



## Arbeitsblatt

### **Herstellung, Charakterisierung und Thermoplastische Umformung von glasbildenden Metallpulvern**

AiF-Nr.:  
19291 N/1

Obmann:  
Herr Klaus Hummert, Powder Light Metals GmbH

beteiligte Unternehmen  
C.Hafner GmbH + Co. KG, Deutsche Edelstahlwerke Specialty Steel GmbH & Co. KG, GKN, Heraeus Deutschland GmbH & Co. KG, Karl Storz, Indutherm Erwärmungsanlagen GmbH, KKS Krefeld Konstruktion + Service GmbH, Megatherm, Nanoval GmbH & Co. KG, Powder Light Metals GmbH, PX Services SA, Sympatec GmbH, TLS Technik GmbH & Co. Spezialpulver AG, Vaccumschmelze

Laufzeit:  
01.01.2017 – 30.06.2019

Erstelldatum:  
21.11.2019

Forschungsstelle:  
Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe / Universität des Saarlandes

Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT

Projektleiter:  
Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch  
Dr.-Ing. Volker Uhlenwinkel

Sachbearbeiter:  
M. Sc. Benedikt Bochtler  
M. Sc. Nevaf Ciftci

Forschungsvereinigung:  
AWT e. V.

Projektbegleitender Fachausschuss  
FA 22 (Sprühkompaktieren / Schmelzezerstäubung)

#### **Zielsetzung und Lösungsweg**

Die Weiterentwicklung der Fertigungsverfahren zur Herstellung metallischer Gläser (amorpher Metalle) und des Legierungsdesigns ermöglicht es heute, massive metallische Gläser durch gießtechnische Verfahren herzustellen. Die Herstellung ist jedoch selbst bei Legierungen mit guten Glasbildungseigenschaften auf Abmessungen bis ca. zwei Zentimeter beschränkt. Metallische Gläser zeichnen sich durch hohe Festigkeiten (Streckgrenzen von 3 GPa und mehr) und eine hohe Elastizität [1-3] sowie besondere magnetische Eigenschaften aus [4]. Die Herstellbarkeit von amorphen Produkten aus glasbildenden Legierungen ist abhängig von der Legierungszusammensetzung und den Abkühlbedingungen bei der Erstarrung. Die schmelzflüssige Legierung muss schnell abgekühlt werden, sodass sich die Atome nicht zu einer Kris-

tallstruktur ordnen können. Die Schmelze erstarrt kristallin oder teilkristallin, wenn die Abkühlrate nicht ausreichend hoch ist. Die erforderlichen Abkühlraten führen dazu, dass die erzielbaren Abmessungen auf kleine Dimensionen beschränkt sind. Diese geometrischen Restriktionen könnten durch eine alternative Prozesskette aus amorpher Metallpulvererzeugung und anschließend dem Thermoplastischen Formen (TPF) überwunden werden.

Das Ziel des Projektes lag in der Herstellung amorpher Metallpulver mit anschließender TPF-Weiterverarbeitung, um amorphe Bauteile mit größeren Dimensionen als gießtechnisch möglich, herstellen zu können. Es sollte gezeigt werden, dass die aus Pulver hergestellten Proben die gleichen mechanischen Eigenschaften aufweisen wie gießtechnisch hergestellte Referenz-

proben. Bei der Entwicklung des Prozesses wurde besonders der Reinheitsgrad der Legierungen bewertet, da sich Verunreinigungen im Ausgangsmaterial und während

der beiden Prozessschritte auf die Bauteilqualität auswirken können.

## Ergebnisse

Im Projekt Amorphe Metallpulver II wurden aufbauend auf dem Vorprojekt Amorphe Metallpulver I (AiF-Nr. 18219 N) drei glasbildende Legierungen ( $Zr_{59,3}Cu_{28,8}Al_{10,4}Nb_{1,5}$  (AMZ4),  $Cu_{47}Ti_{33}Zr_{11}Ni_6Si_1Sn_2$  (CuTi),  $Fe_{67,5}Mo_{7,5}P_{10}C_{10}B_5$  (FeMoPCB)) mittels Gaszerstäubung verdüst, charakterisiert und anschließend thermoplastisch geformt. Der Fokus lag hierbei auf der Verdüstung von kostengünstigen Einschmelzmaterialien mit technischer Reinheit. Allerdings begünstigt der Einsatz von technischer Reinheit im Vergleich zu teuren Einschmelzmaterialien mit Laborreinheit heterogene Keimbildung während der Tropfenerstarung (verursacht durch einen höheren Anteil an Verunreinigungen im Ausgangsmaterial). Verdüstetes Pulver in kristalliner Form kann jedoch zum Pressen eingesetzt werden.

