

DECHEMA e.V.,  
Karl-Winnacker-Institut  
Name der Forschungsstelle(n)

14579 N / 1

AiF-Vorhaben-Nr. / GAG

1.10.2005 – 30.11.2007  
Bewilligungszeitraum

## Schlussbericht für den Zeitraum : 1.10.2005 - 30.11.2007

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWA über die



geförderten IGF-Forschungsvorhaben

- Normalverfahren  
 Fördervariante ZUTECH

Forschungsthema :

Entwicklung von Werkstoffbeständigkeitsdiagrammen und Beschichtungen für chlorhaltige Umgebungen des Apparate- und Anlagenbaus

Für ein ZUTECH-Vorhaben sind folgende zusätzliche Angaben zu machen:

Der fortgeschriebene Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

ist beigefügt

liegt bereits vor

wird fristgerecht nachgereicht

Frankfurt, den 12.3.2008  
Ort, Datum

Prof. M. Schütze  
Unterschrift der/des Projektleiter(s)

### **Zusammenfassung:**

Im Vorhaben des vorliegenden Schlussberichts wurde ein Schutzschichtsystem entwickelt, das den Einsatz kostengünstiger un- bzw. niedriglegierter warmfester Stähle in Hochtemperaturchlorumgebungen mit niedrigen („reduzierend“) und hohen („oxidierend“) Sauerstoffpartialdrücken erlaubt. Dies war bisher nur mit hochpreisigen Nickelbasislegierungen möglich, wobei im Gegensatz zur entwickelten Beschichtung ein Wechselbetrieb zwischen reduzierender und oxidierender Betriebsweise bei den meisten konventionellen hochlegierten Werkstoffen zu einer starken Korrosionsschädigung führt. Das entwickelte Schichtsystem wird im APS-Verfahren aufgebracht und besteht aus einer bezüglich der Korrosionsbeständigkeit angepassten Kombination der Elemente Ni, Mo und Al. Wie dilatometrische Messungen zeigten, besitzt dieses Werkstoffsystem einen auch für thermischen Wechselbetrieb geeigneten thermischen Ausdehnungskoeffizienten für den Einsatz als Beschichtung auf ferritischen Stahlsubstraten. Die Entwicklung der Schichtzusammensetzung beruhte dabei zunächst auf Versuchen an Modelllegierungen des Dreistoffsystems Ni-Mo-Al, in denen die Wirkung der einzelnen Legierungsphasen bezüglich der Korrosionsbeständigkeit erarbeitet wurde. Die Ergebnisse wurden im wesentlichen für eine Temperatur von 800°C gemessen. Diese Temperatur liegt insbesondere für reduzierende Umgebungen deutlich oberhalb der bisher üblicherweise gefahrenen Betriebstemperaturen, so dass das Beschichtungssystem grundsätzlich ein signifikantes Potential bezüglich der Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit in chlorhaltigen Hochtemperaturumgebungen bietet. Eine weitere Optimierung bezüglich Porosität, thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie Ni- und Al-Gehalte sollte die Eigenschaften des Beschichtungssystems noch weiter verbessern können. Grundsätzlich erscheint jedoch das System auch in seiner jetzigen Form bereits für eine Anwendung geeignet. Die Aufbringung solcher Schichten erfolgt üblicherweise am darauf spezialisierten KMU.

**Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht**

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

In dem Forschungsvorhaben des vorliegenden Berichts sollte basierend auf den Ergebnissen des vorangegangenen AiF-Vorhabens Nr. 13266 N ein Beschichtungssystem entwickelt werden, das eine erhöhte Beständigkeit von Anlagenkomponenten in chlorhaltigen Atmosphären mit niedrigen und erhöhten bzw. alternierenden Sauerstoffgehalten bei hohen Temperaturen gewährleisten kann. Dieses Beschichtungssystem sollte mittels HVOF-Verfahren auf herkömmlichen Apparatebauwerkstoffen (Stählen) appliziert werden und aus Aluminium-Molybdän-Nickel-Legierungen bestehen, die sich in zuvor durchzuführenden Chlorkorrosionsexperimenten als beständig erwiesen haben und im thermischen Ausdehnungsverhalten auf das Substrat abgestimmt sind.

Das zu entwickelnde Beschichtungssystem sollte eine Alternative auf preisgünstigen Apparatebaustählen zu den hochpreisigen derzeit verwendeten Ni-Basis-Legierungen darstellen.

Im Vorhaben wurden zunächst auf der Basis thermodynamischer Überlegungen und der Ergebnisse des Vorhabens AiF-Nr. 13266 N fünf verschiedene Legierungen auf der Basis Mo-Ni-Al im zugehörigen Dreistoffsystem definiert und anschließend als Versuchslegierungen hergestellt. Eine dieser Legierungen ließ sich aufgrund gießtechnischer Probleme nicht herstellen, die anderen vier Legierungen wurden Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen in reduzierend-chlorierend und oxidierend-chlorierend wirkenden Atmosphären unterzogen. Als Ergebnis wurden die Pulverzusammensetzungen für zwei Beschichtungssysteme definiert, die im APS-Verfahren auf Reineisen als Modellsubstrat für Stahl aufgebracht wurden. Das APS-Verfahren wurde anstelle des ursprünglich geplanten HVOF-Verfahrens gewählt, da sich bei diesem Verfahren bessere Spritzergebnisse eingestellt hatten. Parallel wurden die thermischen Ausdehnungskoeffizienten von entsprechenden Stahlsubstraten bzw. Eisen und den Modelllegierungen gemessen. Die Korrosionsversuche an den Beschichtungen ergaben, dass das System mit der Pulverzusammensetzung 9.5 % Mo, 36 % Ni, 54.5 % Al (At.-%) insbesondere unter reduzierenden aber auch unter wechselnden reduzierenden/oxidierenden Atmosphären den bisherigen teuren Werkstofflösungen zumindest gleichwertig, wenn nicht sogar überlegen ist. Lediglich unter „oxidierenden“ Umgebungen existieren hochpreisige Werkstofflösungen, die gegenüber dem entwickelten Schichtsystem eine etwas höhere Beständigkeit aufweisen, in vielen Fällen aber aufgrund der höheren Kosten keine Alternative für große Anlagenkomponenten darstellen. Insgesamt decken sich die Ergebnisse mit den ursprünglichen Zielsetzungen des Forschungsantrags.

## Darstellung der Ergebnisse

### 1. Ausgangssituation und Zielsetzung

Der Angriff durch chlorhaltige Umgebungen bei hohen Temperaturen stellt nach wie vor in verschiedenen Bereichen der chemischen Prozesstechnik ein gravierendes Problem dar. Eine größere Zahl von Prozessen der thermischen Entsorgungstechnik sowie der Prozess- und Energietechnik beinhaltet ebenfalls Umgebungsbedingungen, bei denen der Sauerstoffpartialdruck niedrig ist, während gleichzeitig hohe Chlorgehalte vorliegen. Als Beispiele für Hochtemperatur-Chlorkorrosion seien Prozesse genannt, bei denen organische Chlorverbindungen gespalten werden (z.B. Dichlorethanspaltung bei 600-700°C), Prozesse zur thermischen Regenerierung von Katalysatoren sowie alle Arten von unterstöchiometrischen Verbrennungsprozessen mit chlorhaltigen Brennstoffen oder Verunreinigungen.

Eine ähnliche Situation liegt bei der Vergasung und Verschwelung von chlorhaltigen Stoffen vor. Bei der Betrachtung der Korrosivität von Prozessumgebungen muss neben dem Chlorgehalt grundsätzlich auch der Sauerstoffgehalt berücksichtigt werden. Bei Atmosphären mit Sauerstoffgehalten von über 1% kann mit hoch Aluminiumhaltigen Legierungen oder Beschichtungen ein Schutz gegen Chlorkorrosion erreicht werden, wobei eine dichte Aluminiumoxidschicht die Eindiffusion von Chlor verhindert [1]. Bei extrem niedrigen Sauerstoffgehalten sind hoch Molybdän-haltige Materialien beständig. Das sich auf diesen Werkstoffen bildende  $\text{MoCl}_4$  ist zwar flüchtig, besitzt jedoch eine äußerst niedrige Bildungsrate, die werkstofftechnisch akzeptabel ist [2].

Um bei der Planung von Anlagen und Apparaten eine Handhabe für die Werkstoffauswahl zu erhalten, wurde im Rahmen des vorangegangenen AiF-Projektes 11195 N das Konzept der „Quasi-Stabilitätsdiagramme“ entwickelt. Hierbei wurde das Kriterium herangezogen, dass Dampfdrücke von max.  $10^{-4}$  bar der gebildeten Metallchloride akzeptabel sind, weil in diesem Fall die Metallabtragsraten kleiner als 1 mm/a sind. Da in diesem Projekt Korrosionsversuche ausschließlich in sauerstoffreichen Umgebungen durchgeführt wurden (synthetische Luft mit 0,1% und 2% Chlor), wurde in einem Folgeprojekt (AiF 13266 N) mit der Überprüfung der Gültigkeit dieser Diagramme für die Situation in Atmosphären mit sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken und hohen Chlorpotentialen begonnen. Im Rahmen dieses Vorhabens wurde das Hochtemperaturkorrosionsverhalten von 9 technischen Legierungen (Tabelle 1) und Schutzschichten bei einer Temperatur von 800°C in 3 unterschiedlichen chlorhaltigen Atmosphären mit niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ( $\text{Ar-2\%Cl}_2\text{-3ppmO}_2$ ;  $\text{Ar-0,2\%Cl}_2\text{-3ppmO}_2$ ;  $\text{Ar-0,2\%Cl}_2\text{-1\%O}_2$ , jeweils Volumenanteile) untersucht.

**Tabelle 1:** Werkstoffe für die experimentelle Verifizierung der Beständigkeitsdiagramme in AiF-Projekt 13266 N

Legierung	Fe	Ni	Cr	C	Mo	Si	Mn	P	S	Al	Co	Cu	Y	Zr	Ce
<b>13Cr Mo4 4</b>	Rest	-	0,88	0,17	0,46	0,22	0,6	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Alloy 690</b>	8,7	Rest	27,85	0,02	-	0,15	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-
<b>Alloy B2</b>	1,9	Rest	0,64	0,003	26,7	0,02	0,57	-	-	-	0,06	-	-	-	-
<b>Alloy 214</b>	3,7	Rest	16,12	0,040	-	0,10	0,20	-	-	4,41	-	-	0,006	0,03	-
<b>Alloy 602CA</b>	9	Rest	25,2	0,18	0,04	0,05	-	-	-	2,08	-	-	0,12	0,1	-
<b>G-X70Si15</b>	Rest	-	-	0,7	-	15	0,5	0,05	0,04	-	-	1	-	-	-
<b>AC 66</b>	Rest	32	27,4	0,056	-	0,2	-	-	-	0,01	-	-	-	-	0,1
<b>Alloy 36</b>	Rest	36	0,2	<0,03	-	<0,2	<0,35	-	-	-	<0,5	-	-	-	-
<b>Aluchrom W</b>	Rest	-	17	<0,08	-	<0,5	<0,6	-	-	5,0	-	-	-	<0,3	-

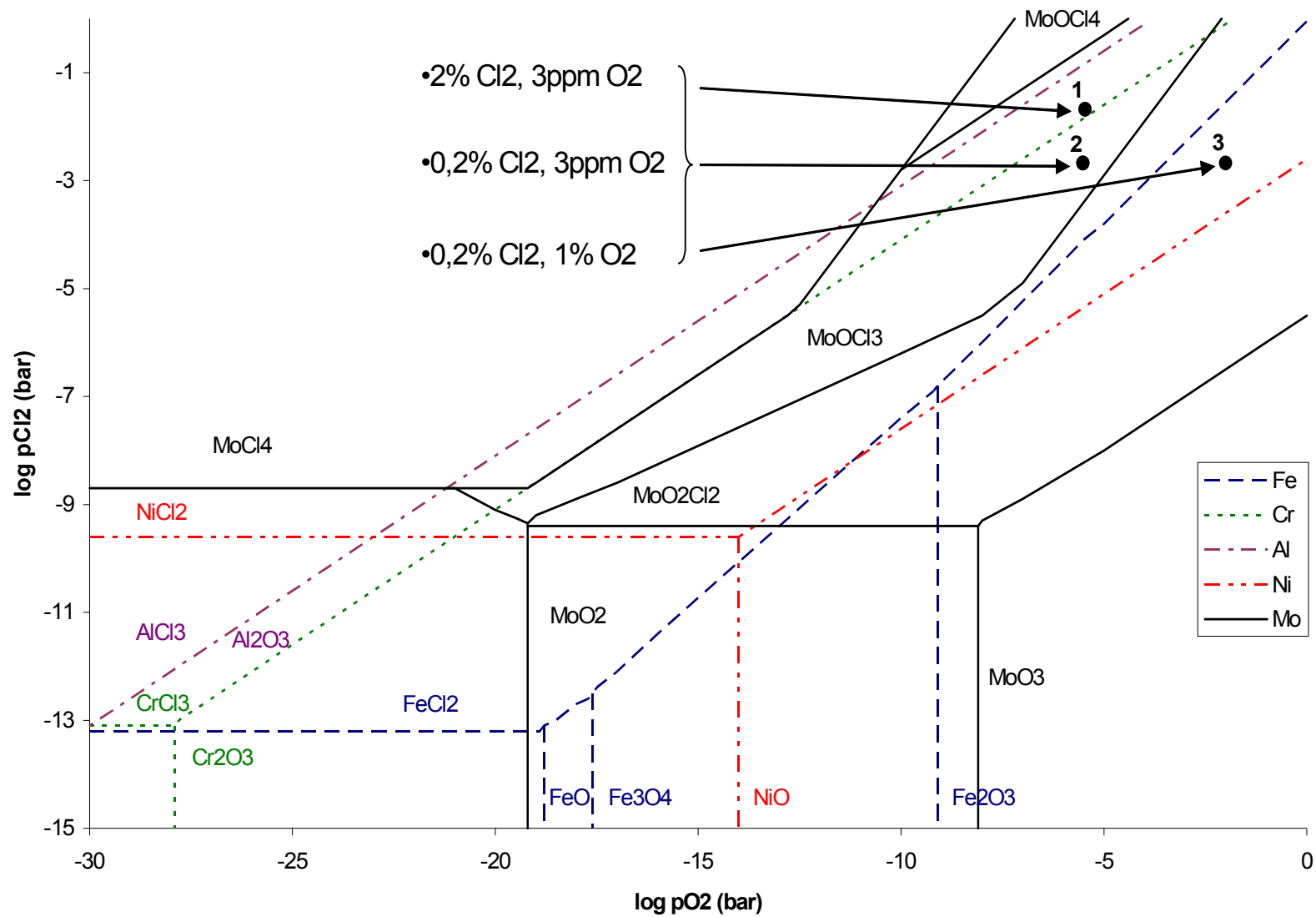
Mit Hilfe der am Institut vorhandenen Computerprogramme CHEMSAGE und HSC für thermodynamische Berechnungen wurden die Quasi-Stabilitätsdiagramme für jedes Legierungselement entwickelt. Die grundsätzliche Vorgehensweise ist in [3] beschrieben. Eine Zusammenstellung der Beständigkeiten für die verschiedenen Metalloxide, Metallchloride und Metalloxichloride bei 800°C ist in Abbildung 1 dargestellt. In diesem Diagramm sind die drei obengenannten Atmosphären eingezeichnet, woraus das Verhalten der Elemente Al, Fe, Cr, Mo und Ni unter der jeweiligen Atmosphäre abgelesen werden kann. So würde etwa Chrom als Legierungselement nur unter der zweiten und dritten Atmosphäre eine Chromoxidschutzschicht bilden. Unter der ersten Atmosphäre könnte nur noch Aluminium durch die Bildung von Aluminiumoxiden eine Schutzwirkung entwickeln. Allerdings wurde festgestellt, dass sich Chrom immer als unvorteilhafter Legierungspartner darstellt, da die Werkstoffe mit den höchsten Chromgehalten (Alloy 690 und AC 66) am stärksten korrodiert wurden. Es kam zur Bildung von flüchtigen Chromchloriden ( $\text{CrCl}_3$ ) und porösen Chromoxiden ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), wodurch die Materialien massiv angegriffen wurden. Offenbar wurde ein Kreislaufprozess initiiert [4][5], bei dem über schnellen Gasphasentransport in Form der gebildeten Metallchloride und der Wiederausscheidung des Metalls aus der Chloridphase in Form von Oxiden innerhalb der Oxidschicht extrem poröse, rissige und damit gasdurchlässige Oxidschichten entstanden.

