



## Arbeitsblatt

### **Verdüsung und selektives Laserschmelzen magnetokalorischer Werkstoffe**

AiF-Nr.:  
18999N/2

Obmann:  
Stephanie Geisert

beteiligte Unternehmen  
Citim GmbH  
Erasteel S.A.S.  
Evonik Industries AG  
German E-Cars Research & Development GmbH  
Indutherm Giesstechnologie GmbH  
Nanoval GmbH & Co. KG  
Härtereie Reese Bochum GmbH  
Retsch Technology GmbH  
SUS Urich Nell  
VAC Vacuumschmelze GmbH & Co. KG

Laufzeit:  
01.01.2016 – 31.03.2018

Erstelldatum:  
30.09.2018

Forschungsstellen:  
Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien (Leibniz-IWT)

Fraunhofer-Institut für Fertigungstechnik und Angewandte Materialforschung (IFAM)

Projektleiter:  
Volker Uhlenwinkel und Matthias Steinbacher (Leibniz-IWT),

Frank Petzoldt (IFAM)

Forschungsvereinigung:  
AWT

Projektbegleitender Fachausschuss  
FA 22 (Sprühkompaktieren / Schmelzezerstäubung)

#### **Zielsetzung und Lösungsweg**

Ziel des Projektes war die Erzeugung komplex geformter Wärmetauscherstrukturen aus La(Fe,Si)13-Verbindungen ( $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$  mit und ohne Co-Zusatz) für den Einsatz in magnetokalorischen Kühlgeräten. Dazu sollte untersucht werden, inwieweit mittels Pulverherstellung durch Gasverdüsung und anschließendes selektives Laserschmelzen (Laser-Beam-Melting, LBM) komp-

lex geformte Bauteile aus der genannten Legierung erzeugt werden können, die nach einer entsprechenden Wärmebehandlung einen magnetokalorischen Effekt zeigen. Durch gezielte Variation der Legierungszusammensetzung und der Prozessparameter in allen Teilprozessen sollten die Eigenschaften optimiert und die Prozesskosten verringert werden.

#### **Ergebnisse**

##### Pulvererzeugung

Zur Variation der Curietemperatur wurden drei unterschiedliche Legierungen ( $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}$ ,  $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}\text{Co}_{0,4}$  auch mit  $\text{Co}_{0,4}$  abgekürzt,  $\text{LaFe}_{11,8}\text{Si}_{1,2}\text{Co}_{0,8}$  auch mit  $\text{Co}_{0,8}$  abgekürzt) zerstäubt. Dabei kamen sowohl Freifallzerstäuber (FFA) als auch Close-Coupled-Zerstäuber (CCA) zum Einsatz. Das Rohpulver wurde charakterisiert und klassiert.

Ein entscheidendes Kriterium für die wirtschaftliche Bewertung ist die Ausbringung im Bereich  $< 63 \mu\text{m}$ , ausgehend von einer standardisierten Fraktionsgröße des LBM-Verfahrens. Abbildung 1 zeigt den Einfluss des Gas-Metall-Verhältnisses (GMR) auf die Ausbringung (Partikel kleiner  $63 \mu\text{m}$ ).

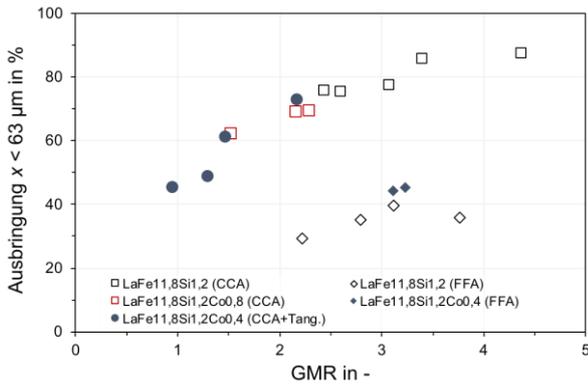


Abbildung 1: Vergleich der FFA, CCA und CCA+Tangentialgas und deren Ausbringung im LBM relevanten Korngrößenbereich  $x < 63 \mu\text{m}$

