zusätzliche Legierungselemente (zulegierte Fremdatome) erhöht (=Mischkristallverfestigung). So weist bspw. Aluminium mit einer begrenzten Reinheit von 99 % (+1 % Verunreinigung) eine höhere Festigkeit ($R_{p0.2} = 25$ MPa) auf, als Aluminium mit einer Reinheit von 99,8 % ($R_{p0.2} = 15$ MPa). Bei Mischkristallen wird das Kristallgitter je nach Größe der enthaltenen Fremdatome (Legierungselemente) örtlich

verzerrt. Durch die punktförmigen Fehler entstehen Unebenheiten in den Gitterebenen, welche zu "Mulden" (durch Atome mit kleinerem Atomdurchmesser) und "Höcker" (durch Atome mit größerem Atomdurchmesser) führen. Die kritische Schubspannung für Abgleitungen wird durch das verzerrte Kristallgitter erhöht. Die Dichte der Unebenheiten resultiert aus der Konzentration der Legierungselemente. Damit bestimmen zwei Einflussgrößen die festigkeitssteigernde Wirkung, die nachfolgend nach [156] beschrieben werden: [142,147,153,156,163]

• Konzentration der Fremdatome bzw. der Legierungselemente

Die Konzentration eines Legierungselements in einem Al-Gitter wird von seiner Löslichkeit begrenzt. Die maximale Löslichkeit des Elements (Sättigung) hängt von der physikalischen Ähnlichkeit mit den Atomen des Al-Gitters ab.

• Differenz der verschiedenen Atomdurchmesser

Beide Einflussgrößen wirken gleichsinnig: Je größer, desto stärker ist die Verzerrung des Gitters und die damit einhergehende Festigkeitssteigerung. Während die Zugfestigkeit R_m mit steigender Konzentration des Legierungselements bis zu einem Maximum steigt, verringert sich in der Regel die Bruchdehnung A. Die Änderung der mechanischen Eigenschaften hängen auch von der Bindung der Fremdatome und ihrem Standort ab: [156]

- Gitterplätze werden durch Metallatome besetzt (Austausch-Mischkristall (AMK) → Substitutions-Mischkristall)
- Kleinere Metallatome oder Nichtmetallatome besetzen die Lücken oder Zwischengitterplätze (→ Einlagerungs-Mischkristall (EMK))

Deshalb sind sie (Fremdatome) nur gering löslich und erhöhen mit kleinem Anteil die Festigkeit stark, jedoch mit starkem einhergehenden Abfall der Bruchdehnung. [156]

Beim **AMK** können Legierungselement-Atome Basisatome im Gitter ersetzen bzw. im Austausch an seine Stelle treten. Diese sind dann regellos verteilt. Mischkristalle bilden eine Phase und werden deswegen feste Lösung genannt. Eine vollkommene Löslichkeit ist nur möglich, wenn sich die Komponenten sehr ähnlich sind. [156,163] Folgende Bedingungen für Mischkristalle mit unbegrenzter Mischbarkeit können nach [156] genannt werden: gleiche Kristallgitter, die Atomradien unterscheiden sich weniger als 15 %, sie haben die gleiche, chemische Wertigkeiten, annähernd gleiche Elektronegativität EN. [156]

Einlagerungsmischkristalle werden auch interstitielle Mischkristalle genannt. Die Legierungselement-Atome sind auf Zwischengitterplätzen (Lücken zwischen Gitterpunkten des Basisgitters) eingelagert. Kleine Legierungselement-Atome (r_{Le} , meist Nichtmetalle) sind bei ausreichend großen Lücken löslich. Für die Bildung von EMK sind nach [156] folgende Bedingungen nötig: Das Basisgitter ($r_{|Bas|}$) besteht aus Übergangsmetallen (z.B. Sc, Cr, Mn, Zr) und das Radienverhältnis beträgt $r_{LE}/r_{Bas} < 0,41$ (B, C, N, O). [156]

Beispiele für durch AMK verfestigte AI-Legierungen:

Durch Schnellerstarrung gelingt es, höhere Mengen an Legierungselementen (im Vergleich zu Gleichgewichtserstarrung) im Mischkristall "einzufrieren" (siehe Kapitel 3.4), wodurch ein übersättigter Mischkristall entsteht, welcher sich durch eine nachgelagerte Wärmebehandlung entmischt und

sekundäre Ausscheidungen bildet [164]. Dies haben bspw. Sanchéz et al. an schnellerstarrten Al-Cr-Pulvern herausgefunden [165]. Yan zeigte, dass Cr jedoch auch bei langsamer Erstarrung zur Mischkristallverfestigung beiträgt [166]. In einer schnellerstarrten Al-Cr-Zr Legierung gelang es Brodova et al., Midson et al. und Sokolovskaya et al. einen mit Cr und Zr übersättigten Mischkristall zu generieren [167–169]. Auch Molybdän und Chrom bilden einen übersättigten Mischkristall in einer schnellerstarrten Al-Cr-Mo Legierung [170]. Gleiches gilt auch für Mangan und Chrom in einer ebenfalls mittels RS hergestellten Al-Mn-Cr Legierung, wie Liu et al. bestätigten [171]. Des weiteren ist in der Literatur bekannt, dass Mg zur Festigkeitssteigerung in Al-Mg Legierungen durch Mischkristallverfestiung beiträgt, indem Mg-Atome Al-Atome ersetzen und ein Spannungsfeld um die gelösten Atome erzeugen [172]. Adkins et al. konstatierten, dass durch die Mischkristallverfestigung von Cr, Zr und Mn in einer schnellerstarrten Al-Cr3.3-Zr0.7-Mn0.7 (Gew.-%) Legierung (Pulvermetallurgie) eine Härtesteigerung von ca. 55 kg/mm² erreicht werden kann [173]. Dabei entfällt ca. 47 kg/mm² (ca. 470 N/mm² ≙ ca. 153 MPa (Faktor 3)) auf Cr, 3 kg/mm² auf Zr und 5 kg/mm² auf Mn [123]. Chrom scheint in diesem Legierungssystem das größte Potential zur Mischkristallverfestigung aufzuweisen. Reines Aluminium hat im Verlgeich dazu eine Grundhärte von ca. 4,1 kg/mm². Die Härte der Al-Cr-Zr-Mn Legierung konnte also nur durch Mischkristallverfestigung auf ca. 96 kg/mm² gesteigert werden [173]. Adkins et al. fanden des weiteren heraus, dass die Streckgrenzensteigerung der Al-Cr3.3-Zr0.7-Mn0.7 Legierung (extrudiert) durch Mischkristallverfestigung 180 MPa beträgt, während bei einer Al-Cr5.2-Zr1.4-Mn1.3 Legierung diese 346 MPa beträgt [174]. Harrell et al. haben im Vergleich dazu herausgefunden, dass bei einer Al-Mg5-Sc0.4 (Gew.-%) Legierung (extrudiert) der Mischkristallverfestigungseffekt von Mg lediglich 54 MPa (bezogen auf die Streckgrenze) beträgt [172]. Bayoumy et al. haben in einer Al-Mn-Sc Legierung (L-PBF) mit bimodaler Mikrostruktur eine Mischkristallverfestigung im Feinkornbereich von 118 MPa und im Grobkornbereich von 116 MPa anhand von Mikrozugproben festgestellt [175]. Es zeigt sich, dass Legierungselemente wie Cr, Mn und Mo sehr gut für Mischkristallverfestigung geeignet sind.

3.3.2.1.2 Ausscheidungshärtung

Schnellerstarrung (L-PBF), aber auch nach Lösungsglühen mit nachfolgender Bei der Wasserabschreckung liegt durch die hohen Abkühlgeschwindigkeiten ein mit Legierungselementen übersättigter Mischkristall vor [118]. Durch das geschrumpfte Kristallgitter wird ein Druck auf die zwangsgelösten Legierungselement-Atome (LE-Atome) erzeugt [156]. Dieser Zwangszustand wird durch Platzwechsel der LE-Atome beim Warmauslagern abgebaut [156]. Durch Warmauslagern bilden sich fein verteilte, sekundäre Phasen (z.B. kohärente Al₃Sc Phasen), die sich aus dem überstättigten Mischkristall ausscheiden. Diese haben einen signifikanten Einfluss auf die Festigkeit der Al-Legierung (siehe Abbildung 12 → Ausscheidungshärtung, Abbildung 13). Je nach Zeit und Temperatur entstehen dabei unterschiedliche Gefüge- bzw. Auslagerungszustände (Abbildung 13, Abbildung 14). Um die höchste Festigkeitssteigerung zu erhalten, muss die Auslagerungstemperatur und die Auslagerungszeit genau eingehalten werden, damit die optimale Teilchengröße (z.B. \leq 5 nm \rightarrow Al₃Sc Phase) erzielt wird (siehe Abbildung 13, "peak-aged" Zustand 2 der Kurve T1). Bei diesem Zustand liegen die Ausscheidungen fein und dicht verteilt im gesamten Gefüge vor. Nach einiger Zeit wird das Gefüge überaltert (Zustand 3 und 4), d.h. die Ausscheidungen werden größer/gröber, die Anzahl nimmt stark ab und der mittlere Abstand λ der Teilchen wird umso größer (Abbildung 14). Je nachdem mit welchen Legierungselementen der Mischkristall übersättigt ist, nimmt die Anzahl der Ausscheidungen (teilweise Gleichgewichtsphasen ohne festigkeitssteigernde Wirkung) im überalterten Zustand auch zu. Das spiegelt sich auch in der Festigkeit wieder, die ebenfalls mit steigender Zeit (\rightarrow längere Wärmebehandlung) abfällt. Gleiches gilt auch für den Festigkeits-/Härteverlauf der Kurve T2 in Abbildung 13. Durch die höhere Temperatur T₂ wird der "peak-aged" Zustand zwar schneller erreicht, da sich die Ausscheidungen früher bilden, jedoch vergröbert die Legierung bei dieser hohen Temperatur auch schneller (Abbildung 13 Zustand 3 und 4). Bei ausscheidungshärtenden Aluminiumlegierungen mit 2 sekundären Härtungs-Phasen (unterschiedliche Zeit und Temperatur bis zur Ausscheidung ("peak-aged") und Vergröbergung (überaltert)) gilt es, einen "trade-off" zu finden bzw. einzustellen. [123,133]



Abbildung 13: Einfluss der Warmauslagerungszeit t und der Temperatur T auf die Festigkeit/Härte und das Gefüge einer Aluminiumlegierung bei der Ausscheidungshärtung (schematisch), in Anlehnung an [133,163]



Abbildung 14: Vorgänge bei der Warmauslagerung/Ausscheidungshärtung einer Aluminiumlegierung, Einfluss der Phasengrenzen bzw. Gitterkohärenz und der Teilchengröße auf den Teilchenabstand (schematisch), a) Verringerung des wirksamen Teilchenabstands λ, durch kohärente Bereiche λ₁, der Teilchendurchmesser wird scheinbar durch die verspannten Gitterbereiche vergrößert, b) geringe Gitterverspannungen durch inkohärente Teilchen, kleinere festigkeitssteigernde Wirkung als bei kohärenten Teilchen, c) Überaltern der Ausscheidungen durch große Auslagerungstemperaturen und –zeiten, geringe festigkeitssteigernde Wirkung, aus [133]

Die Ausscheidungsdichte hängt von der Keimbildungswahrscheinlichkeit ab, die wiederum von folgenden Faktoren abhängt: [123]

- die Kristallstruktur der betreffenden Phasen,
- den Grad der Übersättigung,
- die Warmauslagerungstemperatur und abhängig vom Kohärenzgrad der Ausscheidung,
- die Verfügbarkeit heterogener Keimbildungsstellen, z.B. Versetzungen, Subkorn- und Korngrenzen.

Die Ausscheidungen sind von der Matrix durch Phasengrenzen getrennt. Drei mögliche Phasengrenzen können dabei auftreten: kohärente, teilkohärente oder inkohärente Phasengrenzen (Abbildung 15). [123,142]



Abbildung 15: Struktur verschiedener Phasengrenzflächen, die in Ausscheidungs- und Dispersionshärtenden Aluminiumlegierungen auftreten können, a) kohärent, b), teilkohärent, c) inkohärent, aus [142]

Die inkohärenten Phasengrenzen wirken dabei auf Versetzungen wie Korngrenzen, sie sind unüberwindbare Hindernisse. Wenn die Teilchen klein sind, dann können diese von den Versetzungen geschnitten werden, ohne deren Bewegung merklich zu behindern, d.h. ihre festigkeitssteigernde Wirkung ist gering. Die Teilchen werden von den Versetzungen "überrannt", die Versetzungslinie wird kaum verändert (Abbildung 16 a)). Allerdings können Versetzungen die Ausscheidungen mit dem Orowan-Mechanismus (Abbildung 18) umgehen, sofern diese zu groß sind oder die Anzahl zu gering ist. Deshalb haben inkohärente Ausscheidungen die gleichen Auswirkungen auf die Festigkeit wie Partikel/Dispersoide. Die Versetzungen werden mit zunehmender Teilchengröße zunehmend behindert. Die Versetzungslinie biegt sich unter der Wikrung der zur weiteren Bewegung erforderlichen höheren Schubspannung zwischen den Teilchen durch und versucht diese zu umgehen (Abbildung 16 b)). [133,142]



Abbildung 16: Versetzungsbewegungen in Bereichen mit Ausscheidungen/Teilchen als Hindernisse unterschiedlicher Größe und Verteilung (schematisch), a) Härtung durch sehr kleine Ausscheidungen oder gelöste Atome, λ ≪ R, b) idealer Ausscheidungszustand, λ ≈ R, wobei R der mittlere Krümmungsradius der Versetzungslinie und λ der Teilchenabstand ist, aus [133]

Allerdings sind die bei höheren Temperaturen gebildteten inkohärenten Ausscheidungen sehr groß, mit großem Abständen und daher nur geringfügig zur Feistigkeitssteigerung geeignet (Abbildung 14 c)). Durch die Warmauslagerung entstehen metastabile Phasen mit kohärenten (z.B. Al₃Sc) oder teilkohärenten Phasengrenzen. Danach setzen sich die kristallographischen Ebenen und Richtungen der Matrix in der Ausscheidung mit leichter Verzerrung fort, wobei sich in diesem Fall Versetzungen durch die Ausscheidung hindurchbewegen können. Dabei sind allerdings Kräfte zu überwinden, die die Ausscheidung auf die Versetzung ausübt. Wie bei der Mischkristallhärtung sind zunächst die parelastische (Gitterparameter-Effekt) und die dielastische Wechselwirkung (Schubmodul-Effekt) vorhanden. Die parelastische Wechselwirkung nimmt mit steigender Größe *r* der Ausscheidung zu. Wenn sich eine Versetzung durch eine kohärente Ausscheidung (z.B. Al₃Sc) bewegt, dann wird das Teilchen abgeschert, weil die Versetzung die Atome oberhalb der Gleitebene um einen Burgers-Vektor b verschiebt (Abbildung 17). Dabei entstehen zusätzliche Phasengrenzflächen, deren Energie beim Schneiden des Teilchens durch die angelegte Spannung aufgebracht werden muss. Um eine

Versetzung zwischen zwei Ausscheidungen bzw. Teilchen mit dem Abstand λ zu treiben ist eine Spannungserhöhung von ~ 1/ λ erforderlich. [133,142]



Abbildung 17: Teilchen wird von einer Versetzung geschnitten, wodurch das Teilchen abgeschert wird (schematisch), b = Burgers-Vektor, in Anlehnung an [142,155]

Alle Kräfte, die bei dem Vorgang des Schneidens entstehen, nehmen proportional mit der Ausscheidungsröße r zu. Die zum Durchschneiden der Teilchen benötigte Spannung $\Delta \tau_c$ nimmt also mit \sqrt{r} zu (Abbildung 18). Diese kann allerdings nicht größer als die Orowan-Spannung werden, denn dadurch kann die Versetzung das Hindernis leichter umgehen als schneiden, wobei die Natur immer den leichteren Weg wählt. Deshalb gibt es eine Teilchengröße r₀, bei der die maximale Festigkeit erzielt wird (Abbildung 18). Aus diesem Grund ist die passende Einstellung der Teilchengröße r₀ das Ziel der Warmauslagerung/Ausscheidungshärtung. [142]



Abbildung 18: Festigkeitssteigerung (Zunahme der Schubspannung) mit der Teilchengröße, für Teilchen/Partikel, die geschnitten werden. Verringerung der Festigkeit (Abnahme der Schubspannung) mit steigender Teilchengröße, für Teilchen die durch Versetzungen umgangen werden (schematisch), in Anlehnung an [123,142,144,155]
Beispiele für Ausscheidungshärtung:

Adkins et al. fanden heraus, dass die Härte der Legierung (hergestellt druch Pulvermetallurgie) Al-Cr3.3-Zr0.7-Mn0.7 (Gew.-%) durch Ausscheidungshärtung um 58 kg/mm² gesteigert werden kann [173]. Dies ist auf die Ausscheidung von Al₃Zr-Phasen (Orowan) zurückzuführen. Die Härte im "peakaged" Zustand beträgt dabei 153 kg/mm². Im Vergleich dazu konnte mit der Legierung Al-Cr5.1-Zr1.4-Mn1.5 lediglich eine maximale Härte von 139 kg/mm² erzielt werden. Diese Legierung enthielt große Mengen der Al₁₃Cr₂-Phase und zeigte nur eine begrenzte Fähigkeit zur Ausscheidungshärtung. [123,173]

Li et al. haben herausgefunden, dass die Ausscheidungshärtung in einer ausgelagerten AI-Mg-Si-Mn-Sc-Zr Legierung durch die Al₃(Sc,Zr) Phase eine Festigkeitssteigerung der Streckgrenze von ca. 94 MPa bewirkt [176]. Durch Ausscheidungshärtung konnte laut Bayoumy et al. an einer AI-Mn-Sc Legierung eine Festigkeitssteigerung im Feinkornbereich von 258 MPa und im Grobkornbereich von 314 MPa erzielt werden [175].

Die Literatur bereichtet über einen kritischen Radius zwischen schneidbaren und nicht schneibaren Al₃Sc Ausscheidungen im Bereich von 3,7 bis 25 nm in binären Al-Sc Legierungen. [172]

3.3.2.1.3 Dispersionshärtung

Bemerkenswerte Festigkeitssteigerungen können auch erzielt werden, wenn eine Legierung metallische oder nichtmetallische inkohärente Einschlüsse/Dispersoide/Teilchen/Partikel (z.B. Al₂O₃, primäre Al₁₃Cr₂ Phasen, primäre Al₃Sc und Al₃(Sc_x,Zr_{1-x}) Phasen mit einer Größe von ca. 20 nm (oder größer)) enthält. Der Grund für die Dispersions- bzw. Teilchenhärtung ist die Hinderniswirkung der Partikel für die Versetzungsbewegung, da die Versetzungen nicht durch die Partikel hindurchschneiden können. Diese müssen sich zwischen den Teilchen auswölben (Abbildung 16). Der Unterschied zur inkohärenten Ausscheidung liegt darin, dass es sich bei den Dispersionen immer um primäre Partikel handelt, während sich (inkohärente) Ausscheidungen sekundär bilden. [142,153]

Teilchen/Dispersoide tragen neben der Härtung auch noch zu einer starken Verforfmungsverfestigung bei, welche viel größer als die Verfestigung in reinen Metallen oder Mischkristallen ist. Parallel dazu ist der Zähigkeitsverlust ausgeprägter. [142,153]

Die Festigkeits- bzw. Härtesteigerung mittels Dispersionshärtung (z.B. primäre Al₃Zr, AlMn und AlCr-Phasen → intermetallische Partikel) einer durch Extrusion (Pulvermetallurgie) hergestellten Al-Cr3.5-Zr0.5-Mn1 (Gew.-%) Legierung beträgt laut Adkins et al. ca. 64 MPa (Streckgrenze) [177]. Durch Mischkristallverfestigung wird eine Festigkeitssteigerung von 180 MPa erzielt, während durch Korngrenzenhärtung eine Steigerung der Streckgrenze um 163 MPa erreicht wird [177].

3.3.2.1.4 Korngrenzenhärtung (Hall-Petch)

Korngrenzen begrenzen Kristallbereiche mit gleicher Gitterstruktur und mit unterschiedlichen Orientierungen zueinander, die durch größere Winkelabweichungen als bei Kleinwinkelkorngrenzen (Subkorngrenzen) und zusätzlich durch Drehung zwischen benachbarten Körnern beschrieben werden können. Die atomare Unordnung von Korngrenzen bedeutet einen höheren Engergieinhalt und höhere Diffusionsgeschwindigkeiten für die Eigen- und Fremdatome. Außerdem sind Korngrenzen bevorzugte Orte für Keimbildung und Wachstum von Fremdphasen. Versetzungen stauen sich an Korngrenzen auf, da sie diese nicht ohne weiteres überwinden können (Abbildung 19). [154]



Abbildung 19: Versetzungsaufstau an einer Korngrenze, diese üben eine Rückspannung auf nachfolgende Versetzungen aus, welche der angreifenden Schubspannung entgegengerichtet sind, in Anlehnung an [142]

Ihre Spannungsfelder aktivieren entsprechend orientierte Gleitsysteme in benachbarten Körnern. Dadurch wird die Fließspannung von der Korngröße abhängig, woraus sich die Hall-Petch-Beziehung ergibt: [72,142,154]

$$\sigma_y = \sigma_0 + \frac{k}{\sqrt{d}}$$

Die Hall-Petch-Beziehung gibt die Abhängigkeit der Fließgrenze (σ_v) von der Korngröße d an, wobei (σ_0) die Ausgangsspannung ist, welche hauptsächlich durch innere Reibung (Peierls-Spannung) des Materials bestimmt wird (Abbildung 20). Der Grad der Abhängikgeit der Fließspannung von der Korngröße wird durch den Koeffizient k dargestellt. Im Vergleich zu Stahl haben Aluminium und Aluminiumlegierungen eine deutlich geringere Abhängigkeit der Fließgrenze von der Korngröße. In der geringeren Korngrößenabhängikeit der Fließgrenze von Aluminium äußert sich das ausgeprägte Quergleitverhalten wegen seiner hohen Stapelfehlerenergie. Der besondere Vorteil der Hall-Petch-Beziehung liegt liegt darin, dass die Feinkornhärtung den einzigen Verfestigungsmechanismus darstellt, der die Duktilität (Bruchdehnung) nicht vermindert, sondern durch die statistische Verteilung Orientierung kleinen Kristallkörner sogar erhöht. der der Neben Großwinkelund Kleinwinkelkorngrenzen stellen auch Zwillingskorngrenzen Gleithindernisse für Versetzungen dar und erhöhen die Elastizitätsgrenze durch Feinkornhärtung. Sehr feinkörnige Werkstoffe sind aber nachteilig, wenn Risse durch die Mikrostruktur propagieren/wandern, da diese dann interkristallin schneller fortschreiten können. Dies ist in der Luftfahrt für schadenstolerantes Verhalten (engl. damage tolerance) von besonderer Bedeutung. [147,154]

Hall-Petch (H-P) Verfestigung in reinem Aluminium



Abbildung 20: Berechneter Hall-Petch Verfestigungs-Effekt in reinem Aluminium in Abhängigkeit des Korndurchmessers, berechnet nach [178], aus [179]

Beispiele für Kongrenzenhärtung:

Durch Korngrenzenhärtung (Hall-Petch) konnten Li et al. eine Festigkeitssteigerung der Streckgrenze von bis zu 215 MPa in einer additiv hergestellten Al-Mg8-Si1.3-Mn0.5-Sc0.5-Zr0.3 Legierung erzielen, wobei die Korngröße zwischen 300-600 nm beträgt [176]. Ma et al. haben ebenfalls eine Feinkornhärtung einer additiv gefertigten Al-Mg-Sc-Zr Legierung mit einer Korngröße im Grobkornbereich (CG-Bereich) von 3.5 µm und einer Korngröße im Feinkornbereich (EG-Bereich) von 550 nm nachgewiesen. Dabei beträgt die Steigerung der Streckgrenze im EG-Bereich 230 MPa, während dieser im CG-Bereich lediglich 90 MPa beträgt. [103]

Eine Zunahme der Streckgrenze um 163 MPa konnten Adkins et al. durch eine mittels Pulvermetallurgie hergestellte (extrudiert, Ausgangspulver < 45 μ m) Al-Cr3.5-Zr0.5-Mn1 Legierung erzielen. Die Korngröße beträgt bei dieser Legierung 200 nm. Im Vergleich dazu wurde lediglich 44 MPa Erhöhung der Streckgrenze bei einer extrudierten Al-Cr3.3-Zr0.7-Mn0.7 Legierung erreicht. Das liegt am größeren Ausgangspulver (<200 μ m) und an der daraus resultierenden größeren Korngröße (5 μ m). [177] Bayoumy et al. haben gezeigt, dass die Festigkeit einer Al-Mn-Sc Legierung im Feinkornbereich durch Korngrenzenhärtung um 231 MPa und im Grobkornbereich um 117 MPa gesteigert werden kann [175].

3.3.3 Ermüdungsverhalten

Das Wöhlerdiagramm ist unter ingenieurmäßigen Gesichtspunkten die wichtigste Darstellungsart zur Lebensdauerabschätzung schwingend beanspruchter Bauteile. Kautz M. [180] beschreibt das wie folgt: Unter Lebensdauer versteht man bei zyklischer Verformung die Zyklenzahl bis zum Versagen einer Probe, wobei man die Anzahl der Zyklen bis zum Bruch als Bruchlastspielzahl oder Bruchzyklenzahl bezeichnet. Um ein Wöhlerdiagramm bzw. eine Wöhler-Kurve (Abbildung 21) zu erstellen, werden mehrere Proben eines Materials bei jeweils konstanten Spannungsamplituden wechselverformt und die Werte der Spannungsamplituden gegen die entsprechend erhaltenen Bruchzyklenzahlen halblogarithmisch aufgetragen. Dauerschwingversuche werden klassisch mit einem konstanten Spannungsverhältnis $R = \sigma_u / \sigma_o$ durchgeführt. Es gilt zwischen $R = -1 \rightarrow Zug/Druckschwellbereich (\sigma_m = 0)$ und $R = 0 \rightarrow$ Schwellbereich ($\sigma_o = 2\sigma_m$) zu unterscheiden. Die wesentliche Aussage des Wöhlerdiagramms ist, dass die Bruchlastspielzahl N_B mit abnehmender Belastungsamplitude zunimmt. Proben, welche während des Versuches nicht brechen, heißen Durchläufer. Die Festlegung der Grenzschwingspielzahl N_G ist werkstoffabhängig. [156]



Abbildung 21: Schematische Darstellung zur Ermittlung der Wöhler-Kurve, aus [133]

3.3.4 Korrosionsverhalten

Wie bereits in Kapitel 3.3.1 beschrieben bildet sich auf Aluminium und Aluminiumlegierungen an Luft durch Oxidation eine Oxidschicht bestehend aus Sperr- und Deckschicht. Dies gilt ebenso für die verschiedenen Aluminiumpulver, welche für das L-PBF verwendet werden. Diese Deckschichten bzw. Oxidschichten haben auch einen Einfluss auf den L-PBF Prozess, da diese auf der flüssigen Schmelze aufschwimmen können und bei Nichtaufschmelzen im Poreninneren Oxidfilmfragmente bilden, der eine schweißmetallurgische Verbindung beim bpsw. nachträglichen HIP-Vorgang (HIP = Heiß-Isostatisches Pressen) berhindern kann. Durch eine Oxidschicht wird das darunterliegende Metall bzw. Aluminium oder Aluminiumlegierung vor elektrochemischen Reaktionen (z.B. Korrosion) mit der Umgebung geschützt. Bereits bei geringen Sauerstoffgehalten wächst auf Aluminium eine wenige Nanometer dicke Al₂O₃-Sperrschicht und darüber, je nach Oxidationsangebot und Luftfeuchtigkeit, eine poröse Deckschicht. Die Oxidschicht ist selbstregenerierend und wächst nach, sofern diese mechanisch verletzt wird. In der Oxidschicht/Deckschicht können auch verschiedene Legierungselemente enthalten sein, wie z.B. Cr (Cr₂O₃, Chromoxid), da Chrom als oxidbildendes Legierungselement gilt [181]. Im Vergleich dazu oxidiert zwar Magnesium sehr leicht, bildet aber keine dichte, schützende Oxidschicht, sondern die Oxidation schreitet durch Poren weiter ins Werkstoffinnere fort [147]. Wie in Kapitel 3.3.7.2 beschrieben, haben Akiyama et al. gezeigt, dass die Zugabe von Molybdän zu einer Al-Cr-Legierung die Passivität (Passivierungsfähigkeit) deutlich erhöht. Somit ist die Passivschicht nicht nur mit Chrom, sondern auch mit Molybdän angereichert und ist deshalb sehr beständig gegen Korrosion [182]. [147] Durch Verformung wird die Oxidschicht rissig, sodass Flüssigkeiten (z.B. korrosive Medien) eindringen können, die das Aluminium oder die Aluminiumlegierung unter der schützenden Oxidschicht lokal korrodieren können. [147,163]

Durch elektrochemische Potenzialunterschiede wird galvanische Korrosion bei Metallen verursacht, da diese ein elektrochemisches Potenzial besitzen, das gegenüber einer Normal-Wasserstoffelektrode Elektronen abgibt oder aufnimmt: unedlere Metalle geben Elektronen leicht ab, während edlere Metalle diese weiterleiten. Durch diesen Kontakt zwischen unedlen und edlen Metallen ist eine Relativierung der verschiedenen Elemente und Metalle untereinander, beschrieben durch die elektrochemische Spannungsreihe, möglich (Abbildung 22). Vorraussetzung hierfür ist eine elektrische Kontaktierung mithilfe eines Elektrolyten (z.B. ein Medium, in dem Elektronen und Ionen "wandern" bzw. sich bewegen können). Allerdings ist die Aussagekraft der Normalspannungsreihe sehr begrenzt, da es sich um theoretische Werte handelt, die z.B. Passivschichten nicht berücksichtigt. Magnesium ist technisch das unedelste Metall, gefolgt von Scandium, Titan und Aluminium. Die Edelmetalle sind z.B. Silber (Ag) und Gold (Au). Aluminium und bspw. Zink-Legierungen sowie auch Chromlegierte Stähle bilden an der Oberfläche Oxidschichten mit positivem, praktischem Potenzial. Durch diese dichte, nicht leitende Oxidschicht erfolgt die Passivierung der Metalle. [147,163]



Elektrochemische Spannungsreihe

Abbildung 22: Elektrochemische Spannungsreihe des Normalpotenzials verschiedener Metalle gegenüber Wasserstoff, Al, Zn und Cr bilden durch Oxidation oberflächliche Passivierungsschichten (Al₂O₃, Zn(OH)₂, Cr₂O₃) mit positivem praktischem Potenzial, eingekreist: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [133,147,156,183]

Ein Elektronenpaar aus einem unedlen und einem edlen Metall bildet in einem Elektrolyten (Ionenleiter) eine galvanische Zelle und kann als Stromquelle genutzt werden, bis das unedlere Element durch die Auflösung in positive Ionen im Elektrolyten verbraucht ist (z.B. Oxidschicht einer Al-Legierung wird durch Verformung aufgebrochen \rightarrow Auflösung des unedleren Elements \rightarrow Al-Legierung). Wenn ein

Aluminiumatom, Al³⁺ durch Kontakt mit dem Elektrolyten aus dem Metallgitter herausgelöst wird, dann lässt es seine drei Valenzelektronen, 3e-, im Metallgitter zurück. Dieser metallauflösende Oxidationsschritt (Reaktionsschritt) wird als anodische Teilereaktion bezeichnet. Es kommt dabei zu einem Gleichgewichtszustand, falls nicht durch eine kathodische Teilreaktion Elektronen aus dem Metall aufgenommen werden und damit das Gleichgewicht gestört wird. Diese Kathodenreaktion kann in neutralen, sauerstoffhaltigen Elektrolyten durch Reduktion des gelösten Sauerstoffs ausgelöst werden. Bei Aluminiumoberflächen aus technisch reinen Legierungen sind diese Orte der kathodischen Teilreaktion meistens an der Oberfläche liegende intermetallische Phasen mit elektropositiverem Potential, z.B. Al₂Cu, Al₃Fe oder Si. Dabei reagiert das im Elektrolyten gelöste Aluminiumatom Al³⁺ mit dem Hydroxidion OH⁻ unter Bildung und Abscheidung von schwerlöslichem Aluminiumhydroxid Al(OH)3. Durch den Zutritt von Sauerstoff wird im wesentlichen die Geschwindigkeit des Korrosionsprozesses bestimmt. In sauren Medien geschieht die Metallauflösung unter Bildung/Entwicklung von Wasserstoff. In chloridhaltigen, sauren Lösungen wie z.B. NaCl kann die Metallauflösung durch eine Zwischenreaktion beschleunigt werden, wobei jedoch das Reaktionsprodukt AICI3 umgesetzt wird. Dieser Schritt resultiert in einer Senkung des pH-Wertes und wird auch für die Beschleunigung des Rissfortschritts unter Korrosionseinfluss verantworlich gemacht. Die kathodische und anodische Teilreaktionen laufen zwar an der Phasengrenze Metall/Elektrolyt ab, müssen jedoch nicht unbedingt an derselben Stelle der Oberfläche stattfinden. Kathoden und Anoden können an der Oberfläche unterschiedlich verteilt sein und ergeben dadurch ein unterschiedliches Erscheinungsbild der Korrosion: gleichmäßige Verteilung → gleichmäßiger Flächenabtrag, heterogene Verteilung → Lochkorrosion bzw. selektive Korrosion. Selektive Korrosion und Lochkorrosion an bestehenden Gefügeelementen stehen im Zusammenhang mit den schützenden Oxidschichten, die in technischen Aluminiumlegierungen durch heterogen verteilte Gefügeelemente mit unterschiedlich elektrochemischem Charakter geschwächt sein können. Bei Aluminium findet ein gleichmäßiger Flächenabtrag im pH-Bereich zwischen 4,5 und 8 praktisch nicht statt. Trotzdem ist die galvanische Korrosion für das recht unedle Aluminium und seine Legierungen recht kritisch, da diese oft sehr lokal und sehr schnell ablaufen kann. Um eine solche Bauteilschädigung sicher ausschließen zu können, wird/muss in allen Anwendungsbereichen ein passender Schutz appliziert werden (z.B. Anodisierschicht). [147,163]

Es werden im Allgemeinen verschiedene Erscheinungsformen der Korrosion bei Aluminium und seinen Legierungen in der Literatur erwähnt [147,163]. Zu den typischen Erscheinungsformen zählen wie folgt: [147,163]

- Lochkorrosion/Lochfraß (engl. "pitting")
- transkristalline Korrosion
- Spannungsrisskorrosion (SpRK, engl. "stress corrosion cracking" kurz SCC)
- Kontaktkorrosion (galvanische Korrosion)
- Selektive Korrosion
 - o interkristalline Korrosion
 - Flächenkorrosion/Schichtkorrosion

Da für den zukünftigen Einsatz einer neuen Al-Legierung das Korrosionsverhalten von großer Bedeutung ist, wurden grundsätzliche Untersuchungen wie z.B. Spannungsrisskorrosion und Salzsprühnebelprüfung durchgeführt. Deshalb wird nachfolgend SpRK beschrieben.

Spannungsrisskorrosion (SpRK)

Genauere Informationen über SpRK bei Aluminiumlegierungen können in [64,72,144,147,163,184-188] nachgelesen werden. Das plötzliche Auftreten von Rissen in einem Werkstoff, auf den gleichzeitig mechanische und chemische Beanspruchungen (NaCI-Lösung) einwirken, wird als Bedingungen Spannungsrisskorrosion bezeichnet. Drei müssen zum Auftreten von Spannunsrisskorrosion erfüllt sein: Ein für Spannungsrisskorrosion empfindlicher Werkstoff muss vorliegen, ein für den Werkstoff spezifisches Angriffsmittel muss einwirken und an der Werkstoffoberfläche müssen Zugspannungen vorhanden sein (z.B. durch eine von außen aufgebrachte Spannung). Bei Aluminiumlegierungen findet man Spannungsrisskorrosionsempfindlichkeit nur bei ausscheidungshärtenden bzw. -bildenden Werkstoffen in bestimmten heterogenen Zuständen. Al-Mg Legierungen mit mehr als 4 % Mg (Gew.-%), Al-Zn-Mg Legierungen und Al-Legierungen mit Cu und Si sind z.B. betroffen [187]. Allerdings stellt die Gefahr der Spannungsrisskorrosion bei diesen Werkstoffen kein (oder nur bedingt ein) Problem dar, wenn die Legierungen durch bestimmten Wärmebehandlungen und chemische Zusammensetzungen modifiziert werden. SpRK tritt dann auf, wenn im Werkstoff Potentialunterschiede vorhanden sind (dafür ist ein elektrochemischer Angriff notwendig). Bei Al-Legierungen wird dieser Potentialunterschied durch gegenüber der Matrix unedlere Ausscheidungen an den Korngrenzen bewirkt. Der SpRK-Vorgang besteht aus zwei Stufen. Der Werkstoff wird während der ersten Stufe an den anodischen Korngrenzen lokal angegriffen, was zu einer Spannungserhöhung im Rissgrund führt, sodass der Werkstoff dort zu fließen beginnt. Dadurch wird das im Rissgrund freigelegte und unedlere Metall infolge des Fehlens einer schützenden Deckschicht schnell angegriffen, was zur Beschleunigung der mechanischen Rissbildung führt. Allerdings spielen auch andere Faktoren eine wichtige Rolle, wie z.B. die Oberflächenenergie (bei der Rissbildung) oder Gitterbaufehler, aber auch atomarer Wasserstoff, der bei der elektrochemischen Reaktion im Rissgrund freigesetzt wird und möglicherweise versprödend auf die Korngrenze wirkt. Al-Mg-Si Legierung sind unempfindlich gegen SpRK, obwohl diese bei höheren Magnesium- und Siliziumgehalten in ungünstigen Gefügezuständen eine ausgesprochene Neigung zu interkristallinere Korrosion zeigen können. Al-Cu-Mg Legierungen sind in ungünstigen Gefügezuständen empflindlich für SpRK. Bei Aluminiumwerkstoffen verlaufen die Spannungskorrosionsrisse immer interkristallin, während transkristalline Brüche noch nie beobachtet wurden. SpRK tritt bei Al-Mg Legierungen nur auf, wenn an den Korngrenzen zusammenhängende Ausscheidungen vorhanden sind. Wenn man durch geeignete Wärmebehandlung die Ausscheidungen zur Koagulation in Form des sogennanten Perlschnurgefüges bringt, dann sind diese Legierungen praktisch unempfindlich gegenüber Spannungskorrosion. Die SpRK-Empfindlichkeit dürfte bei den Al-Zn-Mg Legierungen anstelle heterogener Ausscheidungen eher auf die bei der Kaltaushärtung gebildeten einphasigen Entmischungszonen zurückzuführen sein. Die Beständigkeit gegen SpRK kann durch Zusätze wie Mn und vor allem durch Cr erhöht werden. [64,72,148,184]

Miller et al. und Palmer et al. haben gezeigt, dass Al-Cr-Zr Legierungen sehr wiederstandsfähig gegen Spannungsrisskorrosion sind und außerdem ein ausgezeichnetes Korrosionsverhalten aufweisen. [189,190]

3.3.5 Rissbildung im L-PBF-Prozess

Metallurgische Faktoren definieren die inhärente Rissanfälligkeit einer Legierung. [149] Bestimmte Aluminiumlegierungen (z.B. Al-Si-(Mg), Al-Si, Al-Mg-(Mn)) sind sehr gut gieß- und schweißbar. Reinaluminium weist bei der Erstarrung einen großen Volumensprung bzw. Volumenschrumpfung (flüssig-fest) von etwa 6-7 % (vgl. Fe ca. 2 % [149]) auf [64,148,191]. Die daraus resultierenden

Spannungen können zur Rissbildung führen. Es gilt zwischen Heiß- und Kaltrissen zu unterscheiden. Heißrisse (auch Warmrisse genannt) sind meist sehr klein, nur schwer zu erkennen und verlaufen interkristallin. Insbesondere Legierungen des Typs AI-Mg-Si, AI-Mn und AI-Mg-Mn, aber auch Reinaluminium zeigen bisweilen Heißrisse. Diese Risse entstehen oberhalb der Solidustemperatur, wenn dünne Flüssigkeitsfilme die Körner trennen. Wenn durch die Schrumpfung des Systems beim Abkühlen Zugspannungen wirken, können sich Risse öffnen. Aluminiumlegierungen mit kleinerem Schmelzintervall ΔT_0 sind weniger anfällig für Warmrisse, weil hier bei gegebenen Temperaturgradienten G ein kleineres flüssig-fest-Volumen und damit ein kleinerer gefährdeter Bereich vorliegt. Des Weiteren besteht bei kleinem Schmelzintervall eine höhere Wahrscheinlichkeit, dass durch Nachspeisung von Aluminiumschmelze die Rissöffnung vermieden werden kann. Heißrisse direkt nach dem Erstarren auf und können durch geringe Änderungen der treten Legierungszusammensetzung beeinflusst werden (siehe hierzu [148]). Durch Überhitzung in der Wärmeeinflusszone können ebenfalls Heißrisse (Wiederaufschmelz-Risse (engl. "liquation cracking")) entstehen, wenn es dort durch Seigerungen (Seigerungen <-> Rissneigung) zu lokalen Anschmelzungen kommt. Kornverfeinernde Zusätze wie z.B. Scandium, können sich günstig auf die Rissanfälligkeit auswirken, da Scandium in der Al-Matrix gelöst ist und dort im Mischkristall verbleibt, wie Qbau mit einer EN AW-6061 (Al-Mg-Si-Cu) Legierung im L-PBF gezeigt hat [117]. Dabei wird die Position der Al-Atome durch Sc-Atome ersetzt, was dazu beiträgt, Mikrorisse zu verhindern. [64,133,153,192,193]

Kaltrisse (auch Spannungsrisse genannt) verlaufen meist transkristallin und entstehen unterhalb der Solidustemperatur im Zuge der Abkühlung, wenn das Formänderungsvermögen des Werkstoffs überschritten wird. Spannungsrisse bilden sich in Temperaturintervallen, in denen durch fortgeschrittene Abkühlung die Spannungen bereits sehr groß geworden sind und in denen der Werkstoff ein sogenanntes Duktilitätsminium (= engl. "strain-age cracking") aufweist. [133,153]

Genauere Beschreibungen verschiedener Rissarten, speziell für L-PBF können in folgenden Literaturstellen nachgelesen werden: [194–196]

3.3.6 Knetlegierungen

Cu, Mg, Mn, Si und Zn werden als Haupt-Legierungselemente für konventionelle Aluminiumlegierungen verwendet. Die am weitesten verbreitete Standardbezeichnung für Aluminiumlegierungen sind die Bezeichnungen der Aluminum Association (AA), Arlington, VA/USA. Demnach werden Legierungen auf Aluminiumbasis in zwei Hauptkategorien eingeteilt: Knetlegierungen (mechanisch bearbeitet) und Gusslegierungen. Knetlegierungen haben eine systematische Bezeichnung nach der Art ihrer Legierungselemente (siehe Tabelle 2). In der 1XXX Serie gibt die zweite Ziffer die spezielle Reinheitskontrolle an und die letzten beiden Ziffern geben den minimalen Aluminiumgehalt über 99,00 % an (z.B. hat eine 1030 Legierung 99,30 % Al und keine spezielle Kontrolle einzelner Verunreinigungen). Bei anderen Serien bezieht sich die zweite Ziffer auf Legierungsmodifikationen während die letzten beiden Ziffern die Legierung kennzeichnen (normalerweise anhand ihrer früheren Handelsbezeichnung). Die 7075 Legierung wurde bspw. früher als 75S bezeichnet. Auf die Nummer 7075 (AI-Zn-Mg-Cu) folgt eine Bezeichnung, die die thermische und mechanische Behandlung angibt (z.B. T6 = Lösungsgeglüht und warmausgelagert). Diese Bezeichnungen gelten auch für die Gusslegierungen. Bei den Knetlegierungen werden die Materialeigenschaften durch den Grad der Kaltverformung und die chemische Zusammensetzung der Legierung bestimmt. Mn, Si, Zn, Mg und Cu können die Festigkeit des Aluminiums durch Mischkristallverfestigung zusätzlich erhöhen. [64,72,144– 146]

Serie	Bezeichnung				
AA 1XXX (1000)	Aluminium, Reinheit mindestens 99,00 % und höher				
AA 2XXX (2000)	AI-Cu und AI-Cu-Mg Legierungen				
AA 3XXX (3000)	Al-Mn Legierungen				
AA 4XXX (4000)	Al-Si Legierungen				
AA 5XXX (5000)	Al-Mg Legierungen				
AA 6XXX (6000)	Al-Mg-Si Legierungen				
AA 7XXX (7000)	AI-Zn-Mg und AI-Zn-Mg-Cu Legierungen				
AA 8XXX (8000)	Andere Legierungselemente				
AA 9XXX (9000) Nicht verwendete Serie					
erste Ziffer: Hauptlegierungslement bzw. Legierungstyp, zweite Ziffer: Basislegierung (0) oder					
Modifikation (Ziffer 1-9), dritte und vierte Ziffer: Position der Legierung innerhalb des					
Legierungstyps					

Tabelle 2: Bezeichnung der Knetlegierungen, nach [145] und The Aluminum Association, Arlington, VA

Ausscheidungshärtende Knetlegierungen sind z.B. Al-Cu, Al-Cu-Mg, Al-Cu-Li, Al-Cu-Si, Al-Zn, Al-Zn-Mg, Al-Zn-Mg-Cu und Al-Li-Cu-Mg. Nicht ausscheidungshärtende Knetlegierungen sind bspw. Al-Mn, Al-Mn-Mg, Al-Mn-Cu, Al-Mg und Al-Mg-Mn. [72]

Als Beispiel für eine Aluminium-Knetlegierung, die nicht ausscheidungshärtend ist, kann nach DIN EN 573-5 AlMg4.5Mn0.7 (EN AW 5083, Euro Norm Aluminum Wrought 5083, AA 5083 Bezeichnung wurde durch die EN Norm übernommen) genannt werden. Diese Art von Legierungen sind gut schweißgeeignet, zerspanbar und seewasserbeständig. Außerdem hat diese Legierung die höchste Festigkeit aller nicht ausscheidungshärtenden Aluminiumlegierungen. [72]

Al-Cu-Mg2 ist nach DIN EN 573-5 (EN AW 2024) eine ausscheidungshärtende Knetlegierung, die am längsten bekannt ist. Diese Legierung wird oft kaltausgelagert verwendet und weist eine etwas schlechtere Korrosionsbeständigkeit als EN AW 5083 auf. [72]

3.3.7 Legierungen aus der Pulvermetallurgie

Die Pulvermetallurgie (PM) macht sich die positiven Eigenschaften der Schnellerstarrung zu Nutze (siehe Kapitel 3.2). In der Aluminium PM gibt es mehrere Schritte, die auf verschiedene Art und Weise kombiniert werden können. Grundsätzlich kann man diese in drei allgemeine Schritte einteilen: Pulverherstellung, Aufbereitung der Pulver (optional) sowie Entgasung und Verfestigung bzw. Verdichtung (engl. "degassing and consolidation"). Das Pulver kann dabei über verschiedene Möglichkeiten wie z.B. Gas-Verdüsung hergestellt werden. Der Verfestigungsprozess (bzw. Formgebungsprozess) für schnell erstarrte PM-Pulver besteht normalerweise aus Kaltpressen, Entgasen und Warm- oder Heißpressen sowie Walzen oder Strangpressen (extrudieren). In Abhängigkeit des Prozesses und der dabei verwendeten Prozessparameter (Pulverherstellung (z.B. Gas-Verdüsung mit Ar, N₂ oder an Luft), Pulverkorngröße, Extrusion und Temperatur, nachgelagerte Wärmebehandlung, usw.) können verschiedene mechanische Materialeigenschaften erreicht werden. Die Materialerzeugung mittels Pulvermetallurgie unterscheidet sich an einigen Stellen deutlich vom L-PBF. Deshalb stellt sich die Frage, in wie weit "erfolgreiche" Legierungskonzepte aus der PM auf L-PBF übertragen werden können, zumal dort Legierungselemente wie bspw. Chrom mit mehr als 5 Gew.-% zulegiert werden. Bisher wird Chrom bei Knetlegierungen lediglich in geringen Mengen (≤ 0,3

Gew.-%) eingesetzt. Durch die Schnellerstarrung beim L-PBF eröffnen sich damit ganz neue Möglichkeiten, weil mehr Legierungsmasse (Legierungselemente wie z.B. Cr, Sc, usw.) in Lösung gehalten werden kann. Dadurch steht ein größerer Scandium-Anteil zur nachgelagerten Ausscheidungshärtung zur Verfügung. Nachfolgend werden einige Legierungen und deren Eigenschaften aus der Pulvermetallurgie genannt und näher beschrieben. [124,197–200]

3.3.7.1 AI-Cr-Zr-Mn

Al-Cr-(Zr-Mn) Legierungen, die mittels Pulvermetallurgie verarbeitet wurden, sind bereits im 20. Jahrhundert entwickelt und umfangreich getestet worden (siehe Tabelle 3) [171,173,174,199–204]. Durch die schnelle Erstarrung des Pulvers und die anschließende Verarbeitung durch Pressen und Extrudieren konnten sehr gute mechanische Eigenschaften (auch bei höheren Temperaturen) erzielt werden (Tabelle 3) [123,164,174,199–202,204–206].

Tabelle 3: Eigenschaften von Al-Cr-Zr-Mn Legierungen aus der Pulvermetallurgie (verschiedene Zustände), T=Temperatur, p=Dichte, E=E-Modul, R_m=Zugfestigkeit, R_{p0.2}=Streckgrenze, A=Bruchdehnung

	Т	ρ	E	Rm	R _{p0.2}	Α	Pof
Legierung (Gew %)	in °C	in g/cm³	in GPa	in MPa	in MPa	in %	Nei.
ALCr4 5-7r1 5-Mp1 2 (-)	RT	2.86	-	536	486	7.7	[164]
A-014.3-211.3-10111.2 (-)	315	2.86	-	235	214	-	[104]
AI-Cr5.2-Zr1.9-Mn1 (as-rolled und HT)	RT	-	-	508	465	6.6	[200]
Al-Cr5.2-Zr1.89-Mn0.96 (as-rolled)	RT	-	-	591	569	1.8	[199]
AI-Cr4.82-Zr1.4-Mn1.41 (as-extruded und HT)	RT	-	-	527	505	15	[205]
AI-Cr5.2-Zr1.9-Mn1 (as-extruded und HT)	RT	2.86	86.5	460	426	14.2	[199]
AI-Cr5.2-Zr1.89-Mn0.96 (as-rolled und HT)	RT	-	-	539	471	7.1	[199]
AI-Cr3.1-Zr1.7-Mn1 (as-extruded)	RT	-	-	515	450	15.5	[204]
AI-Cr5.4-Zr1.9-Mn1.1 (as-extruded)	RT	-	-	550	475	8.1	[204]
AI-Cr5.2-Zr1.4-Mn1.3 (as-extruded und HT)	RT	-	-	437	420	3.1	[123]
AI-Cr3.3-Zr0.7-Mn0.7 (as-extruded und HT)	RT	-	-	250	212	9.5	[123]
AI-Cr3.5-Zr0.5-Mn1 (as-extruded und HT)	RT	-	-	389	372	13.3	[123]

Al-Cr-Zr-Mn Legierungen werden in der Literatur auch als Metal-Matrix-Composites (MMC's, diskontinuierlich verstärktes Aluminium) beschrieben, weil bei diesen Legierungen inkohärente Dispersoide in der Metall-Matrix eingebunden sind [207]. Die Elemente Chrom, Zirkon und Mn sind in diesem System u.a. für die Bildung eines übersättigten Mischkristalls verantwortlich [167,169,208]. Al-Cr-(Zr-Mn) ist ein peritektisches Legierungssystem und der Härtungseffekt wird auf die Bildung von Chrom-reichen Ausscheidungen (θ-Al₁₃Cr₂, θ-Al₇Cr [165,167–170,208–223]) sowie durch feine, metastabile, diskontinuierlichen Al₃Zr Ausscheidungen (in den Körner und an den Korngrenzen) zurückgeführt [168,169,190,199,200,205,206,221,224-226]. Das bedeutet. dass die Ausscheidungshärtung durch die Zugabe von Zirkon und damit einer nachgelagerten Wärmebehandlung und der einhergehenden Bildung von sekundären L12-Al₃Zr Phasen möglich wird (Zersetzung/Entmischung des Mischkristalls) [199,227]. Die Entmischung des übersättigten Mischkristalls führt zur homogenen Ausscheidung ohne Korngrenzenbewegung. Diese Ausscheidung ist in der Nähe von beweglichen Korngrenzen nicht mehr stabil und führt zu einer diskontinuierlichen Reaktion. Daraus resultieren fächerförmige Ausscheidungen, begleitet von einer gewissen Korngrenzenauswölbung [227]. In Pulverpartikeln mit einem Durchmesser von > 45 µm wurden gröbere Al₁₃Cr₂-Dispersoide (nicht schneidbare Teilchen, Dispersionshärtung [157]) gefunden, welche als Rissinitierungsstellen fungieren können [190]. Dies resultiert in schlechteren mechanischen Eigenschaften bzw. in geringer Bruchdehnung [190]. Adkins verdünnte deshalb seine hochchromhaltige Al-Cr5.2-Zr1.4-Mn1.3 Legierung (→ Al-Cr3.3-Zr0.7-Mn0.7) [123]. Einige Autoren berichten von einer G-Al12(Cr,Mn) Phase [171,201,208] und von einer Al-Cr-Phase, die mit Mangan angereichert ist [174,200,202]. Die G-Al12(Cr,Mn) Phase wird auch als G-Phase (G steht für "Ghost") der instabilen Al12Mn Phase bezeichnet, die durch etwas Cr stabilisiert werden kann, das das Mn ersetzt [123]. Al₁₃Cr₂ hat eine monkline C2/m Kristallstruktur (Zusammensetzung: 22,6 Gew.-% Cr) und ist nicht kohärent mit der Matrix [123,199,228–232]. Al₁₃Cr₂ wird auch als Al₇Cr oder Al₄₅Cr₇ beschrieben und ist eine intermetallische Verbindung, die als ikosaedrischer Quasikristall (iQC, I-Phase) bezeichnet wird [161,230,233,234]. Die Al₃Zr Ausscheidung hat eine kubische L1₂ Kristallstruktur und ist kohärent mit der Matrix [199]. Adkins und Staniek et al. haben in einer Al-Cr-Zr-Mn Legierung folgende Phasen gefunden: eine blumenförmige ("flower-like") Cr-reiche Phase (d ≈ 50 µm), eine blockige Phase (Größe ca. 10 µm) die möglicherweise Mn enthält, ikosaedrische quasikristalline Sphäroliten (= I-Phase, d ≈ 100 nm) und einen übersättigten Al-Cr-Zr-Mn Mischkristall (zellulär erstarrt) [123,202,208,233,235,236]. Liu et al. haben in einer Al-Mn5-Cr2.5 Legierung I-Phasen, Al₁₃Cr₂ (=Al₇Cr), Y-Al-Mn-Cr Phasen und G-Al12(Cr,Mn) Phasen gefunden [208]. Nach Liu et al. und Krainikov et al. ist die feine (5-20 nm) G-Al12(Cr,Mn) Phase für die Ausscheidungshärtung zwischen 300 und 350°C essentiell und trägt maßgebend zur Festigkeitssteigerung bei [201,208,237]. Metastabile Al₃Zr Phasen mit einer kubischen L1₂ Kristallstruktur wurden von Brodova et al. in der Nähe der Al₁₃Cr₂ (=Al₇Cr) Phasen gefunden, die als facettierte Kristalle in Lamellenform (monokline Struktur) in einer Al-Cr-Zr Legierung wachsen [167,210]. Geht man von einer Gleichgewichtserstarrung aus, können in einer binären Al-Cr, Al-Zr und Al-Mn Legierung laut Phasendiagram nach Mondolfo die Al7Cr, Al3Zr und die Al6Mn Phasen erwartet werden [66,238,239]. Andere Autoren berichteten von einer kubischen oder sternförmigen Wachstumsmorphologie der Al₃Zr Phase, die auch als Keimbildner für Aluminium bekannt ist und als Kornfeiner fungiert [123,240]. Miller et al. fanden im Al-Cr-Zr-Mn Pulver (an Luft verdüst) kantige/blockige Cr-reiche Phasen (die etwas Zr enthalten, Größe ca. 1-5 µm) und sternförmige Al-Cr-Phasen [200]. In den mit Argon verdüsten Pulverkörnern wurden gröbere, kantige Cr-reiche Ausscheidungen (Al₁₃Cr₂, Größe ca. 3-6 µm) sowie kleinere sternförmige Zr-reiche Partikel (Al₃Zr) gefunden [200]. Im extrudierten Material führen höhere Temperaturen (400°C-450°C) zu einer geringeren Festigkeit aufgrund der Entmischung vom Cr-reichen Mischkristall und der Vergröberung der Al₃Zr Phasen [200]. Palmer et al. berichteten über die Ausscheidung einer metastabilen, sekundären Al₃Zr Phase (L1₂) zwischen 270°C und 400°C sowie die Ausscheidung oder Vergröberung der Al13Cr2 Phase bei 475°C im Al-Cr-Zr Pulver [190]. Marshall et al. haben mittels DSC-Analyse die sekundäre Al₃Zr Phase im Pulver zwischen 270°C und 360°C, sowie die sekundäre Al₁₃Cr₂ Phase bei 475°C detektiert [205]. Ähnliche Ergebnisse konnten am extrudierten Material ermittelt werden [205]. Die Al₃Zr Phase hat sich bei der DSC Analyse von Miller et al. bei 300-375°C ausgeschieden, während sich die Al₁₃Cr₂ Phase bei ca. 425°C am extrudierten und gerollten Material ausgeschieden hat [200]. Die Ausscheidung von Zirkon- und Cr-reichen Phasen zeigt, dass die Elemente im Mischkristall gelöst sind [190]. Liu et al. haben nach der Extrusion und einer Wärmebehandlung von 350°C für 168h sehr feine G-Al12(Cr,Mn) Ausscheidungen (5-20 nm) in den Körnern gefunden, die eine signifikante Festigkeitssteigerung mit sich bringen [208]. Die Zugabe von Mn in eine Al-Cr-Zr Legierung erhöht die thermische Beständigkeit [123,168,169,190,205]. Außerdem sind Al-Cr-Zr Legierungen gegen Korrosion und Spannungsrisskorrosion beständig [189,190,218].

3.3.7.2 Al-Cr-Mo

Escorial et al. und Sánchez et al. untersuchten zwischen 1991-1996 eine mittels Zentrifugal-Verdüsung (Helium Atmosphäre) hergestellte, schnell erstarrte Al-Cr-Mo Legierung (≈ 6.1 % Cr, ≈ 1 % Mo, Gew.-%) in Pulverform [165,170,222]. Wie oben beschrieben wurde mit Zirkon zu Al-Cr ein Element zulegiert, das ähnliche Feststofflöslichkeits- und Diffusionsmerkmale wie Chrom aufweist. Theoretisch könnte Molybdän diese Anforderungen auch erfüllen, da sein Verhalten in Al-Legierungen dem von Chrom sehr ähnlich ist. Die Löslichkeit im Gleichgewicht bei Raumtemperatur beträgt weniger als 0.07 at.-% und der Diffusionskoeffizient ist nur etwas höher als der von Chrom. Für Molybdän-Gehalte bis zu 6.78 at.-% koexistieren sowohl α-Al und Al12Mo Phasen im Gleichgewicht [241–243]. Mit 5 at.-% Mo wird der gleiche Ausscheidungsanteil von 60 % erreicht, während bei gleicher Menge Chrom nur 31 % erreicht werden, wobei die intermetallische Al₁₃Cr₂ Phase gebildet wird. Deshalb wird in dieser Arbeit Molybdän zulegiert, um den Härtungseffekt zu erhöhen. Andere Untersuchungen an binären Al-Mo Legierungen haben allerdings gezeigt, dass die Ausscheidung der intermetallischen Al12Mo Phase an der Korngrenze erfolgt und das Molybdän wahrscheinlich entlang der Versetzungslinien diffundiert. [165] Die Morphologie des von Sánchez et al. hergestellten Al-Cr-Mo Pulvers besteht aus einer Zellstruktur (Zellgröße 3-10 μ m) mit Rosetten bzw. blumenförmigen (d \approx 3-10 μ m) und runden Phasen (d \approx 1 μ m). Die runden und blumenförmigen Ausscheidungen haben eine chemische Zusammensetzung von 2.9-4.1 at.-% Cr und 0.28-0.48 at.-% Mo, während Partikel mit einer zellulären Struktur aus 1.6 at.-% Cr und 0.1 at.-% Mo besteht. 0.36 at.-% Cr waren im übersättigten Mischkristall gelöst [165]. Wie von Saunders und Tsakiropoulos [210] angegeben, findet die Keimbildung der α-Al Phase in einer Al-Cr-Legierung mit starker Unterkühlung bevorzugt statt, während die Keimbildung der intermetallischen Al₁₃Cr₂ und Al₁₁Cr₂ Phase ausgeschlossen ist. Bei der kleinsten Partikelgröße von 0-50 µm Durchmesser wächst die α-Phase von einem beliebigen Keimbildungspunkt aus und die Fest/Flüssig Grenzfläche bewegt sich mit hoher Geschwindigkeit, wobei sie eine ungeteilte Aluminiummatrix zurücklässt. Da die Schmelze jedoch stark mit Legierungselemente übersättigt ist, ändert sich die Erstarrungsfront von planar zu Zellenförmig (durch Destabilisierung), deren Zentrum sehr chromreich ist, da sich die Legierung im hyperperitektischen Bereich des Phasendiagramms befindet. Gleichzeitig wird die vor der Grenzfläche befindliche Schmelze an Legierungselementen verarmt. Da die Zellzentren sehr chromreich sind, insbesondere diese, die dem Keimbildungspunkt am nächsten liegen, kommt es zu einer Umwandlung in den festen Zustand, oder primäre Ausscheidung, ausgelöst durch Rekaleszenz und Mischkristallübersättigung. Die Ausscheidung von blumenförmigen intermetallischen Dispersoiden wie Al₁₃Cr₂ ergibt die sogenannten Sphärolithen. [165]

Sánchez et al. haben weder durch REM- als auch durch XRD-Untersuchungen Al₁₂Mo-Ausscheidungen gefunden. Allerdings konnte nachgewiesen werden, dass Molybdän in den Al₁₃Cr₂-Ausscheidungen vorhanden ist. Daraus kann gefolgert werden, dass Mo in den intermetallischen Cr-reichen Phasen vorkommt, indem es einige der Cr-Atome ersetzt, was zu einer Verbindung vom Typ Al₁₃(Cr_x,Mo_{1-x})₂ führt [165,170]. Escorial et al. haben diese Phase als Al₁₃(Cr_{0.9}Mo_{0.1})₂ identifiziert [222]. Diese Hypothese von Sánchez et al. wird dadurch gestärkt, dass sowohl Chrom, als auch Molybdän mit einer kubisch-raumzentrierten Struktur (c12) kristallisieren, ziemlich ähnliche Gitterparameter haben (0.2884 nm für Cr, 0.31470 nm für Mo) und einen kontinuierlichen Mischkristall bilden [165]. Durch eine Wärmebehandlung des Pulvers der Al-Cr3-Mo0.3 (at.-%) Legierung trat eine leichte Vergröberung der Al₁₃(Cr,Mo)₂ Phase auf, was in einer Abnahme der Härte resultierte. Während des Extrusionsprozesses sind die Ausscheidungen nicht gewachsen. Die Partikel haben sich in Extrusionsrichtung gedehnt/gestreckt. Die runden Ausscheidungen haben sich dabei nicht verformt, während sich die blumenförmigen Ausscheidungen in Richtung der Extrusion verlängerten. Durch eine Wärmebehandlung von 400°C beginnt sich der übersättigte Aluminium Mischkristall zu entmischen und

nadelartige Phasen (Al₁₃Cr₂) wurden ausgeschieden (10x100 nm), während Sphärolithen verschwanden. Bei Temperaturen von > 500°C vergröberten die Ausscheidungen (500 nm). Escorial et al. haben dabei die Al₁₃(Cr_{0.9}Mo_{0.1})₂ Phase identifiziert [222]. Wie Sánchez et al. gezeigt haben, hat die Al-Cr-Mo Legierung eine sehr gute thermische Beständigkeit bei Temperaturen von bis zu 300°C. Die Brüche der Zugproben waren duktil (wie bei kfz Werkstoffen üblich), wobei sich eine dimpelartige plastische Mikroverformung als Folge der Keimbildung, des Wachstums und der Koaleszenz von Mikrokavitäten bildete, die an Partikeln der sekundären Ausscheidungen (Zweitphase) initiiert wurden. [165,170,222]

Akiyama et al. haben herausgefunden, dass die Zugabe von Mo zu einer Al-Cr-Legierung das Lochfraßpotential (Pitting) reduziert bzw. die Legierung veredelt [182]. Das resultiert daraus, dass die Al-Cr-Mo Legierungen (im Gegensatz zu Al-Cr) in 1M HCI (Salzsäure-Lösung) passiviert werden. Die Zugabe von Molybdän zu einer Al-Cr-Legierung führt zu einer Anreicherung von Chrom in dem durch anodische Polarisation gebildeten Oberflächenfilm, mit einer daraus resultierenden Abnahme der passiven Stromdichte, was zur Verhinderung von Lochfraßkorrosion führt. Dies geschieht, obwohl die übermäßige Zugabe von Molybdän die anodische Stromdichte erhöht, weil die Schutzfähigkeit des Oberflächenfilms durch transpassive Auflösung von Molybdän verringert wird. Deshalb wird angenommen, dass die Zugabe von Molybdän die Passivierungsfähigkeit nicht durch die Bildung des mit Molybdän angereicherten passiven Films. [182]

3.3.8 Legierungen für L-PBF

Für die additive Fertigung bzw. L-PBF gibt es mittlerweile viele verschiedene Aluminiumlegierungen sowohl auf dem Markt/Industrie sowie in der Forschung/Wissenschaft (siehe Tabelle 37 im Anhang). Im Vergleich zu konventionellen Verfahren wie z.B. Gießen oder Walzen ist die Verfügbarkeit der speziell für L-PBF hergestellten Al-Legierungen allerdings noch immer gering. In Tabelle 37 werden einige Aluminiumlegierungen genannt, die speziell für L-PBF entwickelt, oder modifiziert wurden. Die Aluminiumlegierung von HRL Laboratories mit der neuen Bezeichnung 7A77.60L 7XXX (Werkstoffnorm für L-PBF, AI-Zn-Mg-Cu-Zr) sticht mit ihren hohen mechanischen Kennwerten im voll wärmebehandelten Zustand (Lösungsglühen, Wasserabschrecken und Warmauslagern) (Rm = 615 MPa, $R_{p0.2} = 585$ MPa, A = 6 %) besonders heraus [244]. Der Zn-Gehalt wird bei dieser Legierung mit 4.5-6.1 % und der Mg-Gehalt mit 1.8-2.9 % (Gew.-%) angegeben [244]. Zink hat allerdings einen noch höheren Dampfdruck und einen geringeren Schmelz- (~ 419°C) und Verdampfungspunkt (~ 907°C) als Magnesium (≈ 650°C, ≈ 1090°C) [54,73,145]. Diese Material-Eigenschaften resultieren zwangsläufig in einem sehr unruhigen Schmelzprozess (Spritzer etc.) der durch Abdampfen der niedrigschmelzenden Elemente (Zn, Mg) zustande kommt. Dadurch entstehen Einschlüsse, Schichtanbindungsfehler und Prozessporen. Des Weiteren muss bei dieser Art von Legierungen (Al-Zn-Mg-Cu (7XXX), Al-Cu-Mg (2XXX), Al-Mg-Si (6000)) auch eine umfangreiche Wärmebehandlung in Form von Lösungsglühen, gefolgt von Wasserabschrecken und Warmauslagern durchgeführt werden [64,154]. Dies ist mit mehr Zeit und Kosten verbunden und kann zu Spannungen und Verzug am Bauteil führen [154]. Außerdem sind die genannten Legierungen (Al-Zn-Mg-Cu (7XXX), Al-Cu-Mg (2XXX), Al-Mg-Si (6XXX)) aufgrund ihrer Anfälligkeit von Erstarrungsrissen durch L-PBF kaum verarbeitbar und müssen deshalb entsprechend (durch andere Legierungszusätze) angepasst bzw. designed werden [245].

Eine ausführliche Übersicht/Review verschiedener Aluminiumlegierungen speziell für L-PBF sind in Kapitel 7 und im Anhang (Kapitel 10.1) sowie in [246] zu finden.

3.3.8.1 Al-Mg-Sc-(Zr)-(Mn)

Al-Mg-Sc Legierungen erfreuen sich zunehmender Beliebtheit, werden mittlerweile häufig für den L-PBF Prozess eingesetzt und sind auch in der Literatur von Industrie und Wissenschaft vielfach untersucht worden, wie in folgenden Literaturstellen nachgelesen werden kann [8,74,103,111– 117,137,247,92,248–250,95–98,100–102]. Nachfolgend werden die Al-Mg-Sc Legierungen ausführlich beschrieben, da es viele Parallelen zu den in dieser Arbeit untersuchten Legierungen gibt (z.B. Ausscheidungshärtung über Al₃Sc). Außerdem war es das Ziel dieser Arbeit, einen Paradigmenwechsel herbeizuführen, indem Legierungen entwickelt werden, die wesentlich robuster im Umschmelzverhalten sind, als Scalmalloy®.

Das erste Patent für Al-Sc Legierungen wurde 1968 von Willey eingereicht und bereits 1971 erteilt [249,251]. Durch dieses Patent wurde das wissenschaftliche Interesse auf der ganzen Welt erhöht, insbesondere in Russland, wo seitdem Aluminiumlegierungen mit Sc, Zr, Mg und Mn eingehend untersucht wurden [8,249]. Frank Palm (Airbus) hat das vielversprechende Legierungskonzept Al-Mg-Sc-(Mn)-(Zr) unter dem Namen Scalmalloy® für L-PBF im Jahr 2009 patentiert, [252] welches mittlerweile über die Firma Airbus/APWorks vertrieben wird. Wichtig hierbei zu erwähnen ist, dass das Konzept Scalmallov® im Rahmen des deutschen Patents ie nach Anwendungsfall (elektrische- und thermische Leitfähigkeit, Beständigkeit gegen Spannungsrisskorrosion, Festigkeits-Duktilitäts-Verhältnis) maßgeschneidert werden kann. Dies erfolgt durch Anpassung der chemischen Zusammensetzung, welche im Rahmen des deutschen Patents bspw. einen Magnesiumgehalt zwischen 2-10 % (Gew.-%) und einen Scandiumgehalt zwischen 0.4-2 % (Gew.-%) abdeckt [252]. Deshalb ist es wichtig, die Eigenschaften von Scalmalloy® immer im Kontext zur chemischen Zusammensetzung darzustellen. Scalmallov® wird auch gezielt mit Magnesium überlegiert, um dem prozessbedingten Magnesiumabbrand bzw. Oxidation (MgO) entgegenzuwirken [253]. Dieser Abbrand resultiert aus dem niedrigen Verdampfungspunkt von Magnesium (1090°C) und den hohen Prozesstemperaturen im Laserspot (> 2000°C) [54,194,254–256]. Die Verdampfung führt nebem dem Schweißrauch (hauptsächlich MgO) auch zu einem instabilen Aufschmelzen des Materials und einer schwer zu kontrollierenden Dynamik des Schmelzbades (viele Spritzer). Infolgedessen können Hohlräume/Poren und Schichtanbindungsfehler entstehen, die zu einer unerwünschten Verringerung der Festigkeit führen [256].

Scalmalloy® basiert auf der nicht auscheidungshärtenden 5XXX Legierung (EN AW 5083 AlMq4.5Mn0.7), die sich durch gute Schweißeigenschaften, Mischkristallverfestigung, guter Korrosionsbeständigkeit und begrenzter Festigkeit auszeichnet [249,253]. Um eine entsprechende, aushärtbare Legierung mit hohen Festigkeiten speziell für L-PBF zu designen, wurde zu der 5XXX Legeriung Scandium (Sc) und Zirkon (Zr) legiert (Scalmalloy $\mathbb{B} \rightarrow \text{Al-Mg-Sc}$), [249,257]. Scandium wird aufgrund seines kornfeinenden Effekts und um die Festigkeit zu steigern (Bildung sekundärer, kohärenter Al₃Sc Phasen) zulegiert [249]. Außerdem verbessert Scandium die Schweißeignung von Aluminiumlegierungen [92]. Durch die Zirkon-Zugabe wird die Kinetik der Auslagerung bzw. das Vergröberungsverhalten verlangsamt, was in einem höheren Temperaturbereich (275-350°C) für die Ausscheidungshärtung resultiert [92,247,253,258]. Außerdem verbessert Zr den Ausscheidungshärtungseffekt indem es sich auf dem Sc-reichen Kern aus- bzw. abscheidet und eine Hülle um die Al₃Sc-Phase bildet [101]. Der Zusatz von Mangan als dispersoidbildendes Element verbessert die Korrosionsbeständigkeit und erhöht sohwohl die Festigkeit als auch den Ermüdungswiderstand [163,249]. Magnesium erzeugt aufgrund des großen Atomradius eine sehr hohe Verzerrung des Aluminium-Gitters, was zu einer Festigkeitssteigerung führt (Mischkristallverfestigung) und reduziert zudem die Dichte der Legierung [8,207].

Folgenden Punkte können zur Festigkeitssteigerung bei Scalmalloy® genannt werden [92,97,114,247]:

- Legierungshärtung durch Zulegieren von Mg und Mn sowie etwas Sc und Zr (Mischkristallverfestigung)
- Ausscheidungshärtung durch kohärente Al₃Sc und Al₃(Sc_x,Zr_{1-x}) Phasen mit einer L1₂ Kristallstruktur (Größe 2-5 nm)
- Feinkornhärtung (Korngrenzenhärtung, Hall-Petch)
- Dispersoid und Partikelhärtung
 - Gröbere (inkohärente) primäre und sekundäre metallische oder metallartige Phasen (Al₃Sc und Al₃(Sc_x,Zr_{1-x}) mit einer Größe von ca. 20 nm)
 - \circ Mn-Fe-(Si)-reiche Ausscheidungen, Mg₂Si-Ausscheidungen
 - Nichtmetallische Partikel und Einschlüsse (Oxide → MgAl₂O₄, MgO, Al₂O₃ und Nitride)

Scalmalloy® zeigt des Weiteren aufgrund seines sehr feinen, bimodalen Gefüges (Abbildung 23) ein weitgehend isotropes Festigkeitsverhalten, wie Spierings und Schmidtke herausgefunden haben [92][101][250]. Der Einfluss der Baurichtung (0°, 45°,90°) auf die statischen Kennwerte (Zugfestigkeit, Streckgrenze, Bruchdehnung, Brucheinschnürung) ist dabei kleiner als 5 % [101].

Das Scalmalloy-Legierungskonzept stellt das weltweit erste, besonders auf den L-PBF Prozess angepasste Werkstoffkonzept dar. Aufgrund der extrem hohen Abkühlgeschwindigkeiten beim L-PBF, die auch aus den kleinen Erstarrungsvolumina der Schmelzbäder resultieren, bildet sich nach dem Unterschreiten der Löslichkeitskrenze ein mit Scandium und Zirkon übersättigter Mischkristall in der Aluminium-Magnesium Matrix [72,102,253,258,259]. Dadurch wird ein großer Scandium-Anteil (max. Löslichkeit von Sc in Al durch Schnellerstarrung ≈ 1 Gew.-% [258]) in dem Aluminium Kristallgitter eingefroren. Es gilt allerdings zu beachten, dass die reale Löslichkeit von Sc im Al-Kristallgitter von anderen Legierungselementen abhängig ist. Mg und Mn haben beispielsweise einen negativen Einfluss auf die Löslichkeit von Scandium im Al-Gitter.

führt Eine nachgelagerte Wärmebehandlung (z.B. Warmauslagern, 325°C/4h) zur Ausscheidungshärtung in Form von kubischen, fein dispergierten, vollständig kohärenten intermetallischen (sekundären) Al₃Sc und Al₃(Sc_x,Zr_{1-x}) Ausscheidungen/Partikeln (Größe ca. 2-5 nm) mit einer L1₂-Kristallstruktur [8,97,253,260,261]. Dadurch erhöht sich pro 0.1 Gew.-% Sc die Festigkeit bzw. Streckgrenze der Legierung um 40-50 MPa [8,247,258]. Die Kristallstruktur L1₂ und der Gitterparameter (a = 0.4106 nm [260]) der Al₃Sc Phase ist sehr ähnlich zu Aluminium (a = 0.4046 nm) und der Mismatch bzw. die Gitterfehlanpassung beträgt lediglich 1.5 % [102]. Außerdem hat die Al₃Sc Phase einen hohen Schmelzpunkt (1320°C) und ist im Gefüge homogen fein verteilt [102]. Diese Phase ist also auch ein guter heterogener Keimbildner, was in einem feinkörnigen Gefüge resultiert [102]. Aufgrund des großen Atomradius von Sc und Zr neigt Sc und Zr dazu, sich anzureichern und primäre Al₃(Sc,Zr)-Phasen aus der Schmelze im Erstarrungsprozess zu bilden [102]. Im wärmebehandelten Zustand sind sowohl die primären, als auch die sekundären Al₃(Sc,Zr)-Phasen im Material enthalten. Diese primären Ausscheidungen können als heterogene Keime für Al-Körner wirken und diese verfeinern, sind allerdings auch Rissauslöser während des duktilen Bruchs und des Ermüdungsbruchs [102,163].

Spierings [8,95] hat folgende Zusammensetzung der sekundären Al₃Sc Phasen in einer warmausgelagerten (325°C/4h) Scalmalloy® Legierung (gedrucktes Material, Al-Mg4.6-Sc0.66-Mn0.49-Zr0.42 Gew.-%) mittels Atomsondenuntersuchungen bestimmt (Angaben in at.-%): Al 65.5 %, Sc 28.8 %, Zr 2.4 %, Mg 3.2 %, Mn 0.1 %. Das Messvolumen ist 100x100x50 nm und die Teilchendichte beträgt 5.2 x 10²³ m⁻³ bei einer Teilchengröße von ca. 5 nm [129]. Die Untersuchungen von Spierings zeigen, dass die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen nahe am stöchiometrischen Wert für Al₃Sc liegt [8,260]. Palm und Isheim [262] haben die bimodale Mikrostruktur von einer gedruckten und ausgelagerten (300°C/4h) Scalmalloy® Legierung (Abbildung 23, REM/BSD, ionengeätzt, Al-Mg4.4-Sc0.66-Mn0.5-Zr0.37 Gew.-%) bestehend aus Grobkorn (CG) und Feinkornbereich (EG) mittels Atomsonden Untersuchungen (APT) analysiert (Abbildung 24). Abbildung 23 zeigt den Grobkornbereich (CG) links mit einer Korngröße von 2 - 5 µm und den Feinkornbereich (EG/FG) rechts mit einer Korngröße von 100 nm - 1 µm. Im EG/FG Bereich sind außerdem u.a. intergranulare, primäre und sekundäre Phasen zu sehen, die Fe und Mn enthalten, wie Palm und Schmidtke mittels EDX-Messungen nachgewiesen haben (gelbe Pfeile in Abbildung 23) [247,262]. Dass diese Phasen im Feinkornbereich wesentlich häufiger als im Grobkornbereich auftreten ist besonders auffällig und kann durch das Wiederaufschmelzen der Schweißbadgrenze, das beim Generieren der nächsten Schicht auftritt, sowie durch Wärmeeffekte aus den bereits vorangegangenen Schichten erklärt werden [247].



