

Jost, Norbert (Ed.); Kött, Simon (Ed.)

Proceedings

Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag 2017: 28. September 2017, CongressCentrum Pforzheim

Beiträge der Hochschule Pforzheim, No. 166

Provided in Cooperation with:

Hochschule Pforzheim

Suggested Citation: Jost, Norbert (Ed.); Kött, Simon (Ed.) (2017) : Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag 2017: 28. September 2017, CongressCentrum Pforzheim, Beiträge der Hochschule Pforzheim, No. 166, Hochschule Pforzheim, Pforzheim,
<https://nbn-resolving.de/urn:nbn:de:bsz:951-opus-1106>

This Version is available at:

<https://hdl.handle.net/10419/172758>

Standard-Nutzungsbedingungen:

Die Dokumente auf EconStor dürfen zu eigenen wissenschaftlichen Zwecken und zum Privatgebrauch gespeichert und kopiert werden.

Sie dürfen die Dokumente nicht für öffentliche oder kommerzielle Zwecke vervielfältigen, öffentlich ausstellen, öffentlich zugänglich machen, vertreiben oder anderweitig nutzen.

Sofern die Verfasser die Dokumente unter Open-Content-Lizenzen (insbesondere CC-Lizenzen) zur Verfügung gestellt haben sollten, gelten abweichend von diesen Nutzungsbedingungen die in der dort genannten Lizenz gewährten Nutzungsrechte.

Terms of use:

Documents in EconStor may be saved and copied for your personal and scholarly purposes.

You are not to copy documents for public or commercial purposes, to exhibit the documents publicly, to make them publicly available on the internet, or to distribute or otherwise use the documents in public.

If the documents have been made available under an Open Content Licence (especially Creative Commons Licences), you may exercise further usage rights as specified in the indicated licence.



<https://creativecommons.org/licenses/by-nc-nd/4.0/deed.de>

**PFORZHEIMER
WERKSTOFFTAG**

Pforzheimer Werkstofftag 2017

TAGUNGSBAND

28. September 2017
CongressCentrum Pforzheim

www.pforzheimer-werkstofftag.de
www.hochform-pforzheim.de

Unterstützt durch:



HOCHSCHULE PFORZHEIM 



 **bw-i**
Baden-Württemberg International

HOCHFORM
PRÄZISIONSTECHNIK
AUS PFORZHEIM

Impressum

Herausgeber: Prof. Dr. Ansgar Häfner, Prof. Dr. Norbert Jost, Prof. Dr. Karl-Heinz Rau, Prof. Dr. Roland Scherr,
Prof. Dr. Christa Wehner, Prof. Dr. Hanno Beck (geschäftsführend; hanno.beck@dhs-pforzheim.de)

Ausgabe: Oktober 2017

ISSN-Nr.: 0946-3755

Pforzheimer
Werkstofftag
2017

**TAGUNGSBAND ZUM PFORZHEIMER
WERKSTOFFTAG 2017**

Norbert Jost, Simon Kött (Hrsg.)

Band 166

der Publikationsserie „Focus Werkstoffe“

Der Werkstofftag wird unterstützt durch:



G.RAU GmbH & Co. KG ist ein weltweit agierendes, mittelständisches Unternehmen der metallverarbeitenden Industrie und spezialisiert auf dem Gebiet der Halbzeugfertigung aus Edelmetallen, Sonderlegierungen und Verbundwerkstoffen sowie der Herstellung von Teilen und Baugruppen.

Mit rund 600 Mitarbeitern werden in drei Werken in Pforzheim, einer Niederlassung in den USA und einem Standort in Costa Rica Produkte entwickelt, produziert und vertrieben. Ebenfalls zur G.RAU-Unternehmensgruppe gehören die beiden in Pforzheim ansässigen Unternehmen EUROFLEX GmbH und ADMEDES GmbH. Beide Unternehmen sind Weltmarktführer in Teilbereichen der Medizintechnik.



Ihr Vollsortimenter für NE-Metalle

Seit der Gründung 1885 befasst sich die Ferd. Haecker KG mit dem Großhandel und der Anarbeitung von NE-Metallhalbzeugen. Das Familienunternehmen mit 45 Mitarbeitern verfügt über ein umfangreiches Warenlager mit 4500 m² Lagerfläche, ein Bandschneidcenter mit drei Bandspaltanlagen sowie einen eigenen Fuhrpark mit vier LKW. Das Lieferspektrum umfasst alle Arten von Metallhalbzeugen, wobei die Stanztechnik sowie die Zerspanungstechnik den Schwerpunkt der Abnehmergruppen bilden. Höchste Qualität, Schnelligkeit und maßgeschneiderte Produkt- und Logistiklösungen zeichnen das Unternehmen seit langen Jahren aus.



Grenzenlos in Edelmetall

1845 in Pforzheim gegründet, hat sich Heimerle + Meule, Deutschlands älteste Gold- und Silberscheideanstalt, zu einem der führenden Komplettanbieter im Edelmetall verarbeitenden Marktsektor entwickelt. In der Tradition verankert und mit innovativen Ideen dem Neuen zugetan – so bildet Heimerle + Meule die Grundlage für überzeugende Ergebnisse.

Hinter den präzisen, innovativen Lösungen für Edelmetall-Halbzeuge und Kontaktwerkstoffe stehen vielfältige Fertigungsmöglichkeiten, eine zukunftsweisende Werkstoffentwicklung und modernste Analyseverfahren. Von Bändern, Stangen, Drähte, Rohre, Anoden über Edelmetall-Salze bis hin zu Targets – das Angebot wird Sie überzeugen.



Wieland Edelmetalle GmbH ist ein führendes Unternehmen in den Bereichen Edelmetall-Verarbeitung und Edelmetall-Recycling. Gegründet 1871 als traditionelle Gold- und Silberscheideanstalt, beschäftigt das Unternehmen heute knapp 150 Mitarbeiter und stellt Halbzeuge aus edelmetallhaltigen Legierungen und Technologiemetallen für ein breites Spektrum industrieller Anwendungen her, genauso wie verschiedene Produkte für die Katalyse in der chemischen Industrie oder die galvanische Oberflächenbeschichtung. Neben der Produktherstellung genießt das Recycling von edelmetallhaltigen Abfällen nach wie vor einen hohen Stellenwert. Mit eigenen, teilweise patentierten Verfahren, können auch gefährliche Abfälle, schnell, umweltgerecht und mit höchsten Rückgewinnungsquoten im eigenen Haus aufgearbeitet werden.

Inhaltsverzeichnis

Metallische Werkstoffe – Ein Überblick

Dipl. Wirt.-Ing. Bernd Glauner, Ferd. Haecker KG **6**

Konfliktgold - Ein Überblick über Initiativen, Richtlinien und Trends

Dr. Daniel Schühle, Heimerle + Meule GmbH **13**

Entwicklung einer Silberlegierung mit außergewöhnlich hoher Anlaufbeständigkeit

Stefan Helmling, Wieland Edelmetalle GmbH, Pforzheim **24**

Aus Tradition zur Innovation – Verbundwerkstoff Edelmetall / Shape Memory
Legierung zum Schalten von Signalspannungen /-strömen

Dr.-Ing. Stefan Knoll, G. Rau GmbH & Co. KG, Pforzheim **31**

Verschleißschutz für Hochleistungsstanzwerkzeuge: PVD-Schichtverbund-
charakterisierung direkt am Werkzeug und modellierungsbasierte
Schichtoptimierung

Dipl.-Ing. (FH) Martin Heß, Fritz Stepper GmbH & Co. KG **43**

Photothermie als neue Methode für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

**Prof. Dr.-Ing. Dietmar Schorr, Steinbeis-Transferzentrum Tribologie in
Anwendung und Praxis, Duale Hochschule Karlsruhe** **60**

Additive Fertigung von Goldlegierungen

**Dr. Ulrich E. Klotz, B.Sc. Dario Tiberto, Franz J. Held,
fem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie, Schwäbisch Gmünd** **71**

Moderne Edelmetallanalytik in der industriellen Silberproduktion

**Stefan Zorn, Leiter Labore,
Dr. Peter Tews, Leiter Produktion und Technik Edelmetallhalbzeug
Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG, Pforzheim** **83**

Charakterisierung und Lebensdaueruntersuchungen an ultradünnen Edelmetall-
Funktionsschichten

**Prof. Dr. Carlo Burkhardt, Ute Kiefner, Johanna Frost und Volker Müller,
STI – Werkstoffinstitut und Prüflabor Hochschule Pforzheim -
Gestaltung, Technik, Wirtschaft und Recht** **92**

Der Filamentdruck als Verfahren zur Herstellung von metallischen Komponenten

**Dr. Christian Kukla, Dipl.-Ing. Johannes Maurath,
Außeninstitut, Montanuniversität Leoben, Leoben, Österreich,
OBE Ohnmacht & Baumgärtner GmbH & Co. KG, Ispringen, Deutschland** **105**

Lithographiebasierte additive Fertigung von hochpräzisen Komponenten aus Metall

**Dr. Johannes Homa, Gerald Mitteramskogler, Martin Schwentenwein,
Simon Seisenbacher, Carlo Burkhardt, Oxana Weber,
Christian Gierl-Mayer** **120**

Metallische Werkstoffe – Ein Überblick

Dipl. Wirt.-Ing. Bernd Glauner

Ferd. Haecker KG
Stuttgarter Str. 36
75179 Pforzheim

Einleitung

Die Ferd. Haecker KG ist ein inhabergeführtes Familienunternehmen, das sich seit seiner Gründung im Jahr 1885 mit dem Handel und der Anarbeitung von Halbzeugen aus NE-Metallen beschäftigt.

Lange Zeit war das Unternehmen überwiegend als Zulieferer der Schmuck- und Uhrenindustrie tätig. Im Zuge des Strukturwandels der heimischen Industrie hat sich der Schwerpunkt der Tätigkeit zum Lieferant für Halbzeuge der Präzisionstechnik verlagert. Hierin bilden die Stanztechnik und die Zerspanungstechnik die größten Abnehmergruppen, wobei das Unternehmen als Vollsortimenter über alle Halbzeugformen eine Vielzahl weiterer Metall verarbeitender Industrien wie Werkzeug- und Formenbau, Maschinenbau, Medizintechnik, Galvaniken etc. beliefert.

Aktuell beschäftigt die Ferd. Haecker KG 45 Mitarbeiter und bevorratet über 1500 verschiedene Artikel. Auf drei Bandschneidanlagen fertigt das Unternehmen Spaltbänder für die Stanztechnik. Außerdem ist das Unternehmen im Recycling der vertriebenen Metalle tätig und unterhält einen Fuhrpark mit vier LKWs zur Zustellung im regionalen Raum.

Dieser Beitrag soll einen Überblick über die Vielfalt metallischer Werkstoffe mit Beschreibung der hauptsächlichen Anwendungsfelder geben sowie auf aktuelle Entwicklungen der Werkstofftechnik im Bereich NE-Metalle eingehen.

Grundlagen

Metalle bilden die größte Gruppe unter den chemischen Elementen mit etwa 70 von 88 natürlich vorkommenden Elementen. Nur eine kleine Anzahl dieser Metalle hat jedoch wirtschaftliche Bedeutung und wird zur Herstellung technischer Werkstoffe genutzt.

In den seltensten Fällen werden in der Werkstofftechnik reine Metalle eingesetzt, vielmehr erhalten die Metalle erst durch das Legieren oft vieler Elemente die gewünschten Eigenschaften.

Von anderen Werkstoffgruppen (z. B. Keramik, Polymere etc.) unterscheiden sich die Metalle durch für sie typische Eigenschaften wie:

- Festigkeit und Duktilität (Fähigkeit zur Aufnahme plastischer Verformungen)
- Leitfähigkeit für Elektrizität und Wärme
- Reaktionsfähigkeit mit Sauerstoff, Säuren und Salzen (Korrosionsverhalten)
- Reflektion von Licht (Glanz)

Die Werkstofftechnik sucht nach gezielten Kombinationen dieser Eigenschaften.

Gliederung der Metalle

Eine Einteilung der Metalle in Gruppen kann nach verschiedenen Gesichtspunkten erfolgen. Eine Möglichkeit ist die Klassifizierung nach der Dichte, wo man im Sprachgebrauch zwischen Leicht- und Schwermetallen unterscheidet. Als Grenzwert wird hier üblicherweise die Dichte des Titans mit $4,5 \text{ g/cm}^3$ herangezogen.

Eine weitere Möglichkeit besteht in der Klassifizierung nach der elektrochemischen Spannungsreihe, was eine Unterscheidung zwischen edlen und unedlen Metallen liefert. Ebenfalls kann man eine Klassifizierung nach dem Schmelzpunkt vornehmen, wofür die Begriffe niedrig schmelzend und hoch schmelzend gebräuchlich sind.

Eine sinnvolle Möglichkeit der Einteilung technisch wichtiger Metalle ist nach der Verwendungsart, die man unterscheiden kann in:

- Konstruktionsmetalle
diese geben Bauteilen ihre geometrische Form und Steifigkeit; die wichtigsten Vertreter sind Eisen und Aluminium
- Funktionsmetalle
diese übernehmen örtlich begrenzt spezielle Aufgaben, z. B. elektrische Leitfähigkeit, Oberflächenschutz etc.

Versucht man eine Einteilung nach gebräuchlichen Begriffen und Anwendungen, kann man zu folgender Gliederung gelangen, die nach diversen Kriterien aufgebaut ist:

- Stähle
 - Element: Fe
 - Typische Werkstoffe:
 - Kohlenstoffstähle z. B. CK45
 - Edelstähle z. B. 1.4301
- NE-Metalle
 - Leichtmetalle: Elemente Al, Mg, Ti, Be
 - Typische Werkstoffe:
 - Al-Legierungen 1xxx, 2xxx, ... 8xxx
 - Mg-Si-Legierungen
 - TiAl6V4

- Buntmetalle: Elemente Cu, Zn, Sn, Ni, Pb
Typische Werkstoffe:
 - Messing, z. B. CuZn37, CuZn39Pb3
 - Bronze, z. B. CuSn6, Rotguß
 - Neusilber, z. B. CuNi18Zn20, CuNi7Zn39Pb3Mn2
 - niedrig legiertes Kupfer, z. B. CuFe2P, CuSn0,15
- Edelmetalle
 - Elemente: z. B. Ag, Au, Pt, ...
 - Typische Werkstoffe:
 - Ag-Cu-Legierungen
 - Au 333/585/750
- Hochschmelzende Metalle
 - Elemente: z. B. Cr, Co, Mn, Mo, Ta, W, ...
 - Typische Werkstoffe:
 - Inconel, Hasteloy
- Halbmetalle
 - Elemente: z. B. Si, B, As, Se, ...
- Seltene Erden
 - Elemente: z. B. Sc, Y, La, Ce, Nd, ...
- Spaltbare Metalle
 - Elemente: z. B. Pu, U, ...

Des Weiteren kann man metallische Werkstoffe nach ihrem Fertigungsverfahren unterscheiden. Die gebräuchlichsten hierzu sind:

- Knetwerkstoffe (Walzen, Ziehen, Pressen)
- Gusswerkstoffe
- Sinterwerkstoffe

Aktuelle Trends bei NE-Metallen

Aluminiumwerkstoffe

Aluminium gewinnt zunehmende Bedeutung als Konstruktionswerkstoff und hat in vielen Anwendungen Stähle substituiert. Gründe hierfür sind hauptsächlich die gute Korrosionsbeständigkeit sowie das deutlich niedrigere spezifische Gewicht ($\text{Al} = 2,7 \text{ g/cm}^3$, $\text{Fe} = 7,8 \text{ g/cm}^3$).

Sehr große Anwendungsfelder sind die Luftfahrt und der Automobilbau. Der Anteil an Aluminium in Fahrzeugkarosserien ist weiter steigend. Allerdings haben sich Ganzaluminiumkarosserien nicht durchgesetzt. So hat die Audi AG in einer Pressemitteilung [1] verlautbart, dass die Karosserie des neuen A8, der 2018 auf den Markt kommen soll, wieder zu 17% aus pressgehärtetem Stahl bestehen wird.

Aluminiumwerkstoffe können mit verschiedenen Methoden ausgehärtet werden, sodass eine Vielzahl hochfester Aluminiumlegierungen in der Entwicklung ist. Ein universell einsetzbarer und sehr gebräuchlicher Werkstoff ist die Legierung EN AW-7075.

Viele Entwicklungen gehen in Richtung der Optimierung der Schweißbarkeit sowie der Eloxaleigenschaften.

Im Zusammenhang mit der Umweltverträglichkeit wird zunehmend versucht, auf Blei in Aluminiumlegierungen zu verzichten. Eine Vielzahl an bleifreien Zerspanungswerkstoffen ist in der Entwicklung, z. B. EN AW-6026LF.

Kupferwerkstoffe

Kupfer ist das älteste Gebrauchsmetall der Menschheit, das bereits in der Bronzezeit durch seine einfache Verarbeitbarkeit zur Herstellung von z. B. Waffen und Schmuck Verwendung fand.

Lange Zeit konzentrierte sich der Einsatz von Kupfer auf Ziergegenstände und Metallwaren, vorwiegend aus Messing und Neusilber.

Im Zuge des starken Preisanstiegs von Kupfer Anfang der 2000er Jahre ist die Verwendung als Konstruktionsmetall, z. B. für Bedachungen oder Rohre für die Haustechnik stark zurück gegangen.

Heute stehen die Anwendungen als Leitwerkstoff für elektrische Energie im Vordergrund, da Kupfer nach Silber den höchsten elektrischen Leitwert aller Metalle aufweist.

Da unlegiertes Kupfer eine relativ niedrige Festigkeit aufweist, konzentrieren sich Werkstoffentwicklungen auf eine möglichst große Festigkeitssteigerung durch Legierungselemente bei gleichzeitigem Erhalt einer möglichst hohen Leitfähigkeit. Hieraus ist eine Fülle von Werkstoffen erwachsen, die vielfach im Bereich von Konnektoren im Automobilbau eingesetzt werden, z. B. CuNiSi-Legierungen.

Wie beim Aluminium bietet der Markt mittlerweile eine Reihe bleifreier Zerspanungslegierungen wie z. B. Ecobrass oder CuZn42.

Eine deutliche Zunahme des Kupferverbrauchs wird durch den wachsenden Markt für Elektrofahrzeuge erwartet. Eine Studie der International Copper Association (ICA) [2] geht davon aus, dass Hybridfahrzeuge ca. 40 kg, Plug-in-Hybride ca. 60 kg und reine Elektroautos ca. 83 kg Kupfer benötigen werden, wohingegen in Autos mit Verbrennungsmotoren derzeit max. 23 kg Kupfer verbaut sind. Analog verhält es sich für Nutzfahrzeuge. Die Studie schätzt, dass sich der Kupferverbrauch für den Bau von Automobilen von 185.000 to im Jahr 2017 auf 1,74 Mio. to im Jahr 2027 steigern wird, was eine Verneunfachung des Bedarfs bedeutet.

[1] MBI NE-Metalle aktuell 26.07.2017

[2] <http://copperalliance.org/wordpress/wp-content/uploads/2017/06/2017.06-E-Mobility-Factsheet-1.pdf>

Konfliktgold – Ein Überblick über Initiativen, Richtlinien und Trends

Dr. Daniel Schühle

Heimerle + Meule GmbH

Abstract

Gold, seine Legierungen und chemischen Verbindungen werden zunehmend nicht nur bezüglich ihrer physikalischen oder chemischen Eigenschaften spezifiziert sondern auch über ideelle Kriterien wie z. B. die ‚Konfliktfreiheit‘.

In diesem Vortrag sollen verschiedene Programme bzw. Zertifizierungsinitiativen für konfliktfreies oder verantwortliches Gold (OECD, LBMA, cfsi, RJC, FairTrade, FairMined) vorgestellt und miteinander verglichen werden.

Zusätzlich sollen aktuelle Entwicklungen in regulatorischer (siehe oben) oder legaler Hinsicht (z. B. Dodd-Frank Act und EU-Verordnung 2017/821) betrachtet und mögliche Auswirkungen auf die Lieferkette von Gold diskutiert werden.

Einleitung

Gold hat in der Geschichte der Menschheit schon lange einen hohen Stellenwert. Hauptsächlich deswegen wird es seit Jahrhunderten zu hohen Preisen gehandelt und war deshalb schon oft Anlass von bewaffneten Auseinandersetzungen oder von Verbrechen.

Seit geraumer Zeit tritt die möglichst „saubere“ Beschaffung von Rohmaterialien bzw. Metallen immer mehr in das Bewusstsein des Endverbrauchers und damit auch der Industrie. Nachhaltigkeit, Fairness, Umweltschutz, Einhaltung von Menschenrechten etc. sind schon lange Gegenstand beim Aufbau von verantwortlichen Lieferketten. Oft wurden aber firmeninterne Standards verfolgt und es gab deswegen wenig Harmonisierung zwischen den verschiedenen Industrien. Deshalb wurden in den letzten Jahren von verschiedenen Initiativen Richtlinien entwickelt, die nicht nur eine Hilfestellung bei der Implementierung interner Abläufe, sondern z. T. sogar die Überprüfung durch unabhängige Dritte im Rahmen von Audits ermöglichen. Dabei werden, jeweils aus dem Blickwinkel der betreffenden Industrie, unter Umständen unterschiedliche Schwerpunkte gesetzt.

Ziel dieser Präsentation soll es sein, einen Kurzüberblick über die wichtigsten Merkmale führender Programme zu geben und wesentliche Gemeinsamkeiten und Unterschiede sichtbar zu machen.

OECD Due Diligence Guidance for Responsible Supply Chains of Minerals from Conflict-Affected and High-Risk Areas

Die Organisation für Wirtschaftliche Zusammenarbeit und Entwicklung (OECD) hat 2013 ihr Standardwerk zum verantwortungsvollen Bezug von Gold, Tantal, Wolfram und Zinn auf alle Mineralien ausgedehnt. In diesem risikobasierten Ansatz wird einem fünfstufigen Modell folgend versucht, mit vertretbarem, dem Risiko angepassten Aufwand, die Sorgfaltspflicht in der Lieferkette sicherzustellen. Diese fünf Stufen sind in Grundzügen:

1.) Die Etablierung eines starken internen Managementsystems

Zentrale Themen sind dabei: Eine Firmenpolitik für die Lieferkette von Gold, die Strukturierung des internen Managements zur Unterstützung dieser Sorgfaltspflicht, die Einführung von Kontrollmechanismen sowie die Einrichtung eines Beschwerdesystems.

2.) Identifizierung und Beurteilung von Risiken in der Lieferkette

Risiken sind dabei sehr breit definiert und umfassen u.a. Menschenrechtsverletzungen (Kinder- und Zwangsarbeit, Folter, Diskriminierung, Kriegsverbrechen, etc.), Finanzierung von Konflikten, Bestechung, Geldwäsche, Steuerhinterziehung, Umweltschutz.

3.) Entwicklung und Implementierung einer Strategie zum Umgang mit identifizierten Risiken

Zusammen mit Lieferanten sollen Risiken minimiert werden. Im schlimmsten Fall muss bei zu hohen Risiken eine existierende Geschäftsbeziehung abgebrochen werden bzw. kann keine neue Geschäftsbeziehung eingegangen werden.

4.) Durchführung von Audits durch unabhängige Dritte

Sowohl im Unternehmen als auch bei identifizierten Hochrisiko-Lieferanten sollen Audits durch Dritte durchgeführt werden.

5.) Bericht über Nachhaltigkeit in der Lieferkette

Firmen sollen öffentlich über ihre Sorgfaltspflicht in der Lieferkette berichten.

Bei diesen Richtlinien handelt es sich um ein unverbindliches Regelwerk, dessen Erfüllung prinzipiell freiwillig ist. Allerdings dient es Industrieinitiativen und der EU-Verordnung als **grundregelndes Basisdokument** und ist damit sehr praxisrelevant.

Responsible Gold Guidance der LBMA

Die London Bullion Market Association (LBMA) reglementiert seit Jahrzehnten den Handel mit zentralbankfähigen Goldbarren. Sie kauft ausschließlich von zugelassenen Herstellern, die im Rahmen einer Zulassung die Qualität der Barren und der chemischen Analysen demonstrieren müssen. Seit 2012 ist auch die „Verantwortlichkeit“ des verwendeten Goldes durch ein jährliches Audit unabhängiger Dritter nachzuweisen. Zu diesem Zweck hat die LBMA den Responsible Gold Guidance entwickelt, der auf den Richtlinien der OECD beruht.

Der Schwerpunkt dieses Programms liegt vor allem im Bewerten und Regeln von Geschäftsbeziehungen. Basierend auf dem Know-Your-Customer (KYC) Prinzip wird jedem Goldlieferant bzw. Gruppen von Lieferanten ein bestimmtes Risiko zugeordnet. Kriterien sind dabei z. B. Geldwäscheprävention, Steuerangelegenheiten, mögliche Finanzierung von Terror oder Konflikt, eventuelle Menschenrechtsverletzungen und eine Rückverfolgbarkeit des Materials. Der firmeninterne Umgang mit diesen Themen und Risiken muss in einem internen Managementsystem beschrieben werden.

Neben Informationen wie Kundenstammanlagen wird z. B. die Dokumentation von physischen Warenbewegungen sowie Vergütungen auditiert.

Die LBMA ist momentan dabei, auch eine Responsible Silver Guidance zu entwickeln.

Die ebenfalls in London ansässige London Platinum and Palladium Market (LPPM) denkt öffentlich über ähnliche Standards für Platin und Palladium nach.

Code of Practice und Chain-of-Custody der RJC

Der Responsible Jewellery Council (RJC), eine 2005 gegründete Initiative der Schmuckindustrie, bietet zwei Standards an, nach denen sich Firmen zertifizieren lassen können. Diese Standards finden sowohl für Gold als auch für die Platingruppenmetalle Anwendung und basieren ebenfalls auf den OECD-Richtlinien.

1.) Code of Practice (CoP)

Dieser Standard ist für alle Mitglieder der RJC verpflichtend und mit einem externen Audit durch einen unabhängigen Dritten zu überprüfen. Auch Diamanten sind Gegenstand dieses Programms, über die Aufnahme von farbigen Edelsteinen wird gerade beraten. Im Rahmen dieses Audits wird die Einhaltung von Geschäftspraktiken zu den Themen Menschenrechte, Ethik, Soziales, Gesundheit und Umwelt sowie die Einhaltung zutreffender Gesetze überprüft. Beziehungen zu Lieferanten werden nur unter bestimmten Umständen berücksichtigt. Hauptsächlich sind damit firmeninterne Themen Gegenstand dieses Programms.

2.) Chain of Custody (CoC)

Diese Richtlinie baut auf dem CoP auf und kann freiwillig von Mitgliedern implementiert werden. Mit diesem Werkzeug kann Nachhaltigkeit in der ganzen Lieferkette vom Schmuck (Gold und Platingruppenmetalle) zurück zur Mine bzw. zum Recyclingmaterial überprüft und sichergestellt werden. Dabei können zwei getrennte Warenströme etabliert werden – einer der diesem hohen Standard entspricht, und einer, der CoP als Mindestanforderung erfüllt.

Literatur 3: Responsible Jewellery Council, Code of Practices, Version November 2013.

Literatur 4: Responsible Jewellery Council, Chain-of-Custody (CoC) Standard, Version März 2012.

Conflict-Free Sourcing Initiative (cfsi)

Nachdem die Obama-Administration im Juli 2010 den Dodd-Frank Wall Street Reform and Consumer Protection Act (kurz Dodd-Frank Act) mit dem Ziel der Terrorbekämpfung durch Finanzsanktionen verabschiedet hatte, hat sich die an der Wall Street gelistete US-Industrie in der Pflicht gesehen, ein Programm zu schaffen, dass es erlaubt, die Konformität mit diesem Gesetz zu demonstrieren. Im Fokus dieser Initiative stehen die Metalle Gold, Tantal, Wolfram und Zinn (auf englisch 3TG), wobei hauptsächlich nachgewiesen werden muss, dass man beim Bezug dieser Metalle nicht den bewaffneten Konflikt in der Demokratischen Republik Kongo (DRC) finanziert. Deshalb ist das Ursprungsland des verarbeiteten Materials ausschlaggebend, wobei in vier Kategorien unterschieden wird: DRC, Nachbarstaaten, bekannte Schmuggeltransitländer und alle anderen.

Momentan arbeitet die cfsi daran, den weltweit gültigen risikobasierten Ansatz der OECD in ihr Programm mit aufzunehmen, um präventiv andere Konfliktherde ebenfalls in den Geltungsbereich mit aufnehmen zu können. Dies ist auch dadurch stimuliert, dass die EU eine entsprechende Verordnung erlassen hat (siehe unten).

Die Trump Regierung diskutiert gerade die Abschaffung des Dodd-Frank Acts. Führende Technologieriesen haben sich aber bereits öffentlich zur Weiterführung dieser Initiative bekannt, um möglichen Reputationsschäden vorzubeugen.

Initiativen aus dem Kleinbergbau

Es wird geschätzt, dass weltweit ca. 10-15% der Primärgoldförderung durch ca. 30 Millionen Klein(st)bergbauern (ASM) durchgeführt wird. Diese Menschen stammen meist aus Entwicklungs- und Schwellenländern, sind oft arm, illegal und nicht bis wenig organisiert. Um mit minimiertem Reputationsrisiko von solchen Gruppen Material kaufen zu können, wurden viele Initiativen mit unterschiedlichsten Ansätzen gegründet. Beispielhaft sollen die bekanntesten Programme aufgeführt werden:

1.) Fairtrade

Im Zweijahreszeitraum 2013-14 wurden ca. 60 kg Fairtrade Gold verkauft. Dabei werden im Wesentlichen angepasste Standards verfolgt, die aus früheren Programmen wie z. B. dem Kaffeeanbau stammen. Ein Aufschlag von ca. 2000 \$ pro Kilogramm Gold wird erwartet.

2.) Fairmined

Die Alliance for Responsible Mining hat dieses Programm gegründet. Seit 2014 wurden ca. 230 kg Gold mit einem Zuschlag von 400 \$ pro Kilogramm Gold verkauft. Es gibt sehr erfolgreiche Pilotprojekte vor allem in Peru. 2015 wurde die Medaille des Friedensnobelpreises aus diesem Gold hergestellt. Bei diesem Standard handelt es sich um den wohl höchsten Standard im ASM-Bereich.

3.) Green Gold

Es gibt mehrere Hersteller von grünem Gold. Es scheint sich bei allen Programmen um selbstaufgelegte, hohe Standards, die nicht extern verifiziert und überwacht werden, zu handeln.

Literatur 6: <https://www.fairtrade.net/products/gold.html>

Literatur 7: <http://www.fairmined.org/de/info-material/>

Literatur 8: Google Suche, 03.08.2017:

EU Verordnung 2017/821

Als Reaktion auf die UN-Resolution 1952 (2010) für die DRC und angrenzenden Staaten und den US-amerikanischen Dodd-Frank Act hat die EU im Mai dieses Jahres die *Verordnung zur Festlegung von Pflichten zur Erfüllung der Sorgfaltspflichten in der Lieferkette für Unionseinführer von Zinn, Tantal, Wolfram, deren Erzen und Gold aus Konflikt und Hochrisikogebieten* verabschiedet. Basis dieser Verordnung sind die OECD-Richtlinien *Guidelines for Multinational Enterprises* und die oben angesprochene OECD-Richtlinie zum verantwortungsvollen Bezug von Mineralien sowie die *Leitprinzipien für Wirtschaft und Menschenrechte* der Vereinten Nationen.

Für Gold bedeutet diese Verordnung, die von allen Mitgliedsstaaten spätestens bis 2021 umgesetzt werden muss, dass jede Firma, die mehr als 100 kg Gold pro Jahr in die EU einführt, spätestens ab dem Jahr 2021 in der gesetzlichen Pflicht steht, ihrer Sorgfaltspflicht nachzukommen. Über die praktische Umsetzung dieser Verordnung herrscht momentan noch Unsicherheit.

Zusammenfassung

Die meisten für die Mehrzahl der deutschen Scheideanstalten relevanten Initiativen und die EU-Verordnung basieren auf den Richtlinien der OECD oder werden in Kürze dahingehend überarbeitet. Unterschiede zwischen den Programmen ergeben sich hauptsächlich aus den Anforderungen der verschiedenen Industrien und deren bereits existenten Lieferketten. Zum Teil gibt es eine gegenseitige Anerkennung zwischen unterschiedlichen Initiativen.

Vor allem dank der vielen Eigeninitiativen der Goldindustrie, des Dodd-Frank Acts und der neuen EU-Verordnung ist die Lieferkette von Gold wohl eine der am besten reguliertesten Lieferketten von Metallen überhaupt. Damit hat die Industrie Werkzeuge an der Hand, Transparenz zu schaffen und eventuellen Reputationsrisiken frühzeitig entgegenwirken zu können.

Entwicklung einer Silberlegierung mit außergewöhnlich hoher Anlaufbeständigkeit

Stefan Helmling

Wieland Edelmetalle GmbH
Pforzheim

Abstract

Die Wieland Edelmetalle GmbH ist ein führender Edelmetallverarbeiter aus der Goldstadt Pforzheim. Gegründet 1871 als traditionelle Gold- und Silberscheideanstalt, hatte das Unternehmen zu Anfang einen starken Fokus auf das Recycling edelmetallhaltiger Rückstände aus der lokalen Pforzheimer Schmuckproduktion. Bereits ab den 1920er Jahren wurde dann jedoch auch die Herstellung von Produkten aus den zurückgewonnenen Edelmetallen vorangetrieben. Heute beschäftigt das Unternehmen knapp 150 Mitarbeiter und stellt alle möglichen Halbzeuge aus edelmetallhaltigen Legierungen und Sondermetallen her, darunter Bleche, Drähte, Bänder, Rohre, Stäbe, Dreh- und Frästeile, aber auch verschiedene chemische Produkte für die galvanische Beschichtung von Oberflächen. Neben der Produktherstellung genießt aber auch das Recycling von edelmetallhaltigen Abfällen nach wie vor einen sehr hohen Stellenwert. Mit eigenen, teilweise patentierten Verfahren, können auch gefährliche Abfälle schnell, umweltgerecht und mit höchsten Rückgewinnungsquoten aufgearbeitet werden.

Die in diesem Beitrag vorgestellte neue Silberlegierung mit einer außergewöhnlich hohen Anlaufbeständigkeit wurde von Johnson Matthey in der Schweiz entwickelt, während die Lizenzproduktion bei Wieland Edelmetalle in Pforzheim erfolgt. Die neue Legierung verzichtet dabei vollständig auf Kupfer als Inhaltsstoff und weist neben dem verbesserten Anlaufschutz auch eine weißere Farbe und verbesserte Verarbeitungseigenschaften im Vergleich zu herkömmlichem, kupferhaltigem Sterlingsilber Ag925Cu auf.