Das CCA-Düsensystem liefert im Vergleich zum FFA-Düsensystem weitaus höhere Ausbringungen von bis zu 87 % im Bereich  $< 63 \mu\text{m}$  bei nur geringfügigen Änderungen der Legierungszusammensetzung. Grundlegend ist zu festzuhalten, dass der verwendete Düsentyp (CCA oder FFA) einen entscheidenden Einfluss auf die erzielte Korngrößenverteilung hat. So konnte beispielsweise bei gleicher Materialzusammensetzung (LaFe<sub>11,8</sub>Si<sub>1,2</sub>) und gleichem GMR (ca. 3,1) eine Steigerung der Ausbringung von bis zu 38 % Punkten generiert werden. Maßgebend hierfür ist die Art der Zerstäubung bzw. der Desintegrationsmechanismus der Flüssigkeitslamelle am Zerstäubungspunkt. Beispielhaft zeigt Abbildung 2 REM-Aufnahmen der Fraktion kleiner  $63 \mu\text{m}$ , mit der LBM-Versuche durchgeführt wurden. Das Pulver wurde mit dem Close-Coupled-Zerstäuber hergestellt. Die Partikel sind vorwiegend kugelförmig und lassen sich ohne die Abtrennung des Feinanteils weiterverarbeiten.

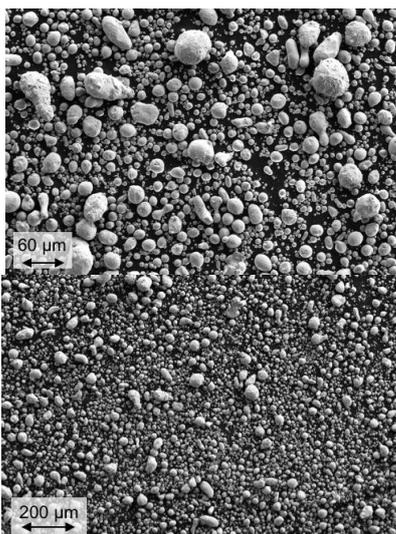


Abbildung 2: Beispielhafte REM-Aufnahme der Fraktion  $< 63 \mu\text{m}$ , LaFe<sub>11,8</sub>Si<sub>1,2</sub>Co<sub>0,4</sub>, GMR = 2,2

Aus allen Versuchen zur Herstellung und Charakterisierung des Pulver konnten die folgende Schussfolgerungen abgeleitet werden:

- Das FFA-Düsensystem liefert enge Korngrößenverteilung mit geringer Ausbeute im

Bereich  $< 63 \mu\text{m}$ , wobei die Ausbringung tendenziell mit steigendem GMR für LaFe<sub>11,8</sub>Si<sub>1,2</sub> auf bis zu 39 % steigt

- Das CCA-Düsensystem erzeugt breitere Korngrößenverteilungen mit erhöhter Ausbeute im Bereich  $< 63 \mu\text{m}$  bis zu 87 % für LaFe<sub>11,8</sub>Si<sub>1,2</sub>
- Der Einsatz von Tangentialgas resultiert in Ausbeuten bis zu 73 % im Bereich  $< 63 \mu\text{m}$
- Das CCA-Düsensystem ist hinsichtlich der Wirtschaftlichkeit der Zerstäubung zu favorisieren

### Laser-Beam-Melting

Für eine erste Parametervariation wurde die Laserleistung  $p$  und die Scangeschwindigkeit  $v$  ausgehend von in der Literatur [Moo13] angegebenen Parametern ( $p = 175 \text{ W}$ ,  $v = 450 \text{ mm/s}$ ) variiert. Alle weiteren Parameter wurden konstant gehalten (Schichtdicke:  $50 \mu\text{m}$ ; Spurabstand:  $100 \mu\text{m}$ ; Atmosphäre: Ar; Temperatur Bauplatte:  $80 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Mit allen verwendeten Parametern konnten stabile Würfel hergestellt werden. Eine Dichtemessung (Archimedes-Verfahren) ergab eine relative Dichte im Bereich von 96,6 % bis 98,1 %. Da an den metallografischen Schlifften der Würfelgeometrien die Aufbaurichtung im LBM-Prozess nicht klar nachvollzogen werden konnte, wurden für die folgenden Versuche stehende Zylinder hergestellt (Abbildung 3). In weiteren LBM-Versuchen wurden Benchmark-Geometrien je zweimal hergestellt, einmal für einen Parametersatz mit einfacher Belichtung und Konturparameter und einmal für einen Parametersatz mit Belichtung, Nachbelichtung und Konturparametern. Ein Foto der einzelnen Komponenten nach dem Abtrennen ist in Abbildung 3 ebenfalls gezeigt.

