

Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Entwicklung eines umweltfreundlichen und kostengünstigen in situ
Aluminisierungsverfahrens zum Korrosionsschutz metallischer Bauteile in aggressiven
Hochtemperaturumgebungen***

der Forschungsstelle(n)

Dechema-Forschungsinstitut

Das IGF-Vorhaben 17471 N der Forschungsvereinigung Dechema e.V. wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Frankfurt am Main, 20.11.2015

Ort, Datum

Prof. M. Schütze

Name und Unterschrift des/der Projektleiter(s)
an der/den Forschungsstelle(n)

A handwritten signature in blue ink, appearing to read 'M. Schütze', written over a horizontal line.

Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um eine Diffusionsschicht mittels umweltfreundlicher Slurrybeschichtung an Luft oder in aggressiver Cl-S-haltiger Atmosphäre zu erzeugen. Hierfür wurde ein wasserbasierter Slurry mit geringen Anteilen an Polyvinylalkohol verwendet. Zudem wurde ein Zweischichtkonzept entwickelt, bei welchem die erste Slurryschicht das Diffusionsmetall beinhaltet und die darüberliegende Deckschicht den zuerst aufgetragenen Schlicker und das Substrat vor dem Angriff aggressiver Komponenten der Atmosphäre schützen soll. Als Deckschicht kam feines Al-Pulver (Sauerstofffängerkonzept), Ge (eutektisches Konzept) und eine glaskeramische Mischung (Barrierenkonzept) zum Einsatz. Die so erzeugten Diffusionsschichten wurden zusätzlich in Salzschnmelze untersucht. Außerdem fanden Feldversuche zur Feststellung der Eignung der Konzepte bezüglich in-situ Beschichtung in Anlagen statt, verbunden mit einer Analyse des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens beschichteter metallischer Anker für Ausmauerungen. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mittels der drei untersuchten Konzepte lassen sich durchgehende Diffusionsschichten an Luft erzeugen. Hierzu ist ein Ätzzvorgang vor dem Aufbringen des Schlickers notwendig, um die Diffusion behindernde Oxidschichten effektiv zu entfernen.
- In aggressiver Cl-S-haltiger Atmosphäre konnten nur mit dem Barrierenkonzept homogene Beschichtungen erzielt werden. Bei dem eutektischen und dem Sauerstofffängerkonzept kommt es durch die Atmosphäre zum Angriff des Diffusionsschlickers, was in größeren unbeschichteten Bereichen resultiert.
- Die Versuche in Salzschnmelze zeigen einen aggressiveren Angriff der Proben bei 600°C im Vergleich zu 450°C. Die beschichteten Proben erzielten eine Lebensdauererlängerung von ca. 200h unter diesen extremen Bedingungen. Ein Vergleich der Schädigung von Ankern in Anlagen zeigt, dass eine vergleichbare Schädigung unter Realbedingungen erst nach mehreren Monaten bis Jahren auftritt.
- Die Feldversuche zeigen ebenfalls eine Verbesserung durch die Beschichtung in Form eines geringeren Durchmesserverlusts der Anker im Vergleich zu unbeschichteten Ankern. Auch eine direkte Beschichtung in den Anlagen mittels der drei Zweischichtkonzepte konnte dabei erzielt werden.

Das Ziel dieses Projekts einer direkten Diffusionsbeschichtung in Anlagen unter Ausnutzung der prozesseigenen Energie konnte somit erreicht werden.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages

Wichtigste Ziele dieses Vorhabens waren, eine slurrybasierte Diffusionsbeschichtungsmethode für den in-situ Einsatz in thermischen Anlagen zu finden. Dabei sollten die Beschichtungsverfahren in der Handhabung einfach, umweltfreundlich und kostengünstig sein. Auf einen separaten thermischen Schutzgasprozess sollte verzichtet werden. Stattdessen erfolgt der Diffusionsprozess in sauerstoffhaltiger Atmosphäre (Luft). Hierfür wurden verschiedene Zweischichtslurrysysteme untersucht, bei denen die substratnahe Schicht als Reservoir für das Beschichtungsmetall und die äußere Schicht zum Korrosionsschutz des metallischen, inneren Pulverreservoirs und der Substratoberfläche dient. Als Deckschicht kam feines Al-Pulver (Sauerstofffängerkonzept), Ge (eutektisches Konzept) und eine glaskeramische Mischung (Barrierenkonzept) zum Einsatz. Mit allen drei Konzepten konnten durchgehende Beschichtungen an Luft ohne den Einsatz von Schutzgas erzeugt werden. Die eingesetzten Schlicker sind wasserbasiert mit geringen Anteilen an Polyvinylalkohol und somit umweltfreundlich und kostengünstig. Die Slurrys können einfach mittels Spritzen oder Pinseln aufgebracht werden. Die oben beschriebenen Ziele konnten somit erreicht werden. Zusätzlich wurden die drei Konzepte auch in Cl-S-haltiger Atmosphäre getestet. Hier zeigte sich mittels des Barrierenkonzepts wesentlich homogenere Schichtausbildung als mit den beiden anderen Konzepten.

Als weiteres wichtiges Ziel sollte die Korrosionsbeständigkeit kostengünstiger Austenite erhöht werden und Korrosionsuntersuchungen Aufschluss über die Einsatzfähigkeit der getesteten Beschichtungssysteme geben. Sowohl die Korrosionsuntersuchungen in Salzsäure als auch die Feldversuche zeigen eine Erhöhung der Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der eingesetzten Austenite.

Als letztes Ziel sollte das Verständnis der Rolle des Sauerstoffs bei der Beschichtung vertieft werden. In den umfangreichen Untersuchungen konnte festgestellt werden, dass der Sauerstoff in Form von Oxidschichten auf der Substratoberfläche die Eindiffusion des schutzschichtbildenden Elements (Diffusionsmetall Al im Schlicker) wesentlich behindert. Verhindert die Deckschicht nicht ausreichend den Zutritt von Sauerstoff, oxidiert das Diffusionsmetall sehr stark, was sich vor allem bei niedrigen Diffusionstemperaturen in Form von nur teilweiser Schichtbildung zeigt. Bei höheren Temperaturen können diese dickeren Oxidschichten der Pulverpartikel vermehrt wieder aufgebrochen werden.

Verwendung der Zuwendung und Einsatz von Personal

Die Verwendung der Zuwendung und der Einsatz des Personals sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Arbeitsschritt	Verwendung der Zuwendung	
	Durchgeführte Arbeiten	Personal
Probenfertigung/ Umbau der Apparaturen	Herstellung der Proben aus Rohmaterial, Anpassung der Apparaturen auf die nötigen Atmosphären und Versuchsbedingungen	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Konzipierung Glassysteme/Precursor	Literaturrecherche, Identifizierung eines niedrigschmelzenden Glas-/Keramiksysteams und Polymer-precursors inklusive Voruntersuchungen	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Glas- und Al/AlSi-Schlickerentwicklung	Anpassung der Schlickereigenschaften (Viskosität, etc.), so dass Schlicker spritzbar sind oder mit dem Pinsel aufgetragen werden können	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Diffusionsuntersuchungen, Phasenentwicklung der Beschichtungssysteme: Versuche in Luft- und Cl-S-haltiger Atmosphäre	Durchführung der Versuche, Erstellung von Querschliffen und Mikroskopieaufnahmen, ESMA	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen in Salzschnmelze inklusive Korrosions- und Schichtanalytik	Auslegung der Prüfparameter, Durchführung der Versuche und Probenanalyse (Querschliffe, Mikroskopie, ESMA)	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Feldversuche in Zementwerk und Müllverbrennungsanlage	Planung und Durchführung der Feldversuche inklusive Ankerbeschichtung, –einbau und –ausbau sowie Analyse der Schädigung inklusive Querschliffe, Mikroskopie, ESMA	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Zwischenbericht/ Schlussbericht	Auswertung und Zusammenfassung aller Ergebnisse, Erstellung der Zwischenberichte bzw. des Abschlussberichts	Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die gesamte Bearbeitung des Projektes (insgesamt wurden mehr als 500 Proben untersucht) oblag vollzeitlich einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (31 PM). Auf Grund der Vielfältigkeit der Arbeiten mit Literaturrecherche, Schlickerentwicklung mit verschiedenen Komponenten, Untersuchung der Phasen und Schichtentwicklung, Beschichtungsversuchen mit Variation

der Prozessparameter, Hochtemperaturkorrosionsversuchen, Durchführung der Feldversuche und die Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten war die Vollzeitstelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen. Für die Arbeiten zur Probenerstellung, Umrüstung der vorhandenen Apparaturen, Vorversuchen zur Schlickerentwicklung, der Erstellung der Schliffe und die anschließenden analytischen Untersuchungen wurde jeweils anteilig ein Techniker eingesetzt. Bei der Präparation der Proben muss die wasserfreie Präparationsmethode zur Vermeidung der Auswaschung von chloridischen Korrosionsprodukten angewendet werden, was mit einem hohen Aufwand verbunden ist und spezielle Kenntnisse voraussetzt. Die analytischen Untersuchungen umfassten den Einsatz des Lichtmikroskops, des Elektronenmikroskops (REM) und der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA). Aufgrund des umfangreichen Versuchsprogramms waren der Einsatz und die anteilige Finanzierung eines Technikers notwendig und angemessen.

Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen

Die erzielten Ergebnisse kommen zu einem großen Teil den KMU zu Gute, da ein Großteil der Müllverbrennungsanlagen- und Zementwerkbetreiber dieser Kategorie zuordenbar sind. Es konnte gezeigt werden, dass kostengünstige Austenite für die dort verwendeten Bauteile (z.B. Anker für die Ausmauerung) mit einer Diffusionsschicht versehen werden können, welche die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit erhöht und somit die Lebensdauer verlängert. Aber auch für Bereiche, in welchen bisher sogar Nickelbasislegierungen nur eine begrenzte Haltbarkeit aufweisen, erscheint die Verwendung einer Al-Diffusionsschicht sehr sinnvoll. Damit besteht die Möglichkeit die Betriebszeiten zwischen den Wartungsintervallen zu erhöhen, was effektiv die Betriebskosten senkt und die Gefahr von Abplatzungen durch Versagen der Anker wesentlich verringert.

Die entwickelten Beschichtungssysteme lassen unterschiedliche Einsatzszenarien sinnvoll erscheinen. Zum einen können sie von Beschichtungsfirmen, welche zum Großteil ebenfalls aus dem KMU-Bereich stammen, dazu verwendet werden, Aluminiumdiffusionsschichten ohne die Verwendung einer Schutzgasatmosphäre zu erzeugen. Dies vereinfacht die benötigte Anlagentechnik und verbilligt das Verfahren. Ein einfacher Durchlauf- oder Kammerofen genügt, was beides in vielen Fällen bereits vorhanden ist. Zum anderen können die Beschichtungen vor Ort in den Anlagen aufgebracht werden, gefolgt von einer in.situ Oberflächenwärmebehandlung zur Eindiffusion des Al, da sie wasserbasiert sind und keine für Mensch oder Umwelt kritischen Substanzen beinhalten. Dies erspart einerseits Behandlungsschritte in der Fertigung, andererseits ist dies aber auch für Anlagenbereiche

interessant, in welchen z.B. aufgrund von Schweißverbindungen der Einsatz einer Al-Diffusionsschicht bisher nicht möglich war. So können z.B. Rohre bzw. Rohrverbindungen nachträglich beschichtet werden. Das Verfahren hat somit das Potential, zukünftig mit sehr aufwändigen Verfahren wie Auftragsschweißen oder –spritzen zu konkurrieren. Da die Hochtemperaturkorrosionsproblematik sehr anlagenspezifisch ist, muss von den Anlagenbetreibern die Eignung der Systeme für ausgewählte Bereiche abgeschätzt und in Vorversuchen untersucht werden. Dies ist mit einem sehr überschaubaren Aufwand verbunden. Dabei können sie auch auf das Knowhow spezialisierter Beschichter zurückgreifen.

Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Während der Projektlaufzeit erfolgten bereits mehrere Maßnahmen zur Veröffentlichung der Ergebnisse und somit zur Inkenntnissetzung der Wirtschaft. Im Wesentlichen waren dies:

- **Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses:**

In fünf Sitzungen (13.06.2012, 05.12.2012, 31.07.2013, 29.04.2014, 09.10.2014) erfolgte die Vorstellung und ausführliche Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen und die unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner

- **Poster:**

Einmal jährlich werden im Rahmen des Stiftungstags des DECHEMA-Forschungsinstituts die Forschungsergebnisse in Vorträgen und Postern interessierten Industrievertretern vorgestellt:

J.T. Bauer, M.C. Galetz, M. Schütze, „Development of an In Situ Aluminizing Treatment in Aggressive Environments“, 2. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main (Germany), Dezember 2013

J.T. Bauer, M.C. Galetz, M. Schütze, „Corrosion-resistant coatings for refractory lining anchors in aggressive high temperature environments“, 3. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main (Germany), Dezember 2014

- **Präsentation im Internet:**

Die Ergebnisse wurden auf der Internetseite der Forschungsstelle DECHEMA-Forschungsinstitut präsentiert.

- **DECHEMA-Forschungsinstitut Flyer:**

Es wurde ein Flyer „Mit dem Schutzmantel in den Müllverbrennungsofen“ erstellt. Neben der Auslage im Dechema e.V. wurde dieser zur Präsentation des Instituts auf Messen, insbesondere der ACHEMA 2015, verwendet.

- **Vorträge:**

J.T. Bauer, M.C. Galetz, M. Schütze: „Slurry AlSi-Diffusion Coatings prepared in aggressive high temperature environment“; EuroCorr 2013, Estoril, 01.-05.09.2013

J.T. Bauer, M.C. Galetz, X. Montero, M. Schütze: „Slurry Al-Diffusion Coatings Prepared in Aggressive Plant Atmosphere“; MSE 2014, Darmstadt, 23-25.09.2014

J.T. Bauer, M.C. Galetz, M. Schütze: „Entwicklung eines umweltfreundlichen und kostengünstigen in situ Aluminisierungsverfahrens zum Korrosionsschutz metallischer Bauteile in aggressiven Hochtemperaturumgebungen“, ProcessNet-Ausschuss „Materials Engineering“, Frankfurt am Main, 03.09.2015

- **Zeitschriftenbeiträge:**

J.T.Bauer, M.C. Galetz, X.Montero, M. Schütze: „Weiterentwicklung des Slurryverfahrens“, Konstruktion, 9 (September), 2014, IW13-IW15

J.T.Bauer, X.Montero, M. Schütze, M.C. Galetz: „Innovative Slurry Coating concepts for Aluminizing of an Austenitic Steel in Chlorine and Sulfur Containing Atmosphere“, Surface and Coatings Technolgy, eingereicht im Juni 2015, akzeptiert im Oktober 2015

J.Bauer: „Korrosionsbeständige Verankerungssysteme“, Markt und Mittelstand (Aus der Forschung), akzeptiert im November 2015

Nach Ende der Projektlaufzeit sind folgende Transfermaßnahmen geplant:

- **Weiterbildungskurse und Lehrveranstaltungen:**

Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltungen für Forschungs- und Industrieunternehmen; Zeitraum IV. Quartal 2015 und fortfolgend.

- **Schlussbericht:**

Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internet-Seite des DECHEMA-Forschungsinstituts zur Verfügung gestellt. Zusätzlich wird er an die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses versandt.

Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist

Für die aus diesem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse wurden keine gewerblichen Schutzrechte beantragt.

Hinweis auf die Förderung

Das Forschungsvorhaben Nr. IGF 17471N **„Entwicklung eines umweltfreundlichen und kostengünstigen in situ Aluminisierungsverfahrens zum Korrosionsschutz metallischer Bauteile in aggressiven Hochtemperaturumgebungen“** wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF finanziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	10
2	Stand der Technik	11
2.1	Beschichtungsverfahren	11
2.2	Korrosionsmechanismen bei hohen Temperaturen	12
2.3	Ankerkorrosion in Anlagen	14
2.4	Fazit	14
3	Zielsetzung des Projektes	15
4	Werkstoffe	15
5	Experimentelles	16
5.1	Konzepte für die Alitierung an Luft sowie in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre	16
5.2	Proben	18
5.3	Diffusionsprozesse	18
5.4	Beschichtungen	19
5.5	Salzschmelzeuntersuchungen	22
5.6	Feldversuche	23
6	Darstellung der Ergebnisse und Diskussion	25
6.1	Ergebnisse des ersten Screenings	25
6.1.1	Ohne Deckschicht	25
6.1.2	Kommerzielle Systeme	26
6.1.3	Sauerstofffängerkonzept	28
6.1.4	Eutektisches Konzept	28
6.1.5	Barrierenkonzept	29
6.1.6	Fazit der ersten Screeningversuche	33
6.2	Ergebnisse geätzter Proben zur Diffusion an Luft	34
6.2.1	Voruntersuchungen am Werkstoff 1.4835	34
6.2.2	Weitergehende Untersuchungen	35
6.2.3	Beschichtungsverhalten ohne Deckschicht	41
6.2.4	Fazit der Versuche mit geätzten Proben zur Diffusion an Luft (austenitische Werkstoffe)	42
6.2.5	Weitergehende Beschichtungsversuche an den ferritischen Werkstoffen	43
6.2.6	Fazit der Versuche an den ferritischen Werkstoffen	47

6.3	Ergebnisse des Diffusionsverhaltens in aggressiver Cl-,S-haltiger Atmosphäre	48
6.3.1	Eutektisches Konzept	48
6.3.2	Sauerstofffängerkonzept	50
6.3.3	Barrierenkonzept	51
6.3.4	Diskussion und Vergleich der resultierenden Beschichtungen der drei Konzepte	52
6.3.5	Fazit der Beschichtungsversuche in aggressiver Cl-S-haltiger Atmosphäre	57
6.4	Ergebnisse der Auslagerung in Salzschmelze	57
6.4.1	Querschliffaufnahmen	58
6.4.2	Durchmessererlust der Proben nach Auslagerung in Salzschmelze	65
6.4.3	Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen der in Salzschmelze ausgelagerten Proben 67	
6.5	Ergebnisse der Feldversuche	69
6.5.1	Zementwerk Wittekind	69
6.5.2	Müllverbrennungsanlage Bitterfeld	73
7	Zusammenfassung	75
8	Literaturverzeichnis	77

1 Einleitung und Motivation

Konstruktive Bauteile, wie z.B. Anker für die Feuerfestauskleidung, oder Überhitzerrohre sind in Hochtemperaturanlagen starker Korrosion unterworfen. Ursächlich hierfür sind die Prozessgase, welche besonders aggressiv bei Müllverbrennungsanlagen, Zementwerken oder anderen Anlagen sind, welche hochkalorische Müllfraktionen (Kunststoffabfälle) verwenden. Kritisch sind hierbei im Wesentlichen hohe Gehalte an Chlorverbindungen bzw. weiteren Halogenen, Alkalien, Schwefel und Schwermetallen, welche die Bildung leicht flüchtiger Verbindungen bzw. schmelzflüssiger Salze ermöglichen [1,2]. Die metallische Wand der Verbrennungsräume wird in der Regel durch eine Feuerfestauskleidung und einen Kühlkreislauf vor Hochtemperaturkorrosion geschützt. Zur Befestigung der Feuerfestmaterialien dienen metallische Anker. Durch Fugen bzw. werkstoffinhärente Porosität können die Prozessgase in Kontakt mit den metallischen Ankern treten und entsprechende Korrosionsschäden verursachen. Auch die Einlagerung bestimmter Salze in die Feuerfestauskleidung kann zu einem korrosiven Angriff auf die eingebetteten Anker führen. Die Anker stellen somit eine Schwachstelle dar, obwohl sie eine zentrale Bedeutung für die Integrität der Feuerfestauskleidung haben. Ein Versagen der Anker ist kostspielig, da durch herabstürzende Ausmauerungen Folgeschäden entstehen können und Reparaturen entsprechend zeit- und materialaufwändig sowie kostenintensiv sind. Je nach Einsatzort und der damit verbundenen Anforderung bezüglich korrosiver und mechanischer Hochtemperaturbeständigkeit werden unterschiedliche Ankermaterialien, von hitzebeständigen ferritischen Stählen über austenitische Stähle bis hin zu Nickelbasislegierungen, eingesetzt. Diese unterscheiden sich erheblich im Preis. Bezogen auf einen einfachen, ferritischen Anker aus 1.4016 (X6Cr17) für ca. 0,5€, sind die Preise für Anker aus niedrig legierten Austeniten, wie z.B. 1.4828 (X15CrNiSi20-12) oder 1.4845 (X8CrNi25-21) um den Faktor 5-8 teurer. Für hochlegierte Austenite wie 1.4862 (X8NiCrSi38-18) und Nickelbasislegierungen (Bsp. 2.4856, NiCr22Mo9Nb) ergeben sich Faktoren von ca. 13 bzw. 25. Unter Berücksichtigung, dass in einer Müllverbrennungsanlage Anker in einer Größenordnung von 10000 Stück eingebaut werden, ergibt sich ein erhebliches Einsparpotential, wenn Anker aus hochlegierten Austeniten und Nickelbasislegierungen durch niedrig legierte Austenite ersetzt werden können, welche mit einer Alitierung zum Hochtemperaturkorrosionsschutzschicht versehen sind.

2 Stand der Technik

2.1 Beschichtungsverfahren

Diffusionsschichten zum Hochtemperaturkorrosionsschutz werden bereits standardmäßig z.B. für Gasturbinenschaufeln und andere metallische Komponenten in Verbrennungsatmosphären eingesetzt. Im Randbereich des Substrats wird dabei ein stabiles oxidbildendes Element angereichert. Dabei werden Aluminium oder auch andere Diffusionsmetalle zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit verwendet [3,4,5]. Als Verfahren zur Beschichtung einer großen Anzahl von Bauteilen kommen prinzipiell sowohl das Pulverpack- als auch das Slurryverfahren in Betracht. Für ersteres werden die zu beschichtenden Bauteile in ein Pulvergemisch aus Metallgranulat, Aktivator und Füllstoff gebettet. Im Anschluss findet die Diffusion bei ca. 800-1150 °C unter Schutzgasatmosphäre statt. Die Kostenkalkulation einer professionellen Beschichtungsfirma für die Beschichtung von 10000 mittelgroßen Ankern im Pulverpackverfahren ergab jedoch einen Preis von 3,20-5,20 € pro Anker. Der Vorteil der Verwendung eines günstigeren Substrats wird somit durch die zusätzlichen Prozesskosten negiert.

Bei Schlickerverfahren zur Diffusionsschichterzeugung wird eine Suspension bestehend aus einem Lösungsmittel, dem zu diffundierenden Füllstoff/Metall und einem Binder auf die Oberfläche des zu beschichtenden Materials aufgebracht. Im Anschluss erfolgen ein Trocknungsschritt sowie der Diffusionsprozess. Je nach Beschichtungsmethode und Material kommen unterschiedliche Zusammensetzungen der Schlicker zum Einsatz.

Kommerziell erhältliche Schlickersysteme zur Aluminisierung beinhalten in der Regel geringe Mengen krebserregender Cr(IV)-Verbindungen und/oder Phosphorsäure oder sind auf organischer Basis, was einerseits die Handhabung erschwert und andererseits kritisch für Mensch und Umwelt ist [6]. Allen Schlickersystemen ist gemein, dass die Diffusion als zusätzlicher Fertigungsschritt in der Regel unter Schutzgasatmosphäre (Ar oder Ar/H₂) oder im Vakuum stattfindet. Die Schutzgasatmosphäre verhindert den Zutritt von Sauerstoff und damit die Oxidation des Diffusionsmetalls und des Substrats, was beides die Diffusion behindert. Die Schlicker können mit dem Pinsel, durch Tauchen oder Sprühen aufgebracht werden. Je nach Verfahren erfolgen unterschiedliche Vorbehandlungen, und die Viskosität der Schlicker wird angepasst. Davon abhängig sind auch die maximal mögliche Einbringung des zu diffundierenden Metalls und die Trocknungstemperatur, bei welcher die Schlickerzusätze ausgebrannt werden. Die aufgebrauchte Dicke des Schlickers beeinflusst

auch die resultierenden Phasen [7], welche sich in ihrer Korrosionsbeständigkeit unterscheiden. Im Gegensatz zum Pulverpackverfahren, bei welchem eine kontinuierliche Anreicherung des Substratmaterials mit dem Beschichtungselement während des Diffusionsschrittes erfolgt, basiert das Schlickerverfahren auf einer exothermen Reaktion zwischen dem Diffusionsmetall (z.B. Al) und den Elementen des Grundmaterials (v.a. Fe, Ni). Nach Erreichen der Schmelztemperatur des Diffusionsmetalls, benetzt dieses die Oberfläche. In Folge kommt es zur exothermen Aluminidbildung verbunden mit einem starken, lokalen Anstieg der Temperatur. Dieser Vorgang ist innerhalb sehr kurzer Zeit im Sekundenbereich abgeschlossen. Anschließend erfolgt die Festkörperdiffusion mit Einwärtsdiffusion von Al und Auswärtsdiffusion der Substratelemente. Dabei werden nach und nach aluminiumreiche Phasen in aluminiumärmere umgewandelt und die Schichtdicke wächst. Das bedeutet, dass unterschiedliche Legierungen aufgrund unterschiedlicher Reaktivität der Elemente miteinander ein unterschiedliches Diffusionsverhalten zeigen. Zudem stören Oxide diesen Prozess. Aluminiumoxid, welches auf der Oberfläche der Pulverpartikel immer vorhanden ist, muss erst durch das flüssige Aluminium aufgebrochen werden. Chromoxide an der Oberfläche des Substrats wiederum verhindern den Kontakt der zu reagierenden Elemente, weswegen in der Regel eine Vorbehandlung der Substratoberfläche in Form von Schleifen oder Sandstrahlen erfolgt. Eine Beschreibung der Vorgänge beim Schlickerdiffusionsprozess kann z.B. [8,9] entnommen werden.

2.2 Korrosionsmechanismen bei hohen Temperaturen

Metallische Werkstoffe, welche im Apparate- und Anlagenbau eingesetzt werden, bilden in der Regel bei hohen Temperaturen eine Oxidschicht aus. Diese ist unter idealen Umgebungsbedingungen fest haftend und dicht und weist ein diffusionskontrolliertes, stetig verlangsamendes Dickenwachstum auf. Der Aufbau einer schützenden Oxidschicht kann jedoch durch zwei Korrosionsmechanismen gestört werden: Einerseits durch Hochtemperaturkorrosion (Reaktionen mit Bestandteilen der umgebenden Gasatmosphäre) und andererseits Heißgaskorrosion (Reaktionen der Oxidschicht mit flüssigen Salzschnmelzen). Anker für die Feuerfestauskleidung in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken sind dabei vor allem dem Angriff von Chlor und weiteren Halogeniden, sowohl gasförmig als auch in Form niedrigschmelzender Salze ausgesetzt [1,2].

Bezüglich Hochtemperaturkorrosion mit Halogeniden ist der Korrosionsmechanismus der so genannten aktiven Oxidation entscheidend (s. Bild 2.1).

Das Chlor bildet an der Grenzfläche Metall/Oxid flüchtige Metallchloride. Diese diffundieren nach außen und werden bei höherem Sauerstoffpartialdruck oxidiert. Das Chlor wird wieder frei gesetzt und kann erneut das Metall angreifen. Durch diesen Mechanismus wird die Ausbildung einer stabilen und dichten Oxidschicht behindert und es kommt vielmehr zur Bildung einer porösen, voluminösen Oxidschicht in Kombination mit einem hohen Materialabtrag [10,11,12,13]. Dies erleichtert den Zutritt weiterer Chlormoleküle aus der Prozessatmosphäre. Die Verwendung von Oxiden mit einer thermodynamisch hohen Stabilität wirkt der Ausbildung der porösen Oxidschicht entgegen und unterstützt die Bildung einer dichten, stabilen Oxidschicht. Hierfür ist insbesondere Al_2O_3 geeignet, welches eine sehr geringe Neigung zur Metallchloridbildung aufweist [14].

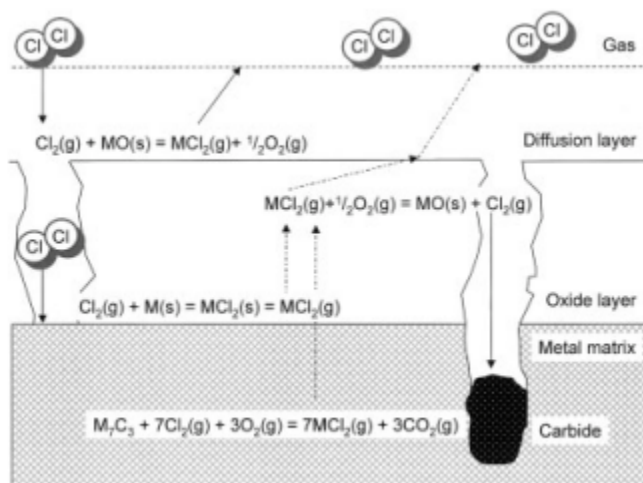


Bild 2.1: Schematische Skizze der aktiven Oxidation in oxidierender, chlorhaltiger Umgebung [10]

Neben Chlor spielt auch Schwefel als korrosionsförderndes Element bei der Hochtemperaturkorrosion eine Rolle. Legierungen werden insbesondere entlang der Korngrenzen sulfidiert, wodurch der Kornverbund geschwächt wird und es zur Auslösung einzelner Körner kommt. Die bei hohen Schwefelgehalten schnell wachsenden Sulfidschichten zeigen eine hohe Fehlordnung und neigen zu Abplatzungen. Sie stellen deshalb keinen Schutz für das Substrat dar. Wiederum ist das thermodynamisch sehr stabile Al_2O_3 ein geeigneter Kandidat um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen [15,16].

Bei der Heißgaskorrosion werden aus in der Prozessatmosphäre vorhandenen Salzen, Alkalien und Schwermetallen niedrigschmelzende, flüssige Beläge gebildet. Diese können Schmelztemperaturen sogar bis unterhalb von 250°C aufweisen und durch die poröse Feuerfestauskleidung bzw. aufgrund des Alkalibursting-Mechanismus (Abplatzen des Feuerfestmaterials durch Reaktion mit Alkali-Metallen) bis zu den Ankern dringen.

Vorhandene Oxidschichten auf den Ankern, wie Cr_2O_3 , Fe_3O_4 oder NiO werden in chlorhaltigen Schmelzphasen gelöst, z.B. wird Cr_2O_3 in Anwesenheit von NaCl zu NaCrO_4 umgewandelt. Neben dem sauren Angriff durch Chlor ist auch ein basischer Aufschluss der Oxidschichten durch Sulfate und Carbonate möglich. Bei gleichzeitig hohem Anteil an Chlor und Schwefel ergeben sich somit besonders hohe Korrosionsraten [17,18,19].

2.3 Ankerkorrosion in Anlagen

Betrachtet man einen Anker in einer Müllverbrennungsanlage oder einem Zementwerk, ergeben sich während der Betriebsphase und abhängig von der Einbausituation unterschiedliche Bedingungen. Je nach Einbauort sehen die Anker Temperaturen zwischen ca. 500 und 1000°C an den Ankerspitzen, sofern sie mit Feuerfestmaterial bedeckt sind. Dieses Feuerfestmaterial in Kombination mit der gewählten Aufbringungsmethode führt zu einer mehr oder weniger porösen Auskleidung. Die werkstoffinhärente Porosität (bis zu 30%) ist gewünscht, damit eine entsprechende Wärmedämmung stattfindet und die Temperaturwechselbeständigkeit gegeben ist. Starke Temperaturschwankungen im Betrieb der Anlagen führen jedoch zu Mikrorissen aufgrund sich ausbildender Zugspannungen. Wegen der vorhandenen Poren und Risse und dem schon erwähnten Alkaliburstring kann das Prozessgas mit den metallischen Ankern in Kontakt treten und diese korrosiv angreifen. Die Partialdrücke der Gasphasen an den Ankern variieren dabei entsprechend stark und schädigende Elemente werden angereichert, verbunden mit einer geringeren Sauerstoffkonzentration an den Ankern. Auf diese Weise ist die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht stark behindert und es kommt zu den oben beschriebenen Korrosionserscheinungen und Folgeschäden in den Anlagen [11,20,21,22].

2.4 Fazit

Die bisherigen Betrachtungen zeigen, dass mit einer Al_2O_3 -Deckschicht versehene Werkstoffe ein hohes Potential in den beschriebenen korrosiven Atmosphären besitzen. Bei den verwendeten Ankerwerkstoffen kann Al jedoch nur in sehr geringem Maße zugefügt werden, da sonst die erforderliche Festigkeit und Bearbeitbarkeit nicht mehr gegeben ist. Für die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht ist hingegen ein hoher Anteil an Al im Werkstoff notwendig. Hier bieten sich Al-Diffusionsschichten als Lösung an, welche ein ausreichendes Reservoir zur Ausbildung und Heilung einer Oxidschicht besitzen. Das Pulverpackverfahren ist zur Beschichtung kostengünstiger Austenite aus verfahrensbedingten Kostengründen eher nicht geeignet. Kommerzielle Schlickersysteme zur

Beschichtung sind nicht einfach in der Handhabung und für die Umwelt bedenklich. Für beide Verfahren ist außerdem ein separater, in einem Wärmebehandlungssofen stattfindender Behandlungsschritt unter Schutzgasatmosphäre notwendig. An diesen Punkten knüpft dieses Projekt an.

3 Zielsetzung des Projektes

Zur Lösung der angesprochenen Problematik sollen in diesem Projekt umweltfreundliche Systeme entwickelt und getestet werden, welche direkt auf in den Anlagen eingebaute Anker appliziert werden können. Der notwendige Diffusionsprozess soll in-situ durch die Nutzung der vorhandenen Prozessenergie unter Atmosphäre erfolgen können. Das bedeutet, dass kein separater Behandlungsschritt unter Schutzgasatmosphäre notwendig ist und ein kostengünstiger Weg zum Korrosionsschutz in aggressiven Hochtemperaturatmosphären gegeben ist. Dadurch soll die Beständigkeit der Anker signifikant erhöht und der Einsatz kostengünstiger Austenite für höhere Anwendungstemperaturen bzw. für längere Einsatzzeiten ermöglicht werden. In diesem Forschungsvorhaben werden deshalb unterschiedliche Ansätze zur Ausbildung von Schlickerdiffusionsschichten unter den genannten Rahmenbedingungen (Diffusion an Luft sowie in chlor- und schwefelhaltiger Atmosphäre bei niedrigen Aufheizraten und mehrstündigen Haltezeiten, so wie es in realen Anlagen üblich ist) untersucht. Zudem wird die Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen beschichteter Proben im Vergleich zu unbeschichteten getestet. Die Analyse des Verhaltens der Schichtsysteme in einem Zementwerk und einer Müllverbrennungsanlage runden das Versuchsprogramm ab.

4 Werkstoffe

Im Kick-Off-Meeting wurde sich auf folgende Ankerwerkstoffe zur Untersuchung geeinigt: Als günstigster Austenit wurde 1.4301/304/X6CrNi18-10 gewählt. Zusätzlich wurde 1.4835/UNS S30815/X9CrNiSiNc21-11-2 ausgesucht, welcher leicht höhere Zugaben an Cr, Ni und vor allem Si beinhaltet und aufgrund dessen von Grund auf eine etwas höhere Korrosionsbeständigkeit besitzt. Daneben wurde noch 1.4876/alloy 800H/X10NiCrAlTi32-20 in das Versuchsprogramm aufgenommen, welcher sich im Wesentlichen im deutlich höheren Nickelgehalt zu den beiden anderen Werkstoffen unterscheidet. Die beiden ersten

Werkstoffe werden bis zu Temperaturen von ca. 800°C eingesetzt, letzterer bis ungefähr 1000°C.

Auf Wunsch eines Projektausschussmitglieds, welches im Bereich Petrochemieanlagenbau tätig ist, wurden zusätzlich die ferritischen Werkstoffe 1.4903/P91/X10CrMoVNb9-1 und 1.7335/P11/13CrMo4-5 in die Versuchsmatrix aufgenommen. Das Hauptaugenmerk der Untersuchungen lag dabei auf dem erstgenannten Material. Die maximale Einsatztemperatur wurde mit 650°C angegeben.

5 Experimentelles

5.1 Konzepte für die Alitierung an Luft sowie in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre

Damit Anker oder auch andere Anlagenkomponenten vor Ort unter Ausnutzung der prozessinherenten Energie beschichtet werden können, muss das Diffusionsmetall und das Substrat vor korrosivem Angriff solange geschützt werden, bis der Diffusionsprozess abgeschlossen ist. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anlagen nicht kontinuierlich hochgefahren werden, sondern mit niedrigen Heizraten und mehreren Zwischenhalten über mehrere Stunden. Ziel ist die Feuerfestauskleidung auszubrennen, damit es nicht zu Rissen aufgrund zu hoher Temperaturgradienten kommt. Das heißt, dass mögliche Beschichtungskonzepte einen ausreichenden Schutz für diesen Zeitraum bieten müssen. Auch wenn das Hochheizen der Anlagen in der Regel mit Erdgas und nicht mit Müll erfolgt, können bereits Cl und S als Verunreinigungen im Gas enthalten sein. Nach einer Revision sind in einer Anlage zudem auch immer Staubreste etc. vorhanden, welche diese kritischen Elemente ebenfalls beinhalten. Somit müssen mögliche Beschichtungskonzepte auch einen ausreichenden Schutz gegen diese Elemente besitzen. Vor diesem Hintergrund wurden drei Beschichtungskonzepte entwickelt und untersucht, welche in Bild 5.1 schematisch dargestellt sind. Alle basieren auf dem Grundgedanken durch eine zusätzlich aufgebrauchte, zweite Schlickerschicht den darunterliegenden Diffusionsschlicker und das Substrat zu schützen und die Partialdrücke von Sauerstoff, Chlor und Schwefel abzusenken.

Beim Sauerstofffängerkonzept wird als Deckschicht ein Schlicker mit sehr feinem Aluminiumpulver mit einer Korngröße von ca. 2-5µm aufgebracht. Durch die große Oberfläche wird Sauerstoff abgebunden und es kann sich nach und nach eine Aluminiumoxidschicht ausbilden, welche den weiteren Zutritt von Sauerstoff und anderen korrosiv wirkenden Elementen behindert.

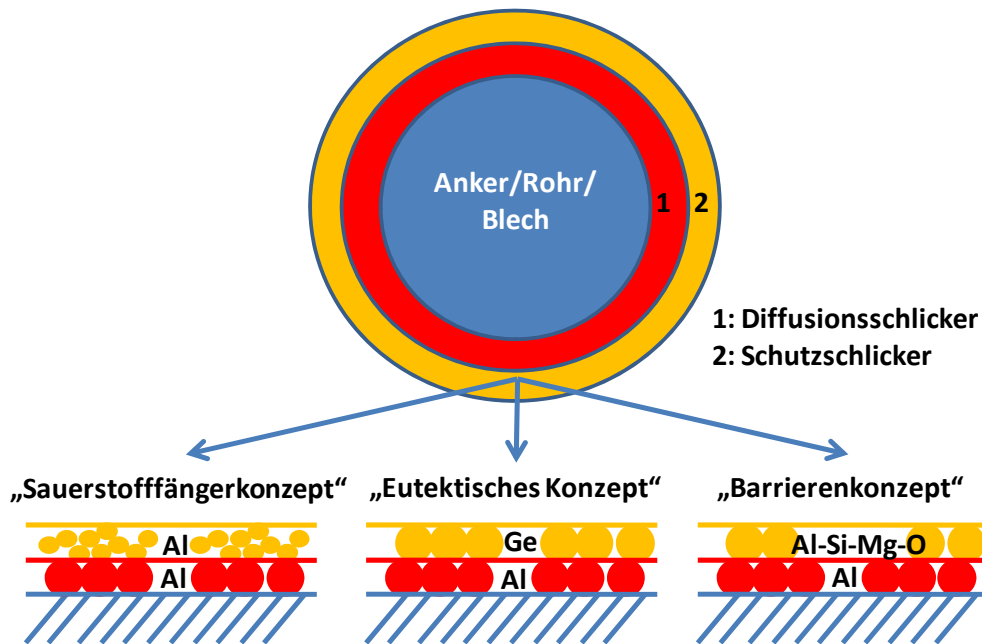


Bild 5.1: Schematische Darstellung der drei Konzepte zur Beschichtung an Luft sowie in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre

Ge und Al bilden ein Eutektikum bei 420°C, mit Gewichtsanteilen von nahezu 50/50. Dadurch kommt es beim eutektischen Konzept bereits bei relativ niedrigen Temperaturen zur Ausbildung einer flüssigen Phase. Dies bringt zweierlei Vorteile. Erstens ist die Diffusionsgeschwindigkeit der beteiligten Elemente in der flüssigen Phase höher und die Ausbildung einer schützenden Aluminiumoxidschicht sollte somit gefördert werden. Zweitens startet die Benetzung der Substratoberfläche zu einem früheren Zeitpunkt und die exotherme Reaktion der Aluminidbildung könnte früher starten. Vom Prinzip kann das eutektische Konzept auch mit anderen Elementen wie Zn oder Mg durchgeführt werden. Diese wurden ebenfalls in kleinen Testreihen untersucht. Auf Zink wurde schließlich verzichtet, da es dafür bekannt ist Heißrisse bzw. „liquid-metal-embrittlement“ zu verursachen [23]. Das Eutektikum zwischen Mg und Al hat einen höheren Schmelzpunkt von 437°C, weswegen Ge den Vorzug für weitere Untersuchungen bekam. Auch das direkte Aufbringen einer eutektischen Al-Ge-Mischung als Diffusionsschlicker wurde getestet.

Beim Barrierenkonzept wird eine glas- bzw. keramikartige Deckschicht aufgebracht, welche nach Möglichkeit bereits bei niedrigen Temperaturen vernetzt bzw. versintert und dadurch den Zutritt der korrosiv wirkenden Elemente behindert. Zudem ist die Diffusion von Sauerstoff z.B. in SiO₂ sehr langsam, was den Partialdruck darunter niedrig hält. Getestet wurden sowohl kommerziell erhältliche Systeme (SiO₂-Lack, Silikonpolymere in Kombination mit Schichtsilikaten) als auch Eigenentwicklungen auf der Basis von nano-SiO₂,

Alkaliwasserglas (Na_2O , SiO_2 , H_2O), MgO und Al_2O_3 . Mit einem optimiertem System aus nano- SiO_2 , MgO und Al_2O_3 wurde nach der Entwicklungsphase weitergearbeitet.

5.2 Proben

Die austenitischen Proben für die Laboruntersuchungen wurden aus Ankerstiften ($\varnothing=10\text{mm}$) der gewählten Materialien hergestellt. Sie besitzen somit das gleiche Ausgangsgefüge und dieselbe runde Geometrie wie real eingesetzte Anker. Die Stifte wurden in 15mm lange Probenstücke zerteilt und anschließend sandgestrahlt sowie in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Das Material wurde von der AS Schöler + Bolte GmbH zur Verfügung gestellt.

Die ferritischen Proben für die Laboruntersuchungen wurden jeweils aus einem Rohr gefertigt. Hierzu wurden Ringe abgetrennt und daraus quaderförmige Proben ($15\text{mm}\times 8\text{mm}\times 3\text{mm}$) durch spanende Bearbeitung hergestellt. Die Proben wurden ebenfalls sandgestrahlt und im Ultraschallbad in Aceton gereinigt. Das Material wurde von der Linde AG zur Verfügung gestellt.

Die Anker (AS Schöler + Bolte GmbH) für die Feldversuche waren Wellanker vom Typ HBV ($\varnothing=10\text{mm}$, Höhe= 145mm) im Zementwerk und vom Typ CH1 ($\varnothing=6\text{mm}$, Höhe= 50mm) in der Müllverbrennungsanlage.

Neben den im Labor erstellten Beschichtungen wurden zusätzlich Beschichtungen der Firmen Coatec Gesellschaft für Oberflächenveredelung mbH und Jürgen Berthold Industriemontagen untersucht, um die Eigenentwicklungen mit Standardprozessen der Industrie vergleichen zu können. Coatec alitierte hierfür Laborproben und Anker für die Feldversuche sowohl mit dem Pulverpackverfahren als auch mit dem Slurryverfahren. Die Proben waren rundum beschichtet. Jürgen Berthold Industriemontagen beschichtete mittels Flamspritzverfahren Stangenmaterial der drei austenitischen Werkstoffe mit einer geschützten, an die Anforderungen in Verbrennungsanlagen angepassten Legierung. Die Stangen wurden für die Laboruntersuchungen in 15mm lange Stücke getrennt. Diese waren somit an den Stirnseiten unbeschichtet.

5.3 Diffusionsprozesse

Um ähnliche Prozessbedingungen wie in einer Müllverbrennungsanlage oder einem Zementwerk zu erzielen, wurde der Diffusionsprozess im Labor entsprechend angepasst. Dazu wurde immer eine relativ niedrige Heizrate von $5\text{K}/\text{min}$ gewählt mit Haltezeiten von 3h bei 150 , 350 und 500°C . Die Enddiffusionstemperaturen waren 650 , 800 oder 1000°C verbunden mit einer Haltezeit von 5h im Falle von Luftatmosphäre. Für die

Beschichtungstests in aggressiver Atmosphäre (N_2 / 200ppm HCl/ 20ppm SO_2 / 8Vol% O_2 / 15Vol% H_2O) wurde eine Diffusionszeit von 300h gewählt. Damit sollte untersucht werden, inwiefern das jeweilige Material die aluminiumärmere, aber bezüglich Chlorangriff stabilere (Fe,Ni,Cr)Al-Phase ausbildet oder nicht. Bild 5.2 zeigt schematisch den Zeit-Temperaturverlauf für die Diffusionsprozesse.

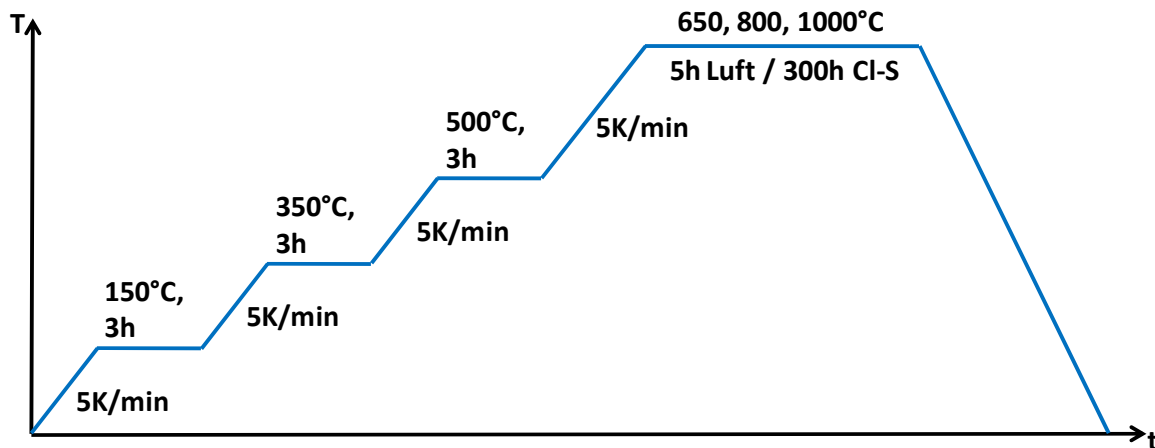


Bild 5.2: Schematischer Zeit-Temperaturverlauf der Diffusionsprozesse. Die Haltezeit bei der Enddiffusionstemperatur betrug 5h an Luft oder 300h in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre

5.4 Beschichtungen

Alle Schlicker wurden im Spritzverfahren aufgebracht. Lediglich die untersuchten Deckschichten für das Barrierenkonzept wurden mit dem Pinsel aufgetragen. Der umweltfreundliche Schlicker zum Sprühen besteht aus Polyvinylalkohol, Wasser und dem jeweiligem Metallpulver. In Tabelle 5.1 sind die für die Diffusionsschlicker und Deckschichtschlicker eingesetzten Pulver und ihre Korngrößen aufgelistet. Ebenso finden sich die Unternehmen, welche das jeweilige Pulver zur Verfügung gestellt haben. Germanium wurde als Block eingekauft und mittels einer Kugelmühle (2h) zerkleinert.

Tabelle 5.1: Verwendete Pulver für die Spritzschlicker

Pulver	Korngröße	Konzept	Unternehmen
Al	Ca. 20 μ m	Diffusionsschlicker für alle Konzepte	Metal Powder Solutions GmbH
AlSi	25-50 μ m	Diffusionsschlicker für alle Konzepte	Poudres Hermillon
Al	2-5 μ m	Sauerstofffängerkonzept	Sibthermochim
Mg	<45 μ m	Eutektisches Konzept	Ecka granules
Zn	<45 μ m	Eutektisches Konzept	Ecka granules
Ge	10-20 μ m	Eutektisches Konzept	
MgO	10-20 μ m	Barrierenkonzept	

Für die Eigenmischungen des Barrierenkonzepts wurden folgende Chemikalien verwendet, welche in verschiedenen Mischungsvarianten und –verhältnissen getestet wurden:

-Levasil 300/30 (in Wasser gelöste Nano-SiO₂-Partikel, ca. 9nm)

-Alkaliwasserglas (Na₂O, SiO₂, H₂O)

-H₃BO₃, KOH, MgO, Al₂O₃

Zusätzlich kamen für das Barrierenkonzept die folgenden kommerziellen Lösungen zum Einsatz, welche den Herstellerangaben entsprechend angewendet wurden:

-Silikonpolymere gemischt mit Schichtsilikaten (Evonik: Silikopon EC, Silikopon EF, Dynasylan 1124 und Mica HLP15)

-SiO₂-Sprühlack (VHT 115)

In einem ersten Screening wurden die in Tabelle 5.2 aufgeführten Beschichtungsvarianten zur Diffusion an Luft getestet.

Tabelle 5.2: Untersuchte Beschichtungsvarianten für das erste Screening

Diffusions- schlickerpulver	Deckschichtzusammensetzung /-system	Konzept	1.4903	1.4301	1.4835	1.4876
Al	ohne Deckschicht	-	650°C	-	800°C	1000°C
Al	PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstofffänger	650°C	800°C	800°C	1000°C
Al	Silikopon EC/Mica HLP15	Barriere	650°C	-	800°C	1000°C
Al	Silikopon EF/Dynasylan 1124/ Mica HLP15	Barriere	650°C	-	800°C	1000°C
Al	Levasil/H ₂ O/H ₃ BO ₃ /KOH	Barriere	650°C	-	800°C	1000°C
Al	VHT SPT115 - keram. SiO ₂ -basierter Beschichtungslack	Barriere	650°C	-	800°C	1000°C
Al	Levasil/H ₂ O/MgO	Barriere	650°C	800°C	-	650,800,1000°C
Al	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	650°C	800°C	-	1000°C
Al	Alkaliwasser (Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	650°C	800°C	-	1000°C
Al	PVA/H ₂ O/MgO	Barriere	650°C	800°C	-	650,800,1000°C
Al	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	-	-	-	650,800,1000°C
Al	PVA/H ₂ O/Zn	Eutektisch	-	-	-	650,800,1000°C
Al	PVA/H ₂ O/Mg	Eutektisch	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	ohne Deckschicht	-	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstofffänger	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	Levasil/H ₂ O/MgO	Barriere	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	Alkaliwasser (Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	800°C	-	800°C	1000°C
AlSi	PVA/H ₂ O/Mg	Eutektisch	800°C	-	800°C	1000°C
Al/Ge	ohne Deckschicht	-	800°C	-	800°C	1000°C
Al/Ge	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	800°C	-	800°C	1000°C

Die ersten Untersuchungen wurden mit reinem Al-Pulver im Diffusionsschlicker durchgeführt. Später wurde ein eutektisches AlSi-Legierungspulver verwendet mit einer Schmelztemperatur von ca. 577°C. Dadurch sollte die Diffusionsschichtentwicklung speziell bei der niedrigen Diffusionstemperatur von 650°C verbessert werden. Dieses Pulver wurde dann aus Gründen der besseren Vergleichbarkeit auch für alle anderen Testreihen verwendet. Zudem wurde auch ein Diffusionsschlicker mit eutektischer Zusammensetzung aus Al und Ge ohne weitere Deckschicht getestet. Die Mengenanteile der einzelnen Bestandteile der Deckschichten wurden zum Teil für eine Optimierung variiert. Das heißt,

dass manche Versuchsreihen mit gleichen Deckschichtbestandteilen aber unterschiedlichen Gehalten wiederholt durchgeführt wurden. Bei den Eigenmischungen sollte mit der Zugabe von MgO der Ausdehnungskoeffizient der Deckschicht angepasst werden. Mit Al₂O₃ sollte generell die korrosive Beständigkeit der Deckschichten erhöht werden.

Die Ergebnisse des ersten Screening waren sehr uneinheitlich. In der Regel wurden keine komplett durchgehenden Beschichtungen erzielt, teilweise waren aber auch größere, zusammenhängende Bereiche beschichtet. Selbst bei Wiederholversuchen mit prinzipiell guten Beschichtungssystemen, waren die Ergebnisse sehr unterschiedlich. Analysen stärkten den Verdacht, dass teilweise vorhandene Chromoxidschichten auf der Substratoberfläche die Diffusion effektiv behindern. In Folge wurde eine Testreihe am Werkstoff 1.4835 durchgeführt mit Ätzung der Proben vor dem Schlickerspritzprozess. Geätzt wurde jeweils 1 min mit HCl (30%ig) oder HNO₃ (60%ig), mit anschließender Säuberung in Wasser und Trocknung mit Aceton. Beide Varianten waren erfolgreich und in Folge wurden die vielversprechendsten Systeme weiterentwickelt und bezüglich ihres Diffusionsverhaltens untersucht. Alle Proben wurden ab diesem Zeitpunkt vor der Beschichtung mit HNO₃ geätzt. Das Versuchsprogramm ist in Tabelle 5.3 dargestellt.

Die Versuche für die Diffusion in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre wurden aus zeitlichen Gründen parallel zu den Versuchen zur Beschichtungsentwicklung an Luftatmosphäre durchgeführt. Es wurden Systeme gewählt, welche aufgrund der ersten und teilweise der 2. Versuchsreihenergebnisse an Luft vielversprechend waren. Untersucht wurden ausschließlich die austenitischen Werkstoffe, da die ferritischen nicht als Ankermaterial eingesetzt werden. Die Versuchsmatrix ist in Tabelle 5.4 dargestellt.

Tabelle 5.3: Zweite Versuchsreihe der Beschichtungsentwicklung für die Diffusion in Luftatmosphäre

Diffusions-schlickerpulver	Ätzung	Deckschichtzusammensetzung / -system	Konzept	1.4903	1.4301	1.4835	1.4876
AlSi	HCl / HNO ₃	PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstofffänger	-	-	800,1000°C	-
Al/Ge	HCl / HNO ₃	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	-	-	800,1000°C	-
Al/Ge	HNO ₃	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	650°C	650°C	650°C	650°C
AlSi	HNO ₃	PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstofffänger	650,800°C	-	650,800,1000°C	650,800,1000°C
AlSi	HNO ₃	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	650,800°C	-	650,800,1000°C	650,800,1000°C
AlSi	HNO ₃	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	650,800°C	-	650,800,1000°C	650,800,1000°C
AlSi	HNO ₃	Alkaliwasser (Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	650,800°C	-	650,800,1000°C	650,800,1000°C
AlSi	HNO ₃	ohne Deckschicht	-	650°C	650,800°C	650,800°C	650,800,1000°C

Tabelle 5.4: Versuchsmatrix der getesteten Beschichtungssysteme in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre

Diffusions-schlickerpulver	Ätzung	Deckschichtzusammensetzung / -system	Konzept	1.4301	1.4835	1.4876
AlSi	HNO ₃	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	650,800°C	650,800°C	650,800,1000°C
AlSi	HNO ₃	PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstofffänger	650,800°C	650,800°C	650,800,1000°C
AlSi	HNO ₃	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	650°C	650°C	650,800°C

Die Weiterentwicklung der Beschichtungen der Ferritlegierungen fand in einem separaten Versuchsprogramm statt, welches in enger Abstimmung mit dem Industrieprojektpartner durchgeführt wurde (Tabelle 5.5). Im Vergleich zu den anderen Untersuchungen wurden weitere Parameter variiert. Neben dem Sandstrahlen als Vorbehandlung wurde auch das Schleifen mit 180 grit-Papier mit aufgenommen. Zusätzlich kamen andere Auslagerungsbedingungen in Form von Heizraten, Diffusionstemperaturen und Atmosphären zum Einsatz.

Tabelle 5.5: Versuchsmatrix zur Weiterentwicklung der Beschichtung der Ferrite

Diffusions- schlickerpulver	Vorbehandlung	Deckschichtzusammensetzung / - system	Konzept	Diffusionsprozess	Atmosphäre	1.4903	1.7335
Al	180grit	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Standard-MVA-Prozess mit 20K/min Heizrate	Luft	650°C	-
Al	180grit + HNO ₃	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Standard-MVA-Prozess mit 20K/min Heizrate	Luft	650°C	-
Al	Sandstrahlen + HNO ₃	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Standard-MVA-Prozess mit 20K/min Heizrate	Luft	650°C	-
AlSi	180grit	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Standard-MVA-Prozess mit 20K/min Heizrate	Luft	650°C	-
AlSi	180grit + HNO ₃	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Standard-MVA-Prozess mit 20K/min Heizrate	Luft	650°C	-
AlSi	Sandstrahlen + HNO ₃	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Standard-MVA-Prozess mit 20K/min Heizrate	Luft	650°C	-
AlSi	Sandstrahlen	ohne Deckschicht	-	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂	600,650°C	600,650°C
AlSi	180grit	ohne Deckschicht	-	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂	600,650°C	600,650°C
Al	Sandstrahlen	ohne Deckschicht	-	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂	650°C	650°C
Al	180grit	ohne Deckschicht	-	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂	650°C	650°C
AlSi	Sandstrahlen	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂	650°C	650°C
AlSi	180grit	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂	650°C	650°C
AlSi	Sandstrahlen	ohne Deckschicht	-	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂ /5%O ₂	650°C	650°C
AlSi	Sandstrahlen	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Hochheizen mit 100K/h ohne Haltezeiten	N ₂ /5%O ₂	650°C	650°C
AlSi	Sandstrahlen	ohne Deckschicht	-	Direkt bei Diffusionstemperatur in den Ofen	Luft	650°C	650°C
AlSi	Sandstrahlen	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	Direkt bei Diffusionstemperatur in den Ofen	Luft	650°C	650°C

5.5 Salzschnmelzeuntersuchungen

Die verwendete Salzschnmelzezusammensetzung ist in Tabelle 5.6 dargestellt. Es ist ein hoher Anteil an Al₂O₃ als inerte Füllstoff enthalten. Dies sollte die Diffusion des aggressiven Gases

zum Salz bzw. den Probenoberflächen ermöglichen. Als Gas kam eine Mischung aus N₂/2000ppm HCl/ 200ppm SO₂/ 8Vol% O₂/ 15Vol%H₂O zum Einsatz, was der Standardabgastestatmosphäre für Müllverbrennungsanlagen entspricht [24]. Geprüft wurde bei 450°C für 200h und bei 600°C für 200 und 800h. Alle am DFI beschichteten Proben wurden vor der Beschichtung mit HNO₃ geätzt; als Diffusionsmetallpulver kam ausschließlich die eutektische AlSi-Legierung zum Einsatz. Die Beschichtung der Proben erfolgte im Vorfeld mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Diffusionsprozess an Luft. Die ausgewählten Konzepte für die Beschichtung sind in Tabelle 5.7 dargestellt. Darin sind ebenfalls die unbeschichteten Vergleichsproben und die von projektbegleitenden Ausschussmitgliedern beschichteten Proben aufgeführt. Vor der Auslagerung wurden die Proben von eventuellen Schlickerresten befreit und im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt. Zur Ermittlung der Schädigung wurden der Ausgangsdurchmesser per Messschieber (nach Beschichtung) und der Durchmesser nach Auslagerung mittels mikroskopischer Auswertung von Querschliffen bestimmt.

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der Salzschnmelze

Salz	Gew.-%
Al ₂ O ₃	70
NaCl	4.61
Na ₂ SO ₄	6.63
KCl	2.48
K ₂ SO ₄	3.57
CaCl ₂	7.41
PbCl ₂	2.65
ZnCl ₂	2.65
Geamt	100

Tabelle 5.7: Übersicht der Salzschnmelzeuntersuchungen

Deckschichtzusammensetzung / -system	Konzept	1.4301	1.4835	1.4876	Auslagerungstemp. und -zeit
PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	650,800°C *	650,800°C	650,800,1000°C **	450°C,200h; 600°C,200 und 800h
PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstofffänger	650,800°C	650,800°C	650,800°C	450°C,200h; 600°C,200 und 800h
Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	-	-	650,800,1000°C ***	450°C,200h; 600°C,200 und 800h
unbeschichtet	-	√	√	√	450°C,200h; 600°C,200 und 800h
Coatec schlickerbeschichtet	-	√	√	√	450°C,200h; 600°C, 800h
Coatec packzementiert	-	√	√	√	450°C,200h; 600°C, 800h
Berthold MVA-Mixtur	-	√	√	√	450°C,200h; 600°C,200 und 800h

*: Diese Varianten wurden nur bei 450°C, 200h geprüft

**.: Die bei 1000°C beschichtete Probe wurde nur bei 450°C, 200h geprüft

***.: Die bei 650 und 1000°C beschichteten Proben wurden nur bei 450°C, 200h geprüft

5.6 Feldversuche

Da die Anlagen für die Feldversuche nur einmal im Jahr heruntergefahren werden, kamen für den Einbau Beschichtungssysteme zum Einsatz, welche den jeweiligen Stand der

Entwicklung zum Einbauzeitpunkt widerspiegeln. Das heißt, es wurden die vielversprechendsten Systeme angewandt. Dabei kamen jeweils im Labor beschichtete und in den Anlagen direkt vor Ort beschichtete Anker zum Einsatz. Der Auftrag der Schlicker für die Beschichtung in den Anlagen erfolgte mit dem Pinsel.

Eine Übersicht der eingebauten Varianten im Zementwerk Wittekind vermittelt Tabelle 5.8. Zusätzlich kamen hier auch noch im Labor unter Argon beschichtete Varianten zum Einsatz. Die Beschichtung erfolgte noch ohne vorherige Ätzung. Die Anker waren in einem Feld eingebaut mit einer Abgastemperatur von ca. 900°C. Dies entspricht Temperaturen an den Ankerspitzen von ca. 800°C. Der Ausbau der Anker erfolgte nach 7152 Betriebsstunden (10 Monaten). Zur Ermittlung der Schädigung wurden die verbliebenen Ankerspitzendurchmesser nach dem Ausbau mit dem Messschieber ausgemessen. Zusätzlich wurde im Abstand von 15mm zur Ankerspitze ein Querschleiff angefertigt und der Restdurchmesser unter dem Mikroskop bestimmt.

Die in der Müllverbrennungsanlage Bitterfeld verwendeten Modifikationen sind in Tabelle 5.9 dargestellt. Im Diffusionsschlicker wurde immer das eutektische AlSi-Legierungspulver verwendet. Die im Labor beschichteten Proben wurden alle an Luft mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Diffusionsprozess behandelt. Die Anker waren für 2 Jahre eingebaut und sahen an den Spitzen Temperaturen von ungefähr 800°C. Zur Ermittlung der Schädigung wurden die verbliebenen Ankerspitzendurchmesser nach dem Ausbau mit dem Messschieber ausgemessen. Zu berücksichtigen ist hierbei jedoch, dass die Anker nach dem Ausbau in offenen Probenütten aufbewahrt wurden und erst nach einigen Tagen versendet wurden. Dadurch zogen sie Wasser aus der Umgebungsluft und es kam zu überlagerter, wässriger Korrosion, was sich in starkem Rostbefall widerspiegelte.

Tabelle 5.8: Eingebaute Varianten im Zementwerk Wittekind

Diffusions-schlickerpulver	Deckschichtzusammensetzung / -system	Konzept	1.4301	1.4835	1.4876
Al/Ge	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	800°C, Luft, Ar, Anlage	800°C, Luft, Ar, Anlage	800°C, Luft, Ar, Anlage
AlSi	Alkaliwasser (Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	800°C, Luft, Ar, Anlage	800°C, Luft, Ar, Anlage	800°C, Luft, Ar, Anlage
-	unbeschichtet	-	-	-	-
Al	Coatec Schlicker	-	Ar	Ar	Ar
Al	Coatec packzementiert	-	Ar	Ar	Ar

Tabelle 5.9: Eingebaute Varianten in der MVA Bitterfeld

Diffusions-schlickerpulver	Deckschichtzusammensetzung / -system	Konzept	1.4301	1.4835	1.4876
AlSi	PVA/H ₂ O/Ge	Eutektisch	650,800°C Luft, in Anlage	650,800°C Luft, in Anlage	650,800°C Luft, in Anlage
AlSi	PVA/H ₂ O/Al-Pulver, 2-5µm	Sauerstoff-fänger	650,800°C Luft, in Anlage	650,800°C Luft, in Anlage	650,800°C Luft, in Anlage
AlSi	Levasil/H ₂ O/MgO/Al ₂ O ₃	Barriere	-	-	800°C in Luft, in Anlage
-	unbeschichtet	-	-	-	-
Al	Coatec Schlicker	-	Ar	Ar	Ar
Al	Coatec packzementiert	-	Ar	Ar	Ar

6 Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

6.1 Ergebnisse des ersten Screenings

Die Ergebnisse des ersten Screenings sind in Gruppen zusammengefasst. Exemplarisch werden die wichtigsten Erkenntnisse dargestellt. Alle Versuche wurden an Luft mit dem in Kapitel 5.3 beschriebenen Diffusionsprozess mit langsamen Aufheizraten und drei Haltezeiten bei niedrigen Temperaturen durchgeführt. Bei Betrachtung der Bilder ist zu berücksichtigen, dass von den aufgetragenen Systemen (Diffusionsschlicker und Deckschicht) in den Querschliffen teilweise nichts oder nur noch wenig zu erkennen ist. Dies liegt daran, dass nach dem Diffusionsprozess keinerlei Haftung zur Substratoberfläche vorliegt und die Schichtreste beim Ausbau oder der Präparation abplatzen. Zudem füllt das Einbettmittel die Bereiche dazwischen.

6.1.1 Ohne Deckschicht

Querschliffaufnahmen der ohne Deckschicht beschichteten Proben zeigt Bild 6.1. Bei 650°C auf dem ferritischen Werkstoff 1.4903 ist keinerlei Diffusionsschicht zu erkennen. Vielmehr ist die Substratoberfläche stark oxidiert. Da 650°C Diffusionstemperatur unterhalb der Schmelztemperatur von Aluminium liegt, sind die Al-Pulverpartikel nicht aufgeschmolzen, sondern lediglich oxidiert. Bei höheren Temperaturen auf den austenitischen Werkstoffen ist lokale Diffusion zu erkennen aber auch große Bereiche ohne Beschichtung. Bei 800°C ist das Aluminium teilweise aufgeschmolzen, teils stark oxidiert. Dies bedeutet, dass die Aluminiumoxidhülle um die Partikel trotz deutlicher Überschreitung der Schmelztemperatur

zum Teil nicht aufgebrochen werden konnte. Bei 1000°C bildete sich schmelzflüssiges Aluminium, aber die Reaktion mit dem Grundmaterial erfolgte nur an wenigen Stellen. Durch den niedrigeren Schmelzpunkt des AlSi-Pulvers finden sich auch bei der ferritischen Legierung nur einzelne nicht geschmolzene Partikelreste. Der Großteil wurde flüssig und es kam zu lokaler und zum Teil durchgehender Beschichtung. Aber selbst bei 1000°C auf dem austenitischen Werkstoff 1.4876 gibt es große unbeschichtete Bereiche.

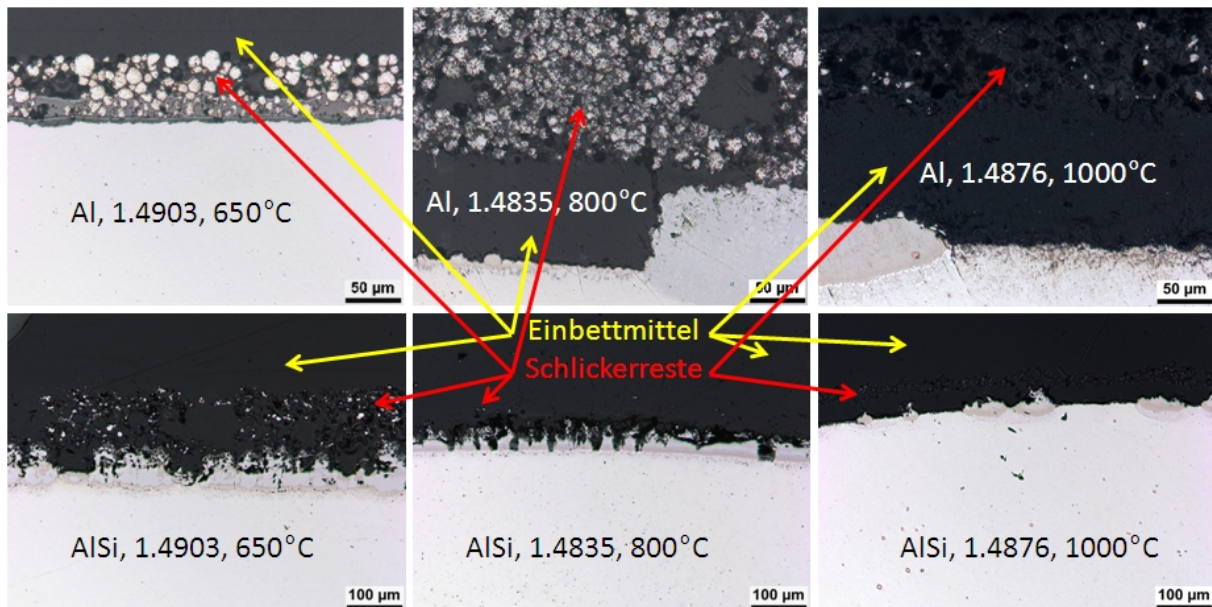


Bild 6.1: Querschliffaufnahmen der ohne Deckschicht beschichteten Proben an Luft. In der oberen Reihe sind die Ergebnisse für den Al-Schlacker dargestellt, in der unteren Reihe für den AlSi-Schlacker. Zu beachten sind die unterschiedlichen Vergrößerungen der Al und der AlSi-Aufnahmen, welche gewählt wurden um die Sachverhalte zu verdeutlichen.

