

ZUSAMMENFASSUNG

Der Bericht fasst die Legierungsentwicklung der Stufe 2 (2. Projektjahr im Projekt ReMaP) zusammen und gibt einen Einblick in die Methodik, die Legierungsauswahl und die Untersuchungsergebnisse der Laboruntersuchungen.

Legierungen

Auf Basis der Ergebnisse aus Legierungsstufe 1 wurden mit der Unterstützung von thermodynamischen Berechnungen weitere Legierungen definiert, welche für die Laboruntersuchungen im Frage kommen bzw. die Untersuchungen der Legierungen aus der ersten Entwicklungsstufe weitergeführt. Nachfolgende Tabelle gibt einen Überblick über die chemischen Zusammensetzungen der im Berichtszeitraum untersuchten Legierungen inklusive der Legierungstoleranzen. Die Benennung der Legierungen basiert auf dem ASTM-Standard, wobei die Buchstaben die Hauptlegierungselemente und die Zahlen deren Anteile in Gewichts-% (gerundet) darstellen.

Tabelle 1: Nominelle chemische Zusammensetzungen der Legierungen für die Laboruntersuchungen

Legierung	Mg	Al [Gew.%]	Ca [Gew.%]	Mn [Gew.%]	Zn [Gew.%]
AX22	Rest	2.2 – 2.4	2.1 – 2.4	~ 0.4	0
AX13	Rest	12 - 15	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	0.3 – 0.6
AXZ111	Rest	10 - 12	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	0.8 – 1.2
AXZ113	Rest	10 - 12	0.3 - 0.5	0.15 - 0.5	2.8 – 3.2
ZX10	Rest	0	0.5 – 0.6	0	0.6 – 0.7
ZX32	Rest	0	1.5 – 2.5	0.15 - 0.5	2.5 – 3.5

Mit Ausnahme der Medizinlegierung ZX10 enthalten alle Legierungen eine kleine Menge an Mn, welches die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen durch das Abbinden von schädlichen Schwermetallen (Fe, Ni, Cu) erhöht, ohne nachteilige Effekte hervorzurufen. Die Zugabe von Calcium soll die Oxidationsneigung der Legierungen reduzieren und so die additiven Fertigungsprozesse vereinfachen. Darüber hinaus verbessert die Zugabe von Ca die Korrosionsbeständigkeit der Legierungen. Legierungen, welche für die Medizintechnik entwickelt werden, stützen sich auf die Kombination von Ca und Zn, wodurch die Korrosionsrate entsprechend der jeweiligen Gehalte der beiden Elemente genau eingestellt werden kann.

Legierungen für Strukturanwendungen

Bei den Legierungen für Strukturanwendungen wurden vor allem die im Jahr 2020 begonnenen Versuche mit AX22 und AX13 fortgeführt. Zusätzlich wurde eine leicht überarbeitete Version der Legierung AX13 erstellt, bei welcher der Aluminiumgehalt an der Untergrenze der angegebenen Toleranz angesiedelt wurde. Dadurch soll der Gehalt der intermetallischen Phase Al_2Ca an den Korngrenzen reduziert werden, während der Gehalt im Korninneren möglichst erhalten werden soll. Das gleiche Ziel verfolgen die beiden Legierungen AX111 und AX113, welche neben einem mittleren Al-Gehalt die Festigkeit vor allem durch den Zink-Gehalt erreichen sollen.

Die Legierung AX22 (Mg-Al₂-Ca₂-Mn_{0,3}) zeigte im Strangpressen hervorragende Ergebnisse und sehr hohe mechanische Festigkeiten auch ohne die Anwendung von Wärmebehandlungen. Die Strangpresstemperatur muss dabei relativ gering (< 350°C) gewählt werden. Im Gusszustand besteht die Legierung hauptsächlich aus Al_2Ca und Mg_2Ca , wobei sich bei Umformtemperatur während der Verformung weitere intermetallische Phasen vom Typ Al_2Ca ausbilden, welche in weiterer Folge das Kornwachstum während der dynamischen Rekristallisation verhindern. Die sehr feinen rekristallisierten Körner (< 3 µm) bleiben daher auch nach dem Strangpressen erhalten und tragen dadurch maßgeblich

zur Korngrenzverfestigung bei. Zusätzlich besteht die Möglichkeit, Al₈Mn₅ Phasen zu bilden, welche zur Dispersionshärtung beitragen können.