Aufgabenstellung

Silber ist ein Edelmetall, das seine Verwendung in ganz unterschiedlichen Bereichen findet. Unter anderem auch ganz traditionell in der Schmuckherstellung. Um die dafür notwendigen Festigkeiten zu erzielen, wird das Feinsilber mit verschiedenen Metallen legiert, darunter insbesondere Kupfer. Die bekannteste Silber-Kupfer-Legierung im Schmuckbereich ist sogenanntes „Sterling-Silber“, bestehend aus 92,5 Massen-% Silber und 7,5 Massen-% Kupfer.

Bekannt ist, dass unter normalen atmosphärischen Bedingungen Silber und Silberlegierungen mit der Zeit eine oberflächliche Schicht von dunklem Silbersulfid ausbilden, was man als „Anlaufen“ bezeichnet. Speziell kupferhaltige Silberlegierungen bilden darüber hinaus bei der Verarbeitung unter Hitzeeinwirkung (z. B. Glühen, Löten, Schweißen) zusätzlich unansehnliche dunkle Flecken aus, die aus Kupferoxiden bestehen. Dies passiert nicht nur direkt an der Werkstückoberfläche, sondern, je höher die entsprechende Temperatur ist, auch unterhalb der Oberfläche bis in eine Tiefe von mehr als 0,025 mm. Die oberflächliche Oxidation beeinträchtigt dabei durch schlechtere Benetzung direkt die Lötbarkeit der Legierung, während die unansehnlichen, tiefergehenden „Feuerflecken“ das Schmuckstück optisch beeinträchtigen, da sie auch durch Beizen kaum entfernt werden können.

Entwicklungsziel war daher die Herstellung einer Legierung mit den gewohnt guten mechanischen und sonstigen Verarbeitungseigenschaften des bekannten Ag925Cu, unter Verzicht auf den Legierungspartner Kupfer, um so die Bildung von oberflächlichen Oxiden und unschönen „Feuerflecken“ unterhalb der Oberfläche zu verhindern.

Kommerziell erfolgreiche Legierungen ersetzen bisher nur einen Teil des Kupfers durch das Element Germanium (GB Patent No 2255348, ARGENTIUM®), verbessern damit aber in erster Linie nur das oberflächliche Anlaufen der Silberlegierung. Die Bildung von bleibenden niedergehenden Oxidationen bei Hitzeeinwirkung kann damit aber nach unserer Erfahrung nicht wirkungsvoll verhindert werden.

Dieses Ziel lässt sich nur durch den kompletten Verzicht auf Kupfer als Legiermetall erreichen. Der bei den bekannten Legierungen neben Silber und Germanium verbliebene Rest-Gehalt an Kupfer wird daher bei der hier neu vorgestellten Legierung durch Indium ersetzt. Die bevorzugte Zusammensetzung mit den ausgewogensten Eigenschaften besteht danach aus 97,2 Massen-% Silber, 1,8 Massen-% Indium und 1,0 Massen-% Germanium. Aus dieser Legierung las-

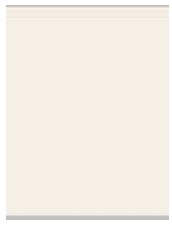
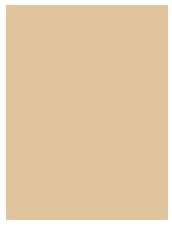
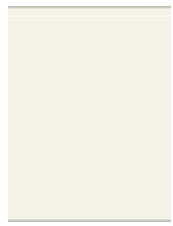
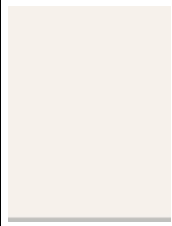
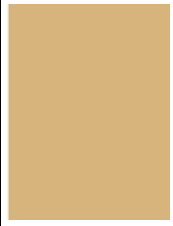
sen sich alle gängigen Halbzeugformen (Blech, Draht, Rohr) problemlos herstellen. Für die Verwendung als Gusslegierung wird ein zusätzlicher Einsatz von geringen Gehalten an Bor (bis 100 ppm) zur Desoxidation der Legierung und Verbesserung der Gießfähigkeit empfohlen.

Die neue Legierung wurde bereits zum Patent angemeldet (patent pending EP2768992) und wird unter dem Namen Sterling+ vermarktet.

Verschiedene praxisnahe Tests haben mittlerweile gezeigt, dass Sterling+ dem traditionellen Sterlingsilber Ag925Cu tatsächlich in einigen Punkten überlegen ist.

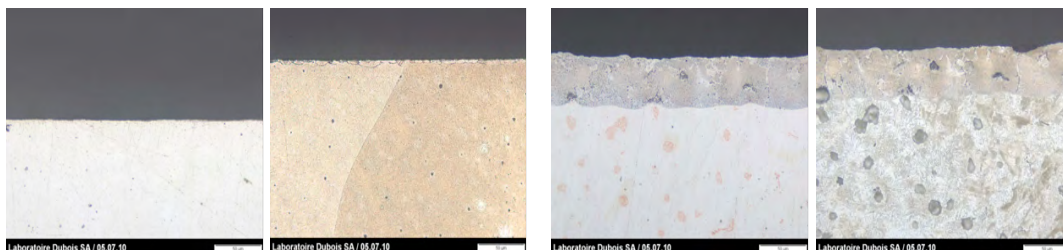
Ergebnisse der Untersuchungen

1. Korrosionsbeständigkeit nach SN EN ISO 4538:1978 (schematisch)

After polishing	After 48h	After polishing	After 48h	After polishing	After 48h
					
Sterling+		Sterling Silber Ag925Cu		Wettbewerb Ag/Cu/Ge	

Sterling+ zeigt eine bessere Korrosionsbeständigkeit als Sterling Silber Ag925Cu und auch als Wettbewerbslegierungen, die neben Germanium zusätzlich Kupfer enthalten.

2. Resistenz gegenüber Feuerflecken nach SN EN ISO 1463:2003

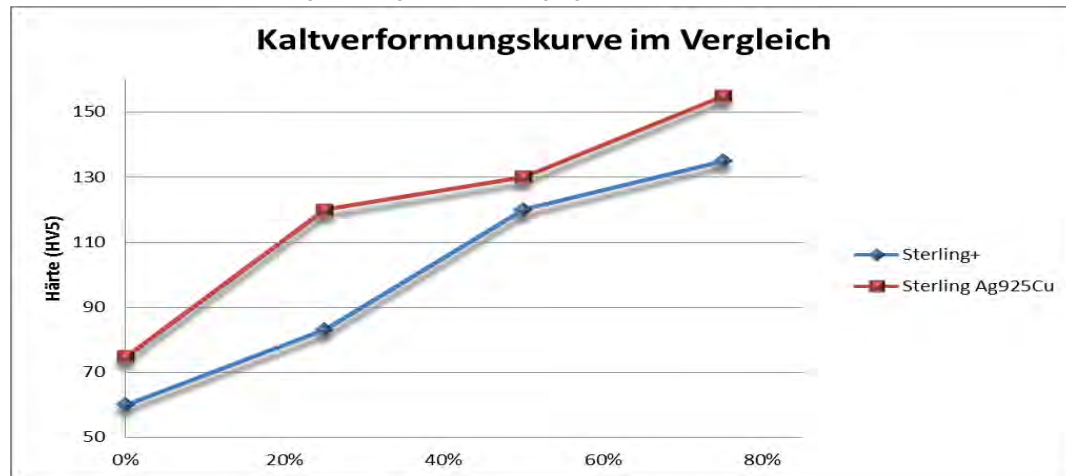


Sterling+

Sterling Silber Ag925Cu

Sterling+ zeigt im Gegensatz zu Sterlingsilber 925/- keine Anfälligkeit für Feuerfleckenbildung.

3. Kaltverformbarkeit von Sterling+ im Vergleich zu Sterling Ag925Cu



Sterling+ lässt sich leichter kaltverformen als herkömmliches Sterling Ag925Cu. Die Verfestigung durch zunehmende Kaltverformung ist geringer.

4. Farbe von Sterling+ im Vergleich zu gängigen Schmucklegierungen (CIELAB 1976 System)

Legierung	L*	a*	b*	C*	YI
Au750Pd120 Rh	90,1	1,1	2,4	2,7	6,1
Sterling+	95,8	0,1	3,8	3,8	7,6
Pt950Ru	86,8	0,7	4,1	4,2	9,4
Stahl 316L	82,8	0,5	4,4	4,4	10,2
Ag925Cu	96,2	-0,1	5,5	5,5	10,6
Pd950	84,6	0,9	4,6	4,7	10,8
Au750Pd210	78,2	1,7	7	7,2	17,4
Au750Pd150	79,5	2	7,1	7,4	17,6
Au750Pd120	80,5	2,6	7,9	8,4	19,7

Gemäß den $L^*a^*b^*$ Koordinaten, wurden einige Parameter kalkuliert, die es erlauben, die «Weißheit» der Legierungen zu messen.

- C^* : Sättigungsparameter => der weißen Farbe (das Fehlen von Farbe) korrespondiert mit dem Wert C^* Null. Dieser Parameter berücksichtigt die Reflektivität nicht (L^*).
- YI (Yellowness Index): Der aussagekräftigste Parameter um die «Weißheit» einer Legierung zu eruieren: => Je kleiner der Wert, desto weißer die Legierung.

Gemäß diesen Werten besitzt Sterling+ gegenüber Ag925Cu eine merklich hellere, weißere Farbe.

Schmuckstücke aus Sterling+



Bild 1: Fillner AG



Bild 2: Furrer-Jacot SA



Bild 3: Meister Silber AG



Bild 4: Lucie Heskett

Wir bedanken uns beim Lizenzgeber Johnson Matthey, Schweiz für die Überlassung der Materialdaten und Bilder.

Weitere Informationen zu Liefermöglichkeiten und -konditionen erhalten Sie von Wieland Edelmetalle GmbH, Pforzheim; Herr Staufner Tel.: 07231-1393-104

**Aus Tradition zur Innovation – Verbundwerkstoff
Edelmetall / Shape Memory Legierung zum Schalten
von Signalspannungen/-strömen**

Dr.-Ing. Stefan Knoll

G. Rau GmbH & Co. KG
Pforzheim

Abstract

Kontaktsysteme, die für die Signaltechnik niedrige Spannungen und/oder Ströme übertragen, sind bedingt durch die geringen Kontaktkräfte gegenüber Verschmutzungen sehr anfällig. Eine signifikante Verbesserung der Kontaktsicherheit kann durch eine Mehrfachkontaktierung über ein MultiContact-Array erreicht werden. Diese MultiContact-Arrays sind jedoch in der Regel sehr empfindlich gegenüber mechanischen Überbelastungen. Durch den Einsatz eines pseudoelastischen MultiContact Arrays kann neben einer Verbesserung der Kontaktsicherheit auch eine Steigerung der mechanischen Robustheit des Kontaktes erreicht werden. Das neuartige MultiContact-Array besteht aus einem Verbundwerkstoff, bei dem in einer Kupfermatrix vergoldete pseudoelastische Drähte mit Durchmessern von 30 μm aus einer Nickeltitan-Formgedächtnislegierung eingelagert sind. Gegenstand dieses Vortrages war die Untersuchung des Kontaktverhaltens im „dry circuit“ Lastbereich des Faserverbundwerkstoffes im Vergleich zu einem flächig schaltenden Kontakt. Als flächig schaltenden Kontakt wurde hierzu ein vergoldeter AgCu2Ni Massivniet eingesetzt. Als Gegenkontakt diente ein AuNi5 Kontaktstreifen, der im sauberen und im verschmutzten Zustand eingesetzt wurde. Die mit Hilfe eines Kontaktwiderstandsmessgeräts KOWI 1004 der Fa. WSK ermittelten Kontaktwiderstände in Abhängigkeit von der Kontaktkraft zeigten, dass bei stark verschmutztem Gegenkontakt das pseudoelastische MultiContact Array im Vergleich zu dem Kontaktniet eine wesentlich besseres Kontaktverhalten aufweist. So konnte bei einer Kontaktkraft von 5 cN ein d_{90} -Wert von 153 mOhm, bei einer Kontaktkraft von 10 cN ein d_{90} Wert von 103 mOhm und bei einer Kontaktkraft von 15 cN ein d_{90} -Wert von 81 mOhm mit dem MultiContact-Array erreicht werden. Bei dem Massivniet hingegen lag bei den Kontaktkräften von 5 cN und 10 cN eine vollständige Kontaktunterbrechung vor. Nur bei der Kontaktkraft von 15 cN konnte ein Durchgangswiderstand von 492 mOhm (d_{90} -Wert) ermittelt werden. Somit zeichnet sich das pseudoelastische MultiContact Array, insbesondere bei verschmutzten Gegenkontakflächen, durch eine sehr hohe Kontaktzuverlässigkeit aus, was auf das außergewöhnliche Spannungs-Dehnungsverhalten der Nickeltitanlegierung zurückzuführen ist.

Einleitung und Grundlagen

Bei Kontaktsystemen, die im sogenannten „dry circuit“ Lastbereich ($< 80 \text{ mV}$; $< 10 \text{ mA}$) eingesetzt werden, treten weder elektrische Entladungen noch nennenswerte thermische Beanspruchungen der Kontaktstellen auf. Somit wird das Kontaktverhalten vor allem durch chemische und mechanische Einflüsse, sowie durch Staub- und Abriebpartikel bestimmt. Eine hohe Kontaktzuverlässigkeit wird nur mit Hilfe von korrosionsbeständigen Kontaktwerkstoffen erreicht. Aus diesem Grund kommen in diesem Lastbereich überwiegend Kontaktwerkstoffe auf Goldbasis zum Einsatz [1]. Die Kontaktbetätigungskräfte sind bei solchen Kontakten nach Holm sehr gering [2]. Die Hauptausfallursache solcher Kontaktsysteme sind somit Staub- und Abriebpartikel auf den Kontaktflächen, die neben einer starken Erhöhung des Durchgangswiderstandes auch zu einer vollständigen Unterbrechung des Kontaktes führen können. Eine signifikante Steigerung der Kontaktzuverlässigkeit kann durch den Einsatz von Mehrfachkontakten erreicht werden. Solche Mehrfachkontaktierungen können über ein MultyContact-Array realisiert werden. MultiContact-Arrays sind jedoch aufgrund ihrer filigranen Kontaktflächen aus Goldbasislegierungen gegenüber mechanischer Überbelastung sehr empfindlich, was sowohl bei der Herstellung als auch bei der Montage ein besonderes Handling erfordert. Eine Steigerung der mechanischen Robustheit kann durch den Einsatz eines neuartigen Verbundwerkstoffes, der eine pseudoelastischen Formgedächtnislegierung als Trägermaterial enthält, erreicht werden. Hierbei sind in einer Kupfermatrix vergoldete NiTi-Fasern eingelagert, wodurch ein Bürstenkontakt entsteht. Aufgrund des außergewöhnlichen Spannungs-Dehnungsverhaltens der Fasern aus Ni-Ti wird bereits bei einer sehr geringen Kontaktkraft eine reinigende Bürstenbewegung erzeugt. Darüber hinaus richten sich aufgrund des Superelastizitätseffektes die Fasern nach einer Überlastung wieder vollständig auf. Somit kann durch den Einsatz des neuartigen Kontakt-Verbundwerkstoffes die Kontaktzuverlässigkeit für den sogenannten trockenen Lastbereich entscheidend verbessert werden.

Formgedächtnislegierungen sind in der Lage nach einer plastischen Verformung durch Erwärmung wieder ihre Ursprungsform anzunehmen (thermischer Formgedächtniseffekt). Darüber hinaus können dieselben Materialien in einem bestimmten Temperaturbereich bis ca. 8% elastisch gedehnt werden (mechanischer Formgedächtniseffekt). Beide Formgedächtniseffekte basieren auf einer thermoelastischen, martensitischen Umwandlung im festen Zustand [3].

Die größte technische Bedeutung unter den kommerziell verfügbaren Formgedächtnislegierungen hat die binäre NiTi-Legierung [4]. Sie findet mit einer Zusammensetzung von 50,8 At.-% Ni und 49,2 At.-% Ti vor allem Anwendung in chirurgischen und interventionellen Instrumenten, sowie in medizinischen Implantaten [5]. Die Legierung besteht, wie das Phasendiagramm nach [6] zeigt, aus einer bei 1310°C kongruent schmelzenden intermetallischen Phase, bei der die Löslichkeit von Ni mit abnehmender Temperatur abnimmt (Bild 1).

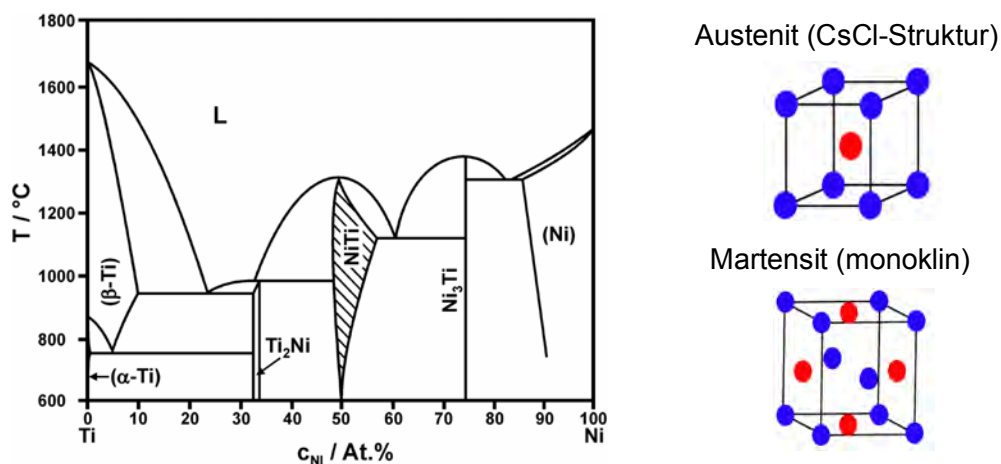


Bild 1: NiTi Phasendiagramm nach Murray [6].

Die intermetallische Phase weist eine Hoch- und eine Tieftemperaturmodifikation auf. Die Hochtemperaturphase Austenit kristallisiert in einer geordneten kubisch-raumzentrierten Struktur (CsCl) aus. Der bei tiefen Temperaturen stabile Martensit liegt in einem monoklinen, verzwillingtem Kristallgitter vor. Die Umwandlung von Austenit nach Martensit bzw. von Martensit nach Austenit erfolgt, martensitisch, d.h. diffusionslos durch eine kooperative Scherbewegung des Gitters. Beide Phasen unterscheiden sich signifikant in ihrem Spannungs-Dehnungsverhalten. Während die Legierung im austenitischen Zustand eine Spannungs-Dehnungs-Charakteristik aufweist wie eine konventionelle Legierung, erfolgt die Verformung im martensitischen Zustand zunächst durch Verschieben der hochbeweglichen Zwillingsgrenzen (Entzwillingen) wie Bild 2 veranschaulicht.

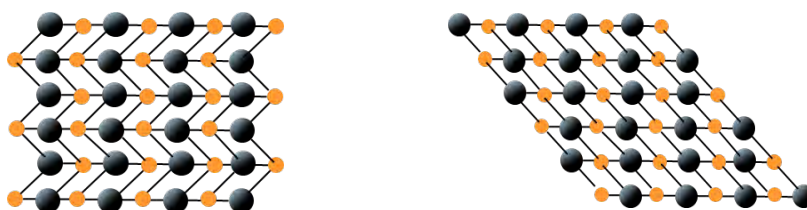


Bild 2: verzwillingter Martensit

verformter Martensit

Ist die Verformungsmöglichkeit über das „Entzwilligen“ erschöpft, müssen konventionelle Verformungsmechanismen aktiviert werden. Durch das Entzwilligen können bis zu 8% reversible Verformung erreicht werden. Dieser Effekt ist die Grundlage sowohl des Formgedächtniseffektes, als auch des Superelastizitätseffektes bei Formgedächtnislegierungen.

Der Bereich der Phasenumwandlung von Martensit zu Austenit liegt bei der Legierung mit 50,8 At.-% Nickel je nach Wärmebehandlung zwischen -20°C und 20°C . Hin- und Rückumwandlung durchlaufen eine Hysterese. Die Größe der Hysterese kann durch die Werkstoffbehandlung beeinflusst werden und liegt im Bereich von 10 bis 30 K [7]. Sie wird durch die Übergangstemperaturen A_s , A_f , M_s und M_f (Austenit Start, Austenit Finish, Martensit Start und Martensit Finish) beschrieben. Somit besteht je nach Temperatur das Gefüge aus unterschiedlichen Anteilen an Martensit und Austenit (siehe Bild 4 a))

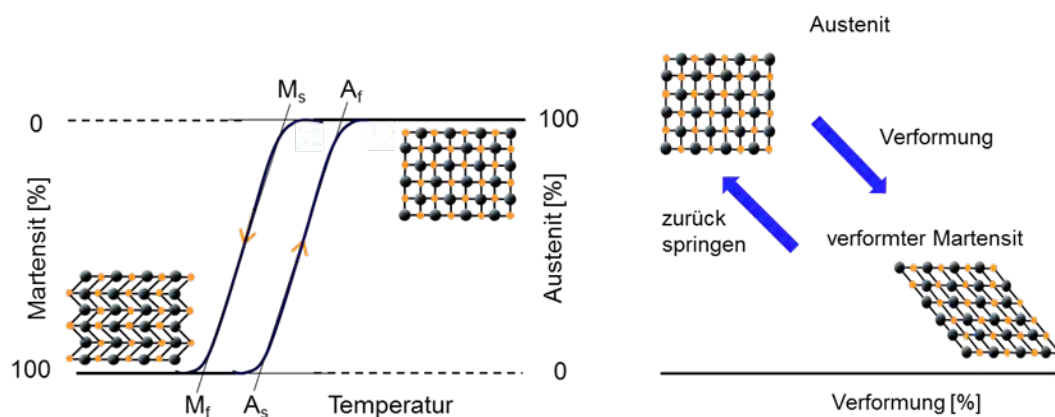


Bild 4 a) Temperaturabhängigkeit des Martensit- und Austenitanteils

Bild 4 b) schematische Darstellung des mechanischen Formgedächtniseffektes

Bei Temperaturen oberhalb A_f kann die Umwandlung auch über mechanische Spannungen induziert werden. Dabei wandelt der mechanisch belastete Austenit sich direkt in verformten Martensit um, da die Induzierung und Verformung des Martensits energetisch günstiger ist, als eine Verformung des Austenits durch Versetzungsbewegungen. Nach Spannungsentlastung findet wieder eine Rückumwandlung von Martensit nach Austenit statt, was ein Zurückkehren des belasteten Bauteils in die Ausgangsform zur Folge hat. Eine schematische Darstellung des mechanischen Formgedächtniseffektes zeigt Bild 4 b). Dieser sog. mechanische Formgedächtniseffekt ermöglicht bei dem vorgestellten Kontaktverbundwerkstoff neben einer gewissen Robustheit, einen zusätzlichen Reinigungseffekt der Kontaktoberflächen.

Material und Methoden

Zur Herstellung des Kupfer/NiTi-Faserverbundes wurden kontinuierliche NiTi Fasern in eine Kupfermatrix eingelagert. Hierzu wurden zunächst einzelne Manteldrähte, bestehend aus einem Kupfermantel und einem NiTi Kern, über einen Ziehprozess hergestellt. In einem zweiten Schritt erfolgte die Bündelung von 140 Manteldrähten in einem Kupferrohr. Durch gemeinsame Verformung ebenfalls über einen Ziehprozess wurde abschließend ein Faserverbundwerkstoff hergestellt. Der Vorteil dieses Verfahrens ist, dass eine sehr homogene Verteilung der NiTi-Fasern in der Kupfermatrix erreicht wird. Durch einen anschließenden zweistufigen Beizprozess in einem $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ Gemisch und einem HNO_3/HF Gemisch werden die NiTi-Fasern freigelegt und ein gezielter Faserdurchmesser von ca. 30 μm eingestellt bei einer Faserlänge von ca. 190 μm . Der hieraus resultierende Bürstenkontakt ist in Bild 5 a) dargestellt.

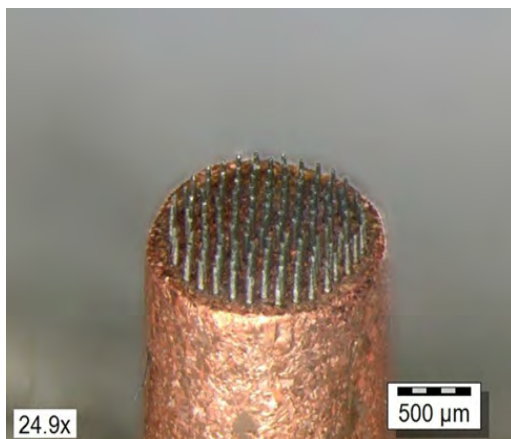


Bild 5 a) nicht vergoldeter Kupfer/NiTi Faserverbundkontakt.

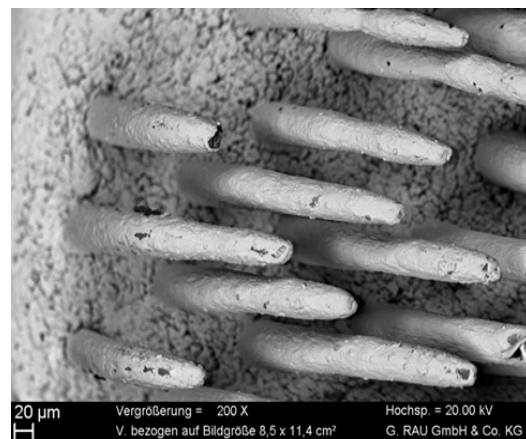


Bild 5 b) vergoldete NiTi Fasern des MultiContact Arrays.

Um einen Einsatz des Faserverbundkontaktes im „dry circuit“ Lastbereich mit einer hohen Kontaktzuverlässigkeit zu gewährleisten, erfolgte eine abschließende, galvanische Vergoldung des Bürstenkontaktes. Hierbei wurde eine Goldschicht von ca. 4 μm auf die 30 μm dicken Fasern aufgebracht (Bild 4b).

Gegenstand weiterer Arbeiten war die Untersuchung des Kontaktverhaltens des Kupfer/NiTi Faserverbundwerkstoffes im Vergleich zu einem AgCu_2Ni Nietkontaktes. Der Nietkontakt mit einem Durchmesser von 2 mm wurde analog zu dem Kupfer/NiTi Faserverbundwerkstoff galvanisch vergoldet. Die Dicke der Goldschicht lag ebenfalls bei ca. 4 μm . Die Messungen des Kontaktwiderstandes erfolgten mit Hilfe des Kontaktwiderstandsmeßgerätes KOWI 1004 der Fa. WSK, das in der Lage ist

die Verteilung von Widerstandswerten über eine große Probenfläche automatisiert zu erfassen. Als Messsonden wurden dabei die jeweils zu untersuchende Kontaktwerkstoffe eingesetzt (siehe Prinzipschaltbild Bild 6).

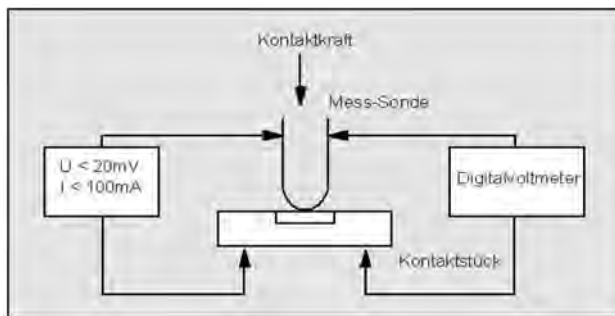


Bild 6: Prinzipschaltbild zur Messung des Kontaktwiderstandes nach [8].

Die Leerlaufspannung und der Messstrom des Messkreises sind durch das Messgerät auf unter 20 mV sowie auf unter 100 mA begrenzt, um Durchschläge von vorhandenen Fremdschichten zu vermeiden. Das ermöglichte den Einfluss von Verschmutzungen auf das Kontaktverhalten zu untersuchen, ohne eine Beeinflussung der Schichten durch den Messschaltkreis mit berücksichtigen zu müssen. Für die Untersuchungen wurde als Gegenkontakt ein Kontaktstreifen aus CuNi18Zn20 mit plattierter AuNi5 Kontakteinlage ausgewählt. Mit diesem Kontaktstreifen erfolgten zunächst im sauberen Zustand Referenzmessungen des Kontaktwiderstands, sowohl mit dem Faserverbundwerkstoff als auch mit dem vergoldeten AgCuNi2 Kontaktniet. Die Kontaktkraft lag bei 2 cN bei einer Messlänge von 100 mm. Es wurden jeweils im Abstand von 1 mm Messwerte aufgenommen, so dass sich pro Messung 100 Widerstandswerte resultierten.

Im Anschluss an die Referenzmessungen erfolgte zunächst die Lagerung des Kontaktstreifens in der direkten Umgebung eines Computerlüfters bei Raumtemperatur unter Luftatmosphäre für den Zeitraum von 8 Wochen. Auf diese Weise sollte eine Schmutzschicht auf der Kontaktoberfläche erzeugt werden, die realen Bedingungen entspricht. Der hieraus resultierende Kontaktstreifen war Basis für weitere vergleichende Untersuchungen des Kontaktverhaltens des Kupfer/NiTi Faserverbundwerkstoffes und des AgCu2Ni Nietkontaktes in Abhängigkeit von der Kontaktkraft. In Analogie zu den bereits durchgeführten Referenzmessungen erfolgten Untersuchungen des Kontaktwiderstandes bei Kontaktkräften von 2 cN, 5 cN, 10 cN und 15 cN bei einer Messlänge von 100 mm.

Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden sind zunächst die erhaltenen Ergebnisse aus den Referenzmessungen mit dem Kupfer/NiTi Faserverbundwerkstoff und dem AgCuNi2 Niet dargestellt. Beide wurden gegen den AuNi5 Kontaktstreifen im sauberen Zustand bei einer Kontaktkraft von 2 cN gemessen. Bild 7 zeigt die kumulative Häufigkeitsverteilung der ermittelten Widerstandswerte.

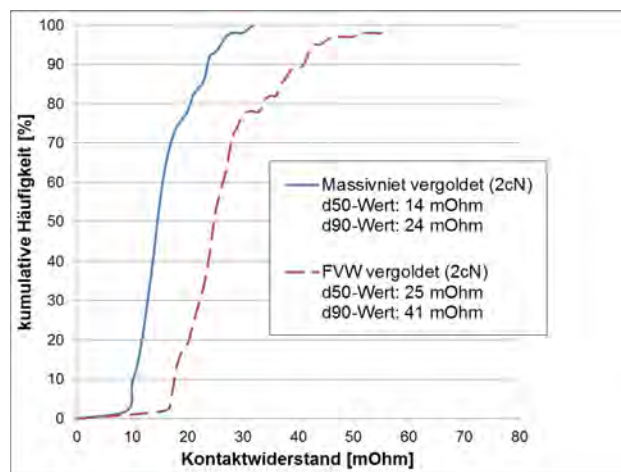


Bild 7: kumulierte Häufigkeitsverteilung der Kontaktwiderstände des Faserverbundwerkstoffes und des AgCuNi2 Niets gegen AuNi5 im sauberen Zustand gemessen bei einer Kontaktkraft von 2 cN.

Beide Häufigkeitsverteilungen weisen die gleiche Steigung auf. Die Verteilung der Widerstandswerte des vergoldeten AgCuNi2 Niets sind jedoch im Vergleich zu der Häufigkeitsverteilung der Widerstandswerte des Faserverbundwerkstoffes zu niedrigeren Werten hin verschoben. So liegt der d₉₀-Wert der Massivkontaktniet mit 24 mOhm im gleichen Bereich wie der d₅₀-Wert des Faserverbundwerkstoffes (d₅₀: 25 mOhm). Der d₉₀-Wert des Faserverbundwerkstoffes ist mit 41 mOhm um Faktor 1,7 höher als der d₉₀-Wert (24 mOhm) der Kontaktniet. Dies ist darauf zurückzuführen, dass bei der geringen Kontaktkraft von 2 cN die Leitfähigkeiten der Trägerwerkstoffe für den Kontaktwiderstand eine entscheidende Rolle spielen. So sind bei dem AuNi5 Massivniet, aufgrund der höheren Leitfähigkeit gegenüber den NiTi Fasern, die ermittelten Kontaktwiderstände kleiner als bei dem Faserverbundwerkstoff.

Weitere Untersuchungen konzentrierten sich auf das Kontaktverhalten in Abhängigkeit von der Kontaktkraft bei einem verschmutzten Gegenkontakt. Hierzu erfolgte zunächst die Lagerung des Gegenkontaktes in der Umgebung eines Computerlüfters für 8 Wochen, um eine verschmutzte Kontaktoberfläche zu erzeugen.

Dieser Gegenkontakt wurde für weitere Messungen mit unterschiedlichen Kontaktkräften verwendet.

Im ersten Schritt wurden die Kontaktwiderstände von dem Faserverbundwerkstoff bei unterschiedlichen Kontaktkräften mit dem verschmutzten Gegenkontaktstreifen gemessen. Die erhaltenen Ergebnisse sind in Bild 8 dargestellt.

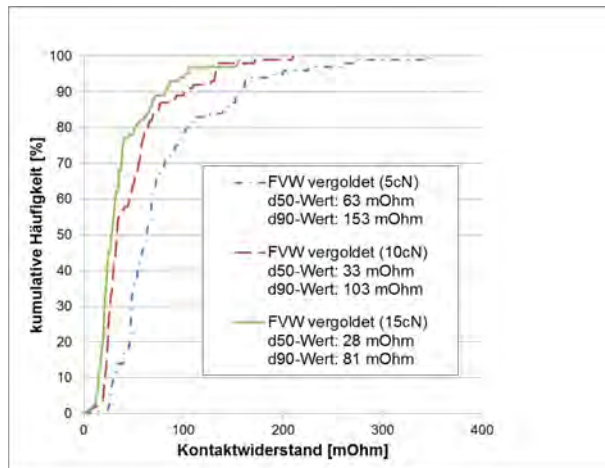


Bild 8: kumulative Häufigkeitsverteilung der Widerstände des Faserverbundwerkstoffes in Abhängigkeit der Kontaktkraft bei verschmutztem Gegenkontakt AuNi5.

Mit zunehmender Kontaktkraft nimmt bei dem Faserverbundwerkstoff der elektrische Kontaktwiderstand ab. So verringert sich der d₉₀-Wert von 153 mOhm bei einer Kontaktkraft von 5 cN auf einen d₉₀-Wert von 103 mOhm bei einer Kontaktkraft von 10 cN bzw. auf einen d₉₀-Wert von 81 mOhm bei einer Kontaktkraft von 15 cN. Darüber hinaus nimmt mit zunehmender Kontaktkraft die Steigung der Häufigkeitsverteilungskurven der Widerstandswerte zu. Dies zeigen die d₅₀-Werte, die von 63 mOhm bei einer Kontaktkraft von 5 cN auf 33 mOhm bei einer Kontaktkraft von 10 cN bzw. auf 28 mOhm bei einer Kontaktkraft von 15 cN abnehmen. Somit wird auch mit steigender Kontaktkraft die Verteilung der ermittelten Widerstandswerte auf die Messlänge von 100 mm enger. Dieses beobachtete Verhalten ist auf einen reinigenden Bürsteneffekt der superelastischen NiTi Fasern zurückzuführen, der mit zunehmender Kontaktkraft verstärkt einsetzt und das Kontaktverhalten erheblich verbessert. Weiterhin zeigen die aufgenommenen Verteilungskurven der Widerstandswerte bei einer Kontaktkraft von 10 cN und 15 cN keinen signifikanten Unterschied. Dies deutet auf einen Kontaktkräftebereich hin, bei dem der reinigende Bürsteneffekt des Faserverbundwerkstoffes wirksam ist.

Analoge Versuche wurden zum Kontaktverhalten des massiv Kontaktniets in Abhängigkeit von der Kontaktkraft durchgeführt. Dabei konnten bei den Kontaktkräften von 5 cN und von 10 cN nur Widerstandswerte über 1000 mOhm ermittelt werden, was in dem „dry circuit“ Lastbereich einer Kontaktunterbrechung entspricht.

Ein direkter Vergleich zu dem Kontaktverhalten des Faserverbundwerkstoffes bei diesen Kontaktkräften war somit nicht möglich. Hingegen bei einer Kontaktkraft von 15 cN konnten Widerstandswerte ermittelt werden und diese für den direkten Vergleich des Kontaktverhaltens zwischen Faserverbundwerkstoff und massiver Kontaktniet herangezogen werden. Die kumulativen Häufigkeitsverteilungen der Kontaktwiderstandsmessungen sind in Bild 10 dargestellt.

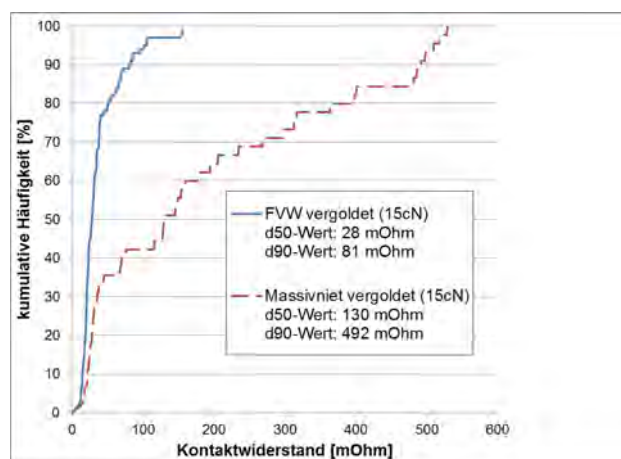


Bild 9: kumulative Häufigkeitsverteilung der Widerstandswerte von Faserverbundwerkstoff und Kontaktniet bei einer Kontaktkraft von 15 cN bei verschmutztem Gegenkontakt AuNi5.

Im Vergleich zu den aufgenommenen Widerstandswerten des Faserverbundwerkstoffes, sind die Widerstandswerte der Kontaktniet wesentlich breiter verteilt. So liegt der d₅₀-Wert des Kontaktniets bei 130 mOhm und der d₉₀-Wert bei 492 mOhm. Hingegen bei dem Faserverbundwerkstoff beträgt der ermittelte d₅₀-Wert 28 mOhm und der ermittelte d₉₀-Wert 81 mOhm. In dem Bereich bis zu einer kumulativen Häufigkeit von ca. 30% sind die Häufigkeitsverteilungskurven beider Kontaktwerkstoffe nahezu identisch, was zeigt, dass trotz starker Verschmutzung, eine gewisse Wahrscheinlichkeit besteht, eine saubere Kontaktstelle zu treffen. Ab einer kumulativen Häufigkeit von ca. 35% nehmen die Kontaktwiderstände der Kontaktniet im Gegensatz zu dem Faserverbundwerkstoff stark zu. Das ist darauf zurückzuführen, dass neben der steigenden Wahrscheinlichkeit isolierende Staubpartikel beim Schalten zu treffen, zusätzlich mit zunehmender Messlänge Staubpartikel an der Kontaktoberfläche des Kontaktniets haften bleiben und die Kontaktoberfläche zunehmend bedeckt wird. Bei dem Faserverbundwerkstoff hingegen findet durch die superelastischen NiTi Fasern ein reinigender Bürsteneffekt statt, der eine Bedeckung der Kontaktoberfläche mit Staubpartikeln mit zunehmender Messlänge verhindert, was gegenüber dem Kontaktniet zu einer wesentlich höheren Kontaktzuverlässigkeit führt.

Zusammenfassung

Vergleichende Kontaktwiderstandsmessungen zwischen dem neuartigen Multi-Contact-Array mit vergoldeten NiTi Fasern und einem vergoldeten AgCu₂Ni Kontaktniet zeigen, dass bei einem sauberen Gegenkontakt aus AuNi₅ bei Kontaktkräften von 2 cN die Kontaktwiderstände bei der Kontaktniet um Faktor 1,7 geringer sind. Somit ist bei idealen Bedingungen der Kontaktniet, aufgrund seiner größeren Kontaktfläche dem MultiContact-Array überlegen. Hingegen bei einem stark verschmutzten Gegenkontakt ergaben Widerstandsmessungen in Abhängigkeit von der Kontaktkraft bei dem MultiContact-Array eine wesentlich höhere Kontaktzuverlässigkeit im Vergleich zum Kontaktniet. So konnte bei sehr geringen Kontaktkräften (5 cN; 10 cN) mit dem MultiContact-Array noch schaltbare Widerstände zwischen ca. 100 mOhm und ca. 150 mOhm erzielt werden, wohingegen bei der Kontaktniet bereits eine vollständige Kontaktunterbrechung vorlag.

Diese hohe Kontaktzuverlässigkeit des MultiContact Arrays könnte beispielsweise bei verschmutzungsanfälligen luftoffenen Membranschaltern, bei Mikrorelais, bei Mikro-Tastspitzen und bei Mikroschleifer eine erhebliche Verbesserung des Schaltverhaltens ermöglichen.

Literaturverzeichnis

- [1] Vinaricky, E.; Schröder, K.-H.; Weiser, J.; Elektrische Kontakte, Werkstoffe und Anwendungen; Berlin Heidelberg New York; Springer-Verlag 2002
- [2] Hom, R.; Electric Contacts Handbook; Berlin, Heidelberg, New York; Springer-Verlag 1967
- [3] Stöckel, D.; Umformung von NiTi-Legierungen – Eine Herausforderung; Neuerer Entwicklung in der Massivumformung (Hrsg.) K. Siegert; pp. 141-157; 2001
- [4] Nusskern, H.: Thermische Stallelemente in der Gerätetechnik; Feinwerktechnik, Mikrotechnik, Messtechnik 9/95; Carl Hanser Verlag
- [5] Palton, A., Hodgson, D.; Russell, S; Duerig, T.; Proc 2nd International Conference SMST; Monterey 1997
- [6] Murray, J. L.; Phase diagrams of binary titanium alloys; American Society of Metals International p. 354; 1987
- [7] Tautzenberger, T.; Stöckel, D.; Vergleich der Eigenschaften von Thermobimetallen und Memoryelementen; Metallwissenschaft + Technik, 41. Jahrgang, Heft 1, pp. 26-32, 1987

**Verschleißschutz für Hochleistungsstanzwerkzeuge:
PVD-Schichtverbundcharakterisierung
direkt am Werkzeug und modellierungsbasierte
Schichtoptimierung**

Dipl.-Ing. (FH) Martin Heß

Fritz Stepper GmbH & Co. KG

Abstract

Fritz Stepper (FS) wurde 1965 gegründet und steht seit Anbeginn für modernste Stanzwerkzeugkonstruktion mit Fokus auf Elektrokontakten. Über 170 Mitarbeiter verfolgen mittels neuester Spitzentechnologien und innovativer Entwicklungen, wie dem weltweit ersten modular aufgebauten Stanzwerkzeug, das Ziel wartungsfreier Hochleistungsstanzwerkzeuge. Diese erreichen aktuell bei Hubzahlen von über 2.000 Hub / min Stückzahlen von mehreren Mio. Stück am Tag.

Eine wichtige Säule zur Zielerreichung sind die seit nicht einmal 40 Jahren industriell eingeführten, verschleißschützenden Hartstoffbeschichtungen. FS setzt dabei seit über 25 Jahren auf eigene Anlagen und Prozesse, wobei verschiedene Verfahren wie PVD-Arc- und -Sputtertechnologie, PECVD, Plasmanitrieren, u. a. im Einsatz sind. Nicht nur bei Stanzwerkzeugen kann allein eine 2 - 3 µm dünne Hartstoffschicht – oft bei ansonsten unveränderter Werkzeuggeometrie – die Lebensdauer eines Werkzeugs um den Faktor 10 und mehr verlängern. Neue Kontaktwerkstoffe, hochfeste Edelstähle und steigende Stückzahl- und Produktivitätsforderungen stellen die Hochleistungsstanztechnologie vor immer neue Herausforderungen, womit neben Werkzeugstählen, Hartmetallen, Werkzeugen und Stanzmaschinen auch die Schichtsysteme kontinuierlich verbessert werden müssen – was ein stetig komplexerer Prozess ist:

Beispielsweise konnte man vor ca. 30 Jahren PVD-Schichten noch an einer Hand abzählen (selbst heute ist „goldgelbes“ TiN noch am bekanntesten). Inzwischen werden auf Webseiten von nur 3 namhaften Dienstleistern am Markt über 100 verschiedene PVD-Schichten unter eigenen Markennamen angeboten, die teilweise sogar patentiert sind. Vor diesem Hintergrund ist es Motivation dieses Beitrags, Werkzeuganwendern, überwiegend auf Normen basierte, Methoden vorzustellen, um Schichten zeiteffizient bewerten, vergleichen und optimieren zu können. Über eine Optimierung und Kombination vorgestellter Prüfverfahren können, oft auch direkt am Werkzeug und zerstörungsfrei, aussagekräftige Messdaten gewonnen und durch den Einsatz von Modellierungssoftware deren Informationsgehalt gesteigert werden. Die Ergebnisse dienen als „Orientierungshilfe“ bzw. ermöglichen eine objektivere Vergleichbarkeit und verkürzen damit, den, nach wie vor erforderlichen, Auswahl- und Versuchsprozess.

Übersicht über für Verschleißschutz- beschichtungen oft verwendete Prüfverfahren

Bei den meisten Werkzeuganwendungen kommt dem Widerstand gegen plastische und elastische Deformation der belasteten Bereiche eine im Wortsinn tragende Rolle zu: Die Härte korreliert dabei im Allgemeinen mit der Abrasions- und plastischen Deformationsbeständigkeit, wohingegen der E-Modul das elastische (und damit reversible) Verhalten bzw. die Steifigkeit beschreibt. Gegenüber Werkzeugstählen und den meisten Hartmetallen liegen bei Hartstoffschichten beide Messgrößen signifikant über den oberen Limits der Basiswerkstoffe. Besondere Herausforderung bei Schichtprüfungen ist dabei, dass dünne Schichten nur im Verbund mit Substraten vorliegen, womit viele gängige Prüfverfahren zur Bulkwerkstoffcharakterisierung für Schichtprüfungen nicht einsetzbar sind (z. B. Zugprüfung) und der bei Industriewerkzeugen übliche μm -Schichtdickenbereich. Da dieser eine Größenordnung von (nur) etwa $0,5\ \mu\text{m}$ bis $5\ \mu\text{m}$ überdeckt sind beispielsweise alle konventionellen Härteprüfverfahren (Vickers, Rockwell, etc. [1]) und viele gängige zerstörungsfrei prüfende Schichtdickenprüfverfahren meist nicht einsetzbar oder liefern zu ungenaue Ergebnisse. Ferner bieten, oft komplex geformte, Werkzeugfunktionsflächen auf Grund ihrer Größe, Form oder Oberflächenqualität nicht den erforderlichen Zugang oder hinreichend große Messflächen für Prüfkörper und Messgeräte.

Wichtigste messtechnische Fragestellungen bei Beschichtungen sind folgende fundamentale mechanische Eigenschaften im Beanspruchungsbereich:

- Schichtdicke (beeinflusst Maßhaltigkeit und Verschleißreserve)
- Haftfestigkeit (Ohne hinreichende Haftfestigkeit ist keine Funktion gegeben)
- Härte und E-Modul (Abrasionsbeständigkeit, Bruchzähigkeit – oft wirken diese Eigenschaften gegeneinander: Je härter, desto spröder...)
- Oberflächenqualität (Rauheit, Partikulatbelegungsdichte – beides nimmt mit der Schichtdicke zu)
- Tribochemisches Verhalten gegenüber dem verarbeiteten Material (Reibwert, Verklebungsneigung, Temperaturbeständigkeit, etc.)

Eine optimale Werkzeugbeschichtung ist insofern meist ein Kompromiss, da die mechanischen Eigenschaften wechselwirken und daher nicht alle gleichzeitig auf eine bestimmte Werkzeuggeometrie optimiert werden können.

Meßgröße	Norm(en) alt* (geläufig)	Norm(en) neu und/oder weitere	Geläufige Verfahrens-kurzbezeichnungen
Schichtdicke	DIN EN 1071-2:2003-02*	DIN EN ISO 26423:2016-11	Kalottenschleifverfahren
	VDI 3198:1992-08* (5.3)	VDI 3824-4 (4.2.1)	
	DIN EN 1071-10:2009-10	VDI 3824-4 (4.2.2)	Querschliff
	DIN EN 1071-1:2003-06*	DIN EN ISO 18452:2016-09	Stufensprung, Profilometer
Haftfestigkeit	DIN EN ISO 3497:2001-12	VDI 3824-4 (4.2.2)	XRF, Röntgenfluoreszenz
	ASTM B 568		
	DIN CEN/TS 1071-8:2004-11*	DIN EN ISO 26443:2016-09	Rockwelltest
	VDI 3198:1992-08 (5.4)*	VDI 3824-4 (4.4.1)	
Verschleiß	DIN EN 1071-3:2005-10*	DIN EN ISO 20502:2016-11	Ritztest / Scratchtest
		ASTM C 1624:2005	
		VDI 3824-4 (4.4.2)	
Härte (und E-Modul)	DIN EN 1071-13:2010-07	ASTM G 99:2017	Tribometer (Reibwert, Verschleiß)
	DIN EN 1071-6:2008-01*	DIN EN ISO 26424:2016-11	Mikroabriebprüfung (über Kalottenschliffmethode)
	DIN EN ISO 14577-1:2015-11	(Prüfverfahren, Messbereiche)	Instrumentierte Eindringprüfung,
	DIN EN ISO 14577-2:2015-11	(Kalibrierung und Verifizierung der Prüfmaschine)	Nanohärte,
Spannung	DIN EN ISO 14577-3:2015-11	(Kalibrierung Referenzproben)	Schichthärte,
	DIN EN ISO 14577-4:2017-04	(Verfahren bei Prüfung dünner Schichten)	Nanoeindringung, u. a.
	DIN CEN/TS 1071-11:2006-01		Eigenspannung, Stoney-Gleichung

* zurückgezogen

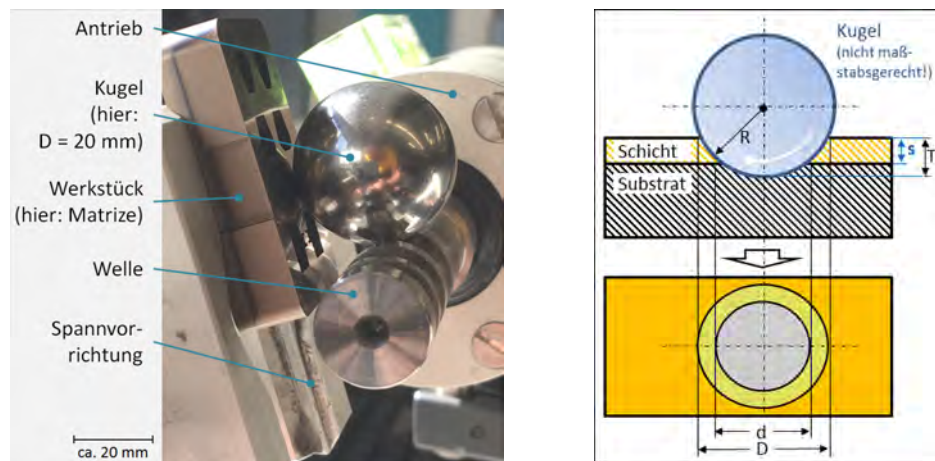
Tabelle 1: Überblick über Schichtprüfverfahren und zugehörige nationale und internationale Normen.

Tabelle 1 gibt einen Überblick über in der Praxis für Verschleißschutzbeschichtungen häufig eingesetzte Prüfverfahren. Mit zunehmender Marktdurchdringung der PVD-Beschichtungen entstand, oft aus Werknormen und VDI-Richtlinien, in den 90er Jahren die Normenreihe DIN EN 1071, Teil 1 bis 12, deren meisten Teile inzwischen zurückgezogen und im Jahr 2016 durch verschiedene DIN EN ISO-Einzelnormen ersetzt wurden.

In vielen Betrieben werden ergänzend Metallmikroskope, Stereomikroskope und Rauheitsprüfgeräte zur Bewertung der Oberflächenqualität eingesetzt. Aufwendigere Schichtanalyseverfahren wie beispielsweise REM/EDX (mit FIB), SIMS, ESCA (XPS), GDOS, XRD, u.a. [1, 2] bleiben hingegen oft, auch wegen sehr hoher Gerätepreise und Personalaufwand, Hochschulen und Zentralforschungslabors sehr großer Firmen vorbehalten.

Der Kalottenschliff (DIN EN ISO 26423)

Beim Kalottenschliffverfahren dient eine Kugel aus gehärtetem Stahl oder Hartmetall als Träger für Abrasivpartikel aus Diamant oder Keramik, die meist in Form einer kleinen Menge Suspension oder Paste zugegeben werden. Über eine Welle wird eine, über eine V- oder U-förmige Nut geführte, Kugel angetrieben und in Kontakt mit dem Prüfteil gebracht. Die Schleifkraft wird bei vielen GerätebaufORMen allein über den Gewichtskraftanteil der frei auf der Antriebswelle aufliegenden Kugel aufgebracht.



Bilder 1 und 2: Werkstück in Schleifposition (mit D = 20 mm Kugel) und Messprinzip.

$$S = \frac{1}{2} \left(\sqrt{4 R^2 - d^2} - \sqrt{4 R^2 - D^2} \right) \quad (1)$$

Ein Schliff dauert, auch bei sehr harten (3.000 - 4.000 HV bzw. bis ca. 45 GPa) Schichten, mit geeigneten Medien und Geräteeinstellungen weniger als eine Minute. Aufgrund typischer max. Größen von weniger als 1 mm Durchmesser bei einer Tiefe von wenigen µm ist ein Schliff oft „zerstörungsfrei“. Ausgemessen wird bevorzugt mittels Auflicht-Metallmikroskop im Hellfeld bei einer Bildfelddiagonale von 1 bis 2 mm bzw. 100 bis 400-facher Gesamtvergrößerung, die üblicherweise ein 10er oder 20er Objektiv bereitstellt. Über eine Längenmessvorrichtung und Auswerteformel (1) bzw. eine Mikroskopkamera mit Bildverarbeitungssoftware ist die Berechnung der Schichtdicke S in wenigen Sekunden möglich.

Der typische Schichtdickenmessbereich erstreckt sich über mehr als 2 Größenordnungen von $< 0,5$ bis $> 50 \mu\text{m}$ wobei bei guter Präparation und Oberflächenqualität Genauigkeiten im Bereich von 1 % vom Messwert erreicht werden können. Abhängig von Gerät, Zubehör und der zu messenden Schichtdicke genügen oft ca. $0,5 \text{ mm}^2$ minimale Prüffläche an einem Werkstück.

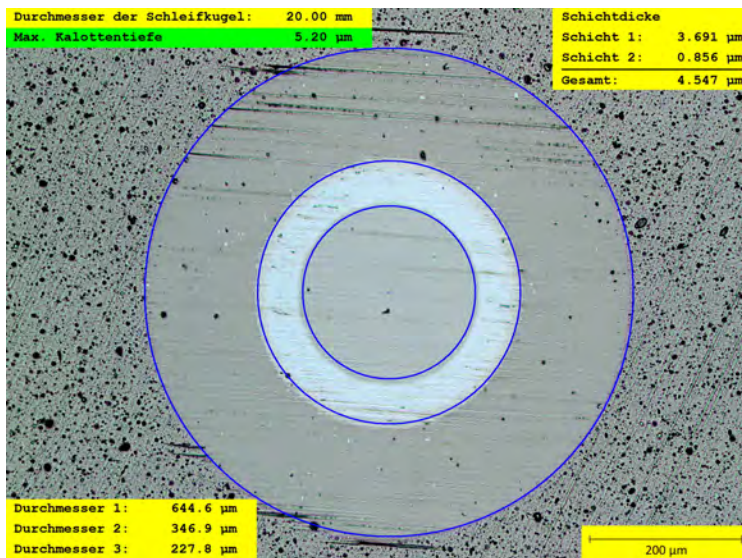


Bild 3: CrN auf Hartmetall: Funktionsschicht (dunkelgrau) mit Haftvermittler (hellgrau).

Kalottenschliffe liefern folgende weitere Informationen:

- Durch den typischen spitzen mittleren Schleifwinkel von 1° und weniger wird eine Schicht um den Faktor 50 und mehr verbreitert, wodurch auch sehr dünne ($< 0,1 \mu\text{m}$) Schichtlagen, wie z. B. Haftvermittlerschichten, sichtbar werden. Im Vergleich zum metallografischen Querschliff liegt die mögliche Auflösung bis zu etwa 100-fach höher!
- Das Schichtwachstum wird dabei, soweit kontrastier- und auflösbar, analog von Baumringen, dargestellt. Adhäsive Haftfestigkeitsprobleme, die beispielsweise in unzureichender Reinigung, Werkstoff- oder Beschichtungsprozessfehlern begründet sein können, zeigen sich an der Grenzfläche zum Substrat, kohäsive Schwachstellen zwischen einzelnen Schichtlagen zwischen den Grenzflächen vom Substrat zur Oberfläche.
- Über die Rekursion von Auswerteformel (1) lassen sich Mehrlagenschichten genau und schnell bestimmen.

- Mittels Kombination mit anderen Messverfahren und Modellierungssoftware (z. B. [4]) kann man mechanische Eigenschaften einzelner Lagen charakterisieren, die mittels O & P (siehe Seite 54 ff) nicht berechenbar sind. Eine EDX-Elementanalyse am Kalottenschliff kann fast alle atomaren Bestandteile einer Schicht in relativ kurzer Zeit nachweisen.
- Bei Stählen sind metallografische Ätzverfahren mit „Minimalmengendosierung“ (z. B. mittels Wattestäbchen) anwendbar (bessere Kontrastierung, Gefügebilder ohne Prüfteilzerstörung).
- Auch weiche Schichten (Lacke, galvanische Schichten, etc.) sind prüfbar.
- Mit geeigneten Prüfgeräten und kleineren Kugeln können Schliffe μm -genau in relevante Bereiche positioniert werden.
- Durch einen Kurzschliff (wenige s) ist eine lokale Oberflächenpolitur möglich, um anschließend Schichthärtemessungen genauer durchführen zu können.

Trotz relativ preiswerter Prüfgeräte, der Schnelligkeit und Vielseitigkeit, sowie eines transparenten Messprinzips (Formel (1) ist mit dem Satz des Pythagoras herleitbar) ist die Prüfmethode nicht so verbreitet wie man annehmen sollte.

Der Rockwelltest (DIN EN ISO 26443)

Da industrielle Hartstoffschichten so gut haften, dass eine direkte Adhäsionsmessung nicht möglich ist, bedient man sich indirekter Methoden, um definierte Spannungen in den Schicht-/Substratverbund einzubringen. Das entstehende Versagensbild wird anschließend qualitativ oder quantitativ bewertet. Als Prüfkörper hat sich der Rockwell-C-Diamant (Diamantkonus mit 120° Spitzenwinkel und einer Spitzenverrundung von $200\text{ }\mu\text{m}$) durchgesetzt. Mittels Rockwell-C-Härteprüfgeräten werden 1471 N (150 kgf) in den Verbund eingebracht (falls die Substrathärte bei Metallen über 54 HRC liegt).

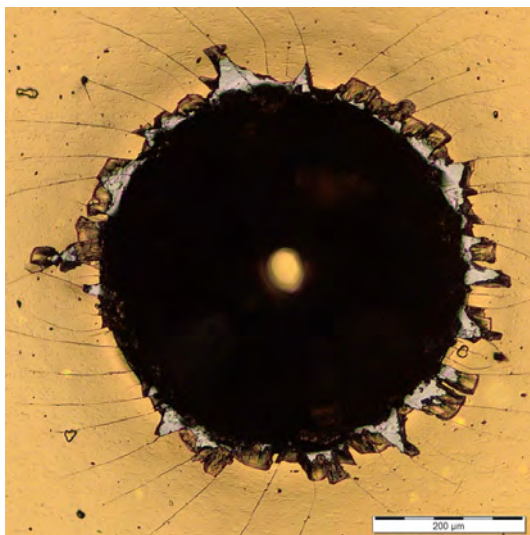


Bild 4: $3,7\text{ }\mu\text{m}$ TiN auf HSS (58 HRC), Härteeindruck der Klasse 2: Risse und adhäsive Ausbrüche.

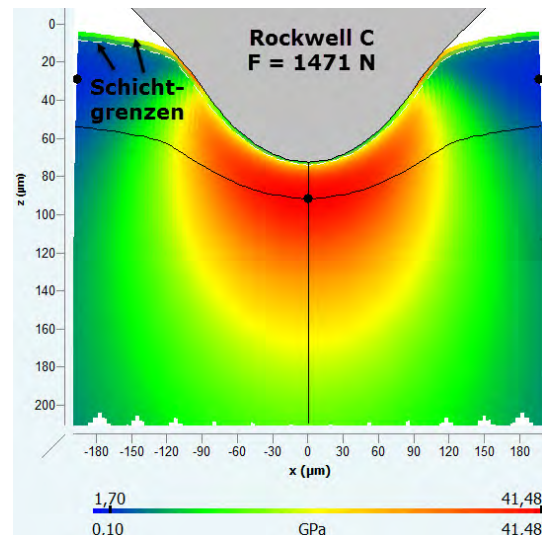


Bild 5: Von-Mises-Spannungsverteilung beim Rockwelltest (Schnitt: $3\text{ }\mu\text{m}$ TiN auf HSS) [4].

Das durch die plastische Verformung im Randbereich des Härteeindrucks entstehende Rissnetzwerk und/oder die abgeplatzte Fläche außerhalb des Härteeindrucks (der im Auflichtmikroskop als schwarzer Kreis erscheint; Bild 4) wird mit einer Richtreihe verglichen und als zulässig bzw. unzulässig klassifiziert. Die DIN EN 1071 orientierte sich bei der Klassifizierung noch an Schulnoten von 1 bis 6, die aktuelle Norm definiert nur noch 4 Klassen von 0 bis 3, wobei das Eindruckumfeld bei 100-facher Vergrößerung bewertet wird. Die Klassen 2 und 3, die teil- oder vollflächige Delamination beschreiben, weisen auf unzureichende Haftung hin. Bei weicheren ($< 54\text{ HRC}$) Werkstoffen wird mit 981 N (Rockwell D) geprüft. Hartmetalle, Keramiken, Cermets, dünne Bleche, etc. müssen gemäß Norm mit 589 N (Rockwell A) geprüft werden. Zur Objektivierung der Auswertung wurde auch Software zur automatisierten Bildauswertung vorgestellt.

Der Fortschritt und die Diversifizierung bei Verschleißschutzschichten sowie immer stabilere Substrate führen dazu, dass die „Benotung“ meist zu sehr guten Ergebnissen führt, insbesondere als dass die elastoplastische Verformung von beispielsweise einem Hartmetall mit 2000 HV und einem E-Modul von 500 GPa im Vergleich zu gehärtetem Werkzeugstahl mit 900 HV und 210 GPa sehr viel geringer ist (zudem wird mit nur 40% der Prüflast im Vergleich zu Stahl geprüft). Das Schichtinterface wird dadurch bei Hartmetall viel geringer belastet als bei einem gehärteten Werkzeugstahl – bei gleicher Beschichtung. Bei vielen Werkzeugen ist zudem aufgrund der sehr hohen Prüflasten mit Rockwellprüfungen keine zerstörungsfreie Prüfung möglich. Modelliert man die Spannungsverteilung (Bild 5) oder berechnet die Eindringtiefe t über die Rockwellformel ...

$$HRC = 100 - \frac{t}{2} \quad \text{bzw.:} \quad t = 2 \times (100 - HRC); \quad t \text{ in } [\mu\text{m}]$$

... wird deutlich, dass die maximale Vergleichsspannung und die maximale Eindringtiefe weit unterhalb des, für die Schichthaftung besonders relevanten, Schicht-/Substratübergangs liegen, weshalb diese vor 40 Jahren als „Mercedes-Benz-Test“ eingeführte Methode angesichts der eingangs erwähnten Schichtweiterentwicklungen und -diversifizierungen auch in der neuesten Normversion oft keine hinreichende Qualitätsdifferenzierung mehr erlaubt.

Als schneller und preiswerter Schnelltest, der meist an mitbeschichteten Referenzprüfkörpern durchgeführt wird, ist der Test immer noch weitverbreitet – auch weil fast jeder Betrieb über ein Rockwell-Härteprüfgerät verfügt.

Der Ritztest (DIN EN ISO 20502)

Der Ritztest erweitert den Rockwelltest um eine Dimension vom Punkt zur Linie, indem der Prüfdiamant oder das Prüfteil während der Lastaufbringung bewegt wird.



Bild 6: Funktionsprinzip Ritztest (engl.: Scratchtest), hier: Progressivbelastung, Last nach rechts ansteigend.

Durch die vorschubbedingte zusätzliche Lateralkraft wird die Scherbelastung zwischen Schicht und Substrat signifikant erhöht, weshalb im Vergleich zum Rockwelltest bereits um 1 - 2 Größenordnungen niedrigere Prüflasten hinreichend sind, um Schichtversagen auszulösen. Ferner wird über die Hertzschen Flächenpressungsformeln nachvollziehbar, bei gleichem Spitzenradius der Punkt der maximalen Spannung um ca. eine Größenordnung nach oben verlagert, was die Beanspruchung der Schicht nochmals verschärft. Tests können mit konstanter, treppenförmig ansteigender oder kontinuierlich ansteigender Prüflast durchgeführt werden; meist wird Letzteres durchgeführt. Auswertekriterium ist die Prüfkraft, bei der der Verbund versagt, gekennzeichnet durch Rissbildung (kritische Last 1 bzw. L_{c1}), lokale Schichtablösung (L_{c2}) bis zur völligen Durchdringung der Schicht (L_{c3}). Gemäß Norm ist ein Rockwell-C-Prüfkörper bei Ritzgeschwindigkeiten von 10 mm / min und einer Lastprogression von 100 N / min zu verwenden. Ergänzend zur mikroskopischen Bewertung der Ritzspur werden, geräteabhängig, weitere Sensordaten wie Ultraschallemission, Höhenprofilverlauf und Querkraft bewertet, die in den meisten Fällen korrelieren und die optische Bewertung absichern.

„Gute“ Schichten erreichen beim Test mit Normparametern auf gehärteten Stählen meist L_{c2} -Werte über 40 N, auf Hartmetall sind kritische Lasten über 100 N erreichbar. Die Ritzlänge beträgt typischerweise einige mm. Selbst Diamant verschleißt bei Prüfung sehr harter Schichten unter extremen Flächenpressungen relativ schnell! Ein Prüfdiamant kann bei Prüflasten über 120 N (Erfahrungswert) sogar

brechen. Da an die Qualität der Oberfläche und die Radiuskonstanz der Prüfdiamanten im Kalottenbereich weit höhere Anforderungen als bei der HRC-Prüfung zu stellen sind, sind nicht nur die Gerätepreise sondern auch die Prüfkörperkosten im Vergleich zum Rockwelltest deutlich höher, weshalb das Verfahren nicht so verbreitet ist wie dieser.

Bewertet man das Spannungsfeld wird bei Prüfungen gemäß dieser Norm ein Schichtinterface zwar signifikant stärker als beim Rockwelltest aber noch nicht maximal „gestresst“. Durch Wahl spitzerer Prüfkörper bei entsprechend verringertem Prüflastbereich, Vorschub und Lastrate kann die Testtrennschärfe eines Ritztests nochmals deutlich erhöht werden. Gerätehersteller bieten speziell hierfür konzipierte Prüfgeräte: den Mikro-Scratchtester und den Nano-Scratchtester, an. FS setzt beispielsweise einen Mikro-Scratchtester mit einem Prüfkörperradius von $50\text{ }\mu\text{m}$ zur Schichtentwicklung und -prüfung gemäß eigener Werknorm ein, wobei ein weiterer Vorteil auch die auf unter 1 mm verkürzte Dimensionen der Ritzspur ist, womit direkt auf Werkzeugen und direkt an bzw. sehr nah an deren hochbelasteten Funktionsbereichen geprüft werden kann.

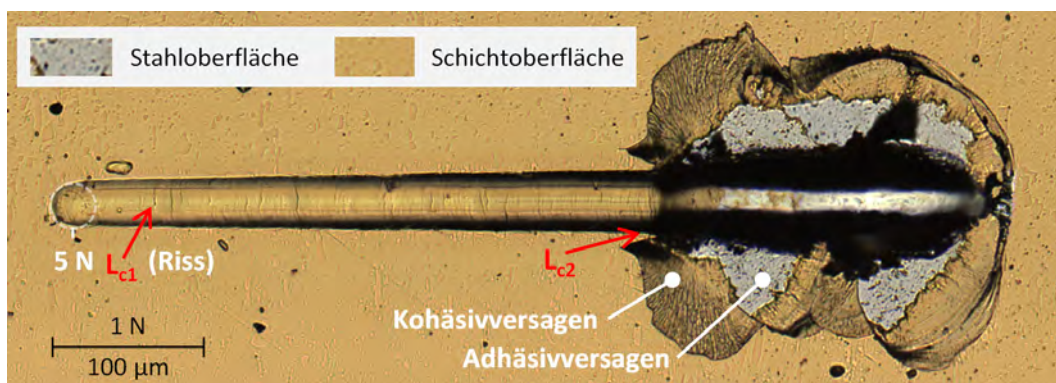


Bild 7: Mikroritztest $3,7\text{ }\mu\text{m}$ TiN (2700 HV) auf Stahl (58 HRC) mit Diamant $120^\circ / 50\text{ }\mu\text{m}$ (Rockwellgeometrie).
Progressivbelastung 5 bis 11 N ($v_f = 1\text{ mm/min}$, $v_L = 10\text{ N/min}$, $\Delta L = 10\text{ N/mm}$), Aufsicht.

Nanohärteprüfung (DIN EN ISO 14577)

Härtewerte beschreiben allgemein den Widerstand gegen das Eindringen eines Prüfkörpers in einen Werkstoff, wobei der Messwert über den Quotienten aus Prüflast und resultierender Kontaktfläche (z. B. bei Brinell und Vickers bzw. Formel 5) oder direkt aus der Eindringtiefe (z. B. Rockwell) berechnet wird. Die Härteprüfung dünner Schichten erfolgt mit ähnlichen Methoden wie bei Metallen, wobei auch dort bewährte „Faustformeln“ gelten: Die Bückle-Regel besagt beispielsweise, dass man nicht mehr als 10 % der Blechdicke eindringen darf (um den Messtisch nicht mitzumessen), eine weitere Regel, dass die Eindrücke (wegen Kaltverfestigung) nicht zu nah nebeneinander liegen dürfen, es müssen maximal zulässige Rautiefen beachtet werden, usw..

Die darüber hinausgehenden Herausforderungen bei der Messung weniger μm -dünner Schichten liegen an der μm -Dimension, die bezüglich der 10 %-Regel erfordert, dass der Prüfdiamant deutlich weniger als 1 μm tief eindringen darf. Das führt zu folgenden Konsequenzen und Prüfgerätanforderungen:

- 1.) Die Form des Prüfdiamanten muss im sub- μm -Bereich präzise geschliffen werden – was seinen Preis hat (Indenterkosten um 1 T€).
- 2.) Die bei Schichtprüfungen erzeugten Eindruckdimensionen liegen an oder unter der Auflösungsgrenze der Lichtmikroskopie (höher auflösende Alternativen, wie z. B. ein AFM, sind kostenintensiv), weshalb die Bestimmung der Kontaktfläche über die Eindringtiefmessung statt der Eindruckvermessung erfolgt.
- 3.) Aufgrund der Verrundung und des zunehmenden Verschleißes der Prüfspitze bei Prüfung harter Schichten muss mit deren „wahrer Form“ gerechnet werden, die über eine Kalibrierung an einem isotropen Material (meist Quarz- oder BK 7-Glas) erfolgt. Bei konventionellen Verfahren wird hingegen immer mit der theoretischen idealen Prüfkörperform gerechnet, woraus sich z. B. der Proportionalitätsfaktor von 0,1891 bei Vickershärte ($HV = 0,1891 \times F / d^2$) ergibt.
- 4.) Die Tiefenmesseinrichtung benötigt eine Auflösung im Bereich einzelner Atomlagen (0,1 nm) oder besser.

- 5.) Die maximalen Prüflasten liegen im mN-Bereich; typischerweise im Bereich von 10 – 100 mN bzw. wenigen gf, was zu hohen Anforderungen des Messaufbaus bezüglich Temperaturkonstanz und Vibrationsisolierung führt.
- 6.) Da die Eindringtiefmessung unter Last erfolgt, wird der elastische Härteanteil mitgemessen. Man benötigt ein mathematisches Modell, um aus den Messdaten den „gewohnten“ rein plastischen Härteanteil zu „extrahieren“. Der im Prinzip physikalisch sinnvolle und leichter zu messende Wert einschließlich des elastischen Anteils wird Martenshärte, früher „Universalhärte“, genannt und, wie beispielsweise auch der E-Modul, „mitgemessen“.
- 7.) Die Anforderungen an Sauberkeit und Ebenheit der Prüffläche sind viel höher als bei höheren Lasten. Der Rz-Wert sollte deutlich unter Schichtdicke liegen, was meist „poliert“ bedeutet bzw. ein positionell sehr genau mit der Messstelle synchronisiertes Mikroskop mit hoher Auflösung erfordert, um ungeeigneten Messstellen (Kratzern, Partikeln, Löchern, usw.) „ausweichen“ zu können.

Zahlreiche Anbieter bieten aktuell einfach zu bedienende Geräte an, womit die Nanohärtemessung vergleichsweise unkompliziert und schnell wie eine „normale“ Härteprüfung ist. Die „plastische“ bzw. Vickershärte wird über das Oliver & Pharr-Modell (O & P) bzw. gemäß DIN EN ISO 14577 ausgewertet. Bei dünnen Schichten wird die dreiseitige Diamantpyramide („Berkovich“) bevorzugt, da diese, bei identischer Flächenfunktion, keine Dachkante wie die bei Vickershärteprüfung verwendete vierseitige Vickerspyramide aufweist; Korrekturalgorithmen für die Flächenfunktion greifen insofern erst bei kleineren Prüflasten ein.

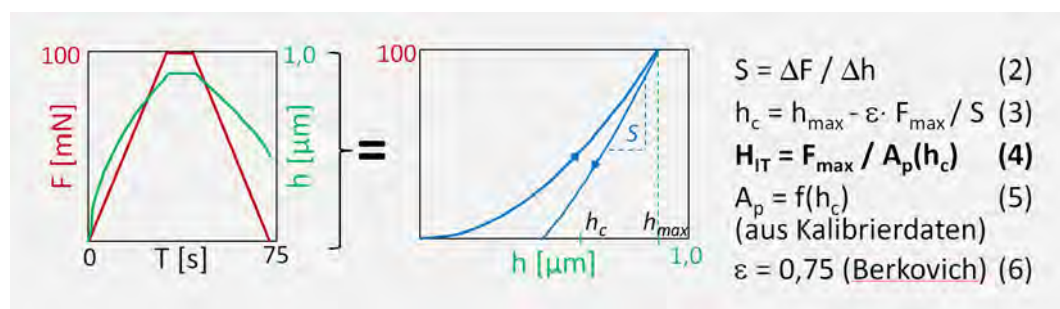


Bild 8: Härteauswertung nach dem Oliver & Pharr-Modell. Last-Eindringtiefe-Diagramme mit Auswertformeln.
Beispiel: Quarzglas mit ca.: $H = \text{ca. } 9 \text{ GPa}$ / $E = \text{ca. } 72 \text{ GPa}$.
($F_{max} = 100 \text{ mN}$, 30 s Be- und /Entlastung, 10 s Lasthaltezeit).

Einschränkungen des O & P-Modells sind bei harten Schichten meist irrelevant, da erforderliche Randbedingungen wie z. B. „kein Materialaufwurf am Eindruckrand“ (Engl. „pile-up“ - führt zu Überschätzung der Härte) bei harten Schichten gegeben sind.

Größter Vorteil des Verfahrens ist dessen Anwendbarkeit für fast alle Festkörpewerkstoffe, denn im Gegensatz zur beispielsweise Brinell- oder Rockwellhärteprüfung sind die Messergebnisse, bedingt durch die geometrische Selbstähnlichkeit der Vickers- und Berkovich-Diamantprüfkörper (unter Voraussetzung isotroper Prüfteileigenschaften), prüflastunabhängig: Es können vom Diamant, über ultraharte Schichten, weiche Metalle, Kunststoffe oder sogar Gele mit einer einzigen Einheit verglichen werden, wobei sich der Messbereich über viele Größenordnungen vom unteren kPa bis in den zweistelligen GPa-Bereich bzw. von unter 0,1 HV bis 10.000 HV (Diamant) erstreckt. Die Umrechnung von GPa in die „gewohnten“ HV-Werte ist dabei über folgende konstante Faktoren möglich (aufgrund unterschiedlicher Definitionen der Kontaktflächen und Spitzenwinkel weichen die Faktoren vom „N in kgf-Faktor“ ab).

$$HV = 92,6 \times H_{IT} [GPa] \quad (\text{Berkovich} - \text{Diamant})$$

bzw. (7)

$$HV = 94,5 \times H_{IT} [GPa] \quad (\text{Vickers} - \text{Diamant})$$

Last but not least liefert das Verfahren weitere Messgrößen wie E-Modul, Martenshärte, Kriechfaktoren, elastische Energieanteile, u. v. a. m. Modellierungssoftware kann zusätzlich Fließgrenzen und weitere Größen berechnen, sowie den Substrateinfluss bei der E-Modul- und Härtebestimmung korrigieren.

Beispielcharakterisierung eines Werkzeugs

Die vorgestellten Prüfverfahren lassen sich selbst an relativ kleinen Werkzeugen durchführen. Fragestellung am Beispielwerkzeug war, weshalb der Lochstempel (nur) an der Kante zwischen Stirn- und Mantelfläche versagte.

Beispiel: Lochstempel, Hartmetall, D 1,5 mm x L 43 mm, TiCN-beschichtet

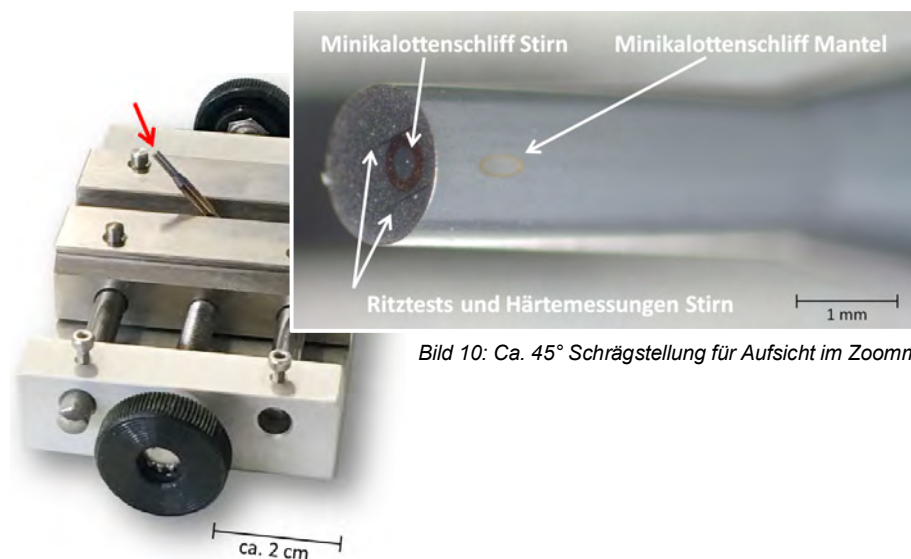


Bild 10: Ca. 45° Schrägstellung für Aufsicht im Zoommikroskop.

Bild 9: Übersicht.

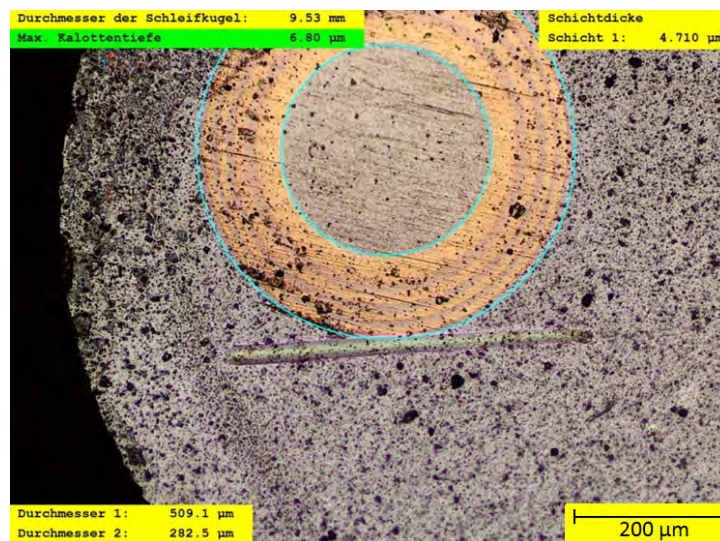


Bild 11: Ausmessung der Stirnflächenkalotte im Auflicht mit einem 10er-Objektiv

Bilder 9 – 11: Minikalottenschliffe, Mikroritztests (tangieren Stirnflächenkalotte unten und oben) und Nanohärtemessungen direkt am Werkzeug bei ansteigenden Vergrößerungen
Bild 9: ca. Originalgröße, Bild 10: 15x, Bild 11: 100x (bei DIN A4-Ausdruck).

Die Schleifzeit der Kalotte lag bei 30 s, der Ritztest nach FS-Werknorm benötigte 5 min. Eine Nanohärtematrix (alle Eindrücke liegen, bei Bild 11 nicht auflösbar, am Kalottenrand bzw. am äußeren hellblauen Kreis) mit Auswertung ca. 1 h.

Aus den Bilddokumentationen und Messungen erhält man folgende Aussagen:

- 1.) Stereomikroskopisch erscheint die Oberfläche geschlossen und glatt (Bild 10).
- 2.) Die Schichtdicke auf der Stirn liegt bei 4,7, auf der Mantelfläche bei 3,7 μm .
- 3.) Es handelt sich um eine Ti, C, N-Mehrlagenbeschichtung (Bild 11, Elemente verifiziert über EDX). Die Kontrastierung für die mikroskopische Schichtstrukturerkennung erfordert Köhlersches Auflicht bei relativ hoher Vergrößerung (vgl. Bild 10)
- 4.) Die Haftfestigkeit der Schicht ist sehr gut.
- 5.) Die Schichthärte liegt im Soll bei 3.200 HV bzw. 35 GPa (Gesamtschicht).
- 6.) An der Kante erkennt man Ausbrüche (links der Kalotte), in Kantennähe verstärkte Partikulatablagerungen.

Versagensursache war in diesem Fall die für das Werkzeug in Relation zur hohen Härte zu hohe Schichtstärke (50 % über Soll: 3,0 μm) auf der Stirnfläche.

Literatur

- [1] R. Klink, Tagungsband zum 1. Pforzheimer Werkstofftag, Möglichkeiten und Grenzen materialkundlicher Untersuchungsverfahren für die Werkstoffcharakterisierung, S. 53 ff, Sep 2012.
- [2] S. Bull, Nanomechanical Assessment of Thin Films and Coatings, course notes (short course given e. g. at ICMCTF conference, 2016).
- [3] W. C. Oliver, G. M. Pharr, Measurement of hardness and elastic modulus by instrumented indentation: Advances in understanding and refinements to methodology, J. Mater. Res., Vol. 19, No. 1, Jan 2004.
- [4] Berechnet mit FilmDoctor®-Software der Fa. Siomec, www.siomec.de.
- [5] S. Zhang, Nanostructured Thin Films and Coatings: Mechanical Properties, Band 1, 2010.

Photothermie als neue Methode für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung

Prof. Dr.-Ing. Dietmar Schorr

Steinbeis-Transferzentrum Tribologie in Anwendung und Praxis
Duale Hochschule Karlsruhe

Kurzfassung

Das Steinbeis-Transferzentrum Tribologie in Anwendung und Praxis an der Dualen Hochschule in Karlsruhe beschäftigt sich mit der Reduzierung von Verschleiß in tribologischen Systemen. Dies erfolgt analytisch anhand der Vermessung und Bewertung von Oberflächen- und Materialeigenschaften. Für deren Untersuchung steht im Steinbeis-Transferzentrum eine umfassende Ausstattung an modernen Messmöglichkeiten zur Verfügung. Es werden Analysen und Beratungen als Dienstleistung für Industrieunternehmen oder als Kooperationspartner für Forschungseinrichtungen durchgeführt. Die Schwerpunkte liegen hierbei in den Bereichen Oberflächenmessungen, Schichtanalysen und Materialuntersuchungen. Das Steinbeis-Transferzentrum Tribologie arbeitet auf der wissenschaftlichen Grundlage einer Hochschule mit der Handlungskompetenz eines Industrieunternehmens.

In diesem Beitrag zum Pforzheimer Werkstofftag 2017 wird die **Photothermie** als neue Methode für zerstörungsfreie Werkstoffprüfung vorgestellt. Bei der Photothermie wird mit einem Laser das Messobjekt lokal erwärmt und anschließend die reflektierten Wärmewellen mit einem Infrarotdetektor registriert.

Die photothermische Methode liefert zwei- bzw. dreidimensionale Informationen zur jeweiligen Messgröße und nicht nur punktuell lokal eng begrenzte Eigenschaften. Mit der photothermischen Methode können alle physikalischen Größen gemessen werden, welche die Diffusionseigenschaften des Materials beeinflussen. Dies sind beispielsweise Werkstoffinhomogenitäten, Schichteigenschaften, physikalische Werkstoffeigenschaften, Füllstoffe in Kunststoffen, Gefügeveränderungen in Zusammenhang mit ermüdungsbedingten Ausfällen uvm. Diese Eigenschaften werden mit der Photothermie zerstörungsfrei gemessen. Damit lassen sich auch die Auswirkungen von Prozessänderungen in der Fertigung untersuchen.

Funktionsprinzip Photothermie

Bei dem photothermischen Messverfahren trifft ein intensitätsmodulierter Laser-spot auf eine Objektoberfläche (siehe Abbildung 1). Die Strahlung wird auf der Oberfläche absorbiert und erzeugt einen Wärmestrom, der sich in das Bauteilinnere in Form von thermischen Wellen ausbreitet. Die Wellen haben dieselbe Frequenz wie das eingestrahlte Laserlicht. Die weitere Ausbreitung der thermischen Wellen wird durch die thermischen Eigenschaften des Materials beeinflusst, wie z. B. Kristallstrukturänderungen, Grenzflächen, Defekte oder Inhomogenitäten. Diese führen dazu, dass die Wellen zurückreflektiert und an der Oberfläche als Wärme abgestrahlt werden. Der Wärmewiderstand des Materials sorgt allerdings auch dafür, dass die Wärmewelle zeitlich verzögert durch das Material wandert und damit die Phase der abgestrahlten Wärme versetzt zum eingestrahlichten Laserlicht ist. Ändern sich die thermischen Eigenschaften des Materials macht sich dies im Phasenversatz bemerkbar. Die Rauheit der Oberfläche beeinflusst hingegen die Amplitude des Messsignals. Dies bedeutet, dass die Messgröße Phase(nversatz) nahezu unempfindlich gegenüber Oberflächeneinflüsse ist. [1]

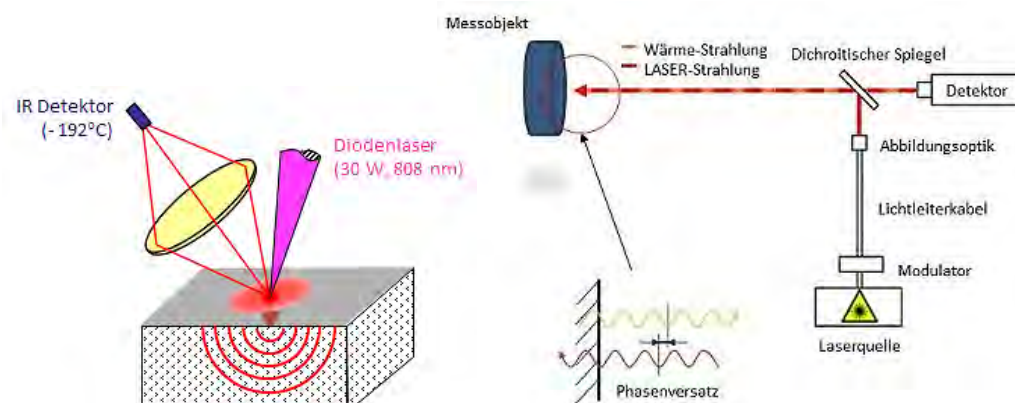


Abbildung 1: Funktionsprinzip Photothermie [1]

Zur Messung der Wärmestrahlmissionen (thermische Wellen) wird ein Infrarotdetektor eingesetzt und mit einem Lock-in-Detektor der Phasenversatz erfasst. Dieser wird zur Erhöhung der Empfindlichkeit auf -192 °C heruntergekühlt, entweder mit Flüssigstickstoff oder mit einem Stirlingkühler. [1]

Die Ausbreitung der oszillierenden Wärmewelle ins Materialinnere (Eindringtiefe) wird durch die eingestellte Modulationsfrequenz des Lasers und den thermischen Eigenschaften des Materials bestimmt (siehe Abbildung 2). Sie kann über die in nachstehender Abbildung aufgeführte Formel berechnet werden. Die bei einer

bestimmten Eindringtiefe des Lasers zurückreflektierten Wärmewellen beinhalten die Materialinformationen von der Oberfläche bis zur theoretischen Eindringtiefe.

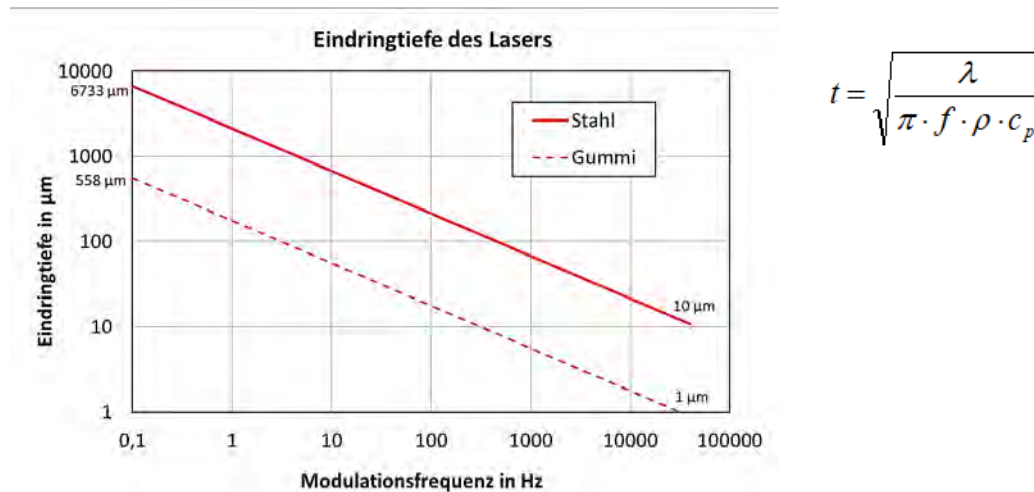


Abbildung 2: Eindringtiefe des Lasers für Stahl und Gummi

Hohe Frequenzen im kHz-Bereich werden beispielsweise für Schichtanalysen verwendet und tiefe Frequenzen im Hz-Bereich beispielsweise für Materialanalysen. Die nachstehende Abbildung zeigt einen sogenannten Tiefen-/Frequenzscan. In diesem Diagramm ist die Phase über der Eindringtiefe für einen Stahl mit einer beschichteten Oberfläche dargestellt. Die Beschichtung wirkt sich auf den Phasenversatz bis zu einer theoretischen Eindringtiefe des Lasers von ca. 40 µm aus.

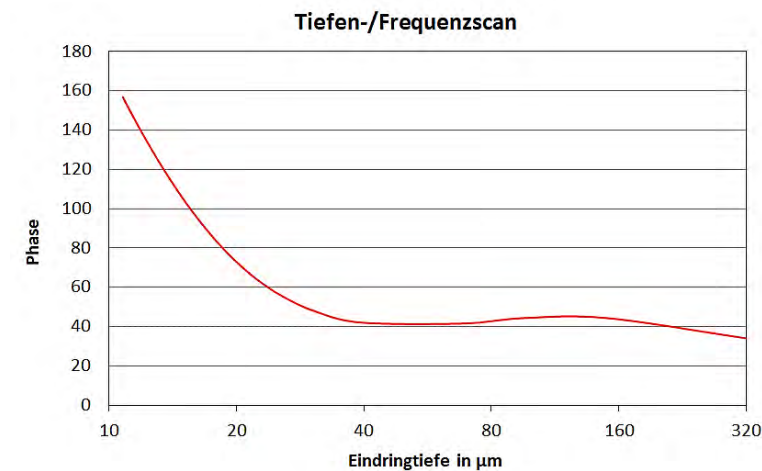


Abbildung 3: Tiefen-/Frequenzscan

Weil die Ausbreitung der thermischen Wellen von den thermischen Eigenschaften des Materials abhängt, kann alles, was diese beeinflusst, durch die Photothermie gemessen werden. Es handelt sich um ein indirektes Messverfahren. Es lassen sich Werkstoffinhomogenitäten (Einschlüsse, Versetzungen, Risse, ...), physikalische Werkstoffeigenschaften (Härte, ...) Schichteigenschaften (Haftung, Dicke, ...) uvm. messen. Die Größe des Laserspot liegt im Millimeterbereich und die des Messflecks des Infrarotdetektors im Bereich von wenigen 100 µm Durchmesser. Je nach gewählter Größenkombination werden eher vertikale oder eher laterale Materialeigenschaften erfasst. Um Informationen flächenhaft an einem Objekt zu erhalten, erfolgt dieses durch Stitching. Hierzu wird die Probe translatorisch oder rotatorisch positioniert und an jeder Stelle die Phase in einer definierten Tiefe gemessen.

Einsatzgebiete Photothermie

Aufgrund des Messprinzips ergeben sich vielfältigste Einsatzgebiete für die Photothermie. Es sind alle Größen messbar, die sich auf die Diffusionseigenschaften des Materials auswirken. Die Diffusionseigenschaften werden hauptsächlich durch die Wärmeleitfähigkeit λ , die Dichte ρ und die spezifische Wärmekapazität c_p beschrieben. Somit sind selbst dünnste Schichten, wie z. B. Reaktionsschichten mit einer Dicke von ca. 100 nm, messbar.

In der Abbildung 3 sind die wichtigsten Einsatzgebiete der Photothermie aufgeführt. Diese werden dann im nachfolgenden Teil des Beitrages vorgestellt.

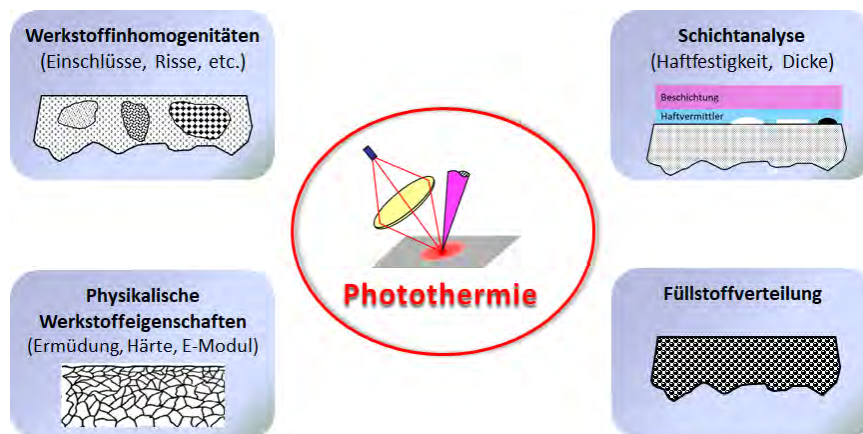


Abbildung 3: Einsatzgebiete Photothermie

Werkstoffinhomogenitäten

In der Abbildung 4 ist beispielhaft dargestellt wie das Ergebnis der Messung von Werkstoffinhomogenitäten durch eine flächenhafte Messung in konstanter Eindringtiefe des Lasers sich darstellt. Damit lassen sich Einschlüsse, Versetzungen und Risse im Materialinneren erfassen.

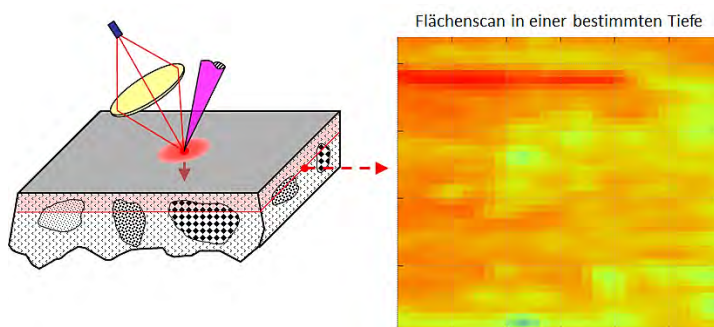


Abbildung 4: Photothermische Messung von Werkstoffinhomogenitäten

Schichtanalyse

Ein wichtiges Einsatzgebiet der Photothermie ist die Schichtanalyse. Bei dieser können durch Modulationsfrequenzen im kHz-Bereich die Schichthftung und die Schichtdicke vermessen werden. Die Photothermie liefert dabei in einem deutlich größeren Untersuchungsbereich Informationen zur Haftfestigkeit als die klassischen Verfahren, wie z. B. der Ritztest oder der Kalottenschliff, und das zerstörungsfrei. Die photothermischen Messungen können mit direkten Messverfahren korreliert werden, wodurch ein direkter Bezug zu bekannten physikalischen Größen, wie z. B. der Vickershärte, ermöglicht wird.

Die Abbildung 5 zeigt das Messergebnis der **Schichthftung** einer Verschleißschutzschicht mit Hilfe der Photothermie. Damit können Fehler in der Haftvermittlerschicht flächig auf einem Bauteil erfasst werden. Hingegen lässt der klassische Ritztest nur lokale Informationen zur Schichthftung zu. Lag die Prüfstelle jedoch nicht an jeder Fehlerstelle, so wird dieses erst später im Betrieb in Form der Schichtablösung mit evtl. Bauteilversagen feststellbar.

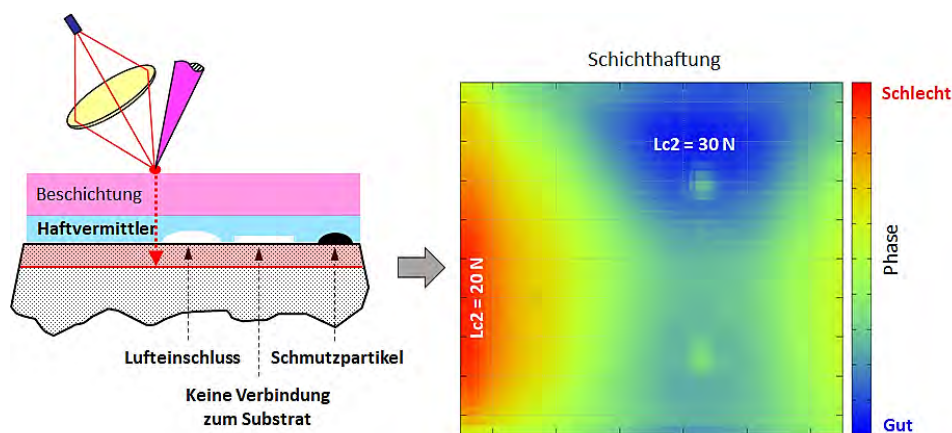


Abbildung 5: Schichthftungsprüfung mit der Photothermie

Analog der Schichthftung lässt sich auch die **Schichtdicke** photothermisch messen. Die Abbildung 6 zeigt eine Messung der Schichtdicke. Insbesondere bei gekrümmten Bauteilen können prozessbedingt durch das Abscheideverfahren unterschiedliche Schichtdicken auf einem Bauteil entstehen. Somit lässt sich mit Hilfe der Photothermie der Beschichtungsprozess bzgl. Gleichmäßigkeit optimieren.

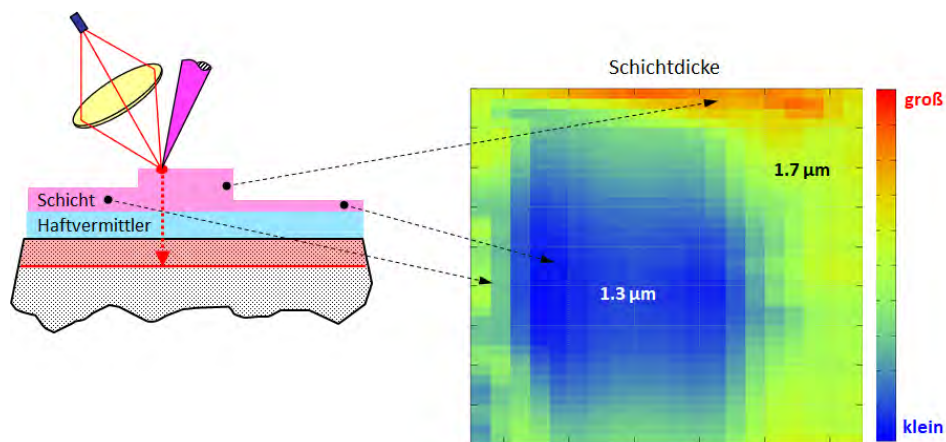


Abbildung 6: photothermische Schichtdickenmessung

Physikalische Werkstoffeigenschaften

Da die Diffusionseigenschaften des Materials von den physikalischen Werkstoffeigenschaften abhängen, können mit Hilfe der Photothermie die entsprechenden physikalischen Größen erfasst werden.

Ermüdung

Die Photothermie lässt sich in Zusammenhang mit ermüdungsbedingten Bauteilausfällen einsetzen. Zum einen zur Optimierung einer gleichmäßigen Materialbeanspruchung und zum anderen zur Verkürzung von Erprobungszeiten.

Die Gefügeveränderung einer Wälzlagerlaufrolle nach einer bestimmten Lastspielanzahl zeigt Abbildung 7. Hier ist die unterschiedliche lokale Beanspruchung erkennbar. Somit liefert die photothermische Messung Informationen, um in Form einer gleichmäßigen Beanspruchung die Lebensdauer zu erhöhen.

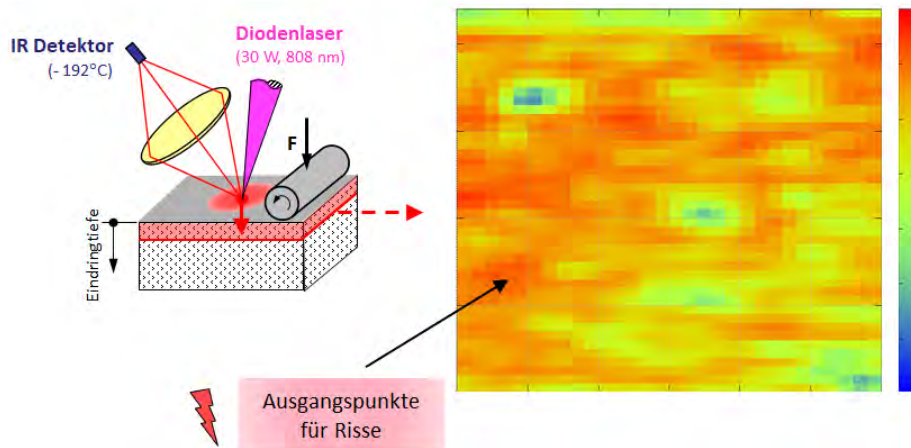


Abbildung 7: Photothermische Messung von Materialveränderungen

Wird ein Bauteil dynamisch beansprucht, beispielsweise durch Kontaktpressung, so versagt dieses nach Erreichen der maximalen Schadenssumme infolge Ermüdung. Jedes Lastspiel verursacht eine Veränderung im Materialinneren bis Versagen durch Ermüdungsausfall auftritt. Das Material verändert sich mit jedem Lastspiel. Man vermisst nun zu bestimmten Lastspielanzahlen bzw. Zeitpunkten die Laufrolle photothermisch. Anschließend dient die mittlere Phase über dem Messbereich als quantifizierbares Bewertungskriterium für die Gefügeveränderungen. (siehe Abbildung 8).

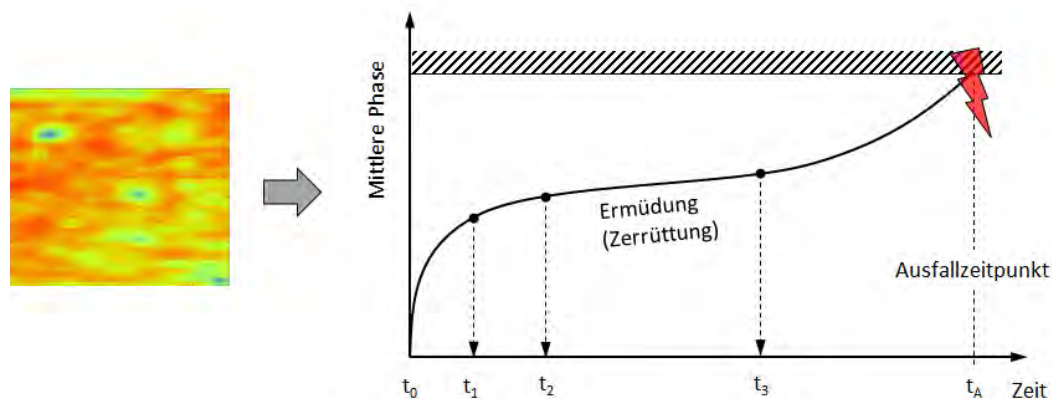


Abbildung 8: Materialveränderungen durch dynamische Beanspruchung

Ist der funktionale Zusammenhang zwischen der mittleren Phasen und der Lastspielanzahl bzw. der Zeit eines dynamisch beanspruchten Bauteils bekannt, so kann der Ausfallzeitpunkt auf Basis der zerstörungsfreien Zwischenmessungen zu den Zeitpunkten t_1 , t_2 , t_3 extrapoliert werden. Dadurch kann die erforderliche Erprobungszeit für ermüdungsbedingte Ausfälle deutlich verkürzt werden. Umgekehrt kann aus dieser Messung bei bekanntem Funktionszusammenhang zur Lastspielanzahl auf die Beanspruchung rückgeschlossen werden.

Füllstoffverteilung

Auch Kunststoffe können mit der Photothermie bei geringer Laserleistung untersucht werden. Füllstoffe und Weichmacher führen zu einer Veränderung der Diffusionseigenschaften. Somit kann die Füllstoffverteilung oder der Alterungszustand von Kunststoffen zerstörungsfrei analysiert werden. In der Abbildung 9 ist die photothermische Messung eines Dichtringes dargestellt. In dieser ist die unterschiedliche Füllstoffverteilung von zwei Dichtringen, die in unterschiedlichen Kavitäten gespritzt wurden, gut erkennbar.

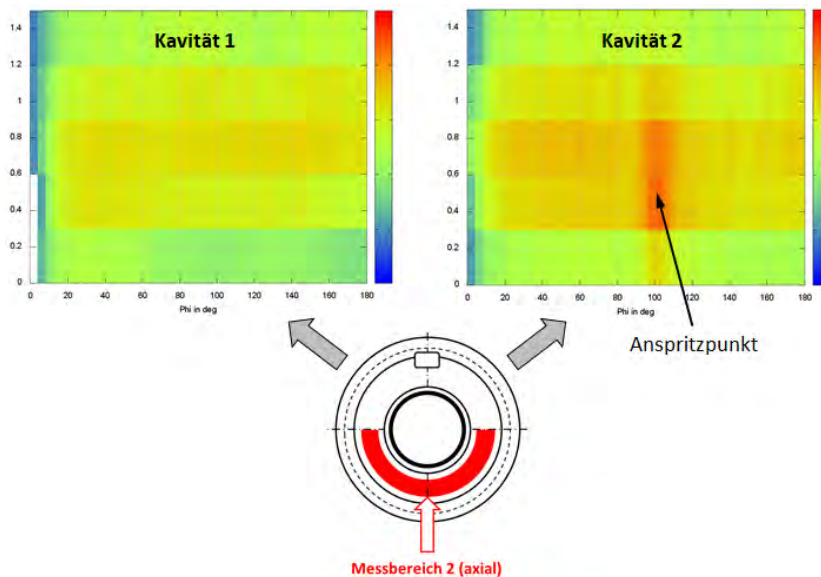


Abbildung 9: Photothermische Messung eines Dichtringes

Literatur

- [1] Prof. Dr. Dietmar Schorr et al.: Basiswissen Verschleiß & Verschleißschutz, 1. Auflage, WOTech Gbr 2017, ISBN: 978-3-9814687-4-8

Kontakt

Steinbeis Transferzentrum
Tribologie in Anwendung und Praxis
Leiter: Prof. Dr.-Ing. Dietmar Schorr
E-Mail: info@steinbeis-analysezentrum.com
Tel: +49 721 9735 831
Mobil: +49 172 9057349
Erzbergerstr. 121
76133 Karlsruhe
www.steinbeis-analysezentrum.com

Additive Fertigung von Goldlegierungen

Dr. Ulrich E. Klotz

B.Sc. Dario Tiberto

Franz J. Held

fem Forschungsinstitut Edelmetalle + Metallchemie
Schwäbisch Gmünd

Abstract

Gold- und Silberlegierungen sind durch das Laserschmelzen besonders schwierig zu verarbeiten. Durch geeignete Legierungsmaßnahmen und Parametervariationen wurde die Verarbeitung von 18k Gelbgold Legierungen in mehreren Schritten optimiert. Eine erste Verbesserung der Dichte und der Oberflächenqualität wurde durch eine Parameteroptimierung erzielt. Anschließend wurde das Goldpulver oberflächenbehandelt, um dessen Reflektivität zu senken. Ein weiterer Ansatz war die Verringerung der thermischen Leitfähigkeit durch Mikrolegieren mit Fe und Ge. Dadurch konnte die Porosität auf unter 0,3% reduziert werden. Gleichzeitig wurde die Oberflächenrauheit deutlich verringert.

Einleitung

Das Selektive Laserschmelzen ist ein relativ neues Rapides Fertigungsverfahren (Rapid Manufacturing), das ausgehend von CAD-Daten, eine direkte Herstellung von dreidimensionalen metallischen Bauteilen aus Metallpulver erlaubt. Im Gegensatz zum Rapiden Prototypenbau (Rapid Prototyping) besitzen die Bauteile ähnliche mechanische Eigenschaften wie Bauteile, die mit konventionellen Fertigungsverfahren (spanabhebende Bearbeitung, Gießen) hergestellt wurden. Sie können daher direkt für technische oder andere Anwendungen eingesetzt werden. Da die Bauteile aus Metallpulver schichtweise aufgebaut werden, bietet das Verfahren völlig neue Möglichkeiten zur Fertigung komplexer Bauteile, die z. B. hohl sind, komplexe Innenstrukturen, bewegliche Teile oder Hinterschneidungen aufweisen. Das Verfahren ist daher nicht in Konkurrenz zu konventionellen Fertigungsverfahren zu sehen, sondern als Ergänzung für komplexe, bisher nicht herstellbare Bauteile aus einem Stück. Das Verfahren arbeitet schnell (wenige Stunden bzw. Fertigung über Nacht) und ist material- und ressourceneffizient, da nicht verwendetes Material größtenteils wieder dem Prozess zugeführt werden kann. Bisheriges Haupteinsatzgebiet des Selektiven Laserschmelzens von Metallpulver sind der Maschinen- und Werkzeugbau, die Luft- und Raumfahrttechnik und die Dentalindustrie.

Das Ziel dieser Forschungsarbeiten war die Herstellung von selektiv lasergeschmolzenen Schmuckteilen aus Goldlegierungen mit komplexer Geometrie, welche sich mit konventionellen Methoden der Schmuckherstellung nicht herstellen lassen. Der Fokus lag auf der Optimierung der Dichte und der Oberflächenqualität, was durch eine Optimierung der Verfahrensparameter, der verwendeten Legierungen, und der Behandlung der Legierungspulver erreicht wurde.

Gold- und Silberlegierungen sind durch das Laserschmelzen besonders schwierig zu verarbeiten. Bei der Wellenlänge der üblicherweise verwendeten YAG-Laser von 1064 nm zeigen Gold, Silber und Kupfer praktisch eine Totalreflexion, und weisen zusätzlich eine hohe ärmeleitfähigkeit auf. Das Laserschmelzen von Edelmetallen stellt also eine besonders hohe Herausforderung dar. In den letzten Jahren wurden aber große Fortschritte erzielt, wie die Literatur zeigt [1-7]. Die Herausforderungen, welche bei der Verarbeitung besagter Materialien entstehen, und die Ansätze zur Verbesserung der Dichte wurden schon in anderen Beiträgen [8-9] von den Autoren beschrieben, und werden im Folgenden nochmal zusammengefasst.

Für Schmuckanwendungen sind zahlreiche verschiedene Legierungen mit versch. Farben gebräuchlich. Als Standardlegierung für die Forschungsarbeiten wurde zunächst 3N Gelbgold (18k Gelbgold, 750Au125Ag125Cu, Zusammensetzung in Massenprozent) ausgewählt. Parallel zu den ersten Versuchen mit 3N Gelbgold, wurde daher eine Optimierung der Zusammensetzung für den Laserschmelzprozess durchgeführt.

Ergebnisse der Untersuchung

Die bei den Forschungsarbeiten verwendeten 3N Pulver wurden durch Gasverdüsung hergestellt, und die Pulverteilchen wiesen überwiegend eine runde Form auf, mit einzelnen spratzigen und länglichen Partikeln; die Korngröße lag im Bereich 10-30 μm . Das 3N Goldpulver wurde oberflächenbehandelt, um dessen Reflektivität zu senken: zwei Pulverchargen wurden im Ofen bei 200°C und unterschiedlichen Haltezeiten (4 h und 8 h) thermisch behandelt, um eine Oxidschicht auf den Körnern zu bilden. Dadurch bildete sich eine gleichmäßige, dünne Oxidschicht, welche die Fließfähigkeit des Pulvers verbessert [9].

Zudem wurde durch geeignete Legierungsmaßnahmen die 3N Legierung in mehreren Schritten optimiert. Um material- und ressourceneffizient zu arbeiten, wurden thermodynamische Simulationen zur Findung geeigneter Additive eingesetzt. Ziel besagter Simulationen war die Legierung zu optimieren, indem die elektrische Leitfähigkeit (welche, durch das Wiedemann-Franz-Gesetz, direkt proportional zur Wärmeleitfähigkeit ist) und die Lichtreflexion verringert werden, damit die Laserenergie vom Goldpulver besser aufgenommen und das Material gleichmäßiger geschmolzen werden konnte. Die Zusammensetzung einer Ausgangslegierung 3N Gelbgold wurde daher modifiziert, indem das Ag durch ein viertes Legierungselement (Ti, V, Fe, Co, und Ge) teilweise ersetzt wurde. Die Zusätze wurden aufgrund ihres im Vergleich zu Gold erhöhten elektrischen Widerstands ausgewählt.

Die Legierungen wurden geschmolzen und zu Blech umgeformt, damit die Lichtreflexion (im sichtbaren und IR Bereich) gemessen werden konnten: im Vergleich zu 3N Gelbgold, wiesen die Legierungen mit Ge, Ti und Fe eine geringere Lichtreflexion bei einer Wellenlänge von 1064 nm auf.

Leitfähigkeitsmessungen wurden durch Wirbelstromprüfung (FischerScope) an den Legierungen durchgeführt, und anschließend wurden drei davon (jeweils mit 0,7% Fe-, 0,5% Ge- und 0,3% Ti-Zusatz) anhand ihrer geringeren Leitfähigkeit ausgewählt. Der Ge Zusatz wurde bevorzugt, denn dadurch wurde zusätzlich den Schmelzpunkt gesenkt und den Schmelzbereich erweitert. Die Pulverchargen mit Ge- und Fe- Zusatz wurden hergestellt, wohingegen auf die dritte Variation verzichtet wurde, da das Ti Probleme beim Induktionsschmelzen verursachen konnte.

Eine Parameterstudie wurde durchgeführt, indem das am fem entworfene Testteil (Abbildung 1) in Gold gebaut wurde. Die Laserleistung wurde auf 95W konstant gehalten, während Lasergeschwindigkeit und Überlappung der Laserbahnen variiert wurden, um die erzielte Dichte zu verbessern. Die Teile wurden mit einer Schichtstärke von 15 µm gebaut.

Anschließend wurde die Restporosität im unterem Bereich des Teils durch quantitative Gefügeanalyse bestimmt. Dabei wurde ein Mosaikbild aus 18 Einzelbildern mit 100-facher Vergrößerung eingesetzt, welche die Erfassung von Poren > 0,6 µm erlaubte.

Die Grafik in Abbildung 2 stellt die Porositätsverläufe der verschiedenen Pulverarten in Abhängigkeit von der Lasergeschwindigkeit für eine Überlappung der Laserbahnen von 60% dar: die oxidierten Pulver zeigten eine deutlich geringere Porosität im Vergleich zu einem unbehandelten Pulver, welches eine sehr große Schwankung der Werte und ein sehr geringes nutzbares Parameterfenster aufwies (bestes Resultat: ca. 2,5% Restporosität bei einer Geschwindigkeit von 250 mm/s – siehe Abbildung 3a). Die zwei oxidierten Pulver zeigten ähnliche Porenanteile, und das Pulver, welches eine ungleichmäßige Oxidschicht aufwies, zeigte die besten Ergebnisse (ca. 0,7% Restporosität – siehe Abbildung 3b); eine gleichmäßigere Oxidschicht (8 h Behandlung im Ofen bei 200°C) erlaubte jedoch eine doppelte Lasergeschwindigkeit, um somit das nutzbare Parameterfenster zu erweitern. Die Unterschiede zwischen den beiden oxidierten Pulvervarianten lagen im Rahmen der Streuung der Porosität.

Die Versuche mit den Legierungsvariationen wurden mit ausgewählten Parametern durchgeführt, welche sich aus den vorherigen Optimierungen ergeben hatten. Daher wurde nur die Überlappung von 60% eingesetzt, und der Geschwindigkeitsbereich wurde auf 250-450 mm/s eingeschränkt, da diese Parametersätze eine optimale Dichte gewährleisteten.

Die quantitative Gefügeanalyse ergab Porositätswerte von 0,3-0,5% (Fe-haltige Legierung – siehe Abbildung 4a)) bis 0,1%-0,2% (Ge-Variante – siehe Abbildung 4b)), mit minimalen Schwankungen über den gesamten getesteten Geschwindigkeitsbereich (siehe Abbildung 2). Besagte Werte entsprachen nur der Hälfte bzw. ein Siebtel des bisher erreichten minimalen Porositätsanteils: somit wurde im Bauteil eine Dichte von 99,5-99,9% erzielt.

Mit der Verwendung der Zusätze sind allerdings Probleme aufgetreten, welche noch zu beseitigen sind. Bei der Fe-Variante konnte Eisenoxid auf der Teiloberfläche nachgewiesen werden, während bei der Ge-Variante teilweise kleine Risse entstanden. Die Entstehung der Risse könnte durch das erweiterte Schmelzinter-

vall besagter Legierung (800-907°C), und die mögliche Seigerung des niedrigschmelzenden Germaniums zwischen den bereits erstarrten Dendriten erklärt werden. Bei der Erstarrungsschrumpfung, können besagte Faktoren durch die spröde Phasen, welche sich auf den Korngrenzen befinden, zu Heißrissbildung führen. Die Seigerung des Germaniums konnte durch einen FIB-Schnitt eines Risses nachgewiesen werden.

Die Musterteile wurden mit dem 8h thermisch behandelten 3N-Goldpulver gebaut. Dabei wurden die erarbeiteten Parameter für die optimalen Dichte und Oberflächenqualität eingesetzt. Die zwei verfahrensoptimierten Designs „Kapsel“ und „Ohrhänger“ wurden für die Herstellung der Musterteile angewendet. Die Teile wurden mit Korund (50µm) und Glasperlen (25µm) gestrahlt und anschließend von Hand poliert (siehe Abbildung 5)

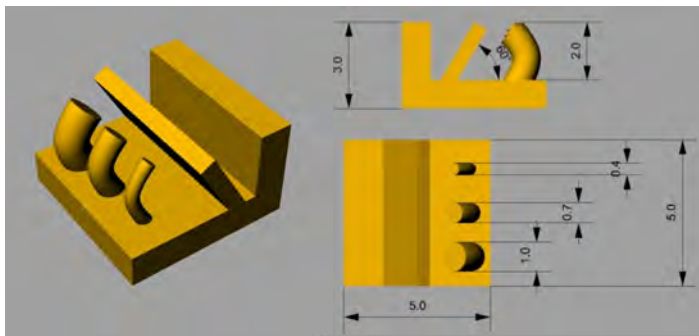


Abbildung 1: Testteil für SLM Versuche.

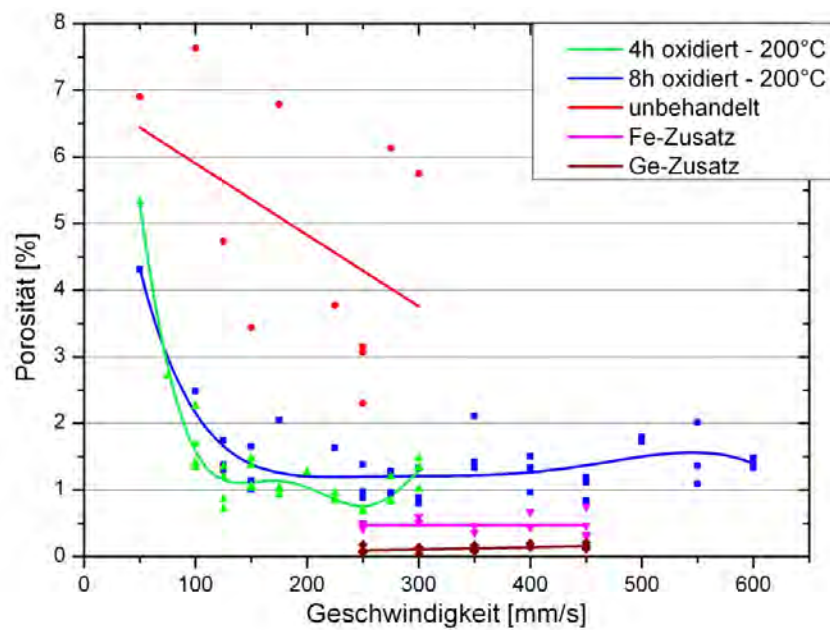


Abbildung 2: Einfluss der Prozessparameter auf die Porosität von versch. Legierungspulvern.

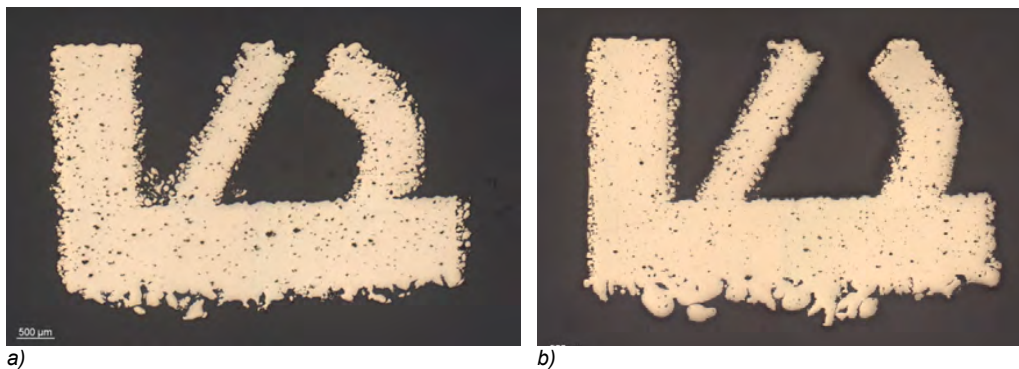


Abbildung 3: Parametervariation (3N Legierung) a) (unbehandelt) Überlappung 60% und Geschwindigkeit 250mm/s (2,5% Porosität) / b) (thermisch behandelt – 4h im Ofen bei 200°C) Überlappung 60% und Geschwindigkeit 250mm/s (0,7% Porosität)

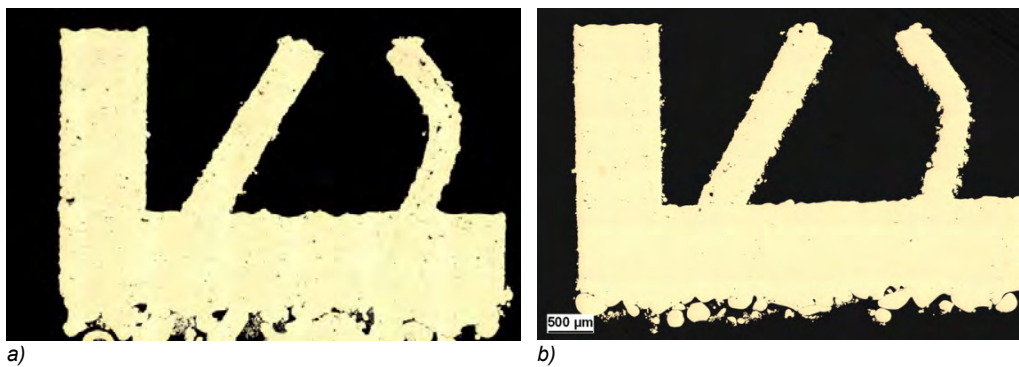


Abbildung 4: Vergleich zwischen der Legierungsvariationen a) mit Fe (Porosität = 0,3%) b) mit Ge (Porosität = 0,07%).



Abbildung 5: Aus Edelmetall hergestellte Musterteile – „Kapsel“ (Design: Idee Schmuckideen) und „Ohrhänger“ (Design: Kinzel+Rall) – Handpoliert.

Schlussfolgerungen und Ausblick

Die durchgeführten Arbeiten zeigen, dass die thermische Behandlung des Goldpulvers und die Legierungsvariationen mit ausgewählten Zusätzen (Fe und Ge) einen sehr positiven Einfluss auf die Dichte und Oberfläche der gebauten Teile hatten. Somit wurden die Ergebnisse, welche bisher mit einer herkömmlichen 3N Legierung erzielt werden konnten, deutlich verbessert (insbesondere wurde die Porosität von 2,5% auf 0,1% gesenkt). Weitere Forschungsarbeiten werden sich auf Legierungs- und Parameteroptimierung für modifizierte Gelbgold-Legierungen unter verbesserten Verdünnungsbedingungen fokussieren. Insbesondere muss durch verbesserte Verdünnungsbedingungen die Oxidschicht auf der Fe-haltige Legierung vermieden werden, um das Potential des Legierungszusatzes zu nutzen. Gleichzeitig muss das Prozessfenster für Ge-haltige Legierungen erweitert werden, um die Rissbildung zu verhindern. Aufgrund der Erfahrungen mit Gelbgold Legierungen, wären außerdem Parameterstudien mit eingegrenztem Parameterfenster zur Entwicklung von Rot- und Weißgold Legierungen möglich.

Förderhinweis und Danksagung

Das IGF-Vorhaben 17729N der Forschungsvereinigung Verein für das Forschungsinstitut für Edelmetalle und Metallchemie (fem) wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert. Wir danken den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses für die vielfältige Unterstützung des Projektes, ohne die die Durchführung nicht möglich gewesen wäre.

Literatur

- [1] Cooper, F. Sintering and additive manufacturing: the new paradigm for the jewelry manufacturer. in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2012. Albuquerque, NM, USA.
- [2] Cooper, F. DMLM support: are they the jewelry industry's new sprue, riser and gate feed? in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2014. Albuquerque, NM, USA.
- [3] Zito, D. Laser developments in the selective laser melting production of gold jewelry. in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2012. Albuquerque, NM, USA.
- [4] Zito, D. Optimization of the main selective laser melting technology parameters in the production of precious metal jewelry. in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2013. Albuquerque, NM, USA.
- [5] Zito, D. Optimization of SLM technology main parameters in the production of gold and platinum jewelry. in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2014. Albuquerque, NM, USA.
- [6] Zito, D. Definition and solidity of gold and platinum jewelry produced using selective laser melting (SLM). in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2015. Albuquerque, NM, USA.
- [7] Khan, M. and Dickens, P., Selective Laser Melting (SLM) of pure gold. Gold Bulletin, 2010. 43(2): p. 114-121.
- [8] Klotz, Ulrich E., Tiberto, D., and Held, F., Additive Manufacturing of 18-Karat Yellow-Gold alloys. in The Santa Fe Symposium on Jewelry Technology. 2016. Albuquerque, NM, USA.
- [9] Tiberto D, Klotz UE, Held FJ Optimierung von 18K Goldlegierungen für die additive Fertigung von Schmuckteilen. In: 1. Tagung des DVM-Arbeitskreises Additiv gefertigte Bauteile und Strukturen, Berlin, 02.-03. November 2016. Deutscher Verband für Materialforschung und -prüfung e.V., pp 73-82

Moderne Edelmetallanalytik in der industriellen Silberproduktion

Stefan Zorn, Leiter Labore

Dr. Peter Tews, Leiter Produktion und Technik
Edelmetallhalbzeug

Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG
Pforzheim

Vorwort

Die Allgemeine Gold- und Silberscheideanstalt AG wurde im Jahr 1891 als Aktiengesellschaft von Pforzheimer Schmuck- und Uhrenherstellern gegründet. Seither hat das Unternehmen sein Spektrum von der reinen Edelmetallaufarbeitung bis hin zur Halbzeugherstellung ausgeweitet und gehört heute zu den führenden Kreislaufanbietern für Edelmetalle und Edelmetallservices in Europa.

Mit den steigenden Anforderungen unserer Kunden sind wir stetig gewachsen und bieten erstklassige Produkte und zuverlässige Services für die edelmetallverarbeitende Industrie. Wir fertigen für renommierte Unternehmen aus den Bereichen Schmuck und Uhren, der Münzindustrie aber auch für industrielle Anwendungen in der Elektrotechnik, der Automobilherstellung, der chemischen Industrie und der Medizintechnik.

Als Teil der Umicore-Gruppe sind wir mit unseren Tochterunternehmen und Werken in den relevanten Regionen der Welt präsent – ohne dabei den heimischen Markt aus den Augen zu verlieren. Mit unserem Hauptsitz in Pforzheim verfügen wir über starke Wurzeln im traditionellen Zentrum der Schmuck- und Uhrenherstellung, einem Standort mit ausgezeichneten Fachkräften und internationalen Verbindungen in die weltweiten Edelmetallmärkte.

Einführung

Um die komplexen und steigenden Anforderungen der zu produzierenden Werkstoffe zu erfüllen, ist eine leistungsfähige Analytik notwendig.

Die Analytik in der Agosi dient zur Qualitätssicherung und um die Anforderungen, die an die Produkte gestellt werden, über die gesamte Prozesskette sicher zu stellen.

Silberproduktion - Agosi

Refining

Die Raffination des Silbers erfolgt durch Elektrolyse. Bei einer Jahreskapazität von 1500 t liegen die produzierten Silberqualitäten im Bereich von 99,9% - 99,99%.

Das raffinierte Silber findet Verwendung als Granulat, LBMA-Barren, sowie in Silberlegierungen und Feinsilberprodukten.



Bild 1: Elektrolysezellen im Refining



Bild 2: Silberernte der raffinierten Silbers

Silberhalbzeuge

An Stranggießanlagen können pro Jahr 1400 t Silberprodukte hergestellt werden. Mit den vorhandenen Ofenkapazitäten von 350 kg und 1000 kg kann je nach Auftragsgröße individuell gegossen werden. Im Dreischichtbetrieb ist eine wöchentliche Gießleistung von 50 t möglich. Die Analytik für den Gießprozess wird prozessbegleitend durchgeführt und dient zur Prozessüberwachung und Spezifizierung der eingesetzten Vormaterialien.

Spezifikationsanforderungen

Die Anforderungen an die hergestellten Produkte reichen von der Kontrolle der Feingehalte über die Analytik von metallischen, nichtmetallischen und gasförmigen Verunreinigungen.

Spezifikationsanforderungen an Feinsilber und Silberlegierungen

Metallinhalt/Feingehalt

Ag 99,99% ... AgCu3 ... Ag925 ... Ag800 ... AgCu28 ... Ag333 ... CuAg2

Verunreinigungen metallisch

<100ppm Cu
< 20 ppm Au, Sn, Si, P ...
< 10 ppm Cd, Ca, Na, K, Co, Cr, Fe, Pb, Pd, Pt ...
< 5 ppm Se, Te, Bi, Be, (Zn), (P, In, Ga, Al, As)...

Gase

O, N, H

Nichtmetalle

C, B, S



Bild und Grafik 3: Spezifikationsanforderungen und Stranggussproduktion

Silbertechnologie

In dem nachfolgenden Bild, ist der Aufbau der Stranggussanlage, sowie der Verfahrensablauf zu der Silberhalbzeug Herstellung zu sehen.



Bild und Grafik 4: Stranggussanlage und Verfahrensablauf

Produktionszeitfenster für die Analytik

Um eine direkte analytische Überwachung und einen reibungslosen Ablauf der Gießanlagen zu gewährleisten, ist die Analytik an die nachfolgenden Zeitfenster gebunden.

			Zeitfenster
Raffination	Kristallsilber	Verunreinigungen	24-48 h
Vorsmelzen	Feinsilber- /Legierschmelze	Feingehalt, Verunreinigungen, Gasgehalte	8-10 min
Warmhalten	Feinsilber- /Legierschmelze	Feingehalt, Verunreinigungen, Gasgehalte	10 min
Fertigprodukt	Feinsilber/Legierung	Feingehalt, Verunreinigungen, Gasgehalte	24 h

Grafik 5: Zeitfenster für die Analytik

Analytische Standards und Normen

Nachfolgend sind die genormten Analysenverfahren zur Bestimmung der Edelmetallfeingehalte aufgeführt. In der Tabelle sind die empfohlenen ISO Verfahren für die jeweiligen Feingehalte aufgeführt.

ISO - Jewellery — Fineness of precious metal alloys 9202

Edelmetall	Gehalt	Empfohlenes Verfahren
Gold	333 - 990	ISO 11426
	999	ISO 11426 oder ISO 15093
Platin	500 - 990	ISO 11210
		ISO 11494
	999	ISO 15093
Palladium	500 - 990	ISO 11490
		ISO 11495
	999	ISO 15093
Silber	800 - 990	ISO 11427
		ISO 13756
	999	ISO 15096

Grafik 6: Auszug aus der ISO 9202

Analysenverfahren in der Agosi

Silberbestimmung nach ISO 11427

Die Probe wird in verdünnter Salpetersäure gelöst. Der Silbergehalt der enthaltenen Lösung wird durch Titration mit einer standardisierten Kaliumbromidlösung unter potentiometrischer Indizierung des Äquivalenzpunktes bestimmt.

Labor Agosi - Messunsicherheit für Silberbestimmung nach ISO 11427

Jahr	s in [g/kg]	RSD	Median	Mittelwert	Max	Min	u = 2 *sr
2013	0,21 g/kg	0,02 %	934,93 g/kg	934,93 g/kg	935,38 g/kg	934,45 g/kg	0,044 %
2014	0,21 g/kg	0,02 %	934,96 g/kg	934,96 g/kg	935,44 g/kg	934,45 g/kg	0,044 %
2015	0,17 g/kg	0,02 %	934,93 g/kg	934,95 g/kg	935,41 g/kg	934,48 g/kg	0,036 %
2016	0,18 g/kg	0,02 %	934,94 g/kg	934,94 g/kg	935,34 g/kg	934,49 g/kg	0,038 %
2017	0,15 g/kg	0,02 %	934,87 g/kg	934,88 g/kg	935,34 g/kg	934,46 g/kg	0,032 %

Grafik 7: Auswertung der Messunsicherheit – Labor Agosi

Die Daten stammen aus Kontrollkarten bei denen ein Laborreferenzmaterial eingesetzt wurde, welches durch einen Ringversuch qualifiziert wurde

Analysegenauigkeit +- 0,05 %

Dieses Verfahren wird zur Analytik des Ag Gehaltes von 2 %Ag – 99 % Ag eingesetzt.

Analyse der Verunreinigungen in Silber mittels ICP-OES – ISO 15096

- Die Probe wird in HNO₃ gelöst. Der Rückstand (Au, Sn) wird abfiltriert und mittels Königswasser gelöst.
- Am ICP-OES wird die Lösung in ein bis zu 10000 K heißes Plasma gepumpt. Dabei werden die in der Probe vorhandenen Atome zur Emission von spezifischen Licht angeregt.
- Die in der Probe enthaltenen Konzentrationen sind analog zur Lichtstärke.
- Kalibration des Spektrometers mit bekannten Proben
- Aufgrund der komplexen Vorbereitung der Analysen, ist dieses Verfahren nicht zur direkten Überwachung des Gießprozesses geeignet.
- Jedoch wird dieses Verfahren als Referenzverfahren verwendet

Funkenspektrometer

Durch Verdampfung der Probe werden die in der Probe enthaltenen Atome angeregt, wodurch jedes Element spezifisches Licht abgibt. Die Lichtstärke verhält sich proportional zur Konzentration.

Die Kalibration des Spektrometers erfolgt mit bekannten Proben (Standards).

Hohe Anforderung an Oberfläche der zu bestimmenden Probe.

Nachweis und Bestimmungsgrenze

LOD = Nachweisgrenze

Die Nachweisgrenze (LOD), bezeichnet den Wert eines Messverfahrens, welcher gerade noch zuverlässig nachgewiesen werden kann.

LOQ = Bestimmungsgrenze

Die Bestimmungsgrenze (LOQ) ist die kleinste Konzentration, die quantitativ mit einer festgelegten Präzision bestimmt werden kann.

Entscheidend für die Analytik von metallischen Verunreinigungen in Feinsilber, ist die Detektion aller vorhandenen Verunreinigungen, sowie die Definition der Bestimmungsgrenze.

Bei der Bestimmung von Verunreinigungen in Silber ist es wichtig, dass die Bestimmungsgrenzen klar definiert sind. Nur so ist es möglich klare Aussagen über den Gehalt an Verunreinigungen zu treffen. Zur Absicherung der Analysenergebnisse müssen definierte Kontrollproben vorliegen. Optimal ist es, wenn bei der Verunreinigungsanalyse die Gehalte am Spezifikationslimit liegen.

Trärgasheißextraktion zur Bestimmung von O-N und C-S

Die Probe wird geschmolzen. Die in der Probe vorhandenen Gase bzw. Kohlenstoff werden zu CO₂, SO₂ oder NO₂ oxidiert. Die Intensität dieser Gase wird über Infrarotdetektion gemessen und dann auf C, O, S, N zurückgerechnet.

- Analyse von Sauerstoff und Stickstoff simultan
- Analyse von Kohlenstoff und Schwefel simultan
- Analyse von Gehalten ab 10 g/t möglich
- Analysedauer < 10 min/Probe

Zusammenfassung

- Durch die Erstellung und Einführung neuer nationaler und internationaler Normen und Standards werden die Anforderungen an die Analytik transparenter.
- Im Bereich der Analytik von Ag 99,9 – 99,99% sind durch neue Normungsvorhaben, Normen in der Entwicklung.
- Für die Absicherung der Messergebnisse und der Messunsicherheit, sind qualifizierte Laborkontrollproben nötig.
- Steigende Anforderungen an technische Materialien, werden höhere Anforderungen an die Analytik stellen.

Charakterisierung und Lebensdaueruntersuchungen an ultradünnen Edelmetall-Funktionsschichten

Prof. Dr. Carlo Burkhardt

Ute Kiefner

Johanna Frost

Volker Müller

STI – Werkstoffinstitut und Prüflabor
Hochschule Pforzheim –
Gestaltung, Technik, Wirtschaft und Recht
Tiefenbronner Straße 65
75175 Pforzheim (Germany)
carlo.burkhardt@hs-pforzheim.de

Einleitung

Das im Jahre 1996 als Schmucktechnologisches Institut STI gegründete Werkstoffinstitut und Prüflabor der Hochschule Pforzheim unterstützt nun seit mehr als 20 Jahren die regionale Industrie mit seinen Einrichtungen und Kompetenzen in einer breiten Palette an Dienstleistungen, von der Bauteiluntersuchung im Rahmen einer Erstbemusterung über serienbegleitende Prüfungen bis hin zur Analyse von Produktionsschwankungen, der Unterstützung bei der Optimierung verschiedenster Produktionsprozesse, beim Bau von Vorrichtungen und Prüfeinrichtungen.

Als akkreditiertes Prüflabor untersucht das STI zudem Schadensfälle und erstellt Gutachten. Ein umfangreiches Portfolio an Prüfgeräten auf dem neuesten Stand der Technik und erfahrene Mitarbeiter haben hierbei das Ziel, die internationale Wettbewerbsfähigkeit der Pforzheimer Traditionsindustrie auf höchstem Niveau zu halten, als Teil der Hochschule Pforzheim arbeitet das STI dabei eng mit Fakultäten Maschinenbau, Elektrotechnik und Gestaltung zusammen und unterstützt die Hochschule in Forschung und Lehre.

Im Rahmen der industrienahen Dienstleistungen nehmen dabei die Charakterisierung und Lebensdaueruntersuchungen an ultradünnen Edelmetall-Funktionsschichten einen immer breiteren Raum ein, da die (selektive) Präzisionsveredelung von Kleinst- bzw. Mikrobauteilen in anspruchsvollen Branchen wie beispielsweise der Automobil-, Luft- und Raumfahrt- oder Medizintechnik hohe Anforderungen an die Schichtqualität, -haftung und -aufbau über den gesamten Lebenszyklus des Bauteils stellt und gleichzeitig aus Kostengründen die Verwendung möglichst geringer Edelmetallanteile wünschenswert ist, sei es durch selektive Auftragung oder die Aufbringung von ultradünnen Schichten. Im vorliegenden Beitrag werden die am STI zur Verfügung stehenden Möglichkeiten zur Charakterisierung und Lebensdaueruntersuchung am Beispiel von ultradünnen Schichten vorgestellt und diskutiert.

Optische Prüfverfahren

Zur Charakterisierung von Oberflächen steht dem STI ein 3D-Laserscan-Farbmikroskop zur Verfügung, das mit sehr kurzwelligem Licht die Messung von Oberflächenrauigkeiten im Nanometerbereich ermöglicht, ohne die Probe zu berühren und damit zu beeinflussen. Auch sehr kleine Bauteile mit gewölbten Oberflächen oder engen Nuten können mit überragender Tiefenschärfe vermessen werden. Damit ist es möglich Rauheitsmessungen nach DIN durchzuführen, die mit den üblichen Kennwerten (R_a , R_z , etc.) statistisch ausgewertet werden. Die Größe der Messbereiche lässt sich exakt definieren und die Messrichtung ist beliebig wählbar. Durch Zusammensetzen einzelner Messstellen kann ohne Minderung der hohen Genauigkeit und Auflösung eine größere Fläche vermessen werden, wie in Abbildung 1 (links) dargestellt.

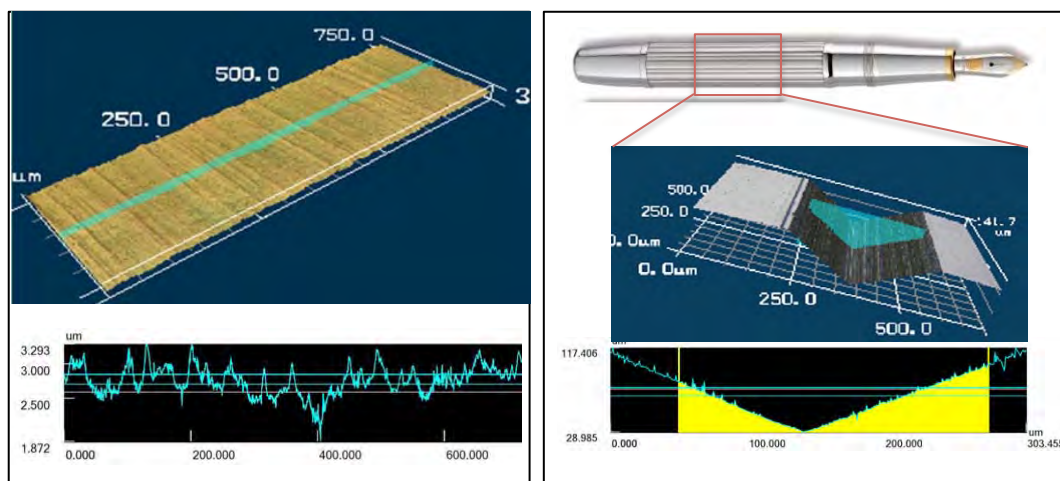


Abbildung 1: Rauigkeitsmessung (links) und Profilmessung (rechts) mit dem 3D-Laserscan-Farbmikroskop

Mit dieser Methode ist es auch möglich, Oberflächenprofile mit Stufen, Winkeln, etc. exakt abzubilden und einschließlich der Rauigkeitswerte zu vermessen, wie dies beispielhaft an einem Schreibgerät in Abb. 1 (rechts) gezeigt wird. Feinste Strukturen auch auf polierten Oberflächen werden mit großer Tiefenschärfe deutlich sichtbar (Abb. 2, links), eine strukturierte dreidimensionale Oberfläche kann bezüglich der Flächenanteile, Tiefen- und Höhenprofilen zudem statistisch ausgewertet werden. Ebenso ist eine vergleichende Profilmessung von mehreren Bauteilen für qualitätssichernde Untersuchungen einfach und computerunterstützt möglich, wie in Abbildung 2 (rechts) dargestellt.

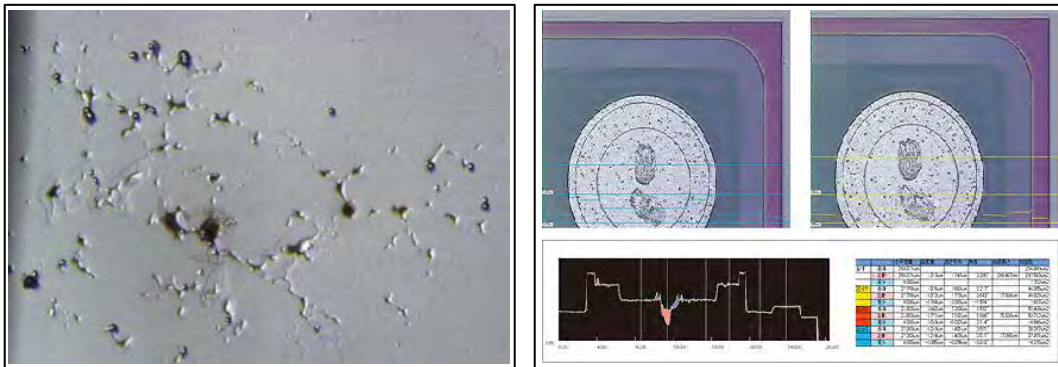


Abbildung 2: Oberflächenbegutachtung (links) und vergleichende Profilmessung (rechts) mit dem 3D-Laserscan-Farbmikroskop

Um weitergehende Untersuchungen an metallischen und keramischen Proben, insbesondere die Analyse und Vermessung des Schichtaufbaus von Funktionsschichten aus Edelmetall im Nanometerbereich zu ermöglichen, steht ein hochauflösendes Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (REM) mit hoher Tiefenschärfe zur Verfügung, das bis zu 400.000-fache Vergrößerung des zu begutachtenden Bereichs ermöglicht. In Übersichtsaufnahmen der Oberflächen können so Störungen im Kristallwachstum und Ablagerungen, aber auch Trockenfehler oder Korrosion begutachtet werden, wie in den Abbildung 3 und 4 illustriert.

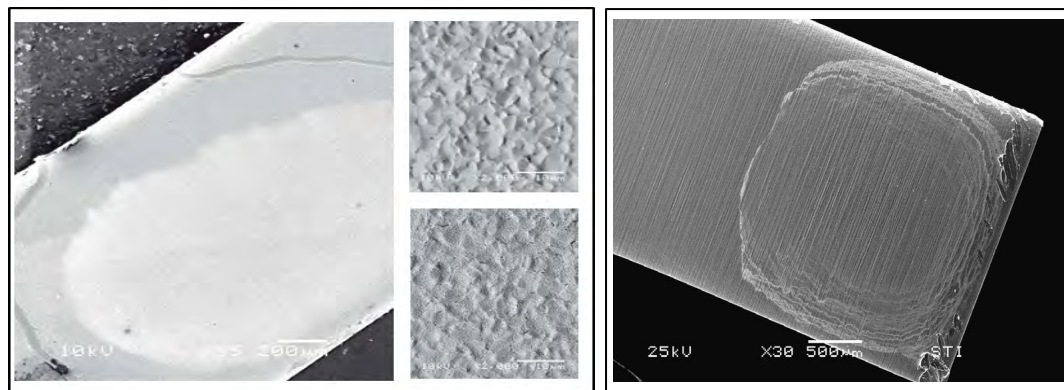


Abbildung 3: REM-Aufnahmen von Störungen im Kristallwachstum (links) und Oberflächen-ablagerungen auf Funktionsschichten (rechts)

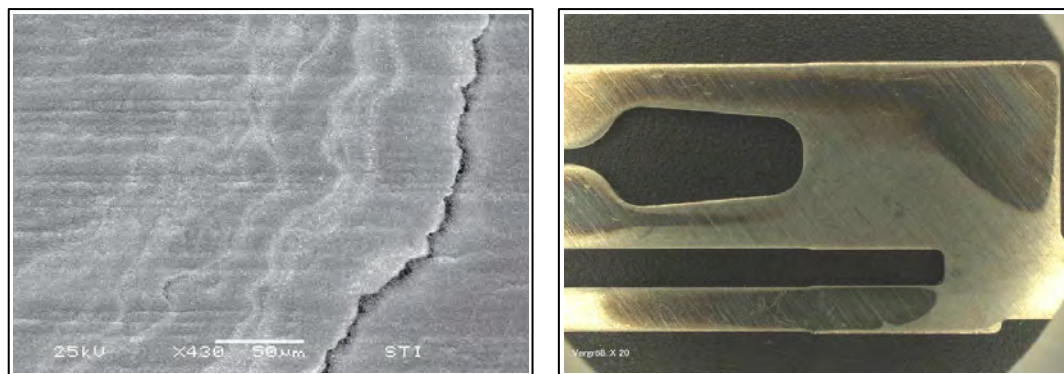


Abbildung 4: REM-Aufnahmen von Trockenungsfehlern (links) und Korrosion von Funktionsschichten (rechts)

Zur Analyse des Schichtaufbaus ultradünner Funktionsschichten spielt die Probenvorbereitung eine entscheidende Rolle, da unzulängliche Präparationen mögliche Fehlinterpretationen begünstigen. Bewährt hat sich hierbei der Einsatz einer Mikrofräse für Zielpräparation, in der Dank des integrierten Stereomikroskops selbst schwer erkennbare Ziele wie beispielsweise Oberflächenfehlstellen einer galvanischen Beschichtung präzise lokalisiert und problemlos mittels Fräs-, Schleif- und Polierbearbeitung für die Begutachtung im Rasterelektronenmikroskop präpariert werden können. Abbildung 5 zeigt die Schneidbearbeitung (links) und das Schleifen/Polieren (rechts) einer galvanisch beschichteten Probe.

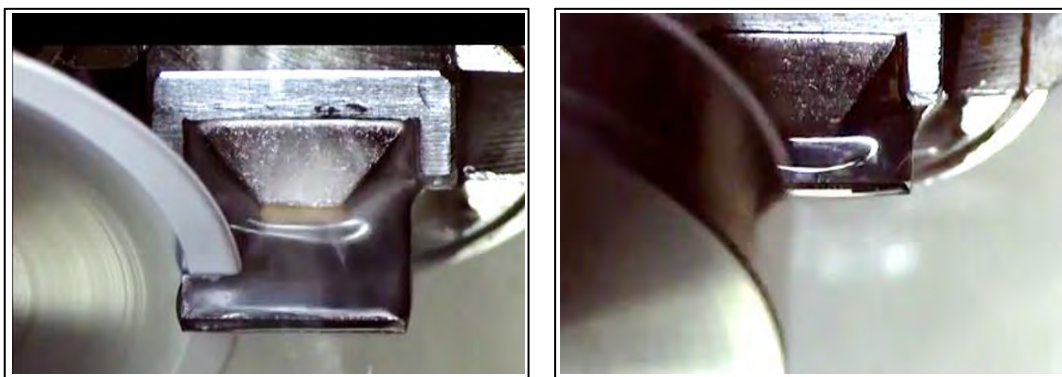


Abbildung 5: Trennen (links) und Schleifen/Polieren (rechts) mit Hilfe der Mikrofräse für Zielpräparation

Neigt eine zu untersuchende Schicht allerdings zum „Verschmieren“ bzw. ist der Schichtaufbau anfällig gegenüber Rissbildung (Abb. 6, rechts), so kann mit Hilfe eines Ionenstrahlschneiders eine äußerst exakte Präparation gewährleistet werden, die auch die Vermessung ultradünner Schichten prozesssicher ermöglicht. Durch einen fokussierten Ionenstrahl sind feinste Schnitte durch Oberflächen und Beschichtungen möglich, wie in Abbildung 6 (links) schematisch dargestellt. Vorteilhaft ist dabei eine exakte Präparation ohne Verformungen und Artefakte, die bei einer herkömmlichen metallographischen Präparation nicht ausgeschlossen werden können.

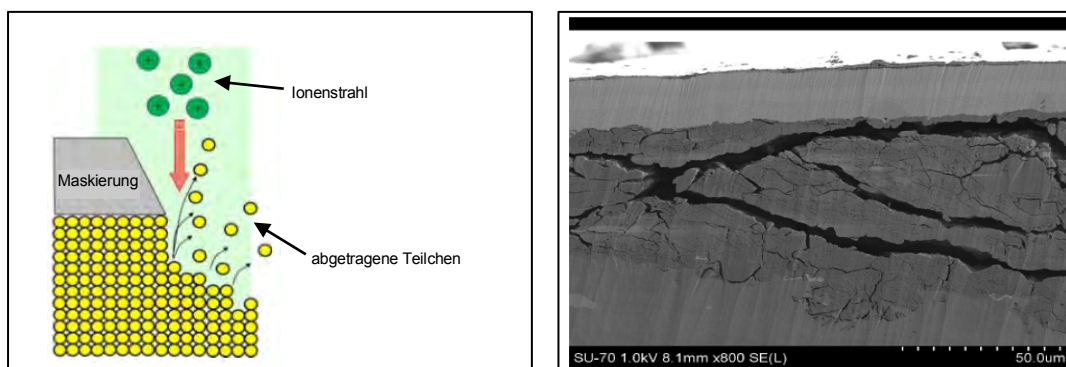


Abbildung 6: Trennen mittels Ionenstrahl (links, schematisch), durch Ionenstrahlpräparation herausgearbeitete Mikrorisse in einer Funktionsschicht (rechts)

Mittels Ionenstrahlschneiden präparierte Schichtsysteme sind in Verbindung mit dem REM darstellbar und der weiteren Untersuchung z. B. des Schichtaufbaus oder zur Vermessung der Schichtstärken zugänglich, siehe Abb. 7. Die Abbildung links zeigt eine Schichtdickenmessung, an einer einschichtigen Probe, während in der Abbildung rechts eine die Analyse und der Schichtaufbau im Nanometerbereich eines Elektronikkontakts illustriert ist.

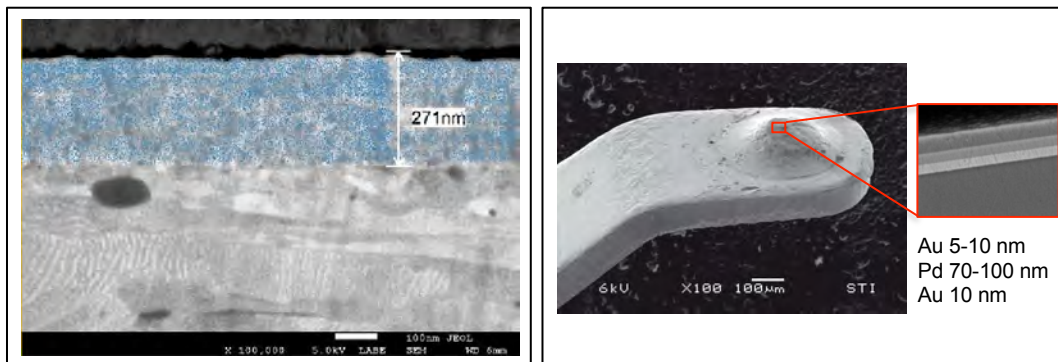


Abbildung 7: Schichtdickenvermessung im REM (links), Schichtaufbau eines Elektronikkontaktes (rechts)

Die Materialbestimmung der Schichten in Abbildung 7 rechts erfolgte dabei mit Hilfe des integrierten EDX/WDX-Detektors, der am Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop (REM) eine qualitative und quantitative Analyse von Elementen ab Ordnungszahl 4 (Beryllium) ermöglicht. Neben der Materialbestimmung der Schicht bzw. des Substrats können die Detektoren auch zur Analyse von Einschlüssen, Fremdmaterial und Verunreinigungen benutzt werden. In Rahmen einer Schichtentwicklung oder in der Qualitätsüberwachung können am REM zudem z. B. Whisker, Beschichtungsfehler oder Schichtablösungen erkannt und analysiert werden, wie in Abbildung 8 dargestellt.

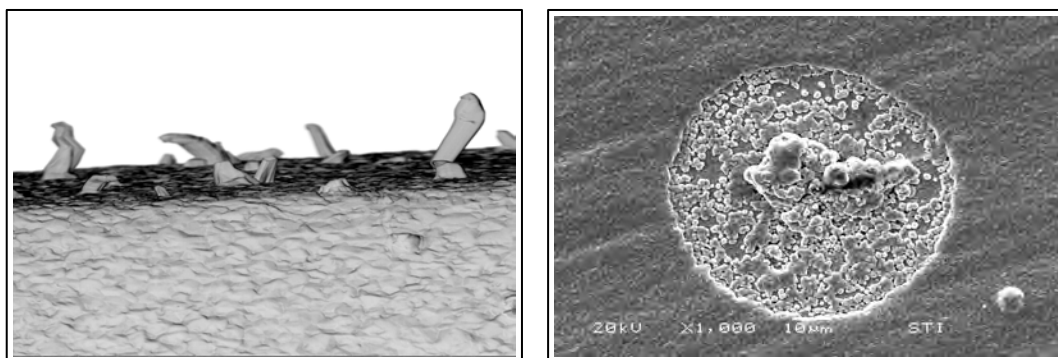


Abbildung 8: REM Aufnahmen von Whiskerbildung (links), Beschichtungsfehler in einer ultradünnen Edelmetall-Funktionsschicht (rechts)

Mittels energiedispersiver Röntgenspektroskopie am Rasterelektronenmikroskop (REM-EDX) ist eine präzise Bestimmung der Schichtdicke möglich. Dabei wird in Abhängigkeit von der Beschleunigungsspannung Röntgenstrahlung in einem oberflächennahen Volumen im Material von wenigen μm^3 angeregt. So können Beschichtungen mit einer Gesamtdicke im Bereich von 1 μm untersucht werden. Entscheidend hierbei ist sowohl die Anregung aller enthaltenen Elemente und des Materials des beschichteten Teils als auch der Austrittsweg der charakteristischen Röntgenstrahlung aus der Probe. Aus der gemessenen Intensitäten der Röntgenstrahlung können ebenso Mehrfachbeschichtungen berechnet werden. Dies ist in Abbildung 9 am Beispiel eines Cu-Pd-Au Systems gezeigt:

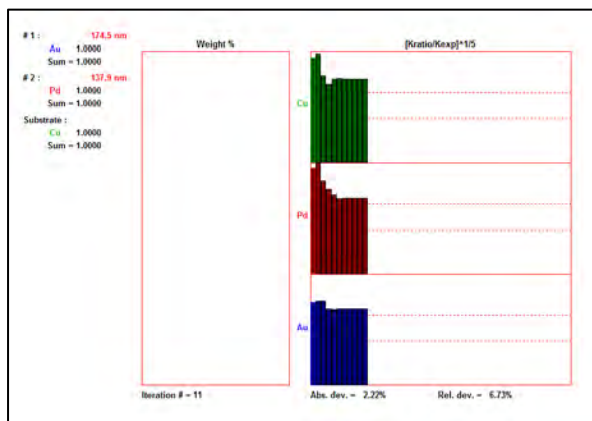


Abbildung 9: Berechnung einer Mehrfachbeschichtung aus den gemessenen Röntgenstrahlungen eines Cu-Pd-Au-Systems

Die Bestimmung der Schichtstärken erfolgt nach einer Quantifizierung durch ein physikalisches Modell. Dieses Modell berücksichtigt Absorptionskoeffizienten, die Aussendung von sekundär angeregter Röntgenstrahlung und Ionisierungsquerschnitte. Die daraus erhaltenen Intensitätsverhältnisse bilden die Grundlage für die Schichtdickenberechnung, gleichzeitig ist auch die Bestimmung der Zusammensetzung der Schicht möglich. Für viele Technologiemetalle, die in der Beschichtungstechnik eingesetzt werden ist diese Art der zerstörungsfreien Untersuchung möglich und ergänzt die klassische Schichtdickenmessung mit dem Lichtmikroskop um den Nanometerbereich.

Durch die vielfältigen Wechselwirkungen, die der Elektronenstrahl im Material erzeugt, entsteht ein wegabhängiger Energieverlust. Daraus ergibt sich das relativ kleine untersuchte Probenvolumen im Bereich von μm^3 . Durch den Bremsstrahlungsuntergrund wird das Signal-Rausch-Verhältnis beeinflusst und damit die Nachweisgrenze erhöht, allerdings ist es im Allgemeinen nicht möglich, bei inhomogenen Proben durch die Mittelung über eine größere Fläche eine repräsentative Zusammensetzung zu ermitteln.

Hier bietet sich die Mikroröntgenfluoreszenzanalyse (μ XRF) als ergänzende Untersuchungsmethode an, bei der üblicherweise ein größeres Probenvolumen analysiert wird. Bei der Verwendung von Kapillaroptiken zur Fokussierung der Röntgenphotonen ist dies ein Bereich von mehreren 10 μ m Durchmesser und einer Informationstiefe von mehreren Mikrometern. Die Zusammensetzung von Materialien, die beispielsweise homogen verteilte Bestandteile im Abstand von wenigen μ m haben, kann mit Hilfe der Mikroröntgenfluoreszenzanalyse untersucht werden, wobei wesentlicher Vorteil ist der niedrigere Untergrund im Vergleich zur EDX ist. Das hierdurch verbesserte Signal-Rausch-Verhältnis ermöglicht Nachweisgrenzen für viele schwere Elemente von unter 0,1 Gew.% und qualifiziert XRF als Screeningmethode.

Mechanische Prüfverfahren

Neben den optischen Eigenschaften einer Edelmetall-Funktionsschicht sind für die Funktion die mechanischen Eigenschaften ebenfalls von herausragender Bedeutung, die beispielsweise in technischen Anwendungen durch die gezielte Zulegierung mit Fremdmetallen beeinflusst werden können. Jedoch auch der unerwünschte Einbau von Fremdmetallen in mehrschichtigen Galvano-Systemen, z. B. durch Elektrolytalterung kann eine Veränderung der mechanischen Eigenschaften bewirken, was beispielsweise in Elektronikkontakten zu einer Verringerung der Leitfähigkeit, Erhöhung der Steckkräfte oder verringerter Schichthaftung führen kann. Auch der Zusatz von so genannten Kornfeinern oder die Verwendung von Glanzzusätzen beeinflusst die mechanischen Eigenschaften von ultradünnen Edelmetall-Funktionsschichten. Eine Möglichkeit zur Charakterisierung der mechanischen Schichteigenschaften ist die Mikrohärtemessung nach Vickers. Gerade bei dünnen Beschichtungen mit einer geringen Härte auf einem härteren Grundwerkstoff ist es dabei notwendig, mit geringen Lasten zuverlässig messen zu können. Dabei sind Einflüsse des Substrats so weit wie möglich auszuschließen oder, wenn nicht möglich, in die Berechnung miteinzubeziehen. Die Belastung bei der Härteprüfung ist der Schichtdicke und dem Werkstoff anzupassen, Prüfungen im Mikrohärtebereich bis zu 0,025HV sind hierbei möglich.

An den Mikrohärtebereich mit Lasten < 2 N schließt sich bei einer Eindringtiefe von weniger als $0,2\ \mu\text{m}$ die Nanoindentation an. Gerade bei Beschichtungen mit einer unregelmäßigen Oberfläche, wie es in der Praxis oft der Fall ist, kann es sinnvoll sein, die Härte im Querschnitt zu messen, wobei die Probenvorbereitung ähnliche Herausforderungen an die Präparationsmethode stellt, wie im Kapitel der optischen Prüfverfahren bereits beschrieben. Zudem ist entscheidend, die Belastung der Schichtdicke anzupassen. Bedingt durch die kleineren Eindrücke ist es bei der Nanoindentation möglich, die Härte auch auf sehr dünnen Beschichtungen zu messen, wie in Abbildung 10 (links) am Beispiel eines Ni-Ag beschichteten Messingblechs mit einer Prüfkraft von 5 mN exemplarisch dargestellt (Messpunkte 1 und 2 sind durch den roten Pfeil gekennzeichnet).

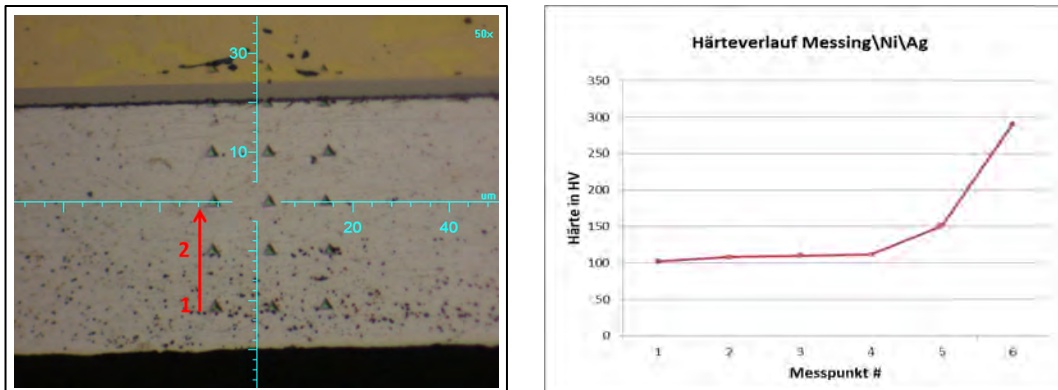


Abbildung 10: Härteverlauf mit Härteeindrücken an einem Ni-Ag-beschichteten Messingblech, Prüfkraft 5 mN (links), HV Werte berechnet nach DIN 14577 (rechts)

Bei der instrumentierten Eindringprüfung wird die plastische Deformation nicht optisch bestimmt, sondern aus der Kontaktfläche des Indenters mit bekannter Geometrie mit der Probe bestimmt. Diese Fläche wird aus der Eindringtiefe der Schicht berechnet. Zusätzlich zur plastischen Verformung wie bei der klassischen Vickershärtemessung kann im sub-Mikrometer-Bereich die Martenshärte bestimmt werden, die sowohl plastische als auch elastische Anteile des Werkstoffs enthält. Sie wird während der Belastung bestimmt, spätestens nach Erreichen der maximalen Prüfkraft. Aus der Entlastungskurve, die sich nach der Rücknahme der Kraft anschließt, kann die Eindringhärte der Schicht berechnet werden. Bei einer Eindringtiefe $> 6 \mu\text{m}$ kann dieser Wert über eine entsprechende Umrechnung zudem mit der Vickershärte von Werkstoffen korreliert werden.

Lebensdauerprüfungen

Die statischen Eigenschaften einer Funktionsschicht geben wichtige Hinweise hinsichtlich Schichtzusammensetzung und -aufbau. Im Betrieb sind Edelmetall-Funktionsschichten jedoch oftmals auch dynamischen Belastungen ausgesetzt, die mittels statischen Prüfungen nicht oder nur teilweise erfasst werden können. Hier kann es notwendig sein, den realen Belastungsfall auf einer Prüfeinrichtung zu simulieren. Auf speziell auf den Anwendungsfall ausgelegten, selbst konstruierten und gebauten Prüfeinrichtungen ist das STI in der Lage, kraft- oder weggesteuerte Schließ-, Biege-, Steck-, Tast- und eine Vielzahl anderer Bewegungsvorgänge an Funktionskomponenten zu testen, um Verschleißbilder zu ermitteln oder beispielsweise Fügeverfahren zu qualifizieren. Dies soll hier beispielhaft an einer Steckerkomponente erläutert werden, bei der die auf einem Cu-Substrat aufgebrachte Funktionsschicht, die bisher aus einer mehrschichtigen, galvanisch aufgebrachten Pd-Au besteht, aus Umwelt- und Kostenaspekten durch eine gleichartige, allerdings mittels Physical Vapour Deposition (PVD) aufgebrachte Schicht ersetzt werden soll.

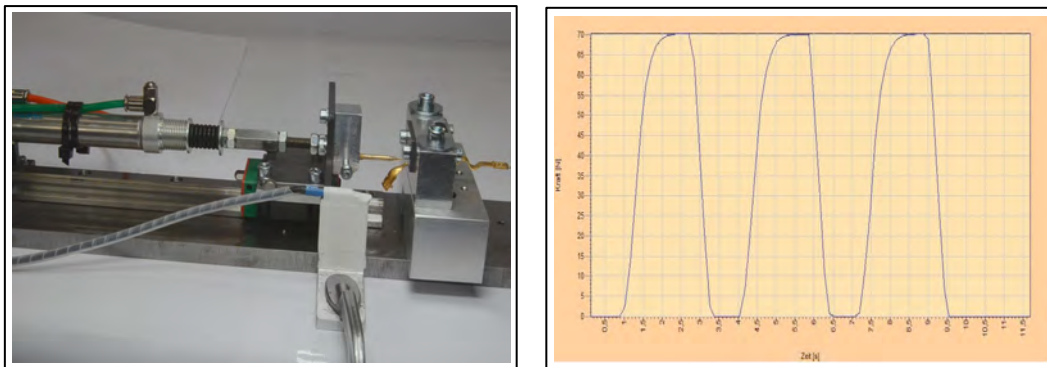


Abbildung 11: Kundenspezifischer Kleinlastprüfstand zur Lebensdaueruntersuchung von Steckern mit ultradünnen Funktionsschichten (links), Kraft-Zeit-Verlauf (rechts)

Nachdem die beiden Schichtsysteme in einem Abriebtest gleichwertige Verschleißbilder zeigten, wurde auf einem Kleinlastprüfstand der reale Belastungsfall, der aus einer überlagerten Druck- und Biegebelastung besteht, nachgestellt (Abb. 11, links). In einer vergleichenden Lebensdaueruntersuchung wurde bei definierter Kraftaufbringung (Abb. 11, rechts) die Zahl der Steckvorgänge (Lastspielzahl) ermittelt, bei der die jeweilige Schicht visuell noch intakt war.

Eine begleitende metallographische Analyse lieferte wichtige Erkenntnisse hinsichtlich nun deutlich abweichender Schadensmechanismen: Während das ultradünne Pt-Au PVD-Schichtsystem hinsichtlich der aufgetragenen Biegebelastung schon nach wenigen Lastspielen eine ausgeprägte Neigung zum Abplatzen zeigt (Abb. 12, links), übersteht die duktilere, galvanisch aufgetragene Schicht 5.000 Steckvorgänge ohne erkennbare Schädigung (Abb. 12, rechts).

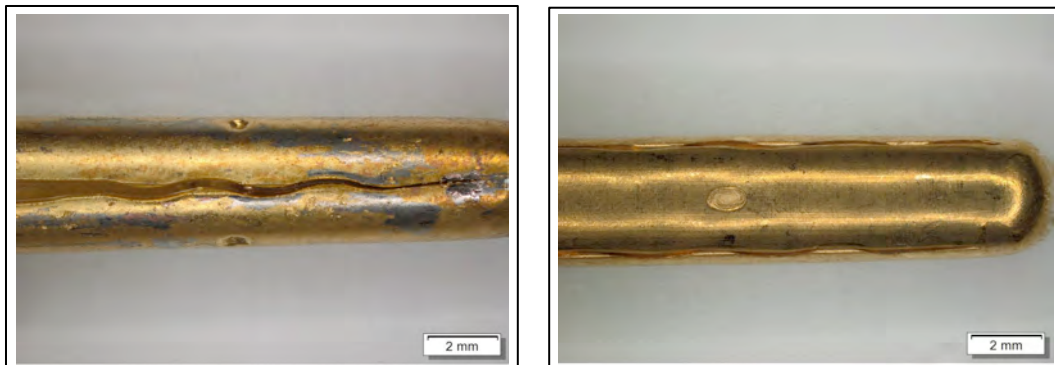


Abbildung 12: Steckerkomponente nach Lebensdaueruntersuchung: mehrschichte PVD-Funktionsschicht mit Abplatzungen nach 3 Lastwechseln (links), mehrschichte, galvanisch aufgetragene Funktionsschicht nach 5.000 Lastwechseln (rechts)

Auf Basis dieser Erkenntnisse konnte gemeinsam mit dem Kunden der Mehrschichtaufbau so optimiert werden, dass die PVD-Beschichtung nun ebenfalls die Lebensdauervorgaben des Produkts hinsichtlich Leitfähigkeit, Abrieb, Biegebelastung und Korrosion erfüllt und das bisher galvanisch aufgetragene Schichtsystem zukünftig in der Serienanwendung ersetzt wird.

Zusammenfassung

Die Charakterisierung von dünnen Edelmetall-Funktionsschichten stellen an die eingesetzten Prüfmethoden und -werkzeuge eine ganze Reihe von anspruchsvollen Herausforderungen in Hinblick auf Probenvorbereitung und –analyse. In Zusammenarbeit mit regionalen Industrie bietet das STI maßgeschneiderte Unterstützung im Bereich der optischen und mechanischen Prüfverfahren, bei Lebensdaueruntersuchungen und serienbegleitenden Prüfungen und steht als Partner für Forschungs- und Entwicklungsprojekte zur Verfügung.

Der Filamentdruck als Verfahren zur Herstellung von metallischen Komponenten

Dr. Christian Kukla

Dipl.-Ing. Johannes Maurath

Außeninstitut, Montanuniversität Leoben,
Leoben, Österreich

OBE Ohnmacht & Baumgärtner GmbH & Co. KG,
Ispringen, Deutschland

Abstract

Für die additive Herstellung metallischer Komponenten finden derzeit strahlbasierte Verfahren (Laser oder Elektronenstrahl) umfangreichen Einsatz. Daneben wurden in den letzten Jahren Arbeiten durchgeführt, um auch andere Verfahren für die Herstellung additiv gefertigter Teile nutzbar zu machen. Dies bezieht sich auf das ‚klassische‘ 3D-Printing-Verfahren, bei dem in ein Pulverbett per Druckkopf ein Binder gedruckt wird, das Stereolithografieverfahren, bei dem ein mit Metallpulver gefüllter Schlicker durch UV-Belichtung vernetzt wird bzw. auch der Filamentdruck, der bei Kunststoffen eines der klassischen Verfahren zur Herstellung von Prototypen bzw. additiv gefertigter Teile darstellt. Bei all diesen Verfahren folgen nach der angeführten Herstellung von sogenannten Grünteilen die Prozessschritte des Entbinderns und Sinterns. Dabei wird der polymere Anteil entfernt und ein metallisches Bauteil hergestellt.

Das hier beschriebene Verfahren des Filamentdrucks basiert auf der Verwendung hochgefüllter Kunststoffe, wie sie auch beim Pulverspritzguss Einsatz finden. Der Pulveranteil dabei liegt idealerweise im Bereich von rd. 60 vol%. Im folgenden Beitrag werden für dieses Verfahren einsetzbare Werkstoffe, die Herstellung der Filamente, das Drucken, Entbindern, Sintern und mögliche Nachbearbeitungsschritte beschrieben. Darauf aufbauend erfolgt die Darstellung erzielbarer Bauteileigenschaften.

Einleitung

Während der letzten Jahrzehnte wurden unterschiedlichste Verfahren zur additiven Fertigung polymerer, metallischer oder keramischer Bauteile entwickelt. Beispiele hierfür sind die Stereolithografie, das Lasersintern bzw. –schmelzen oder auch der Filamentdruck, der besser unter dem Markennamen Fused Deposition Modelling (FDM) der Fa. Stratasys bekannt ist. Diese drei Techniken wurden ursprünglich für die Herstellung von Kunststoffteilen entwickelt. Sie wurden über die letzten Jahre weiterentwickelt und adaptiert, sodass auch metallische oder keramische Bauteile hergestellt werden können [All1]. Für metallische Komponenten werden derzeit meist pulverbettbasierte Verfahren mittels Laser oder Elektronenstrahl eingesetzt. Diese haben mehrere Nachteile. Einerseits ist der Preis des Pulvers und auch der Anlagen durch den Einsatz von leistungsstarken Lasern bzw. der für Elektronenstrahlanwendungen notwendigen Vakuumtechnik sehr hoch, andererseits weisen die hergestellten Teile ein Schweißgefüge auf, wodurch meist eine zusätzliche Wärmebehandlung notwendig wird.

Eine wirtschaftliche Alternative stellt der Filamentdruck in Kombination mit den Prozessschritten Entbindern und Sintern dar [Nes2], der auch als SDS (Shaping-Debinding-Sintering)-Prozess bezeichnet werden kann [Kuk3]. Dieser SDS-Prozess wurde erstmals als FDMet in den 90er Jahren eingeführt [Aga4, Aga5]. Da das Entwickeln entsprechender Bindersysteme für Metallpulver keine einfache Aufgabe darstellt und dieser Filamentdruck durch Patente geschützt war [Dan6, Dan7, Cru8], geriet der Filamentdruck für Metalle in Vergessenheit. Heutzutage sind 3D-Drucker mit Filamenten eine offene Technologie, die aufgrund des niedrigen Preises auch dem einfachen Bürger zur Verfügung steht. Daraus hat sich neues Interesse an der Produktion von Metallteilen mit dem Filamentdruck entwickelt.

In diesem Beitrag wird dieses Verfahren in seinem Prozessablauf und den geltenden Rahmenbedingungen dargestellt.

Filamente und Werkstoffe

Die für den Filamentdruck eingesetzten Werkstoffe, hochgefüllte Kunststoffe, sind den beim Pulverspritzguss eingesetzten Materialien, den sogenannten Feedstocks, ähnlich [Gon9]. In unserem Fall verwenden wir die Entbinderung, dies ist das Entfernen eines nennenswerten Anteils des Binders, mittels Lösungsmitteln, um eine schnelle Entbinderung zu ermöglichen. Am Markt sind mittlerweile auch Filamente erhältlich, die rein thermisch oder per katalytischer Zersetzung zu entbindern sind.

Das Bindersystem besteht aus mehreren Komponenten und sollte für kompakt zu sinternde Teile um 60 vol% aber zumindest 50 vol% Pulver enthalten. Ein Vorteil dieses Verfahrens gegenüber den pulverbettbasierten Verfahren ist es, dass am Markt erhältliche Pulver verwendet werden können, wie sie auch für den Pulverspritzguss verfügbar sind. Damit steht für den Filamentdruck eine breite Materialbasis zur Verfügung. Bei uns wurden bereits unterschiedliche Stähle, Ti, Kobaltlegierungen, NdFeB und auch Keramiken wie z. B. ZrO_2 zu Filamenten verarbeitet.

Feedstocks für Filamente können in Doppelschneckenextrudern hergestellt werden. In unserem Fall steht dafür eine Anlage der Fa. Leistritz Extrusionstechnik zur Verfügung. Für die Feedstockentwicklung werden Knetzer verwendet, die kleine Mischvolumina ermöglichen.



Abbildung 1: Filamente für den Filamentdruck (a) unverpackt und (b) verpackt

Für die Herstellung von Filamenten verwenden wir einen Einschneckenlaborextruder der Fa. Dr. Collin GmbH. Der Düsendurchmesser beträgt 1,75 mm. Nach der Düse wird das Filament auf einem Förderband abgelegt und danach auf die Spule für den Filamentdrucker aufgewickelt (siehe Abb. 1 und 2). Die Konstanz des Durchmessers und die Ovalität des Filaments sind für einen hochqualitativen Druckvorgang von entscheidender Bedeutung.

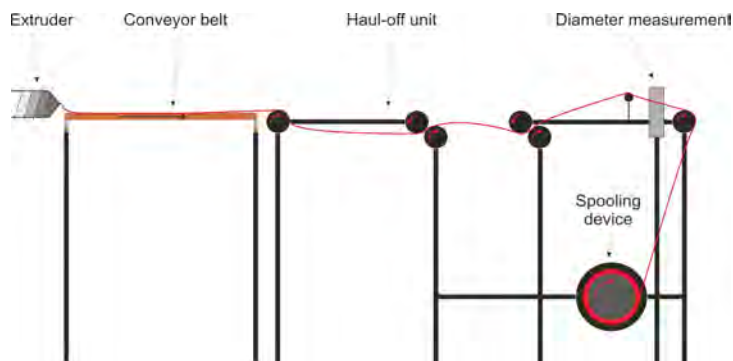


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Linie zur Filamentherstellung [Gon10]

Filamentdrucker und Druckprozess

Für den Filamentdruck von Metallen kommen grundsätzlich alle am Markt erhältlichen Drucker in Frage. Wenn man mit einem Drucker industriell produzieren möchte, ist ein entsprechend für den industriellen Einsatz entwickelter Drucker notwendig (siehe Abb. 3). Die von uns entwickelten Filamente weisen die geeignete Viskosität sowie die notwendigen mechanischen Eigenschaften auf, um in einem Filamentdrucker verarbeitet zu werden. Neben der passenden Steifigkeit weisen die Filamente auch die Flexibilität auf, um von einer Spule verarbeitet zu werden (Abb. 1). Sollte diese Flexibilität nicht gegeben sein, kann eine modifizierte Druckeinheit am Drucker verwendet werden (Abb. 4), die es ermöglicht, spröde oder sehr weiche Materialien zu verarbeiten.



Abbildung 3: HAGE3D-140L high precision Drucker.



Abbildung 4: Filamentdrucker für spröde Feedstocks (drucken von ZrO_2)

Für die Herstellung von hochqualitativen Komponenten muss auch der Druckprozess geeignet geführt werden, damit man „dichte“ Teile bekommt. Es dürfen durch den Druckprozess – das Ablegen von Strängen – keine Hohlräume entstehen (Abb. 5).

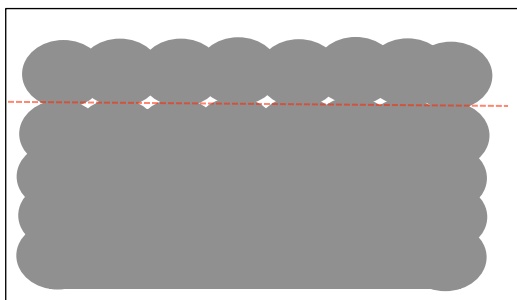


Abbildung 5: Schematische Darstellung von möglicher Hohlraumbildung beim Filamentdruck

Entbindern und Sintern

Die gedruckten Grünkörper werden anschließend entbindert, wobei der Großteil der organischen Binderkomponenten aus dem Bauteil entfernt wird. Zurück bleibt ein geringer Anteil des sogenannten Gerüstpolymers, welches dem entstandenen Braunkörper für die weiteren Prozessschritte eine ausreichende Stabilität verleiht. Je nach Binderzusammensetzung der eingesetzten Filamente werden die Grünkörper mittels Lösungsmittelextraktion katalytisch oder rein thermisch entbindert. In unserem Fall wurden Filamente eingesetzt, welche mit organischen Lösungsmitteln, wie beispielsweise Cyclohexan oder n-Heptan, entbindert werden konnten. Das organische Lösungsmittel diffundiert von außen in das Bauteil und löst nach und nach die löslichen Binderkomponenten aus dem Grünkörper, wobei das Konzentrationsgefälle der Binderkonzentration im Lösungsmittel die treibende Kraft darstellt. Dieser Prozess lässt sich durch Erhöhung der Entbinderungstemperatur deutlich beschleunigen. Zurück bleibt nach einiger Zeit ein offenporiges Gerüst, bestehend aus den Metallpartikeln, die punktuell durch das Gerüstpolymer verbunden sind. Abbildung 6 zeigt ein Foto der bei uns eingesetzten Laborentbinderungsanlage die es ermöglicht bei Temperaturen von RT bis $\sim 70^{\circ}\text{C}$ zu entbindern. Ist der Entbinderungsvorgang abgeschlossen, werden die entbinderten Teile, auch Braunkörper genannt, aus dem Lösungsmittel entfernt und an Luft oder in inerter Atmosphäre (N_2 , Ar) getrocknet.

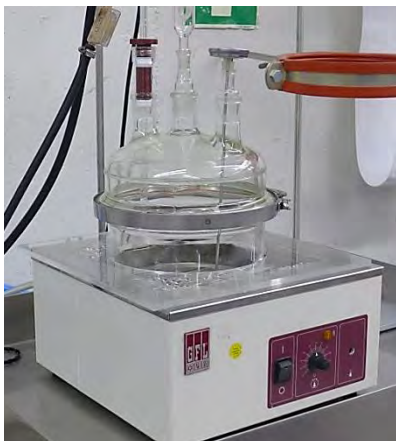


Abbildung 6: Laboranlage für die Lösungsmittelentbinderung.

Die Braunkörper werden anschließend auf keramischen Sinterunterlagen platziert und thermisch entbindert und gesintert. Hierzu dienen Hochtemperaturöfen, die es ermöglichen, unter definiertem Druck (Vakuum bis hin zu Normaldruck), definierter Atmosphäre (H_2 , N_2 , Ar) und exakt gesteuertem Temperaturverlauf thermisch zu entbindern und zu sintern. Abbildung 7 zeigt einen bei uns eingesetzten Sinterofen der Firma Elnik Systems. Der schematische Verlauf einer entsprechenden Temperatur-Zeit-Kurve ist in Abbildung 8 dargestellt. Dabei dient eine zunächst sehr langsame Aufheizung und eine Haltezeit bei relativ geringer Temperatur ($T = \sim 500 - 800^\circ C$) dazu, die verbliebenen organischen Binderbestandteile in den Proben langsam und sanft zu zersetzen und verbleibenden organischen Kohlenstoff möglichst vollständig auszutreiben. Anschließend erfolgt eine relativ schnelle Aufheizrate bis hin zur gewählten Sintertemperatur, wobei die metallischen Partikel im Bauteil anfangen zu sintern. Aus dem zunächst offenporigen Braunkörper entsteht so ein metallischer Körper, der bis nahe zur vollständigen Dichte gesintert werden kann. Die treibende Kraft beim Sintervorgang ist die Oberflächenenergie der eingesetzten Pulverpartikel, die durch den Sinterprozess drastisch reduziert wird.



Abbildung 7: MIM Sinterofen (Elnik Systems).

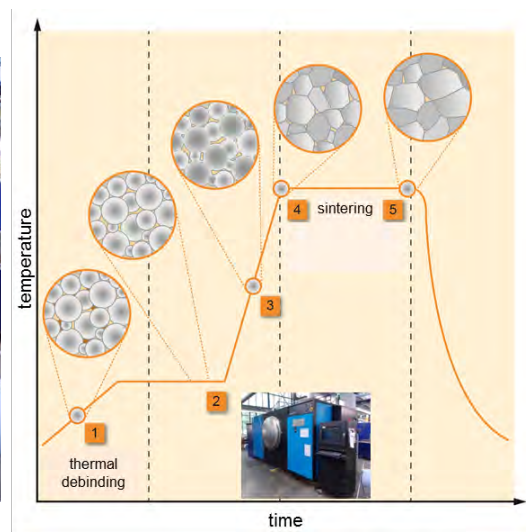


Abbildung 8: Schematische Darstellung des Sintervorgangs

Beim Sintervorgang nähern sich die metallischen Pulverpartikel deutlich einander an und es kommt zum sogenannten Sinterschrumpf. Das Sinterteil schrumpft i.d.R. gleichmäßig in alle Raumrichtungen wobei der lineare Sinterschrumpf meist im Bereich von 15 - 20% liegt. Die Fotos zweier mittels Filamentdruck hergestellter Körper in Abbildung 9 zeigen dies deutlich. Wie zu erkennen, bleibt die Oberflächenstruktur und die Geometrie des Grünlings im Sinterteil vollständig erhalten. Einerseits ist dies von Vorteil, da das Verfahren die Herstellung endformnaher Bauteile ermöglicht, andererseits besteht die Gefahr, dass eventuelle Druckfehler oder unerwünschte Oberflächenrauigkeiten auch im Sinterteil noch vorhanden sind.

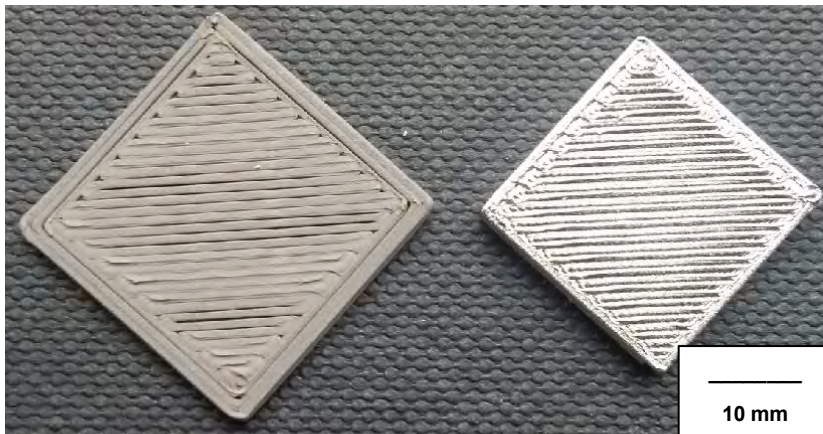


Abbildung 9: 3D-gedruckter Grünling (links) und entsprechendes Sinterteil (rechts).

Bauteileigenschaften und Oberfläche

Sinterteile die aus dem Filamentdruck resultieren verfügen über ein ähnliches Gefüge wie MIM Sinterkörper, weisen jedoch eine etwas größere Restporosität auf. Abbildung 10 zeigt ein typisches Gefüge (hier: 316L), wobei die einzelnen gedruckten Filamente dabei nicht mehr zu erkennen sind [Bur11].

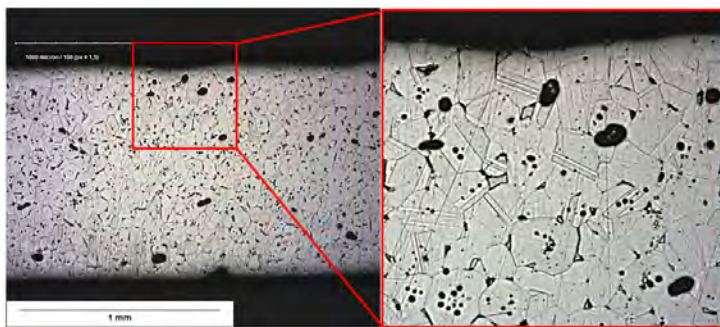


Abbildung 10: Gefügeaufnahme eines Querschnitts eines mittels Filamentdruck hergestellten Sinterkörpers.

Um die Oberflächenqualität der gedruckten Bauteile zu verbessern, wurden verschiedene Nachbearbeitungsverfahren im Grünzustand (nach dem Druck, aber noch vor dem Entbindern und Sintern) getestet [Bur11]. Hier sind einige Ergebnisse des Laserglätzens dargestellt, da dieses Verfahren die besten Ergebnisse geliefert hat. Das Laserglätten wurde an einer Trumpf Trumark 5020 mit einer Prozesszeit von 25 s durchgeführt. Die Beispiele in Abb. 11 und 12 wurden im Grünzustand mit dem Laser geglättet. In Abb. 11 ist ersichtlich, dass bei Wahl der richtigen Parameter die für dieses Verfahren typischen Drucklinien komplett geglättet werden können. Dies führt zu einer sehr gleichmäßigen Oberfläche der Teile, sowohl im Grünzustand als auch nach dem Sintern. Diese Verbesserung wird besonders in Abb. 12 hervorgehoben, wo eine Probe gezeigt wird, die nur in einer Ecke mit dem Laser geglättet wurde.

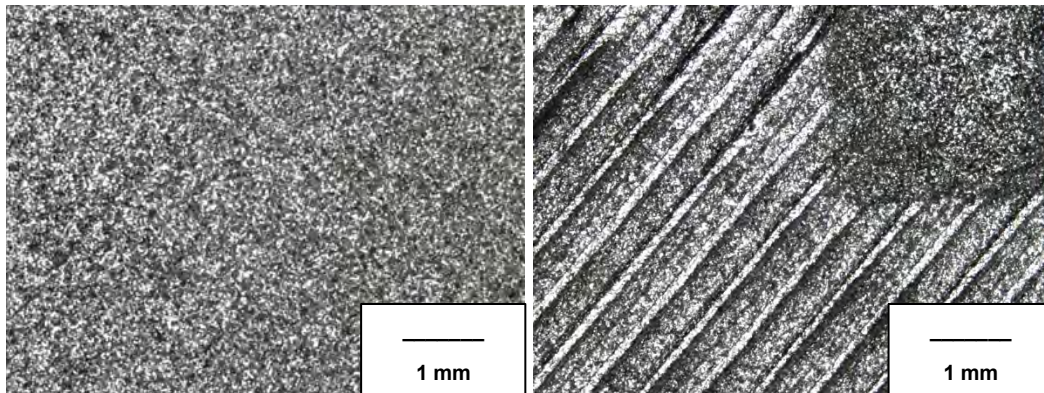


Abbildung 11: Oberfläche eines Sinterteils, lasergeglättet im Grünzustand.

Abbildung 12: Oberfläche eines Sinterteils, lasergeglättet im Grünzustand nur in der oberen, rechten Ecke (als Vergleich der Oberflächenqualität)

Momentan wurde das Laserglätten im Grünzustand nach dem Druckvorgang durchgeführt. Es ist jedoch denkbar, die Einheit für das Laserglätten direkt im Drucker zu integrieren, um so eine kostengünstige Lösung für die Oberflächenqualität von gedruckten Teilen zu finden. Dies ist momentan in Entwicklung.

Zusammenfassung

Das hier präsentierte Filamentdruckverfahren kann zur Herstellung von metallischen Komponenten mit komplexer Form eingesetzt werden. Dabei stehen für das Verfahren momentan Filamente in verschiedenen Materialien wie Stähle, Ti, Kobaltlegierungen, NdFeB und auch Keramiken (ZrO_2) zur Verfügung. Mit Hilfe des SDS-Prozesses (Shaping, Debinding, Sintering) werden die aus hochgefüllten Kunststofffilamenten gedruckten Grünkörper in metallische Körper überführt. Hierbei werden die Grünkörper nach dem Druck zunächst mittels Lösemittelentbindung entbindert und anschließend in Hochtemperaturöfen gesintert. Dabei wird der polymere Anteil entfernt und ein metallisches Bauteil hergestellt.

Über das Filamentdruckverfahren können wie auch beim MIM-Verfahren endkonturnahe Teile hergestellt werden, wobei die Sinterkörper im Vergleich zu den Grünkörpern deutlich schrumpfen. Die Sinterkörper verfügen über ein gleichmäßiges Gefüge mit etwas erhöhter Porosität im Vergleich zu MIM-Bauteilen, wobei die einzelnen Filamente im Querschnitt nicht mehr als solche zu erkennen sind. Die Oberflächenrauheit der gedruckten und gesinterten Teile ist relativ groß, die Teile können allerdings im Grünzustand gut durch Laserglätten nachbearbeitet werden. Dabei wird die Oberflächenrauigkeit im Grün- und auch im Sinterzustand deutlich reduziert. Diese Nachbearbeitung kann großflächig, aber auch nur an ausgewählten Stellen an den Grünkörpern eingesetzt werden und macht das Filamentdruckverfahren so auch anwendbar für Bereiche in denen bessere Oberflächeneigenschaften gefordert werden.

Danksagung

Hier dargestellte Ergebnisse wurden im Forschungsprojekt REProMag erarbeitet. Das Projekt REProMag wurde durch das Forschungsprogramm der Europäischen Union ‚Horizon 2020 research and innovation‘ unter dem Grant Agreement mit der No. 636881 gefördert. (www.repromag-project.eu).

Literatur

- [1] Allahverdi, M., Danforth, S.C., Jafari, M.A., Safari, A. 2001. Processing of advanced electroceramic components by fused deposition technique. *Journal of the European Ceramic Society*, 21, 1485–1490.
- [2] Nestle N, Hermant M, Schimdt K; 2016. Mixture for use in a fused filament fabrication process (WO002016012486A1).
- [3] Kukla, C., Duretek, I., Schuschnigg, S., Gonzalez-Gutierrez, J., Holzer, C; 2016. Properties for PIM Feedstocks Used in Fused Filament Fabrication. In: *World PM2016 Proceedings: EPMA*.
- [4] Agarwala, M.K., van Weeren, R., Bandyopadhyay, A., Safari, A., Danforth, S.C., Priedeman, W.R; 1996. Filament Feed Materials for Fused Deposition Processing of Ceramics and Metals. In: Bourell DL, Beamen JJ, Marcus HL, Crawford RH, Barlow JW, editors. *Solid Freeform Fabrication Proceedings*.
- [5] Agarwala, M.K., van Weeren, R., Bandyopadhyay, A., Whalen, P.J., Safari, A., Danforth, S.C; 1996. Fused Deposition of Ceramics and Metals: An Overview. In: Bourell DL, Beamen JJ, Marcus HL, Crawford RH, Barlow JW, editors. *Solid Freeform Fabrication Proceedings*.
- [6] Danforth SC, Agarwala MK, Bandyopadhyay A, Langrana N, Jamalabad VR, Safari A et al; 1998. Solid freeform fabrication methods (US5738817).
- [7] Danforth SC, Agarwala MK, Bandyopadhyay A, Langrana N, Jamalabad VR, Safari A et al; 1999. Solid freeform fabrication methods (US5900207).
- [8] Crump S; 1989. Apparatus and method for creating three-dimensional objects (US 5121329 A).
- [9] Joamin Gonzalez-Gutierrez, Gustavo Beulke Stringari, Igor Emri. Powder Injection Molding of Metal and Ceramic Parts. In: *Some Critical Issues for Injection Molding*, p. 65–86.
- [10] Gonzalez-Gutierrez J., Godec D., Kukla C., Schlauf T., Burkhardt C., Holzer C. Shaping, Debinding and Sintering of Steel Components via Fused Filament Fabrication; 16th International Scientific Conference on Production Engineering-CIM 2017, Zagreb 2017

- [11] Burkhardt C., Freigassner P., Weber O., Imgrund P., Hampel S.: 'Fused Filament Fabrication (FFF) of 316L Green Parts for the MIM process'. World PM2016 Congress and Exhibition, Hamburg, 9-13 October. EPMA, 1–7

Lithographiebasierte additive Fertigung von hochpräzisen Komponenten aus Metall

Dr. Johannes Homa*

Gerald Mitteramskogler*

Martin Schwentenwein*

Simon Seisenbacher*

Carlo Burkhardt**

Oxana Weber***

Christian Gierl-Mayer****

- [*] Dr J. Homa,
Dr. G. Mitteramskogler,
Dr. M. Schwentenwein,
S Seisenbacher
Lithoz GmbH
Mollardgasse 85a/2/64-69, 1060 Vienna (Austria)
- [**] Prof. Dr. C. Burkhardt
Pforzheim University of Applied Sciences
Tiefenbronner Str. 65
75175 Pforzheim (Germany)
carlo.burkhardt@hs-pforzheim.de
- [***] Dr. Oxana Weber
OBE
Ohnmacht & Baumgaertner GmbH & Co. KG
Turnstr. 22
75228 Ispringen - Germany
OWeber@obe.de
- [****] Dr. C Gierl-Mayer
Institute of Chemical Technologies and Analytics
Vienna University of Technology
Getriedemarkt 9/164
1060 Vienna (Austria)
christian.gierl@tuwien.ac.at

Abstract

Es wird ein neuartiges auf Stereolithographie basiertes additives Fertigungsverfahren, genannt Lithography-based Metal Manufacturing (LMM), präsentiert welches speziell für die Verarbeitung von metallischen Pulvern geeignet ist. LMM umfasst eine photoreaktive Metallsuspension, die durch selektives Beleuchten mittels eines Projektors ausgehärtet wird. Die photoreaktive Suspension wird mit 316L-Pulver bis zu einer Feststoffbeladung von 50 Vol.-% verarbeitet. Nach der additiven Herstellung der sogenannten Grünteile ist eine zusätzliche thermische Behandlung (Entbindern und Sintern) erforderlich, um die endgültigen metallischen Eigenschaften zu erhalten. Diese Schritte sind ähnlich zum metallischen Spritzguss (MIM). Nach der Entfernung der organischen Komponenten kann das poröse Pulvergerüst bis zu 98,5% der theoretischen Dichte von 316L gesintert werden.

Mit LMM ist es möglich hochkomplexe Bauteile aus 316L herzustellen, welche eine gute geometrische Genauigkeit und eine sehr geringe Oberflächenrauigkeit aufweisen. Auch die mechanischen Eigenschaften der additiven Fertigungsstruktur sind vergleichbar mit herkömmlich hergestelltem 316L.

Einleitung

Das Prinzip der Stereolithographie (SL) wurde von Chuck Hull Mitte der 80er Jahre erfunden und war das erste kommerzialisierte additive Herstellungsverfahren [1]. Gemäß der Definition von ISO / ASTM 52900 werden nun ähnliche Prozesse unter "Vat Polymerisation" (VP) kategorisiert. Beim Prinzip der VP wird ein flüssiges Ausgangsmaterial selektiv mittels einer geeigneten Lichtquelle (Projektor oder Laser) ausgehärtet und Schicht für Schicht zu einem Objekt aufgebaut. Das Ausgangsmaterial für diese Photopolymerisation ist ein Gemisch aus Monomeren, unterschiedlichen Lösungsmitteln, diversen Additiven und einem gelösten Photoinitiator. Um handelsübliche Photopolymere zu verarbeiten sind zwei Ausführungsvarianten an Maschinen bzw. 3D Druckern im Handel erhältlich. Einerseits kann die Lichtquelle das Material von oben bestrahlen und die Bauplattform taucht Schicht für Schicht in den Materialtank ein. Andererseits härtet die Lichtquelle das Material von unten durch eine transparente Materialwanne und die gedruckten Objekte entstehen „Überkopf“ aus der Materialwanne.

Die Verwendung von Licht bzw. einem Projektor als Lichtquelle zur Erzeugung einer Schicht bietet Vorteile hinsichtlich der erzielbaren Auflösung und Oberflächengüte der Bauteile. Selbst auf VP basierende 3D Drucker im Hobbybereich ermöglichen die Herstellung hochpräziser und geometrisch anspruchsvoller Teile mit unübertroffener Oberflächenqualitäten [2]. Für die additive Fertigung (AF) von Spezialwerkstoffen, wie auf Schlagzähigkeit modifizierte Kunststoffe [3], [4] oder für Hochleistungskeramiken [5]–[9] werden bereits erfolgreich industrielle VP-Prozesse eingesetzt.

Der schichtweise Aufbau der Bauteile verlangt ein gewisses Maß an Transluzenz des Ausgangsmaterials. Das Licht muss tief genug eindringen können, um eine ausreichende Durchhärtungstiefe zu gewährleisten. Diese ist notwendig, um die einzelnen Schichten des Körpers miteinander zu verbinden. In der Regel wird eine Durchhärtungstiefe von zwei bis drei Mal der Schichtdicke empfohlen. Die Erzeugung der nötigen Durchhärtungstiefe ist besonders entscheidend für hochgefüllte Suspensionen bzw. die Formgebung von keramischen Grünteilen [10]. Innerhalb mit Pulver beladenen photoreaktiven Suspensionen sinkt die maximal erreichbare Durchhärtungstiefe mit:

- Einer höherer Absorption des Lichtes durch die Pulverpartikel (Materialkonstante)
- Steigendem Füllstoffgehalt der Suspension (üblicherweise etwa 50 Vol.-%)
- Der Auswahl feinerer Pulver (physikalische Größe)
- Höherer Unterschied der Brechungsindizes des Pulvers und des Binders (erhöhte Streuung des Lichts an der Grenzfläche)

Diese genannten Einflüsse auf die Durchhärtungstiefe gelten auch für die Formgebung von metallischen Grünteilen mittels der VP Technologie. Erschwerend kommt hinzu, dass Metallpulver im sichtbaren Bereich der Wellenlänge meist opak sind und das einfallende Licht zu einem hohen Maß reflektiert wird. In der Literatur sind daher auch nur wenige Publikationen zu finden, die sich mit der VP von Grünteilen aus Metallen beschäftigen [11], [12].

Innerhalb dieser Arbeit wird ein neuartiges VP Verfahren vorgestellt, welches innerhalb von Lithoz GmbH im Rahmen des Horizon 2020-Projektes REProMag entwickelt wurde. Das Zusammenspiel aus dem mit Metall (316L, DIN 1.4404, X2 Cr Ni Mo 17 13 2) gefüllten Material und der neuartigen Fertigungsmaschine ermöglicht das präzise Auftragen von dünnen Materialsichten im Mikrometer-Bereich. Durch das Anpassen des photoreaktiven Binders können die notwendigen Durchhärtungstiefen erreicht werden, um die 3D Druckschichten miteinander zu verbinden und diese mit hoher Präzision zu einem hochgenauen Grünteil aufzubauen. Ähnlich zum metallischen Spritzguss (MIM) müssen die additiv gefertigten Grünteile entbindert und gesintert werden, um die endgültigen mechanischen Eigenschaften und die Oberflächenqualität eines pulvermetallurgisch erzeugten Endproduktes zu erhalten.

Lithography-based Metal Manufacturing (LMM)

Basierend auf dem Prinzip der VP wurde eine neuartige AF-Maschine entwickelt (Abbildung 1). Das flüssige Ausgangsmaterial wird von oben mittels eines Projektors ausgehärtet bzw. polymerisiert. Nach der Belichtung wird die Bauplattform mit den bereits gebauten Grünteilen gemäß der gewählten Schichtdicke abgesenkt und die Beschichtungseinheit trägt eine neue Schicht des Ausgangsmaterials auf. Innerhalb dieser Arbeit wurde für das gewählte 316L Pulver eine Schichtdicke von 50 μm eingestellt. Die Größe der Bauplattform beträgt 75 mm x 43 mm bei einer Auflösung von 40 μm in X- und Y-Richtung. Die Druckzeit einer einzelnen Schicht beträgt ca. 35 s, was zu einer Bau-geschwindigkeit von 6 mm / h in Z-Richtung (ca. 20 cm^3 / h Volumen) führt.

Eine zusätzliche Innovation ist die selbsttragende Funktion des Materials. Dies ermöglicht die volumenoptimierte Platzierung von unterschiedlichen Bauteilen auf einer einzigen Bauplattform ohne zusätzliche Stützstrukturen. Die 3D-Ver-schachtelung der Bauteile erfolgt dabei von kommerziell erhältlichen Software-paketen. Die Plattform in Abbildung 2 wurde automatisch generiert, wobei eine Belegung von 18% des verfügbaren Baufeldvolumens erreicht werden konnte. Der Mindestabstand zwischen den Bauteilen wurde auf 1 mm festgelegt.

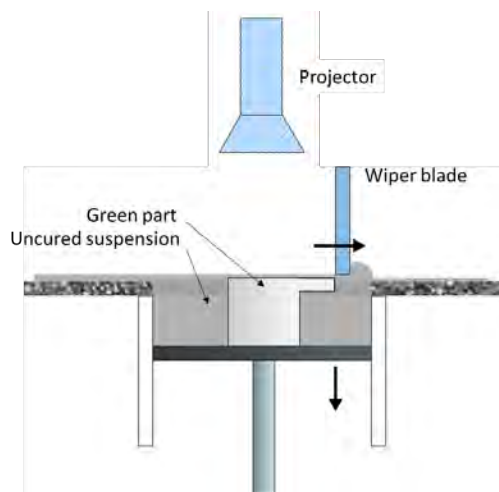


Abbildung 1: Skizze des Prototyp-Maschinen-Setups.

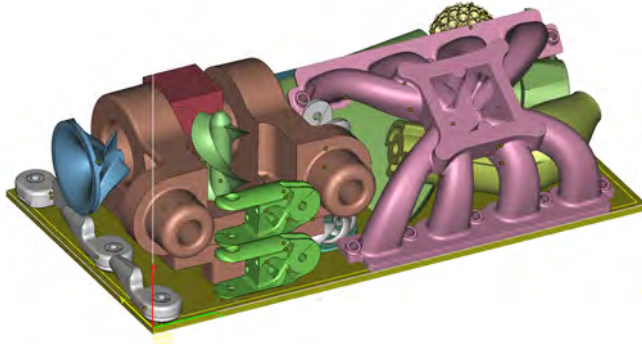


Abbildung 2: Volumenbasierte Platzierung mehrerer Teile mit 18% Belegung.

Nach dem Bauprozess erfolgt die Reinigung der Grünteile. Das überschüssige Ausgangsmaterial kann mittels Druckluft in Kombination mit geeigneten Reinigungsmitteln abgeblasen werden. Anschließend werden die gefertigten Grünteile einer thermischen Behandlung unterzogen. Das Entbindern der wurde in Umgebungsatmosphäre bis maximal 320°C durchgeführt, um eine Oxidation des Metalls zu vermeiden. Dabei tritt die thermische Zersetzung der organischen Binderkomponenten unter Bruch chemischer Bindungen ein. Die Abbauprodukte der Pyrolyse verdampfen an der Metalloberfläche zu kleinen gasförmigen Molekülen und werden über die gebildeten Porenkanäle abtransportiert. Da vor allem diese Gasdiffusion den Reaktionsfortschritt entscheidend beeinflusst, muss die Entbinderungsrate sorgfältig gewählt werden, um den Aufbau von Gasdruck im Bauteil zu verhindern. Eine ungeeignete Temperaturführung kann zu Rissen oder Verzug im Bauteil führen. Die Gesamtdauer des Temperaturzyklus hängt stark von der Wandstärke der Grünteile ab. Die hier abgebildeten Bauteile wurden innerhalb von 42h prozessiert. Nach dem Entbindern wurden die Teile in Wasserstoffatmosphäre bei OBE Ohnmacht & Baumgärtner GmbH & Co. KG (Ispringen, Deutschland) gesintert. Die maximale Sintertemperatur betrug 1360°C bei einer Haltezeit von 3 h.

Ergebnisse

Zur Beurteilung der mechanischen Festigkeit der Sinterteile wurden Zugprüfkörper hergestellt (Abbildung 3). Die Geometrie der Teile basiert auf DIN EN ISO 6892-1. Die Prüflänge beträgt 36 mm und die Prüffläche beträgt 6,5 mm x 3 mm. Bei der Fertigung wurden die Teile parallel zur Bauplattform ausgerichtet. Die Tests wurden unter einer quasi-statischen Belastung unter Verwendung einer Universalprüfmaschine bei Umgebungsbedingungen (20°C, Laborluft) durchgeführt. Es wurde eine Streckgrenze von 233 ± 26 MPa und eine Zugfestigkeit von 502 ± 13 MPa erreicht. Die Dichte der Proben betrug etwa 96% der theoretischen Dichte von 316L. Die Zugfestigkeit der additiv gefertigten Prüfkörper ist ähnlich zu traditionell verarbeiteten 316L (Streckgrenze 220 MPa, Zugfestigkeit 530-680 MPa [15]).

Die Ergebnisse der mechanischen Prüfung sind derzeit nur für eine einzige Bau- richtung verfügbar, um eventuelle Abhängigkeiten von der Bau- richtung des Grünteils zu bewerten müssen weitere Untersuchungen durchgeführt werden. Auch die Dauerfestigkeit des Materials wird Thema weiterer Studien sein.



Abbildung 3: Sinterprobe aus 316L.

Um die Mikrostruktur des additiv gefertigten Metalls zu untersuchen, wurde eine Probe mechanisch mit Siliciumcarbidpapier verschiedener Körnung geschliffen. Nach dem Polieren mit einem Poliertuch und einer Aluminiumoxidsuspension (Partikelgröße $< 1 \mu\text{m}$) wurde die Probe mit destilliertem Wasser gespült und 5 Minuten in eine Ultraschallreinigungsstation gegeben. Die Beobachtung der Stahl-Mikrostruktur wurde nach einem Oberflächenätzverfahren mit einer warmen

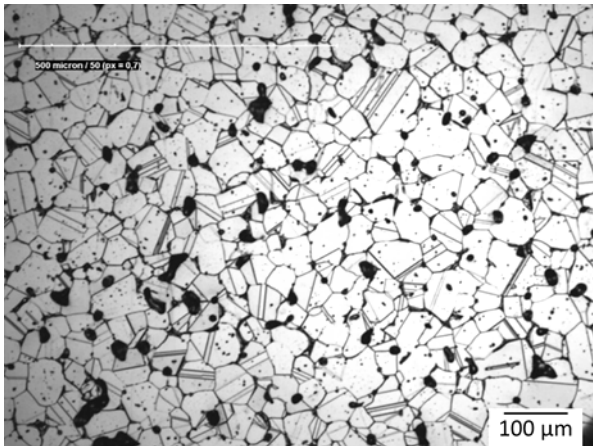


Abbildung 4: Polierte und geätzte Mikrophotographie einer Probe, die bei 1360°C für 3 Stunden gesintert wurde.

V2A - Lösung möglich. Abbildung 4 zeigt das resultierende Sintergefüge einer 316L-Legierung, wobei die austenitische Mikrostruktur mit seinen typischen Zwillingskorngrenzen deutlich zu erkennen ist. Die verbleibende Porosität ist geschlossen, was eine weitere Verdichtung durch heißisostatisches Pressen (HIP) ermöglicht. Auch ist eine geschlossene Porosität notwendig, um die Oberflächenqualität weiter zu verbessern, wie zum Beispiel beim Polieren der Oberfläche. Die mikroskopische Aufnahme bestätigt die gemessenen Dichtewerte.



Abbildung 5: Additiv gefertigte Sinterteile aus 316L

Abbildung 5 zeigt die gesinterten Teile nach dem Ofenprozess gemäß der oben gezeigten Bauplattform. Nach der additiven Fertigung wurden die Grünteile gereinigt und das überschüssige Material recycelt und für den folgenden Bauauftrag wiederverwendet. Aufgrund des Verdichtungsprozesses führte das Entbinden und Sintern zu einer homogenen Schrumpfung von etwa 22%. Leichte Verzerrungen aufgrund von Gravitationskräften beim Hochtemperaturesintern sind sichtbar. Um Verzerrungen zu minimieren, könnten die Strukturen auf eine kundenspezifische Setzplatte gelegt werden, d. h. ein maschinell bearbeitetes poröses Aluminiumoxidmaterial.

Zusammenfassung

Unter den additiven Fertigungstechniken zeichnen sich VP basierte Prozesse durch ihre hohe Präzision und exzellente Oberflächenqualität aus. Auch können Materialien mit vergleichbaren mechanischen Eigenschaften zu konventionellen Fertigungsprozessen erzeugt werden. Innerhalb dieser Arbeit wird das LMM Verfahren präsentiert und für die Formgebung von hochkomplexen Bauteilen aus 316L Edelstahl demonstriert. Das Problem der geringen Eindringtiefe des Strukturierungslichts wurde durch sorgfältige Optimierung von Maschinen-, Metall- und Druckparametern gelöst. Das Zusammenspiel des neuartigen Maschinenaufbaus und des speziell entwickelten Ausgangsmaterials bietet viele Vorteile gegenüber anderen AF-Prozessen für Metalle:

- Gesinterte Mikrostruktur ohne zurückbleibende thermische Spannungen
- Vergleichbare mechanische Eigenschaften und Mikrostruktur
- Gute Oberflächenrauigkeit direkt nach dem Sinterprozess
- Beste Auflösung der Bauteile aller additiven Fertigungsprozesse
- Durch die selbsttragende Funktion des umliegenden Materials sind keine zusätzlichen Stützstrukturen erforderlich und Bauteile können volumenoptimiert platziert werden.
- Aufgrund des einfachen Maschinenaufbaus sind keine komplexen Parametersätze für die additive Fertigung erforderlich
- Für den Bediener sicherer Fertigungsprozess (kein Laser oder Metallstaub)

Die präsentierten Ergebnisse zeigen das große Potenzial des LMM Prozesses vor allem für kleinere und komplexere Bauteile. Der dargestellte Prozess kann zur direkten Herstellung von Teilen in einer Kleinserie oder zur Herstellung von Prototypen vor einer MIM-basierten Massenproduktion eingesetzt werden. Verglichen zu anderen additiven Fertigungstechnologien (Powder Bed Fusion oder Binder Jetting) kann der LMM Prozess als komplementäre Technologie dienen.

Literatur

- [1] C. W. Hull, "Apparatus for production of three-dimensional objects by stereolithography," US4575330 A, 11-Mar-1986.
- [2] A. Gebhardt, *Generative Fertigungsverfahren: Additive Manufacturing und 3D Drucken für Prototyping - Tooling - Produktion*. Carl Hanser Verlag GmbH Co KG, 2013.
- [3] A. Oesterreicher *et al.*, "Tough and degradable photopolymers derived from alkyne monomers for 3D printing of biomedical materials," *Polym. Chem.*, vol. 7, no. 32, pp. 5169–5180, Aug. 2016.
- [4] C. Heller, M. Schwentenwein, G. Russmueller, F. Varga, J. Stampfl, and R. Liska, "Vinyl esters: Low cytotoxicity monomers for the fabrication of biocompatible 3D scaffolds by lithography based additive manufacturing," *J. Polym. Sci. Part Polym. Chem.*, vol. 47, no. 24, pp. 6941–6954, Dec. 2009.
- [5] R. Felzmann *et al.*, "Lithography-Based Additive Manufacturing of Cellular Ceramic Structures," *Adv. Eng. Mater.*, vol. 14, no. 12, pp. 1052–1058, 2012.
- [6] M. Schwentenwein and J. Homa, "Additive Manufacturing of Dense Alumina Ceramics," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 1–7, Jan. 2015.
- [7] R. Gmeiner, G. Mitteramskogler, J. Stampfl, and A. R. Boccaccini, "Stereolithographic Ceramic Manufacturing of High Strength Bioactive Glass," *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, vol. 12, no. 1, pp. 38–45, Jan. 2015.
- [8] T. Chartier, A. Badev, Y. Abouliatim, P. Lebaudy, and L. Lecamp, "Stereolithography Process: Influence of the Rheology of Silica Suspensions and of the Medium on Polymerization Kinetics – Cured Depth and Width," *J. Eur. Ceram. Soc.*, vol. 32, no. 8, pp. 1625–1634, Jul. 2012.
- [9] M. L. Griffith and J. W. Halloran, "Freeform Fabrication of Ceramics via Stereolithography," *J. Am. Ceram. Soc.*, vol. 79, no. 10, pp. 2601–2608, 1996.
- [10] T. Chartier, C. Chaput, F. Doreau, and M. Loiseau, "Stereolithography of structural complex ceramic parts," *J. Mater. Sci.*, vol. 37, no. 15, pp. 3141–3147, Aug. 2002.

- [11] P. J. Bartolo and J. Gaspar, "Metal filled resin for stereolithography metal part," *ResearchGate*, vol. 57, no. 1, pp. 235–238, Dec. 2008.
- [12] J. W. Lee, I. H. Lee, and D.-W. Cho, "Development of micro-stereolithography technology using metal powder," *ResearchGate*, vol. 83, no. 4, pp. 1253–1256, Apr. 2006.

VERZEICHNIS DER BISHER ERSCHIENENEN BEITRÄGE DER HOCHSCHULE PFORZHEIM

-
- | | |
|--|--|
| <p>52. Werner Pepels Aug. 1990
Integrierte Kommunikation</p> <p>53. Martin Dettinger-Klemm Aug. 1990
Grenzen der Wissenschaftsfreiheit. Überlegungen zum Thema: Freiheit und Verantwortung des Wissenschaftlers</p> <p>54. Werner Pepels Sept. 1990
Mediaplanung – Über den Einsatz von Werbegeldern in Medien</p> <p>55. Dieter Pflaum Sept. 1990
Werbeausbildung und Werbemöglichkeiten in der DDR</p> <p>56. Rudi Kurz (Hrsg.) Nov. 1990
Ökologische Unternehmensführung – Herausforderung und Chance</p> <p>57. Werner Pepels Jan. 1991
Verkaufsförderung – Versuch einer Systematisierung</p> <p>58. Rupert Huth, Ulrich Wagner (Hrsg.) Aug. 1991
Volks- und betriebswirtschaftliche Abhandlungen. Prof. Dr. Dr. h. c. Tibor Karpati (Universität Osijek in Kroatien) zum siebzigsten Geburtstag. Mit einem Vorwort von R. Huth und Beiträgen von H.-J. Hof, H. Löffler, D. Pflaum, B. Runzheimer und U. Wagner</p> <p>59. Hartmut Eisenmann Okt. 1991
Dokumentation über die Tätigkeit einer Industrie und Handelskammer – Dargestellt am Beispiel der IHK Nordschwarzwald</p> <p>60. Ursula Hoffmann-Lange Dez. 1991
Eliten und Demokratie: Unvereinbarkeit oder notwendiges Spannungsverhältnis?</p> <p>61. Werner Pepels Dez. 1991
Elemente der Verkaufsgesprächsführung</p> <p>62. Wolfgang Berger Dez. 1991
Qualifikationen und Kompetenzen eines Europamanagers</p> <p>63. Günter Staub Jan. 1992
Der Begriff „Made in Germany“ – Seine Beurteilungskriterien</p> <p>64. Martin W. Knöll, Hieronymus M. Lorenz Mai 1992
Gegenstandsbereich und Instrumente der Organisationsdiagnose im Rahmen von Organisationsentwicklungs (OE)-Maßnahmen</p> <p>65. Werner Lachmann Juni 1992
Ethikversagen – Marktversagen</p> | <p>66. Paul Banfield Juni 1993
Observations On The Use Of Science As A Source Of Legitimation In Personnel Management</p> <p>67. Bernd Noll Aug. 1993
Gemeinwohl und Eigennutz. Wirtschaftliches Handeln in Verantwortung für die Zukunft – Anmerkungen zur gleichnamigen Denkschrift der Evangelischen Kirche in Deutschland aus dem Jahre 1991</p> <p>68. Siegfried Kreutzer, Regina Moczdlo Aug. 1993
Die Entdeckung der Wirklichkeit – Integrierte Projektstudien in der Hochschulausbildung</p> <p>69. Sybil Gräfin Schönfeldt Aug. 1993
Von Menschen und Manieren. Über den Wandel des sozialen Verhaltens in unserer Zeit. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1992/93</p> <p>70. Hartmut Löffler Dez. 1993
Geld- und währungspolitische Grundsatzüberlegungen für ein Land auf dem Weg zur Marktwirtschaft. Das Beispiel Kroatien</p> <p>71. Hans-Georg Köglmayr, Kurt H. Porkert Nov. 1994
Festlegen und Ausführen von Geschäftsprozessen mit Hilfe von SAP-Software</p> <p>72. Alexa Mohl Febr. 1995
NLP-Methode zwischen Zauberei und Wissenschaft. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1994/95</p> <p>73. Bernd Noll Mai 1995
Marktwirtschaft und Gerechtigkeit: Anmerkungen zu einer langen Debatte</p> <p>74. Rudi Kurz, Rolf-Werner Weber Nov. 1995
Ökobilanz der Hochschule Pforzheim.

2. Geänderte Auflage, Jan. 1996</p> <p>75. Hans Lenk Mai 1996
Fairness in Sport und Wirtschaft. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Wintersemester 1995/96</p> |
|--|--|

76. **Barbara Burkhardt-Reich,**
Hans-Joachim Hof,
Bernd Noll Juni 1996
Herausforderungen an die Sozialstaatlichkeit
der Bundesrepublik
77. **Helmut Wienert** März 1997
Perspektiven der Weltstahlindustrie und einige
Konsequenzen für den Anlagenbau
78. **Norbert Jost** Mai 1997
Innovative Ingenieur-Werkstoffe
79. **Rudi Kurz,**
Christoph Hubig,
Ortwin Renn,
Hans Diefenbacher Sept. 1997
Ansprüche in der Gegenwart zu Lasten der
Lebenschancen zukünftiger Generationen
80. **Björn Engholm** Okt. 1997
Ökonomie und Ästhetik. Vortrag gehalten im
Rahmen des Studium Generale der Hochschule
Pforzheim, Wintersemester 1996/97

2. Geänderte Auflage. Jan. 1998
81. **Lutz Goertz** Sept. 1998
Multimedia quo vadis? – Wirkungen, Chancen,
Gefahren. Vortrag gehalten im Rahmen des
Studium Generale der Fachhochschule
Pforzheim, Wintersemester 1996/97
82. **Eckhard Keßler** Nov. 1998
Der Humanismus und die Entstehung der
modernen Wissenschaft. Vortrag gehalten im
Rahmen des Studium Generale der Hochschule
Pforzheim, Wintersemester 1996/97
83. **Heinrich Hornef** Febr. 1998
Aufbau Ost – Eine Herausforderung für Politik
und Wirtschaft. Vortrag gehalten im Rahmen
des Studium Generale der Fachhochschule
Pforzheim, Wintersemester 1997/98
84. **Helmut Wienert** Juli 1998
50 Jahre Soziale Marktwirtschaft – Auslauf-
modell oder Zukunftskonzept? Vortrag gehalten
im Rahmen des Studium Generale der
Hochschule Pforzheim, Sommersemester
1998
85. **Bernd Noll** Sept. 1998
Die Gesetzliche Rentenversicherung in der
Krise
86. **Hartmut Löffler** Jan. 1999
Geldpolitische Konzeptionen – Alternativen
für die Europäische Zentralbank und für die
Kroatische Nationalbank
87. **Erich Hoppmann** Juni 1999
Globalisierung. Vortrag gehalten im Rahmen
des Studium Generale der Hochschule Pforz-
heim, Sommersemester 1999
88. **Helmut Wienert (Hrsg.)** Dez. 1999
Wettbewerbspolitische und strukturpolitische
Konsequenzen der Globalisierung. Mit Beiträ-
gen von Hartmut Löffler und Bernd Noll
89. **Ansgar Häfner u. a. (Hrsg.)** Jan. 2000
Konsequenzen der Globalisierung für das in-
ternationale Marketing. Mit Beiträgen von Die-
ter Pflaum und Klaus-Peter Reuthal
90. **Ulrich Wagner** Febr. 2000
Reform des Tarifvertragsrechts und Änderung
der Verhaltensweisen der Tarifpartner als Vo-
raussetzungen für eine wirksame Bekämp-
fung der Arbeitslosigkeit
91. **Helmut Wienert** April 2000
Probleme des sektoralen und regionalen
Wandels am Beispiel des Ruhrgebiets
92. **Barbara Burkhardt-Reich** Nov. 2000
Der Blick über den Tellerrand – Zur Konzeption
und Durchführung eines „Studium Genera-
le“ an Fachhochschulen
93. **Helmut Wienert** Dez. 2000
Konjunktur in Deutschland – Zur Einschät-
zung der Lage durch den Sachverständigen-
rat im Jahresgutachten 2000/2001
94. **Jürgen Wertheimer** Febr. 2001
Geklonte Dummheit: Der infantile Menschen-
park. Vortrag gehalten im Rahmen des Studi-
um Generale der Hochschule Pforzheim, Win-
tersemester 2000/01
95. **Konrad Zerr** März 2001
Erscheinungsformen des Online-Research –
Klassifikation und kritische Betrachtung
96. **Daniela Kirchner** April 2001
Theorie und praktische Umsetzung eines Ri-
sikomanagementsystems nach KontraG am
Beispiel einer mittelständischen Versicherung
97. **Bernd Noll** Mai 2001
Die EU-Kommission als Hüterin des Wettbe-
werbs und Kontrolleur von sektoralen und re-
gionalen Beihilfen

Peter Frankenfeld
EU Regionalpolitik und Konsequenzen der
Osterweiterung
98. **Hans Joachim Grupp** Juni 2001
Prozessurale Probleme bei Beschlussmän-
gelstreitigkeiten in Personengesellschaften
99. **Norbert Jost (Hrsg.)** Juli 2001
Technik Forum 2000: Prozessinnovationen
bei der Herstellung kaltgewalzter Drähte. Mit
Beiträgen von Peter Kern, Wilhelm Bauer,
Rolf Ilg; Heiko Dreyer; Johannes Wößner und
Rainer Menge

100. **Urban Bacher, Mikolaj Specht** Dez. 2001
Optionen – Grundlagen, Funktionsweisen und deren professioneller Einsatz im Bankgeschäft
101. **Constanze Oberle** Okt. 2001
Chancen, Risiken und Grenzen des M-Commerce
102. **Ulrich Wagner** Jan. 2002
Beschäftigungshemmende Reformstaus und wie man sie auflösen könnte
Jürgen Volkert
Flexibilisierung durch Kombi-Einkommen? Die Perspektive der Neuen Politischen Ökonomie
103. **Mario Schmidt, René Keil** März 2002
Stoffstromnetze und ihre Nutzung für mehr Kostentransparenz sowie die Analyse der Umweltwirkung betrieblicher Stoffströme
104. **Kurt Porkert** Mai 2002
Web-Services – mehr als eine neue Illusion?
105. **Helmut Wienert** Juni 2002
Der internationale Warenhandel im Spiegel von Handelsmatrizen
106. **Robert Wessolly, Helmut Wienert** Aug. 2002
Die argentinische Währungskrise
107. **Roland Wahl (Hrsg.)** Sept. 2002
Technik-Forum 2001: Weiterentwicklungen an Umformwerkzeugen und Walzdrähten. Mit Beiträgen von Roland Wahl, Thomas Dolny u. a., Heiko Pinkawa, Rainer Menge und Helmut Wienert.
108. **Thomas Gulden** April 2003
Risikoberichterstattung in den Geschäftsberichten der deutschen Automobilindustrie
109. **Günter Altner** Mai 2003
Lasset uns Menschen machen – Der biotechnische Fortschritt zwischen Manipulation und Therapie. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Sommersemester 2003
110. **Norbert Jost (Hrsg.)** Juni 2003
Technik-Forum 2002: Innovative Verfahren zur Materialoptimierung. Mit Beiträgen von Norbert Jost, Sascha Kunz, Rainer Menge/Ursula Christian und Berthold Leibinger
111. **Christoph Wüterich** Feb. 2004
Professionalisierung und Doping im Sport. Vortrag gehalten im Rahmen des Studium Generale der Hochschule Pforzheim, Sommersemester 2003
112. **Sabine Schmidt** Mai 2004
Korruption in Unternehmen – Typologie und Prävention
113. **Helmut Wienert** Aug. 2004
Lohn, Zins, Preise und Beschäftigung – Eine empirische Analyse gesamtwirtschaftlicher Zusammenhänge in Deutschland
114. **Roland Wahl (Hrsg.)** Sept. 2004
Technik-Forum 2003: Materialentwicklung für die Kaltumformtechnik. Mit Beiträgen von Andreas Baum, Ursula Christian, Steffen Nowotny, Norbert Jost, Rainer Menge und Hans-Eberhard Koch
115. **Dirk Wenzel** Nov. 2004
The European Legislation on the New Media: An Appropriate Framework for the Information Economy?
116. **Frank Morelli, Alexander Mekyska, Stefan Mühlberger** Dez. 2004
Produkt- und prozessorientiertes Controlling als Instrument eines erfolgreichen Informationstechnologie-Managements
117. **Stephan Thesmann, Martin Frick, Dominik Konrad** Dez. 2004
E-Learning an der Hochschule Pforzheim
118. **Norbert Jost (Hrsg.)** Juni 2005
Technik-Forum 2004: Innovative Werkstoffaspekte und Laserbehandlungstechnologien für Werkzeuge der Umformtechnik
119. **Rainer Gildeggen** Juni 2005
Internationale Produkthaftung
120. **Helmut Wienert** Okt. 2005
Qualifikationsspezifische Einkommensunterschiede in Deutschland unter besonderer Berücksichtigung von Universitäts- und Fachhochschulabsolventen
121. **Andreas Beisswenger, Bernd Noll** Nov. 2005
Ethik in der Unternehmensberatung – ein vermintes Gelände?
122. **Helmut Wienert** Juli 2006
Wie lohnend ist Lernen? Ertragsraten und Kapitalendwerte von unterschiedlichen Bildungswegen
123. **Roland Wahl (Hrsg.)** Sept. 2006
Technik-Forum 2005: Umformwerkzeuge – Anforderungen und neue Anwendungen. Mit Beiträgen von Edmund Böhm, Eckhard Meiners, Andreas Baum, Ursula Christian und Jörg Menno Harms
124. **Mario Schmidt** Dez. 2006
Der Einsatz von Sankey-Diagrammen im Stoffstrommanagement

125. **Norbert Jost (Hrsg.)** Okt. 2007
Technik-Forum 2006: Innovative neue Techniken für Werkzeuge der Kaltverformung. Mit Beiträgen von Franz Wendl, Horst Bürkle, Rainer Menge, Michael Schiller, Andreas Baum, Ursula Christian, Manfred Moik und Erwin Staudt
126. **Roland Wahl (Hrsg.)** Okt. 2008
Technik-Forum 2007: Fortschrittsberichte und Umfeldbetrachtungen zur Entwicklung verschleißreduzierter Umformwerkzeuge. Mit Beiträgen von Klaus Löffler, Andreas Zilly, Andreas Baum und Paul Kirchhoff
127. **Julia Tokai, Christa Wehner** Okt. 2008
Konzept und Resultate einer Online Befragung von Marketing-Professoren an deutschen Fachhochschulen zum Bologna-Prozess
128. **Thomas Cleff, Lisa Luppold, Gabriele Naderer, Jürgen Volkert** Dez. 2008
Tätermotivation in der Wirtschaftskriminalität
129. **Frank Thuselt** Juni 2009
Das Arbeiten mit Numerik-Programmen. MAT-LAB, Scilab und Octave in der Anwendung
130. **Helmut Wienert** Aug. 2009
Wachstumsmotor Industrie? Zur Bedeutung des verarbeitenden Gewerbes für die Entwicklung des Bruttoinlandsprodukts
131. **Sebastian Schulz** Sept. 2009
Nutzung thermodynamischer Datensätze zur Simulation von Werkstoffgefügen (aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg. Norbert Jost)
132. **Hanno Beck; Kirsten Wüst** Sept. 2009
Gescheiterte Diäten, Wucherzinsen und Wartepremien: Die neue ökonomische Theorie der Zeit
133. **Helmut Wienert** Sept. 2009
Was riet der Rat? Eine kommentierte Zusammenstellung von Aussagen des Sachverständigenrats zur Regulierung der Finanzmärkte und zugleich eine Chronik der Entstehung der Krise
134. **Norbert Jost (Hrsg.)** Nov. 2010
Technik-Forum 2008: Werkstoffe und Technologien zur Kaltverformung
135. **Frank Morelli** Jan. 2010
Geschäftsprozessmodellierung ist tot – lang lebe die Geschäftsprozessmodellierung!
136. **T. Cleff, L. Fischer, C. Sepúlveda, N. Walter** Jan. 2010
How global are global brands? An empirical brand equity analysis
137. **Kim Neuer** Juni 2010
Achieving Lisbon – The EU's R&D Challenge
The role of the public sector and implications of US best practice on regional policymaking in Europe
138. **Bernd Noll** Sept. 2010
Zehn Thesen zur Corporate Governance
139. **Pforzheim University** März 2011
Communication on progress. PRME Report 2008
140. **Rainer Maurer** März 2011
Unternehmensverantwortung für soziale und ökologische Nachhaltigkeit – darf man auch anderer Meinung sein? Einige kritische Anmerkungen zum PRME-Report der Hochschule
141. **Barbara Reeb, Malte Krome** Okt. 2011
Arm trotz Arbeit? Zum Für und Wider von Mindestlöhnen
142. **B. Eng. Daniel Wyn Müller** Mai 2012
Titanschäume als Knochenimplantat. Aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg.: N. Jost
143. **Alexander Martin Matz, Norbert Jost** Mai 2012
Fouling an offenporigen zellulären Werkstoffen auf Al-Basis unter beheizten wässrigen Bedingungen; Aus der Reihe „Focus Werkstoffe“, Hrsg.: N. Jost
144. **Norbert Jost, Roman Klink (Hrsg.)** Sept. 2012
Tagungsband zum 1. Pforzheimer Werkstofftag (12.09.2012), aus der Reihe „Focus Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulberichte, Hrsg.: N. Jost
145. **Norbert Jost, Roman Klink (Hrsg.)** Sept. 2013
Tagungsband zum 2. Pforzheimer Werkstofftag (26.09.2013), aus der Reihe „Focus Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulberichte, Hrsg.: N. Jost
146. **Helmut Wienert** Feb. 2014
Zur Entwicklung der Hochschulen für Angewandte Wissenschaften (Fachhochschulen) in Deutschland
147. **Jürgen Antony** April 2014
Technical Change and the Elasticity of Factor Substitution, Hrsg.: N. Jost, K-H. Rau, R. Scherr, C. Wehner, H. Beck
148. **Stephanie Görlach** April 2014
Ressourceneffizienz in Deutschland, Hrsg.: N. Jost, K-H. Rau, R. Scherr, C. Wehner, H. Beck
149. **Norbert Jost, Roman Klink (Hrsg.)** Sept. 2014
Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag 2014 (25.09.2014), aus der Reihe „Focus Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulberichte, Hrsg.: N. Jost

Pforzheimer
Werkstofftag
2017

150. **Bernd Noll** August 2014
Unternehmenskulturen – entscheidender An-
satzpunkt für wirtschaftsethisches Handeln?
151. **Human Ressources** April 2015
Competence Center
50 Jahre Personalmanagement an der Hoch-
schule – Jubiläumsband
152. **Rainer Maurer** Mai 2015
Auf dem Weg zur weltanschaulichen Be-
kenntnisschule: Das wirtschaftspolitische
Leitbild der Hochschule Pforzheim
153. **Norbert Jost** Okt. 2015
Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag
2015 (01.10.2015), aus der Reihe „Focus
Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulbe-
richte, Hrsg.: N. Jost
154. **Jessica Elena Balzer** Nov. 2015
Spielen mit guten Gewissen: Ein Vorschlag
zur Zertifizierung der deutschen Spielwaren-
industrie und ein Schritt näher zum Schach-
matt des Greenwashing
155. **Jaqueline Paasche** Jan. 2016
Kopieren, transformieren, kombinieren –
Ideenklau und Plagiarismus in der Werbung
156. **Vanessa Zeiler** Jan. 2016
Mobile User Experience – Der Einfluss von
kognitivem Entertainment auf die Nutzung
mobiler Anwendungen
157. **Mario Kotzab, Maximilian Pflug** Jan. 2016
Das bedingungslose Grundeinkommen
158. **Marco C. Melle** Jan 2016
Harmonisierung der heterogenen Unterneh-
mensteuern in Europa? Plädoyer für einen
Mittelweg
159. **Klaus Möller,**
Julian Gabel,
Frank Bertagnolli Aug. 2016
fischer Befestigungssysteme: Change Ma-
nagement in der Distributionslogistik – eine
Fallstudie
160. **Rainer Gildeggen;**
Andreas Willburger Sept. 2016
What constitutes a compensation free regula-
tion of foreign-owned property in international
law?
161. **Wolfgang Heinz** Okt. 2016
Die Ethik des Strafens
162. **Norbert Jost,**
Simon Kött (Hrsg.) Okt. 2016
Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag
2016 (29.09.2016), aus der Reihe „Focus
Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulbe-
richte, Hrsg.: N. Jost.
163. **Bettina C.K. Binder** März 2017
Kennzahlenmanagement und –controlling Pro-
zessorientiertes Performance Management in
internationalen Unternehmen
164. **Stefan Walz,**
Jonas Tritschler,
Reinhard Rupp Mai 2017
Erweitertes Management Reporting mit SAP
S/4HANA auf Basis des Universal Journals
165. **Simone Harriehausen** Aug. 2017
Wenn ich zwanzig Ziegen will und Du mir keine
geben magst – Ein Überblick über die Möglich-
keiten und Methoden der Streitbeilegung
166. **Norbert Jost,**
Simon Kött (Hrsg.) Sept. 2017
Tagungsband zum Pforzheimer Werkstofftag
2017 (28.09.2017), aus der Reihe „Focus
Werkstoffe“ der Pforzheimer Hochschulberich-
te, Hrsg.: N. Jost.

Veranstalter

HOCHSCHULE PFORZHEIM 



Hochschule Pforzheim
Fakultät für Technik

Prof. Dr.-Ing. Norbert Jost
Leiter des Instituts für Werkstoffe und Werkstofftechnologien (IWWT)

Telefon +49 (0)7231 28-6581 oder -6552
norbert.jost@hs-pforzheim.de
www.hs-pforzheim.de/iwwt

Wirtschaft und Stadtmarketing Pforzheim (WSP)
Geschäftsbereich Wirtschaftsförderung und
Kommunale Statistik

Reiner Müller
Leiter Wirtschaftsförderung

Telefon +49 (0)7231 39-1857
reiner.mueller@ws-pforzheim.de
www.ws-pforzheim.de

PFORZHEIMER WERKSTOFFTAG

Kooperationspartner:

