

# Schlussbericht vom 31.03.2024

---

zu IGF-Vorhaben Nr. 21431 N

## Thema

Oberflächenveredelung additiv gefertigter Bauteile: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und des Oxidationsverhaltens

## Berichtszeitraum

01.10.2020 - 31.12.2023

## Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

## Forschungseinrichtung(en)

Forschungseinrichtung 1: DECHEMA-Forschungsinstitut (DFI)

Forschungseinrichtung 2: Neue Materialien Bayreuth GmbH (NMB)

Gefördert durch:

## **Kurzfassung**

Additive Fertigung (engl: Additive Manufacturing, AM) bietet ein großes Potential, Bauteile schnell, mit wenigen geometrischen Einschränkungen und relativ unabhängig von den Prozessketten herzustellen. Allerdings weisen die AM-Bauteile i.d.R. eine hohe Oberflächenrauigkeit sowie eine hohe Dichte von oberflächennahen Defekten auf, wodurch die Oxidationsbeständigkeit aufgrund der erhöhten Oberfläche und die mechanischen Eigenschaften insbesondere die Ermüdungsfestigkeit negativ beeinflusst wird. Aus diesem Grund werden die Oberflächen der additiv gefertigten Bauteilen in den meisten Fällen nachbearbeitet. Diese Oberflächennachbehandlung wird durch verschiedene Methoden u.a. Sandstrahlen und Schleifen durchgeführt. Der Aufwand für die Nachbearbeitung der Oberflächen erhöht sich mit steigender Komplexität der Bauteilgeometrie. Selbst wenn die chromoxidbildenden Hochtemperaturlegierungen eine einwandfreie Oberfläche aufweisen, ist deren Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen in vielen Fällen nicht ausreichend. Es kommt häufig zur Cr-Verarmung aufgrund der Oxidation und Cr-Abdampfung (in Präsenz von H<sub>2</sub>O bei Temperaturen ab 650°C durch die Bildung von Chromoxyhydroxid und in trockenen Atmosphären bei 900°C durch die Bildung von Chromtrioxid). Diese hat eine Cr-Verarmung an der Substratoberfläche zu Folge, wodurch die Oxidationskinetik durch die Bildung schnell wachsender Mischoxiden deutlich beschleunigt wird. Darüber hinaus führt die Cr-Verarmung an der Oberfläche zur Abnahme der mechanischen Festigkeit aufgrund der Karbidauflösung. Deshalb ist bei Temperaturen oberhalb von 900°C die Bildung einer schützenden Aluminiumoxidschicht bevorzugt. Da das Zulegieren von Aluminium in den Hochtemperaturwerkstoffen aufgrund deren optimierten mechanischen Eigenschaften nur bedingt möglich ist, wird die Al-Aktivität an der Oberfläche durch Diffusionsschichten erhöht.

In dem vorliegenden Verfahren wurden Aliterschichten nicht nur zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit, sondern auch zur Oberflächenveredelung der mittels pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzens hergestellten Werkstoffe verwendet. Somit wurden mittels eines Prozessschritts zwei für den Hochtemperatureinsatz ausschlaggebende Parameter verbessert. Zunächst wurden die Aliterschichten mittels des Packzementierverfahrens auf den vier AM-Werkstoffen (Alloy 625, IN-718, Alloy 699XA und Alloy 800H) und deren konventionell hergestellten Vergleichslegierungen (als Referenz) hergestellt. Der Einfluss der Aliterschichten auf die Oxidationsbeständigkeit bei 800°C und 1000°C sowie die mechanischen Eigenschaften u.a. Duktilität, Kriech- und Ermüdungsfestigkeit der additiv gefertigten Werkstoffen wurde vergleichend mit den konventionell hergestellten Teilen untersucht. Die Gasphasenalitierung führte zu vergleichbarer Al-Konzentration, Schichtdicke und Mikrostruktur für beide Herstellungsmethoden und reduzierte die Oberflächenrauigkeit der AM-Werkstoffen. Zusätzlich war ein Verschluss der oberflächennahen Poren durch die Alitierung möglich. Die Oxidationsbeständigkeit der untersuchten Werkstoffe bei 800°C und besonders bei 1000°C wurde durch die Aliterschichten signifikant verbessert. Die AM-Werkstoffe wiesen eine hohe Kriechfestigkeit auf, aufgrund der in der Belastungsrichtung gerichtet erstarrten Kornstruktur. Die Aliterschichten führten zwar zu einer Verminderung der Kriechfestigkeit aufgrund der Interdiffusion mit dem Substrat, aber zeigten eine wesentliche Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit der AM-Werkstoffen. Somit wurde mit einem Prozessschritt durch die Oberflächenveredelung mittels Gasphasenalitierung eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit und Ermüdungsfestigkeit der AM-Werkstoffe erzielt.

***„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“***

## **Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags**

Die Zielsetzung des Antrags war die Oberflächenveredelung additiv gefertigter Bauteile unter Verwendung der Gasphasenalitierung und die Untersuchung dessen Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit und das mechanische Verhalten. Im Rahmen des Vorhabens sollten für die Anlagenbau relevante Werkstoffe, darunter eine Ni-Basis Legierung sowie eine Fe-Basis Legierung ausgewählt, additiv hergestellt und im Anschluss durch das Packzementieren alitiert werden. Als Referenz sollten die konventionell hergestellten Proben alitiert werden. Zur Bewertung des Optimierungserfolgs sollten neben der mikrostrukturellen Charakterisierung die mechanischen Untersuchungen hinsichtlich Ermüdung und Kriechfestigkeit gepaart mit lastfreien Oxidationsversuchen dienen. Das erweiterte Verständnis hinsichtlich der Oxidationsbeständigkeit und mechanischen Eigenschaften der additiv gefertigten Bauteilen sollte die bisherigen Grenzen der Einsatzbarkeit erweitern und damit neue Einsatzfelder erschließen.

Die Teilziele des Vorhabens lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die **Additive Fertigung** verschiedener Legierungssysteme mittels pulverbettbasiertem Laserstrahlschmelzens und die gezielte Modifikation der Oberflächen- und Randzonen-Mikrostruktur
- Die Oberflächenveredelung additiv gefertigter Bauteile durch die **Gasphasenalitierung** sowie die Auswahl der Beschichtungsparameter zur Herstellung vergleichbarer Schichtdicken und -Mikrostruktur mit Blick auf die industriell-etablierte Alitierung konventionell hergestellter Werkstoffe.
- Untersuchung der **Oxidationsbeständigkeit** der Werkstoffe bei den anwendungsrelevanten Temperaturen und die anschließende Charakterisierung der Oxidschichten und Substratoberflächen sowie die Bestimmung des Einflusses der Alitierung auf die Oxidationsbeständigkeit.
- Charakterisierung der **mechanischen Eigenschaften** der Werkstoffe hinsichtlich Kriechen und Ermüdung und die Bestimmung des Einflusses der Alitierung auf die mechanischen Kennwerte

Im Folgenden werden die Ergebnisse, die in diesem Vorhaben erzielt wurden, zusammengefasst sowie den obigen Teilzielen zugeordnet. Die detaillierte Darstellung der Ergebnisse befindet sich im Hauptteil des Berichts.

- Zur additiven Fertigung wurden in Rücksprache mit PbA-Mitgliedern vier Werkstoffe, darunter drei Ni-Basis Legierungen, Alloy 625, IN-718, Alloy 699XA und eine Fe-Basis Legierung, Alloy 800H ausgewählt. Im Anschluss wurden in Vorversuchen die Prozessparameter zur Herstellung dichter Proben festgelegt. Zunächst wurden Würfelproben für die Oxidationsversuche und im Anschluss Kriech-, Zug- und Umlaufbiegeversuchsproben mittels pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzens hergestellt. Deren Mikrostruktur in dem Ausgangszustand (as-built) wurde charakterisiert. Darüber hinaus wurde die Substratmikrostruktur nach der Gasphasenalitierung untersucht, um die Veränderungen während des Beschichtungsprozesses festzustellen. Somit wurde eine tiefgehende Erkenntnis hinsichtlich der Korrelation zwischen Mikrostruktur und mechanischem Verhalten für die additiv gefertigten Werkstoffen gewonnen.

- Die Gasphasenalitierung mittels Packzementieren wurde für die additiv gefertigten Werkstoffe sowie konventionell hergestellten Werkstoffe (als Referenz) durchgeführt. Zunächst wurden aus den Vorversuchen die Beschichtungsparameter zur Herstellung einer nahezu stöchiometrischen B2 Phasenzusammensetzung mit einer Schichtdicke von etwa 40-60  $\mu\text{m}$  ausgewählt. Die Charakterisierung der Aliterschichten zeigte eine vergleichbare Mikrostruktur und Dicke für beide Substratherstellungsmethoden und führte zur Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit für die additiv gefertigten Werkstoffen. Somit war es erfolgreich, die Oberflächenveredelung und Schichtabscheidung in einem Prozessschritt zu koppeln.
- Die Oxidationsversuche wurden quasi-isotherm bei zwei anwendungsrelevanten Temperaturen, nämlich bei 800°C und 1000°C (als Obergrenze) durchgeführt. Die Massenänderungskurven bzw. die anschließende Charakterisierung zeigte ein vergleichbares Oxidationsverhalten für die unbeschichteten Werkstoffe. Darüber hinaus es wurde eine signifikante Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der additiv gefertigten Werkstoffen durch Aliterschichten festgestellt.
- Für die mechanische Prüfung wurden in Rücksprache mit PbA-Mitgliedern Alloy 699XA und Alloy 800H ausgewählt. Die Kriechversuche zeigten eine deutlich höhere Kriechfestigkeit für die additiv gefertigten Werkstoffe im Vergleich zu den konventionell hergestellten Werkstoffen. Diese wurde auf die besondere Kornstruktur (ähnlich einer gerichteten Erstarrung) zurückzuführen. Die Alitierung führte in beiden Fällen zur Verminderung der Kriechfestigkeit aufgrund der Interdiffusion mit dem Substrat. Die Ermüdungsversuche dahingegen zeigten eine deutliche Verbesserung der Festigkeit aufgrund der Oberflächenveredelung mittels Alitierung. Somit lässt sich zusammenfassen, dass es für die additiv gefertigten Werkstoffe mit dem vorliegenden Vorhaben möglich ist, deren Oberflächenbeschaffenheit, Oxidationsbeständigkeit und Ermüdungsfestigkeit in einem Schritt signifikant zu verbessern.

In der folgenden Tabelle werden die erfolgten Arbeiten nach Arbeitspaketen gegliedert und unter Angabe der Forschungseinrichtung angegeben (FE1: DECHEMA-Forschungsinstitut, FE2: Neue Materialien Bayreuth GmbH).

Arbeitsschritte		Verwendung der Zuwendung		Erzielte Ergebnisse
AP.	Bezeichnung	Durchgeführte Arbeiten	Personal	
1	<i>Material-Beschaffung/ Pulver-Charakterisierung</i>	Materialauswahl und Beschaffung (beide FE)  Pulveranalyse und -charakterisierung (FE 2)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss (PbA) wurden die folgenden Legierungen ausgewählt: drei Ni-Basis (Alloy 625, 699 XA und IN-718) sowie eine Fe-Basis-Legierung (Alloy 800H).</li> <li>• Alloy 625 und 699XA (Pulver) wurden von der Firma VDM Metals GmbH (Mitglied im PbA) in Form einer vorhabenbezogenen Sachleistung (SL) zur Verfügung gestellt.</li> <li>• Um die Fließfähigkeit des Pulvers zu bestimmen, wurde der Lawinenwinkel mithilfe der Revolution Powder-Anlage gemessen.</li> <li>• Um die Partikelgrößenverteilung sowie Rundheit des Pulvers zu messen, wurde die CamsizerXT-Anlage verwendet.</li> <li>• Die Sauerstoffgehaltsmessungen wurden nach dem Heißträgergasextraktions-Verfahren durchgeführt.</li> </ul>
2	<i>Proben-Herstellung</i>	Additive Fertigung metallischer Werkstoffe mittels pulverbettbasierten Laserstrahl-Schmelzens (engl.: Laser Powder Bed Fusion (L-PBF) (FE 2)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Techniker/Meister	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Kubische Proben (10 mm x 10 mm x 10 mm) wurden mittels M-Lab Drucker (SLM-Verfahren) gedruckt.</li> <li>• Optimierung der Prozessparameter primär hinsichtlich der Porosität der additiv gefertigten Proben. Es konnten Proben mit einer Porosität von 0,5% erfolgreich hergestellt werden.</li> <li>• Um den positiven Einfluss der Oberflächenveredelung zeigen zu können, wurden Proben mit einer Porosität von ca. 2% gefertigt.</li> <li>• Auf Basis der erhaltenen Ergebnisse wurden Proben sowohl für die Kriechprüfung als auch für die Umlaufbiegeprüfung hergestellt. Proben wurden in Baurichtung (Z) additiv gefertigt, sodass die runde Oberfläche der Probe nicht zusätzlich bearbeitet wurde.</li> <li>• Zugproben wurden aus einem zuvor additiv hergestellten Block drahterodiert.</li> <li>• Proben in „wie-gebaut“ Zustand wurden direkt (Kriech-, Umlaufbiegeprüfung) ohne Nachbearbeitung getestet, die Rauheit betrug <math>R_a = 23 \mu\text{m}</math>.</li> </ul>

3	<i>Vorversuche zur Oberflächenvergütung</i>	Packzementierung mit Aluminium (FE 1)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Techniker/Meister	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Oberflächenvergütung wurde mittels der Packzementierung vorgenommen. Die Vorversuche wurden zunächst an konventionellem Probenmaterial und darauf aufbauend exemplarisch an den SLM-Proben durchgeführt.</li> <li>• Als Ziel wurde eine Beschichtung mit einer nahezu stöchiometrischen B2-Phase und einer Dicke von 40 – 60 µm gesetzt.</li> <li>• Mittels Packzusammensetzung bestehend aus 3 Gew.-% Al, 1 Gew.-% NH<sub>4</sub>Cl sowie Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Rest) und einer Prozesstemperatur von 950°C (5 h in Ar/H<sub>2</sub>) konnten homogene Schutzschichten (40-60 µm) aus β-NiAl bzw. β-FeAl abgeschieden werden.</li> <li>• An der Grenzfläche zum Grundmaterial kommt es - je nach Grundwerkstoff und entsprechender Zusammensetzung - zu der Bildung charakteristischer Interdiffusionszonen (σ-Phase, α-Cr-Ausscheidungen).</li> <li>• Die Abscheidung ist vornehmlich durch Einwärtsdiffusion von Aluminium aus der Gasphase in den Grundwerkstoff charakterisiert („high-activity-pack“) und somit auch in der Lage die oberflächennahen Poren zu verschließen.</li> </ul>
4	<i>Proben-Vergütung für Mechanik/Oxidation</i>	Packzementierung mit Aluminium (FE 1)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Mittels der oben benannten Packparameter konnten homogene Schutzschichten, bestehend aus β-NiAl bzw. β-FeAl auf Alloy 625 (2.4856), Alloy 718 (2.4668), Alloy 699XA (2.4842) und Alloy 800H (1.4876) abgeschieden werden.</li> <li>• Zu Vergleichszwecken wurden stets konventionelle (engl.: conventionally manufactured, CM) sowie mittels L-PBF-gefertigte Proben vergütet.</li> <li>• Die optimierten Prozessparameter konnten analog für die LPBF-gefertigten Proben übernommen werden und sorgten für die gewünschte Minimierung der Oberflächenrauheit (als Kennwert fungiert hierbei die mittlere Rauheit, R<sub>a</sub>) sowie den angestrebten Porenschluss im oberflächennahen Bereich der Bauteile.</li> </ul>
5	<i>Mechanische Prüfung</i>	Kriechversuche (FE 1)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Techniker/Meister	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Werkstoffe, Alloy 800H (1.4876) und Alloy 699XA (2.4842) wurden in Abstimmung mit PbA für die mechanische Versuche ausgewählt.</li> <li>• Die Versuchstemperaturen (800°C und 1000°C) und die Lasten wurden in Abstimmung mit PbA ausgewählt.</li> </ul>

				<ul style="list-style-type: none"> <li>• Das Probenmaterial für Alloy 699XA wurde von der Firma VDM Metals GmbH (Mitglied im PbA) in Form einer vorhabenbezogenen Sachleistung (SL) zur Verfügung gestellt.</li> <li>• Jeweils eine Probe der vier Ausgangszustände wurden getestet.</li> <li>• Die Kriechfestigkeit der mittels L-PBF hergestellten Proben war deutlich höher (bei 1000°C unter 20 MPa um einen Faktor von 14) als die konventionell hergestellten Proben, welche auf die gerichtete (&lt;001&gt;) Erstarrung der L-PBF Proben zurückgeführt werden kann.</li> <li>• Die Aliterschichten führten zur Abnahme der Kriechfestigkeit, welche auf die bereits existierende Mikrorisse bzw. auf die Sprödigkeit der Al-reichen intermetallischen Beschichtungsphasen und Interdiffusion zurückzuführen war. Die Schichtzusammensetzung bzw. -Mikrostruktur kann aus mechanischen Gesichtspunkten optimiert werden.</li> <li>• Die Verminderung der Kriechfestigkeit war höher für die konventionell hergestellten Proben im Vergleich zur L-PBF-hergestellten Proben.</li> </ul>
		Zugversuche (FE 2)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• L-PBF-Proben weisen eine höhere Festigkeit (700 MPa) im Vergleich zu konventionell hergestellten (CM) (500 MPa) auf, während die Dehnung im präparierten Zustand 40 % niedriger ist.</li> <li>• Die höhere Festigkeit der L-PBF-Proben ist auf folgende Faktoren zurückzuführen: kleinere Korngröße, höherer LAGB-Anteil (L-PBF 68 % gegenüber CM 12 %), höhere Eigenspannungen und Versetzungsdichte. Die hohe Duktilität der CM-Proben ist auf die höhere Korngröße und die Verzwilligung zurückzuführen.</li> <li>• Die Packungszementierung führte zu einer Verringerung der Festigkeit sowohl bei L-PBF- (700 MPa → 580 MPa) als auch bei CM-Proben (550 MPa → 500 MPa) und der Duktilität bei CM um 20 %.</li> <li>• Die Verringerung der Festigkeit bei L-PBF-Proben ist zurückzuführen auf: langsames Verschwinden der Subkornstruktur, Verringerung der Versetzungsdichte und Verringerung der Eigenspannungen</li> <li>• Die geringere Duktilität in alitierten, konventionell hergestellten Proben ist auf die Cr-Segregation an den Korngrenzen zurückzuführen, die zu intergranularem Spröbruch führt.</li> </ul>

		Umlaufbiege-Versuche (FE 2)		<ul style="list-style-type: none"> <li>• Signifikante Verringerung (<math>R_a = 23 \rightarrow 16 \mu\text{m}</math>) der Oberflächenrauheit bei L-PBF-Proben aus Alloy 800H durch die Anwendung der Packungszementierung, was zu einer deutlichen Verbesserung der Ermüdungseigenschaften führt; Bruchzyklen <math>N_b = 105 \rightarrow 106</math>.</li> <li>• Eines der Ziele des Projekts, ist die Verringerung der Rauheit von L-PBF-Proben und die Verbesserung der Ermüdungseigenschaften, wurde erreicht.</li> <li>• Alitierte, konventionell hergestellte Proben zeigten eine Zunahme der Oberflächenrauheit im Vergleich zum Ausgangszustand (<math>R_a = 0,8 \rightarrow 2,7 \mu\text{m}</math>) und eine deutliche Verringerung der Bruchzyklen, insbesondere bei Belastungen <math>&lt; 200 \text{ MPa}</math>.</li> </ul>
6	Oxidations-Versuche	Isotherme Auslagerungen (FE 1)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Laborant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die quasi-isotherme Auslagerung wurden für alle vier Werkstoffe und vier Ausgangszustände bei <math>800^\circ\text{C}</math> und <math>1000^\circ\text{C}</math> bis zu einer maximalen Versuchsdauer von 1000 h durchgeführt.</li> <li>• Die Oxidationskinetik bei <math>800^\circ\text{C}</math> war deutlich langsamer als bei <math>1000^\circ\text{C}</math>.</li> <li>• L-PBF Proben zeigten eine vergleichbare Oxidationskinetik im Vergleich zu konventionell hergestellten Proben.</li> <li>• Im unbeschichteten Zustand zeigten Alloy 800H und Alloy 699XA unabhängig von der Herstellungsmethode eine deutlich erhöhte Oxidationsbeständigkeit bei <math>1000^\circ\text{C}</math> im Vergleich zur Alloy 625 und Alloy 718. Die letztere bildete neben Chromia auch Ti- und Nb-haltige Mischoxide, wodurch die Oxidationskinetik beschleunigt wurde. Diese Werkstoffe zeigten eine ausgeprägte Cr-Verarmung, welche auf die Oxidabplatzungen bzw. auf die Abdampfung der <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>-Schicht zurückzuführen war. Die Cr-Verarmung in diesen Werkstoffen führte wiederum zu einer Karbidverarmung in der Randzone. Im Gegensatz dazu bildete Alloy 699XA eine dünne, schützende <math>\text{Cr}_2\text{O}_3</math>-Schicht und eine innere Oxidationszone, in der <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>-Bildung entlang der Korngrenzen zu sehen war.</li> <li>• Die Aliterschichten führten zu einer deutlichen Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit sowohl für die konventionell hergestellten als auch für die L-PBF Proben bei <math>1000^\circ\text{C}</math>, welche auf die Bildung einer schützenden <math>\text{Al}_2\text{O}_3</math>-Deckschicht zurückzuführen war. Somit konnte z.B. die Oxidationsbeständigkeit bei <math>1000^\circ\text{C}</math> von L-PBF Alloy 625 um einen Faktor von 5 (Verhältnis von der spezifischen Massenänderung von unbeschichtet zu</li> </ul>



				alitiert) und von L-PBF Alloy 718 um einen Faktor von sogar 17 verbessert werden.
7	<i>Analyse &amp; Charakterisierung</i>	Auswirkung der Packungszementierung auf die Mikrostruktur der additiven gefertigten (L-PBF) Proben (FE 2)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Laborant	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Legierung 718: <math>\gamma' + \gamma''</math>, <math>\delta</math> und Laves-Phase sind vorhanden, kristallographische Orientierung zu <math>\langle 100 \rangle // BD</math>.</li> <li>• Legierung 625: Chrom diffundierte an die Oberfläche (pack zementierte Schicht) und hinterließ einen chromfreien Bereich (etwa <math>80 \mu\text{m}</math>). Cr-reiche Partikel traten in den mittleren Bereichen der Probe auf; minimal erhöhter Anteil an Körnern im Bereich: <math>70 - 90 \mu\text{m}</math> vorhanden; Reduzierung der LAGB (Kleinwinkelkorngrenzen) führte zu einer geringeren Versetzungsdichte.</li> <li>• Legierung 699XA: Chrom diffundiert an die Oberfläche (ca. <math>90 \mu\text{m}</math>), Cr-reiche Partikel bilden sich entlang der Korngrenzen, Anteil: 12,4% repräsentativ für die Fraktion HAGB (Großwinkelkorngrenzen); kristallographische Orientierung zu <math>\langle 110 \rangle // BD</math>.</li> <li>• Legierung 800H: Entmischung von Cr-reichen Partikeln entlang der Korngrenzen, keine Chromdiffusion; kristallographische Orientierung zu <math>\langle 110 \rangle // BD</math>; Zunahme um 10% der Anzahl der Körner in der Mitte der Probe: <math>120 - 180 \mu\text{m}</math>, Reduzierung der Eigenspannung.</li> </ul>
8	<i>Publikationen</i>	Veröffentlichungen in Zeitschriften (beide FE)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• A. Kulig, C. Oskay, L. Mengis, B. Nowak, M.C. Galetz, U. Glatzel, H. Daoud, Surface refinement of additively manufactured components: microstructure and fatigue behavior, Surface and Coatings Technology, under Review</li> <li>• C. Oskay, A. Kulig, H. Daoud, L. Mengis, B. Nowak, M.C. Galetz, U. Glatzel, Oxide scale formation and microstructural degradation of aluminized additively manufactured high temperature alloys, in Bearbeitung</li> <li>• Parikshit Tamhane, "Effect of pack cementation coating on the high-temperature mechanical properties of additively manufactured 800H superalloy" Masterarbeit bei der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg, 14.Feb. 2023. Erster Platz beim NMB-Innovationspreis für das Jahr 2023.</li> </ul>
9	<i>Berichterstattung</i>	Zwischen- und Abschlussberichte (beide FE)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Die Berichte wurden erstellt.</li> </ul>

## **Nutzen für KMU sowie innovativer Beitrag für industrielle Anwendungen**

Der regelmäßige Austausch mit den PbA-Mitgliedern war essenziell für die Berücksichtigung industrie-relevanter Fragestellungen in dem Vorhaben. Es wurde gezeigt, dass die additiv gefertigten Werkstoffe eine vergleichbare Oxidationskinetik und eine deutlich höhere Kriechfestigkeit (im Herstellungszustand) im Vergleich zu den konventionell hergestellten Werkstoffen aufweisen. Während bei 800°C alle untersuchten Werkstoffe eine hohe Oxidationsbeständigkeit aufwiesen, kann der Einsatz mancher untersuchten Werkstoffe bei höherer Temperatur, in feuchten Atmosphären oder unter thermozyklischen Bedingungen hinsichtlich Cr-Verarmung problematisch werden. Deshalb wurde die Entwicklung der Aliterschichten für die additiv gefertigten Werkstoffe sowie die Optimierung der Beschichtungsparameter von den Industrieteilnehmern als sehr wertvoll angesehen. Darüber hinaus führte die hohe Oberflächenrauigkeit der additiv gefertigten Werkstoffe zur niedrigeren Ermüdungsfestigkeit im Vergleich zu konventionell hergestellten Werkstoffen. Mit der Gasphasenalitierung gelang es, die Oberflächenbeschaffenheit der additiv gefertigten Werkstoffe deutlich zu verbessern sowie die oberflächennahen Poren durch Einwärts-Diffusion von Aluminium zu verschließen. Somit wurde die Ermüdungsfestigkeit dieser Werkstoffe signifikant verbessert. Die Möglichkeit mittels eines Prozessschritts, sowohl die Oberflächenbeschaffenheit und somit die Ermüdungsfestigkeit als auch die Oxidationsbeständigkeit der additiv gefertigten Bauteilen unabhängig von der Geometrie verbessern zu können, kann die bisherigen Grenzen der Einsatzbarkeit von additiv gefertigten Bauteilen ausdehnen und damit neue Einsatzfelder erschließen.

## Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Die Zusammenarbeit der beteiligten Partner, des DECHEMA-Forschungsinstituts (DFI), der Neue Materialien Bayreuth GmbH (NMB) und dem projektbegleitenden Ausschuss (PbA) ermöglichte den erfolgreichen Abschluss des Projekts. Die Forschungseinrichtungen DFI und NMB führten die Entwicklungsarbeit unter Einbringung des Wissens und der industriellen Erfahrung der am PbA teilnehmenden Firmen durch. Im Folgenden sind, die im Antrag vorgesehenen und die in der Projektlaufzeit realisierten, sowie fortlaufenden Transfermaßnahmen erläutert.

Die ersten Ergebnisse des Projekts wurden in Form einer wissenschaftlichen Veröffentlichung bei der Fachzeitschrift „Surface and Coatings Technology“ eingereicht und befinden sich aktuell in dem Reviewprozess. Zwei weitere Veröffentlichungen sind geplant; aktuell ist eine in der Bearbeitung. Darüber hinaus wurden die Projektergebnisse auf diversen nationalen und internationalen Tagungen präsentiert. Zusätzlich sind die Ergebnisse in die Vorlesungen von Prof. Glatzel und PD Dr. Galetz eingeflossen und wurden in der Hochtemperaturkorrosionsvorlesung von Dr. Oskay als Gastdozent in Universidade Federal do Paraná in Brasilien präsentiert. Zu dem Thema des Projekts wurde außerdem eine Masterarbeit an der Universität Bayreuth angefertigt. Neben den sieben durchgeführten Sitzungen des PbA, wurden auf den Webseiten des DFI und der NMB auf das Projekt hingewiesen.

Maßnahmen während der Projektlaufzeit:

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum, Ort
<b>Während der Projektlaufzeit</b>			
<b>Maßnahme A:</b> Vorstellung der Ergebnisse bei Sitzungen des Projektbegleitenden Ausschusses (PbA)	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher Austausch	Sitzungen des PbA	02.12.2020 (online) 27.07.2021 (online) 01.12.2021 (online) 27.07.2022 (Bayreuth) 07.12.2022 (Frankfurt) 25.04.2023 (online) 08.12.2023 (online)

<b>Maßnahme B:</b> Publikation der Ergebnisse durch Veröffentlichungen in Zeitschriften	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher Austausch, rasche Verbreitung der Ergebnisse	B1: Surface and Coatings Technology	Eingereicht, im Reviewprozess
<b>Maßnahme C:</b> Publikation der Ergebnisse durch Beiträge bei nationalen sowie internationalen Tagungen und Kongressen	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und wissenschaftlicher Austausch	C1: NMB TechDays 2022 (Bayreuth, Deutschland)	28.09.- 29.03.2022
		C2: MAMC 2022 (Graz, Österreich)	26.09.-28.09.2022
		C3: ICMCTF 2023 (San Diego, USA)	21.05.-26.05.2023
		C4: High Temperature Corrosion and Oxidation Workshop (Marktheidenfeld, Deutschland)	25.09.-28.09.2023
<b>Maßnahme D:</b> Übernahme in Lehre und Ausbildung	Vermittlung der Ergebnisse aus erster Hand an die Studierenden und Auszubildenden durch enge Verzahnung von Forschung und Lehre	D1: Vorlesungen von Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel	WS und SS, fortlaufend
		D2: Vorlesung „Hochtemperaturkorrosion“ von PD Dr.-Ing. M. C. Galetz an der Universität Bayreuth	SS, fortlaufend
		D3: Vorlesung „Hochtemperaturkorrosion“ von Dr. C. Oskay als Gastdozent in Universidade Federal do Paraná, Brasilien	04.03.-15.03.2024
		D4: Weiterbildungskurs der DECHEMA: „Korrosion –	Fortlaufend

		Grundlagen und Untersuchungsmethoden“	
		D5: Abschlussarbeiten	Masterarbeit eingereicht am 14.02.2023 bei der Friedrich-Alexander-Universität Erlangen-Nürnberg
		D6: Studentische Hilfskräfte	Fortlaufend
<b>Maßnahme E:</b> Beiträge in Arbeitskreisen	Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	DGM-Arbeitskreise	Fortlaufend
		Veröffentlichung der Ergebnisse in den Arbeitskreisen von ProcessNet und GfKORR e.V.	
<b>Maßnahme F:</b> Zusammenarbeit insb. mit KMU	Direkter Ergebnistransfer	Beratung/Durchführung von Untersuchungen im Rahmen von F&E-Projekten	Fortlaufend
<b>Maßnahme G:</b> Online-Veröffentlichung	Vorstellung der Forschungsergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	Webseite des NMB Webseite des DFI	Projektzusammenfassung und vorhabensbezogene Veröffentlichungen (fortlaufend)
<b>Maßnahme H:</b> Printmedien	Aktuelle Berichte aus der Forschung	Forschungsbericht des DFI, Posterausstellung im Gebäude des NMB bzw. im DFI	Jährlich

Maßnahme	Ziel	Rahmen	Zeitraum
<b>Nach Abschluss des Vorhabens</b>			
Maßnahme I: Zeitschriftenbeiträge	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und Fachgemeinschaft	Geplant Oxidation of Metals	2024
		Geplant Materials and Corrosion	2025

<p>Maßnahme J: Schlussbericht</p>	<p>Ergebnistransfer in die Wirtschaft und für die allgemeine Öffentlichkeit</p>	<p>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.</p>	<p>Vorliegendes Dokument</p>
<p>Maßnahme K: Präsentation auf dem Stiftungstag des DECHEMA Forschungsinstituts</p>	<p>Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit</p>	<p>Präsentation während des DFI „lab<sub>2</sub>industry day“ (ehemals Stiftungstag)</p>	<p>2024</p>
<p>Maßnahme M: Ausschüsse</p>	<p>Ergebnistransfer in die Wirtschaft</p>	<p>Bericht im ProcessNet-Arbeitsausschuss: „Materials Engineering“</p>	<p>2024</p>

## **Verwendung der Zuwendung**

Forschungseinrichtung 1: DECHEMA-Forschungsinstitut

Wissenschaftlicher Mitarbeiter: 26,75 Personalmonate

Forschungseinrichtung 2: Neue Materialien Bayreuth GmbH

Wissenschaftlicher Mitarbeiter: 30 Personalmonate

## **Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit**

Die Bearbeitung des Projekts am DFI wurde stetig durch einen wissenschaftlichen Mitarbeiter mit zeitweiser Unterstützung durch einen Techniker/Laboranten durchgeführt. Die aufwändige Laborarbeiten hinsichtlich der Beschichtungsentwicklung, Oxidationsversuche, mikrostrukturellen Charakterisierung und Kriechversuchen sowie die Auswertung und Interpretation der Ergebnisse rechtfertigen die Notwendigkeit und Angemessenheit des Einsatzes eines wissenschaftlichen Mitarbeiters. In Zusammenhang mit der wissenschaftlichen Arbeit war die Unterstützung durch den Techniker/Laboranten hinsichtlich des Aufbaus und der Anpassungen der Apparaturen, metallographischen Präparation sowie der Charakterisierung mittels REM/EDX, ESMA, EBSD und XRD notwendig und angemessen. Diese Arbeiten entsprechen in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und waren für die Durchführung des Projekts essenziell.

Die Projektbearbeitung am NMB wurde ebenfalls durch eine wissenschaftliche Mitarbeiterin mit zeitweiser Unterstützung durch eine/n Techniker/in durchgeführt. Die Bearbeitung durch die wissenschaftliche Mitarbeiterin war notwendig und angemessen, da diese die vielfältigen Aufgaben hinsichtlich der additiven Fertigung mittels LBPF sowie Probencharakterisierung mittels REM/EDX und EBSD und die Durchführung der Zug- und Umlaufbiegeversuche übernahm. Darüber hinaus brachte sie die fachliche Expertise für die Interpretation der Ergebnisse. Ein Techniker bzw. eine studentische Hilfskraft unterstützte sie dabei in den Versuchsdurchführungen und Probencharakterisierung. Diese Arbeiten entsprechen ebenfalls in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und waren für die Durchführung des Projekts notwendig und angemessen.

# **Oberflächenveredelung additiv gefertigter Bauteile: Verbesserung der mechanischen Eigenschaften und des Oxidationsverhaltens**

von

Dr.-Ing Ceyhun Oskay

PD Dr.-Ing. M.C. Galetz

DECHEMA-Forschungsinstitut

Frankfurt

und

M.Sc. Agata Kulig

Dr.-Ing Haneen Daoud

Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel

Neue Materialien Bayreuth GmbH

Bayreuth

DECHEMA e.V.

Frankfurt am Main 2024



## Inhaltsverzeichnis

<b>1. Anlass des Forschungsvorhaben</b> .....	<b>18</b>
<b>2. Aktueller Stand der Technik</b> .....	<b>19</b>
<b>2.1 Additive Fertigung metallischer Werkstoffe</b> .....	19
2.2 Einfluss der Oberflächenrauheit auf die mechanischen Eigenschaften .....	21
2.3 Aliterschichten .....	22
2.4 Einfluss der Aliterschichten auf die Oxidation und Mechanik.....	24
<b>3. Experimentelle Durchführung</b> .....	<b>25</b>
3.1.1 Additive Fertigung (NMB) .....	26
3.1.2 Beschichtungsentwicklung (DFI) .....	26
3.1.3 Oxidationsversuche (DFI).....	27
3.1.4 Kriechversuche (DFI).....	27
3.1.5 Zugversuche (NMB) .....	28
3.1.6 Umlaufbiegeversuche (NMB) .....	29
3.1.7 Analytische Charakterisierung (DFI und NMB) .....	30
<b>4. Ergebnisse</b> .....	<b>31</b>
4.1 Additive Fertigung (NMB) .....	31
4.1.1 Mikrostruktur der additiv gefertigten Proben .....	31
4.1.2 Einfluss der Alitierung auf die Oberflächenrauheit .....	31
4.1.3 Mikrohärtigkeit.....	32
4.2 Aliterschichten (DFI) .....	32
4.2 Oxidationsverhalten (DFI).....	37
4.2.1 Oxidationsverhalten bei 800°C .....	37
4.2.2 Oxidationsverhalten bei 1000°C .....	45
4.3 Mechanische Prüfung.....	55
4.3.1 Kriechfestigkeit (DFI) .....	55
4.3.2 Zugfestigkeit (NMB) .....	60
4.3.3 Ermüdungsverhalten (NMB) .....	62
4.3.3.1 Alloy 800H .....	62
4.3.3.2 Alloy 699XA .....	64
4.3.3.3 Bruchflächen additiv gefertigter Proben .....	64
<b>5. Zusammenfassung</b> .....	<b>67</b>
<b>Literatur</b> .....	<b>68</b>

## 1. Anlass des Forschungsvorhabens

Raue Oberflächen im „as-print“ oder „as-built“-Zustand stellen nach der additiven Fertigung eine der größten Herausforderungen für die Verbreitung der additiven Fertigung in industriellen Anwendungen dar (Abbildung 1). Dies liegt nicht nur an den erhöhten Kosten und dem Aufwand für die Nachbearbeitung, sondern auch an den negativen Auswirkungen auf die mechanischen Eigenschaften und das Oxidationsverhalten der gedruckten Bauteile.

Die niedrigste erreichbare Oberflächenrauheit von Bauteilen, die durch pulverbettbasiertes Laserschmelzen (PBF-LB/M) hergestellt werden, liegt zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$ . Je nach Anwendung ist eine geringe Oberflächenrauheit von weniger als 4  $\mu\text{m}$  erforderlich. Die am häufigsten untersuchten und angewandten Verfahren zur Oberflächenveredelung sind Strahlen, Ultraschall-Oberflächenmodifikation, Heiß-Isostatisches Pressen, Laserschock oder Laserpolieren.

Die Oberflächenglättung, der Porenverschluss und die Verstärkung der Außenschichten der gedruckten Bauteile wurden durch die Verwendung der Packzementierung als innovative Strategie der Oberflächenveredelung angestrebt. Die Diffusion von Al und damit die Bildung spezifischer intermetallischer Phasen sollte einen direkten Einfluss auf die Eigenschaften der gedruckten Bauteile haben. Aufgrund des industriellen Interesses wurden die mechanischen Eigenschaften (statisches, dynamisches und Kriechverhalten) sowie die Oxidationsbeständigkeit bei hohen Temperaturen von 800 - 1000°C untersucht.

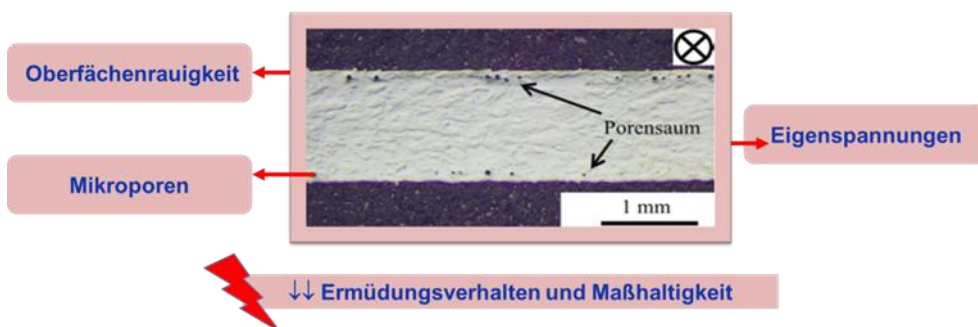


Abbildung 1 Wesentliche Herausforderungen für PBF-LB/M Verfahren

Die Eigenschaften der gedruckten Bauteile hängen stark von der Porosität, den Eigenspannungen und dem erstarrten Gefüge ab. Daher werden in der Regel zusätzliche Wärmebehandlungen durchgeführt, um die gewünschte Mikrostruktur und die gewünschten Eigenschaften zu erzielen. Aus diesem Grund wurde die Packzementierung, die bei 950°C erfolgt, nicht nur zur Oberflächenveredelung, sondern auch als Ersatz für die Standardwärmebehandlung untersucht. Neben den packzementierten Bauteilen wurden auch konventionell hergestellte Werkstoffe (Knetlegierungen) untersucht und hinsichtlich Gefüge, mechanischer Eigenschaften und Oxidationsverhalten verglichen.

Hochtemperaturlegierungen, die eine hohe mechanische Festigkeit und Oxidationsbeständigkeit aufweisen müssen, sind sehr kostenintensiv. Im unerwarteten Schadensfall steigen auch die Kosten für den Austausch von Bauteilen. Dies gilt insbesondere für komplizierte Geometrien, die einen zusätzlichen Fertigungsaufwand erfordern. Daher wurden zusammen mit den PAs drei Ni-Basis-Legierungen und eine Fe-Basis-Legierung, die am häufigsten industriell eingesetzt werden, für die Untersuchung im Rahmen dieses Forschungsprojekts ausgewählt.

## 2. Aktueller Stand der Technik

### 2.1 Additive Fertigung metallischer Werkstoffe

Das pulverbettbasierte Laserstrahlschmelzen (PBF-LB/M) gilt als vielversprechendes Fertigungsverfahren für komplexe metallische Bauteile [1–3]. Grund dafür sind die einzigartigen Vorteile gegenüber konventionellen Fertigungsverfahren, wie z.B. die hohe Präzision und die Möglichkeit der Gewichtseinsparung durch Topologieoptimierung [4,5]. Die daraus resultierende hohe Oberflächenrauheit im „as-built“ Zustand führt je nach Anwendungsfall zur Notwendigkeit einer Nachbearbeitung und damit zu erhöhten Fertigungszeiten und -kosten [6]. Der typische mittlere Oberflächenrauheit ( $R_a$ ) von PBF-LB/M gedruckten Bauteilen liegt zwischen 10 und 30  $\mu\text{m}$  [7]. Eine hohe Oberflächenrauigkeit wird im Wesentlichen durch das Anhaften von Pulverpartikeln, den Treppeneffekt und eine unregelmäßige geometrische Konsolidierung durch den Balling-Effekt an der Oberfläche verursacht (Abbildung 2) [8–10]. Die Oberflächenrauheit hängt stark von den Prozessparametern und in erheblichem Maße von der Oberflächenorientierung in Abhängigkeit von der Baurichtung ab (Abbildung 3) [11]. Guo et al. berichteten, dass die Oberflächenrauheit durch den verwendeten Hatch-Abstand, die Scangeschwindigkeit und die Laserleistung beeinflusst wird [12]. Tian et al. haben die Auswirkungen der Variation von Scangeschwindigkeit und Laserleistung auf die Eliminierung des Balling-Effekts nachgewiesen [13].

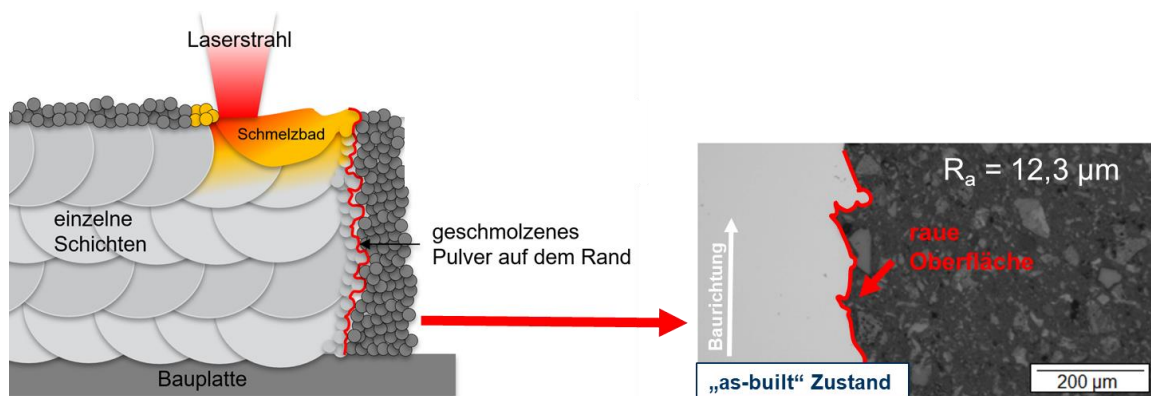


Abbildung 2 Schematische Darstellung der Entstehung der Oberflächenrauheit beim PBF-LB/M-Verfahren.

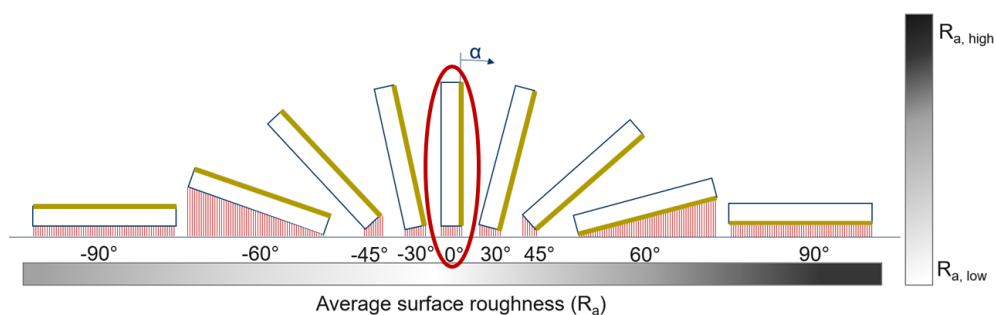


Abbildung 3 Schematische Darstellung zeigt den Einfluss der Probenorientierung in Abhängigkeit von der Baurichtung ab auf die Rauheit [11].

#### Optimierung der Prozessparameter:

Die PBF-Prozessparameter sind für verschiedene Materialien intensiv erforscht und untersucht worden. Die Optimierung der Prozessparameter im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurde

daher in Anlehnung an die bisher am NMB und in der Literatur erworbenen Kenntnisse durchgeführt.

Die Porosität in gedruckten Teilen korreliert in der Regel mit einer durchschnittlichen Prozessenergie, die pro Materialvolumen aufgebracht wird. Daher wurde die Volumenenergiedichte (E) für jedes Material und jeden Prozessparameter nach **Gleichung (1)** berechnet [14].

$$E = \frac{P_{\text{Laser}}}{V_{\text{scan}} * h * d}$$

↑ konstant gehalten  
↑ variiert

E – Volumenenergiedichte [J/mm<sup>3</sup>], P<sub>Laser</sub> – Laserleistung [W], V<sub>Scan</sub> – Scangeschwindigkeit [mm/s], h – Hatch-Abstand [μm] und d – Schichtdicke [μm]

Die Volumenenergiedichte wird nicht nur von den Prozessparametern, sondern auch vom gedruckten Material beeinflusst. Abbildung 4 zeigt die berechnete Volumenenergiedichte für verschiedene Prozessparameter in Abhängigkeit von der ermittelten Dichte für Alloy 699XA. Eine hohe Dichte von 99,8 % wurde bei einer berechneten Volumenenergiedichte von 128 J/mm<sup>3</sup> erreicht.

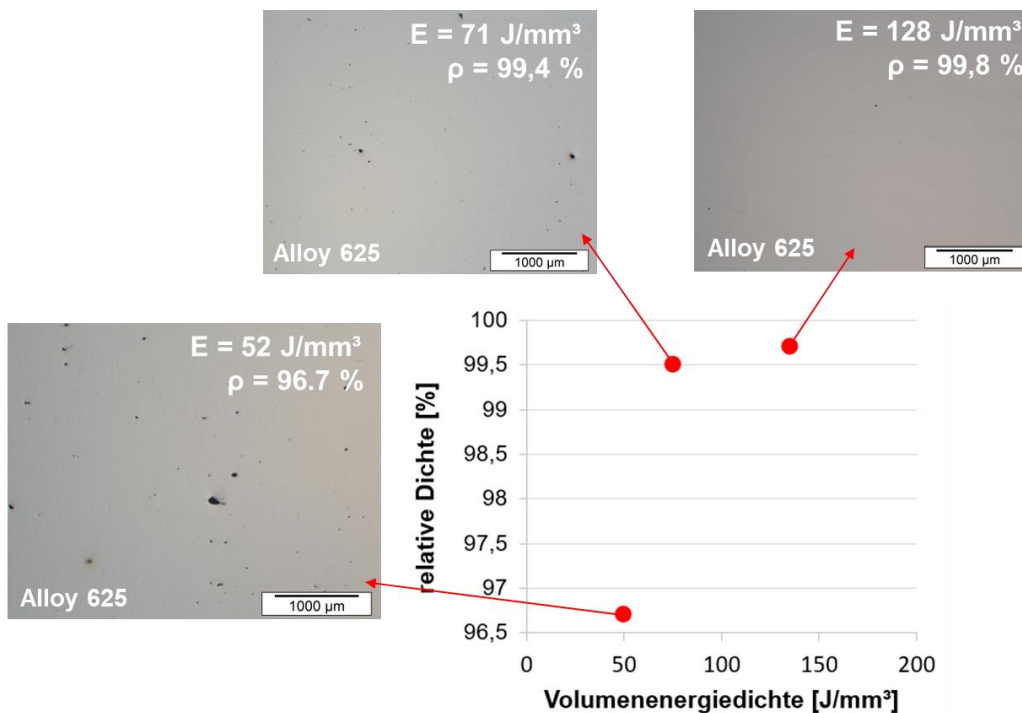


Abbildung 4 Abhängigkeit der ermittelten Dichte für Alloy 699XA von der berechneten Volumenenergiedichte.

Abbildung 5 zeigt, dass für die gedruckte Probe, die mit einer Volumenenergiedichte von 71,4 J/mm<sup>3</sup> gedruckt wurde, eine Dichte von 99,8 % erreicht wurde. Die entsprechenden Prozessparameter waren 90 W Laserleistung, 20 μm Schichtdicke, 90 μm Hatch-Abstand und 700 mm/s Scangeschwindigkeit.

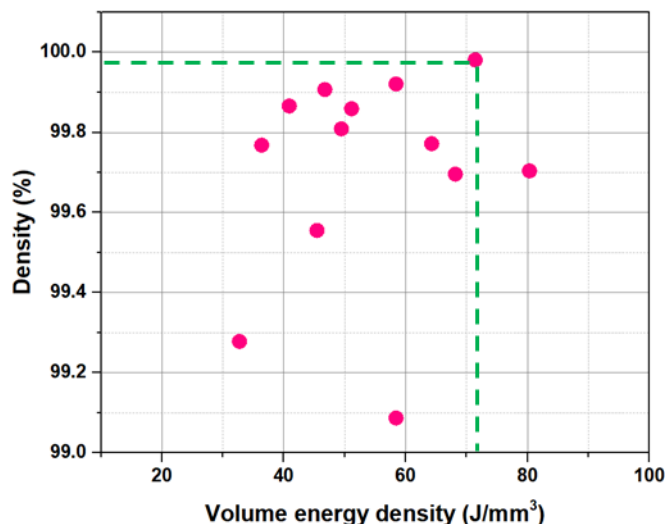


Abbildung 5 Abhängigkeit der ermittelten Dichte für Alloy 800H von der berechneten Volumenenergiedichte.

Die LPBF-Prozessparameter wurden für alle in diesem Forschungsprojekt untersuchten Werkstoffen auf diese Weise optimiert. Dabei wurden die Laserleistung konstant bei 90 W gehalten und schrittweise die Schichtdicke im Bereich von 20-25  $\mu\text{m}$ , der Hatch-Abstand im Bereich von 90-130  $\mu\text{m}$  und die Scangeschwindigkeit im Bereich von 600-1000 mm/s variiert.

## 2.2 Einfluss der Oberflächenrauheit auf die mechanischen Eigenschaften

Die hohe Oberflächenrauigkeit und die daraus resultierenden offenen Oberflächenporen verschlechtern die mechanischen Eigenschaften, insbesondere die Ermüdungseigenschaften (Abbildung 2) [15,16]. Dies wird auf die Spannungskonzentration in den offenen Oberflächenporen zurückgeführt, die Risse verursachen und die Ermüdungseigenschaften verschlechtern kann. So zeigen beispielsweise gedruckte Proben aus Ti-6Al-4V, die im Elektronenstrahlschmelzverfahren (EBM) hergestellt wurden, eine um 80 % geringere Ermüdungsfestigkeit als konventionell hergestellte Proben [15]. Greitemeier et al. [17] und Spierings et al. [18] untersuchten verschiedene Wärmebehandlungsstrategien wie Glühen und Heiß-Isostatischen Pressen (HIP) auf die Oberflächenrauheit und das Ermüdungsverhalten von additiv gefertigten Proben, die mit Elektronenstrahl- und Laserstrahlschmelzverfahren hergestellt wurden. Es wurde festgestellt, dass Proben mit glatterer Oberfläche eine höhere Ermüdungsfestigkeit aufweisen als Proben mit rauerer Oberfläche im „as-built“ Zustand. Polieren und spanende Bearbeitung sind weitere Möglichkeiten, die Oberflächenrauheit der gedruckten Proben zu verringern und damit die Ermüdungsfestigkeit zu verbessern (Abbildung 6). Bei höheren Spannungsamplituden konnte das Ermüdungsverhalten jedoch nicht signifikant verbessert werden [18,19]. Günther et al. berichteten, dass die Anwendung des Heiß-Isostatischen Pressens (HIP) die Oberflächenrissentstehung wirksam reduziert und die Ermüdungseigenschaften von PBF-LB/M deutlich verbessert [20]. Weitere Methoden und Technologien zur Verringerung der Oberflächenrauheit wurden untersucht, wie z.B. Laserschock, Strahlen, Ultraschall-Oberflächenmodifikation oder Laserpolieren [21–24].

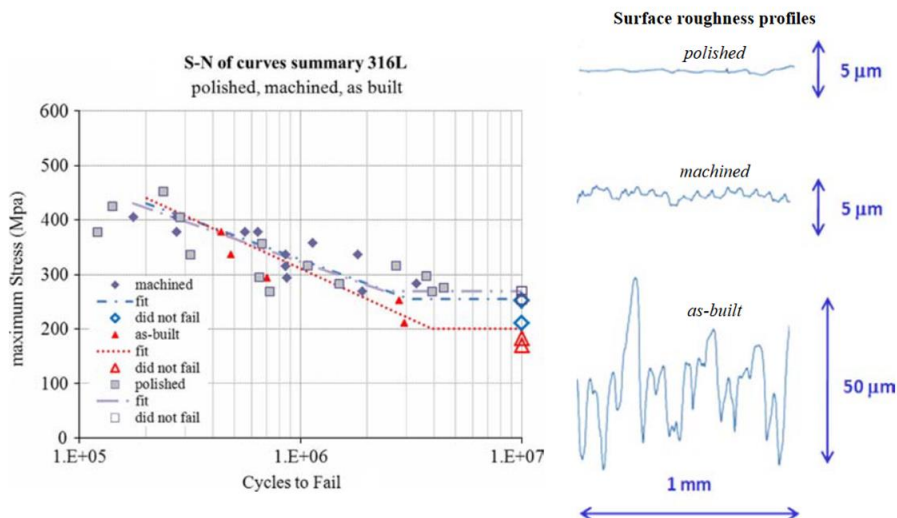


Abbildung 6 Ermüdungsverhalten von 316L-Stahl mit zwei verschiedenen Oberflächenbehandlungen im Vergleich zum „as-built“-Zustand [18].

Statische mechanische Eigenschaften wie die Zugfestigkeit sind jedoch weniger von der Oberflächenrauheit abhängig als dynamische Eigenschaften (Ermüdungsverhalten). Beim Zugversuch wird der gesamte Probenquerschnitt einer gleichmäßigen Belastung ausgesetzt. Bei der Umlaufbiegeprüfung ist die Spannung nicht gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt. Die größten Spannungen treten an der Oberfläche auf und nehmen allmählich ab, wie in Abbildung 7 dargestellt. Daher ist die schwächste Stelle an der Oberfläche, wie z. B. eine Oberflächenrinne und die Verteilung von Volumendefekten, die Ursache für das Versagen [25].

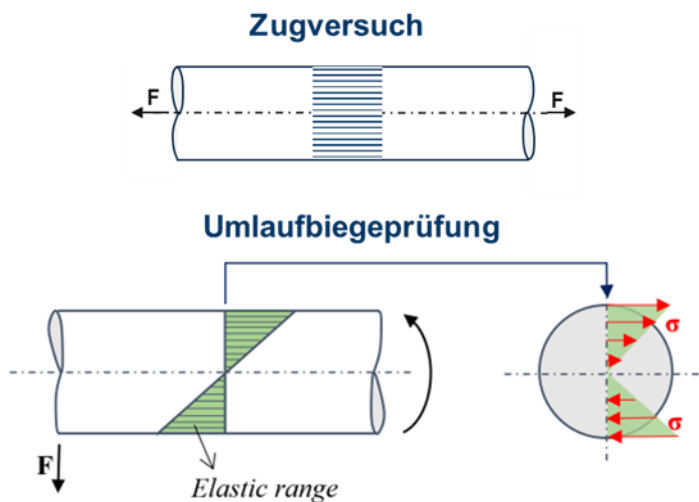


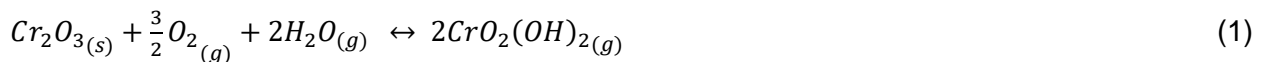
Abbildung 7 Schematische Darstellung der während des Zug- und Umlaufbiegeversuchs entlang der Probe aufbrachten Spannung.  $F$ : Kraft,  $\sigma$ : aufbrachte Spannung.

### 2.3 Aliterschichten

Das Wachstum der thermodynamisch stabilen und langsam wachsenden Oxidschichten gewährleistet den Oxidationsschutz bei hohen Temperaturen [26]. Betrachtet man die hohe thermodynamische Stabilität zusammen mit der langsamen Wachstumskinetik, so wird einsichtig, dass die Bildung einer  $Cr_2O_3$ -,  $Al_2O_3$ - und  $SiO_2$ -Deckschicht bei hohen Temperaturen für den Oxidationsschutz bevorzugt werden [27]. Während eine große Anzahl an Hochtemperaturlegierungen bei den Anwendungstemperaturen Chromoxidschichten bilden,

hängt deren Oxidationsbeständigkeit stark von dem Cr-Gehalt oder der entsprechenden Cr-Aktivität an der Oberfläche ab. Chromoxidschichten weisen bei hohen Temperaturen einige Defizite auf. Bei Temperaturen oberhalb von ca. 600°C reagiert Chromoxid mit Wasserdampf [28], was in nahezu allen Verbrennungsatmosphären omnipräsent ist. Dadurch bildet sich das gasförmige  $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ , wodurch die Cr-Verarmung an der Metallrandzone erhöht wird [29]. Weiterhin bewirkt ein Einsatz oberhalb von ca. 900 °C sogar in trockenen Atmosphären ein Abdampfen von  $\text{CrO}_3$  [30,31].

Die Bildung der flüchtigen Cr(VI) Verbindungen wird mit den folgenden Reaktionen beschrieben [32,33]:



Diese Reaktionen führen zur Cr-Verarmung an der Oberfläche und infolgedessen zur Oxidation weiterer Legierungselementen u.a. Fe und Ni, die i.d.R. schneller wachsen und kein schützender Charakter aufweisen [34]. Infolgedessen wird die Oxidationskinetik deutlich erhöht. Darüber hinaus führt die Cr-Verarmung in der Randzone zur Karbidauflösung [35,36], wodurch die Kriechfestigkeit der karbidverfestigten Werkstoffe reduziert wird [37]. Aus diesen Gründen ist bei Temperaturen oberhalb von 900°C grundsätzlich die  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bildung bevorzugt [38]. Allerdings mangelt es in meisten Hochtemperaturwerkstoffen an ausreichender Al-Konzentration, um eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht zu bilden oder für längere Auslagerungsdauer diese Schutzschicht aufrechterhalten. Das ist auf die Tatsache zurückzuführen, dass die chemische Zusammensetzung und dadurch die Mikrostruktur der Hochtemperaturlegierungen i.d.R. an mechanischen Anforderungen angepasst sind, und das Al-Zulegieren zur Versprödung führt und deshalb nur bedingt möglich ist [39]. Deshalb wird die für den Oxidationsschutz benötigte Al-Anreicherung in der Randzone mittels Beschichtungen realisiert. Solche Beschichtungen haben die Aufgabe, an der Metallrandzone ein hohes Al-Reservoir zu bilden und dadurch die Bildung der schützenden  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht sowie ihre Ausheilung zu fördern [40]. Unter den in der Industrie weit-etablierten Beschichtungsmethoden zur Al-Anreicherung zählt das Packzementieren [41]. Das Packzementieren gehört zu den chemischen Methoden der Gasphasenabscheidung (engl: chemical vapor deposition, CVD), wodurch die Beschichtung über eine Gasphase auf die metallische Substratoberfläche aufgebracht wird [42]. Hierfür werden Packmischungen vorbereitet, welche das Diffusionselement, einen Halogenidaktivator und einen inerten Füllstoff beinhalten. Bei hohen Temperaturen reagiert der Aktivator mit dem Diffusionselement, wodurch die gasförmigen Metallhalogenide gebildet werden (siehe Abbildung 8). Diese diffundieren an die Substratoberfläche und werden dort adsorbiert. Anschließend bildet sich die Beschichtung durch Festkörperdiffusion. Um die Oxidation des Diffusionselements zu vermeiden, wird der Beschichtungsprozess in der Regel unter reduzierenden oder Inertgas-Atmosphären durchgeführt. Der Aluminium-Aktivitätsgradient zwischen der Packmischung und dem Substrat stellt die treibende Kraft für die Diffusion dar [41,43]. Die Diffusionsschichten werden in der Diffusionsrichtung oder anders formuliert dem Aktivitätsgradienten folgend in zwei Gruppen unterteilt: (i) High-Activity Schichten und (ii) Low-Activity Schichten. Die High-Activity Schichten erfordern, dass die Al-Aktivität in der Packmischung höher als die im Substrat ist, wodurch die Schichtbildung - wie in diesem Vorhaben - primär über die Einwärtsdiffusion von Aluminium stattfindet. Dahingegen unterscheiden sich die Low-Activity Schichten hinsichtlich der Diffusionsrichtung wodurch die Bildung der Schicht primär über die Auswärtsdiffusion von Nickel

oder Eisen (je nach Werkstoff) stattfindet [44]. Darüber hinaus kann man die Diffusionsschichten nach deren Position in den Retorten in zwei Gruppen unterteilen: (i) In-Pack Schichten und (ii) Out-of-Pack Schichten [45]. Für die In-Pack Schichten wird die Probe in der Packmischung eingebettet (siehe Abbildung 8), wohingegen die Probe bei Out-of-Pack Schichten keinen Kontakt mit der Pulvermischung hat und stattdessen über der Pulvermischung aufgehängt wird.

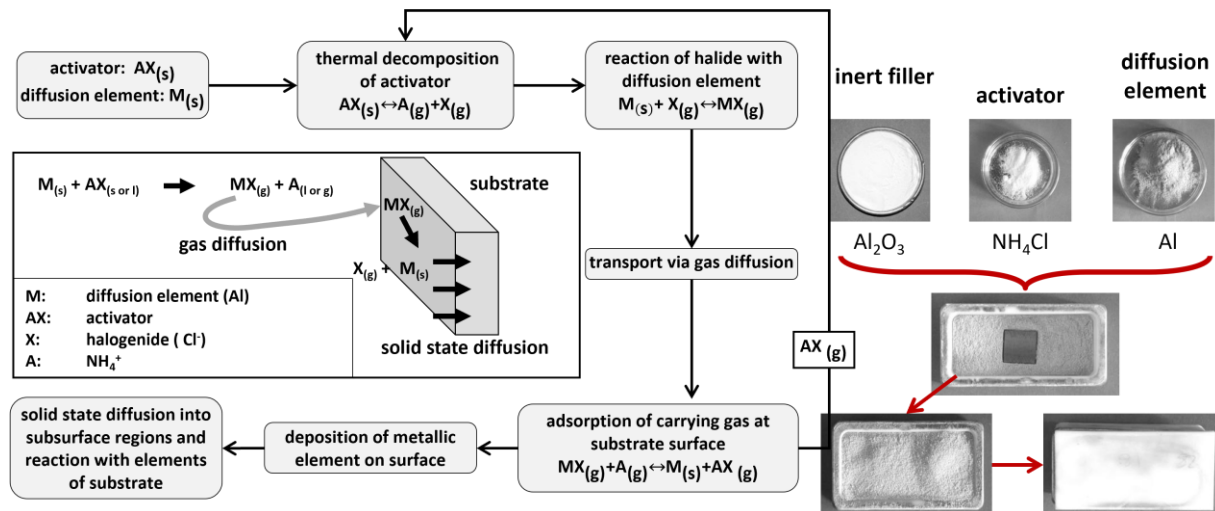


Abbildung 8 Schematische Darstellung des Packzementierens und Aufnahmen der Methodik des in dem Projekt eingesetzten In-Pack Prozess [46].

Die Al-reichen Diffusionsschichten bestehen i.d.R. aus einer Diffusionszone, in der intermetallischen Ni-Al oder Fe-Al (je nach Werkstoff) Phasen zu sehen sind. Abhängig von der dominierenden Diffusionsrichtung und deren Löslichkeitsgrenze in der Matrixphase können evtl. Ausscheidungen der Legierungselemente in der Diffusionszone aufgefunden werden [41]. Unterhalb dieser Diffusionszone befindet sich eine Interdiffusionszone, in der refraktär-metallreichen Ausscheidungen beobachtet werden [44]. Bei hohen Temperaturen ist durch die Aliterschicht eine genügend hohe Al-Aktivität an der Oberfläche gewährleistet, so dass eine schützende Aluminiumoxidschicht gebildet wird, und die ggf. auch ausheilen kann [40]. Dadurch kann die Oxidationsbeständigkeit des Werkstoffs erhöht und dessen Einsatzfenster erweitert.

## 2.4 Einfluss der Aliterschichten auf die Oxidation und Mechanik

Bei hohen Temperaturen bilden die Aliterschicht und das Substrat ein Verbundwerkstoffsystem, in dem die Beschichtung die primäre Aufgabe der Gewährleistung des Oxidationsschutzes durch die Bildung der schützenden  $Al_2O_3$ -Deckschicht aufweist. Die Oxidationslebensdauer der Beschichtung wird erreicht, wenn sich Mischoxide an der Oberfläche bilden. Diese kann nur mit genügend hoher Al-Aktivität, in anderen Wörtern durch die Stabilisierung Al-reicher Phasen vermieden werden. Allerdings bewirkt das Oxidwachstum und die Ausheilung der Oxidschichtbeschädigungen u.a. bei Rissen oder Abplatzungen eine erhöhte Al-Verarmung an der Oxid/Schicht Grenzfläche und aufgrund dessen bilden sich Al-ärmere intermetallische Phasen wie z.B.  $Ni_3Al$  in der Diffusionszone. Diese bieten weiterhin Al zur Oxidschichtausheilung, aber durch deren Bildung wird die Al-Aktivität an der Oberfläche vermindert und es kommt zur Bildung von Mischoxide mit einer deutlich schnelleren Wachstumskinetik. Besonders unter thermozyklischen Bedingungen wird die Oxidschicht häufiger beschädigt und dadurch kommt es zu einer verstärkten Al-Verarmung.



Nicht nur der Al-Verlust durch die Oxidation, sondern auch die Interdiffusion mit dem Substrat spielt eine Rolle in der Al-Verarmung [47]. Bei hohen Temperaturen kommt es aufgrund des starken Konzentrationsgradienten zur Interdiffusion zwischen der Beschichtung und dem Substrat. Darüber hinaus wird die Mikrostruktur der Schicht/Substrat Grenzfläche durch die Al-Anreicherung verändert [48–50]. Unter isothermen Bedingungen ist der Einfluss der Interdiffusion auf die Al-Verarmung sogar höher als die Oxidation, da die Oxidschichtbeschädigungen seltener als bei thermozyklischen Auslagerungen stattfinden. Unter diesem Aspekt können die Aliterschichten optimiert werden, sodass entweder Diffusionsbarrieren (u.a. Karbide oder  $\sigma$ -Phase) eingesetzt werden [47,51] oder der Konzentrationsgradient durch die Herstellung der Aliterschichten mit hypo-stöchiometrischer Zusammensetzung reduziert wird [52].

Eine hohe Duktilität ist nicht die primäre Anforderung an die Aliterschichten. Allerdings ist es nicht erwünscht, dass sich Risse in der Beschichtung bilden und durch den erhöhten Spannungsintensitätsfaktor an der Risspitze sich in das Substrat ausweiten. Die B2-Phasen (NiAl oder FeAl) sind intermetallischen Phasen mit einer kubisch raumzentrierten (krz) Kristallstruktur und weisen deshalb einen spröde-duktilen Übergang auf [53,54]. Dies bedeutet, dass bei Temperaturen unterhalb der sogenannten spröde-duktilen Übergangstemperatur (engl.: ductile-brittle transformation temperature, DBTT) die Initiierung der Risse in der Beschichtung unter mechanischer Beanspruchung oder durch die thermisch induzierten Spannungen in thermozyklischen Bedingungen äußerst möglich ist. Darüber hinaus ist das mechanische Verhalten der B2-Phase stark konzentrationsabhängig [55]. Während die B2-Phase mit der stöchiometrischen Zusammensetzung die geringste Duktilität aufweist, steigt diese deutlich für die Al-ärmeren Zusammensetzungen, so dass für die Ni-reichen Zusammensetzungen die Beschichtung sich mit dem Substrat plastisch verformen kann. Deshalb entspricht der Ausgangszustand i.d.R. dem höchsten Risiko für eine Rissbildung in der Beschichtung. Hinsichtlich des Kriechens ist über eine Verminderung der Kriechfestigkeit durch die Aliterschichten zu berichten. Diese ist auf die durch die Interdiffusion veränderte Substratmikrostruktur und demzufolge verminderte Kriechfestigkeit zurückzuführen [56].

### **3. Experimentelle Durchführung**

In diesem Vorhaben fokussierte sich NMB auf die additive Fertigung der Proben mittels des pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzens (engl: Laser Powder Bed Fusion, L-PBF). Darüber hinaus wurden Zug- und Umlaufbiegeversuche sowie Teile der analytischen Charakterisierung bei NMB (siehe 3.1.7) durchgeführt.

Das DECHEMA-Forschungsinstitut beschäftigte sich im Rahmen des vorliegenden Projekts mit der Oberflächenveredelung der additiv gefertigten Proben. Vier Werkstoffe wurden durch die Abscheidung von Aliterschichten mittels Packzementieren veredelt. Zudem wurden die Oxidationsbeständigkeit und Kriechfestigkeit der additiv gefertigten Proben bei hohen Temperaturen untersucht. Die Ergebnisse wurden anschließend mit den Messwerten der konventionell hergestellten (engl: conventional manufacturing, CM) Kontrahenten mit und ohne Aliterschichten verglichen.

Für die Untersuchungen wurden drei Ni-Basis Werkstoffe, Alloy 625, Alloy 699XA und IN-718 sowie ein hochlegierter austenitischen Stahl ausgewählt. Tabelle 1 zeigt die chemische Zusammensetzung dieser Werkstoffe. Es ist anzumerken, dass für alle dieser Werkstoffe eine Beschichtungsentwicklung sowie Oxidationsversuche (DFI) durchgeführt wurden, wohingegen sich die mechanischen Versuche (DFI und NMB) auf Alloy 699XA und Alloy 800 beschränkten.

Tabelle 1 Chemische Zusammensetzung (in Gew.%) der untersuchten Werkstoffe.

Alloy	Element [Gew.%]											
	Ni	Cr	Fe	Co	Nb	Mo	Al	Ti	Mn	Si	C	Andere
Alloy 625 (2.4856)	Bal.	20-23	≤ 5	≤ 1	3,15- 4,15	8-10	≤ 0,4	≤ 0,4	≤ 0,5	≤ 0,5	0,03- 0,1	≤ 0,5 Cu
Alloy 699XA (2.4842)	Bal.	26-30	≤ 2,5	-	≤ 0,5	-	1,9- 3,0	≤ 0,6	≤ 0,5	≤ 0,5	0,005- 0,1	≤ 0,5 Cu, ≤ 0,008 B
IN718 (2.4668)	Bal.	17-21	18- 20	≤ 1	4,75- 5,5	2,8-3,3	0,2- 0,8	0,65- 1,15	≤ 0,35	≤ 0,35	≤ 0,08	≤ 0,3 Cu, ≤ 0,05 Ta, ≤ 0,006 B
Alloy 800H (1.4958)	30- 32	22-24	Bal.	-	-	-	0,2- 0,4	0,2- 0,4	≤ 0,5	≤ 0,1	≤ 0,01	≤ 0,5 Cu

### 3.1.1 Additive Fertigung (NMB)

In diesem Projekt wurden zwei verschiedene Maschinen der Hersteller GE Additive und Aconity3D GmbH eingesetzt. Mit der Mlab Cusing R Maschine (GE Additive) wurden Prüfkörper und kleine Zug- und Ermüdungsproben gedruckt. Die MIDI+ (Aconity) Maschine ermöglicht den Druck von großen Ermüdungsproben. Die Prozessparameter wurden für die verschiedenen Materialien und Prüfkörper untersucht. Tabelle 2 fasst die optimierten Prozessparameter zusammen.

Tabelle 2 Eingesetzte Prozessparameter für den Druck von Testproben.

	Lasereistung	Schichtdicke	Hatch-Abstand	Scangeschwindigkeit
Einheit	W	µm	µm	mm/s
Alloy 800H	90	20	90	700
Alloy 699XA	90	15	80	700

Vor der Packzementierung wurden die Proben zunächst durch Glasperlenstrahlen mit einer Korngröße von 300 – 400 µm und 2,5 bar Druckluft mit einer SMG 100, MHG-Strahlanlage (Düsseldorf, Deutschland) gereinigt. Ein Teil der gedruckten Ermüdungsproben wurde ohne weitere Packzementierung mit einem TV40-SL-Trogvibrator (Assfalg, Deutschland) gleitgeschliffen. Für das Gleitschleifen wurden zylindrische Keramiksteine mit den Abmessungen  $\varnothing = 3 \times 6 \text{ mm}^3$  und einer Drehzahl von 1500 U/min verwendet.

### 3.1.2 Beschichtungsentwicklung (DFI)

Die Oberflächenveredelung der additiv gefertigten Proben wurde mittels des industriell-etablierten Packzementierens durchgeführt. Die experimentelle Methodik zur Aufbringung der Al-reichen Schichten werden im Folgenden kurz erläutert.

Alle Proben wurden unabhängig von der Herstellungsmethode (CM oder AM) vor dem Beschichtungsprozess am DFI mit Glasperlen (2 bar Druck) bestrahlt. Ziel des Beschichtungsprozesses war die Abscheidung einer nahezu stöchiometrischen B2-Phasenzusammensetzung mit einer Schichtdicke von etwa 40-60 µm. Zunächst wurden Vorversuche durchgeführt und die Proben hinsichtlich der Schichtdicke und Mikrostruktur untersucht. Darauf folgend wurde eine Packmischung bestehend aus 3 Al, 1 NH<sub>4</sub>Cl und 96 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (alle in Gew.%) hergestellt. Diese Packmischung wurde mittels eines Turbula-Mischers für 15 Minuten homogenisiert und in Alumina-Retorten zusammen mit den Proben aufgefüllt und in

einem horizontalen Rohrofen mit drei Heißzonen mittig platziert. Anschließend wurde der Ofen dreimal evakuiert, jeweils mit Ar gespült und letztlich unter Ar/5H<sub>2</sub> (vol.%) Atmosphäre mit einem Durchfluss von 6L/h aufgeheizt. Zunächst wurde der Ofen bei 150°C für 4 h gespült, um den restlichen Sauerstoff im Rohr zu entfernen. Darauffolgend wurden die Proben auf die in den Vorversuchen bestimmte Beschichtungstemperatur von 950°C aufgeheizt und bei dieser Temperatur für 5 h gehalten. Nach dem Beschichtungsprozess wurden die Proben im Ofen abgekühlt und aus dem Ofen entnommen. Pulverreste auf den Proben wurden in einem Ultraschallbad mit Ethanol entfernt. Die Coupon- (15x10x5 mm<sup>3</sup>, CM) und Würfelproben (10x10x10 mm<sup>3</sup>, AM) für die Oxidationsversuche sowie Kriech-, Zug-, und Umlaufbiegeversuchsproben (CM und AM, siehe entsprechende Kapitel) wurden mit den obengenannten Parametern und Methodiken alitiert.

### 3.1.3 Oxidationsversuche (DFI)

DFI erhielt die additiv gefertigten Würfelproben von NMB (siehe 3.1.1) und fertigte daraus Couponproben mittels Drahterodierens. Tabelle 3 zeigt einen Überblick über die durchgeführten Oxidationsversuche am DFI. Vor den Oxidationsversuchen wurden die unbeschichteten CM-Proben zunächst bis 1000 Grit geschliffen, um mögliche Cu-Kontaminierung aus dem Drahterodierprozess zu entfernen. Anschließend wurden die Proben mit Glasperlen bestrahlt, um eine industrielle Oberflächenbeschaffenheit einzustellen. Die LPBF-Proben wurden im Ausgangszustand (as-built) getestet und dienen als Referenz, um den Einfluss der Oberflächenveredelung durch die Alitierung auf die Oxidationsbeständigkeit zu untersuchen. Vor den Oxidationsversuchen wurden alle Proben im Ultraschallbad in Ethanol gereinigt und mit einem digitalen Messschieber vermessen und gewogen. Die Oxidationsversuche wurden in einem Kammerofen bei 800°C und 1000°C in Laborluft bis 1000 h durchgeführt. Vor den Versuchen wurde die Ofentemperatur mittels eines Typ-S Thermoelements kalibriert. Die Proben wurden in Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln im Ofen platziert und auf die jeweilige Auslagerungstemperatur aufgeheizt. Die Auslagerungsversuche wurden quasi-isotherm ausgeführt, dass die Proben nach ausgewählten Zeitintervallen (siehe Tabelle 3) im Ofen auf RT abgekühlt wurden. Die abgekühlten Proben wurden daraufhin aus dem Ofen entnommen und erneut gewogen (siehe 3.1.7 für weitere Details). Somit wurde die Massenänderungskinetik während der Auslagerung bestimmt und die spezifische Nettomassenänderung (normalisiert auf der Ausgangsfläche,  $\Delta m/S_0$ ) dargestellt.

*Tabelle 3 Überblick der durchgeführten Oxidationsversuchen und der anschließenden Charakterisierung (CM: konventionell hergestellt, CM+Al: konventionell hergestellt und alitiert, LPBF: additive gefertigt mittels des pulverbettbasierten Laserstrahlschmelzens, LPBF+Al: additiv gefertigt und alitiert.*

Ausgangszustand	Auslagerungstemperatur	Auslagerungsdauer	Intervalle des Wiegens	Charakterisierung
CM, CM+Al, LPBF, LPBF+Al	800°C und 1000°C	bis 1000 h	nach 10, 25, 50, 100, 200, 300, 500, 600, 700, 900 und 1000 h	nach 100 und 500 h

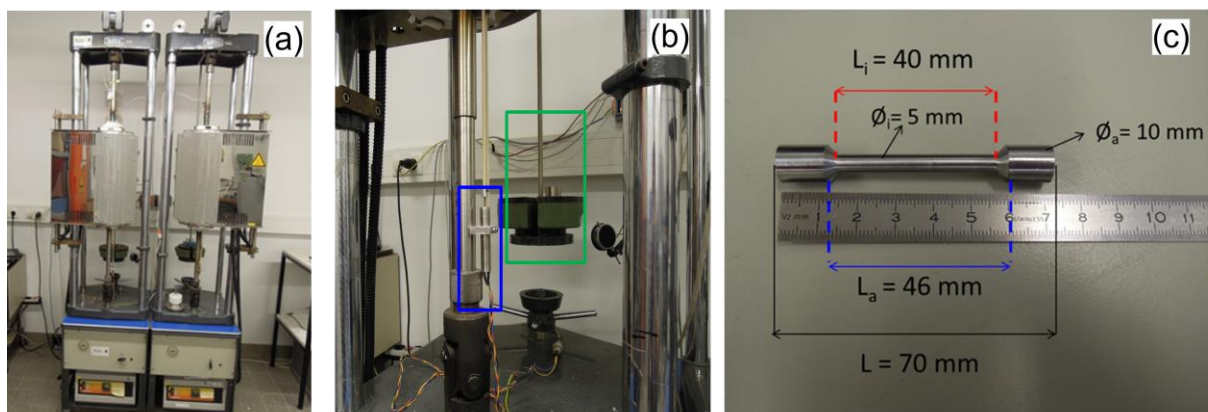
### 3.1.4 Kriechversuche (DFI)

Tabelle 4 stellt einen Überblick der am DFI durchgeführten Kriechversuche in Laborluft (Abbildung 9) dar. Wie bereits erwähnt, wurden Alloy 699XA und Alloy 800H in Rücksprache mit den PbA-Mitgliedern für die mechanischen Versuche ausgewählt. Die Kriechproben mit einer Rundgeometrie, einer Messlänge von 40 mm sowie einen Durchmesser von 5 mm (siehe Abbildung 9.c) wurden mittels am DFI mittels CM hergestellt, wobei für Alloy 800H ein Stab und

für Alloy 699XA ein Blech verwendet wurde. Am NMB wurden die Proben mittels AM hergestellt. Die Lastaufbringung erfolgte mittels eines Hebelarms (1/10) und die kontinuierliche Wegmessung wurde mittels eines kalibrierten LVDT (engl: Linear Variable Differential Transformer) - Wegaufnehmers mit einer Aufnahme­frequenz von  $1/60 \text{ s}^{-1}$  durchgeführt (siehe Abbildung 9.b). Vor den Kriechversuchen wurde die Öfen auf die jeweiligen Versuchstemperaturen kalibriert. Während des Versuchs wurde die Temperatur in unmittelbarer Nähe der Probe mittels eines Typ-S Thermo­elements gemessen (maximale Abweichung  $\pm 3 \text{ K}$ ). Die Datenaufnahme wurde jeweils nach dem Bruch der Probe beendet. Die Kriechdehnung und die Kriechrate der Proben wurden als Funktion der Zeit dargestellt und die minimale Kriechrate bestimmt. Darüber hinaus wurden sogenannte Larson-Miller und doppel-logarithmische Diagramme erstellt, um die Bruchzeiten als Funktion der Spannung und Spannungsexponenten auszuwerten. Quer- und Längsschliffe der Proben wurden mittels metallographischer Methoden präpariert und charakterisiert (siehe 3.1.7 für weitere Details).

*Tabelle 4 Überblick der durchgeführten Kriechversuchen im Laborluft*

Werkstoff	Ausgangszustand	Temperatur [°C]	Last (MPa)
Alloy 699XA	CM, CM+Al,	800	60, 66, 72, 78
	LPBF, LPBF+Al	1000	16, 18, 20
Alloy 800H	CM, CM+Al,	800	72, 80
	LPBF, LPBF+Al	1000	16, 20, 24



*Abbildung 9 Darstellung von (a) den Kriechapparaturen am DFI, (b) dem LVDT (blauer Rahmen) und der Lastauflegung (grüner Kasten) mittels des Hebelarms (1/10), (c) der Kriechprobengeometrie.*

### 3.1.5 Zugversuche (NMB)

Blockproben mit der Abmessung  $60 \times 5 \times 1 \text{ mm}^3$  wurden mit der Mlab Cusing R-Maschine (GE, Lichtenfels, Deutschland), bei einer Laserleistung von 90 W, einer Schichtdicke von  $20 \mu\text{m}$  und einer Scangeschwindigkeit von  $700 \text{ mm/s}$  hergestellt. Die Scanrichtung wurde nach jeder Schicht um  $90^\circ$  geändert. Die Laserparameter wurden so gewählt, dass eine möglichst hohe Materialdichte erreicht wurde. Aus den LPBF-Blöcken wurden anschließend mit einer Drahterodiermaschine „mini“ Zugproben mit den Abmessungen  $15 \times 3 \times 1 \text{ mm}^3$  geschnitten (Abbildung 10). Ähnliche Zugproben wurden direkt in den endgültigen Abmessungen gedruckt.

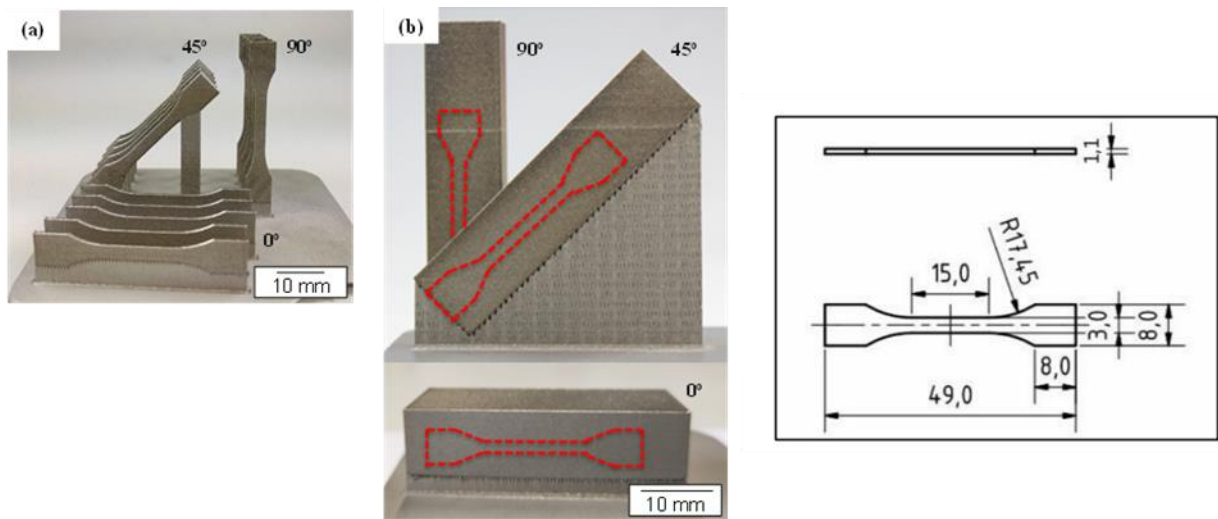


Abbildung 10 Die gedruckten LPBF-Proben und -Blöcke und die Abmessungen der finalen Zugproben.

Die Zugversuche wurden mit einem Zugmodul von 5 kN der Firma Kammrath & Weiss GmbH (Dortmund, Deutschland) mit einer Dehnrage von  $1,11 \times 10^{-3}/s$  durchgeführt. Tabelle 5 zeigt einen Überblick über die durchgeführten Zugversuche am NMB.

Tabelle 5 Überblick der durchgeführten Zugversuche

Werkstoff	Ausgangszustand	Temperatur [°C]	Probe	Aufbaurichtung
Alloy 800H	CM, CM+Al, LPBF, LPBF+Al	RT, 600, 700, 750	“as-printed” & “Block”	0°, 45°; 90°

### 3.1.6 Umlaufbiegeversuche (NMB)

Die Ermüdungsprüfkörper mit einer Gesamtlänge von 80 mm wurden parallel zur Aufbaurichtung gedruckt, um eine möglichst geringe Oberflächenrauigkeit zu erreichen. Die Abmessungen der Probekörper sind in Abbildung 11 dargestellt.

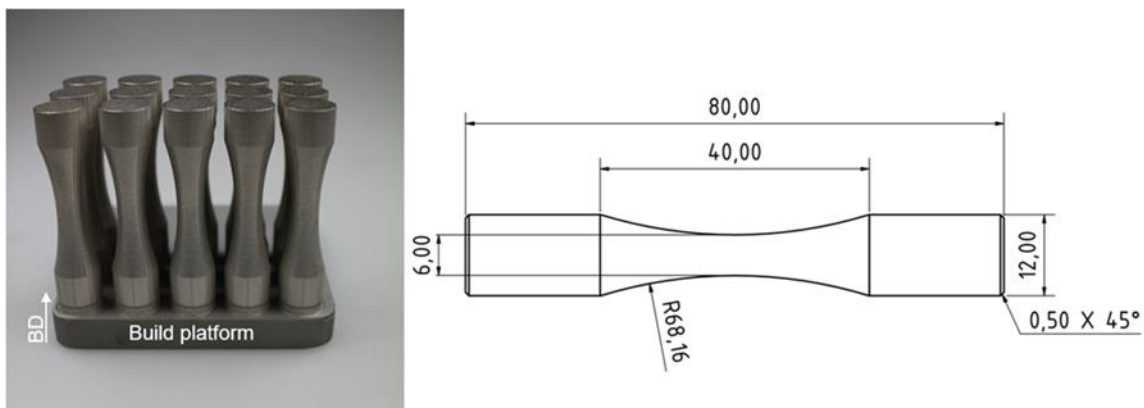


Abbildung 11 Ermüdungsprüfkörper und ihre Geometrie, hergestellt nach dem PBF-LB/M-Verfahren.

Ermüdungsprüfkörper aus den konventionell hergestellten Knetlegierungen 800H (Rosswag GmbH, Deutschland) und 699XA (VDM Metals, Deutschland) wurden geschnitten, am DFI alitiert (siehe Kapitel 3.1.2) und unter den gleichen Bedingungen wie die gedruckten Proben geprüft. Für die konventionell hergestellte Legierung 699XA wurden warmgewalzte und lösungsgeglühte

Bleche mit einer Dicke von 14 mm verwendet. Für die Legierung 800H wurden Proben aus einer geschmiedeten Stange mit einem Durchmesser von 16 mm geschnitten.

Der Umlaufbiegeermüdungsversuch wurde mit einer SCA-Maschine an der Universität Bayreuth, Lehrstuhl Metallische Werkstoffe (Bayreuth, Deutschland) durchgeführt. Alle Proben wurden bei Raumtemperatur mit sieben Spannungsamplituden im Bereich von 380 bis 55 MPa für die Alloy 800H und mit vier Spannungsamplituden im Bereich von 250 bis 55 MPa für die Alloy 699XA geprüft (Tabelle 6).

*Tabelle 6 Überblick der durchgeführten Umlaufbiegeversuche*

Werkstoff	Ausgangszustand	Temperatur [°C]	Spannungsamplitude
Alloy 800H	CM, CM+Al, LPBF, LPBF+Al, LPBF+AV	RT	380 bis 55 MPa
Alloy 699XA	CM, CM+Al, LPBF, LPBF+Al, LPBF+AV	RT	250 bis 55 MPa

### **3.1.7 Analytische Charakterisierung (DFI und NMB)**

Am DECHEMA-Forschungsinstitut wurden die Oberflächen nach den Beschichtungs-, Auslagerungs- und Kriechversuchen mittels einer Stereolupe aufgenommen. Im Anschluss wurden Röntgenbeugungsanalysen (engl: X-ray diffraction, XRD) von der Oberfläche durchgeführt, um die Oxid- und/oder Beschichtungsphasen zu charakterisieren. Darauf folgend wurden Quer- und Längsschliffe (ausschließlich für Kriechproben) mittels metallographischer Methoden präpariert. Hierfür wurden die Proben mit einer automatischen Trennmaschine getrennt und im Epoxy-Harz heiß eingebettet. Hinsichtlich der mittels LPBF hergestellten Proben wurde die Schliffebene senkrecht zur Baurichtung gewählt. Die Schliffe wurden mit SiC-Papier bis auf 1200 Grit geschliffen und mit Diamantsuspensionen bis 1 µm poliert. Anschließend wurden die Schliffe in einigen Fällen mittels Lichtoptischem Mikroskop (LOM) mit Differenz-Interferenz-Kontrast (DIC) aufgenommen. Darüber hinaus wurden Elektronenstrahlmikrosonden (ESMA)-Analysen durchgeführt und Rückstreuielektronen (engl: backscattered electron, BSE) -Bilder aufgenommen. Quantitative Linescans wurden mittels wellenlängendispersiver Röntgenspektroskopie (WDX) gemessen (Schrittweite: 1 µm), um die Oxidschichten, Aliterschichten und Verarmungszonen zu charakterisieren. Ebenfalls wurden Elektronenrückstreuibeugungs- (engl: Electron backscatter diffraction, EBSD) Analysen durchgeführt, um die Kornstruktur und die Phasen zu bestimmen.

Am NMB wurden zur Untersuchung der Mikrostruktur der Proben ein Rasterelektronenmikroskop (REM; Philips XL40) in Kombination mit energiedispersiver Röntgenspektroskopie (EDX) sowie ein digitales Mikroskop VHX-7000 (Keyence, Osaka, Japan) eingesetzt. Die Oberflächenrauheit der additiv (AM) und konventionell (CM) gefertigten Proben wurde vor und nach der Packzementierung mit dem Oberflächenrauheitsmessgerät Mahr XR1 mit Rotationsfunktion RU70 (Mahr GmbH, Deutschland) gemessen. Die Messungen wurden am dünnsten Durchmesser der Ermüdungsproben durchgeführt. Zur Berechnung der Standardabweichung wurden drei verschiedene Messungen durchgeführt. Die Mikrohärtigkeit wurde durch instrumentierte Eindringprüfung mit dem Fischerscope HM 2000 (Helmut Fischer GmbH, Deutschland) bei einer Belastung von 10 mN mit einer Schrittweite von 4 µm und einer Belastungsdauer von 5 s bestimmt.

## 4. Ergebnisse

### 4.1 Additive Fertigung (NMB)

#### 4.1.1 Mikrostruktur der additiv gefertigten Proben

Abbildung 12 zeigt die EBSD-Aufnahmen aller gedruckten Proben vor und nach der Packzementierung. Bei allen Werkstoffen zeigen die Aufnahmen längliche Körner, die parallel zur Aufbaurichtung (Z-Asche) ausgerichtet sind. Diese längliche Kornmorphologie der LPBF-Proben bleibt nach der Packzementierung unverändert. Dies zeigt, dass die Temperatur für die Packzementierung nicht hoch genug war, um eine Kornrekristallisation zu ermöglichen. In der Alloy 718 sind die meisten Körner in der (001)-Richtung parallel zur Aufbaurichtung orientiert, während sie in der Alloy 699XA und der Alloy 800H in der (101)-Richtung orientiert sind. In Alloy 625 erstarren Körner mit unregelmäßiger Orientierung. Die Packzementierung zeigt nur minimale Veränderungen in der Kornorientierung.

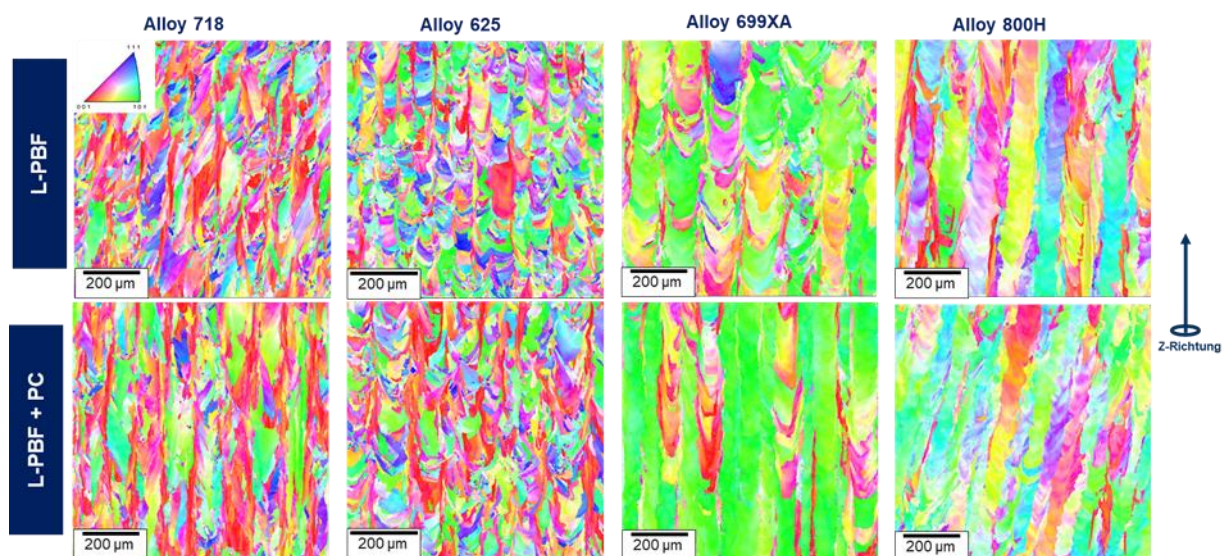


Abbildung 12 Die Kornorientierung der gedruckten Proben vor und nach der Packzementierung.

#### 4.1.2 Einfluss der Alitierung auf die Oberflächenrauheit

Die Packzementierung mit Aluminium auf additiv gefertigten (AM-AI) Proben verringert die Oberflächenrauheit von Alloy 800H und 699XA signifikant um 30% bzw. 45% (Abbildung 13). Die konventionell hergestellten, packzementierten Proben (CM-AI) weisen eine etwas höhere Oberflächenrauheit auf als die Oberfläche im Ausgangszustand, welches typisch für die Gasphasenalitierung ist.

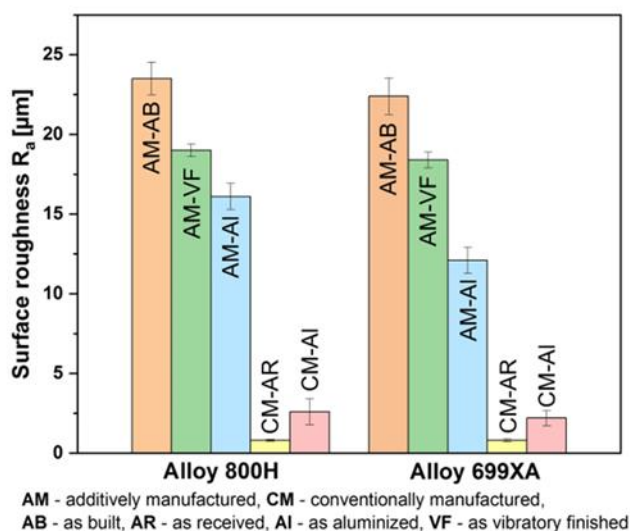


Abbildung 13 Die Auswirkung der Aliterschichten auf die Oberflächenbeschaffenheit der Proben.

#### 4.1.3 Mikrohärte

Abbildung 14 zeigt die Verteilung der Mikrohärte über den Querschnitt der packungszementierten Proben von Alloy 800 und Alloy 699XA. Bei beiden Werkstoffen ist ein Anstieg der Vickershärte in der Randschicht zu erkennen. Dies kann auf die durch die Packzementierung gebildeten intermetallischen Phasen zurückgeführt werden.

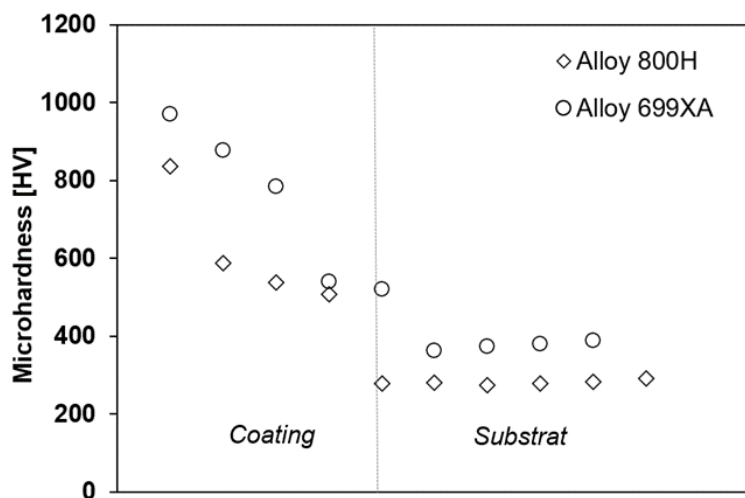


Abbildung 14 Vickers- Mikrohärteverteilung der alitierten Proben (AM-AI) von Alloy 800H und Alloy 699XA.

#### 4.2 Aliterschichten (DFI)

Abbildung 15 zeigt die Aliterschichten auf den CM hergestellten Werkstoffen. Es ist hervorzuheben, dass die Al-Konzentration in den Schichten und die Schichtdicken auf den vier Werkstoffen vergleichbar sind. Nichtsdestotrotz gibt es mikrostrukturelle Unterschiede zwischen den Aliterschichten auf den untersuchten Legierungen. Auf Alloy 625 und IN-718 zeigen die Aliterschichten eine ähnliche Mikrostruktur mit einer nahezu stöchiometrischen B2-NiAl Matrix, in denen Ausscheidungen von Refraktär-Metallen (hauptsächlich Cr-reiche Ausscheidungen) zu sehen sind (siehe Schwankungen in den Cr-Profilen für Alloy 625 und IN-718 in Abbildung 15).



Die Bildung dieser Ausscheidungen ist auf die geringe Löslichkeit von Cr und weiteren Refraktärmetallen (RM) in der stöchiometrischen B2-NiAl zurückzuführen. Da die Schichtbildung primär durch Einwärtsdiffusion stattfindet, bilden sich diese Ausscheidungen in der Diffusionszone (DZ) der Aliterschicht. Unterhalb der DZ bildet sich eine dünne Interdiffusionszone (IDZ), die Grenzfläche zum Substrat. Diese IDZ zeigt eine  $\gamma'$ -Matrix und erneut RM-reiche Ausscheidungen (siehe Cr, Mo und Nb-Profile für Alloy 625 und IN-718 in Abbildung 15). Dahingegen weist die Aliterschicht auf Alloy 699XA eine unterschiedliche Mikrostruktur auf. Während die äußerste Schicht ebenfalls aus einer B2-Matrix mit Cr-reichen Ausscheidungen besteht, gibt es zwei weitere innere Zonen in der DZ der Schicht. Diese Zonen zeigen eine nahezu ausscheidungsfreie B2-Matrix, die äußere, oberflächennahe Zone mit einer hypo-stöchiometrischen Zusammensetzung und die innere, substratnahe Zone mit einer Ni-reichen B2-Matrix. Die Löslichkeit von Cr in der intermetallischen Phase Ni-Al ist am geringsten für die stöchiometrische Zusammensetzung und steigt für die Ni- oder Al-reichen Zusammensetzungen [57,58]. Dies erklärt das Verschwinden von Cr-reichen Ausscheidungen in den inneren Zonen der DZ. An der Grenzfläche zur IDZ sind Kirkendall-Poren zu sehen, welche den Nachweis für eine stärkere Auswärtsdiffusion von Ni im Vergleich zu den anderen Ni-Basis Werkstoffen erbringen. Dieser erhöhte Ni-Konzentrationsgradient führt zu einem unterschiedlichen Schichtaufbau. Im Gegensatz zu den beiden High-Activity Schichten auf Alloy 625 und IN-718, zeigt die Aliterschicht auf Alloy 699XA Anzeichen von Al-Einwärtsdiffusion bei gleichzeitiger Ni-Auswärtsdiffusion und ist somit zu einer mittleren Aktivität (Intermediate Activity) zu zuordnen. Diese kann im Wesentlichen auf den höheren Al-Gehalt in dieser Legierung (siehe Tabelle 1) zurückgeführt werden. Anders als die Aliterschichten auf den drei Ni-Basis Werkstoffen zeigt die Schicht auf Alloy 800H eine nahezu stöchiometrische B2-(Fe,Ni)Al Matrix und keine Ausscheidungen. Dies ist typisch für Low-Activity Schichten auf Ni-Basis Werkstoffe und kann für Alloy 800H auf die höhere Löslichkeit von Cr in intermetallischen Fe-Al Phasen (in dem Fall ist ca. 9 at.% Cr in der B2 gelöst, siehe Cr-Profil in der Schicht auf Alloy 800H in Abbildung 15) im Vergleich zum Ni-Al intermetallischen Phasen begründet werden [59]. In der IDZ von Alloy 800H sind  $\beta$ -NiAl Ausscheidungen in einer  $\alpha$ -(Fe,Cr) Matrix zu sehen. Trotz der mikrostrukturellen Besonderheiten ist es wichtig anzumerken, dass die Aliterschichten auf den vier verschiedenen CM-Werkstoffen eine vergleichbare Dicke und einen ähnlichen Al-Gehalt aufweisen. Dies deutet auf eine reproduzierbare Schichtherstellung hin und zeigt eine gute Kontrollierbarkeit der Prozessparameter im Hinblick auf das Packzementieren.

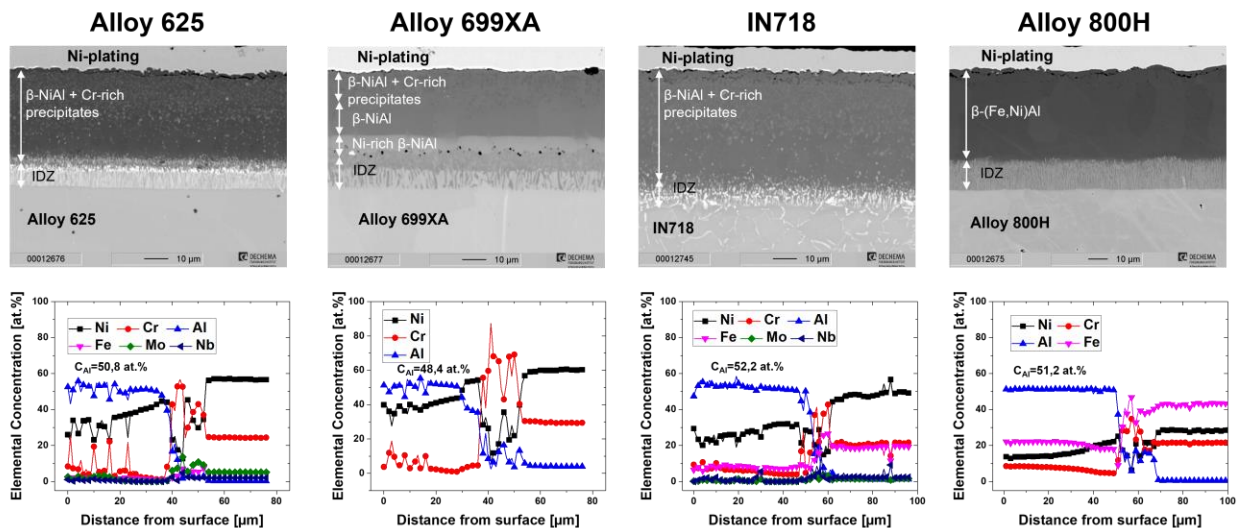


Abbildung 15 BSE-Aufnahmen und Konzentrationsprofile der Aliterschichten auf CM-Werkstoffe. Die durchschnittliche Al-Konzentration in der Diffusionszone wurde auf dem jeweiligen Profil eingegeben.

Abbildung 16 stellt die Aliterschichten auf den LPBF-Werkstoffen dar. Die Aliterschichten auf den LPBF-Werkstoffen zeigen einen ähnlichen Schichtaufbau und eine ähnliche Mikrostruktur wie deren CM-Kontrahenten. Als Beispiel hierfür sind die Cr-reichen Ausscheidungen in einer B2-NiAl Matrix der alitierten, additiv gefertigten Alloy 625 und IN-718 Proben zu sehen. Im Fall der LPBF-Alloy 699XA ist ein ähnlicher Ni-Konzentrationsgradient (siehe Abbildung 15) zu beobachten. Dies ist, wie im Fall der konventionell hergestellten Alloy 699XA, auf den „Intermediate-Activity“ Schichtaufbau zurückzuführen. Abbildung 17 verdeutlicht die Unterschiede zwischen der äußeren und der inneren Zone der Aliterschicht auf Alloy 699XA. Die niedrige Korngröße in der äußeren Zone ist typisch für High-Activity Schichten und deutet auf einen von Al-Einwärtsdiffusion dominierten Schichtaufbau hin, wohingegen die großen B2-Körner in der inneren Zone ein Merkmal für den Low-Activity-Schichtaufbau durch Ni-Auswärtsdiffusion sind. Aufgrund des hohen Ni-Gehalts in der inneren Zone der B2-Phase sind die Cr-reichen Ausscheidungen in der Matrix gelöst. Wichtiger als die mikrostrukturellen Unterschiede zwischen den Aliterschichten auf den untersuchten Werkstoffen sind die ähnlichen Mikrostrukturen, Aufbauten und Dicken der Schichten auf den LPBF-Werkstoffen im Vergleich zu den CM-Werkstoffen (vergleiche Abbildung 15 und Abbildung 16).

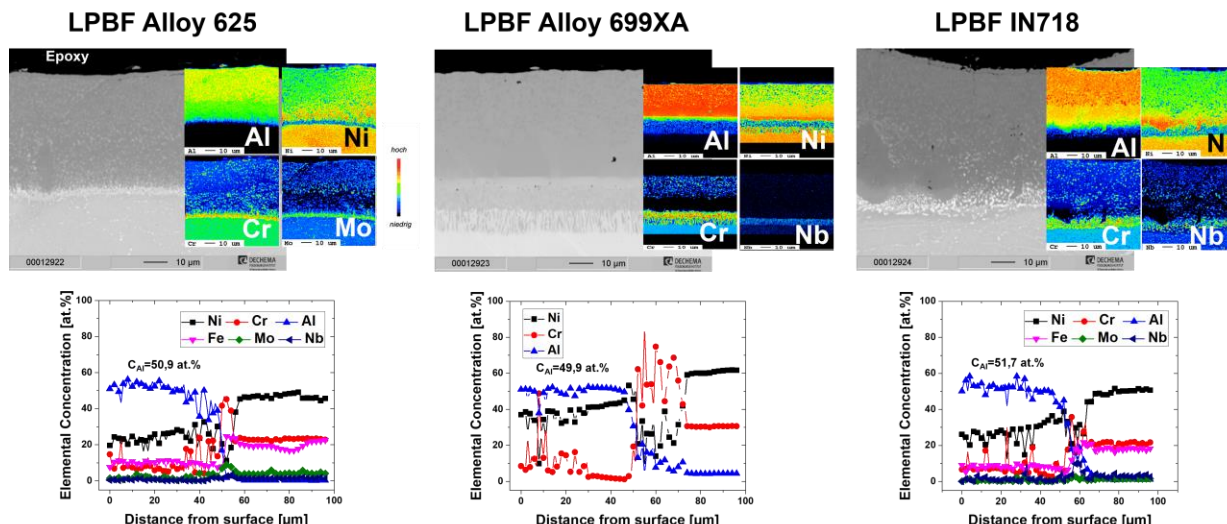


Abbildung 16 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Aliterschichten auf AM-Werkstoffe. Die durchschnittliche Al-Konzentration in der Diffusionszone wurde auf dem jeweiligen Profil markiert.

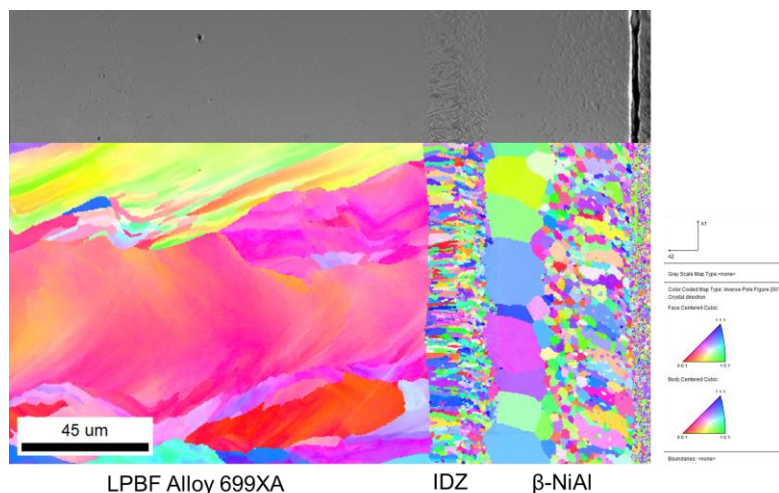


Abbildung 17 Inverse Pole Figure Map (mittels der EBSD-Analyse) der alitierten LPBF Alloy 699XA.

Abbildung 18 stellt die Al-Konzentrationen und -Reservoirs (Fläche unter den Al-Profilen) in den Aliterschichten auf konventionell und additiv gefertigten Werkstoffen dar und verdeutlicht somit die Vergleichbarkeit der Aliterschichten für die beide Ausgangszustände. Dies unterstreicht die Vergleichbarkeit hinsichtlich der anschließenden Oxidation und der mechanischen Versuche für die alitierten Werkstoffe, welche mit unterschiedlichen Fertigungsmethoden hergestellt wurden. Dies weist auf die Möglichkeit zur Nutzung ähnlicher Parameter für das Packzementieren der additiv gefertigten Werkstoffen sowie für die konventionell hergestellten Werkstoffe hin.

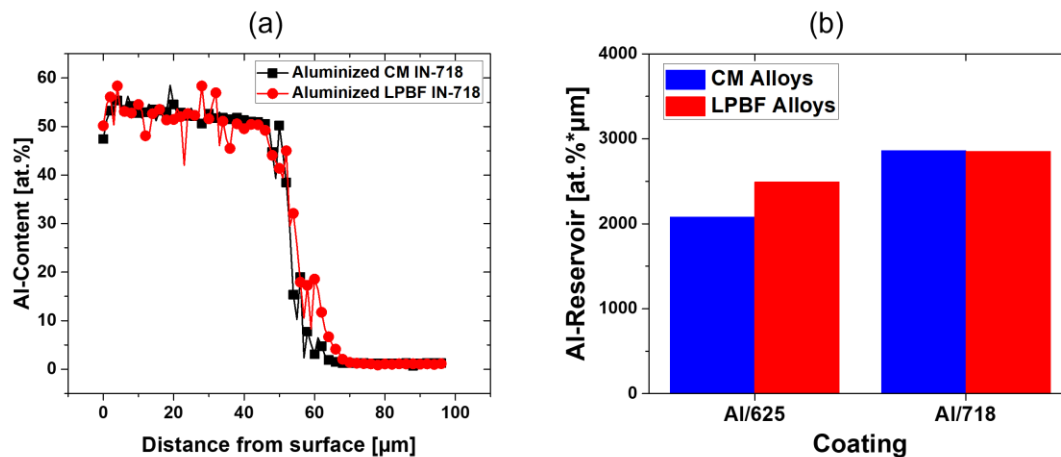


Abbildung 18 (a) Al-Konzentrationsprofile in den Aliterschichten auf CM und LPBF hergestellten IN-718, (b) Vergleich des Al-Reservoirs (in at.\*µm) in den Aliterschichten auf CM und LPBF hergestellten Werkstoffen.

An dieser Stelle sei darauf hingewiesen, dass in diesem Vorhaben das primäre Ziel der Alitierung auf der Oberflächenveredelung der additiv gefertigten Werkstoffe lag. Abbildung 19 zeigt die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit für Alloy 699XA und IN-718. Es ist offensichtlich, dass mit der Alitierung eine Einebnung von Profilsitzen und Vertiefungen erreicht wurde, wodurch es zu einer Verbesserung der Oberflächenrauigkeiten kommt. Darüber hinaus ist es mit der Alitierung möglich, die Dichte der oberflächennahen Defekte zu reduzieren. Abbildung 19.b zeigt den Porenschluss für alitierten IN-718 durch die Einwärtsdiffusion von Aluminium in unmittelbarer Nähe der Schichtoberfläche. Der Erfolg des Porenverschlusses ist dabei von der Diffusion abhängig und nimmt mit zunehmendem Abstand von der Oberfläche ab. Es ist hervorzuheben, dass vor allem die Oberflächenbeschaffenheit und die oberflächennahen Defekte ausschlaggebend für die Ermüdungsbeständigkeit der additiv gefertigten Werkstoffe sind [60,61] und diese mit der Alitierung signifikant verbessert werden können (siehe Abbildung 13 und Abbildung 19). Der zeitliche Ablauf dieser Verbesserung ist in Abbildung 19.c dargestellt. Mit zunehmender Beschichtungszeit nimmt die Al-Einwärtsdiffusion und die daraus resultierende Bildung der intermetallischen Phasen zu und führen zu einer Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit. Es sei angemerkt, dass höhere Schichtdicken und ein dadurch erhöhter Verschluss der Poren durch Alitierung prinzipiell realisierbar sind. Die Aliterschichten erhöhen die Oxidationsbeständigkeit der additiv gefertigten Werkstoffen bei hohen Temperaturen deutlich [62], allerdings sind solche Schichten bekanntermaßen spröde und die Rissbildung kann zur Verminderung der Bauteilfestigkeit führen [55]. Deshalb ist es insbesondere für die Alitierung der additiv gefertigten Bauteile nötig, einen Kompromiss zwischen der Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit, der Oxidationsbeständigkeit und der Verminderung der Festigkeit zu finden.

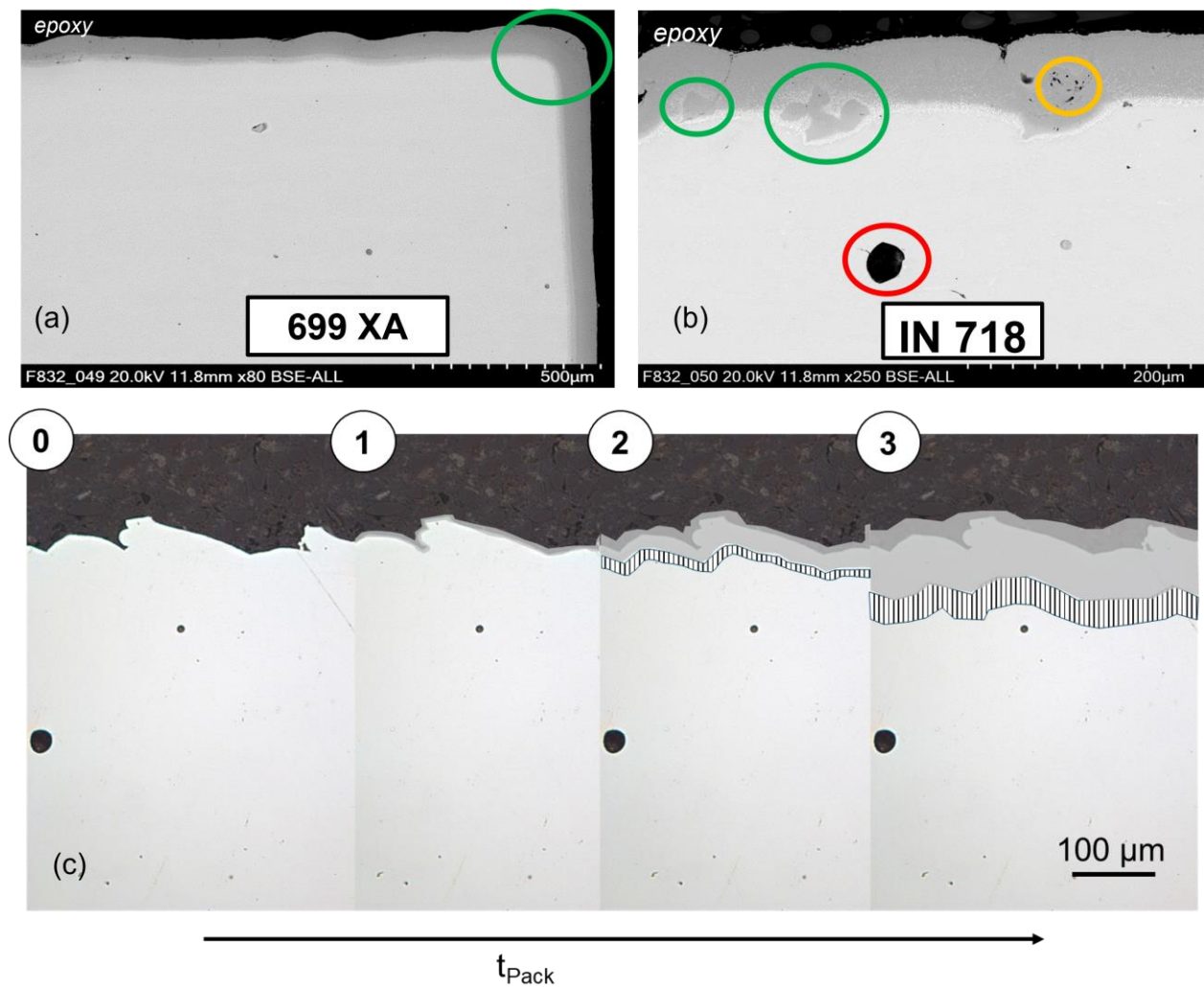


Abbildung 19 BSE-Aufnahmen der Aliterschichten auf LPBF hergestellten (a) Alloy 699XA, (b) IN-718 und (c) schematische Darstellung des zeitlichen Verlaufs der Oberflächenveredelung durch Alitierung. Die Farbkodierung dient als Maß des Erfolgs hinsichtlich des Porenverschlusses (grün: kompletter Verschluss, orange: unvollständiger Verschluss, rot: kein Verschluss).

## 4.2 Oxidationsverhalten (DFI)

### 4.2.1 Oxidationsverhalten bei 800°C

Abbildung 20 zeigt die spezifische Massenänderungskinetik der untersuchten Werkstoffe bei 800°C. Die vier Werkstoffe zeigen in allen Ausgangszuständen eine parabolische Oxidationskinetik. Bis auf die LPBF Alloy 625 sind die Massenzunahmen gering und miteinander vergleichbar. Dies deutet auf die Bildung schützender Oxidschichten hin. Darüber hinaus sind keine deutlichen Unterschiede zwischen den LPBF und CM-Proben zu sehen und die Alitierung führt in meisten Fällen zur langsameren Oxidationskinetik für beide Ausgangszustände.

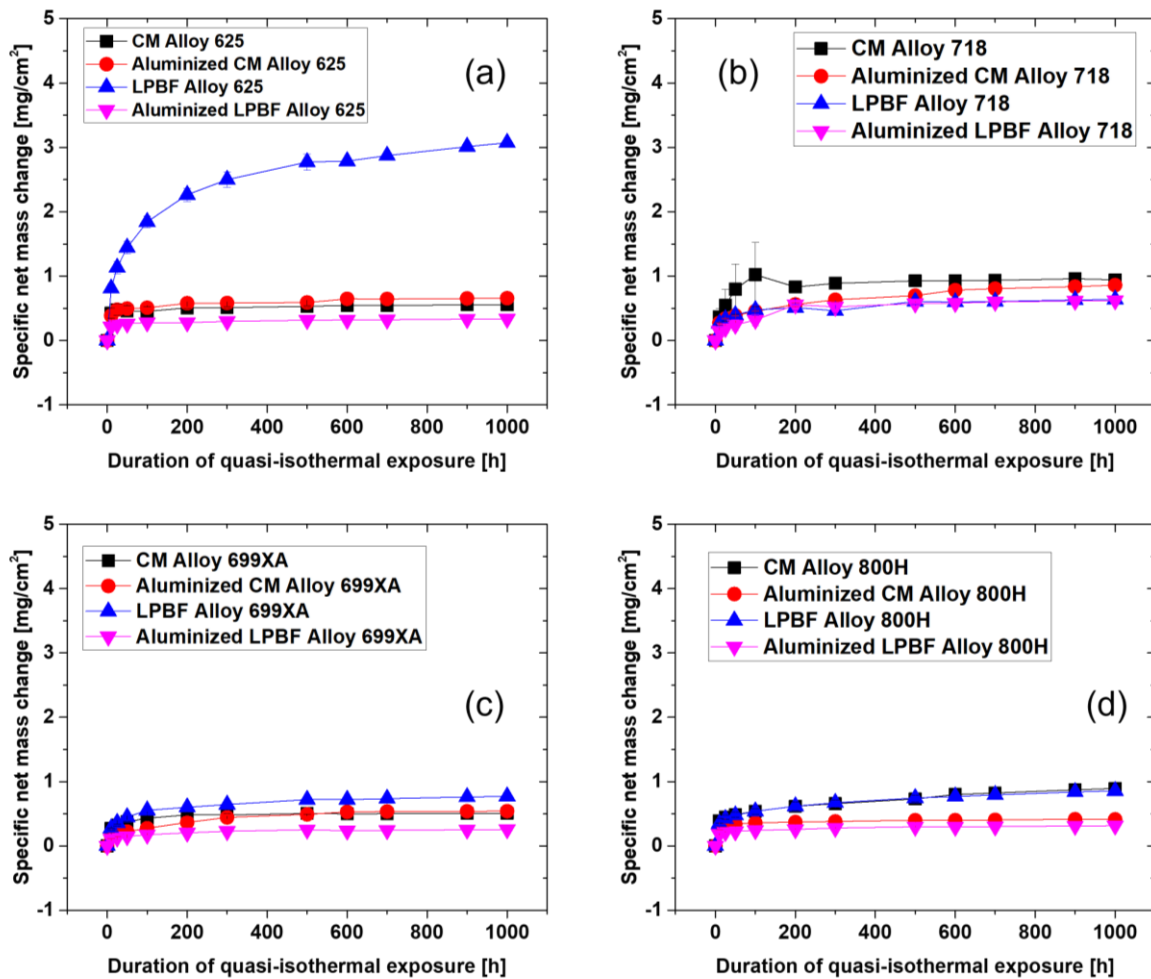


Abbildung 20 Spezifische Nettomassenänderung der (a) Alloy 625, (b) IN-718, (c) Alloy 699XA und (d) Alloy 800H Proben mit unterschiedlichen Ausgangszuständen bei 800°C.

Abbildung 21 zeigt vergleichend die XRD-Analysen der jeweiligen Werkstoffe in den vier Ausgangszuständen nach 500 h bei 800°C. Unabhängig von der Fertigungsmethodik weisen alle Werkstoffe die Bildung von Chromoxid und Cr-reichen Spinellen als primäre Oxidphasen auf. Darüber hinaus zeigt IN-718 die Reflexe von (Ni,Fe)TiO<sub>3</sub>-Phase. Ausschließlich für den unbeschichtete Werkstoff 699XA sind Reflexe der metastabilen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Phase vorhanden. Zusätzlich zu diesen Oxidphasen zeigt Alloy 625 und IN-718 Reflexe der  $\delta$ -Ni<sub>3</sub>Nb Phase. Für alle unbeschichteten Werkstoffe sind die Reflexe der  $\gamma$ -Phase ( $\gamma$ -Ni oder  $\gamma$ -Fe) zu beobachten und deuten auf die Bildung relativ dünner Oxidschichten hin, wodurch die Hauptphase der Substratmikrostruktur mittels Röntgenbeugung charakterisierbar ist. Die alitierten Proben zeigen für beide Fertigungsmethoden hauptsächlich die Reflexe der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> sowie der Beschichtungsphase, B2-NiAl oder B2-(Fe,Ni)Al (für Alloy 800H). Für die alitierte IN-718 und Alloy 699XA sind zusätzlich zu den beiden Phasen auch die Reflexe der metastabilen  $\gamma$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> zu erkennen, was auf eine unvollständige Umwandlung zur  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hindeutet. Nichtsdestotrotz ist darauf hinzuweisen, dass zwischen den LPBF und CM-Proben keine signifikanten Unterschiede hinsichtlich der Oxidationskinetik (siehe Abbildung 20) oder der Oxidphasen (siehe Abbildung 21) erkennbar sind.

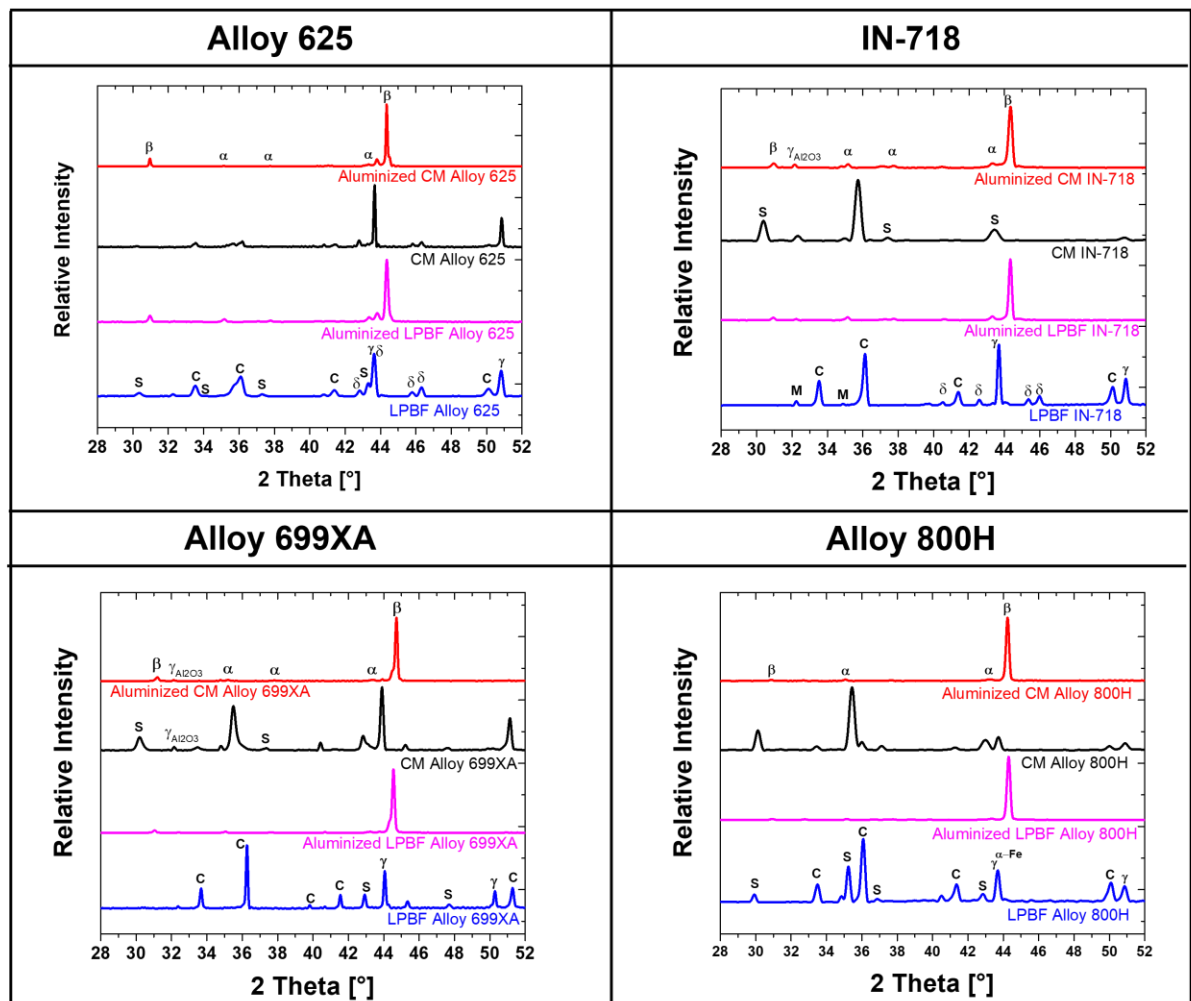


Abbildung 21 Diffraktogramme der untersuchten Werkstoffen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C ( $\beta$ : B2-phase, C:  $Cr_2O_3$ , S: Spinell,  $\alpha$ :  $Al_2O_3$ ,  $\gamma_{Al_2O_3}$ :  $\gamma$ - $Al_2O_3$  M:  $NiTiO_3$ ,  $\gamma$ :  $\gamma$ -Fe oder  $\gamma$ -Ni).

Abbildung 22 stellt die LOM-Aufnahmen der Alloy 625 Proben in vier Ausgangszuständen nach 500 h Auslagerung bei 800°C gegenüber. Die höhere Massenzunahme der LPBF Alloy 625 (siehe Abbildung 20.a) steht im Zusammenhang mit den Herstellungsdefekten und der dadurch erhöhten Oberfläche und der folglich erhöhten Oxidation. Abgesehen von diesem Defekt zeigt die Restoberfläche der Probe die Bildung einer dünnen und schützenden  $Cr_2O_3$ -Schicht (siehe Abbildung 23). Unterhalb der Oxidschicht ist die innere Oxidation von Aluminium und eine ca. 15  $\mu m$  dicke Cr-Verarmungszone zu sehen. Die raue Oberfläche der Chromoxidschicht hängt mit der hohen Rauigkeit des Substrats zusammen. Dahingegen weist die oxidierte Oberfläche der CM Alloy 625 eine deutlich geringe Rauigkeit auf. Allerdings ähnelt der Oxidschichtaufbau, dem der LPBF-Probe sehr und es kann unterhalb der  $Cr_2O_3$ -Schicht eine dünnere innere Oxidationszone von Aluminium sowie erneut eine ca. 15  $\mu m$  dicke Cr-Verarmungszone beobachtet werden. Die XRD-Analysen zeigen die Bildung von Ni-Cr Spinellen. Die alitierten LPBF- und CM-Proben zeigen beide die Bildung einer schützenden  $\alpha$ - $Al_2O_3$  Schicht (siehe XRD-Analyse in Abbildung 21 und die ESMA-Analyse in Abbildung 23). Unterhalb der Oxidschicht ist die Al-Konzentration im Vergleich zum Ausgangszustand zwar reduziert (siehe Abbildung 15 für CM-Alloy 625 und Abbildung 16 für LPBF-Alloy 625), liegt aber immer noch bei ca. 40 at.% Al (Durchschnittswerte aus Konzentrationsprofilen in Abbildung 23) und somit im B2-NiAl Stabilitätsbereich. Die Cr-reichen Ausscheidungen in der äußeren Zone sind weiterhin vorhanden (vergleiche Abbildung 23 und Abbildung 15 sowie Abbildung 16). In den inneren Bereichen der

DZ ist eine ausscheidungsfreie und Ni-reiche NiAl-Zone zu sehen. Die ca. 10 µm dicke IDZ mit RM-reichen Ausscheidungen ist im Vergleich zum Ausgangszustand kaum verändert.

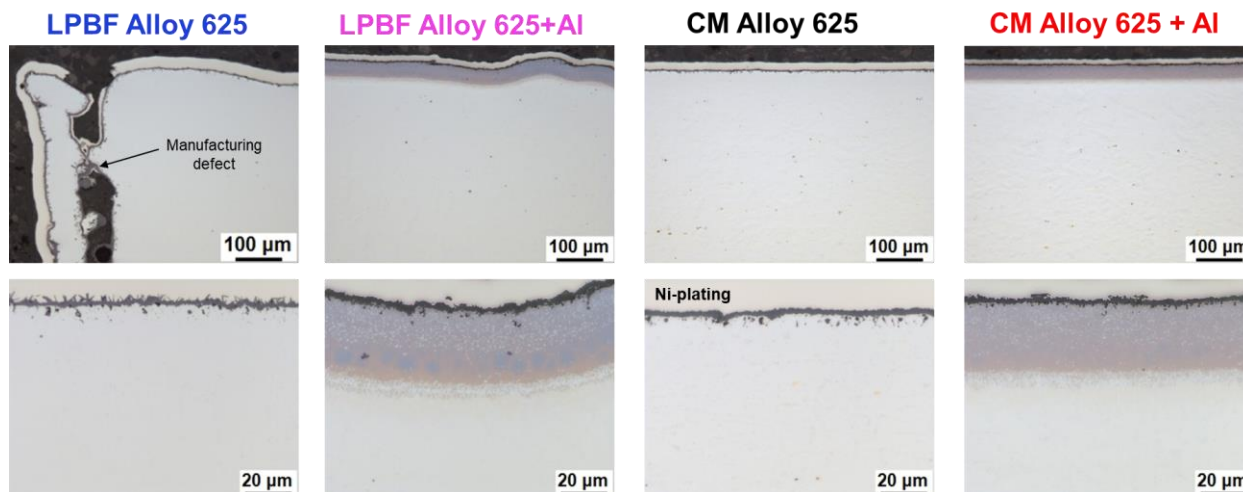


Abbildung 22 LOM-Aufnahmen der Alloy 625 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C. Bitte die Vergrößerungsunterschiede zwischen den oberen und unteren Aufnahmen beachten.

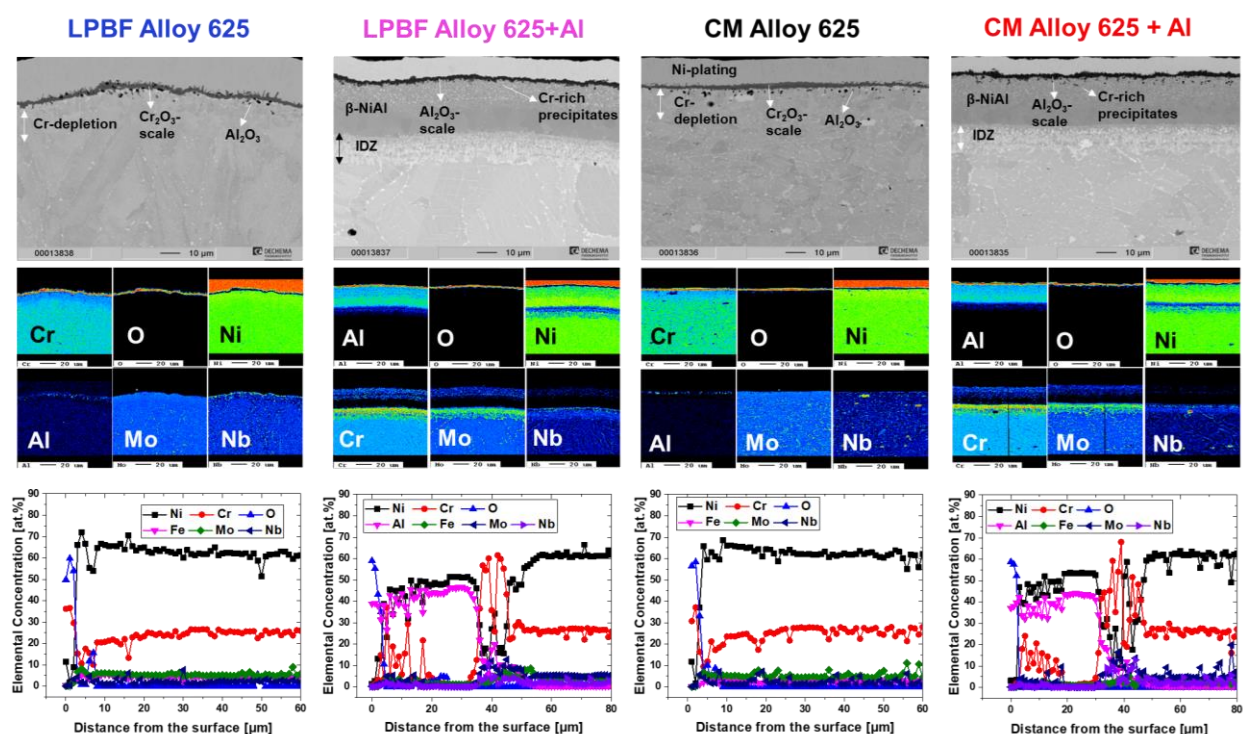


Abbildung 23 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Alloy 625 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

Die LOM-Aufnahmen und ESMA-Analysen von IN-718 sind in Abbildung 24 und Abbildung 25 dargestellt. Anders als für Alloy 625 ist die Bildung von Mischoxiden auf den unbeschichteten Proben diesmal nachweisbar und spiegelt sich in der erhöhten Ni-, Ti-, Fe- und Nb-Konzentrationen innerhalb der Oxidschicht (siehe Abbildung 25) sowie in der Bildung der Oxidpusteln auf der CM-Probe wider (siehe Abbildung 24). Die geringere Oxidationsbeständigkeit von IN-718 ist einerseits auf die geringere Cr-Konzentration (siehe Tabelle 1) zurückzuführen.



Andererseits spielen die erhöhten Konzentrationen von Fe, Ti und Nb eine signifikante Rolle, da diese Elemente auf der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Schicht weitere Oxide bilden (siehe Abbildung 21 und Abbildung 25) und dadurch die gesamte Oxidationskinetik erhöhen (siehe Abbildung 20.b). Unterhalb der Oxidschicht tritt erneut eine innere Oxidation von Aluminium sowie eine ca. 15  $\mu\text{m}$  dicke Cr-Verarmungszone auf. Unabhängig der Fertigungsmethodik entsteht eine mit Alloy 625 vergleichbare, schützende Al-reiche Oxidschichten auf den alitierten IN-718 Proben (hauptsächlich  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  zusammen mit  $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ , siehe Abbildung 21). Darüber hinaus kommt es zu einer starken Auswärtsdiffusion von Fe in die Beschichtung (siehe Fe-Maps der alitierten Proben in Abbildung 25). Besonders für die alitierte CM-Probe führt diese Fe-Anreicherung an der Schichtoberfläche zur Mischoxidbildung (wie z.B. mittels XRD nachgewiesenes  $\text{FeTiO}_3$  in Abbildung 21) und dadurch zur erhöhten Oxidationskinetik (siehe Abbildung 20.b). In den Alitierschichten sind weiterhin die Cr-reichen Ausscheidungen in der Außenzone sowie eine nahezu ausscheidungsfreie B2-Zone vorhanden, welche auf eine kaum veränderte Beschichtungsmikrostruktur hindeuten. Darüber hinaus ist die IDZ der Alitierschichten auch kaum verändert und die  $\text{Ni}_3\text{Nb}$  Ausscheidungen sind im Substrat an den Korngrenzen der CM-Proben auffindbar. In den LPBF-Proben sind diese offenbar aufgrund der fehlenden Wärmebehandlung nicht nachzuweisen.

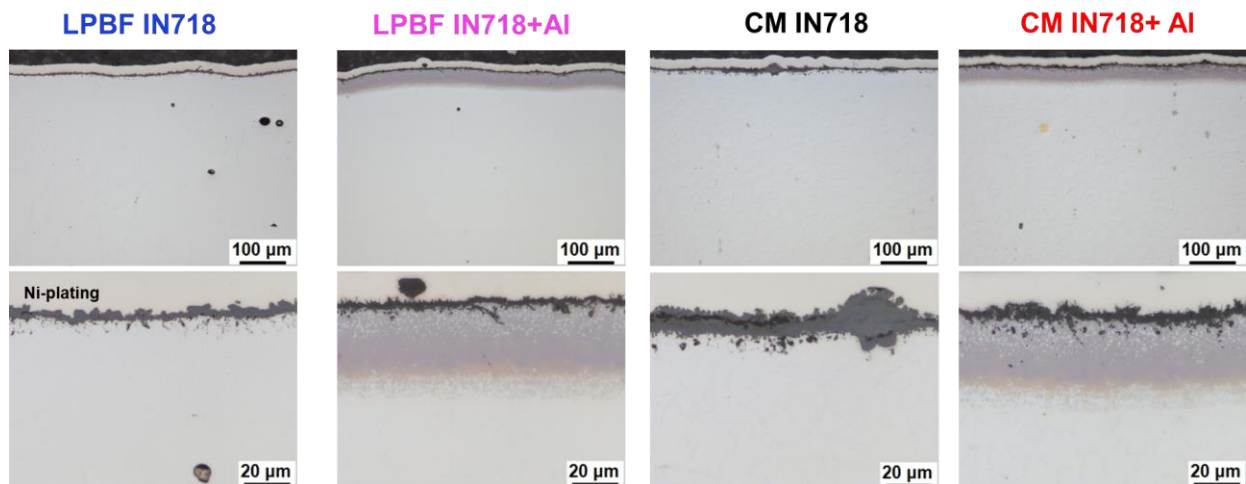


Abbildung 24 LOM-Aufnahmen der IN-718 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

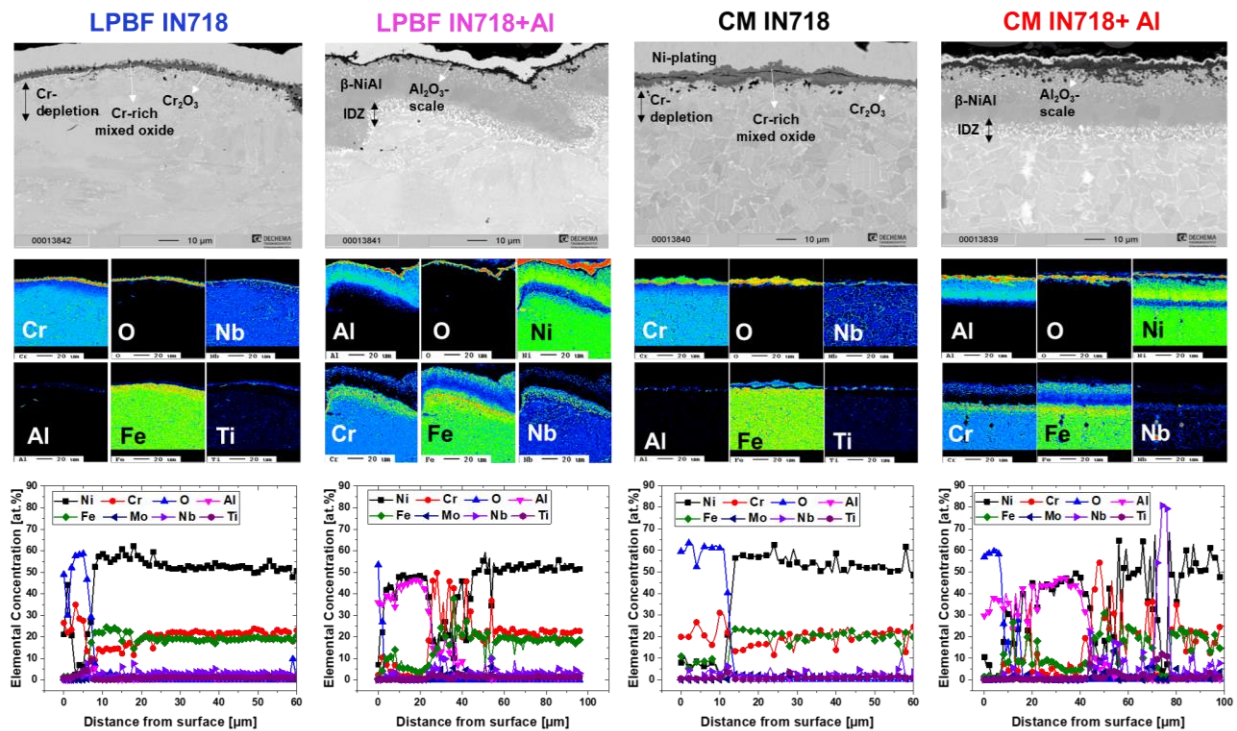


Abbildung 25 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der IN-718 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

Abbildung 26 und Abbildung 27 stellen die LOM-Aufnahmen und ESMA-Analysen der Alloy 699XA Proben dar. Für die unbeschichteten Proben werden Cr-reichen Oxidschichten an der Oberfläche beobachtet. Besonders für die unbeschichteten LPBF-Proben ist Ni-Anreicherung in der Oxidschicht hervorzuheben, welche auf die Bildung des Ni-Cr Spinells zusammen mit der Chromoxidschicht hindeutet. Unterhalb der Oxidschicht ist eine innere Oxidation und Nitridierung von Aluminium zu sehen. Die Dicke der Verarmungszone (Al und Cr) ist mit ca. 45 µm deutlich höher verglichen mit den anderen Legierungen. Dahingegen zeigt die CM-Probe die Bildung einer äußeren Chromoxidschicht und einer nahezu geschlossenen, inneren Aluminiumoxidschicht, woraus eine höhere Oxidationsbeständigkeit folgt. Diese innere Aluminiumoxidschicht senkt den Sauerstoffpartialdruck und spielt dadurch eine Schlüsselrolle in der Verlangsamung des Oxidationsangriffs. Die unbeschichteten Werkstoffe sind bei geringen Versuchstemperaturen auf die Bildung einer solchen geschlossenen inneren Aluminiumoxidschicht durch die Korngrenzen-Diffusion von Aluminium angewiesen. Deshalb ist der offensichtlich erhöhte Al-Transport an die Oberfläche der CM-Probe auf die höhere Korngrenzendichte bzw. die Oberflächenaktivierung durch das Schleifen und Glasperlenstrahlen vor den Oxidationsversuchen zurückzuführen. Es sei an dieser Stelle noch einmal erwähnt, dass für die LPBF-Proben im Ausgangszustand keine Oberflächenbehandlung durchgeführt wurde.

Die alitierten Proben zeigen in beiden Fällen die Bildung dünner Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten (α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und γ-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, siehe Abbildung 21). Insbesondere für die LPBF-Proben fällt eine signifikant erhöhte Oxidationsbeständigkeit durch die Aliterschichten auf. Unterhalb der Oxidschicht sind die im Ausgangszustand vorhandenen Cr-reichen Ausscheidungen (siehe Abbildung 16) in der Ni-angereicherten Matrix gelöst. Darüber hinaus führt die Al-Verarmung und Ni-Anreicherung in der Schicht zur Bildung einer reinen γ'-Zone zwischen der B2-Außenzone und der IDZ. Die Dicke dieser reinen γ'-Zone ist im Fall der alitierten LPBF-Probe höher verglichen mit der CM-Probe. Außerdem sind Kirkendall-Poren an der DZ/IDZ Grenzfläche zu sehen und weisen auf eine starke

Interdiffusion hin. Des Weiteren ist die IDZ der alitierten Alloy 699XA Proben verglichen mit dem Ausgangszustand während der Auslagerung deutlich gewachsen. In der IDZ sind Cr-Karbide (vermutlich  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$  aufgrund des sehr hohen Cr-Gehalts, siehe Cr-Profile in Abbildung 27) und weitere Cr-reiche Ausscheidungen zu beobachten. Die Bildung eines geschlossenen Karbidsaums kann als eine physikalische Barriere für die Einwärtsdiffusion von Aluminium wirken [47]. Allerdings ist vorliegenden Fall eine solche Wirkung nicht beobachtet worden.

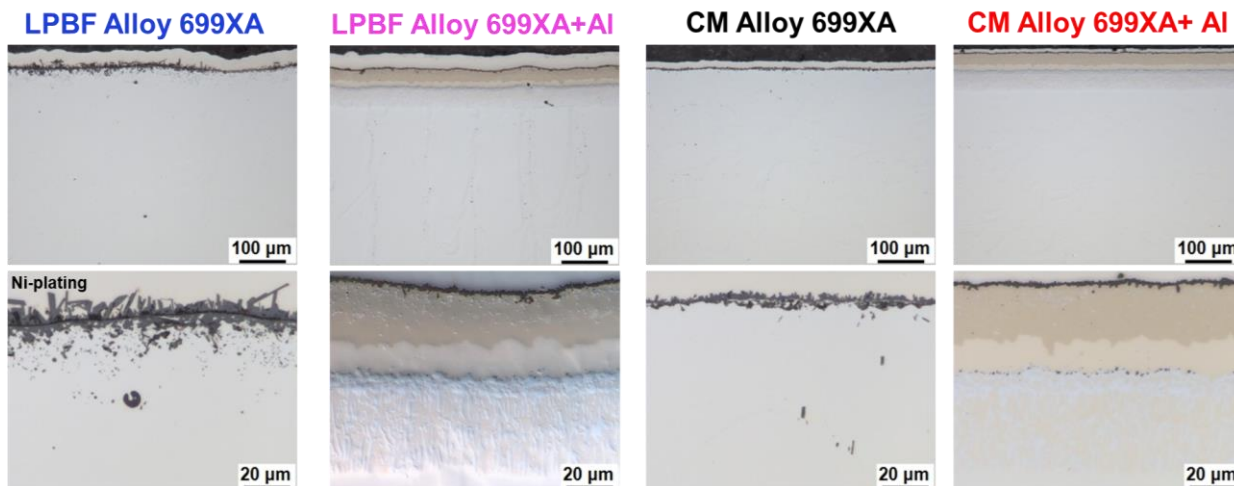


Abbildung 26 LOM-Aufnahmen der Alloy 699XA Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

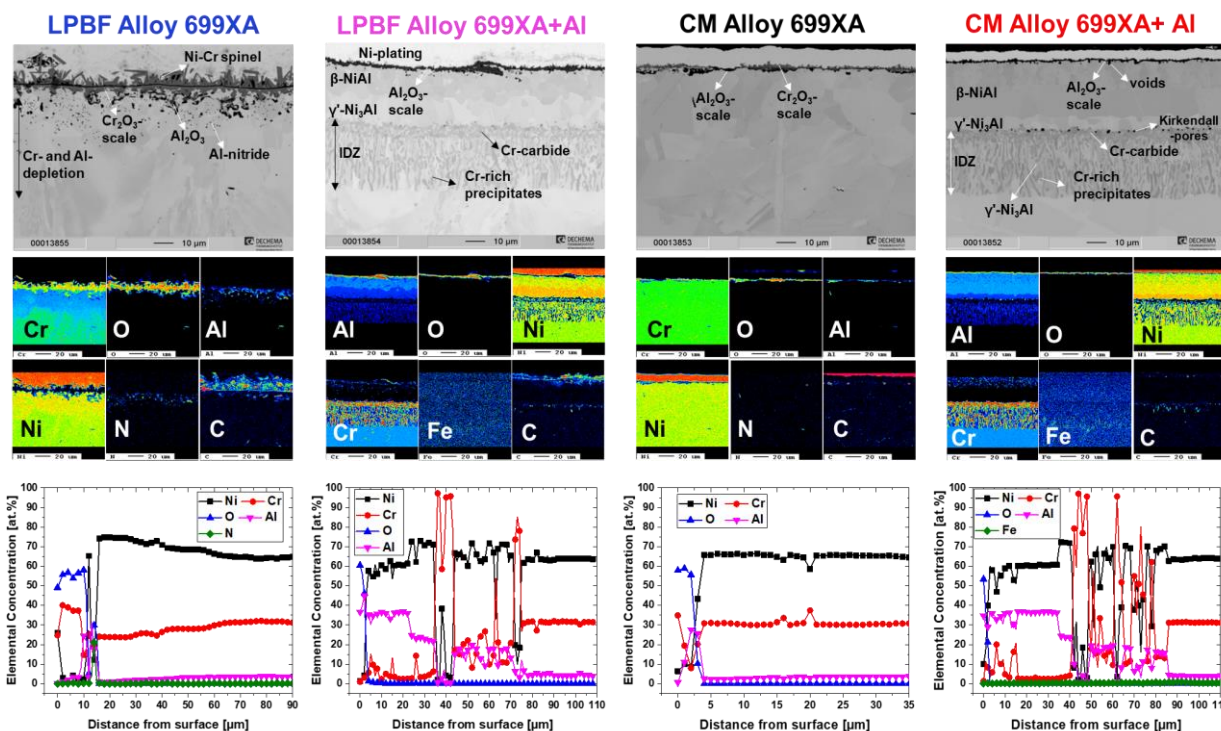


Abbildung 27 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Alloy 699XA Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

Die LOM-Aufnahmen und ESMA-Analysen der Alloy 800H Proben sind in Abbildung 28 und Abbildung 29 gegenübergestellt. Für die unbeschichteten Proben ist die Bildung einer Cr-reichen Oxidschicht zu sehen. In der Oxidschicht auf der LPBF-Probe ist neben Cr auch Mn angereichert

(siehe Mn-Profil in Abbildung 29) und deutet auf die Bildung eines Cr-Mn Spinells hin. Im Gegensatz zu der LPBF-Probe ist auf der CM-Probe die Anreicherung von Fe in der Oxidschicht zu sehen. Dies gibt einen Hinweis auf die Bildung des Fe-Cr Spinells, welcher neben dem Chromoxid vorliegt. Unterhalb der Oxidschicht ist die innere Oxidation von Aluminium sowie eine Cr-Verarmung (ähnliche Dicke für beide Herstellungsmethoden) zu sehen. Die alitierten Proben zeigen die Bildung einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. Unterhalb der Oxidschicht führt die Al-Verarmung zur Bildung einer A2-Zone, worin innere Oxidation von Al zu sehen ist. Darunter sind eine B2-(Fe,Ni)Al Zone und die IDZ mit einer A2-Matrix und B2-NiAl sowie σ-Phase Ausscheidungen auffindbar.

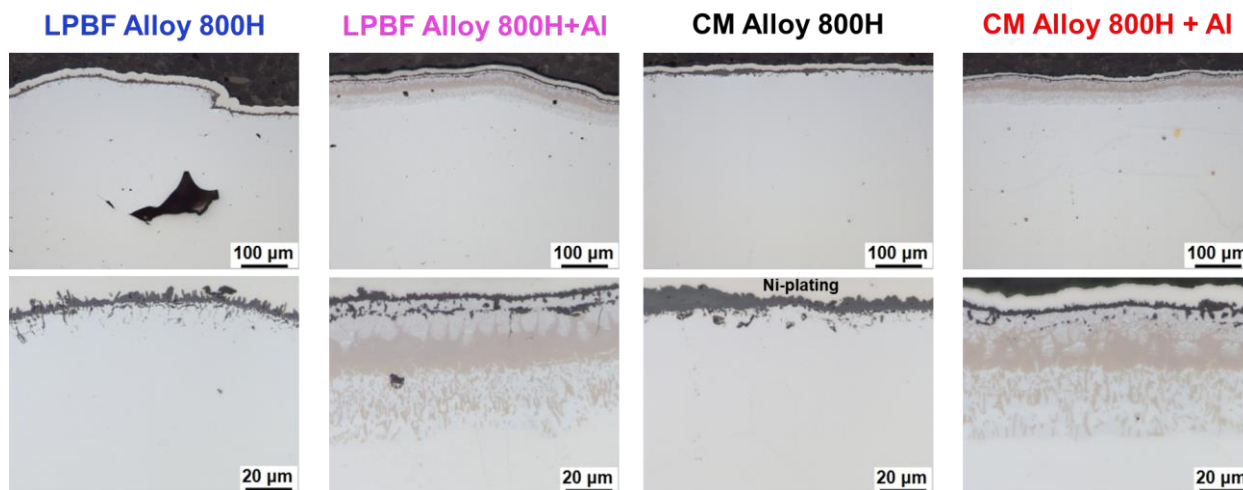


Abbildung 28 LOM-Aufnahmen der Alloy 800H Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

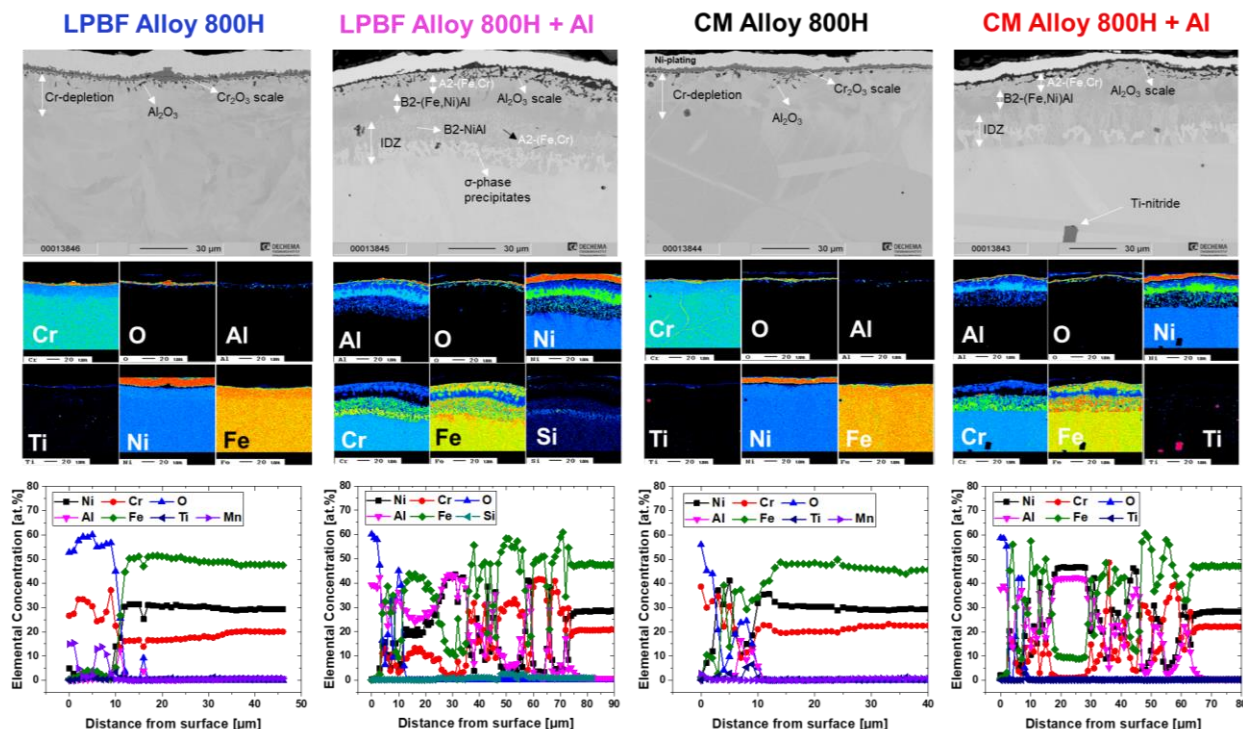


Abbildung 29 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Alloy 800H Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 800°C.

#### 4.2.2 Oxidationsverhalten bei 1000°C

Abbildung 30 und Abbildung 31 stellen die spezifische Massenänderungskinetik der untersuchten Werkstoffe bei 1000°C gegenüber. Alloy 699XA und Alloy 800H zeigen aufgrund ihrer Legierungszusammensetzung eine intrinsisch hohe Oxidationsbeständigkeit, welche durch eine parabolische Oxidationskinetik in beiden Ausgangszuständen ersichtlich ist. Für die Alloy 800H ist eine leichte lineare Massenabnahme nach 500 h zu beobachten. Dahingegen zeigen die unbeschichtete Alloy 625 und die unbeschichtete IN-718 Proben eine deutlich kürzere Periode der schützenden Oxidschicht gefolgt von einem starken linearen Massenverlust. Dieser deutet auf eine erhöhte Abplatzungsfrequenz aufgrund der Bildung von nicht schützenden Oxidschichten hin. Abgesehen von dem Anfang des Massenverlusts, ist der Verlauf der Massenänderung für die beide Werkstoffe und Herstellungsverfahren (CM und LPBF) vergleichbar (Abbildung 30). Die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch die Alitierung ist für Alloy 625 und besonders für IN-718 signifikant (Abbildung 31). Die alitierten Proben zeigen eine parabolische Oxidationskinetik für deutlich längere Auslagerungsdauern. Trotzdem ist sogar für die alitierten Proben eine Massenabnahme vorhanden, diese ist jedoch deutlich geringer im Vergleich zu den unbeschichteten Werkstoffen. Die alitierten LPBF-Proben zeigen in Auslagerungen bei 1000°C eine höhere Massenabnahme als die alitierten CM-Proben. Hinsichtlich des Alloy 699XA wird die Oxidationsbeständigkeit mit der Alitierung im Fall der CM-Proben deutlich verbessert, jedoch weist die alitierte LPBF-Probe eine Massenabnahme nach 300 h auf. Für Alloy 800H kann über eine Verlangsamung der Oxidationskinetik durch die Alitierung für die beide Ausgangszustände berichtet werden. Die Aliterschichten verzögern die Massenabnahme in beiden Fällen.

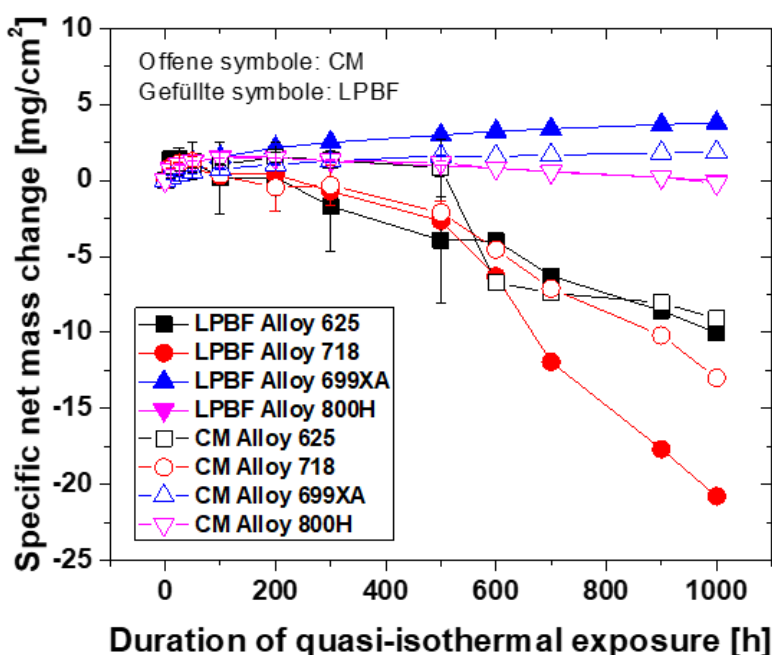


Abbildung 30 Spezifische Nettomassenänderung der unbeschichteten CM- und LPBF-Proben bei 1000°C.

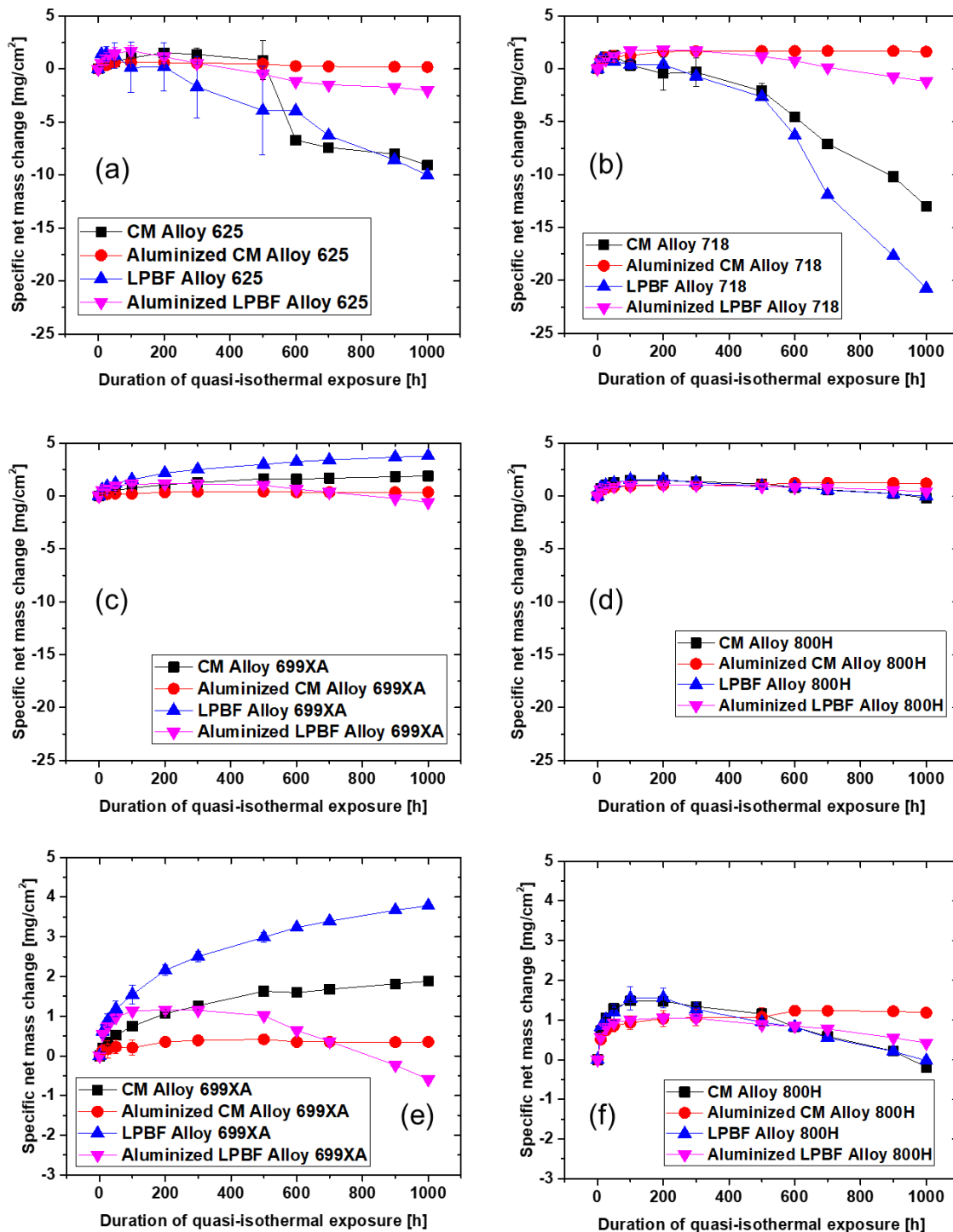


Abbildung 31 Spezifische Nettomassenänderung der (a) Alloy 625, (b) IN-718, (c,e) Alloy 699XA und (d,f) Alloy 800H Proben mit unterschiedlichen Ausgangszuständen bei 1000°C. Die Massenänderungsdiagramme für Alloy 699XA und Alloy 800H sind in (e) und (f) mit unterschiedlicher Skalierung dargestellt.

Die XRD-Analysen der LPBF-Proben (Abbildung 32) weisen auf die Bildung  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und Cr-reichen Spinellen ( $\text{MCr}_2\text{O}_4$ , M: Ni, Fe, Mn) hin. Darüber hinaus sind in den Diffraktogrammen für IN-718 und Alloy 625 Reflexe von  $\text{TiO}_2$  und für Alloy 699XA die Reflexe von  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  vorhanden. Ähnlich wie nach der Auslagerung bei 800°C (siehe Abbildung 21) ist  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  auf den alitierten LPBF-Proben nachzuweisen. Allerdings zeigen die XRD-Analysen diesmal auch Spinelle, was auf die

Bildung von Mischoxiden hindeutet. Im Gegensatz zu den 800°C Auslagerungen sind die Reflexe der  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al Phase vorhanden und weisen auf eine stärkere Al-Verarmung in den Aliterschichten hin.

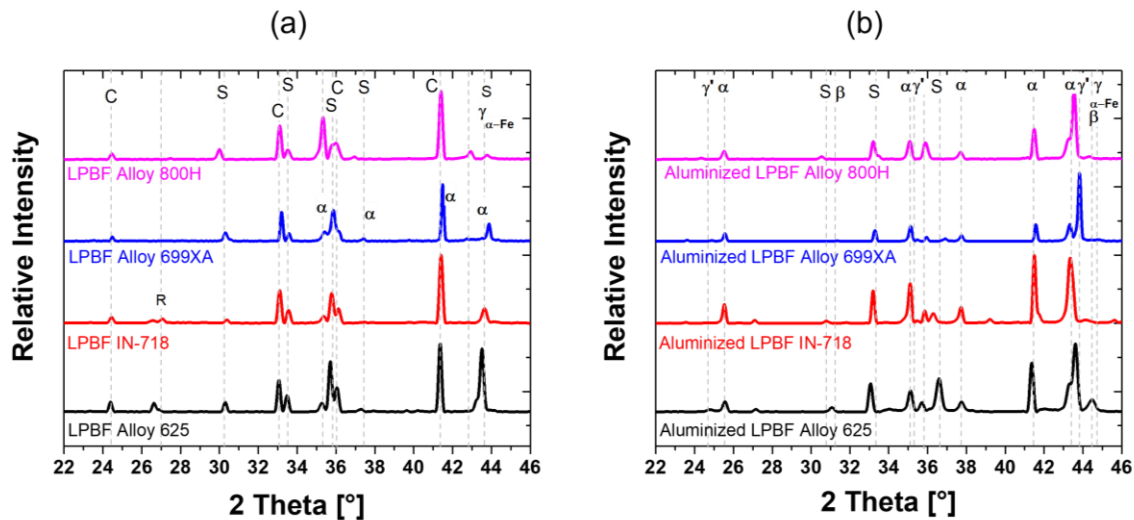


Abbildung 32 Diffraktogramme der (a) unbeschichteten und (b) alitierten LPBF-Proben nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C. (C: Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, S: Spinell,  $\alpha$ : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>,  $\gamma$ :  $\gamma$ -Fe oder  $\gamma$ -Ni,  $\gamma'$ : Ni<sub>3</sub>Al,  $\beta$ : B2-phase, R: TiO<sub>2</sub>).

Abbildung 33 und Abbildung 34 zeigen die LOM-Aufnahmen und ESMA-Analysen der Alloy 625 Proben nach Auslagerung bei 1000°C. Auf den unbeschichteten Werkstoffen sind dicke Oxidschichten zu sehen. Diese zeigen lokal Abplatzungen und weisen eine duplex-Morphologie bestehend aus Ni-Cr Spinell in der äußeren Zone gefolgt von einer Chromoxidschicht in der inneren Zone. An der Grenzfläche zum Substrat ist auch Nb angereichert. Unterhalb der Oxidschicht ist die innere Oxidation von Al verstärkt an den Korngrenzen zu sehen. Der negative Einfluss der oberflächennahen Defekte wie z.B. von Poren auf die Oxidationsbeständigkeit der LPBF-Proben ist aus den LOM-Aufnahmen und ESMA-Analysen ersichtlich. Diese führen zur verstärkten Cr-Verarmung im Substrat (siehe Cr-Profile in Abbildung 34), wodurch es zur Mischoxidbildung kommt. Die Cr-Verarmung ist bei 1000°C aufgrund der Verdampfungseffekte von Chromoxid (Bildung von CrO<sub>3</sub>) verstärkt und führt zur Karbidauflösung in der Randzone. Dahingegen zeigen die alitierten Proben Al-reiche Oxidschichten an deren Oberflächen. Die Oxidschichtdicke ist deutlich höher für LPBF-Proben verglichen mit den CM-Proben. In der Oxidschicht auf der alitieren LPBF-Probe sind Cr und Ni zusammen mit Al angereichert, was neben der Bildung der  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht auf die Bildung von Mischoxiden hindeutet. Darüber hinaus sind Hohlräume an der Grenzfläche zur Beschichtung zu sehen. Unterhalb der Oxidschicht ist Al stark verarmt, wodurch es zur Ausbildung einer  $\gamma$ -Zone kommt. In dieser Zone sind Cr und Mo aufgrund deren hohen Löslichkeit im Mischkristall angereichert. Unterhalb der  $\gamma$ -Ni Zone ist eine  $\gamma'$ -Zone zu beobachten, in der die Al-Konzentration knapp unter 20 at.% liegt. Im Gegensatz zur 800°C Auslagerung (siehe Abbildung 23) ist keine B2-NiAl Phase in der Schicht erkennbar. Dies ist mit der Massenabnahme der alitierten LPBF-Probe nach ca. 200 h (siehe Abbildung 31.a) zu begründen. Neben dem Verlust von Al durch die Oxidation spielt die Interdiffusion von Al mit dem Substrat eine signifikante Rolle in der Al-Verarmung bei 1000°C. Anders als bei 800°C ist Aluminium bei der maximalen Messtiefe von 150  $\mu$ m im Substrat bis zu einer Konzentration von 1.5 Gew.% detektierbar (die maximale Al-Konzentration in der Alloy 625 liegt bei 0.4 Gew.%, siehe Tabelle 1). Im Gegensatz zur LPBF-Probe zeigt die Oberfläche der alitierten CM-Probe eine dünnere, aber reinere Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht. In diesem Fall sind bis auf Cr keine weiteren

Legierungselemente in der Oxidschicht angereichert. Unterhalb der Oxidschicht sind Cr und Mo angereichert, was auf die Bildung des  $\gamma$ -Mischkristalls aufgrund von Al-Verarmung hindeutet. Darunter sind die  $\gamma'$ -Phase und auch die B2-Phase noch vorhanden. Die Präsenz der B2-Phase begründet die höhere Oxidationsbeständigkeit der Aliterschicht auf der CM-Probe gegenüber der LPBF-Probe. In der IDZ wird ein geschlossener Saum von RM-reichen Ausscheidungen beobachtet. Dieser wirkt vermutlich als eine physikalische Barriere für die Einwärts-Diffusion von Aluminium, wodurch die B2-Phase bis zum maximalen Charakterisierungsintervall von 500 h in der Beschichtung erhalten bleibt.

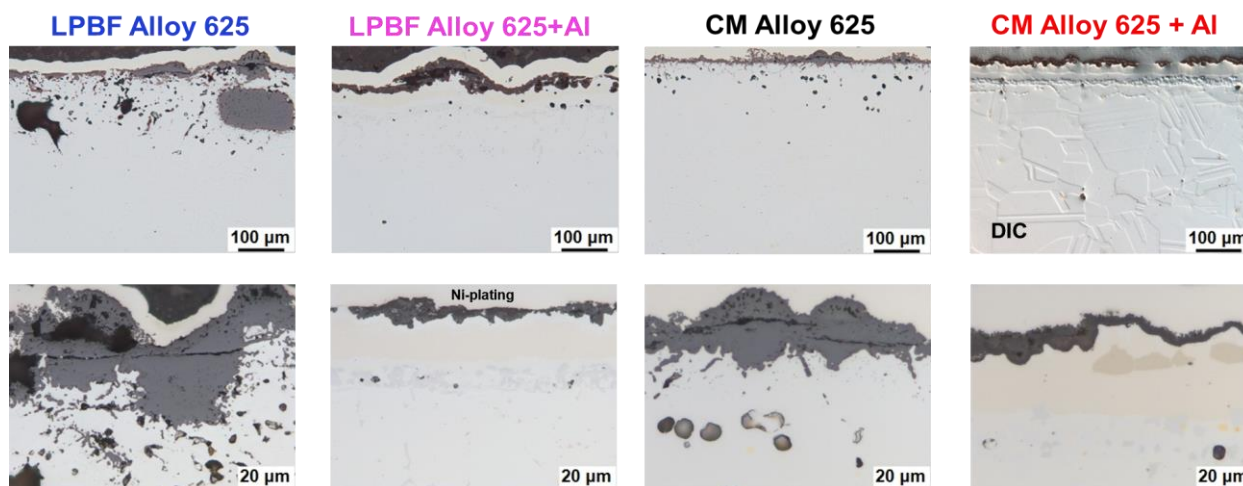


Abbildung 33 LOM-Aufnahmen der Alloy 625 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C. Bitte die Vergrößerungsunterschiede zwischen den oberen und unteren Aufnahmen beachten.

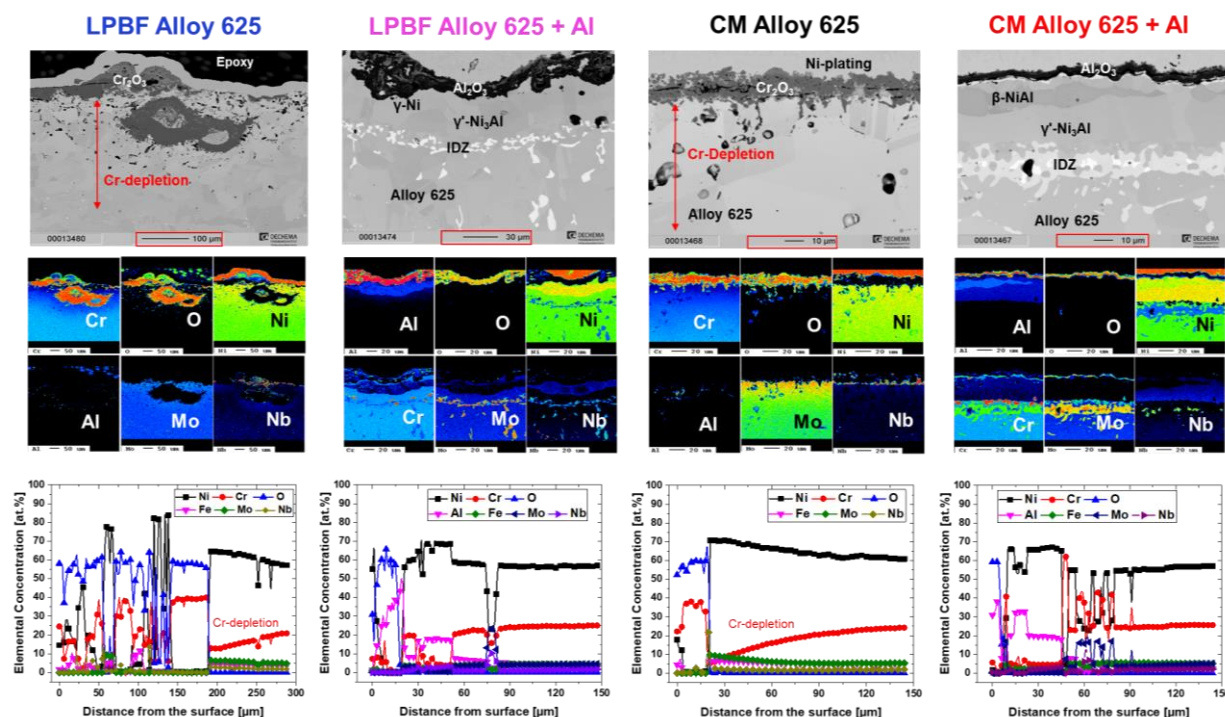


Abbildung 34 BSE-Aufnahmen (mit unterschiedlicher Vergrößerung), ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Alloy 625 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.



Die LOM-Aufnahmen (Abbildung 35) und die ESMA-Analysen der IN-718 Proben (Abbildung 36) zeigen ebenfalls die duplex-Oxidschichtmorphologie auf den unbeschichteten Werkstoffen. Die Oxide bestehen aus einer  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  und  $\text{NiCr}_2\text{O}_4$  Außenschicht, wohingegen die innere Schicht eine Anreicherung von Nb und Ti aufweist (siehe Nb- und Ti-Maps in Abbildung 36). Dies stimmt mit der mittels der XRD-Analyse festgelegten Bildung von  $\text{Ti}_x\text{Nb}_{1-x}\text{O}_2$  (Rutilstruktur, siehe XRD-Analyse in Abbildung 32) überein. Die sichtbaren, lokalen Abplatzungen in der Oxidschicht begründen zusammen mit der Cr-Verarmung durch die Verdampfung den linearen Massenverlust (Abbildung 30). Unterhalb der Oxidschicht wird, wie im Fall der unbeschichteten Alloy 625 (siehe Abbildung 34), die innere Oxidation von Al an den Korngrenzen und die Cr-Verarmungszone (ca. 100-120  $\mu\text{m}$ ) beobachtet. In dieser Zone sind die Cr-reichen Karbide aufgrund der Cr-Verarmung vollständig aufgelöst. Dahingegen weisen die alitierten Proben in beiden Fällen die Bildung der Aluminiumoxidschichten auf. Diese führen zu einem deutlich verbesserten Oxidationsverhalten bei 1000°C (Abbildung 31.b). Dennoch ist ein nach innen gerichteter Oxidationsangriff sowie Hohlräume unterhalb der Oxidschicht zu sehen. Diese sind auch mit Al-reichen Oxiden gefüllt, wodurch der Al-Verbrauch sicherlich erhöht ist. Dies wird durch die Beobachtung gestützt, dass die Aliterschichten in beiden Fällen stark verarmt sind. Insbesondere für die LPBF-Probe ist die Beschichtung bereits nach 500 h so stark an Al verarmt, dass unterhalb der Oberfläche nur der Mischkristall zu sehen ist. Die Al-Konzentration unter der Oxidschicht liegt bei etwa 3.3 at.%. Al-reiche Oxidschichten ( $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  und Spinelle, siehe XRD-Analyse in Abbildung 32) sind trotz der Verarmung weiterhin vorhanden. Allerdings ist die maximale Oxidationslebensdauer der Aliterschicht erreicht und wie aus Abbildung 31.b ersichtlich ist, findet ab diesem Zeitpunkt eine lineare Massenabnahme aufgrund der schnell wachsenden Mischoxide und deren Abplatzung statt. Die Aliterschicht auf CM IN-718 zeigt zwar ebenfalls eine starke Verarmung, jedoch sind unterhalb der  $\gamma$ -Zone weiterhin Bereiche mit der  $\gamma'$ - $\text{Ni}_3\text{Al}$  Phase, wenn auch in geringem Maße, vorhanden. Ähnlich wie für Alloy 625 spielt die Interdiffusion von Al mit dem Substrat neben der Oxidation für die alitierten IN-718 eine große Rolle in der Al-Verarmung.

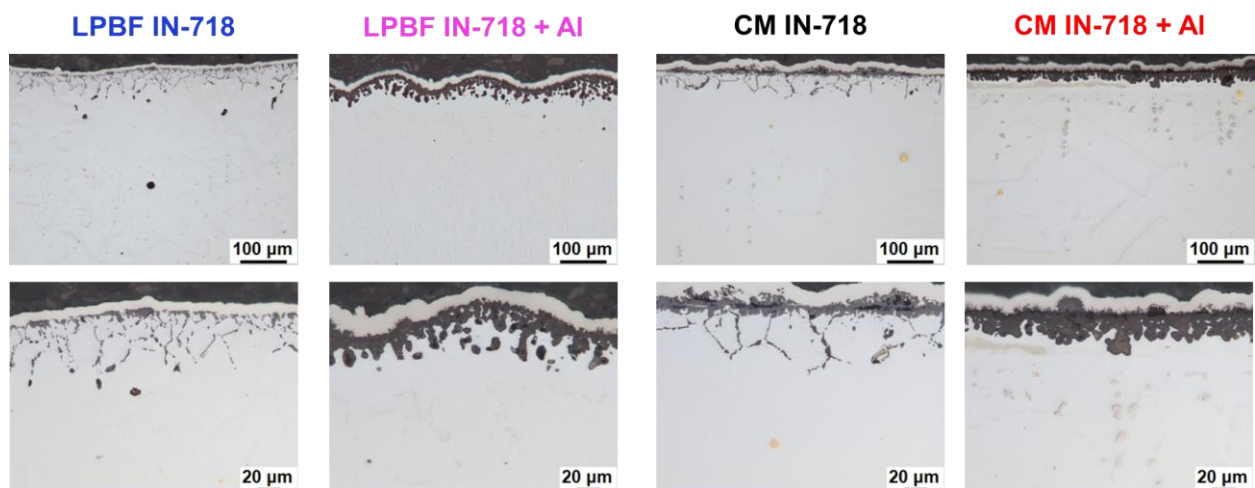


Abbildung 35 LOM-Aufnahmen der IN-718 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.

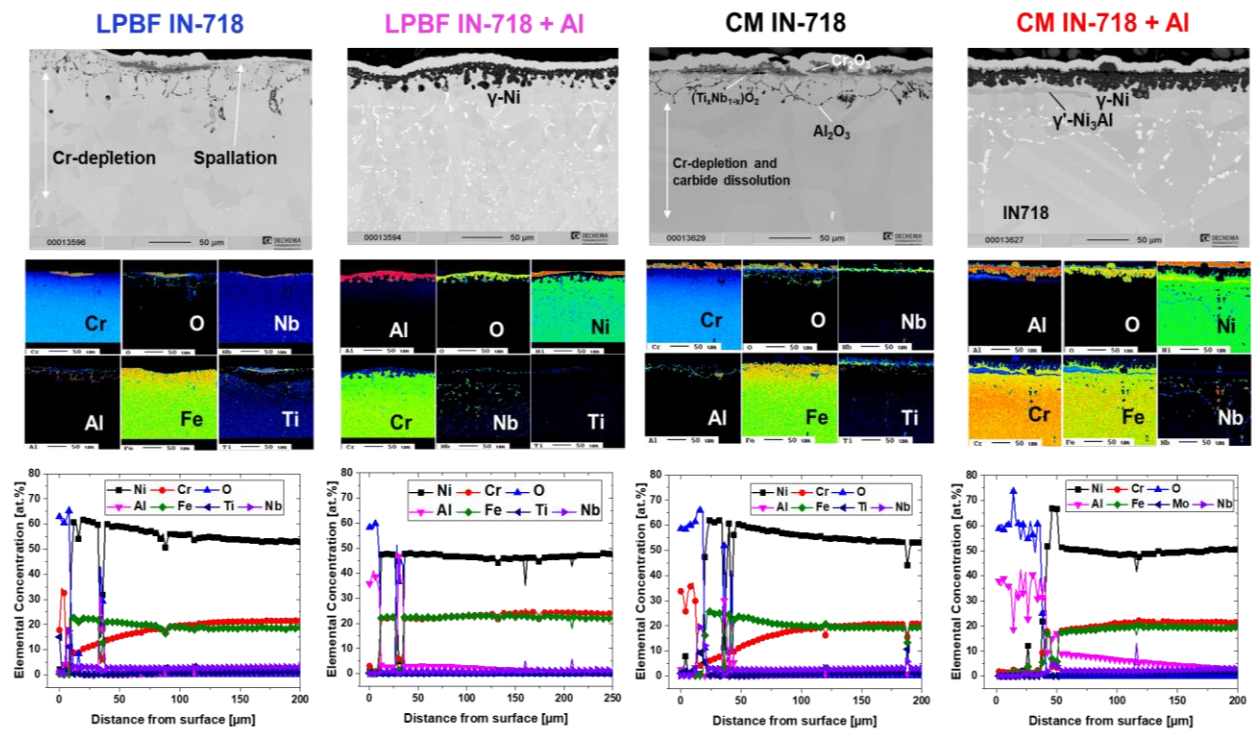


Abbildung 36 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der IN-718 Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.

Die LOM-Aufnahmen (Abbildung 37) sowie die ESMA-Analysen (Abbildung 38) der Alloy 699XA Proben zeigen einen miteinander vergleichbaren Oxidschichtaufbau für die unbeschichteten Proben. Die Oxidschichten bestehen aus Cr-reichem Spinell und  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Unterhalb der relativ dünnen Oxidschichten ist die innere Oxidation von Al verstärkt an den Korngrenzen bis zu einer Tiefe von ca. 30-40  $\mu\text{m}$  zu beobachten. Im Gegensatz zu den beiden anderen Ni-Basis Legierungen (Alloy 625 und IN-718) ist eine Cr-Verarmungszone unterhalb der Oxidschicht nicht zu beobachten, was auf die hohe Oxidationsbeständigkeit des Alloy 699XA (siehe Abbildung 30) zurückzuführen ist. Die alitierten Proben hingegen weisen die Bildung von Al-reichen Oxidschichten auf (Al-reiche Spinelle wie z.B.  $\text{NiAl}_2\text{O}_4$  sind neben  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  für die alitierte LPBF-Alloy 699XA mittels XRD-Analyse nachgewiesen, Abbildung 32.b). Allerdings kommt es durch die hohe Interdiffusion bei 1000°C zu einer starken Al-Verarmung in der Beschichtung der LPBF-Probe, wodurch diese ein ähnliches Verhalten zur alitierten LPBF IN-718 Probe aufweist (siehe Abbildung 36). Die Beschichtung auf der LPBF-Probe besteht nach 500 h nahezu komplett aus der  $\gamma$ -Phase mit einer Al-Konzentration von ca. 10 at.%. Unterhalb der Oxidschicht sind erneut Hohlräume zu sehen, wobei diese mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  gefüllt sind. Lokal sind in der Oxidschicht abgeplatzte Bereiche zu beobachten, welche den anfänglich leichten Massenverlust in den Massenänderungsdiagrammen begründen (Abbildung 31.e). Ähnlich wie im Fall der alitierten LPBF IN-718 ist das Ende der Oxidationslebensdauer der Beschichtung erreicht. Dennoch zeigt die alitierte LPBF Alloy 699XA nur eine leichte Massenabnahme ab 500 h. Dies ist auf den hohen Cr-Gehalt unterhalb der Oberfläche zurückzuführen. Somit bleibt die alitierte LPBF Alloy 699XA vermutlich noch in der Lage, trotz der starken Al-Verarmung weiterhin Cr-reiche Oxidschichten zu bilden. Im Gegensatz zur alitierten LPBF-Probe ist die Verarmung in der Beschichtung auf der CM-Probe moderat. Die B2-NiAl Phase ist unterhalb der dünnen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht noch vorhanden und weist eine Al-Konzentration von ca. 32 at.%. Dennoch ist die Bildung der  $\gamma'$ -Phase verstärkt an den Korngrenzen zu beobachten. Darunter liegt eine reine  $\gamma'$ -Zone auf die an der Grenzfläche zur IDZ Kirkendal-Poren erkennbar sind. Diese sind im Vergleich zur 800°C

Auslagerung (siehe Abbildung 26 und Abbildung 27) deutlich größer und wachsen in manchen Bereichen sogar zusammen. Dies ist auf die stärkere Interdiffusion bei 1000°C zurückzuführen, wodurch die Schichthaftung für hohe Auslagerungsdauern nicht gewährleistet werden kann (siehe Abbildung 31.c). In der IDZ ist, wie bei 800°C Auslagerungen, ein Saum der Cr-reichen Karbide zu beobachten. Dieser wirkt vermutlich wie eine physikalische Barriere für die Einwärts-Diffusion und begünstigt dadurch die Aufrechterhaltung der B2-Phase in der Beschichtung für eine längere Auslagerungsdauer.

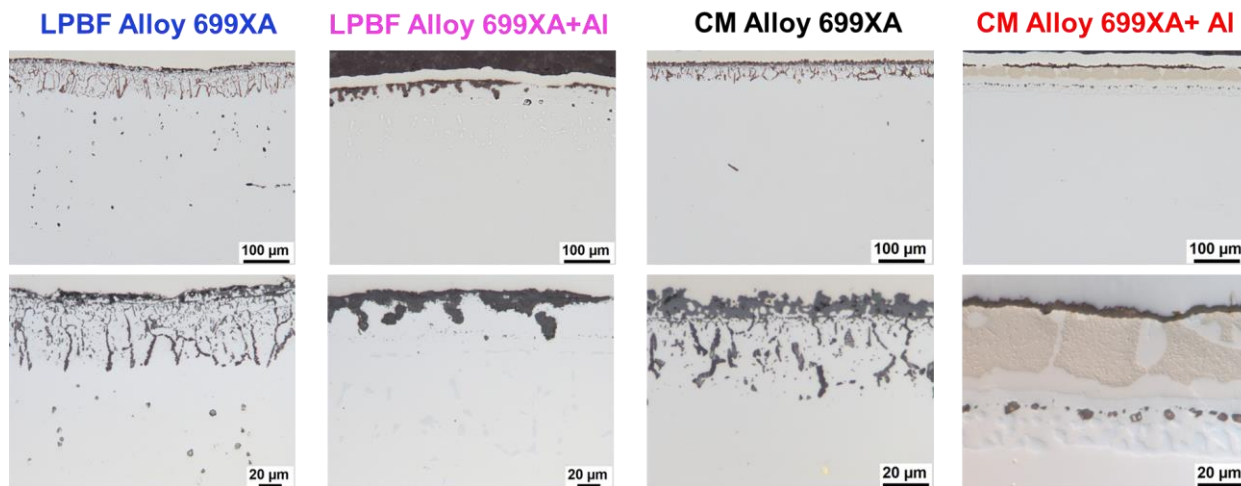


Abbildung 37 LOM-Aufnahmen der Alloy 699XA Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.

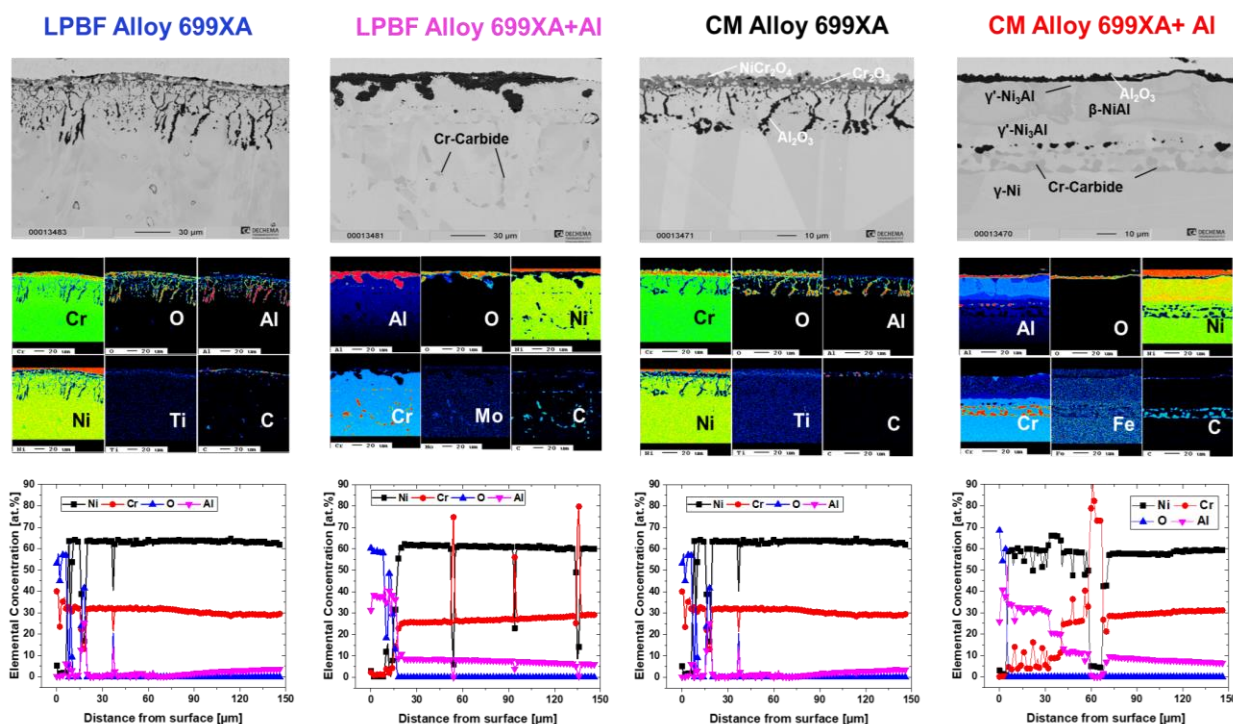


Abbildung 38 BSE-Aufnahmen (mit unterschiedlicher Vergrößerung), ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Alloy 699XA Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.

Die LOM-Aufnahmen (Abbildung 39) und ESMA-Analysen der Alloy 800 Proben (Abbildung 40) nach 500 h bei 1000°C zeigen die Bildung von Cr-reichen Oxidschichten auf den unbeschichteten

Proben. In den äußeren Bereichen der Oxidschichten ist ebenfalls Mn angereichert, was auf die Bildung von  $\text{MnCr}_2\text{O}_4$  hindeutet (nachgewiesen für die LPBF-Probe mittels der XRD-Analyse, siehe Abbildung 32.a). Darüber hinaus kommt es zur Anreicherung von Ti in der Oxidschicht der LPBF-Probe. Die Oxidschichtdicke liegt für beide Proben etwa bei  $20\ \mu\text{m}$ . An der Oxid/Metall Grenzfläche ist die Anreicherung von Si zu beobachten, was auf die Bildung einer  $\text{SiO}_2$ -Schicht hindeutet. Unterhalb der Oxidschicht ist die innere Oxidation von Aluminium (verstärkt an den Korngrenzen) und die Cr-Verarmungszone deutlich zu erkennen. Die Verarmungszone und die innere Oxidationszone sind beide dicker im Fall der LPBF-Probe. Die  $\text{SiO}_2$ -Schicht an der Grenzfläche zum Substrat ist im Fall der CM-Probe deutlich geschlossener. Durch diese geschlossene Oxidschicht wird der Sauerstoffpartialdruck an der Substratoberfläche gesenkt, wodurch die innere Oxidation sowie die Cr-Verarmung reduziert werden. Die alitierten Proben weisen  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten sowie eine ähnliche Schichtmikrostruktur, bestehend aus einer A2-Außenzone gefolgt von einer B2-Innenzone und einer Al-Diffusionszone (ca.  $150\ \mu\text{m}$  dick in beiden Fällen), auf. Die Al-Verarmung im Fall der LPBF-Probe ist zwar höher als die der CM-Probe, jedoch weist die Alitierschicht auf der LPBF-Probe nach 500 h weiterhin die B2-Phase auf. Dies stellt ein Alleinstellungsmerkmal verglichen mit den anderen Werkstoffen dar.

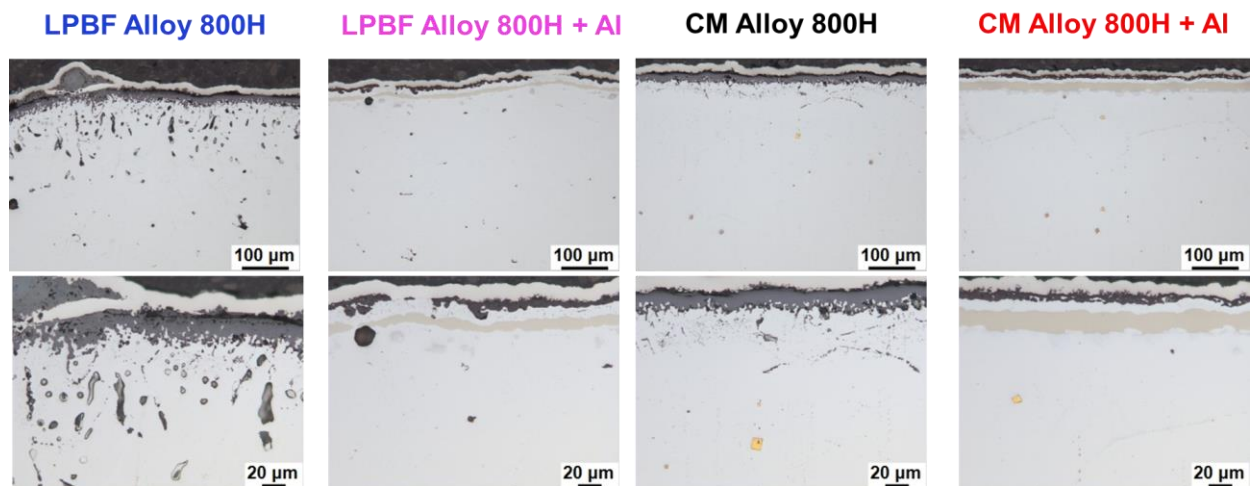


Abbildung 39 LOM-Aufnahmen der Alloy 800H Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei  $1000^\circ\text{C}$ .

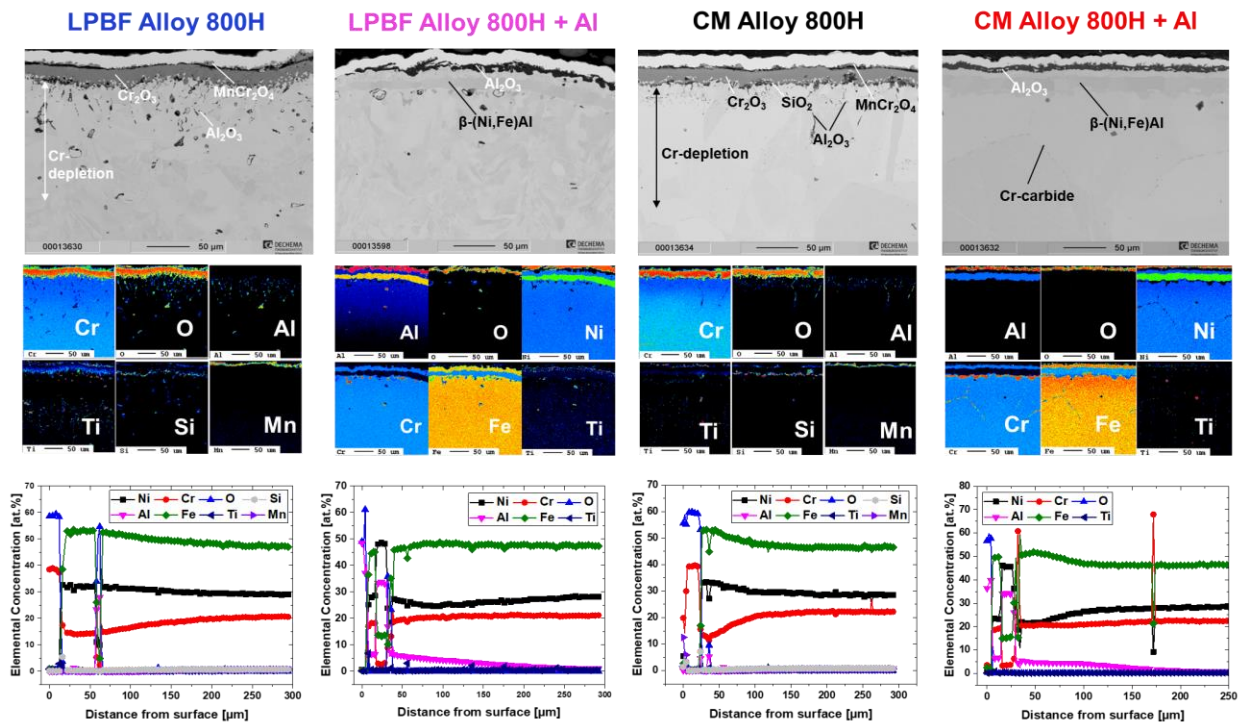


Abbildung 40 BSE-Aufnahmen, ESMA-Elementverteilungsbilder und Konzentrationsprofile der Alloy 800H Proben mit verschiedenen Ausgangszuständen nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.

### Fazit: Oxidationsversuche

Die Ergebnisse der Oxidationsversuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Bei 800°C bilden die unbeschichteten Werkstoffe unabhängig von der Fertigungsmethodik in den meisten Fällen schützende Chromoxidschichten. Für die IN-718 ist neben dem Chromoxid auch die Mischoxidbildung (Fe-, Ti- und Nb-haltige Oxide) beobachtet worden (Abbildung 25) was auf die relativ geringe Cr-Konzentration (Tabelle 1) zurückzuführen war. Unterhalb des Oxids ist die Verarmung von Chrom sowie die innere Oxidation von Al erkennbar. CM Alloy 699XA zeigt die Bildung einer schützenden Aluminiumoxidschicht (Abbildung 27) unterhalb der äußeren Chromoxidschicht und weist dadurch die höchste Oxidationsbeständigkeit auf. Die Oxidschichtmorphologie und Massenänderungsdaten (Abbildung 20) der LPBF- und CM-Proben sind bis auf Alloy 625 (aufgrund eines Herstellungsdefekts in der LPBF-Probe, Abbildung 22) vergleichbar.
- Die Aliterschichten zeigen die Bildung von schützenden Aluminiumoxidschichten bei 800°C. Deren Mikrostruktur ist nach 500 h nicht signifikant verändert (siehe Abbildung 23, Abbildung 25, Abbildung 27 und Abbildung 29). Besonders hervorzuheben sind die durch die Aliterschichten gesteigerten Oxidationsbeständigkeiten, insbesondere für Werkstoffe, die mittels LPBF hergestellt wurden.
- Bei 1000°C zeigen Alloy 625 und IN-718 eine geringere Oxidationsbeständigkeit verglichen mit Alloy 699XA und Alloy 800H (siehe Abbildung 30). Die unbeschichtete Alloy 625 und IN-718 zeigen neben der Chromoxidschichten die Bildung Ni-haltiger Spinelle zusammen mit Ti- und Nb-haltigen Oxiden (Abbildung 36). Die Bildung schnell wachsender Mischoxide führt lokal zur Abplatzungen der Oxidschicht, wodurch zusammen mit der erhöhten Cr-Verdampfung bei

1000°C die starken linearen Massenabnahmen für die unbeschichteten Werkstoffe zu begründen sind (insbesondere für IN-718). Unterhalb der Oxidschichten sind die im Vergleich zu den 800°C Auslagerungen deutlich dickeren Cr-Verarmungs- und innere Oxidationszonen von Aluminium vorhanden. In diesen Zonen sind die Karbide aufgelöst, wodurch die Kriechfestigkeit vermutlich vermindert wird (die mechanischen Eigenschaften von Alloy 625 und IN-718 sind in dem Vorhaben nicht untersucht). Dahingegen weist Alloy 699XA eine höhere Oxidationsbeständigkeit verglichen mit den anderen Ni-Basis Werkstoffen auf. Diese ist auf den hohen Cr- und Al-Gehalt in dem Werkstoff zurückzuführen. Alloy 699XA bildet Chromoxidschichten und zeigt darunter eine innere Oxidation von Aluminium, welche verstärkt an den Korngrenzen auftritt (Abbildung 38). Anders als bei den beiden anderen Ni-Basis Werkstoffen ist für die Alloy 699XA keine Cr-Verarmungszone nachgewiesen worden. Mn-haltige Spinelle, Chromoxid sowie die innere Oxidation von Aluminium sind im Fall von Alloy 800H zu sehen (Abbildung 40). Die Bildung einer geschlossenen SiO<sub>2</sub> Schicht unterhalb von Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> für CM Alloy 800H reduziert den inneren Oxidationsangriff. Nichtsdestotrotz zeigen die unbeschichteten LPBF- und CM-Werkstoffe vergleichbare Oxidationskinetiken sowie Oxidschichtmorphologien. Die Oberflächennahedefekte spielen eine besonders wichtige Rolle in der Oxidationsbeständigkeit (z.B. siehe LPBF Alloy 625 in Abbildung 34).

- Die Aliterschichten führen zu einer signifikanten Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit der LPBF- und CM-Werkstoffe (siehe Abbildung 41). Diese ist besonders hoch für IN-718 und Alloy 625 und beruht auf die Bildung schützender Aluminiumoxidschichten. Es ist anzumerken, dass die Aliterschichten auf den LPBF-Werkstoffen eine schnellere Degradationskinetik aufweisen (siehe Abbildung 34, Abbildung 36, Abbildung 38). Bis auf Alloy 800H zeigen die Aliterschichten auf LPBF-Proben einen kompletten Verbrauch der B2-Phase. Neben der Oxidation ist diese mutmaßlich auf die schnellere Interdiffusionskinetik in den LPBF-Werkstoffen zurückzuführen. Der Grund für die schnelle Interdiffusion kann mit der Kornstruktur sowie der hohen Versetzungsdichte bzw. Eigenspannungen aus dem LPBF-Prozess zusammenhängen.

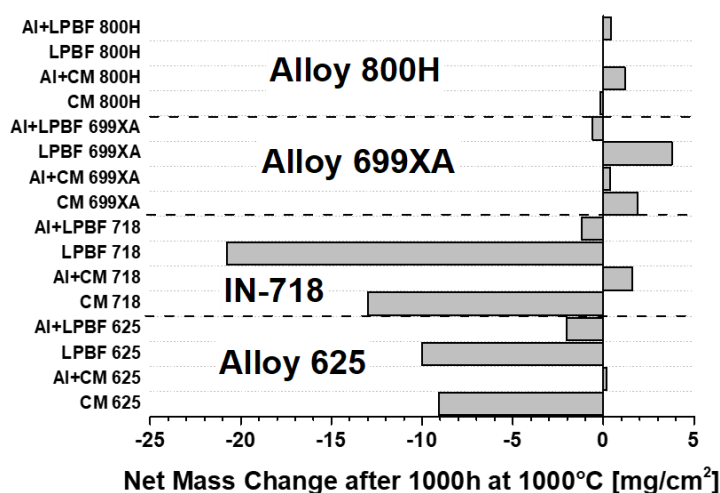


Abbildung 41 Spezifische Nettomassenänderung der unbeschichteten und beschichteten CM- und LPBF-Proben bei 1000°C nach 1000 h.

### 4.3 Mechanische Prüfung

#### 4.3.1 Kriechfestigkeit (DFI)

Abbildung 42 stellt die Kriechkurven von Alloy 800H Proben unter 24 MPa und Alloy 699XA Proben unter 20 MPa bei 1000°C dar. Trotz der scheinbar niedrigeren Last zeigt Alloy 699XA eine geringe Kriechfestigkeit verglichen mit Alloy 800H. Wie bereits aus den Diagrammen ersichtlich, ist der Unterschied zwischen den LPBF- und CM-Proben noch markanter. Die LPBF-Proben weisen eine deutlich höhere Kriechfestigkeit im Vergleich zu den CM-Proben auf. Alloy 800H weist hierbei eine etwa zehnfach höhere Kriechlebensdauer auf. Dahingegen vermindern die Aliterschichten offensichtlich die Kriechfestigkeit in beiden Fällen.

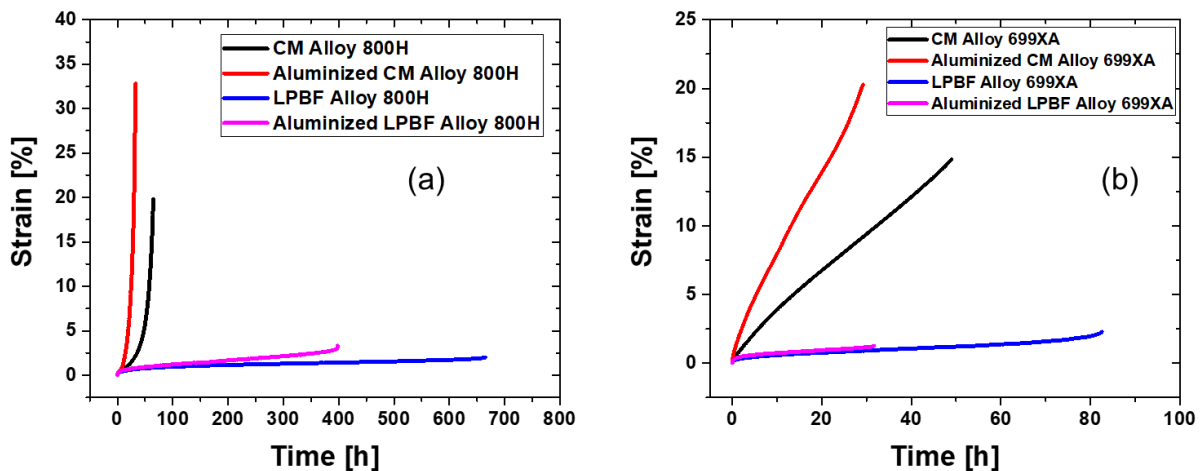


Abbildung 42 Kriechkurven der (a) Alloy 800H bei 1000°C unter 24 MPa und (b) Alloy 699XA bei 1000°C unter 20 MPa. Bitte die unterschiedliche Skalierung beachten.

Abbildung 43 zeigt die minimalen Kriechraten von Alloy 800H und Alloy 699XA als Funktion der Last bei 1000°C und verdeutlicht somit die höhere Kriechfestigkeit der LPBF-Proben. Der Unterschied zwischen den LPBF- und CM-Proben hinsichtlich der minimalen Kriechrate liegt in beiden Fällen bei mehr als einer Größenordnung. Die Alitierung führt zur Erhöhung der minimalen Kriechrate der LPBF- und CM-Proben beider Werkstoffe. Der Einfluss der Aliterschichten auf die Kriechrate scheint für die CM Alloy 800H höher als LPBF Alloy 800H zu sein. Obwohl ein starker Unterschied von ca. einer Größenordnung zwischen der LPBF- und alitierte LPBF-Proben unter 16 MPa vorhanden ist, ist der Einfluss der Alitierung auf die Kriechlebensdauer der LPBF-Proben unter 20 MPa deutlich reduziert.

Die doppel-logarithmische Auftragung (Abbildung 44) verdeutlicht die Unterschiede zwischen den Fertigungsmethoden hinsichtlich der Kriechfestigkeit beider Werkstoffe. Ähnlich wie bei 1000°C zeigen die LPBF Alloy 699XA-Proben auch bei 800°C eine deutlich höhere Kriechfestigkeit verglichen mit den CM-Proben. Die Spannungsexponenten ( $n$ ) liegen in allen Fällen höher als 1 und deuten auf Versetzungskriechen hin. Die Abhängigkeit der Kriechrate von der Last ist im Fall der LPBF Alloy 699XA höher verglichen mit den konventionell hergestellten Kontrahenten. Für Alloy 800H sind meist ähnliche Aussagen mit Ausnahme von der LPBF-Probe bei 800°C zutreffend. Die hohe Kriechrate dieser Probe ist untypisch für das beobachtete Verhalten und mutmaßlich auf ein Herstellungsdefekt zurückzuführen.

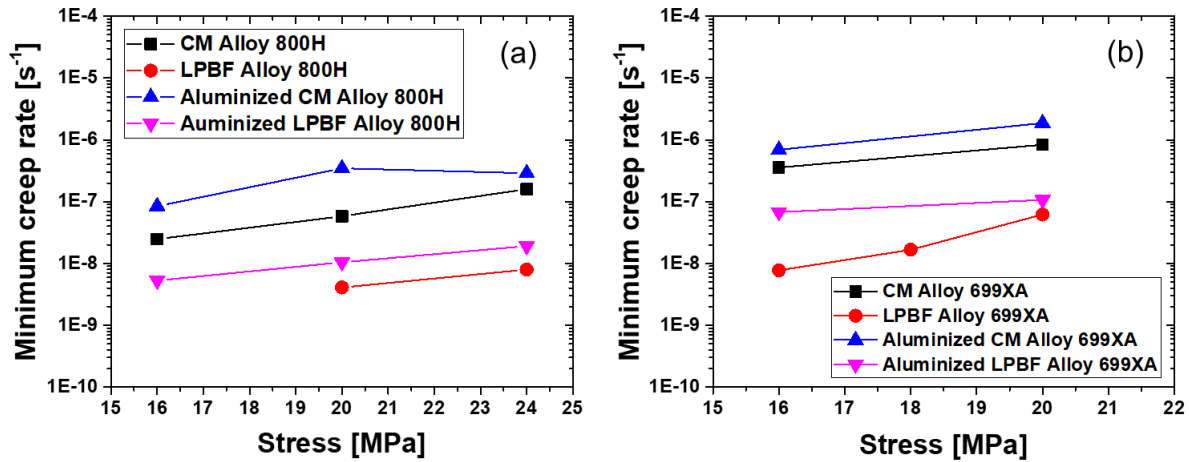


Abbildung 43 Darstellung der minimalen Kriechraten der (a) Alloy 800H und (b) Alloy 699XA in den jeweiligen Ausgangszuständen als Funktion der Last bei  $1000^{\circ}C$ .

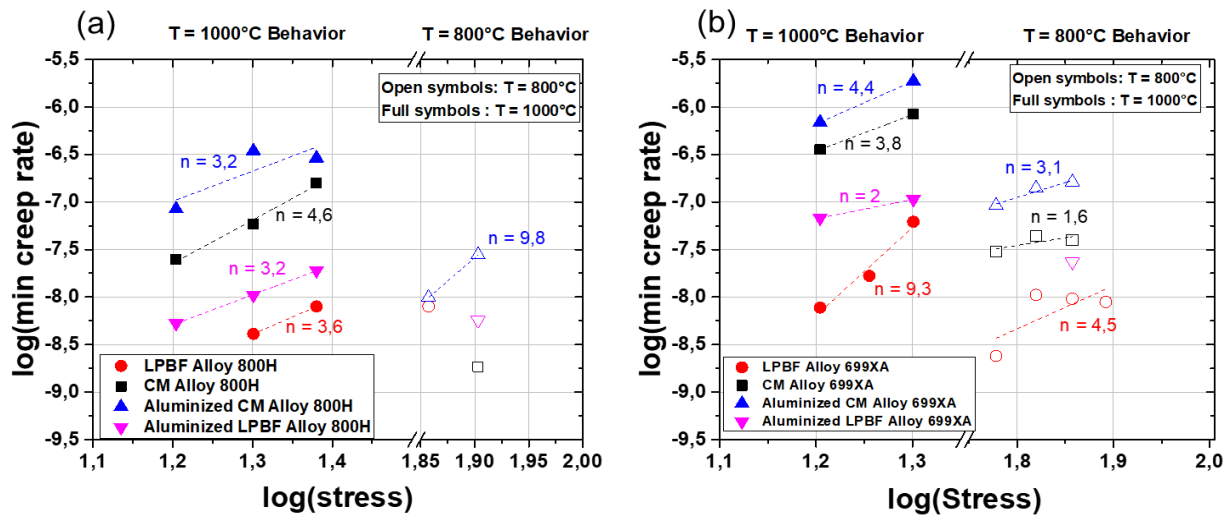


Abbildung 44 Doppel-logarithmische Auftragung der minimalen Kriechrate als Funktion der Last bei  $800^{\circ}C$  und  $1000^{\circ}C$  für verschiedene Ausgangszustände der (a) Alloy 800H und (b) Alloy 699XA. Bitte die x-Achsenunterbrechung auf den beiden Diagrammen beachten.

Abbildung 45 zeigt die Larson-Miller Darstellung der Bruchzeiten für beide Werkstoffe. Die Unterschiede zwischen den Ausgangszuständen entwickeln sich bei unterschiedlichen Temperaturen auseinander. Für Alloy 800H werden diese bei  $1000^{\circ}C$  größer, wohingegen die Alloy 699XA Proben einen höheren Einfluss des Ausgangszustands auf die Kriechlebensdauer bei  $800^{\circ}C$  zeigen. Nichtsdestotrotz lassen sich die obigen Aussagen hinsichtlich des Kriechverhaltens beider Werkstoffe auch mit der Larson-Miller Darstellung verifizieren. Die LPBF-Proben zeigen in meisten Fällen höhere Zeitstandfestigkeit verglichen mit den CM-Proben. Die Alitierung vermindert in beiden Fällen die Festigkeit. Die Unterschiede zwischen den Ausgangszuständen und der Einfluss der Alitierung auf die Kriechfestigkeit ist im Folgenden erläutert.



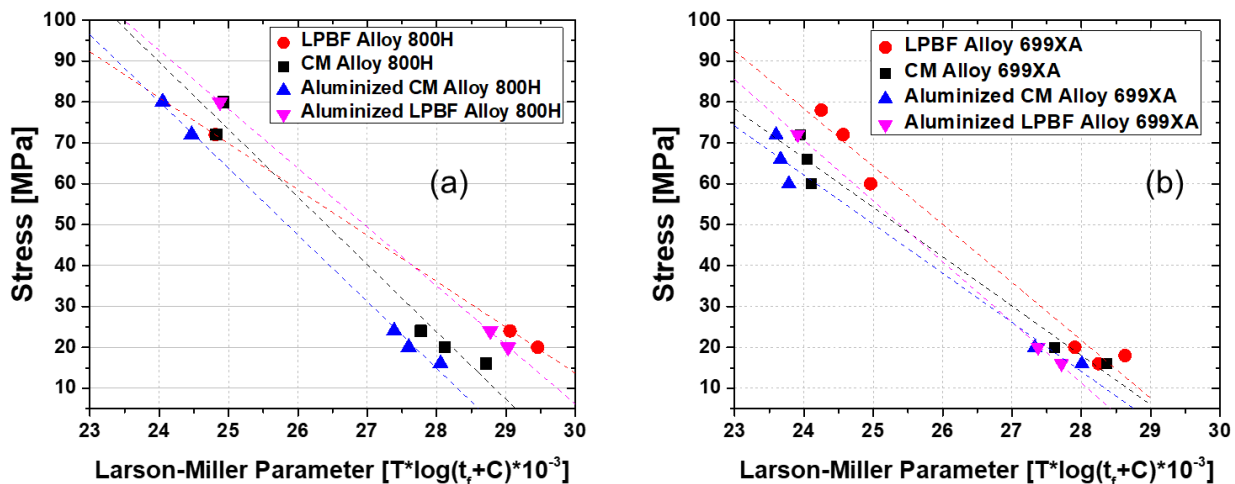


Abbildung 45 Larson-Miller-Diagrammen der (a) Alloy 800H und (b) Alloy 699XA in den jeweiligen Ausgangszuständen.

Die EBSD-Analysen der CM und LPBF Alloy 800H Proben (Abbildung 46) zeigen signifikante Unterschiede hinsichtlich der Mikrostruktur und der Orientierung. Die CM-Probe weist eine typische austenitische Mikrostruktur mit gleichachsigen Körnern und Zwillingen auf, wohingegen die LPBF-Probe die entlang der Baurichtung gestreckte Körner zeigt. Somit ähnelt die Mikrostruktur der mittels LPBF hergestellten Kriechproben der Mikrostruktur der gerichtet erstarrten Ni-Basis Turbinenwerkstoffen. Da die Baurichtung (senkrecht zur Bauplatte) auch die Belastungsrichtung bei den Kriechversuchen entspricht, führt eine solche Kornstruktur zu wenigen Korngrenzen entlang der Belastungsrichtung und dadurch zu geringerem Korngrenzengleiten. Deshalb ist die hohe Kriechfestigkeit der LPBF-Proben auf deren Kornstruktur zurückzuführen. An dieser Stelle sei angemerkt, dass die additiv gefertigten Proben in diesem Vorhaben im Herstellungszustand ohne eine vorherige Wärmebehandlung getestet wurden.

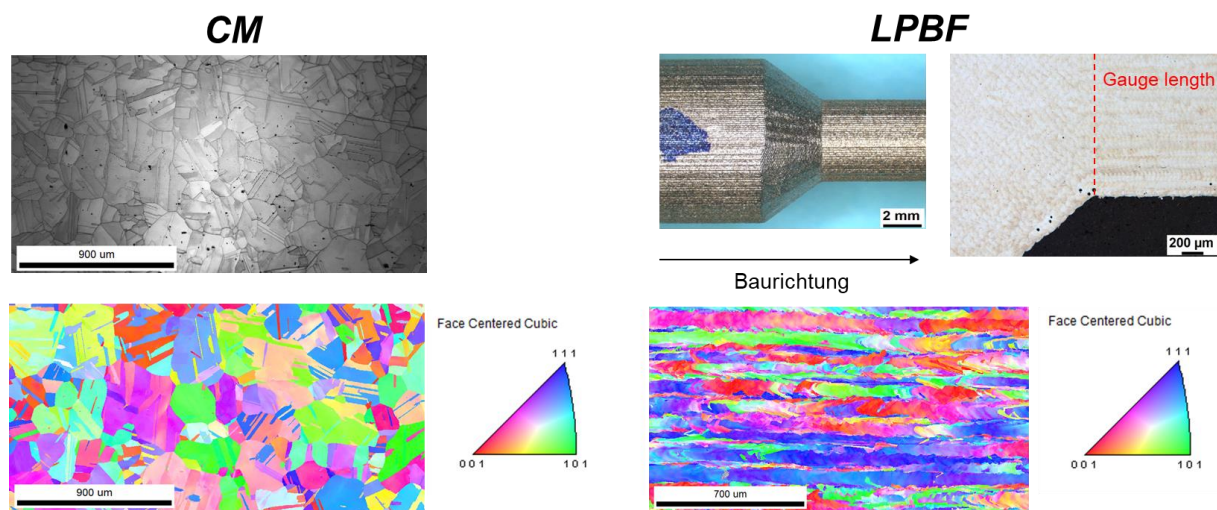


Abbildung 46 Ätzbilder (unterschiedliche Vergrößerung) und Inverse Pole Figure Maps der CM und LPBF Alloy 800H Kriechproben im Ausgangszustand.

Die Verminderung der Kriechfestigkeit durch die Aliterschichten ist für beide Werkstoffe sowie für beide Herstellungsmethoden markant (Abbildung 43). Diese ist sowohl auf die Sprödigkeit der B2-Phase als auch auf die Anreicherung des Substrats mit Aluminium aufgrund von Interdiffusion

zurückzuführen. Der tragende Querschnitt wird durch die Einwärts-Diffusion von Aluminium und die dadurch veränderte Substratmikrostruktur reduziert (Abbildung 47). Aufgrund des Al-Konzentrationsgradienten wächst die von der Beschichtung beeinflusste Zone während der Auslagerung kontinuierlich an (Abbildung 48) und verringert somit den lasttragenden Querschnitt stets.

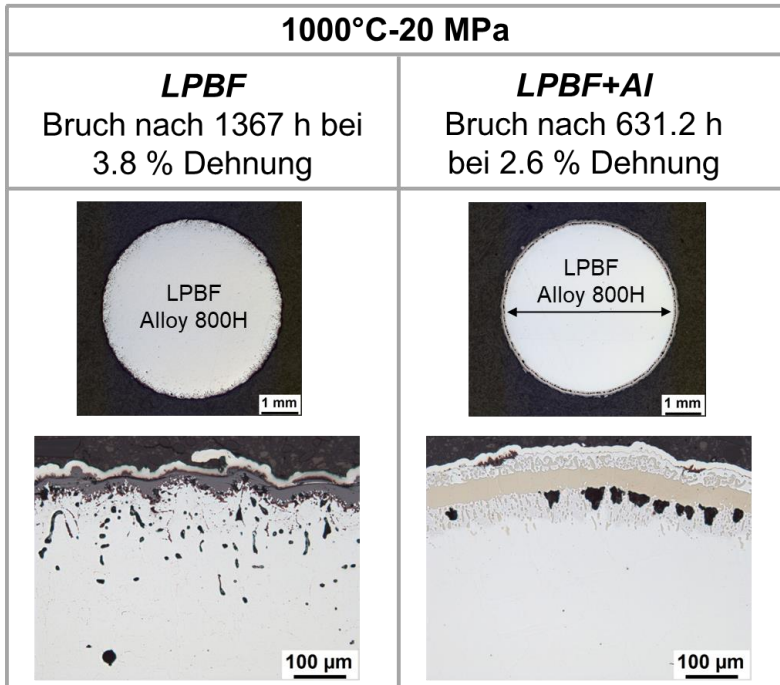
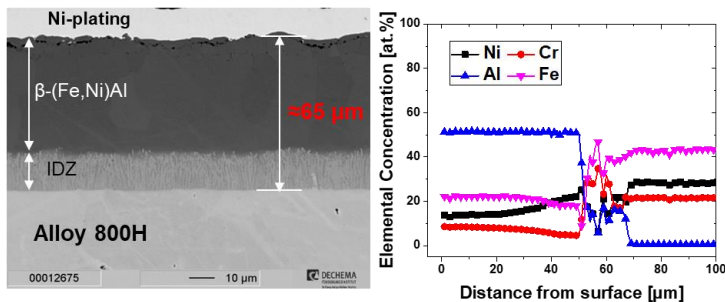


Abbildung 47 Schlibbilder der unbeschichteten und alitierten LPBF Alloy 800H Proben nach den Kriechversuchen bei 1000°C unter 20 MPa.

*Alitierte Alloy 800H im Ausgangszustand*



*Alitierte Alloy 800H nach 500 h bei 1000°C*

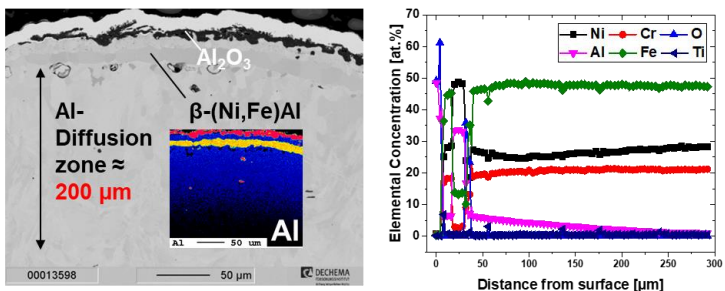
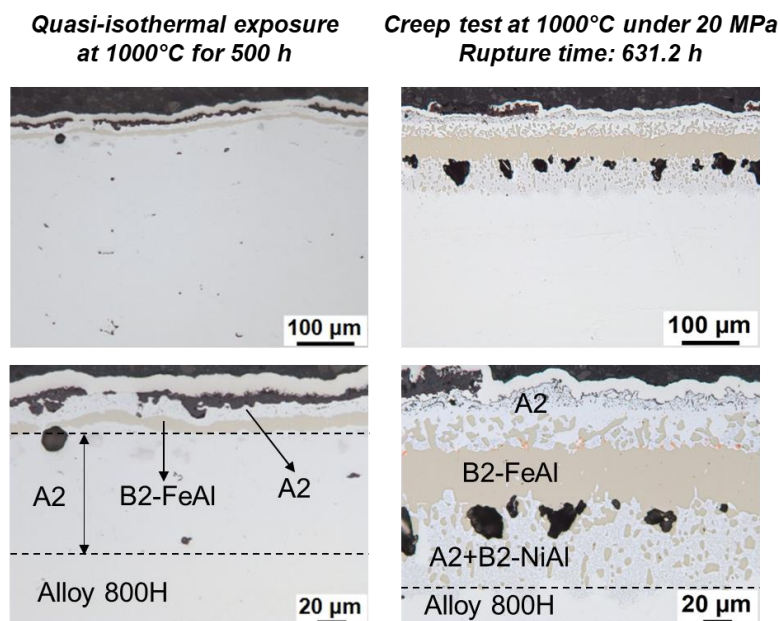


Abbildung 48 BSE-Aufnahmen und Konzentrationsprofile der alitierten Alloy 800H im Ausgangszustand sowie nach 500 h quasi-isothermer Auslagerung bei 1000°C.

**Fazit: Kriechversuche**

Die Ergebnisse der Kriechversuche lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Die LPBF-Proben weisen eine deutlich höhere Kriechfestigkeit im Vergleich zu CM-Proben auf. Diese ist auf deren Kornstruktur und auf in die Belastungsrichtung gestreckte Körner zurückzuführen. Somit ist das Korngrenzengleiten reduziert und folglich die Kriechfestigkeit erhöht.
- Die Aliterschichten zeigen eine Verminderung der Kriechfestigkeit für die untersuchten Werkstoffe in beiden Ausgangszuständen. Dies kann mit der Präsenz der spröden B2-Phase sowie die durch die Interdiffusion veränderte Substratmikrostruktur begründet werden.
- Die Verringerung der Kriechfestigkeit durch die Aliterschichten (Abbildung 43) überwiegt die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit (siehe Abbildung 41) für Alloy 800H und Alloy 699XA. Einerseits ist dies auf die Auswahl von oxidationbeständigeren Werkstoffen für die mechanischen Versuche zurückzuführen (Abbildung 30). Vermutlich können die Aliterschichten auf Alloy 625 und IN-718 durch die signifikante Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit die Verminderung der Kriechfestigkeit ausgleichen oder sogar oder führen dadurch sogar zu einer Verbesserung. Außerdem ist zu erwähnen, dass die Einsatzbedingungen der untersuchten Werkstoffe bei hohen Temperaturen in den meisten Fällen thermozyklische Beanspruchung vorsehen. Bei isothermen Kriechversuchen fällt die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit vor allem für Alloy 800H und Alloy 699XA nicht besonders stark auf. Selbst bei den quasi-isothermen Bedingungen (siebenmal auf RT abgekühlt) zeigen die Aliterschichten auf Alloy 800H eine deutlich höhere Degradation verglichen mit den isothermen Kriechbedingungen (Abbildung 49). Ein vergleichbar markanter Unterschied hinsichtlich der mikrostrukturellen Degradation ist auch für die unbeschichtete Werkstoffe unter komplexen thermisch-mechanischen Beanspruchungen zu erwarten. Aus diesem Grund kann die Oberflächenveredelung der additiv gefertigten Bauteile durch Aliterschichten nicht nur die Oxidationsbeständigkeit, sondern auch die mechanischen Eigenschaften positiv beeinflussen.



*Abbildung 49 LOM-Aufnahmen der alitierten LPBF Alloy 800H Proben nach quasi-isothermer Auslagerung und Kriechversuch bei 1000°C.*

### 4.3.2 Zugfestigkeit (NMB)

Abbildung 50 zeigt die Streckgrenze und Dehnung der Proben, die in verschiedenen Aufbaurichtungen mit den Druckstrategien "as-printed" und "Block" gedruckt wurden. Die mechanischen Eigenschaften sind in Tabelle 7 aufgeführt. Die Streckgrenze der aus dem Block erodierten Proben war höher als die der „as-printed“ Proben. Die mit 0°-Orientierung gedruckten Proben weisen eine höhere Streckgrenze und eine längere Dehnung auf. Daher wurden die 0°-Ausrichtung und die Blockdruckstrategie für alle weiteren Tests verwendet.

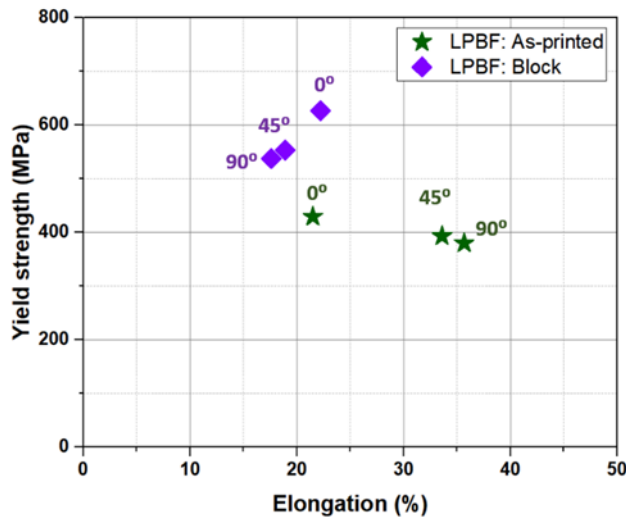


Abbildung 50 Die Streckgrenze und die Dehnung der in verschiedenen Aufbaurichtungen gedruckten Proben unter Verwendung der Druckstrategien „as-printed“ und „Block“ (Alloy 800H).

Tabelle 7 Zugeigenschaften der in verschiedenen Aufbaurichtungen gedruckten Proben unter Verwendung der Druckstrategien „as-printed“ und „Block“.

Alloy 800H				
Druckstrategie	Aufbaurichtung	YS (MPa)	UTS (MPa)	Dehnung (%)
„as-printed“	0°	429 ± 29	596 ± 38.2	21.5 ± 2.8
	45°	393 ± 1	543 ± 3	33.6 ± 3.1
	90°	380 ± 13	527 ± 10	35.7 ± 1.6
„Block“	0°	627 ± 28	707 ± 21	22.2 ± 0.4
	45°	553 ± 4	630 ± 10	18.9 ± 1.4
	90°	538 ± 6	599 ± 8	17.6 ± 1.3

Nach der Packzementierung wurde ein leichter Abnahme der Zugfestigkeit der CM-Proben von 251 MPa auf 212 MPa festgestellt (Abbildung 51.a). Bei der Bruchdehnung der CM-Proben wurde nach der Packzementierung eine deutliche Reduzierung von 55 % auf 40 % gemessen. Die Ergebnisse des EDX-Mapping (Abbildung 52) zeigen, dass das Cr entlang der Korngrenzen der CM-Al-Proben segregiert ist. Die Alloy 800H neigt zur Seigerung von Chromkarbid zwischen 540°C und 1095°C. Diese Cr-Segregation begünstigt die Korngrenzenversprödung sowie die Rissentstehung und -ausbreitung.

Die Zugfestigkeit der PBF-Proben sank nach der Packzementierung von 653 MPa auf 390 MPa bei RT, wobei sich die Dehnung nur unwesentlich veränderte (Abbildung 51.b). Bei 750°C sinken die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung (siehe Tabelle 8). Allerdings ist die Zugfestigkeit bei allen PBF-Proben höher als bei CM-Proben.

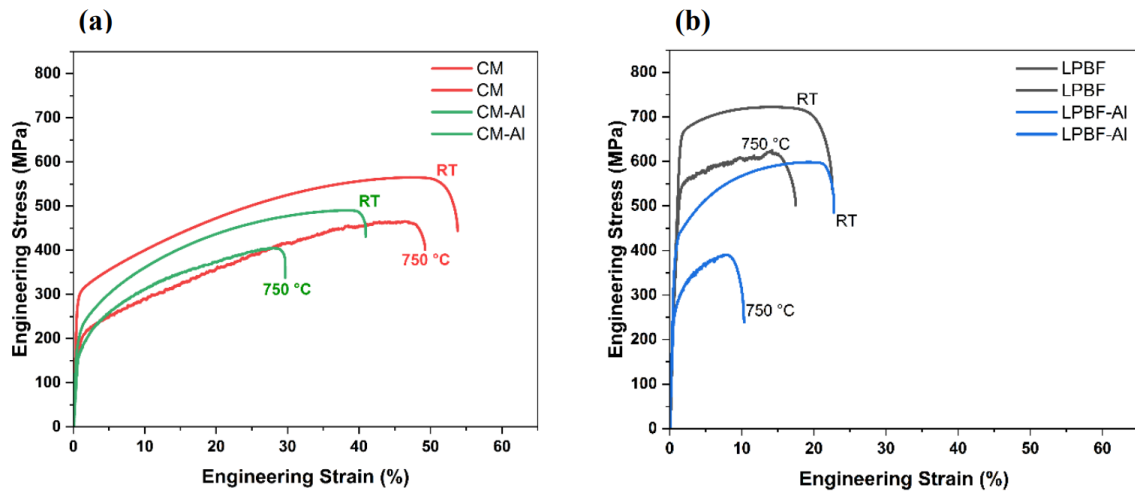


Abbildung 51 Spannungs-Dehnungs-Kurven bei RT und 750 °C für (a) CM- und CM-Al-Proben und (b) LPBF- und LPBF-Al-Proben

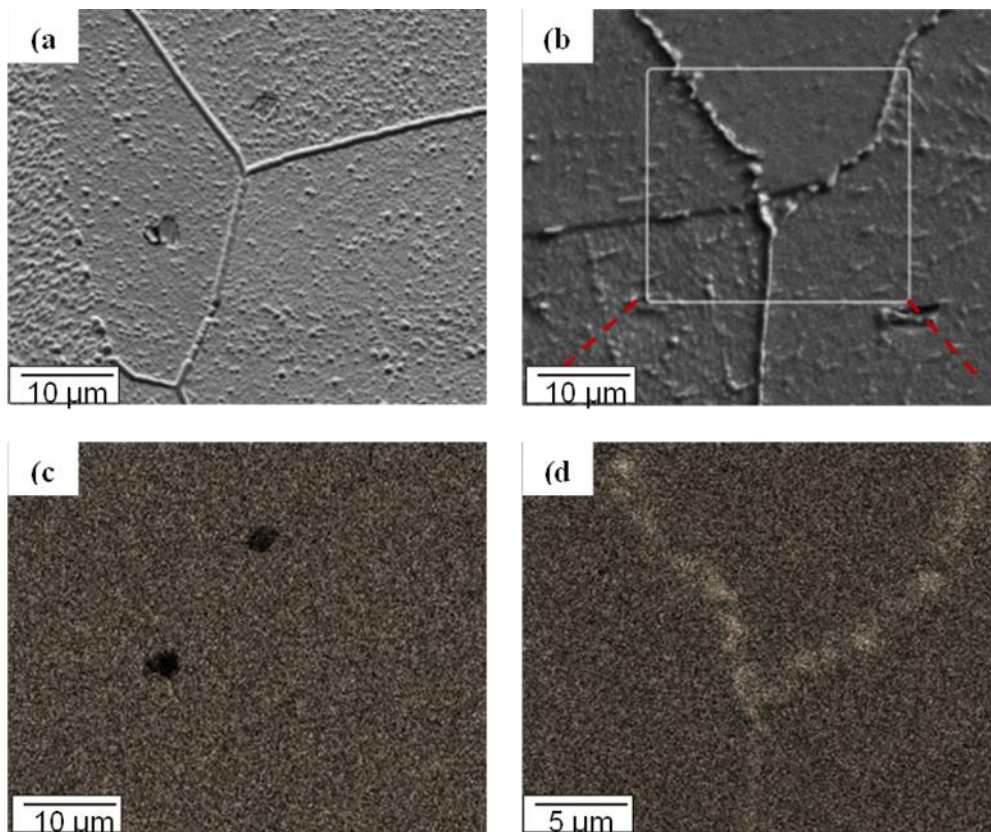


Abbildung 52 REM-Aufnahmen der (a,c) CM- und (b,d) CM-Al-Proben. Die EDX-Mapping-Ergebnisse (c-d) zeigen die Cr-Segregation entlang der Korngrenzen.

Tabelle 8 Zugeigenschaften bei RT, 650 °C, 700 °C und 750 °C für LPBF, LPBF-AI, CM und CM-AI Proben

Temperature	Samples	YS (MPa)	UTS (MPa)	Elongation (%)
RT	LPBF	653± 50	738 ± 56	20.57 ± 2.81
	LPBF-AI	390 ± 11	549 ± 42	21.99 ± 1.21
	CM	251 ± 50	527 ± 27	55.20 ± 4.61
	CM-AI	212 ± 30	507 ± 21	39.79 ± 4.92
650 °C	LPBF	522 ± 45	653 ± 28	19.25 ± 2.47
	LPBF-AI	327 ± 24	460 ± 20	13.19 ± 1.09
	CM	195 ± 28	509 ± 19	55.89 ± 8.11
	CM-AI	195 ± 3	442 ± 26	32.88 ± 3.68
700 °C	LPBF	469 ± 35	612 ± 2	18.88 ± 0.14
	LPBF-AI	347 ± 12	478 ± 22	12.28 ± 0.81
	CM	195 ± 10	490 ± 8	51.89 ± 1.79
	CM-AI	219 ± 14	461 ± 30	29.03 ± 4.72
750 °C	LPBF	528 ± 17	648 ± 23	19.03 ± 1.41
	LPBF-AI	333 ± 102	461 ± 98	10.98 ± 0.96
	CM	166 ± 23	465 ± 17	55.03 ± 6.55
	CM-AI	170 ± 24	414 ± 16	28.57 ± 2.28

### Fazit der Zugversuche:

Die bei 650 °C, 700 °C und 750 °C durchgeführten Zugversuche zeigten bei allen Proben eine Verringerung der Festigkeit und auch der Duktilität im Vergleich zu den bei RT geprüften Proben. Die gedruckten Proben weisen im Vergleich zu den CM-Proben bei allen geprüften Temperaturen eine höhere Zugfestigkeit und eine geringere Bruchdehnung auf.

### **4.3.3 Ermüdungsverhalten (NMB)**

Die Wöhlerdiagramme der Ermüdungsversuche (S-Nf-Diagramme) für die Legierungen 800H und 699XA sind in den Abbildung 53 und Abbildung 54 dargestellt.

#### **4.3.3.1 Alloy 800H**

Das Ermüdungsverhalten bei höheren Spannungsamplituden von 380 MPa und 300 MPa ändert sich für die unterschiedlich behandelten Proben (AM und CM) nicht signifikant. Bei niedrigeren Spannungsamplituden von ca. 192 MPa wird sowohl für die gleitpolierten als auch für die aluminieren Proben eine deutliche Verbesserung der Ermüdungslebensdauer beobachtet. Die gleitgeschliffenen und aluminieren Proben weisen eine Ermüdungslebensdauer von bis zu  $2 \cdot 10^5$  Zyklen bei einer Spannungsamplitude von 192 MPa auf, während die gedruckten Proben (AM-AB) eine ähnliche Anzahl von Zyklen ohne Versagen bei einer Spannungsamplitude von nur 55 MPa überstanden. Die gleitgeschliffenen Proben (AM-VF) zeigen eine Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit mit einer Erhöhung der Ermüdungslebensdauer von 2 auf  $4 \cdot 10^5$  Zyklen bei einer Spannungsamplitude von 55 MPa im Vergleich zu den gedruckten Proben (AM-AB). Bei der gleichen Spannungsamplitude zeigen die alitierten Proben (AM-AI) die höchste Verbesserung der Ermüdungsfestigkeit und eine Erhöhung der Ermüdungszyklen auf  $9 \cdot 10^5$ . Die Verringerung der

Oberflächenrauheit sowohl der aluminierten als auch der gleitpolierten Proben spielt eine wesentliche Rolle bei der Verbesserung der Ermüdungslebensdauer bei mittleren und niedrigen Spannungsamplituden (Abbildung 53). Die Packzementierung ist bei der Reduzierung der Oberflächenrauheit wirksamer als das Gleitpolieren. Dies spiegelt sich in der Verbesserung der Ermüdungslebensdauer der alitierten Proben gegenüber den vibrationspolierten Proben wider, insbesondere bei niedrigen Spannungsamplituden. Die Ermüdungslebensdauer bei hohen Spannungsamplituden wird nicht durch die Oberflächenrauheit beeinflusst. Bei solch hohen Spannungsamplituden beeinflussen Defekte wie Porosität und Eigenspannungen das Ermüdungsverhalten. Alle Proben weisen eine sehr geringe Porosität auf und die Dichte beträgt etwa 99,8 %. Daher sind keine Unterschiede zwischen den getesteten Proben zu beobachten.

Beim Rotationsermüdungsversuch ist die Spannung nicht gleichmäßig über den Probenquerschnitt verteilt. Die größten Spannungen treten an der Oberfläche auf und nehmen allmählich ab, bis sie an der neutralen Achse Null erreichen. Daher ist der schwächste Punkt auf der Oberfläche, wie z. B. offene Poren der Auslöser der Risse. Greitemeier et al. berichteten über die Abhängigkeit zwischen den Defekten und dem Ermüdungsverhalten von additiv gefertigtem TiAl6V4 (PBF-LB/M und EBM) bei hohen Spannungsamplituden [17]. In einer aktuellen Studie von Shrestha et al. der gleiche Einfluss der Oberflächenrauheit auf das Ermüdungsverhalten wurde bei geringeren Spannungsamplituden festgestellt [25]. Die konventionell hergestellten Proben im Lieferzustand (CM-AR) zeigen ab einer Spannungsamplitude von 192 MPa eine höhere Ermüdungsbeständigkeit als die Proben im CM-AI. Die Proben im Lieferzustand (CM-AR) hielten bis zu  $9 \cdot 10^5$  Zyklen bei einer Spannungsamplitude von 55 MPa aus. Im Gegensatz dazu überlebte CM-AI nur eine geringere Ermüdungszykluszahl von  $2 \cdot 10^5$  Zyklen bei der Spannungsamplitude von 55 MPa. Die Zunahme der Oberflächenrauheit nach der Packzementierung wirkte sich negativ auf das Ermüdungsverhalten des konventionellen und alitierten Zustands (CM-AI) aus.

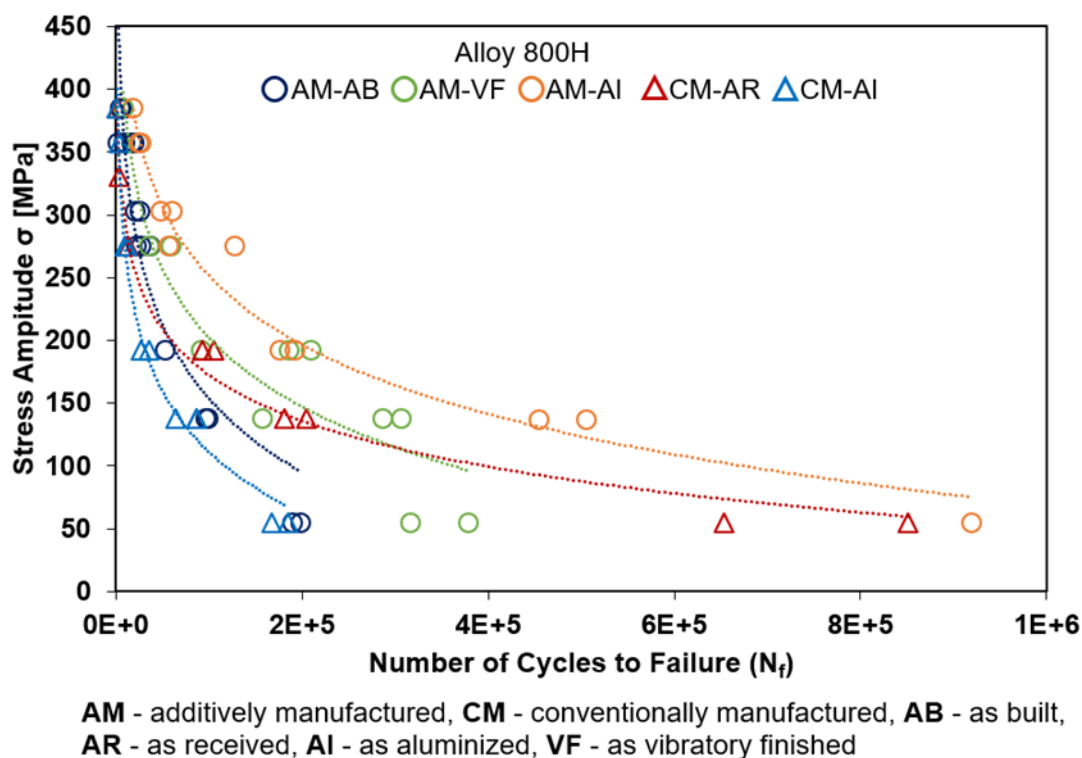
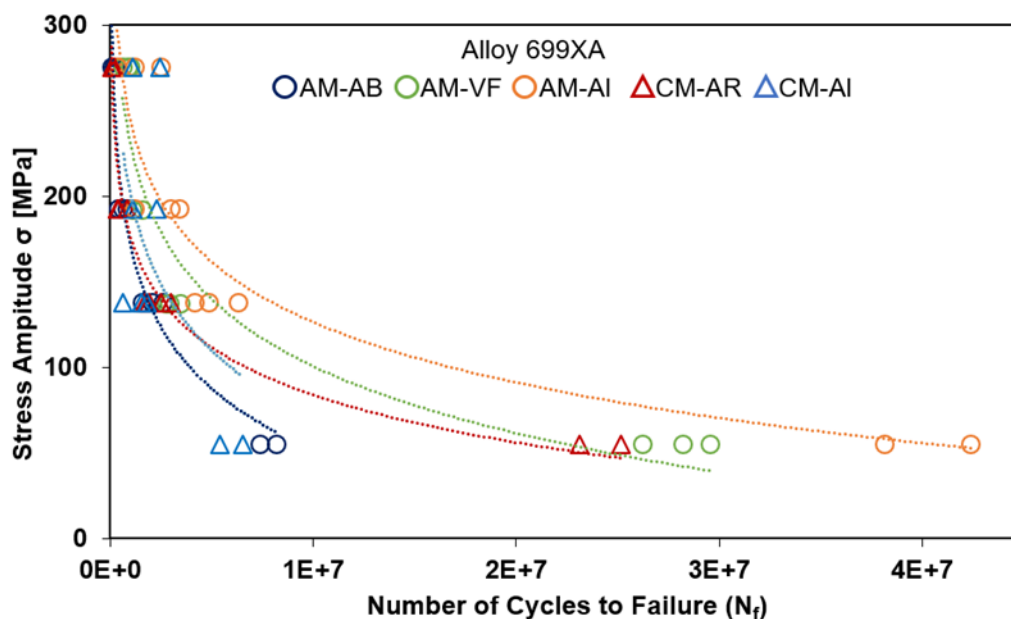


Abbildung 53 Wöhlerdiagramm (S-Nf-Kurven) der geprüften Probekörper aus Alloy 800H.

#### 4.3.3.2 Alloy 699XA

Alloy 699XA weist bei Raumtemperatur eine längere Lebensdauer als Alloy 800H und ein ähnliches Ermüdungsverhalten in Bezug auf den Einfluss der Alitierung auf die Ermüdungseigenschaften auf (Abbildung 54). Eine deutliche Verbesserung der Ermüdungslebensdauer wird bei niedrigen Spannungsamplituden ab 137 MPa beobachtet. Die alitierten Proben (AM-AI) zeigen die höchste Bruchlastwechselzahl von  $4,3 \cdot 10^7$  bei einer Spannungsamplitude von 55 MPa. Bei dieser Spannungsamplitude hielten die Probekörper im gebauten Zustand (AM-AB) und im vibrationspolierten Zustand (AM-VF)  $3 \cdot 10^7$  Zyklen bzw.  $8 \cdot 10^6$  Zyklen aus. Dies deutet darauf hin, dass die Oberflächenrauheit hauptsächlich das Ermüdungsverhalten bei niedrigen Spannungsamplituden dominiert. Im Gegensatz dazu weisen alle getesteten 699XA-Proben hohe Dichten von über 99 % auf, was den gleichen Trend im Ermüdungsverhalten bei hohen Spannungsamplituden erklärt, der bereits für die Legierung 800H beobachtet wurde. Die Proben im Lieferzustand (CM-AR) und im alitierten Zustand (CM-AI) zeigen eine ähnliche Ermüdungslebensdauer bei hoher Spannungsamplitude über 55 MPa. Nur bei einer sehr geringen Spannungsamplitude von 55 MPa ist ein bemerkenswerter Unterschied im Ermüdungsverhalten zwischen dem (CM-AR) und dem alitierten Zustand zu erkennen. Bei dieser Spannungsamplitude beträgt die Anzahl der Zyklen bis zum Versagen der (CM-AI) Proben beträgt  $5,0 \cdot 10^6$  Zyklen. Allerdings überstanden die Proben im Lieferzustand (CM-AR) eine höhere Zyklenzahl von  $2,5 \cdot 10^7$ .



AM - additively manufactured, CM - conventionally manufactured, AB - as built, AR - as received, AI - as aluminized, VF - as vibratory finished

Abbildung 54 Wöhlerdiagramm (S-Nf-Kurven) der geprüften Probekörper aus Alloy 699XA.

#### 4.3.3.3 Bruchflächen additiv gefertigter Proben

Abbildung 55 zeigt die Bruchflächen der „as-built“ (AM-AB) und der alitierten Proben (AM-AI) der Alloy 800H bei hoher Spannungsamplitude von 357,5 MPa. Es wird eine höhere Anzahl von Rissausbreitungen beobachtet und die Bruchflächen der fertigen und alitierten Proben sind ähnlich, was mit den Ergebnissen zur Ermüdungslebensdauer übereinstimmt, d. h. bei hohen Spannungsamplituden wird für alle getesteten Proben das gleiche Ermüdungsverhalten beobachtet. Es ist offensichtlich, dass die Risse in beiden Fällen an unterschiedlichen Stellen der Oberfläche entstanden sind.



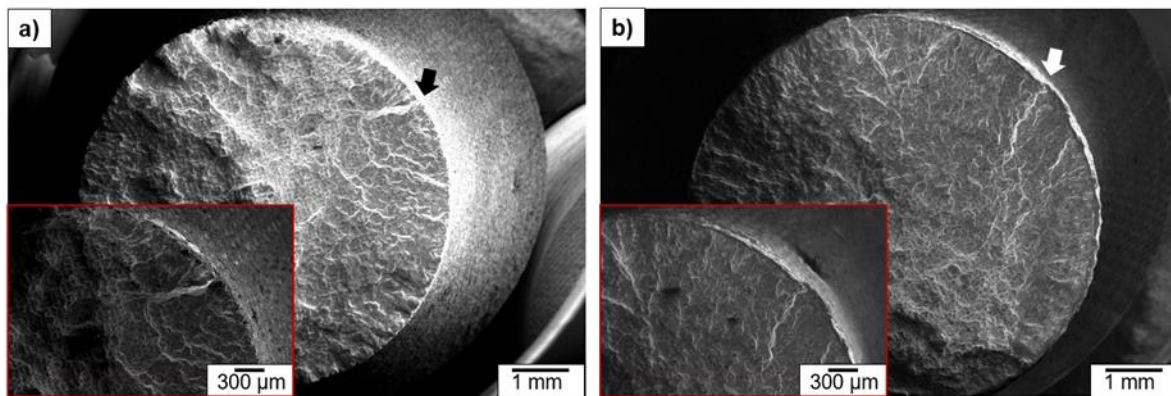


Abbildung 55 Bruchflächen der (a) im „as-built“ Zustand (AM-AB) und (b) der alitierten Proben (AM-AI) der Alloy 800H bei einer Spannungsamplitude von 357,5 MPa.

Bei niedriger Spannungsamplitude wird eine geringere Anzahl von Rissen sowohl in „as-built“ als auch in alitierten Proben von Alloy 800H beobachtet als bei hohen Spannungsamplituden, was auf die höhere Ermüdungslbensdauer zurückzuführen ist (Abbildung 55 und Abbildung 56). Die Ausbreitung von Rissen erfolgte aufgrund der hohen Oberflächenrauheit in „as-built“ (AM-AB) Proben. Die alitierten Proben (AM-AI) weisen eine geringere Anzahl von Rissen und eine glattere Bruchfläche auf als die Proben im „as-built“ Zustand (AM-AB), siehe Abbildung 56.

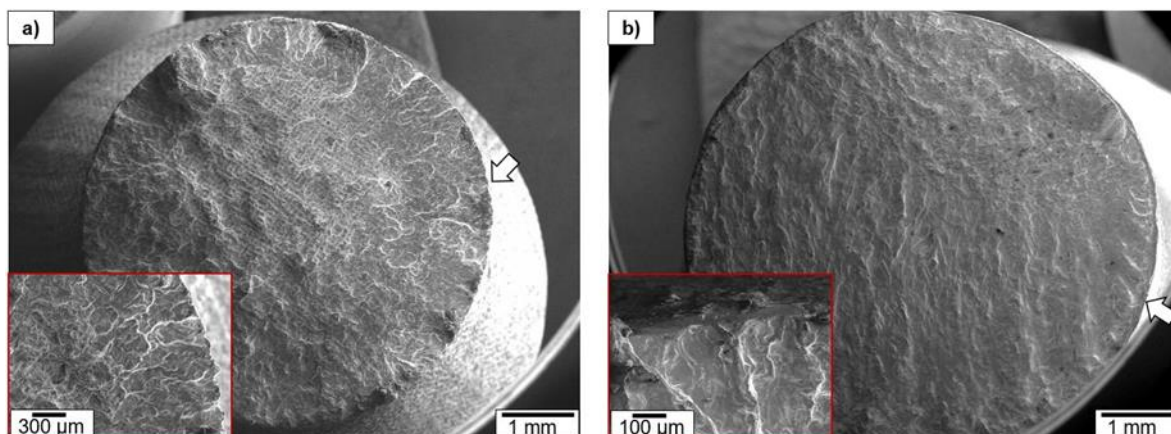


Abbildung 56 Bruchflächen der (a) im „as-built“ Zustand (AM-AB) und (b) der alitierten Proben (AM-AI) der Alloy 800H bei einer Spannungsamplitude von 137,5 MPa.

Die Bruchfläche von alitierten Proben der Alloy 699XA weist eine höhere Anzahl von Rissen auf als die Proben im „as-built“ Zustand (Abbildung 57). Somit hat die Alitierschicht offensichtlich die Rissausbreitung beeinträchtigt (Abbildung 57.b). Allerdings zeigte die Bruchfläche im alitierten Zustand eine Konzentration der Risse auf einer Seite der Probe. Dies könnte auf mögliche Eigenspannungen in der geprüften Probe zurückzuführen sein.

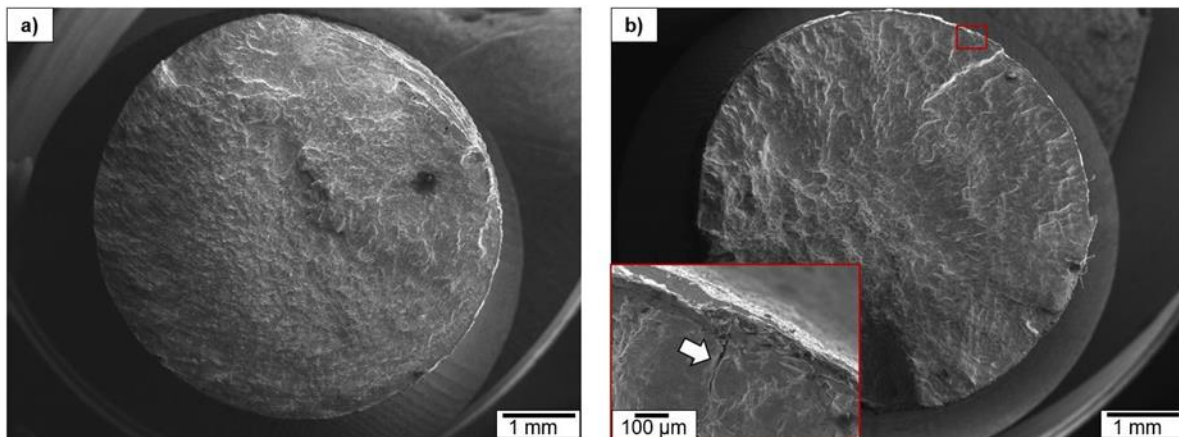


Abbildung 57 Bruchflächen der (a) im „as-built“ Zustand (AM-AB) und (b) der alitierten Proben (AM-AI) der Alloy 699XA bei einer Spannungsamplitude von 137,5 MPa.

### **Fazit Umlaufbiegeversuche:**

Die Ermüdungslebensdauer der alitierten Proben der beiden untersuchten Legierungen wurde im Vergleich zu konventionell hergestellten (Knetlegierungen), „as-built“ und polierten Proben bei moderaten und niedrigen Spannungsamplituden erfolgreich verbessert. Bei hohen Spannungsamplituden wird für alle geprüften Proben das gleiche Ermüdungsverhalten beobachtet. Die Alloy 800H (alitiert) überstand  $2 \cdot 10^5$  Zyklen bis zum Versagen bei einer Spannungsamplitude von 192 MPa, im Gegensatz dazu überlebten die „as-built“-Proben eine ähnliche Anzahl von Zyklen ohne Versagen bei einer Spannungsamplitude von 55 MPa. Die Legierung 699XA (alitiert) zeigte die höchste Anzahl von Zyklen bis zum Versagen von  $4,3 \cdot 10^7$  bei einer Spannungsamplitude von 55 MPa. Bei dieser Spannungsamplitude überstanden die Probekörper im „as-built“ Zustand nur  $8 \cdot 10^6$  Zyklen. Eine hohe Oberflächenrauheit hat einen negativen Einfluss auf die Ermüdungslebensdauer. Das Aufbringen von packungszementierten Schichten auf die alinierten Proben behindert dagegen die Rissausbreitung und erhöht somit die Ermüdungslebensdauer.

## 5. Zusammenfassung

Das Ziel des Vorhabens war die Oberflächenveredelung additiv gefertigten Bauteilen durch Aliterschichten und die Charakterisierung deren Einfluss auf die Oxidationsbeständigkeit und mechanischen Eigenschaften. Hierfür wurden vier Werkstoffe darunter drei Ni-Basis Legierungen und eine Fe-Basis Legierung mittels LPBF additiv gefertigt und durch das Pulverpackverfahren alitiert. Im Anschluss wurden Oxidationsversuche bei 800°C und 1000°C sowie Kriech-, Zug- und Umlaufbiegeversuche durchgeführt. Die vier Ausgangszustände wurden hinsichtlich Oxidation und Mechanik verglichen.

Die wichtigsten Ergebnisse des Vorhabens sind folgend zusammengefasst:

- Die Alitierung führte zu einer vergleichbaren Mikrostruktur und Schichtdicken für die AM-Werkstoffe im Vergleich zu den CM-Werkstoffen. Die Oberflächenbeschaffenheit der AM-Werkstoffe wurde durch die Alitierung deutlich verbessert. Darüber hinaus ermöglichte die Alitierung den Verschluss der oberflächennahen Poren.
- Die AM-Werkstoffe wiesen eine vergleichbare Oxidationsbeständigkeit im Vergleich zu den CM-Werkstoffen. Die Oxidationskinetik war deutlich schneller bei 1000°C verglichen mit 800°C. Alloy 800H und Alloy 699XA zeigten eine deutlich höhere Oxidationsbeständigkeit als Alloy 625 und IN-718 in beiden Ausgangszuständen. Die Oxidationsbeständigkeit der AM-Werkstoffen wurde durch die Aliterschichten insbesondere bei 1000°C deutlich verbessert. Diese war auf die Bildung von schützenden Aluminiumoxidschichten zurückzuführen. Die Al-Verarmung in den Schichten auf additiv gefertigten Werkstoffen war schneller im Vergleich zu den konventionell hergestellten Werkstoffen.
- Die AM-Werkstoffe wiesen eine signifikant hohe Kriechfestigkeit aufgrund deren in die <001> Richtung (Belastungsrichtung) gestreckten Körner und des dadurch verminderten Korngrenzgleitens. Die Aliterschichten führten zu einer Verminderung der Kriechfestigkeit durch die Interdiffusion.
- Die Zugfestigkeit und die Bruchdehnung wurden in beiden Fällen durch die Aliterschichten reduziert. Dies war auf die Anwesenheit der spröden B2-Phase an der Oberfläche und aufgrund dessen Initiierung der Risse zurückzuführen. Allerdings war der Einfluss der Alitierung auf das Dehnungsverhalten der CM-Werkstoffe leicht höher.
- Die Alitierung der AM-Werkstoffe führten zu einer deutlichen Verbesserung hinsichtlich des Ermüdungsverhaltens. Diese war auf die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit zurückzuführen.

Mittels des Vorhabens gelang es den Projektpartnern die Oxidationsbeständigkeit sowie die Oberflächenbeschaffenheit und somit die Ermüdungsfestigkeit der additiv gefertigten Werkstoffe mittels eines Prozessschrittes signifikant zu verbessern. Deshalb hat das Vorhaben einen entscheidenden Beitrag geleistet, um den Anwendungsbereich der AM-Werkstoffe bei hohen Temperaturen zu erweitern.

## Literatur

- [1] W. Abd-Elaziem, S. Elkatatny, A.-E. Abd-Elaziem, M. Khedr, M.A. Abd El-baky, M.A. Hassan, M. Abu-Okail, M. Mohammed, A. Järvenpää, T. Allam, A. Hamada, On the current research progress of metallic materials fabricated by laser powder bed fusion process: a review, *Journal of Materials Research and Technology* 20 (2022) 681–707. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2022.07.085>.
- [2] D. Chen, H. Daoud, F. Scherm, B. Klötzer, C. Hauck, U. Glatzel, Stainless steel powder produced by a novel arc spray process, *Journal of Materials Research and Technology* 9 (2020) 8314–8322. <https://doi.org/10.1016/j.jmrt.2020.05.076>.
- [3] M. Hilzenthaler, F. Scherm, H. Daoud, U. Glatzel, In-situ decarburization and deoxidation during laser powder bed fusion of water-atomized steel C35, *Powder Technology* 412 (2022) 117973. <https://doi.org/10.1016/j.powtec.2022.117973>.
- [4] D.L. Bourell, Perspectives on Additive Manufacturing, *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (2016) 1–18. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-031606>.
- [5] J.J. Lewandowski, M. Seifi, Metal Additive Manufacturing: A Review of Mechanical Properties, *Annu. Rev. Mater. Res.* 46 (2016) 151–186. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070115-032024>.
- [6] J. Musekamp, T. Reiber, H.C. Hoche, M. Oechsner, M. Weigold, E. Abele, Influence of LPBF-Surface Characteristics on Fatigue Properties of Scalmalloy®, *Metals* 11 (2021) 1961. <https://doi.org/10.3390/met11121961>.
- [7] D. Jiang, Y. Tian, Y. Zhu, A. Huang, Investigation of surface roughness post-processing of additively manufactured nickel-based superalloy Hastelloy X using electropolishing, *Surface and Coatings Technology* 441 (2022) 128529. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2022.128529>.
- [8] K. Mumtaz, N. Hopkinson, Top surface and side roughness of Inconel 625 parts processed using selective laser melting, *Rapid Prototyping Journal* 15 (2009) 96–103. <https://doi.org/10.1108/13552540910943397>.
- [9] G. Strano, L. Hao, R.M. Everson, K.E. Evans, Surface roughness analysis, modelling and prediction in selective laser melting, *Journal of Materials Processing Technology* 213 (2013) 589–597. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2012.11.011>.
- [10] Di Wang, Y. Yang, Z. Yi, X. Su, Research on the fabricating quality optimization of the overhanging surface in SLM process, *Int J Adv Manuf Technol* 65 (2013) 1471–1484. <https://doi.org/10.1007/s00170-012-4271-4>.
- [11] G. Piscopo, A. Salmi, E. Atzeni, On the quality of unsupported overhangs produced by laser powder bed fusion, *IJMR* 14 (2019) 198. <https://doi.org/10.1504/IJMR.2019.100012>.
- [12] C. Guo, S. Li, S. Shi, X. Li, X. Hu, Q. Zhu, R.M. Ward, Effect of processing parameters on surface roughness, porosity and cracking of as-built IN738LC parts fabricated by laser powder bed fusion, *Journal of Materials Processing Technology* 285 (2020) 116788. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116788>.
- [13] Y. Tian, D. Tomus, P. Rometsch, X. Wu, Influences of processing parameters on surface roughness of Hastelloy X produced by selective laser melting, *Additive Manufacturing* 13 (2017) 103–112. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2016.10.010>.
- [14] G. Kasperovich, J. Haubrich, J. Gussone, G. Requena, Correlation between porosity and processing parameters in TiAl6V4 produced by selective laser melting, *Materials & Design* 105 (2016) 160–170. <https://doi.org/10.1016/j.matdes.2016.05.070>.
- [15] J.A. Cherry, H.M. Davies, S. Mehmood, N.P. Lavery, S.G.R. Brown, J. Sienz, Investigation into the effect of process parameters on microstructural and physical properties of 316L stainless steel parts by selective laser melting, *Int J Adv Manuf Technol* 76 (2015) 869–879. <https://doi.org/10.1007/s00170-014-6297-2>.
- [16] J. Elambasseril, J. Rogers, C. Wallbrink, D. Munk, M. Leary, M. Qian, Laser powder bed fusion additive manufacturing (LPBF-AM): the influence of design features and LPBF variables on surface topography and effect on fatigue properties, *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* 48 (2023) 132–168. <https://doi.org/10.1080/10408436.2022.2041396>.

- [17] D. Greitemeier, F. Palm, F. Syassen, T. Melz, Fatigue performance of additive manufactured TiAl6V4 using electron and laser beam melting, *International Journal of Fatigue* 94 (2017) 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.05.001>.
- [18] A.B. Spierings, T.L. Starr, K. Wegener, Fatigue performance of additive manufactured metallic parts, *Rapid Prototyping Journal* 19 (2013) 88–94. <https://doi.org/10.1108/13552541311302932>.
- [19] P. Edwards, M. Ramulu, Fatigue performance evaluation of selective laser melted Ti–6Al–4V, *Materials Science and Engineering: A* 598 (2014) 327–337. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2014.01.041>.
- [20] J. Günther, D. Krewerth, T. Lippmann, S. Leuders, T. Tröster, A. Weidner, H. Biermann, T. Niendorf, Fatigue life of additively manufactured Ti–6Al–4V in the very high cycle fatigue regime, *International Journal of Fatigue* 94 (2017) 236–245. <https://doi.org/10.1016/j.ijfatigue.2016.05.018>.
- [21] N.E. Uzan, S. Ramati, R. Shneck, N. Frage, O. Yeheskel, On the effect of shot-peening on fatigue resistance of AlSi10Mg specimens fabricated by additive manufacturing using selective laser melting (AM-SLM), *Additive Manufacturing* 21 (2018) 458–464. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2018.03.030>.
- [22] X.J. Cao, Y.S. Pyoun, R. Murakami, Fatigue properties of a S45C steel subjected to ultrasonic nanocrystal surface modification, *Applied Surface Science* 256 (2010) 6297–6303. <https://doi.org/10.1016/j.apsusc.2010.04.007>.
- [23] A. Cherif, Y. Pyoun, B. Scholtes, Effects of Ultrasonic Nanocrystal Surface Modification (UNSM) on Residual Stress State and Fatigue Strength of AISI 304, *J. of Materi Eng and Perform* 19 (2010) 282–286. <https://doi.org/10.1007/s11665-009-9445-3>.
- [24] C.P. Ma, Y.C. Guan, W. Zhou, Laser polishing of additive manufactured Ti alloys, *Optics and Lasers in Engineering* 93 (2017) 171–177. <https://doi.org/10.1016/j.optlaseng.2017.02.005>.
- [25] R. Shrestha, J. Simsiriwong, N. Shamsaei, Fatigue behavior of additive manufactured 316L stainless steel parts: Effects of layer orientation and surface roughness, *Additive Manufacturing* 28 (2019) 23–38. <https://doi.org/10.1016/j.addma.2019.04.011>.
- [26] D.J. Young, *High temperature oxidation and corrosion of metals*, first ed., Elsevier, Amsterdam, Boston, London, 2008.
- [27] M.P. Brady, I.G. Wright, B. Gleeson, Alloy design strategies for promoting protective oxide-scale formation, *JOM* 52 (2000) 16–21. <https://doi.org/10.1007/s11837-000-0109-x>.
- [28] E.J. Opila, D.L. Myers, N.S. Jacobson, I.M.B. Nielsen, D.F. Johnson, J.K. Olminky, M.D. Allendorf, Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub>(g), *J. Phys. Chem. A* 111 (2007) 1971–1980. <https://doi.org/10.1021/jp0647380>.
- [29] W.J. Quadackers, J. Żurek, M. Hänsel, Effect of water vapor on high-temperature oxidation of FeCr alloys, *JOM* 61 (2009) 44–50. <https://doi.org/10.1007/s11837-009-0102-y>.
- [30] G.R. Holcomb, Calculation of Reactive-evaporation Rates of Chromia, *Oxid Met* 69 (2008) 163–180. <https://doi.org/10.1007/s11085-008-9091-4>.
- [31] M. Michalik, M. Hänsel, J. Zurek, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Effect of water vapour on growth and adherence of chromia scales formed on Cr in high and low pO<sub>2</sub> -environments at 1000 and 1050°C, *Materials at High Temperatures* 22 (2005) 213–221. <https://doi.org/10.1179/mht.2005.025>.
- [32] D.J. Young, B.A. Pint, Chromium Volatilization Rates from Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Scales into Flowing Gases Containing Water Vapor, *Oxid Met* 66 (2006) 137–153. <https://doi.org/10.1007/s11085-006-9030-1>.
- [33] Oxidative Vaporization Kinetics of Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Oxygen from 1000° to 1300° C, 1974.
- [34] T. Perez, D. Monceau, C. Desgranges, Kinetic oxidation model including the transient regime for a single crystal nickel-based superalloy over the temperature range 750–1300 °C, *Corrosion Science* 206 (2022) 110485. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2022.110485>.
- [35] R. Pillai, A. Chyrkin, T. Galiullin, E. Wessel, D. Grüner, W.J. Quadackers, External α-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> scale on Ni-base alloy 602 CA – Part II: Microstructural evolution, *Corrosion Science* 127 (2017) 27–38. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2017.07.021>.
- [36] A. Chyrkin, R. Pillai, H. Ackermann, H. Hattendorf, S. Richter, W. Nowak, D. Grüner, W.J. Quadackers, Modeling carbide dissolution in alloy 602 CA during high temperature oxidation, *Corrosion Science* 96 (2015) 32–41. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2015.03.019>.

- [37] H.J. Grabke, D. Jakobi, High temperature corrosion of cracking tubes, *Materials and Corrosion* 53 (2002) 494–499. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200207\)53:7<494:AID-MACO494>3.0.CO;2-T](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200207)53:7<494:AID-MACO494>3.0.CO;2-T).
- [38] B. Jönsson, A. Westerlund, Oxidation Comparison of Alumina-Forming and Chromia-Forming Commercial Alloys at 1100 and 1200 °C, *Oxid Met* 88 (2017) 315–326. <https://doi.org/10.1007/s11085-016-9710-4>.
- [39] D.K. Ganji, G. Rajyalakshmi, Influence of Alloying Compositions on the Properties of Nickel-Based Superalloys: A Review, *Recent Advances in Mechanical Engineering* (2020) 537–555. [https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7\\_44](https://doi.org/10.1007/978-981-15-1071-7_44).
- [40] M.C. Galetz, Coatings for Superalloys, in: M. Aliofkhae (Ed.), *Superalloys*, InTech, 2015.
- [41] G.W. Goward, D.H. Boone, Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys, *Oxid Met* 3 (1971) 475–495. <https://doi.org/10.1007/BF00604047>.
- [42] G. Goward, Progress in coatings for gas turbine airfoils, *Surface and Coatings Technology* 108-109 (1998) 73–79. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(98\)00667-7](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(98)00667-7).
- [43] R. Mévrel, C. Duret, R. Pichoir, Pack cementation processes, *Materials Science and Technology* 2 (1986) 201–206. <https://doi.org/10.1179/mst.1986.2.3.201>.
- [44] X. Montero, M.C. Galetz, M. Schütze, Low-activity aluminide coatings for superalloys using a slurry process free of halide activators and chromates, *Surface and Coatings Technology* 222 (2013) 9–14. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.01.033>.
- [45] R. Bianco, R.A. Rapp, Pack cementation diffusion coatings, in: K.H. Stern (Ed.), *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Springer Netherlands, Dordrecht, 1996, pp. 236–260.
- [46] Diana Fähsing, Neuartige Diffusionsschichten zum Oxidationsschutz ferritisch-martensitischer Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären. Dissertation, Shaker Verlag, 2016.
- [47] M.C. Galetz, C. Oskay, S. Madloch, Microstructural degradation and interdiffusion behavior of NiAl and Ge-modified NiAl coatings deposited on Alloy 602 CA, *Surface and Coatings Technology* 364 (2019) 211–217. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.02.048>.
- [48] M.P. Taylor, W.M. Pragnell, H.E. Evans, Evidence for the Formation of Al-Rich Reservoir Phases Resulting from Interdiffusion between MCrAlY Coating and Ni-Based Substrate, *MSF* 461-464 (2004) 239–246. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/msf.461-464.239>.
- [49] Y. Zhang, A.P. Liu, B.A. Pint, Interdiffusional degradation of oxidation-resistant aluminide coatings on Fe-base alloys, *Materials and Corrosion* 58 (2007) 751–761. <https://doi.org/10.1002/maco.200704057>.
- [50] R. Pillai, S. Dryepondt, B.L. Armstrong, M.J. Lance, G.M. Muralidharan, Evaluating the efficacy of aluminide coatings to improve oxidation resistance of high performance engine valve alloys, *Surface and Coatings Technology* 421 (2021) 127401. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2021.127401>.
- [51] E. Cavaletti, S. Naveos, S. Mercier, P. Josso, M.P. Bacos, D. Monceau, Ni–W diffusion barrier: Its influence on the oxidation behaviour of a  $\beta$ -(Ni,Pt)Al coated fourth generation nickel-base superalloy, *Surface and Coatings Technology* 204 (2009) 761–765. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2009.09.072>.
- [52] C. Oskay, Investigation of the microstructural and mechanical property changes of NiAl coated Ni-based superalloys during high temperature exposure, 2020.
- [53] M. Eskner, R. Sandström, Measurement of the ductile-to-brittle transition temperature in a nickel aluminide coating by a miniaturised disc bending test technique, *Surface and Coatings Technology* 165 (2003) 71–80. [https://doi.org/10.1016/s0257-8972\(02\)00702-8](https://doi.org/10.1016/s0257-8972(02)00702-8).
- [54] S. Dryepondt, B.A. Pint, Determination of the ductile to brittle temperature transition of aluminide coatings and its influence on the mechanical behavior of coated specimens, *Surface and Coatings Technology* 205 (2010) 1195–1199. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2010.08.081>.
- [55] C. Oskay, M. Rudolphi, E.E. Affeldt, M. Schütze, M.C. Galetz, Evolution of microstructure and mechanical properties of NiAl-Diffusion coatings after thermocyclic exposure, *Intermetallics* 89 (2017) 22–31. <https://doi.org/10.1016/j.intermet.2017.05.012>.
- [56] B.L. Bates, Y. Zhang, S. Dryepondt, B.A. Pint, Creep behavior of pack cementation aluminide coatings on Grade 91 ferritic–martensitic alloy, *Surface and Coatings Technology* 240 (2014) 32–39. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2013.12.008>.

- [57] G. Bozzolo, R.D. Noebe, J. Ferrante, A. Garg, Atomistic simulations of alloying additions to NiAl, *Materials Science and Engineering: A* 239-240 (1997) 769–776. [https://doi.org/10.1016/s0921-5093\(97\)00665-5](https://doi.org/10.1016/s0921-5093(97)00665-5).
- [58] J.D. Cotton, R.D. Noebe, M.J. Kaufman, The effects of chromium on NiAl intermetallic alloys: Part I. microstructures and mechanical properties, *Intermetallics* 1 (1993) 3–20. [https://doi.org/10.1016/0966-9795\(93\)90016-o](https://doi.org/10.1016/0966-9795(93)90016-o).
- [59] R. Wang, X. Zhang, H. Wang, J. Ni, Phase diagrams and elastic properties of the Fe-Cr-Al alloys: A first-principles based study, *Calphad* 64 (2019) 55–65. <https://doi.org/10.1016/j.calphad.2018.11.010>.
- [60] C. Ye, C. Zhang, J. Zhao, Y. Dong, Effects of Post-processing on the Surface Finish, Porosity, Residual Stresses, and Fatigue Performance of Additive Manufactured Metals: A Review, *J. of Materi Eng and Perform* 30 (2021) 6407–6425. <https://doi.org/10.1007/s11665-021-06021-7>.
- [61] C.N. Pintado, J. Vázquez, J. Domínguez, A. Perrián, M.H. García, F. Lasagni, S. Bernarding, S. Slawik, F. Mücklich, F. Boby, L. Hackel, Effect of surface treatment on the fatigue strength of additive manufactured Ti6Al4V alloy, *1971-8993* 14 (2020) 337–344. <https://doi.org/10.3221/IGF-ESIS.53.26>.
- [62] Ö.S. Bölükbaşı, T. Serindağ, U. Gürol, A. Günen, G. Çam, Improving oxidation resistance of wire arc additive manufactured Inconel 625 Ni-based superalloy by pack aluminizing, *CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology* 46 (2023) 89–97. <https://doi.org/10.1016/j.cirpj.2023.07.011>.