

GEFÖRDERT VOM



Bundesministerium
für Bildung
und Forschung

Abschlussbericht

zum Verbundprojekt

Materialeffiziente einlauffähige Dichtungen für Maschinen und Pumpen - MeindDMaP

Förderkennzeichen: 03X3572D

Laufzeit: 01.02.2013 – 30.06.2016

Projektbearbeitung IFAM: Dipl.-Ing. Ulrike Jehring, Dr. Peter Quadbeck

Professor Dr. Bernd Kieback
Institutsteilleiter IFAM-DD

Dr. Peter Quadbeck
Projektleiter

Inhalt

1	Kurzdarstellung	3
1.1	Aufgabenstellung	3
1.2	Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde	4
1.3	Planung und Ablauf des Vorhabens	5
1.4	Anknüpfung an den wissenschaftlich/technischen Stand	8
1.5	Zusammenarbeit mit anderen Stellen	11
2	Eingehende Darstellung	12
2.1	Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele	12
2.2	Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit	70
2.3	Bekannt gewordener Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen	70
2.4	Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses	71
2.5	Literatur	71

1 Kurzdarstellung

1.1 Aufgabenstellung

Das Gesamtziel des vorliegenden Vorhabens war die Entwicklung von Dichtsystemen für Pumpen und Turbinen, die mit sehr hoher Materialausbeute hergestellt werden können. Dadurch sollte der Verbrauch von hochlegierten Stählen und Nickelbasislegierungen mit strategischen Legierungselementen wie Molybdän, Chrom und Cobalt stark minimiert sowie der Verbrauch von kubischem Bor-nitrid vollständig vermieden werden.

Im vorliegenden Projekt sollten lokale funktionalisierte und strukturierte Dichtsysteme entwickelt werden, mit denen die Herstellung energieeffizienterer Maschinen möglich ist. Im Vergleich zu dem Stand der Technik sollten die hier zu entwickelnden Dichtungen im Fall von Turbomaschinen mit selbsttragenden Systemen ein Einsparpotenzial von bis zu 95 % besitzen, bei ebenfalls zu untersuchenden Pumpendichtungen 50 %.

In dem vorliegenden Projektvorhaben sollte eine komplette Prozesskette zur rohstoffeffizienten Herstellung zellulärer metallischer Schichten und Dichtlippen für abrasive Dichtsysteme in Pumpen und Turbinen entwickelt werden.

Der wesentliche Schwerpunkt der Werkstoffentwicklung im Teilprojekt des Fraunhofer IFAM war die Entwicklung eines Verfahrens, mit dem die Fertigung maßgeschneiderter zellulärer Einlaufstrukturen ermöglicht wird. Die Vorergebnisse ließen hervorragende Ergebnisse mit Polyederzellstrukturen erwarten (s. Bild 1). Solche Strukturen wurden am Fraunhofer IFAM bereits im Labormaßstab entwickelt. Dabei weichen die Fertigungs- und Strukturparameter für die beiden Anwendungsgebiete Turbinen und Pumpen stark voneinander ab. In Pumpen werden eher Materialien mit höheren Festigkeiten benötigt. Dies bedingt große Wandstärken und höhere Dichten. Hier soll die Zellenstruktur (Morphologie, Zellgrößenverteilung und Zellwandstärke) hinsichtlich lateraler Dichtigkeit und Spaltsteifigkeit weiterentwickelt werden. In Turbinen ist die Zielstellung eher die Erreichung weniger hoher Dichten bei geringen, bisher noch nicht hergestellten Zellenweiten. Darüber hinaus erfordern diese Anwendungen unterschiedliche Basiswerkstoffe.



Bild 1 Polyederzellstruktur

Das erste Arbeitsziel war die Beherrschung der Formgebung im Labormaßstab, sodass Bauteile sowohl mit kleinen leichten Kugeln als auch mit größeren dickwandigen Kugeln homogen aufgeschäumt werden können. Im nächsten Schritt sollten diese Ergebnisse in den Formteilautomat zur Fertigung größerer Strukturen in den Technikumsmaßstab umgesetzt werden.

Parallel sollte die Wärmebehandlung geeignet ausgelegt werden. Dazu zählt einerseits die Entbinderung der Formteile, bei der die organischen Anteile (Binder und Polystyrol-Template) ohne Abplatzungen thermisch vollständig entfernt werden müssen. Anschließend mussten geeignete Sinterbedingungen gefunden werden, sodass maximale Korrosionsfestigkeit und optimale Dichtwirkung erzielt werden können.

1.2 Voraussetzungen, unter denen das Projekt durchgeführt wurde

Der Einsatz von Polyederzellstrukturen als abrasive Dichtungen war vor dem Projektbeginn Neuland. Die wissenschaftlichen Grundlagen zur Herstellung des Werkstoffs wurden am Fraunhofer IFAM in einer Dissertation erarbeitet [1].

Das Institut besaß bereits vor der Antragstellung den Großteil der Anlagen für die gesamte Herstellungskette der Polyederzellstrukturen. Eine Spezialität ist die am Institut entwickelte Möglichkeit zur fotometrischen In-situ-Prozessgasmessung zur Analyse und Auslegung von thermischen Prozessen [2]. Darüber hinaus waren die notwendigen Charakterisierungsmöglichkeiten (thermische Analyse, chemische Analyse, Strukturanalyse, Festigkeitsuntersuchungen) der zellularen Werkstoffe vorhanden. Es war geplant, dass die Formgebung der Polyederzellstrukturen mit einem aus der Verpackungsindustrie bekannten Formteilautomat erfolgen sollte. Dieses Gerät befand sich schon vor Projektbeginn am Fraunhofer IFAM und wurde für das Vorhaben genutzt und weiterentwickelt. Darüber hinaus wurde im Projektverlauf deutlich, dass eine Lösungsmittelentbinderung benötigt

wird. Eine solche Anlage war im Haus noch nicht vorhanden und wurde im Verlauf provisorisch aufgebaut. In der Zwischenzeit wurde auch eine kommerzielle Lösungsmittelentbindungsanlage angeschafft und in Betrieb genommen.

1.3 Planung und Ablauf des Vorhabens

Das Verbundvorhaben gliederte sich in vier Arbeitspunkte. Dabei sollten im Arbeitspunkt A die geeigneten Werkstoffe und Verfahren definiert werden; Arbeitspunkt B sollte die Entwicklung der Werkstoffe und Technologien beinhalten und im Arbeitspunkt C sollten aus dem neuen Werkstoff entsprechende Bauteile entwickelt und charakterisiert werden. Der Arbeitspunkt D beschäftigte sich mit dem Systemtest. Im Einzelnen wurden folgende Schritte geplant und durchgeführt:

A1 Lastenheft

A 2 Systemdefinition

A 2.1 Verfahrens- und Werkstoffscreening

- Festlegen des Konzepts: elastischer, plastischer oder spröder Ansatz,
- Identifizierung möglicher Legierungen
- Recherche nach geeigneten Legierungspulvern sowie nach geeigneten schäumbaren Substraten
- Definition der geeigneten Methoden zum Fügen

A 2.2 Definition der Test-, Analyse- und Messkriterien

- Methoden zur Prozesskontrolle
- Methoden zur Ermittlung der mechanischen und thermischen Eigenschaften der neuen Systeme im Labor
- Messkriterien zur Bewertung des Dichtsystems
- Messmethoden zur Wärmeentwicklung im Betrieb
- Kriterien zu Charakterisierung der Lebensdauer der neuen Systeme

B Werkstoff- und Technologie-Entwicklung

B 1 Entwicklung geeigneter ZMW-Fertigungsverfahren

Im Arbeitspunkt B1 wurden die Entwicklungsarbeiten für die neue Werkstoffstruktur subsummiert.

B 1.1 Substratauswahl

- Auswahl und Modifizierung geeigneter Substrate
- Charakterisierung der Grünkugeln

B 1.2 Rezeptentwicklung

- Rezeptentwicklung der Metallpulver-Binder-Suspension für plastisch verformbare Grünstrukturen
- Charakterisierung der Grünkugeln

B 1.3 Sprühanlagen

- Modifizierung der Sprühanlagen und der Sprühtechnologie im Hinblick auf die definierten Zellgeometrien
- Charakterisierung der Grünkugeln

B 1.4 Formgebung im Labor

- Anpassung und Weiterentwicklung des Formgebungsverfahrens
- Charakterisierung der Formteile

B 1.5 Formgebung am Formteilautomat

- Umsetzung der Herstellung auf Formteilautomat, Werkzeugentwicklung
- Charakterisierung der Formteile

B 1.6 Entwicklung der Wärmebehandlung

- Entwicklung und Modifizierung des Wärmebehandlungsregimes
- Charakterisierung der Formteile

B 1.7 Industrielle Anwendbarkeit

- Evaluierung der Herstellungsverfahren auf industrielle Anwendbarkeit

B 2 Entwicklung der Fügeverfahren

Im Arbeitspunkt B2 sind die Entwicklungsarbeiten für das Fügen der neuen Werkstoffstruktur auf Mantelflächen oder Wellen aufgeführt.

B 2.1 Entwicklung des Lötverfahrens

- Test der im Screening identifizierter Lote
- Charakterisierung der Lötverbindungen
- Mechanische, thermische und metallographische Analyse

B 2.2 Entwicklung des Angussverfahrens

- Entwicklung des Anguss-Verfahrens der grobzelligen Strukturen an die Pumpengehäuse, Entwicklung des Gießverfahrens
- Metallographische Untersuchung und Bewertung der erzeugten Verbindungen Guss – Zellulare Struktur

C Bauteilentwicklung

C 1 Konstruktion der Statoren

- Gestaltung selbsttragender Dichtsysteme unter Verzicht auf materialintensive Trägerstrukturen

- Konstruktion unter Berücksichtigung einer endformnahe Fertigung für entsprechender Dichtsysteme in der pulvermetallurgischen Prozesskette, minimierte Nachbearbeitung durch Fräsen oder Drahterodieren, Löten der Strukturen auf Trägersysteme

C 2 Konstruktion der Rotoren

C 2.1 Verbesserung des Einlaufverhaltens in Turbinen

- Entwicklung neuer Schaufelsysteme in Abstimmung mit den neuen Einlaufschichten, neuartige Beschichtung der Dichtlippen, im Idealfall gänzlicher Wegfall der Beschichtung mit Bornitrid.

C 2.2 Design der Rotoren in Pumpen

C 3 Konstruktion der Elemente

- Konstruktive Anpassung der betreffenden Triebwerksbauteile
- Anpassung der Konstruktionszeichnungen für alle relevanten Pumpenbauteile der ausgewählten Versuchspumpe

C 4 Fertigung von zellularen Strukturen für Demonstrator-Elemente

Fertigung der zellularen Elemente für die Demonstrator-Elemente

C 5 Herstellung des Technologiedemonstrators

- Herstellung von Demonstrator-Bauteilen

D Test der Systeme

D 1 Prüfung der erzeugten Strukturen und Verbindungen

In diesem Arbeitspunkt werden die wesentlichen Eigenschaften der Dichtsysteme überprüft. Dabei werden die folgenden Methoden verwendet:

- Mechanische Prüfung
- Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit
- Strahlverschleißtest
- Einlauffähigkeit

D 2 Komponententests zur Untersuchung der Systemeigenschaften

- Durchführung von Einlaufversuchen
- Versuche und Tests (Verschleiß, Dichtigkeit und Spaltsteifigkeit, Spaltkräfte, Drücke vor/im/nach Spalt, Beständigkeit)
- Bauteiltests im Spaltringdichtungsprüfstand

D 3 Versagensverhalten

- Bewertung der Schichtsysteme unter dem Aspekt des Versagensverhaltens und des Einlaufverhaltens am Spaltringdichtungsprüfstand

- Bauteiltests (Verschleiß, Dichtigkeit und Spaltsteifigkeit, Spaltkräfte, Drücke vor/im/nach Spalt, Medien- und Temperaturbeständigkeit)
- Analyse des Versagensverhaltens in Bezug auf das Produktionsverfahren und seiner möglichen Optimierung.

D 4 Anlagenversuche zur Validierung und Bewertung der Standzeit

- Durchführung von Pumpentest unter Betriebsbedingungen.
- Überprüfung der Wirtschaftlichkeit

D 5 Vorbereitung für Kerntriebwerkstests

Meilenstein

Zum Meilenstein sollte nachgewiesen werden, dass die werkstofftechnologische Entwicklung zielführend ist. Dabei sollte zum einen nachgewiesen werden dass die Prozesskette Grünkugelherstellung, Verarbeitung im Formteilautomat und Wärmebehandlung mit Formteilen in der Größe von mindestens 150x150 mm durchführbar ist. Die Formteile sollten Zellengrößen von ≤ 1 mm und/oder eine Festigkeit erreichen, wie sie im Projektteil A von den Anwendern festgelegt wurde. Zum anderen soll gezeigt werden, dass mit der neuen Technologie die erwünschte Ressourceneinsparung erreichbar ist. Zum Zeitpunkt des Meilensteins sollte eine Verbesserung von mindestens 30 % erreichbar sein.

1.4 Anknüpfung an den wissenschaftlich/technischen Stand

Die Basis der werkstofftechnischen Entwicklungen im Projekt bildet die Werkstofffamilie der zellularen Metalle. Zellular strukturierte Materialien besitzen Eigenschaften, die sich im Allgemeinen erheblich von denen ihrer Grundwerkstoffe abheben. Insbesondere in Verbindung mit metallischen Werkstoffen werden Kombinationen von Eigenschaften generiert, die in dieser Form mit unstrukturierten Werkstoffen nicht erreichbar sind. Erste Arbeiten dazu datieren bereits aus den 40/50er Jahren [3, 4]. In der Folgezeit, insbesondere seit Anfang der 90er Jahre gab es zahlreiche Ansätze mit einer Vielzahl verschiedener Verfahren zur Erzeugung zellulärer metallischer Strukturen [5, 6]. Diese Entwicklungen sind zum überwiegenden Teil universitär geprägt. Die Übernahme der Herstellungstechniken in eine industrielle Fertigung – Voraussetzung für die Anwendung eines neuen Werkstoffs – fand demgegenüber nur sehr vereinzelt statt. Infolgedessen sind die Anwendungen dieses viel versprechenden Werkstoffkonzepts bislang nur sehr vereinzelt anzutreffen.

Die Herstellung von Polyederzellstrukturen basiert wie die Herstellung von Hohlkugelstrukturen auf einer pulvermetallurgischen Route. Die Palette der verwendbaren Werkstoffe reicht dabei von unlegiertem Eisen über verschiedene Edeltähle bis hin zu hochtemperaturbeständigen Werkstoffen wie FeCrAl-Legierungen, Nickelbasis-Legierungen, Molybdän und Wolfram. Die Idee zu dem Herstellungsweg von Polyederzellstrukturen sowie die werkstoffwissenschaftlichen Grundlagen dazu wurden im Labormaßstab im Rahmen einer Dissertation entwickelt [1].

Grundlage der Fertigung dieser Strukturen ist die vom Fraunhofer IFAM und der Glatt Systemtechnik GmbH Dresden entwickelte Herstellung metallischer Hohlkugelstrukturen. Template in Form von Kugeln aus expandiertem Polystyrol (EPS) werden in einer Wirbelschicht mit einem Schlicker aus Metallpulver, Binder, Wasser und weiteren Additiven besprüht. Der Luftstrom, der die Wirbelschicht erzeugt, trocknet den Schlicker auf den Kugeln zu einer festen Schicht. Diese Technik wurde vom Fraunhofer IFAM Dresden und der hollomet GmbH bzw. vor deren Gründung der Glatt Systemtechnik GmbH in den Jahren vor Projektbeginn bereits gemeinsam erarbeitet [7, 8]. Im Rahmen mehrerer Projekte wurden dabei die Grundlagen des pulvermetallurgischen Herstellungsverfahrens entwickelt und die Eigenschaften dieser Strukturen und die Abhängigkeit dieser Eigenschaften von Strukturparametern und Grundwerkstoffen eingehend untersucht.

Die realisierbaren Zelldurchmesser lagen vor Projektbeginn im Bereich zwischen 2 mm und 10 mm. Die zugrunde liegende Wirbelschicht-Technik wurde seit den 1960er Jahren von der Firma Glatt AG entwickelt und von der Glatt Systemtechnik GmbH auf die Beschichtung von EPS-Kugeln mit Metall- und Keramikscllickern übertragen.

Wesentliche Schritte der Wärmebehandlung sind die thermische Entbinderung und das Sintern [9]. Während der Entbinderung werden das Substrat (EPS) und der Binder in gasförmige Bestandteile zersetzt und aus der Struktur entfernt. Die Zersetzungsrates muss gut kontrolliert werden, um Defekte der Zellwände zu vermeiden. Außerdem führen nicht abgebaute Kohlenstoffreste durch Karbidbildung oder Sprödphasenbildung zu unerwünschten Werkstoffeigenschaften. Bisher konnten Polyederzellstrukturen mit Zellweiten um 4 bis 6 mm hergestellt werden. Die Herstellung von leichten Strukturen mit Zellgrößen um 1 mm und von grobzelligen, sehr dickwandigen Strukturen war bislang noch nicht möglich und sollte im vorliegenden Projekt realisiert werden.

Das Basiswissen für die im Projekt entwickelte Technologie wurde am Fraunhofer IFAM und der hollomet GmbH bzw. der Glatt Systemtechnik GmbH in mehreren geförderten Projekten aufgebaut:

1. BMBF-Projekt „Metallische Hohlkugeln und Hohlkugelstrukturen“, Förderkennzeichen BMBF 03N3068A
2. EU-Projekt „ADSEALS“, Förderkennzeichen GRD1-1999-10608
3. SAB-Projekt Guss-Inlay, Förderkennzeichen Sächsische Aufbaubank 12913/2164
4. AiF: Entwicklung eines kombinierten Abgassystems für Schall- und Schadstoffreduzierung, Förderkennzeichen: KF2408001RA9

In (1) wurden die Grundlagen der Herstellung metallischer Hohlkugelstrukturen entwickelt sowie grundlegende Eigenschaften derselben ermittelt. Betrachtete Werkstoffe waren hier niedriglegierter Baustahl sowie Cr-Ni-Stahl (1.4404). Die Herstellung der im aktuellen Projekt betrachteten Polyederzellstrukturen baut auf dem Herstellungsverfahren der Hohlkugelstrukturen auf.

In (2) wurde im Rahmen eines Unterauftrages die prinzipielle Eignung von unterschiedlichen hochtemperaturfesten ZMW für den Einsatz als abrasive Dichtungen in Flugzeugturbinen untersucht [10, 11]. Es konnte gezeigt werden, dass Einlaufschichten aus Hohlkugelstrukturen eine bessere Dichtwirkung als der Stand der Technik besitzen. Defizite bestanden insbesondere bei der Stabilität der Lötverbindung der Strukturen auf dem Backplate, der offenen Porosität in Strömungsrichtung sowie der Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit bei mehr als 1000 °C Betriebstemperatur. Durch Verwendung von MCrAlY-Legierungen lässt sich die Hochtemperatur-Korrosionsbeständigkeit jedoch deutlich erhöhen. Eine maßgeschneiderte Entwicklung der Prozesskette wurde aber hier noch nicht durchgeführt. Polyederzellstrukturen standen zum Zeitpunkt dieses Projektes noch nicht zur Verfügung.

In (3) wurden Untersuchungen zur Eingießbarkeit metallischer Hohlkugelstrukturen durchgeführt. Dabei zeigte sich in Laborversuchen und im Technikumsmaßstab, dass das Eingießen von Stahl-Strukturen in Aluminiumguss recht problemlos möglich ist. Das Eingießen Fe-basierter Legierungen in Stahl- oder Grauguss ist ebenfalls möglich, verlangt aber nach weiterer Verfahrensentwicklung, um ungleichmäßiges und unkontrolliertes Anschmelzen der zellularen Struktur zu verhindern. Die hier gewonnenen Kenntnisse werden im Arbeitspunkt „Angießen“ Eingang finden und weiterentwickelt werden.

Im (4) werden Strukturen zur Schalldämpfung an Kleinmotoren modelliert. Weiterhin werden die Eigenschaften von metallischen Schwammstrukturen als Katalysatorträger untersucht, da diese Anwendung eine gesamtheitliche Betrachtung des Abgasstrangs erfordert. Die Varianten der Hohlkugelstrukturen bewegen sich innerhalb des Standard-Repertoires von hollomet. Die Zielstellung in diesem

Projekt wie auch in den vorangegangenen Hohlkugel-Projekten grenzt sich deutlich in den erforderlichen Kugeldurchmessern (üblich: >2mm, im vorliegenden Projekt <1mm) und den erforderlichen Eigenschaften (Standard: „steife“ Wände; in diesem Projekt „plastisch verformbare Wände“ (Neuentwicklung) ab.

1.5 Zusammenarbeit mit anderen Stellen

Eine direkte Zusammenarbeit mit Dritten für die Entwicklung Werkstofftechnologie war im Projekt nicht notwendig. Die Zusammenarbeit mit den Unterauftragnehmern des Partners Rolls-Royce Deutschland Ltd. erfolgte stets über den Partner.

2 Eingehende Darstellung

2.1 Verwendung der Zuwendung und des erzielten Ergebnisses im Einzelnen, mit Gegenüberstellung der vorgegebenen Ziele

Am Fraunhofer IFAM Dresden wurden in dem Projekt MeinDMaP die werkstofftechnischen Grundlagen für die Fertigung von Polyederzellstrukturen entwickelt. Der folgende Bericht zu diesem Projekt orientiert sich an den im Vorfeld geplanten Arbeitspaketen.

A1 Lastenheft

Das Lastenheft wurde von den Anwendungspartnern definiert. Im Lauf des Projekts wurden verschiedene Anforderungen durch neue Erkenntnisse revidiert. Dazu wurde ein komplexes Lastenheft erstellt. Die Erstellung des Lastenhefts oblag den Anwendungspartnern. Aus Vollständigkeitsgründen werden daher hier nur die wichtigsten darin enthaltenen Forderungen dargestellt:

Pumpendichtungen (KSB)

- Korrosionsbeständigkeit gegenüber Wasser und Meerwasser bei bis zu 40 °C
- Duktiles Verschleißverhalten ohne Spanbildung
- Festigkeit ausreichend für gelegentliches Anstreifen und dem Druck in der letzten Stufe der HGM
- Flüssigkeitsdichtigkeit

Dichtungen für Turbinen

- Zellengröße 1,6 mm
- Sprödes Verschleißverhalten
- Heißgasbeständig bis dauerhaft 700 °C
- Meerwasserbeständig
- Druckfestigkeit >6 MPa
- Geringe Temperaturerhöhung und wenig Fin-Verschleiß beim Rub-In-Test

A 2 Systemdefinition

A 2.1 Verfahrens- und Werkstoffscreening

Die Aufgaben des IFAM waren die Durchführung von Recherchen hinsichtlich sinnvoller Legierungen, marktverfügbarer Pulver und geeigneter Fügeverfahren.

A 2.1.1 Werkstoffe

Favorisiert wurden vor Projektbeginn Stähle mit ferritischen oder duplexartigen Gefügen. Austenitische Gefüge wurden aufgrund ihrer vergleichsweise geringen Festigkeit ausgeschlossen. Zur Erreichung geeigneter Korrosionsbeständigkeit wurden einerseits die Cr-haltigen Stähle 1.4016 und 1.4462 ausgewählt. Diese Typen werden durch die Bildung von Chromoxiden auf der Oberfläche geschützt. Ein wesentlicher Nachteil des Konzeptes ist die Gefahr der Bildung von Cr-Carbiden, die bei zu hohen Kohlenstoffgehalten die Korrosionsbeständigkeit herabsetzt. Andererseits wurde das Konzept der Schutzwirkung von MCrAlY-Werkstoffen intensiv getestet. Hierbei wird die Oxidationsbeständigkeit durch die Bildung von Aluminiumoxidschichten erzeugt. Die Lebensdauer ist durch den Aluminiumgehalt bestimmt und sehr gut abschätzbar. Voraussetzung dafür ist eine Voroxidation, um die Bildung von Chromoxid zu vermeiden. Der hohe Aluminiumgehalt macht andererseits eine Sinterung schwieriger, da die Aluminiumoxidschichten die Bildung von Sinterhalsen verhindern. Eine Sinterung kann daher nur bei Temperaturen erfolgen, bei denen bereits flüssige Phasen entstehen.

A 2.1.2 Marktgängige Metallpulver

Für die Herstellung von pulvermetallurgischer zellulärer metallischer Werkstoffe (ZMW) werden Metallpulver mit sehr niedrigen Pulverteilchendurchmessern benötigt. Üblicherweise werden hier Pulversorten verwendet, die auch für das Metal Injection Moulding (MIM) Verwendung finden. Es handelt sich dabei um Pulver, die typischerweise Teilchengrößen von $d_{50} < 10 \mu\text{m}$ besitzen. Dazu werden Pulverchargen passend abgeseibt oder gesichtet. Da der Feinanteil beim gängigen Gas- oder Wasserverdüsen recht gering ist, ist die entsprechende Ausbeute des Feinanteils gering. Dies ist der Grund für die hohen Kosten von feinen Metallpulvern. Im Projekt wurden solche marktgängige Pulver aus den Legierungen 1.4016 und MCrAlY-X verwendet.

Prinzipiell können Pulver in allen denkbaren Legierungen hergestellt werden. Einige Hersteller haben sich auf die Herstellung von Sonderverdüsungen spezialisiert. Die Preise hierfür liegen allerdings etwa eine Größenordnung über denen kommerzieller Metallpulver. Es erscheint daher sinnvoll, für die Entwicklung von Massenprodukten Standardpulver auszuwählen. Solche Sonderverdüsungen mussten für die im Projekt getesteten MCrAlY-X-Legierungen und 1.4462 durchgeführt werden.

A 2.1.3 Verfahren

Die folgenden Verfahren wurden in der Projektlaufzeit als notwendig für die Fertigung von Polyederzellendichtungen bewertet:

- Vorschäumen des expandierbaren Polystyrols (EPS) im Wirbelbett
- Beschichtung von vorgeschäumten EPS-Kugeln mit Metallpulversuspension im Wirbelbettverfahren.
- Formteilherstellung im Formteilautomat. Im Lauf des Projekts wurde ein Verfahren mit externen Werkzeugen entwickelt.
- Vorentbindern der Grünlinge in Aceton.
- Entbindern der Formteile unter inerter Atmosphäre
- Bei kohlenstoffarmen Stählen Nachentbindern unter leicht Sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Ar-O₂)
- Sintern unter reduzierender H₂-Atmosphäre
- Trennen der Bauteile durch Drahterodieren
- Sauberglühen unter H₂-Atmosphäre
- Fügen der hochporösen Bauteile durch Löten (Turbinen) oder Angießen (Pumpen)

Für die ersten Suspensionsentwicklungsarbeiten wurde die Probenherstellung mittels Folienziehen sowie mit einem Laborschäumer geplant und durchgeführt.

A 2.2 Definition der Test-, Analyse- und Messkriterien

Zur Prozesskontrolle sowie Charakterisierung der Polyederzellstrukturen wurden die folgenden Verfahren ausgewählt:

- Elementaranalyse zur Bestimmung von Kohlenstoff und Sauerstoffgehalten.
- Metallografische Analyse mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie zur Bestimmung der Zellstruktur, des Verformungsbildes sowie des Gefüges.
- Laserflash-Methode und Plattenmethode (je nach Materialeignung und Temperaturbereich) zur Bestimmung der Wärmeleitfähigkeit
- In-Situ Gasphasenanalyse mittels FTIR und Massenspektroskopie zur Bestimmung des thermochemischen Verhaltens während der Wärmebehandlung.
- Axialer Druckversuch zur Bestimmung des Kompressionsverhaltens.
- Scherdruckversuch zum Abschätzen des Rub-in-Verhaltens. Der Test wurde in dem Projekt entwickelt.

B Werkstoff- und Technologie-Entwicklung

B 1 Entwicklung geeigneter ZMW-Fertigungsverfahren

Die Entwicklung eines geeigneten Fertigungsverfahrens zur Herstellung von Polyederzellstrukturen war die zentrale Aufgabe des Fraunhofer IFAM im Projekt.

B 1.1 Substratauswahl

Das Substrat (auch *Templat*) ist der Träger für die poröse Formgebung. Dabei wird ein expandierbares Polystyrol (EPS) verwendet, das in granularer Form geliefert wird. In granularer Form ist das Expansionstriebmittel Pentan im Polystyrol gelöst und das EPS-Granulat deshalb sehr lange haltbar. Im Vorschäumprozess wird die Glasstemperatur des Polystyrols überschritten und das Pentan freigesetzt. Die entstehende Kugel hat einen größeren Durchmesser und im Inneren eine Polystyrolschaumstruktur (EPS). Wenn der Vorschäumprozess durch Abkühlung abgebrochen wird bevor die Expansion beendet ist, kann das verbliebene Pentan zu einem zweiten Schäumvorgang genutzt werden. Diese EPS-Kugeln können dann im Beschichtungsprozess mit Metallpulversuspension imprägniert werden. Für die Fertigung von Polyederzellstrukturen der gewünschten Größen sind Bedingungen zu erfüllen, die im Arbeitspaket B 1.1 zu erarbeiten waren. Dabei muss einerseits das Granulat so ausgewählt werden, dass die Größe nach dem Vorschäumen den Anforderungen entspricht, andererseits muss der Vorschäumvorgang so gewählt werden, dass auch nach dem Prozess noch ausreichende Schäumkraft im Substrat verbleibt.

Folgende Produkte wurden in die engere Auswahl aufgenommen und tiefergehend getestet:

- P656, BASF, Chargen-Nr.: 23-6201.93Q0, $D_{50}=334 \mu\text{m}$
- P426, BASF, Chargen-Nr.: 23-7268.93Q0, $D_{50}=599 \mu\text{m}$
- P226, BASF, Chargen-Nr.: 49-0023.93Q0, $D_{50}=1,69 \text{ mm}$
- Zur Substratauswahl wurden Vorschäumversuche in der Sprühanlage GPCG3 durchgeführt. Dabei wurden die erforderliche Zuluft-Temperatur und -Menge bestimmt, um den Schäumprozess bei 80 °C Produkttemperatur starten und schnell genug wieder abbrechen zu können.

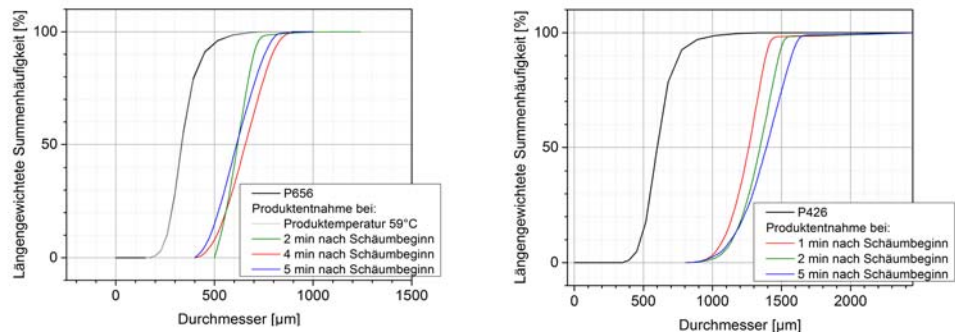


Bild 2 Durchmessergrößenverteilung nach den Vorschäumversuchen an P656 und P426-Granulat.

Tabelle 1 Charakteristische Durchmesser der ersten Vorschäumversuche.

Kategorie	Durchmesser [mm]							
	P656	nach Schäumbeginn			P426	nach Schäumbeginn		
		2 min	4 min	5 min		1 min	2 min	5 min
D ₁₀	0,262	0,532	0,512	0,479	0,475	1,077	1,143	1,135
D ₅₀	0,336	0,617	0,656	0,612	0,599	1,263	1,344	1,39
D ₉₀	0,449	0,699	0,793	0,754	0,759	1,387	1,482	1,572

Ziel der Versuche war es eine möglichst enge Partikelgrößenverteilung und alle EPS-Kugeln < 1mm zu erhalten. Außerdem sollten die EPS-Kugeln eine möglichst hohe Schäumkraft behalten.

Die Vorschäumparameter und der Abbruch 2 min nach Schäumbeginn für P656 wurden als Standard für die zukünftigen Vorschäumarbeiten in der GPCG3 festgelegt. 5 l vorgeschäumtes P656 wurden bei der Firma hollomet erfolgreich beschichtet. Als günstig haben sich die folgenden Parameter erwiesen:

- Top-Spray-Konfiguration der Anlage GPCG3
- Granulataufgabe: ca. 100 cm³
- Zulufttemperatur: 110 °C
- Luftstrom im Zeitraum bis 4 min: 120-150 m³/min
- Luftstrom im Zeitraum 4-7 min: 80-100 m³/min
- Schäumbeginn nach 5 min
- Prozessende: nach 7 min

Inzwischen wurde aufgrund neuer Erkenntnisse der Projektpartner die Zielzellgröße für die Polyederzellstrukturen revidiert und auf 1-2 mm, später bis zu 3 mm festgelegt. Das erforderte den Umstieg auf die größeren Granulatsorten P326 und später auf P226. Die ermittelten Vorschäumparameter wurden in der Folge

erfolgreich für das Vorschäumen aller Granulatsorten angewandt. Zur Substratauswahl (Zielzellgröße 1-2 mm) wurden Vorschäumversuche in der Sprüh-anlage GPCG3, Beschichtung mit herkömmlicher Edelstahlsuspension und anschließende Klassifikation in 5 Klassen im Walzenstuhl durchgeführt.

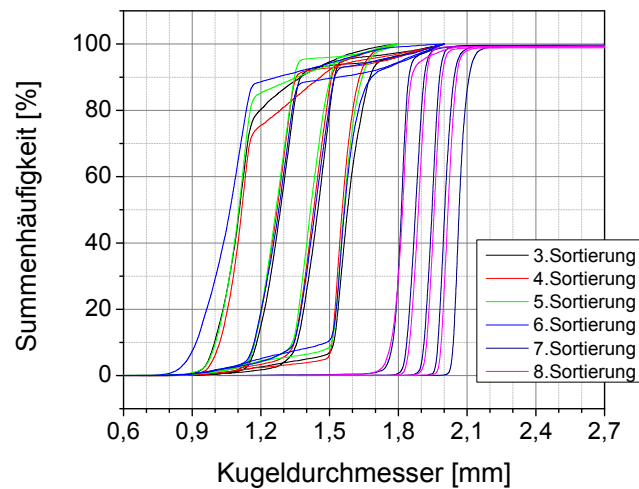


Bild 3 Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Vorklassifizierungen.

Folgende Ergebnisse wurden ermittelt:

- Bei größerem Durchmesser kann eine zunehmende Genauigkeit erreicht werden.
- Die Streuung zwischen verschiedenen Chargen beträgt ~0,05 mm.
- Nach wie vor ist ein deutlicher Einfluss des Operators sichtbar.

Für die Fertigung metallischer Hohlkugeln mit kleinen Durchmessern (<1,5 mm) wurde in 2013 als günstigstes Ausgangsmaterial das Polystyrol EPS P426 (BASF) identifiziert. Eine Vorsortierung mittels Walzenstuhl von gesinterten Kugeln auf der Basis P426 mit Edelstahl 316L zeigt, dass auf diese Weise Verteilungen zwischen 0,9 – 1,3 mm erreicht werden können (Bild 4a). Ähnlich enge Verteilung gesintertter Kugeln mit etwas größeren Durchmessern zwischen 1,5 – 1,6 mm können mit dem Granulat P326 erreicht werden (Bild 4b).

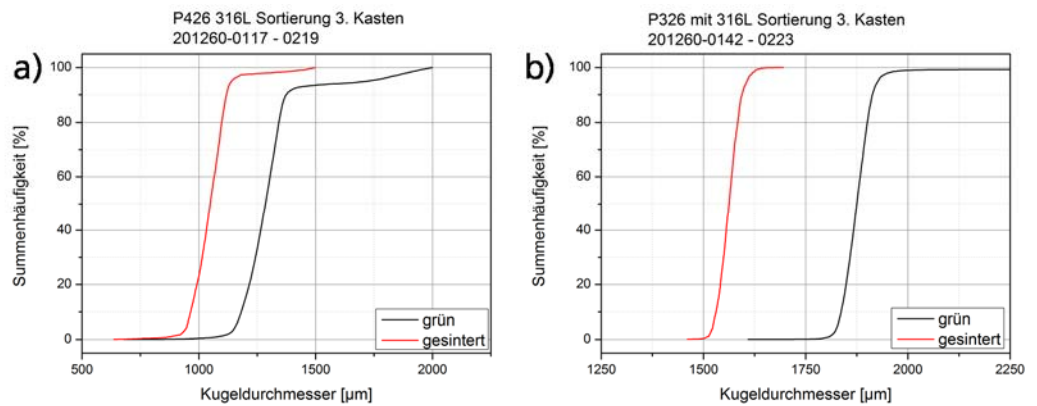


Bild 4 Kugelgrößenverteilung gesintertener Hohlkugeln auf der Basis P426 mit Edelstahl 316L (a) und gesintertener Hohlkugeln auf der Basis P326 (b).

B 1.2 Rezepturentwicklung

Zur Fertigung Polyederzellstrukturen wurden die EPS-Substrate mit einer Metallpulver-Binder-Suspension beschichtet und im Formteilautomat expandiert. Dieser Schritt erfordert eine Suspensionsentwicklung, die mehreren Ansprüchen gerecht werden muss:

- Zur Erreichung hoher Sinterdichten müssen die Pulverpartikel beim Beschichten so dicht wie möglich gepackt werden können. Dazu soll ein größtmöglicher Feststoffgehalt in der Suspension erreicht werden.
- Zur Vermeidung von Strukturdefekten muss die Suspension nach der Herstellung stabil sein. Dazu wird ein rheologisch strukturviskoses Verhalten eingestellt.
- Der Aufschäumvorgang der beschichteten EPS-Kugeln zur Polyederzellstruktur erzeugt lokal sehr große Verformungen der Schichten. Die Beschichtung muss daher sehr gut plastisch verformbar und reißfest sein.
- Viele Legierungen reagieren in Bezug auf mechanische und korrosive Festigkeit hochempfindlich auf erhöhte Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalte. Die Bestandteile der Suspension müssen daher so ausgesucht werden, dass die thermische Zersetzung möglichst einfach und bei tiefen Temperaturen abläuft, um die Kohlenstoff- und Sauerstoffaufnahme des Metalls im Rahmen der Wärmebehandlung zu minimieren.

Die Einstellung der gewünschten Eigenschaften erfolgte durch die Zusammenstellung geeigneter Binder, Dispergiermittel, Netzmittel und sonstiger Additive. Zunächst wurden rheologische Viskositätsmessungen der angesetzten Rezepturen durchgeführt. Damit wurden die Beschichtbarkeit und die Suspensionsstabi-

lität beurteilt. Danach wurden mittels Folienziehen Grünfolien hergestellt, an denen Zugversuche zur Beurteilung von Dehnbarkeit und Reißfestigkeit durchgeführt werden sollten.

Die mechanische Prüfung der Suspensionen konnte aufgrund des erfolglosen Versuchs der Probenherstellung nicht abgeschlossen werden. Ursache dafür war die mangelnde Ablösbarkeit der gegossenen Folien von ihrer Unterlage. Auf der als Unterlage verwendete „Overhead-Folie“ hafteten die gezogenen Folien sehr fest und ließen sich nur mit Hilfe eines Acetonbades ablösen. Dabei kam es aber auch zum Herauslösen von polymeren Bestandteilen von Binder und Hilfsmitteln, so dass die anschließenden Zugversuche nicht aussagekräftig waren (maximal erreichte Kräfte <1 N). Auch Versuche der Behandlung der Unterlagen mit Silikon- und mit PTFE-Spray auf der Unterlagenfolie einerseits oder Backpapier und Aluminium als Trägerfolie brachten keinen Erfolg.

Geprüft wurde schließlich durch eine Testsprühung im Wirbelbettbeschichter. Dabei zeigte sich, dass bereits die erste getestete Suspension I befriedigende Ergebnisse erbrachte. Diese Suspension war für den Verarbeitungszeitraum stabil und zeigte nach dem Sprühvorgang keine Defekte. Da sich auch bei der Expansion im Laborschäumer keine Suspensionsbedingten Defekte zeigten, wurde die Suspension I als Grundlage für alle weiteren im Projekt verwendeten Suspensionen verwendet.

B 1.3 Sprühanlagen

Die Beschichtung der EPS-Substrate erfolgt im Wirbelbett-Verfahren. Am Fraunhofer IFAM wurden dazu Beschichtungsexperimente an der Beschichtungsanlage GPGC3 durchgeführt. Dabei handelt es sich um eine von der Glatt Systemtechnik GmbH individuell aufgebaute Versuchsanlage mit maximalem Beschichtungsvolumen von 3 l. Die Herstellung von Kugeln mit kleinem Durchmesser (<2 mm) stellt diese Sprühtechnik vor Herausforderungen. Hauptschwierigkeit sind die durch den Ringspalt (0,2-1,5 mm) am Boden des Produktraumes austretenden kleinen Kugeln, die zu Verklebungen bis hin zu Blockierungen des Rotors führen können. Damit wäre nicht nur das aktuelle Batch unbrauchbar sondern auch eine Reparatur der Anlage nötig. Der Ringspalt kann, zumindest bei dieser Anlage, nicht beliebig verkleinert werden, da er u.a. die Aufgabe erfüllt, Ungenauigkeiten des Achsstandes auszugleichen. Aus früheren Sprühungen war bekannt, dass kleine Kugeln ($<1,5$ mm), die Teil einer breiten Kugelgrößenverteilung sind, den Ringspalt nicht blockieren. Aus diesem Grund wurde die Kugelgrößenverteilung künstlich durch die Zugabe deutlich größerer Hilfskugeln aus Polyamid (PA) erweitert. Auf diese Weise war die Beschichtung kleiner Kugeln (1-2 mm Durchmesser) in der Laboranlage unter Zuhilfenahme der Hilfskugeln erfolgreich. Bild 5 zeigt die Größenverteilung des EPS der Grünkugeln und der Hilfskugeln vor

und nach der Beschichtung. Die aufgetragenen Schichtdicken sind für beide Kugelsorten in etwa gleich (ca. 250 µm). Aufgrund der unterschiedlichen Kugelgrößen ergibt sich ein Auftrag von ca. $\frac{3}{4}$ der Suspension auf die Grünkugeln und $\frac{1}{4}$ auf die Hilfskugeln. Für den Laborbetrieb reichen die mit diesem Verfahren fertigmachen Mengen zunächst aus.

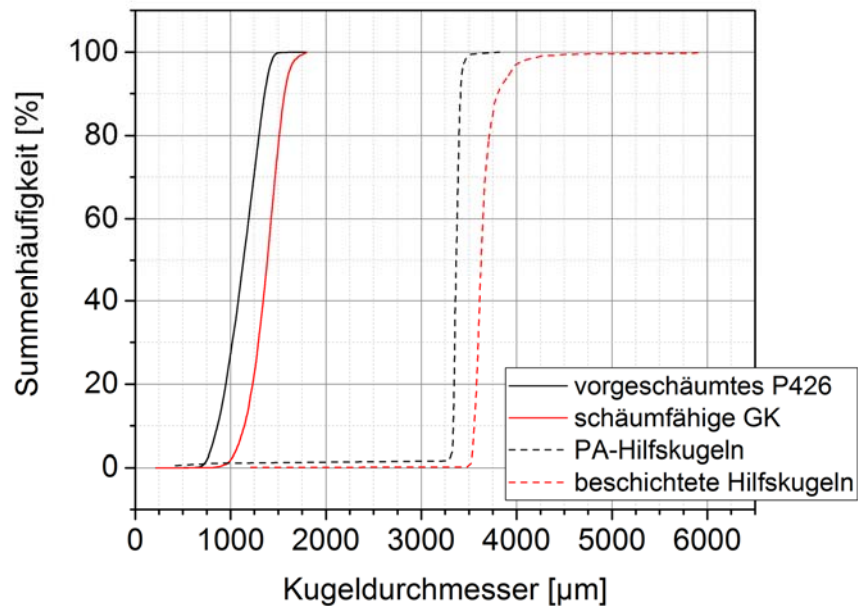


Bild 5 Größenverteilung von EPS, Grünkugeln und Hilfskugeln vor und nach der Beschichtung.

B 1.4 Formgebung im Labor

Im entscheidenden Schritt der Formgebung erfolgt die Ausformung der Polyederzellen durch das Nachschäumen der beschichteten EPS-Kugeln. Dieser Prozess erfolgt durch das Einleiten von heißem gesättigtem Wasserdampf in das Werkzeug. Zur grundsätzlichen Entwicklung des Schäumverfahrens wurde zunächst ein instrumentierter Laborschäumer verwendet, mit dem die erforderlichen Parameter entwickelt wurden.

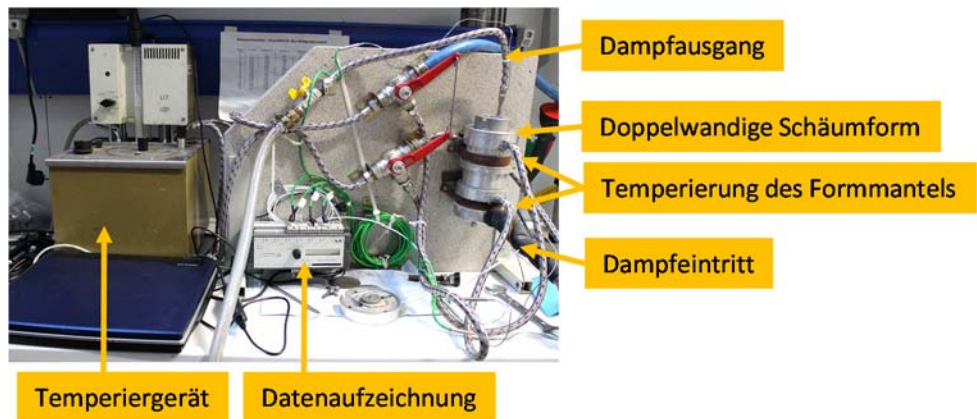


Bild 6 Aufbau des Laborschäumers.

Bild 6 zeigt den instrumentierten Laborschäumer. Die Schäumform ist doppelwandig, so dass der Formmantel mittels auf 95 °C temperiertem Wasser und kaltem Leitungswasser abwechselnd heiz- und kühlbar ist. Die (leere) Schäumform ist von Dampf durchströmbar. Dieser Dampf ist Sattdampf mit einer Temperatur von ca. 150 °C und kann zeitlich dosiert aus einem Dampferzeugerzugeleitet werden. Die Temperatur wurde am Dampfeintritt und ~ausgang (Luft ein Temp 04, Luft raus Temp 05) sowie am Ein- und Austritt des Temperierwassers in den Formmantel (Wasser rein Temp 02 und Wasser raus Temp 03) aufgezeichnet. Außerdem erfolgte die Aufzeichnung der Druckkraft mit der die schäumenden Kugeln gegen den Deckel der Form drücken. Eine Kalibrierung des Drucksensors war aus technischen Gründen nicht möglich. Die aufgezeichneten Werte sind daher relative Größen.

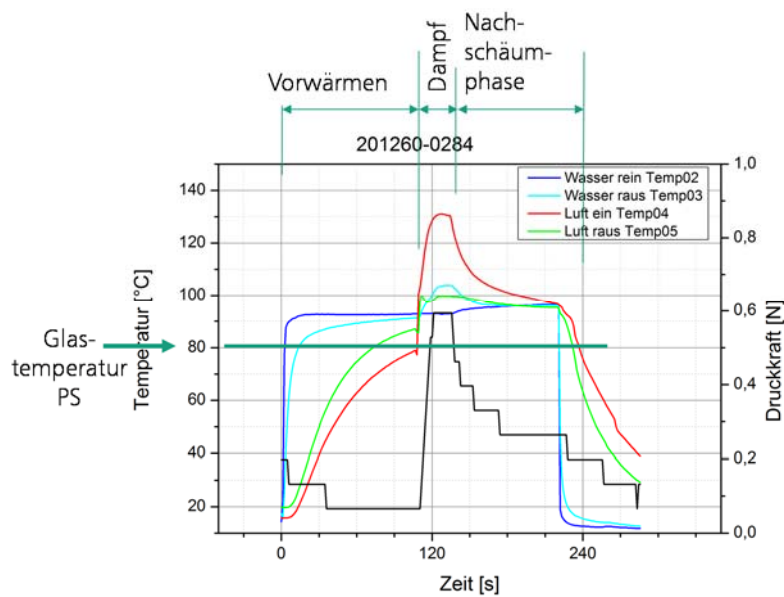


Bild 7 Datenmitschrift aus dem Laborschäumer (beispielhaft bei Probe 203260-0284).

Zur Vorbereitung des Versuches wurden ca. 30 ml Grünkugeln in das Schäumgefäß gefüllt und dieses mit Schrauben fest verschlossen. In der Vorwärmphase (120 s) wurde der Doppelmantel mit 95 °C weißem Wasser durchströmt. Der Druck auf den Deckel sinkt wegen der thermischen Ausdehnung der Schäumform. Nun wurde der Dampf aufgegeben. Der Dampf befeuchtet die Beschichtung der Grünkugeln und macht sie so dehnbar und klebfähig. Außerdem führt die Temperaturerhöhung zur Expansion des Pentans in den erweichten EPS-Kernen der Grünkugeln. Im Ergebnis dehnen sich die EPS-Kerne soweit als möglich aus und pressen dabei die Grünschichten zu nahezu ebenen Polyederzellwänden zusammen. In der Nachschäumphase wird die Expansion beendet und das System stabilisiert sich. Durch die anschließende Kühlung des Formmantels mit Leitungswasser (ca. 12-15 °C), wird die Glastemperatur des Polystyrols wieder unterschritten und damit jede weitere plastische Formänderung unterbunden.

Ziel des Arbeitspakets die Ermittlung der optimalen Schäumparameter und der Lagerfähigkeit der beschichteten Grünkugel. Die Lagerung erfolgte bei 5 °C im Laborkühlschrank im Polyethyleneimer (PE, Substrat 1) und in Glasflaschen (Substrat 2). Polyethylen ist nicht vollständig pentandicht, was beim Öffnen des Kühlschranks deutlich zu riechen war. Durch die Buchstaben A-E werden verschiedene Kombinationen aus Dampf- und Nachschäumzeit bezeichnet. Um die Schäumkraft vergleichen zu können, wurde diese jeweils über die Schäum- und Nachschäumzeit integriert und durch die Zeitdauer geteilt, so dass eine mittlere Schäumkraft ermittelt wurde. Bild 8 zeigt den Abfall der mittleren Schäumkraft der Grünkugeln im Verlaufe der Lagerzeit. Dabei sind keine Unterschiede in Bezug auf die Lagerung in PE-Behältern bzw. Glasflasche mit PE-Verschluss zu erkennen. Die Schäumkraft nimmt mit zunehmendem zeitlichem Abstand zwischen Vorschäumen, Beschichtung und Weiterverarbeitung (hier im Laborschäumer) ab. Ursache dafür ist das Ausdiffundieren des Treibmittels Pentan während der Lagerung. Dabei ist die Abnahme der Schäumkraft unabhängig vom Lagergefäß. Die besten Ergebnisse sind innerhalb der ersten 2 Wochen nach Vorschäumen erreichbar. Nach 4 Wochen sind noch ca. 75 % der Schäumkraft erreichbar.

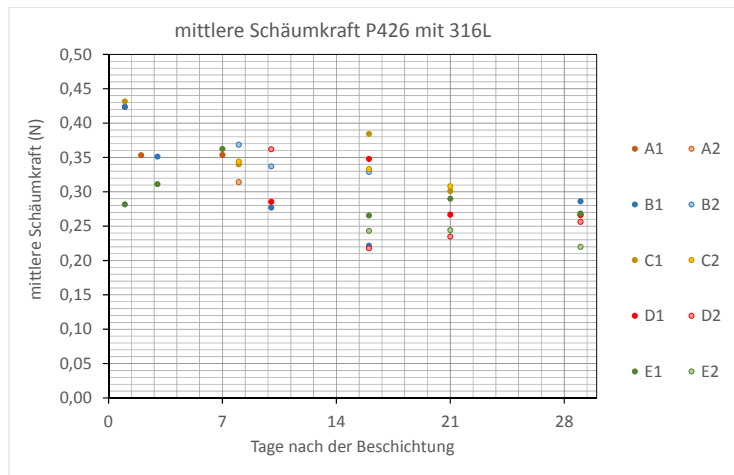


Bild 8 Schäumkraft des Substrats P426 in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Durch die Buchstaben A-E werden verschiedene Kombinationen aus Dampf- und Nachschäumzeit, durch die Ziffern 1 und 2 die Lagerung im PE- bzw. Glasbehälter bezeichnet.

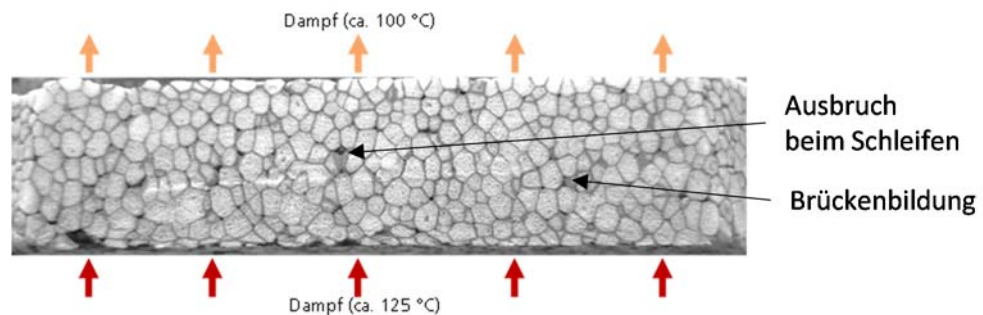


Bild 9 Aufgeschäumter beschichteter Probekörper im Schnitt.

Bild 9 zeigt einen aufgeschäumten Grünkörper im Schnitt. Durch die Entwicklung geeigneter Schäumparameter beschichteter Substrate konnte eine bereits befriedigende Schäumung erreicht werden. Als beste Parameter konnten identifiziert werden: Vorwärmen 120 s, Dampfaufgabe 30 s, Nachschäumphase 90 s. An präparierten Proben sind an der Schlißfläche folgende Details (Bild 9) zu erkennen:

- Die Zwickel zwischen einzelnen Schäumzellen sind zum größten Teil ausgeschäumt.
- Aufgrund der Temperaturdifferenz zwischen Ober- und Unterseite von etwa 25 K und der Dampfrichtung ist die Unterseite etwas stärker geschäumt als die Oberseite. Der Dampf erreicht die oberen Schichten nur zu Beginn der Schäumphase. Sobald die unten liegenden Schichten die Zwickel verschlossen haben, ist die Struktur nicht mehr durchströmbar und die oben liegenden Schichten werden nur noch durch Wärmeleitung erwärmt und schäumen deshalb nicht so stark.

- Fehlstellen der porösen Struktur: Packungsfehler können durch Brückenbildung beim Einfüllen der Grünkugel in die Form verursacht werden. In der Folge entstehen Hohlräume mit konkaven Wänden. Im Gegensatz zu solchen echten Fehlstellen haben beim Schleifen entstandene Ausbrüche ebene Flächen.

Durch Entbindern und Sintern dieser Probekörper (316) entstehen Schwindungen von 19-23 %. Insgesamt können so Formkörper mit Zellengröße von ~1 mm dargestellt werden.

B 1.5 Formgebung am Formteilautomat (FTA)

Im Fertigungsprozess soll die Formgebung am Formteilautomaten erfolgen. Der am Institut vorhandene Formteilautomat der Firma Kurtz GmbH ist ein aus der Verpackungsindustrie für die Fertigung von Polystyrolformteilen abgeleitetes Gerät.

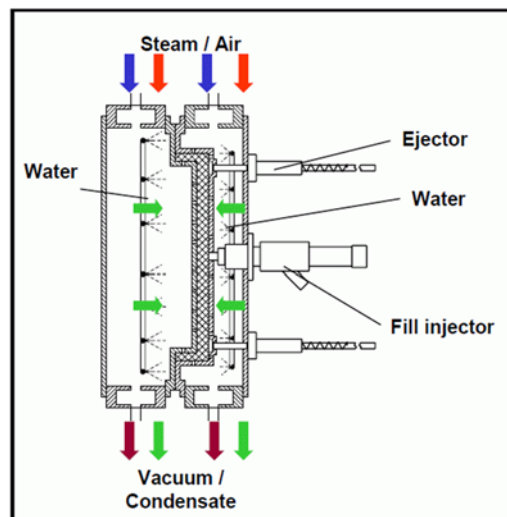


Bild 10 Schematische Darstellung der Dampfkammern des Formteilautomaten (FTA), aus ¹.

Bild 10 zeigt schematisch den Originalaufbau der Dampfkammern dieses Geräts. Darin steht die kreuzweise schraffierte Fläche für das zu fertigende EPS-Bauteil. Absaugung, Dampf und Luft sind für jede Seite einzeln aber auch gleichzeitig zuschaltbar. Mit dieser Anlage konnten bereits vor Projektbeginn Hohlkugelstrukturen hergestellt werden. Die Aufgabe im Projekt bestand darin, den Formgebungsprozess so modifizieren, dass die Fertigung von Polyederzellstrukturen in

¹ Kurtz GmbH, 2010

den benötigten Größen möglich ist. Der FTA wurde mit einem Dampfkammer-einsatz mit der Größe 200x280x40 mm³ ausgerüstet. Zum Einsatz kamen Grünkugeln mit P226-Trägerkugeln und Beschichtung mit 1.4016-Pulver, die ca. 1 Woche vor den Versuchen vorgeschäumt und anschließend beschichtet wurden. Wie die ersten Arbeiten am Gerät zeigten waren die Erkenntnisse aus B 1.4 zur PZS-Herstellung nicht direkt an den FTA übertragbar. So zeigten die ersten Versuche primär kein Verkleben der Grünkugeln (Bild 11a). Als Ursache wurde die geringe Sättigung des am FTA zur Verfügung stehenden Dampfes identifiziert. In den folgenden Versuchen wurde die Klebkraft der Grünkugeln durch das Einspritzen von Wasser vor dem Bedampfen erhöht. Das führte zum Verkleben der Zellen (Bild 11b). Allerdings zeigten sich Schwierigkeiten beim Trocknen und Entformen der Formkörper (Bild 11b und c).

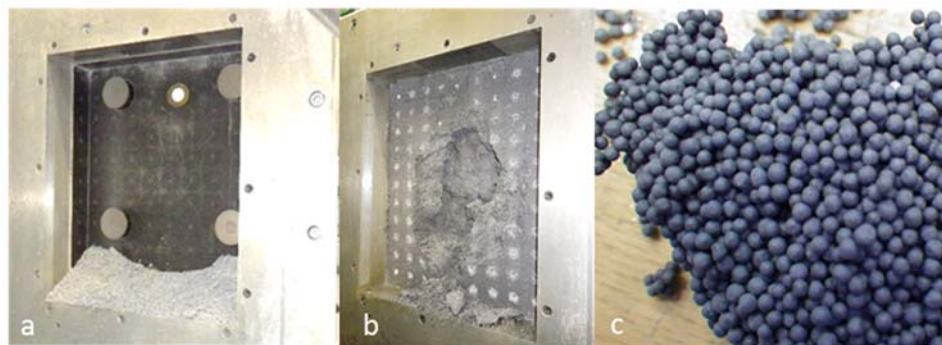


Bild 11 Ausgewählte Schadensbilder der FTA-Fehlversuche.

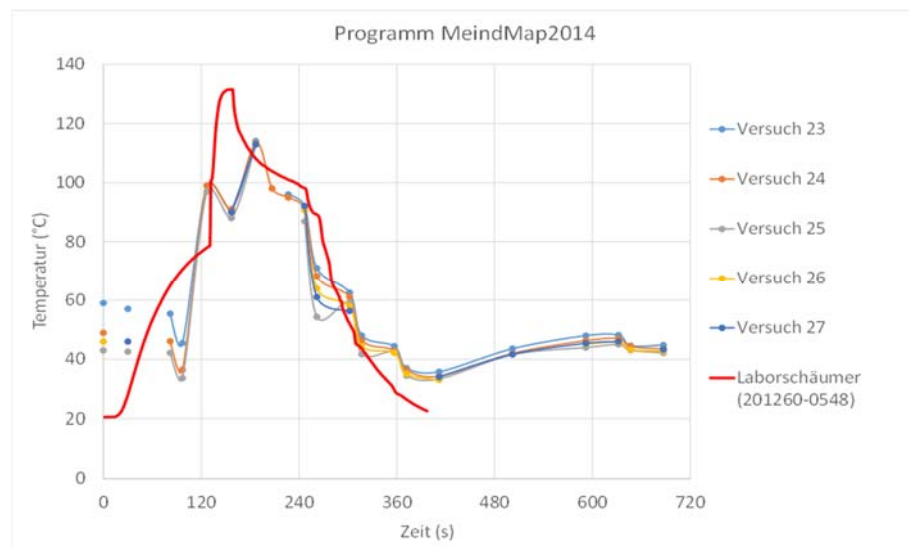


Bild 12 Temperaturverlauf des angepassten FTA-Programms im Vergleich zum Temperaturverlauf im Laborschäumer.

Das Programm zur Aufgabe von Wasser, Dampf und Kühlluft wurde an das Programm des Laborschäumers angepasst. Das Problem der noch weichen, schwer

entformbaren Formkörper konnte durch die Verwendung von Lochblechwinkeln verbessert werden. Diese Lochblechwinkel klebten an den Formkörpern und ließen sich nicht defektfrei entformen (Bild 13). Durch Verwendung von Silikon-, Öl- und PTFE-Spray konnte dieses Ankleben zwar vermindert werden, dafür aber traten vermehrt Risse im Formkörper auf, die auf verschleppte Trennmittel zurückgeführt wurden. Trotz aller noch vorhandenen Defekte und Unzulänglichkeiten konnte mit diesen Formkörpern der nächste Entwicklungsschritt begonnen werden.



Bild 13 Formkörper mit Lochblech. Im Hintergrund Formkörper mit Entformungsdefekten.

Die Restschäumfähigkeit des EPS in den Grün-PZS muss vor der Wärmebehandlung beseitigt werden, da die Formkörper bei Überschreitung der Glastemperatur am Beginn der Entbinderung ansonsten zerstört werden. Dies wird durch die Zerstörung der EPS-Schaumstruktur durch Aceton verhindert. Es kommt nicht zu einer Auflösung des Polystyrols, sondern zu einer so starken Erweichung, dass die Schaumstruktur zusammenbricht und das Polystyrol faden- oder schichtförmig zurück bleibt. Außerdem werden ein Teil der polymeren Hilfsstoffe aus der Beschichtung herausgelöst, was die Menge der thermisch zu zersetzenden Polymere vermindert.

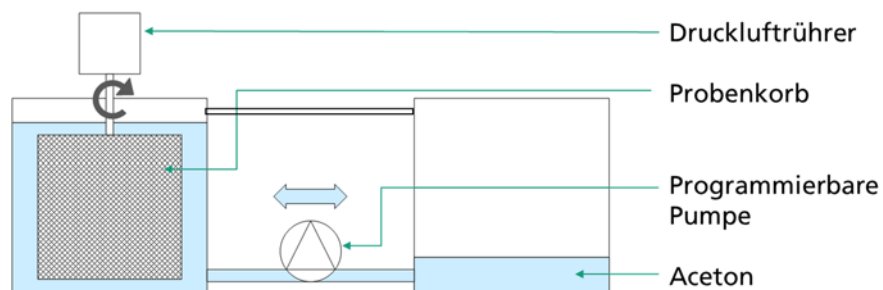


Bild 14 Aufbau der provisorischen Lösungsmittelentbinderungsanlage.

Um den Penetrationsweg des Acetons bis in den Kern der Grün-PZS zu verkürzen, wurden die Platten in Balken mit Querschnitten von ca. 60x40 mm² geschnitten. Außerdem wurde die in Bild 14 schematisch dargestellte Lösungsmittelentbindungsanlage aufgebaut. Darin wird das Aceton zusätzlich zum Rühren mit dem Druckluftrührer im Entbinderbehälter in regelmäßigen Abständen aus dem Entbinder- in den Vorratsbehälter und wieder zurück gepumpt. Das bewirkt ein Austropfen und neu Eindringen des Acetons in die Grünstrukturen und verbessert sowohl die Penetrationstiefe als auch die Menge der gelösten organischen Bestandteile. Mit Hilfe der provisorischen Lösungsmittelentbindungsanlage konnte eine hinreichend gleichmäßige Acetonbehandlung der PZS-Grünstrukturen erreicht werden.

Parallel zu den anderen Arbeitspaketen wurde weiter an der Verbesserung der Grün-PZS gearbeitet. Folgende Verbesserungen wurden angestrebt:

- Verkürzung der Zykluszeiten. Vor allem die Kühlung und Trocknung der Grünteile benötigte zu viel Zeit für eine Serienproduktion.
- Die Ausschäumung der Zwickel, d.h. der Übergang von der Hohlkugelstruktur zur Polyederzellstruktur, sollte vollständig sein.
- Keine Risse durch verschlepptes Trennmittel.
- Möglichst wenige Risse, die beim Entformen der feuchten und daher noch weichen Formkörper entstehen.

Der Ausgangspunkt für die notwendigen Verbesserungen waren die folgenden Punkte:

- Ein ausgeschäumtes PZS-Grünteil ist nicht mehr durchströmbar.
- Die Grundkonstruktion des FTA ermöglicht keine effektive Kühlung der Seitenwände mit trockener Luft.
- Die Wärmeleitfähigkeit des EPS ist sehr gering, was die Kühlung der Formkörper erschwert.

Zur Verbesserung der Kühlung wurde auf die Fertigung mit Hilfe von Einlegerwerkzeugen umgestellt. Die Einlegerwerkzeuge ermöglichten die Fertigung von PZS-Grünteilen mit kleinen Querschnitten und Öffnungen, durch die die Kühlluft strömen kann. Auf diese Weise wurde die mögliche Kühlleistung des FTA mit trockener Luft besser ausgenutzt und die Wege für die Wärmeableitung deutlich verkürzt. In der ersten Generation der Einlegerwerkzeuge wurde offenzelliger Stahlschaum (316, 10 ppi) mit einer Trennlage aus Silikonfolie verwendet. Die Formkörper-Kühlung war deutlich verbessert. Ein Nachschäumen trat trotz verkürzter Kühlzeiten nicht mehr auf. Allerdings war durch die Schäumkraft der Kugeln eine formschlüssige Verbindung mit dem offenzelligen Schaum entstanden

und die Entformung der nunmehr dünneren und deshalb noch empfindlicheren Bauteile nicht ohne Zerstörung möglich (Bild 15).

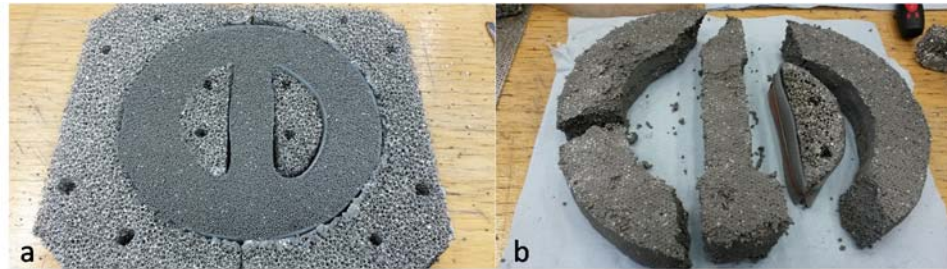


Bild 15 Einlegerwerkzeug der ersten Generation für Ringe für KSB (offenzelliger Stahlschaum (316, 10 ppi) mit Silikoneinlagen) a) befüllt mit Grünkugeln vor der Formgebung und b) beim Entformen zerstörter Formkörper.

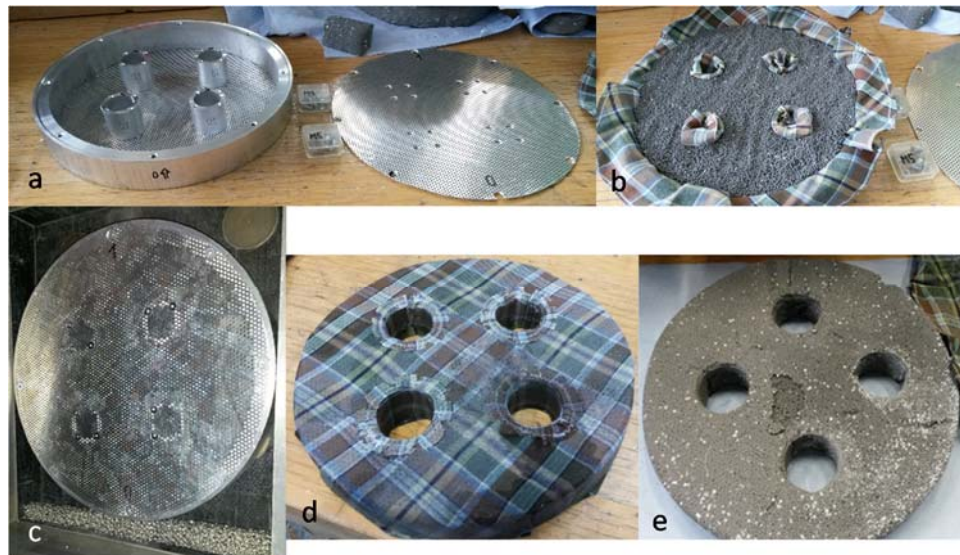


Bild 16 Einlegerwerkzeug der zweiten Generation für KSB-Ringe. a) Werkzeug aus Aluminiumlegierungen, b) befüllt mit Grünkugeln und textiler Trennung (100 % Baumwolle), c) gefülltes Einlegerwerkzeug in der Schäumkammer des FTA, d) Trocknung des Formkörpers in der textilen Hülle, e) nach Entfernung der textilen Hülle.

Bild 16 zeigt die zweite Generation der Einlegerwerkzeuge am Beispiel des Werkzeugs für die Ringe für KSB. Das starre Aluminiumwerkzeug bietet nur glatte Flächen, so dass eine schonende Entformung möglich ist. Über die vier kreisförmigen Öffnungen und den Werkzeugrand ist eine gute Kühlung möglich, die Wege der Wärme sind zu allen Punkten des Formkörpers <math><30\text{ mm}</math>. Die textile Hülle hat einerseits die Funktion eines Trennmittels. Die feuchten und klebrigen Grünkugeln können nicht mit dem Werkzeug verkleben und so zu Defekten führen. Die zweite Funktion der textilen Hülle besteht in der Stabilisierung der Grün-PZS bis zur vollständigen Trocknung. Diese kann aus dem Formkörperinneren nur durch Diffusion des Wassers entlang der Zellwände geschehen. Dies ist ein zeitaufwändiger Prozess, für den in der textilen Hülle genug Zeit bleibt, während das

Einlegerwerkzeug für die nächsten Zyklen zur Verfügung steht. Für die textilen Hüllen endlich auf ein technisches Textil (Cordura, 100 % Polyamid) mit sehr geringer Wasseraufnahme und guter Temperaturbeständigkeit zurückgegriffen. Damit konnte die Formgebung der PZS-Grünkörper auf industriell verwertbare Größen hochskaliert werden. In den nun folgenden Werkzeug-Generationen werden Grün-PZS mit endformnaher Geometrie hergestellt werden.

B 1.6 Entwicklung der Wärmebehandlung

Neben dem Formgebungsprozess kommt der Wärmebehandlung für die Eigenschaften der Bauteile eine zentrale Bedeutung zu. Hier wird durch die Prozessführung in der Entbinderung vor allem der Kohlenstoff- und Sauerstoffgehalt beeinflusst. Im Projekt zeigt sich, dass insbesondere die für KSB erstellten Bauteile aus Edelstahl 1.4016 einen deutlich erhöhten Kohlenstoff-Gehalt besaßen. Dadurch wurde eine effektive Cr-Verarmung verursacht, durch die die Korrosionseigenschaften außerhalb der geforderten Eigenschaftsbereiche lagen. Auf der anderen Seite sollte das vom Partner Rolls-Royce bevorzugte spröde Einlaufverhalten auch durch erhöhten Kohlenstoffgehalt erreicht werden.

Um bei der Fertigung einen Kohlenstoff/Sauerstoff-Gehalt einstellen zu können wurden zunächst analytische Untersuchungen der Entbinderung/Reduktion durchgeführt. Diese Analyse erfolgt mit Hilfe der im Haus entwickelten in-situ Prozessgasanalyse. Dazu wird mittels Fourier-Transform-Infrarot-Spektroskopie (FTIR) eine Inline-Analyse der Prozessgaszusammensetzung in einem Rohrofen durchgeführt. Der Versuchsaufbau und die Grundlagen dazu wurden bereits früher erarbeitet (s. [2]). Zusätzlich wurde in einigen Versuchen ein Massenspektrometer mit einer Kapillare angeflanscht und so zusätzliche Gasspezies bestimmt. Zur Parametrisierung der Entbinderung und der nachfolgenden Wärmebehandlungsschritte (Reduktion, Entkohlung) wurde jeweils in Versuche mit einer konstanten Heizrate von 3 K/min zunächst eine Bestimmung der relevanten Spezies und der Temperatur ihres Auftretens durchgeführt. In einigen Fällen wurden anschließend noch Rampen eingerichtet, mit denen die Prozesskinetik untersucht wurde. Im Einzelnen wurden die folgenden Untersuchungen durchgeführt:

B 1.6.1 Wärmebehandlung von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen

Aus früheren Projekten war bekannt, dass die Entbinderung von MCrAlY-1 unter inerter Atmosphäre am günstigsten ist. Dieser Weg wurde bei der Wärmebehandlung von MCrAlY-1-PZS weiterverfolgt. Abbildung 1 zeigt die Gasbildung von Formkörpern bei konstanter Heizrate unter inerter Ar-Atmosphäre. Insgesamt wird eine Vielzahl von Spezies beobachtet. Grob können die folgenden Temperaturstufen zugeordnet werden:

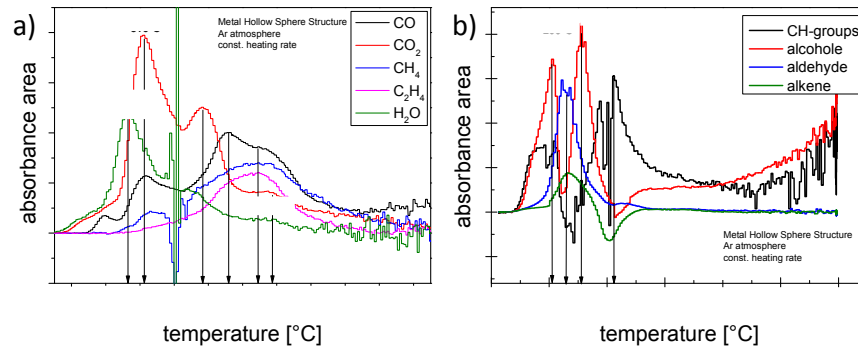


Bild 17 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAl-Hohlkugelstrukturen unter inerter Ar-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min. a) zeigt die entstehenden Gase, b) länger-kettige Spezies.

Tabelle 2 Temperaturverlauf der thermischen Zersetzung der organischen Bestandteile der Grün-PZS bei konstanter Heizrate.

Temperatur	Spezies	Vermutete Ursache
	Alkohole	Seitengruppenabspaltung
	Wasser, Alkohol	Seitengruppenabspaltung, Entfernung adsorbierter Moleküle
	Alkohole, CO ₂	Zersetzung des Backbones
	CH groups	Zersetzung des Backbones
	CO ₂	sekundäre Zersetzung
	CO	sekundäre Zersetzung
	CO, CH ₄ , C ₂ H ₄	sekundäre Zersetzung

Im Vergleich zu bekannten Werkstoffen zeigt dieser Prozess ungewöhnlich viele Stufen, die über breite Temperaturbereiche verteilt sind (solche Verbreiterungen von Stufen sind typisch für die Entbinderung unter inerter Atmosphäre).

Aus früheren Projekten ist bekannt, dass die Gesamtprozesszeiten für die Entbinderung im Sinne eines guten Sinterergebnisses möglichst kurz gehalten werden sollten. Es erscheint daher nicht ratsam, alle gemessenen Temperaturstufen einzeln „abzufahren“. Darüber hinaus ist es aufgrund der Breite der einzelnen Gasentwicklungsschwerpunkte sinnvoll, anstatt festgehaltener Temperaturen leichte Heizraten auch im Temperaturbereich stattfindender Zersetzungsprozesse durchzuführen. Aufgrund der geschlossenen Struktur der Polyederzellstruktur erscheint dies auch für die Reduktion des Innendrucks beim Entbindern im Sinne der Braunfestigkeit sinnvoll.

Aufgrund der vergleichsweise intensiven Bande im Bereich tiefer Temperaturen wird dieser Bereich entgegen den sonst im Haus üblichen Vorgehensweisen nicht vernachlässigt. Damit ergibt sich ein langsames Überstreichen der für die Seitengruppenabspaltung typischen Banden bis XXX °C. Der nächste wichtige Bereich erscheint die Abspaltung von CH-Gruppen mit dem Maximum bei XXX °C. Auf-

grund des breiten Temperaturfensters erfolgt auch hier eine langsame Aufheizung von XXX-XXX °C. Insgesamt ergibt sich für den in Abbildung 2 gezeigten zweiten Versuch folgendes Regime:

Tabelle 3 Temperaturregime des zweiten Entbinderversuchs.

Heizrate	Temperatur	Haltedauer
5 K/min	°C	-
1 K/min	°C	-
5 K/min	°C	-
0,5 K/min	°C	-
3 K/min	°C	30 min

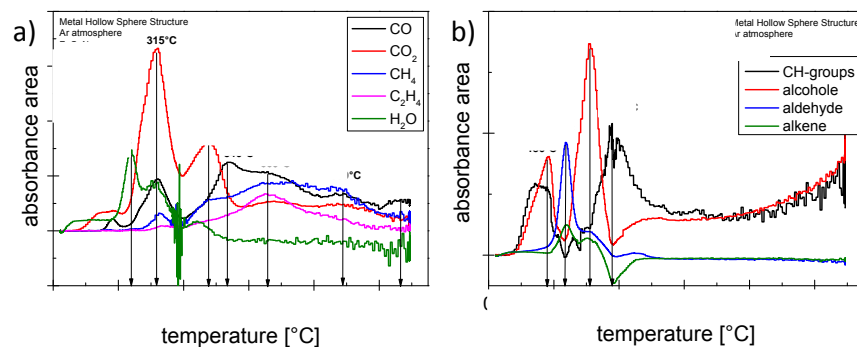


Bild 18 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAl-Hohlkugelstrukturen unter inerter Ar-Atmosphäre bei Anlegen einer zweistufigen Temperaturrampe in den Bereichen XXX °C und XXX °C. a) zeigt die entstehenden Gase, b) längerkettige Spezies.

Die Einführung von leichten Rampen im unteren Temperaturbereich führt nur zu wenigen signifikanten Änderungen des Gesamtbildes.

Tabelle 4 Temperaturverlauf der thermischen Zersetzung der organischen Bestandteile der Grün-PZS im zweiten Entbinderversuch.

Temperatur	Spezies	Vermutete Ursache
	Alkohole	Seitengruppenabspaltung
	Wasser, Alkohol	Seitengruppenabspaltung, Entfernung adsorbierter Moleküle
	Alkohole, CO ₂	Zersetzung des Backbones
	CH groups	Zersetzung des Backbones
	CO ₂	sekundäre Zersetzung
	CO	sekundäre Zersetzung, Reduktion
	CO, CH ₄ , C ₂ H ₄	sekundäre Zersetzung, Reduktion
	CO, CH ₄	Reduktion
	CO	Reduktion

Gegenüber den Messungen mit konstanter Heizrate ergeben sich folgende Änderungen

- Verringerung der Temperatur des Auftretens von Alkoholen (aufgrund höherer Heizrate wäre eine höhere Temperatur aufgrund der Temperaturverschleppung zu erwarten gewesen)
- Verringerte Intensität der CH-Gruppen vor der zweiten Stufe bei XXX °C
- Leicht verringerte Temperatur des Auftretens von CH-Gruppen. Hier auch eine etwas verringerte Bandbreite.

Insbesondere bei den höheren Temperaturstufen werden keine signifikanten Veränderungen beobachtet. Leicht verändert ist das Bild der zeitlich aufgetragenen Intensität (Bild 19).

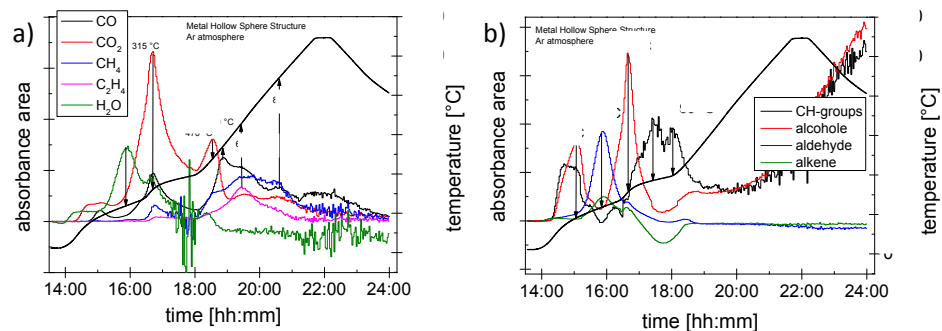


Bild 19 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter inerte Ar-Atmosphäre bei Anlegen einer zweistufigen Temperaturrampe in den Bereichen XXX °C und XXX °C als Funktion der Zeit. a) zeigt die entstehenden Gase, b) länger-kettige Spezies.

Hier sind insbesondere die temperaturbezogenen Bandbreiten im tiefen Temperaturbereich deutlich verringert. Eine gut abgrenzbare Stufe bei etwa XXX °C kann isoliert werden. In gleicher Weise ist die Hauptstufe der Zersetzung der Backbones bei XXX °C gut auszumachen. Lediglich das Auftreten der CH-Gruppen erstreckt weiterhin einen breiteren Bereich. Aus diesen Beobachtungen können zur Verbesserung des bisherigen Regimes folgende Schlüsse gezogen werden:

- Vorgänge bei <200 °C können vernachlässigt werden.
- Eine Haltestufe wird bei XXX °C zum Abbau von Aldehyden/Wasser eingefügt.
- Festhalten der Entbinderung bei XXX °C zur Zersetzung der Backbones
- Im Bereich von XXX °C ist verlangsamtetes Austreiben der CH-Gruppen möglich.

Erfahrungsgemäß fallen CO₂- und CO-Konzentration oberhalb der Zersetzungstemperatur bei festgehaltener Temperatur sehr schnell ab, mit leichten Heizraten können hier bessere Ergebnisse erzielt werden. Daher wird bei XXX °C eine leichte Heizrate bis zum Maximum des CO-Gehaltes bei XXX °C eingefügt. Das anschließende Aufheizen bis XXX °C dient der Entfernung von Kohlenwasserstoffen und dem Vorsintern. Aus diesen Erkenntnissen wurde ein weiteres Messregime mit den folgenden Parametern bestimmt:

Tabelle 5 Messregime des dritten Entbinderversuchs.

Heizrate	Temperatur	Haltedauer
3 K/min	C	30 min
3 K/min	C	60 min
3 K/min	C	-
0,5 K/min	C	-
3 K/min	C	-
1 K/min	C	-
3 K/min	C	60 min

Mit diesen Parametern wurde ein weiterer Zyklus durchgeführt, der in Bild 20 dokumentiert ist. Die Diagramme zeigen Temperaturstufen, die zum Abbau von Entgasungsprodukten führen. Bei genauer Analyse der wahren Temperaturen (also der Temperatur, die in der Nähe des Sinterguts gemessen wird) ist jedoch ein vergleichsweise großer Unterschied zwischen eingestellter und gemessener Temperatur zu erkennen. Dabei beginnt die erste Stufe, die geplant bei XXX °C starten sollte bereits bei XXX °C (Markiert im Bild durch einen Pfeil). Exakt bei dieser Temperatur ist zufällig ein starker Abbau von Alkoholen und CH-Gruppen zu sehen, der (wie oben dargelegt) allerdings ignoriert werden sollte.

Die zweite Stufe sollte bei XXX °C beginnen, startet aber bereits bei XXX °C. Auch hier wird zufällig exakt eine Stufe getroffen, in der Wasser und Aldehyde abgebaut werden und ursprünglich als erste Stufe eingeplant wurde. In diesem Bereich zeigt die CO₂- und die Alkohol-Freisetzung ein erstes Maximum bei XXX °C. Das eigentliche Maximum dieser Gasentwicklung (das bei etwa XXX °C liegen sollte) wird aber durch eine starke IST-Heizrate in diesem Bereich überfahren. Dadurch entsteht hier ein doppelter Peak.

Die dritte Stufe mit einer Heizrate von 0,5 K/min geplanten Temperaturen von XXX °C verringert sich ebenfalls, fällt aber in einen Zwischenbereich, in dem keine nennenswerten Zersetzungsprozesse stattfinden. Dagegen wird der Bereich um XXX °C schnell durchfahren. Hier ist aber eine besonders starke Gasentwicklung zu sehen, die eigentlich durch eine Haltezeit abgefedert werden sollte.

Die nächste Stufe zwischen XXX °C erfüllt zwar ihren Zweck (Abbau von CO₂), dieser Punkt kann aber aufgrund relativ geringer Höhe auch fallengelassen werden.

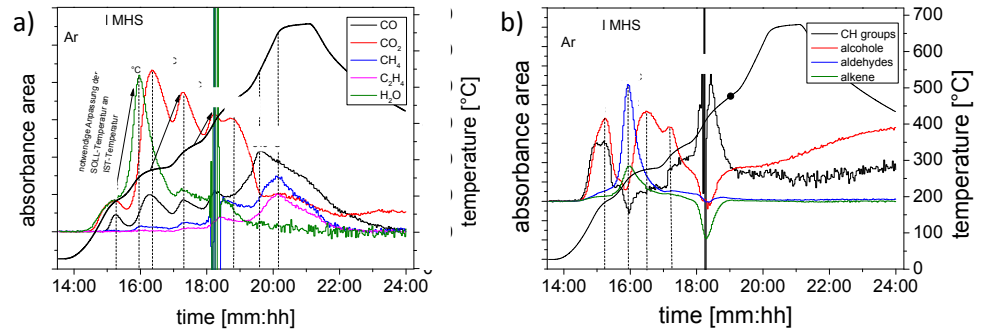


Bild 20 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter inerte Ar-Atmosphäre bei Anlegen einer vierstufigen Temperaturrampe als Funktion der Zeit. a) zeigt die entstehenden Gase, b) längerkettige Spezies.

Insgesamt resultiert aus den Ergebnissen für die Entbinderung das folgende verbesserte Schema:

Tabelle 6 Realisiertes endgültiges Entbinderungsregime.

Heizrate	Temperatur	Haltezeit
K/min	C	30 min
K/min	C	60 min
K/min	C	-
K/min	C	-
K/min	C	60 min

Sinterung von Ar-entbinderten Formteilen

MCrAlY-1-MHS-Formteile wurden unter den oben genannten Bedingungen entbindert. Die so behandelten Formteile wurden nun unter Wasserstoff unter Verwendung einer konstanten Heizrate von 3 K/min behandelt. Das Ergebnis zeigt Bild 21.

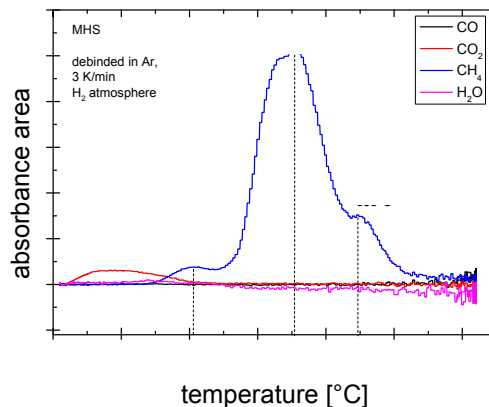


Bild 21 In-situ Prozessgasanalyse von entbinderten MCrAl-Hohlkugelstrukturen unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min.

Die Messung zeigt, dass lediglich Methan in relevanten Mengen auftritt. Längerkettige Moleküle werden nicht in relevanten Mengen gemessen. Die Methanbildung zeigt drei Peaks mit Maxima bei XXX °C. Der erste Peak fällt mit einem heftigen Maximum gleicher Temperatur unter inerten Bedingungen zusammen, bei dem üblicherweise noch Zersetzungsprozesse organischer Anteile stattfinden. Offenbar findet hier unter den gewählten Entbinderungsparametern noch keine vollständige Entbinderung statt. Der zweite Peak ist ein typischer Peak, der in vielen anderen Versuchen bereits beobachtet wurde und von uns einer maskierten carbothermischen Reduktion von Eisenoxiden zugeschrieben wird. Der dritte Peak ordnen wir ebenfalls einer carbothermischen Reduktion zu. Messungen anderer Arbeitsgruppen der Wärmebehandlung von Edelmetallen zeigen bei diesen Temperaturen Reduktionsprozesse von Chromoxiden. Wir vermuten daher auch hier eine maskierte carbothermische Reduktion von Chromoxiden. Für die Sinterung von unter Ar entbinderten Formteilen ergibt sich daraus das folgende Regime:

Tabelle 7 Temperaturregime für die Sinterung von unter Ar entbinderten Formteilen.

Heizrate	Temperatur	Haltezeit
10 K/min	°C	30 min
10 K/min	°C	60 min
10 K/min	°C	30 min
10 K/min	°C	60 min

B 1.6.2 Wärmebehandlung von ferritischen Cr-Stählen für niedrige C-Gehalte

Die obigen Regime funktionieren für MCrAlY-1, erzielen für Cr-Stähle aber zu hohe C-Gehalte. Aufgrund der daraus resultierenden Korrosionsneigung von Edelstählen wurde ein Regime entwickelt, das durch eine zusätzliche Aufladung mit Sauerstoff durch verstärkte carbothermische Reduktionsprozesse zu niedrigen C-Verunreinigungen führen sollte. Dazu wurden Formteile aus Edelstahl 1.4016 getestet. Die Formteile wurden mit dem Formteilautomat hergestellt und anschließend in Aceton zur Lösungsmittelentbinderung eingelegt. Aus diesen Formteilen wurden Proben mit Größen von etwa 15x30x60 mm herausgetrennt. Die Strukturen wurden zunächst unter dem bisher gültigen Standard-Entbinderungs-Regime für 1.4016-PZS im Entbinderungs-ofen unter Ar-H₂-Atmosphäre wie folgt entbindert:

Tabelle 8 Entbinderung von 1.4016 unter Ar-H₂.

Heizrate	Temperatur	Haltezeit
3 K/min	°C	30 min
3 K/min	°C	60 min
3 K/min	°C	60 min
3 K/min	°C	-
1 K/min	°C	-

Anschließend wurden Nachentbinderungen unter Ar-O₂ bei 600 °C/0', 420 °C/120' und 370 °C/0' durchgeführt. Die Heizraten betragen jeweils 3 K/min, die Durchflussraten 2,5 l/min. Alle Formteile wurden abschließend unter Wasserstoff bis auf XXXX °C mit konstanter Heizrate geheizt. Die Messungen wurden sowohl mit FTIR als auch mit MS durchgeführt. Nach der Entbinderung unter ArH₂ besitzen die Formteile C-Gehalte von 1 – 1,7 % und O-Gehalte von 0,33-0,35 %.

Bild 22 zeigt das Ergebnis der oxidierenden Nachbehandlung bis 600 °C. Folgende Beobachtung erscheinen dabei in der Aufheizphase wesentlich:

- Bei 385 °C besitzt H₂O ein Maximum
- Beginnend bei 310 °C ist eine Abnahme des O₂-Gehalts in der Atmosphäre von zunächst 2,7 % auf minimal 0,68 % zu erkennen.

- Der mittels FTIR gemessene CO₂-Gehalt zeigt mehrere Maxima. Dabei sind die Schwankungen erheblich. Der mittels MS gemessene CO₂-Gehalt zeigt beim Heizen ein Maximum von 0,89 % bei 465 °C.
- Bei 465 °C zeigt CO-Gehalt ein Maximum.
- Bei 465 °C zeigen die mittels MS gemessenen Alkohole ein Maximum.
- Alle Maxima verschieben sich in der Abkühlphase erheblich.
- Nach der oxidierenden Nachbehandlung besitzen die Formteile C-Gehalte von 0,43 % und O-Gehalte von 8,3 %.

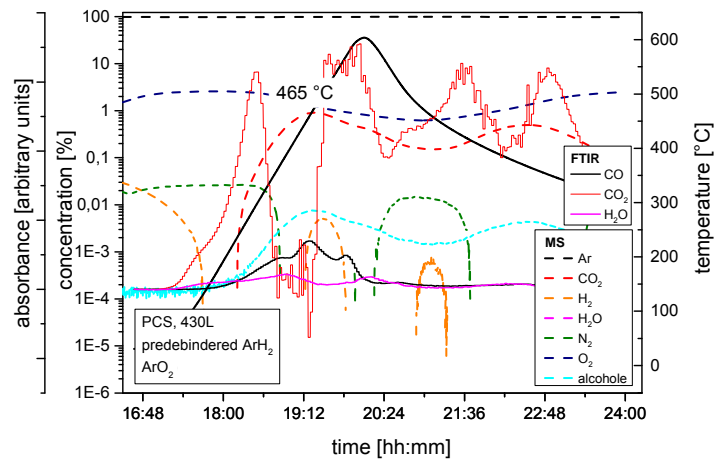


Bild 22 In-situ Prozessgasanalyse von entbinderten PZS aus Stahl 1.4016 unter oxidierender ArO₂-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min auf 600 °C.

Zusätzlich wurden Messungen mit verringerten Maximaltemperaturen durchgeführt. Bild 23 zeigt das Ergebnis der oxidierenden Nachbehandlung bis 420 °C. Die Ergebnisse der Messung weichen nicht stark von der Messung bis zu höheren Temperaturen ab.

- Der Sauerstoffgehalt nimmt von 2,7 % bei 300 °C bis auf 0,81 % ab. Der niedrigste Wert wird mit Erreichen der Maximaltemperatur eingenommen.
- Der CO₂-Gehalt (MS) zeigt sein Maximum von 1,47 % ebenfalls bei Erreichen der Maximaltemperatur.
- Der O₂-Gehalt steigt bei $T=konst.$ mit einer Rate von $6,5 \cdot 10^{-5} \text{ min}^{-1}$ auf 1,42 % an. Der CO₂-Gehalt (MS) verhält sich gegenläufig mit einer Rate von $1,1 \cdot 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ auf 0,39 %.

- Der Alkoholgehalt verhält sich analog zum CO₂-Gehalt.
- Nach der oxidierenden Nachbehandlung besitzen die Formteile C-Gehalte von 0,42 % und O-Gehalte von 1,63 %.

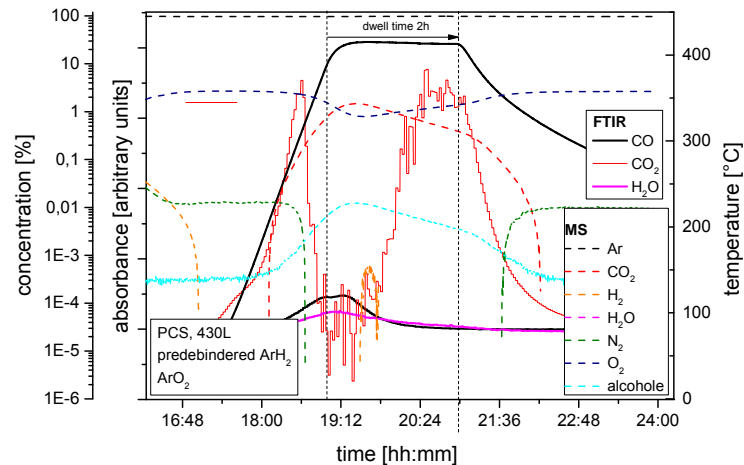


Bild 23 In-situ Prozessgasanalyse von entbinderten PZS aus Stahl 1.4016 unter oxidierender Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min auf 420 °C und 120 min halten.

Messungen mit einer Nachbehandlung bei 370 °C zeigen analoge Ergebnisse. Lediglich die Sauerstoff- und Kohlenstoffgehalte unterscheiden sich mit C-Gehalten von 0,99 % und O-Gehalten von 0,58 % deutlich.

Insgesamt wird deutlich, dass durch die Erhöhung der Sauerstoffgehalte in der Probe Reduktionsprozesse ermöglicht werden, die sich in der Bildung von CO₂ und CO (entsprechend dem Boudouard-Gleichgewicht) äußern. Nennenswerte Reaktionen sind ab etwa 300 °C zu erkennen. Dabei können durch den verringerten O₂-Gehalt in der Atmosphäre Oxidationsprozesse identifiziert werden. Diese Prozesse haben bei ~450 °C ein Maximum.

Bei konstanter Temperatur verringern sich diese Prozessraten mit konstanter Rate. Die Haltezeit kann daher im Prozess als einfach zu handhabender Parameter zur Beeinflussung des C/O-Verhältnisses verändert werden. Prinzipiell unterscheidet sich die bei niedriger Temperatur (370 °C) durchgeführte Nachentbinderung qualitativ kaum von denen bei höherer Temperatur abgelaufenen Zyklen. Damit kann auch die Maximaltemperatur zur Beeinflussung des C/O-Verhältnisses verändert werden.

Ergebnisse der Reduktion der nachentbinderten Formteile

Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden. zeigt das Ergebnis der Reduktionsbehandlungen der bei verschiedenen Temperaturen vorbehandelten Proben. Dabei fallen die folgenden Ergebnisse ins Auge:

- Die entstehenden Gase und die Temperaturen ihrer Entstehung unterscheiden sich bei allen drei Zyklen nicht signifikant.
- Allen Messungen gemeinsam ist das Entstehen von Wasser bei XXX °C sowie das Entstehen von CO bei XXX °C.
- Bei den nicht mit einer Haltezeit versehenen Messungen erscheint ein Methandoppelpeak bei XXX °C und XXX °C. Bei der mit einer Haltezeit von 120' bei XXX °C behandelten Probe ist hier lediglich ein Einzelpeak bei XXX °C sichtbar.
- Im Temperaturbereich des zweiten Methanpeaks sind ausgeprägte Maxima einer O₂-Bildung zu erkennen. Dieses Maximum tritt auch bei der mit Haltezeit von 120' bei XXX °C behandelten Probe auf.
- Die Verhältnisse der Peakhöhen sind bei den bei XXX °C und XXX °C nachbehandelten Proben vergleichbar. Die bei XXX °C behandelte Probe zeigt dagegen einen deutlich höheren Methangehalt, bei deutlich verringertem Wassergehalt bei tiefer und CO-Gehalt bei hoher Temperatur.
- Nachentbinderung bei XXX °C: C-Gehalt 0,01 %, O-Gehalt 0,2 %
- Nachentbinderung bei XXX °C: C-Gehalt <0,01 %, O-Gehalt 0,2 %
- Nachentbinderung bei XXX °C: C-Gehalt <0,39 %, O-Gehalt 0,04 %

Aus den Messungen können folgende Schlüsse gezogen werden:

- Die ablaufenden thermochemischen Reaktionen erscheinen bei allen drei Varianten unverändert.
- Die Wasserbildung bei tiefer Temperatur ist Ausdruck der direkten Reduktion durch die Wasserstoff-Atmosphäre.
- Die Methanbildung bei XXX °C ist das Ergebnis der direkten Kohlenstoffreduktion via $C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$
- Die Methanbildung bei XXX °C kann durch die gleichzeitige Messung von O₂ durch eine maskierte carbothermische Reduktion erklärt werden. Dabei erfolgt zunächst eine carbothermische Reduktion via $C + O \rightarrow CO$. In Wasserstoffatmosphäre zerfällt das CO via $CO + 6 H_2 \leftrightarrow CH_4 + H_2O$. Das Wasser zerfällt dabei instantan in H₂ und O₂.
- Bei hoher Temperatur erfolgt die Reduktion der inneren Sauerstoffanteile durch eine carbothermische Reduktion.
- Die oxidative Nachbehandlung bei XXX °C ohne Haltezeit und bei XXX °C mit 120' Haltezeit hat vergleichbare Auswirkungen.

- Die Nachbehandlung bei niedrigerer Temperatur hinterlässt einen im Vergleich höheren Kohlenstoffgehalt. Dadurch verlaufen die Methanisierung heftiger und die Reduktion weniger stark. Offenbar kann also vor allem durch die Einstellung der Nachentbinderungs-temperatur das C/O-Verhältnis der Formteile geregelt werden.

Das Ergebnis ist die Empfehlung für eine Nachentbinderung bei XXX °C (60'). Insgesamt ergibt sich das in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** gezeigte Regime für Edelmehle mit geringen C-Gehalt.

B 1.6.3 Übertragung der Ergebnisse auf Pilotanlagen

Die in den Laboranlagen gewonnen Parametrisierungen wurden nun auf Wärmebehandlungsanlagen im Pilotmaßstab übertragen. Dabei blieben die SOLL-Werte bestehen, lediglich die IST-Werte mussten aufgrund des individuellen Nachlaufverhaltens des jeweiligen Ofentyps angepasst werden. Diese Anpassung erfolgte auf Erfahrungswerten.

Die Entbinderung und die oxidierende Nachentbinderung erfolgten dabei in einem Ofen der MUT Advanced Heating GmbH, der über eine Grundfläche von 300x450 mm verfügt. Für die Sinterung wurden die Formteile in einen Sinterofen des gleichen Herstellers transferiert, der über eine nutzbare Grundfläche mit Durchmesser 500 mm verfügt.

Auf diese Weise wurden größere Bauteile zur weiteren Prüfung bei den Partnern gefertigt. Eine detaillierte Beschreibung der Bauteilfertigung ist im Bericht zum Arbeitspunkt C 4. zu finden. Mit dem Werkstoff 1.4462 wurden auf diese Weise Bauteile mit einem Kohlenstoffgehalt im Bereich der Nachweisgrenze gefertigt. Die Sauerstoffgehalte liegen im Bereich von 0,2-0,4 m.-%. Die Restporosität der Zellwände beträgt dabei typischerweise ~3 %.

Für den Partner Rolls-Royce sollten sowohl Bauteile mit hohem als auch niedrigem C-Gehalt und auch hoher und niedriger Porosität erzeugt werden. Zur Erreichung eines hohen C-Gehalts wurde das obige Regime ohne oxidierende Nachentbinderung verwendet. Die so erreichten Restgasgehalte lagen zwischen 1,07 und 1,96 m.-%. Mit oxidierender Nachbehandlung wurden C-Gehalte von 0,06-0,11 m.-% erreicht. Durch eine Wahl der Sinter-temperatur zwischen XXXX und XXXX °C konnte die Wandporosität auf Werte zwischen 1,1 und 40,2 % eingestellt werden. Weitere Details dazu finden sich im Teil C 4 dieses Berichts.

B 2 Entwicklung der Fügeverfahren

B 2.1 Entwicklung des Lötverfahrens

Das Lötverfahren wurde prinzipiell durch den Partner Rolls-Royce bzw. sein Unterauftragnehmer entwickelt. Das Fraunhofer IFAM unterstützte diese Aktivitäten plangemäß durch die Anfertigung metallografischer Analysen der Lötverbindungen. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

Je 85 PZS-Proben ($10 \times 10 \times 20 \text{ mm}^3$) wurden aus MCrAlY-X wurden nach dem Sintern durch Drahterodieren zugeschnitten. Auf je 5 dieser Proben wurde durch eine Wärmebehandlung bei 1150 °C an Luft eine hauptsächlich aus Aluminiumoxid bestehende Schutzschicht erzeugt. Erfahrungsgemäß führt die Bildung dieser Schutzschichten zu einer massiven Verminderung der Heißgaskorrosion. Die Lötversuche wurden in 3 Varianten durchgeführt: Im gesinterten und erodierten Zustand (ohne Voroxidation), im Voroxidierten Zustand und für die dritte Variante wurde die voroxidierte Probe an der Lötfläche überschleift. Gelötet wurde immer auf Hastalloy X-Substrat, was dem Werkstoff der Turbinenwand entspricht.

Bild 24 zeigt die Ergebnisse der MCrAlY-1-PZS-Proben. Bei einem Kohlenstoffgehalt von 1,16 m-% betrug die Zellwandporosität der Proben 1,1 %. Ohne Voroxidation (Bild 24a) und nach den Abschleifen der Oxidschicht auf der zu lötenen Probenseite (Bild 24c) zeigt sich eine sehr gute stoffschlüssige Anbindung der Stege an die Grundplatte. Bleibt die voroxidierte Probe unbehandelt, verhindert die Oxidschicht die Benetzung der Stege mit dem Lot und damit den Stoffschluss. Das gleiche Verhalten zeigt sich bei der MCrAlY-2-Probe (Bild 25). Hier ist im Vergleich der beiden Schlibfbilder besonders deutlich zu sehen, dass die Oxidschicht die Benetzung der Stege mit Lot verhindert (Bild 25c). Bei den MCrAlY-3-PZS haftete die voroxidierte Probe zwar auf dem Blech, im Schlibfbild (Bild 26b) ist aber zu sehen, dass die Anbindung nicht ausreichend ist. Auch in der abgeschliffenen Variante ist kein ausreichender Stoffschluss zu erkennen. Insgesamt kann nur bei nicht voroxidierten PZS von einem guten Stoffschluss ausgegangen werden (Bild 25).

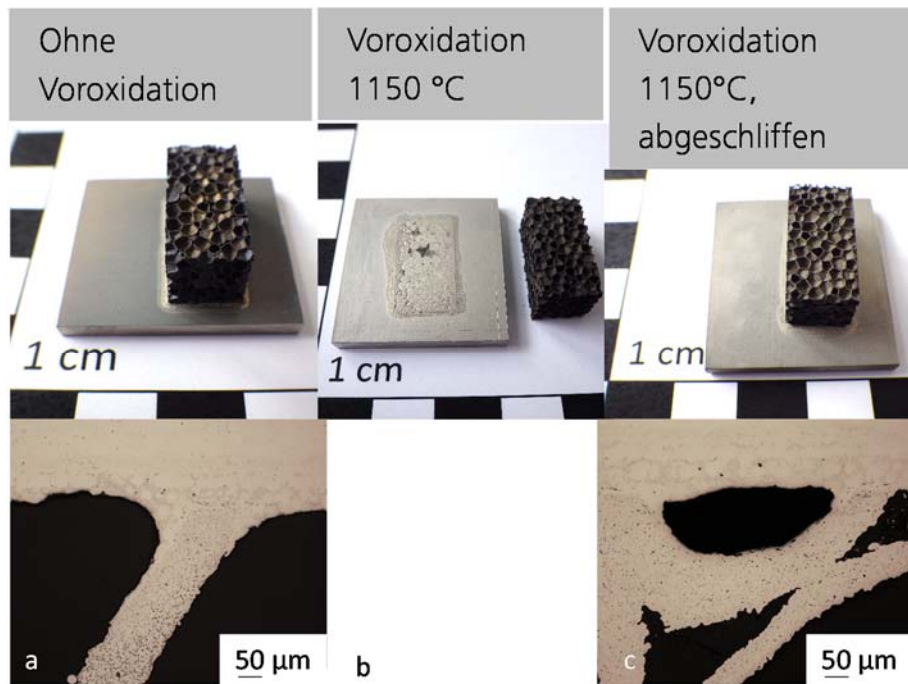


Bild 24 Ergebnis der Lötversuche der MCrAlY-1-PZS.

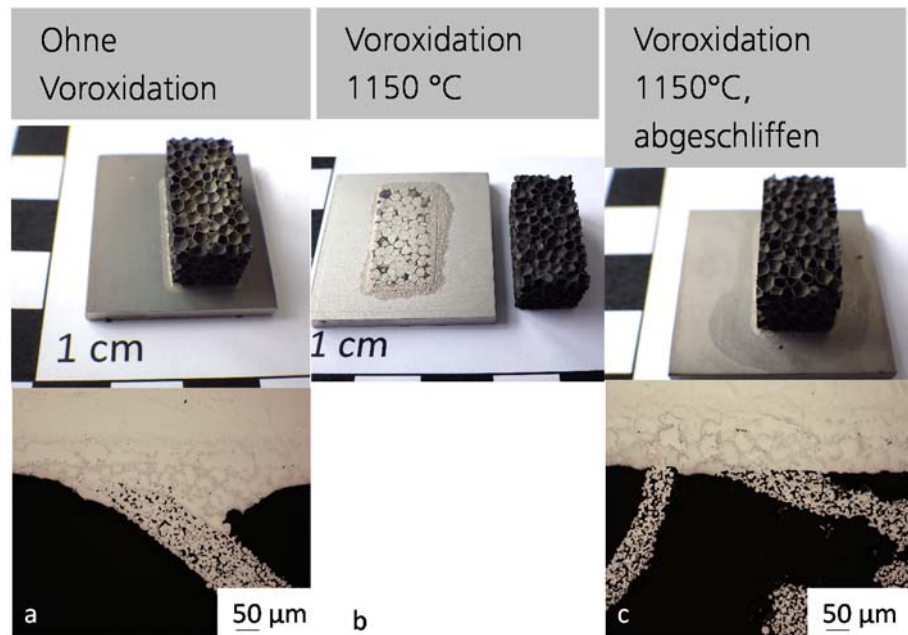


Bild 25 Ergebnis der Lötversuche der MCrAlY-2-PZS.

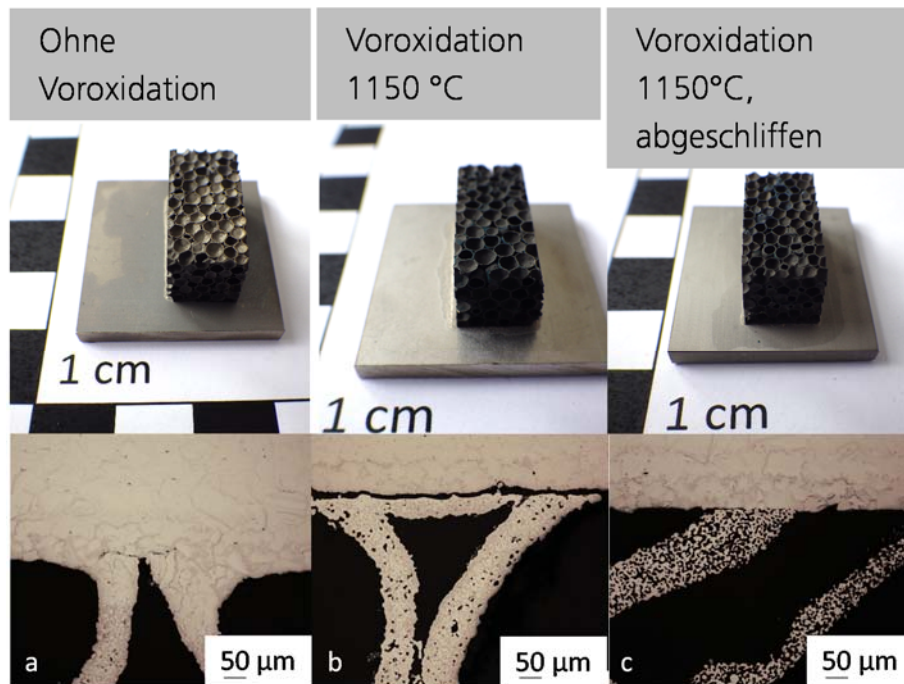


Bild 26 Ergebnis der Lötversuche der MCrAlY-3-PZS.

B 2.2 Entwicklung des Angussverfahrens

Das Angussverfahren wurde ausschließlich beim Partner KSB durchgeführt. Entgegen der ursprünglichen Planung waren dazu am IFAM keine Arbeiten notwendig.

C Bauteilentwicklung

C 4 Fertigung von zellularen Strukturen für die Demonstrator-Elemente

KSB benötigte als Demonstrator-Bauteile PZS-Ringe aus Duplex-Stahl (1.4462) mit folgenden möglichen Maßen:

Tabelle 9 Mögliche Maßkombinationen für Demonstrator Pumpendichtungen für KSB.

Außendurchmesser	Innendurchmesser	Höhe
180 mm	150 mm	>17 mm
150 mm	119 mm	>17 mm
140 mm	119 mm	>17 mm
131 mm	114 mm	>17 mm

Die Bauteile wurden wie im Abschnitt B (Werkstoff- und Technologie-Entwicklung) beschrieben gefertigt. Zur Herstellung der Grün-PZS am FTA fand das Ringwerkzeug der zweiten Generation Verwendung (Bild 16). Diese war für Schwindungen zwischen 10 und 15 % ausgelegt. Diese Werte sind Erfahrungswerte für Hohlkugelstrukturen aus ferritischen Stählen. Bei dem hier neu eingesetzten Duplexstahl 1.4462 traten horizontal Schwindungen von ca. 20 % und vertikal von 28 % auf. Dadurch war es nicht möglich Ringe der mittleren Größe (Außendurchmesser 140 mm bzw. 150 mm) aus den gesinterten Rohlingen zu schneiden. In Absprache mit KSB wurden 8 Demonstratorringe der Maße 180x150 mm und 8 Ringe der Maße 130 x114 / 130x119 mm geliefert. Bild 27 zeigt ein Beispiel.



Bild 27 Demonstrator Pumpendichtring (Außendurchmesser 130 mm).

Von Rolls-Royce wurden als Demonstratorbauteile Polyederzellproben aus MCrAlY-3 für Screeningtests zur Parameterermittlung für den Einsatz in Flugzeugturbinen mit vier verschiedenen Parameterkombinationen festgelegt. Tabelle 10 gibt die jeweiligen Zielbereiche für den Kohlenstoffgehalt und die Porosität der Zellwände an. Von jeder der vier Chargen C0P0 bis C1P1 wurden

- 3 Rub-in Proben (100x13x13 mm³),
- 3 Lötproben: (20x10x10 mm³) und
- Ca. 60 Korrosionsproben: (20x10x10 mm³)

benötigt. Dazu kam 1 Probe für die Analysen (20x10x10 mm³), die am IFAM-Dresden verblieb.

Tabelle 10 Parameterkombinationen der MCrAlY-3-PZS-Proben für RR.

		Kohlenstoffgehalt	
		~ 0,1 %	~ 1 - 1,6 %
Porosität	< 5 %	C0P0	C1P0
	~ 30 %	C0P1	C1P1

Die von Hollomet zugelieferten Grünkugeln wurden im FTA mit Hilfe des Einlegerwerkzeug der zweiten Generation für Balken (38x60x180 mm³, Bild 28) mit der zweiten Sorte textiler Einleger (Cordura) verarbeitet.

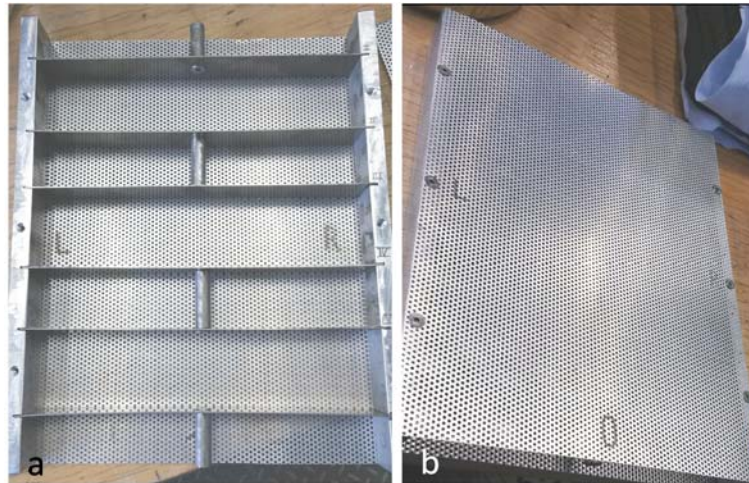


Bild 28 Einlegerwerkzeug (FTA) der zweiten Generation für Balken. a) offen, b) geschlossen.

Alle Balken wurden in der provisorischen Lösungsmittelentbindungsanlage vor-entbindert. Die Wärmebehandlung startete für alle Chargen mit der thermischen Entbinderung bis XXX °C (Bild 29a). Für die Chargen C1P1, C0P1 und C0P0 erfolgte die Entbinderfahrt unter Ar/H₂ (95/5). Beide Chargen C1P0 wurden unter Formiergas (N₂/H₂) entbindert. Der weitere Verlauf richtete sich nach der geforderten Parameterkombination. Die kohlenstoffarmen Chargen (C0P0 und C0P1)

erhielten im Anschluss eine Nachoxidationsbehandlung unter Ar/O₂ (97/3) bis XXX °C (Bild 29b).

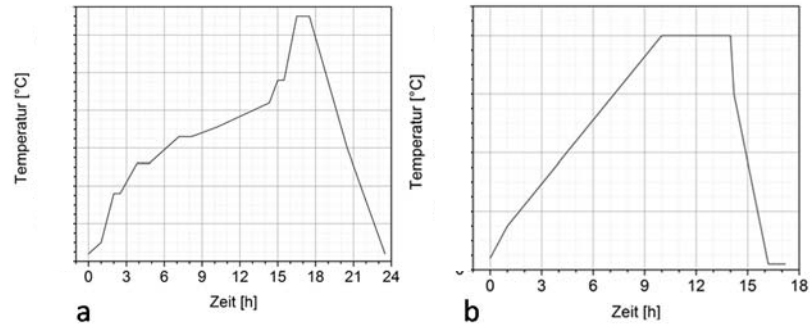


Bild 29 Entbinderungs- (a) und Nachoxidationsregime (b) für CoNiCrAlY-PZS.

Die Sinterung erfolgte für alle Chargen in einer Wasserstoffatmosphäre bei ca. 12 mbar. Die Sinter Temperatur und die Aufheizrampe richteten sich nach den Restgasgehalten der Proben und den Zielparametern.

Die Charge C0P0 wurde bei XXXX °C für 60 min gesintert. Die erzielten Gefüge sind in Bild 30b und c dargestellt. Der Kohlenstoffgehalt mit $0,064 \pm 0,001$ % und die Zellwandporosität mit 4,4 % lagen im Zielbereich.

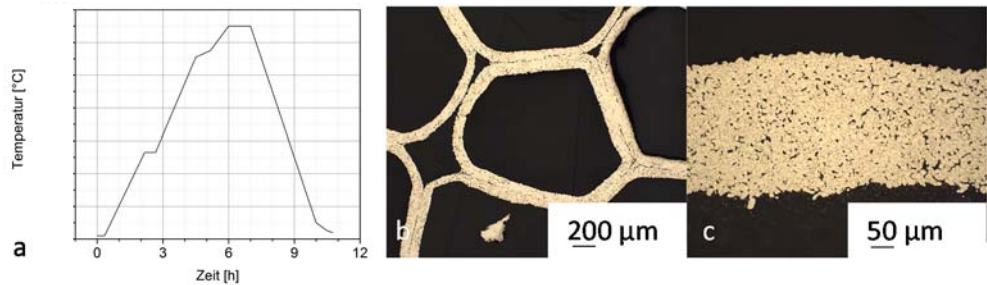


Bild 30 Sinterregime und erhaltene Gefügebilder der Charge C0P0.

Die Charge C1P0 wurde bei XXXX °C für 60 min gesintert. Die erzielten Gefüge sind in Bild 31b und c dargestellt. Der Kohlenstoffgehalt war mit $0,767 \pm 0,065$ % zu niedrig und die Zellwandporosität mit 9,3 % zu hoch. Zur Einstellung der Zielp Parameter wurde der Versuch wiederholt. Für die Sinterung wurde die Temperatur auf XXXX °C angehoben (Bild 32a). Die Proben zeigten nach der Sinterung einen Gradienten von unten links nach oben rechts (Bild 32c). Die Proben sind nach unten links hin eingefallen und metallisch blank. Dieses Bild lässt auf einen Temperaturgradienten im Ofen schließen. Außerdem liegt die Temperatur von XXXX °C so dicht an der Liquidustemperatur der Legierung, dass der Ofengradient ausreicht sie auf der heißeren Ofenseite zu erreichen. Die mittlere Probe, die

somit beide Zustände beinhaltet wurde zur Analyse ausgewählt und an den Stellen A und B untersucht (Bild 32b). Im Bereich A sind Deformationen und aufgeschmolzene Bereiche erkennbar. Tabelle 11 zeigt das Kohlenstoffgehalt und Zellwandporosität im Bereich B im Zielbereich liegen. Deshalb wurden die beiden rechts liegenden Proben (Bild 32c) als Rohlinge für die Proben der Charge C1P0 ausgewählt.

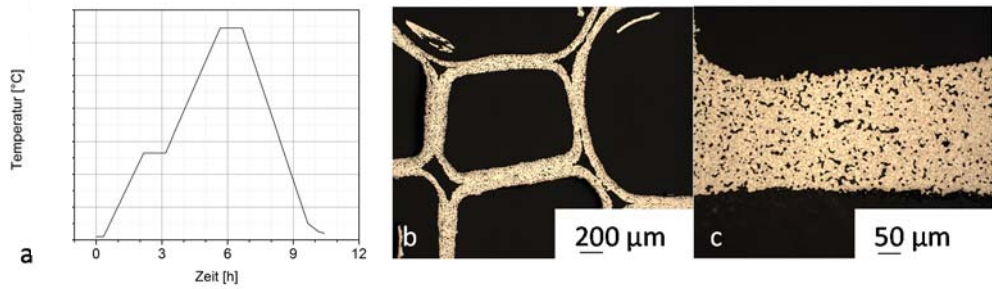


Bild 31 Sinterregime und erhaltene Gefügebilder der Charge C1P0-V1.

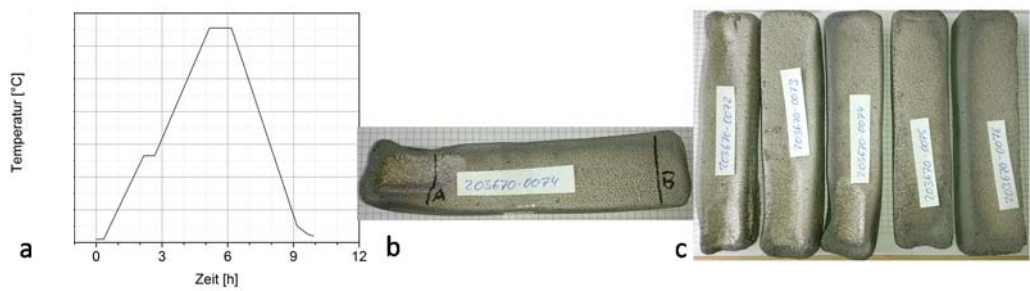


Bild 32 2. Sinterregime und PZS-Balken der Charge C1P0-V2.

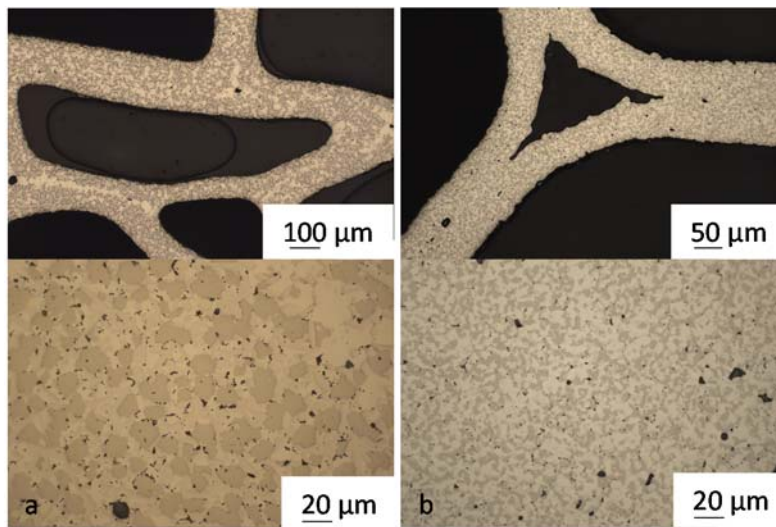


Bild 33 Gefügestände der Bereiche A (a) und B (b) der mittleren Probe aus C1P0-V2.

Tabelle 11 Kohlenstoffgehalt und Porosität der Bereich A und B der mittleren Probe aus C1P0-V2.

	A	B
C-Gehalt	$1,46 \pm 0,22 \%$	$1,07 \pm 0,23 \%$
Porosität	1,70%	1,10%

Die Sinterung der Charge C0P1 erfolgte bei XXXX °C (Bild 34a). Kohlenstoffgehalt ($0,104 \pm 0,004 \%$) und Zellwandporosität (32,2 %) lagen im Zielbereich.

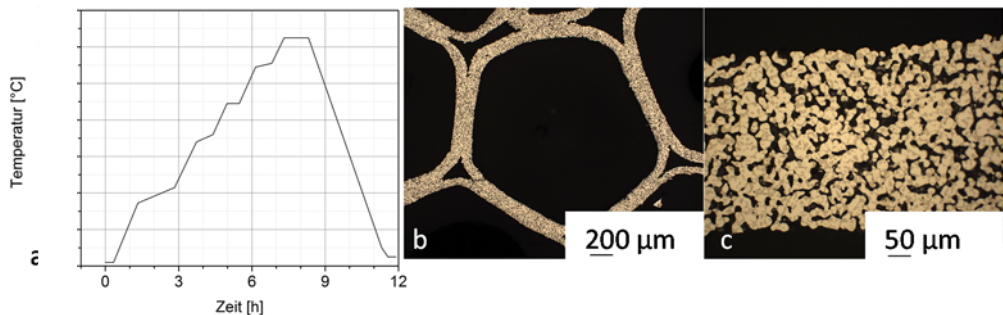


Bild 34 Sinterregime und Gefügebilder der Charge C0P1.

Die Charge C1P1 wurde ebenfalls bei XXXX °C gesintert (Bild 35a). Die erhaltenen Gefüge zeigen Bild 35b und c. Der Kohlenstoffgehalt lag mit $1,12 \pm 0,01 \%$ im Zielbereich. Die Zellwandporosität war mit 40,2 % deutlich zu hoch. Deshalb wurden zwei Balken der Charge bei XXXX °C unter Ar (um einen Kohlenstoffverlust zu vermeiden) nachgesintert. Die Porosität konnte damit in den Zielbereich abgesenkt werden (29,6 %). Allerdings war der Kohlenstoffgehalt auf

1,96±0,08 % angestiegen. Das ist nur durch eine Aufkohlung aus Ofenrückständen zu erklären. In Absprache mit RR wurden aus beiden Chargen (C1P1-1 und C1P1-2) Proben hergestellt und zur Untersuchung gegeben.

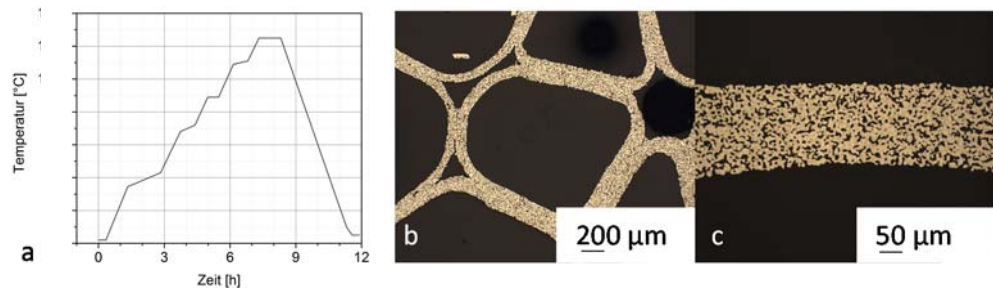


Bild 35 Sinterregime und erhaltene Gefügebilder der Charge C1P1-1.

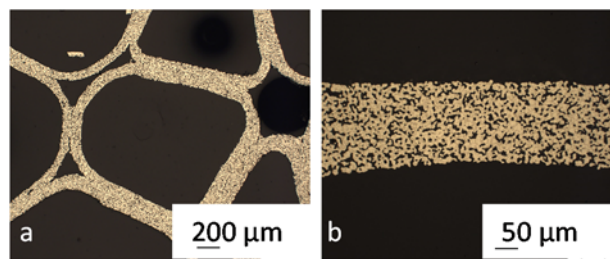


Bild 36 Gefüge der Charge C1P1-2 nach der Nachsinterung.

Die in Tabelle 12 aufgeführten Proben wurden durch Drahterodieren aus den gesinterten Rohlingen herausgeschnitten und anschließend bei 600 °C unter Wasserstoffatmosphäre freigeblüht. Die nach dem Freiglühen an einer der Korrosionsproben gemessenen Kohlenstoffwerte sind in Tabelle 12 aufgeführt.

Tabelle 12 Kohlenstoffgehalt und Zellwandporosität der gelieferten Proben.

Charge	Probennummer	Verwendungszweck	Kohlenstoffgehalt		Porosität
			nach Sinterung m-%	nach Erodieren / Freiglühen m-%	
	203670-				
COP0	0133...0135	3 Rub-in-Proben	0,06	0,10	4,4
	0146	3 Lötproben			
	0136	65 Korrosionsproben			
C1P0	0137...0139	3 Rub-in-Proben	1,07	1,52	1,1
	0147	3 Lötproben			
	0140	58 Korrosionsproben			
COP1	0129...0131	3 Rub-in-Proben	0,10	0,11	32,2
	0148	3 Lötproben			
	0128	61 Korrosionsproben			
C1P1-1	0150...0152	3 Rub-in-Proben	1,96	1,65	29,6
	0153	3 Lötproben			
	0154	65 Korrosionsproben			
C1P1-2	0125...0127	3 Rub-in-Proben	1,12	1,69	40,2
	0149	3 Lötproben			
	0124	62 Korrosionsproben			

D Test der Systeme

D 1 Prüfung der erzeugten Strukturen und Verbindungen

Die anwendungsrelevanten Prüfungen der Bauteile erfolgten überwiegend bei den Partnern Rolls-Royce und KSB. Am Fraunhofer IFAM wurden diese Arbeiten durch die Durchführung von axialen Druckversuchen sowie durch die Entwicklung eines einfachen Scherversuchs unterstützt. Dabei wurden die folgenden Ergebnisse erzielt:

D 1.1 Mechanische Prüfung im Drucktest

Zur Charakterisierung der mechanischen Eigenschaften der Polyederzellstrukturen aus 1.4462 wurden Druckversuche bei Raumtemperatur durchgeführt. Für alle Versuche wurde eine Druckprüfmaschine der Firma Hegewald und Peschke inpectTable 100 mit einer Nennkraft von 100 kN eingesetzt. Die Messung der Stauchung erfolgte über ein Videoextensometer der Firma Limes. Die Kalibrierung der Maschine, der Kraftaufnehmer und des Videoextensometers werden jährlich von einem Dakks-akkreditierten Kalibrierer überprüft und wurden sowohl im August 2014 als auch im August 2015 in die Genauigkeitsklasse 0,5 eingestuft.

Seit Oktober 2008 existiert für die Druckprüfung zellulärer Metalle die DIN 50134. Diese Norm beschreibt vor allem die Ermittlung der Plateauspannung und der Energieaufnahme der Probe bei der Stauchung. Beide Parameter sind für die Voraussage des Werkstoffverhaltens im Crashfall wichtig, reichen aber für den Einsatz des Werkstoffs zu anderen Zwecken nicht aus. Die Bestimmung der Probensteifigkeit über eine Hysterese, deren Lage von den Ergebnissen einer Vorprobe abhängt, sowie das Fehlen eines Parameters der das Ende des quasielastischen Verhaltens beschreibt, war unbefriedigend und der Grund für die Entwicklung einer hausinternen Prüfvorschrift in den Jahren 2015/16, die die DIN 50134 um eine genauere Untersuchung des Stauchungsbeginns ergänzt. Die erste Probenreihe (Proben 201260-1141 bis -1145, Januar 2015) wurde noch nach der unveränderten DIN 50134 geprüft. Die zweite Probenreihe (201260-1493 bis -1497, Nov/Dez. 2015) wurde 2 stufig geprüft; zuerst nach einem umfangreichen Prüfprogramm [12], anschließend nach DIN 50134. Die dritte Probenreihe (201260-1602 bis -1604, März 2016) wurde nach der vorläufigen Hausvorschrift geprüft. Alle Proben wurden aus gesinterten Polyederzellstrukturen durch Drahterosion hergestellt. Die Probenmaße betragen bei allen Proben 25x25x20 mm³.

Die Proben der ersten Reihe (201260-1141 bis -1145) dienten vor allem der groben Abschätzung, denn sie erfüllten noch nicht die notwendigen Spezifikationen.

Sie waren nicht rissfrei und wiesen nach der Sinterung Kohlenstoff Gehalte von ca. 1 % auf, was zu erhöhter Korrosionsanfälligkeit führte.

Die Proben der zweiten Prüfserie (201260-1493 bis -1497) entsprechen den zur Testung an KSB gelieferten Ringen 201260-1486 und 1498 mit einem Kohlenstoffgehalt von 0 ± 0 %, Sauerstoffgehalt von 0,47 %, Stickstoffgehalt 0 % und einer Dichte von $1,4 \text{ g/cm}^3$.

Die dritte Prüfserie (201260-1602 bis -1604) wurde nach dem nun schon etablierten Wärmebehandlungsregime hergestellt. Die Kohlenstoffgehalte liegen bei 0,002 %, der Sauerstoffgehalt bei 0,37 %, die Dichte mit $2,4 \text{ g/cm}^3$ deutlich höher als bei der zweiten Prüfserie. Die Porosität wurde mit 4 % bestimmt.

Prüfung nach DIN 50134 (Ausgabe 2008)

Die erste Probe (201260-1141) wurde mit einer Prüfgeschwindigkeit von $0,6 \text{ mm/min}$ bis zu 10 % Stauchung und danach mit 6 mm/min gestaucht. Aus der Plateauspannung ($R_{plt} = 34,85 \text{ MPa}$) dieser Probe ergibt sich die Lage der Hysteresen (R_{70} bis R_{20}) bei den restlichen 4 Proben. Die zweite bis vierte Probe (201260-1142...1145) wurden bis $24,4 \text{ MPa}$ belastet, dann bis auf 7 MPa entlastet und anschließend bis zum Prüfungsende weiterbelastet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug auch bei diesen Proben bis 10 % Stauchung $0,6 \text{ mm/min}$ und danach 6 mm/min . Das Plateauende ist bei 130 % der Plateauspannung erreicht und wird für jede Probe unabhängig bestimmt. Die Energieaufnahme entspricht der Fläche unter der Kurve und wird durch Integration bis zur gewünschten Stauchung (50 %, 70 %, Plateauende oder Versuchsende) bestimmt. Abb. 4 zeigt die Druckspannungs-Stauchungskurven und Tabelle 1 die Messergebnisse.

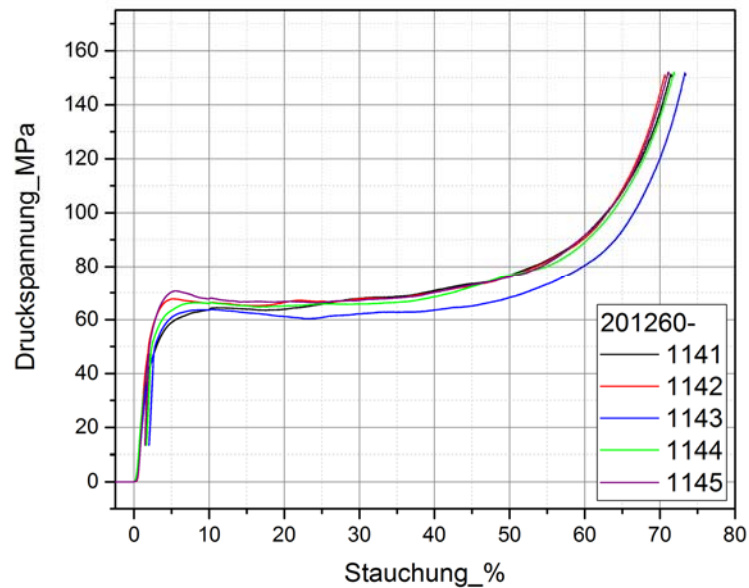


Bild 37 Druckspannungs-Stauchungskurven der ersten Prüfsérie. Obwohl das Grundmaterial rissbehaftet und außerhalb der Werkstoffspezifikation lag, ist die Streuung klein und die Plateauspannung deutlich höher als bei vergleichbaren Hohlkugelstrukturen.

Tabelle 13 Ergebnisse der ersten Prüfsérie.

201260-	m_E	e_{mE}	R_{plt}	EA (50%)	EA (70%)	R_{plt-E}	e_{plt-E}
	GPa	%	MPa	Nm	Nm	MPa	%
1141			67,4	203	324	87,6	58
1142	8,6	1,8	67,7	209	331	88,1	59
1143	5,4	2,6	62,0	191	297	80,5	60
1144	5,9	2,2	66,2	203	322	86,0	59
1145	6,8	1,9	67,5	208	329	87,8	58
Mittelwert	6,7	2,125	66,1	202,8	320,7	86,0	58,8

m_E Probensteifigkeit, ermittelt bei 70 % der Plateauspannung der ersten Probe (201260-1141)

e_{mE} Stauchung bei 70 % der Plateauspannung der ersten Probe (201260-1141)

R_{plt} Plateauspannung (Mittelwert der Spannung zwischen 20 % und 40% Stauchung)

EA (50%, 70 %) Energieaufnahme bis zu 50 % bzw. 70 % Stauchung

R_{plt-E} Spannung am Plateauende = $1,3 \times R_{plt}$

e_{plt-E} Stauchung am Plateauende

EA_{plt-E} Energieaufnahme bis zum Plateauende

Zweistufige Prüfung der zweiten Versuchsserie

Die Prüfung der zweiten Prüfsreihe (201260-1493 bis -1497) erfolgte zweistufig: Der für den Stauchungsbeginn erarbeitete Prüfablauf umfasste 16 Entlastungs-Belastungs-Hysteresen, die weggesteuert durchlaufen wurden. Im Anschluss daran wurde die Probe nach DIN 50134 ohne erneute Hysterese geprüft.

Die Prüfgeschwindigkeit betrug von 0,6 mm/min bis 5 % Stauchung 1,2 mm/min bis 10 % Stauchung und 12 mm/min oberhalb von 10 % Stauchung bis auf 80 % Stauchung. Anschließend wurden beide Prüfkurven kombiniert und manuell ausgewertet. Die Geschwindigkeitserhöhung bei 10% Stauchung (bezogen auf den 2. Teilversuch) führt zu der Stufe im Spannungsverlauf. Es handelt sich um keinen durch die Probe verursachten Effekt sondern ist Ausdruck der Geschwindigkeitsabhängigkeit der Druckspannung. Bild 38 zeigt die kombinierten Kurven der 5 Proben.

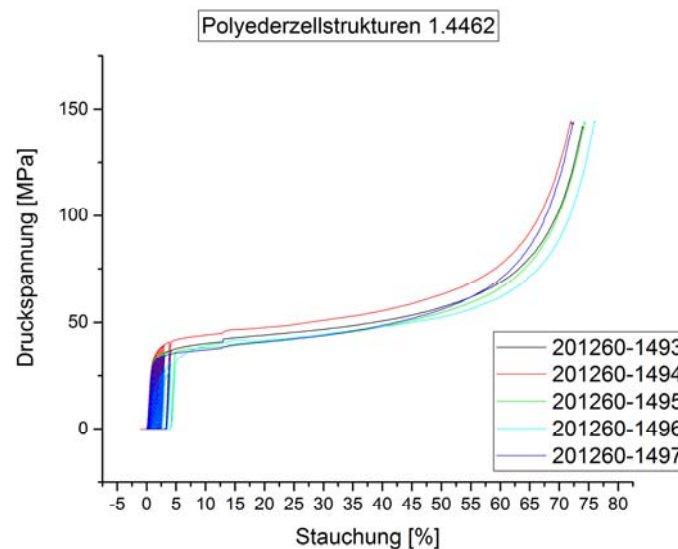


Bild 38 Kombinierte Druckspannungs – Stauchungskurven.

Probendaten:

- Werkstoff: 1.4462
- Kohlenstoffgehalt: 0 ± 0 %
- Sauerstoffgehalt: 0,471 %
- Stickstoff: 0,00 %

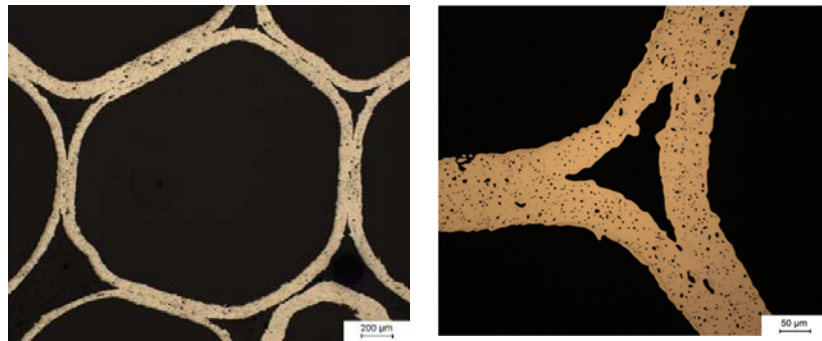


Bild 39 Lichtmikroskopische Gefügebilder vergleichbarer Polyederzellstrukturen (identische Herstellung, gleiche Wärmebehandlungscharge).

Tabelle 14 Messdaten: Festigkeit und Energieaufnahme.

Probe	Dichte	R_{Pit}	R_{Pit-E}	ϵ_{Pit-E}	EA(50%)	EA(70%)	EA_{Pit-E}
	g/cm ³	MPa	MPa	%	J	J	J
201260-1493	1,38	47,0	61,1	54,4	287	469	319
201260-1494	1,46	51,0	66,4	53,4	307	511	334
201260-1495	1,37	44,1	57,4	53,3	275	481	334
201260-1496	1,37	44,6	57,9	56,7	261	422	307
201260-1497	1,41	44,2	57,5	51,6	267	454	278
MW	1,40	46,2	60,0	53,9	279	467	314

R_{Pit} Plateauspannung (Mittelwert der Spannung zwischen 20 % und 40 % Stauchung)

R_{Pit-E} Spannung am Plateauende (1,3-fach R_{Pit})

ϵ_{Pit-E} Dehnung am Plateauende

EA(50%) Energieaufnahme bis zu 50 % Stauchung

EA(70%) Energieaufnahme bis zu 70 % Stauchung

EA_{Pit-E} Energieaufnahme bis zum Plateauende

Tabelle 15 Messdaten: Probensteifigkeit und zugehörige Stauchung.

Probe	Dichte	ϵ_{mE-max}	m_{E-max}	$\epsilon_{m-2\%}$	$m-2\%$	$\epsilon_{m-4\%}$	$m-4\%$
	g/cm ³	%	GPa	%	GPa	%	GPa
201260-1493	1,38	0,69	6,59	1,99	6,23	3,92	5,86
201260-1494	1,46	0,67	7,60	1,90	7,30	3,78	6,87
201260-1495	1,37	0,89	6,37	2,00	6,04	3,92	5,66
201260-1496	1,37	4,05	4,93				
201260-1497	1,41	0,89	6,39	1,98	6,10	3,88	5,74
MW	1,40	0,79	6,74	1,97	6,42	3,87	6,03

Mittelwertbestimmung ohne Probe 201260-1496

ϵ_{mE-max} Dehnung bis zur Hysterese mit maximaler Steifigkeit der Probe

m_{E-max}	maximale bestimmte Probensteifigkeit
$\varepsilon_{m-2\%}$	Dehnung bei Beginn der 2% Hysterese
$m-2\%$	Probensteifigkeit bei ca. 2% Stauchung
$\varepsilon_{m-4\%}$	Dehnung bei Beginn der 4% Hysterese
$m-4\%$	Probensteifigkeit bei ca. 4% Stauchung

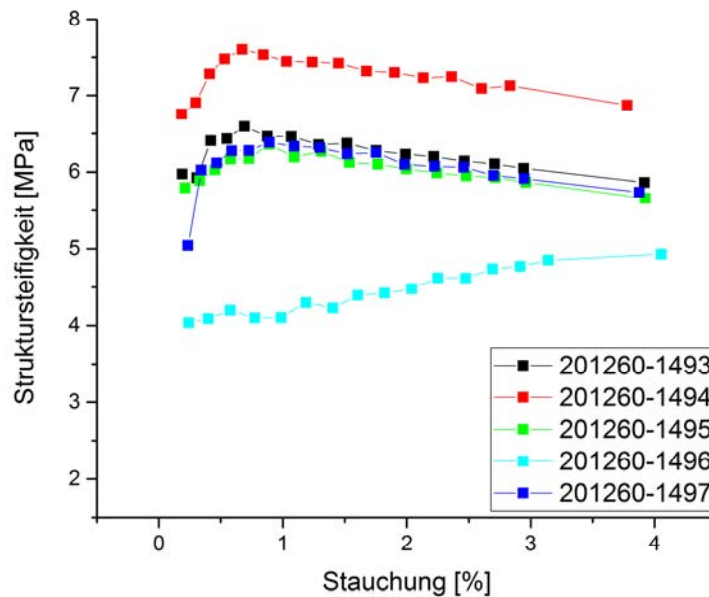


Bild 40 Struktursteifigkeit der Proben bei kleinen Stauchungen (Bestimmung mit hausinterner Prüfvorschrift).

Prüfung nach kombiniertem vorläufigem Hausverfahren

Die Proben 201260-1602 bis 1604, die in ihrer Struktur den Testringen 201260-1593 und -1594 entsprechen, wurden nach dem inzwischen erarbeiteten Hausverfahren des Fraunhofer IFAM Dresden getestet. Dieses vereint die Bestimmung und Auswertung des Steifigkeitsverlaufs im Bereich bis 5 % Stauchung, wie es oben beschrieben erarbeitet wurde, mit der Bestimmung der Plateauspannung und der daraus abgeleiteten Ergebnisse nach DIN 50134. Damit ist die Vergleichbarkeit der Ergebnisse gegenüber beiden vorhergehenden Verfahren gewährleistet.

Die erodierten Proben mit der Nominalgeometrie 25x25x20 mm² wurden bis zu 5,5 % Stauchung mit einer Prüfgeschwindigkeit von 0,5 mm/min gestaucht. Dabei wurden insgesamt 11 Hysteresen gefahren. Zwischen 5,5 % und 10 % Stauchung betrug die Stauchungsgeschwindigkeit 1,2 mm/min entsprechend ca. 10^{-3} s^{-1} entsprechend DIN 50134. Bei 10 % Stauchung wurde der DIN entsprechend auf 12 mm/min für die restliche Stauchung erhöht. Der Versuch wurde zum Schutz der Maschine bei jeweils 98 kN beendet. Es ergaben sich die in Bild 41 dargestellten Druckspannungs-Stauchungskurven.

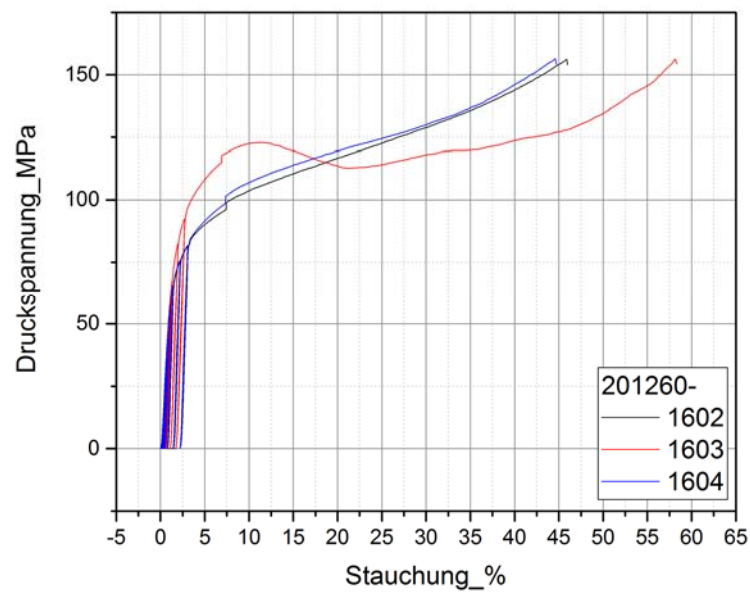


Bild 41 Druckspannungs-Stauchungskurven der Proben 201260-1602 bis -1604. Es wurden im Bereich bis zu 5 % Stauchung 11 Hysteresen zur Bestimmung des Verlaufs der Festigkeit gefahren. Anschließend Fortsetzung entsprechend der DIN 50134. Der Spannungssprung bei ca. 10 % Stauchung resultiert aus der Erhöhung der Prüfgeschwindigkeit und ist nicht probenbedingt.

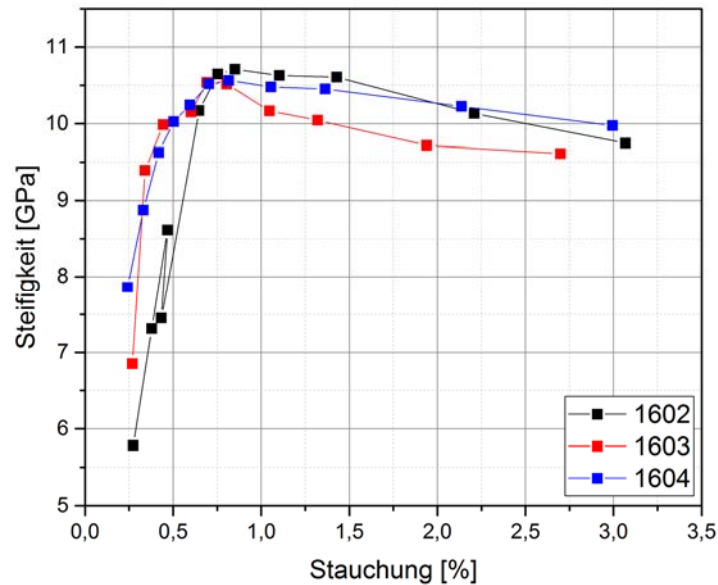


Bild 42 Verlauf der Struktursteifigkeit der dritten Serie PZS mit einer Dichte von 2,4 g/cm³ und einem Kohlenstoffgehalt von 0,002 m-%.

Tabelle 16 Ergebnisse der Proben 201260-1602 bis -1604.

201260-	m_{E-max}	e_{mE-max}	R_{mE-max}	R_{plt}	EA (50%)	R_{plt-E}	e_{plt-E}	EA_{plt-E}
	GPa	%	MPa	MPa	Nm	MPa	%	Nm
1602	10,7	0,9	44,4	129,0	673	168	entfällt	entfällt
1603	10,5	0,7	37,9	117,5	706	153	entfällt	entfällt
1604	10,6	0,8	44,6	130,9	649	170	entfällt	entfällt
Mittelwert	10,6	0,8	42,3	125,8	675,7	163,5		

m_{E-max} maximale Probensteifigkeit im Stauchungsbereich 3,5 % - 5 %

e_{mE-max} Stauchung bei maximaler Probensteifigkeit

R_{mE-max} Festigkeit bei maximaler Probensteifigkeit

R_{plt} Plateauspannung (Mittelwert der Spannung zwischen 20 % und 40% Stauchung)

EA (50%) Energieaufnahme bis zu 50 % Stauchung

R_{plt-E} Spannung am Plateauende = 1,3 x R_{plt}

e_{plt-E} Stauchung am Plateauende

EA_{plt-E} Energieaufnahme bis zum Plateauende

Entsprechend der hohen Dichte erreichen die Proben der Versuchsserie 3 hohe Plateauspannungen und schon bei ca. 50 % Stauchung das Versuchsende bei einer Maximalkraft der Prüfmaschine von 100 kN. Das errechnete Plateauende wird nicht erreicht.

Vergleich

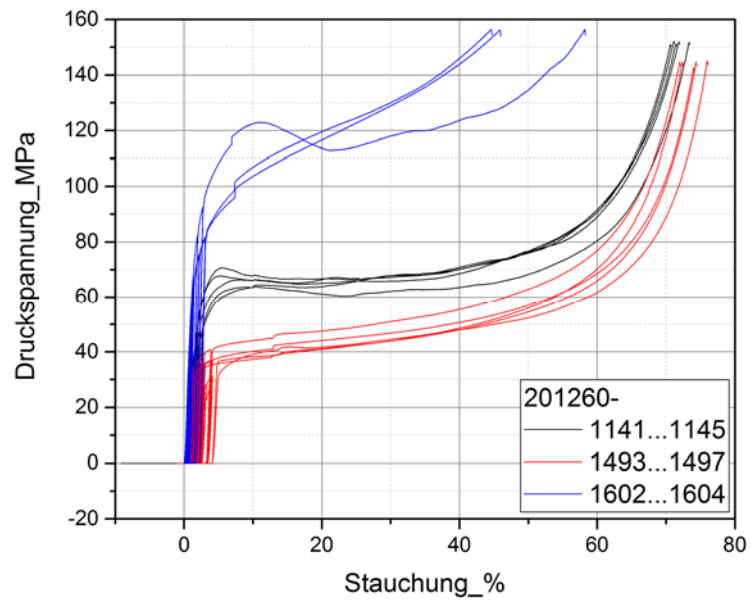


Bild 43 Vergleichende Darstellung der drei PZS-Probenserien. Dichteunterschiede zeigen sich in deutlich höheren Druckspannungen und einem steileren Verlauf im Plateaubereich.

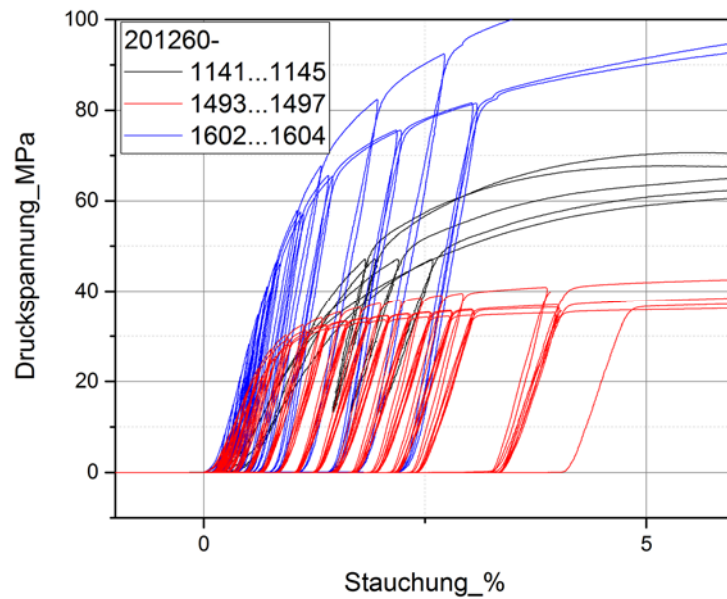


Bild 44 Hysteresebereich aller Proben (Ausschnitt aus Bild 43).

Tabelle 17 Mittelwerte der Ergebnisse der drei Versuchsserien.

201260-	Dichte	C-Gehalt	m_{E-max}	e_{mE-max}	R_{mE-max}	R_{plt}
	g/cm³	%	GPa	%	MPa	MPa
1141-1145	~ 1	1,1	6,7	2,1		66
1493-1497	1,4	0	6,7	0,8	27	46
1602-1604	2,4	0,002	10,6	0,8	42	126

In Bild 43 sind die Spannungs-Stauchungs-Verläufe der drei Versuchsserien im Vergleich dargestellt. Der deutlich unterschiedliche Spannungsverlauf ist Folge der unterschiedlichen Dichten und Kohlenstoffgehalte der drei Versuchsserien (

Tabelle 17). Bild 44 zeigt den Bereich bis 5 % Stauchung für alle Proben. Auch hier zeigen sich die Unterschiede in der Festigkeit aber auch in der Steifigkeit. Die Proben der ersten Versuchsserie, die noch ausschließlich nach DIN 50134 geprüft wurden, haben jeweils nur eine Hysterese an verschiedenen Stauchungswerten, so dass die mittlere angegebene Steifigkeit und die zugehörige Stauchung nur orientierend betrachtet werden können.

Anhand der Plateauspannung lässt sich sagen, dass sich Dichte und Kohlenstoffgehalt beide steigend auf die Festigkeit auswirken. Die Wirkung des Kohlenstoffgehalts ist wegen der daraus resultierenden Korrosionsneigung nicht nutzbar. Aus dem Vergleich der Versuchsserien zwei und drei lässt sich ein deutlicher Einfluss der Dichte auf die Festigkeit und auch auf die Struktursteifigkeit ablesen. Bei gleicher Zellgröße gibt es aber offenbar keinen Einfluss der Dichte auf die Stauchung, bei der die maximale Struktursteifigkeit gemessen wird.

Für den Einsatz der PZS als Pumpendichtung geben die Plateauspannungen der PZS erste Hinweise. Diese sollen je nach Pumpenmodell in einem von KSB festgelegten Korridor liegen. Die Plateauspannung darf nicht zu hoch sein, damit im Anstreifall die PZS-Dichtung und nicht die anstreifende Schaufel Schaden nimmt. Andererseits muss sie hoch genug sein, um den jeweils auftretenden Drücken standzuhalten. Die zweite und dritte Prüfserie geben die ersten zwei Punkte der Dichte-Plateauspannungsrelation, die für die Auslegung der PZS-Dichtung eines Pumpenmodells.

D 1.2 Entwicklung eines Schertests

D 1.2.1 Versuchsaufbau

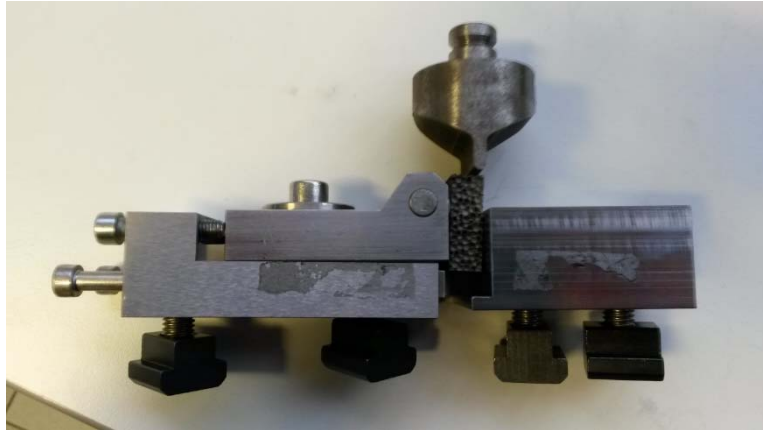


Bild 45 Scherdruckversuchseinrichtung (hier im ausgebauten Zustand).

Die in Bild 45 gezeigte Einrichtung für Scherdruckversuche wurde in die Druckprüfmaschine inspect table 100 der Fa. Hegewald und Peschke eingebaut. Als Eindringkörper wurde eine Biegefinne mit einem halbkreisförmigen Ende mit Durchmesser 3 mm gewählt. Es wurden ein 100 kN-Kraftaufnehmer und das Videoextensometer der Fa. Limes verwendet. Die Prüfgeschwindigkeit betrug für alle Proben 15 mm/min. Die Proben waren durch Erodieren gefertigt und hatten eine Größe von 30x30x10 mm³.

D. 1.2.2 MCrAlY-1

An den verwendeten Proben war zuvor im Plattenversuchsstand die Wärmeleitfähigkeit gemessen worden. Alle Proben (1049, 1050, 1114 und 1115) waren nach einer manuellen Lösungsmittellentbinderung unter Ar bis XXX °C entbindert und anschließend bis XXXX °C unter H₂ gesintert worden. Dabei wurde eine Zellwandporosität von 1,1 % erreicht. Bild 46 zeigt eine Zellwand in der lichtmikroskopischen Aufnahme. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 1,16 %.

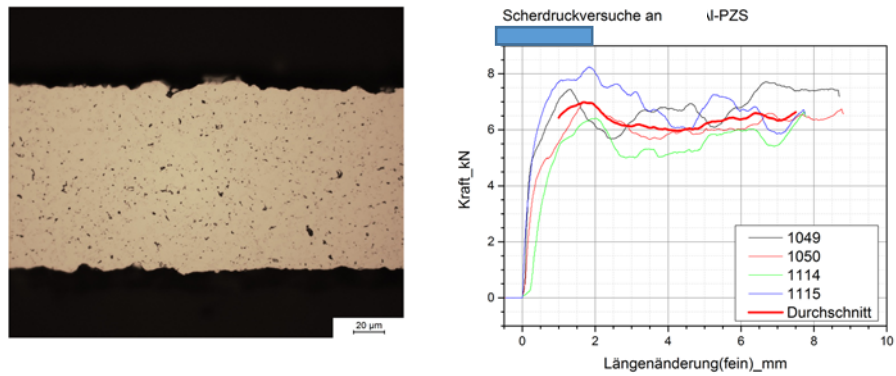


Bild 46 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Probe 1049 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den MCrAlY-1-Proben (rechts).

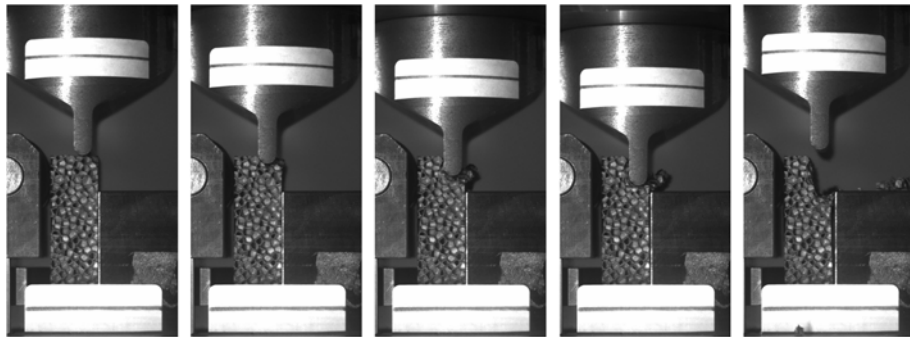


Bild 47 Prüfung der Probe 1049 (MCrAlY-1).

Bild 46 (rechts) zeigt ein für zellulare metallische Werkstoffe (ZMW) typisches Plateau der Kraft bei zunehmendem Eindringen der Biegefinne (Bild 47). Die Schwankungen um das Plateau der Kraft entsprechen dem Einbrechen von einzelnen Zellschichten. Wie auch in Bild 47 zu sehen ist, sind die ausgebrochenen Bruchstücke im fünften Bild zu erkennen.

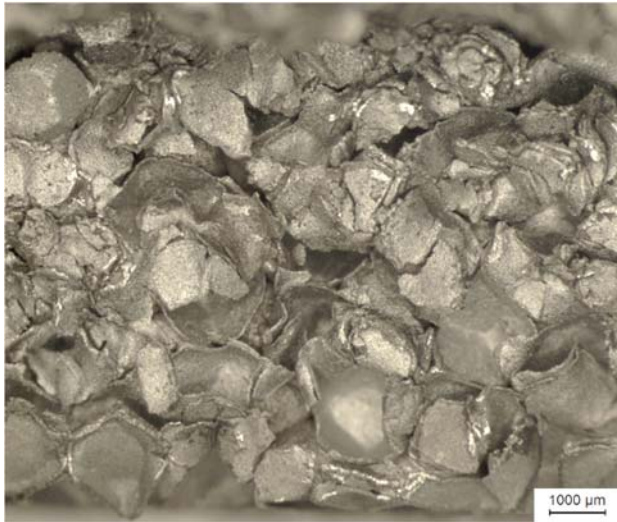


Bild 48 Bruchfläche der Probe 1049 (Bewegungsrichtung der Finne hier von unten nach oben).

Bei stereomikroskopischer Betrachtung der Bruchflächen (Bild 48) zeigen sich viele der zerstörten Zellwände umgebogen über der intakten Struktur. Insgesamt zeigen die MCrAlY-1-Proben ein eher duktiler Bruchverhalten.

D 1.2.3 MCrAlY-2

Die Proben (1122, 1123 und 1124) waren nach einer manuellen Lösungsmittelentbindung bei H.C. Starck in Laufenburg unter H_2 bis XXXX °C gesintert worden. Dabei wurde eine Zellwandporosität von 10,3 % erreicht. Bild 49 zeigt eine Zellwand in der lichtmikroskopischen Aufnahme. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 0,89 %.

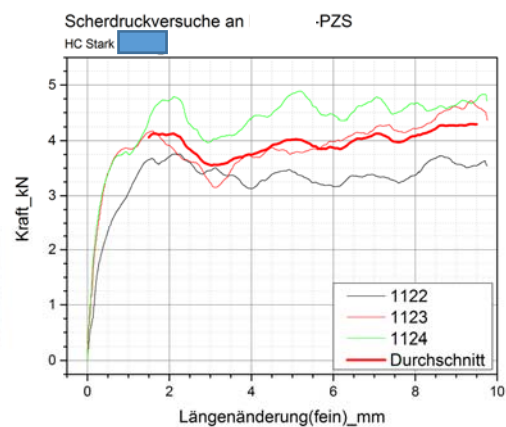
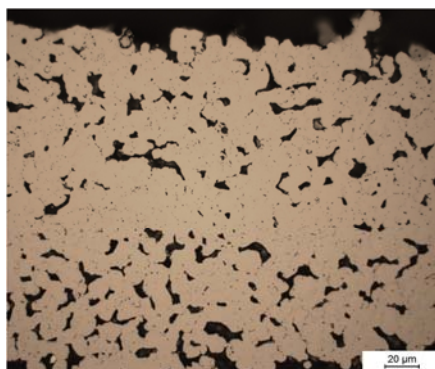


Bild 49 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Probe 1122 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den MCrAlY-2-Proben (rechts).

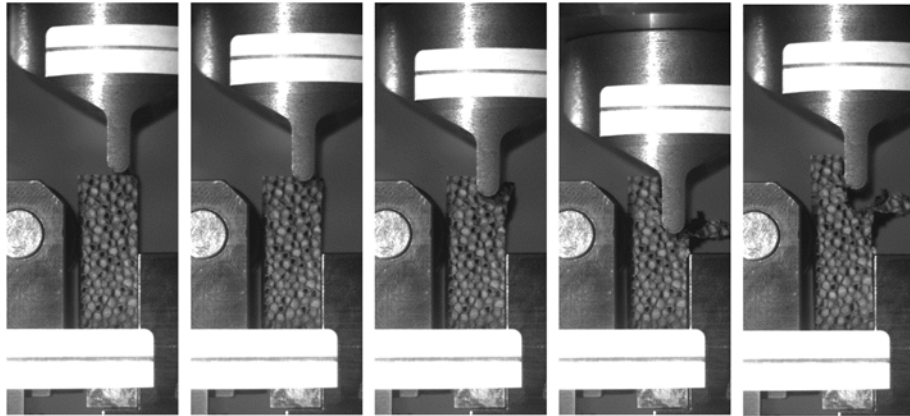


Bild 50 Prüfung der Probe 1122 (MCrAlY-2).

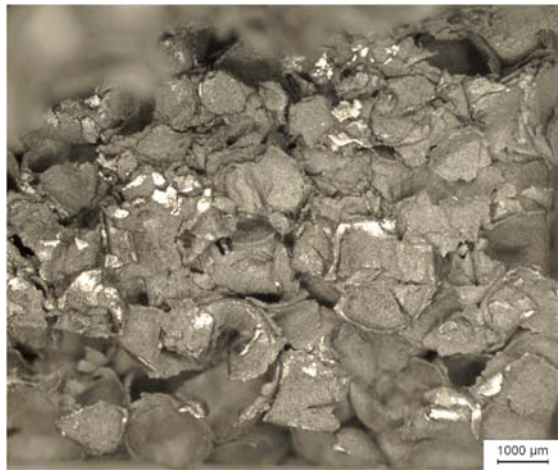


Bild 51 Bruchfläche der Probe 1122 (Bewegungsrichtung der Finne von oben nach unten).

Trotz der relativ hohen Porosität der Zellwände zeigen auch die MCrAlY-2-Proben ein duktilen Bruchverhalten. Die abgedrückten Probenanteile bleiben größtenteils mit dem Hauptstück verbunden (Bild 50) und die zerstörten Zellwände bedecken die Bruchfläche (Bild 51).

D 1.2.4 MCrAlY-3

An den verwendeten Proben 1051 und 1052 war zuvor im Plattenversuchsstand die Wärmeleitfähigkeit gemessen worden. Alle Proben (1051; 1052 und 1126) waren nach einer manuellen Lösungsmittelentbinderung bei HC Stark in Laufenburg bis XXXX °C unter H₂ gesintert worden. Dabei wurde eine Zellwandporosität von 27,8 % erreicht. Die Bild 52 zeigt eine Zellwand in der lichtmikroskopischen Aufnahme. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 0,938 %.

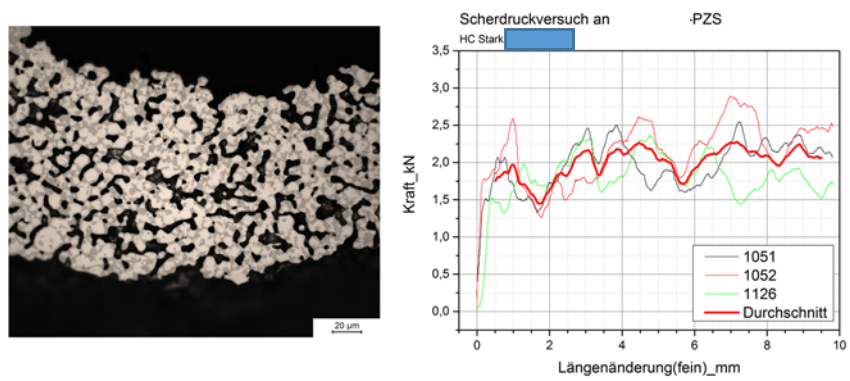


Bild 52 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Ausgangsprobe 0834 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdrukversuche an den MCrAlY-3-Proben (rechts).

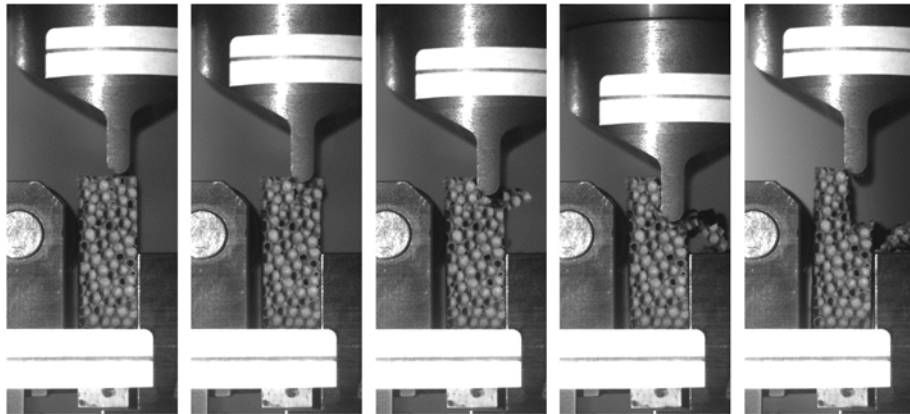


Bild 53 Prüfung der Probe 1051 (MCrAlY-3).



Bild 54 Bruchfläche der Probe 1051 (Bewegungsrichtung der Finne hier von unten nach oben).

Das Bruchverhalten der MCrAlY-3-Proben ist deutlich spröder als das der anderen Proben. Die Bruchfläche ist mit vielen kleinteiligen Zellwandbruchstücken bedeckt, es ist so viel abgefallen, dass die nahezu unzerstörte Struktur darunter zu erkennen ist (Bild 54).

D 1.2.5 Hastalloy X

Die Proben (1117, 1118, 1119 und 1120) waren nach einer manuellen Lösungsmittelentfärbung bei HC Stark in Laufenburg unter H_2 bis XXXX °C gesintert worden. Dabei wurde eine Zellwandporosität von 14,3 % erreicht. Bild 55 zeigt eine Zellwand in der lichtmikroskopischen Aufnahme. Der Kohlenstoffgehalt liegt bei 0,58 %.

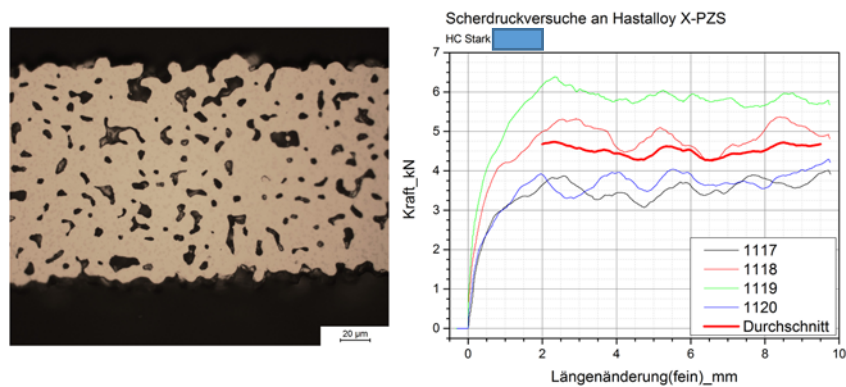


Bild 55 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Probe 1117 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den Hastalloy X-Proben (rechts).

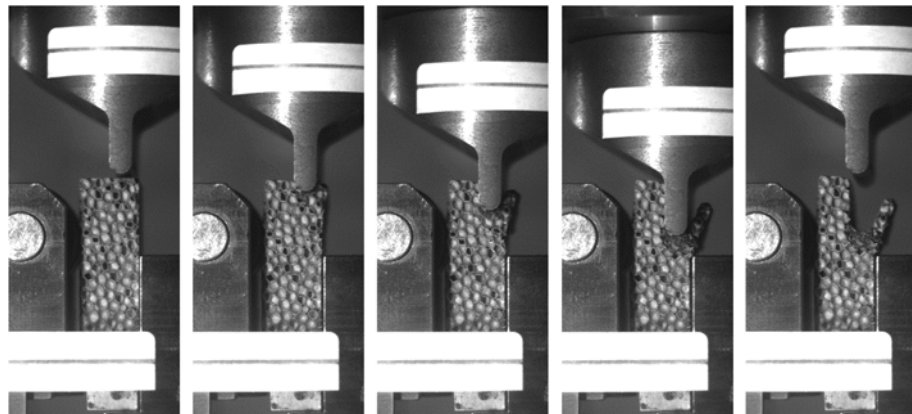


Bild 56 Prüfung der Probe 1119 (Hastalloy X).

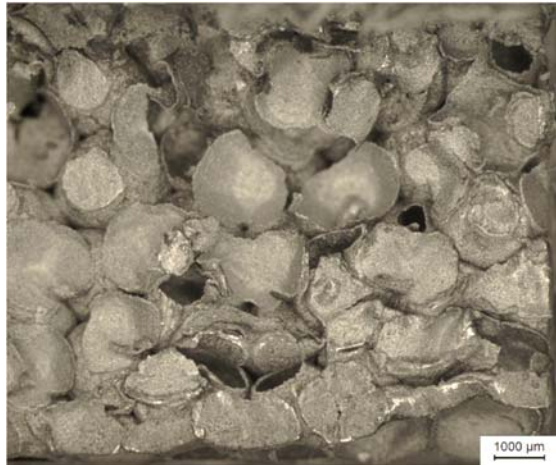


Bild 57 Bruchfläche der Probe 1119 (Bewegungsrichtung der Finne hier von unten nach oben).

Das Bruchverhalten der Hastalloy X-Proben ist überwiegend spröde. Die Bruchstücke sind größer als bei MCrAlY-3, sind aber stärker abgefallen als bei den MCrAlY-1 und MCrAlY-2. Die darunter sichtbare Struktur zeigt deutliche plastische Verformungen.

D 1.2.6 Referenz-Wabenstrukturen

Von RR wurden Referenzproben geliefert, die den Anstreifdichtungen nach heutigem Stand der Technik entsprechen. Es handelte sich um Honeycomb-Strukturen aus Hastalloy X die auf ein Hastalloy X-Blech aufgelötet waren. In Bild 58 ist das Versagen der Lötverbindung und der periodische Kraftverlauf zu erkennen, der dem Kollabieren der einzelnen Zellreihen zuzuordnen ist.

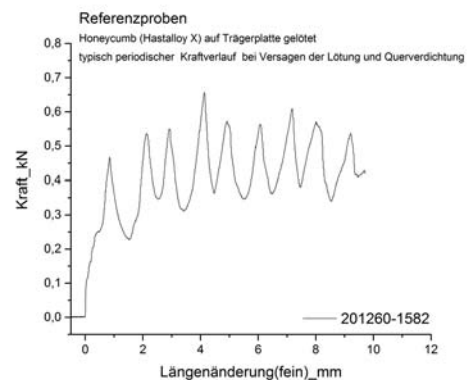
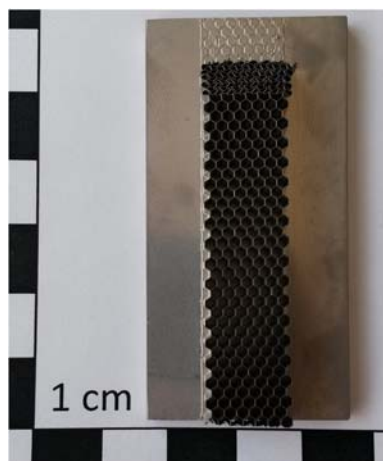


Bild 58 Referenz-Wabenstruktur nach der Testung (Träger und Wabe: Hastalloy X, links), Kraft-Weg-Kurve einer Referenzprobe.

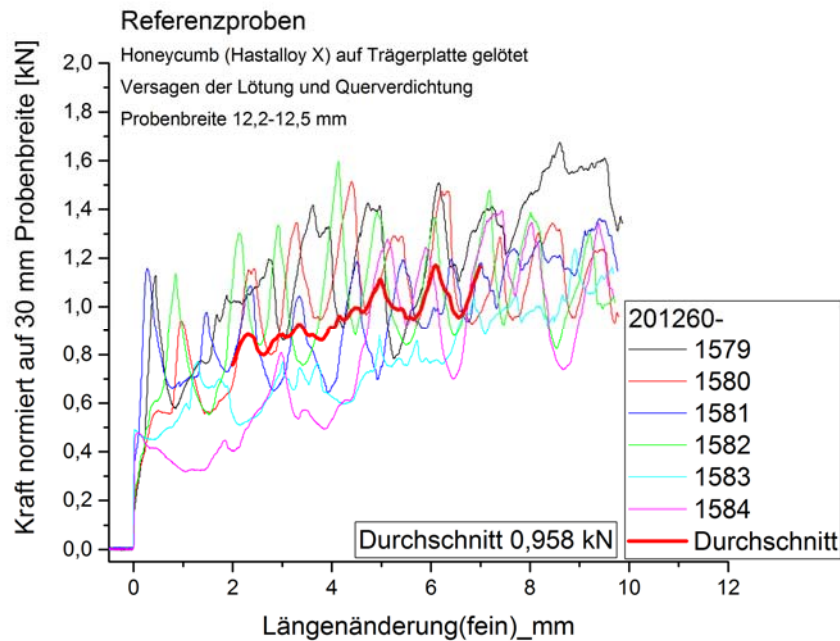


Bild 59 Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den Referenz-Wabenstrukturen.

Da die Probenbreite der Referenzproben nicht mit der der PZS-Proben übereinstimmte wurden die Kraftmessdaten der Referenzproben auf die Breite der PZS-Proben normiert. Bild 59 zeigt die für gleiche Probenbreite zu erwartenden Kräfte.

D 1.2.7 Vergleich

Über die jeweils 3, 4 bzw. 6 Proben jedes Werkstoffs wurde die benötigte Kraft im Plateaubereich gemittelt und in Bild 60 dargestellt. Die für die benötigte Kraft und das Bruchverhalten (Duktil-Spröde) wichtigsten Parameter sind die Porosität der Zellwände und der Kohlenstoffgehalt der Legierung. Die ebenfalls u.U. wichtigen Parameter Zellwandstärke und Zellgröße wurden nicht variiert und werden deshalb auch nicht betrachtet. Um die benötigte Kraft in Relation zur Porosität und dem Kohlenstoffgehalt setzen zu können, wurde die durchschnittlich benötigte Kraft für alle 4 Legierungen zwischen 2 und 7 mm Weg gemittelt. Dieser Wert wurde über der Porosität und dem Kohlenstoffgehalt (Bild 61) dargestellt.

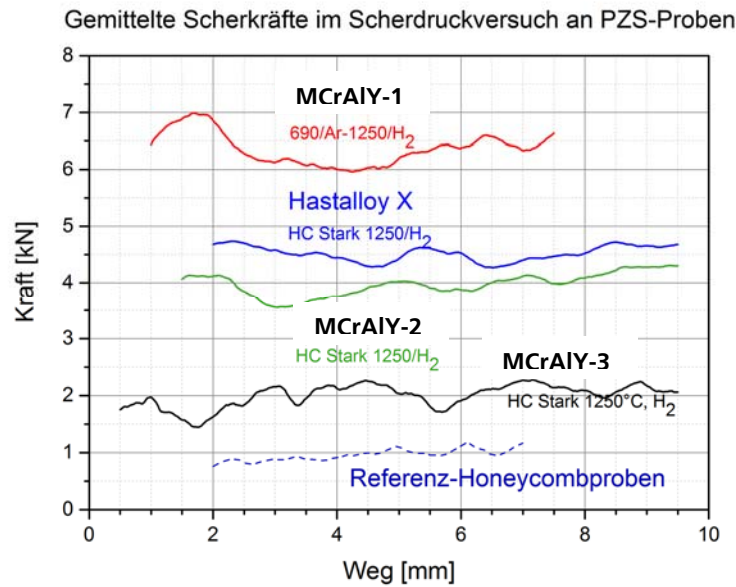


Bild 60 Über die geprüften Proben gemittelte Scherkräfte.

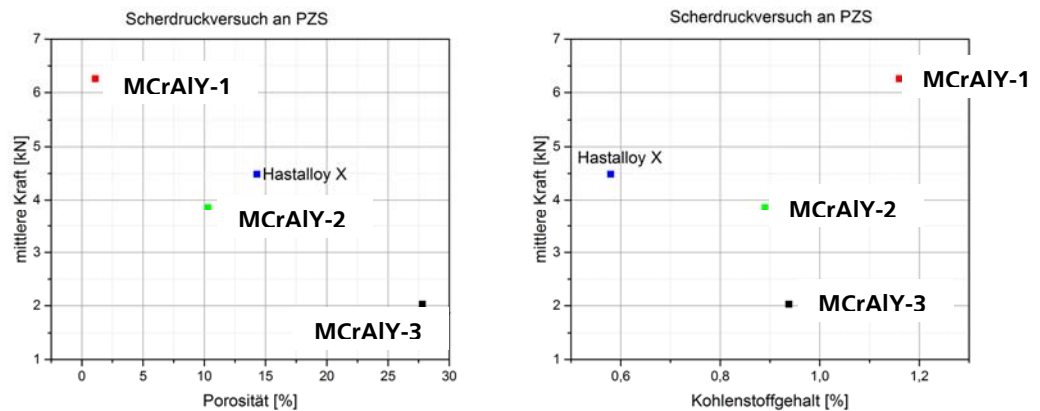


Bild 61 Plateaukraft im Scherdruckversuch in Abhängigkeit von der Porosität (links) und Plateaukraft im Scherdruckversuch in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt (rechts).

Die Plateaukraft im Scherdruckversuch lässt eine deutliche Abhängigkeit von der Porosität der Zellwände, aber nicht vom Kohlenstoffgehalt der Proben erkennen.

In Bild 62 ist die Scherverformung (ϵ_{xy}) an der Oberfläche einer duktilen Probe (1049-MCrAlY-1) und einer spröden Probe (1126-MCrAlY-3) dargestellt. Deutlich ist die wesentlich größere Reichweite der Verschiebungen bei der duktilen Probe zu erkennen. Während bei der spröden Probe ca. die halbe Probe unbeeinflusst bleibt, ist die duktile Probe am Ende komplett in die Verformung einbezogen.

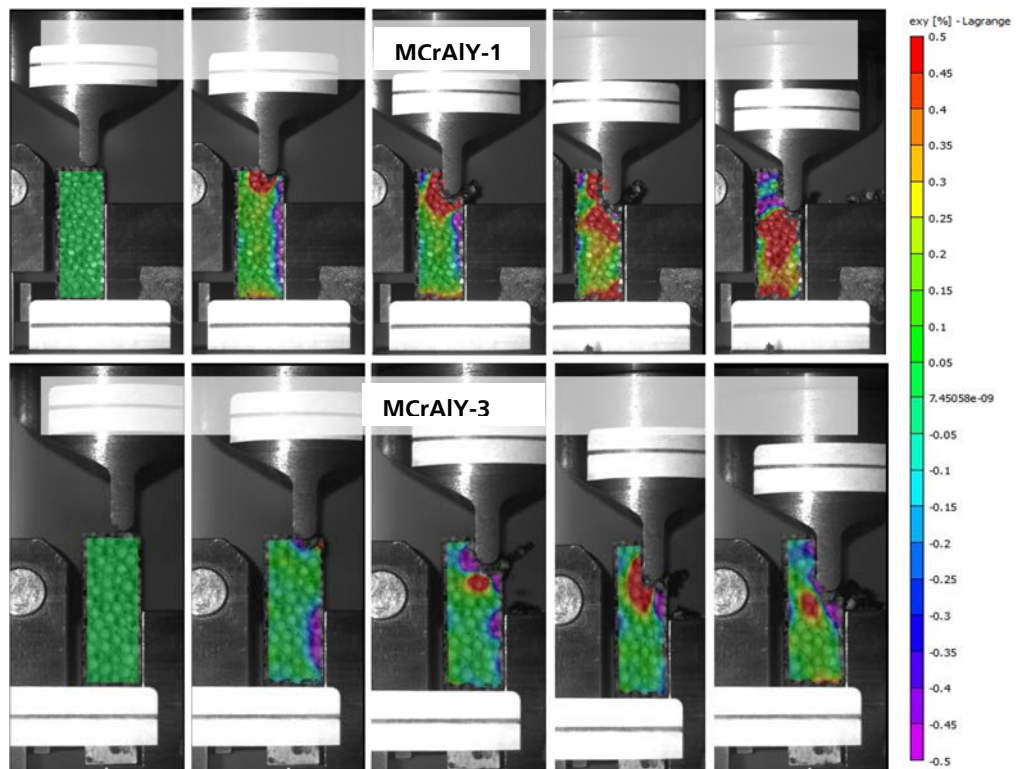


Bild 62 Scherverformung e_{xy} der duktilen MCrAlY-1-Probe 1049 oben und der spröden MCrAlY-3-Probe 1126 unten.

D 1.2.7 Fazit

Die MCrAlY-3-Proben zeigten das gewünschte spröde Scherdruckverhalten mit den geringsten benötigten Kräften. Der Haupteinflussparameter auf Scherdruck und Bruchverhalten ist mit hoher Wahrscheinlichkeit in der Zellwandporosität zu sehen. Der Kohlenstoffgehalt und die Legierung scheinen für das Scherdruckverhalten eine eher untergeordnete Rolle zu spielen.

Aufgrund dieser Ergebnisse und der Ergebnisse der Lötversuche (Abschnitt B 2.1) wurde für die Demonstrator-Proben (Abschnitt C4) die Legierung MCrAlY-3 mit der Variation von Kohlenstoffgehalt und Zellwandporosität ausgewählt.

2.2 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die Institute der Fraunhofer-Gesellschaft verfügen nur über eine geringe institutionelle Förderung, die nur für Grundlagenentwicklungen eingesetzt werden kann. Aufgrund des derzeit noch bestehenden vergleichsweise hohen Risikos für die Entwicklung, industrielle Herstellung und Anwendung von Polyederzellstrukturen war eine industrielle F&E-Arbeit ohne Förderung nicht möglich. Die vielschichtige Arbeit insbesondere in den Bereichen der Formteilherstellung und der Wärmebehandlung mit der eingesetzten Vielzahl an Pulvervarianten wäre mit Eigenmitteln nicht möglich gewesen. Aus diesem Grund ermöglichte erst die Förderung eine strukturierte Entwicklungsarbeit für die Identifikation und Entwicklung geeigneter Beschichtungsrezepturen, Formgebungstechnologien und deren Umsetzung in Bauteile für die Anwender. Anschließend wurden die durchgeführten Entwicklungen in die Anwendungen übertragen und auch die Entwicklungsarbeiten der Projektpartner intensiv begleitet. Für die umfangreichen Arbeiten zur Formgebung und Wärmebehandlung musste in vielen Bereichen Neuland betreten werden, diese Arbeiten hätten ohne Förderung nicht durchgeführt werden können. Ein wesentlicher Bereich ist zudem die Beratung des Partners Rolls-Royce, der durch die in der Luftfahrt geltenden regulatorischen Beschränkung besonders intensive Dokumentation der einzelnen Prozesse benötigt. Auch diese Begleitung wäre ohne Förderung nicht möglich gewesen.

Die geleisteten Arbeiten waren aus unserer Sicht notwendig und angemessen, da jeder Schritt im Hinblick der assoziierten Anwendungen zu Verbesserungen bzw. zu signifikantem Erkenntnisgewinn geführt hat.

2.3 Bekannt gewordener Fortschritts auf dem Gebiet des Vorhabens bei anderen Stellen

Im Anwendungsbereich einlauffähiger Dichtungswerkstoffe ist in den letzten Jahren nur wenig publiziert worden. Bekannt sind lediglich Arbeiten im Bereich des Spritzens (Plasma- oder Flammsspritzen). So wurden von Li et al. Untersuchungen an flammengespritzten porösen Al_2O_3 -Beschichtungen durchgeführt [13]. Wie auch im vorliegenden Projekt wurde hier ein sprödes Einlaufverhalten erreicht, dessen Verschleißverhalten stark von der Porosität der Beschichtung abhängt. Mit der gleichen Technik stellten Ebert et al. Magnesium-Aluminid-Spinel-Beschichtungen auf IN738-Substraten her [15]. Weitere ähnliche Arbeiten betreffen Ni-Al-Beschichtungen auf Graphit [16].

Im Bereich der Polyederzellstrukturen oder verwandten Hohlkugelstrukturen gab es unseres Wissens keine relevanten Publikationen.

2.4 Erfolgte oder geplante Veröffentlichungen des Ergebnisses

Die Ergebnisse des Projekts wurden auf folgenden Tagungen vorgestellt:

Posterbeiträge

- M. Dudeck, A. Kühl, F. Reining, P. Quadbeck, M. Dietrich, Materialeffiziente einlauffähige Dichtungen für Maschinen und Pumpen - MeinDMAp, Poster, WING Konferenz Matressource, Darmstadt, 24.-25.09.2014
- P. Quadbeck, U. Jehring, F. Reining, U. Waag, B. Kieback, Materialeffiziente Einlaufdichtungen aus Dreidimensionalen Metallischen Polyederzellstrukturen, DGM-Werkstoffwoche, Dresden, 14.-17.09.2015
- M. Dudeck, A. Kühl, F. Reining, P. Quadbeck, Materialeffiziente Einlaufdichtungen für Turbinen und Pumpen, Poster, BMBF-Forum Matressource 2016, Darmstadt, 24.09.2016

Vorträge

- U. Jehring, P. Quadbeck, F. Reining, U. Waag, B. Kieback, Highly porous 3D-polyhedron structures for abradable seals, Metfoam 2015, Barcelona, 31.08.2015
- H. Göhler, U. Jehring, P. Quadbeck, U. Waag, O. Andersen, B. Kieback, Metal Hollow Sphere Structures – Industrial Scale Production and Relevant Applications, Metfoam 2015, Barcelona, 31.08.2015
- O. Andersen, Peter Quadbeck, Alexander Strauß, Bernd Kieback, In-situ atmosphere monitoring of the debinding of PM steel components with large organic additive volume fractions, WorldPM 2016, Hamburg, 9.11.2016

Konferenz-Proceedings

- H. Göhler, U. Jehring, P. Quadbeck, J. Meinert, U. Waag, B. Kieback, Metal Hollow Sphere Structures - Industrial Scale Production and Relevant Applications, MetFoam 2015, im Druck
- P. Quadbeck, A. Strauß, B. Kieback, In-situ atmosphere monitoring of the debinding of PM steel components with large organic additive volume fractions, Conference Proceedings WorldPM 2016, im Druck

2.5 Literatur

[1] M. Reinfried, Herstellung und Eigenschaften neuartiger, metallischer Polyederzellstrukturen, Dissertation, TU Dresden, 2010

- [2] P. Quadbeck, S. Pohl, H.D. Böhm, F. Hempel, J. Röpcke, „Debinding Control of Metal Hollow Spheres“ ,DEStech Publications, Inc., PA (2008), 173-176
- [3] A. Sosnik, US-Patent 2,434,775; 1948
- [4] J.C. Elliott, US-Patent 2,751,289; 1956
- [5] G.J. Davies, S. Zhen, Metallic foams: their production, properties and applications, *J. Mat. Sci* 13, 1983, 1899-1911
- [6] J. Banhart, Manufacture, characterisation and applications of cellular metals and metal foams, *Progress in Materials Science* 46, 2001, 559-632
- [7] BMBF-Projekt „Metallische Hohlkugeln und Hohlkugelstrukturen“, Förderkennzeichen BMBF 03N3068A
- [8] P. Quadbeck et al., Zellulare Metalle – Wege von der Entwicklung zum Produkt, in: *Pulvermetallurgie in Wissenschaft und Praxis*, Band 24, Kolaska, H. (Hrsg.), Hagen, 2008
- [9] O. Andersen, U. Waag, L. Schneider, G. Stephani, B. Kieback, Novel Metallic Hollow Sphere Structures, *Adv. Eng. Mat.* 2, 2000, 192-195
- [10] EU-Projekt „ADSEALS“, Förderkennzeichen GRD1-1999-10608
- [11] N.J. Simms et al., *Materials and Corrosion* 11 (2005), 765-777
- [12] T. Lappan, Untersuchung der elastischen Eigenschaften zellulärer metallischer Werkstoffe, Diplomarbeit, TU Dresden (2015)
- [13] C.-J. Li, J. Zou, H.-B. Huo, J.-T. Yao, G.-J. Yang, Microstructure and Properties of Porous Abradable Alumina Coatings Flame-Sprayed with Semi-molten Particles, *J. Thermal Spray Technol.*, 2016, 25, p. 264-272
- [15] S. Ebert, R. Mucke, D. Mack, R. Vasen, D. Stove, T. Wobst, S. Gebhard, Failure Mechanisms of Magnesia Spinel Abradable Coatings Under Thermal Cyclic Loading, *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2013, 33, p 3335-3343
- [16] C. Huang, W. Li, Y. Xie, M.-P. Planche, H. Liao, G. Montavon, Effect of Substrate Type on Deposition Behavior and Wear Performance of Ni-Coated Graphite/Al Composite Coatings Deposited by Cold Spraying, *Journal of Materials Science & Technology*, ISSN: 1005-0302 ; DOI: 10.1016/j.jmst.2016.11.016

Tabellennachweis

Tabelle 1	Charakteristische Durchmesser der ersten Vorschäumversuche.
Tabelle 4	Temperaturverlauf der thermischen Zersetzung der organischen Bestandteile der Grün-PZS bei konstanter Heizrate.
Tabelle 5	Temperaturregime des zweiten Entbinderversuchs.
Tabelle 6	Temperaturverlauf der thermischen Zersetzung der organischen Bestandteile der Grün-PZS im zweiten Entbinderungsversuch.
Tabelle 7	Messregime des dritten Entbinderversuchs.
Tabelle 8	Realisiertes endgültiges Entbinderungsregime.
Tabelle 9	Temperaturregime für die Sinterung von unter Ar entbinderten Formteilen.
Tabelle 10	Entbinderung von 1.4016 unter Ar-H ₂ .
Tabelle 11	Mögliche Maßkombinationen für Demonstrator Pumpendichtungen für KSB.
Tabelle 12	Parameterkombinationen der MCrAlY-3-PZS-Proben für RR.
Tabelle 13	Kohlenstoffgehalt und Porosität der Bereich A und B der mittleren Probe aus C1P0-V2.
Tabelle 14	Kohlenstoffgehalt und Zellwandporosität der gelieferten Proben.
Tabelle 15	Ergebnisse der ersten Prüfserie.
Tabelle 16	Messdaten: Festigkeit und Energieaufnahme.
Tabelle 17	Messdaten: Probensteifigkeit und zugehörige Stauchung.
Tabelle 18	Ergebnisse der Proben 201260-1602 bis -1604.
Tabelle 19	Mittelwerte der Ergebnisse der drei Versuchsserien.

Abbildungsnachweis

Bild 1	Polyederzellstruktur
Bild 2	Durchmessergrößenverteilung nach den Vorschäumversuchen an P656 und P426-Granulat.
Bild 3	Partikelgrößenverteilung bei verschiedenen Vorklassifizierungen.
Bild 4	Kugelgrößenverteilung gesinterter Hohlkugeln auf der Basis P426 mit Edelstahl 316L (a) und gesinterter Hohlkugeln auf der Basis P326 (b).
Bild 5	Größenverteilung von EPS, Grünkugeln und Hilfskugeln vor und nach der Beschichtung.
Bild 6	Aufbau des Laborschäumers.
Bild 7	Datenmitschrift aus dem Laborschäumer (beispielhaft bei Probe 203260-0284).
Bild 8	Schäumkraft des Substrats P426 in Abhängigkeit von der Lagerdauer. Durch die Buchstaben A-E werden verschiedene Kombinationen aus Dampf- und Nachschäumzeit, durch die Ziffern 1 und 2 die Lagerung im PE- bzw. Glasbehälter bezeichnet.
Bild 9	Aufgeschäumter beschichteter Probekörper im Schnitt.
Bild 10	Schematische Darstellung der Dampfkammern des Formteilautomaten (FTA).
Bild 12	Gut ausgeschäumte Ecken und Kanten (a) und Gradient vom Rand zur Mitte des zerstörten Formkörpers (b).
Bild 13	PZS-Formkörper nach etwa 65 h Abkühlzeit.
Bild 14	Temperaturverlauf des angepassten FTA-Programms im Vergleich zum Temperaturverlauf im Laborschäumer.
Bild 15	Formkörper mit Lochblech. Im Hintergrund Formkörper mit Entformungsdefekten.
Bild 16	PZS-Grünkörper nach unvollständiger Penetration des Acetons.
Bild 17	Aufbau der provisorischen Lösungsmittelentbinderungsanlage.
Bild 18	Funktionsweise der Lösungsmittelentbinderungsanlage.
Bild 19	Einlegerwerkzeug der ersten Generation für Ringe für KSB (offenzelliger Stahlschaum (316, 10 ppi) mit Silikoneinlagen) a) befüllt mit Grünkugeln vor der Formgebung und b) beim Entformen zerstörter Formkörper.
Bild 20	Einlegerwerkzeug der zweiten Generation für KSB-Ringe. a) Werkzeug aus Aluminiumlegierungen, b) befüllt mit Grünkugel und textiler Trennung (100 %

Baumwolle), c) gefülltes Einlegerwerkzeug in der Schäumkammer des FTA, d) Trocknung des Formkörper in der textilen Hülle, e) nach Entfernung der textilen Hülle.

- Bild 21 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter inerter Ar-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min. a) zeigt die entstehenden Gase, b) längerkettige Spezies.
- Bild 22 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter inerter Ar-Atmosphäre bei Anlegen einer zweistufigen Temperaturrampe in den Bereichen XXX °C und XXX °C. a) zeigt die entstehenden Gase, b) längerkettige Spezies.
- Bild 23 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter inerter Ar-Atmosphäre bei Anlegen einer zweistufigen Temperaturrampe in den Bereichen XXX °C und XXX °C als Funktion der Zeit. a) zeigt die entstehenden Gase, b) längerkettige Spezies.
- Bild 24 In-situ Prozessgasanalyse von MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter inerter Ar-Atmosphäre bei Anlegen einer vierstufigen Temperaturrampe als Funktion der Zeit. a) zeigt die entstehenden Gase, b) längerkettige Spezies.
- Bild 25 In-situ Prozessgasanalyse von entbinderten MCrAlY-1-Hohlkugelstrukturen unter reduzierender H₂-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min.
- Bild 26 In-situ Prozessgasanalyse von entbinderten PZS aus Stahl 1.4016 unter oxidierender ArO₂-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min auf XXX °C.
- Bild 27 In-situ Prozessgasanalyse von entbinderten PZS aus Stahl 1.4016 unter oxidierender ArO₂-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min auf XXX °C und 120 min halten.
- Bild 28 In-situ Prozessgasanalyse von unter oxidierenden Bedingungen vorbehandelten PZS aus Stahl 1.4016 unter H₂-Atmosphäre bei konstanter Heizrate von 3 K/min auf XXXX °C.
- Bild 29 Finales Regime für C-arme PZS-Edelstahlstrukturen als Endergebnis des Arbeitspakets B 1.6.
- Bild 30 Ergebnis der Lötversuche der MCrAlY-1-PZS.
- Bild 31 Ergebnis der Lötversuche der MCrAlY-2-PZS.
- Bild 32 Ergebnis der Lötversuche der MCrAlY-3-PZS.
- Bild 33 Demonstrator Pumpendichtring (Außendurchmesser 130 mm).
- Bild 34 Einlegerwerkzeug (FTA) der zweiten Generation für Balken. a) offen, b) geschlossen.
- Bild 35 Entbinderungs- (a) und Nachoxidationsregime (b) für MCrAlY-3-PZS.

- Bild 36 Sinterregime und erhaltene Gefügebilder der Charge C0P0.
- Bild 37 Sinterregime und erhaltene Gefügebilder der Charge C1P0-V1.
- Bild 38 2. Sinterregime und PZS-Balken der Charge C1P0-V2.
- Bild 39 Gefügezustände der Bereiche A (a) und B (b) der mittleren Probe aus C1P0-V2.
- Bild 40 Sinterregime und Gefügebilder der Charge C0P1.
- Bild 41 Sinterregime und erhaltene Gefügebilder der Charge C1P1-1.
- Bild 42 Gefüge der Charge C1P1-2 nach der Nachsinterung.
- Bild 43 Druckspannungs-Stauchungskurven der ersten Prüfserie. Obwohl das Grundmaterial rissbehaftet und außerhalb der Werkstoffspezifikation lag, ist die Streuung klein und die Plateauspannung deutlich höher als bei vergleichbaren Hohlkugelstrukturen.
- Bild 44 Kombinierte Druckspannungs – Stauchungskurven.
- Bild 45 Lichtmikroskopische Gefügebilder vergleichbarer Polyederzellstrukturen (identische Herstellung, gleiche Wärmebehandlungscharge).
- Bild 46 Struktursteifigkeit der Proben bei kleinen Stauchungen (Bestimmung mit hausinterner Prüfvorschrift).
- Bild 47 Druckspannungs-Stauchungskurven der Proben 201260-1602 bis -1604. Es wurden im Bereich bis zu 5 % Stauchung 11 Hysteresen zur Bestimmung des Verlaufs der Festigkeit gefahren. Anschließend Fortsetzung entsprechend der DIN 50134. Der Spannungssprung bei ca. 10 % Stauchung resultiert aus der Erhöhung der Prüfgeschwindigkeit und ist nicht probenbedingt.
- Bild 48 Verlauf der Struktursteifigkeit der dritten Serie PZS mit einer Dichte von $2,4 \text{ g/cm}^3$ und einem Kohlenstoffgehalt von 0,002 m-%.
- Bild 49 Vergleichende Darstellung der drei PZS-Probenserien. Dichteunterschiede zeigen sich in deutlich höheren Druckspannungen und einem steileren Verlauf im Plateaubereich.
- Bild 50 Hysteresebereich aller Proben (Ausschnitt aus Bild 43).
- Bild 51 Scherdruckversuchseinrichtung (hier im ausgebauten Zustand).
- Bild 52 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Probe 1049 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den MCrAlY-1-Proben (rechts).
- Bild 53 Prüfung der Probe 1049 (MCrAlY-1).
- Bild 54 Bruchfläche der Probe 1049 (Bewegungsrichtung der Finne hier von unten nach oben).

- Bild 55 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Probe 1122 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den MCrAlY-2-Proben (rechts).
- Bild 56 Prüfung der Probe 1122 (MCrAlY-2).
- Bild 57 Bruchfläche der Probe 1122 (Bewegungsrichtung der Finne von oben nach unten).
- Bild 58 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Ausgangsprobe 0834 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den MCrAlY-3-Proben (rechts).
- Bild 59 Prüfung der Probe 1051 (MCrAlY-3).
- Bild 60 Bruchfläche der Probe 1051 (Bewegungsrichtung der Finne hier von unten nach oben).
- Bild 62 Lichtmikroskopische Aufnahme einer Zellwand der Probe 1117 (links) und Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den Hastalloy X-Proben (rechts).
- Bild 62 Prüfung der Probe 1119 (Hastalloy X).
- Bild 63 Bruchfläche der Probe 1119 (Bewegungsrichtung der Finne hier von unten nach oben).
- Bild 64 Referenz-Wabenstruktur nach der Testung (Träger und Wabe: Hastalloy X, links), Kraft-Weg-Kurve einer Referenzprobe.
- Bild 65 Kraft-Weg-Kurven der Scherdruckversuche an den Referenz-Wabenstrukturen.
- Bild 66 Über die geprüften Proben gemittelte Scherkräfte.
- Bild 67 Plateaukraft im Scherdruckversuch in Abhängigkeit von der Porosität (links) und Plateaukraft im Scherdruckversuch in Abhängigkeit vom Kohlenstoffgehalt (rechts).
- Bild 68 Scherverformung e_{xy} der duktilen MCrAlY-1-Probe 1049 oben und der spröden MCrAlY-3-Probe 1126 unten.