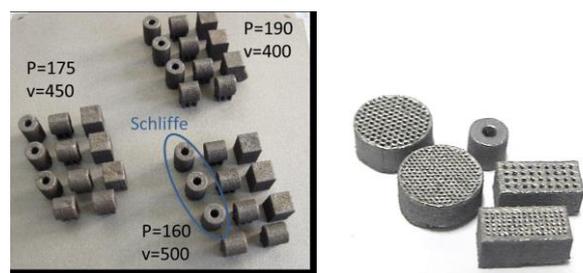


Abbildung 3: Im LBM-Prozess mittels verschiedener Parameter hergestellte Probegeometrien (links) und Benchmarkgeometrien (rechts)

Anhand von Lichtmikroskopaufnahmen der Schliffproben wurde deutlich, dass alle Proben Risse enthalten, die senkrecht zur Schichtaufbaurichtung verlaufen. Aufgrund des Rissverlaufs senkrecht zur Schichtaufbaurichtung werden innere Spannungen durch die hohe Abkühlgeschwindigkeit beim Laserschmelzen als Ursache vermutet. Um diesen Spannungen entgegenzuwirken, wurden drei Maßnahmen getestet: gezieltes Einbringen von

Porosität durch Erhöhung der Scanlinienabstände; ein Nachbelichtungsschritt (wobei auch für die Nachbelichtung verschiedene Parameter verwendet wurden) sowie die Nutzung einer Bauraumheizung. Zwei Ergebnisse sind exemplarisch in Abbildung 4 gezeigt.

#### Nachbelichtung

P = 190 W;  
v = 350 mm/s  
+P = 190 W;  
v = 500 mm/s

#### Bauraumheizung

P = 190 W;  
v = 350 mm/s  
Temperatur Bauplatte:  
250 °C

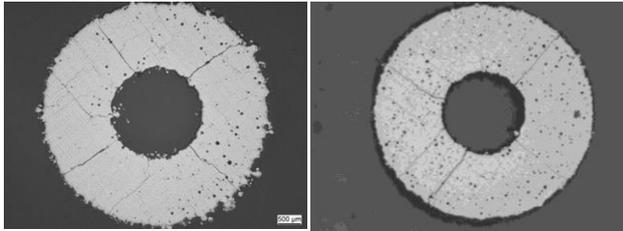
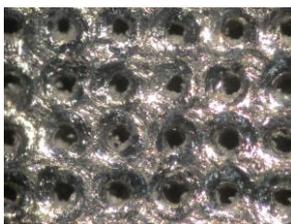


Abbildung 4: Schlichtbilder von im LBM-Prozess hergestellter Zylinder, Untersuchung Maßnahmen zur Rissreduktion (Pulver mit Co0.4 für Probe mit Bauraumheizung)

Zur optischen Begutachtung wurden die Proben von der Bauplatte getrennt und unter einem Lichtmikroskop betrachtet. Von Interesse ist dabei vor allem, inwieweit die Kanäle der Wärmetauscherstrukturen gleichmäßig und offen sind. Abbildung 5 zeigt Aufnahmen der Probenoberflächen von jeweils einzelbelichteten Proben mit 300 µm Kanälen vor und nach der Wärmebehandlung. Demnach weisen die Proben des Pulvers Co0.4 vergleichsweise offene Kanäle mit wenigen Anhaftungen auf, während für den Versuch mit Bauraumheizung nahezu alle Kanäle einen deutlich verringerten Durchmesser zeigen.

#### Co0.4



#### Bauraumheizung

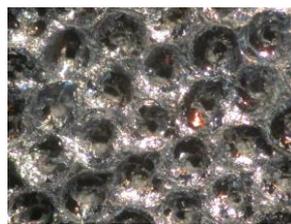


Abbildung 5: Im LBM-Prozess hergestellte Wärmetauscherstrukturen mit Wandstärke/ Kanaldurchmesser 300 µm; Untersuchung der Oberflächenbeschaffenheit im Lichtmikroskop. Vor der Wärmebehandlung (oben). Nach der Wärmebehandlung (unten)

Die wesentlichen Ergebnisse zum Laser-Beam-Melting können folgenden Maßen zusammengefasst werden:

- Die Herstellung stabiler Strukturen im LBM-Prozess ist für alle drei untersuchten Legierungen möglich; ein signifikanter Einfluss des Co-Gehalts auf die Verarbeitbarkeit wurde nicht festgestellt; auch Mischungen aus Pulvern verschiedener Co-Gehalte wurden verarbeitet
- Bei der Herstellung kommt es zur Rissbildung innerhalb der Bauteile, die durch Anpassung der Prozessparameter (Nachbelichtung, Heizung der Bauplatte) vermindert werden können; dazu werden weitere Untersuchungen empfohlen
- Anhand der Benchmark-Geometrien wurde ermittelt, dass die minimale stabil herstellbare Wandstärke bei ca. 300 µm liegt; die Kanalbreite ist dabei frei wählbar, wird aber für spätere Bauteile durch die Notwendigkeit zur Entpulverung und evtl. durch die Oberflächenrauigkeit begrenzt
- Erste Untersuchungen zur Optimierung der Konturparameter und damit der Oberflächenbeschaffenheit der Bauteile wurden vorgenommen

#### Wärmebehandlung

Die Proben wurden unter verschiedenen Bedingungen wärmebehandelt. Variiert wurden die Temperatur (bis 1150 °C), die Haltezeit (15–480 min) und Abkühlbedingungen (Ofenabkühlen/Ab-schrecken).

Im Anschluss an die Wärmebehandlung wurden die Proben hinsichtlich der ausgebildeten Phasenverteilung untersucht. Für die Untersuchung des Gefüges im Rasterelektronenmikroskop (REM) wurden zunächst metallografische Schlitte präpariert. Um die Leitfähigkeit zu gewährleisten, wurden diese Proben entsprechend nach der Präparation für 5 s mit Kohlenstoff bedampft. Damit wurde eine Schichtdicke von unter 10 nm gewährleistet. Die so präparierten Probenoberflächen wurden an einer Elektronenstrahlmikrosonde mit Feldemissionskathode untersucht. Mit einer Beschleunigungsspannung von 10–20 kV und unter Nutzung der Sekundär (secondary electrons, SE)- bzw. Rückstreuungselektronen (back scattered electrons, BSE) wurden kontrastreiche Aufnahmen erzeugt. Da mit zunehmender Ordnungszahl die Primärelektronen stärker am Atomkern gebeugt werden, konnten die verschiedenen Phasen bereits anhand ihres Kontrastes mit dem Rückstreuungselektronendetektor unterschieden werden. Eine quantitative Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der sich abgrenzenden Gebiete erfolgte über EDX.

Die Proben mit unterschiedlichem Kobaltgehalt wurden metallografisch vor und nach der Wärmebehandlung analysiert. Abbildung 6 zeigt die BSE-Aufnahme von Ausgangsmaterial-, Pulver- und SLM-Proben bzw. vor der Wärmebehandlung mit variierendem Kobaltgehalt.

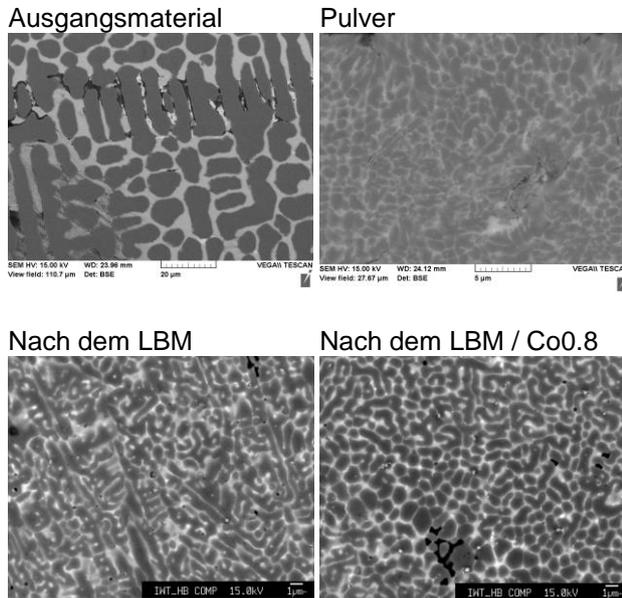


Abbildung 6: Gefügezustand des Ausgangsmaterial, des Pulver sowie nach dem LBM-Verfahren

Die gemischte Matrix in allen analysierten Proben besteht aus den hauptsächlich dunklen und hellen Mikrostrukturen. Gemäß den Ergebnissen der EDX-Analyse der Proben sind die dunklen und hellen Mikrostrukturen jeweils  $\alpha$ -Fe- bzw. LaFeSiCo-Phasen, wie auch der Literatur entnommen werden kann [Che14]. Die graue Phase verändert sich farblich graduell von hellgrau zu dunkelgrau mit Zunahme von Fe-Masse-% und der Abnahme der Masse-% von La, Si und Co, was mit einem Diffusionsprozess der Atome der verschiedenen Phasen verbunden ist.

