

# Schlussbericht vom 31.03.2023

zu IGF-Vorhaben Nr. 20904 N

# Thema

Additive Fertigung von Bauteilen für kohlenstoffreiche Hochtemperaturumgebungen unter Verwendung von Coking und Metal Dusting unterdrückenden, katalytisch inhibierenden Grundwerkstoffen

# **Berichtszeitraum**

01.11.2019 - 31.12.2022

# Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

# Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1:Universität Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde (IEHK)

Forschungseinrichtung 2: DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)



Gefördert durch:



Bundesministerium für Wirtschaft und Klimaschutz

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

# Kurzfassung

Metal Dusting ist eine Form der Hochtemperaturkorrosion, die in chemischen Anlagen zur Synthesegasproduktion (z.B. Reformern), zu einem schnellen, aber lokal begrenzten Angriff führt. Daher bietet die additive Vorortfertigung ein großes Potential die Stillstandszeiten zu minimieren und damit Kosten einzusparen. Neben dem etablierten Ansatz, einen Schutz vor Metal Dusting über langsam wachsende Oxidschichten zu realisieren, können inhibierende Elemente wie Kupfer, Zinn oder Germanium ebenfalls eine Degradierung unterdrücken. In dem vorliegenden Projekt wurde daher die Metal Dusting Beständigkeit eines kommerziellen Ni-Cu Werkstoffs, der Legierung Monel 400, erstmalig erprobt sowie zusätzlich dessen additive Fertigung untersucht.

Die additive Fertigung wurde über das Laser Powder Bed Fusion Verfahren realisiert. Nach der Herstellung von Pulver der Legierung Monel 400 wurde ein Prozessfenster evaluiert, in dem die additive Fertigung von dichten Proben möglich ist. Der so erhaltene Werkstoff wurde im Vergleich zu konventionell gefertigtem Monel 400 hinsichtlich der Mikrostruktur und der mechanischen Eigenschaften untersucht. Für den additiv gefertigten Monel 400 wurde zwar eine verringerte Gleichmaß- und Bruchdehnung sowie eine abgeschwächte Kriechbeständigkeit festgestellt, allerdings zeigte sich eine erhöhte Beständigkeit in der zyklischen Beanspruchung. Die veränderten Eigenschaften konnten mit mikrostrukturellen Unterschieden korreliert werden, die auf die Fertigungsroute zurückzuführen waren. Die verringerten Dehnungen konnten durch eine Wärmebehandlung sowie durch einen HIP-Prozess annähernd vollständig bei Raumtemperatur behoben werden, während sie in Hochtemperaturzugversuchen abgeschwächt erhalten blieben. Innerhalb des Prozessfensters wurden die Fertigungsparameter zur weiteren Optimierung variiert und die mechanischen Eigenschaften sowie die Mikrostruktur analysiert. Allerdings fiel der Einfluss der Variation dieser Parameter gering aus, sodass der Prozess als robust zu bewerten ist. Einzelne Ausreißer, die mit Parametern nahe dem Prozessfenster gefertigt wurden, konnten mit einer verringerten Dichte korreliert werden und zeigen die Sensitivität des Prozessfensters.

Der Metal Dusting Beständigkeit des Monel 400 wurde in aggressiven Atmosphären bei erhöhtem Druck untersucht. Trotz der inhibierenden Wirkung des Kupfers trat ein Metal Dusting Angriff auf, der sich mikrostrukturell in der Ausscheidung von Kohlenstoff äußerte, die sich nach einer Inkubationsphase sowohl gleichmäßig als auch lokal verstärkt bildete. Übereinstimmend mit dem Metal Dusting Mechanismus traten oberhalb der Ausscheidungen Ausbrüche auf, da das hier neu geschaffene Volumen über mechanische Spannungen das Material zersetzte. Im weiteren zeitlichen Verlauf erstreckten sich die Ausscheidungen auf die gesamte Oberfläche und ein homogener Angriff resultierte, der von einer geschichteten Struktur aus Kohlenstoff und Werkstoff geprägt war. Der Metal Dusting Angriff des Monel 400 fiel bei 620°C stärker aus als bei 550°C, wie es auch für gängige oxidschichtbildende Werkstoffe zu erwarten wäre. Der Vergleich von additiv zu konventionell gefertigten Werkstoffen offenbarte lediglich einen geringen Einfluss der Prozessroute, der in aggressiven Bedingungen nur in Form einer veränderten Mikrostruktur hervortrat. Eine Oberflächenbehandlung erwies sich grundsätzlich als positiv, während die Art dieser einzig in den weniger aggressiven Bedingungen von Bedeutung war. Die Metal Dusting Beständigkeit wurde außerdem in Abhängigkeit der Mn- und Fe-Gehalts untersucht. Beide zeigten einen negativen Einfluss, sodass binäre Ni-Cu Legierungen dem Monel 400 grundsätzlich überlegen waren. Neben dem Monel 400 wurden weitere teils additiv gefertigte Werkstoffe hinsichtlich ihrer Metal Dusting Beständigkeit untersucht.

"Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht."

# Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Die Zielsetzung des Antrags war die Entwicklung eines Legierungskonzepts für kupferhaltige Hochtemperaturwerkstoffe für Metal Dusting-Anwendungen mittels additiver Fertigung. Als Ausgangspunkt wurde hierfür das Material Monel 400 gewählt. Im Rahmen des Projekts sollte dieser Werkstoff additiv hergestellt werden und die Fertigungsroute hinsichtlich der mechanischen Eigenschaften optimiert werden. Die so gefertigten Materialien sollten hinsichtlich ihrer Metal Dusting Beständigkeit untersucht werden und final in dem eingangs genannten Legierungskonzept gipfeln. Die Zielsetzung des Antrags gliederte sich in die folgenden drei Teilziele.

- Additive Fertigung mittels Laser Powder Bed Fusion und mechanische Untersuchungen Identifikation des Prozessfensters, in dem dichte Proben gefertigt werden können. Bestimmung von Materialkennwerten durch mechanische Prüfung und Ermittlung der Prozess-Struktur-Eigenschaften-Beziehung.
- Charakterisierung des Metal Dusting-Verhaltens der additiv gefertigten Bauteile Bestimmung des Einflusses der Fertigungsroute, Oberflächenbehandlung und Legierungszusammensetzung auf die Metal Dusting Beständigkeit von Ni-Cu Werkstoffen.
- 3. Entwicklung eines **Legierungskonzepts** eines Hochtemperaturwerkstoffs im Ni-Cu System mit einer erhöhten Metal Dusting Beständigkeit.

Im Folgenden werden die Ergebnisse, die in diesem Projekt erzielt wurden, zusammengefasst und den Teilzielen zugeordnet. Eine detaillierte Darstellung findet im Hauptteil des Berichts statt.

- 1. Zur additiven Fertigung von dichten Proben des Werkstoffs Monel 400 wurde zunächst ein Prozessfenster identifiziert und die Eigenschaften mit konventionell gefertigtem Material verglichen. Innerhalb dieses Prozessfensters wurden die Druckparameter variiert und ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften analysiert. Zur weiteren Optimierung der mechanischen Eigenschaften wurden Wärmebehandlungen und Heiß-Isostatisches-Pressen erprobt. Auch eine Variation des mischkristallverfestigenden Elementes Mangan wurde untersucht. Über die Versuche ergab sich ein tiefergehendes Verständnis der Korrelation zwischen der Mikrostruktur und den mechanischen Eigenschaften, die in der mathematischen Bestimmung der Streckgrenze aus den mikrostrukturellen Parametern gipfelte. Hiermit wurden die dominierende Verfestigungsmechanismen ermittelt, die sich vom konventionellen Werkstoff unterschieden.
- 2. Das Metal Dusting-Verhalten von additiv gefertigten Ni-Cu Werkstoffen wurde in vielfältigen Versuchen untersucht. Für den Werkstoff Monel 400 wurde der Einfluss der Temperatur, Fertigungsroute, der Oberflächenbehandlung sowie der der Legierungszusammensetzung analysiert. Begleitet wurden diese Tests von Untersuchungen der Mikrostruktur des Metal Dusting Angriffs, der in drei Stadien verlief und sich für die Ni-Cu Werkstoffe ähnelte. Neben dem Monel 400 wurden binäre Legierungen sowie die Materialien Monel K-500, ToughMet3, die Legierung 235-HR und die Legierung 699XA getestet. Die beiden letztgenannten Werkstoffe wurden zusätzlich hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenbehandlung geprüft und für die Legierung 699XA handelte es sich bei dieser Untersuchung um additiv gefertigtes Material.

3. Die beiden vorangegangenen Teilziele sollten die Grundlage zur Konzeptionierung einer Legierung bilden. Im Rahmen des Projekts ergab sich jedoch ein großer Unterschied in der Metal Dusting Beständigkeit der Ni-Cu Modellwerkstoffe und der Legierung Monel 400. Dieser Effekt stand zunächst der Entwicklung von beständigeren Legierungen im Wege, konnte allerdings im vorliegenden Projekt auf die mischkristallverfestigenden Elemente Mangan und Eisen zurückgeführt werden. Mit der Legierung Monel K-500 wurde zudem die erste Legierung des Ni-Cu-Al Systems untersucht. In diesem Zusammenhang und auf Basis der Ergebnisse konnte die Entwicklung eines Legierungskonzepts begonnen werden und erste thermodynamische Berechnungen wurden durchgeführt. Die Fortführung findet in einem bereits genehmigten AiF-Projekt statt.

# Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Zusammenarbeit der beteiligten Partner, das DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI), das Institut für Eisenhüttenkunde der RWTH Aachen (IEHK) und der projektbegleitende Ausschuss (PA), erlaubten den erfolgreichen Abschluss des Projekts. Die Forschungseinrichtungen DFI und IEHK leisteten die Entwicklungsarbeit, wohingegen die Vertreter der am PA teilnehmenden Unternehmen ihr Wissen und Erfahrung einbrachten. Im Folgenden sind die im Antrag vorgesehenen und die realisierten Transfermaßnahmen während und nach der Projektlaufzeit aufgelistet.

Die ersten Ergebnisse des Projekts wurden in der Fachzeitschrift "Oxidation of Metals" veröffentlicht sowie auf diversen Konferenzen und Tagungen präsentiert. Eine weitere geplante Veröffentlichung ist noch ausstehend. Neben dem kontinuierlichen Einfließen der Ergebnisse in die Vorlesung von Prof. Krupp und PD Dr. Galetz übernahm Dr. Jahns die Verwaltung einer Professur an der Hochschule Osnabrück. Zu dem Thema des Projekts wurde außerdem eine Masterarbeit an der Technischen Hochschule Bingen angefertigt. Neben den sechs durchgeführten Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses wurden Unternehmen zusätzlich in den Arbeitskreisen und Seminaren des ProcessNet und GfKORR e.V. über Fortschritte in diesem Projekt informiert. Auf den Webseiten des DFI und der RWTH Aachen wurde auf die Durchführung des Projekts hingewiesen.

Maßnahme	Ziel	Ort, Rahmen	Datum/Zeitraum
Einbindung der Industrie in die Projektarbeit Ansprache potentiell interessierter Unternehmen und Einladung weiterer Firmen mit Querschnitts- interessen in den	MaismannieZielEinbindung der Industrie in die ProjektarbeitGestaltung des Forschungsvorhabens unter Berücksichtigung derAnsprache potentiell interessierter Unternehmen und Einladung weiterer Firmen mit Querschnitts-Interessen des Forschungsvorhabens unter Berücksichtigung der Industrie	PA Zusammenlegen der Sitzungen des PA mit dem PA des themennahen Projekts "Untersuchung der Metal Dusting Beständigkeit hochlegierter Werkstoffe und deren Schweißverbindungen mit und hohe Onsite-Aluminisierung", IGF Nr. 20854 N, seit 28.09.2020 nach Absprache mi beiden PAs	18.02.2020 28.09.2020 28.04.2021 17.11.2021 18.05.2022 16.11.2022
PbA		Sukzessive Erweiterung des PbAs über die Projektlaufzeit	
Publikation der Ergebnisse durch Veröffentlichungen in Zeitschriften	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher Austausch, rasche Verbreitung der Ergebnisse	Veröffentlichung in der Fachzeitschrift "Oxidation of Metals"	28.06.2021
Publikation der Ergebnisse durch Beiträge bei	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher Austausch	EUROCORR 2020, Vortrag	11.09.2020
nationalen sowie internationalen		EFC Workshop WP3 "Hot Gases", Poster	Verschoben 2023
Tagungen und Kongressen		Achema Pulse, Vortrag	16.06.2021
Rongressen		EUROCORR 2021, Vortrag	21.09.2021

Maßnahmen während der Projektlaufzeit:

		HTCPM 2021, Vortrag	23.03.2021
		TMS-Conference 2021, Vortrag	17.03.2021
		TÜV Süd Tagung – Additive Fertigung von Druckgeräten, Vortrag	07.12.2021
		DGM Fachtagung Werkstoffe und Additive Fertigung 2022, Vortrag	12.05.2022
Übernahme in Lehre und Ausbildung	Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand an die	Vorlesungen "Werkstofftechnik der Metalle" von Prof. Krupp an der RWTH Aachen	Fortlaufend
	Studierenden und Auszubildenden durch enge Verzahnung von Forschung und Lehre	Vorlesung "Hochtemperaturkorrosion" PD Dr Ing. M. Galetz an der Universität Bayreuth	Fortlaufend
		Vorlesung "High Temperature Materials" von DrIng. Jahns an der Hochschule Osnabrück	Fortlaufend
		Vorlesung "Metallische Werkstoffe für die additive Fertigung" und "Metallic Materials for Additive Manufacturing" von Dr. Haase an der RWTH Aachen	Fortlaufend
		Weiterbildungskurs der DECHEMA: "Korrosion – Grundlagen und Untersuchungsmethoden"	2020 & 2021: abgesagt wg. Covid-19 Pandemie 0507.09.2022
		Abschlussarbeiten Masterarbeit	Fortlaufend 10.08.2021
		Studentische Hilfskräfte	Fortlaufend
		Doktoranden-Workshop der RWTH Aachen und der HS-Osnabrück	18.06.2021
Beiträge in Arbeitskreisen	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Statusseminare des Netzwerks TECHNOS und OpenFactory- Veranstaltungen	Fortlaufend
		Veröffentlichung der Ergebnisse in den Arbeitskreisen von ProcessNet und GfKORR e.V.	
Zusammenarbeit insb. mit KMU	Direkter Ergebnistransfer	Beratung/Durchführung von Untersuchungen im Rahmen von F&E-Projekten	Fortlaufend
Online- veröffentlichung	Vorstellung der Forschungsergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	Webseite der RWTH Webseite des DFI	Dauerhaft
Printmedien	Aktuelle Berichte aus der Forschung	Forschungsbericht der RWTH bzw. DFI Posterausstellung im Gebäude der RWTH bzw. DFI	Jährlich

Im Anschluss an das Projekt sind zwei weitere Veröffentlichungen in wissenschaftlichen Fachzeitschriften geplant und die Ergebnisse werden auf zwei akademischen Konferenzen präsentiert. Neben der Übernahme der Ergebnisse in die Lehrveranstaltungen der Projektbeteiligten wird die vorliegende Arbeit in der Habilitation von Frau Dr.-Ing. Jahns aufgegriffen. Die Zusammenarbeit mit den Mitgliedern des PAs wurde über das Projekt hinaus ausgebaut und weitere F&E-Projekte wurden bereits gestartet.

Maßnahme	Ziel	Ort, Rahmen	Zeitraum
Publikation der Ergebnisse durch Veröffentlichungen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher	geplant Oxidation of Metals	2023
in Zeitschriften	Austausch, rasche Verbreitung der Ergebnisse	geplant Corrosion Science	2023
Publikation der Ergebnisse bei nationalen sowie internationalen Tagungen und	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher Austausch	Bericht im ProcessNet- Arbeitsausschuss "Materials Engineering" und GfKORR- Arbeitskreis "Korrosionsschutz bei erhöhten Temperaturen".	Jahr 3
Kongressen		TMS-Conference 2023	03.2023
		Gordon Research Conference – High Temperature Corrosion	07.2023
Übernahme in Lehre und Ausbildung	Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand an die Studierenden und Auszubildenden durch enge Verzahnung von Forschung und Lehre	Habilitation von Frau Dr. K. Jahns	
Beiträge in Arbeitskreisen	Transfer der Ergebnisse in die Normung	Zusammenarbeit mit dem Normungsausschuss NA 012, DIN- Normenausschuss Chemischer Apparatebau (FNCA)	
Zusammenarbeit insb. mit KMU	Direkter Ergebnistransfer	Beratung/Durchführung von Untersuchungen im Rahmen von F&E- Projekten	Ab 2021
Zusammenarbeit insb. mit KMU	Direkter Ergebnistransfer	Beratung/Durchführung von Untersuchungen im Rahmen von F&E- Projekten	Ab 2020
Schlussbericht	Zusammenfassung der im Projekt erarbeiteten Ergebnisse mit dem Ziel, diese dem PA in komprimierter Form zur Verfügung zu stellen	Wird als PDF bei der Forschungsvereinigung und zum Download von den Instituts- Homepages hinterlegt. Zusätzlich wird der Bericht an den Instituten in gebundener Form vorliegen und an die TIB übermittelt.	Vorliegendes Dokument

Maßnahmen nach der Projektlaufzeit

# Verwendung der Zuwendung

Forschungseinrichtung 1: Universität Aachen, Institut für Eisenhüttenkunde

Wissenschaftlicher Mitarbeiter: 29,2 Personalmonate

Forschungseinrichtung 2: DECHEMA-Forschungsinstitut

Wissenschaftlicher Mitarbeiter: 30 Personalmonate

Das im Antrag beantragte Datenbankmodul Cu (11331: JMatPro Cu-Modul PG) für thermodynamische Rechnungen mittels JMatPro wurde am 16.10.2020 geliefert.

# Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die gesamte Bearbeitung des Projekts am DFI wurde durch einen wissenschaftlichen Mitarbeiter mit zeitweiser Unterstützung durch einen Techniker/Laboranten durchgeführt. Aufgrund der Vielfältigkeit der Arbeit mit Aufbau und Anpassung vorhandener Apparaturen auf die nötigen Atmosphären, Beschichtungs(vor-)versuchen, Beschichtungsapplikation, thermodynamischen Berechnungen, Hochtemperaturauslagerungen, deren Auswertung und Beurteilung sowie schriftlicher Berichterstattung und Korrespondenz war die Beauftragung des wissenschaftlichen Mitarbeiters mit der Projektbearbeitung notwendig und angemessen. Als Unterstützung bei der Instandhaltung der Prüfanlage, der Probenvorbereitung und Analytik in Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Arbeit war die Unterstützte er den wissenschaftlichen Mitarbeiter bei der metallografischen Präparation beziehungsweise bei der metallkundlichen Nachuntersuchung mittels REM/EDX, ESMA und XRD. Diese Arbeiten entsprechen in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und waren daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

Die Projektbearbeitung am IEHK wurde ebenfalls durch einen wissenschaftlichen Mitarbeiter mit zeitweiser Unterstützung durch eine/n Techniker/in durchgeführt. Die Bearbeitung des Projektes durch den wissenschaftlichen Mitarbeiter war notwendig und angemessen, da dieser die fachliche Expertise im Hinblick der metallographischen als auch metallphysikalischen Auswertung einbrachte. Des Weiteren war er neben der schriftlichen Berichterstattung für die Planung, Koordination und Betreuung der Versuchsaufbauten bezüglich der Pulverherstellung, additiven Fertigung und mikrostrukturellen Untersuchung (µCT, EBSD, LOM) zuständig. Ein Techniker bzw. eine studentische Hilfskraft unterstützte ihn dabei in den Versuchsdurchführungen. Der dabei außerdem für die metallografische Probenpräparation, Techniker war der Pulveraufbereitung, der Instandhaltung der Anlagen und die mechanischen Prüfungen verantwortlich. Diese Arbeiten entsprechen in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und waren daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen. Geräte bzw. Leistungen Dritter wurden nicht beantragt.

# **Förderhinweis**

Das Projekt wurde durch das Bundesministerium für Wirtschaft und Energie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.

# Additive Fertigung von Bauteilen für kohlenstoffreiche Hochtemperaturumgebungen unter Verwendung von Coking und Metal Dusting unterdrückenden, katalytisch inhibierenden Grundwerkstoffen

von M.Sc. Lukas Reiff Dr.-Ing Christian Haase Dr.-Ing. Katrin Jahns Prof. Dr. Ulrich Krupp

Institut für Eisenhüttenkunde, Universität Aachen

Aachen

und

M.Sc. Till König

PD Dr.-Ing. M.C. Galetz

DECHEMA-Forschungsinstitut

Frankfurt

DECHEMA e.V.

Frankfurt am Main 2023

# Inhaltsverzeichnis

1		Anlass des Forschungsvorhaben	12
2		Aktueller Stand der Technik	13
	2.	1 Additive Fertigung von Nickel-Kupfer Werkstoffen	13
		2.1.1 Das Laser Powder Bed Fusion-Verfahren	13
		2.1.2 Grundlagen der Prozessoptimierung	15
		2.1.3 Vergleich AM (in-situ) vs Konv. Mikrostruktur	16
		2.1.4 Nickel-Kupferwerkstoffe	19
	2.	2 Metal Dusting von Nickel-Kupfer Werkstoffen	21
		2.2.1 Mechanismus des Metal Dustings	21
		2.2.2 Metal Dusting-resistente Legierungen	22
		2.2.3 Katalytische Inhibierung durch Kupfer	24
3.	E	xperimentelle Durchführung	27
	3.	1 IEHK-Teil	27
		3.1.1 Pulverherstellung	27
		3.1.2 Additive Fertigung	27
		3.1.3 Wärmebehandlung	28
		3.1.3 mechanische Charakterisierung	29
		3.1.4 Analytische Charakterisierung	30
	3.	2 DECHEMA	32
		3.2.1 Oberflächenbehandlung	32
		3.2.2 Metal Dusting Auslagerungen	32
		3.2.3 Analytische Charakterisierung	34
4.	E	rgebnisse	36
	4.	1 Additive Fertigung (IEHK)	36
		4.1.1 Prozessroute AM vs. Konv. Monel 400	36
		4.1.2 Einfluss AM-Parameter	45
		4.1.3 Einfluss Wärmebehandlung	48
		4.1.4 Einfluss Mn-Gehalt	52
		4.1.5 Berechnung der Streckgrenze zur Bestimmung der Verfestigungsgsmechanismen .	54
	4.	2 Metal Dusting Beständigkeit	58
		4.2.1 Monel 400	58
		4.2.2 Binäre Legierungen	73
		4.2.3 Untersuchung der Referenzwerkstoffe	74
		4.2.4 Weitere kommerzielle Werkstoffe	79

5. Zusammenfassung	83
Literatur	

# 1 Anlass des Forschungsvorhaben

Metal Dusting tritt bei erhöhten Temperaturen (400 – 800°C) in reduzierenden Atmosphären ( $p(O_2) \approx 10^{-17} - 10^{-25}$  bar) auf, die mit Kohlenstoff übersättigt sind ( $a_c > 1$ ). Die Relevanz dieses Hochtemperaturkorrosionsangriffs erklärt sich über die Verbreitung derartiger Gaszusammensetzungen wie zum Beispiel in der Petrochemie, Kokereien, Gasuafkohlung, Synthesegaserzeugung. Beim Letztgenannten tritt der Metal Dusting-Angriff sowohl während der Produktion als auch weiteren Verwendung von diesem auftritt. Synthesegas ist ein Gemisch aus CO und H<sub>2</sub>, das in der chemischen Industrie zur Herstellung diverser Basischemikalien genutzt wird. In **Abbildung 1** sind die Produktionsarten und die aus Synthesegas hergestellten Produkte dargestellt.



Abbildung 1: Schema der Synthesegas-Produktion und -Verwendung.

Neben der Verwendung von beständigen Werkstoffen ist die Strategie zur Verhinderung des Metal Dustings im Allgemeinen die Vermeidung des relevanten Temperaturbereichs und der Gaszusammensetzungen, die zu diesem Angriff führen. Nichtsdestotrotz kann der Angriff in lokal begrenzten Gebieten stattfinden, in denen undefinierte oder ungewollte Abweichungen der Gasbedingungen auftreten. Die additive Vorortfertigung von Ersatzbauteilen aus einem Metal Dusting-beständigen Werkstoff bietet daher das Potential entstehende Stillstandszeiten zu minimieren bzw. weniger gefährdete Bauteilgeometrien zu ermöglichen. Auf Grund dessen wurde die additive Herstellbarkeit als eine der Eigenschaften des Werkstoffs festgelegt, für den in diesem Projekt ein Legierungskonzept entwickelt werden soll.

Konventionelle Werkstoffe erreichen ihre Beständigkeit über die Ausbildung einer Oxidschicht, die eine Barriere für die Wechselwirkung zwischen Werkstoff und Atmosphäre darstellt. Diese Wechselwirkung, die dem Metal Dusting Angriff zugrunde liegt, ist die Abscheidung des Kohlenstoffs, die erst durch die katalytische Wirkung der Oberflächen von Nickel, Eisen und auch Cobalt ermöglicht wird. Ein alternativer Ansatz ist daher, die katalytische Wirkung der Werkstoffoberflächen zu mindern, in dem inhibierende Elemente, wie bspw. Kupfer oder Zinn, hinzulegiert werden. Technisch interessant ist das Ni-Cu System, das in der Form von binären Legierungen bereits untersucht wurde und auch kommerzielle Legierungen bietet. Die Untersuchung dieser kommerziellen Legierungen hinsichtlich der additiven Fertigung und der Metal Dusting-Beständigkeit soll die Grundlage zur Entwicklung eines neuen und beständigeren Werkstoffs legen.

Seite 13 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N

# 2 Aktueller Stand der Technik

In dem vorliegenden Forschungsvorhaben soll zum einen das Metal Dusting Verhalten von Nickel-Kupfer Werkstoffen und die additive Fertigung von derartigen Legierungen untersucht werden. Das "Aktueller Stand der Technik"-Kapitel beleuchtet daher diese unterschiedlichen Themenschwerpunkte gesondert.



Abbildung 2 Schematischer Überblick der Projektthemenschwerpunkte.

# 2.1 Additive Fertigung von Nickel-Kupfer Werkstoffen

Um ein Verständnis über die additive Fertigung von Nickelkupferlegierungen zu erhalten, ist es notwendig, die verschiedenen Sachgebiete zunächst getrennt voneinander zu verstehen, um die Interaktionen richtig deuten zu können.

Zu Beginn des Kapitels 2.1 werden eingangs die Grundlagen des genutzten AM-Verfahrens "Laser Powder Bed Fusion" erklärt, um anschließend die Grundsätze der AM-Prozessoptimierung der Werkstoffe näher zu bringen. Darauffolgend wird das Unterkapitel 2.1.3 genutzt, um den mikrostrukturellen Vergleich von bereits bekannten einphasigen Materialien im Konv.- und AM-Zustand zu zeigen. Zuletzt wird das Werkstoffkonzept der Nickel-Kupferlegierung im bisherigen konventionellen Kontext erklärt.

# 2.1.1 Das Laser Powder Bed Fusion-Verfahren

Das Laser Powder Bed Fusion-Verfahren (kurz LPBF) ist mit 31% aller publizierten AM-Artikeln eines der am meist geforschten Additiven Fertigungskonzepte [1]. Bei diesem wird ein Bauteil in 2.5D-Weise hergestellt, indem ein Laser eine Vielzahl mittels Rakel aufgetragene Metallpulverschichten punktuell aufschmilzt und miteinander verbindet.

Nach jeder Pulverschicht, die verschweißt worden ist, wird die Belichtungsfläche um eine zuvor bestimmte Höhe H abgesenkt, der Kolben mit neuem Pulver wird um eine definierte Höhe angehoben und der Rakel fährt von der Startposition Richtung Endposition. Bei diesem Vorgang wird das in den Bauraum angehobene Pulver auf die Belichtungsebene transportiert. Anschließend findet der nächste punktuelle Energieeintrag des Lasers statt [2, 3]. Diese Abläufe wiederholen sich, bis das Bauteil Schicht für Schicht hergestellt worden ist. Ein Schema ist in **Abbildung 3** dargestellt.

Die Beeinflussung der Qualität des LPBF-Prozesses ist dabei von einer Vielzahl an Größen abhängig (Siehe **Abbildung 4**). Um Faktoren für den Erfolg oder Nichterfolg eines additiv gefertigten Bauteils zu bestimmen, ist es daher nötig, die beeinflussenden Parameter zu identifizieren, quantifizieren und in Verbindung miteinander zu setzen.



Abbildung 4 Fishbone Diagramm der Einflussfaktoren der Qualität, Zeit und Kosten von Bauteilen, welche mit Hilfe des LPBF-Verfahrens hergestellt worden sind [5].

## 2.1.2 Grundlagen der Prozessoptimierung

Wie eingangs beschrieben, ist es von Belang für den Erfolg der AM-Prozesses die gewählten Prozessparameter in Abhängigkeit zueinander zu verstehen und herauszufinden, unter welchen Bedingungen diese ein dichtes Bauteil erzeugen. Glücklicherweise haben sich in den vergangenen Jahrzehnten mehrere Strukturen entwickelt, um Bauteilfehler zu identifizieren und deren Quellen einzelnen Prozessparametern zuzuteilen. Eine der in diesem Zusammenhang häufig verwendeten experimentellen Systematiken ist die Identifizierung des "Prozessfensters".

Das "Prozessfenster" beschreibt einen Bereich wählbarer Parameter, in dem Bauteile optisch keine bzw. minimale makroskopische Defekte aufweisen und damit als "dicht" gelten (Siehe **Abbildung 5A**). Eine Auswahl der Maschineneinstellungen außerhalb des Prozessfensters indes lassen "poröse oder rissbehaftete" Bauteile entstehen, deren mechanische Eigenschaft aufgrund der massiven Defektanzahl in den meisten Fällen unerwünscht ist. Die Bestimmung der Prozessparameter für die Prozessfensterermittlung hängt überwiegend mit der eingebrachten Energiedichte zusammen, welche in **Gleichung 1** beschrieben wird.



Abbildung 5 A) Schema eines beispielhaften Prozessfensters innerhalb der Parameterabhängigkeit zwischen Laserscangeschwindigkeit und Laserleistung; B schematische Darstellung der in der Energiedichteberechnung verwendeten Faktoren; C) schematische Darstellung der Defektart "Fehlerhafter Anbindung (LOF), D) schematische Darstellung der Defektart "Keyholebildung"; E schematische Darstellung der Defektart " Balling". [6, 7]

$$E = \frac{P}{\nu * \Delta y * D} \tag{1}$$

Defekte lassen sich in mehrere Kategorien und Arten untergliedern. Eine Übersicht der Wichtigsten ist mit kurzer Erklärung folgend aufgelistet:

- Fehlerhafte Anbindung oder Lack of Fusion (Porosität): Falls die durch den Laser erzeugte Schmelzspur eine unzureichende oder keine Verbindung zum vorherigen gedruckten Material besitzt, wird das Pulvermaterial mit seinen Zwickeln im Zwischenraum nicht aufgeschmolzen. Dieser räumliche Defekt kann sowohl zwischen Lagen in Baurichtung (Z-Achse) auftreten (bspw. bei zu geringer Laserleistung) oder innerhalb einer Schicht (X-Y-Ebene). Bei Letzterem ist ein möglicher Grund ein zu großgewählter Spuranstand.
- Keyhole (Porosität): Der Energieeintrag des Lasers führt im Prozess neben dem Aufschmelzen auch zur Sublimation von Material. Falls bspw. die Laserleistung dabei zu hoch gewählt wird, wird die entstehende Metallgaszone zu tief in das Schmelzbad hineinragen (siehe Abbildung 5D). Die Folge ist, dass der entstandene Metalldampf bei anschließender Erstarrung nicht genügend Zeit besitzt, aus dem flüssigen Metall zuvor auszutreten, sodass im Festen Poren zurückbleiben.
- Balling (Porosität): Bei diesem Defekt ist die Schmelzspur aufgrund der gewählten Parameter instabil, sodass nach gewisser Distanz ein Abriss erfolgt. Ähnlich zu einem Wassertropfen zieht sich aufgrund der Oberflächenspannung die zurückgebliebene schmelzflüssige Phase zusammen, sodass die sogenannten "Balls" auf der Oberfläche zurückbleiben. Beim erneuten Auftragen der nachfolgenden Pulverschicht werden die Lücken der Schmelzspur zwar mit Pulver gefüllt, können aber bei der unmittelbaren Belichtungsphase nicht mehr vollständig aufgeschmolzen werden. Folglich bleiben im besten Fall unaufgeschmolzene Pulverpartikel und deren Zwickel im Bauteil zurück. Im schlimmsten Fall kann sich der Fehler über das Bauteil verschlimmern, sodass der Baujob abgebrochen werden muss
- Kaltrisse (Riss): Kaltrisse gehören zur Rissart, die unterhalb der Liquidustemperatur auftreten. Die Gründe können hierfür vielfältig sein. So können Risse durch Bildung von sekundären Phasen im Festen entstehen oder auch aufgrund von Schwindungsbehinderungen. Eine genaue Festlegung muss im Einzelnen geprüft werden.
- Heißrisse (Riss): Heißrisse oder auch Erstarrungsrisse sind Defekte, die während der Umwandlung von der Liquidus- zur Solidusphase auftreten. Zumeist liegt die Ursache darin, dass das Erstarrungsintervall der jeweiligen Legierung zu groß ist, sodass über einen weiten Temperaturbereich hinaus eine niedrigschmelzflüssige Phase im interdendritischen oder intergranularen Bereich vorliegt. Bei der Abkühlung auftretenden Spannungen, z.B. durch das Temperaturgefälle innerhalb des Bauteils, können die entstehenden flüssigen Gebiete "aufgerissen" werden.

Sobald die erste Phase der Prozessoptimierung abgeschlossen wird, kann die Optimierung der Materialgefüge innerhalb des Prozessfensters erfolgen. Im nächsten Abschnitt werden daher diese näher beleuchtet

#### 2.1.3 Vergleich AM (in-situ) vs Konv. Mikrostruktur

"Moderne Werkstoffe erhalten ihre speziellen Eigenschaften [...] durch eine spezielle Anordnung ihrer spezifischen Bauelemente, [...] die wir in der Werkstofftechnik unter den Begriffen Gefüge oder Mikrostruktur zusammenfassen" [8]. Das metallische Materialgefüge ist dabei nicht allein von der chemischen Zusammensetzung abhängig, sondern maßgeblich von der thermischen Historie des Werkstoffs. So können zwei identisch aussehende Bauteile aufgrund ihrer unterschiedlichen Herstellungsweisen wahrnehmbare differenzierte Materialeigenschaften aufweisen.

Da die additive Fertigung im Vergleich zur konventionellen Fertigung deutlich höhere Abkühlbedingungen besitzt (10<sup>4</sup>–10<sup>6</sup> K/s [3, 9] **Abbildung 6**), ist es naheliegend, dass sich die Gefügebestandteile zur konventionellen Fertigung unterscheiden. In vielen Publikationen wurden bereits die AM-Besonderheiten von einphasigen Werkstoffen näher erforscht, welche im Folgenden kurz beleuchtet werden.

#### Kornmorphologie & Textur

Die Umwandlung von flüssig zu fest erfolgt in Abhängigkeit der äußeren Randparameter. So verändert sich die Form der Erstarrungsfront oder vielmehr der Körner neben der chemischen Zusammensetzung in Relativität des Temperaturgradienten und der Kristallisationsgeschwindigkeit. Bei der additiven Fertigung können sowohl kolumnare als auch equiaxiale Wachstumsmechanismen während der Umwandlung vorkommen, die beispielsweise durch Verunreinigungen oder Anpassung der Herstellungsparameter begünstigt oder unterdrückt werden (siehe **Abbildung 6**) [10]. Während beim equiaxialen Mechanismus die Nukleation neben dem Kornwachstum vorherrschend ist, wird das kolumnare Erscheinungsbild maßgeblich durch das epitaktische Kornwachstum beeinflusst. Die Folge beim Letztgenannten ist, dass schnell wachsende Kristallorientierungen das einphasig additiv hergestellte Material dominieren und Körner sich über mehrere Schichten ausstrecken können. Die daraus resultierende Textur führt in additiv gefertigten Bauteilen zu einer Anisotropie der Materialeigenschaften in Baurichtung [11].



Abbildung 6 Linkes Diagramm: Schematische Darstellung der Wachstumsmechanismen & Abkühlraten (T) in Abhängigkeit der Kristallisationsgeschwindigkeit (v), und des Temperaturgradienten (G) mit beispielhaften AM-Verfahren nach [12]; Rechte Darstellung: Darstellung der unterschiedlichen Wachstumsmechanismen innerhalb des LPBF anhand einer einphasigen 316L-Legierung [13].

Konventionell hergestellte Bauteile und Halbzeuge müssen im Gegensatz zur additiven Fertigung über eine mehrstufige Wärmebehandlung nach der primären Erstarrung verfügen, da ansonsten eine Weiterverarbeitung im Regelfall nicht gewährleistet werden kann (Walzen, Schmieden etc.). Aus diesem Grund wird das Erstarrungsgefüge des Gussprozesses durch auftretende Rekristallisations- & Erholungsprozesse verändert, sodass das Endgefüge praktisch isotrope Eigenschaften aufweist. Eine Gegenüberstellung der Mikrostrukturen zweier beispielhafter Fertigungsverfahren von einer identischen Legierungszusammensetzung ist in Abbildung 7 angegeben.



Abbildung 7 Vergleich der Korngröße/Morphologie mittels IPF-Karte der Legierung 316L. Links: Konventionelle Fertigung; Rechts: Additive Fertigung (Z-Achse = Baurichtung) [14].

#### Versetzungsdichte

Versetzungen als ein weiterer Verfestigungsmechanismus sind ein maßgeblicher Bestandteil von Werkstoffen. In konventionellen Prozessen werden diese durch Kaltumformung (z.B. Walzen) im Material induziert. Anders bei der additiven Fertigung, da hierbei Versetzungen durch die zyklische Zug-Druckbelastung aufgrund von lokalen Temperaturinhomogenitäten während des Schweißprozesses entstehen [15]. Bei beiden Formen liegen die "Defekte" nicht vollständig zufällig im Gefüge vor, sondern ein Anteil der Versetzungen formen kleinste Strukturen, die sogenannten Subkörner.

In **Abbildung 8** ist die Stahllegierung 316L als konventionell (30% gewalzt) und additiv gefertigtes Bauteil gezeigt. Beide Grafiken weisen Strukturen (Low Angle Boundary) auf, welche mit Versetzungen in Zusammenhang stehen. Interessanterweise zeigt die kaltgewalzte Legierung Versetzungen in orientierten Scherbändern an, während die additiv gefertigte Probe regellose Kleinwinkelkorngrenzen besitzt.





Abbildung 8 Darstellung der Kleinwinkelkorngrenzen (rot) und der Großwinkelkorngrenzen (schwarz) zweier identischer 316L Legierungen. Links: Additive Fertigung; Rechts: 30% gewalztes Blech [16].

#### Inhomogenitäten (Ausscheidungen / Seigerungen / Verunreinigungen)

Neben Mikrosegregationen bei der primären Erstarrung können einige weitere Inhomogenitäten im Bauteil nach der AM-Herstellung vorliegen, welche bei der konv.-Fertigung keine Rolle spielen. So zum Beispiel muss damit gerechnet werden, dass bei der Nutzung von an Luft ausgesetzten Metallpulvern die entstanden nanometergroßen oberflächennahen Oxide mit in den Werkstoff beim Schweißprozess eingetragen werden [17]. Auch können bei Verwendung von Pulvermischungen (Powder Blends) lokale Inhomogenitäten während des Druckens nicht ausgeschlossen werden, da beispielsweise Pulverpartikel nicht vollständig in die Matrix übergehen bzw. nicht vollumfänglich aufschmelzen. Zu guter Letzt besitzen aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeit bei der primären Erstarrung Atome zu wenig Zeit, um aus der übersättigten Matrix heraus zu diffundieren. Die Folge ist, dass sich nach der Abkühlung mehr Atome in Zwangslösung als beim konv. Pendant befinden (Siehe **Abbildung 9**).



Abbildung 9 Schematische Darstellung der Lösungsvermögen verschiedener Herstellungsverfahren [18].

#### 2.1.4 Nickel-Kupferwerkstoffe

Das Nickel-Kupferphasendiagramm besitzt eine vollständige Mischbarkeit zwischen den Legierungselementen, sodass der Mischkristall dem kubisch flächenzentrierten Gitter über den gesamten Bereich zuzuordnen ist (Siehe **Abbildung 10**). So weist dieses Legierungssystem sowohl hohe Festigkeiten bei tiefen Temperaturen als auch gute Warmfestigkeiten auf [19].

Die essenzielle Fähigkeit und die Hauptanwendungen dieser Legierung finden dabei im Bereich des Korrosionsschutzes statt. So ist die Beständigkeit der Nickel-Kupferlegierungen gegen Säuren, Laugen, Salzwasser und trockene Gase (Chlorwasserstoff, Fluorwasserstoff etc.) einzigartig. Klassische Anwendungsfelder und -industrien sind der Schiffsbau, Kraftwerke, die chemische Industrie und die Lebensmittelindustrie [19].



#### Abbildung 10 Ni-Cu-Phasendiagramm [19].

Eine besondere Nickel-Kupferlegierung ist das "Monel 400". Diese technische Variante der binären Ni70Cu30-Legierung wurde im Jahre 1906 von Herrn Robert C. Stanley patentiert, als der Versuch geglückt ist, eine Legierung durch direkte Verarbeitung eines Nickel-Kupfererzes herzustellen [20, 21]. Neben Nickel und Kupfer liegen in der technischen Legierung noch Anteile an Eisen, Mangan, Aluminium und Silizium vor, welche in dem Werkstoff unterschiedliche Ziele erfüllen. Eine Übersicht ist im Folgenden gegliedert [19]:

gen)
(

Abgesehen von den Vorteilen dieser Werkstoffgruppe sind aufgrund der chemischen Zusammensetzung an dieser Stelle auch einige Herausforderungen zu nennen, die vor allem bei der additiven Fertigung auftreten können. So zeigt sich zum einen in der konventionellen Herstellung, dass die Löslichkeit von Wasserstoff in der Schmelze aufgrund des Nickelanteils erheblich sein kann. Folglich besitzt das Gefüge eine gewisse Anfälligkeit für Poren [22]. Zum anderen weist das Element Kupfer ab einer Wellenlänge von ~650 nm eine nahezu vollständige Reflexion der einfallenden Strahlung auf (Abbildung 11), sodass Laser im Bereich des "roten" Lichtes deutlich höhere Energien aufbringen müssen, um die Voraussetzung für einen Schmelzprozess zu erfüllen.

Im folgenden Kapitel 2.2 Metal Dusting von Nickel-Kupfer Werkstoffen wird die Korrosionseigenschaft dieser Legierung im Speziellen beleuchtet.



Abbildung 11 Darstellung der Absorptionskoeffizienten über die Wellenlänge verschiedener Reinmetalle [23].

# 2.2 Metal Dusting von Nickel-Kupfer Werkstoffen

Zum Verständnis der Metal Dusting Ergebnisse werden in den folgenden Kapiteln die Grundlagen des Metal Dustings sowie der Schutzmechanismen erläutert. Diese Kapitel unterteilen sich somit in einen grundsätzlichen Mechanismus und Einflüsse hierauf, in den Schutzmechanismus konventioneller Metal Dusting-resistenter Legierungen sowie in die katalytische Inhibierung durch Kupfer, die Gegenstand des vorliegenden Projekts sein soll.

#### 2.2.1 Mechanismus des Metal Dustings

Metal Dusting ist eine Form der Hochtemperaturkorrosion und beschreibt den Zerfall eines Werkstoffs zu Metallstaub, der in einer großen Menge Kohlenstoff eingebettet ist. Ein derartiger Angriff tritt bei Temperaturen von 400 – 800°C in Atmosphären auf, die mit Kohlenstoff übersättigt sind und somit eine Kohlenstoffaktivität  $a_c > 1$  aufweisen [24, 25]. Diese Übersättigung tritt auf, da die Reaktionen zur Abscheidung des Kohlenstoffs nach Gleichung (2)-(4) äußerst träge sind und nur katalysiert stattfinden. Da Nickel, Eisen und Kobalt diese Reaktionen katalysieren, findet eine Kohlenstoffabscheidung an der Werkstoffoberfläche statt, wie es schematisch in **Abbildung 12a** dargestellt ist [26].

$$CO + H_2 \to C + H_2O$$
  $a_{C;CO-Red.} = K_1 \frac{p_{CO}p_{H_2}}{p_{H_2O}}$  (2)

$$2CO \rightarrow C + CO_2 \qquad \qquad a_{C;Boudouard} = K_2 \frac{p_{CO}^2}{r_c} \qquad (3)$$

$$a_{C;Met.-Cracking} = K_3 \frac{p_{CH_4}}{p_{H_2}^2}$$
(4)

Seite 22 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N



Abbildung 12 Schematische Darstellung des Metal Dusting Angriffs auf einem ungeschützten Werkstoff [27].

Der so abgeschiedene Kohlenstoff diffundiert in den Werkstoff ein (**Abbildung 12b**) und kann sich aufgrund seiner hohen Aktivität als Graphit wieder ausscheiden (bevorzugt an Korngrenzen und Versetzungslinien; **Abbildung 12c**). Für Eisen-basierte Werkstoffe tritt zusätzlich die Bildung einer äußeren Zementit-Schicht auf, die allerdings auch katalytisch aktiv ist. Da die Graphitbildung eine Volumenzunahme darstellt, bricht der Werkstoff mechanisch in feine Körner bzw. den Metallstaub, der dem Mechanismus seinen Namen gab (**Abbildung 12d**). Die Metallpartikel verbleiben im Kohlenstoff und haben weiterhin Gaskontakt, sodass sie weiterhin die Kohlenstoffabscheidung katalysieren können und so in voluminösen Kohlenstoffaufwüchsen resultieren.

Die Triebkraft für diesen Angriff ist die Kohlenstoffaktivität, die sich nach den **Gleichungen (2)**-(4) bzw. über CALPHAD-Programme berechnen lässt und als Aggressivitätsmaß einer Gasmischung herangezogen werden kann. Direkt ersichtlich aus diesen Gleichungen ist, dass ein erhöhter Gesamtdruck diese Triebkraft für die Abscheidung aus CO-haltigem Gas erhöht. Daher wurden die Metal Dusting Versuche des vorliegenden Projekts im Allgemeinen bei 18 bar durchgeführt. Die Kohlenstoffaktivität sinkt mit zunehmender Temperatur für die Berechnung nach **Gleichung (2)** und **(3)**. Da sich entgegengesetzt thermisch aktivierte Prozesse mit steigender Temperatur beschleunigen, ergibt sich das eingangs genannte Temperaturfenster und ein maximaler Angriff bei etwa 600-650°C.

#### 2.2.2 Metal Dusting-resistente Legierungen

Der Oxidationsschutz hitzebeständiger Werkstoffe, ob nun Eisen- oder Nickel basiert, beruht auf der Bildung von schützenden Oxidschichten. Diese Schichten werden auch für den Einsatz unter Metal Dusting Bedingungen genutzt. Die gängigen Oxide sind  $Al_2O_3$  und  $Cr_2O_3$  sowie in Ausnahmefällen SiO<sub>2</sub>, die alle die katalytische Abscheidung verhindern und eine Diffusionsbarriere zwischen Atmosphäre und Werkstoff darstellen. Daher verhindern oder verzögern die Oxidschichten auf gängigen, hitzebeständigen Werkstoffen den Beginn des Metal Dustings. Dennoch kann nach einer vorangegangenen Inkubationszeit ein Angriff einsetzen. Der Mechanismus, der hierzu führt, ist in **Abbildung 13** schematisch für einen  $Cr_2O_3$ -bildenden Werkstoff dargestellt.

Seite 23 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N



Abbildung 13: Schematische Darstellung des Metal Dusting Angriffs auf einen Cr2O3-bildenden Werkstoff [26].

Zwar unterbindet eine Oxidschicht im Allgemeinen eine Kohlenstoffabscheidung (siehe Abbildung 13a), entlang von Fehlstellen, wie bspw. Mikrorissen o. Ä., kann dennoch eine Eindiffusion von Kohlenstoff auftreten und sich so die Randzone an Kohlenstoff anreichern (siehe Abbildung 13b). Durch die Oxidbildung verarmt der Werkstoff in der Randzone an dem Oxidbildner. In Folge der Aufkohlung kann der Oxidbildner zusätzlich als Karbid gebunden werden (insbesondere für Cr zu beobachten) und so die Verarmung verstärkt werden (siehe Abbildung 13b). Ein Ausheilen von Mikrorissen wird folglich erschwert und eine Kohlenstoffabscheidung an dem freiliegenden verarmten Werkstoff wird möglich (siehe Abbildung 13c). Der Angriff schreitet nun analog zum ungeschützten Werkstoff (siehe Abbildung 12) voran, sodass ausgehend von der Fehlstelle im Oxid ein halbkugelförmiger Pit in den Werkstoff hineinwächst (siehe Abbildung 13d). Die sich hieraus ergebende Pitstruktur ist beispielhaft in Abbildung 14 gezeigt. Dieser Mechanismus erklärt, dass ein höherer Gehalt des Oxidbildners dem Metal Dusting Schutz zuträglich ist, sodass in Untersuchungen von Hermse et al. ab einem summierten Cr- und Al-Gehalt von 33 Gew.% kein Metal Dusting für bis zu 4000 h beobachtet wurde [28]. Ältere empirische Grenzwerte bezogen einen gewichteten Silizium- oder Aluminiumgehalt mit ein und liegen bei geringeren Werten (Cr + 2x Si > 22. Cr + 2x Si > 24 oder Cr + 3x (Si + Al) > 24) [29 - 31].

Als "Beständig" erwiesen sich beispielsweise die Nickelbasislegierungen 693, 699XA und 602CA oder der ferritische Stahl Kanthal APMT, die alle nahe der genannten Grenze liegen. Die Erfahrung mit metallischen Ofenrohren aus der Legierung Centralloy ET 45, die über 10.000 h äußerst aggressiven Metal Dusting Bedingungen ausgesetzt waren und mit 35 Gew.% Cr oberhalb der abgeschätzten Grenze liegen, zeigen allerdings, dass auch höher legierte Werkstoffe von Metal Dusting betroffen sein können. Der Grund für derartige Einschätzungen liegt im zeitlichen Verlauf des Metal Dustings. So ist für diese Werkstoffe dem Angriff eine Inkubationsphase vorgelagert, während der lediglich eine Oxidschichtbildung zu beobachten ist (vergleiche **Abbildung 13**).

Seite 24 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N



Abbildung 14 Makroskopische Aufnahme und 3D-Konstruktion der Pitbildung auf einer oxidbildenden Legierung.

Eine weitere Möglichkeit, den Metal Dusting Angriff zu vermeiden bzw. weiter hinauszuzögern, ist das Legieren mit katalytisch inhibierenden Elementen wie Cu, Sn oder Ge. Der Effekt wird im folgenden Kapitel noch näher beleuchtet und führte in der näheren Vergangenheit zu dem Trend in Legierungen, die speziell gegen Metal Dusting entwickelt wurden, einen geringen Cu-Gehalt vorzusehen. Als Beispiele zu nennen sind hier die Haynes-Legierungen HR-235 (3,8 Gew.% Cu) sowie die Sumitomo-Legierung 696 (2,3 Gew.% Cu). Das Kupfer in diesen Legierungen verhindert die katalytische Kohlenstoffabscheidung unterhalb der Oxidschicht auf dem verarmten Substrat, wie sie in **Abbildung 13c** gezeigt ist.

## 2.2.3 Katalytische Inhibierung durch Kupfer

Die katalytische Abscheidung von Kohlenstoff auf Eisen- oder Nickel-Werkstoffen kann durch die inhibierenden Elemente, Cu, Sn und Ge, vermieden werden. Zur Erläuterung soll im Folgenden der zu Grunde liegende Mechanismus dargelegt werden.

Zur Abscheidung eines Kohlenstoffatoms adsorbiert ein Kohlenstoffmonoxid-Molekül zunächst an der metallischen Oberfläche [26]. Hier kommt es, sofern die Oberfläche katalytisch aktiv ist, zu einem Austausch von Elektronendichte nach einem sogenannten "Push-Pull" Mechanismus, der in Abbildung 15 schematisch gezeigt ist. Während dieses Mechanismus wird die zur Dissoziation des CO-Moleküls benötigte Energie in drei kleinere Teilenergien zerlegt. Der erste Schritt ist die Abgabe von Elektronendichte aus dem og-Orbital des CO-Molekül in das d-Orbital des Nickels oder Eisens. Da die Elektronendichte des Metalls nun in Summe zu hoch ist, hat es das Bestreben diese zurückzugeben. Daher wird zur Kompensation in einem zweiten Schritt Elektronendichte aus einem d-Orbital des Nickels in das nächsthöhere, antibindende  $\pi^*$ -Orbital des CO-Molekül zurückgegeben, wodurch die CO-Bindung geschwächt wird. Der dritte Schritt ist bereits das Aufbrechen der geschwächten C-O-Bindung. Das Sauerstoffatom bindet sich an ein weiteres Metallatom der Werkstoffoberfläche und desorbiert nach Reaktion mit einem weiteren CO-Molekül bzw. einem H<sub>2</sub>-Molekül nach Gleichung (2) bzw. (3). Da die d-Orbitale der inhibierenden Elemente, Cu, Sn und Ge, bereits vollständig gefüllt sind, ist bereits der erste Teilschritt dieses Mechanismus mit ihnen nicht möglich, sodass sie die katalytische Abscheidung verhindern. [32-34].



Abbildung 15 Schematische Darstellung der katalytischen Abscheidung des Kohlenstoffs.

In binären Nickel-Kupfer Legierungen konnte daher eine Zunahme der Metal Dusting Beständigkeit mit ansteigendem Kupfergehalt nachgewiesen werden. Zur Quantifizierung dieses Einflusses wurde die Rate der Kohlenstoffabscheidung *r* zur Rate von reinem Nickel  $r_{Ni}$  mit dem Stoffmengenanteil des Kupfers  $N_{Cu}$  nach **Gleichung (5)** korreliert [35, 36].

$$r = r_{Ni}(1 - N_{Cu})^n \tag{5}$$

Der Exponent *n* wurde in diesen Untersuchungen auf ~18 bestimmt und zeigt die Effektivität von bereits geringen Mengen Kupfer. Mechanistisch interpretiert gibt dieser Exponent die Anzahl der Nickelatome an, die durch ein einzelnes Kupferatom inhibiert werden. Bei Betrachtung der Abscheidereaktionen nach Gleichung (2) und (3) sowie dem Abscheidemechanismus erscheint dieser zunächst überraschend hoch. Erklärt wurde dies damit, dass vermutlich nicht die Abscheidung eines einzelnen Kohlenstoffatoms katalysiert wird, sondern von einem Graphitring oder auch einer größeren Struktur. So besteht ein epitaktischer Zusammenhang eines Graphitring mit der (111)-Nickeloberfläche, nach der ein Graphitring mit 7 Ni-Atomen für die Abscheidung an der Oberfläche bzw. mit 14 Ni-Atomen im Werkstoffinneren benachbart ist [37]. Für Sn und Ge wird dieser epitaktische Zusammenhang durch die Bildung von intermetallischen Phasen vermindert und daher als zusätzlich hemmender Effekt angeführt.

Die Metal Dusting Beständigkeit von binären Legierungen des Nickel-Kupfer-Systems wurde bereits untersucht und ab etwa 20 Gew.% wurde, wie in **Abbildung 16** gezeigt, die Kohlenstoffabscheidung weitestgehend unterdrückt [35, 38, 39]. Mit der Einführung der Legierungen HR-235 und 696 befinden sich auch erste Legierungen im Einsatz, die den Effekt des Kupfers zusätzlich zur Oxidschicht nutzen [40]. Eine Modifikation von austenitischen Legierungen (304, 310, 800H) mit Kupfergehältern von bis zu 20 Gew.% scheiterte an der Segregation des Kupfers in einer Phase, die aus einer limitierten, vom Nickelgehalt abhängenden Löslichkeit des Kupfers im Eisenbasiswerkstoff resultierte und die Aufkohlung stark beschleunigte [41]. Die systematische Untersuchung von kommerziellen Nickel-Kupfer Werkstoffen zur Beständigkeit gegen Metal Dusting wurden noch nicht durchgeführt.



Abbildung 16 Einfluss von Kupfer als Legierungselement in Nickel auf die Kohlenstoffabscheidung [38].

# 3. Experimentelle Durchführung

Das Projekt wurde durch die Forschungspartner IEHK und DECHEMA in Kooperation bearbeitet, wobei sich jeder der Partner mit einem spezifischen Schwerpunkt des Projektes beschäftigt hat. Neben zahlreichen "Jour Fixes" und ähnlichen Formaten wurden Experimente und Ergebnisse im regelmäßigen Abstand besprochen, um ein gemeinsames Vorgehen abzustimmen. Im Folgenden Kapitel werden daher die unterschiedlichen durchgeführten Untersuchungen nach der Zuteilung der Forschungsinstitute und Schwerpunkte aufgezählt, um eine einfachere Übersicht zu gewährleisten.

# 3.1 IEHK-Teil

Der Forschungsschwerpunkt des IEHK beschäftigte sich im Projekt hauptsächlich mit der Additiven Fertigung. Um verschiedene Aspekte über das mechanische Werkstoffverhalten von Nickel-Kupferlegierungen herauszufinden, wurden in diesem Projekt unterschiedlichste Verfahren und Analysemethoden verwendet, welche im Folgenden dargestellt werden.

# 3.1.1 Pulverherstellung

Der Ausgangsrohstoff für das Additive Fertigungsverfahren LPBF stellt Metallpulver dar. Die Legierungen für das Projekt wurden daher eigens in der VIGA-Anlage AU3000 der Firma Indutherm Gießtechnolgie GmbH hergestellt.

Zu Beginn jedes Verdüsungsprozesses wurde zunächst die einzelnen Legierungsbestandteile abgewogen (Reinmetalle wie Ni, Cu, Al etc.) und in einem Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ausgekleideten Tiegel bei 1650 °C aufgeschmolzen. Nach 15-minütiger Haltezeit wurde die Schmelze dann durch eine 1.5 mm breite BN-Düse unter Argongasdruck zwischen 8 – 10 bar verdüst.

Die groben Bestandteile der zunächst produzierten Rohpulver (Spratzer etc.) wurden anschließend mithilfe eines 63 µm Siebes getrennt, während die Feinanteile <10 µm mithilfe einer Windsichtanlage entfernt worden sind. Die separierten Reinpulver (**Tabelle 1**) standen abschließend nach der nasschemischen Analyse & Überprüfung der Korngrößenverteilung zur weiteren Verarbeitung mittels der AM-Anlage zur Verfügung.

Pulver	Ni	Cu	Fe	Mn	Si	AI	С
Monel 400	Bal.	31,4	1,95	1,05	0,22	0,16	0,11
Monel 400 ohne Mn	Bal.	29,9	2,23	<200ppm	0,25	0,16	0,009
Monel 400 + 2%Mn	Bal.	30,2	1,96	1,92	0,2	0,16	0,086
Ni70Cu30	Bal.	29.7	114	<200	<100	<100	0.0041
	- 0	_0,.	ppm	ppm	ppm	ppm	0,0011
Ni69Cu30Mp1	Bal	20.8	<200	0.88	<100	< 100	0.0038
NIOSOUSOIMITT	Dai.	23,0	ppm	0,00	ppm	ppm	0,0000

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung in Gew.-% der hergestellten Pulver.

# **3.1.2 Additive Fertigung**

In diesem Projekt wurden drei verschiedene Maschinen der Hersteller EOS GmbH und Aconity3D GmbH zur additiven Fertigung genutzt. Während die Maschinen EOS M290 (Roter Laser) & Aconity Mini (Roter Laser) zunächst für Vorversuche getestet worden sind, wurden die Proben für die Hauptexperimente nach einer erfolgreichen Prozessparameterstudie auf der Anlage EOS M290 (Grüner Laser) durchgeführt. Zur Ermittlung der Prozessfenster wurde die

Versuchsplanung nach dem "Design of Experiments"-Ansatz verfolgt. Die Randbedingungen für die Hauptversuche sind in folgender **Tabelle 2** aufgelistet:

Randbedingung	Prozessparameter
Laserleistung	85 – 110 W
Lasergeschwindigkeit	800 – 1050 mm/s
Hatching	70 – 90 μm
Layerhöhe	30 µm
Laserstrahldurchmesser	100 µm
Atmosphäre	Argongas
Wellenlänge des Lasers	532nm
Optics	Grüner Laser AMCM 500 W
Scanstrategie	Rotierend (60°) nach jedem Layer
Bauplatte	Ø 100 mm

Tabelle 2 Überblick der Randbedingungen der Anlage EOS M290 (Grüner Laser).

#### 3.1.3 Wärmebehandlung

Als nachfolgenden Prozess zur additiven Fertigung wurden in weiterführenden Versuchen einige der produzierten Prüfkörper mittels verschiedener Öfen wärmebehandelt. So wurde zum einen die heißisostatische Presse (HIP) QIH 32M der Firma HIP Quintus genutzt. Zum anderen wurde als drucklose Alternative der Ofen N20 HRS der Firma Nabertherm GmbH verwendet.

Der Temperaturverlauf ist dabei bei beiden Varianten identisch gewählt worden, obgleich nur beim heißisostatischen Pressen ein Druck mittels Argongas von ungefähr 100 MPa aufgebracht worden ist. Der exakte Temperaturverlauf und Druckverlauf des HIP ist in **Abbildung 17** angegeben.



Abbildung 17 Temperaturverlauf der Wärmebehandlung mittels HIP.

Seite 29 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N

# 3.1.3 mechanische Charakterisierung

Da für die Applikation neben den Korrosionseigenschaften auch die mechanischen Eigenschaften von Interesse waren, wurden diese in verschiedenen Versuchen ermittelt:



Abbildung 18 CAD-Dateien der gedruckten Baukörper (Würfel, stehende & liegende Zylinder).

#### 3.1.3.1 Härteprüfung

Die Härteprüfung nach Vickers wurde an der Universalhärteprüfanlage DIA Testor 731 Wolpert nach DIN EN ISO 6507 durchgeführt. Pro gedrucktem Probenwürfel wurden drei pyramidale Eindrücke gemittelt, um einen ersten Indikator für die mechanischen Kennwerte der Legierung und der Parameterauswahl zu erhalten und eine Entscheidungshilfe für die Auswahl der Hauptversuche zu geben.

# 3.1.3.2 Statische Zugversuche

Ausgewählte Parametersets wurden des Weiteren zur tiefergehenden Analyse mittels Zugversuchs untersucht. Hierbei wurden die Prüfkörper mit der Probengeometrie "B4x20" nach DIN 50125 hergestellt und nach DIN EN ISO 6892-1 / ISO 10113 / ISO 10275 bei Raumtemperatur mithilfe der Zwick 100 kN geprüft. Die Dehnung wurde anhand eines Videoextensometers aufgenommen.

Neben der Prüfung bei Raumtemperatur wurde ferner auch die statischen Eigenschaften bei Hochtemperatur getestet. Hierbei wurden die Prüfkörper der Probengeometrie "B4x20 zunächst auf 550 °C in einer Temperaturkammer aufgeheizt und 10 Minuten gehalten. Die Randbedingungen des anschließenden Zugversuches au der Anlage "ZwickRoell AllroundLine Z250 SN" waren identisch zum RT-Pendant nach DIN EN ISO 6892-1 / ISO 10113 / ISO 1027. Die Dehnung wurde aufgrund der hohen Temperatur mithilfe eines Laserextensometers aufgenommen.

# 3.1.3.4 Zyklische Versuche

In diesem Projekt wurden zwei verschiedene zyklische Tests mithilfe der servohydraulischen Prüfmaschine 60kN der Firma Schenk durchgeführt.

Der erste Versuch war zunächst ein "Laststeigerungsversuch" (siehe **Abbildung 19**). Bei diesem werden die Proben mit der Prüfgeometrie "B4x20" in die Maschine eingespannt und anschließend mit Thermoelementen belegt. Die Beanspruchungsart des Versuches entsprach einer Zug-Druckbelastung (R=-1), mit einer Frequenz von 20 Hz, während die Zyklenanzahl pro Messstufe (n) 20000 betrug. Der Anstieg der Spannungsamplitude  $\Delta\sigma$  nach Beendigung einer Schwingstufe war auf 15 MPa festgelegt.



Abbildung 19 Links: Schema eines Laststeigerungsversuches nach [42]. Der Temperaturanstieg der Probe dient als Indikator für die Dauerfestigkeit; Rechts: Aufbau der Probenvorbereitung, die Thermoelemente sind sowohl auf der Probe angeklebt und auf der Probenhalterung angeschweißt.

Die Vorbereitung des darauffolgenden Einstufenversuchs sind identisch mit dem Laststeigerungsversuch. Nur die Belastung (R=-1, Spannungsamplitude = 210 MPa, 20 Hz) blieb über den gesamten Versuchszeitraum identisch.

#### 3.1.3.5 Kriechversuch

Die Zeitstandversuche wurden mithilfe der ZwickRoell GmbH & Co. KGnach DIN EN ISO 204 durchgeführt. Der Versuchsaufbau bestand pro getesteten Zustand aus 5 Proben, wobei die Temperatur bei 550 °C bei allen Versuchen gleich gehalten worden ist und einzig die Beanspruchung zwischen 100 – 300 MPa variierte.

#### 3.1.4 Analytische Charakterisierung

Um eine Aussage über die Gründe der unterschiedlichen mechanischen Eigenschaften vollziehen zu können, war es nötig, eine Analyse der Gefüge durchzuführen. Hierfür wurden die Mikrostrukturen unter verschiedenen Gesichtspunkten und Größenskalen betrachtet und analysiert. Die verwendete Präparation, Apparate und Analysemethoden sind im Folgenden kurz erläutert.

#### 3.1.4.1 Probenpräparation

Die Probenpräparation beginnt zunächst mit der Einbettung der Proben in leitendes Duroplast mittels der Warmeinbettpresse Oplal X-Press der Firma ATM Deutschland GmbH. Anschließend wurden die Proben mit SiC-Papier von 80 auf 1200 grid geschliffen um darauffolgend von 6 auf 1 µm mit Diamantsuspension poliert, wobei nach jeder Stufe eine Säuberung der Oberfläche unter Ethanol im Ultraschallbad unterzogen worden ist.

Für die Analyse mittels der REM/EBSD-Methode musste im Anschluss an die Standardpräparation noch eine Elektropolitur folgen. Hierbei wurden die Proben aus der

Duroplastmasse ausgebettet, gereinigt und bei 23 V für 10 Sekunden mit Hilfe der A2-Politur an der Maschine LectroPol-5 der Firma Struers GmbH abgetragen.

## 3.1.4.2 Lichtoptische Mikroskopie (LOM)

Die zu Beginn wichtigste Untersuchungsmethode zur Optimierung der Prozessparameter ist die lichtoptische Mikroskopie. Hierbei wird in diesem Projekt die Anlage VHX6000 der Firma Keyence Deutschland GmbH genutzt, bei der die automatische Bestimmung der Porosität durch Zuteilung der Flächen mittels Grauwert erfolgt. Helle Gebiete der Probe spiegeln dabei das Material und dunkle Bereiche die Porosität wider.

Die Messung wurde dabei bei einer 150x Vergrößerung an 5 verschiedenen Stellen ausgeführt, um eine möglichst genaue Aussage über die Dichte des Bauteils und der genutzten Prozessparameter zu erhalten (siehe **Abbildung 20**).





Abbildung 20 Links: Schema eines gedruckten Würfels mit Darstellung der beispielhaften fünf Messbereiche: Rechts: Nahaufnahme der messbaren Porengröße.

# 3.1.4.3 Rasterelektronenmikroskopie / Elektronenrückstreubeugung (REM / EBSD)

Ausgewählte Proben wurden neben der LOM auch mittels Rasterelektronenmikroskopie analysiert. Dem genutzten Σigma der Firma Carl Zeiss Microscopy Deutschland GmbH standen dabei unterschiedliche Detektoren zur Verfügung. So wurden neben dem SE-Detektor auch der BSE- und Inlens-Detektor verwendet. Zur Bestimmung der chemischen Auflösung unterschiedlicher Phasen wurde der EDX-Detektor X-Max<sup>n</sup> der Firma Oxford Instruments herangezogen.

Als äußerst wichtige Analyse der AM-Mikrostruktur stellt sich die Elektronenrückstreubeugung heraus. Hierbei werden die getesteten Proben 70° gekippt, sodass der Detektor NordlysNano der Firma Oxford Instruments Kukuchi-Pattern aufnimmt. Die untersuchte Auflösung von 0,065 µm pro Pixel ermöglicht es, dass mit den gemessenen Daten mittels MTex verschiedene Aspekte des Materials berechnet werden können und somit Aussagen über Textur, Korngröße, Kornmorphologie, Taylorfaktor, Versetzungsdichte und Polfigur einer Messung getroffen werden können.

#### 3.1.4.4 weitere Messtechnik

In Vortests wurden die Proben zu Beginn des Projektes noch mit alternativen Analysemethoden betrachtet. Hierbei ist zum einen das µCT Alpha der Firma ProCon X-Ray GmbH zu nennen.

Auch wurden die Proben mit Hilfe der Konfokalmikroskopie µsurf der Firma NanoFocus AG und durch das Archimedes-Prinzip betrachtet, um Ergebnisse durch Alternativen zu ratifizieren bzw. zu validieren.

# **3.2 DECHEMA**

Das DECHEMA-Forschungsinstitut beschäftigte sich im Rahmen des vorliegenden Projekts mit der Metal Dusting Beständigkeit der durch das IEHK additiv hergestellten Nickel-Kupfer-Werkstoffe. Die angewandten Verfahren, Aufbauten und Analysemethoden werden im Folgenden vorgestellt.

# 3.2.1 Oberflächenbehandlung

Für Oxidschichtbildende Werkstoffe wurde ein signifikanter Effekt der Oberflächenbehandlung auf die Metal Dusting Beständigkeit festgestellt. In diesem Projekt wurde dieser Einfluss sowohl für den Monel 400 Werkstoff als auch für die Referenzwerkstoffe HR-235 sowie additiv gefertigtem 699 XA untersucht. Die Behandlungen zur Einstellung der Oberfläche werden im Folgenden kurz erläutert.

Vor einer Oberflächenbehandlung wurde zunächst die Stützstruktur der additiven Fertigung durch Schleifen mit P80 entfernt. Die Referenzoberflächenbehandlung, die sofern nicht weiter spezifiziert verwendet wurde, war ein Schleifen bis P1200 in den Schritten P180, P320, P500, P1000 und P1200. Das Abtragen geschah händisch an einer metallographischen Schleifmaschine. Ein weiterer Zustand wurde durch das Glasperlenstrahlen eingestellt. Hierfür wurden die Proben mit einem Druck von 5 bar mit Glasperlen des Durchmessers 90-150 µm in einem Winkel von etwa 45° für etwa 20 s pro Seite bestrahlt. Für das Elektropolieren wurden jeweils zwei gegenüberliegende Seiten bis zu 1 µm Diamantsuspension poliert, während die übrigen Seiten bis P1200 geschliffen wurden. Die polierten Seiten wurden im Anschluss elektropoliert. Weitere Proben wurde mit einer Edelstahlbürste gebürstet. Hierzu wurden die Proben in Gummiklemmbacken eingespannt. Aufgrund der geringen Größe der Proben ist der Verformungszustand dennoch niedriger als er im industriellen Anwendungsfall zu erwarten wäre.

In einem weiteren Versuch wurde die Legierung 699XA als additiv gefertigter Werkstoff hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenbehandlung untersucht. Die Oberflächenbehandlungen waren geschliffen (P1200), gedruckt, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gestrahlt und hirtisiert. Der geschliffene Zustand entspricht der zuvor beschriebenen Referenzoberflächenbehandlung. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gestrahlt (Edelkorund, 70µm Körnung) wurde durch die Universität Duisburg ohne ein vorheriges Schleifen, sodass dieser Schritt auch zur Entfernung der Stützstrukturen herangezogen wurde und entsprechend stark ausfiel. Bei dem Hirtisieren handelt es sich um einen elektrochemischen Ätzprozess zur Entfernung der Stützstrukturen.

Im Anschluss an die Oberflächenbehandlungen sowie zwischen den einzelnen Auslagerungen wurden die Proben gesäubert. Hierzu wurden sie mit VE-Wasser abgespült und zunächst in diesem und anschließend in Ethanol mittels Ultraschalls gesäubert. Im Anschluss wurden sie mit Isopropanol abgespült und getrocknet.

# **3.2.2 Metal Dusting Auslagerungen**

Zur Untersuchung der Metal Dusting Beständigkeit wurden Auslagerungen in verschiedenen Bedingungen durchgeführt. Neben unterschiedlichen Gaszusammensetzungen und Temperaturen fanden Analysen auch bei zwei verschiedenen Drücken (18 bar und atmosphärischer Druck) statt. Da sich die Aufbauten je nach Druck variierten, werden die Versuche jeweils einzeln beschrieben.

## 3.2.2.1 Auslagerung bei atmosphärischem Druck

Zur Auslagerung bei 1 bar wurde ein horizontaler Rohrofen verwendet, der in **Abbildung 21** schematisch dargestellt ist. Der Gasfluss wurde durch zwei Massendurchflussregler (MFC) kontrolliert und die Gase (H<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>-Ar sowie CO) wurden im Anschluss zusammengeführt und über eine Nafion-Membran befeuchtet. Die Nafion-Membran wurde von Wasser umspült, das durch ein Thermostat temperiert wurde. Die hier eingestellte Temperatur entsprach dem Taupunkt des gewünschten Wasserdampfgehalts. Die hierauf folgenden Gasleitungen und Rohrabschnitte, die über den Ofen hinausragen, wurden über Heizbänder über den Taupunkt des Gases erwärmt, um Kondensation und damit eine fehlerhafte Gaszusammensetzung zu vermeiden. Der Ofen verfügte über ein Quarzglasrohr und Stopfen mit Gasdurchlässen zur Isolation. Die Ofentemperatur wurde über drei Heizzonen eingestellt, die über drei Thermoelemente geregelt war. Die einzustellende Temperatur sowie die Tiegelposition wurden vor dem Versuch als Temperaturprofil über die Ofenposition ermittelt. Nach dem Ofen wurde das Gas über einen Kondensator und eine Gaswaschflasche dem Abgas zugeführt.





#### 3.2.2.2 Auslagerung bei erhöhtem Druck

Zur Durchführung von Auslagerungen bei erhöhtem Druck wurde ein horizontaler Rohrofen verwendet, der mit einem Druckrohr aus der Legierung ET45micro ausgestattet war. Das Gas für die Versuche stand in Druckflaschen zur Verfügung und wurde über Druckminderer zu den MFCs geleitet, sodass der Druck hier etwa 2 bar über dem Zieldruck lag und so eine Regelung erlaubte. Das Wasserreservoir wurde mit dem gleichen, erhöhten Druck beaufschlagt und damit in Wasserdurchfluss ebenfalls Richtung Ofen gedrängt. Der wurde über einen Massendurchflussregler geregelt. Das Wasser wurde in einer temperierten Verdampfungs- und Mischungseinheit verdampft und mit dem Gas gemischt. Die hierauf folgenden Gasleitungen und Rohrabschnitte, die über den Ofen hinausragen, wurden über Heizbänder über dem Taupunkt des Gases erwärmt, um Kondensation und damit eine fehlerhafte Gaszusammensetzung zu vermeiden. In einzelnen Versuchen wurde noch vor dem Ofen ein Bypass eingefügt, um in diesem den Wasserdampfgehalt zu messen. Hierzu wurde über ein manuelles Dosierventil zunächst der Druck auf atmosphärische Bedingungen reduziert und anschließend über einen Taupunktsensor der Wassergehalt in der Atmosphäre gemessen. In dem Druckrohr wurde ein inneres Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Rohr positioniert, um so einen Gasaustausch zwischen dem metallischen

Druckrohr und den Proben zu vermeiden bzw. zu reduzieren. Zur Temperaturisolation wurde im vorderen Bereich Mineralwolle zwischen innerem und äußerem Rohr eingebracht, wohingegen in Richtung Abgas ein Stopfen verwendet wurde. Das Gas wurde nach dem Ofen über einen gekühlten Kondensator durch einen Druckregler geleitet, der den Druck im Ofen einstellte.



Abbildung 22 Schematische Zeichnung des Aufbaus zur Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen bei 18 bar.

# 3.2.3 Analytische Charakterisierung

Neben den analytischen Methoden zur Charakterisierung der Mikrostruktur wurde insbesondere die Massenänderung der Proben als quantitative Messgröße des Metal Dusting Angriffs herangezogen und soll im Folgenden ebenfalls erläutert werden.

#### 3.2.3.1 Spezifische Massenänderung

Der Metal Dusting Angriff gängiger Werkstoffe lässt sich in zwei Zeitabschnitte einteilen. Anfangs kann sich ein Werkstoff als noch beständig erweisen und eine durchgängige Oxidschicht ausbilden sowie eventuell geringfügig aufkohlen. Diese sogenannte Inkubationszeit äußert sich in einer (geringen) Massenzunahme. Anschließend kann eine Probe, beispielsweise durch (lokales) Versagen der Oxidschicht, in eine Phase des Materialverlustes übergehen, während der der eigentliche Metal Dusting Angriff fortschreitet. Der Materialverlust äußert sich in einem Massenabnahme, nachdem die Probe von potentiellen Kohlenstoffbelägen gereinigt wurde. Daher kann die Kinetik des Metal Dusting Angriff durch regelmäßiges Messen der Massenänderung beurteilt werden. Durch den Bezug der Massenänderung auf die Probenoberfläche wird der Einfluss der Probengröße (weitestgehend) eliminiert.

Die Auslagerungen, die im Rahmen dieses Projekts durchgeführt wurden, fanden quasiisotherm statt. Dies bedeutet, dass sie in regelmäßigen Abständen unterbrochen wurden, während bei der eigentlichen Auslagerung keine Temperaturänderung vorgenommen wurde. Während der Unterbrechungen wurden die Proben nach der bereits beschriebenen Prozedur gesäubert und anschließend gewogen. Das Wiegen beinhaltet ein 30-minütiges Akklimatisieren sowie ein dreimaliges Wiegen (Mettler Toledo XP205), das in einer Standardabweichung von unter 20 µg

resultieren sollte. Bei einer höheren Standardabweichung war von einer fehlerhaften Messung auszugehen und sie wurde (nach einer Beurteilung der Fehlerursache) wiederholt. Die Bezugsoberflächen wurden in Aufnahmen eines Stereomikroskops (Leica MZ16A) ausgemessen.

#### 3.2.3.2 Probenpräparation

Zur Analyse der Mikrostruktur des Metal Dusting Angriffs wurden Schliffe der Proben angefertigt. Hierzu wurden die Proben zunächst elektrochemisch vernickelt, um einen Verlust der oberflächennahen Korrosionsprodukte zu vermeiden. Um die hierfür nötige Leitfähigkeit sicherzustellen, wurden die Proben zuvor mit Gold besputtert (Leica, EM ACE600). Anschließend wurde die Probe getrennt und eingebettet (Buehler, KonductoMet). Zur weiteren Präparation wurden die Proben bis P1200 geschliffen und anschließend bis 1 µm Diamantsuspension poliert (ATM Saphir 550).

#### 3.2.3.3 Mikroskopie

Die Probenoberfläche wurde vor der Präparation der Schliffe mittels Stereomikroskop aufgenommen sowie falls nötig mittels Elektronenmikroskopie (Hitachi FlexSEM 1000, Hitachi SU5000, ausgestattet mit EDX-Sensor EDAX) und Raman-Spektroskopie (Renishaw inVia; Laser: 532 nm und 633 nm) untersucht. Die präparierten Schliffe der Proben wurden mittels lichtoptischer Mikroskopie (Leica DMLA, DMRME, DM6000M) und Elektronenmikroskopie untersucht. Zur Erstellung von Elementverteilungsaufnahmen und quantifizierten Analyse der Legierungszusammensetzung wurde eine Elektronenstrahlmikrosonde verwendet (Jeol JXA-8100).

#### 3.2.3.4 Weitere Messtechnik

Zur Bestimmung der Parameter der Oberflächenrauigkeit wurde eine Profilometer verwendet (MarSurf XR 1).

# 4. Ergebnisse

Im Folgenden werden die Resultate der Experimente betrachtet und analysiert, um das Werkstoffverhalten der Nickelkupferlegierung im Bezug auf das Herstellungsverfahren und der Korrosionsumgebung zu verstehen.

# **4.1 Additive Fertigung (IEHK)**

Es wird zunächst das mikrostrukturelle und mechanische Werkstoffverhalten des "Monel 400" zwischen der additiven Fertigung und der konventionellen Fertigung miteinander verglichen, um anschließend herauszufinden, wie der Werkstoff durch Prozessparameterveränderung innerhalb des LPBF-Verfahrens reagiert. Das Kapitel "4.1.3 Einfluss Wärmebehandlung" zeigt die Ergebnisse des Einflusses einer nachträglichen Wärmebehandlung auf das Material, während das anschließende Kapitel 4.1.4 die Legierungsanpassung im LPBF-Prozess beleuchtet. Als Abschluss des Forschungsschwerpunktes "Additive Fertigung" wird im Folgenden noch ein zur Bestimmung Streckgrenzenberechnung Exkurs der durchgeführt, um die Verfestigungsmechanismen eindeutig zuzuordnen.

# 4.1.1 Prozessroute AM vs. Konv. Monel 400

Defekte reduzieren das mechanische Potenzial von Bauteilen, da sie eine Ursache für Schädigungsmechanismen darstellen. Ziel jedes Herstellungsverfahrens ist es daher, diese "Fehler" so gut wie möglich zu vermeiden, obgleich das Ideal eines "vollständig defektfreien Zustands" in Realität nicht erreicht werden kann. Ob ein Werkstoff in der Additiven Fertigung Erfolg hat, hängt demzufolge maßgeblich davon ab, ob die Defektdichte und die mechanischen Eigenschaften im Vergleich zum konventionellen Pendant gleichwertig oder besser ausfallen.

# 4.1.1.1 Werkstoffgefüge

#### Makroskopische Ebene

Im ersten Schritt werden die "groben Defekte" beider Herstellungsverfahren auf makroskopischer Ebene miteinander in **Abbildung 23** verglichen. Es fällt auf, dass die Form, Anzahl und Größe der vorliegenden Poren im Monel 400 nach beiden Fertigungsverfahren nahezu identisch sind. Die gemessene Differenz der optischen Dichte (<0,4%) ist vernachlässigbar klein, da der Unterschied im Bereich der erwartbaren Messschwankung des Messsystems ausfällt [43–45]. Folglich sind aus makroskopischer Sicht beide Verfahren als gleichwertig anzusehen.


Abbildung 23 Vergleich der mittels LOM gemessenen optischen Dichte von verschiedenen Herstellungsverfahren (links: AM, rechts Konventionell) bei unterschiedlichen Vergrößerungen.

### Mikroskopische Ebene

Wird die mikroskopische Ebene zu dieser Ansicht hinzugezogen, verändert sich das Bild. So weisen je nach Fertigungsauswahl die Korn- & Versetzungsstruktur deutliche Unterschiede auf, die im Folgenden kurz anhand der **Abbildung 24** betrachtet werden:

Körner & Textur: Während die konventionelle Kornstruktur vor allem geradlinige Korngrenzen (schwarze Linien im EBSD-Bild) aufweist, zeigt die AM-Struktur zackige und kurvenreiche Grenzen. Die Größe der entstandenen Körner ist bei der AM-Struktur deutlich feiner als bei konv. Pendants. Abseits der Form des Korngefüges zeigt sich auch, dass die Ausrichtung der Körner unterschiedlich ist. Bei dem konventionellen Gefüge kann anhand der gezeigten Polfigur erkannt werden, dass die Körner eine nahezu zufällige kristallographische Orientierung besitzen. Die AM-Mikrostruktur hingegen zeigt eine vergleichbar scharfe Textur.

Versetzungen: Neben den Unterschieden in Korngröße, -morphologie und -ausrichtung zeigen sich auch in der Versetzungsstruktur beider Herstellungsverfahren auffallende Differenzen. So liegen zum einen im AM-Gefüge deutlich mehr Versetzungen vor (GND-Dichte ist um Faktor 10 größer). Zum anderen sind diese messbaren Versetzungen nicht zufällig im AM-Gefüge verteilt, sondern lagern sich in sogenannten Subkörnern an. Die Folge ist, dass das feine AM-Korngefüge noch weiter untergliedert wird.



Abbildung 24 Vergleich der mittels EBSD gemessenen Ergebnisse. Gegenübergestellt sind die visuelle Darstellung der Versetzungsdichte mit angezeigten Korngrenzen, deren Kennwerte und die Texturverteilung in Zugrichtung der verschiedener Herstellungsweisen der Monel 400-Legierung.

Untersucht wurde des Weiteren, ob der Gefügebestandteil "Ausscheidung" in einem der beiden Verfahren im signifikanten Ausmaß vorkommt, da anhand thermodynamischer Gleichgewichtsberechnungen (Abbildung 25) eine Ni<sub>3</sub>Al-Ausscheidung (L12) nicht ausgeschlossen werden kann. Bei den Inlens-Aufnahmen in Abbildung 25 konnten diese aber weder im konventionellen noch im additiven Zustand bei unterschiedlichen Größenskalen nachgewiesen werden.

Die kleinen sichtbaren hellen Partikel der REM-Bilder, sind dementsprechend keine Ausscheidungen, sondern Verunreinigungen bzw. Oxide, die im Herstellungsprozess unvermeidbar sind. Eine Bestätigung dieser Annahme ist in **Abbildung 26** ersichtlich, da die EDX-Messungen sowohl unerwünschte chemische Elemente (P, Mn Zr etc.) als auch erhöhte Sauerstoffgehalt aufweisen. Die schwarzen "Löcher" im interdendritischen Gebiet der AM-Struktur stellen indes Überätzungen dar, die auf die Elektropolitur zurückzuführen sind. Beleg hierfür ist, dass in **Abbildung 27** ausschließlich im überätzten Bereich zwischen Dendriten diese

"Mikro-Porosität" auftritt, da die chemische Zusammensetzung an diesen Stellen aufgrund von Seigerungseffekten ähnlich zu Korngrenzen anfälliger für das Politurmittel ist.



Abbildung 25 Oben: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung des Monel 400 mittels FactSage, Unten: REM-Aufnahmen (Inlens) unterschiedlicher Vergrößerungen beider Gefüge.



Ni70Cu30 (AM nach HIP) Monel 400 (AM nach HIP) Abbildung 26 REM-Aufnahme mit überlagerter EDX-Messung von Proben (Fettgedruckt = Fremdatome); Links: binäre AM-Ni70Cu30-Legierung nach HIP, Rechts: technische AM-Monel 400-Legierung nach HIP.



Abbildung 27 Inlens-Aufnahme der Monel 400-AM Struktur im Übergangsbereich der Elektropoliturätzung.

## 4.1.1.2 Mechanische Eigenschaften

Nachdem die Unterschiede in der Gefügestruktur zwischen den beiden Herstellungsverfahren von Monel 400 beleuchtet wurden, werden im Folgenden die daraus resultierenden mechanischen Eigenschaften betrachtet und verglichen.

### Statische Eigenschaften

Die Ergebnisse des statischen Zugversuches zeigen sowohl die beiden zu vergleichenden Zustände von Monel 400 als auch deren Relation zu den im Forschungsprojekt vorliegenden Vergleichsprodukten Alloy 699XA und Haynes 235 (**Abbildung 28**). Während die Vergleichslegierungen sowohl bei der Gesamtdehnung, Bruchdehnung als auch bei der Zugfestigkeit der Monel 400-Legierung überlegen sind, kann der additiv gefertigte Zustand (blaue Kurve) eine höhere Streckgrenze vorweisen.

Werden die Monel-Zustände miteinander verglichen, fällt auf, dass die Zugfestigkeit bei Beiden nahezu identisch ist, während die Dehnungen und die Streckgrenze eindeutige Unterschiede

offenbaren. Die Verfestigungskurve beider Zustände zeigt außerdem, dass der additiv gefertigte Zustand ein deutlich geringeres Potential an Verfestigung durch Versetzungsbildung besitzt, da dieser ohnehin schon ein sehr hohes Maß an Versetzungsdichte aufweist. Die Folge ist, dass das Streckgrenzen-Zugfestigkeitsverhältnis beim AM-Verfahren kleiner ausfällt.



Abbildung 28 Darstellung des statischen Zugversuches bei RT der verschiedenen Zustände und deren Verfestigungskurve.

Wird die Betrachtung der statischen Eigenschaften auf die Hochtemperatur erweitert (**Abbildung 29**) können ebenfalls interessante Erkenntnisse gewonnen werden. Während bei allen Legierungen erwartungsgemäß die Festigkeiten mit steigender Temperatur abnehmen, kann zwischen den Zuständen ein markanter Unterschied in der Dehnung beobachtet werden. So besitzen die Vergleichslegierungen Alloy 699XA und Haynes 235 die nahezu identische Bruchund Gleichmaßdehnung wie die RT-Pendants, während beim konventionellen Monel 400-Zustand (rote Kurve) eine Abschwächung der Gleichmaßdehnung vorliegt. Beim additiv gefertigten Zustand von Monel 400 verringern sich sogar alle Kennwerte, sodass die Bruchdehnung nur noch ca. 25% der ursprünglichen Verlängerung bei Raumtemperatur entspricht.

Bei der Betrachtung der Verfestigungskurven kann bei beiden Monel-Zuständen eine für kfz übliche Abschwächung der Verfestigung mit steigender Temperatur nachgewiesen werden, während die Vergleichslegierungen einen für Ni-Cr üblichen Portevin-Le-Chatelier Effektaufweisen [46, 47].



Abbildung 29 Darstellung des statischen Zugversuches bei 550°C der verschiedenen Zustände und deren Verfestigungskurve.

Die Bruchflächen der Monel 400-Zustände (**Abbildung 30**) deuten auf einen intrinsischen Effekt für das geringere Abschneiden des AM-Zustandes bei 550°C hin. So zeigt sich, dass der additiv

gefertigte Monel 400 bei hohen Temperaturen einen Wechsel des Bruchmechanismus unterläuft, sodass statt eines duktilen Wabenbruchs ein intragranularer Sprödbruch vorliegt.



Abbildung 30 Vergleich der zum statischen Zugversuch zugehörigen Bruchflächen bei RT und 550°C der Monel 400-Legierung.

### Zyklische Eigenschaften

Neben den statischen Eigenschaften der Monel 400-Legierungen, war es von Interesse herauszufinden, wie sich die zyklischen Eigenschaften des additiv gefertigten Zustands im Vergleich zum konventionellen Pendant verhalten. Daher wurden im Projekt Laststeigerungsversuche durchgeführt, um einen ersten Überblick zu erlangen (**Abbildung 31**).

Die Ergebnisse zeigen gegen die Erwartung, dass der additiv gefertigte Zustand einen deutlich höheren Schwellwert besitzt, ab dem durch die aufgebrachte Spannungsamplitude eine Materialveränderung stattfindet (300 vs. 165 MPa). Interessanterweise versagt außerdem der AM-Zustand nach Erreichen des Schwellwertes schon nach zwei weiteren konventionelle Spannungserhöhungen, während der Zustand vier zusätzliche Spannungserhöhungen aushält. Folglich ist es nicht verwunderlich, dass die intrinsische Erwärmung (Temperaturdifferenz vom Schwellwert zum nachfolgenden Minimalwert) beider Proben sich deutlich unterscheiden (AM= +ca 1°C; Konv=ca. +65°C).



Abbildung 31 Darstellung der Ergebnisse der Laststeigerungsversuche (Rote Kurve ist die geglättete Temperaturdifferenz, Grün = Schwellwert ab der die intrinsische Erwärmung stattfindet); Links: AM-Zustand, Rechts: konventioneller Zustand.

Bei dem nachfolgenden Einstufenversuch wurden die beiden Herstellungsverfahren bei einer konstanten Spannungsamplitude belastet (**Abbildung 32**). Diese wurde dabei so gewählt, dass der Wert zwischen den beiden Schwellwerten liegt. Der Trend, dass sich der AM-Zustand deutlich besser gegen die zyklische Belastung behauptet kann, wird in diesem Versuch bestätigt, obgleich eine Dauerfestigkeit des AM-Zustandes nicht erreicht worden ist (<5.000.000 Zyklen). Bei beiden Zuständen konnten über die Beanspruchungsdauer mehrere plötzliche Temperaturveränderungen (rote Pfeile) nachgewiesen werden, die auf eine intrinsische Materialveränderung schließen lässt.



Abbildung 32 Einstufenversuch mit konstanter Spannungsamplitude von R=-1, Spannungsamplitude = 210 MPa, 20 Hz.

An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die zyklischen Experimente zunächst nur einen ersten Überblick über die Materialverhalten geben sollen und dass genaue Kennwerte

(Dauerfestigkeit etc.) erst durch zukünftige aufwendige statistische Wöhlerversuche ermittelt werden können. Dennoch scheint das AM-Gefüge nach den ersten Tests gleichwertig oder potenter gegen zyklische Belastung zu sein.

### Zeitstandfestigkeiten

İ.

Die gewünschten Applikationstemperaturen des Projektes von 550°C liegen laut der Theorie knapp oberhalb der Kriechtemperatur ( $T_{Kriech}$ =>40%  $T_{Schmelz}$  [K]). Es sollte daher aufgeklärt werden, ob ein Kriechen bei dieser Temperatur überhaupt auftritt und falls ja, welcher Monel-Zustand eine höhere Kriechbeständigkeit besitzt.

In **Abbildung 33** sind die Ergebnisse dieser Fragestellungen aufgezeigt und es kann somit bestätigt werden, dass bei beiden Zuständen ein Kriechen bei 550°C stattfinden kann. Interessanterweise unterscheiden sich beide Zustände aber in deren Beständigkeit. So bricht der AM-Zustand bei gleicher Belastung (z.B. 250 MPa) schon nach einer deutlich kürzeren Kriechzeit (6 Stunden vs. 12 Minuten). Auch ist die Kriechdehnung um ein Vielfaches geringer (15 vs. 0,2%).



Abbildung 33 Doppeltlogarithmische Darstellung der Kriechdehnungen unterschiedlicher Belastungen von Monel AM vs konventionell bei konstanter Temperatur von 550°C.

Zusammenfassend konnte im Projekt gezeigt werden, dass das Gefüge und das daraus resultierende Materialverhalten massiv von der Herstellungsweise abhängig ist. So ist es nicht verwunderlich, dass aufgrund der Fertigung und die dadurch differierenden Wärmehistorien die Gefügebestandteile im unterschiedlichen Maße beeinflusst wurden. Es passt ins Bild, dass der AM-Zustand aufgrund der vorliegenden beträchtlichen Versetzungsdichte eine höhere Streckgrenze bei gleicher Zugfestigkeit, mindestens gleichwertige Beständigkeit gegen zyklische Belastungen und eine geringe Kriechbeständigkeit im Vergleich zum konventionellen Monel 400 besitzt. Auf die mögliche Erklärung der Bruchdehnungsreduktion Temperatur des AM-Zustandes bei steigender wird an dieser Stelle auf **Kapitel 4.1.3 Einfluss Wärmebehandlung** verwiesen.

# 4.1.2 Einfluss AM-Parameter

Nachdem der Vergleich zwischen der konventionellen und additiven Fertigung abgeschlossen ist, wird in diesem Abschnitt der Einfluss der Parametervariation des LPBF auf das Materialverhalten von Monel 400 näher beleuchtet. Die zu untersuchenden Parameter wurden dabei anhand einer Prozessparameterstudie ermittelt und so gewählt, dass das Prozessfenster möglichst breit abgedeckt wird (**Abbildung 34**).



Abbildung 34 Darstellung der Prozessfensteroptimierung (links: 1 Iteration, rechts: finale Iteration) in Abhängigkeit der optische Dichte von Monel 400 und Hervorhebung für die weiteren Versuche gewählten Parameter.

Interessanterweise führte die Auswahl der Laserleistung nicht bei allen Proben zu einer Dichte von >99,5% (**Abbildung 35**). So zeigt die Laserleistung bei den ersten Druckversuchen von 85W und 105W eine höhere Porosität als erwartet. Eine mögliche Erklärung ist, dass die ausgewählte minimale und maximale Leistung an den jeweiligen Grenzen des Prozessfensters liegen. Eine Veränderung der Randbedinungen (bspw. Außentemperatur, Pulverfeuchte, unterschiedliche Maschinenbenutzer etc.) könnte dazu führen, dass sich das Prozessfenster leicht verändert, sodass sich die gewählten Parameter plötzlich außerhalb des Prozessfensters befinden.



Abbildung 35 Darstellung der optischen Dichte der unterschiedlichen Druckjobs im Verhältnis mit der Dichte des konventionellen Monel 400; Rechts: Schema der ausgewählten Parameter an den Grenzen des Prozessfensters.

Die Erwartung aus der Literatur bzgl. der Mikrostruktur, dass mit steigender Laserleistung ein Anstieg der Schmelzbadgröße und demzufolge eine Veränderung der Mikrostruktur folgt, konnte in den Proben mit einer Dichte >99,5% nicht nachgewiesen werden [48, 49]. So kann weder in der Versetzungsdichte, Korngröße oder Textur ein signifikanter Unterschied bzw. Trend mit steigender Laserleistung aufgezeigt werden (**Abbildung 36**). Zusammenfassend kann die Hypothese aufgestellt werden, dass Monel 400 innerhalb des kleinen Prozessfensters ein robustes Material darstellt, welches geringe bis keine Veränderung gegenüber der Laserleistung aufweist.

Diese Behauptung wird bei Betrachtung der statischen Zugversuche verstärkt, da die Kennwerte (Streckgrenze, Zugfestigkeit, Gleichmaßdehnung und Bruchdehnung) sich zwischen den "dichten" Bauteilen (blaue Punkte von 85W bis 105W) nicht unterscheiden bzw. keine signifikante Variation bei RT und 550°C nachgewiesen werden kann.



Abbildung 36 Übersicht der Mikrostrukturbestandteile (Korngröße, Versetzungsdichte und Textur) im Vergleich zur Laserleistung.



Abbildung 37 statische Zugversuchskennwerte bei RT und 550°C in Abhängigkeit der LPBF-Laserleistung von Monel 400.

Auch die bereits erwähnte Annahme, dass das Prozessfensters in Abhängigkeit zu den Randparametern beweglich und folglich die ersten Druckjobs von 85 und 105W außerhalb des Prozessfensters liegen, wird durch Betrachtung der mechanischen Kennwerte (grüne und rote Punkte) bestärkt.

Laut dieser Theorie befindet sich die Probe 85W (rote Punkte) im Bereich des LOF-Defektes, was zur Folge hätte, dass einzelne Poren im Gefüge aufgrund der Entstehung eindeutig größer ausfallen sollten als die statistisch verteilten Keyholeporen der Probe "105W" (grüne Punkte). Dementsprechend würde nur beim LOF-Defekt eine deutliche Reduktion des Bauteilquerschnitts auftreten, da die Keyholeporen in der gleichen Größenordnung wie die Gasporen der "dichten" Bauteile sind. Unterhalb eines gewissen Schwellwerts zeigen diese den gleichen Effekt, da die kleinstmögliche Fläche gegenüber der Zugkraft zwischen dem "dichten" Bauteil und dem Keyholebauteil deckungsgleich sind. Ein Schema dieser Erklärung ist in **Abbildung 38** gezeigt.



Abbildung 38 Vergleich der Defektstrukturen auf die Reduktion der Spannungsfläche.

Zusammenfassend konnte in dem Projekt gezeigt werden, dass Monel 400 gegenüber Prozessparametervariationen innerhalb des Prozessfensters sich als robust herausstellt. Beim Vergleich der porösen Bauteile konnte des Weiteren unterstrichen werden, dass die Porosität als einzelner Kennwert nur bedingt Aufschluss über die mechanischen Kennwerte liefern kann. Wichtiger sind das Verständnis über die Porenanzahl, -größe und -form.

### 4.1.3 Einfluss Wärmebehandlung

Während das letzte Kapitel zeigen konnte, dass keine signifikanten Gefügeveränderungen innerhalb des AM-Prozesses stattfinden, soll in diesem Abschnitt geklärt werden, inwiefern die nachträgliche Wärmebehandlung das AM-Gefüge umformen kann.

Zunächst wird der Einfluss des heißisostatischen Pressens unter die Lupe genommen. So zeigt sich in **Abbildung 39** beim Vergleich der makroskopischen Gefüge beim Bauteil mit der geringsten Dichte (1. Druckjob 85W), dass durch das Aufbringen des 100 MPa großen Argon-Drucks während des Glühens alle makroskopischen Defekte vollständig geschlossen werden können. Die Dichte nach dem HIP ist somit bei allen Proben (85-105W) im Anschluss an die Wärmebehandlung nahezu identisch (>99,9%).

Auch konnte beim HIP nachgewiesen werden, dass sich die Mikrostrukturbestandteile "Versetzungsdichte und Korngefüge" verändert haben (**Abbildung 39**). So zeigt das Korngefüge des HIP-Zustands, dass eine Rekristallisation stattgefunden hat, da die Korngrenzen (schwarze Linien) nun geradlinig anstatt zackig verlaufen und die Textur nach der Wärmebehandlung sich deutlich abgeschwächt hat. Dennoch kann erkannt werden, dass partielle Bereiche weiterhin eine hohe Versetzungsdichte und Subkörner aufzeigen, obgleich durch Erholungsvorgänge die Höhe der Versetzungsdichte in diesen Gebieten reduziert worden ist (erhöhte Rotfärbung). Da die Glühzeit des HIP mit 3 Stunden bei 1150°C gegenüber dem Normalisierungsglühen (ca. 15 Minute bei <1000°C) von Monel 400 sehr lang gewählt worden ist, kann davon ausgegangen werden, dass dem Rekristallisationsprozess in Theorie genügend Zeit gegeben worden ist, um ein vollständig rekristallisiertes Gefüge zu erzeugen. Folglich muss ein intrinsisches Merkmal Grund für das Stoppen der Korngrenzbewegung vorliegen.

Es wird an dieser Stelle davon ausgegangen, dass wahrscheinlich die bei der Herstellung eingebrachten Fremdpartikel/Oxide die Korngrenzbewegung behindert haben. Bestärkt wird diese Annahme dadurch, dass die gefundenen Verunreinigungen zumeist an den Korngrenzen des HIP-Gefüges nachgewiesen worden sind (**Abbildung 26**). Folglich sind die Gebiete mit hoher

Versetzungsdichte nur Überbleibsel der vorherigen AM-Struktur. Ein ähnliches Verhalten wurde in der Literatur bei 316L bereits beobachtet [49, 50].



Abbildung 39 Vergleich des AM-Gefüges vor und nach der Wärmebehanldung (HIP) von Monel 400; Oben: Makrostruktur, Mitte: Versetzungsgefüge/Korngröße; Unten: Textur.

Die Auswirkung dieser unterschiedlichen Mikrostrukturen können in den mechanischen Experimenten betrachtet werden. Es zeigt sich, dass die geglühten Proben aufgrund der Reduktion der Textur bzw. Veränderung der Kornmorphologie durch die Rekristallisation isotropes Verhalten aufweisen. Folglich kann mithilfe der Wärmebehandlung die fertigungsabhängige Anisotropie eliminiert werden. da keine Festigkeit und Dehnungsunterschiede mehr ersichtlich sind (siehe Abbildung 40).



Abbildung 40 Vergleich der statischen Zugversuchsergebnisse der AM (Asbuilt)- und HIP-Proben im Verhältnis zu deren Ausrichtung während des LPBF-Prozesses.

Auch der Vergleich der wärmebehandelten Zustände mit den in **Kapitel "4.1.1 Prozessroute AM vs. Konv."** 4.1.1.2 Mechanische Eigenschaftengemessenen Ergebnissen weisen in **Abbildung 41** ein interessantes Bild auf. So wird es ersichtlich, dass die geglühten AM-Zustände bei RT nahezu die identischen mechanischen Eigenschaften wie die konventionellen Pendants besitzen (Festigkeit, Dehnung, Verfestigung), obgleich der HIP-Zustand (mit Druck) geringfügig bessere Werte erzielt hatte als die Wärmebehandlung ohne Druck. Grund hierfür ist, dass bei der normalen Glühung aufgrund des ausbleibenden Drucks die Defektdichte der produzierten Prüfkörper nicht geschlossen worden sind, sodass die Porosität um einige Faktoren größer ausfällt.

Zum anderen kann bei der Betrachtung der Heißzugversuche dargestellt werden, dass bei Temperaturen von 550°C zwar die Festigkeitswerte (Streckgrenze & Zugfestigkeit) zwischen Konventionell und "Gehipten" gleich sind, aber die Gleichmaßdehnung und Bruchdehnung weiterhin deutlich hinter den Erwartungen zurückliegt.



Abbildung 41 Abbildung der statischen Zugversuchsergebnisse bei RT und 550°C von verschiedenen Zuständen.

Werden die Bruchflächen zur letztgenannten Aussage hinzugezogen, fällt auf, dass sich der HIP-Zustand bei 550°C (**Abbildung 42**) zwischen dem schon gezeigten konventionellen Zustand (**Abbildung 30**) unterscheidet. So ist in der Abbildung ersichtlich, dass bei hoher Temperatur das HIP-Gefüge sowohl Bereiche des Wabenbruchs als auch des Sprödbruchs besitzt. Auffällig ist hierbei, dass der Sprödbruch des HIP-Zustand anstatt Intragranular (wie im As built-Zustand) entlang der Korngrenze verläuft, sodass die Vermutung bestärkt wird, dass die partielle Rekristallisation und folglich die Gebiete bzw. der Übergang von hoher Versetzungsdichte Ursache für die geringe Gleichmaßdehnung darstellt.



Abbildung 42 Vergleich der Bruchflächen zwischen AM (as built )- und des HIP-Zustands bei RT und 550°C.

Zusammenfassend lässt sich in diesem Projektabschnitt zeigen, dass die Wärmebehandlung ein Verbindungsglied zwischen der AM- und der konv. Fertigung darstellt, da hiermit die Mikrostruktur vom einen in den anderen Zustand transformiert werden kann. Es konnte des Weiteren demonstriert werden, dass Gebiete hoher Versetzung die vermeintliche Ursache für die geringe Dehnung bei 550°C darstellen.

Zu guter Letzt konnte gezeigt werden, dass das HIP-Verfahren ausgezeichnet für die Reduktion der makroskopischen Defekte genutzt werden kann. Sollten in Zukunft die AM-Prozessbedingungen des Monel 400 so weit verbessert werden, dass die Probekörper im "Asbuilt" Zustand die gleichen Dichten des jetzigen HIP-Zustands besitzen, sollte die normale Glühbehandlung gleichwertig zum HIP sein.

### 4.1.4 Einfluss Mn-Gehalt

Neben der Variation der Mikrostruktur durch Abstimmung der Prozessparameter und einer nachträglichen Wärmebehandlung wurde in diesem Projekt auch die Anpassung Legierungszusammensetzung überprüft. Ein Hauptaugenmerk wurde dabei auf das mischkristallverfestigende Element Mangan gelegt.

Um den Einfluss genau differenzieren zu können, wurde zum einen bei der technische Monel 400-Legierung der Mn-Gehalt zwischen 0 – 2 Gew.-% verändert. Zum anderen wurden die binären Vergleichsmaterialien Ni70Cu30 und Ni69Cu30Mn1 genutzt, um die Bedeutung der restlichen Legierungselemente (Fe, Al, Si etc.) einschätzen zu können. Eine Übersicht der gedruckten Legierungen ist in **Abbildung 43** ersichtlich. Eine chemische Veränderung zwischen dem Pulverzustand und der gedruckten Legierung (z.B. durch Evaporation) konnte bei keinem der getesteten Prüfkörper nachgewiesen werden (Vergleich **Tabelle 1** zu **Tabelle 3**)



Abbildung 43 Vergleich der makroskopischen Prüfkörper entlang der BR von verschiedenen Legierungen mit variierenden Mn-Gehalten. Zusätzlich sind die verwendeten Maschinenparameter für die jeweilige Legierung aufgezählt [Laserleistung, Scangeschwindigkeit, Hatchabstand].

Gedruckte Legierung	Ni	Cu	Fe	Mn	Si	AI	С
Monel 400	Bal.	31,1	1,96	1,05	0,23	0,16	0,11
Monel 400 ohne Mn	Bal.	29,5	2,22	<200 ppm	0,25	0,16	0,009
Monel 400 + 2%Mn	Bal.	30,2	1,97	1,89	0,23	0,16	0,098
Ni70Cu30	Bal.	29,6	<200 ppm	<200 ppm	<100 ppm	<100 ppm	0,0039
Ni69Cu30Mn1	Bal.	29,4	<200 ppm	0,87	<100 ppm	<100 ppm	0,0029
konv. Monel (Vergleich)	Bal.	32,5	1,95	0,97	0,15	0,16	0,12

Tabelle 3 Chemische Zusammensetzung in Gew.-% der hergestellten AM-Bauteile.

Bei der Prozessparameteridentifikation hat sich herausgestellt, dass jede Legierung ein abweichendes Prozessfenster besitzt, sodass die optimalen Parametersets für jeden Werkstoff geringfügig unterschiedlich sind. Zwischen den Parametern der Legierung Monel (0%Mn) und Monel (2%Mn) zeigen sich beispielsweise deutliche Differenzen im Hatchingabstand, der Laserleistung und der Scangeschwindigkeit. Aus dieser Tatsache heraus kann geschlussfolgert werden, dass der Mangananteil einen signifikanten Einfluss auf den Schweißprozess besitzt.

Folglich ist es nicht verwunderlich, dass die Mikrostrukturen der verschiedenen Legierungen aufgrund der unterschiedlichen Prozessparameter sich deutlich unterscheiden. So zeigt sich in **Abbildung 44**, dass Monel mit 1% Mn im Vergleich zu allen anderen technischen Monel-Werkstoffen sowohl die geringste Korngröße als auch die höchste Versetzungsdichte besitzt. Monel mit 2% Mn hingegen weist eine deutlich geringere Versetzungsdichte als auch größere Korngröße auf.



Abbildung 44 Vergleich der Mikrostrukturbestandteile (Versetzungsdichte und Korngröße (schwarze Linien) mit steigendem Mn-Gehalt.

Die unterschiedlichen Gefüge zeigen dabei auch Auswirkungen in den mechanischen Eigenschaften (**Abbildung 45**). Während die Dehnungswerte vom Mangananteil unabhängig sind, können deutliche Differenzen in den Festigkeitswerten erkannt werden.

Entgegen der Erwartung aus der Literatur, dass mit steigendem Anteil an Fremdatomen die Festigkeit ansteigt, kann dieses Verhalten nicht in allen Legierungen nachgewiesen werden. (Festigkeitswerte von "Monel 1%Mn" und "Monel 2%Mn" sind nahezu identisch) [8]. Auch kann erkannt werden, dass der Einfluss des Eisens als mischkristallverfestigendes Element scheinbar deutlich ausgeprägter wirkt, da der Abstand zwischen der tertiären Ni69Cu30Mn1 und der Monel 400 Legierung mit 1% Mn fast 150 MPa beträgt. Laut Theorie besitzen Eisen und Mangan in Nickellegierungen eigentlich das gleiche Potenzial an Mischkristallverfestigung, umso stärker verdichten sich die Indizien, dass die Mikrostrukturbestandteile (Versetzungsdichte bzw. Korngefüge) maßgeblich am Eigenschaftsprofil verantwortlich sind [51]. Die Steigerung der Mischkristallverfestigung durch Erhöhung der Legierungselemente ist daher eher von zweitrangiger Bedeutung und muss im Hinblick auf die Veränderung der Herstellungsparameter und deren Einfluss auf die Mikrostruktur abgestimmt werden.



Abbildung 45 Vergleich der statischen Zugversuchsergebnisse der verschiedenen Legierungen mit unterschiedlichen Mangangehalten.

# 4.1.5 Berechnung der Streckgrenze zur Bestimmung der Verfestigungsgsmechanismen

Um das versetzungsdominierte Materialverhalten der AM-Struktur neben der bereits gezeigten Beobachtung auch auf theoretische Grundlage belegen zu können, werden in diesem Abschnitt die Festigkeitswerte der Streckgrenze anhand von verschiedenen Modellen und Versetzungsmechanismen berechnet und verglichen. Hierzu werden jeweils das standardmäßige Modell (**Gleichung 6**) und das neuentwickelte Modell nach Herrn Dr. Motaman & Dr. Haase (**Gleichung 7**) gegenübergestellt [52–54]. Die für die Modelle verwendeten Parameter sind auf Basis von Literaturdaten als auch Messergebnissen gewählt worden und in **Tabelle 4** aufgelistet. An dieser Stelle wird darauf hingewiesen, dass die  $\rho_{SSD}$  nicht mit herkömmlichen Methoden gemessen werden kann, sondern anhand von Fittings ausgewählt werden muss. Basis für die Auswahl stellte die additiv gefertigte binäre Ni70Cu30-Legierung dar, da in dieser Legierung ausschließlich die Versetzungsverfestigung und die Korngrenzhärtung als Verfestigungsmechanismus vorliegt.

$$\sigma_{Rp0.2}_{Standard} = \sigma_0 + \frac{k_{HP}}{\sqrt{D_{Grainsize}}} + k_V * M * G * b_{\sqrt{\rho_{GND}} + \rho_{SSD_{Std}}} + \dots$$
(6)

$$\sigma_{Rp0.2_{Mot}} = \sigma_0 + \max\left\{\frac{k_{HP}}{\sqrt{D_{Grainsize}}}, k_V * M * G * b\sqrt{\rho_{GND} + \rho_{SSD_{Mot}}}\right\} + \dots$$
(7)

			Ni70Cu30		
Kenngröße	Symbol	Conv.	AM	HIP	AM
Korngröße	D <sub>Grainsize</sub> [µm]	14,6	5,29	13,2	6
Hall-Petch-Konstante[55, 56]	k <sub>HP</sub> [MN/m <sup>3/2</sup> ]	0,502	0,502	0,502	0,16
Taylorfaktor	М	2,98	3,16	3,03	3,00
E-modul [57, 58]	E [MPa]	179263	179263	179263	167000
Poissonszahl[58]	υ	0,32	0,32	0,32	0,32
Schubmodul	G [Mpa]	67903	67903	67903	63258
Burgersvektor [59][60]	<i>b</i> [10 <sup>-13</sup> μm]	0,25	0,25	0,25	0,25
Konstante Taylor-Gleichung [61, 62]	k <sub>V</sub>	0,3	0,3	0,3	0,3
Versetzungsdichte (GND)	ρ <sub>GND</sub> [10 <sup>13</sup> /m²]	4,67	31,3	6,68	25,3
Versetzungsdichte (SSD) [Motaman]	$ ho_{SSD_{Mot}} [10^{13}/m^2]$	<0,5* $\rho_{GND}$	1,6* $ ho_{GND}$	<0,5* $\rho_{GND}$	1,6* $ ho_{GND}$
Versetzungsdichte (SSD) [Standard]	ρ <sub>SSD<sub>Std</sub> [10<sup>13</sup>/m²]</sub>	-	0,8* <i>ρ<sub>GND</sub></i>	-	$0,8^* ho_{GND}$
Peierlsspannung + Mischkristallverfestigung [56, 59]	$\sigma_0$ [Mpa]	94,5	94,5	94,5	20

Tabelle 4 Verschiedene Kenngrößen aus Messungen und Literatur zur Berechnung der Streckgrenze.

 $\rho_{SSD_{Mot}} \& \rho_{SSD_{Std}} = \rho_{SSD} \ nicht \ messbar, daher \ Annahme \ aus \ Fit \ mithilfe \ AM \ Ni70Cu 30 \ \& \ Abbildung \ 47$ 

Das Resultat der Kalkulation kann in **Abbildung 46** betrachtet werden. Es fällt auf, dass das Standardmodell (lila Balken) in den Berechnungen in allen drei Zuständen deutlich die Streckgrenze überschätzt. Die Überbewertung müsste gegenüber der gezeigten Berechnung noch deutlich gravierender im Hinblick auf die konventionellen und gehippten Proben erfolgen, da hier die Werte  $\rho_{SSD_{Std}} = 0$  bewertet worden sind. Aus der Literatur ist aber bekannt, dass auch bei geringer GND-Dichte statistisch verteilte Versetzungen vorliegen müssen (**Abbildung 47**). Folglich scheint das Standardmodell ungeeignet für die Bestimmung der Festigkeiten zu sein.

Interessanterweise erweist sich das neuentwickelte Modell  $\sigma_{Rp0.2_{Mot}}$  (grüne Balken) als sehr zuverlässig in der Berechnung der Streckgrenze auch im Hinblick in der Annahme der  $\rho_{SSD_{Mot}}$  (Werte liegen im Einklang mit **Abbildung 47**). Wird der Ansatz von Herrn Dr. Motaman als

Seite 56 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N

Grundlage für das intrinsische Materialverhalten von Monel 400 gewählt, können einige der beobachteten Effekte erklärt werden:

- Versetzungsdichte ist der bestimmende Festigkeitsfaktor für das AM-Gefüge, während die Korngrenzenhärtung für diesen Zustand keine Rolle einnimmt.
- Bei der konventionellen bzw. gehippten Probe ist hingegen die Korngrenzenhärtung dominant, während die Effekte der Versetzungsdichte vernachlässigbar sind
- Aus mechanischer Sicht spielen Ausscheidungen und oder Verunreinigungen bei beiden Herstellungsverfahren keine Rolle und scheinen daher im Monel 400 im nicht signifikanten Maße vorzuliegen (wenn überhaupt vorhanden)

Des Weiteren kann mithilfe des neuentwickelten Modells eine Erklärung für das Verhalten der Zugfestigkeit von Monel 400 gegeben werden. Trotz unterschiedlicher Korngrößen besitzen beide Zustände (AM & Konv.) die gleichen maximalen Spannungswerte, obgleich beim AM-Zustand laut Standardtheorie höhere Festigkeiten erwartet worden sind. Laut dem Ansatz von Herrn Dr. Motaman muss bei der Umformung des konventionellen Gefüges ein Wechsel des dominierenden Festigkeitsfaktors stattgefunden haben. Folglich ist bei geringer Dehnung die Korngrenzhärtung dominierend, während bei hohen Deformationen die Versetzungsverfestigung entscheidend ist. Daraus kann geschlussfolgert werden, dass allein der theoretische Maximalwert der Versetzungsdichte ausschlaggebend bei einphasigen ausscheidungsfreien Werkstoffen für die Zugfestigkeit ist. Gefügeveränderungen durch z.B. Wärmebehandlung oder Kaltverformung führen daher nur zur Veränderung des Streckgrenzen-Zugfestigkeitsverhältnisses.



Abbildung 46 Vergleich der Streckgrenzwerte von Monel 400 zwischen der experimental bestimmten Werten und den mathematischen Berechnungen verschiedener Modelle. Im grauen Feld ist das Resultat der Fittinganpassung der binären Legierung angezeigt.



Abbildung 47 Darstellung des Zusammenspiels aus GND und SSD-Dichte einer Nickellegierung nach [62].

# 4.2 Metal Dusting Beständigkeit

Neben dem Monel 400 wurden außerdem binäre Legierungen sowie kommerzielle Legierungen hinsichtlich ihrer Metal Dusting Beständigkeit untersucht. Die binären Legierungen dienten der Bestimmung des Einflusses der Legierungselemente des Monel 400, wohingegen die kommerziellen Legierungen ein Vergleich des Monel 400 zu oxidbildenden Legierungen und weiteren Nickel-Kupferwerkstoffen erlaubte.

Die Metal Dusting Beständigkeit wurde im vorliegenden Projekt in verschiedenen Bedingungen untersucht. Die Bedingungen unterschieden sich hinsichtlich der Gaszusammensetzung, dem Druck sowie der verwendeten Temperatur und sind in Tabelle 5 zusammengestellt. Zur Einordnung der Gaszusammensetzung und des Drucks wurde hier ebenfalls die Kohlenstoffaktivität angegeben, die als ein Maß der Triebkraft zur Kohlenstoffabscheidung die Aggressivität einer Testbedingung angibt. Da mehrere Möglichkeiten zur Berechnung der Kohlenstoffaktivität bestehen, werden zwei Werte aC: CO-Red. sowie aC: metastabil angeben. Der Wert a<sub>C; CO-Red.</sub> bestimmt sich direkt nach Gleichung (2) (thermodynamische Daten aus [63]), wohingegen ac: metastabil sich aus einer thermodynamischen Berechnung (Software: FactSage 8.1, Datenbank: FactPS) ergibt, in der eine Kohlenstoffabscheidung ausgeschlossen, ein Gleichgewicht in der Gasphase jedoch berechnet wird [64]. Beide Werte sind keine perfekte Repräsentation der tatsächlich vorliegenden Kohlenstoffaktivität, da ac: CO-Red. jegliche Gleichgewichtsreaktionen in der Gasphase vernachlässigt und die Berechnung von ac. metastabil die Bildung von Kohlenwasserstoffen vorhersagt, die unwahrscheinlich erscheint. Mit steigender Temperatur sinkt die Kohlenstoffaktivität (für die Abscheidung aus CO-haltigen Gasen), allerdings überlagert sich ein Einfluss auf die thermisch aktivierten Diffusionsprozesse und ein maximaler Angriff wird bei etwa 600°C - 650°C erwartet. Zwischen unterschiedlichen Temperaturen ist daher ein Vergleich von ac-Werten nicht aussagekräftig.

Nr.	Gaszusammensetzung [vol.%]					Temperatur	Druck	Kohlenstoffaktivität	
	CO	CO H <sub>2</sub>	$CO_2$	$H_2O$	Ar	[°C]	[bar]	<b>a</b> C; CO-Red.	a <sub>C;</sub>
									metastabil
1	20	20	o	1	51	550	10	1032	11,0
2	20	20	0	I	51	620	10	218	6,3
3	47	47	4	2	-	620	18	601	8,6
4	10	80	2	2	6	620	1	12	0,6
5	5 Geschützt					550	18	2212	67,8

Tabelle 5: Übersicht über die verwendeten Gaszusammensetzungen, Temperaturen und Drücke sowie die hieraus berechneten Kohlenstoffaktivitäten.

# 4.2.1 Monel 400

Im Laufe des Projekts wurden verschiedene Varianten des Monel 400 untersucht, die sich innerhalb der nominellen Werte in der Zusammensetzung unterschieden. Die untersuchten Varianten sind analog zu dem **Kapitel 3.1.1 Pulverherstellung** zu sehen und gemessene Zusammensetzungen sind in **Tabelle 6** angegeben. Die Bedingungen, in denen Monel 400 untersucht wurde, sind 1, 2, 4 und 5 nach **Tabelle 5**. Für den Monel 400 wurden verschiedene Einflussfaktoren auf die Metal Dusting Beständigkeit betrachtet, die im Folgenden dargestellt werden.

Seite 59 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N

Monal 400	Legierungszusammensetzung [Gew.%]									
	Ni	Cu	Mn	Fe	Si	С	S			
Nominell	63	28-34	<2	<2,5	<0,5	<0,3	<0,024			
0% Mn	68,0	29,0	0,01	2,32	0,27	0,38	-			
1% Mn V1	65,8	29,6	1,2	2,1	0,26	0,52	-			
1% Mn V2	65,8	30,2	1,11	2,00	0,24	0,66	-			
2% Mn	65,7	29,4	2,04	2,02	0,24	0,59	-			
Guss	63,7	32,4	1,07	1,85	0,18	0,81	-			

Tabelle 6: Nominelle und gemessene (ESMA-Punktmessungen im Querschliff) Legierungszusammensetzung des Monel 400. Die Guss-Variante ist zusätzlich kaltgewalzt.

### 4.2.1.1 Mikrostruktur des Metal Dusting Angriffs

Die Mikrostruktur des Metal Dusting Angriffs ähnelte sich für alle untersuchten Monel 400 Varianten und binären Legierungen des Ni-Cu Systems. Zudem veränderte sie sich mit der Auslagerungszeit und lässt sich grob in drei Stadien unterteilen. Der Zeitpunkt des Übergangs zwischen diesen Stadien ist abhängig von den Bedingungen (Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung; vergleiche bspw. **Kapitel 4.2.1.2**) sowie der Legierungszusammensetzung (siehe **Kapitel 4.2.1.4**).

In einem ersten Stadium bewahren sich die Proben ein makroskopisch annährend metallisches Erscheinungsbild und es treten vereinzelt Anlauffarben auf. Diese werden insbesondere für Mnhaltigen Varianten beobachtet, die an der Oberfläche Mn-reiche Oxide ausbilden, wie EDX-Elementverteilungen zeigen (siehe Abbildung 48a). Für die Versuche in Bedingung 1 wurden die Manganoxide zusätzlich mittels Raman analysiert und die charakteristischen Ramanshifts von sowohl MnO als auch Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wurden vorgefunden. Thermodynamische Berechnungen (FactSage 8.1) zeigen, dass MnO bei dem Sauerstoffpartialdruck der Bedingung 1 die stabile Phase ist. Die Messung von Mn<sub>3</sub>O<sub>4</sub> wird auf eine laserinduzierte Umwandlung des MnO zurückgeführt [65]. Eine Bestätigung dieser Oxidphase gelang mittels XRD nicht. Neben den Mn-Oxiden wurde im Raman ebenfalls amorpher und kristalliner Kohlenstoff nachgewiesen, obwohl noch keine Kohlenstoffbeläge auftraten. Für die Proben, die unter Bedingung 1 über die gesamte Auslagerung im ersten Stadium verblieben, konnte im Querschliff keine Veränderung beobachtet werden. Im Gegensatz dazu zeigten in Bedingung 2 die binären Legierungen Ni70Cu30 und Ni50Cu50, die ebenfalls im ersten Stadium verblieben, Kohlenstoffausscheidungen. Diese sind in Abbildung 49 gezeigt und traten bevorzugt an Korngrenzen sowie oberflächennah auch globular und zufällig verteilt auf. Diese oberflächennahen Kohlenstoffausscheidungen wurden nicht gleichmäßig, sondern lokalisiert beobachtet. Die Belegung der Korngrenzen unterschied sich für die beiden Legierungen (Ni70Cu30 und Ni50Cu50) in Abhängigkeit der Oberflächenbehandlung. Im geschliffenen Zustand wurde wenig Kohlenstoff entlang Korngrenzen beobachtet, wohingegen er im gedruckten Zustand dort vermehrt auftrat (vergleiche Abbildung 49).



Abbildung 48: REM-Aufnahmen und EDX-Maps der Probenoberfläche einer Monel 400 1% Mn (V2) Probe nach der Auslagerung für 480 h (a), 960 h (b) und 1440 h (c) in Bedingung 1.



Abbildung 49: REM-Aufnahmen und ESMA-Kohlenstoff-Maps des Querschliffs einer geschliffenen (a) und ungeschliffenen (b) Ni70Cu30 Probe nach der Auslagerung für 961 h in Bedingung 2.

Im weiteren Verlauf kommt es zu lokalen Aufbrüchen in der Probenoberfläche (siehe **Abbildung 48b** und **c**), die auch makroskopisch zu erkennen sind (siehe **Abbildung 50**) und hier als zweites Stadium beschrieben werden. Zu beachten ist, dass die Größenordnung, in der diese Aufbrüche auftreten, deutlich kleiner ist im Vergleich zu den Pits auf oxidbildenden Werkstoffen (vergleiche **Abbildung 14**). In Querschliffen zeigten sich deutlich größere Kohlenstoffausscheidung unterhalb dieser Ausbrüche, die tief in den Werkstoff hineinreichten, während die gesamte Randzone gleichmäßig von Kohlenstoff durchzogen war (siehe **Abbildung 51** und **Abbildung 52**). Die tiefer reichenden Kohlenstoffausscheidungen waren von verbliebenem Werkstoff (Nickel und Kupfer) durchsetzt und teils konnte ein gestreiftes Muster beobachtet werden. Anzumerken ist, dass in diesem Stadium kein Massenverlust beobachtet wurde, sondern aufgrund der Kohlenstoffaufnahme die Proben in ihrer Masse zunahmen. Außerdem wurden keine voluminösen Kohlenstoffabscheidungen auf den Proben beobachtet. Der zugrundeliegende Mechanismus zur Bildung dieser Ausbrüche erscheint dem allgemeinen Metal Dusting Mechanismus ähnlich. In Folge der Kohlenstoffausscheidung bildet sich Volumen, das zu mechanischen Spannungen führt und schließlich in den Ausbrüchen auf der Oberfläche resultiert. Der lokalisierte, tief in die Probe hineinreichende Angriff deutet an, dass sich das Metal Dusting durch die Bildung der Ausbrüche lokal weiter beschleunigt. Dies stimmt mit der zunehmenden Rate der Massenzunahme von Proben in diesem Stadium über ein, die in Kapitel 4.2.1.4 diskutiert wird. Auch wenn in Summe noch kein Massenverlust auftrat, erscheinen die Oberflächen der Ausbrüche bereits verloren zu sein (siehe **Abbildung 48c** und **Abbildung 51**).



Abbildung 50: Stereomikroskopaufnahmen einer Monel 400 2% Mn Probe nach 1200 h Auslagerung in Bedingung 1.



Abbildung 51: Lichtmikroskopische Aufnahmen des Querschliffs einer Monel 400 1% Mn Probe (V2) nach der 1440 h Auslagerung in Bedingung 1.

Seite 62 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N



Abbildung 52: REM-Aufnahme und ESMA-Maps des Querschliffs einer Monel 400 1% Mn Probe (V2) nach der 1440 h Auslagerung in Bedingung 1.

Das hierauf folgende dritte Stadium ist makroskopisch gekennzeichnet von voluminösen, leicht abplatzenden Kohlenstoffaufwüchsen, wie sie in **Abbildung 53** gezeigt sind. Mikroskopisch scheinen sich die zuvor lokal auftretenden, tief reichenden Kohlenstoffausscheidungen vereinigt zu haben. Wie in **Abbildung 54** zu sehen ist, wechseln sich auch hier Kohlenstoff und Werkstoff ab und bilden so eine gestreifte Struktur. Auffällig ist bei dieser, dass sie in Abhängigkeit der Fertigungsroute regelmäßig unterbrochen wird. Die additive Fertigung resultiert kleineren Bereichen einer gleichmäßigen Struktur, während sie für die konventionell hergestellten Proben größer ist. In der Aufnahme des konventionell hergestellten Materials ist zudem ein Bereich noch beständig (siehe **Abbildung 54**). Diese Beobachtung korreliert mit der Korngröße des Werkstoffs. Daher kann vermutet werden, dass die Kohlenstoffausscheidung und insbesondere deren Ausrichtung mit der Kornorientierung zusammenhängt. Ähnlich wie im zweiten Stadium teils die Probenoberfläche abplatzte, erscheint es auch im dritten Stadium möglich, dass ein Materialverlust durch Abplatzen entlang der einzelnen Schichten geschieht.



Abbildung 53: Stereomikroskopaufnahme einer Monel 400 1% Mn (V1) Probe vor der Reinigung nach der Auslagerung für 961 h in Bedingung 2.



Abbildung 54:REM-Aufnahmen und ESMA-Maps von Querschliffen einer additiv (a) und konventionell gefertigten (b) Monel 400 1% Mn (V1) Probe nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 2.

Eine veränderte Mikrostruktur zeigte sich für die Mn-freie Monel 400 Variante, die hinsichtlich des Einflusses der Oberflächenbehandlung (Kapitel 4.2.1.5) in Bedingung 1 und 2 sowie zusätzlich in Bedingung 5 getestet wurde. In Bedingung 1 verblieben die geschliffenen sowie die elektropolierten Proben in dem ersten Stadium, zeigten im Querschliff keine Veränderung und lediglich eine (äußerst geringe) Massenzunahme. Im Gegensatz dazu bildeten sich oberflächennahe Kohlenstoffausscheidungen in den glasperlengestrahlten sowie in den gebürsteten Proben. Die glasperlengestrahlten Proben formten während des Strahlens ein Wellenmuster (siehe **Abbildung 55**). Der Metal Dusting Angriff konzentrierte sich für diese Proben auf die exponierten Spitzen dieses Wellenmusters, wie in **Abbildung 56** zu sehen ist. Die Mikrostruktur zeigte Kohlenstoffausscheidungen und zusätzlich entlang der Korngrenzen auftraten. Eine sehr ähnliche Mikrostruktur wurde für die gebürsteten Proben vorgefunden (nicht gezeigt) und für diese Proben fielen im Ausgangszustand Verunreinigungen mit Eisen auf, die auf das Bürsten mit einer Edelstahlbürste zurückzuführen sind. Zu beachten ist, dass keine der beiden Proben signifikante Kohlenstoffbeläge aufwies.



Abbildung 55: Stereomikroskopaufnahme der Probenoberfläche einer glasperlengestrahlten Monel 0% Mn Probe nach der Auslagerung für 1440 h in Bedingung 1 (a) und ein Oberflächenprofil im Ausgangszustand einer glasperlengestrahlten Monel 400 0% Mn Probe.



Abbildung 56: Lichtmikroskopische Aufnahme (a), REM-Aufnahme und ESMA-Maps (b) eines Querschliffs einer glasperlengestrahlten Monel 400 0% Mn Probe nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 1.

In der Untersuchung des Einflusses der Oberflächenbehandlung in Bedingung 2 der Mn-freien Monel 400 Proben zeigten alle Proben signifikante Kohlenstoffbeläge nach der Auslagerung und einen starken Massenverlust. Hier wurden zusammen mit voluminöseren sowie lokal feineren Ausscheidungen ebenfalls Kohlenstoffausscheidungen entlang der Korngrenzen beobachtet (siehe **Abbildung 57**), sodass sich die Mikrostruktur mit Ausnahme der Kohlenstoffbeläge analog zu dem Versuch in Bedingung 1 darstellte, durch eine gleichmäßigere Belegung der gesamten Oberfläche jedoch als fortgeschrittener bewertet werden muss.



Abbildung 57: REM-Aufnahme und ESMA-Maps von Querschliffen einer geschliffenen (a) und einer glasperlengestrahlten (b) Monel 400 0% Mn Probe nach der Auslagerung für 720 h in Bedingung 2.

In Bedingung 5 überwiegt der Anteil der fein verteilten Kohlenstoffausscheidungen gegenüber den voluminösen Ausscheidungen sowie den Ausscheidungen entlang der Korngrenzen (siehe **Abbildung 58**), ohne dass es zu Kohlenstoffbelägen oder Massenverlusten kommt. In **Abbildung 59** ist die Oberflächenmorphologie dieser Probe dargestellt und neben der Ausscheidung von größeren Kohlenstoffpartikeln zeigt sich die Mikrostruktur des fein verteilten Kohlenstoffs.



Ni — 20 μm Cu — 20 μm

Abbildung 58: REM-Aufnahme und ESMA-Maps eines Querschliffs einer Monel 400 0% Mn Probe nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 5.



Abbildung 59: REM-Aufnahmen der Probenoberfläche einer Monel 400 0% Mn Probe nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 5.

### *4.2.1.2 Einfluss der Temperatur*

Die Metal Dusting Beständigkeit des Monel 400 wurde bei zwei unterschiedlichen Temperaturen untersucht. Zum einen wurde bei 620°C getestet, der Temperatur, bei der ein maximaler Metal Dusting Angriff zu erwarten wäre, die allerdings aus mechanischen Gründen als zu hoch für einen Einsatz des Monel 400 bewertet wurde. Daher wurden weitere Untersuchungen bei der maximalen Einsatztemperatur dieses Werkstoffs von 550°C durchgeführt. Der direkte Vergleich wird durch die Bedingungen 1 und 2 möglich, die neben der Temperatur keine veränderten Parameter vorwiesen.

Deutlich wird der genannte Einfluss bereits bei dem Vergleich des makroskopischen Erscheinungsbildes in **Abbildung 60**. Nach der gleichen Auslagerungszeit zeigen beide untersuchten Monel 400 Varianten in Bedingung 1 (550°C) entweder noch ein metallisches Erscheinungsbild oder leichte Anlauffarben, während sich in Bedingung 2 (620°C) große Mengen Kohlenstoff gleichmäßig auf der Oberfläche abschieden. Der Unterschied der beiden Monel 400 Varianten wird im Kapitel 4.2.1.4 beschrieben. Hinsichtlich der Mikrostruktur werden die Proben der Bedingung 1 auch nach einer längeren Auslagerungszeit von 1440 h dem ersten und die Proben der Bedingung 2 nach 960 h dem dritten Stadium zugeordnet. Der temperaturbedingte deutliche Unterschied spiegelt sich ebenso in der Massenänderung wider (siehe **Abbildung 61**).

Unabhängig von der Legierungszusammensetzung findet bei 550°C lediglich eine Massenzunahme statt, wohingegen bei 620°C ein starker Massenverlust vorliegt.



Abbildung 60: Vergleich der makroskopischen Aufnahmen der Werkstoffe Monel 400 0% Mn (a, b) sowie 1% Mn (c: V1, d: V2) im ungereinigten Zustand nach der Auslagerung für 720 h in Bedingung 1 (a, c) zu Bedingung 2 (b, d).



Abbildung 61: Massenänderung der Monel 400 Varianten mit 0% und 1% Mn (V1 bei 620°C, V2 bei 550°C) während der Auslagerung in den Bedingungen 1 und 2.

Der Einfluss der Temperatur ist auch für oxidbildende Werkstoffe nicht abschließend geklärt. Grundsätzlich wird von einem maximalen Metal Dusting Angriff bei etwa 600-650°C ausgegangen. Dieses Maximum entsteht, da zu höheren Temperaturen zwar die Kohlenstoffaktivität (für CO-haltige Gase) und damit die Triebkraft zur Kohlenstoffabscheidung (ΔG= -RT ln(a<sub>c</sub>)) sinkt, sich allerdings die thermisch aktivierten Prozesse beschleunigen (siehe **Abbildung 62**). Die in diesem Projekt beobachtete Zunahme des Metal Dustings des Monel 400 von 550°C zu 620°C ordnet sich somit analog zu den oxidbildenden Werkstoffen ein. Dies erklärt sich, da sich für beide Werkstoffklassen annähernd die gleichen Triebkräfte und Prozesse hinsichtlich des Einflusses der Temperatur gegenüberstehen. Einzig die Abnahme des Metal Dustings zu Temperaturen höher als 650°C erklärt sich auch durch erhöhte Diffusion der oxidbildenden Elemente. Da dies für Nickel-Kupferwerkstoffe keine Relevanz hat, könnte der Einfluss oberhalb von etwa 650°C in Frage gestellt werden. Derartige Überlegungen benötigen jedoch weitere Untersuchungen über das vorliegende Projekt hinaus und sind auf Grund der maximalen Anwendungstemperatur des Monel 400 nicht technisch relevant.



Abbildung 62: Einfluss der Temperatur auf die CO-Reduktionsreaktion, die C-Diffusion und Cr-Diffusion. Beispielhafte Diffusionswerte für die Diffusion in dem Werkstoff AISI 304 [63, 66, 67].

### 4.2.1.3 Einfluss der Prozessroute AM vs. Konv.

In einem ersten Versuch unter Bedingung 4 wurde der additiv gefertigte Monel 400 (1% Mn V1) ohne weitere Oberflächenbehandlung zusammen mit gegossenem sowie gegossenem und kaltgewalztem Monel 400 (jeweils geschliffen P1200) ausgelagert. Auffällig ist zunächst eine initial starke Massenzunahme des gedruckten Monel 400, die auf eine unzureichende Reinigung von Kohlenstoffanhaftungen in den einseitig noch vorhandenen Stützstrukturen zurückzuführen ist (siehe **Abbildung 63a** und **b**). Unter Vernachlässigung der initialen Schwankungen nahm die Masse aller Werkstoffe nach etwa 1500 h zu. Der Vergleich der finalen Massenänderungen zeigte eine steigende Massenzunahme in der Reihenfolge gegossen und kaltgewalzt, gegossen, gedruckt. Die höchste Massenzunahme des gedruckten Werkstoffs lässt sich in dem vorliegenden Fall auf die durch die Rauigkeit vergrößerte Oberfläche zurückführen. Daher lässt sich ein Vergleich additiv zu konventioneller Fertigung hier nicht anstellen. Für die konventionellen Werkstoffe wurde eine bevorzugte Kohlenstoffabscheidung entlang von Korngrenzen beobachtet (siehe **Abbildung 63c** und **d**), die die unterschiedliche Massenzunahme erklärt und zudem impliziert, dass ein geschliffener additiv gefertigter Werkstoff ebenfalls erhöhte Massenzunahmen zeigen würde.







Abbildung 63: Massenänderung von Monel 400 (1% Mn V1) während der Auslagerung in Bedingung 4 sowie makroskopische Aufnahmen des additiv gefertigten (b), gegossenem (c) sowie gegossenem und kaltgewalzten (d) Monel 400 nach 1860 h Auslagerung im gesäuberten Zustand.

In **Abbildung 64** ist der Vergleich der additiven zur konventionellen Fertigung in den Bedingungen 1 und 2 für Proben mit der gleichen Oberflächenbehandlung gezeigt. Auffällig ist der erhöhte Massenverlust in Bedingung 1 gegenüber Bedingung 2. Dieser ist überraschend, da ein maximaler Metal Dusting Angriff bei Temperaturen von etwa 620°C beschrieben ist und auch in anderen Versuchen beobachtet wurde, wie im vorangegangenen Kapitel gezeigt wurde. Die zwei Proben, die pro Werkstoff untersucht wurden, zeigten in der Auslagerung in Bedingung 1 ein signifikant unterschiedliches Verhalten, sodass eine hohe Standardabweichung resultierte. Da derart hohe Massenverluste in Bedingung 1 in weiteren Versuchen nicht beobachtet wurden, muss trotz einer grundsätzlich hohen Streuung in Metal Dusting Versuchen von einem fehlerhaften Versuch ausgegangen werden. Daher wird sich im Folgenden besonders auf den Versuch in Bedingung 2 bezogen.

Unabhängig von den Bedingungen war der Unterschied der Massenverluste der additiv und konventionell gefertigten Werkstoffe gering und tendenziell erwies sich der additiv gefertigte Werkstoff als geringfügig beständiger. Wie in **Abbildung 65** gezeigt ist, weisen beide Werkstoffe nach der längsten Auslagerungszeit abplatzende Kohlenstoffbeläge auf und befinden hinsichtlich ihrer Mikrostruktur im dritten Stadium, die sich in Abhängigkeit der Prozessroute geringfügig unterschied (siehe **Kapitel 4.2.1.1 Abbildung 54**). Im Einklang mit der Massenänderung erreichte der konventionell hergestellte Werkstoff dieses Stadium nach 480 h, während der additiv gefertigte nach 720 h begann signifikante Kohlenstoffbeläge aufzuweisen, sodass der additiv gefertigte dem konventionell gefertigten Monel 400 geringfügig überlegen war.

Ausgehend von der Betrachtung der Korngröße in Kapitel 4.1.1 sowie der zuvor gezeigten bevorzugten Belegung der Korngrenzen mit Kohlenstoff in Bedingung 4, hätte von einem erhöhten Angriff des additiv gefertigten Werkstoffs ausgegangen werden können. Der Vergleich der Massenänderungen zeigt einen geringfügig höheren Massenverlust des konventionellen Werkstoffs, sodass ein negativer Einfluss der höheren Dichte an Korngrenzen für die aggressiveren Bedingungen nicht vorliegt. unterschiedliche Dieser Einfluss des Fertigungsverfahrens zwischen Bedingung 2 zu Bedingung 4 kann über die unterschiedliche Kohlenstoffaktivität erklärt werden oder aber ein Resultat des weit fortgeschrittenen Angriffs in Bedingung 2 sein. Die Belegung der Korngrenzen in Bedingung 4 in Abbildung 63 repräsentiert ein frühes Stadium des Metal Dusting Angriffs, ohne Massenverlust. Dass dieser anfängliche Einfluss im fortschreitenden Angriff an Bedeutung verliert, würde die beobachtete Diskrepanz erklären. Hinzu kommt, dass durch die erhöhte Triebkraft zur Kohlenstoffabscheidung nicht nur eine Belegung der anfälligeren Korngrenzen auftritt, sondern von Beginn an ein gleichmäßiger(er) Angriff stattfindet.

Der Einfluss der Prozessroute kann in Summe als gering eingeschätzt werden. Lediglich in wenig aggressiven Bedingungen oder im frühen Stadium des Angriffs wurde ein Einfluss der Korngröße beobachtet. Eine Wiederholung des Versuchs in Bedingung 1 wäre aufschlussreich, da auch für diese Bedingungen, wie im Folgenden noch gezeigt wird, ein Angriff ohne Massenverlust und signifikante Kohlenstoffabscheidung stattfand, sodass ein Ergebnis ähnlich Bedingung 4 zu erwarten wäre. Dieser Versuch konnte im Rahmen des Projekts nicht mehr durchgeführt werden.



Abbildung 64: Vergleich der Massenänderung des additiv und konventionell gefertigten Monel 400 1% Mn V1 während der Auslagerung in den Bedingungen 1 (a) und 2 (b). Beachte: Die Gaszusammensetzung des in (a) gezeigten Versuchs änderte sich über die letzten 24 h des Versuchs (ca. 95 vol.% CO, 5 vol.% H<sub>2</sub>O).



Abbildung 65: Makroskopische Aufnahmen von additiv gefertigten (a) und konventionell gefertigten (b) Monel 400 1% Mn V1 nach der Auslagerung unter Bedingung 2 für 720 h. Aufnahmen wurden vor der Reinigung aufgenommen.

### 4.2.1.4 Einfluss der Oberflächenbehandlung

Für Werkstoffe, die sich durch die Ausbildung einer Oxidschicht vor Metal Dusting schützen, ist ein starker Einfluss der Oberflächenbehandlung auf die Metal Dusting Beständigkeit bekannt [68–70]. Der Mechanismus, der diesem Phänomen zu Grunde liegt, wird mit der Diffusion des oxidschichtbildenden Elements erklärt und lässt sich somit nicht auf inhibierend wirkende Legierungen übertragen. Ob dennoch ein Einfluss besteht, wurde in zwei Versuchen untersucht.

Die Massenänderungen dieser beiden Versuche sind in **Abbildung 66** dargestellt. In der Bedingung 2 zeigten alle Proben einen Massenverlust und ihre Mikrostruktur kann dem dritten Stadium zu geordnet werden mit einem verstärkten Angriff der Korngrenzen (vergleiche **Kapitel 4.2.1.1**). Die Höhe des Massenverlusts lag unter Berücksichtigung der hohen Standardabweichung auf dem gleichen Niveau, sodass der Einfluss der Oberflächenbehandlung für diese Bedingung als gering bewertet werden muss. Eine Ausnahme stellt die im gedruckten Zustand belassene Probe dar, die einen deutlich höheren Massenverlust aufweist. Daher kann zusammengefasst werden, dass in Bedingung 2 eine Oberflächenbehandlung nötig ist, die Art der Oberflächenbehandlung allerdings nur einen untergeordneten Einfluss hat.

In der Bedingung 1 nahmen die geschliffenen sowie die elektropolierten Proben der Mn-freien Monel 400 Variante lediglich geringfügig an Masse zu (siehe Abbildung 66b) und beide erschienen nach der gesamten Auslagerung metallisch (Abbildung 67a, b). Die Mikrostruktur des Angriffs der glasperlengestrahlten Proben wurde bereits in Kapitel 4.2.1.1 beschrieben und der beobachtete leichte Angriff geht mit einem geringen kontinuierlichen Massenverlust einher. Diesem ging ein erhöhter Massenverlust während des ersten Auslagerungszyklus voraus (siehe Abbildung 66b). Nicht unwahrscheinlich erscheint, dass initial noch anhaftendes Strahlgut in den Reinigungsschritten nach der Auslagerung verloren ging und somit den kurzzeitigen Massenverlust erklärt. Für die gebürstete Probe wird zu Beginn eine Massenzunahme beobachtet, die mit leichten Kohlenstoffbelägen einhergeht. Hierfür verantwortlich ist die im Kapitel 4.2.1.1 beschriebene Eisenverunreinigung, die eine Kohlenstoffabscheidung und damit die schnelle Massenzunahme ermöglicht. Die Massenzunahme kam im weiteren Verlauf zum Erliegen und auch lose Kohlenstoffbeläge wurden nicht mehr beobachtet (siehe Abbildung 67). Daher wird vermutet, dass die Eisenverunreinigungen möglicherweise auf Basis des Metal Dusting Mechanismus, abgetragen wurden. Ab der Auslagerung für 480 h verlor die Probe an Masse und im Querschliff nach der Auslagerung wurden ähnlich dem glasperlengestrahlten Material Kohlenstoffausscheidungen angetroffen, die ähnlich dem Versuch in Bedingung 2 die Korngrenzen belegten.

Den Auslagerungen der Monel 0% Mn-Variante mit unterschiedlichen Auslagerungen ist zusammengefasst gemein, dass Kohlenstoff vermehrt entlang der Korngrenzen beobachtet wurde und dass die Bildung der geschichteten Struktur im dritten Stadium der Mikrostruktur nicht beobachtet wurde. Das Fehlen der geschichteten Struktur kann zwei Ursachen haben. Die erste ist die durch die Oberflächenbehandlung eingebrachte Verformung. Diese kann, ähnlich der Argumentation zum Einfluss der Oberflächenbehandlung der oxidbildenden Werkstoffe, in einer Rekristallisation und damit einer kleineren Korngröße resultieren. Wie bereits gezeigt wurde (siehe **Abbildung 54**), spiegelt sich die Korngröße wahrscheinlich in den Unterbrechungen der gestreiften Mikrostruktur wider. Daher könnte die durch die Rekristallisation verursachte, kleinere Korngröße die Ausbildung der gestreiften Struktur verhindern. Dieser Argumentation widerspricht jedoch, dass die Mikrostruktur unabhängig von der Oberflächenbehandlung für alle Proben der Mn-freien Variante des Monel 400 auftrat. Da auch alle geschliffenen Proben (Bedingung 2 und 5) eine derartige Mikrostruktur zeigten, erscheint wahrscheinlicher, dass die Abwesenheit der gestreiften Mikrostruktur mit dem geringen Mn-Gehalt in Verbindung steht, die im folgenden Kapitel diskutiert wird.



Abbildung 66: Spezifische Massenänderung des Monel 400 0% Mn während der Auslagerung in Bedingung 2 (a) und 1 (b).



Abbildung 67: Stereomikroskopaufnahmen der geschliffenen (a), elektropolierten (b), glasperlengestrahlten (c) und gebürsteten (d) Monel 400 0% Mn Proben nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 2.

#### 4.2.1.5 Einfluss der Legierungszusammensetzung

In ersten Untersuchungen unterschied sich der Monel 400 (1% Mn V1) deutlich in der Metal Dusting Beständigkeit von binären Nickel-Kupferwerkstoffen, sodass der Einfluss von Mangan und Eisen, den Hauptlegierungselementen, genauer betrachtet wurde. Hierfür wurde im Monel 400 der Mn-Gehalt variiert und der Fe-Gehalt verblieb gleich, wohingegen eisenfreien binäre Legierungen zusätzlich Mangan hinzugefügt wurde, umso den Einfluss der beiden Legierungselemente zu evaluieren.