Die Pulververdüstungsexperimente erfolgten mit einem Close-Coupled-Zerstäuber bei dem das gesamte Pulver für die CuTiZrNi-SiSn und FeMoPCB-Legierung mit kommerzieller Reinheit amorph verdüst werden konnte ( $< 200 \mu m$ ). Die ZrCuAlNb-Legierung hat aufgrund des hohen Zirkoniumanteils eine starke Affinität zu Sauerstoff, sodass die ZrCuAlNb-Legierung mit kommerziellem Einschmelzmaterial nicht amorph verdüst werden konnte (hervorgehoben durch heterogene Keimbildung, die zur anschließenden Kristallisation führte). Erst durch den Einsatz von hochreinem Einschmelzmaterial und speziell behandeltem Graphittiegel („halogen purification“) sowie der Realisierung eines Grobvakuums (ca. 10 mbar) bei gleichzeitigem Aufschmelzen der Vorlegierung in der industriellen Verdüstungsanlage, konnte die ZrCuAlNb-Legierung bis zu  $90 \mu m$  amorph verdüst werden. Das Pulver wurde anschließend mittels Thermoplastischem Formen (TPF) zu Probekörpern gepresst. Das TPF ist ein

Verfahren ähnlich dem Heißpressen. Hierbei wird das amorphe Pulver in eine Kavität gefüllt und anschließend in einem bestimmten Temperaturfenster (oberhalb der Glasübergangstemperatur bzw. unterhalb der Kristallisationstemperatur) erwärmt und verpresst (Abb. 1).

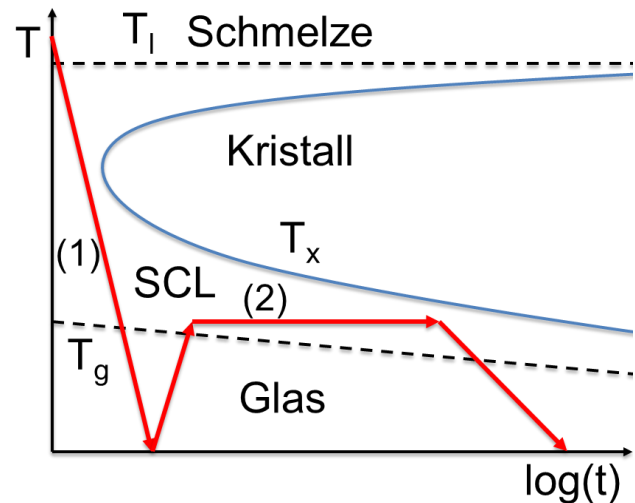
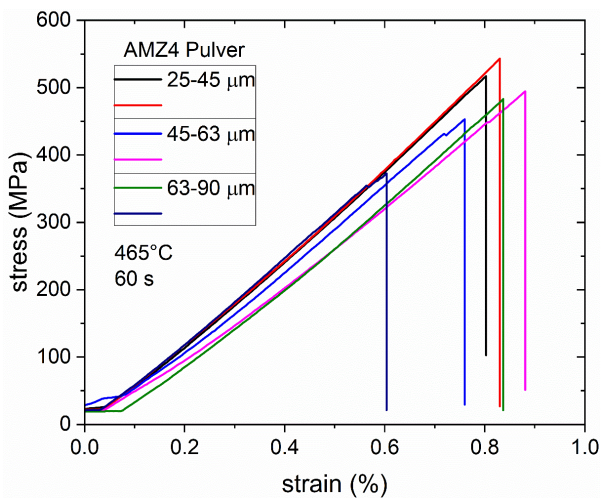


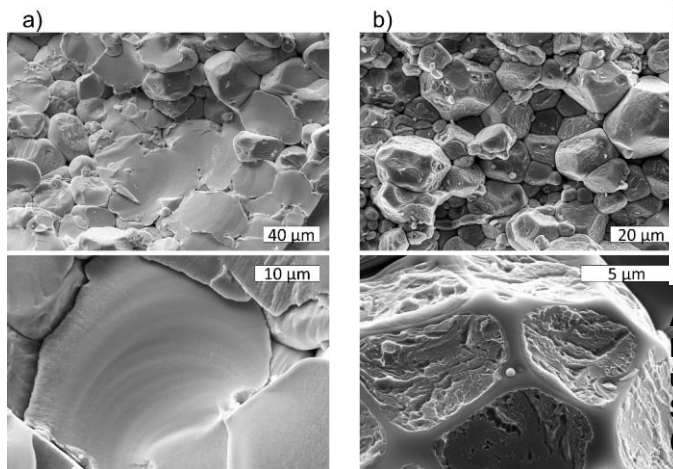
Abb. 1: Schematisches ZTU-Diagramm zur Veranschaulichung der Prozessroute: (1) Herstellung des amorphen Pulvers durch das Abschrecken bei der Pulverzerstäubung, (2) Thermoplastisches Formen des Pulvers in der unterkühlten Schmelze (SCL) zwischen der Glasübergangstemperatur  $T_g$  und der Kristallisationsnase  $T_x$ .

Das anschließende Thermoplastische Formen der hergestellten Pulver wurde an beiden Forschungseinrichtungen in unabhängigen Anlagen durchführt, wobei die Anlage am Leibniz-IWT im Rahmen des Projektes konzipiert und in Betrieb genommen wurde. Das erzeugte Pulver wurde vor den Pressversuchen charakterisiert. Dabei konnte ein TPF-Prozessfenster zur Konsolidierung von amorphen Pulvern über Viskositätsmessungen und über Zeit-Temperatur-Umwandlungs-Diagramme hinreichend definiert werden. Bei den Pressversuchen zeigte sich, dass amorphes Pulver mittels TPF zu dichten Proben verbunden werden konnte und die amorphe Struktur anschließend erhalten blieb. Die mechanischen Kennwerte lagen jedoch weit unterhalb von

gegossenen Bulk-Materialien (Referenz) (**Abb. 2**). Dies ist auf die unzureichende Verbindung an den Pulver-Grenzflächen (Oxidhäute an den Partikeln) zurückzuführen (**Abb. 3**). Weiterführende Grundlagenuntersuchungen an Bulk-Materialien wurden durchgeführt, um einen Schereffekt während des Pressvorgangs zu realisieren. Es zeigte sich auch hier, dass dichte, amorphe Probekörper erzeugt werden können. Allerdings lagen auch hier die mechanischen Kennwerte weit unterhalb von gegossenen Referenzmaterialien.

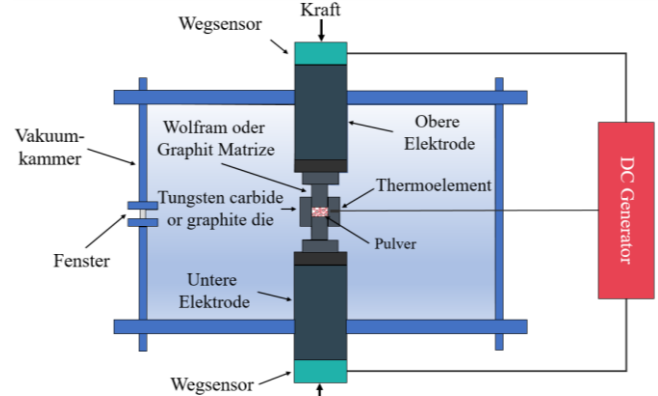


**Abb. 2:** Beispielhafte Darstellung zur Bestimmung der mechanischen Festigkeit am Beispiel der ZrCuAlNb (AMZ4)-Legierung. Das Spannungs-Dehnungs-Diagramm wurde hierbei mittels 3-Punkt-Biegeversuchen für TPF-konsolidiertes Pulver bestimmt. Darüber hinaus wurden verschiedene Partikelgrößen fraktionen gepresst, um mögliche Abhängigkeiten zwischen der Partikelgröße und der finalen mechanischen TPF-Bauteileigenschaften zu verstehen.



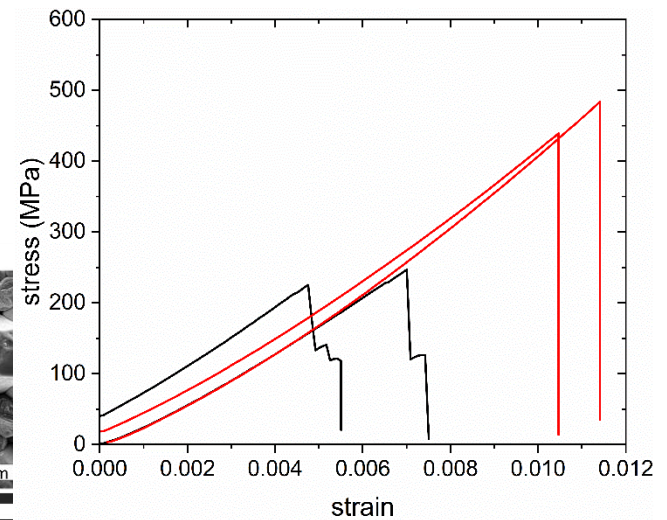
**Abb. 3:** REM-Abbildungen der Bruchflächen von ZrCuAlNb (AMZ4)-Biegeproben. a) Transgranularer Bruch bei ca. 300 MPa. b) Intergranularer Bruch bei über 500 MPa (entnommen aus [5]).

Alternativ wurde eine weitere Pulverkonsolidierungstechnik getestet. Hierbei wurde die Spark Plasma Sintering (SPS)-Technik eingesetzt, bei dem die Partikel über einen Gleichstrom während des Pressvorgangs lokal aufgeheizt werden und folglich eine Verbindung eingehen (**Abb. 4**).



**Abb. 4:** Schematische Darstellung der Spark Plasma Sintering (SPS)-Technik.

Die SPS-Ergebnisse lieferten nahezu dieselben Ergebnisse wie die zuvor beschriebenen TPF-Resultate. Die Herstellung von dichten, amorphen Bulk-Materialien konnte ebenfalls gezeigt werden. Jedoch lagen die mechanischen Kennwerte bei max. einem Viertel der gegossenen Referenzproben (**Abb. 5**).



**Abb. 5:** Die Ausgangspulver wurden mittels Spark Plasma Sintering (SPS) gepresst und anschließend über die 3-Punkt-Biegung gemessen. Verschiedene Spannungs-Dehnungs-Kurven der ZrCuAlNb (AMZ4)-Probekörper sind gezeigt.

## Zusammenfassung

Im Rahmen des Projektes konnte erforscht werden, wie reaktive, metallische Massivglas bildende Legierungen zu amorphem Pulver verdüst werden können. Dabei sind die Reinheit der Ausgangsmaterialien, die Prozessatmosphäre und die Temperaturführung von besonderer Bedeutung. Aus dem amorphen Pulver wurden anschließend mittels Thermoplastischem Formen (TPF) vollständig amorphe und dichte Probekörper hergestellt. Es zeigte sich, dass aus amorphem Pulver thermoplastisch geformte Proben im Vergleich zu gegossenen Referenzproben nicht die gewünschten mechanischen Kennwerte erreichen, so dass sie für mechanische Anwendungen zunächst nicht interessant sind, jedoch für

magnetische Anwendungen in Betracht kommen. Mögliche Komponenten sind dabei Transformatoren, Spulen und Induktoren in elektronischen Anwendungen bzw. in der Informationstechnik. Generell stellt die Verbindung von Oberflächen im TPF-Verfahren ein bislang ungelöstes Problem dar. Hinsichtlich der Pulververdüsung der verwendeten Legierungen konnten jedoch weitreichende Erkenntnisse gewonnen werden, die es den am Projekt beteiligten KMUs ermöglicht, amorphe Metallpulver herzustellen und zu vertreiben. Ein mögliches Einsatzgebiet ist dabei die Laser Additive Fertigung (3D-Druck), bei der Pulver als Ausgangsmaterial für die Fertigung komplexer Bauteile benötigt wird.

## Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 19291 N/1 der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e. V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Es wurde vom Fachausschuss 22 (Sprühkompaktieren / Schmelzezerstäubung) der AWT betreut.

Gefördert durch:



**Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie**

**aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages**

## Literatur

- [1] A. Inoue: Stabilization of metallic supercooled liquid and bulk amorphous alloys. Acta Materialia 48 (2000), S. 279-306
- [2] C. A. Schuh, T. C. Hufnagel, U. Ramamurty: Mechanical behavior of amorphous alloys. Acta Materialia 55 (2007), S. 4067-109
- [3] M. Telford: The case for bulk metallic glass. Materials Today 7 (2004), S. 36-43
- [4] R. Hasegawa: Soft magnetic properties of metallic glasses. Journal of Magnetism and Magnetic Materials 41 (1984), S. 79-85
- [5] B. Bochtler, M. Stolpe, B. Reiplinger, R. Busch: Consolidation of amorphous powder by thermoplastic forming and subsequent mechanical testing. Materials & Design 140 (2018), S. 188-195

## Kontakt:

Dr.-Ing. Volker Uhlenwinkel  
Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT  
Badgasteiner Straße 1-3  
28359 Bremen  
Tel.: +49 421 218 64506; Email: uhl@iwt.uni-bremen.de

Prof. Dr. rer. nat. Ralf Busch  
Lehrstuhl für Metallische Werkstoffe  
Universität des Saarlandes  
Campus C6.3  
66123 Saarbrücken  
Tel.: +49 681 302 4385; Email: r.busch@mx.uni-saarland.de