Abbildung 7 zeigt den Vergleich der Mikrostruktur der Probe, die beschleunigt abgekühlt und langsam abgekühlt wurden. Ein deutlicher Effekt der Kühlmethode auf die Mikrostruktur ist sichtbar. Die Probe, die langsam auf Raumtemperatur abgekühlt wurde (Ofenkühlung), zeigt eine größere Menge an (1 : 13)-Phase, verglichen mit der Probe, die schnell abgeschreckt wurde. Laut Literatur [Che17] wird aufgrund der peritektischen Reaktion eine (1 : 13)-Phase gebildet. Während des Abschreckens ist nicht genug Zeit vorhanden, um die peritektische Transformation zu vervollständigen, was zu einer geringeren Bildung der (1 : 13)-Phase führt.

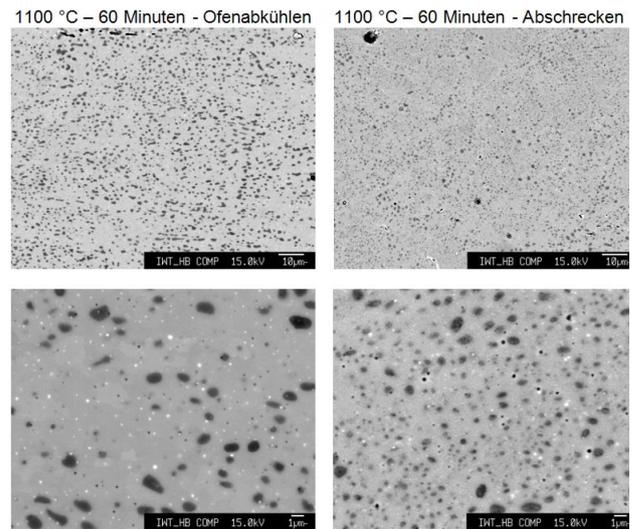


Abbildung 7 : Vergleich der Mikrostruktur der Proben mit unterschiedlichem Abschreckprozess

Die Ergebnisse der Wärmebehandlung werden im Folgenden zusammengefasst:

- Die Wärmebehandlung in einem herkömmlichen Vakuumofen baut Lanthanoxide aufgrund unzureichender Atmosphäre auf ( $\sim 2,0 \times 10^{-2}$ ) und verhindert hierdurch eine effektive Umwandlung in die (1 : 13)-Phase
- Die Wärmebehandlung mit Argon als Schutzgas in Kombination mit der Induktionserwärmungstechnologie reduziert die Bildung von La-Oxiden in der Probe. Erwünschte Ergebnisse können bei niedrigeren Temperaturen und kürzeren Zeiten erreicht werden, als es im Ofenprozess erfolgt. Für eine bessere Temperaturkontrolle ist jedoch eine weitere Entwicklung erforderlich
- Durch die Integration einer externen Turbo-Vakuumpumpe wird das Vakuum im System auf  $\sim 2,0e-5$  mbar erhöht, wodurch eine ausreichende Atmosphäre zur Verringerung der Oxidbildung und somit zur Bildung einer (1 : 13)-Phase geschaffen wird
- Langsames Abkühlen auf Raumtemperatur führt zu besseren Ergebnissen als Abschrecken in Bezug auf die Menge der (1 : 13)-Phase

#### Magnetokalorische Eigenschaften

Zur Charakterisierung der magnetokalorischen Eigenschaften wurde die Magnetisierung der Proben über der Temperatur bestimmt. Die resultierenden Messkurven erlauben sowohl die Bestimmung der Curietemperatur als auch Aussagen zur Breite des Umwandlungsbereiches und zum Anteil an  $\alpha$ -Eisen im Gefüge.

Die weiteren Wärmebehandlungsversuche wurden an Proben der Zusammensetzung Co0.4 durchgeführt, die Ergebnisse sind in Abbildung 8 dargestellt. Mittels der Thermowaage wird bei einer Wärmebehandlungsdauer von 60 min (bei 1100 °C) die geringste Restmagnetisierung gemessen. Durch

die Nutzung der Ofenkühlung wird diese weiter verringert, der entsprechende  $\alpha$ -Fe Gehalt beträgt ca. 20 %.