Das freigesetzte Chlor konnte in den Werkstoff zurückdiffundieren und erneut Metallchloride bilden. Dieser Vorgang ist als ‚active oxidation‘ bekannt. Selbst bei Sauerstoffanteilen von einem Prozent konnte ein Chromverlust nachgewiesen werden,

auch wenn sich thermodynamischen Berechnungen zufolge das System weit im Stabilitätsfeld des Chromoxids  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  befindet (Abbildung 1).

Es besteht daher eine Diskrepanz zu den thermodynamischen Berechnungen, die auf den unterschiedlichen Sauerstoff-Partialdruck in der Atmosphäre und in der Werkstoffrandzone unter der Oxidschicht zurückzuführen ist. Durch Defekte in der Oxidschicht kann eine Eindiffusion von Chlor erfolgen und in den Bereichen niedriger Sauerstoff-Aktivitäten nahe der Werkstoffrandzone zur Bildung flüchtiger Chromchloride bzw. Chromoxichloride führen, wodurch der korrosive Kreislaufprozess in Gang kommt. Diese Defekte können offenbar während des Oxidschichtwachstums aufgrund der Bildung und Abdampfung flüchtiger Cr-Chloride entstehen, die niedrigere Dampfdrücke als  $10^{-4}$  bar aufweisen, so dass dieses Kriterium zumindest in sauerstoffarmen Umgebungen einer Korrektur bedarf. Aluminium als Legierungselement war bei hohen Temperaturen unter oxidierenden chlorhaltigen Atmosphären ein vorteilhafter Legierungspartner [3]. Dieses positive Verhalten resultiert aus der hohen thermodynamischen Stabilität von Aluminiumoxid und der leichten Oxidbildungsfähigkeit des Aluminiums unter sauerstoffhaltigen Atmosphären.

Unter zunehmend sauerstoffarmen Bedingungen mit erhöhten Chlorgehalten lässt die Schutzwirkung signifikant nach. Die mit Aluminium legierten Werkstoffe Alloy 214, Alloy 602 CA und Aluchrom W bilden zwar immer eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht aus, aber bei den beiden 3ppm Sauerstoff enthaltenden Atmosphären zeigt sich eine deutliche Aluminiumverarmung in der Randzone. Nur unter sauerstoffreicheren Bedingungen (1%  $\text{O}_2$ ) kann Al als vorteilhafter Legierungspartner betrachtet werden. Erneut widerspricht dies den thermodynamischen Modellrechnungen, die auf dem Kriterium des kritischen Dampfdrucks von  $10^{-4}$  bar beruhen und in allen verwendeten Atmosphären  $\text{Al}_2\text{O}_3$  als stabile Phase beschreiben. Analog den Beobachtungen im Falle von Chrom konnten aber experimentell die Bildung von Aluminiumchlorid  $\text{AlCl}_3$  und daraus folgend ein massiver korrosiver Angriff nachgewiesen werden, was wiederum auf die Notwendigkeit der Korrektur des genannten Kriteriums hindeutet.



**Abbildung 1:** Quasi-Stabilitätsdiagramm für die untersuchten Legierungselemente bei 800°C

Als weiteres Ergebnis der Arbeiten im vorangegangenen Vorhaben zeigte sich, dass Molybdän als Legierungszusatz zu extrem hohen Korrosionsraten in sauerstoffreichen Umgebungen führte [3]. Bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ist Molybdän hingegen ein vorteilhafterer Legierungspartner. Ist der Einsatz unter sauerstoffreichen Bedingungen ( $O_2 \geq 1\%$ ) durch die Entstehung von flüchtigem  $MoO_2Cl_2$  gekennzeichnet, kann unter den reduzierenderen Bedingungen eine nahezu reine metallische Molybdänschicht an der Oberfläche stabilisiert werden (siehe Ergebnisse AiF-Projekt 13266 N). Grund hierfür dürften die von  $MoO_2Cl_2$  über  $MoOCl_3$  und  $MoOCl_4$  nach  $MoCl_4$  stark abnehmenden Bildungsraten sein, worauf der Befund bei Alloy B2 hinweist. Es bleibt festzuhalten, dass unter chlorhaltigen Atmosphären mit geringen Sauerstoffgehalten alle untersuchten Werkstoffe, deren Beständigkeit auf der Bildung schützender Oxide beruht, mehr oder weniger stark angegriffen werden. Diese Einschätzung, die ihre Bestätigung auch durch die von [6][7] beschriebenen Untersuchungsergebnisse findet, floss in die Entwicklung der Beständigkeitsdiagramme im Vorhaben AiF-Nr. 13266 N ein.

Es hat sich in diesem Vorhaben auch gezeigt, dass die ausgewählten Beschichtungen (Al-Diffusionsschichten sowie thermisch gespritzte NiAl- und NiSi<sub>2</sub>-Schichten), deren Schutzwirkung ebenfalls auf der Bildung stabiler Oxide beruht, prinzipiell bei Sauerstoffgehalten von weniger als 1% keine ausreichende Beständigkeit aufweisen. Offenbar existieren also Gaszusammensetzungen, für die derzeit keine geeigneten Werkstoffe bzw. Beschichtungen bekannt sind.

Gegenstand des Vorhabens AiF-Nr. 14579 N, über das hier berichtet werden soll, war daher die Entwicklung eines Beschichtungssystems, um diese Lücke zu schließen. Hierfür sollte das System Aluminium-Molybdän-Nickel als Basis dienen. Bei höheren Sauerstoffgehalten würde die Schutzwirkung auf der Bildung von Aluminiumoxid beruhen, bei niedrigen Sauerstoffkonzentrationen würde der Schutz des Systems von Molybdän ausgehen. Nickel wurde als Basis gewählt, da es sich als reaktionsträge unter chlorhaltigen Bedingungen erwiesen hat [3]. Dieses Konzept würde auch den Einsatz in Prozessen mit wechselnden Sauerstoffgehalten erlauben, für die bisher keine Werkstofflösungen existieren. Verschiedene Al-Mo-Ni-Legierungen sollten zunächst als Vollmaterial erschmolzen und hinsichtlich ihrer Korrosionsbeständigkeit und ihres thermischen Ausdehnungsverhaltens untersucht werden. Über letzteres ist aus der Literatur nichts bekannt, so dass dilatometrische Versuche durchgeführt werden mussten. Der thermische Ausdehnungskoeffizient der Ni-Mo-Legierung Alloy B2 ( $\alpha = 11,1 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) lässt darauf schließen, dass auch mit Al-Mo-Ni-Legierungen Ausdehnungswerte erreichbar sind, die eine Applikation als Schutzschicht für ferritische oder Ni-Basis Werkstoffe ( $\alpha \approx 12-13 \times 10^{-6} K^{-1}$ , jeweils 20-300°C) zulassen.

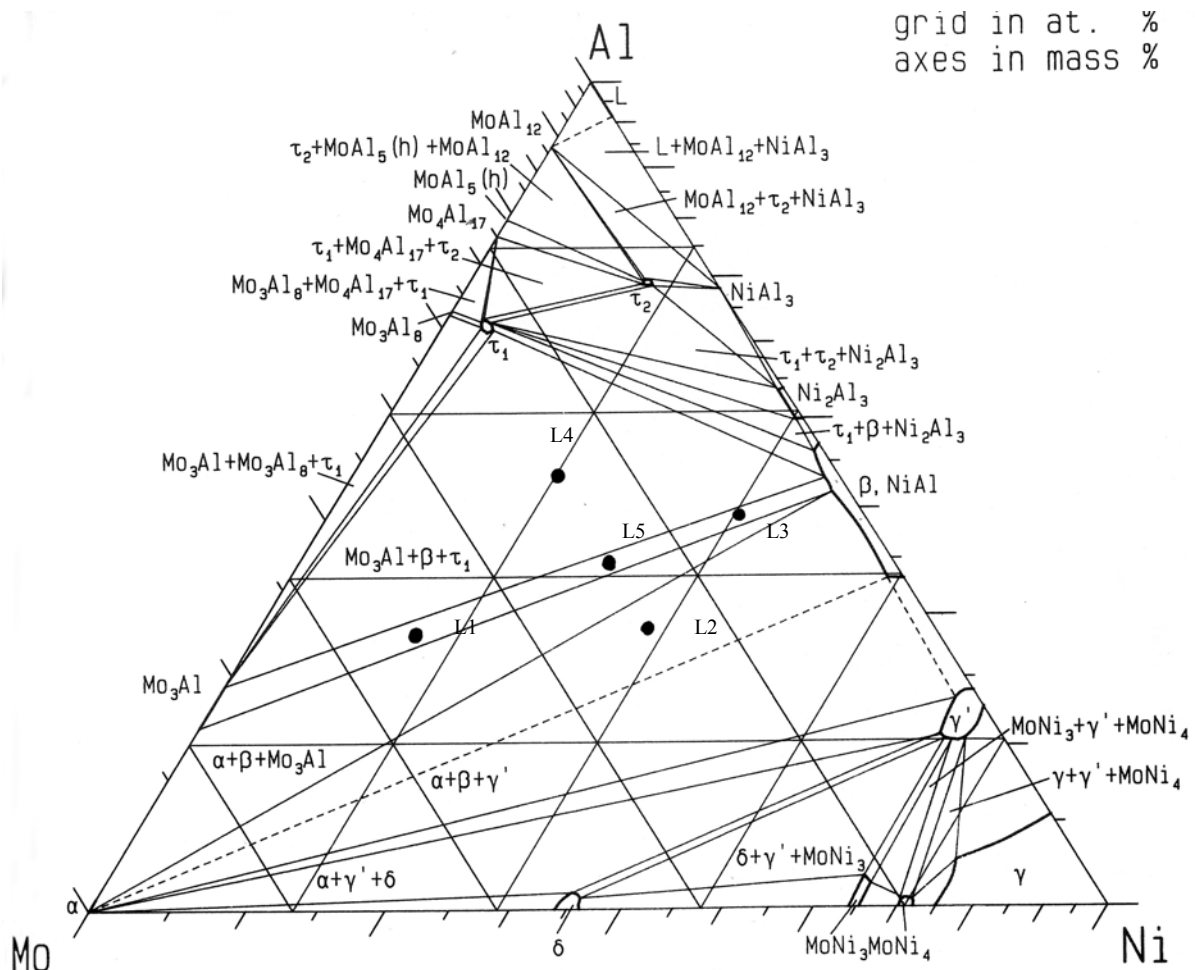


## Darstellung der Ergebnisse und Vergleich mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Antrags

### 2. Untersuchungsprogramm

#### 2.1 Legierungsauswahl

Für die Entwicklung einer thermisch gespritzten Beschichtung, die eine entsprechende Beständigkeit in chlorhaltigen Atmosphären bei niedrigen oder alternierenden Sauerstoffgehalten besitzt, wurde das System Aluminium-Molybdän-Nickel ausgewählt. Anhand eines Phasendiagramms wurden fünf verschiedene Al-Mo-Ni-Legierungen definiert (Abbildung 2). Drei der Legierungen besitzen den gleichen Molybdängehalt, um die Rolle der anderen Legierungselemente charakterisieren zu können, weiterhin liegen drei Legierungen im Bereich des Zwei-Phasen-Gebietes  $\beta$ -NiAl –  $\text{Mo}_3\text{Al}$ , die übrigen Legierungen sind dreiphasig.



**Abbildung 2:** Aufteilung der Phasenfelder im System Ni-Al-Mo im Schnitt bei 700°C [8] und für die Untersuchungen ausgewählte Zusammensetzungen L1 bis L5

Die Zusammensetzungen der Legierungen sind in Tabelle 2 angegeben. Die Legierungen wurden bei ATZ in  $ZrO_2$ - bzw.  $Y_2O_3$ -Tiegeln unter Schutzgas erschmolzen. Hierbei hat sich gezeigt, dass die Legierung L1 nicht herstellbar ist. Problematisch sind hier der hohe Molybdängehalt und der sehr hohe Schmelzpunkt des Molybdäns von  $2610^\circ C$ , der über dem Siedepunkt (!) von Aluminium ( $2519^\circ C$ ) liegt. Es gelang nicht, ein vollständiges Aufschmelzen des Molybdäns zu erreichen.

Der Herstellung der Legierung L4 und L5 konnte nur unter Inkaufnahme hoher Kontaminationen von Zirkon von bis zu 25% aus dem  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Tiegel erfolgen. Von diesen beiden Legierungen wird im vorliegenden Bericht nur das Korrosionsverhalten der Legierung L4 beschrieben, da das Verhalten der Legierung L5 analog zu L4 war. Weitere Daten können jedoch auf Wunsch von der Forschungsstelle zur Verfügung gestellt werden. Die anderen Legierungen konnten erschmolzen werden. Sie zeigen eine teils mehr, teils weniger ausgeprägte Sprödigkeit, die jedoch für den geplanten Verwendungszweck als Spritzschichtwerkstoff eher tolerabel ist als bei einem Einsatz als Vollmaterial. Aus den Legierungen wurden Proben mit den Abmessungen von  $15 \times 10 \times 4,5$  mm und einer Oberfläche von  $3 \text{ cm}^2$  gefertigt.

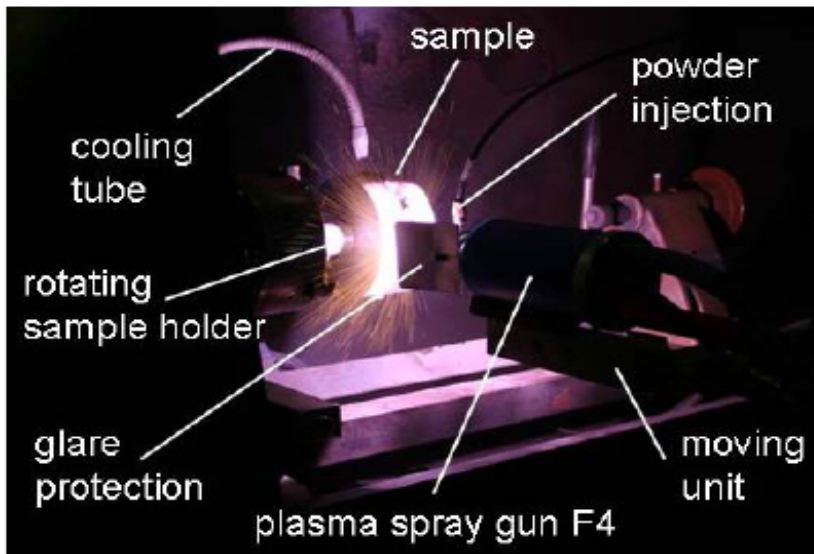
**Tabelle 2** : Zusammensetzung der 5 ausgewählten Legierungen

Legierung Nr.	Angabe in At.-%			Angabe in Gew.-%		
	Mo	Ni	Al	Mo	Ni	Al
L1	51	16	33	72,7	13,9	13,2
L2	27,6	39,2	33,2	45,3	39,4	15,3
L3	24,8	32,3	42,9	43,8	34,9	21,3
L4	28	20	52	51,03	22,30	26,65
L5	12	40,5	47,5	23,93	49,41	26,64

Die auf der Basis von Ergebnissen aus den Korrosionsversuchen an Vollmaterial (siehe später) für die Beschichtungsversuche ausgewählten zwei Al-Mo-Ni-Legierungen (Tabelle 3) wurden beim ATZ im Unterauftrag mittels Inertgas-Verdüsung hergestellt und als Schutzschichten mittels APS-Verfahren (Abbildung 3) auf zylindrische Probekörper aus Armco-Eisen (1.0340) mit 15 mm Durchmesser, 15 mm Länge und abgerundeten Kanten ( $r \sim 2$  mm) appliziert. Gegenüber dem ursprünglich vorgesehenen HVOF-Verfahren wurde die APS-Methode verwendet, da sich auf diese Weise dichtere Schichten herstellen ließen. Ursächlich hierfür ist vermutlich die hohe Schmelztemperatur der Legierungen.

**Tabelle 3** : Zusammensetzungen der ausgewählten Mo-Ni-Al Beschichtungen

Pulver	At.-%		
	Mo	Ni	Al
P1	9,5	36	54,5
P2	27,6	39,2	33,2



**Abbildung 3:** APS Verfahren zur Spritzschichtherstellung

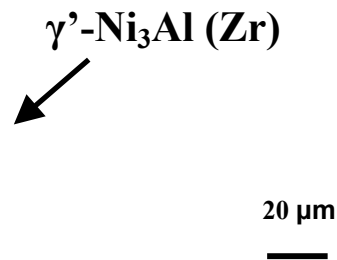
## 2.2 Experimentelles und Ergebnisse

### 2.2.1 Charakterisierung der Legierungen aus Vollmaterial

#### 2.2.1.1 Legierung L2

Die Mikrostruktur der Legierung L2 ist in Abbildung 4 gezeigt. Die Phasenanalyse wurde mittels REM-EDX Analyse vorgenommen, teilweise wurden XRD-Messungen unterstützend eingesetzt. Mittels digitaler Bildanalyse wurden die Phasenverteilungen bestimmt. Die Matrix besteht aus einer  $\beta$ -NiAl-Phase mit einem Anteil von etwa 72% und besitzt eine Zusammensetzung von 53 % Ni, 46.8 % Al und 0.2 % Mo (jeweils in At.-%). Gemäß dem Phasendiagramm ist eine geringe Löslichkeit (etwa 1 %) von Mo in der  $\beta$ -NiAl Phase gegeben [1]. In dendritischer Form ist eine  $\alpha$ -Mo Phase mit einem Flächenanteil von 27 % und einer Zusammensetzung von 90.2 % Mo, 7.44 % Al und 2.4 % Ni eingelagert. Die Aluminium- bzw. Nickel-Löslichkeit in  $\alpha$ -Mo ist in den gemessenen Mengen gemäß den Phasendiagrammen nur bei hohen Temperaturen von etwa 1200°C und darüber gegeben [8]. Es muss also davon ausgegangen werden, dass der Gussblock so rasch abkühlte, dass Aluminium und Nickel in Molybdän zwangsgelöst blieben. In geringem Umfang konnte eine dritte Phase beobachtet werden, die sich als  $\gamma'$ -Ni<sub>3</sub>Al mit 10% Zr identifizieren ließ. Diese Phase ergab sich als Artefakt, bedingt durch den Angriff des Tiegelmaterials während des Schmelzvorgangs.

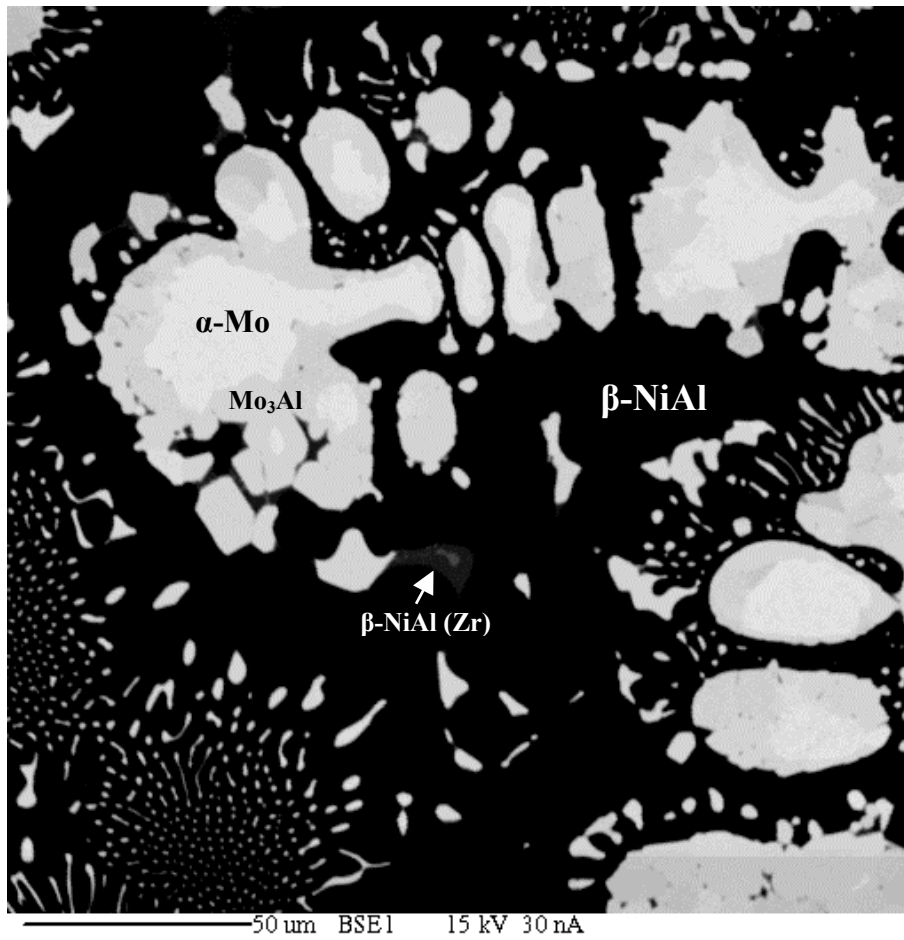
$\alpha$ -Mo



**Abbildung 4:** Mikrostruktur der Legierung L2

### 2.2.1.2 Legierung L3

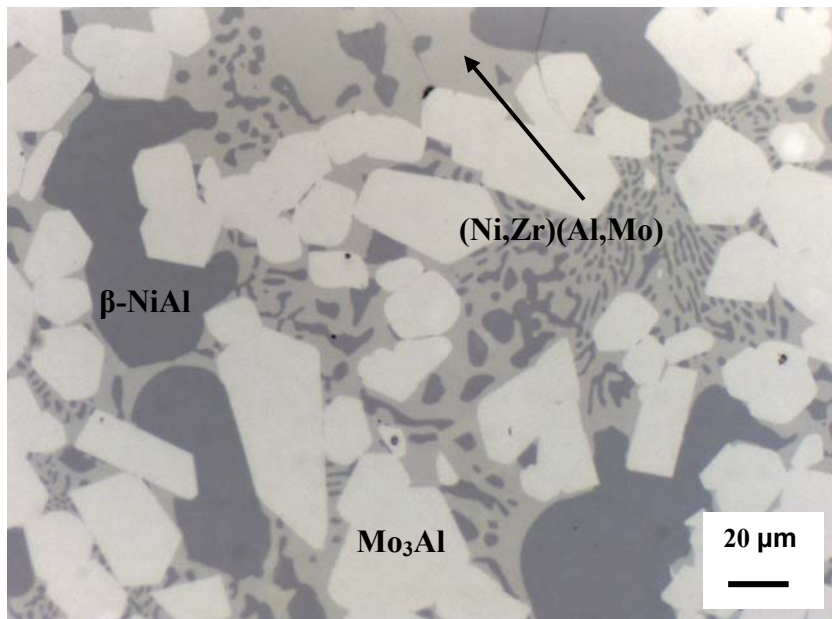
Die Mikrostruktur der Legierung L3 wird in Abbildung 5 gezeigt. Auch hier besteht die Matrix aus der Phase  $\beta$ -NiAl, die gemäß REM-EDX Messungen eine Zusammensetzung von 50 % Ni, 49.8 % Al und 0.2 % Mo (jeweils At.-%) und einen Volumenanteil von etwa 65 % aufweist. Wiederum in dendritischer Form eingelagert sind zwei Mo-reiche Phasen, die  $\alpha$ -Mo-Phase mit der Zusammensetzung 85.8 % Mo, 12 % Al und 2 % Ni, die an ihrer Peripherie mit der Mo<sub>3</sub>Al Phase umgeben ist. Es wird vermutet, dass sich diese aus dem mit Aluminium übersättigten  $\alpha$ -Mo ausgeschieden hat. Die NiAl Phase ist wiederum zu einem geringen Teil mit Zirkon aus dem Tiegelmaterial kontaminiert.



**Abbildung 5** : Mikrostruktur der Legierungen L3

### 2.2.1.3 Legierung L4

Die Mikrostruktur der Legierung L4 wird in Abbildung 6 gezeigt. Die  $\beta$ -NiAl Phase mit der Zusammensetzung 49.6 % Ni, 50.2 % Al und 0.2 % Mo hat hier einen Mengenanteil von nur noch 25 %. Dominierend ist  $\text{Mo}_3\text{Al}$  mit einem Flächenanteil von 48 % und der Zusammensetzung 22.8 % Al, 75.9 % Mo und 1.2 % Ni. Gemäß Phasendiagramm besitzt  $\text{Mo}_3\text{Al}$  praktisch keine Löslichkeit für Ni, vermutlich liegt ein Ungleichgewichtszustand, wiederum bedingt durch die schnelle Abkühlung, vor. Weiterhin ist eine stark mit Zirkon kontaminierte (Ni, Zr)(Al, Mo)-Phase vorhanden. Diese hat die Zusammensetzung 23.6 % Ni, 42.5 % Al, 7.4 % Mo und 26.5 % Zr. Es fällt auf, dass die  $\text{Mo}_3\text{Al}$ -Dendriten eine kantige Struktur besitzen.



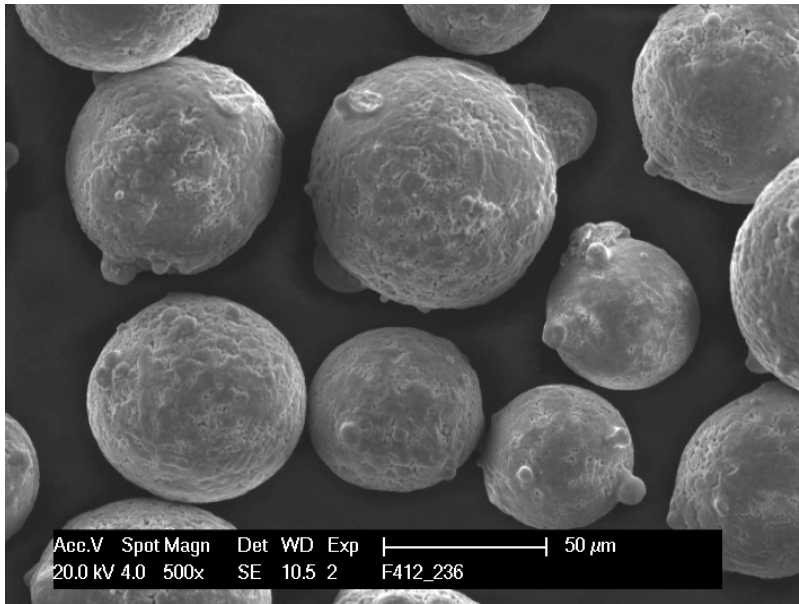
**Abbildung 6** : Mikrostruktur der Legierungen L4

## 2.2.2 Charakterisierung der auf der Basis der Ergebnisse an Vollmaterial entwickelten Beschichtungen

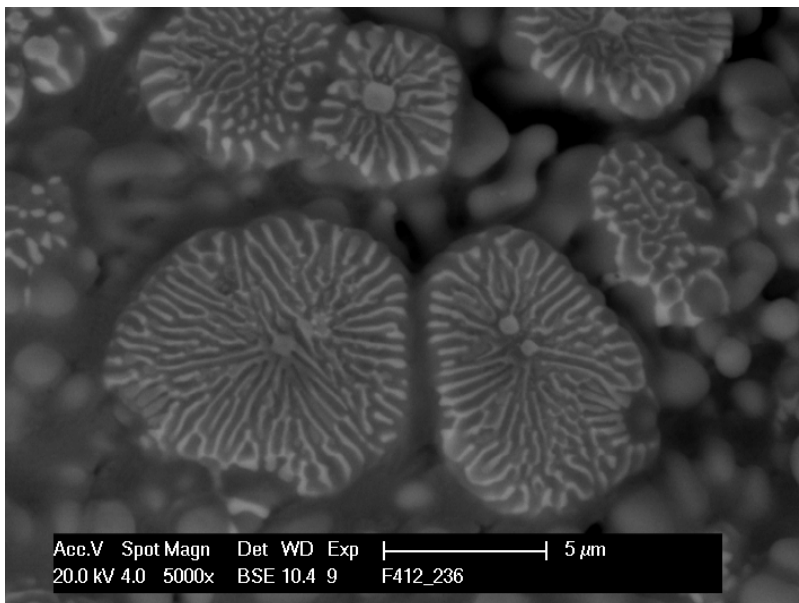
### 2.2.2.1 Beschichtung aus Pulver P1

Die mittels Inertgas-Verdüsung hergestellten und anschließend klassierten Pulverpartikel haben eine sphärische Form (Abbildung 7) mit einem mittleren Durchmesser von ca. 50  $\mu\text{m}$ . Mithilfe von EDX-Messungen konnten eine in Abb. 8 hell erscheinende  $\text{Al}_2(\text{Mo}, \text{Ni})$ -Phase mit einem hohen Molybdängehalt von 22 % und eine  $\beta\text{-NiAl}$  Phase (dunkel) mit einem Molybdängehalt von 5 % identifiziert werden. In Spuren ist Aluminiumoxid vorhanden.