Abbildung 23: REM/BSD Aufnahme – Bimodale Mikrostruktur (Aufschliff, ionengeätzt) einer mittels L-PBF generierten und warmausgelagerten (300°C/4h) Scalmalloy® Legierung (Al-Mg4.4-Sc0.66-Mn0.5-Zr0.37 Gew.-%), columnar grained (CG) = Grobkornbereich (Korngröße 2 - 5 μm) und equiaxed grained (EG/FG) = Feinkornbereich (Korngröße 100 nm – 1 μm), Z zeigt die Baurichtung an, Weiß: intergranulare, primäre Erstarrungsphase, aus [247,262]

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der Atomsonden-Untersuchungen aus dem Feinkornbereich EG/FG b) und Grobkornbereich CG a) aus Abbildung 23. Es wird deutlich, dass die Teilchendichte (Al₃Sc) mit 1.4 x 10²⁴ m⁻³ im Grobkornbereich etwas größer ist, als im Feinkornbereich mit 8.2 x 10²³ m⁻³. Dies kann u.a. damit zusammenhängen, dass im CG-Bereich mehr Sc in Lösung ist, welches dann bei der nachträglichen Wärmebehandlung zur vermehrten Ausscheidung von Al₃Sc Phasen führt. Des Weiteren können im Feinkornbereich durch die weißen, intergranularen, primären Erstarrungsphasen Legierungselemente wie z.B. Sc gebunden bzw. substituiert sein, die dann ebenfalls bei der Ausscheidungshärtung fehlen.



 Abbildung 24: Atom Probe Tomography (APT) Ergebnisse einer mittels L-PBF gefertigten und warmausgelagerten (300°C/4h) Probe aus Abbildung 23, a) CG-Bereich: Volumen 60x60x220 nm, 734 sekundäre Al₃Sc Ausscheidungen (rot) mit einer Teilchendichte von 1.4 x 10²⁴ m³, ermittelte chemische Zusammensetzung Gesamt: Al-Mg4-Sc0.69-Mn0.52-Zr0.41 Gew.-%, b) EG-Bereich: Volumen 73x70x258 nm, 453 Al₃Sc Ausscheidungen (rot) mit einer Teilchendichte von 8.2 x 10²³ m³, 20 nm große Al₃(Sc,Zr) Ausscheidung an der Korngrenze, ermittelte chemische Zusammensetzung Gesamt: Al-Mg3.96-Sc0.48-Mn0.11-Zr0.12 Gew.-%, aus [262]

Modellvorstellung zur Mikrostrukturentstehung von Al-Mg-Sc-(Zr)-(Mn)

Um die Bildung der bimodalen Mikrostruktur von Scalmalloy® (Abbildung 23) besser zu verstehen, haben Spierings et al. [8,97] die Temperaturverteilung und Abkühlungsgradienten im Schmelzbad simuliert. Die Temperaturisothermen erscheinen dabei in verschiedenen radialen Schichten umd den Laserstrahl im Schmelzbad, beginnend mit der höchsten Temperatur im Laserfokus (Schmelzbadmitte bzw. Oberfläche mit ca. 2500°C) und dann abnehmend bis zum festen, erstarrten Material inkl. Wärmeeinflusszone mit einer Temperatur von ca. 450°C. Der Laser schmelzt das Pulver beim Scannen über das Pulverbett inklusive der darunterliegenden Materialschicht(en) auf. Dabei (bei der Erstarrung, < 800°C) scheidet sich zuerst die Primärphase Al₃(Sc_x,Zr_{1-x}) aus, welche aufgrund der ähnlichen Gitterkonstante zur Al-Matrix als heterogener Keimbildner für den EG-Bereich dient. Auch die verringerte Abkühlgeschwindigkeit, die aus der Restwärme bereits erstarrter Schichten resultiert und die damit einhergehenden niedrigen Temperaturgradienten stimulieren die Bildung primärer Al₃(Sc_x,Zr₁x) Ausscheidungen im EG-Bereich zusätzlich. Durch feine Ausscheidungen an den Korngrenzen im EG-Bereich ist das Gefüge resistent gegen Kornwachstum über mehrere Schichten. Dieser Mechanismus ist in der Literatur als Zener-Pinning bekannt [263]. Die säulenförmigen Körner (CG-Bereich) wachsen aufgrund der hohen thermischen Gradienten im Schmelzbad in Baurichtung Z (siehe auch Kapitel 3.1.4 Abbildung 8 b)). So entstehen alternierend Feinkornzonen und Stengelkristallitpakete, also das genannte bimodale Gefüge.

3.4 Legierungsentwicklung

Wie in Kapitel 3.3.8 (Tabelle 37) beschrieben, gibt es eine zunehmende Anzahl von Aluminiumlegierungen, die speziell für L-PBF und der damit einhergehenden hohen Abkühlrate entwickelt, aus der konventionellen Fertigung (z.B. Guss- oder Knetlegierungen) adaptiert oder modifiziert wurden. Allerdings wird dabei häufig das Hauptaugenmerk auf die mechanischtechnologischen Eigenschaften wie die zu erzielenden, maximalen Festigkeitswerte (Zugfestigkeit, Streckgrenze) bei Raumtemperatur gelegt. Weitere wichtige Faktoren wie z.B. Festigkeitswerte bei Hoch- und Tieftemperatur, Duktilität (Bruchdehnung, Brucheinschnürung), Ermüdungsfestigkeit, Kriechfestigkeit, Korrosionsbeständigkeit, das Aufschmelzverhalten während des Prozesses (Spritzer, Abdampfen von Elementen usw.) und die Art der Wärmebehandlung (einfaches Warmauslagerung oder Lösungsglühen inkl. Abschrecken und Warmauslagern), die von den verwendeten Legierungselementen, der dadurch entstehenden Mikrostruktur mit entsprechenden Ausscheidungen und Dispersionen abhängig ist, werden oft vernachlässigt. Die Phasenszusammensetzung hängt dabei mit der Abkühlgeschwindigkeit zusammen. Hochtemperaturlegierungen reagieren besonders empfindlich auf die Erstarrungsrate, da diese häufig mit unlöslichen oder nur gering löslichen Elementen (z.B. Fe) legiert sind. Durch die schnelle Erstarrung (Rapid Solidification → siehe Kapitel 3.2) kann die Löslichkeit der Elemente im Aluminiummischkristall erheblich erhöht werden (Tabelle 4). Die Abkühlgeschwindigkeiten beim L-PBF sind allerdings nicht ausreichend hoch genug, um so große Mengen (wie z.B. bei Scandium, 5,5 Gew.-%) im Mischkristall zu lösen.

	Gleic	ngewicht		Schnell	erstarrung	Abkühlgeschw.	
	max. L	öslichkeit		max. L	öslichkeit		
Element	at%	Gew%	Ref.	at%	Gew%	K/s	Ref.
Mg	18,9	14,5	[50]	> 40	26,5	k.A.	[50]
Si	1,59	1,65	[50,124]	~ 10-16	~ 9,4-14,3	10 ⁶ -10 ⁷	[50,164]
Sc	0,23	0,38	[124]	< 3,5	< 5,5	k.A.	[118]
Cr	0,4	0,77	[124]	< 4-7	< 7,2-11	k.A.	[50,123,164,264]
Mn	0,9	1,82	[124]	< 6-10	~ 11-17	10 ⁶ -10 ⁷	[50,164]
Fe	0,03	0,05	[50]	4-6	~ 7,7-11	k.A.	[50]
Cu	2,5	5,6	[50]	17-18	< 29,8	k.A.	[50]
Zr	0,09	0,28	[124]	2,7	8,6	k.A.	[123]
Мо	0,06	0,25	[124]	1-1,5	3,5-5,1	k.A.	[164]

Tabelle 4: Erweiterung der Feststofflöslichkeit in binären, schnellerstarrten Aluminiumlegierungen im Vergleich zur max. Löslichkeit bei Gleichgewichtserstarrung

In schnell erstarrten Aluminiumlegierungen können sich feine (quasikristalline) Phasen bilden, die einen wesentlichen Beitrag zur Festigkeit bei niedrigen und hohen Temperaturen leisten. Neben solchen Phasen spielen auch intermetallische Phasen wie Al₃TM (engl. "Transition Metals" = Übergangsmetalle, z.B. Sc, Zr, Ti) eine wichtige Rolle, da diese eine hohe thermische Stabilität und eine geringe Vergröberungsrate aufweisen. Nachfolgend wird nun beschrieben, welchen Einfluss verschiedene, für diese Arbeit relevante Legierungselemente auf die Mikrostruktur (Ausscheidungen, Dispersionen, Mischkristall) und dem daraus resultierenden Festigkeits- und Duktilitätsverhalten haben. [201] Hierzu kann auch auf die Publikation von Schimbäck D. verwiesen werden, der den Einfluss von Cr und Ti auf die Mikrostruktur in Scandiumhaltigen Al-Legierungen untersucht hat [4].

3.4.1 Übersicht und Einfluss der Legierungselemente

Um eine Auswahl geeigneter Legierungselemente treffen zu können, ist es wichtig, den Einfluss der Elemente auf Aluminium (Phasenbildung, Mischkristallverfestigung, Änderung von E-Modul und der Dichte, Diffusion, usw.), sowie deren Eigenschaften (Schmelz- und Verdampfungspunkt, Dampfdruck, Dichte, usw.) zu kennen bzw. abschätzen zu können. Deshalb werden nachfolgend die wichtigsten Eigenschaften der relevanten Legierungslemente beschrieben. Abbildung 25 zeigt den Dampfdruck verschiedener Legierungselemente in Abhängigkeit der Temperatur. Je höher die Temperatur im Schmelzbad beim L-PBF und je höher der Dampfdruck einzelner Elemente wie z.B. Zn oder Mg, desto stärker findet der Abbrand bzw. das Abdampfen der Elemente statt. Dadurch verändert sich die chemische Zusammensetzung des generierten Materials im Vergleich zu der des Ausgangspulvers. Molybdän hat einen höheren Schmelz- und Verdampfungspunkt als bspw. Mangan (siehe Abbildung 26) und deshalb auch einen geringeren Dampfdruck. Deshalb ist es wahrscheinlicher, dass mehr Mn als Mo während des Prozesses abdampft. Aufgrund der Komplexität des L-PBF kann das Abdampfen der einzelnen Elemente während des Druckens zu Prozessunruhen führen (siehe auch Kapitel 3.1.3), was dann in vermehrter Spritzerbildung und in einer ausgeprägteren Plasmafackel (\rightarrow Brechung des Laserlichts \rightarrow Strahlaufweitung \rightarrow geringere Laserleistungsdichte im Fokus) resultieren kann. Die "Schweiß-Spritzer", andere aufgewirbelte, agglomerierte, sowie auf- und angeschmolzene Pulverpartikel können sich dann auf bereits belichtete Oberflächen legen und anhaften. Nachdem eine weitere Pulverschicht durch den Beschichter aufgetragen wurde, kann es sein, dass der Laser es nicht schafft, die neue Pulverschicht inkl. der darunterliegenden agglomerierten Pulverpartikel aufzuschmelzen. Daraus können dann Schichtanbindungsfehler/Lunker resultieren.



Abbildung 25: Dampfdruck verschiedener Metalle/Legierungselemente in Abhängigkeit der Temperatur, grün markiert: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [265], weitere Dampfdruckkurven (auch von Si) in [266]

Schmelzpunkt Verdampfungspunkt 6000 5200 4900 4800 5000 4380 Femperatur (°C) 4000 3380 3280 3000 2730 2642 2620 2519 2468 2355 222 2095 1903 1890 1855 2000 166 1538 1410 1244 1090 1000 650 660 0

Schmelz- und Verdampfungspunkt verschiedener Legierungselemente

Abbildung 26: Schmelz- und Verdampfungspunkt verschiedener Legierungselemente, **eingekreist**: für diese Arbeit relevante Elemente. Al wird als Referenz aufgeführt. [54,267]

۷

Legierungselemente

(Mn)

(Cr)

(**Z**r)

Nb

(Mo)

Hf

(Sc`

Ti

Si

Mg

AI

Ein weiterer wichtiger Aspekt für die Legierungsentwicklung ist die Dichte der verschiedenen Elemente (Abbildung 27), sowie die Dichte der Aluminiumlegierungen (binär, Abbildung 28). Gerade im Bereich Luft- und Raumfahrt oder auch in der Autombilindustrie ist es notwendig, möglichst leichte, aber hochfeste Aluminiumlegierungen zu verwenden (spezifische Festigkeit) um bspw. Treibstoff zu sparen. Außerdem sind dispersionsgehärtete Al-Legierungen besonders attraktiv für steifigkeits-kritische Hochtemperaturanwendungen In Abbildung 28 Einfluss [268]. ist der verschiedener Übergangselemente auf Aluminium hinsichtlich der Dichte dargestellt. Am Beispiel Lithium wird deutlich, dass sich die Aluminiumlegierungsdichte aufgrund des Atomgewichtsunterschiedes von Al (26,98) zu Li (6,94) deutlich reduziert [267]. Eine Erhöhung des Li-Gehalts je Gew.-% in Aluminium verringert die Dichte um etwa 3 % und erhöht den Elastizitätsmodul (E-Modul = Steifigkeit) um 6 %, bei Lithiumzusätzen bis zu 4 Gew.-% (Abbildung 28 und Abbildung 29). [269]

Übergangselemente wie z.B. Cr, Mn und Zr erhöhen zwar die Dichte von Aluminiumlegierungen, allerdings steigt durch die Zugabe dieser Legierungselemente auch der E-Modul (siehe Abbildung 28, Abbildung 29, Abbildung 30). Die in Abbildung 30 mit Cr-1 gekennzeichnete Linie bezieht sich auf Gusswerkstoffe und damit langsame Erstarrung, während sich die mit Cr-2 gekennzeichnete Linie auf eine schnellerstarrte, dampf-abgeschreckte Legierung bezieht. Beide Linien zeigen, dass der E-Modul nur vom Chromgehalt abhängt, unabhängig davon, ob das Chrom im Mischkristall gelöst ist oder in Form von Ausscheidungen oder Dispersoiden vorliegt. [190] Bei Legierungselementen, die im Mischkristall gelöst sind, wird die Größe des E-Moduls durch die Art der atomaren Wechselwirkung bestimmt. Bei Legierungselementen, die eine zweite Phase bilden, wird der E-Modul durch den Volumenanteil und den intrinsischen Modul dieser Phasen bestimmt. [270]

Dichte verschiedener Legierungselemente



Abbildung 27: Dichte verschiedener Legierungselemente in festem und flüssigem Zustand, **eingekreist**: für diese Arbeit relevante Elemente, [54,267]



Abbildung 28: Einfluss verschiedener Legierungselemente (Gew.-%) auf die Dichte binärer Aluminiumlegierungen, **gelb markiert**: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [50,268,269]



Abbildung 29: Einfluss der Legierungselemente (Gew.-%) auf den E-Modul in binären Aluminiumlegierungen, **gelb markiert**: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [50,268–270]



Abbildung 30: Einfluss von Chrom, Zirkon und Eisen (at.-%) auf den E-Modul von binären Aluminiumlegierungen, Cr-1, Zr und Fe resultiert aus der Arbeit mit Gusswerkstoffen, Cr-2 resultiert aus einer Dampf-abgeschreckten (schnellerstarten) Legierung, gelb markiert: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [190]

Des Weiteren trägt Chrom und Mangan hervorragend zur Mischkristallverfestigung bei, wie Abbildung 31 veranschaulicht (berechnet nach Uesugi et al. [271]). Mangan zeigt ein ausgezeichnetes Gleichgewicht zwischen geringer Diffusionsfähigkeit, hoher Löslichkeit und hoher Festigkeitssteigerung/Mischkristallverfestigung (Abbildung 31 und Abbildung 32). Dies hat auch Bayoumy et al. und Jia et al. an einer Al-Mn-Mg-Sc-Zr Legierung gezeigt, welche mittels L-PBF hergestellt wurde [272–274]. Ähnliches trifft auch auf Chrom zu, wie Abbildung 31, Abbildung 32, Abbildung 33 und Tabelle 5 sowie Yan und Palmer et al. zeigen [166,190].



Abbildung 31: Einfluss der Legierungselemente (at.-%)) auf die Mischkristallverfestigung (Streckgrenzen Steigerung in MPa) in binären Aluminiumlegierungen, Kurve von Zr, Ti und Mg wird überlagert, **eingekreist**: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [179] und berechnet nach Uesugi et al. [271]



Diffusion verschiedener Elemente in Aluminium bei 400°C gegenüber der max. Löslichkeit bei Schnellerstarrung

Abbildung 32: Diffusion verschiedener Legierungselemente in Aluminium bei 400°C gegenüber der max. Löslichkeit bei Schnellerstarrung, **gelb markiert**: für diese Arbeit relevante Elemente, in Anlehnung an [50,118,123,124,164,264,270]

Cr-reiche intermetallischen Phasen sind als sehr effizient für die Verzögerung der Rekristallisation auch in einer Reihe von kommerzilellen Al-Basis Legierungen (Pulvermetallurgie) bekannt. Diese Phasen sind sehr stabil, da sie sich im Mischkristall extrem langsam und nur bei hohen Temperaturen nahe dem Legierungsschmelzpunkt lösen. Außerdem macht der sehr niedrige Diffusionskoeffizient von Cr im Al diese Phasen resistent gegen Vergröberung (siehe auch Abbildung 33 und Tabelle 5). [219]



Berechnete Diffusionskoeffizienten D verschiedener Legierungselemente in Aluminium bei unterschiedlichen Temperaturen

Abbildung 33: Berechnete Diffusionskoeffizienten D verschiedener Legierungselemente (**gelb markiert** = für diese Arbeit relevante Elemente) bei 300, 400, 500 und 660°C, schwarz-gestrichelte, horizontale Linien zeigen die Selbstdiffusion von Aluminium bei den genannten Temperaturen, in Anlehnung an [270,275]

Tabelle 5: Zusammenfassung der für diese Arbeit relevanten Elemente mit Mischkristallverfestigung bei max. Löslichkeit durch Schnellerstarrung und der Diffusion bei 400°C (Werte aus Literatur entnommen)

	Schnellerstarrung	Mischkristallverfestigung	Diffusion bei	
	max. Löslichkeit	Berechnung	400°C	
Element	at%	MPa	m²/s	Ref.
Si	< 16	< 81	4,06x10 ⁻¹⁵	[164,270,271]
Sc	< 3,5	< 59	2,00x10 ⁻¹⁷	[118,275]
Cr	< 7	< 415	1,31x10 ⁻²¹	[164,275]
Mn	< 10	< 596	6,29x10 ⁻¹⁹	[164,275]
Zr	< 2,7	< 48	1,21*10 ⁻²⁰	[123,275]
Мо	< 1,5	< 82	5,57*10 ⁻²³	[164,275]

Neben Cr und Mn scheint auch Mo einen gewissen positiven Effekt auf die Mischkristallverfestigung und die thermische Stabilität einer Al-Legierung, bei niedriger Diffusion zu haben (Abbildung 31 und Tabelle 5), wie auch Čavojský et al. herausgefunden haben [276].

Der ausführliche Stand der Technik dient dem Leser dazu, um sich mit den grundlegenden Elementen der Legierungsentwicklung, sowie des L-PBF-Prozesses und dessen charakteristische Eigenschaften (z.B. Schnellerstarrung) vertraut zu machen. Es wurden verschiedene Aspekte behandelt, auf die besondere Aufmerksamkeit bei der Legierungsentwicklung gelegt werden muss. Darunter fällt z.B. die Auswahl der Legierungselement und deren Einfluss auf die Schmelzbaddynamik und die mechanischen Eigenschaften. Mit diesem Kapitel wurden die Grundlagen für diese Arbeit gelegt.

4. Materialien und Methoden

Neben den verwendeten Materialien/Legierungen (chemische Zusammensetzung etc.) werden in diesem Kapitel auch die verschiedenen Methoden z.B. zur Gefüge Charakterisierung und zur Probenerzeugung beschrieben. Die verwendeten Prozessparameter werden ebenso aufgeführt.

4.1 Materialien

Das Zicromal®-Pulver (Dichte: 2.86 g/cm³) wurde von der Nanoval GmbH & Co. KG, Deutschland, mit dem Nanovalverfahren (Kaltgasverdüsung) hergestellt. Die Scancromal®-Varianten (Evolution, kurz "Evo" 1-3) sowie Scalmalloy® wurden von Toyo Aluminium K.K. (Toyal), Japan, durch Inertgasverdüsung hergestellt. Die Scalmalloy® Variante mit reduziertem Mg-Gehalt wird als Referenz bei den High-Speed-Videos verwendet. Für die Versuche mit verdünntem Zicromal® wurde mit reinem Aluminiumpulver 99.8 % (Hersteller: ECKART TLS GmbH, Korngrößenverteilung: 15-45 µm) gearbeitet. In Tabelle 6 und Tabelle 7 ist eine Übersicht der untersuchten, vorlegierten Legierungskonzepte/Pulver dargestellt.

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der vorlegierten Pulver in Gewichtsprozent nach ASTM E3061 ICP-OES

Gew%	AI	Cr	Мо	Sc	Zr	Mn	Mg	Fe	Si
Zicromal®	Bal.	5.03	-	-	1.26	1.56	-	0.19	-
Scancromal® Evo 1	Bal.	2.6	-	0.72	0.25	-	<0.01	0.06	0.01
Scancromal® Evo 2	Bal.	4.2	-	0.62	0.29	<0.01	0.01	0.21	0.06
Scancromal® Evo 3	Bal.	3.1	1.4	0.64	0.29	<0.01	0.01	0.18	0.07
3%Mg-Scalmalloy®	Bal.	-	-	0.73	0.3	0.39	3.18	-	-

Tabelle 7: Partikelgrößenverteilung der verschiedenen Pulver in µm

Legierungssysteme	d ₁₀	d ₅₀	d ₉₀
Zicromal® (20-63 μm)	18.7	29.8	53.1
Scancromal® Evo 1	36.5	52.1	76.8
Scancromal® Evo 2	38.1	53.6	78.3
Scancromal® Evo 3	35.2	51.9	76.9
3%Scalmalloy®	29.6	49.4	75.9

4.2 Methoden

Die chemische Zusammensetzung des Pulvers und des Würfels von Zicromal® wurde mittels ICP-OES-Analyse am Fraunhofer IFAM mit einem thermo iCAP 6300 DUO der Firma Thermo Fisher Scientific gemessen. Die chemische Zusammensetzung der Scancromal® Legierungskonzepte (Pulver) wurde von TOYO ALUMINIUM K.K. (Toyal) mittels ASTM E3061 ICP gemessen. Der Wasserstoff- und Sauerstoffgehalt von Zicromal® wurde mit dem TCH 600 der Firma LECO Instrumente GmbH am Fraunhofer IFAM gemessen. Für die Dichtemessung wurde ein Pyknometer accupyc 1330 (Micrometrics) verwendet. Die EBSD-Proben (electron back-scattered diffraction) wurden geschliffen und mit einer 3 µm-Suspension poliert und mit OP-S (50 nm SiO2-Partikel) endbehandelt. Für die EBSD-Messungen wurde ein REM Zeiss Sigma mit einem OIM XM4 EBSD-System (Beschleunigungsspannung von 15 kV) verwendet (step-size 150 nm). Die Bruchflächen wurden u.a. mit einem Mikroskop VHX-5000 der Firma Keyence untersucht. Die REM-Aufnahmen wurden mit dem Auriga 40 System der Firma Zeiss gemacht, das mit einem EDX-Messgerät Oxford X-Max 50 von Oxford Instruments und einem Oxford Nordlysnano EBSD ausgestattet ist. Die Härte (Brinell, HB2.5/62.5 nach DIN EN ISO 6506) wurde mit dem Instron Wolpert Digi-Testor 930 (Wolpert Wilson Instruments) gemessen. Für jede Probe wurden drei Eindrücke (Härte) gemacht. Die Härtemessungen im Feinkorn- und Grobkornbereich wurden mit einem Picodentor HM500 (Fischer Technology Inc.) und einem Vickers Diamant Indenter durchgeführt (Fmax = 5000 mN, Haltezeit 20s). Als Lichtmikroskop wurde das Leica Polyvar SC verwendet (Bildanalysesoftware Olympus Stream). Die Proben wurden (kalt) in Epoxidharz eingebettet, geschliffen und entsprechend poliert. Für das Barker-Ätzen wurden die Proben durch elektrolytisches Polieren (Spannung: 30 V, Dauer: 60 s) vorbereitet und mit polarisiertem Licht analysiert. Die DSC-Messungen (Dynamische Differenzkalorimetrie, engl. "differential scanning calorimetry") von Zicromal® sind mit dem NETZSCH STA449 F 3 A-1518-M (Argon Atmosphäre, Aufheizrate 10 K/min, Al₂O₃-Tiegel, Probenmasse 84 mg) am MPIE und von Scancromal® Evo 1 mit dem NETZSCH DSC 404 F1 bei Oerlikon (Argon Atmosphäre, Aufheizrate 10 K/min, Al₂O₃-Tiegel, Probenmasse 63 mg)) durchgeführt worden. Die Oberflächenrauheit von Zicromal® wurde mit dem Hommel-Etamic T8000 gemessen. Einige der Proben wurden mittels heißisostatischem Pressen (HIP) am Forschungsinstitut für Anorganische Werkstoffe -Glas/Keramik-GmbH behandelt. Dabei kam eine Heißisostatische Presse (Argon Atmosphäre) der Firma EPSI zum Einsatz. Die Proben befanden sich dabei in einem Al₂O₃-Tiegel.

Thermo-Calc

Für die thermodynamischen Berechnungen wurden die Datenbanken TCAL8 und MOBAL7 verwendet. Es gilt allerdings zu beachten, dass bei Thermo-Calc die Erstarrung bei Gleichgewichtsbedingungen angenommen wird.

High-Speed Kamera

Die Hochgeschwindigkeitsaufnahmen zur Schmelzbad- und Laser-Wechselwirkungsdynamik während des L-PBF wurden mit einer Photron FASTCAM SA-Z 2100k Kamera (ausgestattet mit einem Fernfeldmikroskop 12x Navitar) mit einer Bildrate (fps) von 3000 (für die Prozessübersicht), einer Verschlusszeit von 1/3000-1/20000 s und einer Auflösung von 1024x1024 px aufgenommen. Die zusätzliche Beleuchtung des Prozesses erfolgte durch 2x Vision Leuchtmitteln 7000 Lumen (jeweils mit mehreren LEDs) vom oberen und vorderen Fenster aus.

Mechanische Eigenschaften

Die statischen Eigenschaften der fertig bearbeiteten/zerspanten Proben (nach DIN 50125 - B4x20) wurden in einer ZWICK 1474 Prüfmaschine (nach DIN 6892-1, zur Ermittlung von **Zugfestigkeit R**_m in MPa (engl. UTS = Ultimate Tensile Strength), **Dehngrenze R**_{p0.2} (**Streckgrenze**) in MPa (engl. YS = Yield Strength), **Bruchdehnung A** in % (engl. "fracture elongation") und **Brucheinschnürung Z** in % (engl. "reduction of fracture area")) mit einer Zuggeschwindigkeit von 1 mm/min bei 23°C geprüft. Die Hochtemperaturprüfung (Aufheizzeit ca. 40 min sowie ca. 10 min. Haltezeit auf Temperatur) wurde nach DIN 6892-2 auf einer Prüfmaschine Zwick 1456 und die Tieftemperaturprüfung mit flüssigem Stickstoff (-196°C, ca. 77 K) wurde nach DIN 6892-3 (Zwick 1474) durchgeführt. Die Proben wurden Umfangsseitig mit farbigem Filzstift angemalt, sodass die Markierungen zur nachträglichen Bestimmung bzw. Kontrolle der Gesamtbruchdehnung der Zugproben auf der Oberfläche besser sichtbar sind.

Die dynamischen Eigenschaften (Ermüdungsfestigkeit) der zerspanten Proben FCE Typ A12.5 (nach **DIN EN 6072:2011-06**) wurden in einer Rumul Mikrotron Resonanzprüfmaschine der Russenberger Prüfmaschinen AG (nach ASTM E 466, zur Ermittlung der Ermüdungsdaten, Anzahl der **Zyklen/Schwingzahlspiel N** bis zum Bruch und die dafür notwendige maximale **Nettooberspannung** σ_{max} in MPa sowie einen Unter- zu Oberzugspannungsverhältnis R = 0.1) bei 23°C geprüft.

Oberflächenspannung

Die Oberflächenspannung von drei flüssigen/geschmolzenen Aluminiumlegierungen wurde mit der Methode der oszillierenden Tröpfchen unter Verwendung der elektromagnetischen Levitation (EML) gemessen. Die Anlage besteht aus einem Paar von Schwebespulen mit entgegengesetzter Polarität. Die Achsen der beiden Spulen sind parallel zur Richtung der Gravitationskraft ausgerichtet. Der Abstand zwischen den Spulen beträgt weniger als 10 mm. Sie werden mit einem Wechselstrom von 200 A bei 250 kHz betrieben. Dies führt zu einer stabilen Positionierung der ursprünglich kugelförmigen Probe (R₀≈3,2 mm, M≈0,32 g) in ihrer Mitte. Gleichzeitig wird die Probe durch die im Inneren induzierten Wirbelströme erhitzt und geschmolzen. Die Experimente werden unter einer Schutzatmosphäre aus Helium (He 99,9999 % Reinheit) durchgeführt, die auf 750 mbar gehalten wird. Die Temperatur wurde mit einem Einfarbigem-IR-Pyrometer gemessen und durch Einstellung eines laminaren Gasflusses der Prozessatmosphäre, der über eine kleine Düse in die Probe geleitet wird, kontrolliert.

Eine Hochgeschwindigkeitskamera ist über dem Beobachtungsfenster der Kammer installiert, um die Projektionsfläche des levitierten/schwebenden Tropfens mit einer Bildfrequenz von 800 Hz aufzuzeichnen. Das Frequenzspektrum der Radiusänderung wurde mit Hilfe der schnellen Fourier-Transformation (FFT) analysiert.

Die bei verschiedenen Temperaturen gemessene Oberflächenspannung kann mit Hilfe der Rayleigh-Gleichung mit der Korrektur von Cummings und Blackburn berechnet werden. Weitere Informationen sind in [3] zu finden.

Atomsondentomographie (engl. "Atom Probe Tomographie" APT)

Die APT-Untersuchungen wurden am MPIE durchgeführt. Die APT-Proben wurden auf einem FEI Helios Plasma Focused Ion Beam (PFIB) mit einer Xe-Quelle hergestellt. Die APT-Analyse wurde in einer Cameca Instrument Inc. Local Electrode Atom Probe (LEAP) 5000XR durchgeführt. Die Messungen fanden bei einer Basistemperatur von 40 K im lasergepulsten Modus statt. Die Laserenergie, die Pulsrate und die Zielerfassungsrate der Messung betrugen 25 PJ, 250 kHz bzw. 0,5 %. Die Zahl der Ionen bei der "as-built" Probe **1** beträgt 22 Millionen und bei der Probe **4** 21.9 Millionen.

Bei der wärmebehandelten Probe 1 beträgt die Zahl der Ionen 30 Millionen und bei der Probe 2 25 Millionen.

Spannungsrisskorrosion (SpRK, engl. SCC = "Stress Corrosion Cracking")

Die SpRK-Versuche wurden in Anlehnung an DIN EN ISO 7539-1 durchgeführt. Dabei sind 75% der Streckgrenze als Vorspannungslast eingestellt worden. Die Probengeometrie ist analog zu DIN 50125 B6x30. Die verwendeten Parameter sind: pH-Wert 6.3-7.2, relative Luftfeuchtigkeit 45 % \pm 10 %, Temperatur 27°C.

Salzsprühnebelprüfung (engl. SST = "Salt Spray Test")

Die Salzsprühnebelprüfung wurde nach DIN EN ISO 9227 durchgeführt. Allerdings wurden kleinere Probengeometrien (30x15x5 mm) verwendet. Die Proben wurden überfräst und mit Isopropanol gereinigt, bevor sie in die Salzsprühkammer gestellt wurden. Parameter: 5 % NaCl (Natriumchlorid), pH-Wert 6.3, relative Luftfeuchtigkeit 45 % ± 10 %, Temperatur 27°C.

Laser Pulverbett Schmelz Anlagen

Ein Großteil der Proben wurde mit dem Laser-Pulverbett-Schmelzsystem SLM®125HL der SLM Solutions Group AG unter Verwendung einer 3D-Scanoptic und eines Ytterbium-YAG-Faserlasers gedruckt, der im cw-Modus (Dauerstrich-Modus - Wellenlänge 1064 nm) mit einer maximalen Laserleistung von 400 W hergestellt. Der Fokusdurchmesser des Gauß-förmigen Laserstrahls (TEM₀₀) beträgt etwa 85 µm. In der Baukammer wurde Argon als Schutz-/Prozessgas verwendet. Die Bauplatte hat die folgenden Abmessungen: 125 mm x 125 mm und ist aus AlMg4.5Mn gefertigt. Die Beschichtung der Bauplatte mit Pulver erfolgte bidirektional mittels Förderwellenbeschichter. Alle Bauaufträge wurden mit dem Softwaretool "Magics" von Materialise vorbereitet. Zur Erzeugung der Teile wurde eine alternierende ("zick-zack") Scanstrategie (bidirektionaler Linescan) mit einer fortlaufenden Drehung bzw. Inkrement von 67° für jede Schicht verwendet, um eine schichtweise/alternierende Fehlerausbreitung zu vermeiden. Es ist zu erwähnen, dass es sich bei der verwendeten SLM®125HL Anlage um ein Vorentwicklungs-(Beta) Modell (Alter ca. 10 Jahre, Stand 2023) handelt. Die Kaustik-Kontrollmessungen haben gezeigt, dass das Intensitätsprofil des Laserstrahls nicht optimal rund/flächig ist, sondern in einem Quadranten etwas "eingedrückt" erscheint, folglich in diesem Bereich eine geringere Laserintensität vorliegt. Damit ergibt sich keine saubere, gleichmäßig ausgeprägte Gaußform (TEM₀₀).

Zicromal® L-PBF Bauteile wurden im Sinne der Verarbeitbarkeit und der Vergleichbarkeit unterschiedlicher 3D-Druck-Systeme auch auf einer AconityMINI der Firma Aconity GmbH am Max-Planck-Institut für Eisenforschung (MPIE) gedruckt. Die AconityMINI verfügt über einen 400 W Faserlaser mit einem variablen Fokusdurchmesser (verwendeter Fokusdurchmesser: 90 µm) bei einer Plattformgröße von 140 mm im Durchmesser.

Prozessparameter

Die Prozessparameterfindung ist sehr aufwendig und kann gerade bei neuen Legierungen viel Zeit in Anspruch nehmen, da noch keine Prozessparametersätze vorhanden sind. Die Vorgehensweise hierbei ist immer gleich und wird nachfolgend am Beispiel von Zicromal® beschrieben. Man variiert bei einer konstanten Ziel-Schichtstärke (z.B. 30 µm) die Scangeschwindigkeit (Scanspeed) und den Hatch (Abstand zwischen zwei Laserspuren bzw. Scan-Vektoren). Die Leistung muss in diesem beschriebenen Beispiel konstant sein. Insgesamt werden pro Baujob 25 Würfel gedruckt (siehe

Abbildung 34 a)). Diese werden nach dem Prozess von der Bauplatte gesägt, mittig zerteilt, eingebettet, geschliffen, poliert und unter dem Lichtmikroskop analysiert (Porositäts- bzw. Dichtebestimmung → siehe Abbildung 34). Auf Basis der Ergebnisse (Würfel mit höchster Dichte) kann das Versuchsfeld eingegrenzt werden. Je nach Legierung kann es auch erforderlich sein, mehrere Baujobs zu drucken. Am Beispiel von Zicromal® wurden 20 Baujobs (je 25 Würfel) gedruckt. Alle 500 Würfel (20 Baujobs x 25 Würfel) mussten aufwendig analysiert werden. Je nach Legierung kann ein geeigneter Prozessparametersatz auch früher gefunden werden. Bei Zicromal® stellte sich die Prozessparametersatz-Findung als schwierig heraus, da neben Porosität auch Risse aufgetreten sind. Nun können auch noch weitere Parameter wie z.B. die Geschwindigkeit des Prozessgases oder unterschiedliche Temperaturen der Bauplattform variiert werden, um die gewünschten Ergebnisse zu erhalten (rissfreie Würfel mit einer Dichte von > 99.9 %). Weitere Parameter, die variiert werden können ist neben der Vektorlänge auch die Belichtungsstrategie. Es besteht die Möglichkeit die Bauteile/Würfel mit Streifen oder mit Schachbrettmuster zu belichten. Die Belichtungsreihenfolge (erst Hatch, dann Kontur oder umgekehrt) spielt ebenfalls eine große Rolle, wenn es darum geht, passende Bauteile zu drucken. Auch der Spot-Durchmesser des Lasers kann variiert werden. Daraus ergibt sich relativ schnell eine sehr große Versuchsmatrix.



Abbildung 34: Schematische Darstellung der Prozessparameterentwicklung am Beispiel von Zicromal®, a) Bauplattform der SLM®125HL mit 25 Würfeln, jeder der Würfel wird mit einem anderen Parametersatz gedruckt (Laserleistung = konst., Hatch und Scanspeed werden variiert), b) zeigt die Auswertung (Porosität) der Würfel nachdem diese im eingebetteten, geschliffenen und polierten Zustand unter dem Lichtmikroskop analysiert wurden. Die schwarzen Punkte sind gemessene Werte, die Bereiche zwischen den Punkten wurden interpoliert. In diesem Fall würde der Prozessparametersatz mit 0.11 mm Hatch und 1500 mm/s Scanspeed ausgewählt werden, aus [3]

Um max. taugliche (möglichst dichte Bauteile, > 99.9 %) Parameter für die Prozessierung von Zicromal® auf der SLM®125HL zu finden, wurden mehrere Baujobs gedruckt (wie oben beschrieben), bei denen verschiedene L-PBF-Prozessparameter variiert wurden (siehe Tabelle 8). Für die Versuche auf der AconityMINI wurden für Zicromal® und für die Pulvermischung Zicromal® + 33% Aluminiumpulver die Parameter aus Tabelle 8 für Zylinder/Zugproben (ohne Konturbelichtung) verwendet.

In Tabelle 8 sind die Prozessparameter für Zicromal® dargestellt. Die Zylinder/Zugproben wurde mit dem Parametersatz BJ243/A4 gedruckt, da dieser eine Dichte von 99.9 % generiert. Die Kontur der Zugproben wurde mit dem rissfreien Parametersatz BJ233/D1 gedruckt.

	BJ232	BJ233	BJ240	BJ242	BJ243	BJ240	Zylinder/	
	A1	D1	C3	C1	A4	B4	Zugproben	
Laserleistung P _L (W)	275	375	320	350	350	210	350	
Volumen	575	575	520	550	550	510	550	
Scangeschwindigkeit vs	500	800	1000	800	1500	1100	1500	
(mm/s) Volumen	500	000	1000	000	1500	1100	1500	
Schichtstärke t _L (mm)	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	0.03	
Hatch d (mm) Volumen	0.08	0.11	0.1	0.11	0.11	0.1	0.11	
Laserleistung P _{L,b} (W)	375	375	320	350	350	310	375	
Kontur	575	5/5	520	550	000	010	5/5	
Scangeschwindigkeit v _s	500	800	1000	800	1500	1100	800	
(mm/s) Kontur	500	000	1000	000	1000	1100	000	
Hatch d _b (mm) Kontur	-	-	-	-	-	-	0.1	
Anzahl Konturen	1	1	1	1	1	1	3	
Platform Temp. (°C)	-	-	150	-	-	150	-	
Engergiedichte Ev	312 5	1/2	106 7	112.2	70.7	03.0	70 7	
(J/mm³)	512.5	142	100.7	112.2	10.1	33.3	70.7	
Schutzgas	Argon							
Fokus (mm)	0	0	0	0	0	0	0	

Tabelle 8: Prozessparameter für Zicromal®

Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Parameter für Scancromal® Evo 1 (Tabelle 9).

Tabelle 9: Prozessparameter für Scancromal® Evo 1

	BJ407 C1, BJ410	BJ407 D5, BJ412, BJ447, BJ449, BJ450
Laserleistung P _L (W) Volumen	335	355
Scangeschwindigkeit v _s (mm/s) Volumen	1000	1100
Schichtstärke t∟ (mm)	0.03	0.03
Hatch d (mm) Volumen	0.1	0.1
Laserleistung P _{L,b} (W) Kontur	300	300
Scangeschwindigkeit v _s (mm/s) Kontur	800	800
Hatch d _b (mm) Kontur	-	-
Anzahl Konturen	1	1
Platform Temp. (°C)	-	-
Engergiedichte E _v (J/mm ³)	111.7	107.6
Schutzgas	Argon	Argon
Fokus (mm)	0	0

Übersicht der in dieser Arbeit verwendeten Parameter für **Scancromal® Evo 2** und **Scancromal® Evo 3** (Tabelle 10).

Tabelle 10: Prozessparameter für Scancromal® Evo 2 und für Scancromal® Evo 3

	Scancromal® Evo 2 und Scancromal® Evo 3
Laserleistung P _L (W) Volumen	355
Scangeschwindigkeit v _s (mm/s) Volumen	1100
Schichtstärke t _L (mm)	0.03
Hatch d (mm) Volumen	0.1
Laserleistung P _{L,b} (W) Kontur	300
Scangeschwindigkeit v_s (mm/s) Kontur	800
Hatch d _b (mm) Kontur	-
Anzahl Konturen	1
Platform Temp. (°C)	-
Engergiedichte E _v (J/mm ³)	107.6
Schutzgas	Argon
Fokus (mm)	0

In Tabelle 11 sind die Prozessparameter dargestellt, die für die High-Speed-Videos verwendet wurden.

Tabelle 11: Prozessparameter für High-Speed-Videos um Dichte Bauteile zu generieren

	Zicromal®	Scancromal® Evo 1	Scalmalloy®
Laserleistung P _L (W) Volumen	350	355	370
Scangeschwindigkeit v _s (mm/s) Volumen	1500	1100	800
Schichtstärke t _L (mm)	0.03	0.03	0.03
Hatch d (mm) Volumen	0.11	0.1	0.1
Laserleistung P _{L,b} (W) Kontur	375	300	370
Scangeschwindigkeit v _s (mm/s) Kontur	800	800	1200
Hatch d_b (mm) Konturabstand	-	-	-
Anzahl Konturen	3	1	1
Platform Temp. (°C)	-	-	-
Engergiedichte E _v (J/mm ³)	77.8	107.6	154.2
Schutzgas	Argon	Argon	Argon
Fokus (mm)	0	0	0

Um eine genaue Zuordnung der Schliffebenen (ausgehend von der Bauplatte) zu ermöglichen, werden diese in Abbildung 35 genauer erläutert. Die Z-Ebene beschreibt die Seitenansicht bzw. die Ebene, welche parallel zur Baurichtung orientiert ist. Die XY-Ebene beschreibt die Draufsicht, welche orthogonal zur Baurichtung (und zur Bauplatte) orientiert ist.



Abbildung 35: Orientierung der verschiedenen Schliffebenen, ausgehend von der Bauplatte

5. ZICROMAL®

In diesem Kapitel wird das Legierungskonzept "Zicromal®" behandelt, welches sich aus den Elementen Al-Cr-Zr-Mn zusammensetzt. Zum einen wird die hochlegierte Zicromal®-Variante mit ca. 5 Gew.-% Cr untersucht, welche bereits vorlegiert ist. Zum anderen wird eine mit Aluminium-Pulver verdünnte Zicromal®-Variante mit ca. 3.8 Gew.-% Cr analysiert.

5.1 Al-Cr-Zr-Mn (vorlegiert)

Zicromal® ist ein vorlegiertes Materialkonzept (Soll-Wert: Al-Cr4.8-Zr1.4-Mn1.4, Ist-Wert: Al-Cr5.03-Mn1.56-Zr1.26 \rightarrow Kapitel 4.1, Tabelle 6), welches aus der Pulvermetallurgie für den L-PBF Prozess übertragen wurde (siehe Kapitel 3.3.7 und Kapitel 3.3.7.1). Bei Zicromal® handelt es sich um einen durch Airbus eingetragenen Markennamen. Wasserstoffgehalt: < 50 ppm, Sauerstoffgehalt: 1200 ppm

5.1.1 Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Berechnungen (Phasendiagramm) für Zicromal® (chemische Zusammensetzung für Berechnungen: Al-Cr4.8-Zr1.4-Mn1.4) mit Thermo-Calc ergaben, dass sich stabile intermetallische Phasen oberhalb der nominellen Liquidustemperatur von Aluminium bilden (Abbildung 36). Wichtig hierbei zu erwähnen ist, dass diesen Berechnungen eine Erstarrung unter Gleichgewichtsbedingungen zu Grunde liegt. D0₂₃ Al₃Zr ist eine sehr stabile Phase, die sich in der Schmelze bei etwa 960°C ausscheidet. Anschließend scheidet sich die Al₅Cr Phase aus, welche sich zersetzt um die Al₄₅Cr₇ (=Al₁₃Cr₂ = AL45V7) Phase zu bilden, gefolgt von Al₆Mn.



Abbildung 36: Phasendiagramm von Zicromal®, Zusammensetzung für Berechnung: Al-Cr4.8-Zr1.4-Mn1.4

5.1.2 Pulver – Mikrostruktur

Die ausgesiebte Partikelgrößenverteilung von Zicromal®, welches durch Kaltgasverdüsung (Nanovalverfahren) hergestellt wurde, beträgt 20-63 µm und die gemessene Legierungsdichte (Pyknometer) liegt bei ca. 2.86 g/cm³. Es wurde ein Wasserstoffgehalt von < 50 ppm, sowie ein Gesamt-Sauerstoffgehalt von 1200 ppm gemessen. Die chemische Zusammensetzung des Pulvers kann aus Tabelle 6 in Kapitel 4.1 entnommen werden. Abbildung 37 a) zeigt ein REM-Bild von Zicromal®-Pulver im gesiebten Zustand. Die meisten der Pulverpartikel sind sphärisch/rund geformt, allerdings gibt es auch viele Pulverkonglomerate bzw. agglomerierte Partikel, Satellitenbildung sowie fragmentierte und verschmolzene Pulverpartikel. Bei genauerer Betrachtung mit dem BSD-Detektor im Rückstreu-Modus (Elemente höherer Ordnung erscheinen heller, Elemente niedrigerer Ordnung erscheinen dunkler) in Abbildung 37 b) und c) zeigt sich die zelluläre Erstarrungsstruktur des Pulverkorns. Noch dazu sind viele blumen- und nadelförmige/blockige Cr-reiche Ausscheidungen, die auch Mangan enthalten, sind erkennbar (Tabelle 12). Die Phasen scheiden sich vorzugsweise an den Korngrenzen aus (Abbildung 37 c)) und es könnte sich um Al₁₂(Cr,Mn) Phasen handeln. Die EDX-Elementanalyse der Phasen aus Abbildung 37 c) zeigt eine deutliche Anreicherung der Al-Cr-Phasen mit Mangan (siehe Tabelle 12, EDX-Spektrum 2 und 3). Gemäß Matrixzusammensetzung (EDX-Spektrum 1) scheint Zirkon vollständig im Mischkristall gelöst zu sein während Chrom und Mangan nur marginal im Mischkristall durch Schnellerstarrung zwangsgelöst sind. Es gilt zu beachten, dass die Werte der chemischen Zusammensetzung variieren können, da mit der EDX-Messung auch ca. 2 µm in die Tiefe gemessen wird. Es wurden keine Zr-reichen Phasen auf der Pulverpartikeloberfläche gefunden.



Abbildung 37: REM/BSD Bilder von Zicromal® Pulver, a) Übersicht der Partikelgrößenverteilung, b) einzelnes Pulverpartikel, c) Oberfläche eines einzelnen, zellulär erstarrten Pulverpartikels mit verschiedenartig geformten Cr-reichen Phasen, welche sich meistens intergranular ausscheiden

Tabelle 12: Ergebnisse der E	EDX-Analyse des Zicromal®	Pulvers aus Abbildung 37 c)
J		J

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Matrix)	bal.	1.3	1.4	0.5	-
EDX-Spektrum 2 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	10.8	0	2.8	blockig, blumenförmig, ca. 2-4 µm
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	9.1	0	2.0	blockig, blumenförmig, ca. 2-4 µm

Zwei verschieden Ausscheidungen wurden unter Zuhilfenahme des BSD-Detektors im REM am polierten Pulverschliff gefunden (siehe Abbildung 38 a) und b)). Bei den kleineren, hellen und kubischen (sternförmigen) Phasen handelt es sich um Al₃Zr Ausscheidungen. Dies bestätigen auch die EDX-Messungen aus Tabelle 13 (Spektrum 2), wonach die Stöchiometrie der Phase sehr gut mit der chemischen Zusammensetzung übereinstimmt. Des Weiteren konnten große und blockige/kantige AlCrMn-reiche Phasen identifiziert werden (Abbildung 38 b)). Vergleicht man die Matrixzusammensetzung aus Tabelle 12 und Tabelle 13 so wird deutlich, dass es abgesehen von Messabweichungen auch gravierende Unterschiede in den einzelnen und verschieden großen

Pulverpartikeln gibt. In Abbildung 38 b) sind auch vereinzelt Mikroseigerungen vorzugsweise an den Korngrenzen vorhanden. Insgesamt wurden 4 verschiedene Phasen gefunden: kubische/sternförmige Zr-reiche Phasen (Al₃Zr), blockige sowie blumenförmige AlCrMn-Phasen (möglicherweise Al₁₂(Cr,Mn)) und eine übersättige und zelluläre Al-Cr-Zr-Mn Matrix.



Abbildung 38: REM/BSD Bilder von Zicromal® Pulver im Schliff, a) Übersichtsbild mit vielen Ausscheidungen, b) Vergrößerung aus a) mit blockigen AlCrMn Ausscheidungen (möglicherweise Al₁₂(Cr,Mn)) sowie kubischen Al₃Zr Ausscheidungen (heller) und vereinzelten Mikroseigerungen an den Korngrenzen

Tabelle 13: Ergebnisse der EDX-Analyse des Zicromal® Pulvers im Schliff

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (AI ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	9.4	0	1.5	blockig, ca. 2 µm
EDX-Spektrum 2 (AI ₃ Zr)	bal.	0.2	25.4	0.1	kubisch, ca. 1 µm
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	2.2	0.3	0.5	-
EDX-Spektrum 4 (AI ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	18.2	0	2	blockig, ca. 3-4 µm

5.1.3 Parameterstudien und Prozessdynamik

Um die richtigen Prozessparameter für die Verarbeitung von Zicromal® herauszufinden, (angestrebte Dichte des generierten Materials > 99.9 %) wurden zahlreiche Parameterstudien durchgeführt, bei denen die Laserleistung, der "hatch" = Laser-Belichtungsspurabstand, die Scangeschwindigkeit sowie die Bauplattformtemperatur variiert wurden. Eine Auflistung der verwendeten Parameter ist in Tabelle 8 in Kapitel 4.2 dargestellt. In Abbildung 39 sind die Schliffe aus verschiedenen Baujobs im polierten Zustand dargestellt. Auffällig war, dass mit abnehmender Volumenenergiedichte von a) nach d) zwar die Porosität (höchstwahrscheinlich Wasserstoffporosität, da sehr runde Poren) reduziert werden konnte, allerdings sind dann Risse aufgetreten. Der Würfel (BJ243/A4) aus Abbildung 39 d) stellt eine Ausnahme dar. Es war der einzige Würfel vom gesamten Baujob 243 (insgesamt 25 Würfel pro Baujob), welcher sehr dicht und ohne erkennbare Risse gedruckt werden konnte. Da beim Versuch, Zugproben bzw. Zylinder mit dem Parametersatz aus BJ243/A4 zu drucken, ebenfalls Risse aufgetreten sind, wurden weitere Zylinder mit einer Dreifach-Kontur mit dem Parametersatz aus BJ233/D1 (Abbildung 39 b)) gedruckt. Der Grundgedanke dabei war, die Rissbildung mit dem stabilen, rissfreien Parametersatz aus BJ233/D1 zu unterdrücken. Diese B6x30 Zylinder-Prüfproben-Rohlinge waren zwar auch noch rissbehaftet, jedoch konnten daraus kleinere Zugproben B4x20 zerspant werden, da die Risse nur im oberen Drittel vorhanden waren. Es wurde außerdem versucht, die Risse mittels Bauplattformheizung (bis 200°C) zu vermeiden/reduzieren, indem der Temperaturgradient gesenkt wird. Dies hat jedoch auch nicht zum gewünschten Erfolg geführt. Zicromal® (in der hier getesteten

Zusammensetzung) ist leider also ein sehr rissanfälliges, augenscheinlich warm-sprödes Material. Dies haben die zahlreichen Parameterstudien, aber auch die Druckversuche der Zylinder gezeigt.



Abbildung 39: Schliffe (Z-Ebene) der gedruckten Würfel aus Zicromal®, Reduzierung der Energiedichte von a) nach d), Parameter von b) wurden für die Kontur verwendet, Parameter von d) wurden für den Volumenbereich der Zugproben/Zylinder verwendet, gelber Pfeil in a) zeigt die Baurichtung Z aller Würfel

Bereits während des L-PBF Prozesses konnte man aber ein deutlich robusteres Aufschmelzverhalten (weniger Schmauch und weniger Schweißspritzer/Schmelzbadauswürfe und weniger umhergewirbelte Pulverpartikel im Vergleich zu Scalmalloy®) erkennen (siehe Abbildung 40). Die Oberflächen jeder einzelnen generierten Schicht waren sehr sauber, glatt und glänzend (wie Edelstahl). Dementsprechend hatten auch die gedruckten Bauteile eine sehr glänzende Oberfläche und eine vergleichsweise sehr geringe Oberflächenrauheit (Ra = 5.36 µm), wie in Abbildung 55 (Kapitel 5.1.7) dargestellt. Um die Unterschiede der Prozessdynamik aber auch der Oberflächengüte genauer zu untersuchen, wurden High-Speed-Videos aufgenommen. Abbildung 41 zeigt die Schmelzdynamik von Zicromal® (a)-c)) und von Scalmalloy® (d)-f)). Die dabei verwendeten Prozessparameter können aus Kapitel 4.2 Tabelle Tabelle 11 entnommen werden. Aufgrund der längeren Belichtungszeit der Spiegelreflexkamera (Abbildung 40) kann die Richtung der einzelnen Spritzer sehr schön dargestellt werden. In Abbildung 41 a)-d) ist die etwas kleiner ausgeprägte Plasmafackel von Zicromal® zu erkennen, während in d)-f) bei Scalmalloy® die Prozessdynamik deutlich unruhiger ist.



Abbildung 40: Prozessdynamik während des L-PBF Prozesses, Bilder wurden mit einer Spiegelreflexkamera aufgenommen, a) Zicromal® und b) Scalmalloy® als Referenz, Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil) [3]


Abbildung 41: Screenshots aus den High-Speed-Video Aufnahmen zur Veranschaulichung der Prozessdynamik von Zicromal® a)-c) und zum Vergleich von Scalmalloy® d)-f), Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil), [3]

5.1.4 Oberflächenspannung

Zicromal® lässt sich während des L-PBF Prozesses etwas robuster verarbeiten als 3%Mg-Scalmallov® (Al-Mg3.18-Sc0.73-Mn0.39-Zr0.3). In Abbildung 40 ist zu erkennen, dass die Oberfläche von Zicromal® (im Vergleich zu Scalmalloy®) sehr glänzend und glatt ist. In Abbildung 41 sind bei Zicromal® außerdem weniger Spritzer, eine kleinere Plasmafackel sowie weniger Schmauch/Schweißrauch erkennbar. Deshalb wurden Oberflächenspannungsmessungen der beiden Materialien mittels elektromagnetischer Levitation (oszillierender Tropfen) durchgeführt, um eine mögliche Korrelation zwischen Schmelz-/Prozessdynamik und Oberflächenspannung zu zeigen. Die Ergebnisse sind jeweils mit einer linearen Anpassung/fit in Abbildung 42 als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Temperaturbereich reicht von etwa 777°C (1050 K) bis ca. 1307°C (1580 K) und jeder Datenpunkt in Abbildung 42 bezeichnet den bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Wert. Innerhalb des genannten Temperaturbereichs (777°C-1307°C) liegen die Oberflächenspannungen von Zicromal® und Scalmalloy® im Bereich von 0.858 ± 0.005 bis 0.955 ± 0.021 N/m (Zicromal®) und 0.789 ± 0.032 bis 0.993 ± 0.025 N/m (Scalmalloy®). Die Ergebnisse zeigen, dass Scalmalloy® eine niedrigere Oberflächenspannung (< 4 %, in der Nähe der Liquidustemperatur T_L, ca. 807°C (ca. 1080 K)) aufweist, als Zicromal®. Mit steigender Temperatur von etwa 1180 K (T_L + 100 K, ca. 907°C) bis 1580 K (T_L + 500 K, ca. 1307°C) weist Scalmalloy® niedrigere Oberflächenspannungswerte auf, als Zicromal®. Weitere Ergebnisse können aus [3] entnommen werden.



Abbildung 42: Oberflächenspannung von Zicromal® und von Scalmalloy® (zum Vergleich) über der Temperatur

5.1.5 Wärmebehandlungsstudie/Härteverläufe

Um den "peak-aged"-Zustand (ausgelagert auf höchste Härte durch Ausscheidungshärtung) des Materials herauszufinden, wurde eine ausführliche Wärmebehandlungsstudie durchgeführt. Hierfür wurden die Würfel bei verschiedenen Zeiten und Temperaturen im Umluftofen entsprechend einer Wärmebehandlung (WB) unterzogen. Nach dem Abkühlen ist die Härte mittels Brinell-Verfahren (HB 2.5/62.5) des jeweiligen Würfels bestimmt worden (3 Eindrücke pro Zeit und Temperatur). Daraus ergibt sich der Härteverlauf in Abbildung 43. Als Ausgangspunkt für jede Härte-Kurve dient die "as-built" Härte. Damit ist die Härte eines gedruckten Würfels ohne Wärmebehandlung gemeint. Es wird dabei unterstellt, dass das AI-Cr-Zr-Mn-Werkstoffsystem wegen seiner sehr niedrigen Interdiffusionskonstanten keine Neigung zu Raumtemperatur-Auslagerung zeigt. Bei den klassischen Al-Cu-(Mg)-, Al-Si-Mg- und Al-Zn-Mg-(Cu)-Legierungen ist dies bekanntermaßen anders [154,156].

Es hat sich gezeigt, dass die höchste Härte bei einer Wärmebehandlung von 400°C/1h erreicht wird (HB 156 \pm 2.6), wie in Abbildung 43 (gelbe Kurve) dargestellt. Dennoch wurden die Zugproben bei 400°C für 2h wärmebehandelt (HB 155 \pm 1.6), da diese ausführliche Studie zum damaligen Zeitpunkt noch nicht durchgeführt wurde. Im Rahmen der Standardabweichung ergibt sich dadurch kaum ein Unterschied in der Härte. Außerdem wurde bereits in der Literatur (Pulvermetallurgie) eine Legierung mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung erwähnt, bei der durch die WB von 400°C/2h die hohen Härte-Werte erreicht wurden [123,190]. In Abbildung 43 ist außerdem erkennbar, dass Zicromal® dann bei noch höheren Temperaturen (475°C, 500°C) und längeren Zeiten rasch überaltert und in Folge dessen signifikant an Härte verliert.



Abbildung 43: Wärmebehandlungsstudie von Zicromal® (vorlegiert), Brinellhärte (ausgehend vom "as-built" Zustand = 0 h) über der Zeit nach 0.5, 1, 2, 4, 8 und 16 h, "peak-aged" Härte HB 156 ± 2.6 nach 400°C/1h

5.1.6 Mikrostruktur

Das Gefüge von Zicromal® ist sehr feinkörnig und bimodal, wie das von Scalmalloy®. Es (jede einzelne Schweißraupe) besteht aus einem Feinkornbereich (engl. "equiaxed grains" (EG)-Bereich, equiaxiale/gleichachsige Körner) und einem Grobkornbereich (engl. "coarse grains" (CG)-Bereich, kolumnare/säulenförmige Stengelkristalle), die in Richtung der Schmelzbadmitte (Baurichtung und Fokuspunkt des Lasers) von außen nach innen (respektive von unten nach oben, in Baurichtung, dem Wärmeabfluss folgend) wachsen bzw. erstarren (Abbildung 44). Die gleichachsigen Körner (EG) sind extrem fein und klein (Größe bis zu ca. 1 μ m) und haben keine Vorzugsorientierung. Im Vergleich zu dem Feinkornbereich sind die säulenförmigen Kristalle wesentlich größer (Länge bis zu ca. 30 μ m und Breite bis zu ca. 5 μ m. Der Würfel, welcher in Abbildung 44 als EBSD-Scan dargestellt ist, wurde mit den Parametern aus BJ243/A4 gedruckt (E_v = 70.7 J/mm³).



Abbildung 44: Mikrostruktur (Z-Ebene, bimodales Gefüge) von Zicromal® im "as-built" Zustand, a) Image quality map, b) EBSD-Scan (150 nm step size), Inverse Polfigur [001 Aluminium], die gestrichelten Linien zeigen jeweils eine erstarrte Schweißraupe, die aus einem EG- und CG-Bereich besteht, gelber Pfeil in a) zeigt die Baurichtung Z

Um die Rissproblematik bzw. den Verlauf des Risses im gebauten Material besser verstehen zu können, wurde der Schliff des rissigen Würfels aus BJ240/C3 unter dem Auflichtmikroskop und im REM/BSD betrachtet (siehe Abbildung 45). Dabei fällt auf, dass sich die Wasserstoffporen (schwarze, runde Punkte in Abbildung 45 a) und b)) vorzugsweise im Feinkornbereich (EG) bilden. Durch Lichtmikroskopische Untersuchungen wurde ebenfalls bestätigt, dass es sich um Poren handelt (siehe Abbildung 39). Der Riss verläuft fast ausschließlich horizontal (orthogonal zur Baurichtung) und durch den Feinkornbereich. In Abbildung 45 b) sieht man, dass sich die Ausscheidungen (heller) sehr häufig im Feinkornbereich bilden. Der durch Wasserstoffporen "geschwächte" Feinkornbereich könnte in Zusammenspiel mit den spröden AlCrMn-Phasen (die sich größtenteils im Feinkornbereich ausscheiden) die Rissbildung bzw. den Rissverlauf begünstigen. Teilweise wird der Riss vertikal (parallel zur Baurichtung) abgelenkt, wie es auch schon in der Querschilffdarstellung in Abbildung 39 c) zu erkennen ist. Dies könnte auch darauf zurückzuführen sein, dass vereinzelt große, spröde AlCrMn-Phasen im CG-Bereich vorhanden sind, welche einen noch geringeren Risswiderstand bewirken als dies für die EG-Zonen anzunehmen ist.



Abbildung 45: Gefüge von einem Würfel (Z-Ebene, BJ240/C3) im "as-built" Zustand a) ionengeätzt, betrachtet mit dem Auflichtmikroskop, b) polierter Schliff betrachtet im REM mit BSD-Detektor, die gelbe gestrichelte Linie deutet eine Schweißraupe (bestehend aus CG- und EG-Bereich) an, gelber Pfeil in a) zeigt die Baurichtung Z

In Abbildung 46 ist die Eindruckhärte H_{IT} einer wärmebehandelten (400°C/2h) Probe im EG- und CG-Bereich dargestellt, welche hoch ortsaufgelöste durch recht empfindliche Nanoindentierung (mit Vickers-Indenter) ermittelt wurde. Die Diagonalen der Pyramidenförmigen Eindrücke haben an der Materialoberfläche eine Länge zwischen 5 und 10 µm. Es zeigt sich, dass die Härte im Feinkornbereich wider Erwarten (→ offenkundig keine "Hall-Petch-Feinkornhärtung" wirksam) signifikant geringer ist, als im Grobkornbereich. Für jeden Bereich wurden drei Messungen durchgeführt. Dies erklärt u.a. warum der Riss interkristallin vorzugsweise durch den Feinkornbereich verläuft (Weg des geringsten Widerstandes). Ein Grund für diesen Härteunterschied könnte sein, dass im EG-Bereich die Matrix-Härte aufgrund von zahlreichen Cr-reichen Ausscheidungen reduziert ist, während im CG-Bereich Chrom im Mischkristall gelöst ist, was zur Härtesteigerung beiträgt.



Abbildung 46: Eindruckhärte H_{IT} in MPa im EG-Bereich und im CG-Bereich einer wärmebehandelten (400°C/2h) Zicromal® Probe (Parameter: BJ243/A4), ermittelt durch Nanoindentierung

Für ein besseres Verständnis der Rissproblematik von Zicromal® wurde der Würfel (BJ240/B4) aus Abbildung 47 a) mit Hilfe einer Zange manuell in zwei Teile zerteilt (Abbildung 47 b)). Der Würfel wurde unter Verwendung der Bauplattformheizung (150°C) gedruckt, um die Rissbildung zu minimieren. Trotzdem sind Risse aufgetreten. In Abbildung 47 c) ist die Draufsicht der unteren Würfelhälfte dargestellt, welche mit der gelben gestrichelten Linie in den Rissbereich und in den erzwungenen Gewaltbruchbereich unterteilt wurde. Der Rissbereich meint die Fläche, welche bereits im Prozess (oder danach, bei verzögerten Kaltrissen) entstanden ist. Unter dem Gewaltbruchbereich versteht man den Bereich, der vorher rissfrei war, aber dann infolge durch das manuelle Wegbrechen der oberen Würfelhälfte entstanden ist. Der "Rissbereich" in Abbildung 47 c) zeigt einige einzelne Schweißbahnen in unterschiedlich orientieren Winkeln, was auf die alternierende Scanstrategie von 67° pro Schicht zurückzuführen ist.



Abbildung 47: a) gedruckter Zicromal® Würfel (BJ240/B4) mit deutlich sichtbaren Rissen, b) schematische Darstellung beim Brechen des Würfels in zwei Teile (Ätzung nach Barker), c) Draufsicht (XY-Ebene) des unteren Würfelteils unterteilt in "Rissbereich" und "erzwungener Gewaltbruchreich" (Bruchfläche), Z zeigt die Baurichtung

Beide Bereiche aus Abbildung 47, Rissbereich und erzwungener Rissbereich (Bruchfläche) wurden zur genaueren Untersuchung im REM analysiert (Abbildung 48). Die Rissfläche in Abbildung 48 a) spricht für einen verformungsarmen Gewaltbruch (Trennbruch). Der Rissverlauf scheint hauptsächlich interkristallin zu sein und hat seinen Ursprung augenscheinlich in groben AlCrMn-Dispersoiden (Abbildung 48 a) und b)). Einige Wasserstoffporen sind ebenfalls vorhanden (Durchmesser bis zu 8 µm). Interessant zu sehen ist, dass die Körner am Grund der Pore im Rissbereich in Abbildung 48 b) eine Art Spaltriss entlang der Erstarrungszellen/Korngrenzen aufweisen. Die Korngröße ist mit ca. 1 um sehr klein. Zwischen den Korngrenzen sind häufig verschiedenartig geformte Ausscheidungen zu erkennen. Bei den großen, blockigen Ausscheidungen handelt es sich höchstwahrscheinlich um die AlCrMn-Phase. Abbildung 48 c) und d) zeigt REM-Aufnahmen des erzwungenen Rissbereichs (Bruchfläche) des zerteilten Würfels. Auch hier sind viele Wasserstoffporen, sowie wahrscheinlich inkohärente AlCrMn-Dispersoide (teilweise gebrochen) und Al₃Zr-Phasen in den Bruchwaben zu erkennen. Der Mikroriss, sowie vereinzelt rissige AlCrMn-Phasen belegen die Sprödigkeit (geringe inhärente Duktilität) von Zicromal® auf. Im Vergleich zum Rissbereich (Abbildung 48 a) und b)) sind im Porengrund (im Gewaltbruchbereich) keine Risse zwischen den Korngrenzen erkennbar (Abbildung 48 c)).



Abbildung 48: REM-Bilder (Draufsicht, XY-Ebene) des "as-built" Würfels BJ240/B4, a) und b) Aufnahmen aus dem Rissbereich, Wasserstoffporen, gerissene Korngrenzen sowie verschiedenartig geformte Ausscheidungen sind erkennbar, c) und d) Aufnahmen aus dem erzwungenen Rissbereich (Bruchfläche des Würfels), d) REM/BSD-Bild, AlCrMn-Ausscheidungen (hell, teilweise gebrochen) liegen in den Bruchwaben, Al₃Zr-Ausscheidungen sind ebenfalls nahe der AlCrMn-Ausscheidung erkennbar, Z zeigt die Baurichtung

Zicromal® Gefüge "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

In Abbildung 49 ist die Mikrostruktur (**Draufsicht, XY-Ebene**) eines "as-built" Würfels (polierter Schliff, Paramater: BJ243/A4) im REM (BSD-Detektor) dargestellt. Die gelbe gestrichelte Linie unterteilt den CG und den EG-Bereich. Die groben AlCrMn-Dispersoide (heller) sind hauptsächlich im EG-Bereich vorhanden. Im CG-Bereich sind die etwas größeren Stengelkristalle (Durchmesser bis ca. 2 μ m) erkennbar, während im EG-Bereich die gleichachsigen und kleineren Körner (Durchmesser bis ca. 0.5 μ m) zu sehen sind. Auffällig ist auch, dass sich die primären Ausscheidungen im CG-Bereich hauptsächlich in den einzelnen Stengelkristallen bilden, während zwischen den Korngrenzen Mikroseigerungen erkennbar sind.



Abbildung 49: REM/BSD-Bilder (Draufsicht, XY-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels (gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), a) Übersichtsaufnahme des Grobkorn- (CG) und Feinkornbereichs (EG), getrennt durch eine gelbe gestrichelte Linie [3], b) Vergrößerung aus a), große AlCrMn-Dispersoide im EG-Bereich erkennbar, deutlicher Unterschied der Korngröße zwischen CG und EG-Bereich, kleine Ausscheidungen hauptsächlich in den Stengelkristallen, Z zeigt die Baurichtung

In Abbildung 50 ist die Mikrostruktur von Zicromal® im "as-built" Zustand (Z-Ebene) dargestellt. Die ausgeprägten und großgewachsenen Stengelkristalle sind im CG-Bereich deutlich zu erkennen. Des Weiteren sind im CG-Bereich in Abbildung 50 a) Mikroporen sowie kleine Ausscheidungen in den Stengelkristallen sichtbar, während sich Mikroseigerungen hauptsächlich an den Korngrenzen ansammeln. Bei den Mirkoporen könnte es sich möglicherweise auch um Oxide handeln. Allerdings würden Oxide im REM mit BSD-Detektor etwas heller und nicht tief schwarz erscheinen. Die Stengelkristalle wachsen in Richtung der Schmelzbadmitte, bis zur nächsten Schweißraupe. Das weitere Wachstum über die nächste Schweißraupe hinweg wird durch den Feinkornbereich gehemmt. Abbildung 50 b) zeigt den Feinkornbereich (EG), der sich durch sehr feine gleichachsige Körner auszeichnet. Die großen (groben) AlCrMn-haltigen Dispersoide bilden sich vorzugsweise in diesem Bereich. Wesentlich kleinere (ca. 50-100 nm) Al₃Zr-Phasen (erscheinen noch heller, da Zr eine größere Ordnungszahl als Cr hat) haben sich ebenfalls im EG-Bereich, nahe der AlCrMn-Dispersoide (ca. 1 µm) gebildet. Um den deutlichen Unterschied in der Größe der einzelnen Körner (EG-Bereich) und Stengelkristalle (CG-Bereich) darzustellen, ist ein einzelnes Korn in Abbildung 50 b) mit einer gelben gestrichelten Linie umrandet.



Abbildung 50: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels (gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), a) CG-Bereich mit großen Stengelkristallen, die zur Schmelzbadmitte wachsen, außerdem sind Mirkoporen, Mikroseigerungen zwischen den Stengelkristallen und Ausscheidungen in den Stengelkristallen zu erkennen, b) EG-Bereich (und Übergang zum CG-Bereich) mit groben und großen AlCrMn-Dispersoiden sowie kleinen Al₃Zr-Ausscheidungen (heller), Z zeigt die Baurichtung

In Tabelle 14 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse des "as-built" Würfels aus Abbildung 50 dargestellt. Spektrum 2 und 3 sind großflächige Matrixmessungen im CG-Bereich und deshalb nicht abgebildet. Die resultierende chemische Zusammensetzung liegt sehr nahe an dem IST-Wert von Zicromal®. Spektrum 1 und 4 zeigen die Zusammensetzung der großen, blockigen AlCrMn-Dispersoide, bei denen es sich um die Al12(Cr,Mn)-Phase handeln könnte. Es wurde versucht die chemische Zusammensetzung der Al₃Zr-Phase zu ermitteln, jedoch erschwerte/verfälschte die Größe (sehr klein, ca. 50-100 nm) sowie die örtliche Nähe zu den AlCrMn-Dispersoiden die EDX-Messung. Der Wert von Spektrum 5 ist deshalb wenig aussagekräftig, zeigt jedoch einen deutlichen Anstieg des Zirkons im Vergleich zu den anderen Messungen. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass sich im EG-Bereich zwei verschiedene primäre Phasen ausscheiden. Zum einen die kubisch/runde Al₃Zr-Phase und zum anderen die blockige AlCrMn-Phase. Um welche Phasen es sich in den Stengelkristallen im CG-Bereich handelt ist unklar. Aufgrund des Kontrast Unterschieds könnte es sich allerdings ebenfalls um Cr-reiche Phasen handeln (z.B. Al₁₃Cr₂ oder um Al₆Mn oder Al₁₂Mn). Die AlMn-Phasen wurden allerdings von anderen Autoren in einer Al-Cr-Zr-Mn Legierung nicht gefunden. Es ist also wahrscheinlicher, dass es sich um ikosaedrische Sphäroliten (I-Phase, AlCr-reiche Phase) handelt, die sich in übersättigten Regionen (z.B. CG-Bereich) bildet. Dies hat Staniek G. herausgefunden [202].

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	11.2	1.1	2.9	blockig, ca. 1-2 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	5.0	1.6	1.4	-
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	4.9	1.6	1.5	-
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	11.5	0.9	3.1	blockig, ca. 1-2 µm
EDX-Spektrum 5 (Al ₃ Zr)	bal.	6.4	5.1	1.6	kubisch, rund, sternförmig
					50-100 nm

Tabelle 14: Ergebnisse der EDX-Analyse des "as-built" Würfels aus Abbildung 50

Zicromal® Gefüge wärmebehandelt bei 400°C/2h

Abbildung 51 zeigt die Mikrostruktur einer Zicromal® Probe (Z-Ebene, gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), nachdem diese bei 400°C für 2 h im Umluftofen wärmebehandelt wurde. Wie bereits oben erwähnt, wurden die Zugproben ebenfalls bei dieser Zeit und Temperatur behandelt. Deshalb ist es interessant, diesen Gefüge-Zustand zu analysieren. In Abbildung 51 ist zu sehen, dass sich durch die Wärmebehandlung sekundäre, nadelförmige Al₃Zr-Phasen gebildet haben (Länge bis zu 200 nm, Breite bis zu 50 nm). Außerdem sind kubische/runde Al₃Zr-Phasen zu erkennen, die sich häufig in der Nähe der AlCrMn-Phasen ausscheiden. Eine deutliche Zunahme der Ausscheidungen (sekundär) ist auch in Abbildung 51 a) zu sehen. Durch die Wärmebehandlung bildeten sich nicht nur in den Körnern bzw. Stengelkristallen, sondern auch an den Korngrenzen zahlreiche Ausscheidungen. Der übersättigte Mischkristall entmischt sich während der Wärmebehandlung bei 400°C und führt zu einer homogenen Ausscheidung der Al₃Zr-Phase. Neue AlCrMn- und AlCr-Phasen (I-Phasen) bilden sich, während die vorherigen Phasen vergröbern. Diese sekundären Ausscheidungen erhöhen in Kombination mit den primären Dispersoiden und dem übersättigten Mischkristall (reich an Cr und Mn) die Festigkeit des Werkstoffs.



Abbildung 51: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines wärmebehandelten Würfels (400°C/2h, gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), a) CG-Bereich mit Ausscheidungen in den Körnern/Stengelkristallen und an den Korngrenzen, b) EG-Bereich mit AlCrMn-Ausscheidungen sowie mit runden und nadeligen Al₃Zr-Ausscheidungen, Z zeigt die Baurichtung

EDX-Messungen des wärmebehandelten Würfels bzw. der Mikrostruktur sind in Tabelle 15 dargestellt. EDX-Spektrum 2 und 3 ist in Abbildung 51 nicht abgebildet, da es sich um großflächige Matrixmessungen handelt. Auch hier ist eine deutliche Anreicherung mit Mn in den AlCr-Phasen festzustellen. Der Zirkon-Anteil dieser AlCrMn-Phasen ist der örtlichen Nähe der Al₃Zr-Phasen geschuldet. Bei der Messung der einzelnen nadelförmigen Al₃Zr-Phase wird ein erhöhter Cr-Anteil detektiert. Dies liegt am großen Messbereich der EDX-Messung (2x2x2 µm³).

Tabelle 15: Ergebnisse der EDX-Analyse des wärmebehandelten Würfels (400°C/2h) aus Abbildung 51

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	9.1	1.0	2.0	blockig, ca. 1 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	4.9	1.6	1.6	-
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	5.1	1	1.8	-
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	9.5	1.1	2.4	blockig, ca. 1 µm
EDX-Spektrum 5 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	12.1	0.8	3.4	blockig, ca. 0.5
EDX-Spektrum 6 (Al ₃ Zr)	bal.	5.5	3.5	1.6	nadelig, ca. 200 nm

Zicromal® Gefüge wärmebehandelt bei 500°C/2h

Durch eine Erhöhung der Wärmebehandlungstemperatur von 400°C auf 500°C verringert sich die Festigkeit des Materials aufgrund einer schnellen Vergröberung der primären und sekundären Al₃Zr-Phasen und der AlCrMn-Dispersoide (Abbildung 52). Im CG und EG-Bereich in Abbildung 52 a) und b) sind die Ausscheidungen an den Korngrenzen und auf den Stengelkristallen/Körnern gleichmäßig verteilt und sehr dicht gewachsen. Die Form der Al₃Zr-Phasen hat sich von nadelförmig zu rund verändert. Gleiches passiert mit den leicht vergröberten AlCrMn-Dispersoiden und den sekundären AlCr-reichen Ausscheidungen (I-Phase und Al₁₃Cr₂). Die vergröberten Ausscheidungen und Dispersoide in Verbindung mit einem geringeren Gehalt an gelösten Elementen im Mischkristall verringern daher die Festigkeit und Härte des Materials (siehe auch Matrixzusammensetzung in Tabelle 16).