Legierungen für Anwendungen in der Medizintechnik (bioresorbierbar)

Positive Ergebnisse wurden in den letzten Jahren mit Legierungen basierend auf dem System Mg-Zn-Ca (ZX) erzielt. Als Beispiel sei hier die Legierung ZX10 genannt, welche durch die geringen Elementgehalte über derart gute Umformfähigkeit verfügt, dass Stents damit erzeugt und erfolgreich angewendet werden können. Da Stents im Einsatz stark gedehnt werden müssen, ist diese hohe Umformfähigkeit notwendig. Damit einher geht jedoch immer ein Kompromiss bei der erreichbaren maximalen Festigkeit. Je höher die Festigkeit, umso geringer auch die Umformfähigkeit. Da das potentielle Anwendungsgebiet von additiv gefertigten Teilen in der Humanmedizin weniger Stents, sondern vielmehr Knochenschrauben und ähnliche stabilisierende Strukturen sind, ist eine derartige Duktilität nicht vonnöten. Viel mehr stehen die mechanische Stabilität und daher Eigenschaften wie Streckgrenze, Zugfestigkeit, Biegesteifigkeit und Druckstabilität im Vordergrund. Im Projektjahr 2021 wurde eine Legierung auf Basis **ZX10** entwickelt, hergestellt und in additiven Prozessen verarbeitet. Durch den geringen Gehalt an Legierungselementen ist diese Legierung relativ einfach und kostengünstig herzustellen, was sie von den meisten anderen Medizintechnik-Legierungen unterscheidet. Zudem hat sich bei den Untersuchungen an der Legierung ZX32 im Projekt gezeigt, dass ein hoher Gehalt an Zink und Calcium nachteilig für die Verarbeitung in additiven Prozessen sein kann.

Nichtsdestotrotz wurden in Jahr 2021 auch die Untersuchungen an der Legierung **ZX32** weitergeführt. Diese Legierung verfolgt das Konzept der bekannten ZX10 Legierung weiter, verfügt jedoch über wesentlich höhere Gehalte an Zn und Ca. Damit wird zum einen eine höhere Mischkristallverfestigung und zum anderen eine größere Menge an ausgeschiedenen intermetallischen Phasen erreicht. Beides soll die Festigkeit steigern. Wie bei den vorigen Legierungen wurden thermodynamische Berechnungen durchgeführt, um die optimale Menge an Legierungselementen zu ermitteln. Vergleicht man die Berechnungen der beiden Legierungen im Gleichgewicht, so sieht man, dass die gleichen Phasen auftreten, diese bei der ZX32 (rechts) jedoch in viel größerer Menge vorliegen als bei ZX10 (links). Weiters erkennt man, dass sich die Phasen bei der ZX10 durch eine gezielte Wärmebehandlung komplett vermeiden lassen können, während dies bei der ZX32 nicht der Fall ist. Bei der Umformlegierung ZX10 wird derartiges Verhalten benötigt, um die hohe Umformfähigkeit und ein feines Korn nach der Umformung zu gewährleisten. Im Fall der ZX32 ist dies nicht notwendig, da das Einsatzgebiet die additive Fertigung ist und das feine Korn nach der Umformung nicht benötigt wird.

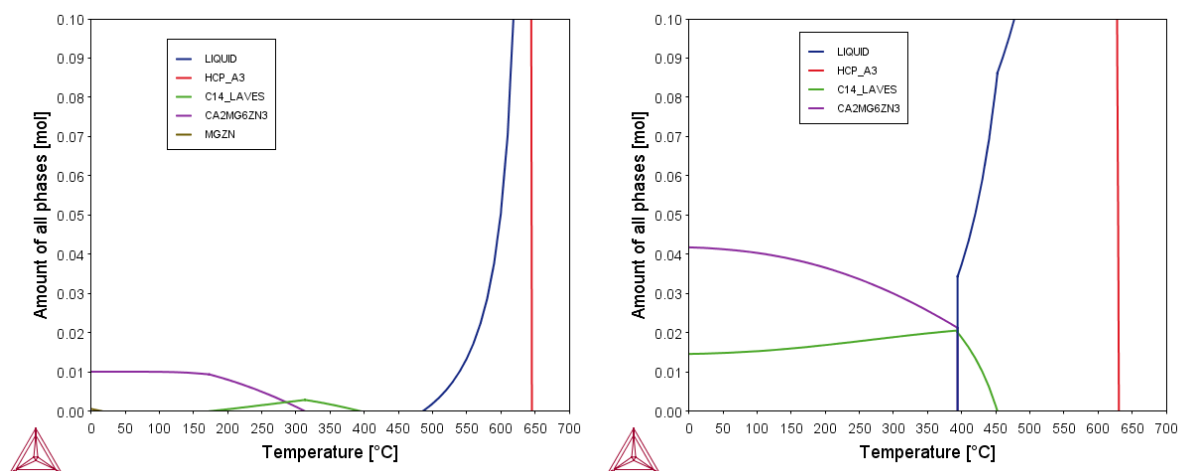


Abbildung 1: Thermodynamische Berechnungen der Legierungen ZX10 (links) und ZX32 (rechts) im Gleichgewichtszustand. Wie zu erkennen ist, beinhalten beide Legierungen die gleichen intermetallischen Phasen im festen Zustand (Mg₂Ca und eine ternäre Mg-Ca-Zn-Phase). Eine Wärmebehandlung ist bei beiden Legierungen nicht vorgesehen.

Erfahrung in der Herstellung von Vormaterialien entlang der Prozesskette

Alle genannten Legierungen wurden in einem kleinen (30 kg Fassungsvermögen) widerstandsbeheizten Tiegelofen in einem Stahliegel aus den Reinelementen (Mg, Al, Ca, Zn) bzw. als chemische Verbindung ($MnCl_2$) hergestellt und in eine Stahlform gegossen.

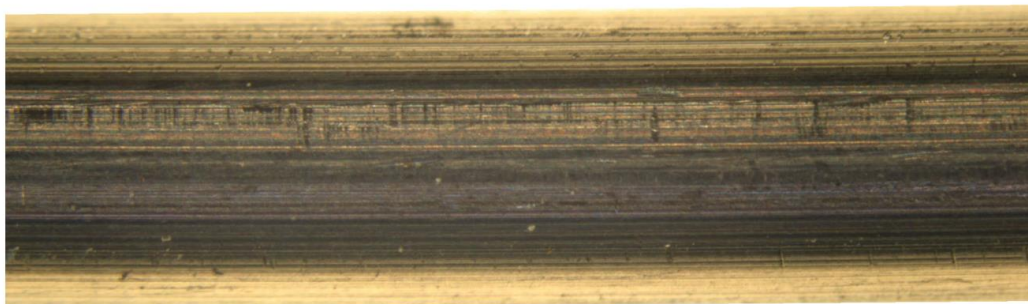
Wie sich gezeigt hat ist die Legierungsherstellung bei den Mg-Al-Ca und Mg-Zn-Ca Legierungen recht simpel und es sind mit Ausnahme von Schutzgas ($Ar+1 \text{ vol.}\% SF_6$) keine besonderen Vorkehrungen zu treffen. Einzig die Zugabe von Mn gestaltet sich in der Praxis als eher schwierig, da das Element eine geringe Löslichkeit in Mg besitzt und keine entsprechenden Vorlegierungen erhältlich sind. Bei der Mn-Zugabe über $MgCl_2$ muss entsprechend überdosiert werden (ca. +50% in Masse der gewünschten Zugabemenge) und die entstehenden Chlorgase abgesaugt werden. Davon abgesehen lässt sich der gewünschte Gehalt recht genau einstellen und stellt auch für industrielle Maßstäbe kein Problem dar.

Im Projekt wurden für Strukturanwendungen auch hochfeste Legierungen mit Anteilen an Seltenen Erden (Yttrium, Cer, Nedoym, Gadolinium) in Betracht gezogen und Laborversuche unternommen. Dies sollte insbesondere der Validierung der Mg-Al-Ca-Legierungen dienen. Wie sich gezeigt hat sind derartige Legierungen aber wesentlich komplexer in der Herstellung, da sich die Seltenen Erden nur schwer im Magnesium lösen und daher lange Standzeiten bei hohen Temperaturen erforderlich machen. Darüber hinaus sorgt die schlechte Verfügbarkeit der Elemente zu hohen Preisen, weshalb Legierungen mit Seltenen Erden im Projekt nicht näher in Betracht gezogen werden.

Analyse der Zwischenprodukte (Bolzen, Drähte, Pulver) unter Verwendung von makro- und mikro-Charakterisierungsmethoden

Weder die Legierungsherstellung noch die anschließende Drahtherstellung gestaltete sich im Projekt als Problematisch. Die gegossenen Bolzen wurden mechanisch auf den für das Strangpressen nötigen Durchmesser abgedreht und anschließend im direkten Strangpressverfahren in 2 Stufen ($\emptyset 58,5 \text{ mm} \rightarrow 35 \text{ mm}$ und in einem zweiten Schritt von $\emptyset 35 \text{ mm} \rightarrow 1,6 \text{ mm}$) gepresst. Im direkten Anschluss an das Strangpressen wurden die Drähte mit einer automatischen Haspelanlage auf Schweißdrahtspulen aufgewickelt und, sofern sie nicht direkt weiterverarbeitet wurden, in Luftdichten Säcken vakuumverpackt.

Die selbst hergestellten Drähte zeigen allesamt eine glänzende Oberfläche. Bei näherer Betrachtung konnten Längsriefen in Pressrichtung festgestellt werden, welche evtl. Probleme bereiten können, da sich Schmiermittel oder Verschmutzungen in diesen Riefen festhalten können. Bei der Weiterverwendung von verunreinigten Drähten in AM-Prozessen können diese Verunreinigungen verbrennen und zu Porositäten/Oxiden im Bauteil führen. Um dieses Risiko gering zu halten wurden alle Drähte ohne Zuhilfenahme von Schmiermitteln gefertigt und die Drähte unmittelbar vor der Verwendung in weiterführenden Prozessen mit Alkohol (Isopropanol) und einem Schleifvlies gereinigt. Nachstehende Abbildung zeigt einen dieser selbst gefertigten Drähte (ungereinigt) und die Längsriefen.



Die Mikrostrukturellen Untersuchungen zeigten ein sehr homogenes Gefüge in sämtlichen Drähten und nur geringe Anteile an Porositäten.