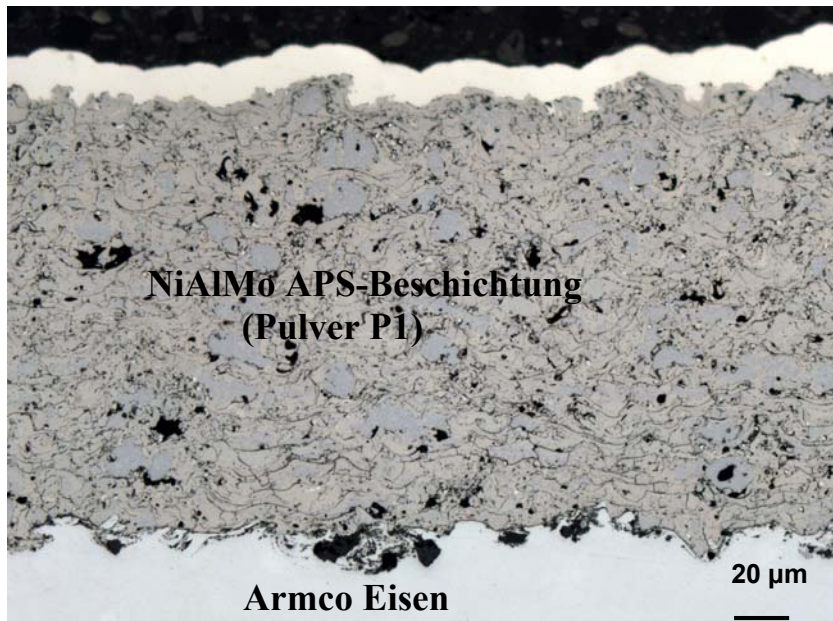
In Abbildung 9 ist ein Querschliff einer APS-Beschichtung aus diesem Pulver auf Armco Eisen dargestellt. Die Schicht, deren Dicke nahezu 300  $\mu\text{m}$  beträgt, weist die typische Struktur einer thermisch gespritzten Schicht mit gleichmäßigen, durch dünne Oxidsäume voneinander getrennten Spritzlamellen auf. Mittels bildanalytischer Methoden wurde die Porosität zu etwa 3 % bestimmt. Die maximale Porengröße liegt bei etwa 10  $\mu\text{m}$ . Der Oxidanteil beträgt etwa 5 %. An der Grenze zum Substrat sind oxidische Einschlüsse erkennbar, die von der Strahlbehandlung (Korundstrahlen) vor der Applikation der Spritzschicht stammen.



**Abbildung 7:** REM-Aufnahme von Pulver P1



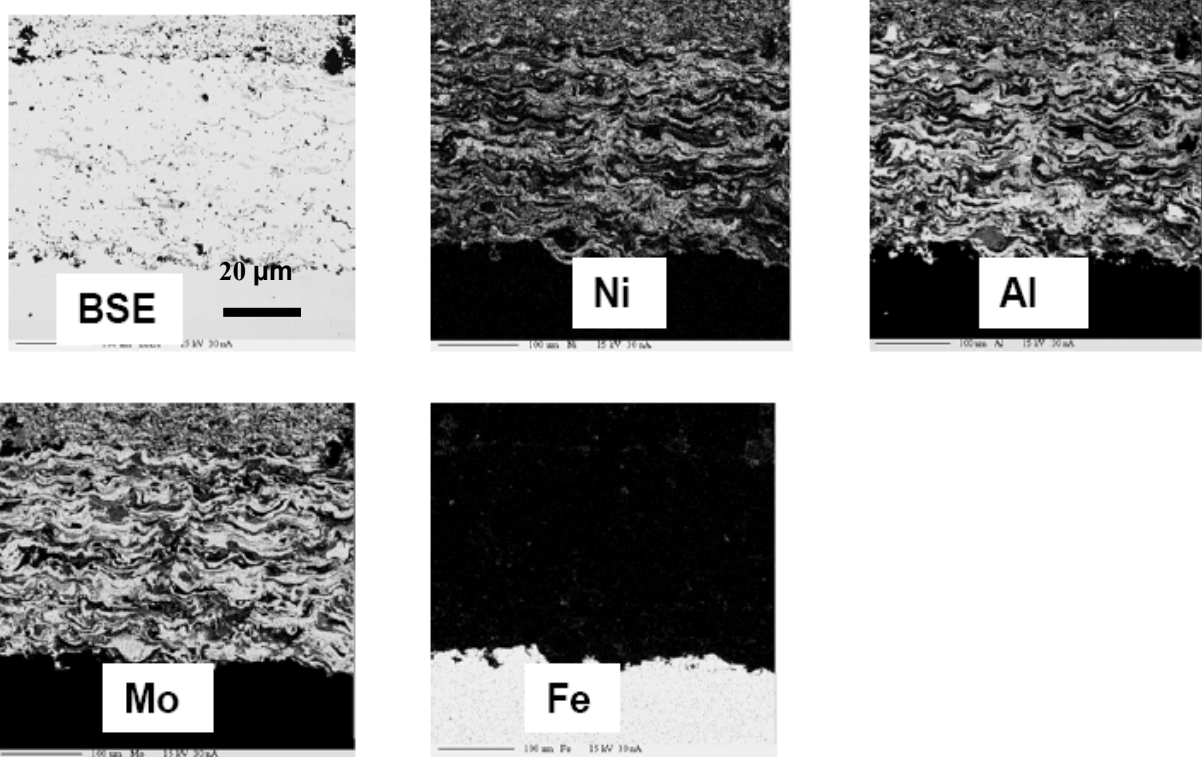
**Abbildung 8:** Partikeloberfläche Pulver P1 (REM-Aufnahme)



**Abbildung 9** : Querschliff der Spritzschicht P1 auf Armco-Eisen

Zur Prüfung der Hochtemperaturstabilität wurde eine NiAlMo APS-Beschichtung unter reinem Ar bei 800°C für 100 h ausgelagert. In der ESMA-Analyse wurden weder Interdiffusion noch Delaminationen an der Phasengrenze Substrat/Beschichtung beobachtet, Abb. 10.





**Abbildung 10:** ESMA Analyse nach 100 h Auslagerung in Ar bei 800°C

In Phasenkontrast-Messungen (Abbildung 11) konnten die drei wichtigsten Phasen identifiziert werden. Die hellgrau erscheinende Phase besteht aus  $\alpha$ -Mo mit einer hohen Löslichkeit von Al (ca. 8 at %), die dunklen Bereiche sind Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Die NiAl  $\beta$ -Phase wurde ebenfalls beobachtet, mit einer hohen Löslichkeit von Molybdän (ca. 9 at %) gemessen mit EDX.

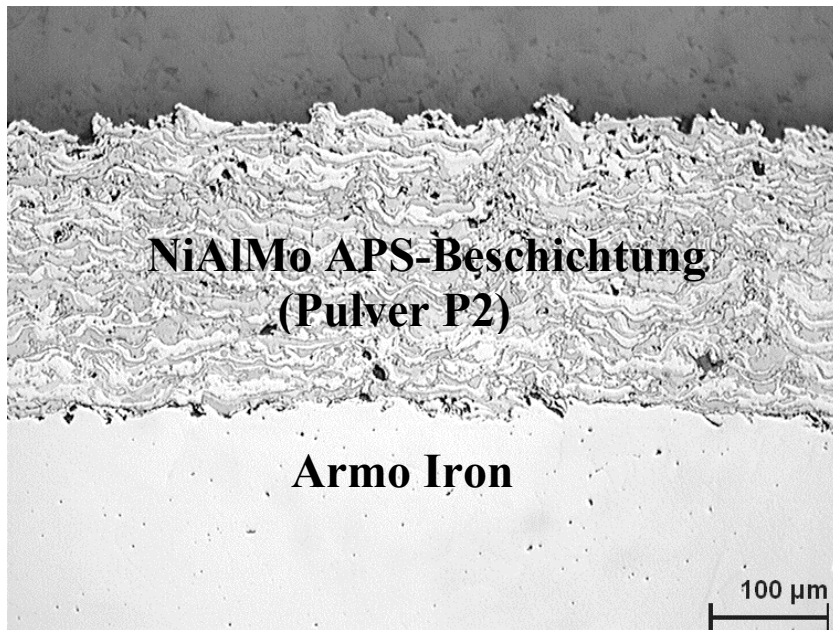
**Abbildung 11:** REM-Aufnahme einer Spritzschichtoberfläche aus Pulver P1

### 2.2.2.2 Beschichtung aus Pulver P2

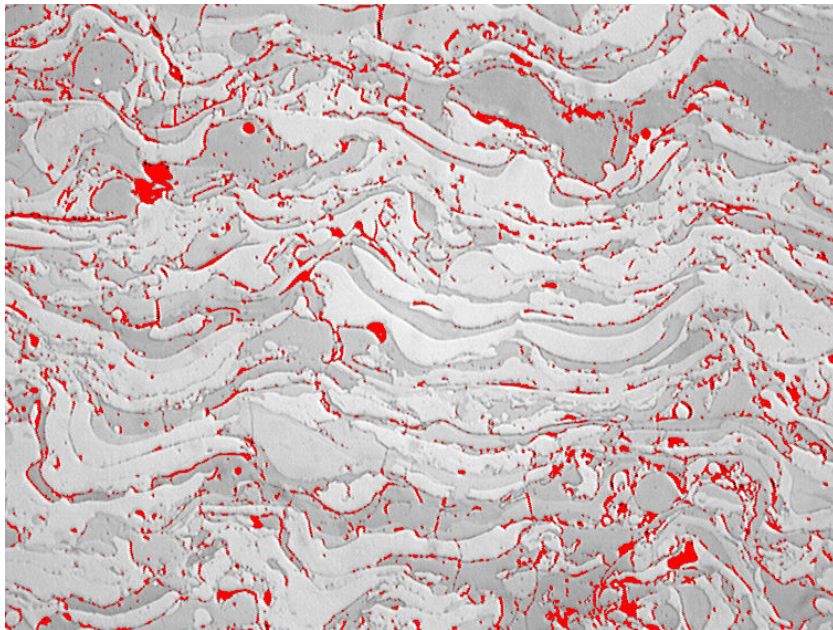
Dieses Pulver konnte nicht mittels Inertgas-Verdüsung hergestellt werden. Daher wurden Ingots der Legierung gebrochen und gemahlen. Die klassierten Partikel haben eine unregelmäßige, kantige Form (Abbildung 12) mit Durchmessern zwischen 40  $\mu\text{m}$  und 60  $\mu\text{m}$ .

In den EDX-Messungen wurden zwei verschiedene Phasen auf der Oberfläche der Pulver identifiziert: Eine  $\alpha$ -Mo Phase (hell im Bild in Abb. 12) und eine  $\beta$ -NiAl Phase (grau im Bild) mit einem geringen Molybdängehalt von 2.45 at %. In geringen Mengen wurden auch Aluminiumoxide gefunden. Abb. 13 zeigt den Querschliff durch eine APS-Beschichtung aus diesem Pulver auf Armco-Eisen. In den metallographischen Untersuchungen ergab sich eine Schichtdicke von ca. 300  $\mu\text{m}$ . Abb. 14 zeigt das Beispiel eines digital eingefärbten Bildes zur Messung der Porosität der Schicht, die sich zu ca. 6 bis 9% ergab und somit einen relativ hohen Wert für eine Plasmaspritzschicht darstellt. Der Anteil an Oxid wurde mit der gleichen Methode zu 2,2 bis 4% abgeschätzt. Mit Hilfe von Phasenkontrastmessungen in Abb. 15 wurden die zwei wichtigsten Phasen für die Schicht P2 identifiziert. Die helle Phase besteht aus  $\text{Mo}_3\text{Al}$ , die dunklere Phase erweist sich als  $\beta$ -NiAl mit einer hohen Löslichkeit von Molybdän (ca. 8 at %) gemessen mit Hilfe von EDX. Die dunklen Bereiche bestehen aus Aluminiumoxid ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).