Unter der Bedingung 1 bei 550°C zeigten weder die Monel 400 Varianten noch die binären Legierungen einen Massenverlust, sondern in Abhängigkeit der Legierungszusammensetzungen unterschiedliche Massenzunahmen (siehe Abbildung 68). Diese Massenzunahmen stiegen sowohl für die Monel 400 Varianten als auch für die binären Legierungen mit dem Mangangehalt an. Bei dem Vergleich der Monel 400 Varianten zu den binären Legierungen wird außerdem deutlich, dass die Massenzunahme auch mit dem Eisengehalt zunimmt. Die Rate der Massenzunahmen stieg für die Mn-haltigen Varianten zusätzlich über die Auslagerungszeit weiter an, während sie für Monel 400 ohne Mangan und für die Legierung Ni70Cu30 in etwa konstant blieb. Annähernd gilt dies auch für die Auslagerung des Monel 400 0% Mn unter Bedingung 5. Das makroskopische Erscheinungsbild der binären Legierungen und des Monel 400 0% Mn zeigte sich nach der Auslagerung unter Bedingung 1 über 1440 h im ungereinigten Zustand nahezu unverändert, während mit zunehmendem Mn-Gehalt der durch Ausbrüche geprägte Anteil der Oberfläche steigt (siehe Abbildung 69). Bestätigt wird diese geringe Veränderung durch die Bestimmung des Massenverlusts während der Reinigung, die die Masse von losen Belägen repräsentiert. Diese war lediglich während des letzten Auslagerungsschritts nur für die Mn-haltigen Monel 400 Werkstoffe größer als 0,1 mg/cm<sup>2</sup> (1% Mn: 0,51 mg/cm<sup>2</sup>, 2% Mn: 0,60 mg/cm<sup>2</sup>). Somit haben sowohl Mangan als auch Eisen einen negativen Einfluss auf die Metal Dusting Beständigkeit.



Abbildung 68: Massenänderung von verschiedenen Monel 400 Zusammensetzungen und binären Legierungen während der Auslagerung in der Bedingung 1 sowie Bedingung 5.



Abbildung 69: Makroskopische Aufnahmen der binären Legierungen Ni70Cu30 (a) und Ni69Cu30Mn1 (b) sowie der Monel 400 Varianten 0% Mn V2 (c), 1% Mn (d) und 2% Mn (e) nach einer Auslagerung unter Bedingung 1 für 1440 h. Aufnahmen wurden vor der Reinigung aufgenommen.

Auffällig ist, dass sowohl Eisen als auch Mangan in den untersuchten Bedingungen thermodynamisch als Oxide stabil sind und Manganoxid (MnO) auch an der Probenoberfläche nachgewiesen wurde. Aufgrund dieser Beobachtung und der damit verbundenen Segregation zur Werkstoffoberfläche wurde eine katalytische Aktivität des Manganoxids vermutet. Um dies nachzuweisen wurde MnO-Pulver ausgelagert (550°C, 1 bar, a<sub>C;CO-Red.</sub> 68,2, a<sub>C; metastabil</sub> 10,3), in Kohlenstoffabscheidung bedingte der iedoch eine durch Massenzunahme auf Eisenverunreinigungen zurückgeführt werden konnte. Aufgrund der veränderten Bedingungen war Eisen nicht mehr als Oxid, sondern als Zementit thermodynamisch stabil, das bekannterweise katalytisch aktiv ist. Dass in diesem Test keine katalytische Wirkung des MnO-Pulvers beobachtet wurde, schließt jedoch nicht aus, dass MnO-Schichten, die thermisch auf einem Ni-Cu Substrat aufwuchsen, katalytisch aktiv sein können. Hierfür könnte bspw. eine andere Defektstruktur im Oxid oder eine Wechselwirkung mit dem Substrat verantwortlich sein.

Außerdem wurde eine veränderte Mikrostruktur im dritten Stadium für die Mn-freie Monel 400 Variante beobachtet (vergleiche Kapitel 4.2.1.1 und 4.2.1.4). Im Allgemeinen wurden unterschiedliche Formen der Kohlenstoffausscheidungen beobachtet. In Folge der hohen Kohlenstoffaktivität der Atmosphären (siehe Tabelle 5) wäre eine gleichmäßige Aufkohlung über gesamte Probenoberfläche und hierauf folgende, oberflächennah beginnende die Kohlenstoffausscheidung zu erwarten. Diese wurde zwar in weiten Teilen der Oberfläche im zweiten Stadium der mikrostrukturellen Entwicklung beobachtet (siehe Abbildung 51 und Abbildung 52), allerdings von lokalisierten, deutlich tieferreichenden Ausscheidungen unterbrochen. Der Mn- und Fe-Gehalt schien gleichermaßen sowohl die gleichmäßigen als auch die lokalisierten Ausscheidungen zu begünstigen. Wie bereits im vorangegangenen Abschnitt erläutert, ist somit eine Verminderung der katalytischen Inhibierung naheliegend, da hieraus eine schnellere Lösung des Kohlenstoffs im Werkstoff, eine frühere Übersättigung mit Kohlenstoff und auch eine frühere Ausscheidung des Kohlenstoffs folgt. Die unterschiedliche Mikrostruktur erklärt sich auf diese Weise jedoch noch nicht. Die lokalisierten Ausscheidungen hierbei sind von besonderem Interesse, da sie schneller und tiefer voranschreiten und den Angriff weiter zu beschleunigen scheinen (Zunahme der Rate der Massenzunahme in Abbildung 66). Eine lokal erhöhte katalytische Abscheidung, eine bevorzugte Nukleation von Kohlenstoff oder eine Kombination aus beidem kann die Bildung der lokalen Ausscheidungen und damit der Ausbrüche erklären. Der Vergleich der unterschiedlichen Mikrostrukturen des dritten Stadiums (Abbildung 54 und Abbildung 57) deutet auf einen Einfluss der Nukleation hin. Während die Mn-freie
Variante Kohlenstoffausscheidung tiefreichend entlang der Korngrenzen und oberflächennah annähernd globular sowie sehr fein verteilt aufweist, ist die gestreifte Mikrostruktur der Mnhaltigen Monel 400 Varianten gleichmäßig und klar begrenzt. Eine Hypothese für diese mikrostrukturellen Unterschiede ist, dass bevor die Kohlenstoffübersättigung zur Ausscheidung entlang der Korngrenzen in den Mn-haltigen Varianten ausreicht, diese bereits zur Ausbildung der gestreiften Struktur stattfindet. Daher kann die unterschiedliche Mikrostruktur als Indiz für eine durch den Mn-Gehalt erhöhte Nukleation des Kohlenstoffs interpretiert werden.

### 4.2.2 Binäre Legierungen

Als weiteren Vergleich wurden binäre Legierungen aus dem Ni-Cu-System untersucht. Die getesteten Zusammensetzungen waren Ni70Cu30, Ni50Cu50, Ni69Cu30Mn1 sowie reines Kupfer. Die Untersuchungen beschränkten sich auf die Bedingungen 1 und 2 nach **Tabelle 5**.

Für die Werkstoffe Ni70Cu30 und Ni50Cu50 wurden die Zustände gedruckt und geschliffen sowie ein geschliffener Guss (für Ni70Cu30) unter Bedingung 2 verglichen. Es zeigte sich, dass im gedruckten Zustand beide Werkstoffe Masse verlieren und der Werkstoff Ni70Cu30 nach 480 h wieder zunimmt (siehe Abbildung 70a). Die initiale Massenabnahme erklärt sich aus dem Nachweis von Cu<sub>2</sub>O im Ausgangszustand, das aus dem Druckprozess resultierte. Im Querschliff zeigte sich eine oberflächennahe Kohlenstoffaufnahme, die durch noch vorhandene Stützstrukturen und einer daher großen Oberfläche in einer Massenzunahme resultierte. Dass diese Kohlenstoffaufnahme nach dem Metal Dusting Mechanismus langfristig in einem Massenverlust resultiert, kann nicht ausgeschlossen werden. Die beobachtete Kohlenstoffaufnahme wurde auch für die geschliffenen Proben beobachtet und fiel in Korrelation mit der kontinuierlichen Massenzunahme diese Oberflächenzustandes stärker aus für Ni70Cu30 Proben als für Proben höheren Kupfergehalts. Die Gussvariante des Ni70Cu30 Werkstoffs erfährt über die Auslagerungszeit von 720 h einen im Vergleich zu den gedruckten Werkstoffen geringen Massenverlust (-0,09 mg/cm<sup>2</sup>). Als weiterer Vergleich wurde reines Kupfer in der aggressiveren Bedingung 3 untersucht (Abbildung 70c), in der es lediglich initial eine geringfügige Massenabnahme erfuhr und anschließend nahezu unverändert zeigte (im Rahmen der Messgenauigkeit). Für die initiale Massenabnahme wurde ebenfalls die Bildung von Cu2O vermutet. Der Vergleich aller geschliffenen Proben der verschiedenen Werkstoffe zeigt eine steigende Beständigkeit mit zunehmenden Kupfergehalt, die bereits in der Literatur in weniger aggressiven Bedingungen nachgewiesen wurden [35, 39].

Um den Einfluss der Temperatur herauszustellen, wurden die Werkstoffe Ni70Cu30 und Ni69Cu30Mn1 zusätzlich bei 550°C untersucht (Bedingungen 1). Der Werkstoff Ni70Cu30 zeigt im Vergleich zu 620°C (Bedingung 2) eine stark verringerte Massenzunahme (Faktor ~30) und die Oberfläche erscheint auch nach der längsten Auslagerungszeit noch metallisch. Dieser Einfluss der Temperatur ist ebenso für Legierungen bekannt, die schützende Oxidschichten bilden, und wurde ebenso für die Monel 400 Varianten beobachtet (siehe Kapitel 4.2.1.2) [71]. Die erhöhte Massenzunahme der Mn-haltigen binären Legierungen wurde bereits im **Kapitel 4.2.1.5** Einfluss der Legierungszusammensetzung diskutiert. In der aggressivsten Bedingung wurde außerdem reines Kupfer ausgelagert und es trat eine minimale Massenabnahme auf (erwartete Standardabweichung: ca. 5  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>).



Abbildung 70: Verlauf der Massenänderung der binären Legierungen Ni70Cu30, Ni50Cu50 und Kupfer über die Auslagerungen unter der Bedingung 2 (a), 1 (b) und 3 (c).

#### 4.2.3 Untersuchung der Referenzwerkstoffe

Als Referenzwerkstoffe wurden die zwei oxidschichtbildenden Legierungen HR-235 und 699XA ausgewählt, die als Metal Dusting-resistente Legierungen entwickelt wurden und deren Zusammensetzung in **Tabelle 7** angegeben ist. Die Legierung 699XA weist neben Chrom auch Aluminium auf und kann daher neben einer  $Cr_2O_3$ -Schicht auch eine  $Al_2O_3$ -Schicht ausbilden, die als besonders resistent zu bewerten ist. Die Legierung HR-235 weist nur Chrom zur Oxidschichtbildung auf, enthält allerdings auch Kupfer, das eine katalytische Abscheidung vermindern kann und somit zusätzlich schützt. Beide Werkstoffe wurde in Bedingung 2 und 3 verglichen und der Einfluss der Oberflächenbehandlung in Bedingung 3 untersucht. Von dem Werkstoff 699XA wurden auch additiv gefertigte Proben untersucht, die nach der Fertigung wärmebehandelt wurden (1 h 1200°C, 6 h 700°C).

Name	WS-Nummer	Nominelle Legierungszusammensetzung [wt.%]							
		Ni	Cr	AI	Cu	Fe	Мо	Weitere	
HR-235	-	Bal.	31	<0,4	3,8	<1,5	5,6	<1 Nb, <0,65 Mn, <0,6 Si, <0,5 Ti, <0,06 C	
699XA	2.4842	Bal.	28	2,5	<0,5	<2,5	-	<0,5 Nb, <0,5 Mn, <0,5 Si, <0,6 Ti, 0,005-0,1 C	

Tabelle 7: Nominelle Zusammensetzung der Referenzwerkstoffe HR-235 und 699XA.

Die Referenzwerkstoffe wurden in den Bedingungen 2 und 3 getestet und die spezifischen Massenänderungen sind in **Abbildung 71** verglichen. Unabhängig von den gewählten Versuchsparametern nahmen die Massen der geschliffenen Proben lediglich geringfügig über die Auslagerungszeit zu (siehe **Abbildung 71a**, **b**). Die beobachteten zwischenzeitlichen Massenabnahmen liegen im Bereich der erwarteten Standardabweichung (ca. 5  $\mu$ g/cm<sup>2</sup>). Die Legierung HR-235 nimmt in beiden Versuchen geringfügig mehr zu als der Werkstoff 699XA. Diese höhere Massenzunahme liegt zwar nicht wesentlich oberhalb der erwarteten Standardabweichung, lässt sich jedoch über den Aluminiumgehalt der Legierung 699XA erklären. Die Bildung einer durchgängigen Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht wurde in der Literatur für diesen Werkstoff unter den gleichen Bedingungen beobachtet [72]. Die Oxidationskinetik einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht langsamer, sodass eine geringere Massenzunahme zu erwarten ist [73]. Ein Einfluss der Herstellungsroute wurde für den Werkstoff 699XA nicht beobachtet.

Aufgrund der hohen Beständigkeit wurden die Untersuchungen zum Einfluss der Oberflächenbehandlung unter der Bedingung 3 durchgeführt. Für den Werkstoff HR-235 (siehe Abbildung 71c) zeigt sich, dass eine geschliffene Oberfläche in der geringsten Massenänderung resultierte. Ein Bürsten führte zu einer initial hohen Massenzunahme und nach der maximalen Auslagerungszeit zu leichtem Massenabnahme. Im Gegensatz dazu setzte für die Glasperlen gestrahlte Oberfläche bereits nach 480 h ein Massenverlust ein. Dieser Trend setzt in den makroskopischen Aufnahmen in Abbildung 72 fort. Während die geschliffenen Oberflächen keine über eine Oxidation hinausgehende Veränderung zeigen, ist für die gebürstete Oberfläche eine Kohlenstoffabscheidung vereinzelt an Kanten und für die Glasperlen gestrahlten Zustand in regelmäßigem Abstand über die gesamte Oberfläche zu beobachten. Die Mikrostruktur eines Pits, das sich auf einer mit Glasperlen gestrahlten Probe gebildet hat, ist in Abbildung 73 dargestellt. Es zeigt sich, dass neben einer nicht durchgängigen Oxidschicht das Substrat unterhalb des Pits stark aufgekohlt ist. In weiterführenden, hier nicht gezeigten Untersuchungen wurde festgestellt, dass die Oxidschicht außerhalb des Pits aus Cr und Mn-Oxiden besteht, ohne dass eine Aufkohlung beobachtet wurde. Mittels Ramanspektroskopie wurden die Oxide aller Werkstoffoberflächen untersucht und neben Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> konnte auch die Spinellstruktur nachgewiesen werden, die den Mn-Gehalt im Oxid erklärt. Lokal begrenzt wurde auch Kohlenstoff an der Oberfläche nachgewiesen. Das Intensitätsverhältnis ICr2O3/ISpinel repräsentiert das Verhältnis der Oxide in der Oxidschicht und sank in der Reihenfolge geschliffene, gebürstete zur glasperlengestrahlten Oberfläche. Die initial hohe Massenzunahme der gebürsteten Probe wurde, wie auch für Monel 400 beobachtet, auf Eisenverunreinigungen durch die Edelstahlbürste zurückgeführt.





Abbildung 71: Verlauf der Massenänderungen der Referenzwerkstoffe für Versuche unter Bedingungen 2 (a) und 3 (b, c, d).



Abbildung 72: Aufnahmen des Stereomikroskops des Werkstoffs HR-235 nach 960 h Auslagerung in Bedingung 3 mit einer geschliffenen (a), gebürsteten (b) oder Glasperlen gestrahlten Oberfläche (c).



- 50 μm **Ni** •50 µm

Abbildung 73: BSE-REM Aufnahme und Elementverteilungsaufnahmen eines Pits auf dem Werkstoff HR-235 mit einer glasperlengestrahlten Oberfläche nach 960 h Auslagerung in Bedingung 3.

Die additiv gefertigten Proben des 699XA Werkstoffs wurden im gedruckten, geschliffenen, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gestrahlten sowie im hirtisierten Zustand untersucht. Der gedruckte Zustand wies eine hohe Rauigkeit (siehe Tabelle 8) sowie oberflächennah Oxide auf (siehe Abbildung 74a). Das Strahlen mit Korund wurde zur Entfernung der Stützstrukturen eingesetzt. Da hierfür eine hohe Intensität nötig war, ergab sich im Vergleich zum Glasperlenstrahlen des HR-235 eine höhere Verformung und es traten Überwürfe auf (siehe Abbildung 74b). Die Hirtisierung ist ein elektrochemischer Ätzprozess zu Entfernung von Stützstrukturen der additiven Fertigung. Bereits im Ausgangszustand waren diese Proben mit einer Oxidschicht belegt, die von Rissen und Abplatzungen geprägt war (siehe Abbildung 75).

Der Verlauf der Massenänderung ist in Abbildung 71d dargestellt. Die hirtisierten Proben zeigten einen rasanten Massenverlust und wurden daher bereits nach 480 h aus dem Versuch entfernt. Sowohl im gedruckten als auch Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gestrahlten Zustand zeigte die Legierung von Beginn an einen kontinuierlichen Massenverlust, der für den gedruckten Zustand höher ausfiel. Im geschliffenen Zustand setzte nach 480 h ein Massenverlust ein, der nach 960 h 0,11 mg/cm<sup>2</sup> erreichte und auf die Bildung eines oder zweier Pits pro Probe zurückzuführen war (siehe **Abbildung 76a**). Die Mikrostrukturen des Metal Dusting Angriffs sind in **Abbildung 77** verglichen und gezeigt ist jeweils der Grenzbereich zwischen Pit und schützendem Oxid. Im Pit befanden sich unterhalb der Vernickelung noch Kohlenstoffbeläge, die durch die Reinigung nicht entfernt wurden. Die Randzone unterhalb der Pits ist an Kohlenstoff angereichert, während die Korngrenzen noch tiefer mit Kohlenstoff belegt sind. Diese Belegung der Korngrenzen geht allerdings nicht von den Pits aus, sondern lag bereits im Ausgangszustand vor. Im Bereich außerhalb des Pits wurde die Bildung einer Oxidschicht beobachtet. Für den geschliffenen sowie hirtisierten Zustand war diese mittels ESMA nicht aufzulösen, während sie für den gedruckten Zustand reich an Chrom war und im Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gestrahlten Zustand lokal an Aluminium angereichert vorlag.

Der Vergleich der Oberflächenbehandlungen zeigt deutlich, dass die betrachteten Prozesse dem Referenzzustand, der geschliffenen Oberfläche, deutlich unterlegen sind. Der erste Grund ist die Rauigkeit der Oberfläche, durch die grundsätzlich eine größere Oberfläche zur Reaktion zur Verfügung steht. Hinzu kommt die in Abbildung 74 gezeigte Bildung von Überwürfen und Hinterschneidungen im gedruckten und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gestrahlten Zustand. Für die Auswärtsdiffusion der Oxidbildner stellen diese ein Hindernis dar bzw. verarmen lokal schneller. Ein Vergleich ist hier zu dem Kanteneffekt zu ziehen, der bspw. in Abbildung 72b zu beobachten ist. Der zweite Grund ist das Vorliegen von nicht schützenden Oxiden in dem gedruckten und dem hirtisierten Zustand. Da die Oxidbildner bereits als nicht schützende Oxide (innere Oxide oder rissige bzw. abgeplatzte Schicht) gebunden sind, steht der Bildung einer schützenden Schicht ein geringerer Gehalt von diesen zur Verfügung. Eine geringere Beständigkeit ist die Folge. Ein dritter Effekt, der für Metal Dusting Untersuchungen häufig angeführt wird, ist der oberflächennahe Verformungszustand [68–70]. Eine hohe Verformung führt zu einer Rekristallsation während der Auslagerung, sodass durch mehr Korngrenzen auch die Diffusion der Oxidschichtbildner erhöht wird. Daher folgt, dass verformte Oberfläche zu einer beständigeren Oxidschicht führt. Durch eine die Wärmebehandlung nach der additiven Fertigung liegen die Proben im gedruckten sowie hirtisierten Zustand verformungsfrei vor, wohingegen die anderen beiden Zustände eine Verformung vorweisen. Eine Abschätzung, welcher der erläuterten Effekte überwiegt, ist nicht möglich.

	Ra	[µm]	Rz	[µm]	R <sub>max</sub> [µm]		
	М	σ	Μ	σ	М	σ	
Geschliffen	0,043	0,018	0,45	0,25	0,83	1,14	
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> Gestrahlt	8,6	1,7	42,6	7,0	62,7	4,6	
Gedruckt	11,7	2,0	61,8	10,0	78,5	15,9	
Hirtisiert	3,8	1,2	19,5	5,6	31,0	15,1	

Tabelle 8: Rauigkeit der 699XA Proben nach den unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen (M: Mittelwert, σ: Standardabweichung).



Abbildung 74: Ausgangszustand im gedruckten (a) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gestrahlten Zustand (b) des Werkstoffs 699XA.

50 µm



Abbildung 75: REM-Aufnahmen der Oberfläche einer additiv gefertigten und anschließend hirtisierten 699XA Probe.



Abbildung 76: Aufnahmen des Stereomikroskops des Werkstoffs 699XA nach 960 h Auslagerung in Bedingung 3 mit einer geschliffenen (a), Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> gestrahlten (b), gedruckten (c) und hirtisierten Oberfläche (d).



Abbildung 77: REM-Aufnahmen und ESMA-Maps der Legierung 699XA im geschliffenen (a), hirtisierten (b), gedruckten (c) und Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-gestrahlten Zustand (d) nach der Auslagerung für 960 h (bzw. 480 h für den hirtisierten Zustand) in Bedingung 3.

## 4.2.4 Weitere kommerzielle Werkstoffe

Neben den tiefergehenden Untersuchungen des Monel 400 sowie den beiden Referenzwerkstoffen HR-235 und 699XA, wurden die Werkstoffe Monel K-500 und ToughMet 3 untersucht. Die Legierungszusammensetzungen dieser Werkstoffe sind in **Tabelle 9** angegeben. Diese Werkstoffe des Ni-Cu-Systems wurden in Bedingung 1 untersucht. Seite 80 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N

\\/orleatoff	Legierungszusammensetzung [Gew.%]										
VVEIKSION	Ni	Cu	Mn	Fe	Si	С	S	AI	Ti	Sn	Cr
Monel K-500	Bal.	30	<1,5	<2	<0,5	<0,25	<0,01	2,7	0,6	-	-
ToughMet 3	15	Bal	-	-	-	-	-	-	-	8	-

Tabelle 9: Legierungszusammensetzung der weiteren kommerziellen Werkstoffe.

#### 4.2.4.1 Monel K-500

Der Monel K-500 zeigte während der Auslagerung in Bedingung 1 eine in etwa konstante Massenzunahme, die in **Abbildung 78** im Vergleich zu dem Mn-freien Monel 400 sowie den binären Legierungen Ni70Cu30 und Ni69Cu30Mn1 dargestellt ist. Hier ist anzumerken, dass der Monel K-500 im Gegensatz zu den drei anderen dargestellten Werkstoffen Aluminium (sowie Titan) aufweist, das unter Bildung einer potentiell schützenden Schicht oxidierte. Daher ist eine Massenzunahme zu erwarten und gewünscht, die im optimalen Fall jedoch parabolisch verlaufen sollte. Der Grund für die zwar geringe aber doch annähernd kontinuierliche Massenzunahme zeigte sich in den Querschliffen. In diesen wurden nach 960 h neben der Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht lokale Bereiche mit Kohlenstoffausscheidungen unterhalb der Oxidschicht beobachtet (siehe **Abbildung 79b, c**). Die fortgeschrittensten Pits zeigten eine geschichtete Struktur ähnlich dem Mn-haltigen Varianten des Monel 400. Das Titan, das zusammen mit dem Aluminium der Ausscheidungshärtung dient (Ni<sub>3</sub>Al, Ni<sub>3</sub>Ti, TiC), wurde in der Form von unterschiedlich feinen TiC-Partikeln beobachtet.

Der Monel K-500 ist dem Mn-haltigen Varianten hinsichtlich der Metal Dusting Beständigkeit überlegen. Dies wird auf die Schutzwirkung der ausgebildeten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht zurückgeführt, die die Inhibierung durch das Kupfer zusätzlich unterstützt. Wird nun auf Mangan als Legierungselement verzichtet, wird zumindest für die untersuchten Bedingungen eine höhere Beständigkeit des Monel 400 erzielt. Die Zugfestigkeit des Monel 400, die bereits nominell den Werten des Monel K-500 unterlegen ist, wird durch diesen Verzicht weiter degradiert (siehe Kapitel 4.1.4) [74]. Daher kann zusammengefasst werden, dass unter Berücksichtigung der mechanischen Gesichtspunkte und der Metal Dusting Beständigkeit der Monel K-500 dem Monel 400 überlegen ist. Für zukünftige Untersuchungen wäre der Einfluss des Mn- und Fe-Gehalts sowie der Temperatureinfluss auf die Metal Dusting Beständigkeit des Monel K-500 interessant.



Abbildung 78: Verlauf der Massenänderung der Legierung Monel K-500 im Vergleich zu der beständigsten Monel 400 Variante ohne Mangan und den Legierungen Ni70Cu30 und Ni69Cu30Mn1 über die Auslagerungen in der Bedingung 1.

Seite 81 des Schlussberichts zu IGF-Vorhaben 20904 N



Ni — 10 μm Cu — 10 μm Ti — 10 μm Abbildung 79: Stereomikroskopaufnahme (a), REM-Aufnahme des Querschliffs (b) sowie REM und ESMA-Maps des Querschliffs (c) einer Probe des Werkstoffs Monel K-500 nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 1.

#### 4.2.4.2 ToughMet 3

Der Werkstoff ToughMet 3 wurde in Bedingung 1 bei einer Temperatur von 550°C untersucht. Diese Temperatur liegt aufgrund von abnehmenden mechanischen Eigenschaften oberhalb der Einsatztemperatur dieses Werkstoffs als Vollmaterial. Daher stellen die folgenden Ergebnisse erste Überlegungen zur Anwendung als Beschichtungs- oder Overlaymaterial dar.

Die Massenänderung während der Auslagerung in Bedingung 1 ist in **Abbildung 80** zu der beständigsten Monel 400 Variante sowie den binären und ternären Legierungen gezeigt. Die Massenänderung lag noch unterhalb der binären Legierung, sodass die Metal Dusting Beständigkeit als höher eingeschätzt werden muss. Dieses Ergebnis stimmt mit dem Trend einer mit dem Cu-Gehalt zunehmenden Beständigkeit überein, der sowohl in der Literatur als auch in dem vorliegenden Projekt beobachtet wurde [35, 39]. Neben einer leichten, rötlichen Anlauffarbe wurde keine Veränderung der Probe beobachtet, die mit Metal Dusting in Verbindung gebracht werden könnte. Einzig eine (spinodale) Entmischung über die Auslagerung wurde beobachtet (siehe **Abbildung 81**).



Abbildung 80: Verlauf der Massenänderung der Legierung ToughMet3 im Vergleich zu der beständigsten Monel 400 Variante ohne Mangan und den binären Legierungen Ni70Cu30 und Ni69Cu30Mn1 über die Auslagerungen in der Bedingung 1.



Abbildung 81: REM-Aufnahmen und ESMA-Maps des Werkstoffs ToughMet 3 vor (a) und nach der Auslagerung für 960 h in Bedingung 1 (b).

# 5. Zusammenfassung

Das Ziel des Projektes war eine Entwicklung eines Legierungskonzepts für kupferhaltige Hochtemperaturwerkstoffe für Metal Dusting-Anwendungen mittels additiver Fertigung. Hierfür wurden verschiedene Fertigungsrouten, Parametereinstellung innerhalb der additiven Fertigung, Legierungszusammensetzungen und Oberflächenbehandlungen der NiCu-Legierungen gegeneinander getestet, verglichen und bewertet.

Die wichtigsten Ergebnisse der Experimente sind daher folgend zusammengefasst:

## Additive Fertigung

- Es konnte gezeigt werden, dass das Legierungskonzept mithilfe der additiven Fertigung umgesetzt werden kann, obgleich die mechanischen Eigenschaften aufgrund der hohen Versetzungsdichte sich im Vergleich zu den konventionellen Produkten deutlich unterscheiden
- Gegen die Erwartung konnte das Projekt belegen, dass die Mikrostruktur innerhalb des Prozessfensters sich nicht signifikant verändert, sodass die mechanischen Eigenschaften trotz Veränderung der Laserpower identisch sind
- Die Forschungsergebnisse belegen, dass eine nachträgliche Wärmebehandlung die Möglichkeit bietet, die Gefüge und die mechanischen Eigenschaften von Monel 400 AM zu konvertieren, sodass diese dem konv. Pendants entspricht.
- Eine Legierungsanpassung mittels Manganerhöhung führen nicht automatisch zur Verbesserung der Festigkeiten, da durch chemische Veränderung das Prozessfensters des Materials modifiziert wird, sodass sich die Mikrostruktur unterscheiden kann.

### Metal Dusting-Beständigkeit

- Die Ergebnisse des vorliegenden Projekts zeigen das Potential von Cu als Legierungselement und dem Ni-Cu System einen Metal Dusting Angriff ohne die Ausbildung einer Oxidschicht zu verhindern.
- Eine überraschenderweise im Vergleich zu den binären Legierungen geringere Beständigkeit der Legierung Monel 400 konnte auf die Mischkristallverfestiger Mn und Fe zurückgeführt werden, sodass diese in zukünftigen Legierungskonzepten vermieden oder nur vermindert eingesetzt werden sollten.
- Ein Einfluss der additiven Fertigung konnte sowohl für die Ni-Cu Legierung Monel 400 als auch für den oxidbildenden Werkstoff 699XA ausgeschlossen werden.
- Die unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen hatten nur einen geringen Einfluss auf die Metal Dusting Beständigkeit des Monel 400. Für die Legierung 699XA wurden industrielle Prozesse zur Entfernung von Stützstrukturen, die aus der additiven Fertigung resultieren, untersucht und ein negativer Einfluss konnte beobachtet werden, der im Post Processing der additiven Fertigung zu berücksichtigen ist.

Zum Start des Projektes gab es keine Literaturdaten über die Herstellung von Nickel-Kupferlegierungen mittels Additiver Fertigung, sodass es von großem Interesse war, diese Wissenslücke zu füllen. Diese Situation hat sich in den letzten drei Jahren gewandelt, da in der Wissenschaft seit 2020 drei Veröffentlichungen publiziert wurden [75–77]. Dennoch ist das Wissen über die Material-Prozessbeziehung von Nickel-Kupferlegierung und Additiver Fertigung sehr ausbaufähig, sodass dieses Projekt einen entscheidenden Beitrag geleistet hat.

# Literatur

- [1] A. Jiménez, P. Bidare, H. Hassanin, F. Tarlochan, S. Dimov und K. Essa, "Powder-based laser hybrid additive manufacturing of metals: a review," *Int J Adv Manuf Technol*, Jg. 114, 1-2, S. 63–96, 2021, doi: 10.1007/s00170-021-06855-4.
- [2] H. Exner und R. Ebert, "Selektives Lasersintern," LTJ, Jg. 5, Nr. 4, S. 51–53, 2008, doi: 10.1002/latj.200890047.
- [3] D. Gu, *Laser Additive Manufacturing of High-Performance Materials*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2015.
- [4] W. E. King *et al.*, "Laser powder bed fusion additive manufacturing of metals; physics, computational, and materials challenges," *Applied Physics Reviews*, Jg. 2, Nr. 4, S. 41304, 2015, doi: 10.1063/1.4937809.
- [5] C. Klahn. "Additive Manufacturing Process Principles." https://www.researchcollection.ethz.ch/handle/20.500.11850/181623?locale-attribute=de&show=full (Zugriff am: 8. März 2023).
- [6] Renishaw plc. "X marks the spot find the ideal process parameters for your metal AM parts." file://C:/Users/lreiff/Downloads/Feature\_article\_X\_marks\_the\_spot\_-\_find\_the\_ideal\_process\_parameters\_for\_your\_metal\_AM\_parts.pdf (Zugriff am: 8. März 2023).
- [7] R. Poprawe, Lasertechnik f
  ür die Fertigung: Grundlagen, Perspektiven und Beispiele f
  ür den innovativen Ingenieur ; mit 26 Tabellen (VDI-Buch). Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 2005.
- [8] G. Gottstein, *Materialwissenschaft und Werkstofftechnik*. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
- [9] S. Koß *et al.*, "Comparison of the EHLA and LPBF Process in Context of New Alloy Design Methods for LPBF," *AMR*, Jg. 1161, S. 13–25, 2021, doi: 10.4028/www.scientific.net/AMR.1161.13.
- [10] W. Abd-Elaziem *et al.*, "On the current research progress of metallic materials fabricated by laser powder bed fusion process: a review," *Journal of Materials Research and Technology*, Jg. 20, S. 681–707, 2022, doi: 10.1016/j.jmrt.2022.07.085.
- [11] Y. Kok *et al.*, "Anisotropy and heterogeneity of microstructure and mechanical properties in metal additive manufacturing: A critical review," *Materials & Design*, Jg. 139, S. 565–586, 2018, doi: 10.1016/j.matdes.2017.11.021.
- [12] M. Bermingham, D. StJohn, M. Easton, L. Yuan und M. Dargusch, "Revealing the Mechanisms of Grain Nucleation and Formation During Additive Manufacturing," *JOM*, Jg. 72, Nr. 3, S. 1065–1073, 2020, doi: 10.1007/s11837-020-04019-5.
- [13] T. Niendorf, S. Leuders, A. Riemer, H. A. Richard, T. Tröster und D. Schwarze, "Highly Anisotropic Steel Processed by Selective Laser Melting," *Metall and Materi Trans B*, Jg. 44, Nr. 4, S. 794–796, 2013, doi: 10.1007/s11663-013-9875-z.
- [14] M. Laleh *et al.*, "On the unusual intergranular corrosion resistance of 316L stainless steel additively manufactured by selective laser melting," *Corrosion Science*, Jg. 161, S. 108189, 2019, doi: 10.1016/j.corsci.2019.108189.
- [15] G. Wang *et al.*, "The origin of high-density dislocations in additively manufactured metals," *Materials Research Letters*, Jg. 8, Nr. 8, S. 283–290, 2020, doi: 10.1080/21663831.2020.1751739.
- [16] A. Taghipour *et al.*, "Strengthening Mechanisms and Strain Hardening Behavior of 316L Stainless Steel Manufactured by Laser-Based Powder Bed Fusion," *Adv Eng Mater*, Jg. 25, Nr. 4, S. 2201230, 2023, doi: 10.1002/adem.202201230.

- [17] E. Hyrha, R. Shvab, H. Gruber, A. Leicht und L. Nyborg, "Surface Oxide State on Metal Powder and its Changes during Additive Manufacturing: an Overview," in *Euro PM2017 Congress*, S. 34–39. Zugriff am: 8. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: http:// www.aimnet.it/la\_metallurgia\_italiana/2018/marzo/hryha.pdf
- [18] Z. Liu *et al.*, "Additive manufacturing of metals: Microstructure evolution and multistage control," *Journal of Materials Science & Technology*, Jg. 100, S. 224–236, 2022, doi: 10.1016/j.jmst.2021.06.011.
- [19] Deutsches Kupferinstitut Berufsverband e. V., Hg., "Kupfer-Nickel-Legierungen: Eigenschaften – Bearbeitung – Anwendung," Zugriff am: 8. März 2023. [Online]. Verfügbar unter: https://kupfer.de/wp-content/uploads/2020/11/Final\_i14\_WEB\_doppel.pdf
- [20] Metals in America's historic buildings: Uses and preservation treatments, 2. Aufl. Washington, D.C: U.S. Dept. of the Interior National Park Service Cultural Resources Preservation Assistance, 1992.
- [21] L. E. Shoemaker und G. D. Smith, "A century of monel metal: 1906–2006," *JOM*, Jg. 58, Nr. 9, S. 22–26, 2006, doi: 10.1007/s11837-006-0077-x.
- [22] G. Schulze, *Die Metallurgie des Schweißens: Eisenwerkstoffe Nichteisenmetallische Werkstoffe*, 4. Aufl. (VDI-Buch). Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2009.
- [23] "Laserlicht-Absorptionskoeffizient von Metallen." https://www.keyence.de/ss/products/ marking/selecting/features03.jsp (Zugriff am: 8. März 2023).
- [24] H. J. Grabke und M. Schutze, Corrosion by carbon and nitrogen: Metal dusting, carburisation and nitridation (Publications (European Federation of Corrosion) no. 41). Cambridge, England, Boca Raton: Woodhead Pub, 2007. [Online]. Verfügbar unter: http:// www.sciencedirect.com/science/book/9781845692322
- [25] H. Hattendorf, C. G. Hermse und R. M. IJzerman, "The influence of alloying elements on metal dusting behavior of nickel chromium alloys and their statistical correlation," *Materials and Corrosion*, Jg. 70, Nr. 8, S. 1385–1399, 2019, doi: 10.1002/maco.201810593.
- [26] D. J. Young, J. Zhang, C. Geers und M. Schütze, "Recent advances in understanding metal dusting: A review," *Materials and Corrosion*, Jg. 62, Nr. 1, S. 7–28, 2011, doi: 10.1002/maco.201005675.
- [27] C. Geers, "Inhibition of coking and metal dusting on conventional alloys by using a nickeltin intermetallic coating," Dissertation, Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik, RWTH Aachen, 2013.
- [28] C. G. M. Hermse und J. C. van Wortel, "Metal dusting: relationship between alloy composition and degradation rate," *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Jg. 44, Nr. 3, S. 182–185, 2009, doi: 10.1179/174327809X419140.
- [29] R. C. Schueler, "Metal Dusting," Hydrocarbon Processing, Jg. 51, Nr. 8, S. 73, 1972.
- [30] C. M. Schillmoller, "Solving high-temperature problems in oil refineries and petrochemical plants," *Chemical Engineering*, Jg. 93, Nr. 1, S. 83–87, 1986.
- [31] S. B. Parks und C. M. Schillmoller, "Improve alloy selection for ammonia furnaces," *Hydrocarbon Processing*, Jg. 76, Nr. 10, 1997.
- [32] G. Blyholder, "Molecular Orbital View of Chemisorbed Carbon Monoxide," *J. Phys. Chem.*, Jg. 68, Nr. 10, S. 2772–2777, 1964, doi: 10.1021/j100792a006.
- [33] Y. Nishiyama, K. Moriguchi und N. Otsuka, "Non-Dissociative Adsorption of Carbonaceous Gases on Ni Containing Group-13, 14, and 15 Elements," *J. Electrochem. Soc.*, Jg. 158, Nr. 12, C403, 2011, doi: 10.1149/2.014112jes.
- [34] K. M. Gameel, I. M. Sharafeldin und N. K. Allam, "First-principles descriptors of CO chemisorption on Ni and Cu surfaces," *Physical chemistry chemical physics : PCCP*, Jg. 21, Nr. 21, S. 11476–11487, 2019, doi: 10.1039/c9cp00881k.

- [35] J. Zhang, D. Cole und D. J. Young, "Alloying with copper to reduce metal dusting of nickel," *Materials and Corrosion*, Jg. 56, Nr. 11, S. 756–764, 2005, doi: 10.1002/maco.200503876.
- [36] M. T. Tavares, I. Alstrup und C. Bernardo, "Coking and decoking during methanation and methane decomposition on Ni-Cu supported catalysts," *Materials and Corrosion*, Jg. 50, Nr. 12, S. 681–685, 1999, doi: 10.1002/(SICI)1521-4176(199912)50:12%3C681::AID-MACO681%3E3.0.CO;2-5.
- [37] J. Zhang, C. Kong und D. J. Young, "Surface orientation effects on initial carbon deposition and metal dusting of nickel," *Materials at High Temperatures*, Jg. 26, Nr. 1, S. 45–55, 2009, doi: 10.3184/096034009X438176.
- [38] Y. Nishiyama, H. Okada, S. Kurihara, K. Moriguchi und T. Osuki, "Development of Metal Dusting Resistant Alloy for Synthesis Gas Production Plants," Rep. 107, 2015.
- [39] Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka und T. Kudo, "Improving metal dusting resistance of. transition-metals and Ni-Cu alloys," *Materials and Corrosion*, Jg. 56, Nr. 11, S. 806–813, 2005, doi: 10.1002/maco.200503883.
- [40] Y. Nishiyama, H. Okada, T. Osuki, S. Kurihara und H. Ogawa, Hg., *Improved Metal Dusting Resistance of New Sumitomo 696 Ni-Base Alloy for Synthesis Gas Environments*, 2011.
- [41] J. Zhang und D. J. Young, "Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels," *Corrosion Science*, Jg. 49, Nr. 3, S. 1450–1467, 2007, doi: 10.1016/j.corsci.2006.06.032.
- [42] S. Gupta, P. Kucharczyk, S. Münstermann und R. Jayaganthan, "Prestraining Induced Enhancement in the Fatigue Limit Obtained by Load Increasing Thermal Method for Metastable Austenitic Stainless Steel," *steel research int.*, Jg. 89, Nr. 4, S. 1700434, 2018, doi: 10.1002/srin.201700434.
- [43] T. Ronneberg, C. M. Davies und P. A. Hooper, "Revealing relationships between porosity, microstructure and mechanical properties of laser powder bed fusion 316L stainless steel through heat treatment," *Materials & Design*, Jg. 189, S. 108481, 2020, doi: 10.1016/j.matdes.2020.108481.
- [44] T. de Terris *et al.*, "Optimization and comparison of porosity rate measurement methods of Selective Laser Melted metallic parts," *Additive Manufacturing*, Jg. 28, S. 802–813, 2019, doi: 10.1016/j.addma.2019.05.035.
- [45] A. B. Spierings, M. Schneider und R. Eggenberger, "Comparison of density measurement techniques for additive manufactured metallic parts," *Rapid Prototyping Journal*, Jg. 17, Nr. 5, S. 380–386, 2011, doi: 10.1108/13552541111156504.
- [46] U. F. Kocks und H. Mecking, "Physics and phenomenology of strain hardening: the FCC case," *Progress in Materials Science*, Jg. 48, Nr. 3, S. 171–273, 2003, doi: 10.1016/S0079-6425(02)00003-8.
- [47] S. A. Nalawade, M. Sundararaman, R. Kishore und J. G. Shah, "The influence of aging on the serrated yielding phenomena in a nickel-base superalloy," *Scripta Materialia*, Jg. 59, Nr. 9, S. 991–994, 2008, doi: 10.1016/j.scriptamat.2008.07.004.
- [48] A. Keshavarzkermani *et al.*, "An investigation into the effect of process parameters on melt pool geometry, cell spacing, and grain refinement during laser powder bed fusion," *Optics* & Laser Technology, Jg. 116, S. 83–91, 2019, doi: 10.1016/j.optlastec.2019.03.012.
- [49] M. L. Montero-Sistiaga, M. Godino-Martinez, K. Boschmans, J.-P. Kruth, J. van Humbeeck und K. Vanmeensel, "Microstructure evolution of 316L produced by HP-SLM (high power selective laser melting)," *Additive Manufacturing*, Jg. 23, S. 402–410, 2018, doi: 10.1016/j.addma.2018.08.028.
- [50] A.-H. Puichaud *et al.*, "Microstructure and mechanical properties relationship of additively manufactured 316L stainless steel by selective laser melting," *EPJ Nuclear Sci. Technol.*, Jg. 5, S. 23, 2019, doi: 10.1051/epjn/2019051.

- [51] M.-X. Wang, H. Zhu, G.-J. Yang, K. Liu, J.-F. Li und L.-T. Kong, "Solid-solution strengthening effects in binary Ni-based alloys evaluated by high-throughput calculations," *Materials & Design*, Jg. 198, S. 109359, 2021, doi: 10.1016/j.matdes.2020.109359.
- [52] S. A. H. Motaman und C. Haase, "The microstructural effects on the mechanical response of polycrystals: A comparative experimental-numerical study on conventionally and additively manufactured metallic materials," *International Journal of Plasticity*, Jg. 140, S. 102941, 2021, doi: 10.1016/j.ijplas.2021.102941.
- [53] Institut für Eisenhüttenkunde, Spezielle Werkstoffkunde der Stähle für Studium und Praxis,2. Aufl. Aachen: Mainz, 2012.
- [54] W. Bleck, Werkstoffkunde Stahl für Studium und Praxis, 3. Aufl. Aachen: Mainz, 2010.
- [55] G. T. Gray, S. R. Chen und K. S. Vecchio, "Influence of grain size on the constitutive response and substructure evolution of MONEL 400," *Metall and Mat Trans A*, Jg. 30, Nr. 5, S. 1235–1247, 1999, doi: 10.1007/s11661-999-0273-8.
- [56] F. Emeis, M. Peterlechner und G. Wilde, "Hall–Petch Relations of Severely Deformed Cu, Ni, and Cu–Ni Alloys: Analysis of the Dislocation Blockage Strength of Deformation-Modified Grain Boundaries," *Adv Eng Mater*, Jg. 22, Nr. 1, S. 1900429, 2020, doi: 10.1002/adem.201900429.
- [57] W. Köster und W. Rauscher, "Relations between the modulus of elasticity of binary alloys and their structure," Washington, technical memorandum 1321, 1951.
- [58] Special Metals Corporation. "Monel® alloy 400." https://www.haraldpihl.com/globalassets/ pdf/029\_monel-alloy-400.pdf (Zugriff am: 8. März 2023).
- [59] N. Hansen, "Hall–Petch relation and boundary strengthening," *Scripta Materialia*, Jg. 51, Nr. 8, S. 801–806, 2004, doi: 10.1016/j.scriptamat.2004.06.002.
- [60] C. Wang, S. Xue, G. Chen und P. Zhang, "Constitutive model based on dislocation density and ductile fracture of Monel 400 thin sheet under tension," *Met. Mater. Int.*, Jg. 23, Nr. 2, S. 264–271, 2017, doi: 10.1007/s12540-017-6404-7.
- [61] G. I. Taylor, "The mechanism of plastic deformation of crystals. Part I.—Theoretical," *Proc. R. Soc. Lond. A*, Jg. 145, Nr. 855, S. 362–387, 1934, doi: 10.1098/rspa.1934.0106.
- [62] C. Zhu, T. Harrington, G. T. Gray und K. S. Vecchio, "Dislocation-type evolution in quasistatically compressed polycrystalline nickel," *Acta Materialia*, Jg. 155, S. 104–116, 2018, doi: 10.1016/j.actamat.2018.05.022.
- [63] Praxishandbuch Thermoprozesstechnik, 2. Aufl. Essen: Vulkan-Verl., 2010.
- [64] C. Schlereth, K. Hack und M. C. Galetz, "Parameters to estimate the metal dusting attack in different gases," *Corrosion Science*, Jg. 206, S. 110483, 2022, doi: 10.1016/j.corsci.2022.110483.
- [65] S. Bernardini, F. Bellatreccia, A. Casanova Municchia, G. Della Ventura und A. Sodo, "Raman spectra of natural manganese oxides," *J Raman Spectrosc*, 2019, doi: 10.1002/jrs.5583.
- [66] R. P. Agarwala, M. C. Naik, M. S. Anand und A. R. Paul, "Diffusion of carbon in stainless steels," *Journal of Nuclear Materials*, Jg. 36, Nr. 1, S. 41–47, 1970, doi: 10.1016/0022-3115(70)90060-7.
- [67] S. B. Ping, F. Xie, R. K. Wang, Z. J. Zheng und Y. Gao, "Diffusion Kinetics of Chromium in a Novel Super304H Stainless Steel," *High Temperature Materials and Processes*, Jg. 36, Nr. 2, S. 175–181, 2017, doi: 10.1515/htmp-2015-0227.
- [68] E. White, C. Schlereth, M. Lepple, H. Hattendorf, B. Nowak und M. C. Galetz, "Influence of surface treatment on the metal dusting behavior of alloy 699 XA," *Materials and Corrosion*, Jg. 74, Nr. 2, S. 190–196, 2023, doi: 10.1002/maco.202213380.

- [69] H. J. Grabke, E. M. Muller-Lorenz, S. Strauss, E. Pippel und J. Woltersdorf, "Effects of Grain Size, Cold Working, and Surface Finish on the Metal-Dusting Resistance of Steels," *Oxidation of Metals*, Jg. 50, <sup>3</sup>/<sub>4</sub>, S. 241–254, 1998, doi: 10.1023/A:1018888321213.
- [70] C. G. M. Hermse, H. Asteman, R. M. IJzerman und D. Jakobi, "The influence of surface condition on the metal dusting behavior of cast and wrought chromia forming alloys," *Materials and Corrosion*, n/a-n/a, 2012, doi: 10.1002/maco.201106425.
- [71] C. M. Chun und T. A. Ramanarayanan, "Metal-Dusting Corrosion of Low-Chromium Steels," Oxid Met, Jg. 62, ½, S. 71–92, 2004, doi: 10.1023/B:OXID.0000038786.27025.68.
- [72] W.-T. Chen, B. Li, B. Gleeson, M. Galetz und H. Hattendorf, Hg., Characterization of Metal Dusting Corrosion of Ni-Based Alloy Ni29Cr2Al and Its Weldment Under High Pressure Condition, 2019.
- [73] H. Hindam und D. P. Whittle, "Microstructure, adhesion and growth kinetics of protective scales on metals and alloys," *Oxid Met*, Jg. 18, 5-6, S. 245–284, 1982, doi: 10.1007/BF00656571.
- [74] O. Marenych und A. Kostryzhev, "Strengthening Mechanisms in Nickel-Copper Alloys: A Review," *Metals*, Jg. 10, Nr. 10, S. 1358, 2020, doi: 10.3390/met10101358.
- [75] Z. Chen *et al.*, "Microstructure and mechanical properties of a Monel K-500 alloy fabricated by directed energy deposition," *Materials Science and Engineering: A*, Jg. 857, S. 144113, 2022, doi: 10.1016/j.msea.2022.144113.
- [76] Z. Chen, C. Wang, S. Y. Kandukuri und K. Zhou, Hg., Additive Manufacturing of Monel K-500 via Directed Energy Deposition for Pressure Vessel Applications, 2022, doi: 10.1115/PVP2022-85735.
- [77] I. Raffeis *et al.*, "Qualification of a Ni–Cu Alloy for the Laser Powder Bed Fusion Process (LPBF): Its Microstructure and Mechanical Properties," *Applied Sciences*, Jg. 10, Nr. 10, S. 3401, 2020, doi: 10.3390/app10103401.