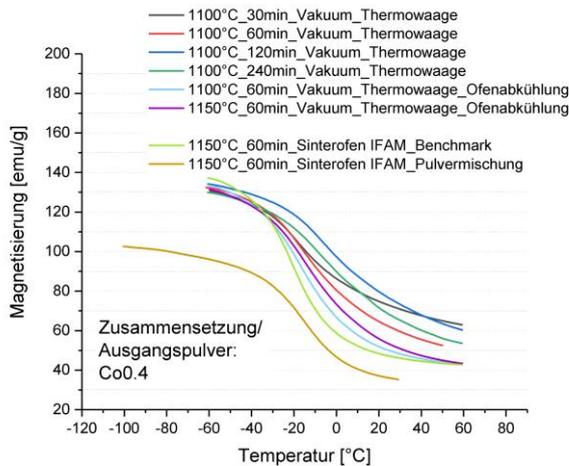


Abbildung 8: Ergebnis Magnetisierungsmessung für alle Proben des Ausgangspulvers/der Zusammensetzung Co<sub>0.4</sub>

Zum Vergleich wurden einige der Benchmarkbauteile im Sinterofen des Fraunhofer IFAM bei gleicher Temperatur und Haltedauer wärmebehandelt. Es zeigten sich dabei ähnliche Magnetisierungskurven.

Die wesentlichen Ergebnisse zu den magnetischen Eigenschaften lassen sich wie folgt zusammenfassen:

### Danksagung

Das IGF-Vorhaben Nr. 18999N/2 der Arbeitsgemeinschaft Wärmebehandlung und Werkstofftechnik e. V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

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

### Literatur

- [Che17] Chen, X.; Chen, Y-G.; Tang, Y-B.; Xiao, D.-Q.: Effect of solidification rate and excessive Fe on phase formation and magnetocaloric properties of LaFe<sub>11.6x</sub>Si<sub>1.4</sub>. Trans. Nonferrous Met. Soc. China 27 (2017), S. 2015–2021
- [Che14] Chen, X.; Chen, Y.; Tang, Y.; Xiao, D.: The system study of 1:13 phase formation, the magnetic transition adjustment, and magnetocaloric property in La(Fe,Co)<sub>13x</sub>Si<sub>x</sub> alloys. J. Magnetism and Magnetic Materials 368 (2014), S. 155–168
- [Moo13] Moore, J. D.; Klemm, D.; Lindackers, D.; Grasmann, S.; Träger, R.; Eckert, J.; Löber, L.; Scudino, S.; Katter, M.; Barcza, A.; Skokov, K. P.; Gutfleisch: Selective laser melting of La(Fe,Co,Si)<sub>13</sub> geometries for magnetic refrigeration. J. Appl. Phys. 114 (2013) 4, S. 043907

Kontakt:

Dr. Volker Uhlenwinkel, Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien, Badgasteiner Str. 3, 28359 Bremen, Tel. +49 421 218-64505, E-mail: uhl@iwt.uni-bremen

- Der Sauerstoffgehalt wird durch den LBM-Prozess nicht erhöht; eine Beeinträchtigung der magnetokalorischen Eigenschaften durch Oxidation ist nicht zu erwarten
- Sowohl die Ergebnisse der Sauerstoffmessung nach der Wärmebehandlung als auch der Messung der magnetokalorischen Eigenschaften bestätigen die beschriebenen Erkenntnisse zu geeigneten Wärmebehandlungsverfahren
- Laut der Magnetometermessung beträgt der minimal erreichte Gehalt an Resteisen ca. 20 %
- Stichversuch zu Pulvermischungen zur Einstellung der Curietemperatur zeigt vielversprechende Ergebnisse

### Zusammenfassung

Zusammenfassend kann festgestellt werden, dass die wesentlichen Projektziele – die Erzeugung komplex geformter Wärmetauscherstrukturen aus La(Fe,Si)<sub>13</sub>-Verbindungen und gezielte Variation der Legierungszusammensetzung und der Prozessparameter in allen Teilprozessen – erreicht wurden. Es wurde gezeigt, dass mittels Pulverherstellung durch Gasverdüsung und anschließendem Laserschmelzen komplex geformte Bauteile erzeugt werden können, die nach einer entsprechenden Wärmebehandlung einen magnetokalorischen Effekt zeigen. Durch Variation der Zusammensetzung ist es möglich, den Anwendungstemperaturbereich (bzw. die Curietemperatur) des magnetokalorischen Effekts einzustellen.

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages