



ELTRA GmbH
Retsch-Allee 1-5
42781 Haan

Telefon: +49 (0)2104/2333-400
Telefax: +49 (0)2104/2333-499

E-Mail: info@eltra.com
Internet: www.eltra.com

Elementaranalyse von Metallpulvern für die Additive Fertigung

Einleitung

Die Herstellung von Prototypen und Erstmustern ist ein wichtiger Bestandteil von Produktneuentwicklungen in der Industrie. Die Palette kann von einer einfachen Schraube bis hin zu komplexen Bauteilen in Flugzeugen reichen. Die Problematik besteht in der Herstellung einzelner, meist nicht sehr großer Bauteile, deren Herstellung in einer Produktionsumgebung sehr teuer sind. Aus dieser Kosten-Nutzen-Rechnung entwickelte sich in den letzten Jahren ein spezieller Bereich der Pulvermetallurgie, das Additive Manufacturing.

Additive Manufacturing (AM) beschreibt den Prozess der Materialisierung von physischen Objekten aus 3-dimensionalen Modelldaten.¹ Bei dieser Methode werden aus pulverförmigen Metallen oder Metallverbindungen Objekte Schicht für Schicht aufgebaut. Die Besonderheiten der Herstellung werden von den Anforderungen und Möglichkeiten des jeweiligen Nutzers bestimmt. Sie hängen zudem von Art und Größe des Produktes ab.

In den letzten Jahren haben sich verschiedene Methoden in der Industrie etabliert, dazu zählen:

Rapid Prototyping	Rapid Manufacturing	Laser Beam Melting
Selective Laser Melting	Selective Laser Sintering	Direct Metal Laser Sintering
Electron Beam Melting	Powder Bed fusion	Freeform Fabrication
Solid Freeform Fabrication	Laser Metal Deposition	Laser Cladding
Direct Energy Deposition	Direct Metal Deposition	

Tabelle 1: Methoden der Additiven Fertigung¹

Die Grundlagen sind bei den meisten Fertigungsmethoden gleich. Ein pulverförmiger Werkstoff (z. B. Stahl, Titan oder auch Aluminiumverbindungen) wird mittels Laserstrahlung lokal vollständig umgeschmolzen und bildet nach der Erstarrung eine

¹ Introduction to additive manufacturing technology, www.epma.com/am

festen Materialschicht. Diese Schicht für Schicht bis das Objekt vollständig modelliert ist. Das übriggebliebene Material wird mittels Siebung, und in einigen Fällen mittels Elementaranalyse, auf die Qualität hin überprüft und anschließend in den Prozess zurückgeführt.

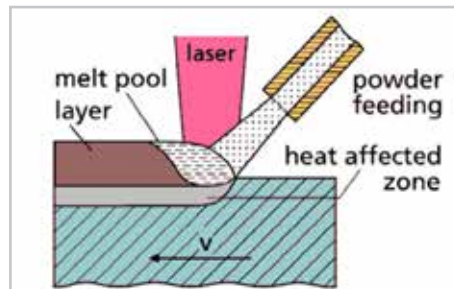


Abb. 1: Additive Fertigung durch Laser Metal Deposition.¹

Qualitätssicherung

Die Additive Fertigung entwickelt sich zu einem etablierten Produktionsverfahren. Da es sich um eine recht neue Technologie handelt, sind die nötigen Prozessschritte noch nicht einheitlich etabliert. So fehlen z.B. industrieweite Standards, welche die Qualitätssicherung beschreiben. Eine bekannte Kenngröße ist die Partikelgrößenverteilung des eingesetzten Pulvers. Die Korngröße sollte aber nicht das einzige zur Überprüfung verwendete Qualitätsmerkmal sein.²

Zu den im Prozess verwendeten Ausgangsstoffen gehören u. a. unterschiedliche Stahl- und Titansorten. Um die Reinheit und die Qualität dieser Rohmaterialien zu überprüfen, müssen geeignete Prozesse implementiert werden. Die Qualität dieser Materialien wird durch den Gehalt an verschiedenen „Fremd“-Elementen im Metall bestimmt. Um ein qualitativ hochwertiges Produkt zu erhalten, sollte auch das Ausgangsprodukt in entsprechender Qualität vorliegen.

Welche Elemente haben einen Einfluss auf das Material:

Stahl

Diverse Elemente beeinflussen die Qualität von Stahl, allen voran der Kohlenstoffgehalt. Je nach Anteil und Art der entsprechenden Einflüsse dieser Legierungselemente (C / Si/Mn/P/S/Cr u.v.m) wird der Stahl in verschiedene Güteklassen und Anwendungsgebiete aufgeteilt. Im Folgenden sind die wichtigsten nicht-metallischen Elemente und ihre Einflüsse beschrieben.

Kohlenstoff [C]: Der Kohlenstoffgehalt hat Einfluss auf mehrere physikalische Parameter. Die Bezeichnung „Stahl“ bezieht sich auf eine Eisenlegierung mit einem C-Gehalt zwischen 0,002 % -2,06%. Umso höher der Kohlenstoffgehalt ist, desto geringer ist der Schmelzpunkt. Außerdem steigt die Sprödigkeit und die Härte mit höherem Kohlenstoffgehalt.

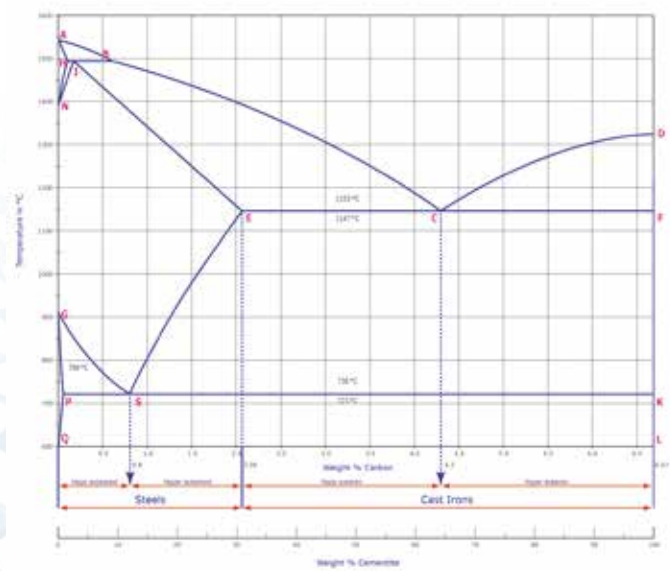
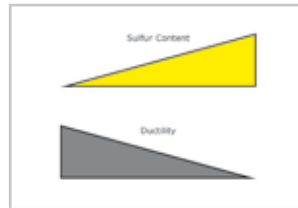


Abb. 2: Eisen-Kohlenstoff-Diagramm

² Berumen, S.; Bechmann, F.; et al, Quality Control of laser and powder bed-based Additive Manufacturing (AM) technologies, Physics procedia, 5, 617-622, LANE 2010

Schwefel [S]: Ist Schwefel in der Legierung vorhanden ist die Zerspanbarkeit erhöht, d. h. die Eignung des Stahls durch Methoden wie Bohren oder Fräsen bearbeitet zu werden. Umso höher der Schwefelgehalt, umso geringer die Duktilität.



Stickstoff [N]: Der Stickstoffanteil lässt sich in erwünscht und nicht erwünscht unterteilen. Es gibt einige Spezialanwendungen, welche einen erhöhten Stickstoffanteil erlauben. In den meisten Fällen wird eher von nicht abgebundenem Stickstoff gesprochen. Der ungebundene Stickstoff kann sich an den Korngrenzen absetzen und Einfluss auf die Zähigkeit nehmen.

Sauerstoff [O]: Sauerstoff zählt zu den sogenannten Stahlschädlingen, da er den Stahl spröde macht und Alterungsprädigkeit verursachen kann.

Wasserstoff [H]: Wasserstoff in Stahl verursacht eine Degradation der mechanischen Stabilität. Die sogenannte Wasserstoffversprödung bedeutet, dass sich Wasserstoffatome (Protonen) im Metallgitter anlagern und damit Risse im Stahl verursachen können.

Titan

Wasserstoff [H]: Hat in Titan die gleichen Auswirkungen wie in Stahl. In Titanlegierungen kann Wasserstoff die Ausbildung von Mischphasen beeinflussen.

Stickstoff [N]: Stickstoff erhöht die Sprödigkeit von Titan.

Sauerstoff [O]: Schon geringe Mengen Sauerstoff haben einen erheblichen Effekt auf die Zähigkeit bzw. die Härte von Titan. Der Titanschlüssel zeigt, dass schon geringste Unterschiede im Sauerstoffanteil den Unterschied zwischen qualitativ hochwertigem Titan (Grad 1: 0.18 % O) und weniger hochwertigem Titan Grad 3 (0.35 % O) ausmachen können. Sauerstoff ändert erheblich die mechanischen und physikalischen Eigenschaften. Titan mit 0.1 % O ist etwa 3 Mal so stabil wie Titan mit 0.3 % O.

Schwefel [S] / Kohlenstoff [C]: Diese Elemente haben, sofern vorhanden, nur sehr geringfügige Auswirkungen auf Werkstoff und Härte.

Die Bestimmung der beschriebenen Elemente sollte sowohl vor als auch nach dem Fertigungsprozess durchgeführt werden, um zu gewährleisten, dass sowohl die Ausgangsmaterialien als auch das Endprodukt in der angegebenen Qualität vorliegen.

Messmethoden

Es gibt verschiedene Wege, die Elementgehalte und Verunreinigungen zu messen. Die meisten verlangen ein Zerstören der Probe um sicherzustellen, dass alle relevanten Anteile in der gemessenen Teilprobe auch freigesetzt wurden.

Die Verbrennungsanalyse bietet einige Vorteile. Proben können in jeder festen Form direkt gemessen werden – ohne Vorbehandlung. Die durchschnittliche Partikelgröße der Metallpulver liegt bei den meisten AM Verfahren zwischen 5 und 150 µm. Diese wird durch eine Partikelgrößenbestimmung im Vorfeld überprüft. Anschließend kann das Pulver mittels Elementaranalyse auf Inhaltsstoffe untersucht werden.

Die Bestimmung von H/C/N/O/S kann nicht in einem Schritt vollzogen werden. In einer Messung werden O/N und H bestimmt und in einer weiteren der C und S Gehalt. Dies liegt daran, dass grundsätzlich unterschiedliche Methoden zur Anwendung kommen:

O/N/H Analyse

O/N/H: Die Probe fällt in einen Graphittiegel. Dieser erzeugt durch den Stromfluss eine hohe Temperatur und die Probe schmilzt. Enthaltener Sauerstoff, Stickstoff und Wasserstoff werden freigesetzt. Der Sauerstoff wird an der Oberfläche des heißen Graphittiegels in CO umgewandelt. Das inerte Trägergas spült diese Gase aus dem Tiegel.

Mit einem Kupferoxidkatalysator wird das CO zu CO₂ oxidiert und in einer Infrarotmesszelle detektiert. Ein Infrarotstrahl mit einer spezifischen Wellenlänge regt die Kohlenstoffdioxid Moleküle zum Schwingen an. Der Verlust der Energie, welche in Bewegungsenergie überführt wurde, ermöglicht die genaue Berechnung des Sauerstoffgehaltes der Probe. Der Stickstoff- und Wasserstoffgehalt werden mittels einer Wärmeleitfähigkeitszelle bestimmt.

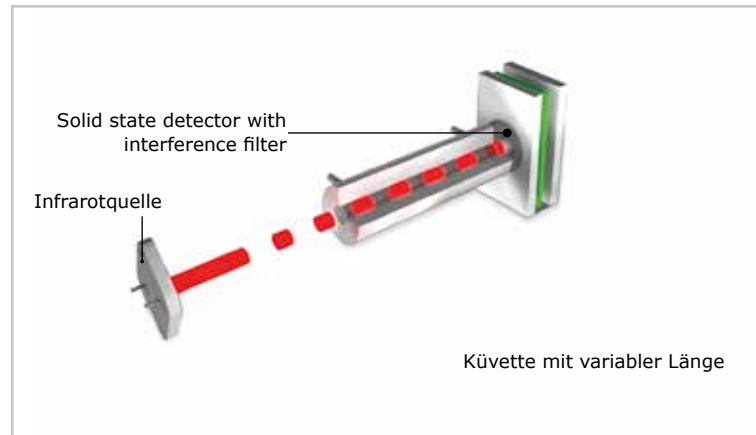


Abb. 3: Infrarotzelle

Die Technik basiert auf einem mikromechanischen Siliziumchip, der mit einer Membran gekoppelt ist und unabhängig von einem Referenzgasstrom arbeitet. Ändert sich die Wärmeleitfähigkeit des Gases, z. B. durch freigesetzten Stickstoff aus der Probe, ändert sich auch die für die Temperierung der Membran notwendige Heizleistung, die als Messsignal ausgegeben werden kann. Dieses Verfahren ist robust, nachweisstark und garantiert stabile Messwerte über einen weiten Konzentrationsbereich.

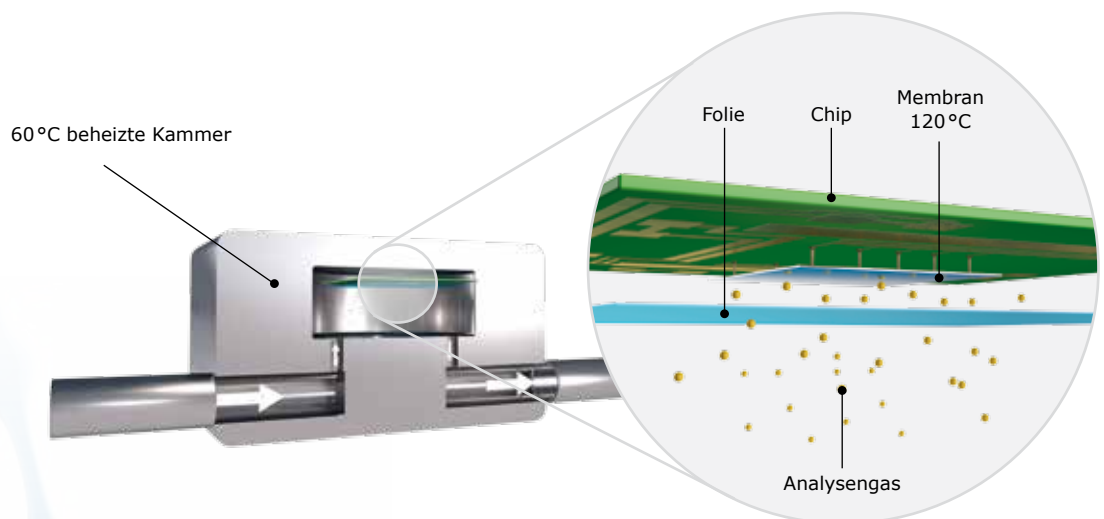


Abb. 4:
Wärmeleitfähigkeitszelle

Tabelle 2: Unterschiedliche Wärmeleitfähigkeiten

	M [g/mol]	Dichte [kg/m ³]	Wärmeleitzahl [W/kW] ^[1]
Wasserstoff H ₂	2,02	0,08987	1,869
Helium He	4,00	0,17839	1,567
Stickstoff N ₂	28,01	1,2505	0,260
Argon Ar	39,94	1,7839	0,179

[1] CRC Handbook of Chemistry and Physics, 1995-1996, 76th Edition

Tabelle 3 zeigt ein typisches Ergebnis für eine simultane Sauerstoff- und Stickstoffmessung an einer Stahlprobe. Die Reproduzierbarkeit liegt auch bei sehr geringen Konzentrationen deutlich unter 1 ppm.

Gewicht [mg]	Sauerstoff [ppm]	Stickstoff [ppm]
994,9	6,1	18,8
999,0	5,1	18,0
1000,2	5,7	17,8
997,6	6,3	18,4
1000,4	6,9	18,6
997,4	5,9	17,8
997,5	7,1	19,4
994,7	5,6	18,4
996,9	5,6	19,4
998,1	5,8	18,4
Durchschnitt	6,0	18,5
Abweichung / relative Abweichung	±0,6 / 10,3%	±0,6% / 3,1%

Tabelle 3: Messung von Eltra 91100-1001 #714A

C/S Analyse

Im Induktionsofen wird die Probe im reinen Sauerstoffstrom aufgeschmolzen, wobei der enthaltene Schwefel zu Schwefeldioxid (SO₂), der enthaltene Kohlenstoff zu einem Gemisch von Kohlenmonoxid (CO) und Kohlendioxid (CO₂) reagiert. Die Verbrennungsgase werden über einen Staubfilter und einen Feuchtigkeitsabsorber gereinigt. Im Anschluss findet die Detektion des Schwefeldioxids in Infrarotmesszellen statt. Je nach Kundenwunsch können beim CS-800 Infrarotmesszellen mit unterschiedlicher Empfindlichkeit (hoch/niedrig) kombiniert werden. Nachfolgend zur Schwefelmessung finden die Oxidation von Kohlenmonoxid zu Kohlendioxid und die Oxidation von Schwefeldioxid zu Schwefeltrioxid statt. Das SO₃-Gas wird mit Cellulose entfernt und der Kohlenstoffgehalt wird über individuell konfigurierbare Infrarotmesszellen ermittelt. ELTRA Analysatoren können mit bis zu vier unabhängigen IR-Messzellen ausgestattet werden.

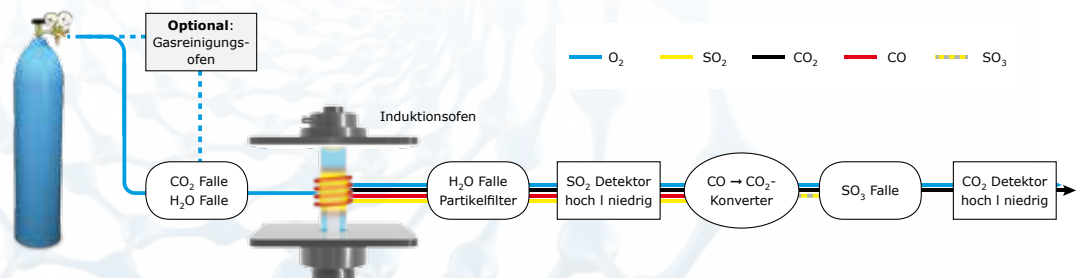


Abb. 5: Ablauf einer Kohlenstoff/Schwefel Analyse

Zur Messung wird die Probe in einem Tiegel eingewogen und mit Wolfram abgedeckt. Tabelle 4 zeigt ein typisches Ergebnis für eine Stahlprobe.

Gewicht [mg]	Kohlenstoff [%]	Schwefel [ppm]
1002,8	0,8627	100,11
1001,5	0,8655	100,60
998,9	0,8662	104,47
1000,3	0,8571	101,52
1002,3	0,8676	105,03
1000,8	0,8641	106,54
1005,5	0,8627	107,78
1001,7	0,8716	99,89
1002,0	0,8671	103,09
1001,7	0,8627	104,35
Durchschnitt	0,862	104,35
Abweichung / relative Abweichung	±0,0037 / 0,43%	±02,29 / 2,21%

Tabelle 4: Messung von AR 875 #51256

Fazit

Nichtmetallische Elemente wie Kohlenstoff, Schwefel, Wasserstoff, Sauerstoff und Stickstoff beeinflussen die physikalischen Eigenschaften jedes metallischen Werkstoffs. Diese Elemente können bereits in den pulverförmigen Ausgangsmaterialien für die additive Fertigung vorliegen oder im Produktionsprozess eingetragen werden. Deshalb ist es im Sinne der Qualitätssicherung notwendig, die Ausgangsmaterialien und das Endprodukt zu analysieren. Die Elementaranalytik bietet einfache und robuste Lösungen, um Elemente von <1 ppm bis in den Prozentbereich zuverlässig und reproduzierbar zu analysieren.

Weitere Infos finden Sie auf

www.eltra.com