Abbildung 52: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines wärmebehandelten bzw. überalterten Würfels (500°C/2h, gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), a) CG-Bereich mit zahlreichen koagulierten Ausscheidungen in den Körnern/Stengelkristallen und an den Korngrenzen, b) EG-Bereich mit AlCrMn- sowie mit großen runden koagulierten Al₃Zr-Ausscheidungen, Z zeigt die Baurichtung

In Tabelle 16 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse des überalterten Würfels (500°C/2h) erläutert. Die großflächige Matrix-Messung ist in Abbildung 52 nicht abgebildet. Bei der vergröberten Al₃Zr-Phase ist ein deutlicher Anstieg des Zirkon-Gehalts festzustellen, da diese Phase nun aufgrund der Größe genauer analysiert werden konnte.

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₃ Zr)	bal.	4	9.1	1.3	(nadelig), rund, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	3.9	1	1.2	-
EDX-Spektrum 3 (Al ₃ Zr)	bal.	4.6	11.7	1.6	rund, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	9.8	0.5	3	blockig, rund, ca. 1 µm

Tabelle 16: Ergebnisse der EDX-Analyse des wärmebehandelten Würfels (500°C/2h) aus Abbildung 52

Mikrostruktur eines gedruckten Würfels nach 850°C/3h Glühen

Da die Ausscheidungen im gedruckten/schnellerstarten Material sehr klein und damit schwer zu detektieren sind (mittels REM/EDX) wurde ein gedruckter Würfel aus Zicromal® bei 850°C für 3 h geglüht und langsam im Ofen abgekühlt um Verhältnisse der Gleichgewichtserstarrung zu erzeugen. Dadurch bildete sich ein gröberes/grobkörniges Gefüge aus (siehe Abbildung 53 a)). Große Ausscheidungen haben sich gebildet. Das Element-Mapping in Abbildung 53 b)-e) zeigt sehr deutlich, dass die großen Ausscheidungen reich an Chrom sind. Außerdem sind diese primären Ausscheidungen mit Mangan angereichert. Dies bestätigen auch die EDX-Messungen aus Tabelle 17. Wie in der Literatur beschrieben (Chromgehalt der Al₁₃Cr₂-Phase 21.6 % [66]) zeigt sich nun sehr deutlich, dass die Al₁₃Cr₂-Phase (Chromgehalt von ca. 23-24 %) dazu neigt, sich mit Mangan anzureichern. Dass sich die Chrom-Phase mit Mangan anreichert, wurde auch von Prach O. herausgefunden [277]. Die Zirkon-Phasen haben sich an den Korngrenzen ausgeschieden und sind auch in den AlCrMn-Phasen zu finden.



Abbildung 53: Gefüge eines Zicromal® Würfels nach 850°C/3h Glühen, a) REM/BSD Aufnahme des polierten Querschliffs, b)e) EDX-Element-Mapping/Analyse, b) Aluminium, c) Chrom, d) Mangan, e) Zirkon

Toballa 17: Eraphniago dar EDV Apalyan dan goglühtan Würd	ala (050°C2h) aya Abbildung 52
	eis (oou com aus Abbildunu oo

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Matrix)	bal.	0.3	0.3	0.5	-
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	0.5	0.2	0.4	-
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	24	2.1	3.8	rund/kantig, ca 200-600 µm
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	23.1	2.4	3.5	rund, ca 200-600 µm

DSC-Analyse

In Abbildung 54 ist ein DSC-Thermogramm von Zicromal® dargestellt. Die orange Kurve entspricht der Aufheizkurve (zum Vergleich wird die zweite Aufheizkurve ebenfalls dargestellt). Die Probe war vor der Messung im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung). Positive, exotherme Abweichungen entsprechen einem Ausscheidungsvorgang und einer Vergröberung von Phasen. Die DSC-Messung zeigt im Temperaturbereich von ca. 240-300°C einen ersten exothermen Peak, welcher höchstwahrscheinlich das Abdampfen von Schmutz oder das Umlagern von Versetzungen zeigt. Der zweite Peak (ca. 435°C) steht für die Ausscheidung von sekundären Al₃Zr-Phasen. Der dritte exotherme Peak (ca. 540°C) entspricht der Vergröberung von primären Phasen/Dispersoiden und weiterer sekundären Ausscheidungen AlCrMn- bzw. Al₁₃Cr₂. Die Ergebnisse stimmen in etwa mit dem Härteverlauf über der Zeit aus Abbildung 43 überein. In der Literatur sind ähnliche Werte bzw. ähnliche DSC-Thermogramme zu finden (siehe [199,200,202,205,278]).



Abbildung 54: DSC-Thermogramm (Aufheizen) von Zicromal® im "as-built" Zustand, Peaks zeigen Ausscheidungsbeginn der sekundären Al₃Zr-Phasen sowie die Ausscheidung sekundärer Al₁₃Cr₂/AlCrMn-Phasen und die Vergröberung der primären Al₁₃Cr₂/AlCrMn-Dispersoide, zum Vergleich wird auch die zweite Aufheizkurve dargestellt

5.1.7 Mechanische Eigenschaften (statisch)

Wie bereits in Kapitel 5.1.3 beschrieben, waren die gedruckten (SLM®125HL), endkonturnahen Zugproben der Form B6x30 im oberen Bereich rissig (siehe Abbildung 55). Aus diesem Grund sind kleinere Zugproben (B4x20) aus dem offensichtlich riss-freien Prüfbereich der B6x30 Proben zerspant worden. Die Proben wurden mit dem Parametersatz für Zylinder/Zugproben gedruckt.



Abbildung 55: Gedruckte (SLM®125HL) endkonturnahe Zugproben (Parametersatz für Zylinder/Zugproben) der Form B6x30 aus Zicromal® im "as-built" Zustand, B4x20 Zugproben wurden aus dem Prüfbereich der B6x30 Proben zerspant, da diese rissig waren, Z zeigt die Baurichtung

Die mechanischen Eigenschaften (statisch, Baurichtung Z) der Zugproben unterschiedlicher Zustände (gedruckt mit SLM®125HL), welche bei Raumtemperatur geprüft wurden, sind in Abbildung 56 dargestellt. Bereits bei den "as-built" Ergebnissen fällt durch die Bruchdehnung von 3.9 % und die Brucheinschnürung von 5 % auf, dass es sich bei der hier getesteten Variante des Zicromal® um ein eher verformungsarmes Material handelt. Diese Erkenntnisse decken sich mit den zuvor durchgeführten Parameterstudien und der dabei häufig auftretenden Rissbildung. Die Zugfestigkeit und Streckgrenze sind allerdings mit 420 MPa und 361 MPa für den "as-built" Zustand relativ hoch (E-Modul: 82.6 GPa), vergleicht man die Werte mit Scalmalloy® im "as-built" Zustand (Pulver-Zusammensetzung: Al-Mg4.99-Sc0.83-Zr0.28-Mn0.38, R_m = 410 MPa, R_{p0.2} = 338 MPa, A = 21.5 %, Z = 31 %, gedruckt mit der ProX DMP 320 von 3D-Systems). Nach der Wärmebehandlung bei 400°C für 2h erhöht sich die Zugfestigkeit von Zicromal® durch Ausscheidungshärtung auf 475 MPa (E-Modul: 81.7 GPa) die Streckgrenze auf 463 MPa, während die Bruchdehnung (0.2 %) sowie die Brucheinschnürung (1.3%) signifikant sinken (siehe Abbildung 56). Scalmalloy® hingegen bleibt nach der Ausscheidungshärtung (325°C/4h) weitestgehend duktil (A = 13.5 %, Z = 25 %), bei sehr hohen Festigkeitswerten (R_m = 567 MPa, R_{p0.2} = 551 MPa). Abbildung 56 zeigt außerdem die mechanischen Eigenschaften von Zicromal® im überalterten Zustand, nach einer Warmauslagerung bei 500°C für 2h. Die Festigkeit geht drastisch zurück, während die Bruchdehnung und Brucheinschnürung wieder etwas ansteigen.



Mechanische Eigenschaften (statisch, Prüftemp. RT) - Zicromal® gedruckt mit SLM®125HL

Abbildung 56: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei **Raumtemperatur**) von Zicromal® im Zustand "as-built" und wärmebehandelt bei 400°C/2h und 500°C/2h, gedruckt mit SLM®125HL (Baurichtung Z, Parametersatz für Zylinder/Zugproben), 3 Zugproben für jeden Wert

Abbildung 57 zeigt das Spannungs-Dehnungs-Diagramm zweier Proben aus Zicromal®, die im "asbuilt" Z und wärmebehandelten 400°C/2h Z Zustand geprüft wurden. Hier wird das verformungsarme Verhalten des Legierungskonzepts besonders deutlich, da so gut wie keine Einschnürung und plastische Verformung stattfindet. Diese Ergebnisse sind auch in guter Übereinstimmung mit den in Abbildung 58 gezeigten Bildern der Proben im warmausgelagerten Zustand.



Spannungs-Dehnungs-Kurven von Zicromal® (vorlegiert)

Abbildung 57: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Zicromal® (geprüft bei **Raumtemperatur**) im Zustand "as-built" Z und "peakaged" bei 400°C/2h Z

In Abbildung 58 a) sind die drei vertikal (Z) gedruckten Zugproben (SLM®125HL, Ergebnisse, Mittelwerte in Abbildung 56), welche bei 400°C/2h wärmebehandelt wurden dargestellt. Der rote Pfeil zeigt dabei die in b)-d) untersuchte Bruchfläche im REM an. Bereits in der Übersichtsaufnahme der drei Zugproben (Abbildung 58 a)) ist deutlich zu erkennen, dass es sich aufgrund der nicht bzw. kaum vorhandenen Brucheinschnürung um einen verformungsarmen Trennbruch handelt. In der Übersichtsaufnahme der zerklüfteten Bruchfläche in Abbildung 58 b) und c) sind die einzelnen Schweißraupen in unterschiedlicher Orientierung (Rotation pro Schicht um 67°), sowie ein sehr feines Gefüge zu erkennen. Dies ist auf die hohe Ausscheidungsdichte und die geringere Härte im Feinkornbereich (siehe Abbildung 46) zu erklären. Wie bereits gezeigt wurde, verlaufen die Risse vorzugsweise im Feinkornbereich. Deshalb sieht man die Schweißraupen in der Draufsicht (b) und c)) in halbrunder Form. Bei näherer Betrachtung bzw. bei höherer Vergrößerung sind in Abbildung 58 b) die recht flachen Bruchwaben erkennbar, in denen sich jeweils die großen, groben und nicht kohärente AlCrMn-reichen Dispersoide befinden, welche für den Riss-Ausgangspunkt und für die Wabenbildung verantwortlich sind. Einige dieser Phasen zeigen deutlich Risse, die bereits während des Bruches entstanden sind.



Abbildung 58: a) Übersichtsaufnahme der drei vertikal (Z) gedruckten und geprüften Zugproben (Wärmebehandlung: 400°C/2h), roter Pfeil zeigt REM-Aufnahmen der Bruchfläche in b)-d), Z zeigt die Baurichtung

Um auszuschließen, dass es sich bei der geringen Duktilität von Zicromal® um ein maschinenseitiges Problem handelt und um die Reproduzierbarkeit sowie die Anisotropie des Materials zu prüfen wurden auf der AconityMINI des MPIE in Düsseldorf horizontale Zugproben (XY-Ebene) gedruckt. Die Prozessparameter waren dabei identisch. Lediglich der Fokusdurchmesser war um 5 µm (Durchmesser = 90 µm) größer als bei der SLM®125HL (Durchmesser = 85 µm). Dabei hat sich gezeigt, dass es keine signifikante Anisotropie durch unterschiedliche Bauteil-Orientierung gibt (Abbildung 59). Die Ergebnisse waren also reproduzierbar. Im wärmebehandelten Zustand war die Zugfestigkeit der horizontal gedruckten Proben (AconityMINI) mit 488 MPa und die Streckgrenze mit 479 MPa etwas höher (Abbildung 59), als bei den anderen Proben (Abbildung 56, 400°C/2h, Baurichtung Z, gedruckt mit SLM®125HL). Die mechanischen Eigenschaften der horizontal gedruckten "as-built" Proben aus Abbildung 59 unterscheiden sich nur marginal von den vertikal gedruckten Proben.

Auch Hochtemperaturtests (an vertikal gedruckten Zugproben) bei einer Prüftemperatur von 300°C wurden durchgeführt. Allerdings konnten keine zuverlässigen Kennwerte (mechanische Eigenschaften) ermittelt werden. Die Proben sind entweder im Gewinde gebrochen, oder die Streckgrenze konnte nicht gemessen werden, da die Proben vorher gebrochen sind.



Mechanische Eigenschaften (statisch, Prüftemp. RT) - Zicromal® gedruckt mit AconityMINI

Abbildung 59: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei **Raumtemperatur**) von Zicromal® im Zustand "as-built" und wärmebehandelt bei 400°C/2h, gedruckt mit AconityMINI (Baurichtung XY, Parametersatz für Zylinder/Zugproben ohne Kontur), 3 Zugproben für jeden Wert

In Abbildung 60 ist die Bruchfläche einer Zugprobe (400°C/2h XY, Abbildung 59), welche mit der AconityMINI gedruckt wurde, dargestellt. Der Grobkornbereich (CG, Stengelkristalle) und Feinkornbereich (EG) ist jeweils dabei deutlich zu erkennen. Das Bruchbild zeigt im EG-Bereich ein wabenförmiges, feines Gefüge. In den Bruchwaben/Dimpeln im EG-Bereich liegen jeweils AlCrMnreiche Ausscheidungen. Der CG-Bereich wirkt stark zerklüftet, ohne die Bildung von Bruchwaben. Man sieht eine direkte, offensichtlich interkristalline Trennung in den Stenkelkristallitgrenzen. Dies könnte auch mit der unterschiedlichen Eindruckhärte (H_{IT}) der beiden Bereiche zusammenhängen. Demnach ist der CG-Bereich um mehr als 650 MPa (H_{IT}) härter, als der EG-Bereich.



Abbildung 60: REM-Aufnahme der Bruchfläche einer wärmebehandelten (400°C/2h) Zugprobe/Bruchfläche, gedruckt in XY mit AconityMINI, die gelb gestrichelte Linie zeigt den Übergang von FG zu CG, Z zeigt die Baurichtung

5.1.8 Diskussion zu Al-Cr-Zr-Mn (vorlegiert)



Abbildung 61 zeigt schematisch das Gefüge von Zicromal® im "as-built" und im "peak-aged" Zustand.

Abbildung 61: Schematische Darstellung des Gefüges von Zicromal® im Zustand "as-built" (links) und "peak-aged" (rechts), bestehend aus CG- und EG-Bereich, links: "as-built" Zustand mit primären kubischen Al₃Zr-Ausscheidungen und AlCrMn-Dispersoiden (Al₁₂(Cr,Mn)), in den Stengelkristallen sind primäre AlCr-Dispersoide zu erkennen (vermutlich I-Phase), rechts: "peak-aged" Zustand mit nadelförmigen und kubischen Al₃Zr-Ausscheidungen sowie vergröberten AlCr-Dispersoiden (I-Phase) und neuen/sekundären AlCr-Ausscheidungen (oder auch vergröberte AlCr-Dispersoide), Z zeigt die Baurichtung

Pulvercharakterisierung

Die REM-Analyse hat gezeigt, dass große AlCrMn-Ausscheidungen auf der Pulveroberfläche vorhanden sind, was auf niedrige Abkühlraten bei der Pulverherstellung (< 10⁶ K/s) hindeutet, da bei höheren Abkühlraten (> 10⁶ K/s) eine große Menge der Legierungselemente (insbesondere Cr) im Mischkristall gelöst wären. Dies bestätigen auch die EDX-Messungen der Matrix.

Die Größe und Form der AlCr-reichen Phasen stimmt auch mit den Ergebnissen von Miller W. S. et al. überein [198]. Bei den AlCrMn-Dispersoiden handelt es sich vermutlich um Al₁₃Cr₂-Phasen, welche mit Mangan angereichert sind, wie auch Adkins N. J. E. et al., Miller W. S. et al. und Staniek G. et al. herausgefunden haben [177,200,202]. Es könnte sich allerdings auch um G-Al₁₂(Cr,Mn)-Dispersoide handeln. Die G- Al₁₂(Cr,Mn)-Phase wird auch als G-Phase der instabilen Al₁₂Mn-Phase bezeichnet, die durch etwas Chrom stabilisiert werden kann. Betrachtet man allerdings die chemische Zusammensetzung der AlCrMn-Dispersoide im Pulver, dann wird deutlich, dass der Chromgehalt mit bis zu 18.2 Gew.-% deutlich gegenüber dem Mangangehalt (etwas mehr als 2 Gew.-%) überwiegt. Demzufolge würde es sich nicht um die G-Phase, sondern um eine mit Mangan angereicherte Al₁₃Cr₂-Phase handeln. Diese wird im Folgenden als Al₁₂(Cr,Mn)-Dispersoid bezeichnet.

Wie bereits oben beschrieben, sind auch kubische Zr-reiche Ausscheidungen (ca. 1 µm) im Pulver-Querschliff gefunden worden. Dabei handelt es sich um Al₃Zr-Phasen. Dies bestätigen auch EDX-Analysen. Dabei wurde eine Zirkon-Gehalt von 25.4 Gew.-% ermittelt, was der stöchiometrischen Zusammensetzung von Al₃Zr entspricht. Auch Brodova I. G. et al. haben in einer Al-Cr-Zr-Legierung in der Nähe von Al₁₃Cr₂-Ausscheidungen metastabile Al₃Zr-Phasen mit einer kubischen L1₂ Kristallstruktur gefunden [167]. Miller W. S. et al. fanden ebenfalls kleine, sternförmige Zr-reiche Partikel (Al₃Zr) in Pulverkörnern einer Al-Cr-Zr-Mn Legierung, welche mit Argon verdüst wurde [198].

Parameterstudien und Prozessdynamik

Nach einer umfangreichen Parameterentwicklungsstudie (siehe Kapitel 4.2) wurde deutlich, dass ein hoher Energieeintrag zu porösem Material führt, vermutlich durch die Bildung von Wasserstoffporosität. Im Gegensatz dazu führt ein niedriger Energieeintrag (höhere Scangeschwindigkeit) zu einem dichteren (porenfreien) Material (wie auch Weingarten et al. herausgefunden haben [279]). Durch kürzere Erstarrungszeiten kann mehr Wasserstoff atomar im Aluminium-Gitter eingefroren bzw. eingeschlossen werden. Die Erstarrungszeit wird durch hohe Scangeschwindigkeiten verkürzt und somit wird die Wasserstoffdiffusion aus der Metallschmelze und der Wärmeeinflusszone unterbunden. Damit wird das Wachstum der diffusionsgesteuerten Wasserstoffporen verringert und in Summe die Porosität reduziert. Mit dieser Strategie konnten auch mit Zicromal® dichte Bauteile gedruckt werden, allerdings mit erhöhter Anfälligkeit für Risse. Diese Rissbildung wurde genauer untersucht und es wurde festgestellt, dass sie vorzugsweise entlang der EG-Zone verläuft, da sich dort die AlCrMn-Dispersoide bilden. Da diese Phasen spröde sind [64,280], kann der Riss (durch Kerbwirkung) ebenfalls vorzugsweise durch den EG-Bereich verlaufen.

Das gesamte Schmelzverhalten von Zicromal® während des L-PBF-Prozesses ist wesentlich besser als das von Scalmallov®. Es bildet sich deutlich weniger Metalldampfkondensat, weniger Spritzer und der gesamte Prozess scheint robuster und zuverlässiger zu sein. Der Parameter "Oberflächenspannung" ist einer von vielen thermophysikalischen Eigenschaften, der maßgeblich für das Schmelzverhalten verantwortlich ist. Die gemessenen Werte machen deutlich, dass Scalmalloy® eine niedrigere Oberflächenspannung in der Nähe der Liquidustemperatur T_L aufweist, als Zicromal®. Vermutlich weist deshalb Scalmalloy® im Vergleich zu Zicromal® die geringste Oberflächenspannung und die höchste Verdampfungsrate auf. Es stellt sich allerdings die Frage, ob der vergleichsweise geringe Unterschied der Oberflächenspannung signifikant genug ist, um eine Korrelation mit den Prozessunruhen (Schweißspritzer etc.) herzustellen. Der Grund bzw. die Ursache für das jeweilige Schmelzverhalten kann auch wesentlich vielfältiger sein und von zahlreichen anderen thermophysikalischen Faktoren wie z.B. der spezifischen Wärmekapazität, der Temperaturleitfähigkeit, der Wärmeleitfähigkeit, und der Viskosität (und natürlich auch von den Prozessparametern) beeinflusst werden. Je nach Prozessparametersatz resultieren unterschiedliche Volumenenergiedichten, was zu unterschiedlich Prozessbedingungen führen kann. Ein L-PBF Prozess im Tiefschweißmodus läuft wesentlich unruhiger, als ein L-PBF Prozess, der im Wärmeleitschweißmodus stattfindet. Allerdings ist davon auszugehen, dass der Prozess bei Zicromal® und auch bei Scalmalloy® im Tiefscheißmodus läuft. Ein Indiz für diese These sind die Schliffbilder der Legierungen, auf denen man die Schweißnaht-Tiefe gut erkennen kann. Nun stellt sich die Frage, warum das Schmelzverhalten von Zicromal® trotzdem robuster ist, als das von Scalmallov®. Dies kann auf den Zusatz von Chrom und Mangan zurückgeführt werden. Beide Elemente erhöhen die Prozessstabilität, indem sie die Viskosität der Schmelze erhöhen, wie Dinsdale A. et al. herausgefunden haben [65]. Legierungselemente wie z.B. Magnesium, senken die Viskosität und verringern damit die Prozessstabilität [3].

Gefüge im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Das Zicromal®-Gefüge ist sehr feinkörnig und bimodal, wie das von Scalmalloy®. Es besteht aus einem Feinkorn- und Grobkornbereich (EG und CG) \rightarrow siehe Abbildung 61. Die gleichachsigen Körner sind extrem fein und klein, mit einer Größe von bis zu ca. 1 µm, während die Stengelkristalle im CG-Bereich eine Länge von bis zu 30 µm und eine Breite/Durchmesser von bis zu ca. 2 µm aufweisen.

Nachfolgend wird beschrieben, wie das Gefüge entsteht: Beim L-PBF schmilzt der Laser das Pulver zusammen mit dem darunter liegenden Substrat (bzw. mit dem darunterliegenden, bereits erstarrten Material) Schicht für Schicht auf. Durch die hohe Scangeschwindigkeit entsteht ein sehr kleines Schmelzbad mit sehr hohen Abkühl- bzw. Erstarrungsraten und die Legierungselemente (Cr, Zr, Mn) werden in fester Lösung gehalten (erste Schicht). Das bedeutet, dass die Legierungselemente im Mischkristall weitestgehend gelöst sind (Schnellerstarrung). Die folgenden Schichten (einschließlich der ersten Schicht) werden durch das metalldampfunterstützte Tiefschweißen umgeschmolzen, was zu einer Schweißtiefe von ≈ 200 µm führt, in der Primärphasen wie Al₃Zr ausgeschieden werden (Abbildung 61). Die ultrafeinen gleichachsigen Körner (EG-Zone) bilden sich während der Erstarrung (heterogene Keimbildung) aufgrund des Vorhandenseins einer großen Menge von Al₃Zr-Phasen mit einer Größe von bis zu ≈ 100 nm in einem niedrig temperierten (<800°C), aber noch flüssigen Schmelzbad neben der Erstarrungsgrenze. Auch die verringerte Abkühlungsgeschwindigkeit durch die Restwärme der darunterliegenden, bereits erstarrten Schichten und die daraus resultierenden, geringeren Temperaturgradienten stimuliert die Bildung primärer Al₃Zr-Ausscheidungen in den EG-Bereichen (nach [97,99,274]). Die Al₃Zr-Phasen, die sich im EG-Bereich bilden und wachsen, können als Keimstellen für die Kristallisation der ultrafeinen gleichachsigen Körner dienen (nach [274]), wie auch Buttard M. et al. beschreiben [281].

Aufgrund der Korngrenzen-Ausscheidung von feinen, primären Cr-reichen Dispersoiden (mit Mangan angereichert) und primären Al₃Zr-Phasen ist das Gefüge resistent gegen Kornwachstum über mehrere Schichten/Schweißbahnen. Dieser Korngrenzen-Ausscheidungseffekt ist in der Literatur als Zener-Widerstandsmechanismus bekannt [282]. Die hohe Teilchendichte an AlZr-Keimbildner/Impfkristallen fördert die Bildung von sehr feinen Körnern (EG-Zone), während die Teilchendichte solcher Keimbildner in der CG-Zone reduziert wird, was zu einem Kornwachstum entlang der Schmelzbadgrenze (höchster Temperaturgradient) und zu länglichen/säulenförmigen Körnern führt (nach [92]). Dieser Entstehungsmechanismus des bimodalen Gefüges ist dem des Scalmalloy®-Gefüges sehr ähnlich.

Gelegentlich scheiden sich einige AlCrMn-Dispersoide zwischen und in den stengeligen Körnern aus (CG-Zone) \rightarrow Abbildung 61. Der Grund dafür könnte die komplexe Schmelzbaddynamik (z. B. Marangoni-Strömung) sein, die einige Keime in die CG-Zone transportiert, wo sie sich aufgrund des Umschmelzens verschiedener Schichten ausscheiden/ablagern. Die säulenförmigen Körner (Stengelkristalle) wachsen aufgrund der hohen thermischen Gradienten im Schweißbad in Baurichtung Z.

Die oben erwähnten Risse (im "as-built" Zustand) breiten sich meist horizontal durch die EG-Zone aus, wo sich die meisten AlCrMn-Dispersoide befinden. Da einige AlCrMn-Dispersoide auch in der CG-Zone auftreten, kann der Riss auch durch die säulenförmigen Körner/Stengelkristalle vertikal zur Mitte des Würfels verlaufen. Es scheint, dass der Riss dem Pfad folgt, der eine geringe Duktilität aufweist. Daher handelt es sich bei den Rissen möglicherweise um Warm- oder verzögerte Kaltrisse.

Bayoumy D. et al. [175] haben herausgefunden, dass die mechanischen Eigenschaften von Zugproben (Al-Mn-Mg-Sc) aus dem Feinkornbereich sich zu denen aus dem Grobkornbereich unterscheiden. So zeigt sich, dass die Festigkeit im EG-Bereich zwar höher als im CG-Bereich ist, allerdings ist die Bruchdehnung auch deutlich geringer (im EG-Bereich). Die verminderte Bruchdehnung in Kombination mit den spröden AlCrMn-Dispersoiden können ein Grund für die Rissneigung des Legierungssystems Zicromal® sein. Ein weiterer plausibler Mechanismus für die Rissbildung könnten erhöhte Eigenspannungen sein, die durch unterdrückte Wasserstoffporenbildung in Kombination mit der Volumenänderung (Schrumpfung) während der Erstarrung (bei Verwendung von L-PBF-Prozessparametern mit niedriger Energie) verursacht wird.

Es zeigt sich außerdem, dass die Härte im Feinkornbereich (EG) entgegen den Erwartungen signifikant geringer ist (ca. 61 %), als im Grobkornbereich (CG). Offenbar ist hier keine "Hall-Petch-Feinkornhärtung" wirksam. Allerdings erklärt das u.a. warum die Risse größtenteils im EG-Bereich verlaufen (Weg des geringsten Widerstandes). Ein Grund für diesen Härteunterschied könnte sein, dass im EG-Bereich die Matrix-Härte aufgrund von zahlreichen Cr-reichen Ausscheidungen reduziert ist, während im CG-Bereich Chrom im Mischkristall gelöst ist, was zur Härtesteigerung beiträgt. Allerdings steigern Ausscheidungen auch die Härte. Deshalb ist es fraglich, ob die Ausscheidungen im EG-Bereich wirklich zur Reduktion der Härte beitragen.

Bouchaud E et al. [283] schließen allerdings interstitiellen Wasserstoff als Ursache für die geringe Bruchdehnung aus, da seine Mobilität zu hoch ist. REM-Aufnahmen eines erzwungenen Bruchbereichs eines in zwei Teile gebrochenen Würfels zeigen im feinkörnigen Bereich tiefe Grübchen/Waben, die von Hohlräumen um inkohärente AlCrMn-Dispersoide umgeben sind. Die großen und spröden AlCrMn-Dispersoide können als Rissinitiierungsstelle fungieren, wie auch Palmer I. G. et al. [190] festgestellt haben. Dadurch reduziert sich die Festigkeit und die Bruchdehnung des Materials. Warum die Risse bei den Zugproben ausschließlich im oberen Bereich der Proben (Einspannbereich, Bereich, der am weitesten von der Bauplatte entfern ist) aufgetreten sind ist unklar, es könnte allerdings damit zusammenhängen, dass dort (aufgrund der Verjüngung im Prüfbereich) ein Wärmestau entsteht. Außerdem ist die Ableitung der Wärme ins Grundmaterial/Bauplatte nur bedingt möglich, da dieser Bereich am weitesten von der Bauplatte entfern ist.

Spierings A. B. [8] erklärt eine weitere, mögliche Rissursache wie folgt: Je nach Form des Schmelzbads, des Temperaturgradienten und der Wachstumsrate der Erstarrungsfront können beim L-PBF Erstarrungsrisse entstehen. Die Erstarrungsfront wird von den Körnern gebildet, die entlang des maximalen Temperaturgradienten wachsen. Es ist zu erwähnen, dass die Erstarrung während des L-PBF-Prozesses in einem dreidimensionalen Schmelzbades abhängt. Während der Erstarrung eines Schmelzbades bildet sich an der Front der Schmelze ein Eutektikum mit einem niedrigeren Erstarrungspunkt als der des Grundmaterials (bereits erstarrte Material). Diese eutektische Schmelze wird von der Erstarrungsfront in das Zentrum des Schmelzbades gedrückt, wo sich Risse bilden können, da das umgebende Material durch die Abkühlung schrumpft. Aus diesem Grund hängt die Rissempfindlichkeit auch von der Art und Menge der Legierungselemente in der Basislegierung und von der Form des Schmelzbades – also von seinem Verhältnis von Breite zu Tiefe (Aspektverhältnis) ab, wobei die Empfindlichkeit bei tieferen und engeren Schmelzbädern höher ist.

Um die Rissanfälligkeit durch zahlreiche und große (primäre) AlCrMn-Dispersoide zu verhindern/minimieren, wurde Zicromal® mit 33% reinem Aluminiumpulver verdünnt. Wie auch Adkins N. J. E. [123] herausgefunden hat, konnten dadurch auch in dieser Arbeit wesentlich bessere Ergebnisse (rissfrei) erzielt werden. Diese Ergebnisse werden im Kapitel 5.2.5 erläutert.

Wärmebehandlungsstudie und DSC-Analyse

Die relativ hohe Grundhärte im "as-built" Zustand kann auf die Mischkristallverfestigung und Partikelhärtung zurückgeführt werden, da die AlCrMn-Dispersoide nicht unterdrückt werden konnten und sich deshalb zahlreich primär ausscheiden. Adkins N. J. E. et al. [173] führen die hohe Grundhärte des Materials im nicht wärmebehandelten Zustand auf die Mischkristallverfestigung durch Cr, Mn und Zr zurück. Durch die unterschiedlichen Größen der Matrixatome und der gelösten Atome sind Gitterverspannungen vorhanden, die als Ursache für die höhere Festigkeit und Härte nach Schulze G. [72] in Frage kommen. Die Diffusivität der bereits im "as-built" Zustand vorliegenden AlCrMn-Dispersoide ist lauf Ostermann F. [163] unterhalb von 400°C wesentlich geringer als die der im Mischkristall zwangsgelösten Elemente. Die Eigenschaften der Dispersoide sind daher thermodynamisch sehr beständig. Der Einfluss der primären Ausscheidungen auf die Festigkeit ist geringer als der der sekundären Ausscheidungen aufgrund ihres geringeren Volumenanteils, ihrer Größe und ihrer ungleichmäßigen Verteilung in der Matrix.

Bei Zicromal® wird die "peak-aged" Härte nach 400°C/1h erreicht. Diese Untersuchungen stimmen auch mit den Ergebnissen von Adkins N. J. E. [123] überein. Der Härtungseffekt/Alterungseffekt ist hauptsächlich auf die Al₃Zr-Phasen in den Körnern, sowie in der Nähe der Korngrenzen zurückzuführen [199,227]. Der Härteanstieg von "as-built" zu "peak-aged" ist mit 21 HB bei Zicromal® verhältnismäßig gering. Auch Adkins N. J. E. [173] berichtet von einem drastischeren Härteanstieg durch Ausscheidungshärtung (Pulvermetallurgie) \rightarrow Al₃Zr (Orowan). Ein Grund für den geringen Härteanstieg durch Ausscheidungshärtung könnte sein, dass zahlreiche primäre Al₃Zr-Phasen ausgeschieden wurden, als Resultat der Prozessparameter und der daraus resultierenden Abkühlbedingungen. Damit ist weniger Zirkon im Mischkristall gelöst, was später bei der Ausscheidungshärtung fehlt. Ähnliches beobachteten Kimura T. [284] et al. in einer Al-Cr4-Zr1.5 Legierung, die auch mittels L-PBF hergestellt wurde. Allerdings wirft diese Sichtweise die Frage auf, wieso dieser Effekt nicht bei Scalmalloy® auftritt, obwohl im Vergleich zu Zicromal® bei Scalmalloy® wesentlich langsamer gescannt wird. Daraus resultieren langsamere Abkühlbedingungen und dementsprechend müssten sich dann auch primäre Phasen ausscheiden, welche die Festigkeitssteigerung durch Ausscheidungshärtung reduzieren bzw. die Grundhärte im "as-built" Zustand erhöhen. Hinzu kommt, dass die Al₃Zr-Ausscheidungen höhere Ausscheidungstemperaturen haben, als Al₃Sc-Ausscheidungen. Damit ist also die o.g. These, welche auch von Kimura T. untermauert wurde, fraglich. Es muss also andere Gründe geben.

Um die Ausscheidungsvorgänge besser zu verstehen und um Rückschlüsse ziehen zu können, welche Ausscheidungen sich bei der entsprechenden Temperatur bilden, wurden DSC-Analysen an "as-built" Proben durchgeführt. Dabei konnten im Wesentlichen drei exothermen Peaks identifiziert werden. Exotherme Peaks entsprechen z.B. einem Ausscheidungsvorgang, einer Phasenumwandlung oder einer Vergröberung von Phasen. Der erste Peak liegt zwischen 240-300°C. Hierbei kann es sich um das Abdampfen von Schmutz oder um das Umlagern von Versetzungen handeln. Nicht auszuschließen ist allerdings auch, dass es sich bei dem ersten exothermen Peak um die Ausscheidung von sekundären Al₃Zr-Phasen handelt. Auch Miller W. et al. [200] und Ioannidis E. et al. [226] haben in einem ähnlichen Temperaturbereich (270-360°C) den ersten exothermen Peak beobachtet, welcher

auf die Ausscheidung von Al₃Zr-Phasen zurückgeführt wird [200][199]. Adkins N. J. E. [123] fand den ersten Peak bei 325°C und führt diesen auf Korngrenzen-Ausscheidungen zurück. Demgegenüber steht allerdings das DSC-Diagramm von Staniek G. et al. [202]. Staniek G. detektiert zwei exotherme Peaks, wobei der erste bei ca. 420°C auf die Ausscheidung der Al₃Zr-Phase hinweisen könnte. Auch Mikhaylovskaya A. et al. [285] haben die Ausscheidungstemperatur von 420°C der Al₃Zr-Phase in einer Al-Mg-Zr Legierung herausgefunden. Deshalb wird davon ausgegangen, dass es sich bei dem zweiten Peak (bei ca. 435°C) um die Al₃Zr-Phase handelt. Der dritte Peak von Zicromal® (bei ca. 540°C) zeigt vermutlich die Ausscheidung weiterer Phasen (AlCrMn bzw. Al₁₃Cr₂) und/oder die Vergröberung primärer Dispersoide an. Adkings N. J. E. [123] fand den dritten Peak bei etwa 500°C und berichtet in diesem Zusammenhang auch von möglichen Ausscheidungen in den Körnern. Staniek G. et al. haben bei 520°C ebenfalls einen Peak detektiert, der auf die Al₁₃Cr₂-Phase zurückzuführen ist.

Keiner der Peaks konnte Ausscheidungen des Typs Al-Mn zugeordnet werden. Dies liegt daran, das Mangan etwas Chrom in der Al₁₃Cr₂-Phase ersetzt/substituiert und damit diese AlCr-Phase mit Mangan anreichert, wie auch Marshall G. et al. herausgefunden haben [205]. Dies konnte ebenfalls über das Experiment nachgewiesen werden, bei dem ein "as-built" Würfel auf 850°C erwärmt wurde und anschließend langsam abgekühlt ist. Die anschließenden Gefüge-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Al₁₃Cr₂-Phasen neben einem Chromgehalt von 23.1 bzw 24 Gew.-% auch einen Mangan-Gehalt von 3.5 bzw. 3.8 Gew.-% aufweisen. Dabei wurde deutlich, dass Mangan dazu neigt, etwas Chrom in der AlCr-Phase zu ersetzen.

Es lässt sich also abschließend sagen, dass die beiden Peaks der DSC-Messung für die Zirkon- und für die Chrom-Ausscheidungen stehen.

Gefüge im wärmebehandelten Zustand

Der Mechanismus der Aushärtung/Verfestigung bei 400 °C nach 2 h führt zu feinen nadelförmigen Al₃Zr-Phasen (Länge bis zu ≈ 200 nm, Breite bis zu ≈ 50 nm) und kubisch/runden Al₃Zr (Größe bis zu ≈ 100 nm), die sich in der EG-Zone und teilweise entlang der Korngrenzen im CG-Bereich ausscheiden (siehe Abbildung 61). Außerdem sind kubisch/runde Al₃Zr-Phasen zu erkennen, die sich häufig in der Nähe der AlCrMn-Dispersoide ausscheiden. Diese Ergebnisse stimmen auch mit der Literatur und den DSC-Analysen überein. So konnte Adkins N. J. E. et al. [173] beispielsweise zeigen, dass sich ein paar nadelförmige Ausscheidungen des Typs L1₂ Al₃Zr an den Korngrenzen ausscheiden. Palmer I. et al. [190] berichteten ebenfalls von nadelförmigen Ausscheidungen. Auch Souza P. et al. [286] haben diese nadel-/stabförmigen Al₃Zr-Ausscheidungen gefunden. Octor H. et al. [227] haben runde und lamellenartige Al₃Zr-Ausscheidungen gefunden, was für diskontinuierliche Ausscheidungen spricht. Des Weiteren berichtet Octor H. davon, dass die lamellenartige Ausscheidungen lösen sich an der sich bewegenden Korngrenze auf und scheiden sich dahinter in lamellenartiger, kugelförmiger oder hybrider Form erneut aus. Lamellenartige Ausscheidungen wurden in Zicromal® jedoch nicht beobachtet.

Grundsätzlich wurde festgestellt, dass die Anzahl der Ausscheidungen im Vergleich zum "as-built" Zustand deutlich zugenommen hat. Dies wird insbesondere im CG-Bereich sehr deutlich. Nicht nur an den Korngrenzen, sondern auch in den Stengelkristallen sind Zahlreiche Ausscheidungen zu erkennen. Der übersättigte Mischkristall entmischt sich während der Wärmebehandlung bei 400°C und führt zu einer homogenen Ausscheidung der Al₃Zr-Phase (siehe Abbildung 61). Des Weiteren bilden sich neue AlCrMn/AlCr-Phasen, während die vorherigen Phasen und Dispersoide vergröbern.

Mechanische Eigenschaften/Zugversuche

Die mechanischen Eigenschaften im "as-built" Zustand haben gezeigt, dass es sich bei der in dieser Arbeit untersuchten Zicromal®-Variante um ein sprödes Material handelt. Dies wird mit Blick auf die Bruchdehnung und Brucheinschnürung besonders deutlich.

Vergleicht man die resultierenden mechanischen Eigenschaften von Zicromal® mit den Eigenschaften der Legierungen aus der Pulvermetallurgie (siehe Tabelle 3) so wird deutlich, dass Adkins N. J. E. mit der ähnlichen Legierung ebenfalls nur eine geringe Bruchdehnung von 3.1 % erzielt hat. Die Zugfestigkeit ist ähnlich zu der von Zicromal® und die Streckgrenze liegt deutlich über der von Zicromal®. Nach der Wärmebehandlung von 400°C/2h steigt die Zugfestigkeit und Streckgrenze bei Zicromal® weiter an. Durch den Festigkeitsanstieg reduziert sich natürlich die ohnehin schon geringe Bruchdehnung und Brucheinschnürung im Vergleich zum "as-built" Zustand deutlich. Im überalterten Zustand (500°C/2h Z) sinkt die Festigkeit deutlich. Die Verringerung der Festigkeit und der leichte Anstieg der Bruchdehnung ist auf die Entmischung des Mischkristalls durch Überalterung und auf die größtenteils rund eingeformten Ausscheidungen und Dispersoide zurückzuführen. Auf der Bruchfläche der "peak-aged" Proben sind die flachen Bruchwaben zu erkennen, in denen sich jeweils die großen, groben und nicht kohärenten AlCrMn-Dispersoide befinden, welche für den Riss-Ausgang und für die Wabenbildung verantwortlich sind.

Dass es sich bei dieser Legierung um ein hochtemperaturbeständiges Legierungssystem handelt haben auch Froes F. et al. [164] herausgefunden (Pulvermetallurgie). Froes F. berichtet von einer Zugfestigkeit von 235 MPa und einer Streckgrenze von 214 MPa bei einer Prüftemperatur von 315°C. Der Grund für die thermische Stabilität sind die Legierungselemente/Übergangsmetalle mit geringer Diffusionsfähigkeit wie Chrom und Mangan in Aluminium [276]. Die Ergebnisse der Hochtemperaturversuche von Zicromal® sind allerdings nicht verwertbar, da die Proben im Gewinde während des Zugversuches gebrochen sind.

5.2 AI-Cr-Zr-Mn + AI-Pulver (Pulvermischung)

Um die Rissbildung und offenkundig (direkt L-PBF generierte) schlechte Duktilität von Zicromal® zu reduzieren wurde das vorlegierte Pulver (AI-Cr5.03-Mn1.56-Zr1.26) mit 33 % reinem Aluminiumpulver verdünnt. Die daraus resultierende gerechnete chemische Zusammensetzung im gedruckten Zustand beträgt AI-Cr3.8-Zr1-Mn1 (EDX-Messung am Würfel Querschliff, 4x4 mm, siehe Tabelle 18). Durch das Verdünnen mit Aluminiumpulver wird der Gehalt an Legierungselementen gesenkt. Ziel hierbei war es, durch die Verringerung von spröden Cr- und Mn-haltigen Ausscheidungen (herbeigeführt durch Verdünnung) die Rissanfälligkeit des Ursprungsmaterials zu reduzieren. Dadurch gibt es wesentlich weniger Rissinitiierungsstellen, hervorgerufen durch große AICrMn-Phasen. Adkins hat dies bereits an einer ähnlichen Legierung (Pulvermetallurgie) durchgeführt und gezeigt, dass das Verringern der Legierungselemente durch Verdünnung mit reinem AI-Pulver die Rissanfälligkeit des Materials reduziert [123].

Für den L-PBF Prozess der verdünnten Zicromal®-Legierung wurden die gleichen Parameter (Parametersatz: Zylinder/Zugprobe) verwendet wie für die ursprüngliche Zicromal®-Legierung. Dabei konnten in Abhängigkeit der Baurichtung problemlos dichte Proben gedruckt werden (siehe Abbildung 68).

5.2.1 Thermodynamische Berechnungen

Die thermodynamischen Berechnungen (Phasendiagramm) für Zicromal®+33% Aluminiumpulver (chemische Zusammensetzung für Berechnungen: Al-Cr3.8-Zr1-Mn1) mit Thermo-Calc sind in Abbildung 62 zu sehen. Das Phasendiagramm von der verdünnten Zicromal®-Variante ist bis auf die etwas geringere Liquidustemperatur identisch zu dem Phasendiagramm von Zicromal® (unverdünnt).



Abbildung 62: Phasendiagramm von Zicromal®+33% Aluminiumpulver, Zusammensetzung für Berechnungen: Al-Cr3.8-Zr1-Mn1

5.2.2 Wärmebehandlungsstudie/Härteverläufe

Die Wärmebehandlungsstudie hat gezeigt, dass sich bei dieser neuen Legierungschemie die maximale Härte des Materials (HB 130.8 \pm 1.5, durch Ausscheidungshärtung) bei einer Wärmbehandlung von 375°C und 4 h einstellt (siehe Abbildung 63). \rightarrow aus Abbildung 63 könnte man aber auch ableiten, dass die Härte bei 375°C bei längerer Haltedauer/Auslagerung noch weiter zunimmt, da der Linienzug noch anzusteigen vermag.



Abbildung 63: Wärmebehandlungsstudie von Zicromal® vorlegiert (Al-Cr5.03-Mn1.56-Zr1.26) im Vergleich zur verdünnten Variante (+33% Al, Pulvermischung), Brinellhärte über der Zeit, jeweils ausgehend von der "as-built" Härte = 0 h, "peak-aged" Härte HB 130.8 ± 1.5 nach 375°C/4h bei Zicromal®+33%Al, "peak-aged" Härte HB 156 ± 2.6 nach 400°C/1h bei Zicromal® im vorlegierten Zustand

5.2.3 Mikrostruktur

Durch das Verdünnen von Zicromal® mit 33 % reinem Aluminiumpulver hat sich eine andere Mikrostruktur des Materials ergeben, als bei der unverdünnten Zicromal®-Variante aus Kapitel 5.1. Nachfolgend wird nun das Gefüge im "as-built" Zustand sowie nach der Wärmebehandlung bei 375°C/4h analysiert.

Zicromal® (verdünnt) Gefüge "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Abbildung 64 zeigt den Querschliff (REM/BSD) im "as-built" Zustand vom verdünnten Zicromal®. Anders als bei der vorlegierten Variante (bimodales Gefüge) sind hier lediglich große Stengelkristalle (Breite ca. 2-6 µm) zu erkennen, die über mehrere Schweißraupen wachsen. Außerdem haben sich wesentlich weniger und kleinere primäre AlCrMn-Phasen (0.5-1 µm, möglicherweise Al₁₂(Cr,Mn)) ausgeschieden. Dies ist aller Wahrscheinlichkeit nach auf den geringeren Legierungselementgehalt (durch Verdünnung mit Al-Pulver) zurückzuführen. Weitere noch kleinere Phasen sind an der Schweißbadgrenze erkennbar. Hierbei könnte es sich um Al₁₃Cr₂ Phasen handeln. Diese waren für eine EDX-Messung allerdings zu klein. Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass diese Phasen mit Mangan angereichert sind.



Abbildung 64: Zicromal® verdünnt mit 33 % Al-Pulver, REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels (gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), a) ausschließlich CG-Bereich mit großen Stengelkristallen, die zur Schmelzbadmitte wachsen, b) vergrößerte Aufnahme aus a), außerdem sind Mirkoporen, Mikroseigerungen zwischen den Stengelkristallen und Ausscheidungen in den Stengelkristallen (aber auch an der Schweißbadgrenze) zu erkennen, Z zeigt die Baurichtung

In Tabelle 18 sind die Ergebnisse der EDX-Analyse aus Abbildung 64 dargestellt. Es ist eine deutliche Anreicherung der großen AICr-Phasen mit Mangan zu erkennen. Durch eine große EDX-Messung von 4x4 mm konnte die globale chemische Zusammensetzung AI-Cr3.8-Zr1-Mn1 verifiziert ermittelt werden. Der Chromgehalt sowie der Zirkon- und Mangangehalt ist im EDX-Spektrum 2 durch primäre Ausscheidungen (vorzugsweise an der Schweißbadgrenze) etwas geringer als die nominelle eigentliche Chemie.

Tabelle 18: Ergebnisse der EDX-Analyse des wärmebehandelten	n Würfels (375°C/4h) aus Abbildung 64
---	---------------------------------------

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Zr	Mn	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (AI ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	9.2	0.5	2.3	blockig, ca. 0.5-1 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	2.3	0.7	0.8	-
EDX-Spektrum 3 (AI ₁₂ (Cr,Mn))	bal.	10.2	0.5	2.4	blockig, ca. 0.5-1 µm
EDX-Spektrum (4x4 mm) nicht in Abbildung	bal.	3.8	1	1	-

Zicromal® (verdünnt) Gefüge wärmebehandelt bei 375°C/4h

Abbildung 65 a) zeigt eine einzelne Schweißraupe von der verdünnten Zicromal®-Variante nach der Wärmebehandlung (REM/BSD) gekennzeichnet durch eine gelb gestrichelte Linie an der Schweißbadgrenze. Diese Schweißbadgrenze ist in b) vergrößert dargestellt. Es ist deutlich zu erkennen, dass in diesem wärmebehandelten Zustand zahlreiche sekundäre Ausscheidungen (vorzugsweise an den Korngrenzen) vorhanden sind. Diese haben sich durch eine beschleunigte Korngrenzendiffusion der gelösten Elemente durch Wärmebehandlung gebildet (siehe Abbildung 65 b)). Die teilweise sehr hell erscheinenden Ausscheidungen können Al₃Zr-Phasen sein.



Abbildung 65: Zicromal® verdünnt mit 33 % Al-Pulver, REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines wärmebehandelten Würfels (375°C/4h, gedruckt mit den Parametern aus BJ243/A4), a)+b) CG-Bereich mit Ausscheidungen in den Körnern/Stengelkristallen und an den Korngrenzen, Ausscheidungssaum an Schweißbadgrenze, Z zeigt die Baurichtung

5.2.4 Mechanische Eigenschaften (statisch)

Zunächst wurden Zugproben bei 400°C/2h wärmebehandelt um einen direkten Vergleich der mechanischen Eigenschaften zur Zicromal®-Ausgangsvariante zu erhalten. Anschließend (nach der Wärmebehandlungsstudie) sind weitere Zugproben bei 375°C/4h wärmebehandelt worden. Die Ergebnisse sind in Abbildung 66 (gedruckt mit SLM®125HL) dargestellt. Die Härte unterscheidet sich nach der Wärmebehandlung von 400°C/2h mit HB 126.8 ± 2.6 nur leicht von der "peak-aged" Härte bei 375°C/4h mit HB 130.8 ± 1.5. Die Festigkeits- und Duktilitätswerte unterscheiden sich im ausgelagerten Zustand auch nur marginal. Letztendlich zeigt sich anhand der Ergebnisse in Abbildung 66, dass es sich bei der verdünnten Zicromal®-Variante um eine sehr robuste und prozesssichere Legierung mit moderaten mechanischen Eigenschaften im "as-built", aber auch im ausgelagerten Zustand handelt. Die Zugfestigkeit und Streckgrenze konnte durch Ausscheidungshärtung um 65 MPa und 104 MPa gesteigert werden (Abbildung 66, von "as-built" XY zu 375°C/4h XY). Auch die Bruchdehnung und Brucheinschnürung sind mit 13 % und 17 % (375°C/4h XY) relativ hoch. Der E-Modul beträgt im Zustand "as-built" XY 76.9 GPa und im Zustand "peak-aged" bei 375°C/4h XY 76.8 GPa.



Abbildung 66: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei **Raumtemperatur**) von Zicromal® verdünnt mit 33% Al-Pulver im Zustand "as-built" (gedruckt in XY) und wärmebehandelt bei 375°C/4h XY ("peak-aged") und 400°C/2h XY, gedruckt mit SLM®125HL (Parametersatz für Zylinder/Zugproben), 3 Zugproben für jeden Wert Abbildung 67 zeigt die mechanischen Eigenschaften der Zugproben (gedruckt mit AconityMINI) in verschiedenen Zuständen ("as-built" XY, "as-built" Z, 400°C/2h Z, 400°C/2h XY). Die geringe Bruchdehnung und Brucheinschnürung der in XY-Richtung gedruckten Zugproben aus Abbildung 67 resultiert aus der Belichtungsstrategie (siehe Abbildung 68 b)). Durch den Überlapp der belichteten Rechtecke kommt es zu einem erhöhten Energieeintrag bzw. zu einer Art "doppelten Belichtung". Dadurch entsteht Wasserstoffporosität in diesen Bereichen, was dann zu einer geringeren Duktilität führt. Grundsätzlich zeigt sich, dass die Festigkeitswerte aus Abbildung 67 (AconityMINI) etwas geringer sind, als die aus Abbildung 66 (SLM®125HL). Vergleicht man die mechanischen Eigenschaften im ausgelagerten Zustand der verschiedenen Baurichtungen XY und Z aus Abbildung 67 so ist festzustellen, dass die verdünnte Zicromal®-Variante keine oder nur eine sehr geringe Anisotropie aufweist. Lediglich die Bruchdehnung und Brucheinschnürung unterscheiden sich deutlich, was allerdings auf die oben erwähnte Belichtungsstrategie zurückzuführen ist.



Abbildung 67: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei **Raumtemperatur**, XY und Z) von Zicromal® verdünnt mit 33% Al-Pulver im Zustand "as-built" und wärmebehandelt bei 400°C/2h, gedruckt mit AconityMINI, (Parametersatz für Zylinder/Zugproben), 3 Zugproben für jeden Wert



Abbildung 68: Querschliffe von Zugproben aus Zicromal® verdünnt mit 33% Al-Pulver gedruckt mit AconityMINI, a) "as-built" Z, b) 400°C/2h XY, a)+b) aus Abbildung 67, Z zeigt die Baurichtung

In Abbildung 69 sind die Zugproben sowie die Bruchfläche aus Abbildung 67 im Zustand "as-built" und in Z-Richtung auf der AconityMINI gedruckt, dargestellt, um das duktile Materialverhalten zu zeigen. Besonders deutlich wird das an der massiven Brucheinschnürung von ca. 24 % und einer Bruchdehnung von 19 %. Hierbei handelt es sich um einen Wabenbruch oder auch Verformungsbruch (duktiler Bruch). Neben Poren sind auch die duktilen Bruchwaben in Abbildung 69 d) deutlich zu erkennen. In den kleinen Bruchwaben/Dimpeln (Durchmesser ca. 1 µm) liegen AlCr(Mn)-Phasen.



Abbildung 69: a) Übersichtsaufnahme der drei vertikal (Z) gedruckten (AconityMINI) und geprüften Zugproben aus Abbildung 67 (Zicromal® verdünnt mit 33% Al-Pulver ("as-built")), roter Pfeil zeigt REM-Aufnahmen der Bruchfläche in b)-d), Z zeigt die Baurichtung

Die Hochtemperaturversuche (Abbildung 70) haben gezeigt, dass Zicromal® im verdünnten Zustand (wärmebehandelt, 400°C/2h Z) auch bei 300°C noch sehr gute mechanische Kennwerte aufweist (Rm = 168 MPa, Rp0.2 = 166 MPa, A = 7 %, Z = 9.6 %). Durch Verwendung der "peak-aged" Wärmebehandlung (375°C/4h) könnte die Festigkeit bei 300°C Prüftemperatur womöglich noch leicht gesteigert werden. Zum Zeitpunkt der Prüfung lag die ausführliche Wärmebehandlungsstudie noch nicht vor, deshalb wurde die "peak-aged" Wärmebehandlung von Zicromal® auf Zicromal®+33% Al-Pulver adaptiert.



Mechanische Eigenschaften (Prüftemp. 300°C) - Zicromal® (Al-Cr3.8-Zr1-Mn1)

Abbildung 70: Mechanische Eigenschaften (statisch, Prüftemperatur 300°C, Z) von Zicromal® verdünnt mit 33% Al-Pulver im Zustand wärmebehandelt bei 400°C/2h, gedruckt mit AconityMINI, (Parametersatz für Zylinder/Zugproben), 3 Zugproben

5.2.5 Diskussion zu Al-Cr-Zr-Mn + Al-Pulver (Pulvermischung)

In Abbildung 71 ist eine schematische Darstellung des Gefüges der verdünnten Zicromal®-Variante im Zustand "as-built" und "peak-aged" dargestellt.



Abbildung 71: Schematische Darstellung des Gefüges von Zicromal®+33% Aluminiumpulver (verdünnt) im Zustand "as-built" (links) und "peak-aged" (rechts), bestehend aus CG-Bereich, links: "as-built" Zustand mit primären kubischen Al₃Zr-Ausscheidungen und AlCrMn-Dispersoiden (Al₁₂(Cr,Mn)), in den Stengelkristallen sind primäre AlCr-Dispersoide zu erkennen (vermutlich I-Phase), rechts: "peak-aged" Zustand mit nadelförmigen und kubischen Al₃Zr-Ausscheidungen sowie vergröberten AlCr-Dispersoiden (I-Phase) und neuen/sekundären AlCr-Ausscheidungen (oder auch vergröberte AlCr-Dispersoide), Z zeigt die Baurichtung

Wie bereits in Kapitel 5.1.8 erwähnt, wurde Zicromal® aufgrund der Rissneigung, welche durch spröde und grobe AlCrMn-Dispersoide hervorgerufen wird, mit 33 % reinem Aluminium-Pulver gestreckt bzw. verdünnt. Die Intention hierbei war es, durch das Verdünnen den Gehalt an Legierungselementen zu senken. Der hohe Chromgehalt in der unverdünnten Zicromal®-Variante führte zur zahlreichen Bildung von primären AlCrMn-Dispersoiden. Durch das Verdünnen sollte die Bildung dieser primären intermetallischen Dispersoide zu einem gewissen Teil unterdrückt werden. Dies hat auch sehr gut funktioniert. Es haben sich deutlich weniger primäre intermetallische Dispersoide gebildet.

Das Gefüge im "as-built" Zustand von Zicromal®+33%AI (siehe Abbildung 71) unterscheidet sich erstaunlicherweise deutlich zu dem von der unverdünnten Zicromal®-Variante. Obwohl der Zirkon-Gehalt mit 1 Gew.-% noch relativ hoch ist, scheint dies nicht ausgereicht zu haben, um neben dem CG-Bereich auch einen Feinkorn-Bereich (EG) auszubilden. Es sind lediglich lange Stengelkristalle zu erkennen, welche über mehrere Schweißraupen in Baurichtung Z hinweg wachsen (Abbildung 71). Es scheint eine kritische Grenze des Zirkongehalts zwischen > 1 und < 1.3 % in AI-Cr-Legierungen (Zicromal®) zu geben, bei der sich entweder ein bimodales oder ein unimodales Gefüge ausbildet. Das Wachstum der Stengelkristalle scheint nicht (wie auch bei Scancromal®) von dem Ausscheidungssaum blockiert zu werden. Im Gegensatz zur unverdünnten Zicromal®-Variante, haben sich hier auch wesentlich weniger und kleinere primäre AICrMn-Dispersoide gebildet bzw. ausgeschieden. Wie auch bei Zicromal® haben die EDX-Messungen bei der verdünnten Variante gezeigt, dass die AICr-Dispersoide reich an Mangan sind. Dies hat auch Adkins N. J. E. [123] herausgefunden.

An den Korngrenzen und in den Stengelkristallen sind weitere, sehr kleine Ausscheidungen erkennbar, die teilweise perlschnurartig angeordnet sind. Dabei handelt es sich möglicherweise ebenfalls um chromreiche Phasen (wie z.B. die I-Phase, Abbildung 71).

Auch bei der verdünnten Zicromal®-Legierung wurde eine Wärmebehandlungsstudie durchgeführt. Die "as-built" Härte liegt deutlich unter der von Zicromal®. Dies kann auf eine geringere Mischkristallverfestigung zurückgeführt werden. Nach der Wärmebehandlung bei 375°C/4h wurde die "peak-aged" Härte erreicht. Die daraus resultierenden Werte stimmen in etwa mit Adkins N. J. E [123] und Kimura T. [284] überein.

Es ist durchaus denkbar, dass bei der verdünnten Zicromal®-Variante längeren Auslagerungszeiten (> 4 h) bei einer Temperatur von 375°C noch etwas höhere Härtewerte erzielt werden. Denn bei 375°C/4h scheint der Härteverlauf noch nicht seinen Scheitelpunkt erreicht zu haben (siehe Abbildung 63). Diese Untersuchungen wurden allerdings im Rahmen dieser Arbeit nicht mehr durchgeführt. Der im Vergleich zu Zicromal® etwas langsamere Härteanstieg kann auf die etwas geringere Temperatur (375°C) und auf eine leicht veränderte Ausscheidungskinetik möglicherweise durch verschiedene Legierungselemente und durch verschiedene Abkühlbedingungen und der daraus resultierenden Gefüge-Zustände zurückgeführt werden. So konnten bspw. Souza P. et al. [287] eine "peak-aged" Härte an einer gegossenen Al-Zr0.32 Legierung nach 100 h bei 400°C nachweisen, während Park W. [288] eine "peak-aged" Härte an einer schnell erstarrten Al-Zr2.12 bereits nach 1 h bei 400°C erreichte.

Im wärmebehandelten Zustand "peak-aged" Zustand sind wesentlich mehr Ausscheidungen zu erkennen, als im "as-built" Zustand. Diese Ausscheidungen sind in den Stengelkristallen, aber auch an den Korngrenzen deutlich sichtbar, welche sich durch eine beschleunigte Korngrenzendiffusion der gelösten Elemente durch die Wärmebehandlung gebildet haben. Bei den teilweise sehr hell erscheinenden Ausscheidungen kann es sich um Zirkon-reiche Phasen handeln, wie auch Kimura T. [284] berichtet.

Diese Ergebnisse der Zugproben machen deutlich, dass es sich bei der neuen Zicromal® Variante, um ein sehr duktiles Legierungssystem handelt. Dies ist u.a. auf den stark reduzierten Chrom- und Mangananteil zurückzuführen. Die Anzahl an großer und grober primärer AlCrMn-Dispersoide ist deutlich gesunken. Auch die Größe dieser Dispersoide hat sich verringert. Es scheint, als könnte bei dieser Legierung wesentlich mehr Gehalt an Elementen im Mischkristall in Lösung bleiben. Der reduzierte Gehalt an Legierungselementen wirkt sich allerdings auch auf die Festigkeit aus. Die Zugfestigkeit und Streckgrenze sind im Vergleich zu Zicromal® deutlich gesunken. Im "peak-aged" Zustand nach steigt die Festigkeit drastisch an, was erwartungsgemäß mit der Reduzierung der Bruchdehnung und Brucheinschnürung einhergeht. Der Festigkeitsanstieg kann auf Al₃Zr-Ausscheidungen zurückgeführt werden. Wie zu erwarten sind die mechanischen Eigenschaften beider wärmebehandelten Zustände ähnlich hoch, da auch die Härte im "peak-aged" Zustand nur geringfügig "höher ist. Adkins N. J. E. [123] konnte im Bereich der Pulvermetallurgie mit einer ähnlichen Legierung fast identische Werte erzielen. Das zeigt, dass eine Übertragung aus der Pulvermetallurgie zur Additiven Fertigung (L-PBF) durchaus möglich ist.

Hochtemperaturzugversuche bestätigen außerdem die Beständigkeit des Legierungssystems bei erhöhten Temperaturen. Dies ist auf die geringe Diffusionsfähigkeit der Übergangselemente Chrom und Mangan zurückzuführen. Die Al-Cr4-Zr1.5 Legierung von Kimura T. et al. weist bei einer Prüftemperatur von 300°C geringere Werte auf, als die verdünnte Zicromal® Variante. Ein Grund hierfür könnte sein, dass in diesem Legierungssystem kein Mangan enthalten ist.

6. SCANCROMAL®

Bei Scancromal® handelt es sich um ein Legierungs-/Materialkonzept, welches aus verschiedenen chemischen Zusammensetzungen bestehen kann. Die in diesem Kapitel behandelten Scancromal® Konzepte (**Evo 1** = Al-Cr2.6-Sc0.72-Zr0.25 / **Evo 2** = Al-Cr4.2-Sc0.62-Zr0.29 / **Evo 3** = Al-Cr3.1-Mo1.4-Sc0.64-Zr0.29, Gew.-%) sind alle vorlegiert und wurden von der Firma Toyo Aluminium K.K. in Japan Inertgas-verdüst.

6.1 AI-Cr2.6-Sc-Zr Evo 1 (vorlegiert)

Scancromal® Evo 1 (Toyal Batch 9S580) ist ein vorlegiertes Materialkonzept (Soll-Wert: Al-Cr2.5-Sc0.55-Zr0.2, Ist-Wert: Al-Cr2.6-Sc0.72-Zr0.25 \rightarrow Kapitel 4.1, Tabelle 6),) welches speziell für den L-PBF Prozess entwickelt wurde. Die chemische Zusammensetzung ist angelehnt an Scalmalloy® (Al-Mg-Sc-Mn-Zr). Anstatt Magnesium wird zu Scancromal® Evo 1 Chrom zulegiert, da sich Cr hervorragend zur Mischkristallverfestigung (und Ausscheidungshärtung) eignet (siehe Zicromal®). Magnesium neigt während des L-PBF-Prozesses zum "Abbrand" (es bildet sich Magnesiumoxid) was in Kombination mit der geringeren Oberflächenspannung der Schmelze zu vermehrter (Schweiß-) Spritzer Bildung führen kann. Der Chromgehalt wurde bei Scancromal® Evo 1 in etwa halbiert um einer möglichen Rissbildung (wie bei Zicromal®) vorzubeugen und auf einen Manganzusatz wurde ebenfalls verzichtet, um die Bildung spröder AlCrMn-Phasen zu verhindern. Scandium (in Kombination mit Zirkon) soll bei Scancromal® die gewünschte Festigkeit durch Ausscheidungshärtung (Al_3Sc-Phasen und Al_3(Sc_x,Zr_1-x)) erzielen. Es lässt sich sagen, dass Scancromal® Evo 1 eine Kombination bzw. Modifikation aus den Legierungskonzepten Scalmalloy® und Zicromal® ist \rightarrow robuster Schmelzprozess durch Beseitigung niedrigschmelzender Elemente und ausreichend hohe Festigkeiten durch Chrom und Scandium.
6.1.1 Thermodynamische Berechnungen

Abbildung 72 zeigt das Phasendiagramm (thermodynamische Berechnung) von Scancromal® Evo 1. Demzufolge sind die zu erwartenden Ausscheidungen im gedruckten Material neben $AI_{13}Cr_2$ u.a. auch AI_3Sc (= AL3X) und AI_3Zr .



Abbildung 72: Phasendiagramm von Scancromal® Evo 1, chemische Zusammensetzung zur Berechnung: Al-Cr2.5-Sc0.55-Zr0.2 (Soll-Wert)

6.1.2 Pulver – Mikrostruktur

In Abbildung 73 a) ist die Pulvergrößenverteilung sowie die Morphologie von Scancromal® Evo 1 sichtbar. Die Partikel sind zum größten Teil sphärisch/rund eingeformt und erstarren zellulär, wie b) und c) zeigen. Verschiedenartig geformte Ausscheidungen sind an den Korngrenzen zu erkennen. Zum einen sind in Abbildung 73 sternförmige Ausscheidungen (Größe ca. 2 µm) und zum anderen sind zahlreiche blockige Ausscheidungen (Größe ca. 0.5-2 µm) sichtbar. Bei den sternförmigen, oberflächlichen Ausscheidungen bzw. Auskristallisationen handelt es sich wahrscheinlich um die Al₁₃Cr₂ Phase, wie die chemische Zusammensetzung aus Tabelle 19 zeigt. Betrachtet man die EDX-Ergebnisse des Spektrums 6, so zeigt sich eine Anreicherung der blockigen Ausscheidung mit Scandium sowie einen reduzierten Chromgehalt (13.8 %) im Vergleich zur sternförmigen Ausscheidung. Es scheint so, als wurde Scandium in dieser blockigen Al-Cr-Phase verstärkt gelöst (es ist aber nicht auszuschließen, dass es sich hier um ein Hintergrundrauschen der EDX-Messung handelt). Die Messungen der Matrix (der einzelnen Dendriten) geben in etwa die nominelle chemische Zusammensetzung von Scancromal® Evo 1 wieder. Die Elemente sind also alle weitestgehend in Lösung. Allerdings sind mittels EDX z.B. sehr kleine Ausscheidungen nicht detektierbar.



Abbildung 73: REM/BSD Bilder von Scancromal® Evo 1 Pulver, a) Übersicht der Partikelgrößenverteilung, b) und c) Oberfläche eines einzelnen, zellulär erstarrten Pulverpartikels mit verschiedenartig geformten Cr-reichen Phasen, welche sich meistens intergranular ausscheiden

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Matrix)	bal.	2.3	0.6	0.3	-
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	2.6	0.6	-	-
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	2.7	0.7	-	-
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	19.9	0.1	-	sternförmig, ca. 2 µm
EDX-Spektrum 5 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	19.3	0.2	-	sternförmig, ca. 2 µm
EDX-Spektrum 6 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	13.8	0.7	-	blockig, ca. 0.5-2 µm

Tabelle 19: Ergebnisse der EDX-Analyse des Scancromal® Evo 1 Pulvers aus Abbildung 73

In Abbildung 74 ist der Schliff eines einzelnen Scancromal® Evo 1 Pulverpatikels dargestellt. Die Ausscheidungen, welche bereits auf dem Pulverkorn beobachtet wurden, sind größtenteils auch im Schliff wiederzufinden. In Tabelle 20 werden die Ergebnisse der EDX-Analyse des Pulverschliffs aufgeführt. Die Ergebnisse bestätigen die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen, welche auf dem Pulverpartikel gefunden wurden. Eine Ausnahme jedoch stellt die Messung EDX-Spektrum 3 dar. Bei dieser Phase ist der Chromgehalt bei 6.8 % (deutlich niedriger als bei den Al₁₃Cr₂-Phasen, ca. 18 %) und der Scandiumgehalt liegt bei 2.2 % (Zr = 0.4 %). Es könnte also durchaus sein, dass es sich hier um eine bis jetzt noch nicht beschriebene AlCrSc-Phase handelt. Denkbar wäre auch eine primär gebildete Al₃ScZr-Phase, an die bzw. auf die dann AlCr aufgewachsen ist. Auffällig ist außerdem, dass die Matrix-Messungen zwar der nominellen chemischen Ist-Zusammensetzung ähnlich sind, allerdings trifft das nicht auf den Zirkongehalt zu. Zirkon wurde nicht mittels EDX in der Aluminium-Matrix gemessen. Lediglich in den Cr-reichen Ausscheidungen konnte Zr detektiert werden. Ansonsten zeigen die Matrix-Messungen eine hohe Löslichkeit der Legierungselemente (bis auf Zirkon).



Abbildung 74: REM/BSD Bilder von Scancromal® Evo 1 Pulver im Schliff, a) Übersichtsbild mit vielen Ausscheidungen, b) Vergrößerung aus a) mit blockigen/sternförmigen AlCr-reichen Ausscheidungen (möglicherweise Al₁₃Cr₂) und vereinzelten Mikroseigerungen an den Korngrenzen

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	12.4	0.7	0.3	sternförmig, 2-4 µm
EDX-Spektrum 2 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	18.1	0.3	-	sternförmig, 2-4 µm
EDX-Spektrum 3 (AICrSc Phase)	bal.	6.8	2.2	0.4	blockig, rund, ca. 1-2 μm
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	13.6	0.5	-	blockig, ca. 0.5-1 μm
EDX-Spektrum 5 (Matrix)	bal.	2.4	0.7	-	-
EDX-Spektrum 6 (Matrix)	bal.	2.4	0.9	-	-

Tabelle 20: Ergebnisse der EDX-Analyse des Scancromal® Evo 1 Pulvers im Schliff aus Abbildung 74

6.1.3 Parameterstudien und Prozessdynamik

Um die richtigen Prozessparameter für die Verarbeitung von Scancromal® Evo 1 zu ermitteln, (relative Dichte des generierten Materials > 99.9 %) wurden zahlreiche Parameterstudien durchgeführt, bei denen neben der Laserleistung (335-355 W in 5 W Schritten) auch die Scangeschwindigkeit (800-1200 mm/s in 100 mm/s Schritten) variiert wurden. Der hatch bzw. Spurabstand blieb mit 0.1 mm immer konstant. Es konnten insgesamt 2 Parametersätze ermittelt werden, bei denen eine relative Dichte (mittels Auflichtmikroskop bestimmt) von > 99.9 % erreicht wurde (siehe Abbildung 75). Eine Auflistung dieser Parameter ist in Tabelle 9 in Kapitel 4.2 dargestellt. Alle Proben aus Scancromal® Evo 1 wurden mit dem Parametersatz aus BJ407/D5 (Abbildung 75 a)) gedruckt. Lediglich BJ410 ist mit dem Parametersatz aus BJ407/C1 (Abbildung 75 b)) generiert wurden. Zum damaligen Zeitpunkt lagen die Ergebnisse aller Dichtewürfel noch nicht vor. Aus Zeitgründen (Anlagenbelegung) und da unter den bis dato vorliegenden Ergebnissen der Würfel aus BJ407/C1 die geringste Porosität aufwies, wurde BJ410 mit diesem Parametersatz gedruckt.



Abbildung 75: Schliffe (Z-Ebene) der gedruckten Würfel aus Scancromal® Evo 1, a) relative Dichte von 99.99 %, b) relative Dichte von 99.91 %, gelber Pfeil in a) zeigt die Baurichtung Z aller Würfel

In Hinblick auf das Prozessverhalten hat sich bereits bei den Aufnahmen mit einer Spiegelreflexkamera (siehe Abbildung 76 a)) gezeigt, dass sich Scancromal® Evo 1 wesentlich von Scalmalloy® (Abbildung 76 b)) im Um- bzw. Aufschmelzprozess unterscheidet. Scancromal® Evo 1 lässt sich wesentlich stabiler und ruhiger umschmelzen und es entsteht wenig Schmauch, da keine Elemente mit vergleichbar niedrigem Schmelz- und Verdampfungspunkt wie Magnesium in Scancromal® Evo 1 vorhanden sind, die zum "Abbrand" aufgrund der hohen Schmelzbadtemperaturen neigen. Auch die direkt generierten Oberflächen (XY-Ebene) sind sehr glatt und glänzend. Dies kann man deutlich durch die Reflexion des Laserlichts/Plasmafackel auf der Oberfläche erkennen. Aufgrund der etwas längeren Belichtungszeit werden die Flugbahnen aufgewirbelter und angeschmolzener Pulverpartikel sowie Schweißspritzer deutlich sichtbar.



Abbildung 76: Prozessdynamik während des L-PBF Prozesses, Bilder wurden mit einer Spiegelreflexkamera aufgenommen, a) Scancromal® Evo 1 und b) Scalmalloy® als Referenz, Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil), [3]

Um genauere Kenntnisse über die Größe der Plasmafackel, Schmauchbildung, aufgewirbelter Partikel und Schweißspritzer, Schmelzbadauswürfe usw. zu erhalten, wurden High-Speed-Videos aufgenommen. Screenshots aus den Videoaufnahmen von Scancromal® Evo 1 sind in Abbildung 77 a)-c) dargestellt. Als Referenz dienen die Aufnahmen von Scalmalloy® (siehe Abbildung 77 d)-f)). Im direkten Vergleich zeigt sich sehr deutlich, dass die Plasmafackel bei Scancromal® Evo 1 bedeutend kleiner als bei Scalmalloy® ist. Außerdem werden beim L-PBF Prozess von Scancromal® Evo 1 weniger Pulverpartikel aufgewirbelt und es sind weniger Schweißspritzer sowie Schmelzbadauswürfe zu erkennen. Auch die Oberflächengüte (XY-Ebene) der direkt generierten Schicht weist beachtliche Unterschiede auf. Während die Oberfläche von Scalmalloy® tief-schwarz und Pulver- bzw. Schweißspritzer-behaftet aussieht, ist die Oberfläche von Scancromal® Evo 1 deutlich glatter, glänzender und sauberer. Lichtreflexionen des Lasers bzw. der Plasmafackel in der generierten Oberfläche von Scancromal® Evo 1 bestätigen dies. Allerdings haften vereinzelt auch auf der Scancromal® Evo 1 Oberfläche auf- bzw. angeschmolzene und umhergewirbelte Pulverpartikel an. Dies ist jedoch aufgrund der mangelnden Screenshot-Qualität nicht optimal zu erkennen. Vergleicht man die Ergebnisse aus Abbildung 77 a)-c) mit denen aus Kapitel 5.1.3 Abbildung 41 a)-c) (Zicromal®) so zeigt sich, dass mit Scancromal® Evo 1 bereits eine deutliche Steigerung (Robustheit) des L-PBF Prozesses gelungen ist. Auch gegenüber Scalmalloy® ist eine wesentliche Verbesserung des Prozesses erkennbar, wie in Abbildung 76 deutlich wird. Um Aufschluss über diese gravierenden Unterschiede im Schmelzprozess zu erhalten sind Untersuchungen in Hinblick auf die Oberflächenspannung und Verdampfung durchgeführt worden (siehe Kapitel 6.1.4, [3]).



Abbildung 77: Screenshots aus den High-Speed-Video Aufnahmen zur Veranschaulichung der Prozessdynamik von Scancromal® Evo 1 a)-c) und zum Vergleich von Scalmalloy® d)-f), Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil), [3]

6.1.4 Oberflächenspannung

Verschiedene thermophysikalische Eigenschaften, aber auch andere äußere Umgebungseinflüsse (verwendetes Schutzgas, Strömungsgeschwindigkeit, usw.) können sich auf den L-PBF Prozess auswirken. Scancromal® Evo 1 lässt sich äußerst robust (und damit besser als Zicromal® und Scalmalloy®), mit kleiner Plasmafackel und wenig Schweißspritzern, umhergewirbelten Pulverpartikeln und Schmelzbadauswürfen prozessieren. Im Rahmen dieses Kapitels wird die Oberflächenspannung von Scancromal® Evo 1 mittels elektromagnetischer Levitation (oszillierender Tropfen) untersucht und in Abbildung 78 mit Zicromal® und Scalmalloy® verglichen um mögliche Korrelationen zwischen Schmelzprozess und Oberflächenspannung zu zeigen. Die Ergebnisse sind jeweils mit einer linearen Anpassung/fit in Abbildung 78 als Funktion der Temperatur dargestellt. Der Temperaturbereich reicht von 777°C (1050 K) bis 1307°C (1580 K) und jeder Datenpunkt in Abbildung 78 bezeichnet den bei einer bestimmten Temperatur gemessenen Wert. Im Temperaturbereich von 777°C (1050 K, nahe Liquidustemperatur) bis 1307°C (1580 K entspricht in etwa der Liquidustemperatur + 500 K) liegen die Oberflächenspannungswerte von Zicromal®, Scancromal® Evo 1 und Scalmalloy® im Bereich von 0.858 ± 0.005 bis 0.955 ± 0.021 N/m (Zicromal®), 0.811 ± 0.015 bis 0.998 ± 0.015 N/m (Scancromal®) Evo 1) und 0.789 ± 0.032 bis 0.993 ± 0.025 N/m (Scalmalloy®). Die Ergebnisse zeigen, dass Scalmalloy® bei höheren Temperaturen eine niedrigere Oberflächenspannung aufweist als die beiden Al-Cr-basierten Legierungskonzepte Zicromal® und Scancromal® Evo 1. Der Unterschied beträgt weniger als 4 % in der Nähe ihrer Liquidustemperatur (ca. 1080 K). Mit steigender Temperatur von etwa 1180 K bis 1580 K weist Scalmalloy® niedrigere Werte auf als die anderen beiden Legierungskonzepte mit einem Unterschied von etwa 3-8 %. Weitere Ergebnisse können aus [3] entnommen werden.



Abbildung 78: Oberflächenspannung von Zicromal®, Scancromal® Evo 1 und Scalmalloy® (zum Vergleich) über der Temperatur

6.1.5 Wärmebehandlungsstudie/Härteverlauf

Die Ergebnisse der einstufigen Wärmebehandlungsstudie (3 Härteeindrücke pro Zeit und Temperatur) sind in Abbildung 79 aufgeführt. Es hat sich gezeigt, dass nach einer Wärmebehandlung von 350°C und 2 h die maximale Härte (HB 148 \pm 1.6) des Legierungssystems Scancromal® Evo 1 erreicht wird. Nach längeren Auslagerungszeiten fällt die Härte insbesondere bei den höheren Temperaturen (375°C und 400°C) wieder ab. Die "as-built" Härte ist mit HB 71 \pm 1.3 relativ gering ([4]). Allerdings steigt die Härte durch Ausscheidungshärtung um mehr als das doppelte ("peak-aged" Zustand HB 148 \pm 1.6) an.



Abbildung 79: Wärmebehandlungsstudie von Scancromal® Evo 1, Brinellhärte (ausgehend vom as-built Zustand = 0 h) über der Zeit nach 1, 2, 4 und 8 h, "peak-aged" Härte HB 148 ± 1.6 nach 350°C/2h

Um den Einfluss der Ausscheidungskinetik von Scancromal® Evo 1 genauer zu betrachten, wurde auch eine zweistufige Wärmebehandlung durchgeführt. Auch bei Scalmalloy® ergibt sich das optimale Verhältnis aus Festigkeit und Duktilität durch eine zweistufige Wärmebehandlung \rightarrow 325°C/2h Spannungsarmglühen, gefolgt von 325°C/2h Warmauslagern/Ausscheidungshärten. Da beide Legierungssysteme hauptsächlich durch Al₃Sc-Ausscheidungen an Härte gewinnen und demnach einander ähnlich sind, wurde bei Scancromal® Evo 1 ebenfalls versucht mit einer zweistufigen Wärmbehandlung optimale Ergebnisse zu erzielen (siehe Abbildung 80). Es hat sich jedoch gezeigt, dass die "peak-aged" Härte HB 148 ± 1.6 der einstufigen Wärmebehandlung nicht übertroffen werden konnte. Die höchste Härte, welche durch eine zweistufige Wärmebehandlung erzielt wurde ist HB 140.3 ± 0.5 nach 275°C/2h+350°C/2h. Trotzdem wurden auch Zugproben mit diesen Parametern einer Wärmebehandlung unterzogen, da die Härte des Materials nicht immer zwangsläufig mit der Festigkeit (und Duktilität) korreliert.



Abbildung 80: Zweistufige Wärmebehandlungsstudie von Scancromal® Evo 1, Brinellhärte gemessen nach unterschiedlichen Temperaturen und Zeiten, höchste Härte HB 140.3 ± 0.5 nach 275°C/2h+350°C/2h

6.1.6 Mikrostruktur

In diesem Kapitel wird die Mikrostruktur von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" und wärmebehandelt bei 350°C/2h ("peak-aged") untersucht.

Scancromal® Evo 1 Gefüge "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Um die Mikrostruktur (das Kornwachstum) des neu entwickelten Legierungskonzepts Scancromal® Evo 1 sichtbar zu machen wurde der polierte Querschliff (nach Barker geätzt) unter dem Auflichtmikroskop im polarisierten Licht betrachtet. Die Ergebnisse sind in Abbildung 81 dargestellt. Es zeigt sich, dass sich ein etwas gröberes Gefüge (im Vergleich zu Zicromal® und Scalmalloy®) ausgebildet hat. Große Körner (Stengelkristalle) wachsen über mehrere Schweißraupen hinweg (in Baurichtung Z) und werden durch die in Abbildung 81 b) silber erscheinenden Ausscheidungssäume nicht blockiert oder am Wachstum gehindert. Dass es sich um Ausscheidungssäume handelt, wird anhand der REM/BSD-Aufnahmen in Abbildung 82 deutlich.



Abbildung 81: a) und b) Querschliffe (Ätzung nach Barker) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built", betrachtet im polarisierten Licht mit Auflichtmikroskop, b) vergrößerte Darstellung, Z zeigt die Baurichtung, a) aus [2]

Abbildung 82 zeigt REM/BSD-Aufnahmen von Scancromal® Evo 1 ("as-built" Z) im polierten Querschliff. Wie auch in den geätzten (nach Barker) Bildern aus Abbildung 81 sind hier deutlich die Stengelkristalle (Länge ca. > 60 µm, Breite bzw. Durchmesser ca. 10-20 µm) zu erkennen, welche über mehrere Schweißraupen wachsen und dabei nicht von dem Saum aus blockigen Cr-reichen Ausscheidungen/Partikeln (die Breite des Ausscheidungssaumes beträgt hier an dieser Stelle ca. 2-3 µm) an der Schweißbadgrenze blockiert werden. Bei diesen primären Ausscheidungen handelt es sich höchstwahrscheinlich um Al₁₃Cr₂-Phasen (ca. 200 nm, vereinzelt sind auch größere Ausscheidungen zu erkennen), wie die chemische Zusammensetzung in Tabelle 21 vermuten lässt. In Abbildung 82 b) sieht man sehr kleine (ca. 10 nm) Ausscheidungen in den Stengelkristallen. Dabei könnte es sich um primäre Al₃Sc-Phasen (oder auch Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})) oder um AlCr-Phasen (I-Phase) handeln. EDX-Analysen der Matrix haben ergeben, dass die Legierungselemente (insbesondere Sc und Zr, aber auch Cr) weitestgehend in Lösung sind (siehe Tabelle 21).



Abbildung 82: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 1, a) Übersichtsbild einer Schweißbahn (Querschliff) bzw. eines Schmelzbades mit großen Stengelkristallen, die in Baurichtung Z wachsen, epitaxiales Kornwachstum über mehrere Schweißbahnen, kleiner Ausscheidungssaum an der Schmelzbadgrenze → Al₁₃Cr₂, b) Vergrößerung aus a), sehr kleine primäre AICr-Ausscheidungen (möglicherweise I-Phase) in den Stengelkristallen erkennbar, Z zeigt die Baurichtung

T-L-H- OA. Envelopies	Jew EDV Averbase des	Is with the taken of a large state	A I. I. 'I. I
Lanelle 21. Fraennisse	der El IX-Analyse des	as-nullit" wullitels alls	$\Delta n n i i a i n a \times 2$
		"uo bunt vvunoio uuo	Thornwarig of

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	10.8	0.4	0.2	blockig, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 2 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	7.4	0.6	0.1	blockig, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	2.9	0.7	0.3	-
EDX-Spektrum 4 (Matrix)	bal.	2.6	0.7	0.3	-

Um die Größe der Stengelkristalle besser abschätzen/bestimmen zu können, wurden auch Aufschliffe (XY-Ebene) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" angefertigt (siehe Abbildung 83). Die gelb gestrichelte Linie zeigt einen einzelnen Stengelkristall mit einer leicht veränderten Orientierung als die benachbarten Kristalle. Das Umrandete Korn (Stengelkristall) hat einen Durchmesser von ca. 15-20 μ m und ist damit wesentlich größer als bei Zicromal® (ca. 3 μ m).



Abbildung 83: REM/BSD-Bild (Draufsicht, XY-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 1, Z zeigt die Baurichtung

Um eine weitere Bestätigung der Textur des Gefüges zu erhalten, wurden EBSD-Messungen (Größe ca. 300x300 µm) am polierten Querschliff (Z-Ebene) durchgeführt (siehe Abbildung 84 "as-built" und Polfiguren(IPF)-Orientierungskarten). Abbildung 86 "peak-aged" 350°C/2h, inverse Die Kristallorientierung wurde mithilfe von Orientierungskarten und inverser Polfiguren dargestellt. Durch die Analyse-Software konnten Korngrenzen anhand zweier Messpunkte mit einem Missoriontierungswinkel größer als 5° identifziert werden. Missorientierungen zwischen 1° und 5° wurden als Subkorngrenzen definiert. Beide IPF-z Karten ("as-built" und "peak-aged") zeigen eine Textur aus Stengelkristallen. Diese stimmen in etwa in ihrer Orientierung und Größe mit den Stengelkristallen aus den Barker-Ätzungen (Abbildung 81) und den REM/BSD-Bildern (Abbildung 82 und Abbildung 83) überein. Es lässt sich eine deutliche Dominanz der in <100>-Richtung (rot) gewachsenen Stengelkristalle erkennen. Trotzdem bilden sich auch vereinzelt Kristalle aus, die in <101>-Richtung (grün) gewachsen sind. Kaum beobachten lässt sich hingegen ein Kristallwachstum in <111>-Richtung. Durch die inverse Polfigur aus Abbildung 84 (rechts) lässt sich auch die Tendenz des bevorzugten Kristallwachstums entlang der <100>-Richtung (rot) belegen. Die einzelnen Schweißbahnen/Ausscheidungssäume sind in den Orientierungskarten nicht erkennbar. In Abbildung 84 sind auch sehr kleine (möglicherweise equiaxiale) Körner/Kristalle zu erkennen (Bildmitte), welche das Wachstum der darunterliegenden Stengelkristalle in Z-Richtung blockieren. Über den globulitischen Körner/Kristallen bildeten sich neue Stengelkristalle, welche in Baurichtung orientiert sind. Diese sind zunächst überwiegend entlang der <101>-Richtung (grün) gewachsen, bevor sie schließlich von Stengelkristallen günstigerer Orientierung (rot) überwachsen wurden. Abbildung 86 zeigt, dass die nachträgliche Wärmebehandlung (350°C/2h Z) von Scancromal® Evo 1 keinen signifikanten Einfluss auf die kristallografische Textur hat. Allerdings wurden mehrere Subkorngrenzen innerhalb der Kristalle detektiert.



Abbildung 84: EBSD-Scan (IPF-z (z = Baurichtung) Orientierungskarte, Übersichtsaufnahme des Querschliffs in Z-Ebene über mehrere Schweißraupen) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" mit inverser Polfigur, Z zeigt die Baurichtung

Scancromal® Evo 1 Gefüge wärmebehandelt bei 350°C/2h

In Abbildung 85 sind die Gefügebilder (REM/BSD, Z-Ebene) vom wärmebehandelten ("peak-aged" 350°C/2h) Scancromal® Evo 1 dargerstellt. Die dazugehörigen EDX-Messungen sind in Tabelle 22 aufgeführt. Das Gefüge im wärmebehandelten Zustand ist dem des "as-built" Zustandes sehr ähnlich. Keine wesentlichen Unterschiede konnten festgestellt werden. In beiden Zuständen wachsen die Stengelkristalle durch den Ausscheidungssaum hindurch. Der Ausscheidungssaum besteht aus kleinen (ca. 200 nm) Cr-reichen Ausscheidungen. Vereinzelt sind auch etwas größere Ausscheidungen zu erkennen (siehe Abbildung 85 links mittig an über der Schmelzbadgrenze). All diese Ausscheidungen sind reich an Chrom. Bei den kleineren Ausscheidungen beträgt der gemessene Chromgehalt in etwa 9.4 % (EDX-Spektrum 1), was allerdings an der geringen Größe der Partikel liegt. Bei größeren Ausscheidungen kann man mittels EDX-Analyse auch Werte im Bereich von > 16 % (Chrom) detektieren. Es handelt sich aber bei beiden Phasen um Al13Cr2. Abbildung 85 b) zeigt in den Stengelkristallen vergröberte, primäre Al₃Sc-Ausscheidungen (bzw. Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})) oder AlCr-Phasen (vergröberte I-Phasen, APT oder TEM-Untersuchungen notwendig). Diese sind perlschnurartig angeordnet. Eine andere Erklärung wäre, dass es sich bei diesen Phasen um sekundäre Ausscheidungen (durch die Wärmebehandlung) handelt. Dann stellt sich allerdings die Frage, um was es sich im "as-built"-Zustand handelt, denn da sind die Ausscheidungen (in den Stengelkristallen) kleiner und geringer in der Anzahl. Unterschiede in der Matrixzusammensetzung zwischen dem "asbuilt" Zustand und dem "peak-aged" Zustand lassen sich kaum erkennen.



Abbildung 85: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines Würfels aus Scancromal® Evo 1 im "peak-aged" Zustand (350°C/2h), a) Übersichtsbild einer Schweißbahn (Querschliff) bzw. eines Schmelzbades mit großen Stengelkristallen, die in Baurichtung Z wachsen, epitaxiales Kornwachstum über mehrere Schweißbahnen, kleiner Ausscheidungssaum an der Schmelzbadgrenze → Al₁₃Cr₂, b) Vergrößerung aus a), sehr kleine primäre, (vergröberte) Al₃Sc-Ausscheidungen (oder AlCr-Phasen → I-Phasen, vergröbert) in den Stengelkristallen erkennbar, Z zeigt die Baurichtung

T / // 00 F / /			14/" () (050000	
I Shalla 'J'J' Eraphiesa	$d\alpha r = 1 \chi_1 n \alpha h \alpha r$	dae warmahahandaltan	V/// Intole / 25/1º/ 7/2	h) aue /\hhilduna 85
Tabelle ZZ. LIGEDIllose	UCI LDA-Allaivse		VUITEIS 1000 0/2	11) aus Abbiluullu 05
J				,

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	9.4	0.5	-	blockig, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 2 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	16	0.7	0.3	blockig, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	7.7	0.6	0.2	blockig, ca. 200 nm
EDX-Spektrum 4 (Matrix)	bal.	2.5	0.6	0.2	-
EDX-Spektrum 5 (Matrix)	bal.	2.6	0.7	0.2	-

In Abbildung 86 ist die IPF-z Orientierunskarte (EBSD-Scan) von Scancromal® Evo 1 im wärmebehandelten ("peak-aged" 350°C/2h Z) Zustand dargestellt. Es konnten keine wesentlichen Unterschiede zwischen beiden Zuständen ("as-built" und "peak-aged") erkannt werden.



Abbildung 86: EBSD-Scan (IPF-z Orientierungskarte, Übersichtsaufnahme des Querschliffs in Z-Ebene über mehrere Schweißraupen) von Scancromal® Evo 1 im "peak-aged" Zustand (350°C/2h) mit inverser Polfigur, Z zeigt die Baurichtung

DSC-Analyse

Abbildung 87 zeigt ein DSC-Thermogramm von Scancromal® Evo 1. Die blaue Kurve entspricht der ersten Aufheizkurve (zum Vergleich wird die zweite Aufheizkurve auch dargestellt). Die Probe war vor der Messung im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung). Positive, exotherme Abweichungen entsprechen einem Ausscheidungsvorgang und einer Vergröberung von Phasen. Die DSC-Messung zeigt einen exothermen Peak (ca. 300°C), welcher höchstwahrscheinlich die Ausscheidung von sekundären Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen anzeigt. Der zweite exotherme Peak (ca. 575°C) könnte für die Ausscheidung von sekundären Al₁₃Cr₂-Phasen und für die Vergröberung primärer Al₁₃Cr₂-Dispersoide und sekundärer Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen stehen.



Abbildung 87: DSC-Thermogramm (Aufheizen) von Scancromal® Evo 1 im "as-built" Zustand, der erste exotherme Peak bei ca. 300°C zeigt den Ausscheidungsbeginn der sekundären Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen. Der zweite Peak bei ca. 575°C zeigt die Überalterung/Vergröberung primärer AlCr-Dispersoide und sekundärer Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Ausscheidungen (könnte auch die Ausscheidung von Al₁₃Cr₂-Phasen zeigen), zum Vergleich wird auch die zweite Aufheizkurve dargestellt

6.1.7 Mechanische Eigenschaften (statisch)

In Abbildung 88 sind die Ergebnisse/Werkstoffkennwerte (inkl. Standardabweichung) der Zugversuche bei Raumtemperatur (Probenform: B4x20) abgebildet. Bereits bei den "as-built" Z Kennwerten zeigt sich sehr deutlich, dass Scancromal® Evo 1 ein äußerst duktiles Legierungssystem ist. Die Zugfestigkeit im "as-built" Zustand beträgt 206 MPa bei einer Streckgrenze von 173 MPa, einer Bruchdehnung von 27 % und einer sehr ausgeprägten Brucheinschnürung von 86 %. Der E-Modul beträgt hierbei 72 GPa. Durch das Warmauslagern wurde neben der Festigkeit auch die Brucheinschnürung des Werkstoffs beeinflusst. Die Festigkeit im Zustand "as-built" konnte durch die Wärmebehandlungen nahezu verdoppelt werden. Die Festigkeitswerte glichen sich dabei sehr stark an. Insbesondere im "peak-aged" Zustand (350°C/2h Z → höchste Festigkeit) und nach einer zweistufigen Wärmebehandlung (275°C/2h+350°C/2h Z) resultierten gleiche Zugfestigkeits- und gleiche Streckgrenzen-Werte → 395 MPa. Etwas geringer sind die Festigkeitswerte für die Wärmebehandlung von 375°C/8h Z im überalterten Zustand. Die Brucheinschnürung des "as-built" Zustandes wurde durch die Wärmebehandlungen in etwas halbiert. Die Bruchdehnung ist in etwa bei allen Varianten gleich (ca. 19-22 %), bis auf den Zustand "as-built". Vergleicht man die Ergebnisse von 275°C/2h+350°C/2h Z (R_m = 395 MPa, R_{p0.2} = 395 MPa, A = 21 %, Z = 50 %) mit 275°C/2h+350°C/2h XY (R_m = 412 MPa, R_{p0.2} = 402 MPa, A = 19 %, Z = 36 %) so zeigt sich, dass im Materialkonzept Scancromal® Evo 1 eine leichte Anisotropie vorherrscht. Allerdings sind die Unterschiede nur marginal und es ist zu beachten, dass die entsprechenden Zugproben mit unterschiedlichen Parametern generiert wurden.



Mechanische Eigenschaften (Prüftemp. RT) - Scancromal® Evo 1

Abbildung 88: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei Raumtemperatur) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "asbuilt" Z und wärmebehandelt bei 350°C/2h Z ("peak-aged"), 375°C/8h Z, 275°C/2h+350°C/2h Z (Parameter: BJ410) und 275°C/2h+350°C/2h XY (Parameter: BJ450) gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert, [2]

Um das "ideal-plastische" Verhalten von Scancromal® Evo 1 im "peak-aged" Zustand (350°C/2h Z) zu zeigen, wurden entsprechende Spannungs-Dehnungskurve in Abbildung 89 graphisch aufgetragen. Zum Vergleich und um die Duktilität dieses Legierungskonzeptes darzustellen, ist auch eine "as-built" Kurve abgebildet. Es zeigt sich bei der Probe im "peak-aged" Zustand (350°C/2h Z), dass die Zugfestigkeit und Streckgrenze identisch sind (nahezu gleiche Höhe von Zugfestigkeit und Dehngrenze/Streckgrenze bei relativ geringer Gleichmaßdehnung). Gegenüber dem verformungsarmen Legierungskonzept Zicromal® konnte mit Scancromal® Evo 1 eine deutliche Verbesserung der Duktilität erzielt werden. Die Zugfestigkeit ist bei Scancromal® Evo 1 "peak-aged" allerdings um etwa 75 MPa geringer, als bei Zicromal® "peak-aged".



Abbildung 89: Spannungs-Dehnungs-Kurven von Scancromal® Evo 1 (geprüft bei **Raumtemperatur**) im Zustand "as-built" Z und "peak-aged" bei 350°C/2h Z. Zum Vergleich sind die Werte von Zicromal® dargestellt

Die "as-built" Zugproben (Abbildung 90 a)) weisen alle eine symmetrische Einschnürung im Bruchbereich auf. Bei Zugproben 1 liegt dieser sehr mittig, während die Zugproben 2 und 3 deutlich außermittig versagten. An den Randzonen der Bruchflächen zeigen sich schräg verlaufende Scherlippen, wie in Abbildung 90 b) zu sehen ist. Der zentrale Bruchbereich der Zugproben ist weitestgehend normalflächig orientiert und weist vereinzelt Ausbrüche auf. In Abbildung 90 c)+d) ist zu erkennen, dass sich Zonen von sehr feinen, wenige Mikrometer großen Bruchwaben mit einer deutlich gröberen Wabenstruktur vermischen. Außerdem werden in diesem Sekundärelektronenbild Poren sichtbar. Vereinzelt können in d) kleine Ausscheidungen (ca. 200 nm) in den feinen Bruchwaben wahrgenommen werden. Außerdem konnte auf dieser Probe eine schräg liegende Scherbruchfläche am Rand des Trichterbruchs gefunden werden, in denen Schubwaben erkennbar waren, welche teilweise mit Kontaminationen (durch oder während des L-PBF Prozesses entstanden) gefüllt sind.



Abbildung 90: Übersichtsaufnahme der drei vertikal (Z) gedruckten und geprüften Zugproben (1-3 von links nach rechts) im Zustand "as-built" aus Scancromal® Evo 1, roter Pfeil zeigt REM-Aufnahmen der Bruchfläche in b)-d), Z zeigt die Baurichtung

In Abbildung 91 zeigt sich anhand der ausgehärteten (350°C/2h Z) Proben 4-6, dass die Einschnürung deutlich geringer ausgeprägt ist, wodurch sich eine größere Bruchfläche ergibt. Schräg verlaufende Bruchebenen können beobachtet werden. In der Bruchfläche der Zugproben sind häufig Zonen mit sehr feiner Bruchwabenstruktur zu finden. In Abbildung 91 sind große Ausbrüche/Defekte mit einem Durchmesser von über 200 µm zu erkennen. Die Ausbruchwand erscheint überwiegend glatt und weist bei näherer Betrachtung auch eine feine Wabenstruktur mit Bruchwabendurchmesser weniger Mikrometer auf. Diese Bruchwaben sind in Scherrichtung orientiert und beinhalten am Wabengrund vermehrt Ausscheidungen im Nanometerbereich (siehe Abbildung 91 d)). Diese feine Wabenstruktur konnte auch in der Hauptbruchebene gefunden werden.



Abbildung 91: Übersichtsaufnahme der drei vertikal (Z) gedruckten und geprüften Zugproben (4-6 von links nach rechts) im "peak-aged" (350°C/2h Z) Zustand aus Scancromal® Evo 1, roter Pfeil zeigt REM-Aufnahmen der Bruchfläche in b)-d), Z zeigt die Baurichtung

Abbildung 92 zeigt die Ergebnisse (mechanische Eigenschaften) der Hochtemperaturprüfung (Prüftemperatur 200°C). Diese Prüftemperatur führt bei allen Zugproben erwartungsgemäß zu reduzierten Festigkeitswerten. Zugfestigkeit und Streckgrenze sind bei den warmausgelagerten Zugproben auf sehr ähnlichem Niveau. Während die Bruchdehnung durch die Prüftemperatur von 200°C kaum beeinflusst wurde, stieg die Brucheinschnürung jedoch deutlich an. Ausgenommen davon sind die Proben 275°C/2h+350°C/2h XY. Hier ist die Brucheinschnürung von 36 % (Prüftemperatur RT) auf 18 % (Prüftemperatur 200°C) stark gesunken. Auf der Bruchfläche konnten keine Hinweise gefunden werden, um diesen Effekt zu Begründen.



Mechanische Eigenschaften (Prüftemp. 200°C) - Scancromal® Evo 1 Al-Cr2.6-Sc0.72-Zr0.25

Abbildung 92: Mechanische Eigenschaften (statisch, **Prüftemperatur 200°C**) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" Z und wärmebehandelt bei 350°C/2h Z ("peak-aged"), 375°C/8h Z, 275°C/2h+350°C/2h Z (Parameter: BJ410) und 275°C/2h+350°C/2h XY (Parameter: BJ450) gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert In Abbildung 93 sind die Ergebnisse (mechanische Eigenschaften) der Zugproben, welche bei 77 K (flüssiger Stickstoff \rightarrow -196°C) geprüft wurden, dargestellt. Derart niedrige Prüftemperaturen führten zu einem drastischen Festigkeitsanstieg. Bei den "as-built" Zugproben hat sich die Zugfestigkeit mehr als verdoppelt (von 206 MPa (RT) \rightarrow auf 442 MPa (77 K)). Die Festigkeitswerte der warmausgelagerten Zugproben erreichten fast 600 MPa, insbesondere die zweistufig wärmebehandelten Proben. Allerdings geht der massive Festigkeitszuwachs auch mit einer starken Reduzierung der Bruchdehnung und Brucheinschnürung einher (\leq 10 %, bis auf den Zustand "as-built"). Die zweistufig wärmebehandelten Zugproben zeigen ein etwas besseres Duktilitäts-Verhältnis, als die Proben im "peak-aged" Zustand. Bei den "as-built" Proben zeigte sich ein gegensätzliches Dehnungsverhalten. Die Bruchdehnung erhöhte sich etwas bei 77 K (A = 27 % ("as-built", RT) \rightarrow A = 32 % ("as-built", 77K)), während die Brucheinschnürung massiv eingebrochen ist (Z = 86 % ("as-built", RT) \rightarrow Z = 29 % ("as-built", 77K)).



Abbildung 93: Mechanische Eigenschaften (statisch, **Prüftemperatur 77K (-196°C)**) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "asbuilt" Z und wärmebehandelt bei 350°C/2h Z ("peak-aged"), 375°C/8h Z, 275°C/2h+350°C/2h Z (Parameter: BJ410), gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert

Abbildung 94 zeigt die mechanischen Eigenschaften von Scancromal® Evo 1 über der Temperatur. Die Festigkeit nimmt fast linear ab (ausgehend von einer Prüftemperatur bei -196°C über RT bis hin zu 200°C Prüftemperatur). Bei diesem Verlauf steigt hingegen die Brucheinschnürung drastisch an, während die Bruchdehnung bei -196°C nur 3 % erreicht. Allerdings steigt die Bruchdehnung auf 21 % bei RT und auf 22 % bei 200°C an.



Abbildung 94: Mechanische Eigenschaften über der Temperatur (statisch) von Scancromal® Evo 1 im Zustand wärmebehandelt ("peak-aged") bei 350°C/2h Z, gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert

6.1.8 Mechanische Eigenschaften (dynamisch)

Um die Ermüdungsfestigkeit des Legierungskonzeptes Scancromal® Evo 1 zu bestimmen, wurden sogenannte Ermüdungsversuche (Dauerschwingbeanspruchung) durchgeführt. Die Ergebnisse (mit Kurven für Scancromal® Evo 1 275°C/2h+350°C/2h Z und für Scalmalloy® Wöhler 325°C/2h+325°C/2h/1000bar) und die Probengeometrie sind in Abbildung 95 dargestellt. Aus der Wöhlerkurve kann die maximale Anzahl an Lastwechseln eines Bauteils abgelesen werden, bevor das Bauteil versagt. Scalmalloy® (in Z und XY-Ebene gedruckt) dient hierbei als Referenz. Um zu zeigen, dass die Stengelkristalle, welche epitaxial über mehrere Schweißraupen wachsen, keinen negativen Einfluss auf die XY-Baurichtung haben, wurden auch Scancromal® Evo 1 Proben geprüft, welche horizontal (XY) gedruckt wurden. Da die zweistufige Wärmebehandlung von 275°C/2h+350°C/2h Z bei Scancroma® Evo 1 (Prüftemperatur RT) die beste "Performance" in Hinblick auf das Festigkeits-/Duktilitätsverhältnis aufweist, wurden die Ermüdungsproben dieser Wärmebehandlung unterzogen. Es zeigt sich, dass Scancromal® Evo 1 (275°C/2h+350°C/2h Z) eine Dauerfestigkeit von 100 MPa hat (siehe Wöhler Kurve). Die Textur des Gefüges (Stengelkristalle) haben keinen negativen Einfluss auf die Dauerfestigkeit der in XY-gedruckten Scancromal® Evo 1 Proben, wie man anhand der Ergebnisse (gelbe quadratische Markierungen in Abbildung 95) sehen kann. Die Ergebnisse zeigen, dass die in XY-gedruckten Scancromal® Evo 1 Proben sogar bessere Dauerfestigkeitswerte erzielen, als die in Zgedruckten Proben. Die schwarzen, horizontalen Pfeile (\rightarrow) markieren sogenannte Durchläufer. Durchläufer sind Proben, die nach 30 Millionen Lastwechseln nicht gebrochen sind. Diese Proben werden dann bei höherer Last wieder geprüft, bis diese brechen (markiert durch vertikalen Pfeil).



Abbildung 95: Ermüdungseigenschaften (Probengeometrie A12.5, dynamisch, geprüft bei **Raumtemperatur**) von **Scancromal® Evo 1** im Zustand wärmebehandelt bei 275°C/2h+350°C/2h Z und XY, (Parameter: BJ449), gedruckt mit SLM®125HL, zum Vergleich: Ermüdungseigenschaften von **Scalmalloy®** (Al-Mg4.99-Sc0.83-Mn0.38-Zr0.28) im wärmebehandelten Zustand (325°C/2h+325°C/2h/1000bar) in Z und XY gedruckt

Abbildung 96 zeigt die Bruchfläche (Keyence Aufnahme und REM-Aufnahme der Probe 2 XY (275°C/2h+350°C/2h) aus Scancromal® Evo 1, welche nach knapp 800 000 Lastwechseln bei einer Spannung von 160 MPa gebrochen ist. Die Bruchfläche ist in eine Schwingbruchfläche (Rissentstehungs- bzw Rissausbreitungsrichtung) und in eine Gewaltbruchfläche unterteilt. Die Ursache für den Riss könnten die unaufgeschmolzenen Pulverpartikel in Abbildung 96 b) sein, welche beim L-PBF Prozess zu einem Schichtanbindungsfehler und damit einem Einschluss/Hohlraum geführt haben. Gravierende Baufehler sind auch zu erkennen. Auf der Gewaltbruchfläche (könnte interkristalliner Bruch sein) in c) sind sehr gut die langen und breiten Stengelkristalle zu erkennen, die über mehrere Schweißraupen wachsen und dabei nicht durch die feinen Ausscheidungssäume blockiert werden. Diese Ausscheidungssäume markieren die Schweigstreifen, welche für einen Ermüdungsbruchfläche in d) sieht man sehr deutlich die Schwingstreifen, welche für einen Ermüdungsbruch sehr typisch sind.



Abbildung 96: Ermüdungsbruchfläche von Scancromal® Evo 1 (Probe 2 XY aus Abbildung 95) im wärmebehandelten Zustand (275°C/2h+350°C/2h XY), a) Übersichtsaufnahme → Schwingbruchfläche, Gewaltbruchfläche und Rissursprung, b) Schwingbruchfläche → Rissursprung vergrößert aus a), c) Gewaltbruchfläche zeigt Stengelkristalle die über mehrere Schweißraupen wachsen und nicht durch den Ausscheidungssaum behindert werden, d) Schwingbruchfläche zeigt typische Schwingstreifen für Ermüdung, Z zeigt die Baurichtung

6.1.9 Spannungsrisskorrosion

Gerade für die Qualifizierung von Werkstoffen für die Luft- und Raumfahrt ist Spannungsrisskorrosion ein wichtiges Thema. Deshalb sind in diesem Kapitel die Ergebnisse von Scancromal® Evo 1 in verschiedenen Zuständen (Tabelle 23) dargestellt, nachdem die Proben (B6x30) mehrere Tage in einem korrosiven Medium (3.5 % NaCI-Lösung, unter Last, 75 % der Streckgrenze) verweilt haben. Auffällig hierbei war, dass bei den "peak-aged" Proben (350°C/2h Z) die Kraft nachjustiert/erhöht werden musste, da diese nach wenigen Stunden abgefallen war. Es hat sich gezeigt, dass alle (3 Stück) "as-built" Z Proben nach 30 Tagen (720 Stunden) nicht gebrochen sind (siehe Abbildung 97 a)). Es wurden Restfestigkeitsmessungen (Zugprüfung) durchgeführt. Die Probe 1 und 3 haben folgende Kennwerte, nachdem diese 30 Tage in einem korrosiven Medium unter Spannung verbracht haben: Probe 1 ("as-built" Z) R_m = 199 MPa, R_{p0.2} = 167 MPa, A = 14, Z = 28 %, Probe 3 ("as-built" Z) R_m = 193 MPa, Rp0.2 = 166 MPa, A = 11, Z = 22 %. Damit liegen die Kennwerte etwas unter den normalen/unbehandelten "as-built" Proben. Besonders die Bruchdehnung und Brucheinschnürung ist drastisch gesunken. Probe 2 weist eine Porosität von 0.73 % auf, wie der Längsschliff in Abbildung 97 c) zeigt. Auf der Bruchfläche von Probe 1 (siehe Abbildung 97 g)) sind deutliche Fehlstellen/Einschlüsse/Poren zu erkennen. Diese Erkenntnis stimmt mit dem Schliffbild (massive Baufehler) überein. Die "peak-aged" Proben (350°C/2h Z) versagten frühzeitig. Bereits nach ca. 1 Tag ist die erste Probe aus dieser Charge (Nummer 6) gebrochen. Die anderen beiden Proben (Nummer 4 und 5) sind zwischen 6 und 10 Tagen gebrochen. Probe 6 weist ebenfalls massive Baufehler und damit eine hohe Porosität (1.81 %) auf (siehe Abbildung 97 e) und h)). Pulvereinschlüsse sind außerdem zu erkennen. Die Proben aus der überalterten Charge 375°C/8h Z sind nach ca. 2-17 Tagen gebrochen. Probe Nummer 7 (Standzeit 15-17 Tage) hat von allen untersuchten Proben die geringste Porosität (0.47 %). Allerdings sind auf der Bruchfläche (Abbildung 97 i)) massive Baufehler/Lunker zu erkennen. Unklar ist, wie diese Baufehler entstanden sind. Das kann zum einen daran liegen, dass ein falscher Prozessparametersatz ausgewählt wurde oder das zum anderen ein Maschinenseitiges Problem bestand (z.B. Thermischer Shift). Deswegen müssen diese SpRK-Ergebnisse mit sehr großer Vorsicht bewertet werden. Letztlich kann wegen der vielen Baufehler das grundsätzliche SpRK-Verhalten der Scancromal® Evo1 Variante nicht abschließend beurteilt werden → weitere Untersuchungen sind notwendig!

Nummer/Zustand/Orientierung	Prüfspannung in MPa	Standzeit in h	Bemerkung
1/"as-built" Z	130	720 (30 Tage)	kein Bruch
2/"as-built" Z	130	720 (30 Tage)	kein Bruch
3/"as-built" Z	130	720 (30 Tage)	kein Bruch
4 / 350°C/2h Z	296	166-187 (ca. 6-8 Tage)	Probe gebrochen
5 / 350°C/2h Z	296	214-238 (ca. 8-10 Tage)	Probe gebrochen
6 / 350°C/2h Z	296	22-29 (ca. 1 Tag)	Probe gebrochen
7 / 375°C/8h Z	290	367-391 (ca. 15-17 Tage)	Probe gebrochen
8 / 375°C/8h Z	290	53-70 (ca. 2-3 Tage)	Probe gebrochen
9 / 375°C/8h Z	290	53-70 (ca. 2-3 Tage)	Probe gebrochen

Tabelle 23: SpRK-Ergebnisse (Standzeit) der Proben (B6x30, Nr. 1-9) aus Scancromal® Evo 1 (alle Proben aus einem Pulverbatch)



Abbildung 97:SpRK-Ergebnisse (Spannungsrisskorrosion) von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" Z, 350°C/2h Z und 375°C/8h Z, a) "as-built" Z SpRK-Proben, die nach 30 Tagen nicht gebrochen sind, d) "as-built" Probe Nr. 2 im Schliff mit 0.73 % Porosität (Probe wurde wegen der Größe mittig zersägt), g) Bruchfläche der "as-built" Probe Nr. 1 (geprüft um die Restfestigkeit zu bestimmen, b) SpRK-Proben im Zustand 350°C/2h Z nachdem diese gebrochen sind, e) 350°C/2h Z Probe Nr. 6 im Schliff mit 1.81 % Porosität, h) Bruchfläche der Probe Nr. 6, c) SpRK-Proben im Zustand 375°C/8h Z nachdem diese gebrochen sind, f) 375°C/8h Z Probe Nr. 7 im Schliff mit 0.47 % Porosität, i) Bruchfläche der Probe Nr. 7, Parameter für die SpRK Proben: BJ412, Z zeigt die Baurichtung,

6.1.10 Salzsprühnebelprüfung

Um einen weiteren Eindruck in Bezug auf das Korrosionsverhalten des neu-entwickelten Legierungssystem Scancromal® Evo 1 zu erhalten, wurden Proben der korrosiven Atmosphäre (5 % NaCl) einer Salzsprühnebelkammer ausgesetzt (siehe Abbildung 98). Es gilt zu beachten, dass die Proben aus Scancromal® Evo 1 (und Scalmalloy® als Referenz, siehe Abbildung 99) im Zustand "asbuilt" sind. Weitere Untersuchungen sollten zukünftig an ausgelagerten Proben durchgeführt werden, da diese Materialien nur im wärmebehandelten Zustand eingesetzt werden. Außerdem wurde als Referenz die gängige Luftfahrtlegierung EN AW 7085 im gewalzten und wärmebehandelten Zustand untersucht (siehe Abbildung 100). Alle Proben wurden nach 24, 48, 72, 168, 336 und 524 h aus der Salzsprühkammer genommen und dokumentiert/fotografiert. Je nach Lichteinfall wirken manche Proben etwas dunkler oder stärker korrodiert, als es tatsächlich der Fall ist. In Abbildung 98 a) sieht man die Proben aus Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" nach verschieden langen Verweildauern in der Salzsprühkammer. Es fällt auf, dass sich der Zustand nach 24 h nur unwesentlich nach 524 h verändert. Die Probenoberfläche ist noch genauso glänzend wie vor dem Versuch. Sogar die Fräsriefen sind noch zu erkennen. Die Matrix scheint also sehr stabil gegenüber des korrosiven Mediums zu sein. Es sind über der gesamten Probenoberfläche Pits verteilt (der Grund der Pits wirkt dunkel bis schwarz). Dabei handelt es sich um mikrogalvanische Effekte. Abbildung 98 zeigt eine vergrößerte Darstellung

eines einzelnen Pits (nach 524 h) und in d) ist ein Querschliff eines Pits dargestellt. Dieser Pit hat in etwa eine Eindringtiefe von 25 µm. In b) ist gut zu erkennen, dass die Probenoberfläche durch das korrosive Medium angeätzt wurde, da die Schweißraupen deutlich zu sehen sind. Um den Pit herum hat sich ein leichter brauner Schleier gelegt. Im Pit selbst sind kleine weiße Partikel/Kristalle erkennbar. Betrachtet man den Schliff der Probe aus Scancromal® Evo 1 (Abbildung 98 c)) dann wird deutlich, dass die Probe sehr viele Fehlstellen/Lunker/Schichtanbindungsfehler aufweist. Liegen diese an oder in der Nähe der Probenoberfläche, kann es womöglich zu diesen Pits führen, da davon auszugehen ist, dass in den Einschlüssen Verunreinigungen durch den L-PBF Prozess vorhanden sind.



Abbildung 98: Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" Z, a) Scancromal® Evo 1 Probe (30x15x5 mm) im gefrästen und unbehandelten Zustand (0 h, lediglich mit Isopropanol gereinigt) sowie nach 24/48/72/168/336 und 524 h in der Salzsprühnebelkammer, b) Vergrößerung der Probenoberfläche nach 524 h, c) Längsschliff der Probe mit massiven Baufehlern, d) Vergrößerung aus c) eines "Pitts", Z zeigt die Baurichtung, zum Vergleich: siehe Scalmalloy® in Abbildung 99 und EN AW 7085 Legierung in Abbildung 100

Im Vergleich zu Scancromal® Evo 1 hat sich bei Scalmalloy® nach 524 h in der Salzsprühkammer ein brauner Schleier über die komplette Probe gelegt (Abbildung 99). Vereinzelt haben sich auch hier Pits gebildet. Am braun wirkenden Grund der Pits liegen kleine, weiße und runde Kristalle/Partikel (möglicherweise Salzkristalle). Um den Pit herum wirkt die Oberfläche sehr hell und glänzend. Auch auf der Scalmalloy® Oberfläche sind die Schweißraupen zu erkennen. Die Tiefe des Pits beträgt etwa 50 µm. In c) sieht man außerdem, dass die Probe relativ dicht gebaut ist (im Vergleich zu Scancromal® Evo 1), mit einzelnen Baufehlern.



Abbildung 99: Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung von Scalmalloy® (Al-Mg4.5-Sc0.73-Mn0.49-Zr0.29) im Zustand "asbuilt" Z zum Vergleich mit Scancromal® Evo 1 aus Abbildung 98, a) Scalmalloy® Probe (30x15x5 mm) im gefrästen und unbehandelten Zustand (0 h, lediglich mit Isopropanol gereinigt) sowie nach 24/48/72/168/336 und 524 h in der Salzsprühnebelkammer, b) Vergrößerung der Probenoberfläche nach 524 h, c) Längsschliff der Probe mit massiven Baufehlern, d) Vergrößerung aus c) eines "Pitts", Z zeigt die Baurichtung

Abbildung 100 stellt einen massiven Korrosionsangriff an der EN AW 7085 Legierung dar. Der Pit in d) reicht tief in die Probe (ca. 250 µm) hinein und verzweigt sich dort immer weiter, vermutlich entlang der Korngrenzen (interkristallin). Die Probenoberfläche ist stark belegt aus einer Mischung von weißen Ablagerungen und einem braunen Schleier direkt auf der Probenoberfläche.



Abbildung 100: Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung von **EN AW 7085 (AI-Zn7.5-Mg1.6-Cu1.5-Zr0.1) im gewalzt und wärmebehandelt** zum Vergleich mit Scancromal® Evo 1 aus Abbildung 98, a) EN AW 7085 Probe (30x15x5 mm) im gefrästen und unbehandelten Zustand (0 h, lediglich mit Isopropanol gereinigt) sowie nach 24/48/72/168/336 und 524 h in der Salzsprühnebelkammer, b) Vergrößerung der Probenoberfläche nach 524 h, c) Längsschliff der Probe, d) Vergrößerung aus c) eines "Pitts", Lichtreflexionen lassen die Probe teilweise dunkler erscheinen, Z zeigt die Baurichtung

6.1.11 Diskussion zu Al-Cr2.6-Sc-Zr Evo 1 (vorlegiert)

Abbildung 101 zeigt schematisch das Gefüge von Scancromal® Evo 1 in "as-built"- und im "peak-aged" Zustand.



Abbildung 101: Schematische Darstellung des Gefüges von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" (links) und "peak-aged" (rechts), bestehend aus CG-Bereich, links: "as-built" primäre Al₁₃Cr₂-Dispersoide sowie AlCr-Dispersoide (I-Phase) erkennbar, rechts: "peak-aged" vergröberte AlCr-Phasen sowie sekundäre Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen erkennbar, Z zeigt Baurichtung

Teile der Nachfolgenden Diskussion wurden von Maier [289] entnommen, der im Auftrag von Airbus die Masterarbeit (unveröffentlicht, mit Sperrvermerk versehen) mit dem Titel "Untersuchung einer Aluminium-Chrom-Legierung für das Laser-Pulverbettschmelzen (L-PBS)" verfasst hat.

Pulvercharakterisierung

Die Partikelgrößenverteilung beinhaltet einen hohen Feinanteil, womit sich Hohlräume zwischen größeren Partikeln auffüllen lassen [290]. In Kombination mit der starken Sphärizität lässt sich dadurch eine hohe Pulverschichtdicke erzielen. Die glatte Oberfläche der Partikel sowie deren runde Form sind nach Spierings et al. [290] charakteristisch für Inertgas-verdüstes Pulver und ermöglicht dadurch eine gute Fließfähigkeit. Die Schliffbilder des untersuchten Pulvers zeigten im Rasterelektronenmikroskop intermetallische Ausscheidungen in den Pulverpartikeln. Auf der Pulverpartikeloberfläche konnten sternförmige und blockige Ausscheidungen beobachtet werden. EDX-Messungen zeigten, dass es sich um AlCr-Ausscheidungen handelt, die sich in ihrer Form und Größe gravierend unterscheiden. Die ermittelte Matrixzusammensetzung (EDX) entspricht weitestgehend der angegebenen Pulver-Chemie. Scandium und Zirkon, aber auch Chrom scheint weitestgehend in Lösung zu sein.

Die AlCr-Phasen sind teilweise mit Scandium angereichert, wie die EDX-Messungen ergeben haben. So konnte bspw. im Pulverschliff eine AlCr-Phase (Al₁₃Cr₂) mit einem Scandiumgehalt von 0.7 % nachgewiesen werden. Dies zeigt eine gewisse Affinität von Scandium zu Chrom, welches möglicherweise teilweise einzelne Chromatome in der Al₁₃Cr₂-Phase substituiert. Durch hohe Abkühlraten (Schnellerstarrung) beim Verdüsen des Pulvers wird ein hoher Anteil der Legierungselemente von Scancromal[®] Evo 1 im Aluminium zwangsgelöst. Daraus ergibt sich ein geringer Anteil, welcher in Form von intermetallischen Phasen ausgeschieden wird.

Anhand relevanter Phasendiagramme wurde als weitere potentielle Ausscheidungsphase im Legierungssystem Scancromal® Evo 1 eine Al₁₃Cr₂-Phae erwartet. Wegen ihrer Kristallstruktur wird diese Phase häufig in der Literatur mit der Al₄₅Cr₇-Phase gleichgesetzt [216,229,231,291].

Parameterstudien und Prozessdynamik

Anhand der Messergebnisse der Porositätsanalyse zeigt sich, dass sich die Bauqualität hin zu höheren Scangeschwindigkeiten verbessert, wie Weingarten et al. [279] herausgefunden haben.

Scancromal® Evo 1 lässt sich äußerst robust Um- und Aufschmelzen. Dies belegen die Bilder, welche mit einer Spiegelreflexkamera aufgenommen wurden. Bei Scancromal® Evo 1 sind wesentlich weniger Schmauch, Schweißspritzer und umhergewirbelte Pulverpartikel (im Vergleich zu Scalmalloy®) festzustellen. Außerdem sind die generierten Oberflächen, welche direkt umgeschmolzen wurden) glänzend und sehr glatt. Dass dieses neu entwickelte Legierungskonzept ein sehr robustes Prozessverhalten zeigt, ist auch auf den High-Speed-Video Aufnahmen zu erkennen. Verschiedene thermophysikalische Eigenschaften (Oberflächenspannung, Viskosität, thermische Leitfähigkeit, usw.) kommen als Ursache in Frage. Um diese Ursache für dieses ruhige Schmelzverhalten herauszufinden, wurden Oberflächenspannungsmessungen an Scancromal® Evo 1, Zicromal® und an Scalmalloy® durchgeführt [3]. Es hat sich gezeigt, dass Scalmalloy® eine niedrigere Oberflächenspannung aufweist als die beiden Al-Cr-basierten Legierungskonzepte Zicromal® und Scancromal® Evo 1. Der Unterschied beträgt weniger als 4 % in der Nähe ihrer Liquidustemperatur (ca. 1080 K). Nun stellt sich die Frage, ob dieser Wert signifikant genug ist, um für das bessere Schmelzverhalten von Scancromal® zu argumentieren. Im Rahmen der Messungenauigkeit sind 4 % Unterschied höchstwahrscheinlich nicht aussagekräftig genug. Wie bereits oben erwähnt spielen auch andere Eigenschaften wie z.B. die Viskosität eine wichtige Rolle, die maßgeblich zu Um- und Aufschmelzverhalten beitragen.

Die Messergebnisse deuten darauf hin, dass die Oberflächenspannung der Aluminiumschmelze (Scalmalloy®) durch die Zugabe von Magnesium weiter reduziert wird. Diese Erkenntnisse stimmen mit [50,83] überein. Felsing et al. [77] kamen zu dem Schluss, dass bei AlMg-Legierungen weniger kinetische Energie für die Schmelzbeschleunigung benötigt wird, um die Oberflächenspannung zu überwinden, als bei reinem Aluminium (weil Mg die Oberflächenspannung der Al-Schmelze senkt). Daher kann die Bildung von Schweißspritzern verringert werden, wenn die Schmelze eine größere Oberflächenspannung aufweist.

Ein weiterer/anderer Grund für die ruhige Prozessdynamik bei Scancromal® Evo 1 (im Vergleich zu Zicromal® und Scalmalloy®) könnte auch der Schweißmodus (Wärmeleit- und Tiefschweißen) sein. Betrachtet man die Schweißbadtiefe in den Schliffbildern, so wird deutlich, dass diese bei Scancromal® Evo 1 am geringsten ist, was auf Wärmeleitschweißen hindeuten kann. Weitere Gründe können auch die Absorption des Laserstrahls vom Pulver (bestimmt durch die chemische Zusammensetzung und Oxidschicht) sein. Neben Oberflächenspannung spielt auch die Viskosität eine große Rolle. Gemäß des Schwingungsmodells nach Berkmanns [292] hängt die Dämpfung des Schmelzbades mit der Viskosität zusammen. Höhere Viskosität führen also zu einer stärkeren Dämpfung. Um die finale Ursache herauszufinden, sind weitere Untersuchungen nötig. Insbesondere Messungen der Viskosität sind unerlässlich. [289]

Mikrostrukturelle Eigenschaften

Grundsätzlich wird bei Legierungen für die Additive Fertigung eine möglichst homogene, feinkörnige, textur- und defektfreie Mikrostruktur angestrebt. Nach Spierings et al. [92] lassen sich dadurch am leichtesten reproduzierbare mechanische Werkstoffeigenschaften einstellen und Anisotropie vermeiden. Große Temperaturgradienten und extreme Abkühlgeschwindigkeiten fördern jedoch beim Laserschmelzen von Aluminiumlegierungen das epitaktische Wachstum von säulenförmigen

Stengelkristallen [23]. Die gerichtete Erstarrung innerhalb der Laser-Schmelzzone führt somit zu einer kristallografischen Textur. Die Richtung des Wärmeflusses, die Erstarrungsrate und ferner die Form des Schmelzbades werden dabei im Wesentlichen von den Prozessparametern und den (thermo-) physikalischen Eigenschaften des aufgeschmolzenen Materials bestimmt. [289]

Gefüge im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Mit dem Werkstoffkonzept Scancromal® Evo 1 wurde unter den gewählten Prozessbedingungen ein vergleichsweise relativ grobes und stark texturiertes Gefüge erzeugt. Dieses Gefüge ist überlagert von einer L-PBF-typischen Überstruktur aus den Grenzbereichen der Laserschmelzpfade. In den lichtmikroskopischen Untersuchungen des Gefüges hoben sich diese Grenzbereiche deutlich vom Rest der Schmelzzonen ab. Bei Zicromal® und bei Scalmalloy® [8] konnten beispielsweise ähnliche Grenzbereiche beobachtet werden. Allerdings handelt es sich hierbei um den Feinkornbereich, der von einem Bereich mit gröberen Körnern umgeben ist. Die Lage, Form und Größe des Feinkornbereichs wird dabei sehr stark von der Marangoni-Strömung beeinflusst, welche einem hohen Temperaturgradienten unterliegt.

Bei Scalmalloy® führt die verhältnismäßig geringe Temperatur an den Schmelzzonengrenzen somit zur Ausscheidung von 50-100 nm großen Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen, wie u.a. von Jägle et al. [114] berichtet wurde. Die heterogene Keimbildung der Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Ausscheidungen wird dabei von AlMg-Oxiden unterstützt. Wiederum als Keimbildner für den Al-Mischkristall reduzieren die feinverteilten Ausscheidungen das Kornwachstum. Weitere Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Ausscheidungen, Oxide, Verunreinigungen wurden mittels EDX an den Grenzen des feinen Korns detektiert. Von diesen Phasen wird vermutet, dass sie im Zuge des zyklischen Wärmeeintrages (durch mehrlagiges Übereinander-Schweißen) eine Kornvergröberung unterbinden. Der Kornfeinungseffekt der Al₃Sc-Ausscheidungen wurde auch von Hyde et al. [293] und von Kaiser et al. [294,295] bei Aluminium-Gusswerkstoffen beobachtet. Bei höheren Scangeschwindigkeiten bzw. unterhalb einer Volumenenergiedichte von ca. 200 J/mm³ konnten von Jägle et al. [114] und von Spierings [8] mittels TEM-Analyse keine Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen (weder im Grobkorn- noch im Feinkornbereich) gefunden werden. Demnach werden die Legierungskomponenten Scandium und Zirkon im Mischkristall zwangsgelöst und erst bei nachträglicher Wärmebehandlung sekundär ausgeschieden (Ausscheidungshärtung). Scancromal® Evo 1 besitzt einen ähnlichen Scandium- und Zirkon-Gehalt wie das von Spierings [8] untersuchte Legierungskonzept Scalmalloy®. Dadurch ergab sich der erste Verdacht, dass es sich bei den metallografisch gut erkennbaren, stark kontrastierten Schmelzzonengrenzen um Feinkornbereiche handelt. Die Volumenenergiedichte von 112 bzw. 107.6 J/mm³, mit welcher die Probekörper der Wärmebehandlungsstudie gedruckt wurden, liegt weit unterhalb der Volumenenergiedichte ab der von Spierings [8] und Jägle et al. [114] Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen in Scalmalloy® detektiert werden konnten. Daher gibt sich eine geringe Wahrscheinlichkeit, dass es sich bei den primären kleinen Ausscheidungen in den Stengelkristallen um primäre Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen handelt. Es ist jedoch nicht auszuschließen. Möglicherweise sind es auch sehr kleine AlCr-Phasen (I-Phase) → siehe Abbildung 101. [289]

In den lichtmikroskopischen Aufnahmen der farbgeätzten Schliffbilder von Scancromal® Evo 1 bildetet sich des Weiteren ein relativ grobes Gefüge mit ausgeprägter Vorzugsorientierung in Aufbaurichtung konnten mehrere hundert μm großen Stengelkristalle aus. Diese auch in den Rückstreuelektronenbildern (REM/BSD) der polierten Schliffe kontrastiert werden. Wesentlich kleinere Stengelkristalle lassen sich beispielsweise in den Grobkornbereichen (CG) der additiv gefertigten Zicromal® und Scalmalloy® Proben beobachten. Während das Wachstum dieser Kristalle wie bei vielen anderen additiv gefertigten Mikrostrukturen durch die Schmelzzonengrenzen beschränkt wird, liegen beim untersuchten Gefüge von Scancromal® Evo 1 deutlich größere Stengelkristalle vor. Diese Stengelkristalle erstrecken sich über mehrere Schweißraupen (in Baurichtung) hinweg, wie aus den metallografischen Untersuchungen ersichtlich wurde. Spierings [8] führte die Entstehung des Grobkornbereichs darauf zurück, dass sich im Zentrum der Schmelzzone Sc und Zr weitestgehend in Lösung befinden. Während der Erstarrung werden die Elemente im Mischkristall größtenteils zwangsgelöst und in geringerem Umfang ausgeschieden als im EG-Bereich (Feinkorn). Wegen des wesentlich geringeren Anteils an primären Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen innerhalb der Schmelzzone liegt dort ein separater Gefüge-bildender Mechanismus zugrunde.

Die Stengelkristalle bilden sich am inneren Rand des EG-Bereichs und wachsen daraufhin entgegen dem Temperaturgradienten (siehe auch Kapitel 3.1.4). Dieses epitaktische Wachstum der Kristalle basiert nach Basak et al. [296] auf einem Prozess heterogener Keimbildung (siehe auch Kapitel 3.2.1.1). Dabei bilden sich Körner beziehungsweise Keime aufgrund der reduzierten Grenzflächenenergie zwischen Schmelze und dem Substrat der darunterliegenden Schicht. Auf Grundlage konstitutioneller Unterkühlung und einem großen Verhältnis des Temperaturgradienten zur lokalen Kornwachstumsrate wird ein stengelig dendritisches Wachstum begünstigt. Die kristallografische Textur dieser wachsenden Kristalle ist kontinuierlich zur darunterliegenden Mikrostruktur (siehe Kapitel 3.1.4, Abbildung 8). Das Kornwachstum in kubischen Kristallstrukturen wie Aluminium dominiert dabei entlang der <100>-Kristallrichtungen, wie auch Aboulkhair et al. [297] und Suryawanashi et al. [84] feststellten. Liegt diese Richtung parallel zum maximalen Temperaturgradienten, so werden ungünstiger orientierte Kristalle von diesen überwachsen. Eine zusätzliche Voraussetzung für das schichtübergreifende Kornwachstum ist das ausreichende Wiederaufschmelzen darunterliegender Schichten, wie auch Gäumann [87] bei der Untersuchung von epitaktischer Laser-Metallumformung entdeckte.

Mittels EBSD konnte diese kristallografische Textur und die Ausprägung der Stengelkristalle nachgewiesen werden. Der Bereich equiaxialer Kristalle, welcher in der IPF-z Orientierungskarte des "as-built" Zustands entdeckt wurde, ist womöglich auf eine heterogene Keimbildung zurückzuführen. Diese Keime bildeten sich möglicherweise aus Baufehler oder primär ausgeschiedenen Phasen. Die regellose Orientierung dieser Kristalle ermöglichte zunächst ein Kristallwachstum in <101>-Richtungen, bis sie schließlich von Kristallen günstigerer Orientierung überwachsen wurden. Die Ausprägung dieses globulitischen Bereichs ist jedoch wesentlich geringer als der Feinkornbereich, welcher bei Scalmalloy®, Zicromal® oder AlSi10Mg erzeugt wurde. Die Ausprägung der mittels L-PBF erzeugten Texturen ist laut Thijs et al. [298] und Takata et al. [299] vom partiellen Wiederaufschmelzen benachbarter Laserschmelzpfade abhängig. Demnach lässt sich die Umwandlung zwischen einem feinen equiaxialen Gefüges und einer Textur stengeliger Kristalle über die Prozessparameter Spurabstand (hatch), Scanstrategie, Schichtdicke und Scangeschwindigkeit steuern. Vor allem Scanstrategien mit innerhalb der Belichtungsebene rotierenden Scanvektoren sollen nach Thijs et al. [298] und Suryawanshi et al. [84] zu einem geringeren Wiederaufschmelzen benachbarter Schmelzpfade führen. Somit könnte das schichtübergreifende, epitaktische Kornwachstum unterbunden werden. Dadurch ergibt sich nicht nur für eine defektfreie Bauqualität ein begrenztes Prozessfenster, sondern möglicherweise auch für die optimale Mikrostruktur. Es fordert demzufolge eine sehr enge Prozessführung, um einerseits eine vollständige Pulveraufschmelzung gewährleisten zu können und andererseits ein möglichst texturfreies, feinkörniges Gefüge einstellen zu können.

Die ausgeprägte Duktilität des Werkstoffs im "as-built" Zustand sowie bei moderaten und hohen Prüftemperaturen erschwert die fraktografische Untersuchung der Kornstruktur. Kristalle ließen sich lediglich an der Bruchfläche der in XY-gedruckten Ermüdungsprobe nachweisen. Ein feinkörniges Gefüge am Rand der Schmelzzonen konnte bei keiner der Proben nachgewiesen werden. Dass es keinen Feinkornbereich im Material gibt, zeigt auch das ungehinderte, epitaxiale Wachstum der Stengelkristalle. Eine Feinkornkristallisation am Rand einer erstarrenden Schmelzzone würde das Kornwachstum der darunterliegenden Kristalle behindern. Somit wäre die Länge der Kristalle auf die jeweilige Schmelzzone begrenzt. Aus diesem Grund ergibt sich die Annahme, dass es sich bei den beobachteten Grenzsäumen überwiegend um Dispersionen primär ausgeschiedener AlCr-Phasen handelt. Dies konnte mittels EDX-Messungen bestätigt werden. Die primären AICr-Phasen sind nicht nur im Schliff an der Schmelzbadgrenze zu erkennen, sondern auch auf der Bruchfläche. Dort liegen diese in den feinen Bruchwaben/Dimpeln. Der Gefüge-bildende Mechanismus additiv gefertigter Mikrostrukturen wurde selbst bei ausgiebig untersuchten Werkstoffen noch nicht gänzlich aufgedeckt. Aus diesem Grund wurde die Interpretation des erzeugten Gefüges erheblich erschwert, sodass mehrere Annahmen getroffen werden mussten. Aus den Erkenntnissen der Literatur und den Ergebnissen dieser Arbeit ergibt sich jedoch folgende Hypothese zur Gefügebildung von Scancromal® Evo 1: [289]

Nach Murray et al. [230] scheidet sich Chrom bereits bei Temperaturen von ca. 1030°C in Form von intermetallischen Phasen (Al4Cr und Al11Cr2) peritektisch aus. Diese Phasen reagieren gemäß Almeida et al. [300] bei weiterer Abkühlung wiederum peritektisch mit dem Aluminium-Mischkristall unter Bildung der monoklinen Al₁₃Cr₂-Phase. Aufgrund des hohen Chrom-Gehalts und der geringen Temperatur an den Schmelzzonengrenzen scheidet sich die Al13Cr2-Phase feindispers und bevorzugt an diesen Grenzen aus (Abbildung 101). Die inkohärenten AlCr-Dispersoide scheinen jedoch aufgrund ihrer hohen Grenzflächenenergie keinen Einfluss auf die Kristallisation des Aluminium-Mischkristalls zu haben. Die in zahlreichen Literaturquellen nachgewiesene Kornfeinung des Scandiums wird durch ihre frühe Ausscheidung möglicherweise sogar unterdrückt. Da sich bereits ein hoher Anteil des Chroms im Schmelzzonenrand ausgeschieden hat, befindet sich im Inneren der Schmelzzone ein deutlich geringerer Chrom-Anteil. Die hohe Abkühlgeschwindigkeit verhindert die Diffusion und Ausscheidung des Restgehalts an Legierungskomponenten und bildet mit dem Aluminium einen übersättigten Mischkristall. Der Al-Mischkristall erstarrt dabei heterogen am darunterliegenden Material, welches eine geringere Grenzflächenenergie besitzt als die Al13Cr2-Phase. Aufgrund der bereits vorhandenen kristallografischen Vorzugsrichtung des bereits erstarrten Gefüges wachsen die Kristalle innerhalb der Schmelzzone stengelig und entgegen dem Temperaturgradienten. Infolge des schichtweisen Aufbaus wird das konkurrierende Wachstum dieser Stengelkristalle sukzessiv fortgesetzt. Das epitaktische Wachstum der Kristalle ermöglicht so Kornlängen, welche sich über mehrere Schmelzzonen erstrecken. Die hochschmelzenden Al₁₃Cr₂-Dispersoide bleiben während der Wiederaufschmelzung je nach Temperaturbereich ungelöst oder scheiden sich nach ihrer Auflösung erneut an den Schmelzbadgrenzen (Schmelzzonenrändern) aus. Die hohe Schmelzdynamik der Marangoni-Strömung und die sich kreuzenden Laser-Schmelzpfade vermischen dabei die dispersionsreichen Säume. Dadurch bilden sich die Randbereiche erhöhter Dispersionsdichte ungleichmäßiger aus als bspw. die Feinkornbereiche von Scalmalloy®. Die Theorie, dass sich der Al-Mischkristall am darunterliegenden Material und nicht an den inkohärenten Al₁₃Cr₂-Phasen heterogen bildet, lässt sich möglicherweise mittels Zulegieren von (teil-)kohärenten Keimbildnern überprüfen. Diese sollten sich bereits bei sehr hohen Temperaturen und vor der Al13Cr2-Phase bilden, um vorzeitig in den Keimbildungsprozess eingreifen zu können. ZrO₂ könnte ein dafür geeignetes Oxid sein. [301]

Auch eine Erhöhung des Zr-Gehalts könnte einen kornfeinenden Effekt mit sich bringen. Die sich nach Murray et al. [302] bereits bei 1580°C ausscheidende Al₃Zr-Phase ist kohärent zur Al-Matrix und ein effektiver Kornfeiner für das Aluminium. [289]

Damit könnte auch erklärt werden, warum sich bei Zicromal® mit dem fast sechs-fachen Zr-Gehalt von Scancromal® Evo 1 ein EG-Bereich an den Schmelzzonengrenzen ausbildet. [289]

Gefüge im wärmebehandelten Zustand

Im Vergleich der "as-built" und warmausgelagerten Mikrostruktur, lässt sich am REM eine etwas höhere Verteilungsdichte der Ausscheidungen im ausgelagerten Gefüge erkennen (Abbildung 101). Infolge der Warmauslagerung (325°C/4h) von Scalmalloy® konnten Spierings et al. [95] ca. 5 nm große Ausscheidungen innerhalb der Körner entdecken. Mittels Rastertransmissionselektronenmikroskopie und APT konnte diese sekundären Ausscheidungen als kohärente Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen identifiziert werden, welche sich aus dem übersättigten Mischkristall ausschieden. Aufgrund des sehr ähnlichen Sc- und Zr-Gehalts kann bei Scancromal® Evo 1 eine sekundäre Ausscheidung von Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen nicht ausgeschlossen werden (Abbildung 101).

Die mittels EBSD detektierten Kleinwinkelkorngrenzen innerhalb der Mikrostruktur des ausgehärteten Werkstoffs sind vermutlich auf Erholungsvorgänge zurückzuführen. Aufgrund der erhöhten Auslagerungstemperaturen von über 0.4 x T_m wird nach Gottstein [303] das thermisch aktivierte Quergleiten beziehungsweise Klettern von Versetzungen begünstigt. Diese können dadurch einen energetisch günstigeren Zustand einnehmen, indem sie sich sequenziell anordnen. Diese Verkettung von Gitterfehlern bildet durch sogenannte Polygonisation innerhalb der Kristallite Subkörner. Das wesentliche Gefüge und die mechanischen Eigenschaften bleiben bei einer Versetzungsumordnung nach Bargel et al. [133] weitestgehend erhalten. [289]

Wärmebehandlungsstudie und DSC-Analyse

Die nachträgliche Wärmebehandlung von "as-built" Proben aus Scancromal® Evo 1 hatte eine signifikante Verbesserung der mechanischen Eigenschaften zufolge. Diese Aushärtung kann nach Gottstein [303] auf die thermisch aktivierte Ausscheidung intermetallischer Phasen zurückgeführt werden. Die ausgeschiedenen Phasen verzerren das Mischkristallgitter, behindern die Versetzungsbewegung und erhöhen somit den Widerstand gegen plastische Deformation. In Abhängigkeit der Auslagerungstemperatur und -dauer wachsen die Ausscheidungen diffusionsgesteuert und steigern bis zu einer kritischen Größe die Effektivität der Ausscheidungshärtung. Dieser zeitlich ansteigende Widerstand gegen plastische Verformung zeichnet sich in einem Härteanstieg der Auslagerungskurven ab. Mit zunehmender Überalterung geht nach Ostermann [163] jedoch auch ein Verlust an Kohärenz einher, was an den ermittelten Warmauslagerungskurven mit einem sinkenden Härteverlauf beobachtet werden kann. Höhere Auslagerungstemperaturen führen dabei zu einer schnelleren Überalterung, sodass sich für die jeweilige Legierung eine optimale Auslagerungstemperatur ergibt. Diese konnte für Scancromal® Evo 1 mit ca. 350°C ermittelt werden.

Grundsätzlich ließ sich selbst bei hohen Auslagerungstemperaturen ein nur geringer Härteverlust mit fortschreitender Auslagerungsdauer erkennen. Dieses Hochtemperaturverhalten deutet auf eine hohe Überalterungsbeständigkeit und somit auf eine gute Warmfestigkeit des Werkstoffs hin. Nach Costa et al. [304] ist dieses Verhalten den Eigenschaften der kohärenten Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen zuzuschreiben, welche aufgrund ihrer Gitterstruktur und der niedrigen Diffusionsrate von Zr einen thermodynamischen

trägen Charakter besitzen. Die Ergenbisse der im Rahmen der Wärmebehandlungsstudie untersuchten Auslagerungskinetik decken sich mit den Erkenntnissen über AlSc-Legierungen aus der Literatur. Die für Scancromal® Evo 1 bestimmte Aushärtungstemperatur von 350°C liegt innerhalb des Bereichs, welcher für AlSc-Legierungen empfohlen wird [8][305]. Auch Spierings [8] nannte für die Aushärtung von Scalmallov® einen Temperaturbereich von 325-350°C, setzte jedoch eine längere Auslagerungszeit von vier bis fünf Stunden voraus. Der dabei in Scalmalloy® verwendete Sc-Gehalt von ca. 0.7 % entspricht dem Sc-Gehalt der hier untersuchten Legierung. Inwiefern die sich unterscheidenden Prozessbedingungen und Legierungselemente das Ausscheidungsverhalten der Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen beeinflusst haben, muss genauer untersucht werden. Die Diffusivität der bereits im "as-built" Werkstoffzustand vorliegenden AICr-Dispersoide ist laut Ostermann [163] unterhalb von 400°C wesentlich geringer als die der im Mischkristall zwangsgelösten Elemente. Ihre Eigenschaften sind daher thermodynamisch sehr beständig. Gegenüber den Ausscheidungsphasen ist deren Einfluss auf die Festigkeit verhältnismäßig gering. Die untersuchten zweistufigen Warmauslagerungen waren gegenüber der einstufigen 350°C-Auslagerung weniger effektiv. Es wurde sogar ein verringerter Aushärtungseffekt beobachtet, wenn der zweiten Auslagerungsstufe eine Auslagerung bei niedrigerer Temperatur vorgeschaltet wurde. Dennoch zeigten die anschließenden Zugversuche, dass die zweistufige Auslagerung durchaus das gleiche, bei Tieftemperatur sogar ein verbessertes Festigkeitsund Zähigkeitsverhalten bewirkte. [289]

Die Ergebnisse der DSC-Analyse von Scancromal® Evo 1 im Zustand "as-built" zeigen zwei exoterme Peaks. Dabei tritt der erste exotherme Peak bei ca. 300°C auf. Dieser Peak steht für die Ausscheidung sekundärer Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen. Diese Ergebnisse sind auch im Einklang mit Martucci A. et al. [306]. Martucci A. et al. haben durch die DSC-Analyse an einer Al-Mg-Sc0.78-Zr Legierung herausgefunden, dass die Ausscheidung der sekundären Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen bei einer Temperatur zwischen 268°C und 355°C stattfindet. Auch Abrami M. et al. [307] haben mittels DSC-Analyse eine Ausscheidungstemperatur für die Al₃(Sc,Zr)-Phasen zwischen ~265 und ~330°C detektiert.

Der zweite exotherme Peak (bei ca. 575°C) könnte für die Ausscheidung von sekundären Al₁₃Cr₂-Phasen oder für die Vergröberung primärer Al₁₃Cr₂-Dispersoide oder sekundärer Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen stehen. Furrer P. et al. [214] konnten ebenfalls chromreiche Ausscheidungen in schnellerstarrten Al-Cr Legierungen nachweisen.

Mechanische Eigenschaften/Zugversuche

Die Ergebnisse der Zugversuche über der Temperatur sind in Abbildung 142, Abbildung 143 und Abbildung 144 im Vergleich zu anderen Legierungssystemen dargestellt. Die Effektivität der direkten Warmauslagerung zur Festigkeitssteigerung des "as-built" Materials konnte auch in den Zugversuchen bestätigt werden. Trotz des hohen Festigkeitsgewinns infolge der Aushärtung konnte der Werkstoff seine Duktilität beibehalten. Ostermann [163] führt dieses Verhalten auf die feinverteilten Dispersionen zurück, welche auch im ausgehärteten Zustand weitere Gleitebenen aktivieren und einen transkristallinen Bruch begünstigen. Bei einer relativ geringen Matrixfestigkeit erfolgt demnach die Trennung an der Bindung zwischen Dispersoid und Matrix. Dabei bildet die Matrix infolge ihrer plastischen Deformation Hohlräume um die dispersen Partikel. Die zwischen den Holräumen liegenden Wände schnüren schließlich ab und bilden Bruchwaben. Deren Größe ist charakteristisch für die Partikelgröße sowie für die Duktilität der Matrix. Die wenige Mikrometer großen AlCr-Partikel, welche im Rahmen der Fraktografie innerhalb der feinen Bruchwaben detektiert wurden, belegen diesen Zusammenhang.

Am Spannungs-Dehnungs-Verhalten der ausgehärteten Raumtemperatur-Zugproben fällt auf, dass nach Erreichen der 0.2%-Dehngrenze, wenn überhaupt nur noch eine sehr geringe Verfestigung möglich ist. Bereits nach 0.4 % Gleichmaßdehnung wird die Zugfestigkeit erreicht, welche auf nahezu demselben Niveau liegt wie die Dehngrenze. Als Maß für das Verfestigungsvermögen des Werkstoffsystems deutet diese geringe Gleichmaßdehnung auf einen sehr hohen Aushärungsgrad hin [163]. Im Vergleich zum "as-built" Zustand ist die Kaltverfestigung zu erkennen, während im "peakaged" Zustand das Material eindeutig keine Verfestigung während der plastischen Verformung zeigt. Zwei mögliche Ursachen kommen für dieses Material-Verhalten in Frage: Durch die Al₃Sc-Ausscheidungen werden die Versetzungen relativ rasch "gepinnt" und können somit den Werkstoff nicht über eine gegenseitige Wechselwirkung "kaltverfestigen". Zweite mögliche Ursache: Durch die Wärmebehandlung werden Gleitmechanismen oder Versetzungsquellen verändert, was sich wiederum auf das plastische Verhalten auswirkt. Im Vergleich zu Scalmalloy® (dort findet auch kaum bis keine Verfestigung statt), kann man die Ursache im Feinkorn sehen. Bevor sich Versetzungen gegenseitig blockieren und es zur Kaltverfestigung kommt, erreichen sie eine Korngrenze und löschen sich dort an "Versetzungssenken" aus, bzw. können einfach nicht weiter für die Verfestigung wirken. Es gilt allerdings auch zu beachten, dass Scancromal® Evo 1 eine sehr starke Proben-Bruch-Einschnürung zeigt. Somit stellt sich die Frage, ob die Einschnürung und damit die Reduktion des Querschnitts ungefähr deckungsgleich ist mit der Abnahme der gemessenen Spannung in der Spannungs-Dehnungs-Kurve. Chrom triggert also nicht nur die Mikrostruktur-Ausbildung, sondern beeinflusst offensichtlich auch die Entstehung und Bewegung von Versetzungen. Infolge der Überalterung konnten die zunehmend inkohärenten Ausscheidungspartikel von den Versetzungen somit "umgangen" werden, was sich in einem Anstieg der Gleichmaßdehnung auswirkte.

Eine erhöhte Prüftemperatur von 200°C führte sowohl bei den "as-built", als auch bei den warmausgelagerten Zugproben zu einer signifikanten Entfestigung. Die Bruchdehnung hingegen zeigte ein vom Auslagerungszustand abhängiges Hochtemperaturverhalten. Während die Bruchdehnung des "as-built" Zustands bei höheren Temperaturen sinkt, bleibt sie im ausgehärteten Zustand selbst bei 200°C nahezu unverändert. Im Vergleich zu konventionellen Al-Legierungen ist die beobachtete Entfestigung verhältnismäßig gering [308]. Uzan et al. [309] ermittelten ein vergleichbares Hochtemperaturverhalten für AlSi10Mg, welches mittels L-PBF verarbeitet und anschließend bei 300°C für 2h spannungsarm geglüht wurde. Zugfestigkeit und Bruchdehnung der 4XXX-Legierung sind bei erhöhten Temperaturen jedoch deutlich geringer als von Scancromal® Evo 1. Die höhere Warmfestigkeit von Scancromal® Evo 1 lässt sich hauptsächlich mit dessen diffusionsträgeren Legierungselemente und der daraus resultierenden Alterungsbeständigkeit begründen. Die ausgeschiedene β "-Phase der 4XXX-Legierung überaltert wesentlich schneller und die Blockade der Versetzungsbewegung wird infolgedessen deutlich geschwächt [310].

Die Tieftemperatur-Bedingungen wirkten sich bei Scancromal® Evo 1 hingegen positiv auf die Zugfestigkeit aus. Für die verschiedenen Werkstoffzustände zeigte sich hinsichtlich der Bruchdehnung auch ein unterschiedliches Tieftemperaturverhalten. Während mit sinkender Temperatur die Bruchdehnung des "as-built" Materials steigt, reduziert sich die Duktilität des wärmebehandelten Scancromal® Evo 1 hin zu tieferen Temperaturen. Ein ähnliches Temperaturverhalten zeigt sich auch bei Scalmalloy®. Wie bei den meisten Al-Legierungen steigt die Duktilität von Scancromal® Evo 1 und Scalmalloy® im "as-built" Zustand, wenn sie tiefen Temperaturen ausgesetzt werden [308,311]. Am Beispiel der warmfesten Al-Mg1-Si-Cu-Legierung (EN AW-6061-T6) erhöht sich die Bruchdehnung mit sinkender Temperatur von 17 auf bis zu 27 % [308]. Der Zugfestigkeitsanstieg hin zu kryogenen
Temperaturen beruht nach Heine et al. [311,312] unter anderem auf der reduzierten Aktivierungsenergie. Infolgedessen ist eine erhöhte Peierls-Nabarro-Kraft erforderlich, um die Versetzungen durch das Metallgitter hindurchzubewegen. Eine Abnahme von Duktilität und Bruchzähigkeit lässt sich hauptsächlich bei hochfesten 7XXX-Legierungen beobachten, welche bspw. von Senkov et al. [313] und Puchi-Cabrera et al. [314] untersucht wurden. Dieses Werkstoffverhalten begründet Kendall [315] mit dem hohen Grad der Dispersionshärtung. Christian et al. [316] erschlossen die Ursache der Versprödung anhand von Zugversuchen diverser 7XXX Legierungen. Demnach ist für das Tieftemperaturverhalten unter anderem der hohe Gehalt an Legierungskomponenten, insbesondere der des Zinks verantwortlich. Diese bilden je nach Legierungszusammensetzung bei gezielter Wärmebehandlung verschiedene Ausscheidungen, welche feinverteilt das Gitter in hohem Maße verzerren. Dadurch resultiert nicht nur ein Anstieg der Zugfestigkeit, sondern insbesondere bei kryogenen Temperaturen eine reduzierte Bruchdehnung. Auch der bei Scancromal® Evo 1 und Scalmalloy® nachweislich hohe Aushärtungsgrad durch feindisperse Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen kann als Ursache für die Versprödung bei tiefen Temperaturen angenommen werden.

Das zweistufig wärmebehandelte Scancromal® Evo 1 zeigt ein verbessertes Festigkeits- und Zähigkeits-Verhalten. Grundsätzlich existieren bis dato zum Tieftemperaturund Hochtemperaturverhalten von L-PBF-gefertigten Proben jedoch nur sehr wenige Vergleichswerte. Während die Raum- und Hochtemperatur-Zugproben überwiegend stark zerklüftet in Scherbrüchen versagten, ergab sich für die Tieftemperatur-Proben ein sehr verformungsarmes Bruchverhalten. Die makroskopisch senkrecht zur maximalen Normalspannung liegende Hauptbruchebene der Tieftemperatur-Zugproben enthielt zusätzlich mikroskopische Nebenrisse entlang mutmaßlicher Korngrenzen. Der mikroskopische Bruchverlauf erfolgte dabei überwiegend transkristallin. Teilweise wurden auch einzelne Kristallite stufenförmig freigelegt, indem der Bruch partiell entlang der Korngrenzen verlief. Die feindispersen Al-Cr-Partikel innerhalb der Bruchwaben lassen darauf schließen, dass insbesondere das Tieftemperaturverhalten von den Chrom-reichen Dispersionen beeinflusst wird. Dementsprechend erfolgt der Bruch bevorzugt entlang der Grenzsäume bzw. der Ausscheidungssäume der Laser-Schmelzzonen/bahnen. [289]

Bei vielen additiv gefertigten Bauteilen lässt sich aufgrund kristallografischer Textur eine deutliche Anisotropie der mechanischen Eigenschaften beobachten. Insbesondere die Bruchdehnung wird davon stark beeinfluss. Diese ist nach Aboulkhair et al. [317] in Aufbaurichtung (Z) tendenziell geringer als senkrecht zu ihr (XY). Da in dieser Arbeit ein Werkstoffsystem (Scancromal® Evo 1) mit ausgeprägter Textur erzeugt wurde, lässt sich eine starke Anisotropie der mechanischen Eigenschaften erwarten. Vergleicht man jedoch die Ergebnisse der bei Raumtemperatur geprüften Zugproben (Wärmebehandlung: 275°C/2h+350°C/2h, in Z und XY gedruckt), so zeigt sich, dass keine bzw. nur eine leichte Anisotropie vorherrscht.

Durch ein feinkörnigeres equiaxiales (bimodales) Gefüge wie man es von Scalmalloy® könnten die mechanischen Eigenschaften von Scancromal® Evo 1 womöglich noch gesteigert werden. Ein feinkörnigeres equiaxiales Gefüge würde nach Ma et al. [103] nicht nur die Anisotropie reduzieren, sondern auch gemäß der Hall-Petch-Beziehung die mechanischen Eigenschaften verbessern, insbesondere die Festigkeit im "as-built" Zustand. Als Alternative oder zusätzliche Nachbehandlung kann auch das heißisostatische Pressen genannt werden. Dieses Verfahren wird bei vielen additiv gefertigten Bauteilen angewandt, um Porosität und Baufehler nachträglich zu minimieren. Auch bei Scalmalloy® konnte Spierings [8] dadurch die Festigkeit und Duktilität der parallel zur Aufbaurichtung

geprüften Proben (XY) verbessern. Darüber hinaus ergibt sich zur weiteren Festigkeitssteigerung ein Ansatz über die Veränderung der Legierungszusammensetzung. Von Mi et al. [212] konnten in rasch erstarrten Al-Cr-Legierungen mit steigendem Chrom-Gehalt bis ca. 8 Gew.-% ein signifikanter Festigkeitsanstieg nachgewiesen werden. Aus diesem Grund wurde auch Scancromal® Evo 2 (Al-Cr4.2-Sc-Zr) entwickelt. Auch alternative Übergangsmetalle wie Molybdän [222][170] wurden bereits in der Literatur vermehrt zu Al-Cr legiert. Dadurch lässt sich über die feinverteilte Ausscheidung intermetallischer Phasen die Effektivität der Dispersionshärtung optimieren. Im Falle dieser Legierungskomponenten lässt sich auch eine erhöhte Warmfestigkeit erwarten. Aus diesem Grund wurde auch Scancromal® Evo 3 (Al-Cr3.1-Mo-Sc-Zr) entwickelt. [289]

Mechanische Eigenschaften/Ermüdungsversuche

Um die dynamischen Eigenschaften von Scancromal® Evo 1 zu untersuchen, wurden Ermüdungsversuche durchgeführt und die Ergebnisse mit Scalmalloy® verglichen. Da das Gefüge von Scancromal® Evo 1 aus Stengelkristallen besteht, welche in Baurichtung Z wachsen, wurde auch die Richtungsabhängigkeit (Z und XY) untersucht. Die Proben wurden zweistufig wärmebehandelt (275°C/2h+350°C/2h), da diese Wärmbehandlung die beste "Performance" in Hinblick auf das Festigkeits-/Duktilitätsverhältnis aufweist. Es konnte gezeigt werden, dass trotz der Stengelkristalle keine signifikante Anisotropie in diesem Material vorherrscht. Die Proben, welche in XY-Richtung (horizontal) gedruckt wurden, haben eine etwas höhere Dauerfestigkeit, als die vertikal gedruckten Proben, welche eine Dauerfestigkeit von 100 MPa aufweisen. Dies kann möglicherweise auf die Mikrostruktur bzw. der starken Textur (Stengelkristalle) zurückgeführt werden. Im XY-Schliff sieht man sehr deutlich die Querschnitte der Stengel, welche ineinander stark verzahnt sind, was wiederum die Festigkeit/Beständigkeit gegen Lastwechsel steigert. Ähnliche Effekte sind aus der Literatur auch bei Titanlegierungen (Ti6Al4V) bekannt, wie Cao S. et al. [318] berichteten. In beiden Richtungen gab es bei Scancromal® 3x107 Lastwechseln/Zyklen einen Durchläufer (run-out). Mit 100 MPa Dauerfestigkeit (Z) liegen die Proben deutlich unter den Werten von Scalmalloy® mit einer Dauerfestigkeit von ca. 280 MPa (Zustand 325°C/2h+325°C/2h/1000 bar, XY). Die Dauerfestigkeit von Scancromal® Evo 1 kann durch HIP auch noch gesteigert werden. Auch die chemische Zusammensetzung, Prozessparameter, Wärmebehandlung sowie die Bauqualität (Dichte, Einschlüsse/Fehlstellen) beeinflussen die Dauerfestigkeit. Lasagni F. et al. [105] haben mit einer Scalmalloy® Legierung lediglich eine Dauerfestigkeit von ca. 150 MPa erreicht (Zustand: wärmebehandelt, ohne HIP), während Schimbäck D. et al. [319] von einer Dauerfestigkeit in Höhe von 360 MPa (HIP) berichteten.

Spannungsrisskorrosion (SpRK)

Die Ergebnisse der Spannungsrisskorrosion von Scancromal® sollen einen ersten Eindruck hinsichtlich des Korrosionsverhalten dieses Legierungskonzepts geben. Es ist allerdings zu erwähnen, dass die Bauqualität bzw. die Dichte der Proben relativ gering ist, was sich negativ auf die SpRK-Untersuchungen auswirken kann. Die Ursache für die geringe Dichte könnte auf einen falsch gewählten Parametersatz zurückzuführen sein. Eine weitere mögliche Ursache könnte das Prozessgas darstellen. Möglicherweise wurden diese Proben anstelle von Argon unter Stickstoffatmosphäre gedruckt. Dies führt bei gleichen Parametern zu einer erheblichen Reduzierung der Dichte, wie Andreas M. [289] herausgefunden hat. Thermischer Shift das Lasers kann durch Erwärmen des Laserschutzglases ebenfalls als mögliche Ursache genannt werden.

Bei den Untersuchungen hinsichtlich der Spannungsrisskorrosion ist aufgefallen, dass bei den "peakaged" Proben (350°C/2h Z) die Kraft/Spannung erhöht werden musste, da diese bereits nach wenigen Stunden abgefallen war. Eine mögliche Ursache hierfür könnte Kriechen (Mikrokriechen durch Spannungspitzen) des hochduktilen Materials sein. Dann stellt sich allerdings die Frage, warum die "as-built" Z Proben nicht gekrochen sind. Diese Proben ("as-built" Z) sind auch nach 30 Tagen (720) Stunden nicht gebrochen. Es könnten sich auf der Probenoberfläche der "peak-aged" Proben Risse gebildet haben, welche zur Probenlängung beitragen und in einem Lastabfall resultieren. Die "peakaged" Proben haben zwischen 1 und 10 Tage gehalten, ehe diese gebrochen sind. Durch die teilweise massiven Baufehler/Defekte ist auch nicht auszuschließen, dass das korrosive Medium durch Oberflächennahe Defekte einfacher in das Material eindringen konnte. Die Oxidschicht ist vermutlich bereits zerrissen, da eine Längung der Probe stattgefunden hat. Es handelt sich um eine sogenannte "Pit-to-crack transition" (engl.) [320]. Dabei kann es sein, dass der Anriss nachkorrodiert und dann die Probe nachgezogen wird (Kraft erhöhen, da abgefallen), woraufhin die Probe letztendlich versagt. Denn kleine Risse haben mikroplastische Zonen, an denen die Korrosion angreift. Grundsätzlich besteht der SpRK-Vorgang aus zwei Stufen. In der ersten Stufe wird der Werkstoff an den anodischen Korngrenzen lokal angegriffen, was zu einer Spannungserhöhung im Rissgrund führt, sodass der Werkstoff dort zu fließen beginnt. Dies hat zur Folge, dass das im Rissgrund freigelegte und unedlere Metall infolge des Fehlens einer schützenden Deckschicht schnell angegriffen wird, was zur Beschleunigung der mechanischen Rissbildung führt [64,72,148,184]. Wie bereits eingangs erwähnt, sind diese Ergebnisse nicht belastbar, da die Bauqualität einen signifikanten Einfluss auf die Spannungsrisskorrosion haben kann. Auch atomarer Wasserstoff, der bei der elektrochemischen Reaktion im Rissgrund freigesetzt wird, wirkt möglicherweise versprödend auf die Korngrenzen. Weitere Untersuchungen sind notwendig, um die SpRK-Eigenschaften dieses Legierungssystems zu verstehen. Miller W. S. et al. [189] und Palmer I. G. et al. [190] haben an einer Al-Cr-Zr Legierung (Pulvermetallurgie) gezeigt, dass diese sehr widerstandsfähig gegen SpRK ist und außerdem ein ausgezeichnetes Korrosionsverhalten aufweist.

Salzsprühnebelprüfung

Versuche in der Salzsprühnebelkammer wurden an Scancromal® Evo 1 durchgeführt, um einen weiteren Eindruck auf das Korrosionsverhalten zu erhalten. Wichtig hierbei zu erwähnen ist, dass die Versuche an unbehandelten Probekörpern ohne Wärmebehandlung durchgeführt wurden. Neben Scancromal® Evo 1 wurde zum Vergleich auch Scalmalloy® ("as-built") und EN AW 7085 (Al-Zn-Mg-Cu-Zr, gewalzt und wärmebehandelt) untersucht.

Bei Scancromal® Evo 1 fällt auf, dass sich der Zustand der Probenoberfläche nach 24 h nur unwesentlich zu dem Zustand nach 524 h unterscheidet. Die Probenoberfläche ist auch nach 524 h glänzend und die Fräsriefen sind weiterhin zu erkennen (bei höherer Auflösung sind auch die Schweißraupen zu erkennen). Dies spricht für eine sehr stabile Matrix gegenüber dem korrosiven Medium. Allerdings sind über der gesamten Probenoberfläche Pits (hervorgerufen durch mikrogalvanische Effekte) verteilt. Untersuchungen des Querschliffs zeigen eine Eindringtiefe des Pits von etwa 25 µm ins Material. Um den Pit herum hat sich ein leichter brauner Schleier gelegt und in dem Pit sind kleine weiße Partikel/Kristalle erkennbar. Es kann ausgeschlossen werden, dass Phasen/Ausscheidungen/Dispersoide als Ursache dienen, da die Häufigkeit der Pits auf der Probenoberfläche in keiner Weise mit der Häufigkeit der Phasen im Material korreliert. Auch unedle AlFe-Phasen können aufgrund des geringen Fe-Anteils als Verunreinigung im Material ausgeschlossen werden, betrachtet man den Querschliff, so zeigt sich, dass zahlreiche Fehlstellen/Lunker im Material vorhanden sind. Derartige oberflächennahe Lunker bzw. Fehlstellen können durch den Fräsprozess

freigelegt werden. Da diese Fehlstellen mit Prozessnebenprodukten gefüllt sind, kann es zu diesen lokalen Angriffen des korrosiven Mediums kommen. Auch hier ist es ratsam, weiterführende Untersuchungen an dicht gebauten Proben im ausgelagerten Zustand durchzuführen. Trotzdem zeigt das Legierungssystem Scancromal® Evo 1 eine gute Korrosionsbeständigkeit gegenüber von Scalmalloy® und EN AW 7085. Auch Miller W. S. et al. [189] und Palmer I. G. et al. [190] berichten von einer korrosionsbeständigen Al-Cr-Zr Legierung (Pulvermetallurgie). Auch in folgenden Literaturstellen [64,148,321] wird davon berichtet, dass Chrom in Al-Legierungen neben der SpRK-Beständigkeit auch die Korrosionsbeständigkeit erhöht. Im Querschilff der EN AW 7085 Legierung ist zu erkennen, dass der Pit in eine Tiefe von ca. 250 μ m reicht und sich dort immer weiter verzweigt (vermutlich entlang der Korngrenzen \rightarrow interkristallin, wie auch Tao J. et al. berichteten [322]). Pitting ist allerdings bei einer 7085 Legierung nichts ungewöhnliches [322]. Auf der Probenoberfläche sind massive Salzablagerungen (vermutlich Aluminiumhydroxid, Kupferoxid) zu erkennen.

Im Vergleich zu Scancromal® Evo 1 ("as-built") hat sich bei Scalmalloy® ("as-built") ein brauner Schleier über die Probe gelegt, nachdem diese der korrosiven Atmosphäre der Salzsprühkammer ausgesetzt war. Es haben sich auch hier vereinzelt Pits gebildet. Die Tiefe eines Pits beträgt in etwa 50 µm. Auch diese Pits können aus einer nicht optimalen Bauqualität (Oberflächennahe Fehlstellen/Lunker) resultieren, welche mit Prozessnebenprodukten verunreinigt sind. In den Pits sind Salzkristalle zu erkennen. Durch entsprechende Wärmebehandlung kann man das Korrosionsverhalten der Legierungssysteme entsprechend verbessern. Zhang H. et al. [98] berichteten beispielsweise davon, dass es bei Scalmalloy® zwei Gründe für den Rückgang der Korrosionsbeständigkeit an der Schmelzbadgrenze/Schweißbadgrenze gibt. Ein Grund ist die Kornfeinung an der Schmelzbadgrenze, die zu einer hohen Korngrenzendichte führt. Dadurch ist die Reaktionsaktivität entlang des Schmelzbades stark ausgeprägt und die Korrosion kann leicht auftreten. Zum anderen gibt es eine hohe Ausscheidungsdichte der Al₃(Sc,Zr)-Phasen an der Grenze des Schmelzbades. Diese Ausscheidungen können leicht als Mikroelektroden wirken und den Korrosionsprozess beschleunigen.

6.2 AI-Cr4.2-Sc-Zr Evo 2 (vorlegiert)

Um die Festigkeit bei gleichbleibender Duktilität von Scanromal® Evo 1 zu erhöhen, wurde Scancromal® Evo 2 (Toyal Batch AS566) entwickelt. Hierbei wurde der Chromanteil erhöht, während der Sc- und Zirkonanteil unverändert bleiben sollte. Die Ziel-Chemie des Pulvers war Al-Cr5-Sc0.73-Zr0.25. Der Ist-Wert des von Toyal hergestellten Scancromal® Evo 2 Pulvers (vorlegiert) beträgt allerdings Al-Cr4.2-Sc0.62-Zr0.29 (nach ICP-OES Messung → Kapitel 4.1, Tabelle 6).

6.2.1 Thermodynamische Berechnungen

Wie auch bei Scancromal® Evo 1 sind bei Scancromal® Evo 2 mit erhöhtem Chromanteil u.a. folgende Ausscheidungen zu erwarten: Al₁₃Cr₂, Al₃Sc und Al₃Zr (siehe Abbildung 102). Zum Vergleich zu Scancromal® Evo 1 sind im Phasendiagramm von Scancromal® Evo 2 keine wesentlichen Unterschiede erkennbar. Wie zu erwarten, treten weiterhin die gleichen Phasen auf, da die Elemente in beiden Legierungsvarianten gleich sind und sich lediglich im prozentualen Anteil unterscheiden.



Abbildung 102: Phasendiagramm von Scancromal® Evo 2, chemische Zusammensetzung für Berechnung: Al-Cr5-Sc0.73-Zr0.25 (Soll-Wert)

6.2.2 Pulver – Mikrostruktur

Die Pulverpartikel in Abbildung 103 sind weitestgehend sphärisch, auch wenn vereinzelt Partikel durch Satellitenbildung oder Agglomerate auffallen. Wie auch bei Scancromal® Evo 1 ist der Feinkornanteil dieser Pulvercharge (Scancromal® Evo 2) extrem niedrig. Zahlreiche Ausscheidungen unterschiedlicher Form (blumen-/sternförmig, blockig, stengelig/lange Kristalle) wurden auf der Pulveroberfläche zwischen den Dendriten an den Korngrenzen beobachtet und analysiert. Die Ausscheidungsgröße reicht von ca. 2-5 µm. Die EDX-Analyse (siehe Tabelle 24) ergab, dass alle Ausscheidungen Cr-reich sind (ca. 13 %). Da die EDX-Messung auch in die Tiefe geht (ca. 2 µm) wird auch Zirkon und Scandium detektiert. Es ist allerdings nicht auszuschließen, dass tatsächlich etwas Zirkon und/oder Scandium in den Al₁₃Cr₂-Ausscheidungen gelöst ist. Die Aluminium-Matrix-Messungen zeigen auch hier, dass die Legierungslemente (bis auf Chrom) vollständig in Lösung sind.



Abbildung 103: REM/BSD Bilder von Scancromal® Evo 2 Pulver, a) Übersicht der Partikelgrößenverteilung, b) und c) Oberfläche eines einzelnen, zellulär erstarrten Pulverpartikels mit verschiedenartig geformten Cr-reichen Phasen, welche oberflächlich aufwachsen bzw. ausscheiden oder "ausblühen"

Tabelle 24: Ergebnisse der EDX-Analyse des Scancromal® Evo 2 Pulvers aus Abbildung 103

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (AI ₁₃ Cr ₂)	bal.	13	0.5	0.3	blumen-/sternförmig, ca. 5 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	1.1	0.7	0.4	-
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	13.3	0.6	0.1	blumen-/sternförmig, ca. 5 µm
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	12.6	0.5	0.3	blumen-/sternförmig, ca. 5 µm
EDX-Spektrum 5 (Matrix)	bal.	1.9	0.8	0.3	-
EDX-Spektrum 6 (AI ₁₃ Cr ₂)	bal.	12.2	0.3	0.4	stengelig, blockig, ca. 2 µm lange Kristalle
EDX-Spektrum 7 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	14.2	0.6	0.2	stengelig, blockig, ca. 5 µm lange Kristalle
EDX-Spektrum 8 (Matrix)	bal.	2	0.6	0.4	-

In Abbildung 104 sind die Querschliffe zweier verschieden großer Scancromal® Evo 2 Pulverpartikel (aufgenommen mit REM/BSD) dargestellt. Die Ausscheidungen/Dispersoide im kleineren Pulverpartikel a) sind bis zu 6 µm groß und blockig ausgeformt. Die chemischen Zusammensetzungen der Ausscheidungen/Dispersoide sind in Tabelle 25 aufgeführt. Hierbei zeigt sich, dass die großen blockigen Phasen einen Chromgehalt von ca. 22 % aufweisen (kein Scandium und Zr wurde detektiert), während die blumen-/sternförmigen Ausscheidungen in b) mit ca. 13 % etwas ärmer an Chrom sind. Außerdem wurde ein geringer Scandiumgehalt von ca. 0.4 % in dieser blumenförmigen Ausscheidung ermittelt, was aber auch aus der Matrixzusammensetzung resultieren kann. Alle Elemente (bis auf Chrom) scheinen nahezu vollständig in Lösung zu sein. Zirkon wurde bei den Matrixmessungen nicht gefunden.



Abbildung 104: REM/BSD Bilder von Scancromal® Evo 2 Pulver im Schliff, a) und b) Pulverpartikelschliff mit blockigen/sternförmigen AlCr-reichen Ausscheidungen (möglicherweise Al₁₃Cr₂) und vereinzelten Mikroseigerungen an den Korngrenzen

Tabelle 25: Ergebnisse der EDX-Analyse des Scancromal® Ev	o 2 Pulvers im Schliff aus Abbildung 104

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	22.8	-	-	blockig, ca. 6 µm
EDX-Spektrum 2 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	22.5	-	-	blockig, ca. 6 µm
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	22.1	0.1	-	blockig, ca. 6 µm
EDX-Spektrum 4 (Matrix)	bal.	0.6	0.8	-	-
EDX-Spektrum 5 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	13.9	0.4	-	blumen-/sternförmig, ca. 9 µm
EDX-Spektrum 6 (Matrix)	bal.	3.3	0.8	-	-
EDX-Spektrum 7 (Matrix)	bal.	3.6	0.7	-	-

6.2.3 Parameterstudien und Prozessdynamik

Da das Legierungskonzept von Scancromal® Evo 2 sehr ähnlich zu dem von Evo 1 ist, wurde keine Parameterstudie durchgeführt. Die Parameter, welche bei Scancromal® Evo 1 zu einer relativen Dichte von 99.99 % geführt haben, wurden auf das neue Legierungskonzept Scancromal® Evo 2 übertragen. Eine Auflistung dieser Parameter ist in Kapitel 4.2 in Tabelle 10 dargestellt. Es konnte ein sehr dichter Würfel (99.93 %) gedruckt werden. Allerdings ist auch eine deutliche Anhäufung von Poren im Randbereich auf der linken Seite zu erkennen. Die Randporosität ist als unkritisch zu betrachten, da die gedruckten Zugproben maschinell bearbeitet (zerspant, abgedreht) werden.

Abbildung 105 a) zeigt die Prozessdynamik (aufgenommen mit einer Spiegelreflexkamera) beim Pulver-Aufschmelzen von Scancromal® Evo 2 und im Vergleich dazu b) Scalmalloy®. Wie auch bei Scancromal® Evo 1 läuft der L-PBF Prozess bei Scancromal® Evo 2 äußerst robust und Schweißspritzer arm. Die direkt generierten Oberflächen (XY-Ebene) sind auch hier sehr glänzend, glatt und kaum mit anhaftenden Partikeln versehen. Leichte Schmauch/Rauch-Bildung ist direkt neben den generierten Proben (auf der linken Seite) zu erkennen. Auch hier spiegelt sich die Plasmafackel in der glänzenden Oberfläche. Auch dieses Legierungskonzept hat sich also in Hinblick auf die Prozessstabilität bewährt.



Abbildung 105: Prozessdynamik während des L-PBF Prozesses, Bilder wurden mit einer Spiegelreflexkamera aufgenommen, a) Scancromal® Evo 2 und b) Scalmalloy® als Referenz, Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil), [3]

6.2.4 Wärmebehandlungsstudie/Härteverlauf

In Abbildung 106 sind die Härteverläufe ausgehend von der "as-built" Härte (3 Härteeindrücke pro Zeit und Temperatur) von Scancromal® Evo 2 abgebildet. Die "as-built" Härte (0 h) beträgt HB 104 \pm 1.2 und ist damit um ca. 48 HB geringer als der "peak-aged" Zustand mit HB 152 \pm 0.8. Die maximale Härte ("peak-aged" Zustand) wird nach einer Wärmebehandlung von 400°C/2h erreicht und fällt danach auch wieder rasch ab. Auffällig ist, dass bei 375°C nach 4 und 8 h die Härte nochmals ansteigt.



Abbildung 106: Wärmebehandlungsstudie von Scancromal® Evo 2, Brinellhärte (ausgehend vom as-built Zustand = 0 h) über der Zeit nach 1, 2 und 4 h (8 h nur bei 375°C), "peak-aged" Härte HB 152 ± 0.8 nach 400°C/2h

Abbildung 107 zeigt die "peak-aged" Härteverläufe zum Vergleich von Scancromal® Evo 2 (bei 400°C, "peak-aged" Temperatur) und Evo 1 (bei 350°C, "peak-aged" Temperatur). Gegenüber Evo 1 hat Scancromal® Evo 2 eine wesentlich höhere Grundhärte. Auch die "peak-aged" Härte ist etwas höher als bei Evo 1.



Abbildung 107: Härteverläufe von Scancromal® Evo 2 und Evo 1 zum Vergleich (ausgehend vom as-built Zustand = 0 h)

6.2.5 Mikrostruktur

In diesem Kapitel wird die Mikrostruktur von Scancromal® Evo 2 im Zustand "as-built" und wärmebehandelt bei 400°C/2h ("peak-aged") untersucht.

Scancromal® Evo 2 Gefüge "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Wie bei Scancromal® Evo 1 wachsen auch bei Scancromal® Evo 2 große Stengelkristalle über mehrere Schweißraupen in Baurichtung hinweg. Dieses Phänomen kann in Abbildung 108 betrachtet werden. Diese Mikrostrukturbilder sind durch eine Ätzung nach Barker entstanden, nachdem man sie im polarisierten Licht unter dem Auflichtmikroskop analysiert. Das Wachstum der Stengelkristalle wird scheinbar nicht durch die massiv wirkenden Ausscheidungssäume blockiert. In Abbildung 109 wurde das Gefüge mittels REM/BSD genauer betrachtet.



Abbildung 108: a) und b) Querschliffe (Ätzung nach Barker) von Scancromal® Evo 2 im Zustand "as-built", betrachtet im polarisierten Licht mit Auflichtmikroskop, b) vergrößerte Darstellung, Z zeigt die Baurichtung

Abbildung 109 zeigt REM/BSD-Aufnahmen von Scancromal® Evo 2 im Zustand "as-built" (Z-Ebene, polierter Querschliff). Die Stengelkristalle (Länge ca. 20-50 µm, Breite bzw. Durchmesser ca. 2-6 µm) sind deutlich zu erkennen, welche über mehrere Schweißraupen wachsen und dabei nicht von dem Ausscheidungssaum aus blockigen, Cr-reichen Ausscheidungen/Partikeln/Dispersoide an der Schweißbadgrenze blockiert werden. Der Ausscheidungssaum ist mit einer Breite von ca. 10 µm wesentlich breiter als der Ausscheidungssaum bei Scancromal® Evo 1 (Breite ca. 2-3 µm). Dies kann auf den erhöhten Chromanteil in Scancromal® Evo 2 zurückgeführt werden. Bei den primären Ausscheidungen handelt es sich auch hier höchstwahrscheinlich um Al₁₃Cr₂-Phasen (ca. 200-500 nm), wie die chemische Zusammensetzung in Tabelle 26 vermuten lässt. Bei den sehr kleinen Als(Sc_x,Zr_{1-x})) oder um AlCr-Phasen (I-Phase) handeln (siehe Abbildung 109 b)). Die Legierungselemente Cr, Sc und Zr scheinen auch größtenteils in Lösung zu sein, wie die EDX-Analysen der Matrix in Tabelle 26 zeigen.



Abbildung 109: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 2, a) Übersichtsbild einer Schweißbahn (Querschliff) bzw. eines Schmelzbades mit großen Stengelkristallen, die in Baurichtung Z wachsen, epitaxiales Kornwachstum über mehrere Schweißbahnen, großer/breiter Ausscheidungssaum an der Schmelzbadgrenze → Al₁₃Cr₂, b) Vergrößerung aus a), sehr kleine primäre AlCr-Ausscheidungen (oder vergröberte AlCr-Phasen/Dispersoide → I-Phase) in den Stengelkristallen erkennbar, Z zeigt die Baurichtung

Tabelle 26: Ergebnisse der EDX-Analyse des "as-built	" Würfels aus Abbildung 109
--	-----------------------------

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	14.2	0.3	0.2	blockig, ca. 0.5 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	4.9	0.8	0.3	-
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	4.7	0.6	0.4	-
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	10.2	0.4	0.2	blockig, ca. 0.5 µm
EDX-Spektrum 5 (Matrix)	bal.	4.6	0.6	0.2	-

Dass es sich bei der morphologischen Textur (REM/BSD) tatsächlich um die Form der Körner/Stengelkristalle handelt wurde bereits bei Scancromal® Evo 1 mittels Ätzungen und EBSD gezeigt. Auch bei Scancromal® Evo 2 zeigt der Querschliff nach Barker-Ätzung (Abbildung 108) eine Mikrostruktur, bestehend aus sichtbaren Schweißraupen (Ausscheidungssaum an den Schweißbadgrenzen markiert die Schweißraupen) und großen, langgestreckten Stengelkristallen, welche in Aufbaurichtung Z über mehrere Schweißraupen wachsen. Gleiches ist in Abbildung 109 (REM/BSD-Bilder → morphologische Textur) deutlich zu erkennen. Zur weiteren Bestätigung der Textur des Gefüges wurden EBSD-Messungen (Größe ca. 300x300 µm) am polierten Querschliff (Z-Ebene) durchgeführt (siehe Abbildung 110, Zustand "as-built", inverse Polfiguren(IPF)-Orientierungskarten). Mithilfe von Orientierungskarten und inverser Polfiguren wurde die Kristallorientierung dargestellt. Die

IPF-z Karte zeigt eine Textur aus Stengelkristallen → kristallographische Textur. Diese stimmt in etwa in ihrer Orientierung und Größe mit den Stengelkristallen aus den Barker-Ätzungen (Abbildung 108) und den REM/BSD-Bildern (Abbildung 109) überein. Es ist eine deutliche Dominanz der in <100>-Richtung (rot) gewachsenen Stengelkristalle zu erkennen. Ein Kristallwachstum in <101> (grün) und in <111>-Richtung (blau) ist kaum zu beobachten. Durch die inverse Polfigur aus Abbildung 110 rechts lässt sich auch die Tendenz des bevorzugten Kristallwachstums entlang der <100>-Richtung (rot) belegen. Die Schweißraupen und Ausscheidungssäume sind in den Orientierungskarten nicht erkennbar.



Abbildung 110: EBSD-Scan (IPF-z Orientierungskarte, Übersichtsaufnahme des Querschliffs in Z-Ebene über mehrere Schweißraupen) von Scancromal® Evo 2 im Zustand "as-built" mit inverser Polfigur, Z zeigt die Baurichtung

Um die Form und Größe (Durchmesser) der Stengelkristalle besser abschätzen/bestimmen zu können, wurden auch Aufschliffe (XY-Ebene) von Scancromal® Evo 2 im Zustand "as-built" angefertigt (siehe Abbildung 111, REM/BSD-Bild). Die gelb gestrichelte Linie zeigt einen einzelnen Stengelkristall mit einer leicht veränderten chemischen Zusammensetzung (oder, da dunkler \rightarrow könnte aber auch ein Orientierungskontrast sein) als die benachbarten Kristalle. Der Durchmesser dieses Stengelkristalls beträgt ca. 6-10 µm (zum Vergleich: Scancromal® Evo 1: Durchmesser ca. 15-20 µm).



Abbildung 111: REM/BSD-Bild (Draufsicht, XY-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 2, Z zeigt die Baurichtung

Scancromal® Evo 2 Gefüge wärmebehandelt bei 400°C/2h

Abbildung 112 zeigt die Gefügebilder (REM/BSD, Z-Ebene) vom wärmebehandelten Zustand ("peakaged", 400°C/2h) von Scancromal® Evo 2. Die dazugehörigen EDX-Messungen sind in Tabelle 27 aufgeführt. Das Gefüge im "peak-aged"-Zustand ist dem des "as-built" Gefüges sehr ähnlich. Sowohl die Größe/Breite des Ausscheidungssaumes, als auch die Breite und Länge der Stengelkristalle ist in beiden Zuständen ähnlich. In beiden Zuständen wachsen die Stengelkristalle durch den Ausscheidungssaum hindurch. Dieser besteht aus kleinen (ca. 20-200 nm) Cr-reichen Ausscheidungen. Vereinzelt sind auch größere, blockige Dispersoide (ca. 500 nm, vermutlich Al₁₃Cr₂) zu erkennen (siehe Abbildung 112 a) und b)). Die größeren Cr-reichen Ausscheidungen sind häufig am oberen Ende (in Baurichtung) des Ausscheidungssaumes zu erkennen. Abbildung 112 zeigt außerdem vergröberte, primäre Al₃Sc oder AlCr-Phasen (I-Phase, APT oder TEM-Untersuchungen notwending). Eine andere Erklärung wäre, dass es sich bei diesen Phasen um sekundäre Ausscheidungen (durch die Wärmebehandlung) handelt. Dann stellt sich allerdings die Frage, um was es sich im "as-built"-Zustand handelt, denn da sind die Ausscheidungen (in den Stengelkristallen) kleiner und geringer in der Anzahl. Unterschiede in der Matrixzusammensetzung zwischen dem "as-built"-Zustand und dem "peak-aged" Zustand lassen sich kaum erkennen. An den Korngrenzen sind außerdem vergröberte Al₁₃Cr₂-Dispersoide zu erkennen (siehe Abbildung 112 b)).



Abbildung 112: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines Würfels aus Scancromal® Evo 2 im "peak-aged" Zustand (400°C/2h), a) Übersichtsbild einer Schweißbahn (Querschliff) bzw. eines Schmelzbades mit großen Stengelkristallen, die in Baurichtung Z wachsen, epitaxiales Kornwachstum über mehrere Schweißbahnen, großer/breiter Ausscheidungssaum an der Schmelzbadgrenze → Al₁₃Cr₂, b) Vergrößerung aus a), sehr kleine, primäre/vergröberte oder sekundäre Al₃Sc- oder sekundäre AlCr-Ausscheidungen oder vergröberte Dispersoide (I-Phase) in den Stengelkristallen erkennbar, an den Korngrenzen haben sich sekundäre Al₁₃Cr₂-Phasen ausgeschieden, Z zeigt die Baurichtung

Tabelle 27: Ergebnisse der EDX-Analyse des wärmebehandelten Würfels (400°C/2h) aus Abbildung 112

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	15.3	0.2	-	blockig, ca. 0.5
EDX-Spektrum 2 (Al ₁₃ Cr ₂)	bal.	12.5	0.4	0.1	blockig, ca. 0.5
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	4.5	0.7	0.3	-
EDX-Spektrum 4 (Matrix)	bal.	4.7	0.7	0.3	-
EDX-Spektrum 5 (AI ₁₃ Cr ₂)	bal.	10.3	0.5	0.3	blockig, ca. 200 nm

6.2.6 Mechanische Eigenschaften (statisch)

In Abbildung 113 sind die Ergebnisse/Werkstoffkennwerte (inkl. Standardabweichung) der Zugversuche bei Raumtemperatur (Probenform: B4x20) abgebildet. Es zeigt sich, dass auch Scancromal® Evo 2 (im Vergleich zu Evo 1) ein sehr duktiles Legierungssystem ist. Die Bruchdehnung beträgt 18 % im "as-built" Z Zustand (Evo 1: 27 %) und die Brucheinschnürung beträgt 56 % (Evo 1: 86 %). Allerdings ist die Festigkeit bei Scancromal® Evo 2 höher, als bei Evo 1. Hier beträgt die Zugfestigkeit ("as-built" Z) 315 MPa (Evo 1: 206 MPa) und die Streckgrenze 236 MPa (Evo 1: 173 MPa). Der E-Modul beträgt 73.9 GPa (Evo 1: 72 GPa). Im "peak-aged" Z Zustand beträgt der E-Modul 74.3 GPa (Scancromal® Evo 1: 71.6 GPa). Der Grund für die höhere Festigkeit und die etwas geringere Duktilität kann auf den erhöhten Chrom-Gehalt zurückgeführt werden. In Abbildung 113 sind außerdem die mechanischen Eigenschaften im Zustand "as-built" XY (horizontal gedruckt) abgebildet. Diese unterscheiden sich leicht von den Proben, welche in Z-Richtung (vertikal) gedruckt wurden. Das bedeutet, dass auch bei Scancromal® Evo 2 eine leichte Anisotropie vorherrscht. Nach der Wärmebehandlung ("peak-aged", 400°C/2h Z) steigt die Zugfestigkeit auf 419 MPa und die Streckgrenze auf 414 MPa an, während die Bruchdehnung (15 %) und Brucheinschnürung (49 %) im Vergleich zum "as-built" Zustand nur leicht sinken.



Mechanische Eigenschaften (Prüftemp. RT) - Scancromal® Evo 2

Abbildung 113: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei Raumtemperatur) von Scancromal® Evo 2 im Zustand "asbuilt" Z, "as-built" XY und wärmebehandelt bei 400°C/2h Z ("peak-aged"), gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert

In Abbildung 114 sind die mechanischen Eigenschaften von Scancromal® Evo 2 ("peak-aged", 400°C/2h Z) über der Temperatur abgebildet. Niedrige Prüftemperaturen wie z.B. -196°C führen zu einem drastischen Festigkeitsanstieg (Zugfestigkeit = 598 MPa, Streckgrenze = 569 MPa). Die Bruchdehnung und Brucheinschnürung haben bei einer Prüftemperatur von -196°C allerdings die geringsten Werte mit 1.3 und 2.6 %. Die Zugfestigkeit und die Streckgrenze nehmen von -196°C bis 200°C fast linear ab. Von 200°C auf 300°C sinkt die Festigkeit nur noch um etwa 70 MPa. Allerdings steigt Bruchdehnung und Brucheinschnürung drastisch an, ausgehend von -196°C bis auf RT. Die hohen Duktilitätswerte bleiben bei 200°C fast genauso hoch wie bei RT und sinken dann leicht bei 300°C (A = 11 %, Z = 36 %).



Abbildung 114: Mechanische Eigenschaften über der Temperatur (statisch) von Scancromal® Evo 2 im Zustand wärmebehandelt ("peak-aged") bei 400°C/2h Z, gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert

6.2.7 Diskussion zu Al-Cr4.2-Sc-Zr Evo 2 (vorlegiert)

In Abbildung 115 ist ist das schematische "as-built" und "peak-aged" Gefüge von Scancromal® Evo 2 abgebildet.



Abbildung 115: Schematische Darstellung des Gefüges von Scancromal® Evo 2 im Zustand "as-built" (links) und "peak-aged" (rechts), bestehend aus CG-Bereich, links: "as-built" primäre Al₁₃Cr₂-Dispersoide sowie AlCr-Dispersoide (I-Phase) erkennbar, rechts: "peak-aged" vergröberte AlCr-Phasen sowie sekundäre Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen erkennbar, außerdem sind AlCr-Dispersoide an den Korngrenzen zu erkennen, die entweder vergröbert sind oder sich durch die Wärmebehandlung ausgeschieden haben, Z zeigt Baurichtung

Pulvercharakterisierung

Die Pulverpartikel sind wie auch bei Scancromal® Evo 1 größtenteils sphärisch und es sind nur wenige Satelliten oder andere Fehlstellen von Pulverkörnern zu erkennen, wie die REM-Untersuchungen gezeigt haben. Es fällt auf, dass sich bei Scancromal® Evo 2 durch den wesentlich höheren Chromgehalt im Vergleich zu Scancromal® Evo 1 deutlich größere und mehrere chromreiche Ausscheidungen und Dispersoide auf und in den Pulverpartikeln bilden, was auf den höheren Gehalt an Legierungselementen zurückzuführen ist. Betrachtet man die Ausscheidungen auf den Pulverkörnern so zeigt sich, dass diese vorzugsweise an den Korngrenzen ausgeschieden werden. An den Korngrenzen kommt es zu einer Diskontinuität in der Kristallstruktur. Die Gitterdehnung oder die Unterschiede in der atomaren Anordnung zwischen den benachbarten Kristallkörnern führen zu einer erhöhten Energie in diesem Bereich. Um diese Energie zu verringern, neigen die Atome dazu, sich zu aggregieren und Ausscheidungen an den Korngrenzen zu bilden. An den Korngrenzen kann die Konzentration von Fremdatomen oder Legierungselementen aufgrund von Segregation oder Diffusionseffekten höher sein. Diese erhöhte Konzentration fördert die Ausscheidungsbildung, da die Atome eher zu einer bestimmten Phase oder Verbindung neigen. Außerdem können die Korngrenzen als Nukleationszentren dienen, an denen sich Keime bilden und wachsen können (heterogene Keimbildung).

Auch die Form dieser primären Ausscheidungen oder Dispersoide unterscheidet sich deutlich zwischen beiden Legierungssystemen. Neben blumen- und sternförmigen Ausscheidungen wurden auch lange stengelige Ausscheidungen sowie ein übersättigter Mischkristall gefunden. Blockige Dispersoide konnten im Pulverschliff nachgewiesen werden. So zeigt sich, dass in kleineren Pulverpartikeln bei Scancromal® Evo 2 blockige Al₁₃Cr₂-Dispersoide vorhanden sind, deren Chromgehalt mit den Werten aus der Literatur übereinstimmt [231,323]. Große blumenförmige Ausscheidungen sind auch in größeren Pulverkörnern zu finden. Diese haben im Vergleich zu den blockigen Dispersoide einen geringeren Gehalt an Chrom. Der Grund für die zahlreichen Ausscheidungen und Dispersoide auf und in den Pulverpartikeln könnte zum einen der höhere Chrom-Gehalt und zum anderen langsamere

Abkühlbedingungen bei der Pulververdüsung sein. Die EDX-Messung der Matrix zeigt, dass Chrom nicht komplett in Lösung ist. Dies erklärt auch die Menge an Ausscheidungen/Dispersoiden. Trotzdem ist der Chrom-Gehalt, welcher in Lösung ist immer noch um Faktor 1.5-2 größer, als das Gleichgewichtslimit von 0.77 % Chrom [124]. Dies ist eine weitere Bestätigung für die Schnellerstarrung.

Parameterstudien und Prozessdynamik

Da das Legierungskonzept Scancromal® Evo 2 sehr ähnlich zu Scancromal® Evo 1 ist, wurde keine Parameterstudie zur Entwicklung eines Parametersatzes durchgeführt. Mit dem für Evo 1 entwickelten Parametersatz konnten Dichtewerte von 99.93 % bei Evo 2 erzielt werden. Diese Übertragbarkeit des Prozessparametersatzes ist auf die chemische Zusammensetzung des Pulvers zurückzuführen. Denn wenn die Zusammensetzungen ähnlich oder gleich sind, dann werden auch die thermophysikalischen Eigenschaften wie z.B. Viskosität, Oberflächenspannung etc. nicht oder nur kaum beeinflusst. Die gute Übertragbarkeit des Parametersatzes zeigte sich auch in der Verarbeitung/Aufschmelzverhalten. Es konnten wie auch bei Scancromal® Evo 1 sehr glatte und glänzende Oberflächen direkt nach dem Aufschmelzen der einzelnen Schichten erzielt werden. Auch der verminderte Spritzerflug im Vergleich zu Scalmalloy® ist hervorzuheben.

Gefüge im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Wie auch bei Scancromal® Evo 1 bildet sich auch bei Evo 2 ein Gefüge mit morphologischer Textur aus (Abbildung 115). Dies ist an den Querschilffen nach Barker Ätzung besonders gut zu erkennen. Der Grund für die Entstehung dieses Gefüges wurde bereits in Kapitel 6.1.11 beschrieben. Auch die REM/BSD-Bilder bestätigten die Textur des Gefüges. Das Gefüge ist grundsätzlich etwas feiner als bei Scancromal® Evo 1. Der Grund hierfür könnte auf den erhöhten Chrom-Gehalt zurückgeführt werden. Chrom hat einen kornfeinenden Einfluss, insbesondere dann, wenn der Zusatz für das Einsetzen einer peritektischen Reaktion genügend hoch ist [64]. Demgegenüber steht die Untersuchung von Mondolfo L., der von einem sehr limitierten Kornfeinungseffekt spricht [66]. Kimura T. et al. [324] und Hori S. et al. [325] berichten allerdings auch von einem kornfeinenden Effekt durch die Zugabe von Chrom zu Aluminium. Dass der Kornfeinungseffekt mit dem Scandium-Gehalt zusammenhängt, kann ebenfalls ausgeschlossen werden, da in Evo 2 0.1 % weniger Scandium enthalten ist, als in Evo 1.

Mithilfe von EBSD-Messungen konnte ebenfalls eine Textur (kristallographisch) nachgewiesen werden. Es ist eine deutliche Dominanz der in <100>-Richtung (rot) gewachsenen Stengelkristalle zu erkennen. Ein Kristallwachstum in <101> und in <111>-Richtung ist kaum zu beobachten. Diese Ergebnisse sind sehr ähnlich zu denen von Scancromal® Evo 1.

Der Ausscheidungssaum bei Scancromal® Evo 2 ist durch den höheren Chrom-Gehalt auch deutlich breiter als bei Evo 1. Die großen und blockigen Phasen/Dispersoide sind häufig an der Schweißbadgrenze, über dem feineren Ausscheidungssaum zu erkennen (Abbildung 115). Dabei handelt es sich höchstwahrscheinlich um die Al₁₃Cr₂-Phase, mit einer Größe von ca. 200-500 nm. Anhand der zahlreichen chromreichen Phasen zeigt sich aber auch, dass die Abkühl- und Erstarrungsbedingungen nicht ausreichend hoch waren, um den gesamten Gehalt an Legierungselementen in Lösung zu halten.

Der Aufschliff in XY-Ebene zeigt die Geometrie bzw. Form einzelner Stengelkristalle. Es fällt auf, dass diese ein irreguläre Form haben und sich damit ineinander "verkeilen".

Gefüge im wärmebehandelten Zustand

Im ausgehärteten Zustand nach der Wärmebehandlung sind nun auch zahlreiche Ausscheidungen zwischen den Stengelkristallen an den Korngrenzen zu erkennen. Dabei kann es sich um sekundäre Al₁₃Cr₂-Ausscheidungen und um vergröberte primäre AlCr-reiche Dispersoide handeln. Deutlich zu erkennen ist im Vergleich zum "as-built" Zustand, dass sich zahlreiche kleine Ausscheidungen im "peakaged" Zustand in den Stengelkristallen gebildet haben. Bei diesen Ausscheidungen könnte es sich um die I-Phase (kleine AlCr-Ausscheidung, (Abbildung 115)) oder um sekundäre Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen handeln. Denkbar ist auch, dass es sich bei diesen Phasen um sekundär ausgeschiedene, aber vergröberte Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen handelt. Wie Martucci A. et al. und Spierings A. B. [8,306] herausgefunden haben, scheidet sich die Al₃(Sc,Zr)-Phase bei einer Temperatur von 325°C aus. Da die Scancromal® Evo 2 Proben den "peak-aged" Zustand aber erst nach 400°C/2h erreichen, sind die Al₃(Sc,Zr)-Phasen nach dieser Zeit und Temperatur bereits vergröbert.

Die chemische Zusammensetzung der Matrix zeigt im Vergleich zum "as-built" Zustand kaum Veränderung. Dies spricht für die thermische Stabilität des Legierungssystems. Diese Ergebnisse passen auch sehr gut zu den Untersuchungen von Kimura T. et al. [324], welche auch im "peak-aged" Zustand von einer Al-Cr3 Legierung keine Entmischung des Mischkristalls feststellen konnte.

<u>Wärmebehandlungsstudie</u>

Scancromal® Evo 2 weist im Zustand "as-built" eine wesentlich höhere Härte auf als Evo 1. Dieser Härteanstieg ist auf die Mischkristallverfestigung durch Chrom zurückzuführen. Es ist bekannt, dass die Gitterkonstanten mit zunehmendem Chrom-Mischkristallgehalt in Aluminiumlegierungen abnehmen, da die Größe eines Chromatoms signifikant kleiner ist, als die eines Aluminiumatoms [324,326]. Dadurch fördert der Chrom-Mischkristall die Mischkristallhärtung. Ein weiterer Grund für die höhere Härte könnte die Korngrenzenhärtung/Feinkornghärtung (Hall-Petch) sein. Denn das Gefüge von Scancromal® Evo 2 ist feiner (kleinere Stängelkristalle) als das von Scancromal® Evo 1.

Die "peak-aged" Härte von Scancromal® Evo 2 ist nur geringfügig höher als die von Evo 1. Nach Erreichen der "peak-aged" Härte fällt der Verlauf mit ansteigender Zeit rasch ab, was auf ein vergröbern der Phasen zurückzuführen ist. Es stellst sich allerdings die Frage, warum der "peak-aged" Zustand bei Scancromal® Evo 2 bei 400°C/2h und bei Scancromal® Evo 1 bei 350°C/2 h erreicht wird. Beide Legierungssystem sind bis auf den Unterschied des Chromgehaltes sehr ähnlich. Die Legierungssysteme erreichen bei einer Temperatur von 350°C nach 1 h in etwa dieselbe Härte. Dies könnte auf den Scandium- und Chromgehalt zurückgeführt werden. Zu diesem Zeitpunkt müsste gemäß Martucci A. et al. [306] eine große Menge an Al₃(Sc,Zr)-Phasen ausgeschieden sein. In Evo 1 ist jedoch 0.1 % mehr Scandium enthalten, als in Evo 2, während in Evo 2 1.6 % mehr Chrom enthalten ist, als in Evo 1. Während Chrom zwar die "as-built" Härte durch Mischkristallverfestigung erhöht, trägt Scandium maßgeblich zur Härtesteigerung durch Ausscheidungshärtung im wärmebehandelten Zustand bei. Deshalb sind bei dieser Zeit und Temperatur (350°C/1h) die Härtewerte fast identisch. Die "peak-aged" Härte bei Scancromal® Evo 2 ist vermutlich durch sekundäre AlCr-Ausscheidungen etwas höher, als bei Evo 1. Miller W. et al. [200] und Adkins N. J. E. [123] berichten von einer Härtesteigerung durch sekundäre AlCr-Ausscheidungen, während Kimura T. et al. [324] zwar von einer leichten Härtesteigerung schreiben, diese jedoch auf Mischkristallverfestigung durch Chrom zurückführen.

Interessant ist allerdings auch der Härteverlauf bei einer Temperatur 375°C (siehe Abbildung 106). Nachdem die Härte auf ca. 130 HB nach 1 h ansteigt, fällt diese nach 2 h leicht ab, ehe die Härte dann nach 4 h auf ca. 140 HB und nach 8 h auf 148 HB ansteigt. Es scheint, als würden dort multiple

Ausscheidungsmechanismen/Härtungseffekte zum Tragen kommen. Derartige Härteverläufe konnten von Tsakiropoulos P. et al. [220] an Al-Cr-Zr Legierungen nicht ermittelt werden. Auch Rokhlin L. L. et al. [327] haben an Al-Cr-Sc Legierungen derartige Härteverläufe nicht entdeckt. Zhang H. et al. [328] haben allerdings einen ähnlichen Härteverlauf an Scalmalloy® festgestellt. Interessant hierbei ist, dass dieser Härteverlauf sehr gut mit der Streckgrenze korreliert. Bei höheren Härten ist die Streckgrenze ebenfalls hoch und bei niedrigeren Härtewerten ist auch die Streckgrenze geringer. Um welche Effekte oder Mechanismen es sich hierbei handelt, erfordert weitere Untersuchungen. Es ist auch nicht auszuschließen, dass es sich bei diesem nicht stringenten Härteverlauf um Messungenauigkeit handelt.

Mechanische Eigenschaften/Zugversuche

Scancromal® Evo 2 ist ein ähnlich duktiles Werkstoffkonzept wie Scancromal® Evo 1 \rightarrow siehe Abbildung 144. Die etwas niedrigeren Dehnungswerte können auf den erhöhten Chrom-Gehalt zurückgeführt werden. Dadurch liegen im "as-built" Zustand zahlreiche AlCr-Dispersoide vor, welche als Rissinitiierungsstellen fungieren können [190]. Die höhere Festigkeit kann auf das feinere Gefüge (Feinkornhärtung/Korngrenzenhärtung) und auf den höheren Gehalt an Chrom zurückgeführt werden.

Die "as-built" Proben, welche in XY gedruckt wurden, haben in etwa die gleichen Kennwerte, wie die vertikalen Proben. Dennoch gibt es leichte Abweichungen in der Streckgrenze. Auch die Duktilität ist etwas höher, was auf eine leichte Anisotropie durch die Textur von Scancromal® Evo 2 schließen lässt. Diese Ergebnisse bzw. diese Steigerung des E-Moduls decken sich auch mit den Untersuchungen von Palmer I. et al. [190], die herausgefunden haben, dass durch die Zugabe von Chrom in Aluminium mit steigendem Legierungselement-Gehalt auch der E-Modul steigt. Der Grund, warum die verdünnte Zicromal® Variante einen höheren E-Modul im "as-built" Z Zustand hat, als Scancromal® Evo 2 ist auf das Legierungselement Mangan zurückzuführen. Lavernia E. et al. [269] haben herausgefunden, dass mit steigendem Mangan-Gehalt auch der E-Modul steigt.

Die Festigkeitssteigerung bei Scancromal® Evo 2 kann auf einen höheren Chrom-Gehalt zurückgeführt werden. Die Dispersionshärtung durch primär ausgeschiedene Chrom-Phasen scheint nur einen geringen Beitrag zur Festigkeitssteigerung nach der Wärmebehandlung zu haben. Es ist allerdings auch zu beachten, dass in Scancromal® Evo 2 0.1 % weniger Scandium enthalten ist, als in Evo 1. Durch einen höheren Scandium-Gehalt hätte die Festigkeit durch sekundäre Al₃(Sc,Zr)-Phasen weiter gesteigert werden können.

Abbildung 114 zeigt den Festigkeits- und Duktilitätsverlauf von Scancromal® Evo 2 über der Temperatur. Grundsätzlich lässt sich sagen, dass durch die Erhöhung von Chrom auch eine bessere thermische Beständigkeit des Legierungssystems erreicht wurde, wie die Materialeigenschaften bei 200°C und 300°C Prüftemperatur zeigen (siehe Abbildung 142 und Abbildung 143). Dies berichtete auch Sokolovskaya E. et al. [169], die Al-Cr und Al-Cr-Zr-Legierungen untersucht haben, sowie Inoue A. et al. [215] die Al-Cr Legierungen erforscht haben und von der thermischen Beständigkeit von Al-Cr berichteten. Förderlich für die thermische Beständigkeit ist auch die Zugabe von Zirkon, wie Bayoumy D. et al. [329] herausgefunden haben. Bis zu 50 % des Zr löst sich in Partikeln des Typs Al₃Sc und bildet eine Al₃(Sc_{1-x},Zr_x)-Phase, die thermisch stabiler als Al₃Sc ist, was auf die geringere Diffusionsfähigkeit von Zr in Al im Vergleich zu Scandium zurückzuführen ist.

6.3 AI-Cr3.1-Mo-Sc-Zr Evo 3 (vorlegiert)

Bei dieser Scancromal® Version (Evo 3, Toyal Batch AS567, vorlegiert) kommt Molybdän aufgrund der in der Literatur beschriebenen (siehe Kapitel 3.3.7.2 und 10.2) positiven Eigenschaften (Festigkeitssteigerung, Korrosionsbeständigkeit gegenüber Lochfraß (engl. "pitting"), thermische Stabilität wegen geringer Diffusion) zum Einsatz. Die Ist-Chemie ist mit Al-Cr3.1-Mo1.4-Sc0.64-Zr0.29 (\rightarrow Kapitel 4.1, Tabelle 6), sehr nahe am Zielwert mit Al-Cr3-Mo1.5-Sc0.73-Zr0.25. Der Chromgehalt wurde für Scancromal® Evo 3 leicht gesenkt, da bereits 1.5 % Molybdän zulegiert wurde.

6.3.1 Thermodynamische Berechnungen

Bei Scancromal® Evo 3 sind (gemäß thermodynamischer Berechnungen) folgende Ausscheidungen zu erwarten (siehe Phasendiagramm in Abbildung 116). Gemäß der Literatur (siehe Stand der Technik) sind u.a. folgende Ausscheidungen zu erwarten: Al₁₃Cr₂, Al₁₃(Cr_x,Mo_{1-x})₂, Al₁₂Mo, Al₃Sc und Al₃Zr. Im Vergleich zu Scancromal® Evo 1 und 2 treten laut Phasendiagramm nun auch AlMo-Phasen auf, da in Scancromal® Evo 3 Molybdän zulegiert wurde.



Abbildung 116: Phasendiagramm von Scancromal® Evo 3, chemische Zusammensetzung für Berechnung: Al-Cr3-Mo1.5-Sc0.73-Zr0.25 (Soll-Wert)

6.3.2 Pulver – Mikrostruktur

Das Scancromal® Evo 3 Pulver ist in Abbildung 117 a) zu sehen. Die Pulverpartikel sind größtenteils sphärisch eingeformt. Vereinzelt sind Unregelmäßigkeiten in Form von Satellitenbildung oder Agglomerationen mancher Pulverpartikel zu beobachten. Der Feinkornanteil dieser Pulvercharge ist sehr gering. In Abbildung 117 b) und c) ist die dendritische Erstarrungsstruktur verschiedener Pulverpartikel mit unterschiedlich geformten Ausscheidungen an den Korngrenzen zu sehen. Die Ergebnisse der EDX-Analyse der Ausscheidungen können aus Tabelle 28 entnommen werden. Neben blumen- und sternförmigen Ausscheidungen sind auch blockige Dispersoide auf der Pulveroberfläche zu erkennen. Bei der Phase, welche mit dem EDX-Spektrum 1 analysiert wurde, handelt es sich vermutlich um Al₁₃(Cr,Mo)₂. Diese Ausscheidung hat einen Chromanteil von ca. 10.4 % und einen Molybdänanteil von ca. 4.4 %. Der Scandium- und Zirkongehalt resultiert höchstwahrscheinlich aus der Matrixzusammensetzung. Des Weiteren sind blockige Ausscheidungen gefunden worden (Größe ca. 1-3 µm), welche mit den EDX-Spektren 4 und 9 analysiert wurden. Diese Dispersoide sind reich an Chrom (> 10 %), Molybdän (> 3-6 %), Scandium (> 2 %) sowie Zirkon (> 0.5-1.3 %). Hierbei könnte es sich um eine sehr komplexe Ausscheidung (AlCrMoSc) handeln. Die Matrix-Messungen bestätigen eine hohe Löslichkeit an Scandium und Zirkon, während Chrom und Molybdän nur zu etwa 0.9-1.4 % und zu 0.1-0.6 % gelöst sind.



Abbildung 117: REM/BSD Bilder von Scancromal® Evo 3 Pulver, a) Übersicht der Partikelgrößenverteilung, b) und c) Oberfläche eines einzelnen, zellulär erstarrten Pulverpartikels mit verschiedenartig geformten Cr- und Mo-reichen Phasen, welche sich meistens intergranular ausscheiden

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Мо	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	10.4	4.4	0.5	0.2	sternförmig, stengelig, ca. 3 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	0.9	0.1	0.6	0.4	-
EDX-Spektrum 3 (Matrix)	bal.	0.9	0.3	0.7	0.4	-
EDX-Spektrum 4 (AICrMoSc?)	bal.	10.5	3.8	2.6	0.5	blockig, ca. 3 µm
EDX-Spektrum 5 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	12.7	5.3	0.5	0.4	blumenförmig, ca. 3 µm
EDX-Spektrum 6 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	10.3	3.8	0.7	-	blumen-/sternförmig, ca. 3 µm
EDX-Spektrum 7 (AICrMoSc?)	bal.	7.7	3.5	2.2	0.8	blockig, ca. 1-3 µm
EDX-Spektrum 8 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	8.9	3.5	0.6	0.2	blumenförmig, ca. 1-3 µm
EDX-Spektrum 9 (AlCrMoSc?)	bal.	10.5	6.4	2.9	1.3	blockig, ca. 1-2 μm
EDX-Spektrum 10 (Matrix)	bal.	1.4	0.6	0.5	0.1	-

Tabelle 28: Ergebnisse der EDX-Analyse des Scancromal® Evo 3 Pulvers aus Abbildung 117

Abbildung 118 zeigt die REM/BSD Aufnahmen des Querschliffs zweier Pulverpartikel aus Scancromal® Evo 3. Auch im Inneren der Pulverkörner sind ähnliche Ausscheidungsformen (stengelig, blumenförmig, blockig) wie auf der Pulveroberfläche zu erkennen. Die chemischen Zusammensetzungen der Dispersoide sowie der Matrix werden in Tabelle 29 aufgeführt. Auch hier fällt bei der Matrix-Messung auf, dass die Elemente Chrom und Molybdän kaum in Lösung gehalten werden konnten (EDX-Spektrum 1: Cr: 0.6 %, Mo: 0.2 %, Sc: 0.7 %). Große blumenförmige Ausscheidungen (EDX-Spektrum

8, Durchmesser ca. 10 μm, Cr: 7.2 %, Mo: 2.8 %) sind in Abbildung 118 b) zu sehen. Es könnte sich um Al₁₃(Cr,Mo)₂ handeln. In diesem Pulverpartikel wurde außerdem eine blockige Ausscheidung analysiert (EDX-Spektrum 7), welche neben Chrom und Molybdän auch einen relativ hohen Scandiumgehalt (2.7 %) aufweist. Vielleicht handelt es sich hierbei um äußerst komplexe AlCrMoSc-Phasen. Hierfür sind weiterführende Untersuchungen notwendig (z.B. TEM).



Abbildung 118: REM/BSD Bilder von Scancromal® Evo 3 Pulver im Schliff, a) Übersichtsbild mit vielen Ausscheidungen, b) Vergrößerung eines anderen Pulverpartikels a) mit stengeligen/sternförmigen AlCrMo-reichen Ausscheidungen (möglicherweise Al₁₃(Cr,Mo)₂-Phasen), b) blumenförmige und blockige Ausscheidungen (AlCrMo-Ausscheidungen mit Scandium angereichert)

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Мо	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Matrix)	bal.	0.6	0.2	0.7	-	-
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	0.7	0.2	0.9	-	-
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	13.4	7.2	0.2	-	stengelig, ca. 10 µm Länge
EDX-Spektrum 4 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	12	6.7	0.2	-	stengelig, sternförmig, ca. 10 µm
EDX-Spektrum 5 (Matrix)	bal.	0.6	0.3	0.7	0.9	-
EDX-Spektrum 6 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	14.4	8	0.1	-	stengelig, ca. 8 µm Länge
EDX-Spektrum 7 (AICrMoSc)	bal.	10.1	5.2	2.7	-	blockig, ca. 3-4 µm
EDX-Spektrum 8 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	7.2	2.8	0.6	-	blumenförmig, ca. 10 µm
EDX-Spektrum 9 (AICrMoSc)	bal.	7.3	3.5	2.0	-	blockig, ca. 2 µm
EDX-Spektrum 10 (AI ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	5.4	2.1	0.6	-	blumenförmig, anders orientiert, ca. 10 µm

Tabelle 29: Ergebnisse der EDX-Analyse des Scancromal® Evo 3 Pulvers im Schliff aus Abbildung 118

6.3.3 Parameterstudien und Prozessdynamik

Bei Scancromal® Evo 3 wurde keine Parameterstudie durchgeführt. Das Legierungskonzept ist ähnlich zu Evo 1 und Evo 2. Deshalb sind die Parameter aus Evo 1 und Evo 2 für Scancromal® Evo 3 adaptiert worden. Eine Auflistung dieser Parameter ist in Tabelle 10 in Kapitel 4.2 dargestellt. Trotz einer partiell erhöhten Randporosität ist es gelungen, einen sehr dichten Würfel (> 99.9 %) zu generieren. Der Parametersatz hat sich also zum wiederholten Male bewährt. Die Randporosität ist als unkritisch zu betrachten, da die gedruckten Zugproben maschinell bearbeitet (zerspant, abgedreht) werden.

Obwohl sich das neue Legierungskonzept Scancromal® Evo 3 durch den Zusatz von Molybdän zu Evo 1 und 2 unterscheidet, ist das Schmelzverhalten gleichbleibend ruhig und robust, wie Abbildung 119 zeigt. Glänzende und glatte Oberflächen, in denen sich die Plasmafackel spiegelt, resultieren nach dem direkten Aufschmelzen/Generieren des Materials. Keine Materialanhäufungen oder Schmelzbadaufwürfe an den Rändern sind zu erkennen. Etwas Schmauch auf der jeweils linken, Gasstrom-abgewandten Seite scheint sich niederzulegen. Auch sind vereinzelt anhaftende Partikel auf der generierten Oberfläche erkennbar.



Abbildung 119: Prozessdynamik während des L-PBF Prozesses, Bilder wurden mit einer Spiegelreflexkamera aufgenommen, a) Scancromal® Evo 3 und b) Scalmalloy® als Referenz, Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil), [3]

Das neue Materialkonzept Scancromal® Evo 3 wurde ebenfalls genauer (unter Zuhilfenahme von High-Speed-Videos) untersucht, um etwaige Unterschiede in der Prozessdynamik zu Scancromal® Evo 1 erkennen zu können (siehe Abbildung 120 a)-c)). Grundsätzlich zeigen auch die Screenshots aus den High-Speed-Videos ein sehr robustes und stabiles Auf- und Umschmelzverhalten von Scancromal® Evo 3. Auch die Oberfläche ist glänzend und glatt, mit vereinzelten Pulverpartikel-Anhaftungen. Die Plasmafackel ist in etwa gleich große wie auch bei Scancromal® Evo 1. Es fällt jedoch auf, dass während des Prozesses etwas mehr (im Vergleich zu Zicromal® und Scalmalloy® aber immer noch vernachlässigbar wenig) Schmauch entsteht, als bei Scancromal® Evo 1. Des Weiteren fällt beim Betrachten der Videoaufnahmen auf, dass bei Scancromal® Evo 3 auch etwas mehr Pulverpartikel (Schweißspritzer, aufgewirbelte Partikel, Schmelzbadauswürfe, durch den Laserstrahl beschleunigte Pulverpartikel) umherfliegen, allerdings auch hier wesentlich weniger als bei Zicromal® und Scalmalloy®. Eine weitere, interessante Beobachtung sind glühende und umherfliegende Pulverpatikel, die (vom Laser getroffen) beschleunigt werden und dann über das Pulverbett rollen. Diese hinterlassen teilweise kleine Ausbuchtungen im Pulverbett sowie dunkle/schwarze Ablagerungen (siehe Abbildung 120 b) und c) auf der linken, Gasstrom-abgewandten Seite).



Abbildung 120: Screenshots aus den High-Speed-Video Aufnahmen zur Veranschaulichung der Prozessdynamik von Scancromal® Evo 3 a)-c) und zum Vergleich von Scalmalloy® d)-f), Schutzgas (Argon) strömt von rechts nach links (weißer Pfeil), [3]

Die ruhige Prozessdynamik/Umschmelzverhalten aller 3 Scancromal® Varianten spiegelt sich auch in der Oberflächengüte/Oberflächenrauheit wider. In Abbildung 121 ist deshalb ein gedrucktes Bauteil (Montagehilfe) aus Scancromal® Evo 3 im "as-built" Zustand (ohne Wärmebehandlung, ohne Nachbearbeitung) dargestellt. Äußerst glatte, glänzende/spiegelnde Oberflächen (wie sie auch während des L-PBF Prozesses beobachtet wurden) können mithilfe dieses Legierungskonzeptes realisiert werden.



Abbildung 121: Bauteil (Montagehilfe) gedruckt mit Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung und ohne Nachbearbeitung)

6.3.4 Wärmebehandlungsstudie/Härteverlauf

Durch eine ausführliche Wärmebehandlungsstudie (siehe Abbildung 122) konnte die maximale Härte (HB 151 \pm 0.8) von Scancromal® Evo 3 bei 400°C/1h ermittelt werden. Damit liegt dieser "peak-aged" Wert um ca. 50 HB höher als die Härte im "as-built" Zustand (HB 101 \pm 2.2). Die Härte fällt bei längeren Wärmebehandlungszeiten und höheren Temperaturen (350°C und 400°C) wieder rasch ab. Auffällig ist, dass bei 375°C nochmal eine Härteanstieg nach 4 h beobachtet wird.



Abbildung 122: Wärmebehandlungsstudie von Scancromal® Evo 3, Brinellhärte (ausgehend vom "as-built" Zustand = 0 h) über der Zeit nach 1, 2 und 4 h (8 h nur bei 375°C), "peak-aged" Härte HB 151 ± 0.8 nach 400°C/1h

Abbildung 123 zeigt die "peak-aged" Härteverläufe der drei verschiedenen Scancromal® Varianten, ausgehend vom "as-built" Zustand. Die Grundhärte von Scancromal® Evo 3 ist etwas geringer als die von Evo 2. Auch die "peak-aged" Härte ist zu Scancromal® Evo 2 in etwa gleich.



Wärmebehandlungsstudie - Härte über der Zeit - Scancromal® Evo 1, Evo 2 und Evo 3

Abbildung 123: Härteverlauf von Scancromal® Evo 3, Evo 2 und Evo 1 zum Vergleich (ausgehend vom "as-built" Zustand = 0 h)

6.3.5 Mikrostruktur

In diesem Kapitel wird die Mikrostruktur von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" und wärmebehandelt bei 400°C/1h ("peak-aged") untersucht.

Scancromal® Evo 3 Gefüge "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Anders als bei Scancromal® Evo 1 und 2 scheint Scancromal® Evo 3 auf die Barker-Ätzung nicht sehr gut anzuschlagen (siehe Abbildung 124). Die Mikrostruktur ist deutlich kontrastärmer und weniger farbig. Es wirkt so, als wäre das Gefüge überätzt. Trotzdem können auch hier massive Ausscheidungssäume (silber) sichtbar gemacht werden. Auch das epitaxiale Kornwachstum der Stengelkristalle über mehrere Schweißraupen hinweg ist in Abbildung 124 zu erkennen. Um weitere Aussagen über Ausscheidungen und Korngröße etc. treffen zu können, wurden polierte Querschiffe im REM/BSD betrachtet (siehe Abbildung 125).



Abbildung 124: a) und b) Querschliffe (Ätzung nach Barker) von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built", betrachtet im polarisierten Licht mit Auflichtmikroskop, b) vergrößerte Darstellung, Z zeigt die Baurichtung

In Abbildung 125 sind REM/BSD-Aufnahmen von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" (Z-Ebene, polierter Querschliff) zu sehen. Auch bei dieser Scancromal®-Legierung wachsen die Stengelkristalle mit einer Länge von ca. 20-50 µm und einer Breite von ca. 2-10 µm über mehrere Schweißraupen und werden dabei nicht von den blockigen, primären AlCrMo-Dispersoide (primär ausgeschieden, Größe ca. 0.02-0.5 µm) an der Schweißbadgrenze blockiert. Der Ausscheidungssaum (bestehend aus primär ausgeschiedenen Dispersoiden/Partikeln) ist mit einer Breite von ca. 4-8 µm etwas kleiner als bei Scancromal® Evo 2 (10 µm), jedoch immer noch größer als bei Scancromal® Evo 1 (2-3 µm). Dies könnte auch auf den geringeren Chromgehalt von 3.1 % (Scancromal® Evo 2: 4.2 % Chrom) zurückzuführen sein. Bei den primär ausgeschiedenen Dispersoiden könnte es sich gemäß Tabelle 30 um Al₁₃(Cr,Mo)₂-Phasen handeln (ca. 0.2-0.5 µm). Diese Partikel haben eine chemische Zusammensetzung bestehend aus Chrom: 7.8 %, Molybdän: 3.6 (Scandium: 0.5 % und Zirkon: 0.2 %) (siehe Tabelle 30, EDX-Spektrum 1). Bei den sehr kleinen Ausscheidungen in den Stengelkristallen könnte es sich um Al₃Sc-Phasen (oder auch Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})) oder um AlCr-Phasen handeln (siehe Abbildung 125 b)). Um das final zu klären, wären weitere Untersuchungen (z.B. TEM) notwendig. EDX-Analysen zeigen, dass die Legierungselemente weitestgehend in Lösung sind \rightarrow siehe Tabelle 30.



Abbildung 125: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 3, a) Übersichtsbild einer Schweißbahn (Querschliff) bzw. eines Schmelzbades mit großen Stengelkristallen, die in Baurichtung Z wachsen, epitaxiales Kornwachstum über mehrere Schweißbahnen, großer/breiter Ausscheidungssaum an der Schmelzbadgrenze → AlCrMo-Ausscheidungen, b) Vergrößerung aus a), sehr kleine primäre Al₃Sc-Ausscheidungen oder AlCr-Partikel in den Stengelkristallen erkennbar, Z zeigt die Baurichtung

Tabelle 30: Ergebnisse der EDX-Analyse des "as-built" Würfels aus Abbildung 125

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Мо	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	7.8	3.6	0.5	0.2	blockig, ca. 0.2-0.5 µm
EDX-Spektrum 2 (Matrix)	bal.	3.2	1.5	0.5	0.3	-
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	6	3	0.6	0.3	blockig, ca. 0.2-0.5 µm

Abbildung 126 zeigt das Ergebnis einer EBSD-Messung (inverse Polfiguren(IPF)-Orientierungskarten) am polierten Querschliff (Z-Ebene) im Zustand "as-built". Die Kristallorientierung wird mithilfe von Orientierungskarten und inverser Polfiguren dargestellt. Es zeigt sich (wie bereits im REM/BSD-Bild zu sehen → Abbildung 125), dass auch bei Scancromal® Evo 3 das Gefüge aus Stengelkristallen besteht, die über mehrere Schweißraupen wachsen (kristallographische Textur). Eine Dominanz der in <100>-Richtung (rot) gewachsenen Kristalle ist deutlich zu erkennen. Außerdem gibt es eine leichte Tendenz in <101>-Richtung (grün). Die kristallographische Textur ist sehr ähnlich zu der von Scancromal® Evo 2. Bei beiden Legierungsvarianten sind die Körner schmal und langgestreckt.



Abbildung 126: EBSD-Scan (IPF-z Orientierungskarte, Übersichtsaufnahme des Querschliffs in Z-Ebene über mehrere Schweißraupen) von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" mit inverser Polfigur, Z zeigt die Baurichtung

Abbildung 127 zeigt das Ergebnis einer EBSD-Messung (inverse Polfiguren(IPF)-Orientierungskarten) am polierten Querschliff (XY-Ebene) im Zustand "as-built". Hierbei sind deutlich zwei Vorzugsrichtungen (<100> und <101>) zu erkennen. Diese Ergebnisse sind eine weitere Bestätigung für die Textur, bestehend aus Stengelkristallen, in Scancromal®. Die in Abbildung 128 (REM/BSD-Bild, XY-Ebene) gelb gestrichelte Linie umrandet einen einzelnen Stengelkristall. Der Durchmesser dieses Stengelkristalls beträgt ca. 6-10 µm und ist damit in etwa so groß wie bei Scancromal® Evo 2 (zum Vergleich: Scancromal® Evo 1: ca. 15-20 µm).



Abbildung 127: EBSD-Scan (IPF-z Orientierungskarte, Übersichtsaufnahme des Schliffs in XY-Ebene) von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" mit inverser Polfigur, Z zeigt die Baurichtung



Abbildung 128: REM/BSD-Bild (Draufsicht, XY-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 3, Z zeigt die Baurichtung

Atomsonden-Untersuchung (APT) Gefüge "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Nachfolgend werden die Ergebnisse der Atomsonden-Untersuchungen dargestellt. Abbildung 129 zeigt einen Aufschliff (REM/BSD, XY-Ebene) im Zustand "as-built" von Scancromal® Evo 3. Außerdem zeigt die Abbildung die beiden Stellen, an denen die Nadeln für die APT-Untersuchungen entnommen wurden. An der Stelle "Probe 1" (feiner Ausscheidungssaum) wurde die "Nadel 1" (Abbildung 130 a) und b)) entnommen. An der Stelle "Probe 2" (gröbere Ausscheidungen, die im Querschliff (Z-Ebene) die Schweißbadgrenze markieren) wurde die "Nadel 2" (Abbildung 130 c) und d)) entnommen. Die Untersuchungen sollen Aufschluss darüber geben, um welche primäre ausgeschiedenen Dispersoide (chemische Zusammensetzung) es sich handelt.



Abbildung 129: REM/BSD-Bild (Draufsicht, XY-Ebene) der Mikrostruktur eines "as-built" Würfels aus Scancromal® Evo 3, Probe 1 und Probe 2 markieren die Stellen aus denen die Nadeln für die APT-Untersuchungen entnommen wurden, Z zeigt die Baurichtung

Um die Ergebnisse der Atomsonden-Untersuchung besser einordnen zu können, ist in Tabelle 31 die chemische Zusammensetzung eines Würfels im Zustand "as-built" aus Scancromal® Evo 3 in Gew.-% und in at.-% angegeben.

Tabelle 31: Chemische Zusammensetzung eines Würfels im Zusta	and "as-built" aus Scancromal® Evo 3 in Gew% und in at%
--	---

	Al	Cr	Мо	Sc	Zr
Chemie "as-built" (Ist-Wert Gew%)	bal.	3.1	1.4	0.64	0.29
Chemie "as-built" (Ist-Wert at%)	bal.	1.66	0.41	0.4	0.09

Die Ergebnisse der APT-Analyse (Zustand "as-built", Nadel 1 (feiner Ausscheidungssaum), Analyse eines primär ausgeschiedenen Dispersoids, ca. 20 nm, vermutlich Al₁₃(Cr,Mo)₂, angereichert mit Sc und Zr) sind in Abbildung 130 a) dargestellt. Das dazugehörte Zusammensetzungsprofil ist in Abbildung 130 b) zu sehen. In Tabelle 32 ist die chemische Zusammensetzung des Dispersoids, dargestellt. Neben den zwei primär ausgeschiedenen Partikeln fällt auf, dass die Legierungselemente homogen in der Al-Matrix verteilt/gelöst sind. Die Ergebnisse aus Abbildung 130 b) und aus Tabelle 32 lassen darauf schließen, dass es sich bei dem kleinen Dispersoid um eine AlCrMo-Phase handelt, welche mit Scandium und Zirkon angereichert ist (at.-%: Cr: 10.62 %, Mo: 1.72 %, Sc: 1.03 %, Zr: 0.42 %). Scandium und Zirkon scheinen eine gewisse Affinität zu dieser Phase zu haben. Letztendlich steht damit weniger Scandium-Gehalt (gelöst in der Al-Matrix) für die Ausscheidungshärtung zur Verfügung. Zum Vergleich: Die chemische Zusammensetzung der Matrix im Bereich der Nadel 1 beträgt: at.-%: Cr: 0.44 %, Mo: 0.14 %, Sc: 0.59 %, Zr: 0.06 % (siehe Tabelle 32). Das bedeutet, dass in diesem Bereich noch 0.59 at.-% Scandium in der Matrix gelöst ist, welches dann zur Ausscheidungshärtung verfügbar ist.



Abbildung 130: APT Analysen der Probe/Nadel 1 (siehe a)+b)) und der Probe/Nadel 2 (siehe c)+d)) aus Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built", a)+c) Rekonstruktion des gemessenen Volumens, b)+d) Näherungshistogramm, das die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Iso-Konzentrationsfläche darstellt, a) Probe/Nadel 1: homogene Verteilung aller Legierungselemente in der Matrix, zwei (kleine) primäre AlCr-Ausscheidungen (angereichert mit Molybdän und Scandium) sind zu erkennen, chemische Zusammensetzung der Matrix und der AlCrMo-reichen Phase ist in Tabelle 32 aufgeführt, b) Probe/Nadel 2: homogene Verteilung aller Legierungselemente in der Matrix, eine (große) primäre AlCrMo-reiche Ausscheidung ist zu erkennen

Tabelle 32: Chemische Zusammensetzung einer (kleinen) primären Ausscheidung/Partikel/Dispersoid und der Matrix aus Probe/Nadel 1 ("as-built", siehe Abbildung 130 a)+b))

Probe/Nadel 1 (at%) 22 Mio. Ionen	AI	Cr	Мо	Sc	Zr
Chemie der Ausscheidung (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	10.62	1.72	1.03	0.42
Chemie der Matrix	bal.	0.44	0.14	0.59	0.06

Abbildung 130 c) und d) zeigt die Ergebnisse der APT-Analyse der Probe 2/Nadel 2 aus Abbildung 129. Hier wurde ein weiteres primär ausgeschiedenes Dispersoid hinsichtlich der chemischen Zusammensetzung (siehe auch Tabelle 33) analysiert. Die Größe des Partikels beträgt mindestens 80 nm. Dabei handelt es sich um ein Dispersoid, welches im Schliff in der XY-Ebene über bzw. neben dem feinen Ausscheidungssaum, an der Schweißbadgrenze zu sehen ist (siehe Abbildung 129). Auch hier (Nadel 2) sind die Legierungselemente homogen in der Al-Matrix verteilt/gelöst. Die chemische Zusammensetzung der Matrix von Nadel 2 ist in etwa gleich zu der von Nadel 1. Betrachtet man allerdings die Zusammensetzung des Dispersoids, welches in Nadel 2 zu sehen ist (Tabelle 33, Abbildung 130 c) und d)), so wird deutlich, dass es sich um eine AlCrMo-Phase handelt (vermutlich Al₁₃(Cr,Mo)₂). Diese ist (im Gegensatz zu der kleinen Phase aus Nadel 1) weder mit Scandium, noch mit Zirkon angereichert. Der Grund hierfür könnte in den unterschiedlichen Abkühl- und Erstarrungsbedingungen beim L-PBF liegen.

Tabelle 33: Chemische Zusammensetzung einer (großen) primären Ausscheidung/Partikel/Dispersoid und der Matrix aus Probe/Nadel 2 ("as-built", Abbildung 130 c)+d))

Probe/Nadel 2 (at%) 21.9 Mio. Ionen	AI	Cr	Мо	Sc	Zr
Chemie der Ausscheidung (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	12	1.31	0.06	0.04
Chemie der Matrix	bal.	0.55	0.1	0.5	0.02

Scancromal® Evo 3 Gefüge wärmebehandelt bei 400°C/1h

Abbildung 131 a) und b) zeigt die Gefügebilder (REM/BSD, Z-Ebene) vom "peak-aged" Zustand (400°C/1h) von Scancromal® Evo 3. Die dazugehörigen EDX-Messungen sind in Tabelle 34 zu finden. Der Gefügezustand nach der Wärmebehandlung ist dem "as-built" Gefügezustand sehr ähnlich. In beiden Zuständen wachsen die Stengelkristalle durch den Ausscheidunggsaum hindurch. Der Ausscheidungssaum an der Schweißbadgrenze besteht aus feinen (ca. 20-300 nm) und groben (0.2-1 µm) Dispersoiden (AlCrMo) und hat eine Breite von ca. 5-6 µm (ähnlich Breit wie auch bei Scancromal® Evo 2). Die groben Dispersoide befinden sich stets über dem feinen Ausscheidungssaum in Baurichtung Z. In Abbildung 131 a) sind an den Korngrenzen deutlich AlCrMo-Dispersoide zu erkennen, welche durch die Wärmebehandlung vergröbert sind (siehe EDX-Spektrum 2 und 3 in Tabelle 34). Des Weiteren sind fein verteilte und kleine weiße Ausscheidungen sichtbar. Bei diesen Ausscheidungen könnte es such um Al₃Sc-Phasen handeln, welche sich in Folge der Wärmebehandlung bildeten. Es könnte sich allerdings auch um primäre AlCr-Dispersoide handeln, die nun nach der Wärmebehandlung vergröbert sind.



Abbildung 131: REM/BSD-Bilder (Z-Ebene) der Mikrostruktur eines Würfels aus Scancromal® Evo 3 im "peak-aged" Zustand (400°C/1h), a) Vergrößerung aus der Schweißbahn-Mitte (Querschliff) bzw. eines Schmelzbades mit großen Stengelkristallen, die in Baurichtung Z wachsen, sekundäre AlCrMo-Ausscheidungen an den Korngrenzen sowie vergröberte primäre Al₃Sc-Phasen in den Stengelkristallen b) großer/breiter Ausscheidungssaum an der Schmelzbadgrenze → AlCrMo-Ausscheidungen, sehr kleine, primäre/vergröberte oder sekundäre Al₃Sc- oder sekundäre AlCr-Ausscheidungen in den Stengelkristallen erkennbar, Z zeigt die Baurichtung

Angaben in Gewichtsprozent	AI	Cr	Мо	Sc	Zr	Größe und Form
EDX-Spektrum 1 (Matrix)	bal.	3.2	1.5	0.7	0.1	-
EDX-Spektrum 2 (AI ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	9.8	3.9	0.4	0.1	blockig, ca. 2 μm
EDX-Spektrum 3 (Al ₁₃ (Cr _. Mo) ₂)	bal.	8.2	4	0.4	0.2	blockig, ca. 0.2-1 μm
EDX-Spektrum 4 (Matrix)	bal.	3.2	1.4	0.8	0.3	-

Tabelle 34: Ergebnisse der EDX-Analyse des wärmebehandelten Würfels (400°C/1h) aus Abbildung 131

Atomsonden-Untersuchung (APT) Gefüge wärmebehandelt bei 400°C/1h

Nachdem der "as-built" Gefüge-Zustand mit den primär ausgeschiedenen Dispersoiden analysiert wurde, wird in diesem Abschnitt das Gefüge im Zustand "peak-aged" (400°C/1h) untersucht. In Abbildung 132 sind die Stellen (Probe 1 und Probe 2) im Aufschliff (REM/BSD, XY-Ebene) markiert, aus denen die beiden Nadeln (Nadel 1 und Nadel 2) für die APT-Untersuchungen entnommen wurden. Nadel 1 ist aus dem Bereich des feinen Ausscheidungssaumes und Nadel 2 im oberen Bereich der Schweißbadgrenze (Bereich mit groben und großen Dispersoiden) entnommen worden.



Abbildung 132: REM/BSD-Bild (Draufsicht, XY-Ebene) der Mikrostruktur eines wärmebehandelten (400°C/1h) Würfels aus Scancromal® Evo 3, Probe 1 und Probe 2 markieren die Stellen aus denen die Nadeln für die APT-Untersuchungen entnommen wurden, Z zeigt die Baurichtung

In Abbildung 133 ist eine homogene Verteilung der sekundär ausgeschiedenen Al₃Sc-Phasen (Größe ca. 4 nm) zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung der Ausscheidungen (Tabelle 35) liegt nahe am stöchiometrischen Wert für Al₃Sc (24.37 at.-% Sc). Es ist allerdings auffällig, dass auch Chrom (0.99 at.-%) und Molybdän (1.46 at.-%) in der Al₃Sc-Ausscheidung gelöst zu sein scheint. Beide Legierungselemente (Cr, Mo) haben scheinbar eine gewisse Affinität zu Scandium (und umgekehrt). Weitere Ausscheidungen können in dieser Nadel 1 nicht beobachtet werden. Es konnten auch keine Al₃Zr-Ausscheidungen entdeckt werden. Demzufolge scheidet sich nur Scandium in Form von Al₃Sc-Phasen (bzw. Al₃(Sc,Zr)) durch die Wärmebehandlung aus.



Abbildung 133: APT Analyse der Probe/Nadel 1 aus Scancromal® Evo 3 im wärmebehandelten Zustand (400°C/1h), a)+b) Rekonstruktion des gemessenen Volumens, c) Näherungshistogramm, das die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Iso-Konzentrationsfläche darstellt, a)+b) Probe/Nadel 1: homogene Verteilung aller Legierungselemente in der Matrix, kleine (ca. 4 nm) sekundäre Al₃Sc-Ausscheidungen (angereichert mit Zirkon und Molybdän) sind zu erkennen, chemische Zusammensetzung der Matrix und der Al₃Sc-Phase ist in Tabelle 35 aufgeführt

Tabelle 35: Chemische Zusammensetzung einer sekundären Al₃Sc-Ausscheidung und der Matrix aus Probe/Nadel 1 (400°/1h, siehe Abbildung 133), Volumen der Nadel 1: 80.6 nm x 83.5 nm x 424 nm

Probe/Nadel 1 (at. %) 30 Mio. Ionen	AI	Cr	Мо	Sc	Zr
Chemie der Sc-reichen Ausscheidung (Al ₃ Sc bzw. Al ₃ (Sc,Zr))	bal.	0.99	1.46	24.37	1.15
Chemie der Matrix	bal.	1.38	0.38	0.26	0.16

Abbildung 134 zeigt die Ergebnisse der APT-Untersuchungen von Nadel 2 im Zustand "peak-aged" (400°C/1h), welche aus dem Bereich der großen und groben Dispersoide entnommen wurde (siehe Abbildung 132, Probe 2). Es wurden insgesamt drei verschiedene Ausscheidungen/Dispersoide analysiert (Abbildung 134 A, B und C). Die dazugehörigen chemischen Zusammensetzungen dieser Ausscheidungen/Dispersoide und der Matrix sind in Tabelle 36 zu finden. Das große, primär ausgeschiedene Dispersoid (A, Abbildung 134 a), b) und c)) befindet sich über dem feinen

Ausscheidungs- bzw. Dispersionssaum und hat folgende chemische Zusammensetzung in at.-%: Cr: 11.36 %, Mo: 1.87 %, während Sc und Zr so gut wie nicht in dieser Dispersion gelöst sind. Diese Zusammensetzung ist sehr ähnlich zu der aus Tabelle 33 (Cr: 12 at.-%, Mo: 1.31 at.-%). Dabei handelt es sich möglicherweise um die Al₁₃(Cr,Mo)₂ Phase (ca. 120 nm). Bei der zweiten Ausscheidung (Abbildung 134, B) im wärmebehandelten Zustand, handelt es sich um eine primäre ausgeschiedene Sc-reiche Ausscheidung (ca. 40 nm), an der Grenzfläche zur AlCrMo-Phase. Die chemische Analyse zeigt, dass in dieser Sc-reichen Ausscheidung auch Molybdän (1.14 at.-%) gelöst ist. Das zeigt die Affinität von Molybdän zu Scandium. Es ist außerdem eine erhöhte Konzentration (0.62 at.-%) von Zirkon in der primären Sc-reichen Ausscheidung zu erkennen. Wie auch in der Nadel 1, sind in der Nadel 2 die homogen verteilten, sekundären Al₃Sc- bzw. Al₃(Sc,Zr)-Phasen (ca. 4 nm) zu erkennen (Abbildung 134, C). Diese Ausscheidungen sind mit 0.72 at.-% Chrom und Molybdän angereichert. Auffällig ist auch, dass sich keine Al₃Zr-Ausscheidungen gebildet haben.



Abbildung 134: APT Analysen der Probe/Nadel 2 aus Scancromal® Evo 3 im wärmebehandelten ("peak-aged") Zustand (400°C/1h), a)+b) Rekonstruktion des gemessenen Volumens, c) Näherungshistogramm, das die chemische Zusammensetzung in Abhängigkeit von der Iso-Konzentrationsfläche darstellt, a)+b) Probe/Nadel 2: homogene Verteilung aller Legierungselemente in der Matrix, kleine (ca. 4 nm) sekundäre Al₃Sc-Ausscheidungen (angereichert mit Zirkon und Molybdän) sowie eine große (ca. 40 nm) primäre Sc-reiche Ausscheidung an der Grenzfläche zur Cr-reichen Ausscheidung (ca. 120 nm) sind zu erkennen, chemische Zusammensetzung der Matrix und der Ausscheidungen ist in Tabelle 36 aufgeführt

Tabelle 36: Chemische Zusammensetzung einer (kleinen) primären Ausscheidung und der Matrix aus Probe/Nadel 2 (400°/1h, siehe Abbildung 134), Volumen der Nadel 2: 63 nm x 62.9 nm x 290.8 nm

Probe/Nadel 2 (at. %) 25 Mio. Ionen	AI	Cr	Мо	Sc	Zr
Chemie der Matrix	bal.	0.42	0.13	0.59	0.03
A – Cr-reiche Phase (Al ₁₃ (Cr,Mo) ₂)	bal.	11.36	1.87	0.04	0.09
B – Sc-reiche Phase (Al ₃ Sc bzw. Al ₃ (Sc,Zr))	bal.	0.15	1.14	26.01	0.62
C – Sc-reiche Phase (Al ₃ Sc bzw. Al ₃ (Sc,Zr))	bal.	0.72	0.72	29.69	0.12
6.3.6 Mechanische Eigenschaften (statisch)

In Abbildung 135 werden die Ergebnisse der Zugversuche von Scancromal® Evo 3 bei Raumtemperatur (im Zustand "as-built" und wärmebehandelt) dargestellt. Auch Scancromal® Evo 3 ist (wie auch Evo 1 und Evo 2) ein duktiles Legierungskonzept. Die Bruchdehnung im Zustand "as-built" (vertikal gedruckt = Z) beträgt 16 % und die Brucheinschnürung beträgt 54 % (Vergleich: Scancromal® Evo 2: A = 18 %, Z = 56 %). Damit sind die Duktilitäts-Werte zwischen Evo 2 und Evo 3 fast identisch. Scancromal® Evo 1 ist mit 27 % (A) und 86 % (Z) noch wesentlich duktiler. Die Zugfestigkeit und Streckgrenze liegen bei Scancromal® Evo 3 mit 298 MPa und 223 MPa im "as-built" Z Zustand etwas niedriger als bei Scancromal® Evo 2 (Rm = 315 MPa, Rp0.2 = 236 MPa). Der E-Modul beträgt 74 GPa im "as-built" Z Zustand (Scancromal® Evo 2: 73.9 GPa). Im "peak-aged" Zustand beträgt der E-Modul bei Scancromal® Evo 3 ebenfalls 74 GPa (Scancromal® Evo 2: 74.3 GPa / Scancromal® Evo 1: 71.6 GPa). In Abbildung 135 sind außerdem die mechanischen Eigenschaften der horizontal (XY) gedruckten Proben im Zustand "as-built" abgebildet. Dabei zeigt sich, wie auch bei Scancromal® Evo 1 und 2, dass eine leichte Anisotropie vorherrscht und die Eigenschaften der horizontal gedruckten Proben etwas besser sind (als die vertikal gedruckten Proben). Dies zeigt sich insbesondere auch bei den wärmebehandelten Proben (325°C/1h). Die horizontal gedruckten und wärmebehandelten (325°C/1h) Proben weisen deutlich bessere mechanische Eigenschaften auf, als die vertikal gedruckten (325°C/1h). Die Bruchdehnung ist bei den horizontal gedruckten Proben (325°C/1h) um 7 % und die Brucheinschnürung um 28 % erhöht, während die Zugfestigkeit und Streckgrenze um 36 MPa und um 43 MPa höher sind (bei XY). Es wurden außerdem Proben bei 300°C/1h wärmebehandelt, um einen nicht vollständig ausgehärteten Zustand zu erreichen. Diese Proben sind u.a. für die Tieftemperaturprüfung vorgesehen, mit dem Hintergrund, eine höhere Duktilität bei -196°C zu erzielen. Die mechanischen Eigenschaften der Proben im "peak-aged" Zustand Z sind ebenfalls in Abbildung 135 dargestellt. Dabei wird eine maximale Festigkeit von 423 MPa (R_m) und 421 MPa ($R_{p0,2}$) erreicht. Die Bruchdehnung beträgt 15 % und die Brucheinschnürung 43 %. Damit sind diese Werte sehr ähnlich zu denen von Scancromal® Evo 2 im "peak-aged" Zustand Z (Rm = 419 MPa, Rp0.2 = 414 MPa, A = 15 %, Z = 49 %). Die zweithöchste Härte (150 \pm 2.9 HB2.5/62.5, siehe Abbildung 122) wurde nach einer Wärmebehandlung von 375°C/4h erreicht. Um den Einfluss dieser Wärmebehandlung auf die mechanischen Eigenschaften zu analysieren, wurden entsprechende Proben wärmebehandelt und geprüft (siehe Abbildung 135). Es hat sich gezeigt, dass die Eigenschaften im Vergleich zum "peakaged" Zustand fast identisch sind.



Mechanische Eigenschaften (Prüftemp. RT) - Scancromal® Evo 3 Al-Cr3.1-Mo1.4-Sc0.64-Zr0.29

Abbildung 135: Mechanische Eigenschaften (statisch, geprüft bei **Raumtemperatur**) von Scancromal® Evo 3 im Zustand "asbuilt" Z, "as-built" XY und wärmebehandelt bei 300°C/1h Z, 325°C/1h Z, 325°C/1h XY, 400°C/1h Z ("peak-aged"), 375°C/4h Z, gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert (bis auf 325°C/1h Z, nur eine Zugprobe) Abbildung 136 zeigt die mechanischen Eigenschaften von Scancromal® Evo 3, welche bei einer Temperatur von -196°C (77 K, flüssiger Stickstoff) geprüft wurden. Es wurde neben dem "as-built" Zustand auch der wärmebehandelte Zustand (300°C/1h, 325°C/1h, 400°C/1h) geprüft. Bei Aluminiumlegierungen führen derartige Prüftemperaturen zu einem drastischen Festigkeitsanstieg. Dies geht allerdings bei Scancromal® Evo 3 auch mit einer starken Reduzierung der Duktilität einher. Besonders auffällig ist, dass die Streckgrenze im "as-built" Zustand um lediglich 76 MPa steigt, während die Zugfestigkeit von 298 MPa auf 541 MPa ansteigt. Das beste Verhältnis (unter den warmausgelagerten Proben) zwischen Festigkeit und Duktilität (bei -196°C Prüftemperatur) bietet die Wärmebehandlung 300°C/1h. Umso höher die Festigkeit im wärmebehandelten Zustand (geprüft bei RT), desto geringer wird die Bruchdehnung und Brucheinschnürung (geprüft bei 77 K). Das wird bei den "peak-aged" Proben besonders deutlich. Diese weisen lediglich eine Bruchdehnung von 1.5 % und eine Brucheinschnürung von 2.4 % auf. Dabei beträgt die Zugfestigkeit 603 MPa und die Streckgrenze 570 MPa.



Abbildung 136: Mechanische Eigenschaften (statisch, **Prüftemperatur 77K (-196°C)**) von Scancromal® Evo 3 im Zustand "asbuilt" Z und wärmebehandelt bei 300°C/1h Z, 325°C/1h Z, 400°C/1h Z ("peak-aged"), gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert

In Abbildung 137 sind die mechanischen Eigenschaften im "peak-aged" Zustand Z bei verschiedenen Prüftemperaturen dargestellt. Neben der Tieftemperatur- und der Raumtemperaturprüfung werden auch die Ergebnisse der Hochtemperaturprüfung (200°C und 300°C) gezeigt. Die Zugfestigkeit und die Streckgrenze nehmen von -196°C bis 200°C fast linear ab (wie auch bei Scancromal® Evo 2). Von 200°C auf 300°C sinkt die Festigkeit nur noch um etwa 70 MPa. Die Bruchdehnung und Brucheinschnürung steigen drastisch an (ausgehend von -196°C bis auf RT), während diese Werte dann bei 200°C und 300°C in etwa konstant bleiben bzw. nur sehr leicht abfallen. Daran zeigt sich, dass Scancromal® Evo 3 ein sehr gutes Hochtemperaturverhalten aufweist. Bei 300°C Prüftemperatur beträgt die Zugfestigkeit immer noch 182 MPa und die Streckgrenze 172 MPa, während die Bruchdehnung bei 13 % liegt (bei 300°C).



Abbildung 137: Mechanische Eigenschaften über der Temperatur (statisch) von Scancromal® Evo 3 im Zustand wärmebehandelt ("peak-aged") bei 400°C/1h Z, gedruckt mit SLM®125HL, 3 Zugproben für jeden Wert

6.3.7 Mechanische Eigenschaften (dynamisch)

Um die Ermüdungsfestigkeit von Scancromal® Evo 3 bestimmen zu können, wurden Ermüdungsversuche durchgeführt. Die daraus resultierenden Ergebnisse sind in Abbildung 138 zu sehen \rightarrow rote und graue Rauten (rote Rauten/Datenpunkte: Scancromal® Evo 3 400°C/1h2000bar Z, grau Rauten/Datenpunkte: Scancromal® Evo 3 400°C/1h Z). Um die Ergebnisse besser einordnen zu können, werden diese mit den Werten (Scancromal® Evo 1 und Scalmalloy®) aus Kapitel 6.1.8 (Abbildung 95) gegenübergestellt. Bei den Kurven handelt es sich jeweils um Wöhlerkurven, die die maximale Anzahl an Lastwechseln angeben, bevor das Bauteil versagt. Es zeigt sich, dass Scancromal® Evo 3 im "peak-aged" Zustand (Z, 400°C/1h, graue Rauten) eine Dauerfestigkeit von etwa 200 MPa aufweist (2 Proben run-out = Durchläufer (schwarze, horizontale Pfeile) bei 3x107 Zyklen). Damit konnte die Dauerfestigkeit im Vergleich zu Scancromal® Evo 1 (275°C/2h+350°C/2h Z, violette Datenpunkte) um 100 MPa gesteigert werden. Im Zustand 400°C/h/2000bar Z konnte die Dauerfestigkeit von Scancromal® Evo 3 nochmals gesteigert werden (rote Rauten) und liegt in etwa bei 240 MPa. Bei 3x10⁷ Zyklen (30 Millionen Lastwechsel) gab es zwar keinen Durchläufer, allerdings ist eine Probe bei 240 MPa nach 2.4x107 Zyklen gebrochen. Die Dauerfestigkeit von Scalmalloy® (325C/2h+325°C/2h/1000bar Z, grüne Dreicke) liegt allerdings immer noch höher. Es gab bei 320 MPa einen Durchläufer (3x10⁷ Zyklen).



Abbildung 138: Ermüdungseigenschaften (Probengeometrie A12.5, dynamisch, geprüft bei Raumtemperatur) von Scancromal® Evo 3 im Zustand wärmebehandelt ("peak-aged") bei 400°C/1h Z und 400°C/1h/2000bar Z, Scancromal® Evo 1 im Zustand wärmebehandelt bei 275°C/2h+350°C/2h Z und XY, (Parameter: BJ449), , beide Legierungssysteme gedruckt mit SLM®125HL, zum Vergleich: Ermüdungseigenschaften von Scalmalloy® (Al-Mg4.99-Sc0.83-Mn0.38-Zr0.28) im wärmebehandelten Zustand (325°C/2h+325°C/2h/1000bar Z)

Abbildung 139 zeigt die Bruchfläche (Keyence Aufnahme und REM-Aufnahmen der Probe 8 Z (Scancromal® Evo 3 400°C/1h Z), welche bei einer Spannung von 220 MPa nach 379 045 Lastwechseln/Zyklen gebrochen ist. Die Bruchfläche ist in eine Schwingbruchfläche (Rissentstehungsbzw. Rissausbreitungsrichtung, Abbildung 139 a) und b)) und in eine Gewaltbruchfläche (Abbildung 139 a), c) und d)) unterteilt. Es ist deutlich zu erkennen, dass der Ursprung des Risses nahe der Probenoberfläche, aufgrund eines Defektes (LOF, Schichtanbindungsfehler) entstanden ist. Auf der Schwingbruchfläche in Abbildung 139 c) sind sehr deutlich die charakteristischen Schwingstreifen zu erkennen. Abbildung 139 d) zeigt die Gewaltbruchfläche mit duktilen Bruchwaben. In den Dimpeln sind jeweils einzelne Phasen zu erkennen. Dabei könnte es sich um AlCrMo-Dispersoide handeln.



Abbildung 139: Ermüdungsbruchfläche von Scancromal® Evo 3 (Probe 8 Z aus Abbildung 138) im wärmebehandelten Zustand ("peak-aged", 400°C/1h Z), a) Übersichtsaufnahme → Schwingbruchfläche, Gewaltbruchfläche und Rissursprung, b)
 Schwingbruchfläche → Rissursprung vergrößert aus a), c) Schwingbruchfläche mit Schwingstreifen, d) Gewaltbruchfläche zeigt duktile Bruchwaben mit AlCrMo-Ausscheidungen in den Dimpeln, Z zeigt die Baurichtung

6.3.8 Salzsprühnebelprüfung

Um einen ersten Eindruck in Bezug auf das Korrosionsverhalten von Scancromal® Evo 3 zu erhalten, wurden Proben einer korrosiven Atmosphäre (5 % NaCl) der Salzsprühnebelkammer ausgesetzt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 140 dargestellt. Dabei handelt es sich um eine Einzel-Probe im Zustand "as-built" (0 h), welche nach 24 h, 48 h, 72 h, 168 h, 336 h und 524 h aus der Salzsprühnebelkammer zum Fotografieren entnommen wurde. Je nach Lichteinfall wirken die Proben teilweise stärker korrodiert, als das tatsächlich der Fall ist. Bereits in Kapitel 6.1.10 wurde das Korrosionsverhalten (Salzsprühnebelprüfung) von Scancromal® Evo 1 mit Scalmalloy® und der Luftfahrtlegierung EN AW 7085 (gewalzter und wärmebehandelter Zustand) untersucht. Während bei Scancromal® Evo 1 vereinzelt Pits (mikrogalvanische Effekte) mit einer Tiefe von ca. 25 µm zu sehen sind. Die Entstehung dieser Pits ist weitestgehend unklar und muss mit weiterführenden Untersuchungen analysiert werden. Möglicherweise führen oberflächennahe Baufehler/Einschlüsse zu diesen Pits, da diese mit Verunreinigungen durch den L-PBF Prozess gefüllt sein können. Vergleicht man jedoch Scancromal® Evo 1 mit den Ergebnisse von Scancromal® Evo 3 (siehe Abbildung 140) so zeigt sich, dass Scancromal® Evo 3 erst nach ca. 168 h stärker vom korrosiven Medium angegriffen wird. Die Fräsriefen sind zwar weiterhin erkennbar, allerdings wirkt es so, als würde sich ein dunkler Schleier über der Oberfläche bilden. Analysiert man die Probenoberfläche nach 524 h im Keyence-Mikroskop (Abbildung 140 b)) so zeigt sich, dass die Schweißraupen bzw. das Gefüge sichtbar wird. Die Oberfläche wirkt angeätzt. Aufnahmen des Querschliffs zeigen eine hohe Materialdichte und keinen Angriff der Oberfläche bzw. des Materials (Abbildung 140 c)). Lediglich eine kleine Fehlstelle (Tiefe ca. 3 µm) an der Probenoberfläche ist in Abbildung 140 d) ist zu erkennen. Es ist allerdings unklar, ob es sich um einen oberflächennahen Defekt/Pore handelt, der durch das korrosive Medium angegriffen und geöffnet wurde, oder bereits durch das Fräsen freigelegt wurde. Anhand dieser ersten Ergebnisse im "as-built" Zustand könnte man vermuten, dass es sich bei Scancromal® Evo 3 um ein korrosionsbeständiges Legierungskonzept handelt. Es sind allerdings weitere Untersuchungen (auch im ausgehärteten "peakaged" Zustand) notwendig, um diese Aussage zu bestätigen.



Abbildung 140: Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung von **Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" Z**, a) Scancromal® Evo 3 Probe (30x15x5 mm) im gefrästen und unbehandelten Zustand (0 h, lediglich mit Isopropanol gereinigt) sowie nach 24/48/72/168/336 und 524 h in der Salzsprühnebelkammer, b) Vergrößerung der Probenoberfläche nach 524 h, c) Längsschliff der Probe ohne Baufehler, d) Vergrößerung aus c) eines sehr kleinen "Pitts", Z zeigt die Baurichtung, zum Vergleich: siehe Scalmalloy® in Abbildung 99 und EN AW 7085 Legierung in Abbildung 100

6.3.9 Diskussion zu Al-Cr3.1-Mo-Sc-Zr Evo 3 (vorlegiert)

Eine schematische Gefügedarstellung von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" und "peak-aged" ist in Abbildung 141 zu sehen.



Abbildung 141: Schematische Darstellung des Gefüges von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" (links) und "peak-aged" (rechts), bestehend aus CG-Bereich, links: "as-built" primäre Al₁₃(Cr,Mo)₂-Dispersoide sowie AlCr(Mo)-Dispersoide (I-Phase) erkennbar, rechts: "peak-aged" vergröberte AlCr(Mo)-Phasen sowie sekundäre Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen erkennbar, außerdem sind AlCr(Mo)-Dispersoide an den Korngrenzen zu erkennen, die entweder vergröbert sind oder sich durch die Wärmebehandlung ausgeschieden haben, Z zeigt Baurichtung

Pulvercharakterisierung

Die Pulverpartikel sind weitestgehend sphärisch bzw. kugelig eingeformt und es sind nur wenige Fehlstellen wie z.B. Satellitenbildung oder Agglomerationen zu erkennen. Auf der Pulveroberfläche ist eine dendritische Erstarrungsstruktur erkennbar. An den Korngrenzen scheiden sich Phasen/Dispersoide durch nicht optimale Abkühlbedingungen beim Verdüsungsprozess aus. Es könnte sein, dass die Schmelze nicht schnell genug abgekühlt wurde, sodass die Legierungselemente nicht vollständig in Lösung sind. Diese Phasen haben unterschiedliche Formen wie z.B. sternförmig, blumenförmig oder blockig.

Entgegen den Erwartungen, lassen EDX-Messungen bei den sternförmigen/stengeligen Phasen auf Al₁₃(Cr,Mo)₂ schließen. Denn die Phasendiagramme haben neben den Cr- und Scandium-reichen Phasen nur AlMo-Phasen vorausgesagt. Dass es sich um die Al₁₃(Cr,Mo)₂-Phase handelt, haben auch Sánchez B. et al. [170] herausgefunden. Sánchez B. et al. haben in einer Al-Cr3-Mo0.3 Gew.-% Legierung keine Al-Mo-Phasen gefunden, wie sie im binären Al-Mo-Phasendiagramm vorkommen. Allerdings konnte er durch entsprechende Untersuchungen zeigen, dass Molybdän das Chrom in den intermetallischen Phasen Al₁₃Cr₂ ersetzt und Al₁₃(Cr,Mo)₂-Ausscheidungen bildet [170]. Auf der Pulveroberfläche bzw. an den Korngrenzen wurden außerdem blockige Phasen/Dispersoide gefunden, welche gemäß EDX-Analyse neben Chrom, auch aus Molybdän und Scandium bestehen. Von derartigen komplexen Phasen (AlCrMoSc) wurde in der Literatur bisher nichts berichtet. Es scheint allerdings eine gewisse Affinität zwischen zwischen Chrom, Molybdän und Scandium vorhanden zu sein. Scheinbar substituiert nicht nur Molybdän Chrom in der Al₁₃(Cr,Mo)₂-Phase, sondern auch Scandium.

Messungen der Matrix zeigen, dass ein Großteil der Legierungselemente Chrom und Molybdän (im Gegensatz zu Scandium und Zirkon) kaum in Lösung gehalten werden konnte. Im Pulverschliff wurden neben den stengeligen Al₁₃(Cr,Mo)₂-Phasen/Dispersoiden auch blockige AlCrMoSc-Phasen/Dispersoide mit erhöhtem Scandium-Gehalt gefunden.

Parameterstudien und Prozessdynamik

Auch für Scancromal® Evo 3 wurden keine Parameterstudien durchgeführt, da dieses Legierungskonzept ähnlich zu dem von Evo 1 und Evo 2 ist. Deshalb wurden die Parameter von Evo 1 und Evo 2 auf Evo 3 adaptiert.

Das Schmelzverhalten bzw. die Prozessdynamik während des L-PBF ist auch bei dieser Legierungs-Variante sehr gut und ruhig. Es bilden sich nur sehr wenige Schweißspritzer (jedoch etwas mehr als bei Evo 1), die umhergewirbelt werden und auch der Schmauch bzw. das Metalldampfkondensat tritt nur in sehr geringem Maße auf, jedoch bildet sich etwas mehr Metalldampfkondensat, als bei Evo 1. Der Grund hierfür ist unklar, denn das Legierungselement Molybdän hat einen sehr hohen Schmelzund Verdampfungspunkt [54,267]. Ein "Abbrand" dieses Elements ist also eher unwahrscheinlich.

Die Plasmafackel ist wesentlich kleiner als bei Scalmalloy®, was womöglich auf eine bessere Absorption des Laserlichts und auf eine höhere Oberflächenspannung (und eventuell höhere Viskosität) zurückzuführen ist. Auch die Prozessparameter spielen eine Wichtige Rolle. Möglicherweise ist der Prozess auch deshalb robust, da im Wärmeleitschweiß-Modus umgeschmolzen wird. Wie auch bei Scancromal® Evo 2 sind die generierten Schichten bei Scancromal® Evo 3 sehr glatt und glänzend. Der robuste Schmelzprozess, die glatten, glänzenden Schichten und der Chromgehalt tragen dazu bei, dass die Oberfläche eines gedruckten Bauteils ebenfalls sehr glatt und glänzend ist, wie in Abbildung 121 zu sehen ist.

Gefüge im Zustand "as-built" (ohne Wärmebehandlung)

Das Gefüge von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" ist sehr ähnlich zu dem von Scancromal® Evo 2. Die Größe der Stengelkristalle in Länge und Breite/Durchmesser ist fast identisch. Lediglich der Ausscheidungssaum an der Schweißbadgrenze ist etwas schmäler bzw. geringer ausgeprägt als bei Evo 2. Dies ist vermutlich auf den geringeren Chrom-Gehalt zurückzuführen.

Besonders auffällig sind die Mikrostrukturbilder nach der Barker-Ätzung. Während die Schweißbadgrenzen durch die Ausscheidungssäume nach dem Ätz-Vorgang klar sichtbar sind, sind die Stengelkristalle nur sehr schwer zu erkennen, da die farbliche Abgrenzung wie bei Evo 2 nicht so stark ausgeprägt und wesentlich kontrastärmer ist. Dies könnte auf eine erhöhte Korrosionsbeständigkeit der Legierung zurückzuführen sein.

Die REM/BSD Bilder zeigen allerdings deutlich das epitaxiale Kornwachstum über mehrere Schweißraupen sowie die Ausscheidungssäume. Die EBSD-Messungen haben die REM/BSD Bilder und damit die kristallographische Textur bestätigt. Eine bevorzugte Wachstumsrichtung der Stengelkristalle ist in <100> zu erkennen. Es gibt außerdem eine leichte Tendenz in <101>-Richtung. Die kristallographische Textur ist sehr ähnlich zu der von Evo 2. Das zeigt, dass durch die Zugabe von Molybdän das Gefüge bzgl. Größe und Form kaum beeinflusst wurde. Im XY-Schliff ist durch die EBSD-Messungen eine Vorzugsrichtung in <100> und <101> zu erkennen. Es entsteht der Eindruck durch die Farbgebung, dass es sich um sehr große Körner handelt, diese sind jedoch durch Subkorngrenzen in weitere Körner bzw. Stengelkristalle unterteilt (wie auch in den REM/BSD XY-Bildern zu erkennen). Bei den REM/BSD Bildern wird der Unterschied zu Evo 2 wieder deutlich, da bei Evo 3 die Dispersoide grundsätzlich kleiner sind, als bei Evo 2. Dies kann ebenfalls auf den reduzierten Chrom-Gehalt zurückgeführt werden.

EDX-Messungen der Matrix haben ergeben, dass die Legierungselemente im Mischkristall gelöst sind. Außerdem wurde deutlich, dass die Al₁₃Cr₂-Dispersoide mit Molybdän angereichert sind, da Chrom und Molybdän einen kontinuierlichen Mischkristall bilden und beide in kubisch-raumzentrierte Strukturen kristallisieren. Außerdem haben beide Elemente ähnliche Gitterparameter [165].

Bei der AlCrMo-Phase handelt es sich höchstwahrscheinlich um Al₁₃(Cr_x,Mo_{1-x})₂-Dispersoide. Sánchez B. et al. [165,170] haben in Al-Cr-Mo Legierungen ebenfalls Al₁₃(Cr,Mo)₂-Dispersoide gefunden. Escorial A. et al. [222] berichteten von Al₁₃(Cr_{0.9},Mo_{0.1})₂ in der Al-Cr-Mo Legierung. Außerdem haben Sánchez B. et al. [165,170] in der Al-Cr-Mo Legierung keine AlMo-Phasen gefunden, obwohl diese gemäß Phasendiagramm zu erwarten wären (Al₅Mo, Al₁₂Mo, Al₂₂Mo₅). Primäre A₃Sc-Phasen konnten nicht gefunden werden. Auch AlCrMoSc-Dispersoide, welche in den Pulvern identifiziert wurden, sind mithilfe der EDX-Analyse nicht identifiziert worden.

Um ein besseres Verständnis bzgl. der chemischen Zusammensetzung der Dispersoide und der Matrix zu erhalten, wurden Atomsondenuntersuchungen im Zustand "as-built" durchgeführt. Dabei sind 2 Nadeln aus einer Probe entnommen worden. Die Nadel 1 (Probe 1) entstammt aus dem feineren Ausscheidungssaum (Dispersoide) an der Schweißbadgrenze, während Nadel 2 (Probe 2) aus einem Bereich mit gröberen Dispersoide entnommen wurde. Dabei hat sich gezeigt, dass die Legierungselemente homogen in der Matrix verteilt/gelöst sind. Bei den kleinen, feinen Dispersoiden handelt es sich vermutlich um Al₁₃(Cr,Mo)₂ welche wider Erwarten mit Scandium und Zirkon angereichert sind. Die Anreicherung der AlCrMo-Dispersoide mit Scandium und Zirkon wird besonders deutlich, wenn man die chemische Zusammensetzung der Matrix betrachtet, welche ebenfalls mit APT untersucht wurde. Neben Molybdän, scheint es so, dass auch Scandium eine gewisse Affinität zur AlCr-Phase hat. Auch wenn die Matrix-Chemie nahe des Dispersoids gemessen wurde, zeigt es deutlich, dass ein reduzierter Scandium-Gehalt vorliegt. Dementsprechend steht für die Ausscheidungshärtung weniger Scandium zur Verfügung, was sich negativ auf die Festigkeit/Aushärtung auswirkt.

Die Analyse der Nadel 2, welche aus dem Bereich der großen, groben Dispersoide entnommen wurde hat gezeigt, dass auch hier die Legierungselemente in der Matrix homogen verteilt und gelöst sind. Ein großes Dispersoid ist in der Nadel 2 zu erkennen. Die chemische Zusammensetzung dieses großen Dispersoids unterscheidet sich deutlich zu dem kleinen Dispersoid aus dem feinen Ausscheidungssaum. Während der Chrom- und Molybdängehalt nahe an dem der kleinen Phase liegen, ist in dem großen Dispersoid kaum Scandium und Zirkon ermittelt worden. Es handelt sich hierbei um eine komplexe Ausscheidungskinetik. Auch in der Literatur konnte nichts Vergleichbares gefunden werden. Demnach kann nur eine These aufgestellt werden, die allerdings nicht mit Literaturstellen belegt werden kann. Eine mögliche Erklärung hierfür könnte sein, dass es sich bei den großen Dispersoiden um primär ausgeschiedene Phasen handelt (direkt nach der Erstarrung bei höheren Temperaturen, ca. 800°C), während die kleinen Phasen durch die Wärme, welche durch das wiederaufschmelzen mehrerer Schichten entsteht, ausgeschieden werden. Scandium und/oder Zirkon fungieren hierbei als Keimbildner für die kleinen AlCrMo-Phasen. Diese sind deshalb mit Scandium/Zirkon angereichert. Sollte es sich bei beiden Phasen um primär ausgeschiedene Dispersoide handeln, ist die Anreicherung der kleinen Dispersoide mit Scandium und Zirkon ggf. auf die Erstarrungsbedingungen im Schmelzbad zurückzuführen. Das Schmelzbad erstarrt von außen nach innen. Nachdem sich die kleinen AlCrMo-Dispersoide ausgeschieden haben, welche an Zr und/oder Sc-Keimen gewachsen sind, bilden sich aufgrund der Temperaturunterschiede die großen Dispersoide über den kleinen. Diese großen Dispersoide sind dann allerdings Scandium- und Zirkon-frei, da aufgrund der Erstarrungsbedingung und der kleinen AlCrMoSc-Phasen kein Scandium und/oder Zirkon als Keimbildner zur Verfügung steht.

Gefüge im wärmebehandelten Zustand

Im "peak-aged" Zustand zeigt sich hinsichtlich der morphologischen Textur des Gefüges kein Unterschied im Vergleich zum "as-built" Zustand. Die Form und Größe der Stengelkristalle ist auch nach der Wärmebehandlung unverändert. Es sind auch hier Dispersoide an der Schweißbadgrenze zu erkennen. Zum einen sehr feine und kleine Dispersoide und zum anderen größere, grobe Dispersoide über den feineren. Bei diesen großen und blockigen Dispersoiden handelt es sich auch um Al₁₃(Cr,Mo)₂, wie die EDX-Messungen bestätigen (Abbildung 141).

Die Messung der Matrix mittels EDX zeigen, dass sich der übersättigte Mischkristall noch nicht entmischt hat und dementsprechend die Legierungselemente weitestgehend noch in Lösung sind. Dies spricht für ein thermisch stabiles Legierungssystem. An den Korngrenzen sind nach der "peak-aged" Wärmebehandlung zahlreiche AlCrMo-Dispersoide zu erkennen (Abbildung 141). Dabei handelt es sich möglicherweise um primäre Dispersoide, die durch die Wärmebehandlung gewachsen/vergröbert sind. Es ist allerdings auch nicht auszuschließen, dass es sich bei den genannten Dispersoiden auch um sekundäre Al₁₃Cr₂-Ausscheidungen handelt, die durch die Entmischung des Mischkristalls entstehen (Abbildung 141). Dies haben Escorial A. et al. [222] an einer Al-Cr-Mo Legierung herausgefunden. Allerdings bilden sich diese Ausscheidungen erst bei einer Temperatur von 430°C. In den Stengelkristallen sind sehr feine Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen zu erkennen (Abbildung 141). Die APT-Untersuchungen der Nadel 1 im wärmebehandelten Zustand haben gezeigt, dass die für die Härtesteigerung durch Ausscheidungshärtung verantwortlichen Al₃(Sc,Zr)-Phasen mit Molybdän und mit etwas Chrom angereichert sind. Dies könnte zur Folge haben, dass die Gitterstruktur der Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen durch Chrom und Molybdän verändert wird, was in einem größeren Mismatch/Nichtübereinstimmung zum Al-Gitter resultiert. Damit würde auch der Festigkeitsanstieg vermindert werden. Grundsätzlich sind die Al₃(Sc,Zr)-Phasen allerdings homogen verteilt. Die Größe der Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen stimmt auch mit den Untersuchungen von Zhang H. et al. und Spierings A.B. überein [8,95,328].

Wie in der Nadel 1 sind auch in der Nadel 2, welche aus dem Bereich mit den groben Dispersoiden entnommen wurde, sekundäre Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen zu erkennen. Diese sind ebenfalls mit Chrom und Molybdän angereichert. Des Weiteren ist ein großes, primäres Dispersoid zu erkennen, bei dem es sich höchstwahrscheinlich um Al₁₃(Cr,Mo)₂ handelt. Eine primäre Al₃(Sc,Zr)-Phase wurde ebenfalls gefunden, die mit Molybdän und Zirkon angereichert ist. In keiner der Nadeln (weder 1 oder 2) im wärmebehandelten Zustand sind sekundäre AlCr(Mo)-Ausscheidungen gefunden worden. Escorial A. et al. [222] berichteten allerdings von sekundären Al₁₃Cr₂-Ausscheidungen, nachdem sich der Mischkristall bei einer Temperatur von 430°C einer Al-Cr-Mo-Legierung entmischt. Interessant ist auch, dass in keiner der beiden Nadeln Al₃Zr-Ausscheidungen entdeckt wurden. Nun stellt sich die Frage, ob Zirkon überhaupt als Legierungsbestandteil von Scancromal® vorhanden sein muss, wenn es keinen offensichtlichen, positiven Effekt auf die Gefüge-Ausbildung und damit auf das Festigkeitsverhalten hat. Zirkon trägt zwar zur Stabilisierung der Al₃Sc-Phase bei, allerdings wird dadurch auch der Mismatch zur Al-Matrix erhöht. Allerdings trägt Zirkon auch zur Temperaturbeständigkeit der Legierung bei.

<u>Wärmebehandlungsstudie</u>

Um die mechanischen Eigenschaften von Al-Cr-Sc-Zr bei erhöhten Temperaturen zu steigern, wurde ein weiteres Legierungselement, Molybdän, zulegiert, welches ähnliche Eigenschaften in Bezug auf Löslichkeit und Diffusionsfähigkeit wie Chrom haben muss. Der Diffusionskoeffizient ist nur etwas höher als der von Chrom (siehe Abbildung 33). Mit 5 at.-% Mo wird der gleiche Ausscheidungsanteil von 60 % erreicht, während bei gleicher Menge Chrom nur 31 % erreicht werden, wobei die intermetallische Al₁₃Cr₂ Phase gebildet wird (welche mit Mo angereichert ist) [165]. Deshalb wird Molybdän zulegiert, um den Härtungseffekt zu erhöhen.

Čavojský M. et al. [330] haben eine positive Wirkung auf die Temperaturbeständigkeit von AlMo-Legierungen herausgefunden. Čavojský M. et al. zeigten, dass die Härtesteigerung an AlMo-Legierungen deutlich stärker ausgeprägt ist als an AlMn- oder AlCr-Legierungen.

Die Wärmebehandlungsstudie an Scancromal® Evo 3 hat gezeigt, dass der "peak-aged" Zustand nach 400°C und 1 h erreicht ist. Die Härte beider Legierungen (Evo 2 und Evo 3) im "as-built" und "peakaged" Zustand ist mehr oder weniger gleich. Dies kann darauf zurückgeführt werden, dass in der Variante Evo 3 weniger Chrom enthalten ist, während in Evo 3 zusätzlich aber noch Molybdän zulegiert wurde. Durch die Zugabe von Molybdän wird der reduzierte Chromgehalt in Bezug auf die Härte wieder ausgeglichen. Nachdem der "peak-aged" Zustand erreicht wurde, fällt die Härte nach 2 und 4 h wieder ab während Scancromal® Evo 1 eine höhere thermische Stabilität aufzuweisen scheint.

Interessant ist auch, dass der "peak-aged" Zustand bei Scancromal® Evo 2 erst nach 2 h bei 400°C erreicht wird, während es bei Scancromal® Evo 3 nur 1 h benötigt. Dies könnte auf eine durch Molybdän veränderte Ausscheidungskinetik zurückzuführen sein. Die sekundären Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen weißen einen geringen Anteil an Molybdän und Chrom auf, wie die APT-Untersuchungen gezeigt haben. Bei Evo 2 und Evo 3 zeigt sich vermutlich durch einen höheren Chromgehalt und durch Molybdän, dass sich die Ausscheidungstemperatur der sekundären Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen verschiebt. Allerdings ist bei Scancromal® Evo 3 im Bereich von 325°C und 350°C nach 1 h ein ähnlich drastischer Härteansteigt zu verzeichnen. Dieser ist bei Evo 2 weniger stark ausgeprägt. Der starke Härteanstieg bereits nach kurzer Zeit ist laut Zhang H. et al. [328] auf die Bildung und Zersetzung von Sc-reichen Clustern mit einer hohen Teilchendichte von 2.7x10²³ m⁻³ und einer Größe von ~2.71 nm zurückzuführen. Diese Sc-reichen Cluster können die Bewegung von Versetzungen wirksam behindern und die Mikrohärte, die Streckgrenze, die Zugfestigkeit und den E-Modul der Probe deutlich erhöhen. Zhang H. et al. [328] berichteten außerdem davon, dass die Sc-reichen Cluster jedoch bei einer höheren Temperatur von 300°C und der gleichen Alterungszeit nicht gefunden wurden, was darauf hindeutet, dass die thermische Stabilität dieser Sc-Cluster bei höheren Temperaturen abnimmt.

Anders scheint es bei den Scancromal® Varianten zu sein. Dort scheinen die Sc-Cluster auch bei höheren Temperaturen noch stabil zu sein, was möglicherweise auf die Anreicherung der Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen mit Chrom und Molybdän zurückzuführen ist. Betrachtet man den Härteverlauf von Scancromal® Evo 3 bei 375°C (Abbildung 122), dann sind zwei Härte-Peaks zu erkennen. Einmal nach 1 h und ein zweiter Peak nach 4 h. Dies ist möglicherweise auf die gleichen Effekte zurückzuführen, die Zhang H. et al. [328] beobachtet haben. Der zweite Peak entsteht dadurch, da die Scandium Atome unter ausreichendem thermischen Antrieb eine "short range migration" vollzogen und stabile Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen mit einer geordneten Kristallstruktur und einer Größe von etwa 4.03 nm bildeten [328]. Das beschriebene Phänomen tritt auch bei Scancromal® Evo 2 auf.

Mechanische Eigenschaften/Zugversuche

Die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zu anderen Legierungen bei Raumtemperatur sowohl als auch bei Hoch- und Tieftemperatur könne aus folgenden Abbildungen entnommen werden, Abbildung 142, Abbildung 143 und Abbildung 144. Bei Raumtemperatur sind die Duktilitätskennwerte Bruchdehnung und Brucheinschnürung von Scancromal® Evo 3 im Zustand "as-built" fast identisch zu denen von Scancromal® Evo 2. Ein wesentlich duktileres Werkstoffkonzept ist Scancromal® Evo 1. Wie bereits zu erwarten (durch die geringere Härte im "as-built" Z Zustand) hat Scancromal® Evo 3 etwas geringere Festigkeitswerte als Scancromal® Evo 2. Dies kann auf den reduzierten Chrom-Gehalt zurückgeführt werden, da Chrom im Gegensatz zu Molybdän signifikant zur Mischkristallverfestigung beiträgt und in Evo 3 weniger Chrom enthalten ist, als in Evo 2. Im Vergleich zur Baurichtung XY und Ζ wird deutlich. dass auch bei Scancromal® Evo 3 (vermutlich durch die morphologische/kristallographische Textur) eine leichte Anisotropie aufweist und dementsprechend die Festigkeitswerte in XY etwas höher sind als in Z gedruckt.

Wie zu erwarten stieg zwar die Festigkeit nach 300°C/1h Z bereits stark an, allerdings konnten die Kennwerte mit steigender Temperatur bis 400°C/1h Z weiter gesteigert werden. Dies ist auf die von Zhang H. et al. [328] beschriebene Ausscheidungskinetik zurückzuführen. Bei 300°C haben sekundären Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen noch nicht die zur Festigkeitssteigerung notwendige Größe und Kohärenz. Dies ändert sich mit ansteigender Temperatur. Damit sind die Eigenschaften von Scancromal® Evo 3 sehr ähnlich zu denen von Scancromal® Evo 2 im "peak-aged" Z Zustand. Bei den Tieftemperaturversuchen (-196°C (77K) sind die mechanischen Eigenschaften drastisch angestiegen, während sich die Bruchdehnung und Brucheinschnürung drastisch reduzierte, entgegen den Behauptungen von Schneider R. et al. [311] und Kaufmann J. [308]. Der Grund für einen Anstieg der Bruchdehnung ist laut Heine B. et al. [311,312] die reduzierte Aktivierungsenergie. Infolgedessen ist eine erhöhte Peierls-Nabarro-Kraft erforderlich, um die Versetzungen durch das Metallgitter hindurchzubewegen. Kendall E. G. [315] begründet die Reduzierung der Bruchdehnung mit dem hohen Grad der Dispersionshärtung. Christian et al. [316] führen die Versprödung auf den hohen Gehalt an Legierungselementen, welche verschiedene Ausscheidungen bilden und feinverteilt das Gitter verzerren, zurück. Daraus resultiert neben dem Festigkeitsanstieg eine Reduzierung der Bruchdehnung. Dies trifft höchstwahrscheinlich auch auf das Legierungssystem Scancromal® zu. Besonders bei Evo 2 und 3 liegt ein hochlegiertes Legierungssystem vor, in dem zahlreiche Dispersoide feinverteilt vorliegen. Interessant ist, dass nicht im "peak-aged" Zustand, sondern bei einer Wärmebehandlung von 325°C/1h Z die höchsten Festigkeitswerte bei -196°C vorliegen. Welche Effekte dazu beitragen, ist unklar, es wird allerdings vermutet, dass der Festigkeitsanstieg bei tiefen Temperaturen mit den sekundären Al₃(Sc.Zr)-Ausscheidungen und deren Größe sowie Kristallstruktur zusammenhängt. Vergleicht man die Kennwerte im "peak-aged" Z Zustand von Scancromal® Evo 3 mit Evo 2, so zeigt sich, dass die Kennwerte fast identisch sind.

Der verminderte Chrom-Gehalt in Evo 3 scheint durch den Molybdängehalt in den gleichen Eigenschaften zu resultieren, wie in Scancromal® Evo 2 mit dem erhöhten Chrom-Gehalt aber ohne Molybdän. Scancromal® Evo 1 liegt mit den Festigkeitskennwerten über der Temperatur etwas unter den Varianten Evo 2 und Evo 3, weist aber dafür eine wesentlich höhere Bruchdehnung über der Temperatur auf (siehe Abbildung 142 und Abbildung 143). Die höhere Bruchdehnung kann auf die verminderte Anzahl an Dispersoiden, aufgrund des geringen Chrom-Gehalts zurückgeführt werden.

Mechanische Eigenschaften/Ermüdungsversuche

Durch die Erhöhung des Chrom-Gehalts und durch Zugabe von Molybdän konnte die Ermüdungsfestigkeit von Scancromal® Evo 3 im Zustand wärmebehandelt im Vergleich zu Evo 1 stark gesteigert werden. Durch heißisostatisches Pressen konnte die Dauerfestigkeit von Scancromal® Evo 3 weiter gesteigert werden. Dies ist durch die höher Grundfestigkeit des Legierungssystems zu begründen.

Die Ermüdungsfestigkeit liegt bei Scalmalloy® (325C/2h+325°C/2h/1000bar Z) allerdings immer noch höher. Dies liegt daran, dass die untersuchte Scalmalloy® Variante grundsätzlich höhere Festigkeiten bei Raumtemperatur aufweist, als die Scancromal® Varianten Evo 1, Evo 2 und Evo 3. Außerdem ist die Gefüge-Ausbildung bei Scalmalloy® durch das bimodale Gefüge wesentlich feiner, als bei Scancromal® mit einer etwas gröberen Kornstruktur/Textur. Dass ein feinkörnigeres Gefüge zu einer höheren Dauerfestigkeit führt, hat auch Mughrabi H. [331] herausgefunden. Während die Bruchfläche von Scancromal® Evo 1 deutliche Schwingstreifen aufweist, sind diese bei Scancromal® Evo 3 weniger deutlich zu erkennen. He P. et al. [332] berichteten außerdem vom Zusammenhang der Ermüdungsfestigkeit bei hohen und niedrigen Zyklen in Al-Legierungen mit der Festigkeit und Duktilität. Tendenziell steigt die Ermüdungsfestigkeit mit einer erhöhten Streckgrenze. Diesen Zusammenhang konnte He P. et al. auch an einer Al-5024 Legierung nachweisen. In den duktilen Bruchwaben auf der Gewaltbruchfläche einer Ermüdungsprobe aus Scancromal® Evo 3 im Zustand "peak-aged" Z sind in jedem einzelnen Dimpel Phasen zu erkennen. Bei diesen Phasen handelt es sich der Größe und der Form nach um AlCrMo-Dispersoide (Al₁₃(Cr,Mo)₂). Der Rissursprung liegt nahe der Probenoberfläche und ist als Defekt (möglicherweise Schichtanbindungsfehler) zu deuten.

Salzsprühnebelprüfung

Um zu prüfen, ob Scancromal® Evo 3 tatsächlich korrosionsbeständig ist, wurden Proben (Zustand "as-built") der korrosiven Atmosphäre einer Salzsprühnebelkammer ausgesetzt. Die Probe wurde nicht vorbehandelt, hat allerdings eine überfräste Oberfläche. Nach 24, 48, 72, 168, 336 und 524 h wurde die Probe jeweils zur Foto-Dokumentation aus der Kammer genommen. Im Vergleich zu Scancromal® Evo 1 und Scalmalloy® sowie der EN AW 7085 (siehe Kapitel 6.1.10) scheint die Salzsprühnebelkammer auf Scancromal® Evo 3 den geringsten Einfluss zu haben. Erst nach 168 h fängt Scancromal® Evo 3 an zu reagieren, es bildet sich ein leichter brauner Schleier, die Oberfläche läuft an. Es kann sich allerdings auch um einen Metallabtrag handeln. Die positive Wirkung von Molybdän macht sich, wie in der Literatur [182] beschrieben, nun bemerkbar. Selbst nach 525 h sind keine Pitts zu erkennen, was durchaus für eine gute Korrosionsbeständigkeit spricht. Nach dieser Zeit sind die Schweißraupen unter dem Keyence-Mikroskop deutlich zu erkennen. Es scheint so, als käme die Korrosion nach einer gewissen Zeit zum Stillstand. Im Querschliff zeigt sich neben der guten Bauqualität auch, dass kein Oberflächlicher Angriff stattgefunden hat. Lediglich eine kleine Kerbe (ca. 1 µm) ist zu erkennen. Dabei könnte es sich um eine Oberflächennahe Pore/Defekt handeln, welche durch das überfräsen freigelegt wurde. Im Vergleich zu Legierungskonzept Scancromal® Evo 1, welches große Pitts mit einer Tiefe von ca. 25 µm aufweist, schneidet Scancromal® Evo 3 durch die Zugabe von Molybdän sehr gut ab. Um die Korrosionsbeständigkeit des Legierungskonzeptes zu bestätigen, sind weiterführende Untersuchungen an "peak-aged" Proben notwendig. Die Ergebnisse stimmen auch mit der Literatur [182] überein.

7. DISKUSSION – VERGLEICH DER LEGIERUNGEN

Insgesamt sind in dieser Arbeit fünf verschiedene Legierungskonzepte auf Aluminium-Basis untersucht worden. Alle Legierungen wurden für den L-PBF Prozess entwickelt. Ziel dieser Arbeit war es, ein Legierungskonzept zu entwickeln, welches sich durch hohe Festigkeiten bei tiefen und hohen Temperaturen auszeichnet. Außerdem sollte die neu entwickelte Aluminiumlegierung ein robustes und ruhiges Schmelzverhalten aufweisen.

In Hinblick auf die mechanischen Eigenschaften bei tiefen und hohen Temperaturen wurden mit dem Legierungskonzept Scancromal® Evo 1-3 die Ziele dieser Arbeit vollumfänglich erreicht, da langsam diffundierende Elemente enthalten sind. Dies wird besonders in Abbildung 142 und in Abbildung 143 deutlich. Es zeigt sich, dass die Werte höher sind als bei anderen verfügbaren Aluminiumlegierungen. Bei Raumtemperatur gibt es jedoch noch Verbesserungspotential, weshalb nun auch Evo 4 und 5 entwickelt wird.

In Abbildung 144 sind die mechanischen Eigenschaften der Legierungen dieser Arbeit gegenüber anderen Legierungen aus der Literatur abgebildet. Das anfänglich spröde Legierungskonzept Zicromal® weist zwar hohe Festigkeiten auf, allerdings ist die Bruchdehnung sehr gering. Durch das Verdünnen mit reinem Aluminiumpulver ist zwar auch die Festigkeit gesunken, allerdings konnte damit auch ein duktiles, neues Legierungskonzept entwickelt werden. Auch Scancromal® Evo 1-3 zeichnet sich durch höchste Duktilitätswerte aus, wie in Abbildung 144 zu sehen ist. Auffällig ist jedoch, dass die besonders hochfesten Legierungen aus der Literatur häufig aus Al-Mg, Al-Zn und Al-Mn bestehen und meistens auch Scandium enthalten. Diese Legierungen sind durch diese niedrigschmelzenden Elemente wie Zink und Magnesium allerdings nicht sehr robust beim Um- und Aufschmelzen. Dies haben auch die Untersuchungen mit Scalmalloy® gezeigt. Dementsprechend lässt sich resümieren, dass zwar Scancromal® Evo 1-3 noch nicht so hochfest ist wie z.B. Scalmalloy®, aber dafür zeichnet es sich durch einen sehr ruhigen und robusten Schmelzprozess und durch höchste Duktilität aus.

Interessante Erkenntnisse dieser Arbeit sind auch, dass sich bei Scancromal® Evo 1-3 trotz kornfeinernden Elementen wie Scandium und Zirkon kein bimodales Gefüge ausbildet, wie man es von Scalmalloy® kennt. Des Weiteren ist das Ausbleiben von Al₃Zr-Ausscheidungen in Scancromal® Evo 3 nach der Wärmebehandlung besonders bemerkenswert. Dass bei Scancromal® Evo 3 in Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen auch Molybdän und Chrom detektiert wurde, ist eine weitere, interessante Erkenntnis. Auch die AlCrMo-Phasen waren mit Scandium und Zirkon angereichert. In den Scancromal® Legierungen herrscht eine Textur bzw. ein stengeliges Gefüge vor. Dass dies in einer Anisotropie resultiert war vorhersehbar. Das Besondere ist allerdings, dass die mechanischen Eigenschaften der horizontal gedruckten Proben trotz der Stengelkristalle welche in Z-Richtung wachsen besser sind, als die der vertikal gedruckten Proben. Bei Scalmalloy® ist das umgekehrt. Dieses Phänomen kann auf die ausgeprägte Textur von Scancromal® zurückgeführt werden. Schliffe in XY-Richtung haben nämlich gezeigt, dass die einzelnen Stengelkristalle unregelmäßig und zackenförmig ausgeformt sind. Dies kann bei der Zug- und Ermüdungsprüfung zum verkeilen der einzelnen Stengelkristalle führen, was dann in höheren mechanischen Eigenschaften resultiert. Ein weiterer interessanter Aspekt bei Scancromal® Evo 1 ist, dass die Zugfestigkeit im ausgelagerten Zustand genauso hoch ist wie die Streckgrenze. Dies kann je nach Anwendungsfall auch von Nachteil sein, da das Material/Bauteil bei Stößen oder plötzlichen Belastungen weniger Energie absorbieren kann, bevor es bricht.

In den oben Beschriebenen Phänomenen geht das in dieser Arbeit erworbene Wissen über den Stand der Technik hinaus. So ist bis heute in der Literatur nichts darüber zu finden, dass die Bildung von Feinkorn bzw. eines bimodalen Gefüges durch Kornfeiner wie Scandium und Zirkon in Aluminium-Legierungen ausbleibt. Dass sich AlCrMo-Phasen mit Scandium und Zirkon anreichern ist ebenfalls neu erworbenes Wissen. Ebenso die Tatsache, dass sich die Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen mit Molybdän und Chrom anreichern, ist neu. Grundsätzlich sind die Scancromal®-Varianten neu, da vergleichbares für L-PBF noch nicht untersucht wurde.

Abschließend lässt sich sagen, dass mit Zicromal® (verdünnt) und Scancromal® Evo 1-3 sehr gute Legierungskonzepte entwickelt wurden, die sich durch einen robusten Schmelzprozess, eine einzigartige Gefüge-Ausbildung und durch thermische Beständigkeit auszeichnen. Des Weiteren können sehr glatte und glänzende Oberflächen mit Scancromal® erzielt werden. Diese Oberflächen sind vergleichbar mit Edelstahl. Die Anwendungen für Scancromal® sind vielfältig. Denkbar sind Einsatzmöglichkeiten im Bereich der Verteidigung, oder z.B. Gehäuseteile für das elektrische und hybrid-elektrische Fliegen. Beschläge oder Halterungen sind außerdem auch möglich.



Streckgrenze R_{p0.2} verschiedener AI-Legierungen über der Temperatur

Abbildung 142: Streckgrenze über der Temperatur von Scancromal® Evo 1 (Al-Cr2.6-Sc0.72-Zr0.25), Evo 2 (Al-Cr4.2-Sc0.63-Zr0.29) und Evo 3 (Al-Cr3.1-Mo1.4-Sc0.64-Zr0.29) und als Referenz verschiedene Aluminiumlegierungen, A205/A20X (HT) (L-PBF) [333,334], Constellium AHEADD® HT1 #2 Z (L-PBF) [335], AlMgSi (6061) T6 – gezogen [308], ELEMENTUM3D A 1000-RAM 10 (HT) (L-PBF) [336], AlSi10Mg (300°C/2h) (L-PBF) [309], Scalmalloy® Al-Mg4.5-Sc0.55-Zr0.2-Mn (325°C/4h) (Airbus Datenbank, L-PBF), Scalmalloy® Carpenter Additive (325°C/4h) Z (L-PBF) [337], ELEMENTUM3D A2024-RAM 10 (HT) (L-PBF) [336], Standardabweichung für Scancromal® Evo 1-3 ist aufgetragen, allerdings kaum zu erkennen



Abbildung 143: Bruchdehnung über der Temperatur von Scancromal® Evo 1 (Al-Cr2.6-Sc0.72-Zr0.25), Evo 2 (Al-Cr4.2-Sc0.63-Zr0.29) und Evo 3 (Al-Cr3.1-Mo1.4-Sc0.64-Zr0.29) und als Referenz verschiedene Aluminiumlegierungen, A205/A20X (HT) (L-PBF) [333,334], Constellium AHEADD® HT1 #2 Z (L-PBF) [335], AlMgSi (6061) T6 – gezogen [308], ELEMENTUM3D A 1000-RAM 10 (HT) (L-PBF) [336], AlSi10Mg (300°C/2h) (L-PBF) [309], Scalmalloy® Al-Mg4.5-Sc0.55-Zr0.2-Mn (325°C/4h) (Airbus Datenbank, L-PBF), Scalmalloy® Carpenter Additive (325°C/4h) Z (L-PBF) nur ein Wert bei Raumtemperatur verfügbar [337], ELEMENTUM3D A2024-RAM 10 (HT) (L-PBF) [336], Standardabweichung für Scancromal® Evo 1-3 ist aufgetragen, allerdings kaum zu erkennen



Übersicht verschiedener Aluminiumlegierungen für L-PBF (Streckgrenze über der Bruchdehnung) - wärmebehandelt - Prüftemperatur: RT

Abbildung 144: Übersicht der Streckgrenze über der Bruchdehnung verschiedener Aluminiumlegierungen, die für L-PBF entwickelt oder modifiziert wurden, bis auf Zicromal+33%Al (Pulvermischung) sind alle Legierungen vorlegiert, Al-Mn4.75-Cr0.75-Zr0.6 Bengtsson S. et al. [338], Al-Mn8-Cr2 Kimura T. et al. [339], Scalmalloy® Schmidtke K. et al. [101], Al-Mg4.36-Sc0.26-Mn0.35-Fe0.34-Si0.32-Zr0.09 He P. et al. [332], Al-Mn4.52-Mg1.32-Sc0.79-Zr0.74 Jia Q. et al. [273,274], Al-Mn4.58-Mg1.24-Sc0.91-Zr0.42 Schliephake et al. [340], Al-Mn5.18-Sc0.56-Fe0.27-Si0.38 Lu J. et al. [341], Al-Ni-Cu CMP [342], Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr Qi Y. et al. [343], Al-Cu4.4-Mg1.51-Mn1.15-Zr3.72 Li G. et al. [344], Al-Cu-Mg-Ag + TiB2 A20X ECKART
[333,334], Al-Si11-Cu-Mn Pozdniakov A. V. et al. [345], A2024-RAM10 Elementum3D [336], Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr Zhu Z. et al. [346], Al-Zn-Mg-Cu-Zr HRL [244], AlSi10Mg EOS [347], Al-Fe-Zr Pauzon C. et al. [348], AHEADD® HT1 #1 Constellium [335]

8. ZUSAMMENFASSUNG UND AUSBLICK

In dieser Arbeit werden verschiedene Aluminium-Legierungen untersucht und analysiert, welche speziell für L-PBF entwickelt wurden. Ziel hierbei war es, neue und hochfeste Aluminium-Legierungen zu designen, die auch sehr gute Eigenschaften bei erhöhten und tiefen Temperaturen aufweisen. Eine weitere wichtige Anforderung der neuen Legierungsvarianten ist die Robustheit im Schmelzprozess.

Zicromal®

Diese Legierung ist aus der Literatur für Pulvermetallurgie bekannt und wurde mit einer ähnlichen chemsichen Zusammensetzung für L-PBF übertragen. Zicromal® weist ein bimodales Gefüge auf. Die hohe "as-built" Härte lässt sich auf Chrom und Mangan als starke Mischkristallverfestiger und auf primär ausgeschiedene AlCrMn-Dispersoide zurückführen. Während des L-PBF Prozesses wird zwar eine etwas ruhigere Schmelzdynamik im Vergleich zu Scalmalloy® beobachtet, allerdings werden auch bei Zicromal® noch zahlreiche Pulverpartikel umhergewirbelt und ein Abbrand von Mangan ist durch schwarzes Metalldampfkondensat/Schmauch zu erkennen. Der Härteanstieg durch die Wärmebehandlung wird auf sekundäre Al₃Zr-Ausscheidungen und möglicherweise auf sekundäre AlCr-Phasen zurückgeführt. Es sind bei dieser Variante Risse im Material aufgetreten, welche auf ein sprödes Materialkonzept schließen lassen.

Zicromal®+33% Aluminiumpulver

Da eine der vermuteten Ursachen der geringen Duktilität und Rissneigung von Zicromal® der hohe Chrom- und Mangangehalt ist, wurde eine neue Legierungsvariante untersucht, welche einen geringeren Anteil an Chrom und Mangan (und Zirkon) aufweist. Dies wurde dadurch erzielt, indem die vorlegierte Zicromal®-Variante mit reinem Aluminiumpulver verdünnt wurde. Durch das Verdünnen hat sich gezeigt, dass Festigkeit im "peak-aged" Zustand etwas geringer war als im Vergleich zu Zicromal® vorlegiert, allerdings wurde ein duktiles Legierungssystem erzeugt. Dies ist auf den geringeren Gehalt an Chrom und Mangan zurückzuführen, da sich wesentlich weniger spröde und primär ausgeschiedene AlCrMn-Dispersoide gebildet haben. Der Festigkeitsanstieg von "as-built" auf "peak-aged" ist ebenfalls auf die sekundäre Ausscheidung von Al₃Zr-Phasen zurückzuführen. Interessant ist bei dieser Legierungs-Variante auch die Gefüge-Ausbildung. Denn das Gefüge besteht nicht wie bei der vorlegierten Zicromal®-Variante aus einen Feinkorn- und Grobkornbereich, sondern lediglich aus großen Stengelkristallen (Textur), die über mehrere Schweißraupen hinweg wachsen. Dies ist vermutlich auf den reduzierten Zirkon-Gehalt zurückzuführen. In der verdünnten Variante ist nicht mehr ausreichend Zirkon enthalten, um zur Feinkornbildung beizutragen.

Scancromal® Evo 1

Im Vergleich zu Zicromal® wurde auf das Legierungselement Mangan verzichtet um die Rissanfälligkeit durch spröde AlCrMn-Phasen auszuschließen. Außerdem wird dadurch auch ein robuster Schmelzprozess erwartet, da die Prozessunruhe auch auf die Verdampfung und Reduzierung der Oberflächenspannung von Mangan zurückgeführt werden kann. Dies hat sich auch bestätigt. Scancromal® Evo 1 lässt sich sehr robust im L-PBF verarbeiten. Um höhere Festigkeitswerte zu erzielen, wurde Scandium zulegiert, welches sich in Form von sekundären Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen während der Ausscheidungshärtung ausscheidet. Durch den geringen Chrom-Gehalt bildet sich ein sehr feiner Ausscheidungssaum mit primären AlCr-Dispersoiden (Al₁₃Cr₂). Interessant bei diesem Legierungskonzept ist, dass sich kein bimodales Gefüge wie bei Scalmalloy® ausbildet. Das Gefüge ist dem zur verdünnten Zicromal®-Variante sehr ähnlich. Es ist ein epitaxiales Kornwachstum über mehrer Schweißraupen zu erkennen. Als Grund hierfür wird eine Gewisse Affinität von Scandium zur

AlCr-Phase genannt. Das bedeutet, dass Scandium teilweise in den AlCr-Phasen gelöst sein kann und dementsprechend nicht zur Feinkörnung beiträgt. Der enorme Festigkeitsanstieg wird durch sekundäre Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Ausscheidungen hervorgerufen. Außerdem weist Scancromal® Evo 1 sehr gute Hochtemperatureigenschaften auf.

Scancromal® Evo 2

Scancromal® Evo 2 enthält mehr Chrom als Evo 1. Damit soll die Festigkeit durch Mischkristallverfestigung weiter gesteigert werden. Ein epitaxiales Kornwachstum über mehrere Schweißraupen wird beobachtet. Durch den erhöhten Chromanteil resultiert ein breiter Ausscheidungssaum mit primär ausgeschiedenen AlCr-Dispersoiden an der Schweiß- bzw. Schmelzbadgrenze. Der Festigkeitsanstieg ist auch hier durch die Ausscheidungshärtung auf die Ausscheidung von sekundären Al₃(Sc_x,Zr_{1-x})-Phasen zurückzuführen. Die Festigkeitswerte über der Temperatur sind besser als bei Scancromal® Evo 1.

Scancromal® Evo 3

Es wurde Molybdän zulegiert um die Korrosionsbeständigkeit zu verbessern und die mechanischen Eigenschaften bei erhöhten Temperaturen zu erhöhen. Die Zugabe von Molybdän hat zur Folge, dass der Schmelzprozess zwar immer noch sehr robust ist, allerdings konnte eine leichte Metalldampfkondensat-Bildung beobachtet werden. Das Gefüge besteht auch bei dieser Legierungsvariante Evo 3 aus einem expitaxialen Kornwachstum. Die APT-Untersuchungen haben gezeigt, dass die Elemente im Mischkristall homogen verteilt und gelöst sind. Es gibt zwei verschiedene AlCr-Dispersoide im Zustand "as-built". Kleine Dispersoide, die mit Mo und Sc angereichert sind und große Dispersoide, die nur mit Mo angereichert sind (Al13(Cr,Mo)2). Im "peak-aged" Zustand konnte eine feinverteilte Ausscheidung von Al3(Scx,Zr1-x)-Phasen festgestellt werden. Auffällig ist, dass diese Ausscheidungen mit Chrom und teilweise mit Molybdän angereichert sind. Seltsamerweise sind keine Al3Zr-Phasen gefunden worden. Die Dauerfestigkeit von Scancromal® Evo 3 im Zustand HIP (Z) liegt nahe an der Dauerfestigkeit von Scalmalloy® im Zustand HIP (XY). Die Ergebnisse der Salzsprühnebelprüfung sind vielversprechend, da keine Pits zu erkennen sind. Lediglich ein leichter dunkler Schleier legt sich über die Probe.

Ausblick

Durch Legierungsmodifikation sollen die mechanischen Eigenschaften weiter gesteigert werden. Hierfür wird derzeit neben Scancromal® Evo 4 (Al-Cr4.8-Sc0.75-Zr0.75) auch an Scancromal® Evo 5 (Al-Cr3.9-Mo1.8-Sc0.75-Zr0.5) gearbeitet, mit dem Ziel die Festigkeit auf R_{p0.2} > 500 MPa zu steigern. In Evo 4 wird der Chrom-Anteil erhöht um festigkeitssteigernde Effekte durch Mischkristallverfestigung zu erhalten. Die Erhöhung von Scandium und Zirkon soll in beiden Legierungen Evo 4 und Evo 5 zur Ausscheidungshärtung beitragen. Dass sich scheinbar keine Al₃Zr-Ausscheidungen bilden, war zum damaligen Zeitpunkt noch nicht bekannt, da die APT-Untersuchungen erfolgten, nachdem Evo 4 und 5 verdüst wurde. In Evo 5 wird außerdem der Molybdän-Gehalt weiter erhöht, um die Festigkeit der Legierung zu erhöhen. Des Weiteren können Parameterstudien zur Optimierung der Oberflächenrauigkeit durchgeführt werden. Denn um perspektivisch Kosten zu sparen, muss ein Post-Processing durch Zerspanung vermieden werden. Dies könnte ebenfalls mit Scancromal® gelingen, da bereits jetzt sehr glatte und glänzende Oberflächen realisierbar sind, die mit der Oberflächengüte von Edelstahl vergleichbar sind.

9. Literaturverzeichnis

- [1] Darecki M, King I, Edelstenne C, Ky P, Enders T, Mathieu M, et al. Flightpath 2050: Europe's vision for aviation maintaining global leadership and serving society's needs 2011. https://doi.org/10.2777/50266.
- [2] Palm F, Bärtl M, Schimbäck D, Maier A. New tailored high strength & ductile Al-alloys for laser powderbed fusion (LPB-F). 11th CIRP Conf Photonic Technol [LANE 2020] 2020.
- [3] Bärtl M, Xiao X, Brillo J, Palm F. Influence of Surface Tension and Evaporation on Melt Dynamics of Aluminum Alloys for Laser Powder Bed Fusion. J Mater Eng Perform 2022;31:6221–33. https://doi.org/10.1007/s11665-022-06592-z.
- [4] Schimbäck D, Mair P, Bärtl M, Palm F, Leichtfried G, Mayer S, et al. Alloy design strategy for microstructural-tailored scandium-modified aluminium alloys for additive manufacturing. Scr Mater 2022;207. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114277.
- [5] Uhlmann E, Bergmann A, Gridin W. Investigation on Additive Manufacturing of Tungsten Carbide-cobalt by Selective Laser Melting. Procedia CIRP 2015;35:8–15. https://doi.org/10.1016/j.procir.2015.08.060.
- [6] Goncalves e Silva RH. High-Speed-Video Arc Welding. CAVITAR-LTD 2020. https://www.cavitar.com/library/modern-variants-of-classical-arc-welding-technologies-withhigh-speed-videography/ (accessed September 16, 2023).
- [7] Löschner U, Schwind S, Hartwig L, Ullmann F. Untersuchungen zum Hochgeschwindigkeitsschweißen mit brillanter Laserstrahlung. J Univ Appl Sci Mittweida 2015;4:152–7.
- [8] Spierings A. Powder Spreadability and Characterization of Sc- and Zr-modified Aluminium Alloys processed by Selective Laser Melting (Dissertation). ETH Zurich, 2018.
- [9] Gu D, Shi X, Poprawe R, Bourell DL, Setchi R, Zhu J. Material-structure-performance integrated laser-metal additive manufacturing. Science. 2021;372. https://doi.org/10.1126/science.abg1487.
- [10] Schweier M. Simulative und experimentelle Untersuchungen zum Laserschweißen mit Strahloszillation (Dissertation). Technische Universität München, 2015.
- [11] INTERNATIONAL A. ASM Handbook Volume 06A Welding Fundamentals and Processes. vol. 06A. 6th ed. Thomas J. Lienert; 2011.
- [12] Cloots M, Uggowitzer PJ, Wegener K. Investigations on the microstructure and crack formation of IN738LC samples processed by selective laser melting using Gaussian and doughnut profiles. Mater Des 2016;89:770–84. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2015.10.027.
- [13] Li Y, Gu D. Parametric analysis of thermal behavior during selective laser melting additive manufacturing of aluminum alloy powder. Mater Des 2014;63:856–67. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2014.07.006.
- [14] Hooper PA. Melt pool temperature and cooling rates in laser powder bed fusion. Addit Manuf 2018;22:548–59. https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.05.032.
- [15] Karayagiz K, Elwany A, Tapia G, Franco B, Johnson L, Ma J, et al. Numerical and experimental analysis of heat distribution in the laser powder bed fusion of Ti-6Al-4V. IISE Trans 2019;51:136–52. https://doi.org/10.1080/24725854.2018.1461964.
- [16] Spisz EW, Weigund AJ, Bowmun RL, Juck JR. Solar absorptances and spectral reflectances of 12 metals for temperatures ranging from 300 to 500 K. NASA Tech Note D-5353 1969:1–22.
- [17] Beyer E. Schweißen mit Laser. 1st ed. Berlin: Springer Berlin Heidelberg; 1995.
- [18] Dahotre NB, Harimkar, Sandip P. Laser Fabrication and Machining of Materials. vol. 53. 1st ed. Springer New York, NY; 2008.
- [19] Laserline GmbH. Kupferschweißen mit blauem High Power Diodenlaser 2023. https://www.laserline.com/de-int/laserschweissen-kupfer/ (accessed September 16, 2023).
- [20] TRUMPF Laser- und Systemtechnik GmbH. TruDisk with green wavelength Welding on the green side of light productivity Proven disk laser (Product Brochure) 2021:1–2.

- [21] Gibson I, Rosen D, Stucker B. Additive Manufacturing Technologies. Second Edi. New York, NY: Springer New York; 2015. https://doi.org/10.1007/978-1-4939-2113-3.
- [22] Schöpf G, Dini C. Strahlende Qualität. Addit Fert x-Technik 2021;1:60–3.
- [23] DebRoy T, Wei HL, Zuback JS, Mukherjee T, Elmer JW, Milewski JO, et al. Additive manufacturing of metallic components – Process, structure and properties. Prog Mater Sci 2018;92:112–224. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2017.10.001.
- [24] Vilaro T, Colin C, Bartout JD, Nazé L, Sennour M. Microstructural and mechanical approaches of the selective laser melting process applied to a nickel-base superalloy. Mater Sci Eng A 2012;534:446–51. https://doi.org/10.1016/j.msea.2011.11.092.
- [25] Zheng L, Liu Y, Sun S, Zhang H. Selective laser melting of Al–8.5Fe–1.3V–1.7Si alloy: Investigation on the resultant microstructure and hardness. Chinese J Aeronaut 2015;28:564– 9. https://doi.org/10.1016/j.cja.2015.01.013.
- [26] Töppel T, Müller B, Hoeren KPJ, Witt G. Eigenspannungen und Verzug bei der additiven Fertigung durch Laserstrahlschmelzen. Schweißen Und Schneid 2016;68:176–87.
- [27] GE. LaserCusing 2021. https://www.ge.com/additive/de/who-we-are/concept-laser (accessed September 16, 2023).
- [28] Roidl B, Fauner T. Continuous Improvement in Gas Flow Design. Gas Flow White Pap GE ADDTIVIE 2021;1:1–12.
- [29] Körner C, Attar E, Heinl P. Mesoscopic simulation of selective beam melting processes. J Mater Process Technol 2011;211:978–87. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2010.12.016.
- [30] Santecchia E, Spigarelli S, Cabibbo M. Material Reuse in Laser Powder Bed Fusion: Side Effects of the Laser—Metal Powder Interaction. Metals (Basel) 2020;10:341. https://doi.org/10.3390/met10030341.
- [31] Yin J, Wang D, Yang L, Wei H, Dong P, Ke L, et al. Correlation between forming quality and spatter dynamics in laser powder bed fusion. Addit Manuf 2020;31:100958. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100958.
- [32] Calta NP, Martin AA, Hammons JA, Nielsen MH, Roehling TT, Fezzaa K, et al. Pressure dependence of the laser-metal interaction under laser powder bed fusion conditions probed by in situ X-ray imaging. Addit Manuf 2020;32:101084. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101084.
- [33] Chen Y, Clark SJ, Leung CLA, Sinclair L, Marussi S, Olbinado MP, et al. In-situ Synchrotron imaging of keyhole mode multi-layer laser powder bed fusion additive manufacturing. Appl Mater Today 2020;20:100650. https://doi.org/10.1016/j.apmt.2020.100650.
- [34] Guo Q, Zhao C, Qu M, Xiong L, Escano LI, Hojjatzadeh SMH, et al. In-situ characterization and quantification of melt pool variation under constant input energy density in laser powder bed fusion additive manufacturing process. Addit Manuf 2019;28:600–9. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.021.
- [35] Tsai MC, Kou S. Marangoni convection in weld pools with a free surface. Int J Numer Methods Fluids 1989;9:1503–16. https://doi.org/10.1002/fld.1650091206.
- [36] Cook PS, Murphy AB. Simulation of melt pool behaviour during additive manufacturing: Underlying physics and progress. Addit Manuf 2020;31:100909. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100909.
- [37] Guo Q, Zhao C, Qu M, Xiong L, Hojjatzadeh SMH, Escano LI, et al. In-situ full-field mapping of melt flow dynamics in laser metal additive manufacturing. Addit Manuf 2020;31:100939. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.100939.
- [38] Xiao Y, Sepold G. Einfluß der Strömung in der Schmelze auf die Porenbildung beim Laserstrahlschweißen von Aluminiumlegierungen. Laser der Tech. / Laser Eng., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1992, p. 481–7. https://doi.org/10.1007/978-3-642-84736-3_81.
- [39] Markl M, Körner C. Multiscale Modeling of Powder Bed–Based Additive Manufacturing. Annu Rev Mater Res 2016;46:93–123. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032158.
- [40] Khairallah SA, Sun T, Simonds BJ. Onset of periodic oscillations as a precursor of a transition

to pore-generating turbulence in laser melting. Addit Manuf Lett 2021:100002. https://doi.org/10.1016/j.addlet.2021.100002.

- [41] Huang Y, Fleming TG, Clark SJ, Marussi S, Fezzaa K, Thiyagalingam J, et al. Keyhole fluctuation and pore formation mechanisms during laser powder bed fusion additive manufacturing. Nat Commun 2022;13:1170. https://doi.org/10.1038/s41467-022-28694-x.
- [42] Fotovvati B, Wayne SF, Lewis G, Asadi E. A Review on Melt-Pool Characteristics in Laser Welding of Metals. Adv Mater Sci Eng 2018;2018:1–18. https://doi.org/10.1155/2018/4920718.
- [43] Li L, Xia H, Ma G, Peng G. Flow dynamics during single- and dual-spot laser welding with one common keyhole of 321 stainless steel. J Mater Process Technol 2018;255:841–52. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2018.01.041.
- [44] Courtois M, Carin M, Masson P Le, Gaied S, Balabane M. A new approach to compute multireflections of laser beam in a keyhole for heat transfer and fluid flow modelling in laser welding. J Phys D Appl Phys 2013;46:505305. https://doi.org/10.1088/0022-3727/46/50/505305.
- [45] Otto A, Vázquez RG, Hartel U, Mosbah S. Numerical analysis of process dynamics in laser welding of Al and Cu. Procedia CIRP 2018;74:691–5. https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.040.
- [46] Miyagi M, Wang H, Yoshida R, Kawahito Y, Kawakami H, Shoubu T. Effect of alloy element on weld pool dynamics in laser welding of aluminum alloys. Sci Rep 2018;8:1–10. https://doi.org/10.1038/s41598-018-31350-4.
- [47] Sudnik W, Radaj D, Breitschwerdt S, Erofeew W. Numerical simulation of weld pool geometry in laser beam welding. J Phys D Appl Phys 2000;33:662–71. https://doi.org/10.1088/0022-3727/33/6/312.
- [48] Wei HL, Mukherjee T, Zhang W, Zuback JS, Knapp GL, De A, et al. Mechanistic models for additive manufacturing of metallic components. Prog Mater Sci 2021;116:100703. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100703.
- [49] Zhao C, Fezzaa K, Cunningham RW, Wen H, De Carlo F, Chen L, et al. Real-time monitoring of laser powder bed fusion process using high-speed X-ray imaging and diffraction. Sci Rep 2017;7:3602. https://doi.org/10.1038/s41598-017-03761-2.
- [50] Hatch JE. Aluminum: Properties and Physical Metallurgy. 1st ed. Ohio: ASM International; 1984.
- [51] Forsman T. Laser welding of aluminum alloys (Dissertation). Lulea Tekniska Universitet, 2000.
- [52] Saunders M. X marks the spot find ideal process parameters for your metal AM parts (Feature Article) 2019:1–11.
- [53] Klassen M. Prozeßdynamik und resultierende Prozeßinstabilitäten beim Laserstrahlschweißen von Aluminiumlegierungen (Dissertation). Universität Bremen, 2000.
- [54] James C. General physical properties. In: Gale WF, Totemeier TC, editors. Smithells Met. Ref. B., vol. 8, Elsevier; 2004, p. 1–45. https://doi.org/10.1016/B978-0-7506-7509-3.50017-8.
- [55] Assael MJ, Kakosimos K, Banish RM, Brillo J, Egry I, Brooks R, et al. Reference data for the density and viscosity of liquid aluminum and liquid iron. J Phys Chem Ref Data 2006;35:285– 300. https://doi.org/10.1063/1.2149380.
- [56] Beck M, Berger P, Nagendra P, Danfzig JA. Aspekte der Schmelzbaddynamik beim Laserschweißen mit hoher Bearbeitungsgeschwindigkeit. Proc. 10th Int. Congr. LASER '91, Springer Berlin Heidelberg; 1992, p. 429–34.
- [57] Khairallah SA, Rubenchik A, Anderson AT, Anderson A, Rubenchik S. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Effects of main physical processes on dynamical melt flow and pore formation from mesoscopic powder simulation. Acta Mater 2015:1–25.
- [58] Ly S, Rubenchik AM, Khairallah SA, Guss G, Matthews MJ. Metal vapor micro-jet controls material redistribution in laser powder bed fusion additive manufacturing. Sci Rep 2017;7:4085. https://doi.org/10.1038/s41598-017-04237-z.
- [59] Martin AA, Calta NP, Hammons JA, Khairallah SA, Nielsen MH, Shuttlesworth RM, et al. Ultrafast dynamics of laser-metal interactions in additive manufacturing alloys captured by in

situ X-ray imaging. Mater Today Adv 2019;1:100002. https://doi.org/10.1016/j.mtadv.2019.01.001.

- [60] King WE, Anderson AT, Ferencz RM, Hodge NE, Kamath C, Khairallah SA, et al. Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges. Appl Phys Rev 2015;2:041304. https://doi.org/10.1063/1.4937809.
- [61] Khairallah SA, Martin AA, Lee JRI, Guss G, Calta NP, Hammons JA, et al. Controlling interdependent meso-nanosecond dynamics and defect generation in metal 3D printing. Science. 2020;368:660–5. https://doi.org/10.1126/science.aay7830.
- [62] Semak V V., West JC, Hopkins JA, McCay MH, McCay TD. Shape and position of keyhole during laser welding 2018;544:544–52. https://doi.org/10.2351/1.5058954.
- [63] Semak V V., Hopkins JA, McCay MH, McCay TD, West JC. Weld pool oscillations in laser welding. Int. Congr. Appl. Lasers Electro-Optics, vol. 739, Laser Institute of America; 1995, p. 739–48. https://doi.org/10.2351/1.5058978.
- [64] Altenpohl D. Aluminium und Aluminiumlegierungen. vol. 19. 19th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1965. https://doi.org/10.1007/978-3-662-30245-3.
- [65] Dinsdale AT, Quested PN. The viscosity of aluminium and its alloys A review of data and models. J Mater Sci 2004;39:7221–8. https://doi.org/10.1023/B.
- [66] Mondolfo LF. Al–Cr Aluminum–Chromium system. Alum. Alloy., vol. 7, Elsevier; 1976, p. 249– 53. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50029-2.
- [67] Battezzati L, Greer AL. The viscosity of liquid metals and alloys. Acta Metall 1989;37:1791– 802. https://doi.org/10.1016/0001-6160(89)90064-3.
- [68] Paradis P-F, Ishikawa T, Koike N. Non-contact measurements of the surface tension and viscosity of molybdenum using an electrostatic levitation furnace. Int J Refract Met Hard Mater 2007;25:95–100. https://doi.org/10.1016/j.ijrmhm.2006.02.001.
- [69] Khairallah SA, Anderson AT, Rubenchik A, King WE. Laser powder-bed fusion additive manufacturing: Physics of complex melt flow and formation mechanisms of pores, spatter, and denudation zones. Acta Mater 2016;108:36–45. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.02.014.
- [70] Kaplan AFH, Powell J. Spatter in laser welding. J Laser Appl 2011;23:032005. https://doi.org/10.2351/1.3597830.
- [71] Berger P. Modellierung des Laserstrahlschweißens Ein Weg zum Prozessverständnis. Laser Tech J 2007;4:31–4. https://doi.org/10.1002/latj.200790152.
- [72] Schulze G. Die Metallurgie des Schweißens. 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2010. https://doi.org/10.1007/978-3-642-03183-0.
- [73] Kou S. Welding Metallurgy. Canada: Wiley-Interscience; 2003. https://doi.org/10.1016/S0016-7878(62)80017-0.
- [74] Zhang H, Gu D, Yang J, Dai D, Zhao T, Hong C, et al. Selective laser melting of rare earth element Sc modified aluminum alloy: Thermodynamics of precipitation behavior and its influence on mechanical properties. Addit Manuf 2018;23:1–12. https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.07.002.
- [75] Wu D, Hua X, Ye Y, Huang L, Li F, Huang Y. Experimental and numerical study of spatter formation and composition change in fiber laser welding of aluminum alloy. J Phys D Appl Phys 2018;51:185604. https://doi.org/10.1088/1361-6463/aab758.
- [76] Wu D, Hua X, Li F, Huang L. Understanding of spatter formation in fiber laser welding of 5083 aluminum alloy. Int J Heat Mass Transf 2017;113:730–40. https://doi.org/10.1016/j.ijheatmasstransfer.2017.05.125.
- [77] Felsing, Woizeschke. Influence of Magnesium on Spatter Behavior in Laser Deep Penetration Welding of Aluminum Alloys. J Manuf Mater Process 2019;3:71. https://doi.org/10.3390/jmmp3030071.
- [78] Heiple CR, Roper JR. Mechanism for Minor Element Effect on GTA Fusion Zone Geometry. Weld J 1982;04:97–102.
- [79] Anson JP, Drew RAL, Gruzleski JE. The surface tension of molten aluminum and Al-Si-Mg

alloy under vacuum and hydrogen atmospheres. Metall Mater Trans B 1999;30:1027–32. https://doi.org/10.1007/s11663-999-0108-4.

- [80] Bainbridge IF, Taylor JA. The Surface Tension of Pure Aluminum and Aluminum Alloys. Metall Mater Trans A 2013;44:3901–9. https://doi.org/10.1007/s11661-013-1696-9.
- [81] Leão Ferreira I, Adilson de Castro J, Garcia A. Dependence of Surface Tension and Viscosity on Temperature in Multicomponent Alloys. In: Khanna R, editor. Wettability Interfacial Phenom. - Implic. Mater. Process., IntechOpen; 2019. https://doi.org/10.5772/intechopen.82307.
- [82] Goumiri L, Joud JC. Auger electron spectroscopy study of aluminium-tin liquid system. Acta Metall 1982;30:1397–405. https://doi.org/10.1016/0001-6160(82)90160-2.
- [83] Keene BJ. Review of data for the surface tension of pure metals. Int Mater Rev 1993;38:157– 92. https://doi.org/10.1179/imr.1993.38.4.157.
- [84] Suryawanshi J, Prashanth KG, Scudino S, Eckert J, Prakash O, Ramamurty U. Simultaneous enhancements of strength and toughness in an AI-12Si alloy synthesized using selective laser melting. Acta Mater 2016;115:285–94. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2016.06.009.
- [85] Helmer H. Additive Fertigung durch Selektives Elektronenstrahlschmelzen der Nickelbasis Superlegierung IN718: Prozessfenster, Mikrostruktur und mechanische Eigenschaften (Dissertation). 2016.
- [86] Rappaz M, Blank E. Simulation of oriented dendritic microstructures using the concept of dendritic lattice. J Cryst Growth 1986;74:67–76. https://doi.org/10.1016/0022-0248(86)90249-6.
- [87] Gäumann M, Henry S, Cléton F, Wagnière J-D, Kurz W. Epitaxial laser metal forming: analysis of microstructure formation. Mater Sci Eng A 1999;271:232–41. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00202-6.
- [88] Al-Bermani SS, Blackmore ML, Zhang W, Todd I. The Origin of Microstructural Diversity, Texture, and Mechanical Properties in Electron Beam Melted Ti-6AI-4V. Metall Mater Trans A 2010;41:3422–34. https://doi.org/10.1007/s11661-010-0397-x.
- [89] Botello OEL. Simulation of Microstructural Evolution of Selective Laser Melting of Metal Powders (Dissertation). The University of Sheffield, 2016.
- [90] Xu P, Jiang F, Tang Z, Yan N, Jiang J, Xu X, et al. Coarsening of Al3Sc precipitates in Al-Mg-Sc alloys. J Alloys Compd 2019;781:209–15. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.133.
- [91] Griffiths S, Rossell MD, Croteau J, Vo NQ, Dunand DC, Leinenbach C. Effect of laser rescanning on the grain microstructure of a selective laser melted Al-Mg-Zr alloy. Mater Charact 2018;143:34–42. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.03.033.
- [92] Spierings AB, Dawson K, Voegtlin M, Palm F, Uggowitzer PJ. Microstructure and mechanical properties of as-processed scandium-modified aluminium using selective laser melting. CIRP Ann 2016;65:213–6. https://doi.org/10.1016/j.cirp.2016.04.057.
- [93] Griffiths S, Croteau JR, Rossell MD, Erni R, De Luca A, Vo NQ, et al. Coarsening- and creep resistance of precipitation-strengthened Al–Mg–Zr alloys processed by selective laser melting. Acta Mater 2020;188:192–202. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.02.008.
- [94] Yang K V., Shi Y, Palm F, Wu X, Rometsch P. Columnar to equiaxed transition in Al-Mg(-Sc)-Zr alloys produced by selective laser melting. Scr Mater 2018;145:113–7. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.021.
- [95] Spierings AB, Dawson K, Dumitraschkewitz P, Pogatscher S, Wegener K. Microstructure characterization of SLM-processed AI-Mg-Sc-Zr alloy in the heat treated and HIPed condition. Addit Manuf 2018;20:173–81. https://doi.org/10.1016/j.addma.2017.12.011.
- [96] Li R, Chen H, Zhu H, Wang M, Chen C, Yuan T. Effect of aging treatment on the microstructure and mechanical properties of AI-3.02Mg-0.2Sc-0.1Zr alloy printed by selective laser melting. Mater Des 2019;168:107668. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107668.
- [97] Spierings AB, Dawson K, Heeling T, Uggowitzer PJ, Schäublin R, Palm F, et al. Microstructural features of Sc- and Zr-modified Al-Mg alloys processed by selective laser melting. Mater Des 2017;115:52–63. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.11.040.

- [98] Zhang H, Gu D, Dai D, Ma C, Li Y, Peng R, et al. Influence of scanning strategy and parameter on microstructural feature, residual stress and performance of Sc and Zr modified Al–Mg alloy produced by selective laser melting. Mater Sci Eng A 2020;788:139593. https://doi.org/10.1016/j.msea.2020.139593.
- [99] Croteau JR, Griffiths S, Rossell MD, Leinenbach C, Kenel C, Jansen V, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Zr alloys processed by selective laser melting. Acta Mater 2018;153:35–44. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2018.04.053.
- [100] Wang Z, Lin X, Kang N, Hu Y, Chen J, Huang W. Strength-ductility synergy of selective laser melted Al-Mg-Sc-Zr alloy with a heterogeneous grain structure. Addit Manuf 2020;34:101260. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101260.
- [101] Schmidtke K, Palm F, Hawkins A, Emmelmann C. Process and Mechanical Properties: Applicability of a Scandium modified Al-alloy for Laser Additive Manufacturing. Phys Procedia 2011;12:369–74. https://doi.org/10.1016/j.phpro.2011.03.047.
- [102] Ma R, Peng C, Cai Z, Wang R, Zhou Z, Li X, et al. Manipulating the microstructure and tensile properties of selective laser melted Al–Mg-Sc-Zr alloy through heat treatment. J Alloys Compd 2020;831:154773. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2020.154773.
- [103] Ma R, Peng C, Cai Z, Wang R, Zhou Z, Li X, et al. Effect of bimodal microstructure on the tensile properties of selective laser melt Al-Mg-Sc-Zr alloy. J Alloys Compd 2020;815:152422. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.152422.
- [104] Wang Z, Lin X, Kang N, Wang Y, Yu X, Tan H, et al. Making selective-laser-melted highstrength Al–Mg–Sc–Zr alloy tough via ultrafine and heterogeneous microstructure. Scr Mater 2021;203:114052. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2021.114052.
- [105] Lasagni F, Galleguillos C, Herrera M, Santaolaya J, Hervás D, González S, et al. On the processability and mechanical behavior of Al Mg Sc alloy for PBF LB. Prog Addit Manuf 2021. https://doi.org/10.1007/s40964-021-00216-z.
- [106] Zhao J, Xue X, Wang B, Liu T, Luo L, Luo L, et al. Selective laser melting Al-3.4Mg-0.5Mn-0.8Sc-0.4Zr alloys: From melting pool to the microstructure and mechanical properties. Mater Sci Eng A 2021;825:141889. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141889.
- [107] Ekubaru Y, Gokcekaya O, Ishimoto T, Sato K, Manabe K, Wang P, et al. Excellent strength– ductility balance of Sc-Zr-modified Al–Mg alloy by tuning bimodal microstructure via hatch spacing in laser powder bed fusion. Mater Des 2022;221:110976. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110976.
- [108] Mehta B, Svanberg A, Nyborg L. Laser Powder Bed Fusion of an Al-Mg-Sc-Zr Alloy: Manufacturing, Peak Hardening Response and Thermal Stability at Peak Hardness. Metals (Basel) 2021;12:57. https://doi.org/10.3390/met12010057.
- [109] GUO Y, CHANG C, Yan X, DENG Z, DONG D, CHU Q, et al. Effects of Solute Atoms Re-Dissolution on Precipitation Behaviour and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Al-Mg-Sc-Zr Alloys. SSRN Electron J 2022:1–24. https://doi.org/10.2139/ssrn.4093650.
- [110] Cabrera-Correa L, González-Rovira L, de Dios López-Castro J, Castillo-Rodríguez M, Botana FJ. Effect of the heat treatment on the mechanical properties and microstructure of Scalmalloy® manufactured by Selective Laser Melting (SLM) under certified conditions. Mater Charact 2023;196:112549. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2022.112549.
- [111] Koutny D, Skulina D, Pantělejev L, Paloušek D, Lenczowski B, Palm F, et al. Processing of Al-Sc aluminum alloy using SLM technology. Procedia CIRP 2018;74:44–8. https://doi.org/10.1016/j.procir.2018.08.027.
- [112] Shi Y, Yang K, Kairy SK, Palm F, Wu X, Rometsch PA. Effect of platform temperature on the porosity, microstructure and mechanical properties of an Al–Mg–Sc–Zr alloy fabricated by selective laser melting. Mater Sci Eng A 2018;732:41–52. https://doi.org/10.1016/j.msea.2018.06.049.
- [113] Spierings AB, Dawson K, Uggowitzer PJ, Wegener K. Influence of SLM scan-speed on microstructure, precipitation of Al3Sc particles and mechanical properties in Sc- and Zrmodified Al-Mg alloys. Mater Des 2018;140:134–43. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.11.053.

- [114] Jägle EA, Sheng Z, Wu L, Lu L, Risse J, Weisheit A, et al. Precipitation Reactions in Age-Hardenable Alloys During Laser Additive Manufacturing. JOM 2016;68:943–9. https://doi.org/10.1007/s11837-015-1764-2.
- [115] Awd M, Tenkamp J, Hirtler M, Siddique S, Bambach M, Walther F. Comparison of Microstructure and Mechanical Properties of Scalmalloy® Produced by Selective Laser Melting and Laser Metal Deposition. Materials (Basel) 2017;11:17. https://doi.org/10.3390/ma11010017.
- [116] Li R, Wang M, Yuan T, Song B, Chen C, Zhou K, et al. Selective laser melting of a novel Sc and Zr modified Al-6.2 Mg alloy: Processing, microstructure, and properties. Powder Technol 2017;319:117–28. https://doi.org/10.1016/j.powtec.2017.06.050.
- [117] Qbau N, Nam ND, Hien NT, Ca NX. Development of light weight high strength aluminum alloy for selective laser melting. J Mater Res Technol 2020;9:14075–81. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.09.088.
- [118] Jones H. Rapid Solidification of Metals and Alloys. 8th ed. Sheffield: The Institution of Metallurgists; 1982.
- [119] Dobatkin VI, Elagin VI, Fedorov VM. Structure of rapidly solidified aluminum alloys. Adv Perform Mater 1995;2:89–98. https://doi.org/10.1007/BF00711654.
- [120] Kurz W, Trivedi R. Rapid solidification processing and microstructure formation. Mater Sci Eng A 1994;179–180:46–51. https://doi.org/10.1016/0921-5093(94)90162-7.
- [121] Boettinger WJ, Coriell SR. Microstructure Formation in Rapidly Solidified Alloys. Sci. Technol. Undercooled Melt, Dordrecht: Springer Netherlands; 1986, p. 81–109. https://doi.org/10.1007/978-94-009-4456-5_5.
- [122] Sahm PR, Egry I, Volkmann T. Schmelze, Erstarrung, Grenzflächen: Eine Einführung in die Physik und Technologie flüssiger und fester Metalle. vol. 53. 1st ed. Braunschweig/Wiesbaden: Springer Fachmedien Wiesbaden GmbH; 1999.
- [123] Adkins NJE. Microstructure and Properties of Rapidly Solidified Aluminium containing Cr, Zr and Mn (Dissertation). University of Surrey, 1989.
- [124] Lavernia EJ, Ayers JD, Srivatsan TS. Rapid solidification processing with specific application to aluminium alloys. Int Mater Rev 1992;37:1–44. https://doi.org/10.1179/imr.1992.37.1.1.
- [125] Otooni MA. Elements of Rapid Solidification. vol. 29. 1st ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 1998. https://doi.org/10.1007/978-3-642-45755-5.
- [126] Pengjun F, Yi X, Xinggang L, Ya C. Influence of Atomizing Gas and Cooling Rate on Solidification Characterization of Nickel-based Superalloy Powders. Rare Met Mater Eng 2018;47:423–30. https://doi.org/10.1016/S1875-5372(18)30082-1.
- [127] Guo K, Liu C, Chen S, Dong H, Wang S. High pressure EIGA preparation and 3D printing capability of Ti-6AI-4V powder. Trans Nonferrous Met Soc China 2020;30:147–59. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(19)65187-3.
- [128] Hryha E, Shvab R, Gruber H, Leicht A, Nyborg L. Surface oxide state on metal powder and its changes during additive manufacturing: An overview. Proc Euro PM 2017 Int Powder Metall Congr Exhib 2018;3:34–9.
- [129] He W, Liu Y, Tang H, Li Y, Liu B, Liang X, et al. Microstructural characteristics and densification behavior of high-Nb TiAl powder produced by plasma rotating electrode process. Mater Des 2017;132:275–82. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2017.06.072.
- [130] Suzuki T. Fundamentals of solidification. Keikinzoku/Journal Japan Inst Light Met 1996;46:156–61.
- [131] Hunt JD. Steady state columnar and equiaxed growth of dendrites and eutectic. Mater Sci Eng 1984;65:75–83. https://doi.org/10.1016/0025-5416(84)90201-5.
- [132] Kurz W, Fisher DJ. Fundamentals in Solidification. Third Edit. Switzerland: Trans Tech Publications; 1992. https://doi.org/10.1016/j.etp.2011.09.005.
- [133] Bargel H-J, Schulze G. Werkstoffkunde. 11th ed. Berlin: Springer Vieweg; 2012.
- [134] Sander J. Selektives Laserschmelzen hochfester Werkzeugstähle (Dissertation). Technische

Universität Dresden, 2017.

- [135] Gäumann M, Trivedi R, Kurz W. Nucleation ahead of the advancing interface in directional solidification. Mater Sci Eng A 1997;226–228:763–9. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(97)80081-0.
- [136] Gäumann M, Bezençon C, Canalis P, Kurz W. Single-crystal laser deposition of superalloys: processing-microstructure maps. Acta Mater 2001;49:1051–62. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00367-0.
- [137] Yang K V., Shi Y, Palm F, Wu X, Rometsch P. Columnar to equiaxed transition in Al-Mg(-Sc)-Zr alloys produced by selective laser melting. Scr Mater 2018;145:113–7. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.10.021.
- [138] Sturz L, Drevermann A, Pickmann C, Zimmermann G. Influence of grain refinement on the columnar-to-equiaxed transition in binary Al alloys. Mater Sci Eng A 2005;413–414:379–83. https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.08.199.
- [139] Ziv I, Weinberg F. THE COLUMNAR TO EQUIAXED TRANSITION IN ALUMINUM ALLOYS. Proc Int Symp Qual Process Control Reduct Cast Alum Other Light Met Winnipeg, Canada, August 23–26, 1987 1987:181–3. https://doi.org/10.1016/B978-0-08-035876-5.50020-3.
- [140] Li X, Tan W. Numerical investigation of effects of nucleation mechanisms on grain structure in metal additive manufacturing. Comput Mater Sci 2018;153:159–69. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2018.06.019.
- [141] Kurz W, Bezençon C, Gäumann M. Columnar to equiaxed transition in solidification processing. Sci Technol Adv Mater 2001;2:185–91. https://doi.org/10.1016/S1468-6996(01)00047-X.
- [142] Gottstein G. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014. https://doi.org/10.1007/978-3-662-46237-9.
- [143] Freudenberger J, Heilmaier M. Materialkunde der Nichteisenmetalle und -legierungen. 1st ed. Wiley-VCH GmbH; 2020.
- [144] Totten GE. Handbook of Aluminum. vol. 39. 1st ed. New York, Basel: Marcel Dekker, Inc.; 1969.
- [145] Cardarelli F. Materials Handbook. Second Edi. Springer-Verlag London Limited; 2008. https://doi.org/10.4103/njcp.njcp_228_16.
- [146] Talbot DEJ. The Effects of Hydrogen in Aluminium and its Alloys. illustrate. Maney for the Institute of Materials, Minaerals and Mining; 2004. https://doi.org/10.1017/CBO9781107415324.004.
- [147] Skolaut W. Maschinenbau. 2nd ed. Heidelberg: Springer Vieweg; 2014.
- [148] Mathers G. The welding of aluminium and its alloys. 1st ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited; 2002.
- [149] Coniglio N. Aluminum Alloy Weldability : Identification of Weld Solidification Cracking Mechanisms through Novel Experimental Technique and Model Development (Dissertation). Otto-von-Guericke-Universität Magdeburg, 2008.
- [150] Tashlykova-Bushkevich II, Amati M, Alemán B, Sezen H, Gregoratti L, Kiskinova M. Hydrogen behavior in Al-Cr alloys: Synchrotron-based photoelectron microscopy of the rapidly solidified structure. Int J Hydrogen Energy 2016;41:9100–7. https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.193.
- [151] Anyalebechi PN. Analysis of the effects of alloying elements on hydrogen solubility in liquid aluminum alloys. Scr Metall Mater 1995;33:1209–16. https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00373-4.
- [152] Ambat R, Dwarakadasa ES. Effect of hydrogen in aluminium and aluminium alloys: A review. Bull Mater Sci 1996;19:103–14. https://doi.org/10.1007/BF02744792.
- [153] Ilschner B, Singer RF. Werkstoffwissenschaften und Fertigungstechnik. 4th ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg New York; 2004.
- [154] Ostermann F. Legierungsaufbau, Wärmebehandlung, Normen. Anwendungstechnologie

Alum., Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014, p. 69–209. https://doi.org/10.1007/978-3-662-43807-7_3.

- [155] Gladman T. Precipitation hardening in metals. Mater Sci Technol 1999;15:30–6. https://doi.org/10.1179/026708399773002782.
- [156] Weißbach W, Dahms M, Jaroschek C. Werkstoffkunde. 19th ed. Springer Vieweg; 2015.
- [157] Williams JC, Hirth JP. Microstructure-Property Relations and their Role in RSP Materials. In: Mehrabian R, editor. Rapid Solidif. Process. Princ. Technol. III, Maryland: National Bureau of Standards; 1982, p. 135–49.
- [158] George E. Totten Lin Xie KF. Handbook of Mechanical Alloy Design. vol. 1. 1st ed. New York, Basel: Marcel Dekker Inc.; 2004.
- [159] Tien JK, Ansell GS. Alloy and Microstructural Design. 1st ed. Academic Press; 1976.
- [160] Bilić A, Gale JD, Gibson MA, Wilson N, McGregor K. Prediction of novel alloy phases of Al with Sc or Ta. Sci Rep 2015;5:1–8. https://doi.org/10.1038/srep09909.
- [161] Liotti E, Kirk CA, Todd I, Knight KS, Hogg SC. Synchrotron X-ray and neutron investigation of the structure and thermal expansion of the monoclinic Al13Cr2 phase. J Alloys Compd 2019;781:1198–208. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.132.
- [162] Gottstein G. Physical Foundations of Materials Science. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2004. https://doi.org/10.1007/978-3-662-09291-0.
- [163] Ostermann F. Anwendungstechnologie Aluminium. 2nd ed. Berlin Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg New York; 2014.
- [164] Froes FH, Kim Y-W, Hehmann F. Rapid Solidification of Al, Mg and Ti. JOM 1987;39:14–21. https://doi.org/10.1007/BF03258603.
- [165] Sanchez B, Escorial AG, Caruana G, Cristina MC, Ibáñez J, Torralba M. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified AI-3Cr-0.3Mo alloys. Weld Int 1992;6:539–47. https://doi.org/10.1080/09507119209548236.
- [166] Yan S. Strengthening Aluminum by Zirconium and Chromium (Master Thesis). Worcester Polytechnic Institute, 2012.
- [167] Brodova IG, Shirinkina IG, Antonova O V. Phase and structural transformations in the AI-Cr-Zr alloy after rapid melt quenching and high-pressure torsion. Phys Met Metallogr 2007;104:281– 8. https://doi.org/10.1134/S0031918X07090104.
- [168] Midson SP, Buckley RA, Jones H. AGEING BEHAVIOUR OF ALUMINIUM-RICH AI-Cr-Zr ALLOY SOLID SOLUTIONS EXTENDED BY RAPID SOLIDIFICATION. RAPIDLY QUENCHED Met. Vol. I, vol. 1, Elsevier B.V.; 1985, p. 923–6. https://doi.org/10.1016/b978-0-444-86939-5.50220-7.
- [169] Sokolovskaya EM, Badalova LM, Podd'yakova EI, Kazakova EF, Borovikova SI. Thermal Stability of Metastable Phases in Rapidly Quenched Alloys of the System Al-Cr-Zr. Plenum Publ Corp 1989:606–9.
- [170] Sánchez B, García-Escorial A, Cristina MC, Caruana G, Torralba M. Microstructure and thermal stability of Al–Cr–X (X=Ni, Mo, Si) powders obtained by centrifugal atomisation. Mater Sci Technol 1996;12:794–801. https://doi.org/10.1179/mst.1996.12.10.794.
- [171] Liu P, Dunlop G. Microstructural characterization of rapidly solidified Al-Mn-Cr alloys. Mater Sci Eng A 1991;134:1182–7. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90951-I.
- [172] Harrell TJ, Topping TD, Wen H, Hu T, Schoenung JM, Lavernia EJ. Microstructure and Strengthening Mechanisms in an Ultrafine Grained AI-Mg-Sc Alloy Produced by Powder Metallurgy. Metall Mater Trans A 2014;45:6329–43. https://doi.org/10.1007/s11661-014-2569-6.
- [173] Adkins NJE, Tsakiropoulos P. Rapid solidification of Al-Cr-Zr-Mn alloys. Mater Sci Eng A 1991;134:1158–61. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90945-J.
- [174] Adkins NJE, Tsakiropoulos P. Design of powder metallurgy aluminium alloys for applications at elevated temperatures Part 1 Microstructure of high pressure gas atomized powders. Mater Sci Technol 1991;7:334–40. https://doi.org/10.1179/mst.1991.7.4.334.

- [175] Bayoumy D, Kwak K, Boll T, Dietrich S, Schliephake D, Huang J, et al. Origin of non-uniform plasticity in a high-strength Al-Mn-Sc based alloy produced by laser powder bed fusion. J Mater Sci Technol 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.042.
- [176] Li R, Wang M, Li Z, Cao P, Yuan T, Zhu H. Developing a high-strength Al-Mg-Si-Sc-Zr alloy for selective laser melting: Crack-inhibiting and multiple strengthening mechanisms. Acta Mater 2020;193:83–98. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.03.060.
- [177] Adkins NJE, Tsakiropoulos P. Design of powder metallurgy aluminium alloys for applications at elevated temperatures Part 2 Tensile properties of extruded and Conformed gas atomised powders. Mater Sci Technol 1991;7:419–26. https://doi.org/10.1179/mst.1991.7.5.419.
- [178] Cordero ZC, Knight BE, Schuh CA. Six decades of the Hall–Petch effect a survey of grainsize strengthening studies on pure metals. Int Mater Rev 2016;61:495–512. https://doi.org/10.1080/09506608.2016.1191808.
- [179] Michi RA, Plotkowski A, Shyam A, Dehoff RR. Towards high-temperature applications of aluminium alloys enabled by additive manufacturing. Int Mater Rev 2021. https://doi.org/10.1080/09506608.2021.1951580.
- [180] Kautz M. Lebensdauer und mikrostrukturelle Ermüdungsprozesse dauerschwingbeanspruchter ultrafeinkörniger metallischer Werkstoffe (Dissertation). Universität Erlangen-Nürnberg, 2005.
- [181] Kurzweil P, Scheipers P. Chemie. 9th ed. Vieweg+Teubner Verlag; 2012.
- [182] Akiyama E, Kawashima A, Asami K, Hashimoto K. The effects of alloying elements on the passivity of sputter-deposited amorphous Al-Cr-Mo alloys in 1 M HCI. Corros Sci 1996;38:1281–94. https://doi.org/10.1016/0010-938X(96)00017-0.
- [183] Lide DR. CRC Handbook of Chemistry and Physics. 85th ed. CRC Press Inc; 2003.
- [184] Speidel MO, Hyatt M V. Stress-Corrosion Cracking of High-Strength Aluminum Alloys. Adv. Corros. Sci. Technol., Boston, MA: Springer US; 1972, p. 115–335. https://doi.org/10.1007/978-1-4615-8255-7_3.
- [185] Ge F, Zhang L, Tian H, Yu M, Liang J, Wang X. Stress Corrosion Cracking Behavior of 2024 and 7075 High-Strength Aluminum Alloys in a Simulated Marine Atmosphere Contaminated with SO2. J Mater Eng Perform 2020;29:410–22. https://doi.org/10.1007/s11665-019-04537-7.
- [186] Shikama T, Yoshihara S. Highly SCC Resistant 7000-series Aluminum Alloy Extrusion. Kobelco Technol Rev 2017;35:65–8.
- [187] RAO ACU, VASU V, GOVINDARAJU M, SRINADH KVS. Stress corrosion cracking behaviour of 7xxx aluminum alloys: A literature review. Trans Nonferrous Met Soc China 2016;26:1447– 71. https://doi.org/10.1016/S1003-6326(16)64220-6.
- [188] Latanision RM, Gastine OH, Compeau CR. Stress Corrosion Cracking and Hydrogen Embrittlement: Differences and Similarities (Technical Report No. 1). Cambridge: 1978.
- [189] Miller WS, Palmer IG. Development of Thermally Stable Aluminium-Chromium-Zirconium Alloys via a PM Route. Met Powder Rep 1986;41:761–7.
- [190] Palmer IG, Thomas MP, Marshall GJ. DEVELOPMENT OF THERMALLY STABLE AL-CR-ZR ALLOYS USING RAPID SOLIDIFICATION TECHNOLOGY. In: Kim Y-W (Metcut-MRG, Wright-Patterson AFB O, Griffith WMUSAFWAL, Laboratory M, Wright-Patterson AFB O, editors. Dispers. Strengthened Alum. Alloy., Phoenix: The Minerals, Metals & Materials Society; 1988, p. 217–41.
- [191] Campbell J. Porosity. Complet. Cast. Handb. 1st ed., Elsevier; 2011, p. 391–464. https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-809-9.10007-6.
- [192] Qbau N, Nam ND, Ca NX, Hien NT. The crack healing effect of scandium in aluminum alloys during laser additive manufacturing. J Manuf Process 2020;50:241–6. https://doi.org/10.1016/j.jmapro.2019.12.050.
- [193] Li S, Apelian D. HOT TEARING OF ALUMINUM ALLOYS A CRITICAL LITERATURE REVIEW. Int J Met 2011.
- [194] Zhang J, Song B, Wei Q, Bourell D, Shi Y. A review of selective laser melting of aluminum alloys: Processing, microstructure, property and developing trends. J Mater Sci Technol 2019;35:270–84. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2018.09.004.

- [195] Wei HL, Mukherjee T, Zhang W, Zuback JS, Knapp GL, De A, et al. Mechanistic models for additive manufacturing of metallic components. Prog Mater Sci 2021;116:100703. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2020.100703.
- [196] Hyer H. Understanding Solidification Behavior of Selected Aluminum and Magnesium Alloys Additively Manufactured by Laser Powder Bed Fusion (Dissertation). University of Central Florida, 2020.
- [197] J.R. Pickens, Laboratories MM. High-Strength Aluminum P/M Alloys. ASM Handbook, Vol 4 Heat Treat 1990;4:p 841-879. https://doi.org/10.1361/asmhba000.
- [198] Schatt W, Wieters K-P, Kieback B. Pulvermetallurgie. 2nd ed. Springer Berlin Heidelberg New York; 2007. https://doi.org/10.1002/mawe.19720030802.
- [199] Champier G. Physical Metallurgy of Aluminium Powder Alloys. New Light Alloy. AGARD, Advis. Gr. Aerosp. Res. Dev., Nancy Cedex: Advisory Group for Aerospace Research and Development; 1990.
- [200] Miller WS, Hughes IR, Palmer IG, Thomas MP, Saini TS, White J. Production and Properties of Rapidly Solidified Aluninium-Chromium-Zirconium Alloys. In: Hildeman GJ, Koczak MJ, editors. High Strength Powder Metall. Alum. Alloy. II, The Metallurgical Society, Inc.; 1985, p. 311–31.
- [201] Krainikov AV, Neikov OD. RAPIDLY SOLIDIFIED HIGH-TEMPERATURE ALUMINUM ALLOYS. I. STRUCTURE. Powder Metall Met Ceram 2012;51:399–411.
- [202] Staniek G, Shechtman D, Ramon J, Bunk W. Water Atomization of AI-5Cr-2Zr-1Mn. Powder Metall Int 1990;22:7–10.
- [203] Silva MP, Jones H, Sellars CM. The consolidation of rapidly solidified AI-5wt.%Cr-2wt.%Zr(-1wt.%Mn) alloy particle particulate by hot rolling. Mater Sci Eng A 1991;134:1107– 10. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90934-F.
- [204] Spencer DN, Brook R, Jones H. Effects of process variables on mechanical properties of extruded Al-Cr-Zr base rapidly solidified alloy particulate. Mater Lett 1994;20:125–7. https://doi.org/10.1016/0167-577X(94)90073-6.
- [205] Marshall GJ, Hughes IR, Miller WS. Effect of consolidation route on structure and property control in rapidly solidified Al–Cr–Zr–Mn povvder alloy for high temperature service. Mater Sci Technol 1986;2:394–9. https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.4.394.
- [206] Froes FH, Kim Y-W, Krishnamurthy S. Rapid solidification of lightweight metal alloys. Mater Sci Eng A 1989;117:19–32. https://doi.org/10.1016/0921-5093(89)90082-8.
- [207] Pandey AB, Kendig KL, Watson TJ. DEVELOPMENT OF A NEW DISCONTINUOUSLY REINFORCED ALUMINUM FOR SPACE APPLICATIONS. In: Pandey AB, Kendig KL, Watson TJ, editors. Afford. Met. Compos. HIGH Perform. Appl., Warrendale (Pennsylvania): The Minerals, Metals & Materials Society; 2001, p. 35–45.
- [208] Liu P, Dunlop GL. Microstructural Development in a Rapidly Solidified AI-5Mn-2.5Cr Alloy. Mater Sci Eng 1988;98:437–41.
- [209] Bendersky L, Schaefer RJ, Biancaniello FS, Shechtman D. Rapidly solidifed Al-Cr alloys: structure and decomposition behaviour. J Mater Sci 1986;21:1889–96. https://doi.org/10.1007/BF00547923.
- [210] Saunders N, Tsakiropoulos P. Preferential nucleation in undercooled liquid aluminium alloys. Mater Sci Technol (United Kingdom) 1988;4:157–60. https://doi.org/10.1179/mst.1988.4.2.157.
- [211] Ohnishi T, Nakatani Y, Okabayashi K. Crystal Structures of Intermetallic θ, η and ε Phases in Al-Cr System. Bull Univ Osaka Prefect Ser A, Eng Nat Sci 1976;24:183–91.
- [212] Mi G, Mo Y, Wang K. Microstructure and mechanical properties of rapidly solidified AI-Cr alloys. J Wuhan Univ Technol Sci Ed 2009;24:424–7. https://doi.org/10.1007/s11595-009-3424-2.
- [213] Almeida A, Vilar R. Laser surface alloying of aluminium-transition metal alloys. Rev Metal 1998;34:114–9. https://doi.org/10.3989/revmetalm.1998.v34.i2.672.
- [214] Furrer P, Warlimont H. Crystalline and amorphous structures of rapidly solidified AICr alloys. Mater Sci Eng 1977;28:127–37. https://doi.org/10.1016/0025-5416(77)90096-9.

- [215] Inoue A, Kimura H, Masumoto T. Formation, thermal stability and electrical resistivity of quasicrystalline phase in rapidly quenched AI-Cr alloys. J Mater Sci 1987;22:1758–68. https://doi.org/10.1007/BF01132404.
- [216] Kurtuldu G, Jessner P, Rappaz M. Peritectic reaction on the Al-rich side of Al-Cr system. J Alloys Compd 2015;621:283–6. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2014.09.174.
- [217] Liu P, Dunlop GL. Microhardness measurement of individual Al-Mn-Cr powder particles produced by rapid solidification. Mater Sci Eng A 1991;134:1238–43. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90964-O.
- [218] Banerjee MK. Age-hardening characteristics of aluminium-chromium alloys. Mater Sci 1987;32:6645–51. https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.13-14.195.
- [219] Vojtěch D, Verner J, Šerák J, Šimančík F, Balog M, Nagy J. Properties of thermally stable PM Al–Cr based alloy. Mater Sci Eng A 2007;458:371–80. https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.12.136.
- [220] Tsakiropoulos P, Pratt RC, Jones H, Restall JE, Gardiner RW. Development of AlCrX and AlCrZrX alloys by rapid solidification from the melt. Mater Sci Eng 1988;98:143–7. https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90143-7.
- [221] Adkins NJE, Saunders N, Tsakiropoulos P. Rapid solidification of peritectic aluminium alloys. Mater Sci Eng 1988;98:217–9. https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90158-9.
- [222] Escorial AG, Sánchez B, Cristina MC, Caruana G, Torralba M. Rapidly solidified Al-3Cr-X (Ni, Mo) ribbons: structure and decomposition behaviour. Mater Sci Eng A 1991;134:1204–7. https://doi.org/10.1016/0921-5093(91)90956-N.
- [223] Mahdouk K, Gachon JC. Thermodynamic investigation of the aluminum-chromium system. J Phase Equilibria 2000;21:157–66. https://doi.org/10.1361/105497100770340219.
- [224] Tezcan R, Jones H. The effect of alloy composition on the hardness and ageing response of rapidly solidified Al-Cr-Zr-Mn alloy powder particulate. Mater Lett 1990;10:231–4. https://doi.org/10.1016/0167-577X(90)90023-F.
- [225] Lieblich M, Caruana G, Torralba M, Jones H. Inert Gas Atomised Al–Cr–Zr Alloy Powders Consolidated by Extrusion: Effect of Powder Variables and Extrusion Parameters on Extrusion Pressure. Powder Metall 1996;39:143–9. https://doi.org/10.1179/pom.1996.39.2.143.
- [226] Marshall GJ, Ioannidis EK. Influence of rapid solidification route on microstructure and properties of a thermally stable Al-Cr-Zr alloy. J Mater Sci 1992;27:3552–64. https://doi.org/10.1007/BF01151832.
- [227] Octor H, Naka S. Early stage of Al3Zr precipitation in a rapidly solidified Al-Cr-Zr alloy. Philos Mag Lett 1989;59:229–35. https://doi.org/10.1080/09500838908206348.
- [228] Predel B. Al Cr (Aluminum Chromium). In: Madelung O, editor. Phase Equilibria, Crystallogr. Thermodyn. Data Bin. Alloy., vol. A, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 1991, p. 2–5. https://doi.org/10.1007/b20007.
- [229] Audier M, Laclau E, Klein H. Phase equilibria in the Al-Cr system. J Alloys Compd 1995;220:225–30.
- [230] Murray JL. The Al-Cr (Aluminum-Chromium) System. J Phase Equilibria 1998;19:368–75. https://doi.org/10.1361/105497198770342102.
- [231] Cooper MJ. The structure of the intermetallic phase θ (Cr-Al). Acta Crystallogr 1960;13:257–63. https://doi.org/10.1107/S0365110X60000571.
- [232] Liotti E, Kirk CA, Todd I, Knight KS, Hogg SC. Synchrotron X-ray and neutron investigation of the structure and thermal expansion of the monoclinic Al13Cr2 phase. J Alloys Compd 2019;781:1198–208. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.12.132.
- [233] Swamy VT, Ranganathan S, Chattopadhyay K. Rapidly solidified Al-Cr alloys: Crystalline and quasicrystalline phases. J Mater Res 1989;4:539–51. https://doi.org/10.1557/JMR.1989.0539.
- [234] Rosen GI, Shechtman D. Formation of microstructure of the icosahedral phase in rapidly solidified aluminium-chromium alloys. Acta Metall Mater 1994;42:177–84. https://doi.org/10.1016/0956-7151(94)90060-4.

- [235] BELLISSENT R, BOUREE-VIGNERON F, SAINFORT P. NEUTRON DIFFRACTION STUDY OF THE STRUCTURE OF SOME ALUMINIUM- TRANSITION METAL NON PERIODIC CRYSTALS. Le J Phys Colloq 1986;47:C3-361-C3-369. https://doi.org/10.1051/jphyscol:1986337.
- [236] SADOC A. THE EXAFS OF QUASICRYSTALS. Le J Phys Colloq 1986;47:C8-1003-C8-1008. https://doi.org/10.1051/jphyscol:19868193.
- [237] Eckerlin P, Kandler H. Structure Data of Elements and Intermetallic Phases / Strukturdaten der Elemente und intermetallischen Phasen. 6th ed. Springer-Verlag Berlin Heidelberg; 1971.
- [238] Mondolfo LF. Al–Zr Aluminum–Zirconium system. Alum. Alloy., Elsevier; 1976, p. 413–6. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50098-X.
- [239] Mondolfo LF. Al–Mn Aluminum–Manganese system. Alum. Alloy., vol. 4, Elsevier; 1976, p. 324–9. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50054-1.
- [240] HORI S, SAJI S, TAKEHARA A. Metastable phase and grain refinement in rapidly solidified Al-Zr alloys. J Japan Inst Light Met 1981;31:793–7. https://doi.org/10.2464/jilm.31.793.
- [241] Mondolfo LF. Al–Mo Aluminum–Molybdenum system. Alum. Alloy., Elsevier; 1976, p. 329–31. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50055-3.
- [242] Predel B. Al Mo (Aluminum Molybdenum). In: Madelung O, editor. Phase Equilibria, Crystallogr. Thermodyn. Data Bin. Alloy., vol. a, Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 1991, p. 1–2. https://doi.org/10.1007/b20007.
- [243] Saunders N. The Al–Mo system (Aluminum-Molybdenum). Bull Alloy Phase Diagrams 1980;1:71–5. https://doi.org/10.1007/BF02881193.
- [244] HRL Laboratories, LLC 7A77.60L 2023. https://www.hrl.com/products-services/materials (accessed September 16, 2023).
- [245] Aversa A, Marchese G, Saboori A, Bassini E, Manfredi D, Biamino S, et al. New Aluminum Alloys Specifically Designed for Laser Powder Bed Fusion: A Review. Materials (Basel) 2019;12:1007. https://doi.org/10.3390/ma12071007.
- [246] Rometsch PA, Zhu Y, Wu X, Huang A. Review of high-strength aluminium alloys for additive manufacturing by laser powder bed fusion. Mater Des 2022;219:110779. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.110779.
- [247] Palm F, Schmidtke K. Exceptional grain refinement in directly built up Sc-modified AlMg-alloys is promising a quantum leap in ultimate light weight design. Trends Weld. Res. 2012 Proc. 9th Int. Conf., Chicago: ASM International; 2012, p. 108–16.
- [248] Shi Y, Rometsch P, Yang K, Palm F, Wu X. Characterisation of a novel Sc and Zr modified Al-Mg alloy fabricated by selective laser melting. Mater Lett 2017;196:347–50. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.03.089.
- [249] Schmidtke K. Qualification of SLM Additive Manufacturing for Aluminium (Dissertation). Technische Universität Hamburg, 2019.
- [250] Rometsch P, Jia Q, V. Yang K, Wu X. Aluminum alloys for selective laser melting towards improved performance. Addit. Manuf. Aerosp. Ind., Elsevier; 2019, p. 301–25. https://doi.org/10.1016/B978-0-12-814062-8.00016-9.
- [251] Willey LA, Burrell L. Aluminum Scandium Alloy. 3,619,181, 1971.
- [252] Palm F. Verfahren zur Herstellung eines Strukturbauteils aus einer Aluminiumbasislegierung (Patent). 102007018123B4, 2007.
- [253] Mihm C. Entwicklung und Validierung einer schnellen zerstörenden Pr
 üfmethode zur fr
 ühzeitigen Absicherung der im Laser-Pulverbett-Schmelzverfahren erzeugten Werkstoffqualit
 ät f
 ür eine hochfeste AIMgSc-Legierung (Master Thesis). RWTH Aachen, 2018.
- [254] Cao X, Jahazi M, Immarigeon JP, Wallace W. A review of laser welding techniques for magnesium alloys. J Mater Process Technol 2006;171:188–204. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2005.06.068.
- [255] Gieseke M, Noelke C, Kaierle S, Wesling V, Haferkamp H. Selective Laser Melting of Magnesium and Magnesium Alloys. Magnes Technol 2013 2013:65–8.

https://doi.org/10.1007/978-3-319-48150-0_11.

- [256] Manakari V, Parande G, Gupta M. Selective Laser Melting of Magnesium and Magnesium Alloy Powders: A Review. Metals (Basel) 2016;7:2. https://doi.org/10.3390/met7010002.
- [257] Spierings AB, Dawson K, Kern K, Palm F, Wegener K. SLM-processed Sc- and Zr- modified Al-Mg alloy: Mechanical properties and microstructural effects of heat treatment. Mater Sci Eng A 2017;701:264–73. https://doi.org/10.1016/j.msea.2017.06.089.
- [258] Palm F, Leuschner R, Schubert T, Kieback B. Scalmalloy® = A unique high strength AlMgSc type material concept processed by innovative technologies for aerospace applications. Proc World Powder Metall Congr Exhib World PM 2010 2010;4:0–7.
- [259] Schmidtke K, Brandl E, Palm F. Extremer metallischer Leichtbau & optimierte Funktionalität mittels neuartiger Schicht- fertigungsverfahren. Fügen Im Luft- Und Raumfahrzeugbau - Mod Prozesse Und Werkstoffe Fert Und Instandhaltung 2012:1–8.
- [260] Mondolfo LF. Al–Sc Aluminum–Scandium system. Alum. Alloy., 1976, p. 366–7. https://doi.org/10.1016/b978-0-408-70932-3.50077-2.
- [261] Fiocchi J, Tuissi A, Biffi CA. Heat treatment of aluminium alloys produced by laser powder bed fusion: A review. Mater Des 2021;204:109651. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109651.
- [262] Palm F, Isheim D. Rare Earth Metals (REMs) Additions for Precipitation Strengthening High-Performance AI and AIMg alloys. Rare Earth Met. Compd. Alloy. Symp., 2017.
- [263] Nes E, Ryum N, Hunderi O. On the Zener drag. Acta Metall 1985;33:11–22. https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90214-7.
- [264] Bletry J. Effets de taille dans les solutions solides de l'aluminium avec les metaux de transition de la premiere serie. J Phys Chem Solids 1970;31:1263–72. https://doi.org/10.1016/0022-3697(70)90129-0.
- [265] Yao K, Min X, Shi S, Tan Y. Volatilization Behavior of β-Type Ti-Mo Alloy Manufactured by Electron Beam Melting. Metals (Basel) 2018;8:206. https://doi.org/10.3390/met8040206.
- [266] Sarangan A. Physical and Chemical Vapor Deposition. Nanofabrication, Princ. to Lab. Pract. 1st ed., London: CRC Press; 2016, p. 27. https://doi.org/10.1201/9781315370514-4.
- [267] Mathematica. Periodensystem 2017. https://periodictable.com/index.html (accessed September 16, 2023).
- [268] Pickens JR, E.A. Starke J. The effect of rapid solidification on the microstructures and properties of aluminum powder metallurgy alloys. In: Mehrabian R, editor. Rapid Solidif. Process. Princ. Technol. III, Maryland: National Bureau of Standards; 1982, p. 150–70.
- [269] Lavernia EJ, Srivatsan TS, Mohamed FA. Strength, deformation, fracture behaviour and ductility of aluminium-lithium alloys. J Mater Sci 1990;25:1137–58. https://doi.org/10.1007/BF00585420.
- [270] Czerwinski F. Thermal Stability of Aluminum Alloys. Materials (Basel) 2020;13:3441. https://doi.org/10.3390/ma13153441.
- [271] Uesugi T, Higashi K. First-principles studies on lattice constants and local lattice distortions in solid solution aluminum alloys. Comput Mater Sci 2013;67:1–10. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2012.08.037.
- [272] Bayoumy D, Schliephake D, Dietrich S, Wu XH, Zhu YM, Huang AJ. Intensive processing optimization for achieving strong and ductile AI-Mn-Mg-Sc-Zr alloy produced by selective laser melting. Mater Des 2021;198:109317. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2020.109317.
- [273] Jia Q, Rometsch P, Kürnsteiner P, Chao Q, Huang A, Weyland M, et al. Selective laser melting of a high strength Al Mn Sc alloy: Alloy design and strengthening mechanisms. Acta Mater 2019;171:108–18. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2019.04.014.
- [274] Jia Q, Rometsch P, Cao S, Zhang K, Wu X. Towards a high strength aluminium alloy development methodology for selective laser melting. Mater Des 2019;174:107775. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2019.107775.
- [275] Knipling KE, Dunand DC, Seidman DN. Criteria for developing castable, creep-resistant aluminum-based alloys A review. Int J Mater Res 2006;97:246–65.

- [276] Čavojský M, Švec P, Janičkovič D, Orovčík L, Simančík F. Rapidly solidified Al-Mo and Al-Mn ribbons: Microstructure and mechanical properties of extruded profiles. Kov Mater 2014;52:371–6. https://doi.org/10.4149/km-2014-6-371.
- [277] Prach O. Influence of Zr, Cr and Sc alloying on the microstructure and mechanical properties of a Al-Mg-Si casting alloy. Technischen Universität Darmstadt, 2020.
- [278] Nes E. Precipitation of the metastable cubic Al3Zr-phase in subperitectic Al-Zr alloys. Acta Metall 1972;20:499–506. https://doi.org/10.1016/0001-6160(72)90005-3.
- [279] Weingarten C, Buchbinder D, Pirch N, Meiners W, Wissenbach K, Poprawe R. Formation and reduction of hydrogen porosity during selective laser melting of AlSi10Mg. J Mater Process Technol 2015;221:112–20. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2015.02.013.
- [280] Key to Metals AG. Aluminum Alloys Effects of Alloying Elements. Total Mater 2002. http://www.totalmateria.com/Article55.htm (accessed September 16, 2023).
- [281] BUTTARD M, Martin G, BATAILLON X, RENOU G, Lhuissier P, Villanova J, et al. Towards an Alloy Design Strategy by Tuning Liquid Local Ordering: What Solidification of an Al-Alloy Designed for Laser Powder Bed Fusion Teaches Us. SSRN Electron J 2022. https://doi.org/10.2139/ssrn.4210560.
- [282] Nes E, Ryum N, Hunderi O. On the Zener drag. Acta Metall 1985;33:11–22. https://doi.org/10.1016/0001-6160(85)90214-7.
- [283] Bouchaud E, Kubin L, Octor H. Ductility and dynamic strain aging in rapidly solidified aluminum alloys. Metall Trans A 1991;22:1021–8. https://doi.org/10.1007/BF02661095.
- [284] Kimura T, Nakamoto T, Ozaki T, Miki T, Murakami I, Hashizume Y, et al. Microstructural development and aging behavior of Al–Cr–Zr heat-resistant alloy fabricated using laser powder bed fusion. J Mater Res Technol 2021;15:4193–207. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.10.027.
- [285] Mikhaylovskaya AV, Mochugovskiy AG, Levchenko VS, Tabachkova NY, Mufalo W, Portnoy VK. Precipitation behavior of L12 Al3Zr phase in Al-Mg-Zr alloy. Mater Charact 2018;139:30–7. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2018.02.030.
- [286] Souza PHL, Quaresma JM do V, Oliveira CAS de. Precipitation Evolution and Modeling of Growth Kinetics of L12-structured Al3Zr Particles in Al-0.22Zr and Al-0.32Zr (wt.%) Alloys Isothermally Aged. Mater Res 2017;20:1600–13. https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0481.
- [287] Souza PHL, Oliveira CAS de, Quaresma JM do V. Precipitation hardening in dilute Al–Zr alloys. J Mater Res Technol 2018;7:66–72. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2017.05.006.
- [288] Park WW. Alloy designing and characterization of rapidly solidified Al-Zr(-V) base alloys. Mater Des 1996;17:85–8. https://doi.org/10.1016/S0261-3069(96)00037-4.
- [289] Maier A. Untersuchung einer Aluminium-Chrom-Legierung für das Laser-Pulverbettschmelzen (L-PBS) (Master Thesis). Technische Hochschule Ingolstadt, 2020.
- [290] Spierings AB, Voegtlin M, Bauer T, Wegener K. Powder flowability characterisation methodology for powder-bed-based metal additive manufacturing. Prog Addit Manuf 2016;1:9– 20. https://doi.org/10.1007/s40964-015-0001-4.
- [291] Raghavan V. Al-Cr-Sc (Aluminum-Chromium-Scandium). J Phase Equilibria Diffus 2007;28:544–6. https://doi.org/10.1007/s11669-007-9169-8.
- [292] Berkmanns J. Steigerung der Prozessstabilität beim Laserstrahlschweißen von Aluminiumwerkstoffen mit Strahlleistungen bis 6 kW und Tragverhalten der Verbindungen (Dissertation). Universität Aachen, 1997.
- [293] Hyde KB, Norman AF, Prangnell PB. The growth morphology and nucleation mechanism of primary L12 Al3Sc particles in Al-Sc alloys. Mater Sci Forum 2000;331–337.
- [294] Kaiser MS, Basher MR, Kurny ASW. Effect of Scandium on Microstructure and Mechanical Properties of Cast Al-Si-Mg Alloy. J Mater Eng Perform 2012;21:1504–8. https://doi.org/10.1007/s11665-011-0057-3.
- [295] Kaiser MS, Datta S, Roychowdhury A, Banerjee MK. Effect of Scandium Additions on the Tensile Properties of Cast Al-6Mg alloys. J Mater Eng Perform 2008;17:902–7.

https://doi.org/10.1007/s11665-008-9242-4.

- [296] Basak A, Das S. Epitaxy and Microstructure Evolution in Metal Additive Manufacturing. Annu Rev Mater Res 2016;46:125–49. https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031728.
- [297] Aboulkhair NT, Simonelli M, Parry L, Ashcroft I, Tuck C, Hague R. 3D printing of Aluminium alloys: Additive Manufacturing of Aluminium alloys using selective laser melting. Prog Mater Sci 2019;106:100578. https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2019.100578.
- [298] Thijs L, Kempen K, Kruth J-P, Van Humbeeck J. Fine-structured aluminium products with controllable texture by selective laser melting of pre-alloyed AlSi10Mg powder. Acta Mater 2013;61:1809–19. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2012.11.052.
- [299] Takata N, Kodaira H, Suzuki A, Kobashi M. Size dependence of microstructure of AlSi10Mg alloy fabricated by selective laser melting. Mater Charact 2018;143:18–26. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2017.11.052.
- [300] Almeida A, Carvalho P, Vilar R. Microstructural Study of Al-Cr Alloys Synthesised by Laser Alloying. Scifed J Metall Sci 2017;1:1–12.
- [301] Ploc RA. The lattice parameter of cubic ZrO2 formed on zirconium. J Nucl Mater 1981;99:124– 8. https://doi.org/10.1016/0022-3115(81)90146-X.
- [302] Murray J, Peruzzi A, Abriata JP. The Al-Zr (aluminum-zirconium) system. J Phase Equilibria 1992;13:277–91. https://doi.org/10.1007/BF02667556.
- [303] Gottstein G. Materialwissenschaft und Werkstofftechnik. 4th ed. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg; 2014. https://doi.org/10.1007/978-3-642-36603-1.
- [304] Costa S, Puga H, Barbosa J, Pinto AMP. The effect of Sc additions on the microstructure and age hardening behaviour of as cast Al–Sc alloys. Mater Des 2012;42:347–52. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2012.06.019.
- [305] Schneider R. Scandium in 7XXX Series Aluminum Alloys (Dissertation). TU Wien, 2006.
- [306] Martucci A, Aversa A, Manfredi D, Bondioli F, Biamino S, Ugues D, et al. Low-Power Laser Powder Bed Fusion Processing of Scalmalloy®. Materials (Basel) 2022;15:3123. https://doi.org/10.3390/ma15093123.
- [307] Abrami MB, Tocci M, Gelfi M, Pola A. High Temperature Mechanical Properties of AlMgScZr Alloy Produced by Laser Powder Bed Fusion. Procedia Struct Integr 2022;42:838–46. https://doi.org/10.1016/j.prostr.2022.12.106.
- [308] Kaufmann J. Properties of aluminum and aluminum alloys: Tensile, Creep, and Fatigue Data at High and Low Temperatures. 1st ed. Ohio: ASM International; 1999.
- [309] Uzan NE, Shneck R, Yeheskel O, Frage N. High-temperature mechanical properties of AlSi10Mg specimens fabricated by additive manufacturing using selective laser melting technologies (AM-SLM). Addit Manuf 2018;24:257–63. https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.09.033.
- [310] Summers PT, Chen Y, Rippe CM, Allen B, Mouritz AP, Case SW, et al. Overview of aluminum alloy mechanical properties during and after fires. Fire Sci Rev 2015;4:3. https://doi.org/10.1186/s40038-015-0007-5.
- [311] Schneider R, Heine B. Low Temperature Mechanical Properties of Wrought Aluminium Alloys Applicable to the Automotive Sector. Mag WOMag 2013;1.
- [312] Heine B. Werkstoffprüfung: Ermittlung von Werkstoffeigenschaften. 2nd ed. Carl Hanser Verlag GmbH & Co. KG; 2011.
- [313] Senkov ON, Bhat RB, Senkova SV. High Strength Aluminum Alloys for Cryogenic Applications. Met. Mater. with High Struct. Effic., Dordrecht: Kluwer Academic Publishers; 2006, p. 151–62. https://doi.org/10.1007/1-4020-2112-7_15.
- [314] Puchi-Cabrera ES, Staia MH, Ochoa-Pérez E, La Barbera-Sosa JG, Villalobos-Gutierrez C, Brenlla-Caires A. Flow stress and ductility of AA7075-T6 aluminum alloy at low deformation temperatures. Mater Sci Eng A 2011;528:895–905. https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.11.002.
- [315] Kendall EG. Metals and Alloys for Cryogenic Applications- A Review (Report). El Segundo,
California: Material Science Laboratory, Aerospace Corporation; 1964.

- [316] Christian JL, Watson JF. Properties of 7000 Series Aluminum Alloys at cryogenic temperatures. In: Timmerhaus KD, editor. Adv. Cryog. Eng. 6th ed., Boston, MA: Springer US; 1961. https://doi.org/10.1007/978-1-4757-0534-8.
- [317] Aboulkhair NT, Everitt NM, Ashcroft I, Tuck C. Reducing porosity in AlSi10Mg parts processed by selective laser melting. Addit Manuf 2014;1–4:77–86. https://doi.org/10.1016/j.addma.2014.08.001.
- [318] Cao S, Zou Y, Lim CVS, Wu X. Review of laser powder bed fusion (LPBF) fabricated Ti-6Al-4V: process, post-process treatment, microstructure, and property. Light Adv Manuf 2021;2:1. https://doi.org/10.37188/lam.2021.020.
- [319] Schimbäck D, Mair P, Kaserer L, Perfler L, Palm F, Leichtfried G, et al. An Improved Process Scan Strategy to Obtain High-Performance Fatigue Properties for Scalmalloy®. SSRN Electron J 2022;224:0–10. https://doi.org/10.2139/ssrn.4201040.
- [320] Jones K, Hoeppner DW. Pit-to-crack transition in pre-corroded 7075-T6 aluminum alloy under cyclic loading. Corros Sci 2005;47:2185–98. https://doi.org/10.1016/j.corsci.2004.10.004.
- [321] Sokolovskaya EM, Kazakova EF, Podd EI. REACTION OF ALUMINUM WITH CHROMIUM AND SCANDIUM. Met Sci Heat Treat 1989;11:837–9.
- [322] Tao J, Xiang L, Zhang Y, Zhao Z, Su Y, Chen Q, et al. Corrosion Behavior and Mechanical Performance of 7085 Aluminum Alloy in a Humid and Hot Marine Atmosphere. Materials (Basel) 2022;15:7503. https://doi.org/10.3390/ma15217503.
- [323] Muthusamy G. Effect of Cooling Rate During Solidification of Aluminum–Chromium Alloy. Massachusetts Institute of Technology, 2020. https://doi.org/10.1007/978-3-030-36408-3_28.
- [324] Kimura T, Nakamoto T, Ozaki T, Miki T. Microstructures and mechanical properties of aluminum-transition metal binary alloys (AI-Fe, AI-Mn, and AI-Cr) processed by laser powder bed fusion. J Alloys Compd 2021;872:159680. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.159680.
- [325] HORI S, MATSUMOTO E, TAI H, FURUSHIRO N, SASAKI A. Precipitation behavior during aging of rapidly solidified Al-Cr alloys. J Japan Inst Light Met 1988;38:147–52. https://doi.org/10.2464/jilm.38.147.
- [326] Partridge PG, McConnell MC. The effect of microstructure and composition on the properties of vapour quenched AI-Cr alloys—II. Tensile properties. Acta Metall 1987;35:1981–93. https://doi.org/10.1016/0001-6160(87)90027-7.
- [327] Rokhlin LL, Dobatkina T V., Korol'kova IG, Bolotova MN. ALUMINUM ALLOYS A STUDY OF THE JOINT EFFECT OF SCANDIUM AND CHROMIUM ON THE STRUCTURE AND MECHANICAL PROPERTIES OF ALUMINUM AND ITS ALLOYS WITH MAGNESIUM 2008;50:115–9.
- [328] Zhang H, Dai D, Guo M, Yang J, Liu H, Gu D. Atomic clusters induced rapid hardening behavior in an early stage of isothermal aging for a high-strength AI alloy produced by laser powder bed fusion additive manufacturing. J Appl Phys 2023;133:025104. https://doi.org/10.1063/5.0125303.
- [329] Bayoumy D, Kan W, Wu X, Zhu Y, Huang A. The latest development of Sc-strengthened aluminium alloys by laser powder bed fusion. J Mater Sci Technol 2023. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.11.028.
- [330] Cavojsky M, Balog M, Dvorak J, Illekova E, Svec P, Krizik P, et al. Microstructure and properties of extruded rapidly solidified AICr 4.7Fe 1.1Si 0.3 (at.%) alloys. Mater Sci Eng A 2012;549:233–41. https://doi.org/10.1016/j.msea.2012.04.051.
- [331] Mughrabi H. Fatigue, an everlasting materials problem still en vogue. Procedia Eng 2010;2:3–26. https://doi.org/10.1016/j.proeng.2010.03.003.
- [332] He P, Webster RF, Yakubov V, Kong H, Yang Q, Huang S, et al. Fatigue and dynamic aging behavior of a high strength AI-5024 alloy fabricated by laser powder bed fusion additive manufacturing. Acta Mater 2021;220:117312. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2021.117312.
- [333] ECKART. A20X[™] 2023. https://www.aeromet.co.uk/a20x (accessed September 16, 2023).
- [334] ECKART. A20X[™] High Strength Aluminium Alloy 2023. https://a20x.com/ (accessed

September 16, 2023).

- [335] Constellium. Aluminum Powders for Additive Manufacturing 2022. https://www.constellium.com/innovation/additive-manufacturing (accessed September 16, 2023).
- [336] Elementum3D. Aluminum alloys 2023. https://www.elementum3d.com/aluminum (accessed September 16, 2023).
- [337] CRSHoldings. Scalmalloy® Carpenter Additive 2021. https://www.carpenteradditive.com/hubfs/Resources/Data Sheets/Scalmalloy_Datasheet.pdf (accessed September 16, 2023).
- [338] Bengtsson S, Mehta B, Frisk K, Nyborg L. New Aluminium Alloy Tailored For Powder Bed Fusion – Laser Beam Process. WorldPM 2022 Congr. Exhib. Conf. Proc., Wien: European Powder Metallurgy Association (EPMA); 2022, p. 1–7.
- [339] Kimura T. Creation of heat-resistant aluminum alloys utilizing rapid-solidification process in laser powder bed fusion. J Japan Inst Light Met 2022;72:720604. https://doi.org/10.2464/jilm.72.388.
- [340] Schliephake D, Lopes C, Eggeler YM, Chen H, Freudenberger J, Bayoumy D, et al. Improved work hardening capability and ductility of an additively manufactured and deformed AI-Mn-Mg-Sc-Zr alloy. J Alloys Compd 2022;924:166499. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.166499.
- [341] Lu J, Lin X, Kang N, Cao Y, Wang Q, Huang W. Keyhole mode induced simultaneous improvement in strength and ductility of Sc modified Al–Mn alloy manufactured by selective laser melting. Mater Sci Eng A 2021;811:141089. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141089.
- [342] CircleMetalPowder. Material Data Sheet Al-Ni-Cu 2021. https://www.cmpowder.com/en/newsdetail/ANC_Powder/ (accessed September 16, 2023).
- [343] Qi Y, Zhang H, Nie X, Hu Z, Zhu H, Zeng X. A high strength Al–Li alloy produced by laser powder bed fusion: Densification, microstructure, and mechanical properties. Addit Manuf 2020;35. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101346.
- [344] Li G, Brodu E, Soete J, Wei H, Liu T, Yang T, et al. Exploiting the rapid solidification potential of laser powder bed fusion in high strength and crack-free Al-Cu-Mg-Mn-Zr alloys. Addit Manuf 2021;47:102210. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102210.
- [345] Pozdniakov AV, Churyumov AY, Loginova IS, Daubarayte DK, Ryabov DK, Korolev VA. Microstructure and properties of novel AlSi11CuMn alloy manufactured by selective laser melting. Mater Lett 2018;225:33–6. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2018.04.077.
- [346] Zhu Z, Ng FL, Seet HL, Lu W, Liebscher CH, Rao Z, et al. Superior mechanical properties of a selective-laser-melted AlZnMgCuScZr alloy enabled by a tunable hierarchical microstructure and dual-nanoprecipitation. Mater Today 2022;52:90–101. https://doi.org/10.1016/j.mattod.2021.11.019.
- [347] Material Data Sheet AlSi10Mg. Eos (Washington DC) 2023. https://www.eos.info/en/3dprinting-materials/metals/aluminum-al (accessed September 16, 2023).
- [348] Pauzon C, Buttard M, Després A, Chehab B, Blandin J-J, Martin G. A novel laser powder bed fusion Al-Fe-Zr alloy for superior strength-conductivity trade-off. Scr Mater 2022;219:114878. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2022.114878.
- [349] Pérez-Prado MT, Martin A, Shi DF, Milenkovic S, Cepeda-Jiménez CM. An Al-5Fe-6Cr alloy with outstanding high temperature mechanical behavior by laser powder bed fusion. Addit Manuf 2022;55:102828. https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102828.
- [350] APWorks. Material Data Sheet Scalmalloy® 2023. https://www.apworks.de/scalmalloy (accessed September 16, 2023).
- [351] Wang J, Liu T, Luo L, Cai X, Wang B, Zhao J, et al. Selective Laser Melting of high-strength TiB2/AIMgScZr Composites: Microstructure, tensile deformation behavior, and mechanical properties. J Mater Res Technol 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2021.11.150.
- [352] Rogoll O. Prozessverhalten einer modifizierten Scalmalloy Legierung (Bachelor Thesis). Hochschule für angewandte Wissenschaften München, 2019.
- [353] BUTTARD M, CHEHAB B, SHAHANI R, ROBAUT F, RENOU G, TASSIN C, et al. Multi-scale

microstuctural investigation of a new Al-Mn-Ni-Cu-Zr Aluminium alloy processed by Laser Powder Bed Fusion. Materialia 2021:101160. https://doi.org/10.1016/j.mtla.2021.101160.

- [354] Mair P, Letofsky-Papst I, Leichtfried G. Microstructural features and mechanical properties of a novel Ti- and Zr-modified Al-Mn alloy processed by laser powder bed fusion. J Alloys Compd 2022;897:163156. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.163156.
- [355] Wang QZ, Kang N, Lin X, Mansori M EL, Huang WD. High strength AI-Cu-Mg based alloy with synchronous improved tensile properties and hot-cracking resistance suitable for laser powder bed fusion. J Mater Sci Technol 2023;141:155–70. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2022.09.027.
- [356] Biffi CA, Bassani P, Fiocchi J, Albu M, Tuissi A. Selective laser melting of AlCu-TiB2 alloy using pulsed wave laser emission mode: processability, microstructure and mechanical properties. Mater Des 2021;204:109628. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.109628.
- [357] Li S, Cai B, Duan R, Tang L, Song Z, White D, et al. Synchrotron Characterisation of Ultra-Fine Grain TiB2/Al-Cu Composite Fabricated by Laser Powder Bed Fusion. Acta Metall Sin (English Lett 2021. https://doi.org/10.1007/s40195-021-01317-y.
- [358] Grabowski J, Kantner C. Novel high performance alloys designed for additive manufacturing (Presentation). QuesTek Innovations LLC Company overview; 2019.
- [359] Questek Innovations LLC QT-7X 2023. https://www.questek.com/materials/alloys-foram/#HS-AI (accessed September 16, 2023).
- [360] Knoop D, Lutz A, Mais B, von Hehl A. A Tailored AlSiMg Alloy for Laser Powder Bed Fusion. Metals (Basel) 2020;10:514. https://doi.org/10.3390/met10040514.
- [361] Zhang XX, Lutz A, Andrä H, Lahres M, Sittig D, Maawad E, et al. An additively manufactured and direct-aged AlSi3.5Mg2.5 alloy with superior strength and ductility: micromechanical mechanisms. Int J Plast 2021. https://doi.org/10.1016/j.ijplas.2021.103083.
- [362] Felber C, Rödl F, Haider F. Properties of aluminum metal matrix composites manufactured by selective laser melting. Int J Mater Res 2021;112:552–64. https://doi.org/10.1515/ijmr-2020-8174.
- [363] Belelli F, Casati R, Vedani M, Volpp J. Design and Characterization of Al–Mg–Si–Zr Alloys with Improved Laser Powder Bed Fusion Processability. Metall Mater Trans A 2021. https://doi.org/10.1007/s11661-021-06531-y.
- [364] Dynin NV, Antipov VV, Khasikov DV, Benarieb I, Zavodov AV, Evgenov AG. Structure and mechanical properties of an advanced aluminium alloy AlSi10MgCu(Ce,Zr) produced by selective laser melting. Mater Lett 2021;284:128898. https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.128898.
- [365] Bosio F, Fino P, Manfredi D, Lombardi M. Strengthening strategies for an Al alloy processed by in-situ alloying during laser powder bed fusion. Mater Des 2021;212:1–15. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2021.110247.
- [366] Wang M, Li R, Yuan T, Yang H, Niu P, Chen C. Microstructure and Mechanical Properties of Selective Laser Melted Al–2.51Mn–2.71Mg–0.55Sc–0.29Cu–0.31Zn Alloy Designed by Supersaturated Solid Solution. Acta Metall Sin (English Lett 2021;1939:012041. https://doi.org/10.1007/s40195-021-01290-6.
- [367] Sertoglu K. Amaero Aluminum alloy 2020. https://3dprintingindustry.com/news/amaeros-highperformance-aluminum-alloy-enters-final-stage-of-patent-approval-172901/ (accessed September 16, 2023).
- [368] Tang H, Geng Y, Bian S, Xu J, Zhang Z. An Ultra-High Strength Over 700 MPa in Al-Mn-Mg-Sc-Zr Alloy Fabricated by Selective Laser Melting. Acta Metall Sin (English Lett 2022;35:466– 74. https://doi.org/10.1007/s40195-021-01286-2.
- [369] Li Q, Li G, Lin X, Zhu D, Jiang J, Shi S, et al. Development of a high strength Zr/Sc/Hfmodified Al-Mn-Mg alloy using Laser Powder Bed Fusion: Design of a heterogeneous microstructure incorporating synergistic multiple strengthening mechanisms. Addit Manuf 2022;57:102967. https://doi.org/10.1016/j.addma.2022.102967.
- [370] Lu J, Lin X, Kang N, Huang W. Characterizations of micro-nano structure and tensile properties of a Sc modified AI Mn alloy fabricated by selective laser melting. Mater Charact 2021;178:111305. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111305.

- [371] Zhou L, Hyer H, Chang J, Mehta A, Huynh T, Yang Y, et al. Microstructure, mechanical performance, and corrosion behavior of additively manufactured aluminum alloy 5083 with 0.7 and 1.0 wt.% Zr addition. Mater Sci Eng A 2021:141679. https://doi.org/10.1016/j.msea.2021.141679.
- [372] Zhou L, Hyer H, Park S, Pan H, Bai Y, Rice KP, et al. Microstructure and mechanical properties of Zr-modified aluminum alloy 5083 manufactured by laser powder bed fusion. Addit Manuf 2019;28:485–96. https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.05.027.
- [373] Guo Y, Wei W, Shi W, Zhou X, Wen S, Wu X, et al. Microstructure and mechanical properties of Al-Mg-Mn-Er-Zr alloys fabricated by laser powder bed fusion. Mater Des 2022;222:111064. https://doi.org/10.1016/j.matdes.2022.111064.
- [374] Hyer H, Zhou L, Park S, Huynh T, Mehta A, Thapliyal S, et al. Elimination of extraordinarily high cracking susceptibility of aluminum alloy fabricated by laser powder bed fusion. J Mater Sci Technol 2021. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2021.06.023.
- [375] Bi J, Lei Z, Chen Y, Chen X, Lu N, Tian Z, et al. An additively manufactured AI-14.1Mg-0.47Si-0.31Sc-0.17Zr alloy with high specific strength, good thermal stability and excellent corrosion resistance. J Mater Sci Technol 2021;67:23–35. https://doi.org/10.1016/j.jmst.2020.06.036.
- [376] Fehrmann Materials GmbH & Co. KG AlMg 2021. https://www.alloys.tech/almgty-highperformance-aluminium-metallpulver-fuer-3d-druck (accessed September 16, 2023).
- [377] Fehrmann Materials GmbH & Co. KG. Materialdatenblatt / Material Data sheet AlMgty 80 2020:1–2.
- [378] Fehrmann Materials GmbH & Co. KG. Materialdatenblatt / Material Data sheet AlMgty 80 (01) 2020:1–2.
- [379] Fehrmann Materials GmbH & Co. KG. Materialdatenblatt / Material Data sheet AlMgty 90 2020:1–2.
- [380] Sanaty-Zedah A, VO NQ, Bayansan D, Ramos E. HIGH PERFORMANCE 5000 SERIES ALUMINUM ALLOYS AND METHODS FOR MAKING AND USING THEM. US 2018 / 0010215 A1, 2018.
- [381] NanoAl LLC Addalloy 5T 2022. https://www.nanoal.com/ (accessed September 16, 2023).
- [382] Zhou L, Pan H, Hyer H, Park S, Bai Y, McWilliams B, et al. Microstructure and tensile property of a novel AlZnMgScZr alloy additively manufactured by gas atomization and laser powder bed fusion. Scr Mater 2019;158:24–8. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2018.08.025.
- [383] Mair P, Goettgens VS, Rainer T, Weinberger N, Letofsky-Papst I, Mitsche S, et al. Laser powder bed fusion of nano-CaB6 decorated 2024 aluminum alloy. J Alloys Compd 2021;863:158714. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2021.158714.
- [384] Zhang H, Zhu H, Nie X, Yin J, Hu Z, Zeng X. Effect of Zirconium addition on crack, microstructure and mechanical behavior of selective laser melted AI-Cu-Mg alloy. Scr Mater 2017;134:6–10. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2017.02.036.
- [385] Tan Q, Zhang J, Sun Q, Fan Z, Li G, Yin Y, et al. Inoculation treatment of an additively manufactured 2024 aluminium alloy with titanium nanoparticles. Acta Mater 2020;196:1–16. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2020.06.026.
- [386] Michi RA, Bahl S, Fancher CM, Sisco K, Allard LF, An K, et al. Load shuffling during creep deformation of an additively manufactured AlCuMnZr alloy. Acta Mater 2023;244:118557. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2022.118557.
- [387] Chang K-C, Zhao J-R, Hung F-Y. Microstructure, Mechanical Properties, and Fatigue Fracture Characteristics of High-Fracture-Resistance Selective Laser Melting Al-Ni-Cu Alloys. Metals (Basel) 2021;11:87. https://doi.org/10.3390/met11010087.
- [388] Rödler G, Fischer FG, Preußner J, Friedmann V, Fischer C, Weisheit A, et al. Additive manufacturing of high-strength eutectic aluminium-nickel alloys – Processing and mechanical properties. J Mater Process Technol 2021;298:117315. https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2021.117315.
- [389] Ding R, Deng J, Liu X, Wu Y, Geng Z, Li D, et al. Enhanced mechanical properties and thermal stability in additively manufactured Al-Ni alloy by Sc addition. J Alloys Compd

2023;934:167894. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2022.167894.

- [390] Qi Y, Hu Z, Zhang H, Nie X, Zhang C, Zhu H. High strength Al–Li alloy development for laser powder bed fusion. Addit Manuf 2021;47:102249. https://doi.org/10.1016/j.addma.2021.102249.
- [391] Hu Z, Zhang H, Zhu H, Xiao Z, Nie X, Zeng X. Microstructure, mechanical properties and strengthening mechanisms of AlCu5MnCdVA aluminum alloy fabricated by selective laser melting. Mater Sci Eng A 2019;759:154–66. https://doi.org/10.1016/j.msea.2019.04.114.
- [392] Wang Y, Li R, Yuan T, Zou L, Wang M, Yang H. Microstructure and mechanical properties of Al-Fe-Sc-Zr alloy additively manufactured by selective laser melting. Mater Charact 2021;180:111397. https://doi.org/10.1016/j.matchar.2021.111397.
- [393] Saunders N, Rivlin VG. Thermodynamic characterization of Al–Cr, Al–Zr, and Al–Cr–Zr alloy systems. Mater Sci Technol (United Kingdom) 1986;2:520–7. https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.6.520.
- [394] Xu J, Freeman AJ. Band filling and structural stability of cubic trialuminides: YAl3, ZrAl3, and NbAl3. Phys Rev B 1989;40:11927–30. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.40.11927.
- [395] Clouet E, Sanchez JM, Sigli C. First-principles study of the solubility of Zr in Al. Phys Rev B -Condens Matter Mater Phys 2002;65:1–13. https://doi.org/10.1103/PhysRevB.65.094105.
- [396] Predel F. Ac-Au Au-Zr. vol. a. Berlin/Heidelberg: Springer-Verlag; 1991. https://doi.org/10.1007/b20007.
- [397] Maciąg T. Enthalpy of formation of intermetallic phases from Al–Zr system determined by calorimetric solution method. J Therm Anal Calorim 2018;134:423–31. https://doi.org/10.1007/s10973-017-6917-9.
- [398] Zakharov V V. EFFECT OF SCANDIUM ON THE STRUCTURE AND PROPERTIES OF ALUMINUM ALLOYS. Met Sci Heat Treat 2003;45:246–53. https://doi.org/10.1023/a:1027368032062.
- [399] Ioannidis EK, Sheppard T. Powder metallurgy aluminium alloys: characteristics of an Al-Cr-Fe rapidly solidified alloy. J Mater Sci 1990;25:3965–75. https://doi.org/10.1007/BF00582468.
- [400] Chuang MS, Tu GC. The effect of Nb-addition on the L12 precipitates of rapidly-solidified Al-Cr-Zr alloy. Scr Metall Mater 1995;33:1999–2005. https://doi.org/10.1016/0956-716X(95)00475-B.
- [401] Tolley A, Radmilovic V, Dahmen U. Segregation in Al3(Sc,Zr) precipitates in Al–Sc–Zr alloys. Scr Mater 2005;52:621–5. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.11.021.
- [402] Forbord B, Lefebvre W, Danoix F, Hallem H, Marthinsen K. Three dimensional atom probe investigation on the formation of Al3(Sc,Zr)-dispersoids in aluminium alloys. Scr Mater 2004;51:333–7. https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2004.03.033.
- [403] Glerum JA, Kenel C, Sun T, Dunand DC. Synthesis of precipitation-strengthened Al-Sc, Al-Zr and Al-Sc-Zr alloys via selective laser melting of elemental powder blends. Addit Manuf 2020;36:101461. https://doi.org/10.1016/j.addma.2020.101461.
- [404] Herlach DM, Gillessen F, Vokmann T. Phase selection in undercooled quasicrystal-forming Al-Mn alloy melts. Am. Phys. Soc., vol. 46, Boston, MA: Springer US; 1992, p. 287–301. https://doi.org/10.1007/978-1-4899-3079-8_20.
- [405] Grushko B, Kowalski W, Pavlyuchkov D, Balanetskyy S, Surowiec M. On the constitution of the Al-rich part of the Al–Cr–Mn system. J Alloys Compd 2009;468:87–95. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.12.069.
- [406] Miller WS. Aluminium alloys European Patent Application. EP0105595A2, 1984.
- [407] Chang CP, Loretto MH. The annealing behaviour of rapid solidification processed AlMo alloys. Mater Sci Eng 1988;98:185–9. https://doi.org/10.1016/0025-5416(88)90152-8.
- [408] Logan EA, Pratt JN, Loretto MH. Metastable phase formation in rapidly solidified AI–Mo alloys. Mater Sci Technol 1989;5:123–30. https://doi.org/10.1179/mst.1989.5.2.123.
- [409] Jostein Röyset. Scandium in Aluminium Alloys Overview : Physical Metallurgy , Properties. Metall Sci Technol 2007;25:11–21.

- [410] Harada Y, Dunand DC. Microstructure of Al3Sc with ternary transition-metal additions. Mater Sci Eng A 2002;329–331:686–95. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(01)01608-2.
- [411] Marquis E., Seidman D. Nanoscale structural evolution of Al3Sc precipitates in Al(Sc) alloys. Acta Mater 2001;49:1909–19. https://doi.org/10.1016/S1359-6454(01)00116-1.
- [412] Shubin AB, Shunyaev KY. Thermodynamic calculations of the interaction of scandium halides with aluminum. Russ J Phys Chem A 2010;84:2011–6. https://doi.org/10.1134/S0036024410120010.
- [413] Riva S, Yusenko K V., Lavery NP, Jarvis DJ, Brown SGR. The scandium effect in multicomponent alloys. Int Mater Rev 2016;61:203–28. https://doi.org/10.1080/09506608.2015.1137692.
- [414] Elagin VI, Zakharov V V., Rostova TD. Scandium-alloyed aluminum alloys. Met Sci Heat Treat 1992;34:37–45. https://doi.org/10.1007/BF00768707.
- [415] Mondolfo LF. Al–Si Aluminum–Silicon system. Alum. Alloy., Elsevier; 1976, p. 368–76. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50079-6.
- [416] Mondolfo LF. Al–Cr–Zr Aluminum–Chromium–Zirconium system. Alum. Alloy., Elsevier; 1976, p. 490. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50196-0.
- [417] Mondolfo LF. Al–Cr–Mn Aluminum–Chromium–Manganese system. Alum. Alloy., vol. 12, Elsevier; 1976, p. 483–5. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50188-1.
- [418] Rokhlin LL, Dobatkina T V., Bolotova MN, Korol'kova IG. Phase compositions of Al-rich Al-Cr-Sc alloys at 640 and 600°C. Russ Metall 2006;2006:363–7. https://doi.org/10.1134/S003602950604015X.
- [419] Rokhlin LL, Dobatkina T V., Bochvar NR. Phase equilibria in Al-rich Al-Sc-Cr alloys. Russ Metall 2007;2007:79–84. https://doi.org/10.1134/S0036029507010156.
- [420] Rokhlin LL, Bochvar NR, Leonova NP, Korol'kova IG. Phase composition of Al-Rich Al-Sc-Cr-Zr alloys at 640, 600, and 500°C. Russ Metall 2011;2011:479–83. https://doi.org/10.1134/S0036029511050107.
- [421] Burkhardt F, Skela B, Daneu N, Samardzija Z, Šturm S, Gaudry E, et al. A new complex ternary phase in the Al-Cr-Sc push-pull alloy. J Alloys Compd 2018;768:230–9. https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.07.239.
- [422] Zakharov V V., Rostova TD. Effect of scandium, transition metals, and admixtures on strengthening of aluminum alloys due to decomposition of the solid solution. Met Sci Heat Treat 2007;49:435–42. https://doi.org/10.1007/s11041-007-0082-x.
- [423] Toropova LS, Eskin DG, Kharakterova ML, Dobatkina TV. Advanced Aluminum Alloys Containing Scandium. 1st ed. Moscow: Taylor & Francis; 1998.
- [424] FULLER C, MURRAY J, SEIDMAN D. Temporal evolution of the nanostructure of Al(Sc,Zr) alloys: Part I Chemical compositions of Al(ScZr) precipitates. Acta Mater 2005;53:5401–13. https://doi.org/10.1016/j.actamat.2005.08.016.
- [425] Davydov VG, Rostova TD, Zakharov V V., Filatov YA, Yelagin VI. Scientific principles of making an alloying addition of scandium to aluminium alloys. Mater Sci Eng A 2000;280:30–6. https://doi.org/10.1016/S0921-5093(99)00652-8.
- [426] Bo H, Liu LB, Hu JL, Jin ZP. Experimental study and thermodynamic modeling of the Al-Sc-Zr system. Comput Mater Sci 2017;133:82–92. https://doi.org/10.1016/j.commatsci.2017.02.029.
- [427] Raghavan V. Al-Cr-Sc-Zr (Aluminum-Chromium-Scandium-Zirconium). J Phase Equilibria Diffus 2012;33:71–2. https://doi.org/10.1007/s11669-012-9987-1.
- [428] Mondolfo LF. Al–Cr–Mo, Al–Cr–W Aluminum–Chromium–Molybdenum, Aluminum– Chromium–Tungsten systems. Alum. Alloy., Elsevier; 1976, p. 485. https://doi.org/10.1016/B978-0-408-70932-3.50189-3.
- [429] Raghavan V. Al-Mo-Sc (Aluminum-Molybdenum-Scandium). J Phase Equilibria Diffus 2009;30:193–193. https://doi.org/10.1007/s11669-009-9487-0.

10. ANHANG

10.1 Aluminiumlegierungen für L-PBF

Tabelle 37: Aluminiumlegierungen (publiziert) für L-PBF aus Industrie und Forschung/Wissenschaft

Legierung (Gew%)	T	R _m	R _{p0.2}	Α	Ref.
	in °C	in MPa	in MPa	in %	
Airbus, Palm et al., Scancromal® (Evo 1)	RT	206	173	27	
AI-Cr2.6-Sc-Zr ("as-built"), Gegenstand dieser Arbeit					[2]
Airbus, Palm et al., Scancromal® (Evo 1)	RT	395	395	21	
AI-Cr2.6-SC-2r (350°C/2n), Gegenstand dieser Arbeit					
Usaka Research Institute of Industrial Science and Technology,	RT	300	290	30	
Ciniura T. et al., AI-Cr4-Zr1.3 ("as-built) AY	-	-			-
Visure T, et al. Al Cr4 7r1 5 (as built") 7	RT	300	250	30	
Osaka Recearch Institute of Industrial Science and Technology					-
Kimura T et al. Al-Cr4-7r1 5 (400° C/10b) XY	RT	420	410	15	[284]
	150	275	~238	~10	-
Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology	200	~245	~202	~10	-
Kimura T et al. $AI-Cr4-7r1 = 5$ (400°C/10b)	200	~163	~11/	~10	-
Kindra 1. et al., AI-CI4-211.3 (400 C/101)	300	103	114	10	-
Lizzania AD Dangtagan et al	350	110	65	10	
ALMPA 75 Cro 75 7-0 6 (ap huilt") 7	RT	308	249	24.8	
Ai-IMI14.75-CI0.75-210.0 ("as-built) 2	-				-
ALMp4 75-Cr0 75-7r0 6 (as built") XX	RT	309	250	25	
					-
Al-Mn4 75-Cr0 75-7r0 6 (350°C/24b) 7	RT	437	344	6.9	
					[338]
Al-Mn4 75-Cr0 75-7r0 6 (350°C/24h) XY	RT	448	358	10.3	
Höganäs AB, Bengtsson et al	-				-
Al-Mn4.75-Cr0.75-Zr0.6 (375°C/14h) Z	RT	430	343	4.8	
Höganäs AB. Bengtsson et al.					-
Al-Mn4.75-Cr0.75-Zr0.6 (375°C/14h) XY	RT	441	356	10.4	
Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology,					
Kimura T., Al-Mn8-Cr2 ("as-built") Z	RI	410	320	15	
Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology,	DT	~450	~220	0	
Kimura T., Al-Mn8-Cr2 (350°C/5h) Z	RI	-450	-330	8	
	250	~320	~260	~10	[339]
Visure T ALMAR C-2 (250%C/5h) 7	300	260	210	~5-8	
Kinura T., AI-MINO-Cr2 (350°C/50) Z	350	210	160	~3-6	
Osaka Research Institute of Industrial Science and Technology,	300	~250	~200	~14	
Kimura T., AI-Cr5-Mn5-Fe1.5 ("as-built") Z	350	~200	~160	~12	-
	RT	547	400	3.8	
IMDEA Materials Institute, Pérez-Prado et al.,	200	-	344	-	
AI-Cr6-Fe5 (as-built)	300	-	273	-	[349]
	400	-	179	-	-
Airbus/APWORKS, Scalmalloy® Al-Mg-Sc-Mn-Zr (325°C/4h),	DT	500	500	44	[101]
Kennwerte abhängig vom Gehalt der Legierungselemente	RI	530	520	14	[350]
Harbin Institute of Technology, Wang et al.,	DT	490		45.0	[054]
AI-Mg-Sc-Zr + TiB ₂ ("as-built")	RI	480	-	15.8	[351]
University of New South Wales, He et al.,	рт	204	226	10.0	
AI-Mg4.36-Sc0.26-Mn0.35-Fe0.34-Si0.32-Zr0.09 ("as-built")	KI.	304	230	10.0	[222]
University of New South Wales, He et al.,	RT	447	414	53	[552]
Al-Mg4.36-Sc0.26-Mn0.35-Fe0.34-Si0.32-Zr0.09 (HIP)				0.0	
Harbin Institute of Technology, China, Zhao et al,	RT	-	494.3	15	[106]
Al-Mg3.4-Sc0.8-Mn0.5-Zr0.4 (325°C/4h)					[]
Airbus, Calciscal® Al-Mg-Ca-Sc-Zr ("as-built") XY	RT	364	≈300	14.5	[352]
Airbus, Calciscal® Al-Mg-Ca-Sc-Zr (325°C/4h) XY	RT	519	≈500	6.4	[]
Constellium AHEADD® HT1 #1 for high strength at lower	RT	445	425	6	
temperature, heat treated	200	268	238	13	[335]
	250	225	188	6	

	RT	445	285	6		
Constellium AHEADD® HT1 #2 for high temperature applications,	200	293	270	11		
heat treated	250	265	216	5		
Constellium AHEADD® CP1 #1, heat treated	RT	313	307	15		
Constellium AHEADD® CP1 #1, .as-built"	RT	198	133	26	[335]	
University Grenoble Alpes and Constellium, Buttard et al.				-		
Al-Mn3.87-Ni3.14-Cu1.86-Zr1.89 ("as-built")	RT	490	-	6.6	[353]	
University of Innsbruck, Mair et al.,	PT	320	294	16.0	[254]	
Al-Mn4.8-Ti0.82-Zr0.71 ("as-built")	N1	320	204	10.9	[554]	
State Key Lab. of Solidification Processing, China, Wang et al.,	рт	E 4 4	470	10.0	[255]	
AI-Cu4.51-Mg2.39-Si1.93-Ti0.6 ("as-built")	KI.	541	473	10.9	[၁၁၁]	
	RT	511	445	11		
	100	423	375	10		
Aluminum Materials Technologies/aeromet A205/A20X™,	150	369	354	20		
AI-Cu-Mg-Ag + IIB ₂ , heat treated	200	331	311	15	[334]	
	250	224	215	12	[333]	
CNR ICMATE Italy, Biffi et al., A205/A20X [™] .					[356]	
Al-Cu-Ma-Aa + TiB ₂ as-built"	RT	391	318	13		
Aluminum Materials Technologies/aeromet A205/A20X TM						
Al-Cu-Ma- Δa + TiB ₂ as-built [#]	RT	394	385	12		
University of Birmingham Li et al	-	-		-		
$\Delta I - C u - M - \Delta r + T B_{\alpha}$ as built "	RT	403.2	316.9	10.2	[357]	
	PT	EGE	EGE	0	[250]	
		303	303	0	[350]	
	RI	462	434	10	[309]	
IWT, Daniel Knoop et al., AI-SI3.5-Mg2.5, (170°C/1h)	RI	484	348	10.5	[360]	
IW I, Daniel Knoop et al., AI-Si3.5-Mg2.5, (190°C/0.5h)	RI	485	411	4.7	[361]	
	-195	505	351	38		
	-100	422	275	27		
	-50	377	273	35		
Elementum3D A1000-RAM10 – MMC – high temperature	RT	343	263	11		
performance (heat treated)	150	264	220	12		
	200	224	187	13		
	250	193	166	13		
	300	152	121	15		
Elementum3D A2024-RAM10 – MMC – high strength aluminum,				_	100.01	
Al-Cu-Mg-C-Mn ("as-built")	RI	455	379	2	[336]	
	RT	555	535	2	[002]	
Elementum 3D A2024 BAM10 MMC bigh strength aluminum	150	529	506	2.7		
ALCU-Ma-C-Ma (best treated)	200	404	356	6.3		
Al-cu-wg-c-will (lieat lieated)	250	235	207	17		
	300	153	113	28.7		
Elementum3D A2024-RAM2 – MMC – high strength and ductile	57	100	100	10		
aluminum (heat treated)	RI	496	400	10		
Elementum3D A7070-RAM2 – MMC – high strength and corrosion	57	540	100			
resistant (heat treated)	RI	518	483	4		
HRL Laboratories – Aluminum 7A77.60L-	D.T.	045	505	<u> </u>	10.4.41	
AI-Zn-Mg-Cu-Zr (heat-treated+HIP)	RI	615	585	6	[244]	
Singapore Institute of Manufacturing Technology, Zhu et al.,	57	544	4.45	47.7		
Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr ("as-built")	RI	514	445	17,7		
Singapore Institute of Manufacturing Technology, Zhu et al.,					[346]	
Al-Zn-Mg-Cu-Sc-Zr (heat-treated, T6)	RT	670	647	11.6		
Politecnico di Milano, Belelli et al.,						
AI-Mg-Si1-Zr1 ("as-built") XY	RT	346.5	306.5	14.6		
Politecnico di Milano, Belelli et al	<u> </u>				[363]	
AI-Mq-Si1-Zr1 (heat-treated. T5) XY	RT	362.7	354.3	9		
EOS AI-Si10-Mg ("as-built") Z	RT	470	230	6	[347]	
FOS AI-Si10-Mg (heat treated) 7	RT	350	225	9	[2.1.]	
EOS AI-Si7-Mg0 6 (as-built ⁴⁴) 7	RT	400	250	6	9 6 [347]	
FOS AL-Si7-Ma0.6 (heat treated) 7	RT	330	200	11.5		
Indian Institute of Science, Sunvawanshi et al		330	200	11.3		
Al-Si12 ("as-built")	RT	330.7	262.4	3.9	10.13	
Indian Institute of Science, Suryawanshi et al.,					[84]	
Al-Si12 (300°C/6h)	RT	228	153.4	5.3		

FSUE All-Russian scientific-research institute of aviation materials,	RT	475	340	4.5		
FSUE All-Russian scientific-research institute of aviation materials,	D.T.	400	0.40		[364]	
Dynin et al., AI-Si10-Cu0.9-Mg0.7-Zr0.3-Ce0.3 (heat treated, T6)	RI	400	340	6.5		
Politecnico di Torino, Bosio et al., Al-Si10-Mg + 4 % Cu ("as-built")	RT	433	339	2.2		
Politecnico di Torino, Bosio et al., Al-Si10-Mg + 4 % Cu (175°C/1h)	RT	366	325	1.4	[365]	
Politecnico di Torino, Bosio et al., Al-Si10-Mg + 4 % Cu (190°C/2h)	RT	369	301	1.6		
Central South University China, Wang et al., Al-Mn2.51-Mg2.71-Sc0.55-Cu0.29-Zn0.31 ("as-built")	RT	375	310	18	[000]	
Central South University China, Wang et al., Al-Mn2.51-Mg2.71-Sc0.55-Cu0.29-Zn0.31 (325°C/2h)	RT	440	410	9	[300]	
Amaero/Monash University, Qingbo et al., Al-Mn4.52-Mg1.32-Sc0.79-Zr0.74 (heat treated) XY	RT	-	570.9	18.1	[274] [367] [273]	
KIT, Germany, Schliephake et al., Al-Mn4.58-Mg1.24-Sc0.91-Zr0.42 ("as-built")	RT	450	438	19.4		
KIT, Germany, Schliephake et al., Al-Mn4.58-Mg1.24-Sc0.91-Zr0.42 (300°C/6h)	RT	629	619	11	[240]	
KIT, Germany, Schliephake et al., Al-Mn4.58-Mg1.24-Sc0.91-Zr0.42 (350°C/4h)	RT	601	597	9.7	[340]	
KIT, Germany, Schliephake et al., Al-Mn4.58-Mg1.24-Sc0.91-Zr0.42 (400°C/3h)	RT	549	547	6.5		
Jiangsu Uni. of Science and Tech., China, Tang et al., Al-Mn5.5-Mg2.69-Sc1.03-Zr0.91 ("as-built")	RT	703	508	8.2	100001	
Jiangsu Uni. of Science and Tech., China, Tang et al., Al-Mn5.5-Mg2.69-Sc1.03-Zr0.91 (300°C/6h)	RT	712	621	4.5		
Northwestern Polytechnical University, China, Li et al., Al-Mn-Mg-Sc-Zr-Hf ("as-built")	RT	504	438	10.9	100001	
Northwestern Polytechnical University, China, Li et al., Al-Mn-Mg-Sc-Zr-Hf (325°C/10h)	RT	542	487	7.4		
Polytechnical University China, Lu et al., Al-Mn5.18-Sc0.56-Fe0.27-Si0.38 ("as-built") XY	RT	349	266	10.4	[070]	
Polytechnical University China, Lu et al., Al-Mn5.18-Sc0.56-Fe0.27-Si0.38 (300°C/4h) XY	RT	430	395.6	4.9		
University of Central Florida, Zhou et al., (AA5083+0.7%Zr) AI-Mg-Mn + 0.7 % Zr ("as-built")	RT	316.7	212.1	22.3		
University of Central Florida, Zhou et al., (AA5083+0.7%Zr) Al-Mg-Mn + 0.7 % Zr (400°C/2h)	RT	391.9	318.7	14.1	[371] [372]	
University of Central Florida, Zhou et al., (AA5083+1%Zr) AI-Mg-Mn + 1 % Zr ("as-built")	RT	313.7	232.4	18		
Beijing University of Technology, China, Guo et al., Al-Mg5.7-Mn0.72-Er0.4-Zr0.36 ("as-built")	RT	200	181	0.5		
Beijing University of Technology, China, Guo et al., Al-Mg6.4-Mn0.76-Er0.81-Zr0.4 ("as-built")	RT	254	204	2	[070]	
Beijing University of Technology, China, Guo et al., Al-Mg6.4-Mn0.72-Er0.4-Zr1.1 ("as-built")	RT	438	325	18	[373]	
Beijing University of Technology, China, Guo et al., Al-Mg6.4-Mn0.72-Er0.4-Zr1.1 (375°C/10h)	RT	520	440	15.5		
NUST MISiS (Russian), Pozdniakov et al., AI-Si11-Cu-Mn ("as-built")	RT	470	350	1.8	[245]	
NUST MISIS (Russian), Pozdniakov et al., AI-Si11-Cu-Mn (quenched at 515°C + 180°C/8h)	RT	354	288	5.4	[345] 5.4	
University of Central Florida, Hyer et al., Al-Mg2.5-Ni1-Sc0.4-Zr0.1 ("as-built")	RT	266.9	149.2	17.3		
University of Central Florida, Hyer et al., Al-Mg2.5-Ni1-Sc0.4-Zr0.1 (290°C/24h)	RT	390.3	308	11.2	[374] ?	
Central South University China, Li et al., Al-Mg8-Si1.3-Mn0.5-Sc0.5-Zr0.3 ("as-built")	RT	497	-	11		
Central South University China, Li et al., Al-Mg8-Si1.3-Mn0.5-Sc0.5-Zr0.3 (360°C/8h)	RT	506	-	17	[176]	
Central South University China, Li et al., Al-Mg8-Si1.3-Mn0.5-Sc0.5-Zr0.3 (300°C/8h)	RT	550	-	8	1	

Harbin Institute of Technology China, Bi et al.,	PT	487.6	330.2	1/1 8		
Al-Mg14.1-Si0.47-Sc0.31-Zr0.17 ("as-built")		407.0	333.2	14.0	[375]	
Harbin Institute of Technology China, Bi et al.,	RT	578.4	403 7	18.1	[373]	
Al-Mg14.1-Si0.47-Sc0.31-Zr0.17 (325°C/6h)		570.4	400.7	10.1		
Fehrmann Alloys, Al-Mgty 80 Legierung ("as-built")	RT	340	220	15	[376]	
Fehrmann Alloys, Al-Mgty 80 Legierung (450°C/8h)	RT	320	165	21	[377] [378]	
Fehrmann Alloys, Al-Mgty 90 Legierung ("as-built")	RT	380	250	8	[070]	
Fehrmann Alloys, Al-Mgty 90 Legierung (450°C/8h)	RT	410	200	25	[379]	
NanoAl, ADDALOY 5T,						
AI-Mg-Zn-Mn-Zr-Cr-(Sc)-(Cu) ("as-built")	RT	-	260	≈20	[380]	
NanoAl, ADDALOY 5T.					[381]	
AI-Mg-Zn-Mn-Zr-Cr-(Sc)-(Cu) (heat treated)	RT	-	390	≈14		
University of Central Florida USA, Zhou et al.,	RT	386	283.5	18.4		
AI-2n6.04-Mg1.87-Sc0.81-2r0.23 ("as-built")					[382]	
University of Central Florida USA, Zhou et al.,	RT	436	418	11		
AI-Zn6.04-Mg1.87-Sc0.81-Zr0.23 (heat treated, T6)						
University of Innsbruck, Mair et al.,	RT	391	348	12.6	[383]	
AI-Cu-Mg + 2 % CaB ₆ ("as-built")			0.0	.2.0	[000]	
University of Science and Technology China,	RT	451	446	27	[384]	
Al-Cu4.24-Mg1.97-Mn0.56 + 2% Zr ("as-built")		-01	440	2.1	[004]	
University of Queensland Australia, Tan et al.,						
AI-Cu3.7-Mg1.21-Mn0.4 + 0.7 Ti Nanoparticle	RT	432	286	10	[385]	
(heat treated, T6)						
KU Leuven, Li et al.,	DT	500	504		10.4.41	
AI-Cu4.4-Mg1.51-Mn1.15-Zr3.72 (heat treated)	RI	580	561	6	[344]	
Oak Ridge National Lab., USA, Michi et al.,						
AI-Cu8.6-Mn0.45-Zr0.9 ("as-built")	RT	421.6	279	10.6	[386]	
Duy Tan University Viet Nam. Obau et al.						
AA6061 Al-Mg-Si-Cu + 0.15% Sc (as-built")	RT	350	300	31	[192]	
National Cheng Kung University Taiwan, Chang et al	-					
ALNI-Cu-Eo-Mn-Zr-Cr-Sc (as-built")	RT	725	578	3.1		
National Chong Kung University Taiwan, Chang et al					[387]	
ALNI CIL EQ Mp Zr Cr So (520°C/1b 175°C/6b)	RT	550	378	10.4		
	DT	550	460	5		
Circle Metal Powder, Taiwan,	R I	330	400	5		
Al-Ni-Cu ("as-built")	250	400	375	0	[0.40]	
	300	330	310	5	[342]	
Circle Metal Powder, Taiwan,	RT	515	390	9		
AI-NI-CU (neat treated)						
Fraunhofer ILT, Rödler et al.,	RT	484	354	5.42		
Al-Ni7.5 ("as-built")						
Fraunhofer ILT, Rödler et al.,	RT	500	355	7.73	[388]	
Al-Ni7.5-Cu0.5 ("as-built")				-		
Fraunhofer ILT, Rödler et al.,	RT	545	363	10 12		
Al-Ni7.5-Cu2 ("as-built")		0.10				
State Key Laboratory of Powder Metallurgy, China, Ding et al.,	RT	445	320	-6		
AI-Ni5.87-Sc0.32 ("as-built")		110	020	~0		
State Key Laboratory of Powder Metallurgy, China, Ding et al.,	250°C	250	2/8	<10	[380]	
AI-Ni5.87-Sc0.32 ("as-built")	250 0	233	240	<10	[503]	
State Key Laboratory of Powder Metallurgy, China, Ding et al.,	20000		4.04			
AI-Ni5.87-Sc0.32 ("as-built")	300°C	-	161	-		
University of Science and Technology, Wuhan/China, Qi et al.				17.0		
Al-Cu-Li-Mg-Ag-Zr ("as-built")	RI	340.7	207.7	17.2		
University of Science and Technology, Wuhan/China, Qi et al.					[343]	
AI-Cu-Li-Mg-Ag-Zr (heat treated, T6)	RT	587	521.3	6.9		
University of Science and Technology. Wuhan/China. Qi et al					_	
Al-Cu-Li-Sc-Zr ("as-built")	RT	539	482	8.8	[390]	
University of Science and Technology, Wuhan/China, Hu et al						
Al-Cu-Mn-Ti-V-Cd (as-built*)	RT	319.7	157.6	14.34	[391]	
Central South University China, Wang et al						
ΔI_{Fe5} -Ma-1-Sc0 8-7r0 7 (as built ⁴¹)	RT	489.2	-	-	[392]	
	+					
	RT	-	128	25		
AI-FC-21 (300 0/211)	+				[348]	
University Grenoble Alpes, France, Pauzon et al.,	RT	-	309	13	-	
AI-re-Zr (300°C/2n+400°C/4h)	1	1	1	1		

10.2 Legierungssysteme

Al-Cr

In Abbildung 145 ist das Al-Cr-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach Mondolfo [66] dargestellt. Auf der Aluminiumseite findet eine peritektische Reaktion statt, bei der sich aus Al₇Cr und der Aluminiumschmelze mit 0.35 % Cr bei 934.4 K (661.25°C) eine feste Lösung (Mischkristall) mit 0.8 % Cr bildet. Die Phase auf der Aluminumseite ist Al₇Cr und weist einen Chromgehalt von 21.6 Gew.-% auf. [66] Al₇Cr (= Al₁₃Cr₂) ist die intermetallische Phase, welche für diese Arbeit relevant ist [228–230]. Die invariante Reaktionstemperatur (661.5°C [216,230]) liegt sehr nahe am Schmelzpunkt von reinem Aluminium (ca. 660°C [216]).



Abbildung 145: Das Al-Cr-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [66]

Die Kristallstruktur und die Gitterparameter von Al₇Cr sind von verschiedenen Autoren bestimmt worden und in Tabelle 38 aufgeführt.

Kristallstruktur	Raum-	Git	terparameter	Ref.		
	gruppe	а	b	C	β	-
orthohombisch		2.03	3.531	1.275		[66,123]
monoklin		2.043	0.762	2.531	155° 10′	[66,123]
orthohombisch		2.48	2.47	3.02		[66,123]
monoklin	C2/m	2.5196	0.7574	1.0949	128° 43′	[66,123], [231]
monoklin		2.5256	0.7582	1.0955	128° 41′	[123,211,223,230], [228,229]
Pearson Symbol: mC	104					[230]

Tabelle 38: Kristallstruktur und Gitterparameter der Al₇Cr-Phase (Al₁₃Cr₂)

Cooper [231] und Ohnishi [211] et al. haben unabhängig voneinander die Raumgruppe C2/m der monoklinen Phase Al₇Cr bestimmt, welche einen Chromanteil von 22.6 Gew.-% (13.2 at.-% (~12.4-13.7 at.-% nach [230], 13.8 at.-% nach [223])) aufweist. Deshalb würde die Phase in ihrer Zusammensetzung näher an der empirischen Formel Al₁₃Cr₂ liegen. Diese Schreibweise wird in der Literatur am häufigsten

erwähnt und deshalb auch im weiteren Verlauf der Arbeit verwendet. [123] Die Schmelzentropie (engl. "entropie of fusion") ΔS_{fu} der Al₁₃Cr₂ Phase in einer schnellerstarrten Al-Cr4-Zr1 (Gew.-%) Legierung beträgt nach Adkins et al. 21.1 J/mol*K [221] (zum Vergleich: 13.3 J/mol*K bei α -Al). Die Bildungsenthalpie ΔH_f beträgt -13.389 kJ/mol nach [230] und -13.9 kJ/mol nach [393]. Die Bildungsentropie ΔS_{fo} der Al₁₃Cr₂ Phase beträgt nach Saunders et al. -0.25 J/mol*K [393]. Eine Entmischung des Mischkristalls findet nicht unter 300°C statt [123]. Die ermittelte Aktivierungsenergie für die Entmischung eines übersättigten Mischkristalls (mit bis zu 1.5 at.-% Cr) liegt bei -220 kJ/mol [123].

Allgemein können dem Legierungselement **Chrom** folgende Eigenschaften zugeschrieben werden:

- Normalerweise wird Chrom in kleinen Mengen (<0.35 Gew.-%) zu kommerziellen Aluminiumlegierungen hinzugegeben, um zur Erzeugung einer goldenen Farbe beim Eloxieren von Aluminium beizutragen und um die Rekristallisationstemperatur zu erhöhen (siehe Abbildung 150). [50,64,66]
- Chrom bildet wie andere hochschmelzende Metalle, eine undurchlässige Passivierungsschicht aus Chromoxid, wenn es einem sauerstoffhaltigen Medium ausgesetzt ist. Diese undurchlässige und harte Schicht schützt das Metall vor den meisten korrosiven Chemikalien und bietet außerdem eine ausgezeichnete Oxidationsbeständigkeit an Luft. [145]
- erhöht die Spannungsrisskorrosions-Beständigkeit verbessert das allgemeine Korrosionsverhalten und erhöht die Korrosionsbeständigkeit gegenüber Lochfraß [64,148,321]
- 0.2 Gew.% Cr erhöht in einer AI-Zn6.2-Mg3.5 Knetlegierung die Ausscheidungsgeschwindigkeit der ternären Phase, was als mögliche Ursache der Verbesserung der Spannungsrisskorrosionsbeständigkeit interpretiert wird [64]
- Kornfeinender Einfluss, insbesondere dann, wenn der Zusatz für das Einsetzen einer peritektischen Reaktion genügend hoch ist (Gießen) [64].
- Al₁₃Cr₂ keimt bereits bei einigen Grad Unterkühlung, aber die kornfeinernde Wirkung ist sehr begrenzt [66].
- erhöht die Löslichkeit des Wasserstoffs im geschmolzenen Aluminium [64]
- bildet mit dem als natürliche Verunreinigung vorhandenen Eisen oder auch Mangan, Titan (im Aluminium) schwer lösliche, spröde intermetallische Phasen, welche eine Kerbwirkung hervorrufen und damit die Duktilität reduzieren [64,280]
- Steigerung der Festigkeitswerte in Al-Mg Legierungen [64]
- Verhindert das Kornwachstum in Al-Mg Legierungen [280]
- In einer Al-Zn-Mg Knetlegierung wird nicht mehr als 0.2 Gew.-% Cr zulegiert, da sich bei gleichzeitiger Anwesenheit von Mangan und Eisen primäre Chromaluminide bilden können, die Mangan und Eisen in fester Lösung aufnehmen und damit die dynamischen Eigenschaften der Legierung verschlechtern [64]
- wird bei aushärtbaren Knetlegierungen zugesetzt, um Kornwachstum bei der Lösungsglühung zu unterdrücken [64]
- starke Erweiterung des Mischkristallbereichs durch hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten [64]
- Aufgrund seiner geringen Diffusionsfähigkeit in Aluminium und seiner eingeschränkten Löslichkeit ist Chrom ein geeignetes Legierungsmittel, um Ausscheidungen einer zweiten Phase (fein dispergiert) zu bilden, die bei hohen Temperaturen stabil sind und um die Keimbildung und das Kornwachstum zu hemmen. [165,280]

Weitere Informationen über das AI-Cr System können aus [123,210] entnommen werden.

Al-Zr

In Abbildung 146 ist das Al-Zr-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach Mondolfo [238] dargestellt. Die invariante Reaktion auf der Aluminiumseite ist eine peritektische Reaktion, bei der die Schmelze mit 0.11 % Zr und Al₃Zr zum Aluminiummischkristall reagiert. Die invariante Temperatur liegt bei 933.5 K (ca. 660.4°C). Die tetragonale intermetallische Al₃Zr Phase (53 % Zr) hat einen Schmelzpunkt von 1850 K (ca. 1577°C). [238] Die metastabile intermetallische Phase, ebenfalls mit der Stöchimetrie Al₃Zr und einer geordneten kubischen L1₂ Struktur, ist für diese Arbeit von Interesse. [123]



Abbildung 146: Das Al-Zr-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [238]

Die Kristallstruktur und die Gitterparameter von Al₃Zr sind von verschiedenen Autoren bestimmt worden und in Tabelle 39 aufgeführt.

Tabelle 39: Kristallstruktur und Gitterparameter der Al₃Zr Phase

Kristallstruktur	Pearson Symbol	Raumgruppe	Gitterparameter (nm)		Ref.
			а	С	-
tetragonal D023		l4/mmm	4.013-4.015	17.32-17.35	[238]
tetragonal D022	tl8		3.928	8.759	[394,395]
kfz L1 ₂	cP4	Pm3m	4.073, 4.05		[238,394,395]

Bei der thermischen Entmischung des Al-Zr-Mischkristalls zur metastabilen L1₂-Al₃Zr Phase formen diese sich zu kugeligen kohärenten Ausscheidungen ein. Nach längeren Auslagerungszeiten bilden sich stabförmige Ausscheidungen (L1₂-Al₃Zr), die fächerartig angeordnet sind. [123]

Zwei verschiedene Mechanismen kommen hierfür in Frage: (i) die kugelförmigen Teilchen reihen sich in einer Reihe auf, vergröbern sich in bestimmte Richtungen und verbinden sich zu Stäben, wobei die

treibende Kraft für die Reaktion die Verringerung der Verzerrungsenergie (engl. "strain energy") ist (ii) diskontinuierliche Ausscheidungsreaktion, die an Großwinkelkorngrenzen auftritt. [123]

Wenn Al-Zr-Legierungen mit einer Abkühlgeschwindigkeit erstarren, die nicht ausreicht, um das gesamte Zr in Lösung zu halten, können primäre intermetallische Partikel beobachtet werden. Bei dieser Phase handelt es sich entweder um die tetragonale Al₃Zr Phase (langsame Abkühlung, Gleichgewichtserstarrung) oder um die metastabile L1₂-Al₃Zr Phase (schnellere Abkühlung). [123]

Die metastabile Phase hat eine kubische oder sternförmige Wachstumsmorphologie, die aus einer feinen, komplexen dendritischen Struktur besteht, die oft um eine polyedrische Ausgangsform herum wächst. Sie ist ein starker Keimbildner für Aluminium und kann daher als Kornfeiner wirken. [123]

Die Schmelzentropie ΔS_{fu} der Al₃Zr Phase in einer schnellerstarrten Al-Cr4-Zr1 (Gew.-%) Legierung beträgt nach Adkins et al. 29.3 J/mol*K [221]. Die Bildungsenthalpie ΔH_f beträgt -40.75 kJ/mol nach [393] (Ergebnisse von anderen Autoren in [396], -43.6 kJ/mol nach [397]). Die ermittelte Aktivierungsenergie für die Entmischung eines übersättigten Mischkristalls liegt bei -244.5 kJ/mol [397].

Allgemein können dem Legierungselement **Zirkon** folgende Eigenschaften zugeschrieben werden:

- wird als Kornfeiner eingesetzt, insbesondere dann, wenn der Zusatz für das Einsetzen einer peritektischen Reaktion genügend hoch ist (Gießen) [148]. Effekt der Kornfeinung ist geringer als bei Titan [238]
- erhöht Rekristallisationstemperatur (bei Zustäzen bis 0.3 Gew.-% Zr) [64,398], siehe Abbildung 150
- Die chemsiche Trägheit/Korrosionsbeständigkeit von Zirkon ist auf seine zähe, stark haftende, inerte und schützende Oxidschicht aus Zirkonoxid (ZrO₂) zurückzuführen. Diese Schicht bildet sich von selbst, wenn das Metall sauerstoffhaltigen Medien wie Luft oder Feuchtigkeit ausgesetzt wird. Selbst bei geringsten Sauerstoffmengen ist diese Schicht undurchlässig und selbstheilend und schützt somit das Grundmetall wirksam vor weiteren chemsichen Angriffen bei Temperaturen bis 300°C. Deshalb ist Zirkon sehr korrosionsbeständig gegenüber den meisten starken mineralischen und organischen Säuren, stakren Laugen, Salzlösungen, einigen geschmolzenen Salzen und flüssigen Metallen oberhalb ihres Schmelzpunktes. [145]
- Verbessert die Anfälligkeit für Spannungsrisskorrosion in Al-Mg-Zn Legierungen [238]
- Verbessert die mechanischen Eigenschaften einer schnellerstarrten AI-Cr-Zr-Mn Legierung durch Wärmebehandlung zur Ausscheidung der feinen intermetallischen, metastabilen kubischen L1₂ Al₃Zr-Phase. [168,205,399]
- Die L1₂ Al₃Zr-Phase ist kohärent und koplanar mit der Al-Matrix und die Gitterfehlanpassung und damit die Grenzflächenenergie ist gering, womit die Voraussetzungen für eine niedrige Ostwald-Reifungsrate erfüllt sind. [400]
- erhöht die Fließspannung beim Strangpressen, da zum Strangpressen der Zirkon-haltigen Legierungen höhere Drücke erforderlich sind. [399]
- Wie auch Chrom ist Zirkon dafür bekannt, entmischungsresistente Mischkristalle (erzeugt durch Schnellerstarrung) zu bilden. [168]
- Zr bildet eine Schale/Hülle um Al₃(Sc,Zr)-Ausscheidungen in Al-Sc-Zr-X-Y Legierungen [401– 403]

Weitere Informationen über das AI-Zr-System können aus [238,286,393] entnommen werden.

Al-Mn

In Abbildung 147 ist das Al-Mn-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach Mondolfo [239] dargestellt. Das Eutektikum Al+Al₆Mn liegt bei etwa 1.9 % Mn und 930 K (ca. 656.9°C). Bei langsamer Erstarrung/Abkühlung (Gleichgewichtserstarrung) hat es eine zerpflückte (engl. "divorced") Struktur mit Al₆Mn als primäre Phase, die als Plättchen, Nadeln oder Skelett-Strukturen vorliegen. Die Überhitzung der Schmelze verfeinert die Größe dieser Teilchen, und dies wird auf die Keimbildung von Al₆Mn durch Al₂O₃ zurückgeführt, das durch die Reaktion verschiedener Oxide mit Aluminium entsteht. Die Phase im Gleichgewicht mit Aluminium ist Al₆Mn (25.34 %). Al₆Mn bildet sich durch eine peritektische Reaktion bei 983 K (ca. 709.9°C) aus einer Phase, deren Formel normalerweise als Al₄Mn (33.7 % Mn) angegeben wird, obwohl diese im Bereich von 30-33 % unter der erforderlichen Menge liegt. [239] Al₆Mn hat einen Schmelzpunkt von ca. 920°C [404].



Abbildung 147: Das Al-Mn-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [239]

Die Kristallstruktur und die Gitterparameter von Al6Mn sind in Tabelle 40 aufgeführt.

Tabelle 40: Kristallstruktur und Gitterparameter der Al₆Mn Phase

Kristallstruktur	Pearson	Raumgruppe	Gitterparameter (nm)			Ref.
	Symbol	-	а	b	C	-
orthohombisch		Cmcm	6.49-6.51	7.54-7.57	8.86-8.87	[239,405]

Al₆Mn Teilchen brechen, wenn Legierungen bei niedrigen Temperaturen verformt werden, sind aber oberhalb von 800 K (ca. 526.9°C) plastisch. Außerdem sind das die einzigen Phasen, die in Aluminiumlegierungen vorkommen, mit einem Mn-Gehalt von weniger als 5 Gew.-%. [123,239] Die Entmischung des übersättigten Mischkristalls erfolgt durch Bildung einer Reihe von metastabilen Phasen, von denen die meisten als G-Phase (G steht für engl. "ghost") bezeichnet werden. Eine dieser G-Phasen ist Al₁₂Mn (14.5 % Mn). Eisen und Silizium unterdrücken die Bildung von Al₁₂Mn. **Chrom hingegen stabilisiert diese Phase (Al₁₂Mn) auf Kosten von Al₆Mn \rightarrow Al₁₂(Mn,Cr)** [405]. Chrom, Nickel, Vanadium und Zirkon stabilisieren den übersättigten Mischkristall, während Berillium und Silizium seine Entmischung beschleunigen. [123,239] Die ermittelte Aktivierungsenergie für die Entmischung eines übersättigten Mischkristalls liegt bei 179 kJ/mol (Al-Mn1.14 at.-%) und bei 152 kJ/mol für Al-Mn1.89 at.-%. [123] Die Schmelzentropie ΔS_{fu} der Al₆Mn Phase beträgt nach Herlach et al. 10.4 J/mol^{*}K [404].

Allgemein können dem Legierungselement Mangan folgende Eigenschaften zugeschrieben werden:

- Mn hat keine nennenswerte kornfeinernde Wirkung auf Aluminium, es kann sogar zu gröberen Körnern führen. [239]
- wird als Härter in Al-Mn-Legierungen eingesetzt [239]
- erhöht die Festigkeit durch Mischkristallverfestigung und verbessert Fähigkeit zur Kaltverfestigung [148]
- erhöht die Rekristallisationstemperatur [64], siehe Abbildung 150
- verbessert die Korrosionsbeständigkeit (interkristalline- oder Spannungsrisskorrosion) insbesondere bei geringen Fe Gehalten. Zugfestigkeit und Streckgrenze werden mit steigendem Mn Gehalt nur marginal beeinflusst, während die Dehnung abnimmt [50,64,239]
- erhöht die thermische Stabilität in schnellerstarrten Al-Cr-Zr Legierungen [406]
- Verringert die Löslichkeit des Wasserstoffs im geschmolzenen Aluminium [64]
- bildet mit dem als natürliche Verunreinigung vorhandenen Eisen (im Aluminium) schwer lösliche, spröde intermetallische Phasen, welche eine Kerbwirkung hervorrufen und damit die Duktilität reduzieren [50,64]
- Steigerung der Festigkeitswerte in Al-Mg Legierungen [64]
- wird bei aushärtbaren Knetlegierungen zugesetzt, um Kornwachstum bei der Lösungsglühung zu unterdrücken [64]
- Mangangehalt liegt in typischen Al-Mn Legierungen zwischen 0.9-1.5 Gew.-%. Mn-Gehalt über 1.5 Gew.-% führt zur Rissbildung durch die Ausbildung spröder, plattenförmiger Kristalle von Al₆Mn (langsame Erstarrung) [64]
- Mangangehalt bewirkt in einer Al-Cu-Mg Knetlegierung eine Verzögerung und Abschwächung der Warmaushärtung [64]
- Verbesserung der Festigkeitswerte, Kerbschlagzähigkeit und Biegefähigkeit durch Zusatz von Mangan in einer Al-Si-Mg Legierung [64]
- starke Erweiterung des Mischkristallbereichs durch hohe Erstarrungsgeschwindigkeiten [64]
- Da Mangan bei langsamer Erstarrung gering löslich ist und bei höheren Temepraturen geringe Duffision aufweist, ist davon auszugehen, dass das ausscheidungshärtende System resistent gegen Vergröberung ist. [217]

Weitere Informationen über das Al-Mn-System können aus [123,239,404] entnommen werden.

Al-Mo

In Abbildung 148 ist das Al-Mo-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach Mondolfo [241] dargestellt. Auf der Aluminiumseite des Phasendiagramms gibt es eine peritektische Reaktion Schmelze (engl. "liquid") + Al₁₂Mo $\rightarrow \alpha$ -Al, bei 933.5 K (ca. 660.4°C) und 0.25 % Mo. Al₁₂Mo bildet sich durch eine peritektische Reaktion aus Al₆Mo bei 980 K (ca. 706.9°C). Al₁₂Mo (22.6 %) ist kubisch raumzentriert (krz). [241]



Abbildung 148: Das Al-Mo-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [241]

Die Kristallstruktur und die Gitterparameter von Al₆Mn sind in Tabelle 41 aufgeführt.

Tabelle 41: Kristallstruktur und Gitterparameter der Al₁₂Mo Phase

Kristallstruktur	Pearson	Raumgruppe	Gitterparameter (nm)			Ref.
	Symbol		а	b	С	_
krz	cl26	lm3	7.573-7.581			[241,243]

Die Al₁₂Mo Phase besteht aus 7.77 at.-% Mo [243]. Die Bildung der Ausscheidung Al₁₂Mo erfolgt entweder durch die Entstehung von Versetzungsnetzen in den Al-Mo Legierungen mit 2.2 at.-% Mo oder durch Korngrenzenwanderung in den verdünnten Legierungen mit 0.7 at.-% Mo [407]. Logan et al. hat gezeigt, dass sich die Al-Mo-Phasen in einer schnellerstarrten Al-Mo1 at.-% Legierung an den Korngrenzen und in den Körnern ausscheiden [408]. Die Temperatur der invarianten Reaktion, an der Al und Al₁₂Mo beteiligt sind, liegt bei 661°C (peritektisch) [243].

Die Analyse der Diffusionsprofile an Korngrenzen in Körnern, die nicht durch Korngrenzenwanderung beeinflusst wurden, ergab nach Chang et al. einen Wert der Aktivierungsenergie für die Diffusion von Molybdän in Aluminium von ca. 221.8 kJ/mol [407].

Allgemein können dem Legierungselement Molybdän folgende Eigenschaften zugeschrieben werden:

• der E-Modul steigt um ca. 3 % pro 1 % Mo Zusatz [241]

- Kornfeinender Einfluss, insbesondere dann, wenn der Zusatz für das Einsetzen einer peritektischen Reaktion genügend hoch ist (Gießen) [64]
- Die Verbesserung der Härte, der Festigkeit und der prozentualen Dehnung ist wahrscheinlich auf die kornverfeinernde Wirkung von Molybdänzusätzen zurückzuführen, obwohl Mo im Vergleich zur Veredelung durch Ti oder Zr nicht als sehr effizienter Veredler gilt. [241]
- Verringerung der Vorzugsorientierung [241]
- erhöht die Rekristallisationstemperatur [64,241]
- Molybdän oxidiert nur bei hohen Temperaturen, deshalb eignet es sich als Hitzeschild an Luft bei hohen Temperaturen. [145]
- stark korrosionsbeständig gegenüber Halogenen wie z.B. Jod, Brom und Chlordämpfen. [145]
- erhöht durch Zugabe zu einer Al-Cr Legierung das Lochfraßpotential (veredelt die Al-Cr Legierung) → bessere Korrosionsbeständigkeit. [182]
- Molybdän weist in binären Al-Legierungen die größte Stabilität (gegenüber Chrom und Titan) hinsichtlich Entmischung des Mischkristalls bei hohen Temperaturen auf. [201]

Weitere Informationen über das Al-Mo-System können aus [241,243,407,408] entnommen werden.

Al-Sc

In Abbildung 149 ist das Al-Sc-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach Röyset [409] dargestellt. Es gibt einen eutektsichen Punkt bei 0.6 Gew.-% Sc und 659°C. Wenn eine Schmelze mit der in Abbildung 149 angegebenen übereutektischen Zusammensetzung x langsam abgekühlt wird, bildet sich in der Schmelze als erste Phase (primäre Ausscheidung) Al₃Sc (35.7 % Sc [260]). [409]



Abbildung 149: Das Al-Sc-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [409]

Die Kristallstruktur und die Gitterparameter von Al₃Sc sind in Tabelle 42 aufgeführt.

Tabelle 42:	Kristallstruktur	und Gitter	rparameter	der Al ₂ S	c Phase
Tubbilo 12.	i diotanoti antai	una Ontoi	paramotor	0017130	0111000

Kristallstruktur	Pearson	Raumgruppe	Gitterparameter (nm)			Ref.
	Symbol		а	b	С	
kfz L1 ₂		Pm3m	4.079, 4.106, 4.103			[160,260,410]
Hexagonal D019		P6₃/mmc	6.307		5.030	[160]

Die L1₂ Al₃Sc-Phase hat nach Harada et al. eine Scandiumgehalt von 25.2 at.-% [410]. Außerdem hat sie durch ihren Gitterparameter nur eine sehr kleine Fehlanpassung gegenüber Aluminium (ca. 0.5 %) [409]. Aufgrund der ähnlichen atomaren Strukturen sind die Al₃Sc Teilchen effektive Keime für die Erstarrung von Aluminiumkristallen bei weiterer Abkühlung unter die eutektische Temperatur. [409] Marquis et al. haben in einer langsam erstarrten Al-Sc0.3 Gew.-% Legierung gezeigt, dass der mittlere Radius der Ausscheidungen mit zunehmender Auslagerungszeit und höheren Temperaturen größer wird. Gleichzeitig nimmt die Anzahl an Ausscheidungen ab. [411]

Die fein verteilten Al₃Sc Phasen scheiden sich im Temperaturbereich zwischen 250-350°C aus. Durch die Zugabe von Zr wird der Beginn der Ausscheidung zwar nicht beeinflusst, führt aber zu einer wesentlich langsameren Reaktion im späteren Stadium der Wärmebehandlung. Der Ausscheidungsvorgang beginnt mit Keimbildung und Wachstum von praktisch reinem Al₃Sc, während Zr erst zu einem späteren Zeitpunkt in die Partikel eintritt. Das ist auf die geringere Diffusionsfähigkeit von Zr im Vergleich zu Sc zurückzuführen. Es resultiert eine Kern/Hülle-Struktur, bei der die Keimbildung und das anfängliche Wachstum des Al₃Sc-Kerns durch Sc-Diffusion kontrolliert wird, während die spätere Wachstums- und Vergröberungsphase der Al₃(Sc,Zr)-Schale durch Zr-Diffusion gesteuert wird. [409]

Der Schmelzpunkt der Al₃Sc-Phase liegt bei ca. 1320°C [412]. Die Schmelzentropie ΔS_{fu} der Al₃Sc Phase beträgt nach Shubin et al. 119.8 J/mol*K [412]. Die Bildungsenthalpie ΔH_f beträgt -170.4 kJ/mol nach [412]. Die Schmelzenthalpie für die Entmischung liegt bei 67.15 kJ/mol [412].

Allgemein können dem Legierungselement **Scandium** folgende Eigenschaften zugeschrieben werden:

- erhöht Festigkeit durch Ausscheidungshärtung und wird zur Kornfeinung beim Gießen und Schweißen eingesetzt (exzellente kornfeinernde Eigenschaften) [145,148,260]
- Streckgrenze steigt bei kaltgewaltzem Aluminium von 15 MPa (Reinaluminium) auf 240 MPa (nach Wärmebehandlung) durch Zugabe von 0.38 Gew.-% Sc an [409]
- erhöht die superplastischen Eigenschaften und verbessert die Ermüdungsfestigkeit in Aluminium [145,398]
- erhöht die Korrosionsbeständigkeit [413]
- Scandium bietet von allen Legierungselementen die höchste Festigkeit pro Atomprozent/Gewichtsprozent in Aluminium [145]
- Die Festigkeit nimmt jedoch bei höheren Temperaturen schnell ab und bei 600 K (ca. 326.9°C) weist die Al-Sc Legierung ähnliche Eigenschaften wie Reinaluminium auf. [260]
- Als Bestandteil von Schweißdraht führt Scandium zu festeren Schweißnähten ohne Heißrissbildung. [145]
- Der Zusatz von Scandium zu Aluminium und Aluminiumlegierungen erhöht die Rekristallisationstemperatur verformter Halbzeuge deutlich. Vergleicht man die Effizienz der Rekristallisation Inhibition von Scandium und anderen Übergangsmetallen wie z.B. Zirkon, Mangan und Chrom, dann zeigt sich, dass Scandium die Rekristallisationstemperatur viel stärker erhöht, als die anderen genannten Elemente (Abbildung 150). Außerdem erhöht Scandium die Rekristallisationstemperatur nicht nur von warmverformten, sondern auch von kaltverformten Halbzeugen. Die starke Wirkung von Scandium auf die Rekristallisation von Aluminiumlegierungen wird durch die große Streuung der Al₃Sc-Partikel verursacht, die durch die Entmischung des mit Scandium übersättigten Mischkristalls entstehen. Die Zumischung

von Zirkon, das die Koagulation von Sekundärteilchen verhindert, verstärkt die Rekristallisation Inhibition von Scandium. [398]



Abbildung 150: Rekristallisationstemperatur (50 % Rekristallisation) von kaltgewalzten Blechen aus binären Al-Legierungen (Übergangsmetalle) Al-Mn, Al-Cr, Al-Zr und Al-Sc in Abhängigkeit vom Legierungselementgehalt, in Anlehnung an [398]

- Elemente, die die Solidustemperatur der Legierung nicht wesentlich beeinflussen und keine stabilen intermetallischen Phasen mit Sc bilden: Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ta, Mn, **Cr**, **Mo**, W, Re [413]
- Elemente, die Sc in der Al₃Sc Phsae teilweise ersetzen, wodurch der Sc-Verbrauch gesenkt wird und somit der Härtungseffekt erhalten wird: Zr, Y [413]

Weitere Informationen über das AI-Sc-System können aus [409–414] entnommen werden.

Al-Si

In Abbildung 151 ist das Al-Si-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [415] dargestellt. Die Al-Si Legierungen bilden bei 11.7 Gew.-% Si (12.5 Gew.-% [50,415]) ein binäres Eutektikum (bei dem beiden Phasen Al und Si im Gleichgewicht sind) mit einem Schmelzpunkt von 577°C. Die beiden Phasen sind Mischkristalle von Silizium in Aluminium, max. 0.8 Gew.-% bei Raumtemperatur und Aluminium mit Silizium. Es bilden sich keine intermetallische Verbindungen. [148] Durch schnelles Abschrecken aus der Schmelze wird die Löslichkeit auf bis zu 16 Gew.-% erhöht und der eutektische Punkt wird auf bis zu 17 Gew.-% Si verschoben. [415]



Abbildung 151: Das Al-Si-Gleichgewichts-Phasendiagramm nach [415]

Allgemein können dem Legierungselement Silizium folgende Eigenschaften zugeschrieben werden:

- Silizium ist einer der häufigsten Zusätze in Aluminiumlegierungen. Silizium verbessert die Fließfähigkeit beim Gießen und die Schweißbarkeit. [415]
- Erhöht die Festigkeit und die Duktiliät. Durch Elektronenstrahlschmelzen (Schnellerstarrung) können Festigkeiten erreicht werden, die 60-70% höher sind als normal (konventionell gefertigt). [148,415]
- Die Hauptaufgabe von Silizium ist die Verminderung der thermischen Ausdehnung, welche bspw. bei Reinaluminium 25*10⁻⁶ 1/°C und bei Zugabe von 25 % Si nur noch 16*10⁻⁶ 1/°C (bei ca. 100°C) beträgt. Außerdem verbessert Silizium die gießtechnischen Eigenschaften. Das Fließ- und Formfüllungsvermögen wird durch Zusätze von 10-14 % Si deutlich erhöht und die Heißrissneigung wird fast vollständig aufgehoben. Erst in übereutektischen Bereichen nimmt die Verschleißfestigkeit zu. Allerdings beeinflusst das die Zerspanbarkeit. Ein weitere positiver Aspekt ist die Verminderung der Dichte durch Silizium in Aluminium. [64]
- Verringert die Löslichkeit des Wasserstoffs im geschmolzenen Aluminium [64]
- Die Verformung von Si unter 900 K (ca. 626.9°C) ist sehr gering. Der Bruch findet an den Grenzen zwischen Aluminium und den größeren Siliziumteilchen statt. [415]
- Die Festigkeit von Aluminium-Silizium-Legierungen nimmt mit steigender Temperatur sehr schnell ab. [415]
- Die Ermüdungsfestigkeit ist gering, insbesondere dann, wenn Primärkristalle aus Silizium vorhanden sind. Die besten Ermüdungseigenschaften liegen im lösungsgelühten Zustand vor. Warmauslagerung erhöht zwar die Zugfestigkeit, verringert aber die Ermüdungseigenschaften. [415]
- Kein kornfeinernder Einfluss auf die Erstarrung von Aluminium. [415]
- Silizium vermindert die Plastizität von Aluminium. Oberhalb von 700 K (426.9°C) weisen Al-Si-Legierungen eine Superplastizität auf. Dieser Effekt hängt wahrscheinlich mit der kugeligen Einformung und Koagulation von Si zusammen, die bei hohen Temperaturen stattfindet. [415]

Weitere Informationen über das Al-Si-System können aus [415] entnommen werden.

Al-Cr-Zr-Mn

<u>Al-Cr-Zr</u>

Im Al-Cr-Zr-System wurden neben den relevanten Phasen im binären System (Al₁₃Cr₂, Al₃Zr) keine ternären Phasen gefunden. [123,416]

Genauere Informationen können aus Saunders et al. entnommen werden, welcher die Aluminiumseite des Al-Cr-Zr-Gleichgewichts-Phasendiagramm genauer untersucht hat. [393]

Der Zusatz von Chrom erhöht das Ausscheidungsverhalten in Al-Zr Legierungen. [123]

Al-Cr-Zr-Legierungen weisen auch bei höheren Temperaturen noch gute mechanische Eigenschaften auf. [168,190]

Die Al₁₃Cr₂ Phase scheidet sich außerdem hauptsächlich an den Korngrenzen aus. Nach 1h bei 390°C (nahe des "peak-aged"-Zustandes) bilden sich metastabile kubische L1₂-Al₃Zr Phasen kontinuierlich und kohärent innerhalb der Körner sowie diskontinuierlich, zusammen mit Al₁₃Cr₂ an den Korngrenzen. [123]

Weitere Informationen über das Al-Cr-Zr-System können aus [123,168,226,393,416] entnommen werden.

Al-Cr-Mn

Der Zusatz von Mn zu Al-Cr schränkt den primären Kristallisationsbereich von Al₁₃Cr₂ ein, sodass diese bei etwa 2.5 Gew.-% Mn verschwindet und durch Al₁₁Cr₂ ersetzt wird. Die Feststofflöslichkeiten von Mn und Cr in Aluminium sind in ternären Legierungen geringer als in ihren jeweiligen binären Systemen. Im festen Zustand gibt es eine stabile ternäre Phase, die durch die peritektische Reaktion gebildet wird: α -Al + Al₁₃Cr₂ + Al₆Mn \rightarrow Al₁₂(Mn,Cr). Bei dieser Phase handelt es sich um die G-Phase (G steht für "ghost") der instabilen Al₁₂Mn-Ausscheidung, die durch etwas Chrom, welches das Mangan ersetzt, stabilisiert wird. Die Zusammensetzung reicht von 2 Gew.-% Cr und 12 Gew.-% Mn bis 4 Gew.-% Cr und 10 Gew.-% Mn. [123,417] In einer schnellerstarrten Al-Mn5-Cr2.5 Gew.-% Legierung (Pulver) wurden verschiedene metastabile Phasen gefunden: Y-AlMnCr, M-AlMnCr, L-AlMnCr, W-AlMnCr, G-Al₁₂(Mn,Cr) und I-Phase. Die I-Phase ist eine ikosaedrische quasikristalline Phase. [123,208,405] Grushko et al. berichtet auch von einer Al₇(Cr,Mn)-Phase (C2/m) in einer Al-Cr-Mn Legierung (da auch Al₇Cr bzw. Al₁₃Cr₂ durch Mn ersetzt werden kann). [405,417]

Weitere Informationen über das AI-Cr-Mn- und AI-Mn-Cr-System können aus [123,171,208,405,417] entnommen werden.

Al-Cr-Zr-Mn

Siehe auch Kapitel 3.3.7.1. Die Al-Cr-Zr-Mn Legierung (Zicromal®) ist Gegenstand dieser Arbeit und wird im Ergebnisteil genauer erläutert. Adkins et al. hat diese Legierung im Bereich der Pulvermetallurgie ebenfalls untersucht. [123,173,174,177]

Weitere Informationen über das Al-Cr-Zr-Mn-System können aus [123,173,174,177] entnommen werden.

Al-Cr-Sc-Zr

Al-Cr-Sc

Raghavan hat in dem Al-Cr-Sc-System keine ternäre Phase gefunden [291]. Rokhlin et al. hat durch metallographische Untersuchungen an einer Al-Cr-Sc Legierung kubische Al₃Sc Phasen und längliche, blockige Al₁₃Cr₂ Phasen entdeckt [418][419]. Dass sich durch die Zugabe von Cr zu einer Al-Sc

Legierung nichts an der Art der Entmischung eines übersättigten Mischkristalls ändert, hat Rokhlin et al. ebenfalls gezeigt [327]. Außerdem beeinträchtigt Chrom nicht die Festigkeitseigenschaften von Scandium [327]. Elagin et al. berichtet genau das Gegenteil. Demzufolge verringert die Zugabe von Cr zu Al-Sc-Legierungen etwas die Verfestigungs- und Antirekristallisationseffekte [414]. Eine Löslichkeit von Scandium in der Al₁₃Cr₂ wurde nicht gefunden. Allerdings wurde von der Löslichkeit von Chrom (ca. 0.5 at.-%) in Al₃Sc berichtet [418,419].

Weitere Informationen über das AI-Cr-Sc-System können aus [321,327,418–421] entnommen werden.

<u>Al-Sc-Zr</u>

Bei hohen Scandium-Konzentrationen und erhöhter Umgebungstemperatur vergröbern die sekundär ausgeschiedenen Al₃Sc-Phasen zunehmend [289,414,422]. Oberhalb von ca. 300°C für diese Überalterung schließlich zu einem Härteverlust. Der Widerstand gegen Rekristallisation sinkt infolge des sich reduzierenden Partikelabstandes (durch Vergröberung). Um die Temperaturbeständigkeit zu erhöhen, wird häufig Zr in Al-Sc-Legierungen hinzugefügt. Diesen Effekt hat Elagin et al. als erster bewiesen. Hierfür verantwortlich ist die geringere Diffusionsrate von Zirkon im Vergleich zu Sc und die verbesserte Kohärenz zwischen Ausscheidung und Matrix. Durch die Substitution von Scandium-Atomen durch das Zirkon bilden sich Al₃(Sc_xZr_{1-x})-Phasen aus. Diese Phasen haben weiterhin alle positiven Eigenschaften der Al₃Sc-Phase. **Primäre Al₃(Sc_xZr_{1-x})-Phasen wirken ebenfalls als Keimbildner während der Kristallisation. Diese ternären Phasen bestehen aus einem Sc-reichen Kern und einer Zr-reichen Schale.** Forbord et al. hat dies zuerst entdeckt [402]. [289,414,422,423] Wegen der geringeren Gitterverzerrung zwischen der Zr-Schale und dem α -Al wird die Oberflächenenergie reduziert. Das Zirkon (langsamer diffundierend) wirkt dabei als eine Barriere für die Sc-Diffusion, wodurch die Koagulationsrate gesenkt und die Warmfestigkeit verbessert wird. [424–426] Weitere Informationen über das Al-Sc-Zr-System können aus [402,403,414,426] entnommen werden.

Al-Cr-Sc-Zr

Wie bereits in den binären und ternären Systemen konnte bei dem quarternären System Al-Cr-Sc-Zr ebenfalls die Ausscheidungen Al₃Sc, Al₃Zr und Al₁₃Cr₂ gefunden werden [420,427]. Chrom ist weder in Al₃Zr noch in Al₃Sc löslich [427]. Die Al₃Zr Phase weist eine hohe Löslichkeit für Scandium bzw. die Al₃Sc Phase eine hohe Löslichkeit für Zirkon auf [420]. So berichtet zum Beispiel Harada et al. von einer L1₂ Al₃(Sc_{0.75},Zr_{0.25}) Phase mit 19.9 at.-% Sc und 5.4 at.-% Zr und von einer L1₂ Al₃(Sc_{0.25},Zr_{0.75}) Phase mit 12.4 at.-% Sc und 12.7 at.-% Zr [410]. Die Löslichkeiten von Cr und Zr sind im Al-Sc-Mischkristall geringer, als in den ternären Systeme Al-Sc-Cr und Al-Sc-Zr [420].

Weitere Informationen über das AI-Cr-Sc-Zr-System können aus [420,427] entnommen werden.

Al-Cr-Mo-Sc

Al-Cr-Mo

Siehe auch Kapitel 3.3.7.2. Der Al-Cr-Mo-Mischkristall entmischt sich bei Temperaturen im Breich von 750 K (ca. 476.9°C), während der Al-Mo Mischkristall höhere Temperaturen für die Entmischung benötigt [428]. Sánchez et al. hat in einer Al-Cr3-Mo0.3 Gew.-% Legierung keine Al-Mo-Phasen gefunden, wie sie im binären Al-Mo-Phasendiagramm vorkommen. Allerdings konnte er durch entsprechende Untersuchungen zeigen, dass Molybdän das Chrom in den intermetallischen Phasen Al₁₃Cr₂ ersetzt und Al₁₃(Cr_x,Mo_{1-x})₂-Ausscheidungen bildet. Dies kann darauf zurückgeführt werden, da Chrom und Molybdän einen kontinuierlichen Mischkristall bilden und beide in kubischraumzentrierte (krz) Strukturen kristallisieren. Außerdem haben beide Elemente ähnliche

Gitterparameter (Chrom 0.2824 nm, Molybdän 0.3147 nm). Diese Phasen mit einer Größe von weniger als 100 nm scheiden sich vorzugsweise an den Korngrenzen aus [222]. Laut Escorial et al. handelt es sich bei den Ausscheidungen um folgende Zusammensetzung: Al₁₃(Cr_{0.9},Mo_{0.1})₂ [222]. Durch Wärmebenahdlung kam es zu einer leichten Vergröberung der Al₁₃(Cr,Mo) Ausscheidungen, was auch in einer Abnahme der Härte resultierte. [170][165]

Weitere Informationen über das AI-Cr-Mo-System können aus [165,170,222] entnommen werden.

Al-Mo-Sc

Die finale Erstarrung am Al-Ende erfolgt durch eine ternäre eutektische Reaktion: $L \leftrightarrow (AI) + AI_3Sc + AI_{12}Mo$, knapp unter 600°C. Es wurde von keinen ternären Phasen berichtet. [429]