6.1.2 Kommerzielle Systeme

Mittels der Silikonpolymermischungen konnten keine wesentlichen Verbesserungen bezüglich des Beschichtungsverhaltens erzielt werden (Bild 6.2). Überwiegend treten keine oder nur lokale Diffusion auf verbunden mit Oxidation bzw. Angriff der Substratoberfläche. Die Silikonpolymermischung EC bei 800°C infiltrierte offensichtlich den Diffusionsschlacker vor dessen Aufschmelzen und benetzte die Oberfläche, so dass die Diffusion sogar verhindert wurde. Im Fall der Silikonpolymermischung EF kam es bei höheren Temperaturen zu einer guten Haftung am Diffusionsschlacker. Die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten führten jedoch zum Aufreißen der Deckschicht und der Ablösung des Diffusionsschlackers vom Substrat, was zur Oxidation des Schlackers und Substrats führte. Bei 1000°C schmolz das Aluminium zwar auf und durchbrach die umliegende Oxidschicht, so dass es zur Diffusionsschichtbildung kam, in Bereichen, in welchen es zur Rissbildung in der Schlackerdeckschicht kam, fand jedoch keine Diffusion statt, da das Substrat oxidierte.

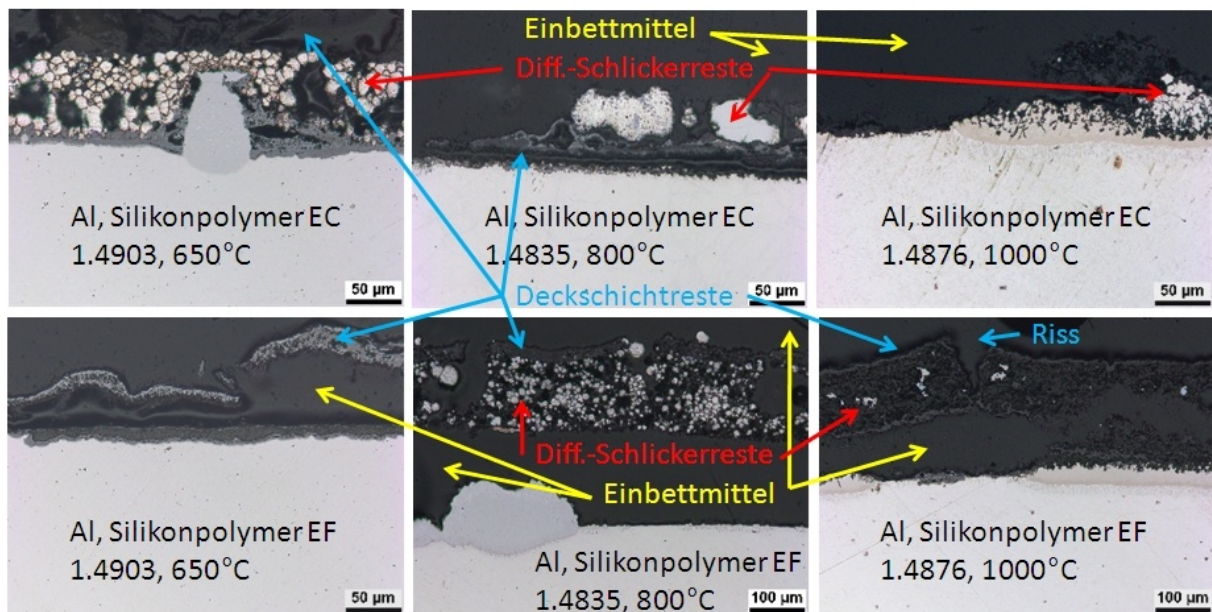


Bild 6.2: Querschliffaufnahmen der mit Silikondeckschichten beschichteten Proben an Luft. In der oberen Reihe sind die Ergebnisse für das Silikonpolymer EC und in der unteren Reihe für das Silikonpolymer EF dargestellt. Zu sehen ist Angriff des Grundmaterials und überwiegend nur lokale Diffusion.

Der SiO_2 -Beschichtungslack haftet sehr gut am Diffusionsschlicker (Bild 6.3). Offensichtlich führen die unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten zum Aufreißen der Beschichtungsschlicker noch bevor es zur Diffusion kommt. Als Folge finden sich lediglich lokale Diffusion, Oxidation des Aluminiums im Diffusionsschlicker und Angriff der Substratoberfläche. Die Ergebnisse sind ähnlich zu den Versuchen mit den Silikonpolymeren. Ein Hauptproblem der kommerziellen Systeme besteht darin, dass die Ausdehnungskoeffizienten der beteiligten Partner nicht zu einander passen. Zudem sind die Bestandteile dieser Deckschichtsysteme nicht umweltfreundlich, was aber in diesem Projekt mit ein Ziel war. Aufgrund dessen wurden keine weiteren Untersuchungen mit diesen Systemen durchgeführt.

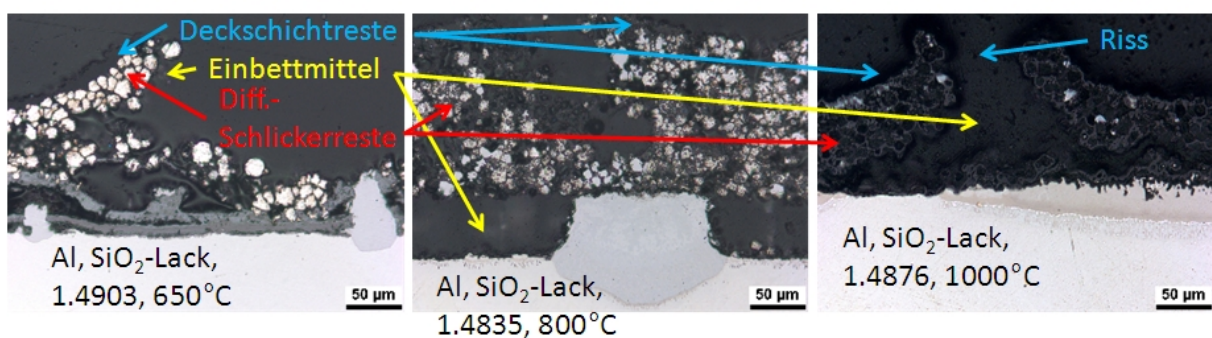


Bild 6.3: Querschliffaufnahmen der mit dem SiO_2 -Beschichtungslack beschichteten Proben an Luft. Überwiegend kommt es nur zu lokaler Diffusion.

6.1.3 Sauerstofffängerkonzept

Die Ergebnisse des Sauerstofffängerkonzepts sind in Bild 6.4 dargestellt. Unabhängig vom Material, der Temperatur und des Diffusionsschlickers (Al oder AlSi) finden sich Bereiche mit keiner, mit lokaler oder mit durchgehender Diffusionsbeschichtung. Mit steigender Temperatur schmelzen tendenziell mehr Pulverpartikel auf, was aber keinen erkennbaren positiven Effekt hat. Dies lässt darauf schließen, dass die Diffusion in Teilbereichen stark behindert wird. Bei der Probe, welche mit AlSi als Diffusionsschlicker und bei 1000°C beschichtet wurde, findet sich zwischen der Diffusionsschicht und dem Substratmaterial eine Oxidschicht. Vorhandene Oxidschichten auf der Oberfläche stören die Diffusion und verhindern die Ausbildung einer durchgehenden Beschichtung.

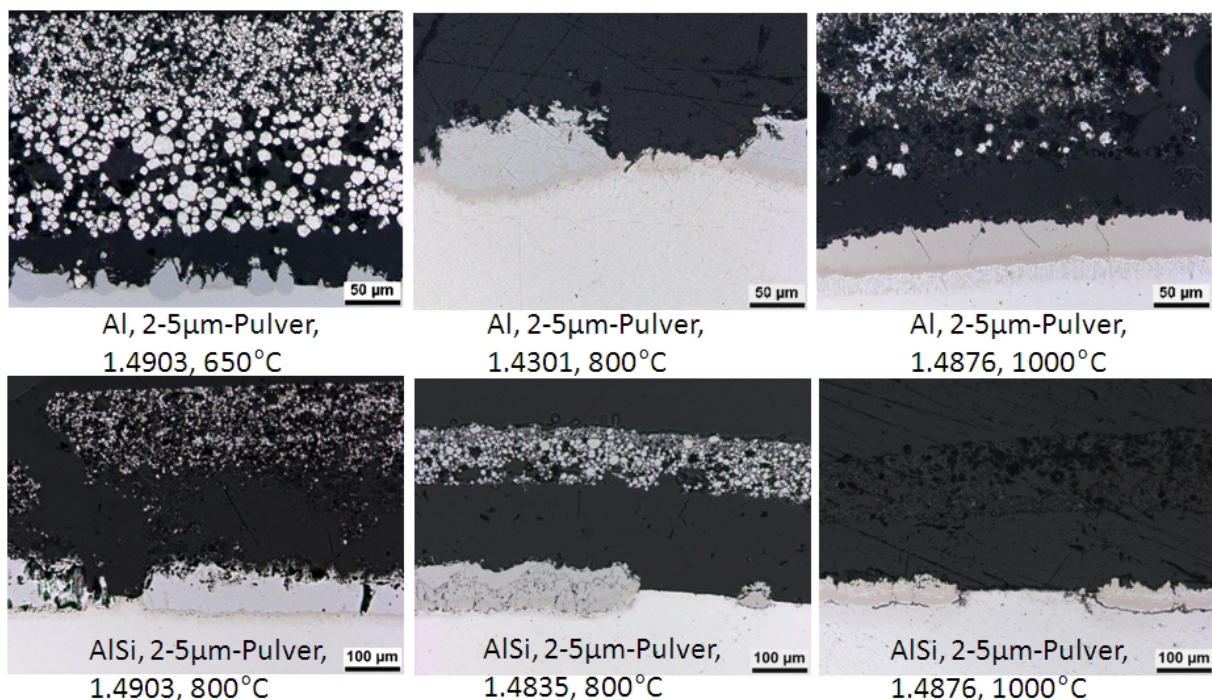


Bild 6.4: Querschliffaufnahmen der mit dem Sauerstofffängerkonzept beschichteten Proben an Luft. Die obere Reihe zeigt die Ergebnisse für Al, die untere Reihe für AlSi als Diffusionsschlicker. Kein System zeigt durchgehende Beschichtung.

6.1.4 Eutektisches Konzept

Bild 6.5 zeigt eine repräsentative Auswahl an Aufnahmen der Proben welche mit dem eutektischen Konzept beschichtet wurden. Unabhängig vom Werkstoff, Diffusionsschlicker und der Deckschicht kommt es zu Bereichen mit durchgehender, lokaler oder keiner Beschichtung. Tendenziell zeigt der nickelreiche Werkstoff bei 1000°C Beschichtungstemperatur die besten Ergebnisse mit überwiegend durchgängiger Beschichtung. Als Ursache hierfür lässt sich anführen, dass die Reaktion zwischen Al und Ni stärker exotherm ist als zwischen Fe und Al, wodurch es zu einer stärkeren Temperaturerhöhung verbunden mit einem besseren Aufschmelzen vorhandener

Pulverpartikel und der Substratoberfläche kommt. Den gleichen Effekt erzielt die höhere Diffusionstemperatur, welche ebenfalls dafür sorgt, dass Partikel, deren Oxidschicht bei niedrigeren Temperaturen noch nicht aufbrechen konnte, dies durch die erhöhte Wärmeausdehnung vollziehen, und schließlich für die weitere Benetzung und Diffusion sorgen.

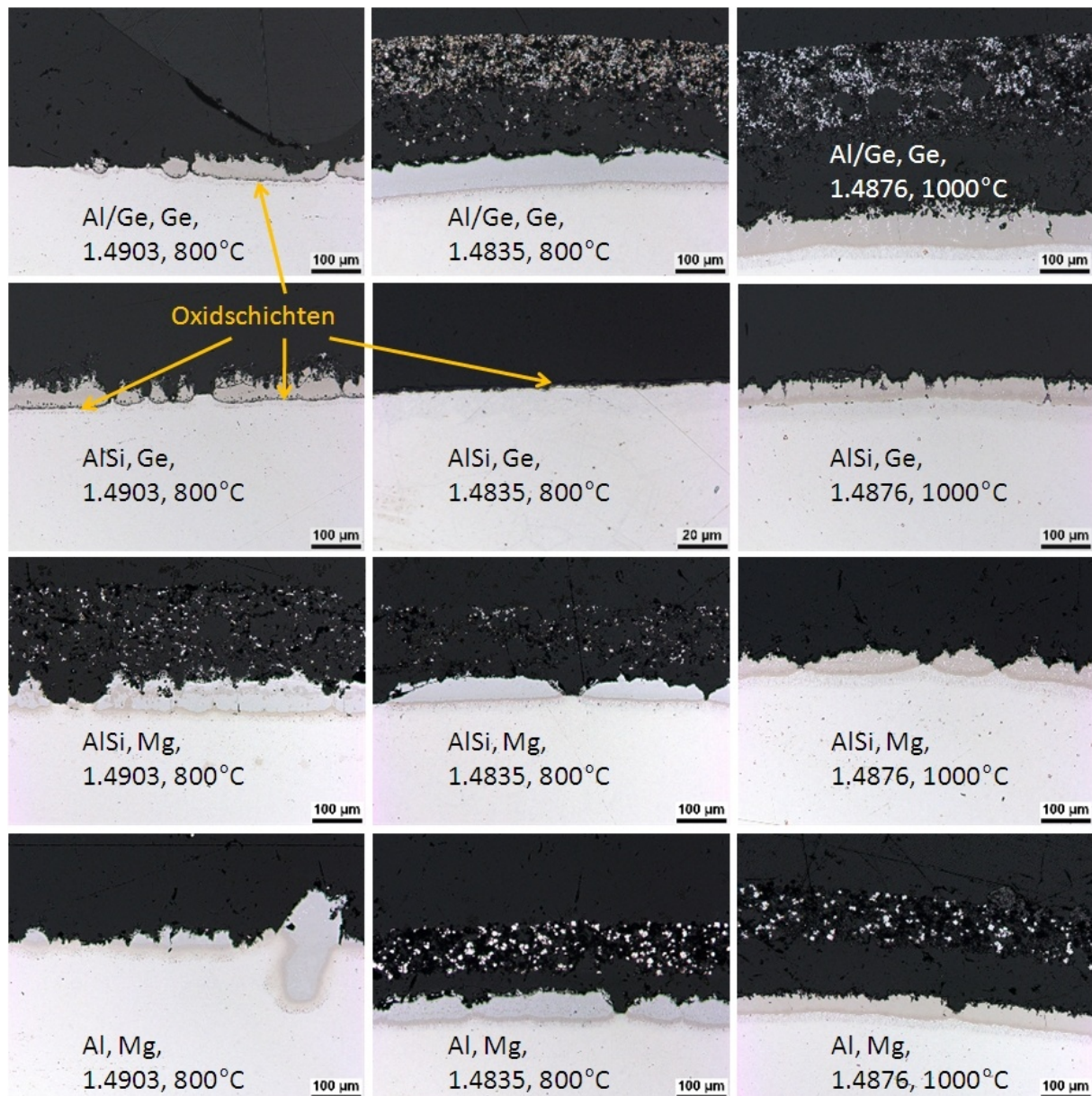


Bild 6.5: Querschliffaufnahmen der mit dem eutektischem Konzept beschichteten Proben an Luft. Unabhängig vom Werkstoff, Diffusionsschlicker und der Deckschicht kommt es zu Bereichen mit durchgehender, lokaler oder keiner Beschichtung.

6.1.5 Barrierenkonzept

Die Beschichtungen mit dem Barrierenkonzept lassen sich in zwei Unterbereiche einteilen. Auf der einen Seite niedrigschmelzende Glassysteme als Deckschicht und auf der anderen

Seite keramikbasierte Systeme. Manche Systeme beruhen auf der Mischung von Glas- und Keramikanteilen und lassen sich deswegen nicht eindeutig zuordnen. Im Folgenden werden ausgewählte Ergebnisse präsentiert.

In Bild 6.6 sind die Querschliffaufnahmen der mittels des Glassystems „Levasil/H₂O/H₃BO₃/KOH“ beschichteten Proben dargestellt.

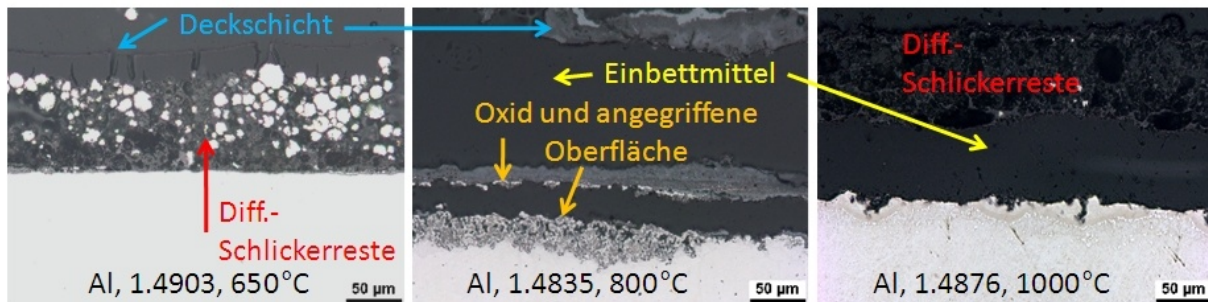


Bild 6.6: Querschliffaufnahmen von mit dem Glasbarrierenkonzept beschichteten Proben an Luft. Die Zusammensetzung des niedrigschmelzenden Glases ist Levasil/H₂O/H₃BO₃/KOH. Die Aufnahmen zeigen Risse in der Deckschicht, Angriff des Grundmaterials und lokale Diffusion.

Die Deckschicht weist Risse auf, so dass es zur Oxidation des Grundmaterials und der Al-Partikel kommt. Teilweise ist der Angriff des Substrats in Form von Oxidbildung sehr ausgeprägt, was auf die Borsäure in Kombination mit der Kalilauge zurückzuführen ist. Diffusion fand nur vereinzelt statt. Um geschlossene Deckschichten ohne Risse zu erzielen wurde in den folgenden Untersuchungen MgO zur Anpassung der Ausdehnungskoeffizienten in den verschiedenen Systemen beigemischt. Weitere Untersuchungen mit diesem Glassystem fanden aufgrund des starken Angriffs des Grundmaterials nicht statt.

Bild 6.7 zeigt die Ergebnisse für das Alkaliwasserglassystem mit MgO und Al₂O₃ in zwei verschiedenen Entwicklungsstufen. In der oberen Reihe sind die Ergebnisse mit Al als Diffusionsschlicker dargestellt. Neben lokaler Diffusion sind auch durchgehende Beschichtungsbereiche bei den Austeniten zu erkennen. Die Deckschicht weist teilweise Poren auf, ist aber durchgängig. Die Poren sind vermutlich auf das Abdampfen des PVA-Binders der Diffusionsschicht zurückzuführen. Mit AlSi als Diffusionsschlicker und einem verbessertem Deckschichtsystem (weniger Al₂O₃- und mehr Alkaliwasseranteil) bilden v.a. die Austenite wesentlich durchgängigere Diffusionsschichten aus mit nur noch wenigen Unterbrechungen (untere Reihe). Der ferritische Werkstoff zeigt in unbeschichteten Bereichen wiederum gewachsene Oxidschichten. Zumindest für diesen Werkstoff bedeutet dies, dass mit diesem Beschichtungssystem die Atmosphäre nicht ausreichend lange während des langsamen Aufheizens abgehalten wurde.

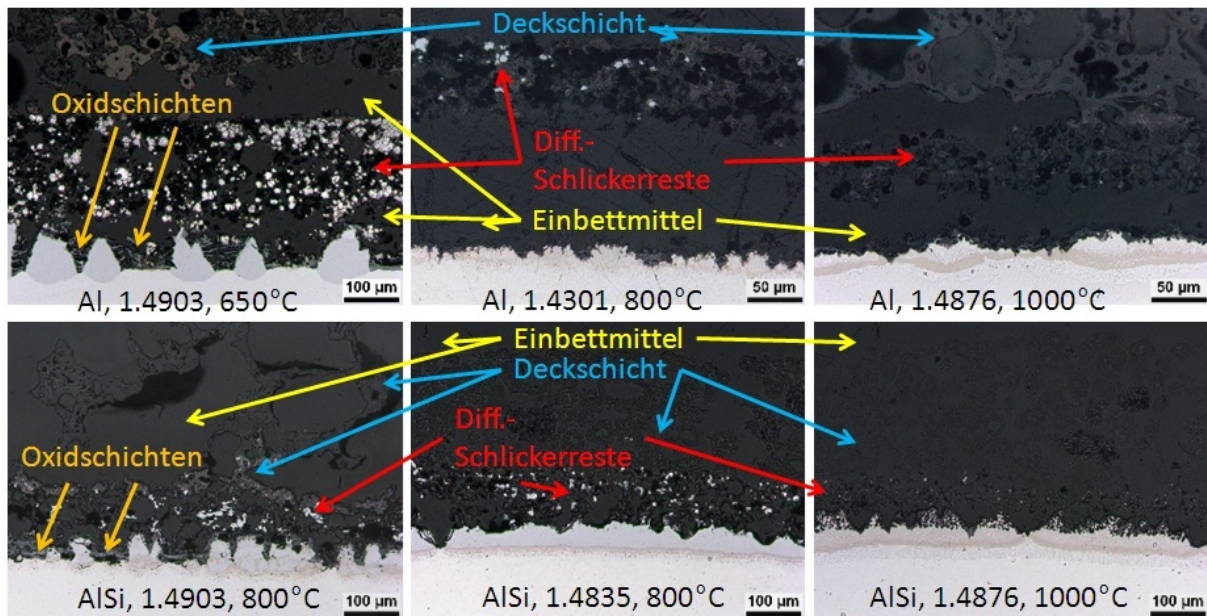


Bild 6.7: Querschliffaufnahmen von mit dem Glasbarrierenkonzept beschichteten Proben an Luft. Die Zusammensetzung des niedrigschmelzenden Glases ist Alkaliwasser ($\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O}$)/ $\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$. Die Verwendung von AlSi (untere Reihe) und einem verbesserten Deckschichtsystem führen v.a. bei den Austeniten zu homogeneren Diffusionsschichten.

In Bild 6.8 sind die Ergebnisse weiterer Glas-/Keramikbarrierendeckschichtsysteme für unterschiedliche Werkstoffe und Diffusionsschlicker veranschaulicht. Reihe a) zeigt durchgängige Diffusionsschichten für alle drei Beschichtungstemperaturen beim nickelreichen Werkstoff 1.4876 mit dem Deckschichtsystem „Levasil/ $\text{MgO}/\text{H}_2\text{O}$ “. Obwohl das Al-Pulver des Diffusionsschlickers bei 650 und 800°C nicht komplett aufgeschmolzen wurde, kam es zu durchgehenden Beschichtungen, wenn auch mit einer geringeren Dicke als bei 1000°C. Der ferritische Werkstoff bei 650°C hingegen, behandelt mit AlSi und dem gleichen Deckschichtsystem zeigt keine durchgehende Beschichtung (b). Dies deutet darauf hin, dass vor allem der höhere Nickelgehalt der austenitischen Legierung in Kombination mit der stärkeren exothermen Reaktion, im Vergleich zu dem niedriglegierten Werkstoff, hierfür verantwortlich ist. Dies bestätigen auch die Ergebnisse der Reihe f), bei welcher ebenfalls der nickelreiche Werkstoff bei den drei Behandlungstemperaturen untersucht wurde und es zu durchgehenden Beschichtungen gekommen ist. Die Reihen b) und c) zeigen unterschiedliche Bereiche der jeweils selben Proben. Auffallend ist, dass es große Bereiche mit durchgängiger, homogener Beschichtung gibt, aber auch Bereiche mit nur lokaler Diffusion.

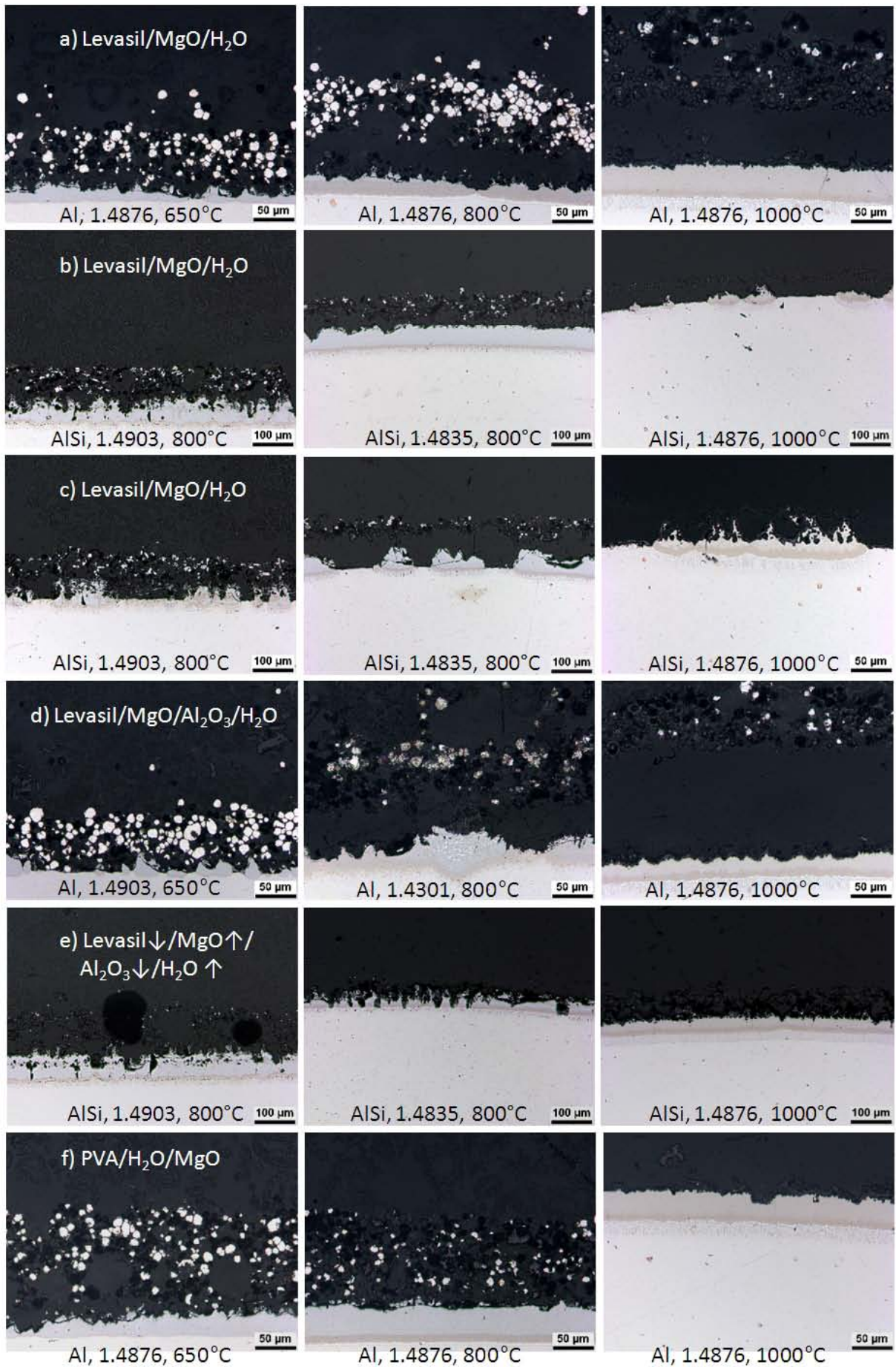


Bild 6.8: Querschliffaufnahmen von Proben, beschichtet mit diversen Glas-/Keramikbarrierenkonzepten

Des Weiteren interessant ist, dass der nickelreiche Werkstoff, obwohl mit den selben Parametern wie in Reihe a) behandelt, bei diesem Wiederholversuch nur lokale Diffusionsbeschichtung aufweist! Das bedeutet, dass keine Reproduzierbarkeit der Ergebnisse vorhanden ist und trotz derselben Vorbehandlung der Proben Unterschiede im Ausgangszustand vorhanden sein müssen, welche gutes oder schlechtes Diffusionsverhalten steuern!

Die Reihen d) und e) bilden beispielhaft die Weiterentwicklung des Systems „Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O“ ab. Der Unterschied besteht in verschiedenen Mengenanteilen der Bestandteile des Deckschichtschlickers sowie bezüglich des verwendeten Diffusionsschlickers. Mit AlSi und höherer Diffusionstemperatur konnten sogar beim Werkstoff 1.4903 durchgängige Schichten erzielt werden, was sonst mit keinem Beschichtungssystem gelang. Paradoxerweise hierzu weist der Werkstoff 1.4835 bei 800°C Lücken in der Beschichtung auf, obwohl er einen höheren Nickelgehalt und weniger Neigung zur Ausbildung schnellwachsender Oxidschichten besitzt. Dies deutet wiederum darauf hin, dass der Ausgangszustand der Proben eine wesentliche Rolle spielt. Die Proben wurden zwar alle sandgestrahlt und im Ultraschallbad mit Aceton gereinigt, offensichtlich gibt es jedoch unterschiedliche Bereiche auf der Probenoberfläche, welche für die Diffusion förderlich oder hinderlich sind. Besonders die Chromoxidbildung, welche vor allem in unbeschichteten Bereichen des Werkstoffs 1.4903, aber auch bei anderen Werkstoffen zu finden ist, spielt eine wesentliche Rolle. Eine ursprünglich vorhandene Chromoxidschicht wird beim Sandstrahlen zwar teilweise entfernt kann aber auch in die Oberfläche eingedrückt werden. Zusätzlich kann es zur Ausbildung von Chromoxiden an der Oberfläche kommen im Zeitraum zwischen der Reinigung und dem Beschichtungsvorgang. Aus diesem Grund wurden die Proben in nachfolgenden Untersuchungen unmittelbar vor dem Beschichtungsvorgang geätzt.

Auf die Darstellung der Ergebnisse der übrigen Barrierenkonzepte wird an dieser Stelle verzichtet, da keine weiteren Erkenntnisse daraus gewonnen werden können.

6.1.6 Fazit der ersten Screeningversuche

Als Fazit für die ersten Screeningversuche lässt sich festhalten:

- Die Diffusionsschichterzeugung ohne Deckschichten führte aufgrund des langsamen Aufheizprozesses in sauerstoffhaltiger Atmosphäre maximal zu lokaler Diffusion. Substrat und Al-Pulver werden zu stark beim Aufheizen oxidiert.

- Die verwendeten kommerziellen Systeme führten nicht ansatzweise zu durchgehenden Diffusionsschichten und aufgrund der Inhaltsstoffe sind sie für ein Ziel des Projekts, nämlich umweltfreundliche und für den Menschen unkritische Systeme zu verwenden, nicht geeignet.
- Alle am DFI verwendeten Deckschichtkonzepte (Sauerstofffänger, eutektisch, Barrieren) weisen ein gewisses Potential auf. Teilweise konnten bereits durchgehende Beschichtungen erzielt werden.
- Vor allem für den Werkstoff 1.4903 bei einer Beschichtungstemperatur von 650°C zeichnet sich ein Vorteil bei der Verwendung des AlSi-Legierungspulvers ab. Dieses wurde deshalb für alle weiteren Untersuchungen herangezogen.
- Die Ergebnisse sind nicht einheitlich und reproduzierbar. Ursächlich hierfür wird Chromoxid an der Oberfläche angesehen, weswegen die Proben in nachfolgenden Untersuchungen vor dem Beschichtungsvorgang geätzt werden.

Für weitere Untersuchungen wurden die vielversprechendsten Deckschichtsysteme vor allem im Hinblick auf Handhabung und Diffusion in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre ausgewählt. Ausgeschieden sind z.B. die eutektischen Systeme mit Mg (extreme Brandgefährlichkeit) und Zink (bekannt für die Verursachung von Liquid-metal-embrittlement). Eine Zusammenstellung der verwendeten Systeme für die Untersuchung geätzter Proben und Diffusion an Luft ist in der Tabelle 5.3 zu finden.

6.2 Ergebnisse geätzter Proben zur Diffusion an Luft

6.2.1 Voruntersuchungen am Werkstoff 1.4835

Die ersten Untersuchungen mit geätzten Proben wurden am Werkstoff 1.4835, sowohl mit HCl als auch mit HNO₃ durchgeführt (Bild 6.9). Untersucht wurden das Sauerstofffängerkonzept und ein eutektisches Konzept (Al/Ge mit Ge-Deckschicht), welches in den ersten Screeningversuchen aussichtsreich erschien. Ersteres führte zu durchgängigen Schichten auf der gesamten Probe, unabhängig vom Ätzmittel. Auch die erzielten Schichtdicken sind jeweils vergleichbar. Interessanterweise bewirkte die Ätzung keine Verbesserung des Beschichtungsverhaltens für das eutektische System mit Al/Ge+Ge.

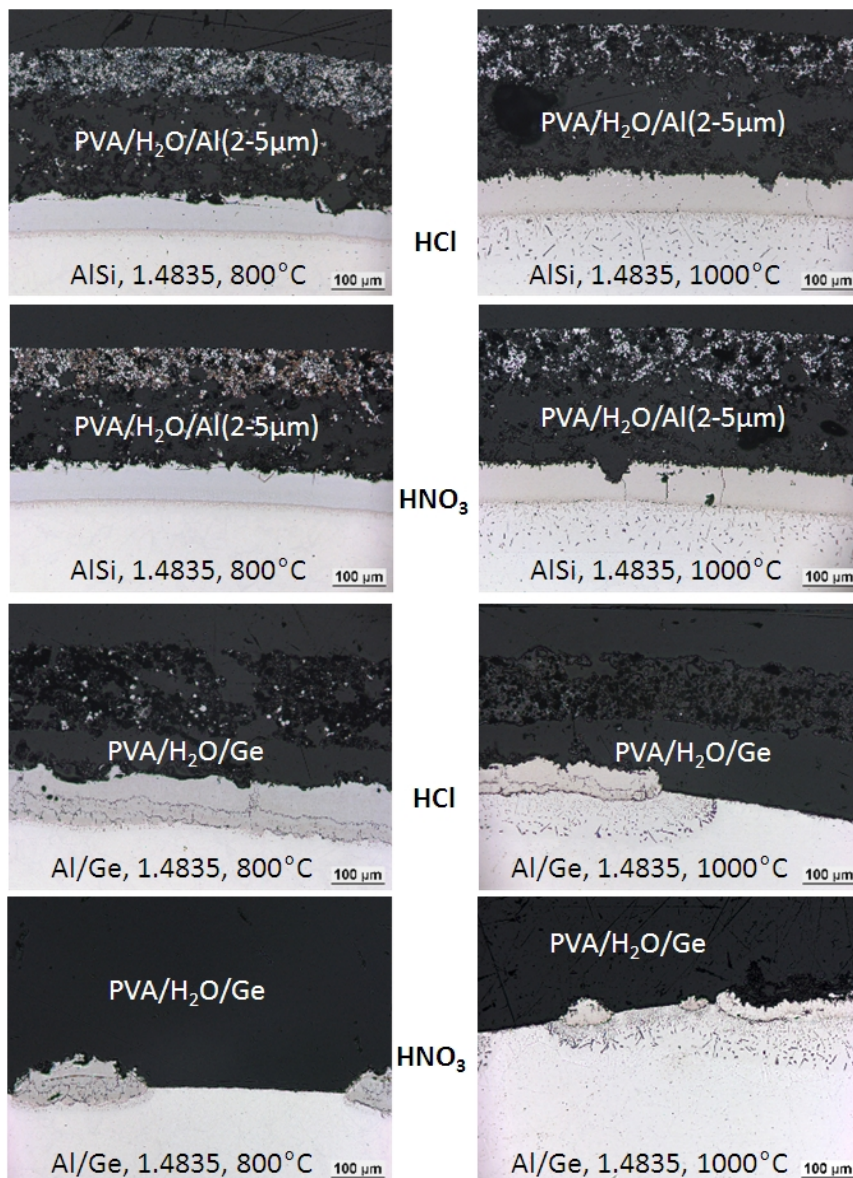


Bild 6.9: Ergebnisse an geätzten Proben mit dem Sauerstofffängerkonzept und einem eutektischen Konzept am Werkstoff 1.4835 bei 800 und 1000°C

6.2.2 Weitergehende Untersuchungen

Um die Ergebnisse zu validieren wurden Folgeversuche mit mehreren Systemen auf verschiedenen Werkstoffen und bei unterschiedlichen Temperaturen durchgeführt. Diese bestätigten für das eutektische System Al/Ge+Ge und 650°C Diffusionstemperatur, dass keine durchgehenden Beschichtungen erzielt wurden, mit Ausnahme des nickelreichen Werkstoffs. Deswegen wurde dieses Beschichtungssystem nicht weiter verfolgt. Die weiteren erzielten Ergebnisse mit Deckschichtsystemen sind, unterteilt nach Werkstoffen, in Bild 6.10, Bild 6.11 und Bild 6.12 dargestellt.

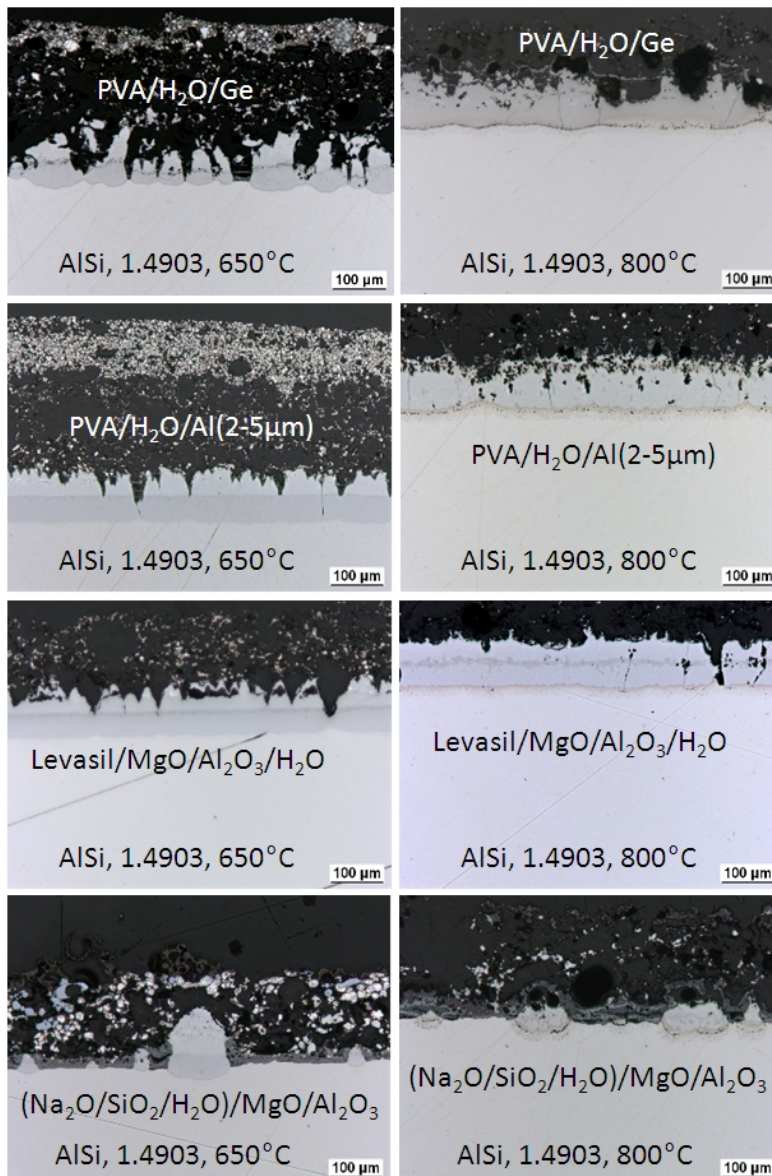


Bild 6.10: Ergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme an geätzten Proben, Werkstoff 1.4903

Die Ergebnisse für den Werkstoff 1.4903 (Bild 6.10) zeigen bei 650°C (linke Spalte) durchgängige Schichten für die Deckschichtsysteme PVA/H₂O/Al(2-5µm) (Sauerstofffängerkonzept) und Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O (Barrierenkonzept). Mit dem eutektischen Konzept mit Ge als Deckschicht konnte lediglich bei 800°C eine durchgängige Beschichtung erzielt werden. Für das Barrierenkonzept mit dem niedrigschmelzenden Glas (Na₂O/SiO₂/H₂O)/MgO/Al₂O₃, konnte bei beiden untersuchten Temperaturen nur lokale Diffusion nachgewiesen werden. Dieses System zeigt auch beim Werkstoff 1.4835 Schwächen (Bild 6.11). So zeigen sich bei 800°C keine durchgängigen Beschichtungen, bei 1000°C ist die Beschichtung zwar ursprünglich nahezu durchgehend, jedoch kommt es zur Ablatzung der Schicht aufgrund gravierender Kirkendallporenbildung. Letzteres ist bei diesem Werkstoff und dieser Temperatur ein generelles Problem. Die Idee diesen Werkstoff

durch eine Beschichtung bezüglich seiner Einsatzgrenze und Korrosionsbeständigkeit bis 1000°C zu ertüchtigen, wurde aus diesem Grund nicht mehr weiterverfolgt. Die drei weiteren untersuchten Systeme/Konzepte führen bei diesem Werkstoff sowohl bei 650 als auch 800°C zu durchgehenden Beschichtungen, womit sich prinzipiell alle Konzepte als geeignet erwiesen.



Bild 6.11: Ergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme an geätzten Proben, Werkstoff 1.4835

Auf dem nickelreichen Werkstoff 1.4876 konnten mit allen Systemen/Konzepten durchgehende Beschichtungen erzielt werden. Ein höherer Nickelgehalt ist, wie bereits erwähnt, förderlich für das Diffusionsverhalten.

Das System mit (Na₂O/SiO₂/H₂O)/MgO/Al₂O₃ zeigt bei allen Temperaturen eine erheblich dünnere Ausbildung der Diffusionsschicht im Vergleich zu den anderen Systemen. Da es

somit auf allen Werkstoffen die schlechtesten Ergebnisse lieferte, wurde es nicht mehr weiter verfolgt.

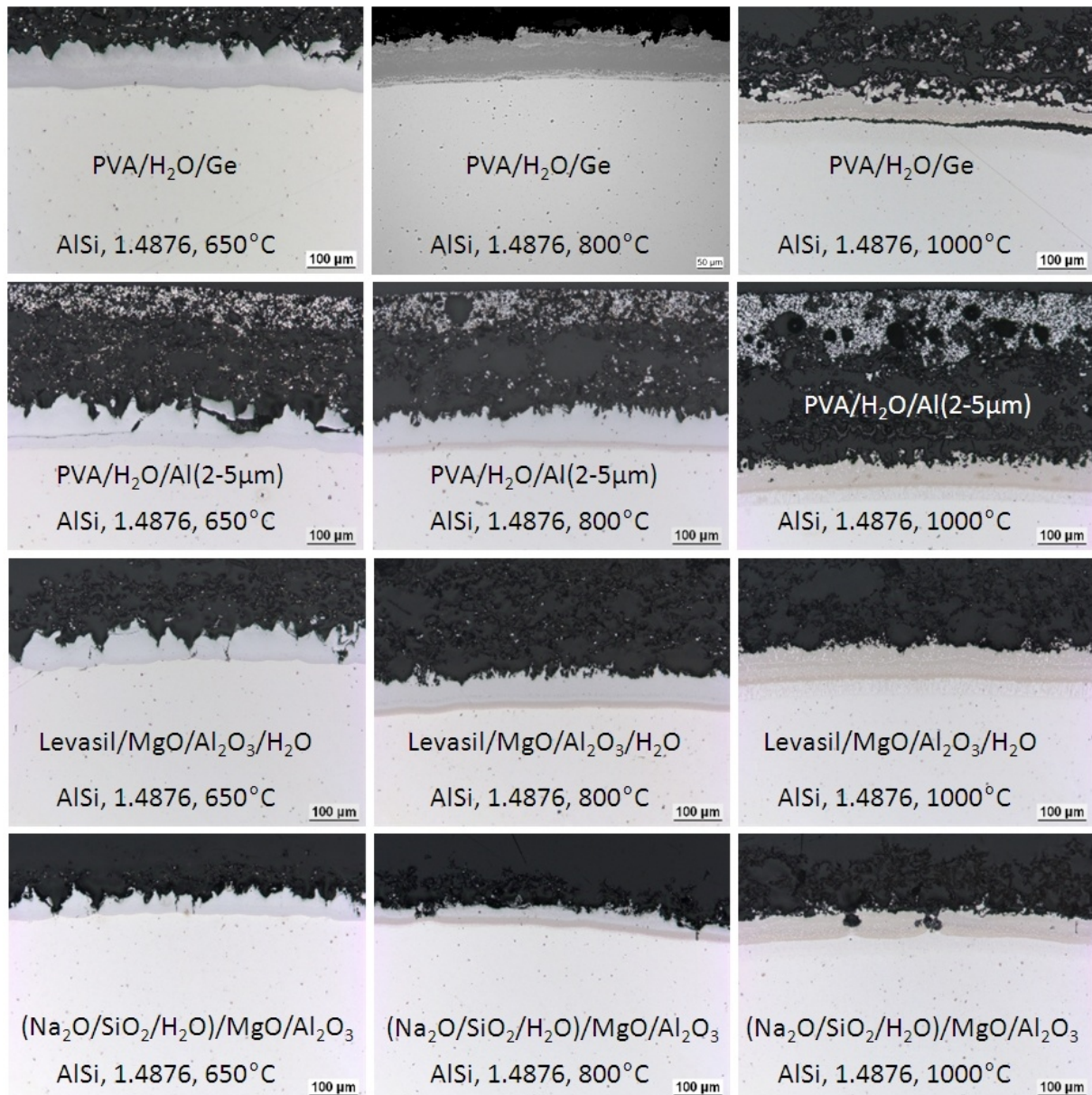


Bild 6.12: Ergebnisse verschiedener Beschichtungssysteme an geätzten Proben, Werkstoff 1.4876

Mit Ge als Deckschicht kommt es beim Werkstoff 1.4876 und einer Beschichtungstemperatur von 1000°C ebenfalls zur Ausbildung von Kirkendallporen mit teilweiser Schichtablösung, was bei den anderen Deckschichtsystemen nicht der Fall ist. Somit ist Ge hauptverantwortlich für dieses Phänomen. Auch bei 800°C Diffusionstemperatur zeigt die resultierende Beschichtung mit Ge erkennbare Unterschiede im Aufbau. Dies verdeutlichen Bild 6.13, Bild 6.14 und Bild 6.15, welche die mittels Mikrosonde aufgenommenen Elementverteilungen der drei verschiedenen Konzepte (PVA/H₂O/Al(2-5µm), PVA/H₂O/Ge, Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O) am Werkstoff 1.4876 mit einer

Diffusionstemperatur von 800°C zeigen. Germanium ist direkt an der Diffusionsfront zum Grundwerkstoff angereichert. Die resultierende Interdiffusionszone (IDZ) mit unterschiedlichen Elementanreicherungszone von Cr, Ni, Fe, Si und falls vorhanden Ge, ist mit ca. 27µm ungefähr doppelt so dick wie bei den beiden anderen Konzepten ohne Ge. Punktanalysen zeigen zusätzlich, dass sich mit Ge als Deckschicht überwiegend die aluminiumärmere Phase FeAl ausbildet und nur im oberen Randbereich Reste mit Fe₂Al₅ zu finden sind. Bei beiden anderen Konzepten sind fast ausschließlich die aluminiumreiche Fe₂Al₅-Phase zu finden und nur eine sehr dünne FeAl-Schicht über der Interdiffusionszone. Eine mögliche Ursache hierfür sind die höheren Oxidationsraten einer Schmelze. Beim eutektischen Konzept können Al, Si und Ge dadurch sehr einfach Oxide bilden, insgesamt ist somit aber weniger Al für die Diffusion vorhanden.

Die Interdiffusionszonen des Sauerstofffängerkonzepts und des Barrierenkonzepts bestehen aus Elementanreicherungszone von Cr, Ni, Fe und Si. Der einzige wesentliche Unterschied in der Schichtausbildung besteht in einer zusätzlichen NiAl-reichen Zone in der Diffusionsschicht beim Barrierenkonzept.

Interessanterweise ist beim eutektischen Konzept mit Ge eine Ge-Si-Oxidschicht in der Diffusionsschicht zu erkennen, welche bei den beiden anderen Konzepten nicht zu finden ist. Vermutlich oxidierten diese Elemente bei der Benetzung der Oberfläche und nach dem Start der „Combustion synthesis“ wurden die Oxide eingebaut. Daraus ist zu folgern, dass mit diesem Konzept zwar die Oxidation des Grundmaterials verhindert werden konnte, es aber nicht rechtzeitig zur Ausbildung einer schützenden, äußeren Oxidschicht kam. Die äußere Oxidschicht wird zwar überwiegend mit Al gebildet, es finden sich jedoch auch Cr, Ni und Si. Demzufolge bildete sich diese Oxidschicht erst nach der Erzeugung der Diffusionsschicht aus. Im Gegensatz dazu zeigen die beiden anderen Konzepte eine dünne Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche, welche so frühzeitig gebildet wurde, dass es zu keiner erkennbaren Oxidation des Grundwerkstoffs kam.

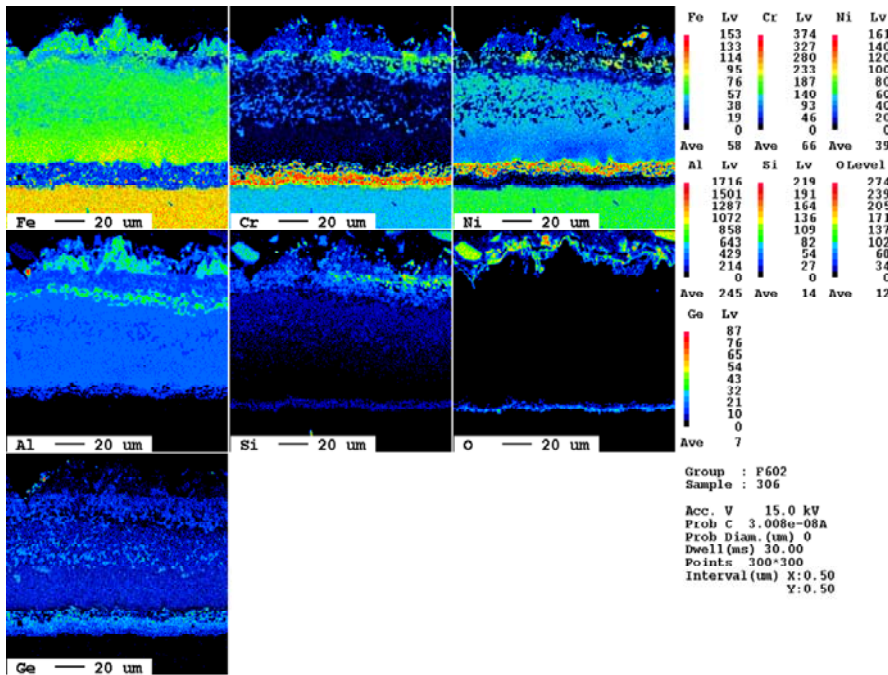


Bild 6.13: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des eutektischen Konzepts mit PVA/H₂O/Ge-Deckschicht

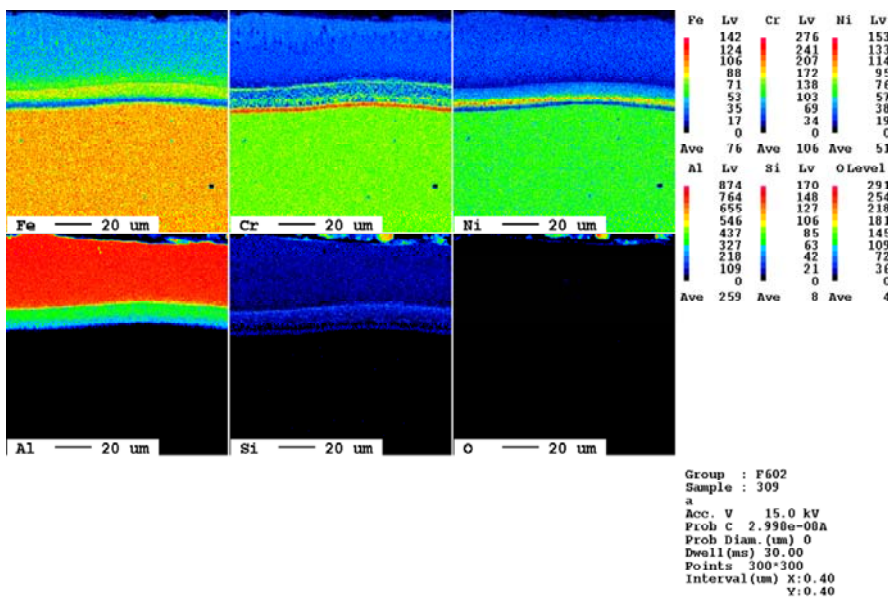


Bild 6.14: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des Sauerstofffängerkonzepts mit PVA/H₂O/Al(2-5µm)-Deckschicht

Ein exemplarischer Vergleich der erzielten Schichtdicken der unterschiedlichen Konzepte ist in Bild 6.16 dargestellt. Es zeigen sich für alle drei Konzepte relativ homogene Schichtdickenverteilungen auf dem gesamten Umfang der Probe. Das Barrierenkonzept führt zur größten Schichtdicke. Dies deutet darauf hin, dass dieses System seine schützende Wirkung rechtzeitig entfaltet und der komplette Diffusionsschlicker zur Diffusion verwendet werden kann. Bei den beiden anderen Konzepten werden hingegen auch Anteile des

Diffusionsschlickers für die Ausbildung einer Oxidschicht verwendet, und somit ist insgesamt weniger Al für die Diffusion vorhanden.

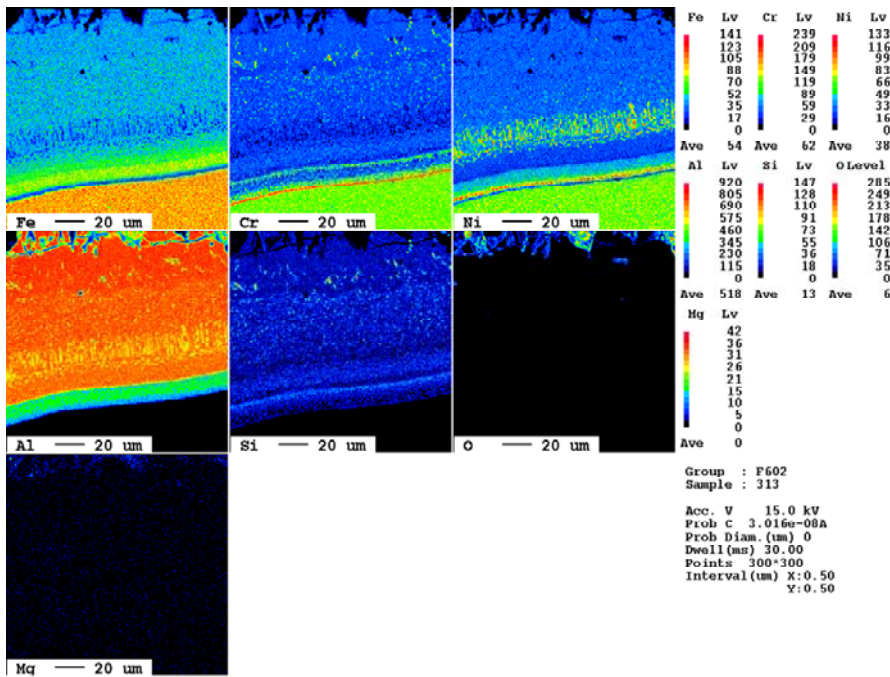


Bild 6.15: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des Barrierenkonzepts mit Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O-Deckschicht

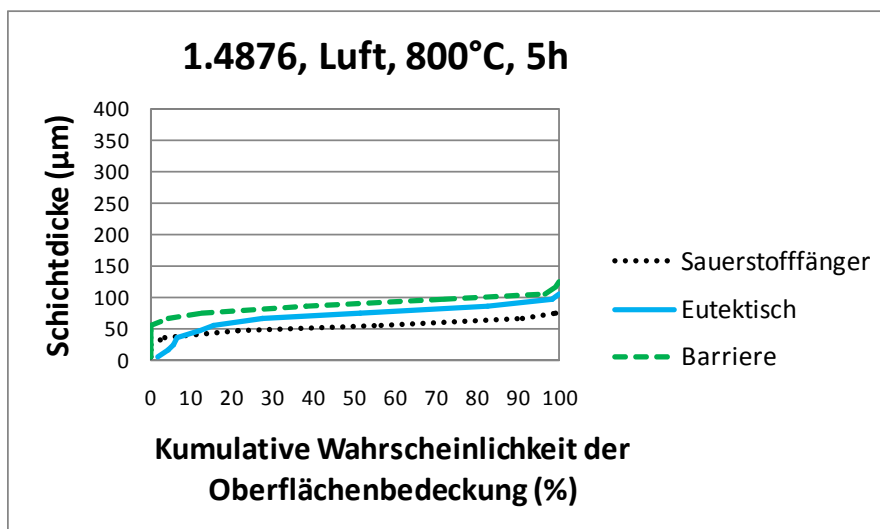


Bild 6.16: Auftragung der kumulativen Wahrscheinlichkeit vs. Schichtdicke für den Werkstoff 1.4876 nach Beschichtung an Luft bei 800°C für 5h

6.2.3 Beschichtungsverhalten ohne Deckschicht

Da die Ergebnisse an geätzten Proben überwiegend sehr positiv waren, wurde in einem letzten Schritt noch einmal das Diffusionsverhalten eines AlSi-Schlickers ohne Deckschicht bei der schwierigsten Diffusionsbedingung von 650°C getestet. Die erzielten Beschichtungen zeigt Bild 6.17. Für den ferritischen Werkstoff 1.4903 kann, wie eigentlich für alle erwartet, nur lokale Diffusion festgestellt werden. Alle Austeniten zeigen jedoch durchgehende Beschichtungen! Daraus lassen sich mehrere Folgerungen ableiten:

- Der ferritische Werkstoff bildet während des Aufheizens sehr schnell Oxid-/Spinellschichten an der Oberfläche aus, welche die Diffusion behindern.
- Die AlSi-Pulverpartikel bei dem Ferriten sind weniger stark aufgeschmolzen als bei den Austeniten. Dies ist wiederum ein Hinweis darauf, dass ein höherer Nickelgehalt aufgrund der stärker exothermen Reaktion für das Diffusionsverhalten förderlich ist.
- Für die austenitischen Werkstoffe ist Ätzen allein ausreichend um durchgehende Diffusionsschichten an Luft, auch bei langsamen Heizraten und mit langen Haltezeiten zu erzeugen.

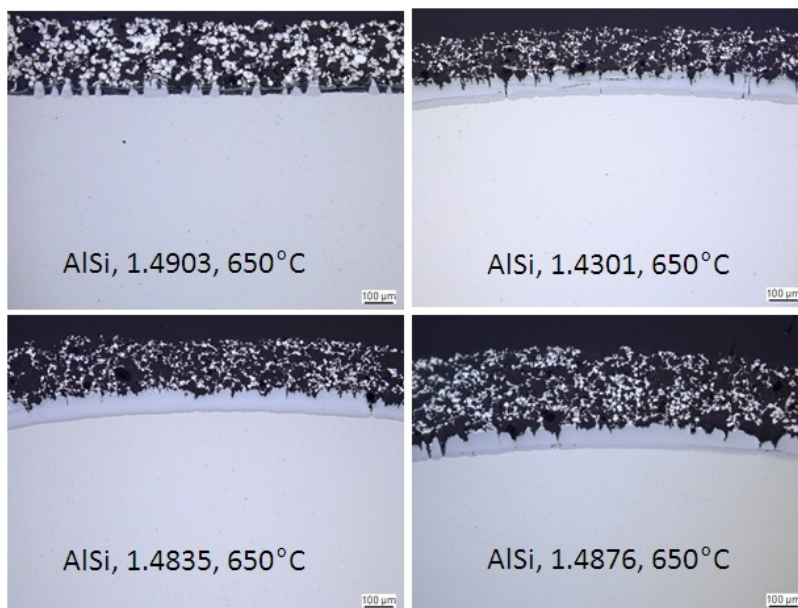


Bild 6.17: Geätzte Proben, beschichtet ohne Deckschicht bei 650°C Diffusionstemperatur

6.2.4 Fazit der Versuche mit geätzten Proben zur Diffusion an Luft (austenitische Werkstoffe)

Als Fazit für die Untersuchungen geätzter Proben zur Diffusion an Luft lässt sich festhalten:

- Auf allen drei untersuchten Werkstoffen konnten durchgehende Diffusionsschichten mit allen drei Konzepten erzeugt werden.
- Das Ätzmittel (HCl oder HNO₃) hat keinen Einfluss auf die resultierende Beschichtung.
- Die Einsatzgrenze für den Werkstoff 1.4835 ist mittels Beschichtung nicht auf 1000°C erweiterbar, da es zu massiver Ausbildung von Kirkendallporen kommt.
- Ein höherer Nickelgehalt in der Legierung ist für die Diffusionsschichtausbildung förderlich, der ferritische Werkstoff 1.4903 ist am schwierigsten zu Beschichten.
- Ge führt zur Ausbildung einer wesentlich breiteren IDZ und fördert die Kirkendallporosität. Zusätzlich wird mit dem eutektischen Konzept mit Ge die Oxidation des Grundwerkstoffs nicht vollständig verhindert.

- Die Kombination von Al/Ge als Diffusionsschlicker und Ge als Deckschicht führte zu keinen durchgehenden Schichten. Ebenso zeigten die Untersuchungen mit dem niedrigschmelzenden Glassystem (Barrierenkonzept mit $(\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2/\text{H}_2\text{O})/\text{MgO}/\text{Al}_2\text{O}_3$) keine generelle Eignung auf vorgeätzten Proben. Diese Systeme wurden deshalb nicht weiter verfolgt.
- Für die austenitischen Werkstoffe ist Ätzen allein ausreichend um durchgehende Diffusionsschichten an Luft zu erzeugen.
- Für die Untersuchungen zur Beschichtung in aggressiver Atmosphäre wurden alle drei Konzepte ausgewählt mit den Deckschichtsystemen PVA/H₂O/Al(2-5µm), PVA/H₂O/Ge, Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O. Da letzteres nur mit dem Pinsel aufzutragen ist und somit für die Anwendung in einer Anlage weniger gut geeignet ist, wurde es nur in reduziertem Umfang getestet. Untersucht wurden die austenitischen Werkstoffe, da die ferritischen nicht für den Einsatz als Ankermaterial in diesen Atmosphären Verwendung finden. Diese wurden separat in anderen Atmosphären und mit anderen Aufheizparametern getestet (s. Kapitel 6.2.5 **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.**). Eine Übersicht der erfolgten Untersuchungen findet sich in Tabelle 5.4 und Tabelle 5.5.

6.2.5 Weitergehende Beschichtungsversuche an den ferritischen Werkstoffen

In einem ersten Schritt wurden unterschiedliche Vorbehandlungen des Werkstoffs 1.4903 in Kombination mit Al oder AlSi-Diffusionsschlicker und dem Barrierenkonzept untersucht.

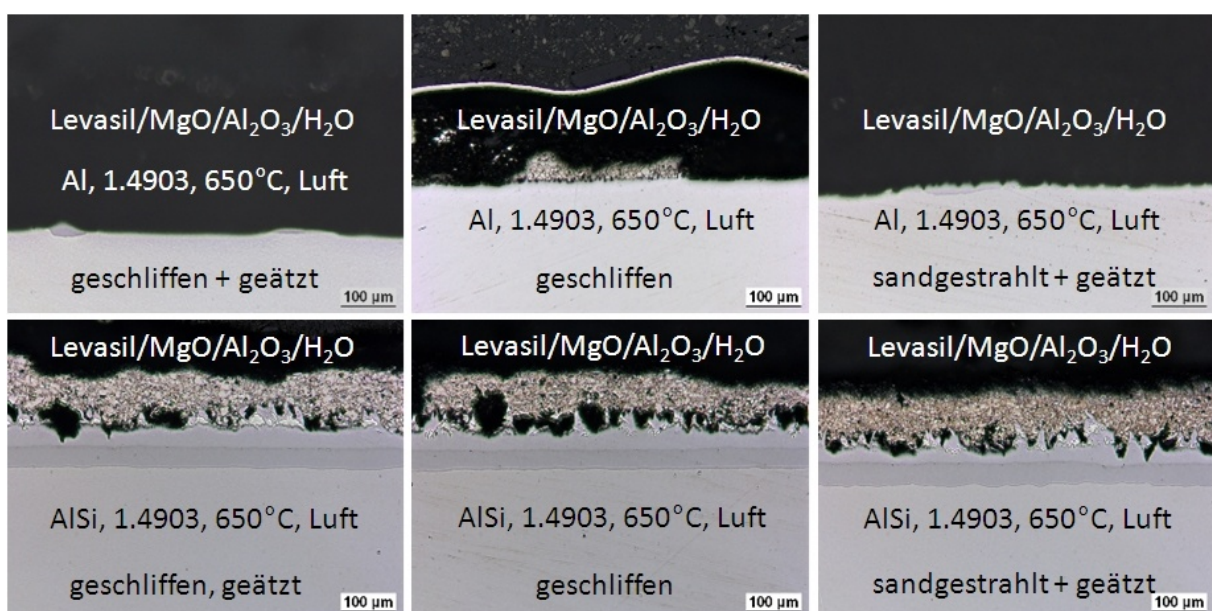


Bild 6.18: Einfluss unterschiedlicher Ausgangsbehandlungen und Diffusionsschlicker (Al, AlSi) auf das Beschichtungsverhalten von 1.4903. Verwendet wurde der Standardaufheizprozess inklusive 3 Haltezeiten, jedoch mit einer höheren Heizrate von 20K/min unter Luftatmosphäre.

Als Aufheizprozess wurde noch der Standardaufheizprozess an Luft mit drei Haltezeiten verwendet, die jeweiligen Heizraten jedoch von 5 auf 20K/min erhöht. Die Ergebnisse hierzu sind in Bild 6.18 dargestellt. Mit Al ergibt sich lediglich lokale Diffusion, mit AlSi werden durchgehende Beschichtungen erzielt. Dabei zeigt sich interessanterweise kein Unterschied bezüglich der Vorbehandlung. Sowohl sandgestrahlt und geätzt, was die bisherige Standardvorbehandlung war, als auch geschliffen und geätzt oder nur geschliffen führte zu vergleichbaren Ergebnissen. Reines Schleifen scheint somit vorhandene Oxidschichten, welche die Diffusion in vorhergehenden Versuchen behindert haben, ebenfalls effektiv zu beseitigen. Die Erhöhung der Heizraten bewirkt keinen wesentlichen Unterschied (s. hierzu auch Bild 6.10).

Im zweiten Schritt wurden die Haltezeiten beim Aufheizen weggelassen und eine langsame, konstante Aufheizrate von 100K/h gewählt. Die Versuche fanden in reiner N₂-Atmosphäre statt. Die Ergebnisse (Bild 6.19) zeigen für reines Al wiederum kaum Diffusion, weswegen keinerlei weiteren Versuche mit Al als Diffusionsschlicker durchgeführt wurden. Für die Vorbehandlung (Sandstrahlen oder Schleifen) ist keinerlei erkennbarer Einfluss feststellbar. Mit AlSi als Diffusionspulver findet sich bei 650°C überwiegend lediglich lokale Diffusion, bei 600°C hingegen werden auf beiden Werkstoffen größere, durchgehende Beschichtungsbereiche erzielt. Dieses Verhalten ist unerwartet, da einerseits mit höherer Temperatur in der Regel bessere Beschichtungsergebnisse erzielt werden, und andererseits bei Verwendung einer inerten Atmosphäre die Oxidation des Substrats und Diffusionsschlickers ausreichend verhindert werden müsste, so dass durchgehende Schichten gebildet werden sollten. Die ursprüngliche Vermutung, dass Al mit N reagiert und AlN bildet, konnte durch Mikrosondenuntersuchungen nicht bestätigt werden. Es wurden keine nennenswerten Stickstoffanteile im Diffusionspulver, an der Substratoberfläche oder im Substrat gefunden. Die Oxidation des Substrats konnte zwar durch die Verwendung von Stickstoff verhindert werden, aber offensichtlich behindert dieser effektiv trotzdem die Diffusion – je höher die Temperatur, desto mehr. Eine mögliche Erklärung könnte paradoxerweise das Fehlen von Sauerstoff sein. Nach der Aufschmelzung der AlSi-Legierung bei ca. 577°C wird ein flüssiger Film gebildet. Wenn Sauerstoff vorhanden ist, oxidiert die Oberfläche dieses Films sehr schnell und kann eine Oxidhaut bilden. Dadurch wird das Abdampfen von Al behindert. Im Falle von Stickstoff ist der Sauerstoffpartialdruck so niedrig, dass keine durchgehende Oxidhaut entstehen kann und das flüssige Aluminium verdampft.

Umso höher die Temperatur, desto höher ist auch der Dampfdruck und desto weniger Al ist für die Diffusion vorhanden. Diese Vermutung bestärken auch die Ergebnisse mit einer Barrierendeckschicht (Bild 6.20). Es kommt bei ansonsten gleichen Prozessbedingungen und sogar der höheren Diffusionstemperatur von 650°C zur Ausbildung einer durchgehenden Diffusionsschicht. Die bereits vorhandene oxidische Deckschicht kann das Abdampfen von Al effektiv behindern, und dieses kann mit dem Werkstoff reagieren. Lediglich beim Werkstoff 1.7335 mit Schleifen als Vorbehandlung konnte zum Teil nur lokale Beschichtung erzielt werden. Aber auch in diesem Fall ist das Diffusionsverhalten wesentlich verbessert im Vergleich zu der Probe ohne Barrierendeckschicht.

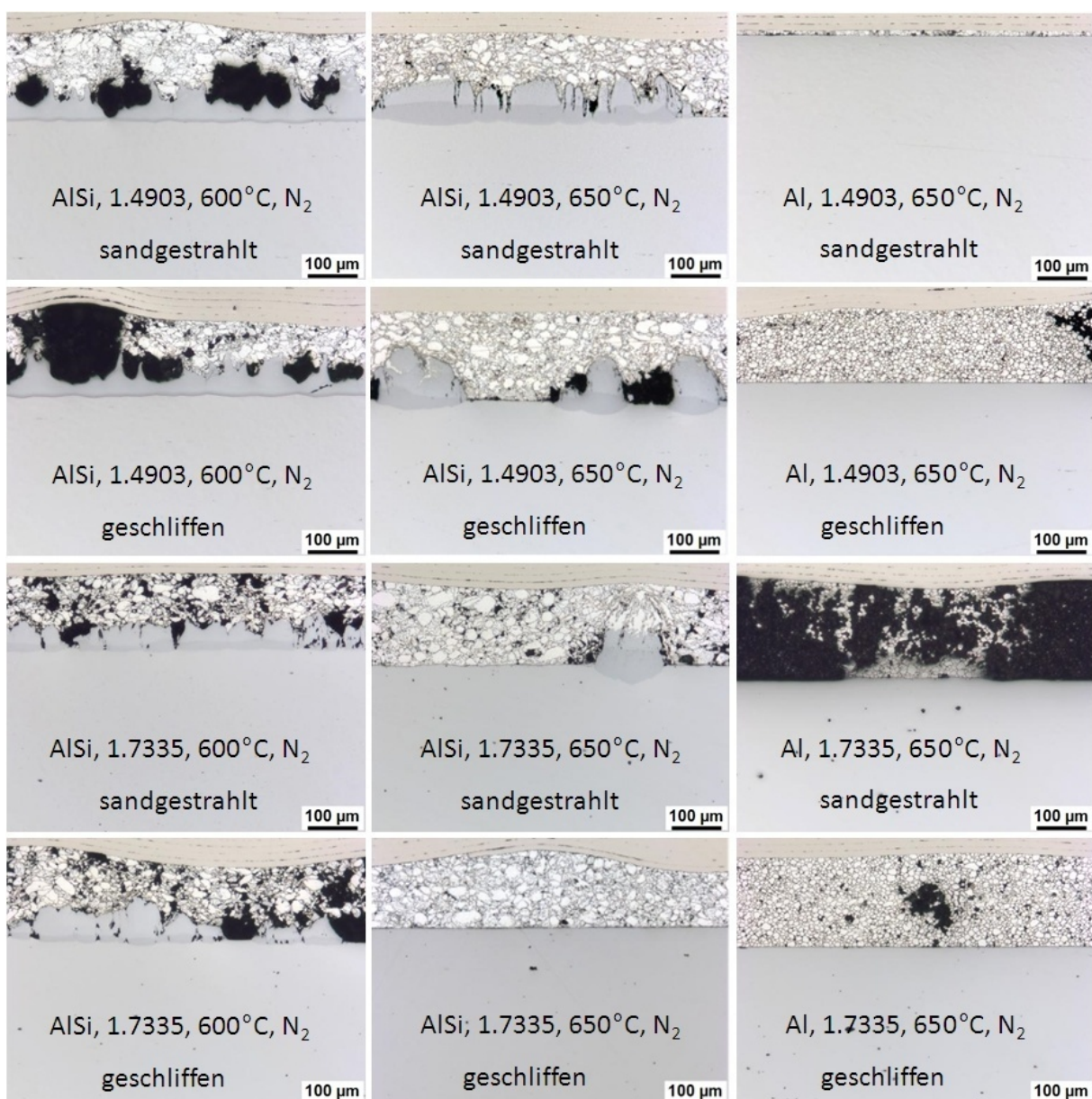


Bild 6.19: Einfluss unterschiedlicher Ausgangsbehandlungen, Diffusionsschlicker (Al, AlSi) und Beschichtungstemperaturen auf das Beschichtungsverhalten von 1.4903 und 1.7335. Verwendet wurde eine Heizrate von 100K/h ohne Haltezeiten in N₂-Atmosphäre.



Bild 6.20: Einfluss unterschiedlicher Ausgangsbehandlungen auf das Beschichtungsverhalten von 1.4903 und 1.7335 mit dem Barrierenkonzept. Verwendet wurde eine Heizrate von 100K/h ohne Haltezeiten in N₂-Atmosphäre.

Im dritten Schritt wurde der Sauerstoffanteil auf 5% erhöht, die anderen Bedingungen wurden gleichbelassen. Auf beiden Werkstoffen kommt es ohne Deckschicht, trotz wesentlich geringerem Sauerstoffanteil in der Atmosphäre gegenüber reiner Luft, zur Ausbildung störender Oxidschichten. Der Werkstoff 1.4903 zeigt durchgehende Beschichtung mit dem Barrierenkonzept, 1.7335 weist jedoch weiterhin Bereiche mit Oxidation des Grundmaterials auf. Der wesentliche Unterschied der beiden Werkstoffe besteht im Chromanteil. Der höherchromhaltige Werkstoff 1.4903 bildet weniger störende Oxidschichten im kritischen Teil der Aufheizphase aus, in welcher noch kein ausreichender Schutz durch die Deckschicht gegeben ist. Diese dünne Oxidschicht kann wieder aufgebrochen werden. Der niedrigchromhaltige Werkstoff zeigt in dieser Phase offensichtlich lokal dickes Oxidschichtwachstum mit Behinderung der Diffusion. Die wesentlich höhere Oxidationsrate des Werkstoffs 1.7335 zeigt sich auch bei der letzten Untersuchung bezüglich der Ferrite (Bild 6.22), bei welcher die Proben direkt bei 650°C in Luftatmosphäre in den Ofen appliziert wurden. Die sehr kurze Aufheizzeit bis zum Erreichen der Schmelztemperatur der AlSi-Legierung führt beim Werkstoff 1.4903 auch ohne Deckschicht zu großen zusammenhängenden Bereichen mit Diffusionsschicht mit lokalen Unterbrechungen. Mit Deckschicht kann eine durchgehende Beschichtung erzielt werden. Der Werkstoff 1.7335 zeigt jedoch in beiden Fällen nur lokale Diffusion und Oxidschichtbildung des Substrats.

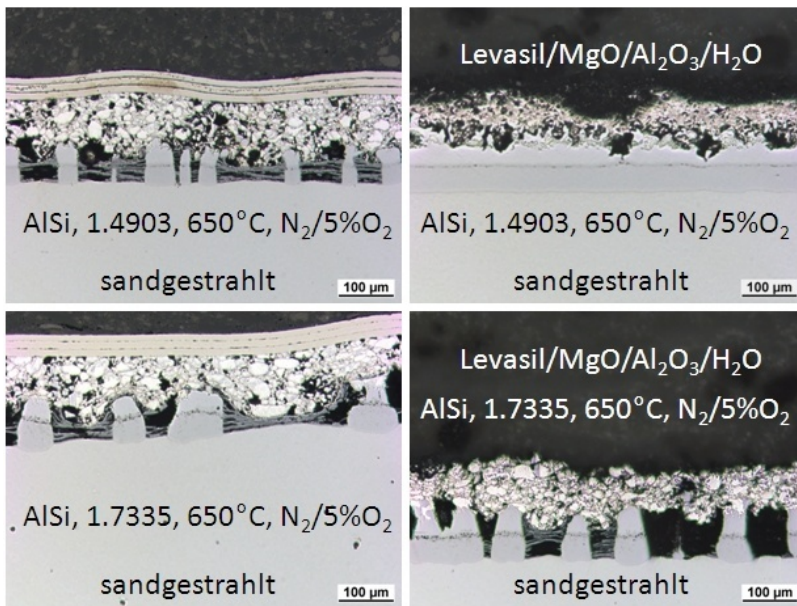


Bild 6.21: Beschichtungsverhalten der Werkstoffe 1.4903 und 1.7335 ohne und mit Deckschicht (Barrierenkonzept), beschichtet in $N_2/5\%O_2$ -Atmosphäre

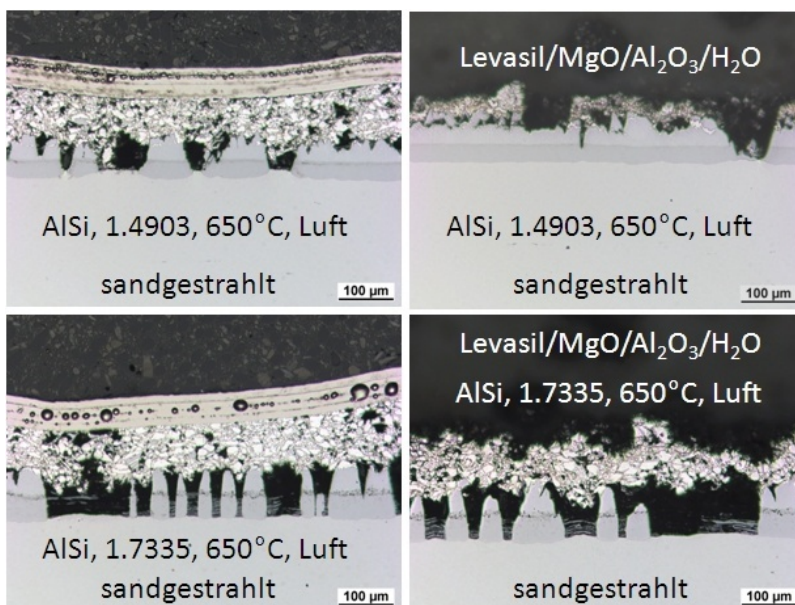


Bild 6.22: Beschichtungsverhalten der Werkstoffe 1.4903 und 1.7335 ohne und mit Deckschicht (Barrierenkonzept), beschichtet in Luft-Atmosphäre, bei Diffusionstemperatur direkt im Ofen appliziert.

6.2.6 Fazit der Versuche an den ferritischen Werkstoffen

Als Fazit für die Beschichtungsversuche an den ferritischen Werkstoffen lässt sich festhalten:

- Sowohl mit dem Sauerstofffängerkonzept als auch dem Barrierenkonzept lassen sich auch bei sehr langsamen Heizraten in Kombination mit Haltezeiten durchgehende Beschichtungen auf dem Werkstoff 1.4903 erzielen.
- Mit reinem Al als Diffusionspulver können aufgrund der niedrigen, unterhalb der Schmelztemperatur von Al liegenden Diffusionstemperatur keine Diffusionsschichten

erzeugt werden. Die Verwendung einer niedrigschmelzenden Legierung ist unbedingt erforderlich.

- Die erhebliche Oxidationsanfälligkeit der beiden Materialien mit der Ausbildung von Oxidschichten an der Substratoberfläche ist als Haupthindernis für die Diffusion zu sehen. Der niedriglegierte Werkstoff 1.7335 ist hierfür noch wesentlich anfälliger als 1.4903.
- Die unterschiedlichen Vorbehandlungen zeigten überwiegend keinen wesentlichen Einfluss.
- Die Verwendung einer reinen N₂-Schutzgasatmosphäre führt nicht zum Erfolg. Damit kann zwar die Ausbildung einer Substratoxidschicht verhindert werden, jedoch dampft vermutlich Al nach der Verflüssigung in großen Teilen ab, da sich keine Oxidhaut auf der Flüssigphase bilden kann. Der Effekt ist bei 650°C entsprechend höher als bei 600°C Diffusionstemperatur. Mit einer applizierten Barrierenschicht lassen sich auf beiden Werkstoffen durchgehende Beschichtungen erzielen.

6.3 Ergebnisse des Diffusionsverhaltens in aggressiver Cl-,S-haltiger Atmosphäre

6.3.1 Eutektisches Konzept

Die lichtmikroskopischen Querschliffaufnahmen für das eutektische Konzept bei den unterschiedlichen Diffusionstemperaturen und auf den drei Werkstoffen zeigt Bild 6.23. Bei 650°C kommt es auf allen Werkstoffen zu durchgehenden Diffusionsschichten. Nur sehr vereinzelt treten lokale, nicht beschichtete Bereiche auf. Das Erscheinungsbild der nickelärmeren Werkstoffe 1.4301 und 1.4835 unterscheidet sich jedoch von dem des nickelreichen Werkstoffs 1.4876. Erstere erwecken den Eindruck, dass die Reaktion zwischen der flüssigen Al-Si-Ge-Phase und dem Substrat lokal an mehreren Stellen nebeneinander initiiert wurde und nachfolgend die Beschichtung zusammengewachsen ist, mit oxidischen Grenzflächen. Bei letzterer findet sich hingegen eine ununterbrochene, oxidfreie Beschichtung. Zudem zeigt sich bei den nickelärmeren Werkstoffen im Wesentlichen eine stark angegriffene, mit Poren durchsetzte (Fe,Ni)₂Al₅-Phase. Der nickelreiche Werkstoff zeigt im oberen Bereich ebenfalls die mit Poren durchsetzte (Fe,Ni)₂Al₅-Zone. Darunter findet sich eine Mischzone, welche in eine reine (Fe,Ni)Al-Schicht übergeht. Beide Bereiche weisen noch keinen Angriff durch Chlor oder Schwefel auf, und ein großer Anteil der Beschichtung konnte in die aluminiumärmere Phase umgewandelt werden. Als Hauptursache für diese

Unterschiede ist die stärker exotherme Reaktion zwischen Ni und Al im Vergleich zu Fe und Al anzusehen.

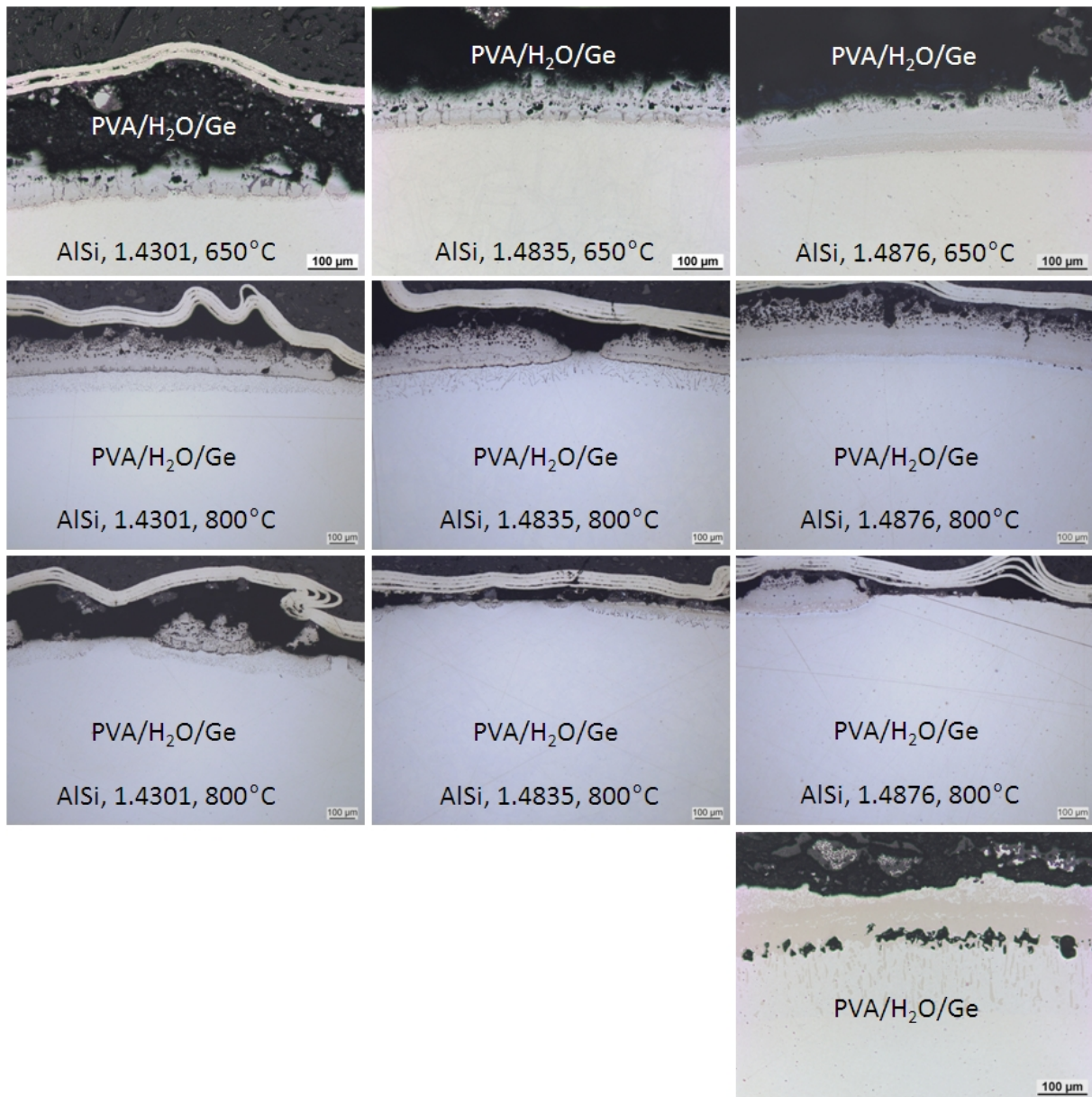


Bild 6.23: Ergebnisse des eutektischen Konzepts mit Ge als Deckschicht für die verschiedenen, austenitischen Werkstoffe bei den drei Beschichtungstemperaturen

Das Erscheinungsbild der bei 800°C diffundierten Proben ist auf allen Werkstoffen sehr ähnlich. Im äußeren Bereiche findet sich eine poröse Schicht, deren vorhandene Stege überwiegend aus $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ bestehen. Vereinzelt sind noch Reste der $(\text{Fe,Ni})_2\text{Al}_5$ -Phase/Schicht zu finden. Darunter findet sich eine nicht angegriffene $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ -Schicht. Die aluminiumreiche Phase ist somit offensichtlich anfälliger für den Angriff der aggressiven Atmosphäre als die aluminiumärmere. Hierzu folgen an späterer Stelle weitere Ausführungen. Bei allen Werkstoffen finden sich bei 800 als auch 1000°C lokale oder großflächige, unbeschichtete Bereiche. Bei diesen Temperaturen und in diesen Bereichen

konnte sich mit dem eutektischen Konzept keine durchgehende, schützende Oxidschicht an der Grenze zur aggressiven Atmosphäre ausbilden. Eine mögliche Ursache hierfür ist eine lokal auftretende, frühzeitige Reaktion zwischen Al und Cl zu Aluminiumchloriden. Diese Reaktion kann bereits im Bereich zwischen 200-235°C erfolgen [25], was noch weit unterhalb der Starttemperatur für die „combustion synthesis“ ist. Als Folge ist entweder aufgrund der Verflüchtigung der Verbindung nicht mehr ausreichend Al vorhanden um die Beschichtung auszubilden; oder es kommt zur aktiven Oxidation des Aluminiums, wodurch sich dicke Oxidschichten um die Al-Pulverkörner bilden, welche das Aufschmelzen stark behindern. Zusätzlich finden sich bei den höheren Temperaturen vermehrt Bereiche mit hoher Kirkendallporosität, wobei der nickelreiche Werkstoff eine stärkere Tendenz diesbezüglich aufweist. Bei 800°C tritt ähnlich wie bei den an Luft beschichteten Proben eine Oxidschicht an der Grenze zwischen IDZ und Grundwerkstoff auf.

6.3.2 Sauerstofffängerkonzept

Bild 6.24 zeigt exemplarisch die resultierenden Beschichtungen in aggressiver Atmosphäre für das Sauerstofffängerkonzept.

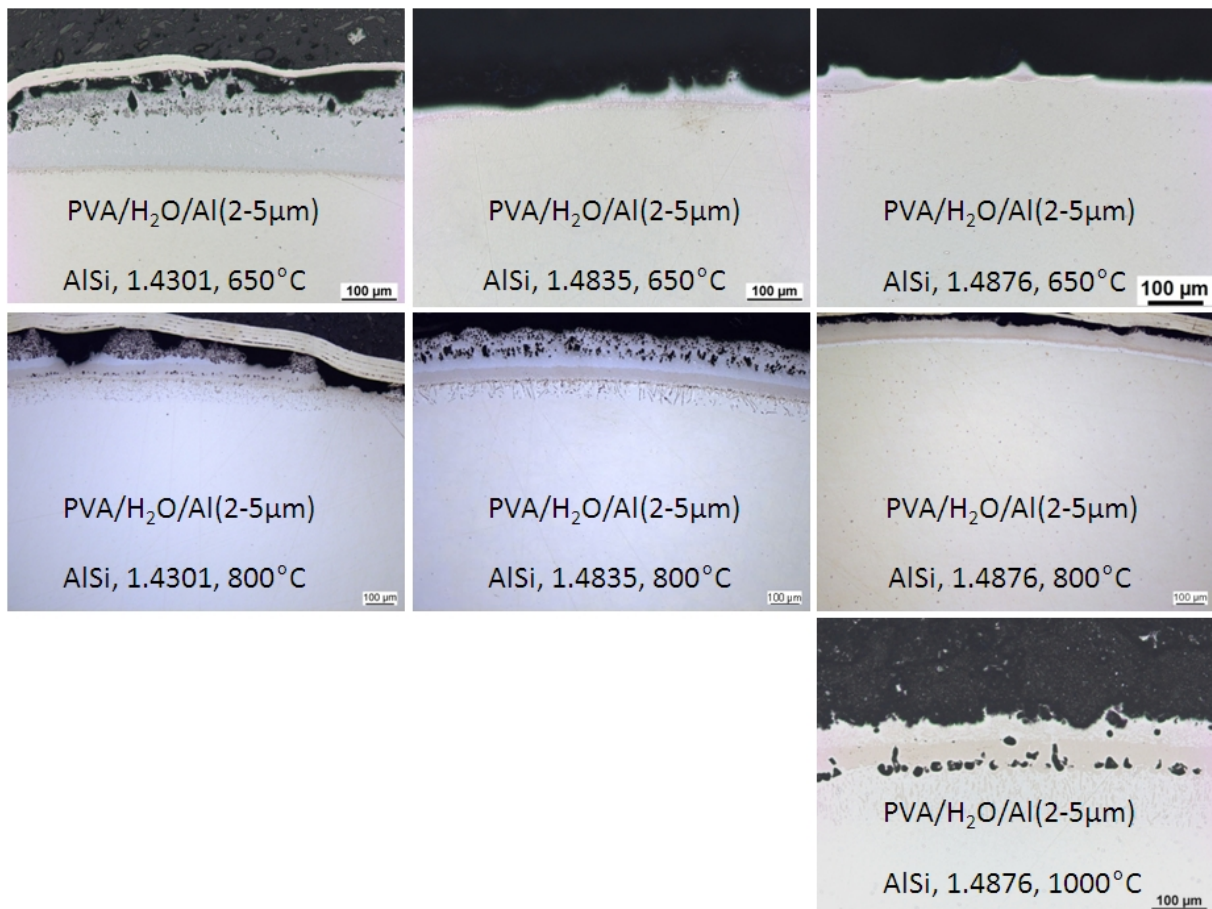


Bild 6.24: Ergebnisse des Sauerstofffängerkonzepts als Deckschicht für die verschiedenen austenitischen Werkstoffe bei den drei Beschichtungstemperaturen

Bei 650 und 800°C finden sich auf allen Werkstoffen Bereiche mit durchgehender, aber auch Bereiche mit keiner oder lediglich lokaler Diffusionsschicht. Je höher die Temperatur, desto weniger unbeschichtete Stellen gibt es, mit 1000°C konnte eine durchgehende Beschichtung erzielt werden. Die höheren Temperaturen wirken sich vermutlich dahingehend positiv aus, dass auch Bereiche mit Aluminiumpulver aufgeschmolzen werden, in welchen die Partikel schon eine dicke Oxidschicht aufgrund des Chlorangriffs ausgebildet haben. Sofern vorhanden, ist die aluminiumreiche $(\text{Fe,Ni})_2\text{Al}_5$ -Phase der Diffusionsschichten stark angegriffen und von Poren durchsetzt. Ab 800°C treten bei den niedriger nickelhaltigen Werkstoffen verstärkt Bereiche mit erhöhter Kirkendallporosität auf. Beim eutektischen Konzept mit Ge war es interessanterweise genau umgekehrt. Beim nickelreichen Werkstoff ist ein hoher Anteil an Kirkendallporen erst bei 1000°C zu beobachten.

6.3.3 Barrierenkonzept

Die Ergebnisse der Untersuchungen mit dem Barrierenkonzept sind auf den ersten Blick ähnlich zu denen des Sauerstofffängerkonzepts (Bild 6.25).

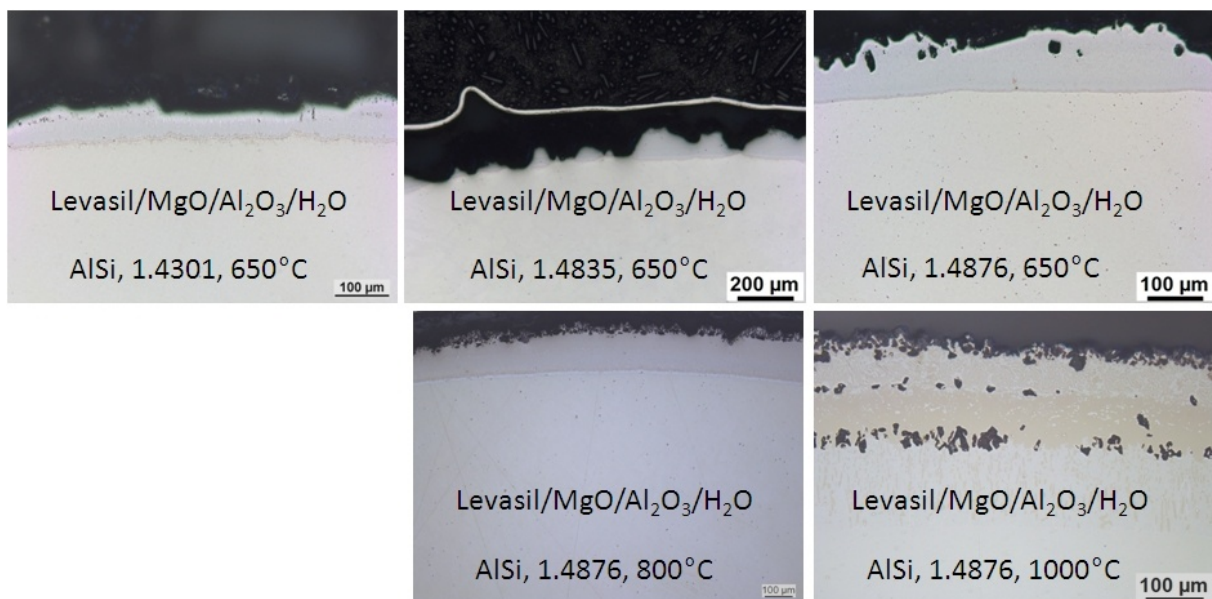


Bild 6.25: Ergebnisse des Barrierenkonzepts als Deckschicht für die verschiedenen austenitischen Werkstoffe bei den drei Beschichtungstemperaturen; zu beachten sind die unterschiedlichen Maßstäbe der Bilder

Bei 650°C finden sich teilweise eine durchgehende Beschichtung, aber auch Bereiche mit lokaler oder keiner Beschichtung. Bei 800 und 1000°C sind nahezu durchgängige Beschichtungen zu sehen. Wiederum tritt bei 1000°C ein hoher Anteil an Kirkendallporosität auf. Der Angriff der aggressiven Atmosphäre tritt im Randbereich der äußeren $(\text{Fe,Ni})_2\text{Al}_5$ -Phase auf, wobei sich bei 800 und 1000°C vermehrt Aluminiumoxid in diesem Bereich ausbildet und kein wesentlicher Angriff der Beschichtung mehr zu erkennen ist. Bei den

beiden höheren Temperaturen besteht die Diffusionsschicht überwiegend aus (Fe,Ni)Al. Das heißt, dass ab einem bestimmten Zeitpunkt der Angriff von Cl und S soweit unterbunden wurde, dass sich die aluminiumarme, korrosionsbeständigere Phase ausbilden konnte.

6.3.4 Diskussion und Vergleich der resultierenden Beschichtungen der drei Konzepte

An dieser Stelle werden exemplarisch am Werkstoff 1.4876 bei 800°C die Unterschiede der resultierenden Diffusionsschichten der drei Beschichtungskonzepte dargestellt. Bild 6.26 zeigt hierzu die erzielten Schichtdicken in Kombination mit der Oberflächenbedeckung. Sowohl das Sauerstofffängerkonzept als auch das eutektische Konzept führen zu einer großen Variation der Schichtdicken. Unbeschichtete Bereiche treten ebenso auf, wie sehr große Schichtdicken bis maximal 300 µm für das eutektische Konzept sowie fast 400µm für das Sauerstofffängerkonzept. Diese inhomogene Schichtdickenverteilung ist beim Barrierenkonzept nicht gegeben, bei welchem die Schichtdicke im Wesentlichen zwischen ca. 80 und 150µm variiert.

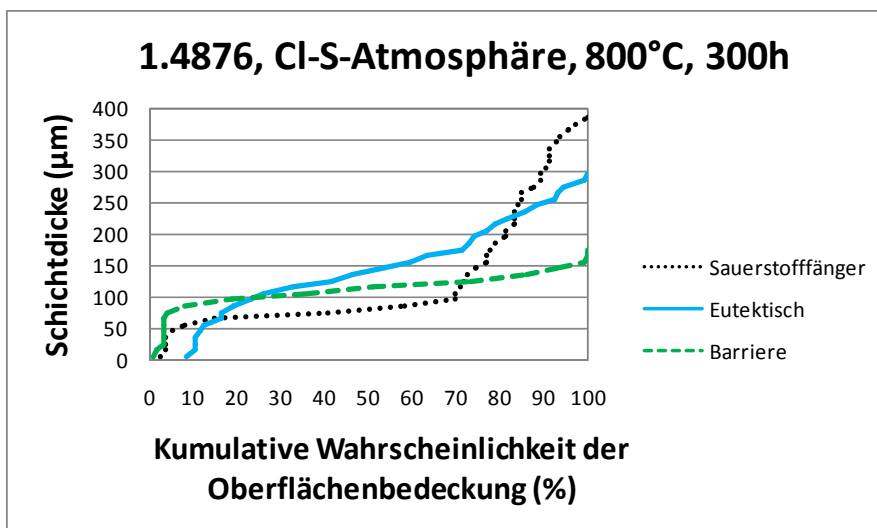


Bild 6.26: Auftragung der kumulativen Wahrscheinlichkeit vs. Schichtdicke für den Werkstoff 1.4876 nach Beschichtung in aggressiver Cl-S-Atmosphäre bei 800°C für 300h

Betrachtet man die Elementverteilungsbilder für die verschiedenen Deckschichtkonzepte (Bild 6.27, Bild 6.28 und Bild 6.29) in Kombination mit den durch Punktanalysen ermittelten Phasen, sind deutliche Unterschiede zu erkennen. Für das eutektische Konzept (Bild 6.27) findet sich an der Grenzfläche Beschichtung-Substrat eine Ge-Al-Si-O-Cl-S-Schicht, welche aber nicht durchgehend ausgebildet ist. Das heißt, dass die bevorzugten Oxidbildner versuchen eine schützende Deckschicht auszubilden, jedoch durch den Chlor- und Schwefelzugriff effektiv daran gehindert werden. Diese Elemente finden sich auch im unteren Bereich der Beschichtung an der vermutlichen ehemaligen Grenzfläche Substrat-

Slurry. Mittels dieses Konzepts konnte somit keine ausreichende durchgehende Schutzschicht erzeugt werden, was auch eine Erklärung für die inhomogene Schichtdickenverteilung ist. Die übrige gebildete Beschichtung besteht überwiegend aus (Fe,Ni)Al, welche im Randbereich viele Poren durch den Angriff der aggressiven Atmosphäre aufweist. Die aluminiumreiche (Fe,Ni)₂Al₅-Phase ist nahezu vollkommen herausgelöst und hatte aufgrund des Cl-S-Angriffs und trotz 300h Diffusionszeit keine Möglichkeit sich in die aluminiumärmere Phase umzuwandeln. Zudem findet sich Ge allein an der vordersten Diffusionsfront, was einerseits bedeutet, dass Ge am schnellsten diffundiert, andererseits aber auch zu einer ausgeprägten IDZ mit oft großen Anteilen an Kirkendallporen führt. Die IDZ ist mit ca. 75µm ungefähr dreimal so dick wie bei den beiden anderen Konzepten, was sich auch in wesentlich dickeren Ni-, Cr- und Fe-angereicherten Zonen widerspiegelt.

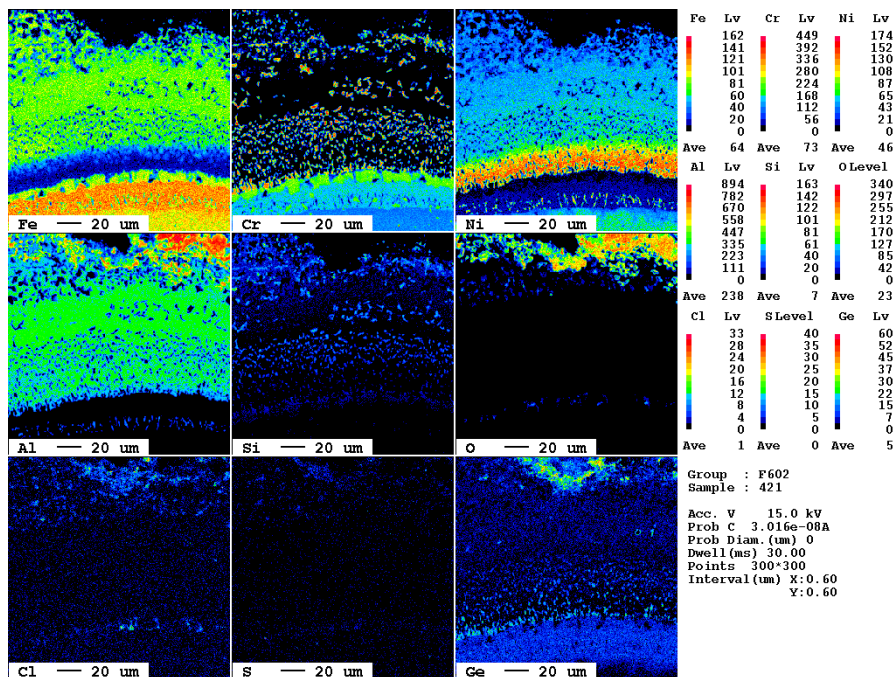


Bild 6.27: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des eutektischen Konzepts mit PVA/H₂O/Ge-Deckschicht, Cl-S-Atmosphäre

Neben den schon beschriebenen Unterschieden im Bereich der IDZ, differiert die mit dem Sauerstofffängerkonzept (Bild 6.28) erzeugte Diffusionsschicht auch noch in anderen Bereichen. Es gibt Areale, in welchen fast ausschließlich (Fe,Ni)Al gebildet wurde, welches kaum Angriff zeigt, aber auch solche mit einer sehr ausgeprägten (Fe,Ni)₂Al₅-Randzone. Diese zeigt lokal Angriff in Form von großen Poren, jedoch ist der Angriff wesentlich geringer ausgeprägt als beim eutektischen Konzept. An der Grenzfläche zur Atmosphäre hat sich überwiegend eine Al₂O₃-Schicht ausbilden können, welche nur wenig Cl- und S-Anreicherung zeigt. Ist diese Schicht unterbrochen, finden sich die beschriebenen großen Poren, und es

kommt nicht zur Ausheilung der schützenden Oxidschicht. Das bedeutet, dass das System überwiegend die Möglichkeit hatte rechtzeitig, das heißt vermutlich noch vor der Verflüssigung des AlSi-Pulvers, eine Aluminiumoxiddeckschicht auszubilden oder dass der Zutritt der Atmosphäre durch das Abfangen der kritischen Elemente in der feinkörnigen Deckschicht verhindert wurde. Das zusätzlich vorhandene Aluminium führt jedoch zu sehr inhomogenen Schichtdicken, da es offensichtlich zum Teil für die Diffusionsschichtbildung herangezogen wurde. Aufgrund der teilweise enormen Ausmaße der $(\text{Fe,Ni})_2\text{Al}_5$ -Schicht konnte trotz langer Diffusionszeit keine Umwandlung in die aluminiumärmere Phase stattfinden.

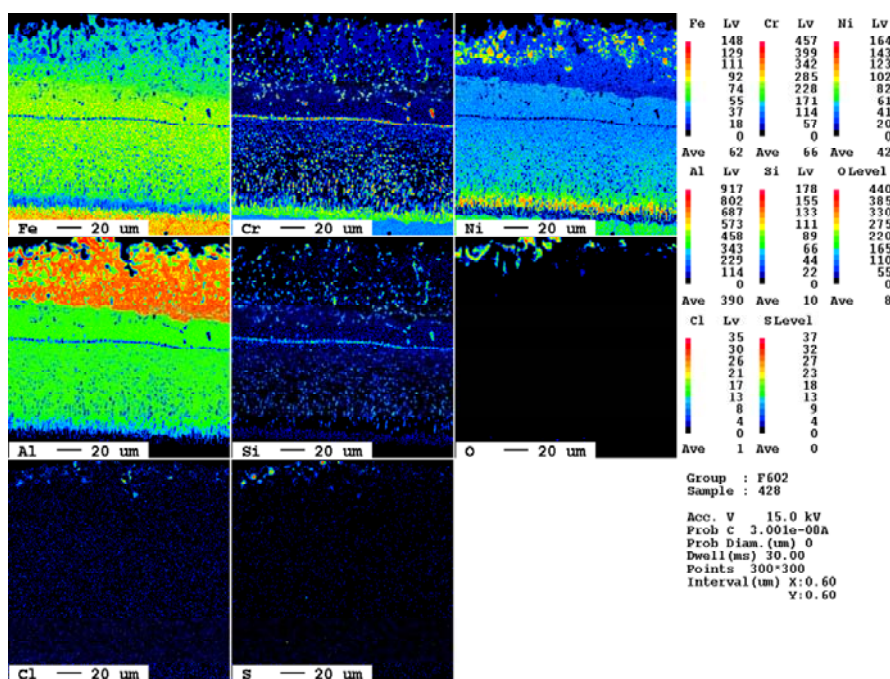


Bild 6.28: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des Sauerstofffängerkonzepts mit PVA/H₂O/Al(2-5µm)-Deckschicht, Cl-S-Atmosphäre

Im Vergleich zu den beiden vorangehend beschriebenen Konzepten zeigt das Barrierenkonzept (Bild 6.29) fast ausschließlich die Ausbildung der aluminiumärmeren $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ -Phase. Nur im äußeren Randbereich finden sich noch Reste an $(\text{Fe,Ni})_2\text{Al}_5$, der Rest wurde umgewandelt. Am äußersten Rand der Diffusionsschicht hat sich eine durchgehende, dichte Aluminiumoxidschicht gebildet, welche lediglich Spuren von Cl und S enthält. Darüber findet sich eine poröse Zone und schließlich die Barrierendeckschicht, in welcher Cl und S stark angereichert zu finden sind (Bild 6.30). Im unteren Bereich dieser Deckschicht findet sich eine fast reine Al_2O_3 -Zone, welche mit dem Aluminium des Diffusionsschlickers gebildet worden sein muss, da sich keine weiteren Elemente der ursprünglichen Deckschicht hier wiederfinden. Es kam somit zur Interaktion der beiden Schlicker, welche in Kombination

dazu führten, dass der aggressive Angriff durch die Deckschicht ausreichend lange abgehalten wurde und die darunterliegende Diffusionsschicht in die aluminiumärmere Phase umwandeln und eine schützende Al_2O_3 -Schicht ausbilden konnte.

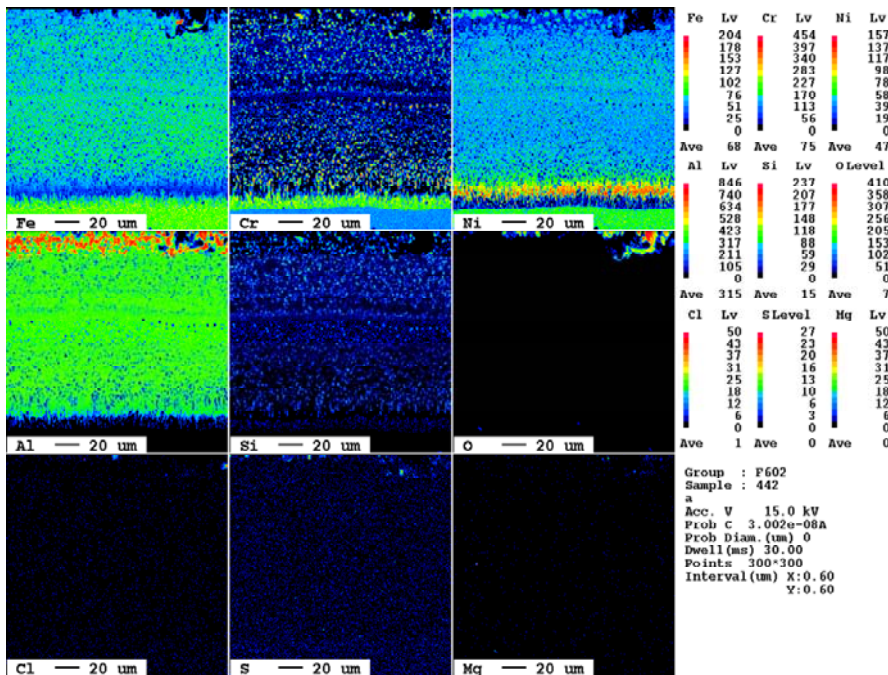


Bild 6.29: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des Barrierenkonzepts mit Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O-Deckschicht im Bereich der Diffusionszone, Cl-S-Atmosphäre

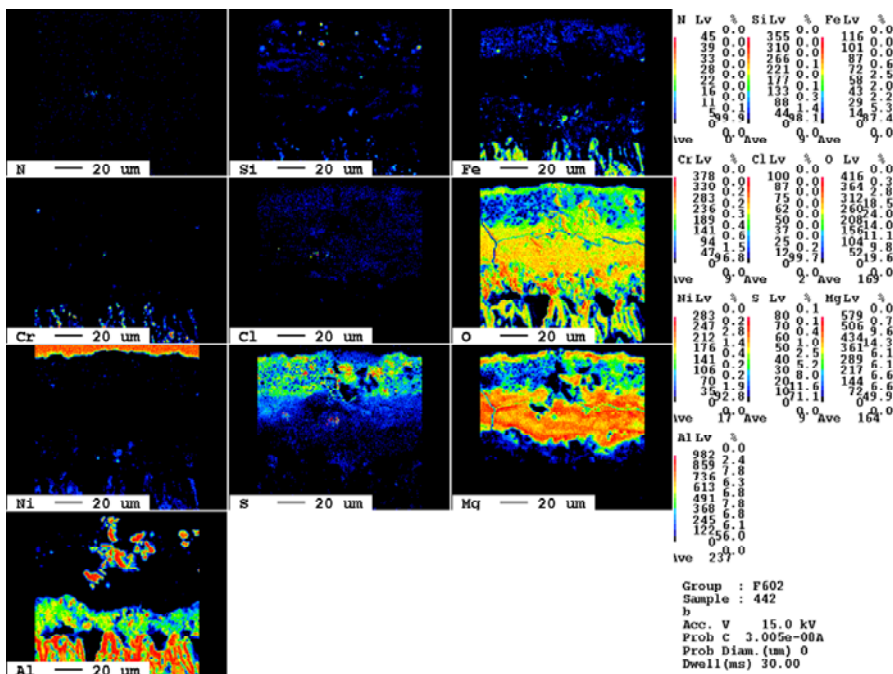


Bild 6.30: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung des Barrierenkonzepts mit Levasil/MgO/Al₂O₃/H₂O-Deckschicht im Bereich der Deckschicht, Cl-S-Atmosphäre

Bild 6.31 zeigt einen zusammenfassenden, schematischen Vergleich der sich ausbildenden Diffusionsschichten an Luft und in Cl-S-Atmosphäre. Die wesentlichen Unterschiede sind:

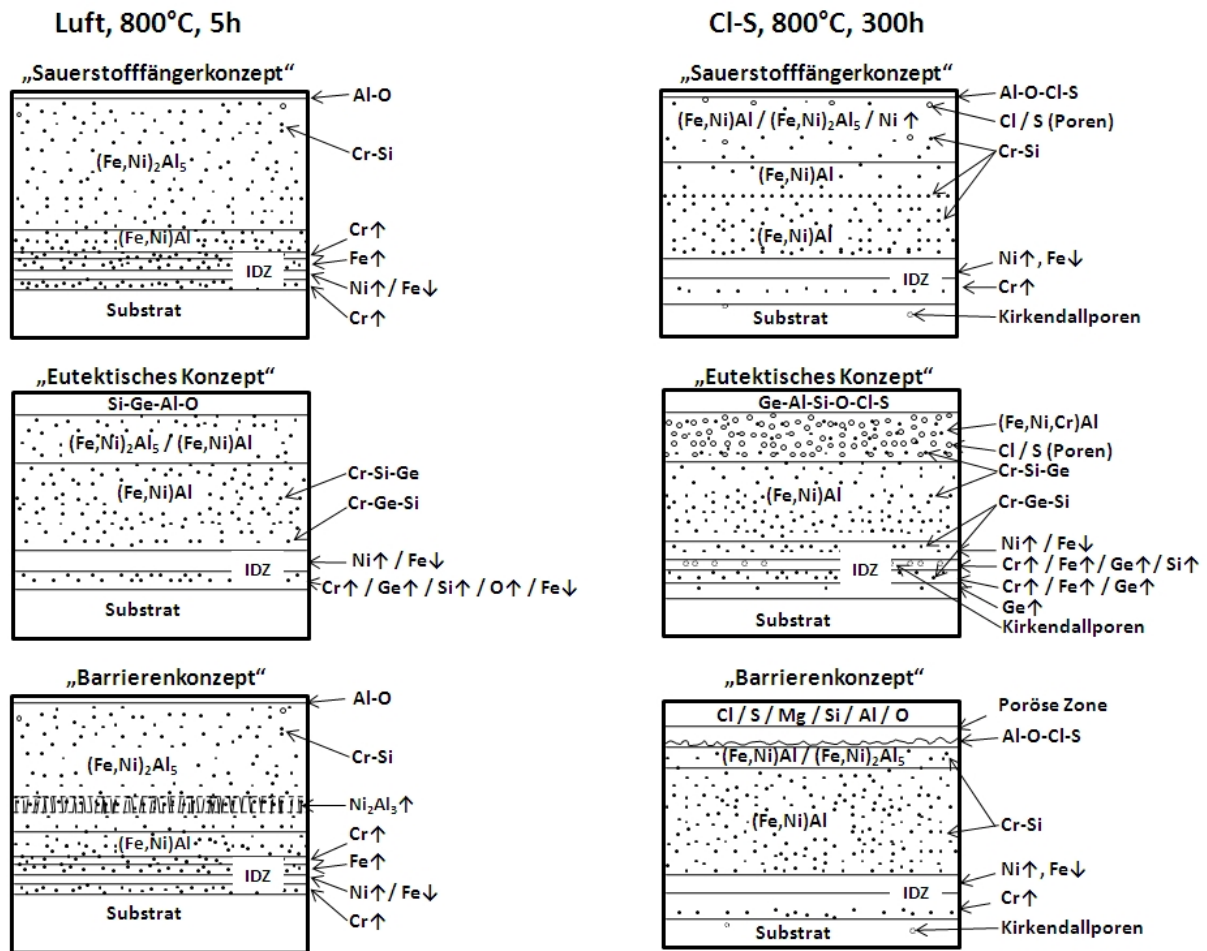


Bild 6.31: Schematische Darstellung der gebildeten Diffusionsschichten mit den drei Konzepten an Luft und in Cl-S-Atmosphäre (nach [26])

- Das eutektische Konzept zeigt an Luft die Ausbildung einer durchgehenden, schützenden Oxidschicht, in aggressiver Atmosphäre verhindern Cl und S eine durchgehende Schutzschichtausbildung. Durch Verbrauch der oxidbildenden Elemente ist weniger Al für die Diffusion vorhanden, und bereits an Luft wird weniger aluminiumreiche Phase gebildet. Cl und S lösen bevorzugt diese aluminiumreiche Phase auf, und ein $(Fe,Ni)Al$ -Netz bleibt stehen. Aufgrund der hohen Diffusionsgeschwindigkeit von Ge kommt es zur Ausbildung einer breiten IDZ, welche sich bei 300h Auslagerungszeit noch wesentlich vergrößert.
- Das Sauerstofffängerkonzept führt an Luft zu einer durchgehenden Oxidschutzschicht, in Cl-S-Atmosphäre wird diese zwar überwiegend, aber nicht durchgehend ausgebildet, weswegen die darunterliegende aluminiumreiche Phase teilweise große Poren aufweist. Nur ein geringer Anteil der aluminiumreichen Phase wird in die aluminiumärmere umgewandelt, da das zusätzlich aufgebrauchte feine Al-

Pulver teilweise ebenfalls für die Diffusion Verwendung findet und es zu sehr dicker Schichtbildung kommt.

- Beim Barrierenkonzept wird auch in aggressiver Atmosphäre ausreichend lange der Zutritt von Cl und S effektiv behindert, so dass es sowohl zur Ausbildung einer schützenden Oxidschicht als auch zur Umwandlung der Al-reichen in die Al-arme Phase kommt. Inhomogenitäten bezüglich der Elementverteilung, welche an Luft noch auftreten, sind nach 300h abgebaut. Lediglich in der IDZ sind noch Ni- und Cr-Anreicherungszone zu finden, aber auch weniger als nach 5h an Luft.

6.3.5 Fazit der Beschichtungsversuche in aggressiver Cl-S-haltiger Atmosphäre

Als Fazit der Beschichtungsversuche in aggressiver Cl-S-haltiger Atmosphäre lässt sich festhalten:

- Die nickelärmeren Austenite sind schwieriger zu beschichten als der nickelreiche Werkstoff.
- Bei dem eutektischen und dem Sauerstofffängerkonzept kommt es durch die Atmosphäre zum Angriff des Diffusionsschlickers, was in größeren unbeschichteten Bereichen resultiert. Dies ist beim Barrierenkonzept weit weniger ausgeprägt. Im Falle des eutektischen Systems erfolgt auch ein Angriff des Substrats, weshalb sich tief in der Beschichtung (vermutlich an der ehemaligen Grenzfläche) Cl- und O-Anreicherungen finden lassen.
- Ge diffundiert sehr schnell und führt zu einer ausgeprägten IDZ. Zusätzlich wird bei diesem System die aluminiumreiche Phase durch den Angriff der aggressiven Atmosphäre bereits komplett herausgelöst.
- Nur mit dem Barrierenkonzept konnten homogene Beschichtungen mit einer nahezu kompletten Umwandlung der aluminiumreichen in die aluminiumarme Phase erzielt werden.
- Die Erhöhung der Diffusionstemperatur wirkt sich überwiegend positiv aus, da vermutlich angegriffene, mit einer dickeren Al_2O_3 -Schicht versehene Al-Pulverkörner auch noch aufgebrochen und für die Diffusion verwendet werden können.

6.4 Ergebnisse der Auslagerung in Salzsäure

Die in Salzsäure und gleichzeitig aggressiver, Cl-S-H₂O-haltiger Atmosphäre ausgelagerten Proben (600°C, 200 und 800h, 450°C, 200h) wurden nach Versuchsende in Nickelfolie gewickelt, heiß eingebettet und wasserfrei präpariert. Im ersten Teil dieses Kapitels werden

Querschliffaufnahmen präsentiert. Im zweiten Abschnitt werden die Ergebnisse der Auswertung des Durchmesserverlusts der Proben dargestellt. Hierzu wurde jeweils der verbliebene Durchmesser an mehreren Stellen der Probe gemessen (s. Bild 6.32). Acht Messungen wurden so angelegt, dass die Probe in etwa gleich große Sektoren unterteilt wurde. Zusätzlich wurde an ausgewählten Stellen gemessen, an welchen zum Beispiel der Angriff am stärksten war oder die Beschichtung noch am dicksten war. Alle Messwerte wurden anschließend gemittelt. Im dritten Abschnitt werden an ausgewählten Proben durchgeführte ESMA-Untersuchungen vorgestellt.

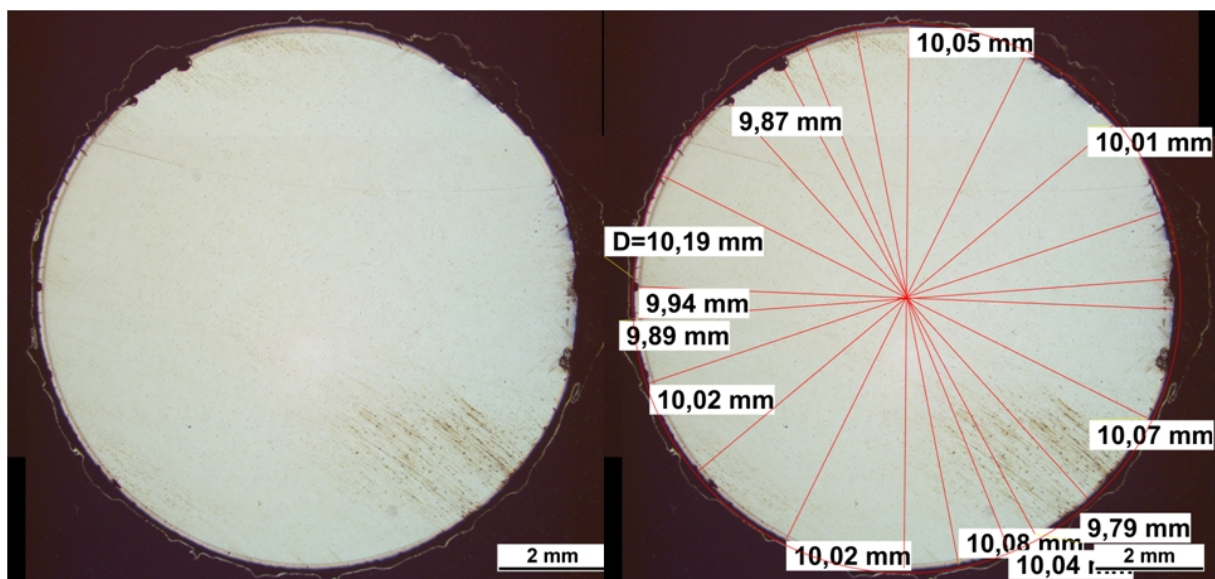


Bild 6.32: Mit der Mikroskopsoftware zusammengesetztes Bild einer Probe (links) und Ermittlung des Durchmessers an verschiedenen Stellen der Probe (rechts). Um den Mittelpunkt der Probe zu bestimmen, wurde ein Kreis erzeugt, welcher die Probe komplett einfasst.

6.4.1 Querschliffaufnahmen

Unbeschichtete Proben

Alle drei Werkstoffe zeigen bereits nach 200h bei 600°C in Salzschnmelze einen starken Angriff, welcher bevorzugt entlang der Korngrenzen voranschreitet und Körner oder sogar größere Bereiche herauslöst. Diese werden weiter zersetzt, und der Angriff geht am darunterliegenden Material weiter. Nach 800h bei 600°C bietet sich dasselbe Bild, der Angriff geht kontinuierlich weiter, die Werkstoffe besitzen keine Möglichkeit der Ausbildung einer schützenden Oxidschicht. Der nickelreiche Austenit (1.4876) zeigt im Vergleich zu den beiden anderen Werkstoffen insgesamt einen etwas gleichmäßigeren, flächigeren Angriff. Bei 450°C und 200h Auslagerungszeit ergeben sich deutliche Unterschiede. Der Werkstoff 1.4301 weist eine tiefgehende Schädigung in Form von Poren auf. 1.4835 zeigt flächigeren Angriff, und vor allem kommt es zu einem weniger tiefgehenden Korngrenzangriff als bei

600°C. 1.4876 zeigt wiederum überwiegend flächigen Angriff mit lokalen, etwas tiefergehenden Stellen, jedoch ist kein Angriff entlang der Korngrenzen zu erkennen.

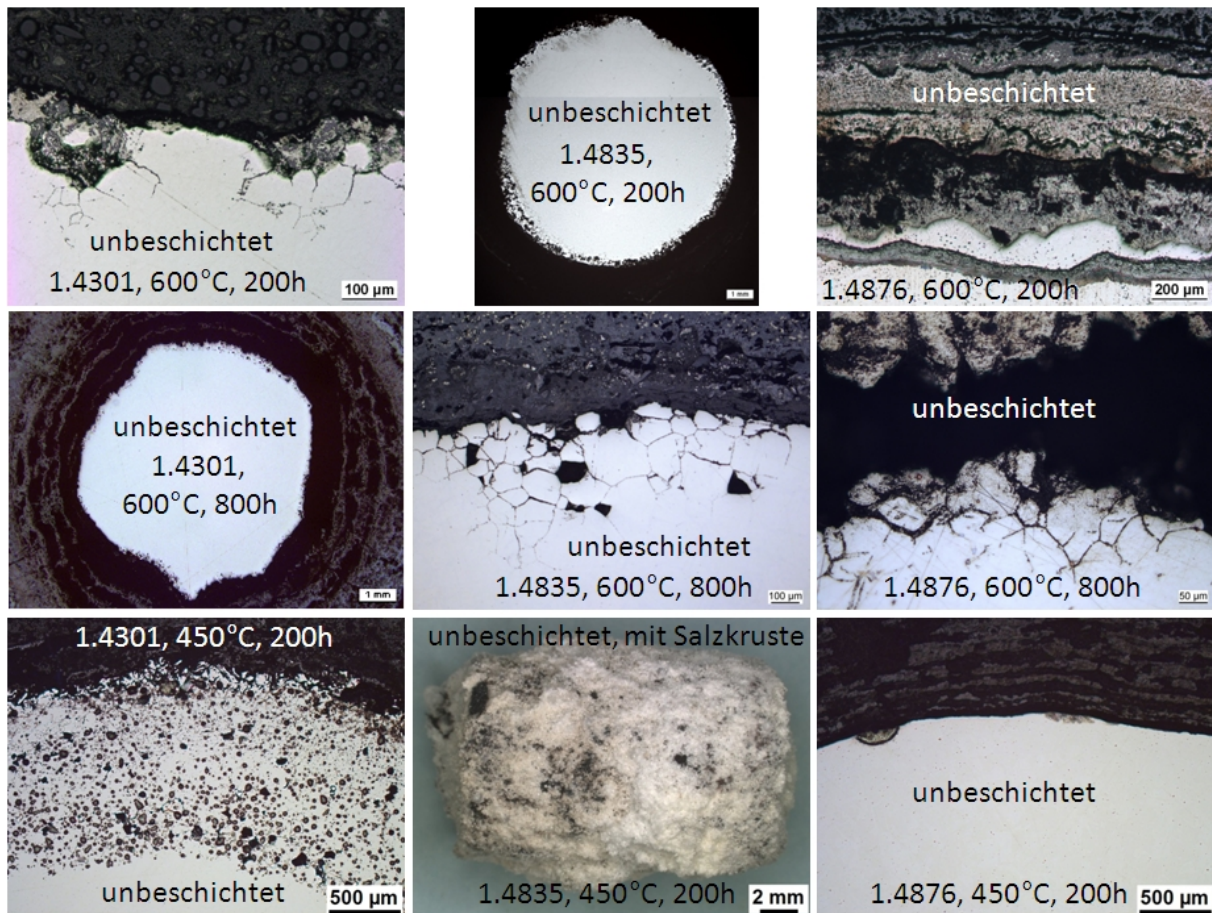


Bild 6.33: Mikroskopische Aufnahmen der unbeschichteten in Salzschnmelze ausgelagerten Proben (repräsentative Bildauswahl). Die Proben zeigen starken Angriff der Werkstoffe.

Mit den drei Konzepten beschichtete Proben nach Auslagerung bei 600°C

Die Ergebnisse der mit den drei Konzepten beschichteten Proben nach Auslagerung bei 600°C sind für alle Beschichtungstemperaturen und Konzepte sehr ähnlich. Bild 6.34 zeigt hierzu Querschliffaufnahmen der Proben nach 200h Auslagerungsdauer. Es lassen sich für alle Proben Bereiche mit intakter, durchgehender Beschichtung finden, welche nur wenig angegriffen sind. Ebenso treten Bereiche auf, in welchen die Beschichtung bereits stark angegriffen wurde oder sogar nicht mehr vorhanden ist und der darunterliegende Substratwerkstoff anfängt zu korrodieren. Nach 800h Auslagerung sind bei allen untersuchten Werkstoff-Konzept-Beschichtungstemperatur-Kombinationen keine Diffusions-schichtreste mehr zu erkennen (Bild 6.35). Überall kommt es zur Korrosion des Grundwerkstoffs in gleicher Weise wie bei den unbeschichteten Proben – Angriff entlang der Korngrenzen, inklusive Zwillingskorngrenzen in den Körnern, und in Schichten abgebauter

Grundwerkstoff. Die Beschichtung sorgte unter diesen extremen Bedingungen somit für eine Verzögerung des Angriffs des Substrats für ca. 200h.

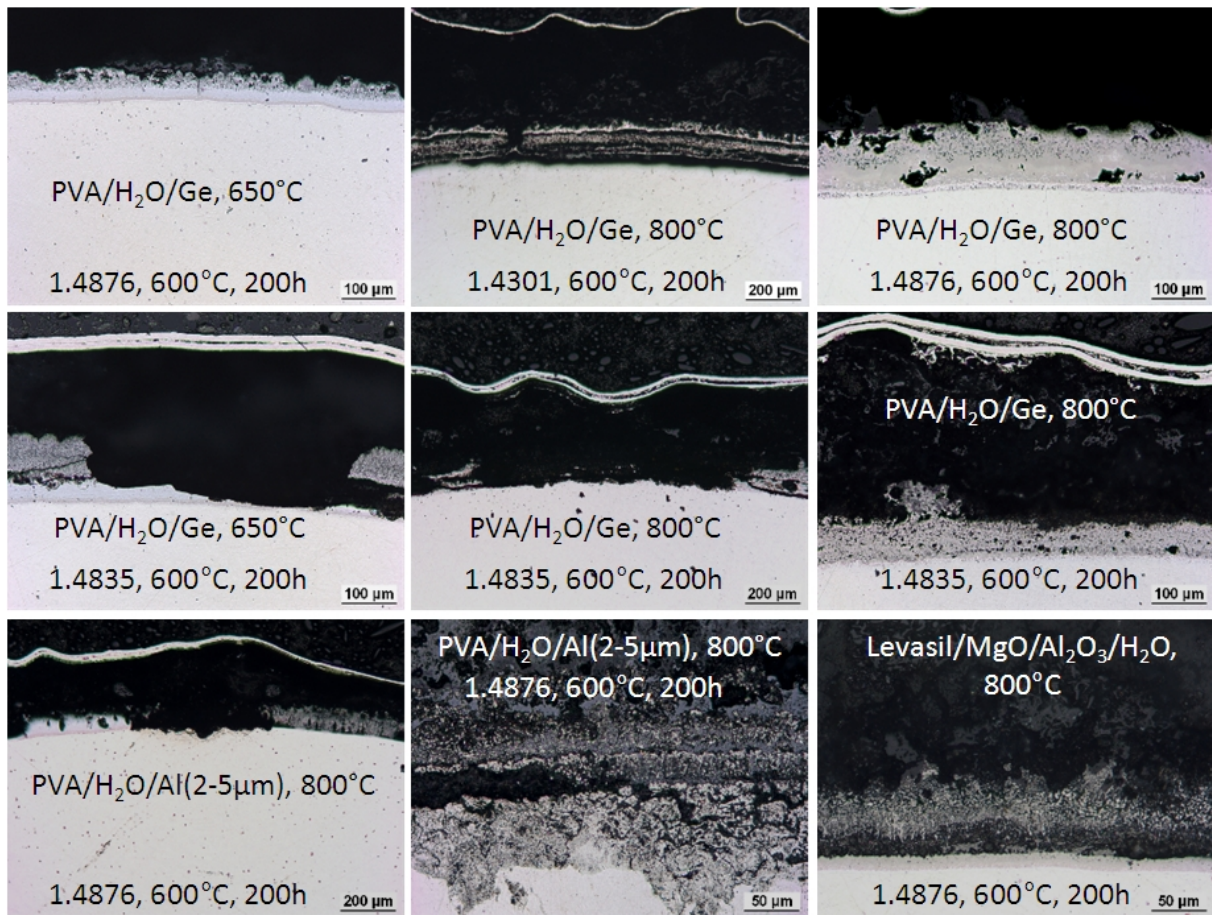


Bild 6.34: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der mit den drei Konzepten beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 200h

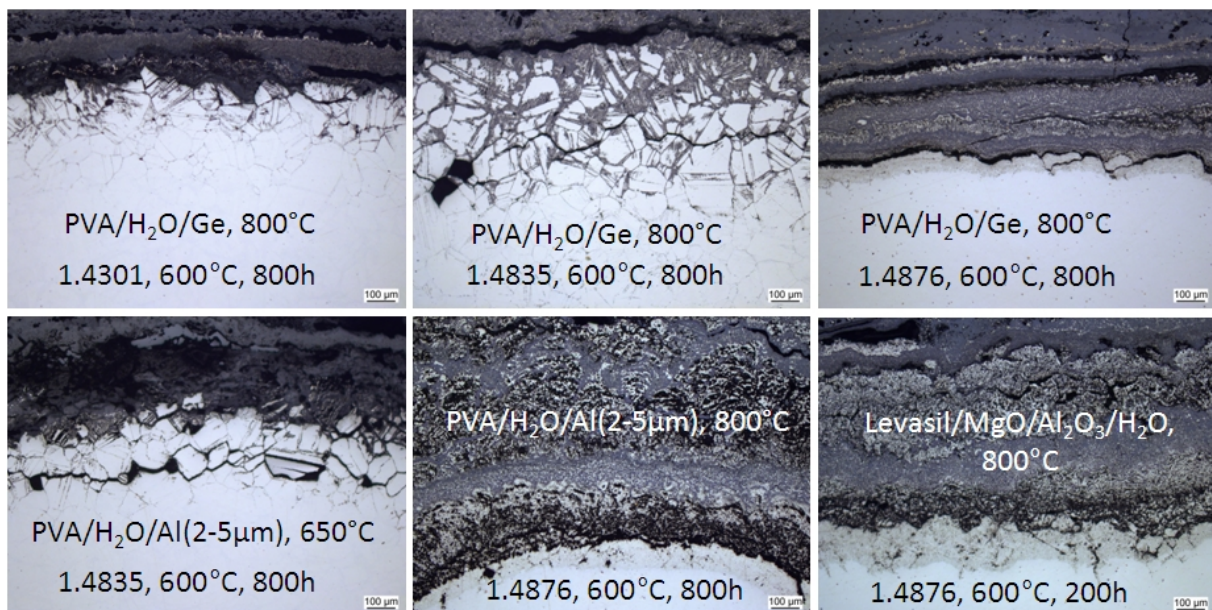


Bild 6.35: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der mit den drei Konzepten beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 800h

Mit den drei Konzepten beschichtete Proben nach Auslagerung bei 450°C

Bei Betrachtung der Ergebnisse der mit dem eutektischen Konzept beschichteten Proben nach Auslagerung bei 450°C (Bild 6.36) fallen folgende Aspekte ins Auge:

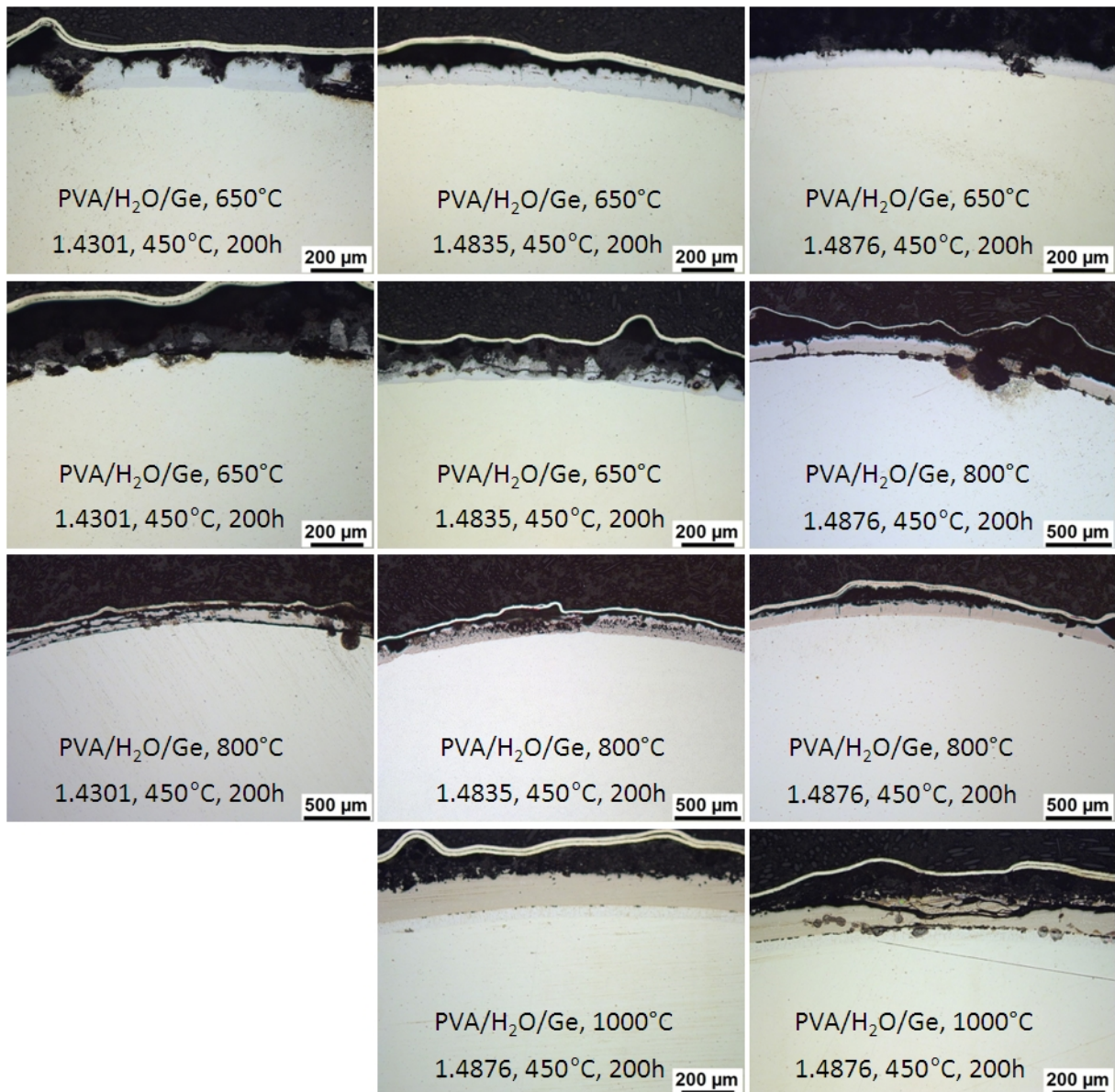


Bild 6.36: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der mit dem eutektischen Konzept beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzsäure bei 450°C für 200h

- In der Regel sind noch mehr Beschichtungsreste vorhanden als bei den Proben mit 600°C Auslagerungstemperatur, auch wenn lokal der korrosive Angriff bis zum Grundmaterial bereits erfolgte.
- Je höher der Nickelgehalt des Grundwerkstoffs, desto höher ist tendenziell die Beständigkeit der gebildeten Beschichtung. Dies deutet auf eine bessere Salzbeständigkeit von Nickelaluminiden gegenüber Eisenaluminiden hin.

- Je höher die Beschichtungstemperatur, desto höher tendenziell die Beständigkeit der gebildeten Beschichtung. Dies deutet auf eine bessere Salzbeständigkeit von (Fe,Ni)Al gegenüber $(\text{Fe,Ni})_2\text{Al}_3$ hin. Jedoch können bei höheren Temperaturen vermehrt Bereiche mit vielen Kirkendallporen nach der Beschichtung auftreten (s. Kapitel 6.2). An diesen Stellen ist verstärkte Korrosion unter der Diffusionsschicht zu beobachten.

Die Proben, welche mit dem Sauerstofffängerkonzept erzeugt wurden, zeigen ebenfalls eine Tendenz zur besseren Salzkorrosionsbeständigkeit der erzeugten Schichten für höheren Nickelgehalt des Grundwerkstoffs, sowie für höhere Beschichtungstemperaturen (Bild 6.37).

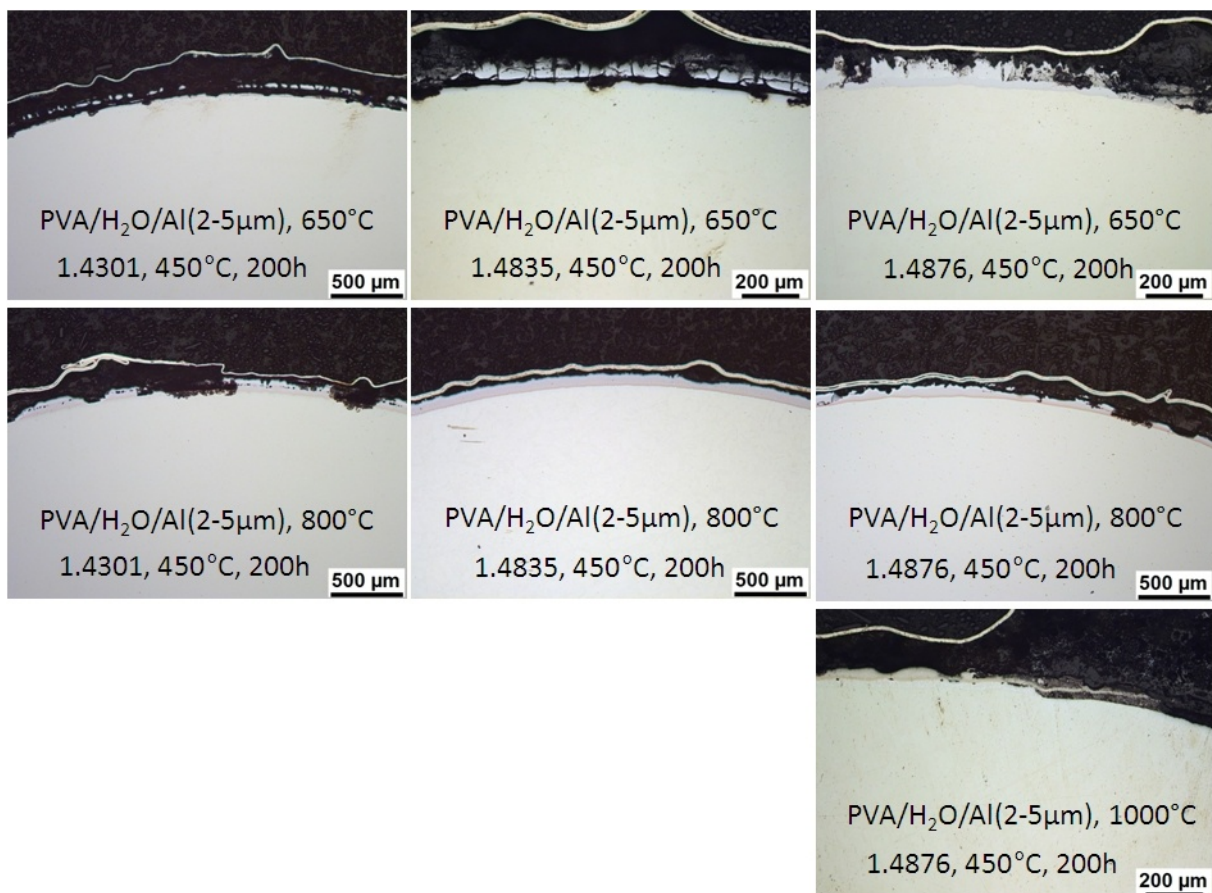


Bild 6.37: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der mit dem Sauerstofffängerkonzept beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 450°C für 200h

Auch die mit dem Barrierenkonzept beschichteten Proben weisen in Salzschnmelze bei 450°C die beschriebenen Tendenzen auf (Bild 6.38). Bei 650°C Beschichtungstemperatur zeigen sich viele senkrechte Risse in der Beschichtung, während bei höheren Beschichtungstemperaturen, sofern noch keine Zerstörung der Beschichtung auftritt, sich durchgehende Beschichtungen finden. Insgesamt ist der Angriff bei 450°C weniger stark ausgeprägt als bei 600°C. Dies war nicht unbedingt zu erwarten, da von der Theorie her

betrachtet, bei höheren Temperaturen Salzbestandteile eher abdampfen und somit zu weniger Angriff der Proben führen sollten.

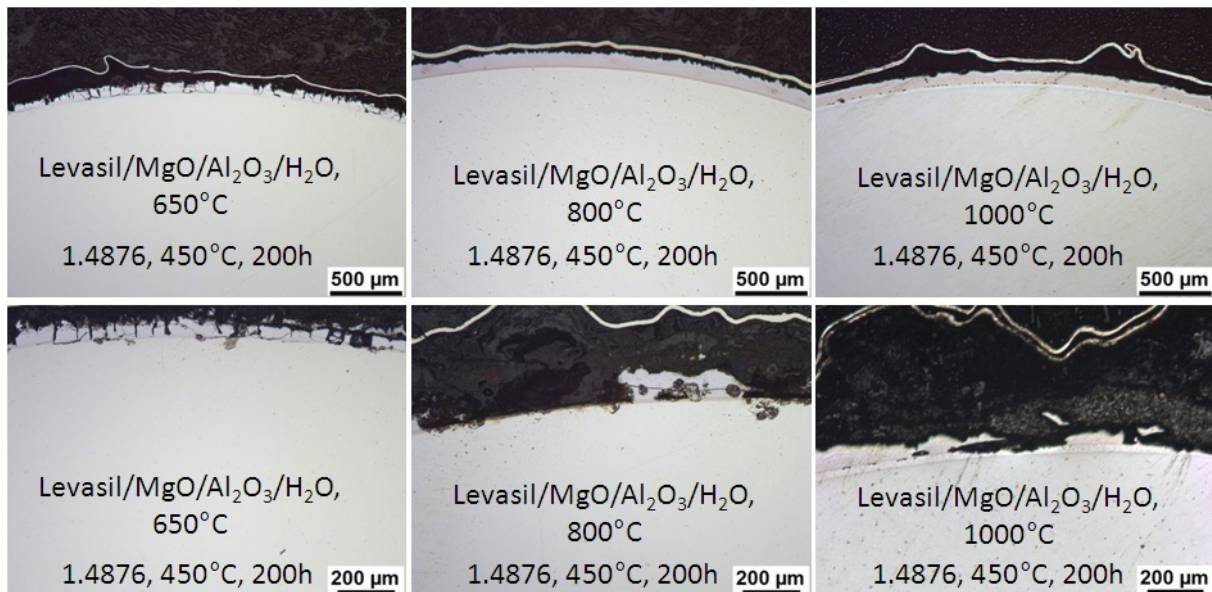


Bild 6.38: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der mit dem Barrierenkonzept beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 450°C für 200h

Ergebnisse beschichteter Proben der Firma Coatec nach Auslagerung in Salzschnmelze

Die Querschliffaufnahmen der von der Firma Coatec beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze sind in Bild 6.39 dargestellt. Nach 800h bei 600°C sind sowohl bei den im Slurryverfahren beschichteten Proben als auch bei den packzementierten Proben keine Beschichtungsreste mehr zu erkennen und es kommt zum massiven Angriff des Grundwerkstoffs. Bei 450°C nach 200h Auslagerung finden sich für beide Beschichtungsmethoden Bereiche mit Diffusionsschicht und Bereiche ohne.

Diese Ergebnisse sind somit vergleichbar mit den Ergebnissen, welche durch die drei Zweischichtkonzepte erzielt wurden.

Ergebnisse beschichteter Proben der Firma Berthold nach Auslagerung in Salzschnmelze

Die Querschliffaufnahmen der von der Firma Berthold beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze zeigt Bild 6.40. Bei 600°C finden sich teilweise noch stark korrodierte Beschichtungsreste nach 200h. Der Angriff des Grundwerkstoffs hat bereits durchgehend begonnen. Folgerichtig sind nach 800h keine Beschichtungsreste mehr zu sehen, ähnlich zu allen anderen beschichteten Proben in diesem Projekt. Bei 450°C Auslagerungstemperatur zeigt sich überwiegend eine gute Beständigkeit der aufgetragten Spritzschicht. Auf allen drei Werkstoffen ist der Grundwerkstoff nur lokal angegriffen.

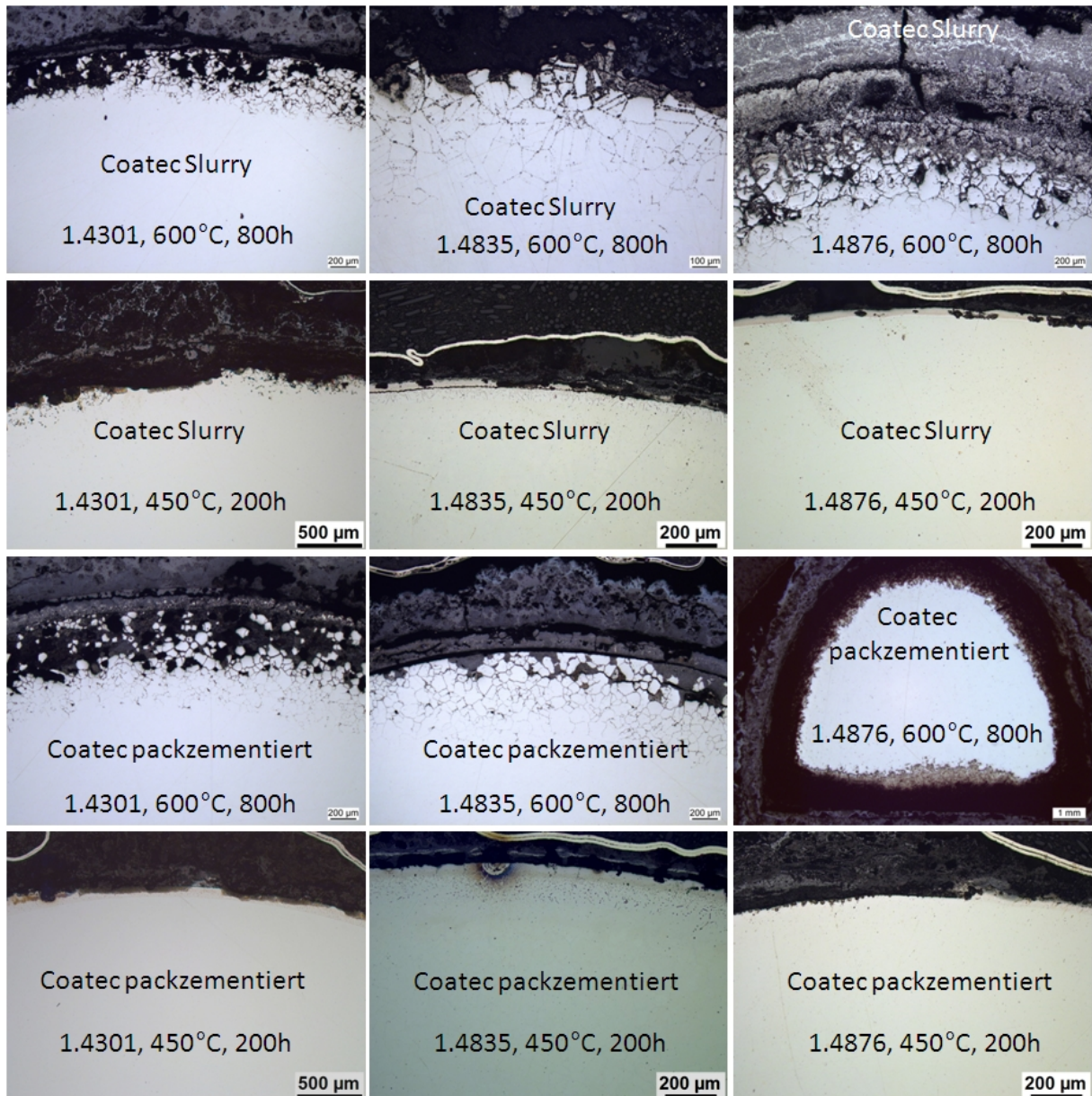


Bild 6.39: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der von der Firma Coatec beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzsäure bei 600°C für 800h und bei 450°C für 200h

Fazit der Auswertung der Querschliffaufnahmen

Die Auswertung der Querschliffaufnahmen brachte folgende Erkenntnisse:

- Der Angriff der Salzsäure ist bei 600°C wesentlich stärker als bei 450°C, was nicht unbedingt den Erwartungen entsprach. 200h markieren bei 600°C für alle Beschichtungen den Übergangsbereich von schützend zu nicht mehr schützend und entsprechen der Zeit, welche man als Lebensdauererweiterung ansehen kann in dieser äußerst aggressiven Atmosphäre.
- Bei 450°C wiesen einige Beschichtungssysteme lediglich lokalen Angriff nach 200h auf.

- Die mittels Zweischichtkonzepten beschichteten Proben zeigen für die so erzeugten Diffusionsschichten eine tendenziell höhere Beständigkeit für höhere Beschichtungstemperaturen. Ebenso wirkt sich tendenziell ein höherer Nickelgehalt des Grundwerkstoffs positiv aus.

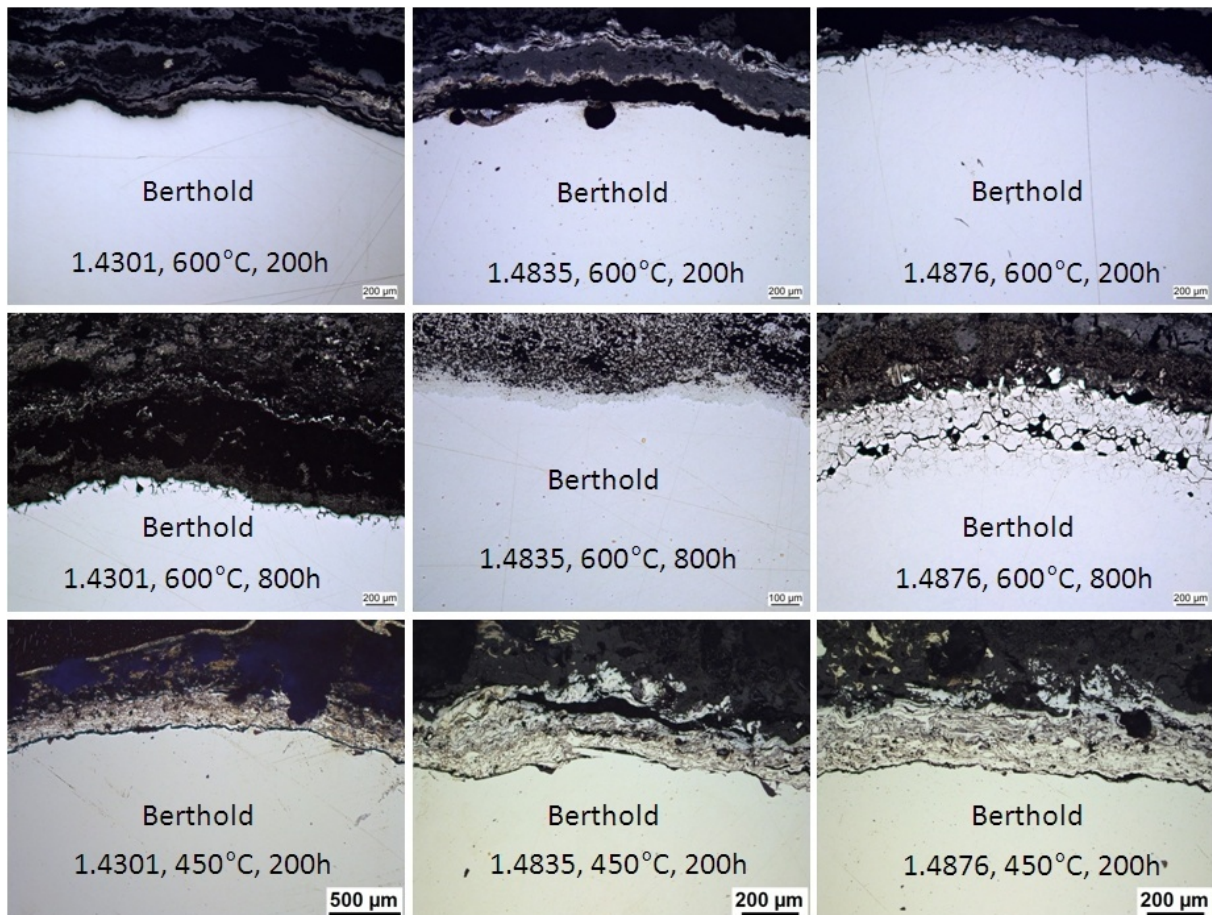


Bild 6.40: Repräsentative Auswahl an Querschliffaufnahmen der von der Firma Berthold beschichteten Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze

6.4.2 Durchmesserverlust der Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze

Die Durchmesserverluste der in Salzschnmelze ausgelagerten Proben sind in Tabelle 6.1 aufgeführt. Die unbeschichteten Proben zeigen bereits nach 200h bei 600°C unabhängig vom Werkstoff einen Verlust von ca. 1,3mm. Nach 800h zeigen sich leichte Vorteile für den hochnickelhaltigen Werkstoff 1.4876 ($\approx 2,6\text{mm}$) im Vergleich zu 3,2 (1.4835) bzw. 3,6mm (1.4301). Dies entspricht ungefähr einem Verlust von 30%. Bei 450°C nach 200h fällt der Angriff für 1.4835 und 1.4876 wesentlich geringer aus. 1.4301 zeigt bereits einen sehr hohen Verlust von knapp 3mm. Hierzu ist anzumerken, dass die stark angegriffene, porenhaltige Außenzone dem Verlust zugerechnet wurde. Bemerkenswert ist das stark unterschiedliche Verhalten von 1.4835 und 1.4301 dahingehend, dass Sie sich in der Zusammensetzung nur wenig unterscheiden. 1.4835 verfügt über leicht erhöhte Cr- und Ni-Anteile, vor allem aber

ungefähr 2% Si, was offensichtlich die wesentlich bessere Beständigkeit bei dieser Temperatur bewirkt.

Tabelle 6.1: Durchmesserverlust der Proben nach Auslagerung in Salzsäure

Werkstoff	Deckschicht	Diffusionsprozess- bedingungen	Durchmesserverlust 600°C, 200h [mm]	Durchmesserverlust 600°C, 800h [mm]	Durchmesserverlust 450°C, 200h [mm]
1.4301	-	-	-1.29	-3.63	-2.93
1.4835	-	-	-1.23	-3.20	-0.26
1.4876	-	-	-1.38	-2.64	-0.50
1.4301	PVA/H ₂ O/Ge	650	-	-	-0.24
1.4301	PVA/H ₂ O/Ge	800	-0.34	-1.00	-0.06
1.4301	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	650	-	-	-0.19
1.4301	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	800	-	-	-0.19
1.4835	PVA/H ₂ O/Ge	650	-0.20	-0.36	-0.15
1.4835	PVA/H ₂ O/Ge	800	-0.36	-2.36	-0.16
1.4835	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	650	-0.34	-1.52	-0.19
1.4835	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	800	-0.20	-1.52	-0.17
1.4876	PVA/H ₂ O/Ge	650	-0.10	-1.10	-0.11
1.4876	PVA/H ₂ O/Ge	800	-0.37	-1.09	-0.15
1.4876	PVA/H ₂ O/Ge	1000	-	-	-0.24
1.4876	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	650	-	-	-0.16
1.4876	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	800	-0.29	-2.55	-0.08
1.4876	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	1000	0.00	-2.86	-0.25
1.4876	Levasil/MgO/Al ₂ O ₃ /H ₂ O	650	-	-	-0.12
1.4876	Levasil/MgO/Al ₂ O ₃ /H ₂ O	800	-0.204	-1.4	-0.11
1.4876	Levasil/MgO/Al ₂ O ₃ /H ₂ O	1000	-	-	-0.21
1.4301	Coatec Slurry	-	-	-0.84	-0.41
1.4835	Coatec Slurry	-	-	-5.18	-0.18
1.4876	Coatec Slurry	-	-	-3.73	-0.03
1.4301	Coatec Packzementiert	-	-	-1.70	-0.15
1.4835	Coatec Packzementiert	-	-	-1.41	-0.17
1.4876	Coatec Packzementiert	-	-	-3.41	-0.08
1.4301	Berthold	-	-0.86	-2.95	-0.6
1.4835	Berthold	-	-0.70	-4.90	-0.54
1.4876	Berthold	-	-1.07	-3.03	-0.51

Die Ergebnisse der beschichteten Proben nach 200h bei 600°C bestätigen die Beobachtungen an den Querschliffen. Die Proben sind nur sehr wenig angegriffen und die Beschichtung bewirkte somit eine Verzögerung des Angriffs des Grundwerkstoffs von ca. 200h. Auch nach 800h zeigen die Proben noch Vorteile, da sie 1-2mm weniger Abtrag zeigen als die unbeschichteten Varianten. Bei 450°C zeigen die beschichteten Proben sehr geringe Verlusten. Vor allem gegenüber dem stark angegriffenen, unbeschichteten Werkstoff 1.4301 ergeben sich erhebliche Vorteile. Für die von Coatec beschichteten Proben sind die Ergebnisse bei 600°C nach 800h uneinheitlich. Teilweise zeigt sich kein Vorteil der Beschichtung, zum Teil sind die Verlusten aber auch stark reduziert, ähnlich zu den am DFI beschichteten Proben. Auch die Ergebnisse bei 450°C sind mit den DFI-Proben vergleichbar. Die beschichteten Proben der Firma Berthold zeigen bei 600°C nur nach 200h einen geringen

Vorteil, welcher sich nach 800h nicht mehr zeigt. Bei 450°C ist wiederum ein deutlicher Vorteil beim Werkstoff 1.4301 zu erkennen.

6.4.3 Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen der in Salzschmelze ausgelagerten Proben

Die Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen der in Salzschmelze ausgelagerten Proben lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- An der Korrosionsfront, das heißt in den Korngrenzen/ an der Oberfläche / in den Poren lassen sich vor allem Cl, K und O finden (Bild 6.41). Die anderen Elemente der Salzschmelze treten nur vereinzelt in geringen Mengen auf und finden sich verstärkt in bereits stark korrodierten, weiter außen liegenden Bereichen.
- Trotz teilweise unterschiedlich erscheinender Angriffsformen in den Querschliffen, wie z.B. beim unbeschichteten Werkstoff 1.4301 bei 600 und 450°C, lassen sich keine Unterschiede im Korrosionsmechanismus feststellen (Bild 6.42). Hauptverursacher sind Cl, K und O und alle Elemente des Grundwerkstoffs sind korrodiert – es bilden sich keine Verarmungszonen oder Anreicherungen bestimmter Elemente in der Nähe der Korrosionsfront aus.
- Die mit AlSi beschichteten Proben zeigen in wenig und in stark korrodierten Bereichen Unterschiede bezüglich der noch vorhandenen Zusammensetzung der Schicht(reste) (Bild 6.43). In den stark angegriffenen Bereichen ist der Aluminiumgehalt verringert, in den noch nicht angegriffenen Bereichen findet sich FeAl. Das heißt, dass das Aluminium, wie zu erwarten, nach und nach verbraucht wird.
- Si ist in den AlSi-Beschichtungen gleichmäßig verteilt, aber sowohl im unteren Bereich (IDZ) als auch im oberen Bereich, an der Korrosionsfront angereichert. Falls Ge anwesend ist (eutektisches Konzept), findet sich Si verstärkt im äußeren Bereich und tieferliegend kaum. Anstattdessen tritt Ge auf.

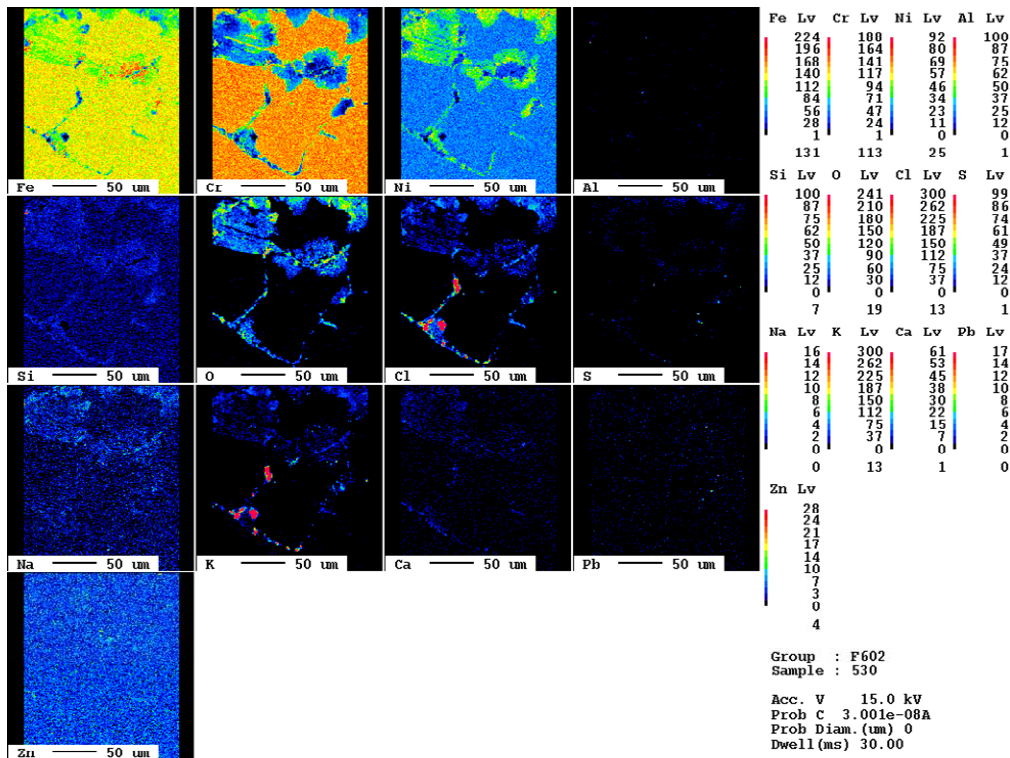


Bild 6.41: Mikrosondenaufnahme einer unbeschichteten, bei 600°C ausgelagerten Probe, Werkstoff 1.4835; v.a. Cl, K und O finden sich an der Korrosionsfront.

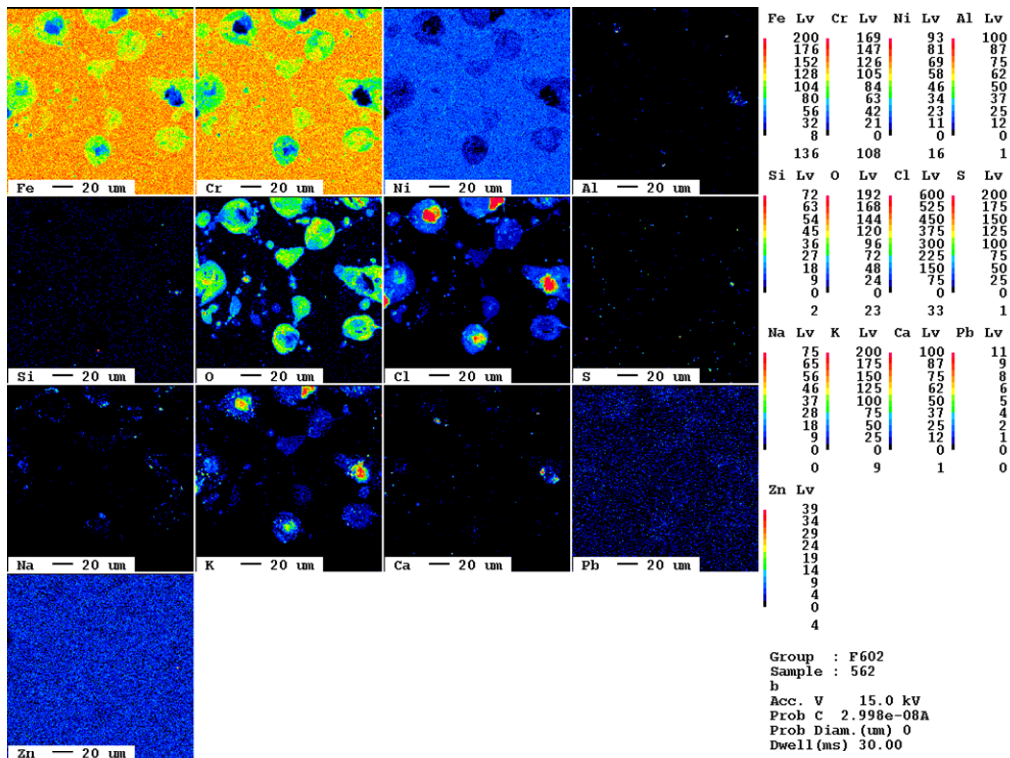


Bild 6.42: Mikrosondenaufnahme einer unbeschichteten, bei 450°C ausgelagerten Probe, Werkstoff 1.4301; v.a. Cl, K und O finden sich in den Poren an der Korrosionsfront.

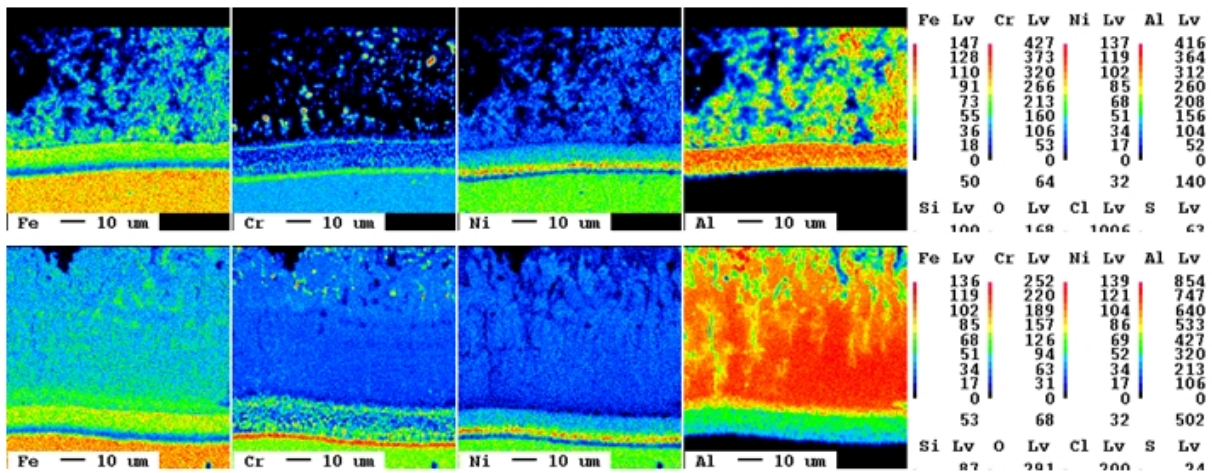


Bild 6.43: Unterschiedlich starker Angriff an einer mit dem Sauerstofffängerkonzept bei 800°C beschichteten Probe nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 200h. Das Al wird nach und nach verbraucht.

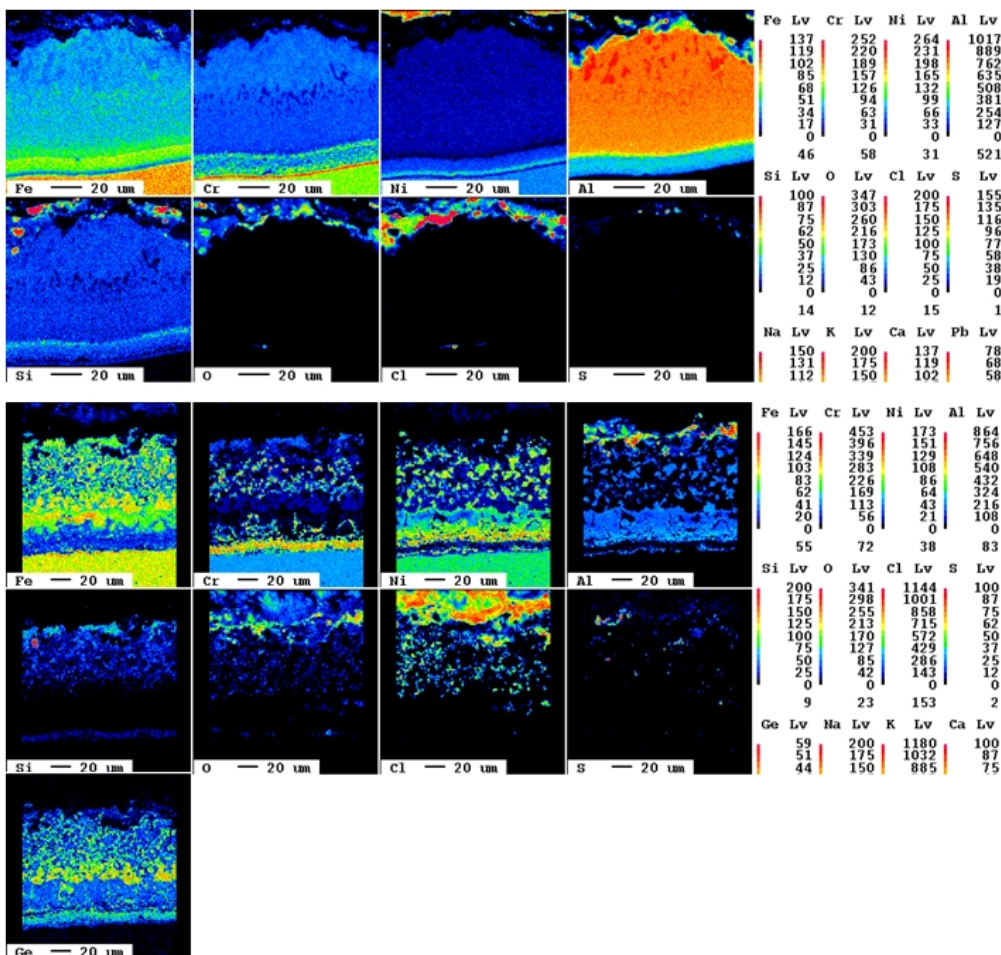


Bild 6.44: Exemplarischer Vergleich der Si-Verteilung in den AlSi-beschichteten Proben mit und ohne Anwesenheit von Ge. Sofern Ge vorhanden ist, findet sich Si verstärkt im oberen Bereich.

6.5 Ergebnisse der Feldversuche

6.5.1 Zementwerk Wittekind

Eine Übersicht der durchschnittlichen Durchmesserverluste an den Ankerspitzen und im Bereich der ersten Biegung vermittelt Tabelle 6.2. Der Abtrag an den unbeschichteten

Werkstoffen ist an beiden Stellen sehr hoch. An der Ankerspitze sind bereits ungefähr 3mm (25% Materialverlust) und in der ersten Biegung über 2mm des Ausgangsdurchmessers wegkorrodiert. Das bedeutet, dass die Materialverlusten in den Anlagen (25% nach 10 Monaten) wesentlich kleiner sind als sie mit den Auslagerungen in Salzsäure erzielt werden (30% nach 200h). Alle mit den drei Konzepten beschichteten Proben weisen in beiden Messbereichen wesentlich geringere Verluste auf als die unbeschichteten Werkstoffe. Dabei ist jedoch kein eindeutiger Favorit bezüglich des Beschichtungssystems, der Diffusionsprozessbedingungen oder des Werkstoffs zu identifizieren. Es lassen sich immer Ausreißer finden, bei welchen zwar eine Verbesserung erzielt wurde, aber trotzdem schon ein höherer Materialverlust im Vergleich zu den anderen beschichteten Ankerproben zu sehen ist. Ursächlich hierfür sind einerseits die weitaus weniger konstanten Versuchsbedingungen in einer Anlage als bei Laborversuchen, andererseits auch, dass die Proben alle noch ungeätzt waren und somit die Beschichtung sicherlich nicht an allen Stellen gleichmäßig und durchgehend war. Die von Coatec beschichteten Anker zeigen bezüglich des Verfahrens Unterschiede. Die slurrybeschichteten Proben zeigen keine Verbesserung bezüglich des Materialverlusts. Bei den packzementierten kann wiederum eine Verringerung des Materialverlusts beobachtet werden.

Tabelle 6.2: Ermittelte Durchmessererrore der im Zementwerk Wittekind eingebauten Anker

Werkstoff	Diffusionsschlacker	Deckschichtschlacker	Diffusionsprozessbedingungen	Durchmessererrore Ankerspitze [mm]	Durchmessererrore 1. Biegung [mm]
1.4301	-	-	-	-3.45	-2.04
1.4835	-	-	-	-2.80	-2.34
1.4876	-	-	-	-3.51	-2.73
1.4301	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	800°C, Luft	-1.00	-0.70
1.4301	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	800°C, Ar	-1.21	-0.75
1.4301	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	vor Ort in Anlage	-0.42	-0.66
1.4301	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	800°C, Luft	-0.15	-0.10
1.4301	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	800°C, Ar	-0.49	-0.07
1.4301	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	vor Ort in Anlage	-0.40	-0.43
1.4835	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	800°C, Luft	-1.37	-0.97
1.4835	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	800°C, Ar	-2.37	0.38
1.4835	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	vor Ort in Anlage	-0.64	0.17
1.4835	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	800°C, Luft	-1.98	-0.55
1.4835	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	800°C, Ar	-0.52	0.17
1.4835	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	vor Ort in Anlage	-1.97	-0.62
1.4876	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	800°C, Luft	-0.36	0.05
1.4876	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	800°C, Ar	-0.39	-0.09
1.4876	PVA/H ₂ O/(Al+Ge)	PVA/H ₂ O/Ge	vor Ort in Anlage	-1.48	-0.98
1.4876	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	800°C, Luft	-1.09	-0.29
1.4876	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	800°C, Ar	-0.46	-0.54
1.4876	PVA/H ₂ O/AlSi	(Na ₂ O/SiO ₂ /H ₂ O)/MgO/Al ₂ O ₃	vor Ort in Anlage	-1.74	0.22
1.4301	Coatec Slurry	-	-	-5.84	-3.85
1.4835	Coatec Slurry	-	-	-4.93	-3.41
1.4876	Coatec Slurry	-	-	-3.78	-3.59
1.4301	Coatec Packzementiert	-	-	-1.87	-1.39
1.4835	Coatec Packzementiert	-	-	-1.27	0.51
1.4876	Coatec Packzementiert	-	-	-0.26	0.11

Querschliffaufnahmen der unbeschichteten Anker zeigen vom Aussehen her ähnliche Korrosionserscheinungsformen wie bei den in Salzschnmelze bei 600°C ausgelagerten Proben mit dicker Schichtbildung und interkristalliner Korrosion (Bild 6.45).

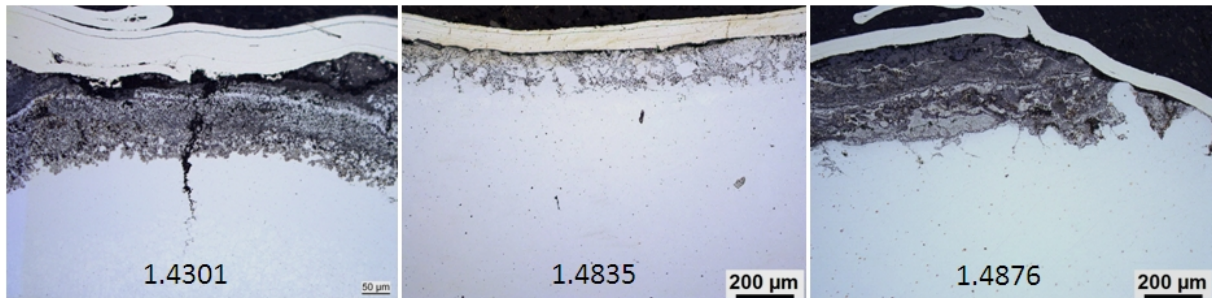


Bild 6.45: Querschliffaufnahmen unbeschichteter Anker; die Art der Korrosionserscheinungen sind ähnlich zu den Salzschnmelzeuntersuchungen bei 600°C

Bei beschichteten Ankern finden sich zum Teil noch (stark angegriffene) Reste der Beschichtung, aber auch Angriff des Grundwerkstoffs (Bild 6.46).

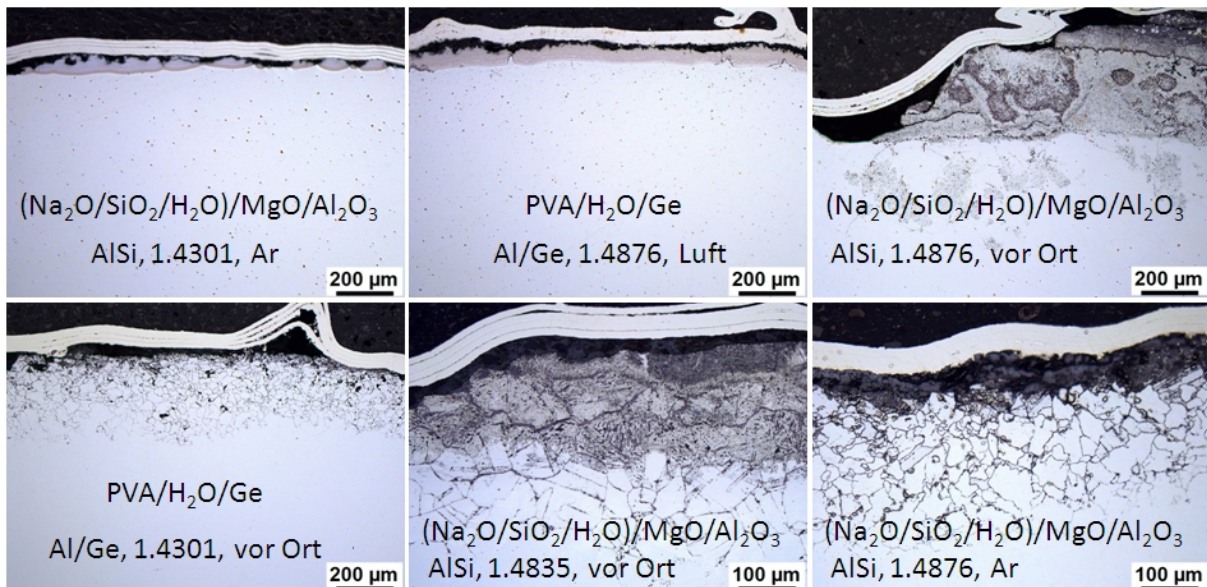


Bild 6.46: Querschliffaufnahmen beschichteter Proben. In der oberen Reihe sind Bereiche mit (z.T. stark angegriffener) Beschichtung zu erkennen, in der unteren Reihe der Angriff des Grundwerkstoffs.

Ähnlich zu den Versuchen in Salzschnmelze findet sich an der Korrosionsfront vor allem Cl (Bild 6.47). Das Material hatte wie zu erwarten keine Möglichkeit eine schützende Oxidschicht auszubilden. Bei den beschichteten Proben lassen sich zum Teil noch Reste von Al und Si finden (Bild 6.48), womit der Angriff des Grundwerkstoffs wesentlich hinausgezögert wurde. Ein Großteil der beschichteten Proben befindet sich in einem Stadium, welches voraussichtlich mit Salzschnmelze bei 600°C nach ca. 300-400h erreicht worden wäre.

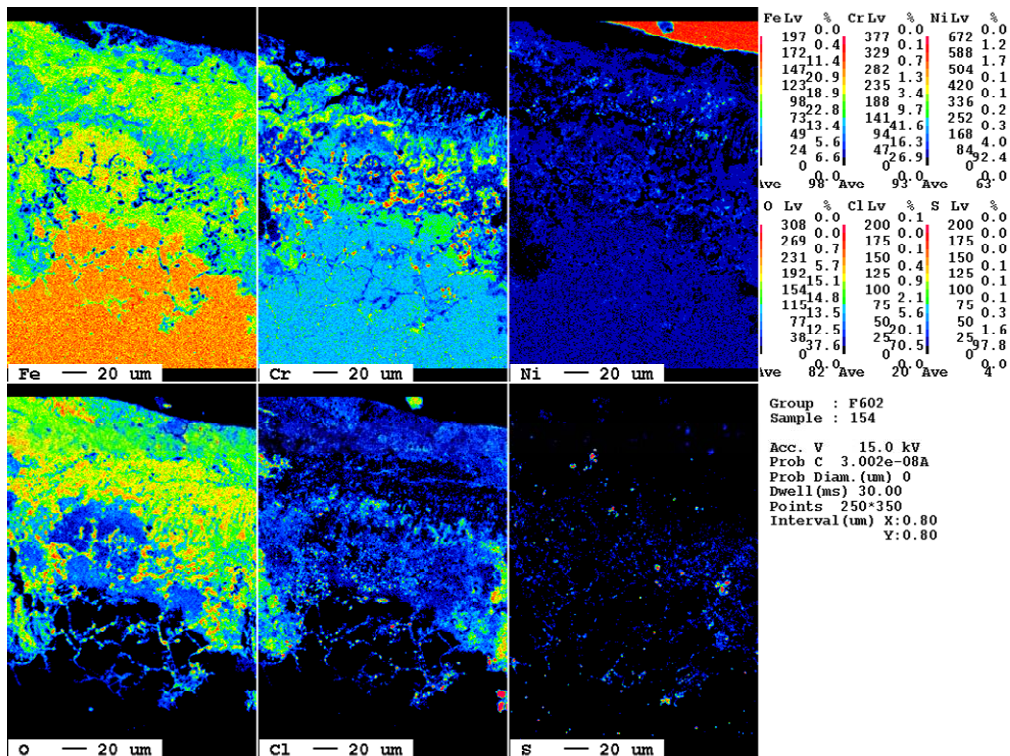


Bild 6.47: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung eines unbeschichteten Ankers (1.4301). Vor allem Cl ist an der Korrosionsfront zu finden, ähnlich zu den Ergebnissen in Salzschmelze.

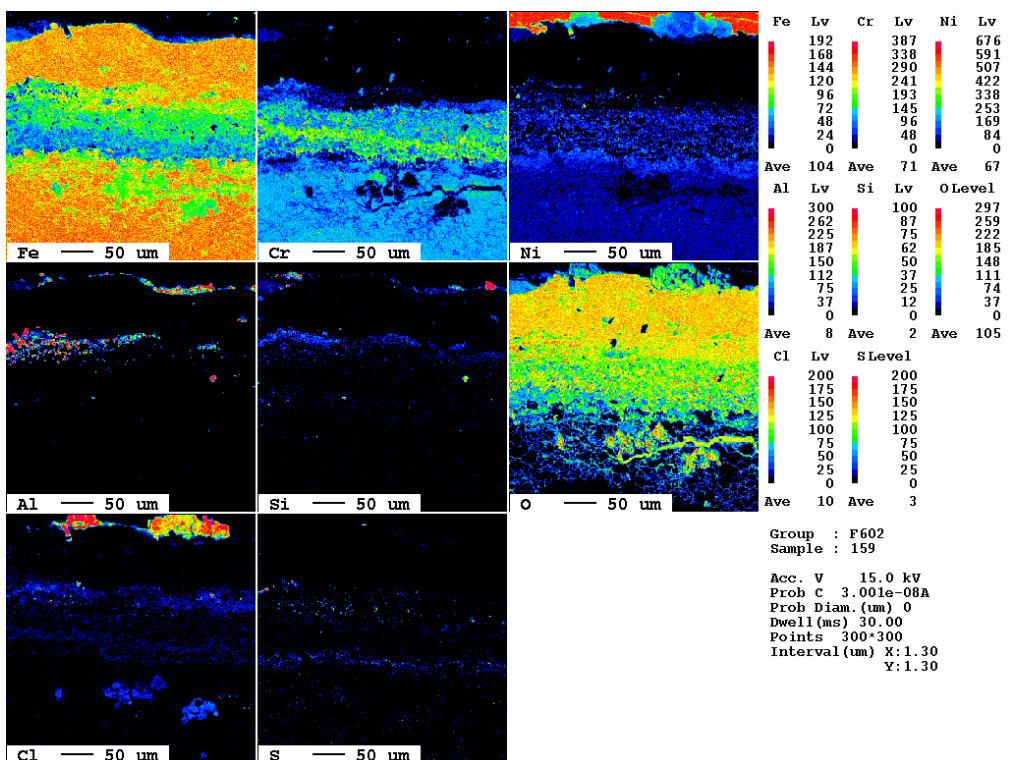


Bild 6.48: Mikrosondenaufnahme mit Elementverteilung eines beschichteten Ankers (1.4301, AISi mit (Na₂O/SiO₂/H₂O)/MgO/Al₂O₃). Reste des Diffusionsschlickers in Form von Al und Si sind noch zu finden.

6.5.2 Müllverbrennungsanlage Bitterfeld

Die Ergebnisse der ermittelten, durchschnittlichen Durchmesserverluste der Anker in der MVA Bitterfeld sind in Tabelle 6.3 dargestellt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass die Anker nach dem Ausbau in offenen Probenütten aufbewahrt wurden und erst nach einigen Tagen versendet wurden. Dadurch zogen sie Wasser aus der Umgebungsluft und es kam zu überlagerter, wässriger Korrosion, was sich in starkem Rostbefall widerspiegelte. Insgesamt wurden 65 Anker eingebaut, das heißt, dass in der Regel mindestens zwei Proben mit den gleichen Versuchsbedingungen eingebaut waren. Obwohl darauf geachtet wurde, dass die Anker der gleichen Sorte an möglichst unterschiedlichen Stellen eingebaut wurden, kommt es zu starken Schwankungen, was bei den Versuchen im Zementwerk nicht so extrem der Fall war. Betrachtet man z.B. den Durchmesserverlust der Ankerspitzen am hochlegierten Werkstoff 1.4876, ergeben sich Werte zwischen 0,6 und 3,04mm. Beim unbeschichteten Werkstoff 1.4301 hingegen bekommt man Werte zwischen 0,31 und 1,67mm. Die Versuchsbedingungen in dieser Anlage waren somit lokal äußerst unterschiedlich. An einem unbeschichteten Anker des Werkstoffs 1.4835 zeigen allein die beiden Ankerspitzen schon Werte der Durchmesserverluste von 0,39 und 2,90mm, obwohl sie nur wenige Zentimeter auseinander waren. Über das gesamte Testfeld ergibt sich eine Tendenz dahingehend, dass die Anker zur Mitte der Wand stärker angegriffen wurden als die Anker, welche mehr im Eckbereich lagen. Trotz dieser Problematik lässt sich eine Tendenz herauslesen. So zeigen die beschichteten Proben (im Labor an Luft, in der Anlage vor Ort oder unter Argon bei Coatec) überwiegend geringere Verluste als die unbeschichteten Werkstoffe. Ein System, was auf allen Werkstoffen oder unabhängig von der Vorbehandlung immer eine deutliche Verbesserung erzielte, kann allerdings nicht identifiziert werden. Mittelt man die Ergebnisse nach Gruppen sortiert (unbeschichtet, DFI-beschichtet, Coatec-beschichtet) lässt sich die prinzipielle Tendenz der Verbesserung des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens durch Beschichtungen feststellen (Tabelle 6.4). Bemerkenswert ist insgesamt, dass trotz der sehr langen Einbauzeit der Anker von ungefähr zwei Jahren unter den gegebenen Anlagenbedingungen selbst bei den unbeschichteten Ankern nur ein durchschnittlicher Durchmesserverlust von 22% an den Ankerspitzen festzustellen ist. Im Vergleich hierzu erzielten die DFI-beschichteten Proben im Durchschnitt einen Wert von 15%. Verglichen mit den Versuchsbedingungen im Labor in Salzsäure bei 600°C nach 200h (30% nach 200h) und den Einbaubedingungen im Zementwerk (25% nach 10 Monaten) waren die Versuchsbedingungen in der MVA relativ unkritisch. Lokal traten jedoch wesentlich größere

Schädigungen auf, von ungefähr 50% Durchmesserverlust bei den unbeschichteten Proben. Aufgrund der sehr großen Streuung der Ergebnisse wurde auf eine weitere, detailliertere Auswertung verzichtet.

Aus diesem Feldversuch ist zu folgern, dass für zukünftige Untersuchungen in realen Anlagen eine noch wesentlich höhere Probenanzahl erforderlich ist um gesicherte Aussagen treffen zu können.

Tabelle 6.3: Ermittelte Durchmesserverluste der in der MVA Bitterfeld eingebauten Anker

Werkstoff	Deckschichtschlicker	Diffusionsprozessbedingungen	Durchmesserverlust Ankerspitze [mm]	Durchmesser- verlust 10mm- Abstand [mm]
1.4301	-	-	-0.98	-0.57
1.4835	-	-	-0.85	-0.44
1.4876	-	-	-2.13	-0.93
1.4301	PVA/H ₂ O/Ge	650, Luft	-0.58	-0.35
1.4301	PVA/H ₂ O/Ge	800, Luft	-0.61	-0.33
1.4301	PVA/H ₂ O/Ge	vor Ort in Anlage	-0.58	-0.42
1.4301	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	650, Luft	-0.27	-0.16
1.4301	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	800, Luft	-0.72	-0.14
1.4301	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	vor Ort in Anlage	-0.80	-0.28
1.4835	PVA/H ₂ O/Ge	650, Luft	-1.28	-0.64
1.4835	PVA/H ₂ O/Ge	800, Luft	-1.04	-0.72
1.4835	PVA/H ₂ O/Ge	vor Ort in Anlage	-0.80	-0.36
1.4835	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	650, Luft	-0.81	-0.13
1.4835	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	800, Luft	-0.66	-0.26
1.4835	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	vor Ort in Anlage	-0.29	-0.13
1.4876	PVA/H ₂ O/Ge	650, Luft	-0.63	-0.40
1.4876	PVA/H ₂ O/Ge	800, Luft	-1.77	-0.56
1.4876	PVA/H ₂ O/Ge	vor Ort in Anlage	-1.17	-0.66
1.4876	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	650, Luft	-1.47	-0.37
1.4876	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	800, Luft	-1.99	-0.74
1.4876	PVA/H ₂ O/Al(2-5µm)	vor Ort in Anlage	-1.77	-0.68
1.4876	Levasil/MgO/Al ₂ O ₃ /H ₂ O	800, Luft	-0.24	-0.17
1.4876	Levasil/MgO/Al ₂ O ₃ /H ₂ O	vor Ort in Anlage	-0.46	-0.34
1.4301	Coatec Slurry	-	-2.33	-0.60
1.4835	Coatec Slurry	-	-0.25	-0.24
1.4876	Coatec Slurry	-	-0.96	-0.38
1.4301	Coatec Packzementiert	-	-0.58	-0.21
1.4835	Coatec Packzementiert	-	-0.94	-0.71
1.4876	Coatec Packzementiert	-	-1.15	-1.00

Tabelle 6.4: Gemittelte Werte (unbeschichtet, DFI-beschichtet, Coatec-beschichtet) der Durchmesserverluste

"System"	Mittelwert (Durchmesser- verlust Ankerspitze) [mm]	Mittelwert (Durchmesser- verlust 10mm- Abstand) [mm]
unbeschichtet	-1.32	-0.65
DFI-beschichtet	-0.90	-0.39
Coatec-beschichtet	-1.04	-0.52

7 Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden umfangreiche Untersuchungen an ferritischen und austenitischen Werkstoffen durchgeführt, um eine Diffusionsschicht mittels Slurrybeschichtung an Luft oder in aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre zu erzeugen. Dafür wurde ein Zweischichtkonzept entwickelt, bei welchem die erste Slurryschicht das Diffusionsmetall beinhaltet und die darüberliegende Deckschicht den zuerst aufgetragenen Schlicker und das Substrat vor dem Angriff aggressiver Komponenten der Atmosphäre schützen soll. Als Deckschicht kam feines Al-Pulver (Sauerstofffängerkonzept), Ge (eutektisches Konzept) und eine glaskeramische Mischung (Barrierenkonzept) zum Einsatz. Die so erzeugten Diffusionsschichten wurden zusätzlich in Salzschnmelze untersucht. Außerdem fanden Feldversuche zur Feststellung der Eignung der Konzepte bezüglich in-situ Beschichtung in Anlagen statt, verbunden mit einer Analyse des Hochtemperaturkorrosionsverhaltens beschichteter Anker. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Kommerzielle Deckschichten erbrachten keine befriedigenden Ergebnisse, vor allem da der Ausdehnungskoeffizient der Deckschicht nicht zum darunterliegenden Slurry passt.
- Erste Untersuchungen an den verschiedenen Werkstoffen mit den hier entwickelten Schichten, zeigten teils durchgehende Beschichtung, teils unbeschichtete Bereiche oder lokale Diffusion. Erst durch den Einsatz einer Säure zum Ätzen der Oberfläche vor der Beschichtung, können die Diffusion behindernde Oxidschichten effektiv entfernt werden, so dass sich auf allen Werkstoffen durchgehende Diffusionsschichten an Luft ausbilden. Dies gelang mit allen drei Deckschichtkonzepten.
- In aggressiver, Cl-S-haltiger Atmosphäre konnten nur mit dem Barrierenkonzept homogene Beschichtungen mit einer nahezu kompletten Umwandlung der aluminiumreichen in die aluminiumarme Phase erzielt werden. Bei dem eutektischen und dem Sauerstofffängerkonzept kommt es durch die Atmosphäre zum Angriff des Diffusionsschlickers, was in größeren unbeschichteten Bereichen resultiert. Im Falle des eutektischen Systems erfolgt auch ein Angriff des Substrats, weshalb sich tief in der Beschichtung (vermutlich an der ehemaligen Grenzfläche) Cl- und O-Anreicherungen finden lassen. Ge diffundiert sehr schnell und führt zu einer ausgeprägten IDZ. Zusätzlich wird bei diesem System die aluminiumreiche Phase

durch den Angriff der aggressiven Atmosphäre bereits komplett herausgelöst. Eine Erhöhung der Diffusionstemperatur wirkt sich überwiegend positiv aus, da vermutlich angegriffene, mit einer dickeren Al_2O_3 -Schicht versehene Al-Pulverkörner auch noch aufgebrochen und für die Diffusion verwendet werden können.

- Die Versuche in Salzschnmelze zeigen einen aggressiveren Angriff der Proben bei 600°C im Vergleich zu 450°C . Die beschichteten Proben erzielen eine Lebensdauererlängerung von ca. 200h unter diesen extremen Bedingungen. Ein Vergleich mit der Schädigung von Ankern in Anlagen zeigt, dass eine vergleichbare Schädigung unter Realbedingungen erst nach mehreren Monaten bis Jahren auftritt.
- Die Feldversuche zeigen ebenfalls eine Verbesserung durch Beschichtung in Form eines geringeren Durchmesserverlusts im Vergleich zu unbeschichteten Ankern. Auch eine direkte Beschichtung in den Anlagen mittels der drei Zweischichtkonzepte konnte erzielt werden. Die lokal sehr unterschiedlichen Bedingungen in einer Anlage führen jedoch zu einer großen Streuung der Ergebnisse. In Laborversuchen wird eine bessere Vergleichbarkeit erzielt.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Lai, G.Y., High temperature corrosion problems in the process industries. *Journal of Metals*, **37** (7), 14-19 (1985).
- [2] Sorell, G., The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants. *Materials at High Temperatures*, **14** (3), 207-220 (1997).
- [3] Bürgel, R., Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. (2001).
- [4] Rosado, C. and Schütze, M., Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting. 103-153 (2007).
- [5] Weber, T. and Schütze, M., Diffusion coatings for corrosion protection of high temperature structural materials. *Defect and Diffusion Forum*, **237-240** (2), 922-927 (2005).
- [6] Agüero, A., Gutman, E.M. and González, V., Deposition process of slurry iron aluminide coatings. *Materials at High Temperatures*, **25** (4), 257-265 (2008).
- [7] Rasmussen, A.J., Agüero, A., Gutierrez, M. and Østergaard, M.J.L., Microstructures of thin and thick slurry aluminide coatings on Inconel 690. *Surface and Coatings Technology*, **202** (8), 1479-1485 (2008).
- [8] Bonnet, G., Mollard, M., Rannou, B., Balmain, J., Pedraza, F., Montero, X., Galetz, M. and Schütze, M., Initial Aluminizing Steps of Pure Nickel from Al Micro-Particles. *Defect and Diffusion Forum*, **323-325**, 381-386 (2012).
- [9] Galetz, M.C., Montero, X., Mollard, M., Günthner, M., Pedraza, F. and Schütze, M., The role of combustion synthesis in the formation of slurry aluminization. *Intermetallics*, **44**, 8-17 (2014).
- [10] Bender, R. and Schütze, M., The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities. *Materials and Corrosion*, **54**, 567-586 (2003).
- [11] Grabke, H.J., Spiegel, M. and Zahs, A., Role of Alloying Elements and Carbides in the Chlorine-Induced Corrosion of Steels and Alloys. *Materials Research*, **7** (1), 89-95 (2004).
- [12] McNallan, M.J., Liang, W.W., Kim, S.H. and Kang, C.T., Acceleration of the High Temperature Oxidation of Metals by Chlorine. 316-321 (1981).
- [13] Haanappel, V.A.C., Fransen, T. and Gellings, P.J., Chlorine-Induced High Temperature Corrosion: I. Metals and Alloys - A Review. *High Temperature Materials and Processes*, **10** (2), 67-89 (1992).

- [14] Weber, T., Bender, R. and Schütze, M., Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltiger Verbrennungsumgebung - Schutzkonzepte für metallische Werkstoffe. 581-598 (2004).
- [15] Stroosnijder, M.F. and Quadackers, W.J., Review of High Temperature Corrosion of Metals and Alloys in Sulphidizing/Oxidizing Environments. I. Corrosion of Metals. *High Temperature Technology*, **4** (2), 83-96 (1986).
- [16] Stroosnijder, M.F. and Quadackers, W.J., Review of High Temperature Corrosion of Metals and Alloys in Sulphidizing/Oxidizing Environments. II. Corrosion of Alloys. *High Temperature Technology*, **4** (3), 141-151 (1986).
- [17] Osthövener, T. and Kollenberg, W., Standzeitrelevante Aspekte feuerfester Auskleidungen in der thermischen Abfallverwertung. 183-192 (2007).
- [18] Spiegel, M., Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants. *Materials and Corrosion*, **50**, 373-393 (1999).
- [19] Spiegel, W., Krüger, J. and Herzog, T., Chemical Signatures and Thermodynamic Calculations as Instruments for Prognosis and Optimization in Waste Incineration Plants: The Durability of SiC Materials. *VGB PowerTech*, **1**, 79-87 (2001).
- [20] Osthövener, T. and Kollenberg, W., Alkali corrosion testing setup of SiC refractory linings in thermal waste incineration systems. 80-81 (2003).
- [21] Osthövener, T. and Kollenberg, W., Measures to prolong refractory lifetime in waste incineration plants, 48. Internationales Feuerfest-Kolloquium 2005, 143-146 (2005),
- [22] Faulstich, M. and Bendix, D., Korrosion in thermischen Anlagen. 1-12 (2005).
- [23] Nicholas, M.G. and Old, C.F., Review Liquid metal embrittlement. *Journal of Materials Science*, **14**, 1-18 (1979).
- [24] Pettersson, R., Flyg, J. and Viklund, P., Materials performance in simulated waste combustion environments. *Corrosion Engineering, Science and Technology*, **43** (2), 123-128 (2008).
- [25] Brown, M.H., DeLong, W.B. and Auld, J.R., Corrosion by Chlorine and by Hydrogen Chloride at High Temperatures. *Industrial and Engineering Chemistry*, **39** (7), 839-844 (1947).
- [26] Bauer, J.T., Montero, X., Schütze, M. and Galetz, M.C., Innovative Slurry Coating concepts for Aluminizing of an Austenitic Steel in Chlorine and Sulfur Containing Atmosphere. *Surface and Coatings Technology*, akzeptiert Oktober 2015.