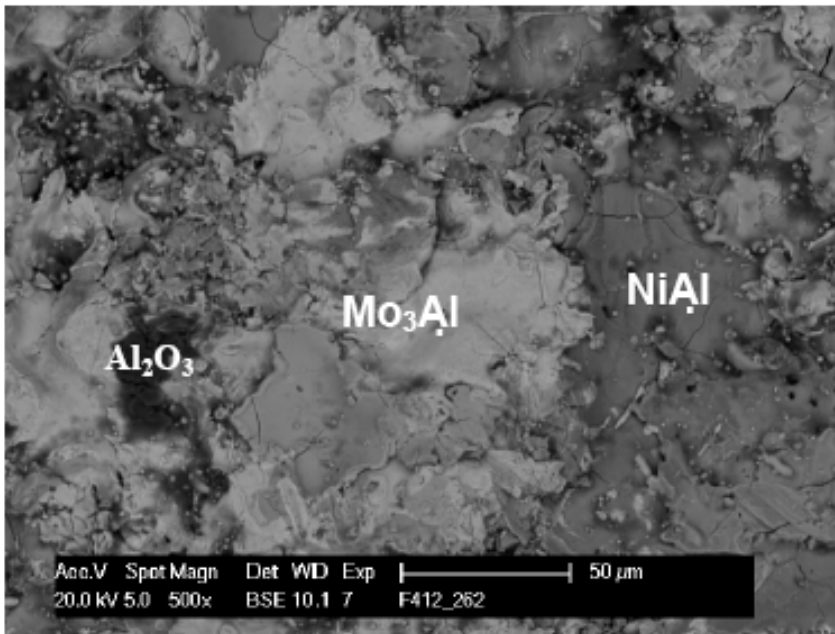
**Abbildung 12** : REM-Aufnahme von Pulver P2



**Abbildung 13** : Querschliff der Spritzschicht P2 auf Armco-Eisen



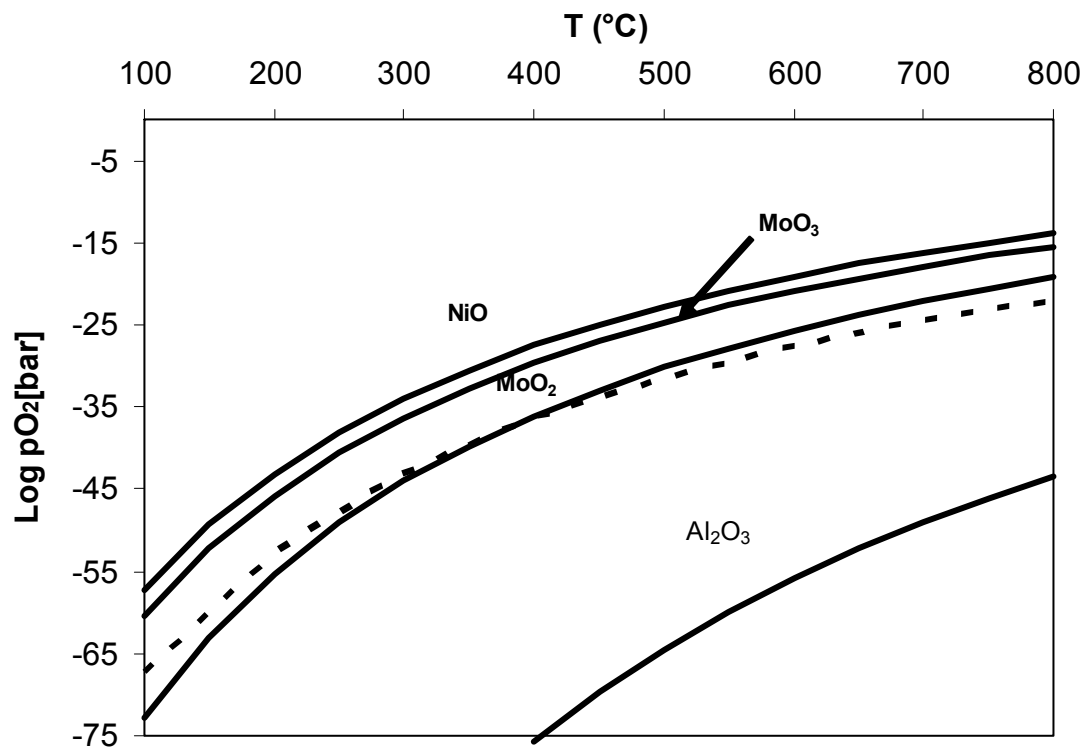
**Abbildung 14**: Digitale Analyse der Porosität (gelb)



**Abbildung 15:** REM-Aufnahme einer Spritzschichtoberfläche aus Legierung P2

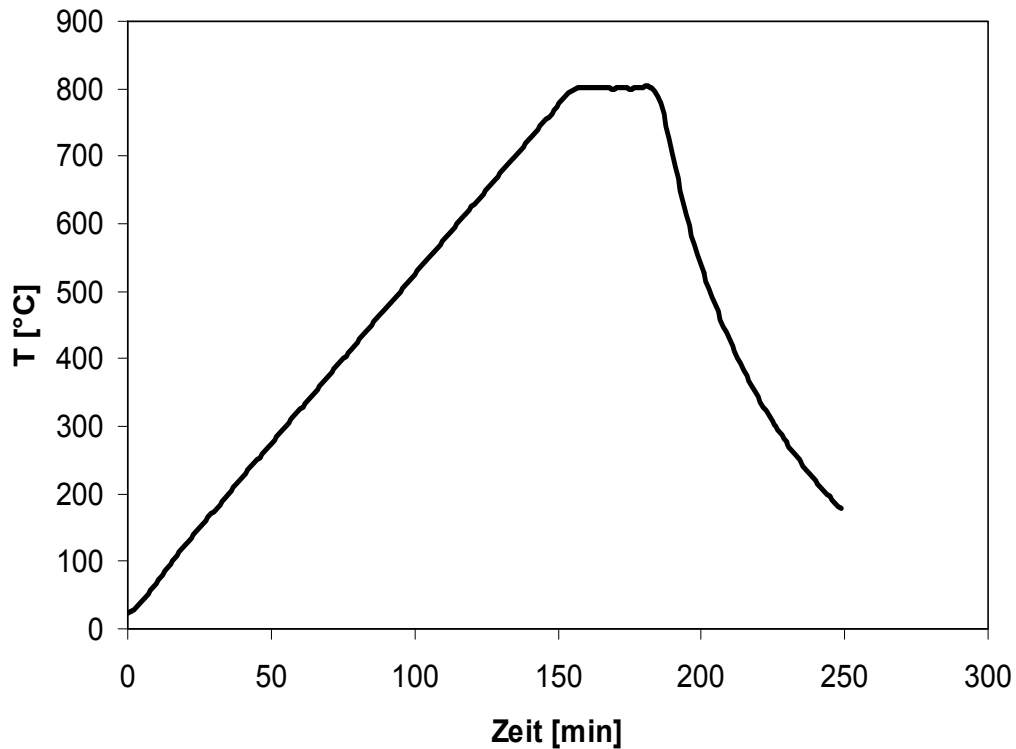
### 2.2.3 Dilatometerversuche zum thermischen Ausdehnungsverhalten

Um den eventuellen Einfluss einer Oxidation der hoch molybdänhaltigen Legierungen verbunden mit einem Abdampfen von flüchtigem  $\text{MoO}_3$  bei erhöhten Temperaturen in sauerstoffreicher Umgebung (Luft) zu umgehen, wurde eine Inertgasspülung mit Ar-5 % $\text{H}_2$  für die Dilatometerkammer installiert. Mittels des thermodynamischen Rechenprogramms HSC durchgeführte Berechnungen zeigten, dass eine Bildung des  $\text{MoO}_3$  auf diese Weise vermieden werden kann. In Abbildung 16 sind die Kurven für die zur Bildung der Oxide von Al, Ni und Mo benötigten Sauerstoffpartialdrücke im Vergleich zum in der Ar- $\text{H}_2$ -Atmosphäre vorliegenden Sauerstoffpartialdruck eingezeichnet. Lediglich bei Temperaturen von unter  $350^\circ\text{C}$  ist die Bildung der  $\text{MoO}_2$ -Phase thermodynamisch möglich, für die Bildung der kritischen  $\text{MoO}_3$ -Phase werden um mehr als zehn Größenordnungen höhere Sauerstoffpartialdrücke benötigt.



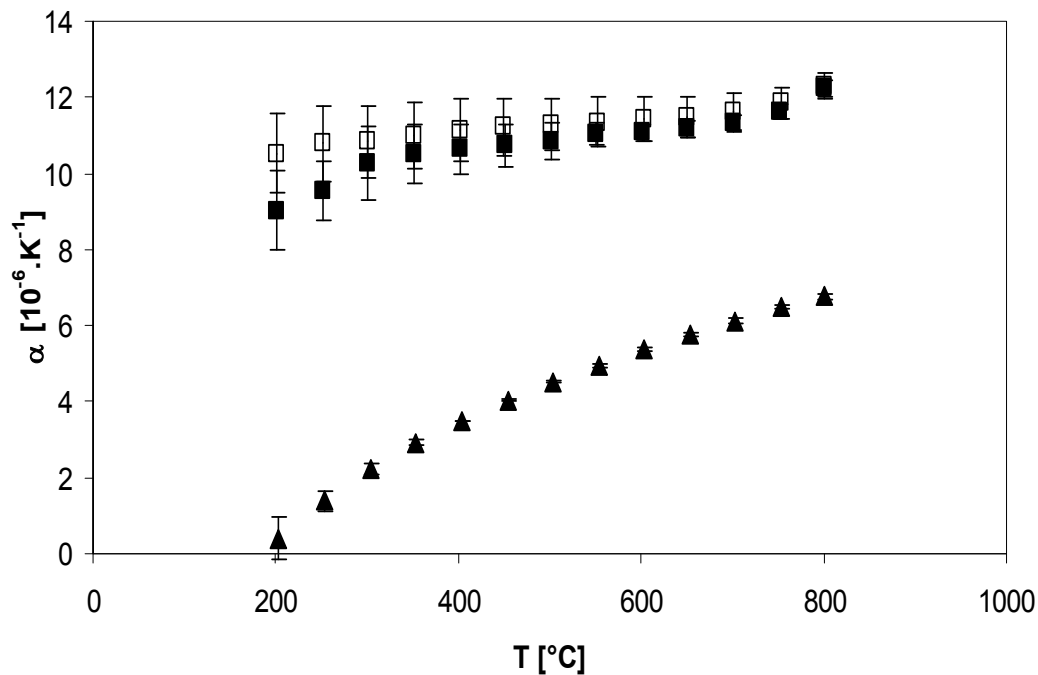
**Abbildung 16:** Für die Bildung der Oxide von Al, Mo und Ni benötigte Sauerstoffpartialdrücke im Vergleich mit dem Sauerstoffpartialdruck in technischem Ar-5%H<sub>2</sub> (gepunktete Linie)

Der für die Dilatometermessungen ausgewählte Temperaturzyklus umfasst eine Rampe bis 800°C, eine stationäre Phase von 30 min und freies Abkühlen (siehe Abbildung 17).



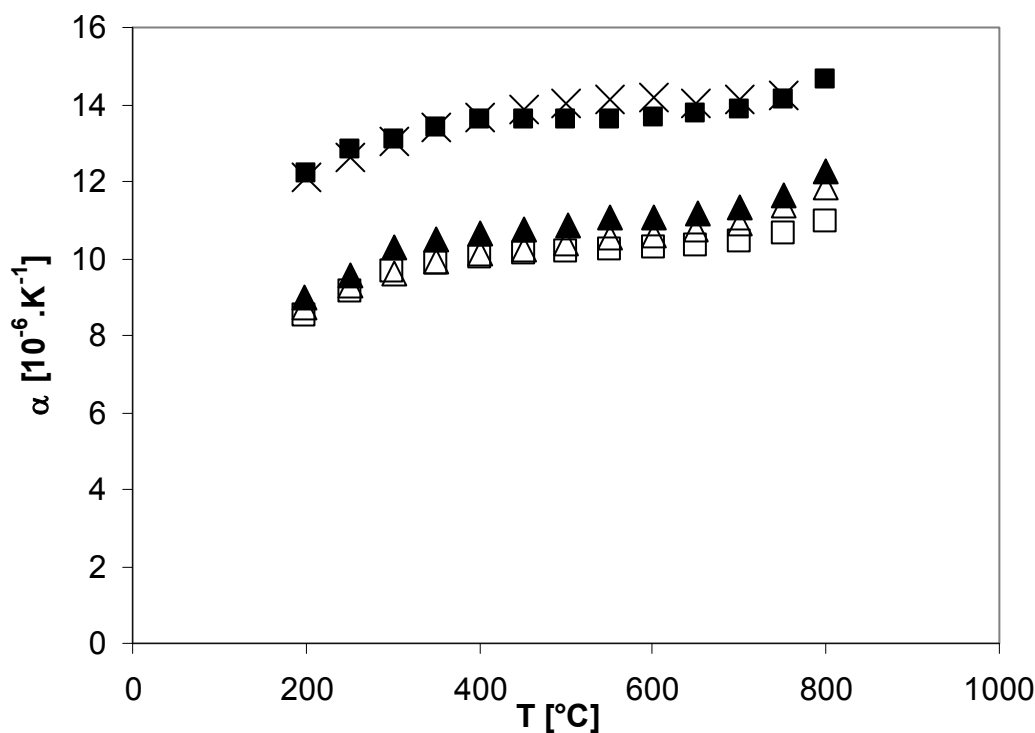
**Abbildung 17:** Temperaturzyklus der Dilatometermessungen

Durchgeführte Variationen der Aufheizraten (Abbildung 18) zeigten, dass bei Heizraten oberhalb von 3K/min die Werte für die Ausdehnungskoeffizienten verfälscht werden, da aufgrund der thermischen Trägheit der Proben ein Gleichgewichtszustand nicht mehr erreicht werden kann (Abbildung 18).



**Abbildung 18:** Einfluss der Aufheizraten am Beispiel der Legierung 3: 5K.min<sup>-1</sup> (▲), 3 K.min<sup>-1</sup>(■) and 2 K.min<sup>-1</sup>(□)

Ein Vergleich der Ausdehnungskoeffizienten der Al-Mo-Ni-Legierungen mit reinem Eisen und einem ferritischen Stahl mit 18 % Cr ist in Abbildung 19 gezeigt. Die Variation des thermischen Ausdehnungskoeffizienten im interessierenden Temperaturbereich von 200 – 800°C beträgt für Armco-Eisen und den 18 % Cr-Stahl weniger als 20 %. Für die untersuchten Beschichtungslegierungen ist er geringfügig größer. Insgesamt bedeutet dies, da die Ausdehnungskoeffizienten der Schichtlegierungen ca. 30 % unter denen der Fe-Basis-Substratwerkstoffe liegen, dass beim Abkühlen von hohen Temperaturen Druckspannungen in den Beschichtungen mit einem tolerablen Niveau entstehen. Die Beschichtungslegierungen erscheinen daher für den geplanten Zweck gut geeignet.



**Abbildung 19:** Ausdehnungskoeffizient der Legierungen L2 (Δ), L3 (▲), L4 (□), Armco Eisen (■), 18 Cr Stahl (x), Heizrate 3K/min

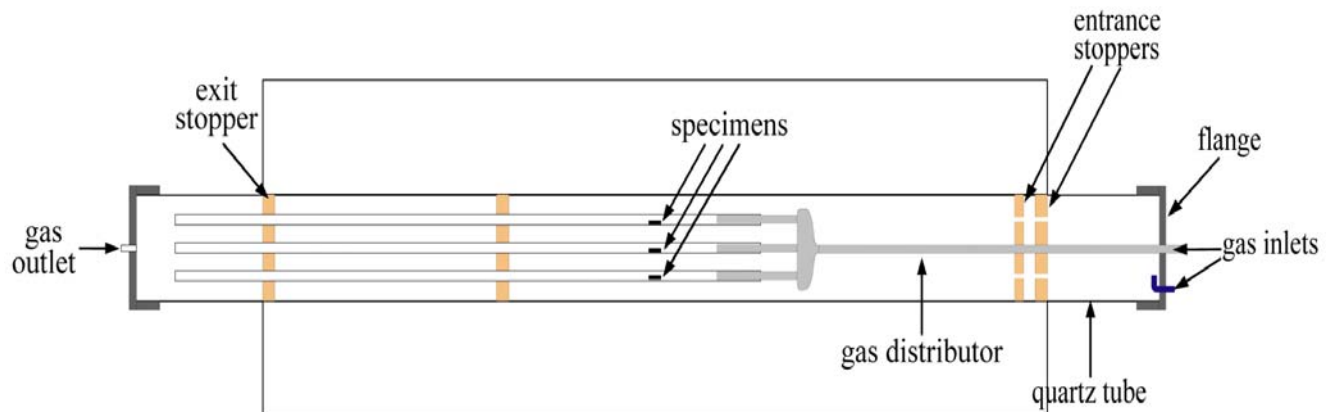
#### 2.2.4 Korrosionsuntersuchungen an den Vollmaterialproben (Versuchslegierungen)

Die Versuche wurden in einem Horizontalrohrföfen innerhalb eines Quarzglasrohres, das mit der Testatmosphäre beaufschlagt wird, durchgeführt (Abbildung 20). Da aufgrund der Querkontamination durch flüchtige Reaktionsprodukte unterschiedliche Proben nicht nebeneinander im Reaktionsraum gelagert sein dürfen, wurde eine Gasverteilung aus Quarzglas angefertigt, die es erlaubt, 9 Proben jeweils in einem separaten Quarzglasrohr von 15 mm Durchmesser zeitgleich auszulagern, ohne

dass sich abdampfende Korrosionsprodukte auf anderen Proben niederschlagen können. Folgende Versuchsbedingungen wurden ausgewählt, mit denen der Einfluss unterschiedlicher Sauerstoff- und Chlorgehalte auf das Verhalten der verschiedenen Phasen ermittelt werden kann:

- (1) Ar-2 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 800°C, 30 h
- (2) Ar-0.2 % Cl<sub>2</sub>, 1 % O<sub>2</sub>, 800°C, 30 h
- (3) Ar-0.2 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 600°C, 100 h

Atmosphären (1) und (3) entsprechen hierbei sogenannten „reduzierenden“ Bedingungen mit sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken. Atmosphäre (2) mit ihrem vergleichsweise hohen Sauerstoffpartialdruck stellt dagegen eine „oxidierende“ Umgebung dar.



**Abbildung 20:** Schema der Apparatur für Korrosionsuntersuchungen

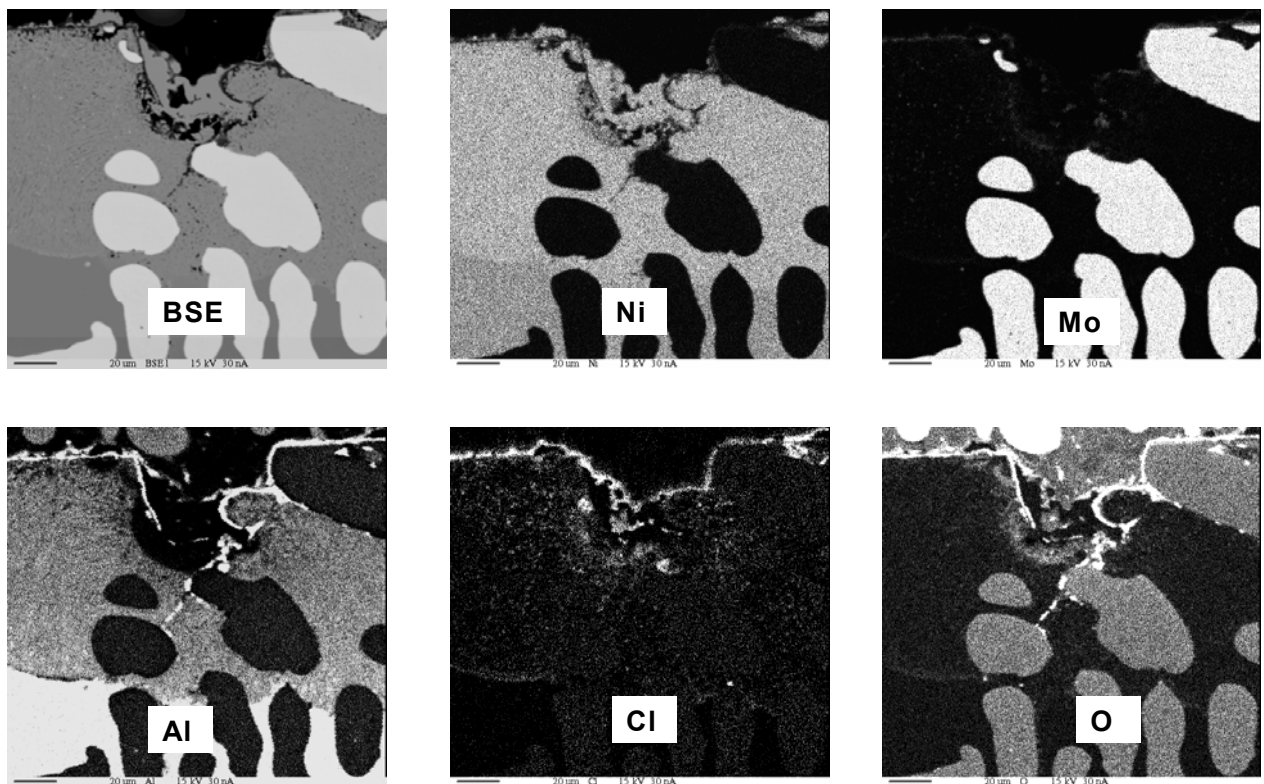
Die Versuchstemperatur betrug einheitlich 800°C und 600°C, mit einem Gasfluss von 100 ml/min, die Versuchsdauern variierten zwischen 30h und 100h. Die Temperatur von 600°C entspricht dabei der heute in technischen Anwendungen unter „reduzierender“ chlorhaltiger Atmosphäre erreichbaren oberen Betriebstemperatur. Der Temperaturwert von 800°C diente der Überprüfung des Schutzpotentials der Legierungen bzw. Beschichtungen insbesondere unter dem Blickwinkel einer weiteren Steigerung der Betriebstemperatur in den entsprechenden Anlagen.

Nach den Versuchen wurden die Proben makroskopisch bzw. mittels REM-EDX-Analyse der Oberfläche inspiziert, anschließend im Querschliff wasserfrei präpariert, um den Nachweis von Chloriden zu ermöglichen. Anschließend wurden sie hinsichtlich des Korrosionsangriffs lichtmikroskopisch sowie mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) zur Erstellung von Elementverteilungsbildern untersucht.



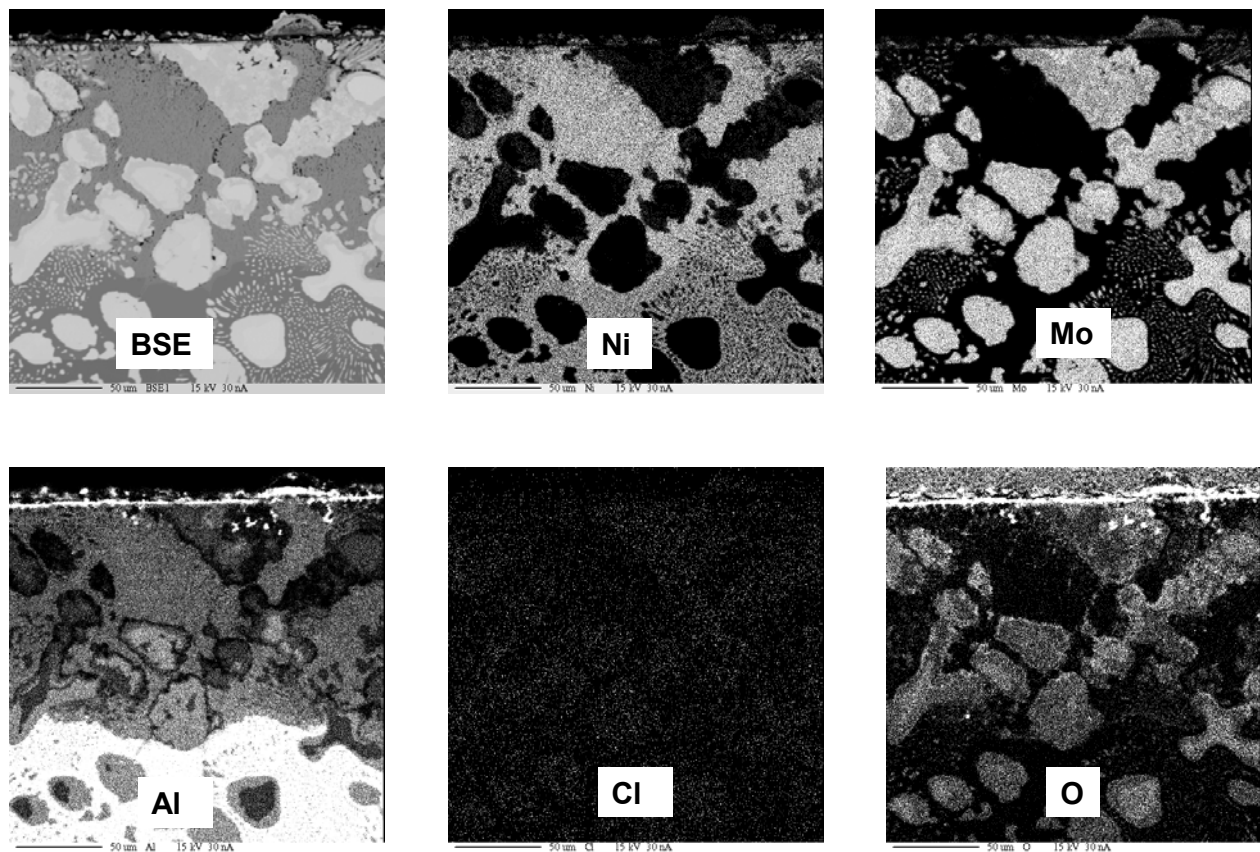
### 2.2.4.1 Ar-2 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 800°C, 30 h – reduzierende Atmosphäre (1)

Abbildung 21 zeigt die Elementverteilungsbilder der Legierung L2 nach der Exposition. Die Tiefe des Angriffs beträgt 130 µm. In der β-NiAl Phase wird eine starke Verarmung an Aluminium beobachtet, wobei Ni zurückbleibt. Die α-Mo-Phase zeigt eine sehr hohe Stabilität in der Form, dass nur ein ausgesprochen geringer Angriff beobachtet wurde (dies entspricht auch den theoretischen Erwartungen). In diesem Zusammenhang sollte erwähnt werden, dass in Mikrosondenuntersuchungen ein leichter Overlap zwischen dem Molybdän- und dem Sauerstoffsignal vorliegt, so dass der Grauton in der Mo-reichen Phase in Abb. 21 keinen Hinweis auf Sauerstoff in dieser Phase darstellt. Darüber hinaus wird eine dünne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Oberflächenschicht festgestellt. Die Elementverteilungsbilder für die Legierung L3 in Abb. 22 zeigen einen Angriff mit einer Tiefe von 166 µm. Die Verarmung von Aluminium aus der β-NiAl Phase ist stärker ausgeprägt als diejenige in der Legierung L2, wobei wiederum Nickel zurückbleibt. In dieser Legierung zeigt sich ebenfalls wieder die hohe Stabilität der α-Mo Phase (umgeben von einer Mo<sub>3</sub>Al Phase). Auf der Oberfläche liegt wiederum eine dünne Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Schicht vor, es werden jedoch keine Spuren von Chlor oder Chloriden in dieser Probe vorgefunden. Für die Legierung L4 sind die Ergebnisse der ESMA-Analyse in Abb. 23 gezeigt. Die Tiefe des Angriffs beträgt in diesem Fall 133 µm.

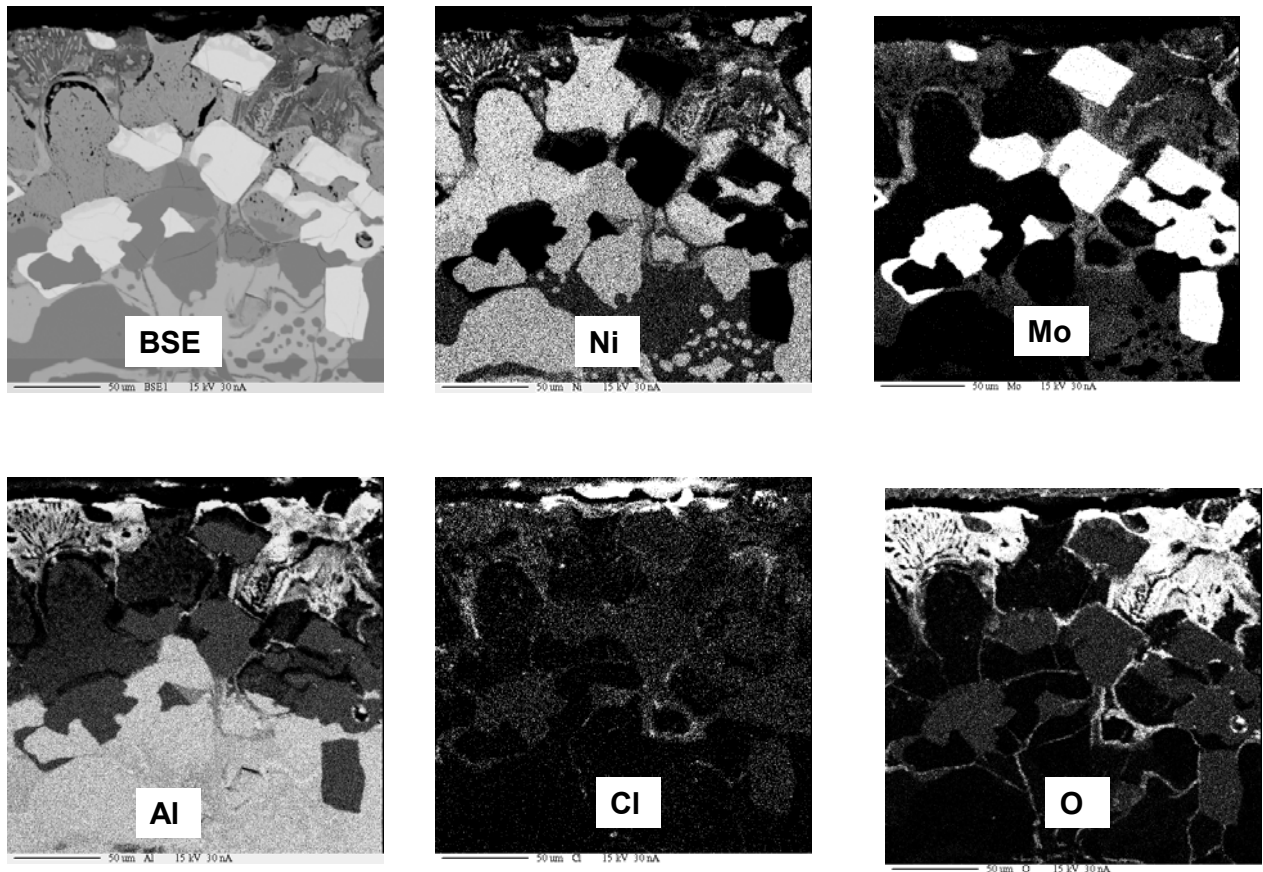


**Abbildung 21:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L2 in Ar-2%Cl<sub>2</sub>-3 ppm O<sub>2</sub> nach 30h bei 800°C

Beobachtet wird wiederum eine starke Aluminiumverarmung in der  $\beta$ -NiAl-Phase unter Zurückbleiben von Nickel. Darüber hinaus tritt eine (Ni, Zr) (Al, Mo)-Phase auf. Der hohe Molybdängehalt der  $\text{Mo}_3\text{Al}$ -Phase führt zu der hohen Stabilität in dieser Atmosphäre. Um die  $\text{Mo}_3\text{Al}$ -Phase herum wird eine dünne  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht beobachtet, die diskontinuierlich und inhomogen ist, aber dennoch eine gewisse Schutzwirkung besitzt. Darüber hinaus werden voluminösere  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Bereiche in der Probenrandzone vorgefunden (Tiefe bis ca. 80  $\mu\text{m}$ ), die lokal von Chloriden bedeckt bzw. durchsetzt sind.



**Abbildung 22:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L3 in Ar-2%Cl<sub>2</sub>-3 ppm O<sub>2</sub> nach 30h bei 800°C

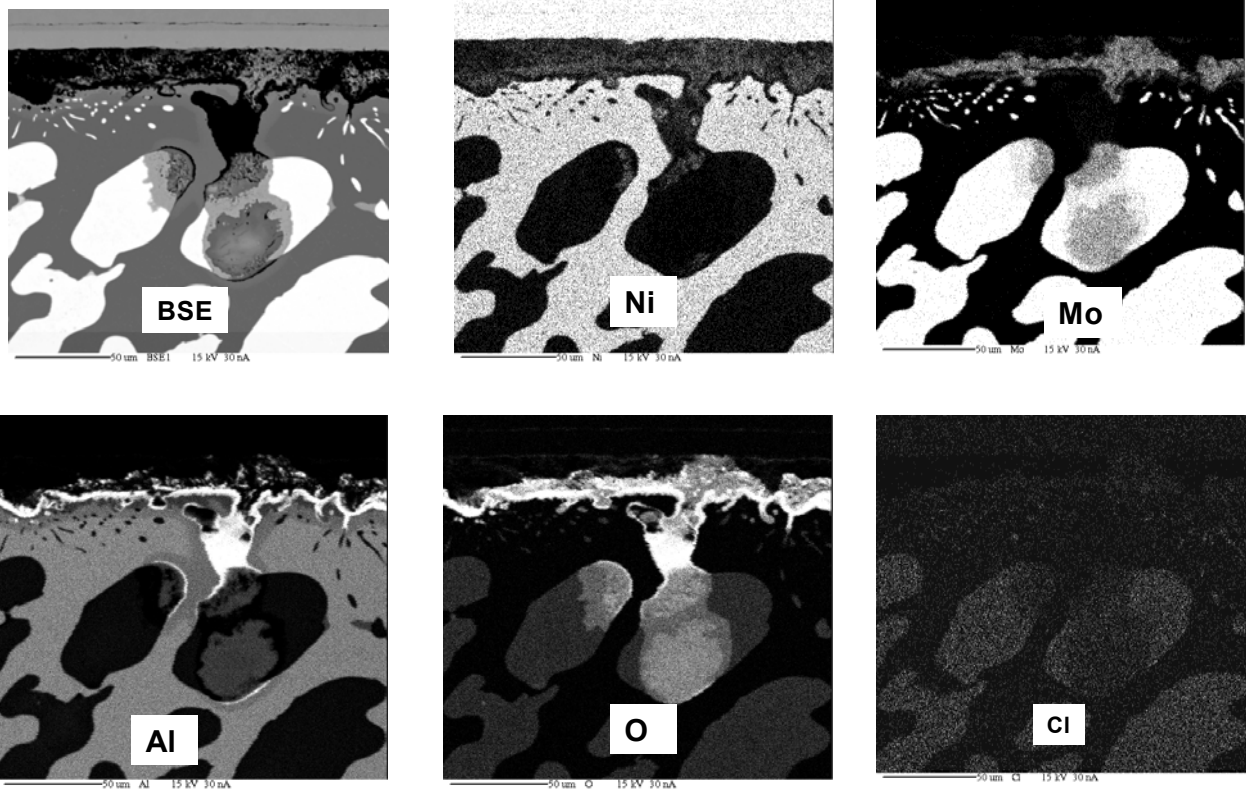


**Abbildung 23:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L4 in Ar-2%Cl<sub>2</sub>-3 ppm O<sub>2</sub> nach 30h bei 800°C

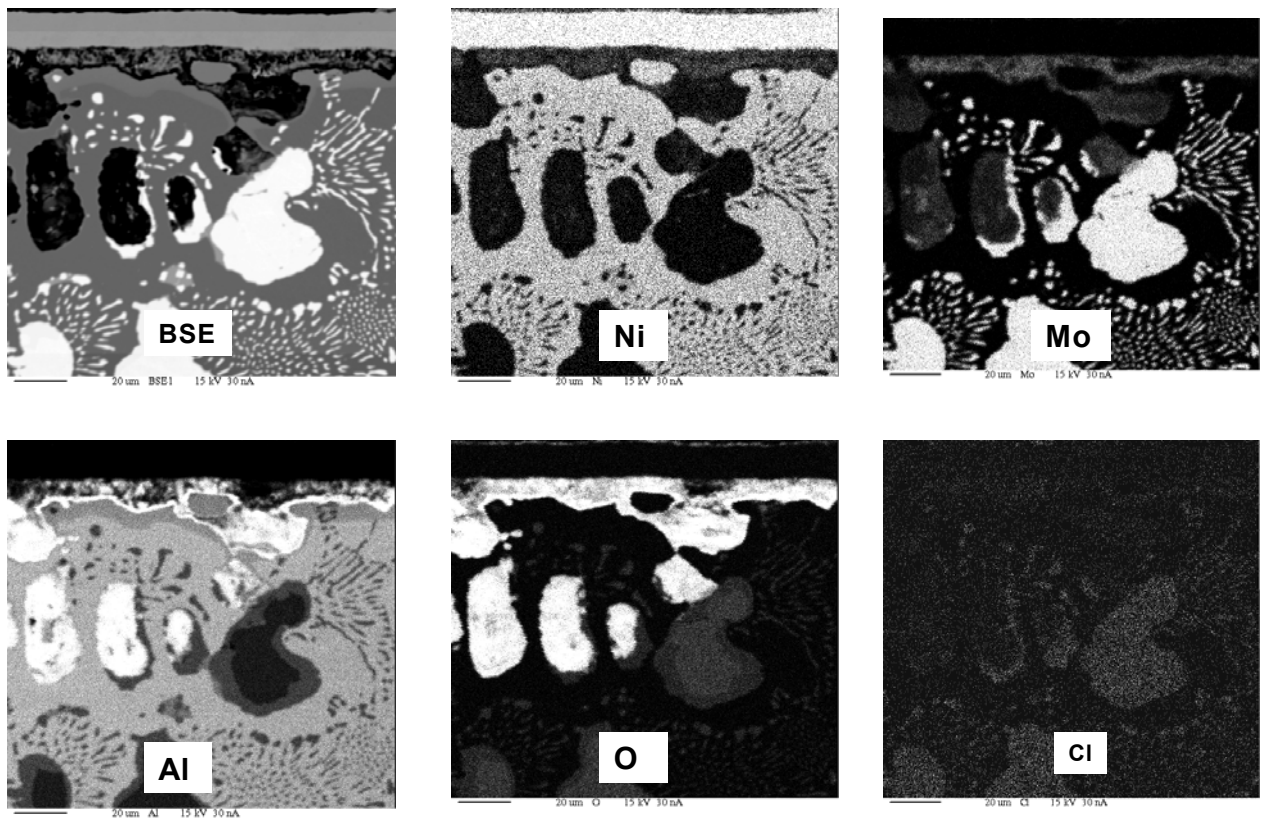
#### 2.2.4.2 Ar-0.2 % Cl<sub>2</sub>, 1% O<sub>2</sub>, 800°C, 30 h – oxidierende Atmosphäre (2)

Abbildung 24 zeigt die Ergebnisse der ESMA-Analyse über die Legierung L2. Die Tiefe des Angriffs wird hierbei mit 100 µm gemessen. In der β-NiAl-Phase wird eine geringe Verarmung an Aluminium unterhalb einer Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> –Schicht beobachtet. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – Schicht wird hierbei von Mo- und Ni-reichen Oxiden überdeckt. Für die α-Mo-Phase wird stellenweise eine leichte Verarmung an Molybdän beobachtet. Chlor bzw. Chloride konnten in dieser Probe nicht identifiziert werden.

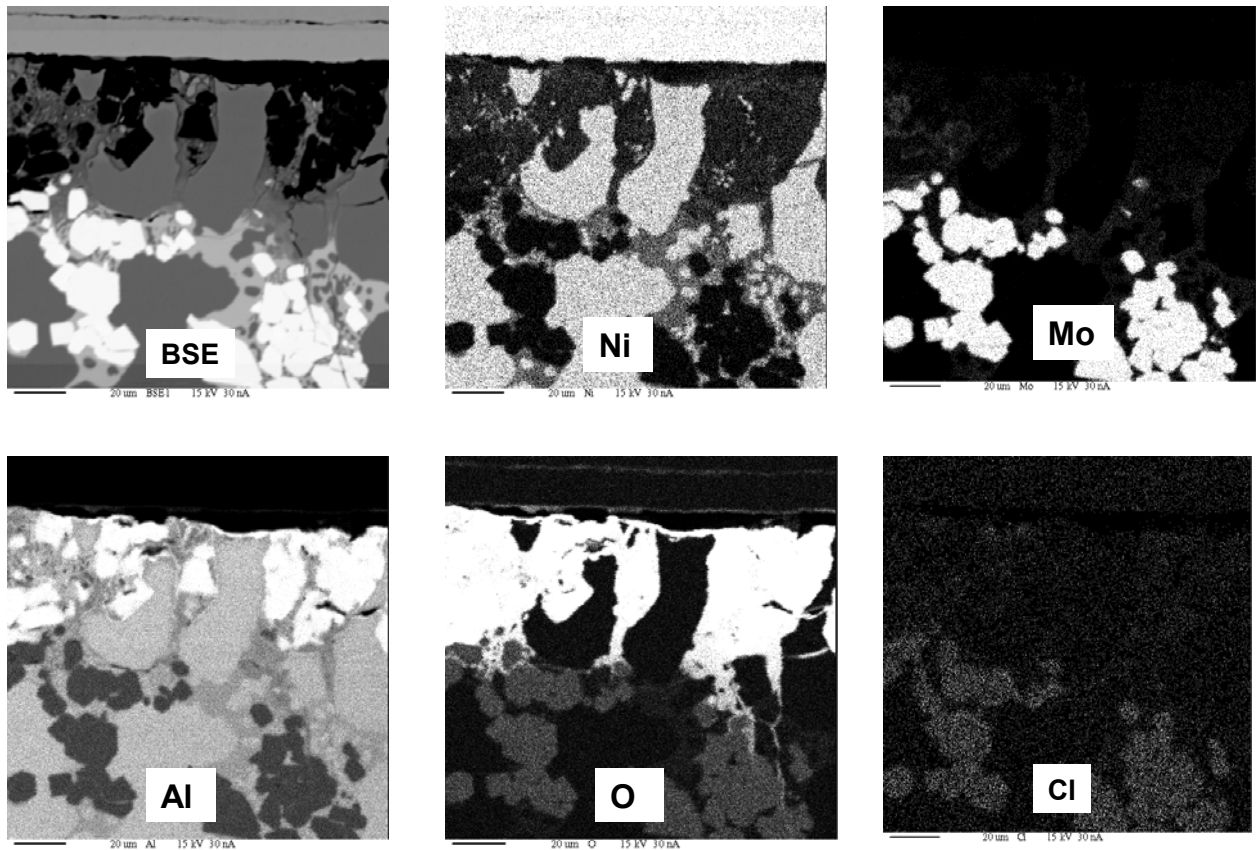
In der ESMA-Analyse der Legierung L3 (Abb. 25) zeigte sich ein Angriff mit einer Tiefe von 78 µm, wobei wiederum eine Aluminiumoxid-Deckschicht gebildet wurde, begleitet von einer leichten Aluminiumverarmung in der oberflächennahen Randzone. Die Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht ist wiederum von einer NiO-Schicht überdeckt. Die α-Mo-Phase, umgeben von einer Mo<sub>3</sub>Al-Phase, wurde in dieser Atmosphäre signifikant angegriffen. Das Ergebnis ist eine hohe lokale Verarmung an Molybdän. In der Folge kommt es an diesen Stellen zu einer Anreicherung an Aluminium, welches die Bildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in diesen Körnern ermöglicht.



**Abbildung 24:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L2 in Ar-0.2 %Cl<sub>2</sub>-1 % O<sub>2</sub> nach 30h bei 800°C



**Abbildung 25:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L3 in Ar-0.2 %Cl<sub>2</sub>-1 % O<sub>2</sub> nach 30h bei 800°C



**Abbildung 26:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L4 in Ar-0.2 %Cl<sub>2</sub>-1 % O<sub>2</sub> nach 30h bei 800°C

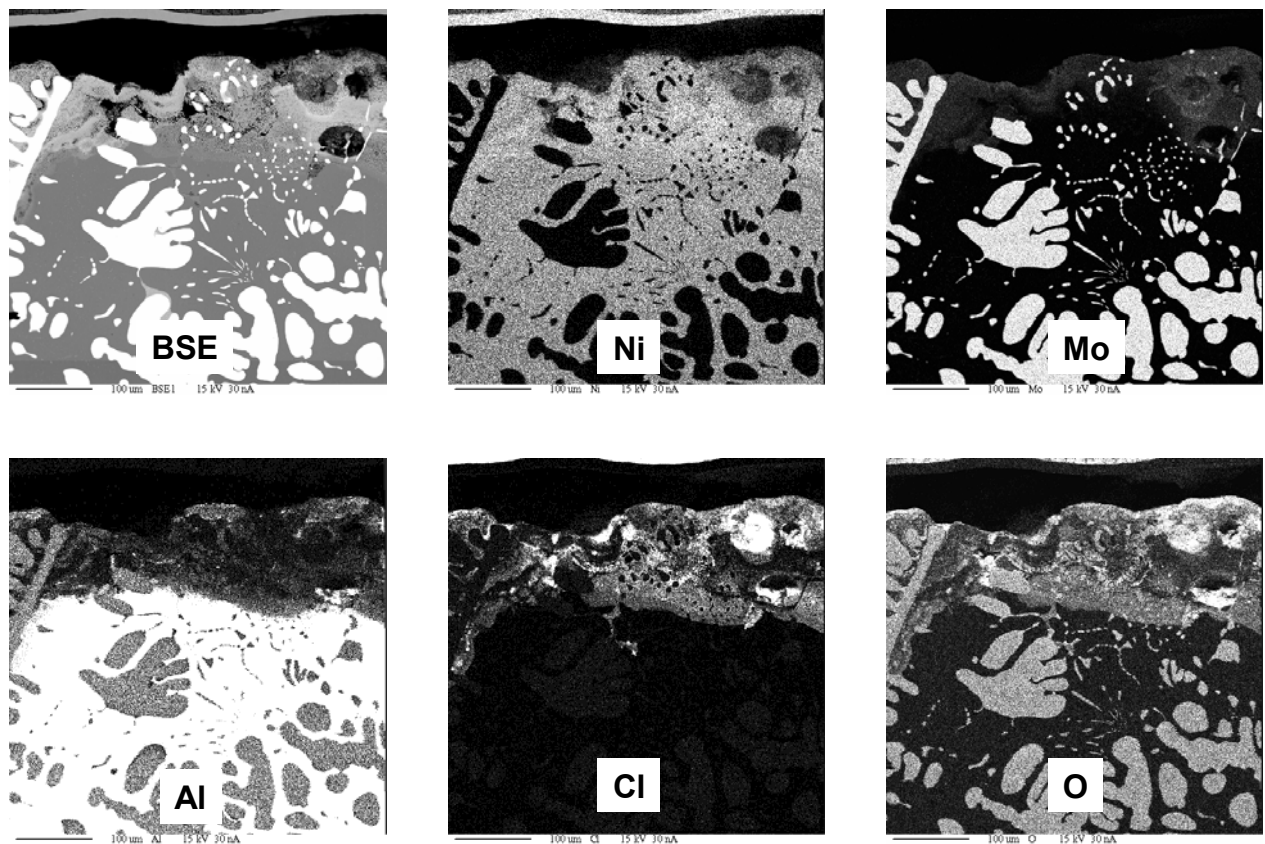
Abbildung 26 zeigt die Legierung L4 nach der Auslagerung, wobei ein starker Angriff der Mo<sub>3</sub>Al Phase auftrat. Das Molybdän aus dieser Phase wurde fast vollständig verbraucht bis zu einer Tiefe von 67 µm. Auch hier wurde wiederum die Bildung von Aluminiumoxid als Folge der Molybdänverarmung der Mo<sub>3</sub>Al-Körner beobachtet, zusammen mit der Bildung von NiO aus der β-NiAl-Phase. Die Oxide Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und teilweise auch NiO bilden zusammen diskontinuierliche und inhomogene oxidreiche Teilschichten.

#### 2.2.4.3 Ar-0.2 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 600°C, 100 h - reduzierende Atmosphäre (3)

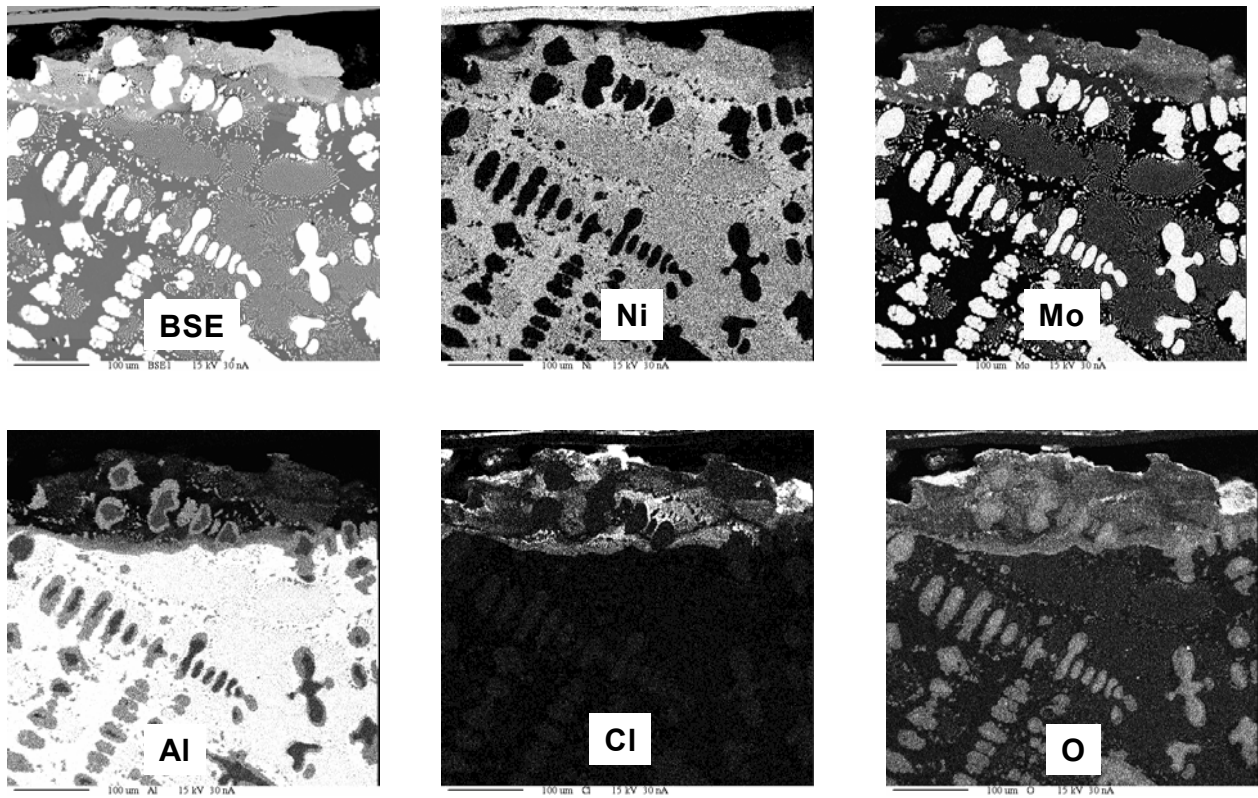
In Abb. 27 ist Legierung L2 zu sehen, die eine Angriffstiefe von 115 µm aufweist. Der Angriff ist hierbei im wesentlichen durch eine Aluminiumverarmung der β-NiAl-Phase gekennzeichnet. Gleichzeitig tritt eine diskontinuierliche und inhomogene Aluminiumoxid/Chlorid-Misch-Schicht auf. Die α-Mo Phase zeigt eine hohe Resistenz unter diesen Bedingungen.

Bei der Legierung L3 wurde ebenfalls eine Verarmungszone von Aluminium in der β-NiAl-Phase beobachtet, die eine Ausdehnung von 100 µm besitzt. Gleichzeitig ent-

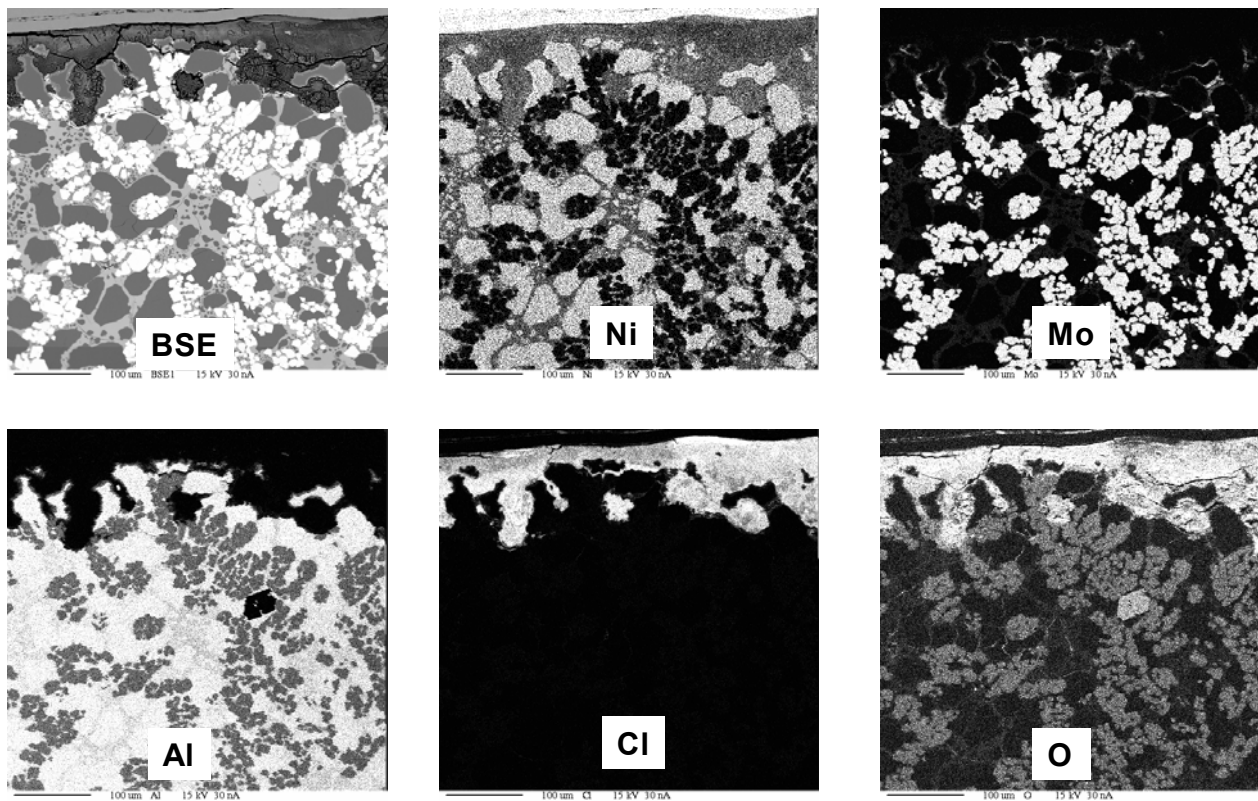
hält diese Zone eine Mischung aus Aluminium-Oxiden und Chloriden. Die  $\alpha$ -Mo Körner, umgeben von einer  $\text{Mo}_3\text{Al}$  Phase, zeigten eine hohe Stabilität in dieser Atmosphäre, da offenbar keine starke Verdampfung von Molybdänoxiden auftrat (Abb. 28). Auch für die Legierung L4 ist der Angriff durch eine signifikante Aluminiumverarmung gekennzeichnet (Abb. 29), die eine Tiefe von 142  $\mu\text{m}$  erreicht. Hierbei wird jedoch bevorzugt die (Ni, Zr) (Al, Mo)-Phase angegriffen. Die dicke äußere Schicht enthält wiederum eine Mischung aus Aluminiumoxid und Chlorid. Grundsätzlich zeigen die  $\text{Mo}_3\text{Al}$ -Körner eine gute Beständigkeit in dieser Atmosphäre, wobei aber die Herauslösung einzelner dieser Körner aufgrund der selektiven und interkristallinen Korrosion an der (Ni, Zr) (Al, Mo)-Phase beobachtet wird.



**Abbildung 27:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L2 in Ar-0.2 %Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 30h bei 600°C



**Abbildung 28:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L3 in Ar-0.2 %Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 30h bei 600°C



**Abbildung 29:** Querschliff und Elementverteilungsbilder für L2 in Ar-0.2 %Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 30h bei 600°C

Die Ergebnisse zur Messung der Korrosionstiefen sind in Tabelle 4 zusammengefasst

Tabelle 4: Ergebnisse der Messung der Korrosionstiefen ( $\mu\text{m}$ ) an den Legierungen

Atmosphäre \ Legierung	1 800°C/30h/red.	2 800°C/30h/ox.	3 600°C/100h/red.
L2	130	100	115
L3	166	78	100
L4	133	67	142

Auf der Basis dieser Ergebnisse war die Pulverzusammensetzung P2 = L2 gewählt worden, da L2 tendenziell die besten kombinierten Eigenschaften aufzuweisen schien. Zwischen den Legierungen L4 und L5 war kein wesentlicher Unterschied im Korrosionsverhalten beobachtet worden. Da beide Legierungen insbesondere unter oxidierenden Bedingungen die höchste Beständigkeit aufgewiesen hatten, wurde zusätzlich noch ein Pulver der Zusammensetzung P1 gewählt, d.h. mit einem Al-Gehalt etwas höher als diejenigen der beiden Al-reichsten Legierungen L4 und L5 und entsprechend angepassten Mo- und Ni-Gehalten.

### 2.2.5 Korrosionsuntersuchungen an den Beschichtungen

Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen wurden an den APS-Beschichtungen aus den Pulvern P1 und P2 durchgeführt. Die experimentelle Methode war die gleiche wie bei der Prüfung der Legierungen (gleicher Ofen, gleiche Gasversorgung). Aufgrund der größeren Dimensionen der Beschichtungsproben war allerdings der parallele Test mehrerer Proben unter Nutzung des Gasverteilers nicht mehr möglich, so dass jede Beschichtung einzeln im Ofen ausgelagert werden musste. Die APS-Beschichtungen wurden wiederum in den sogenannten „reduzierenden“ und „oxidierenden“ Atmosphären ausgelagert, jedoch nur bei einer Temperatur von 800°C mit verschiedenen Auslagerungszeiten von 100 bis 300 h und einem Gasdurchfluss von 100 ml/min. Insgesamt wurden folgende Versuchsbedingungen ausgewählt:

- (4) Ar-1 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 800°C, 100 h
- (5) Ar-1 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 800°C, 300 h
- (6) Ar-1 % Cl<sub>2</sub>, 1 % O<sub>2</sub>, 800°C, 100 h

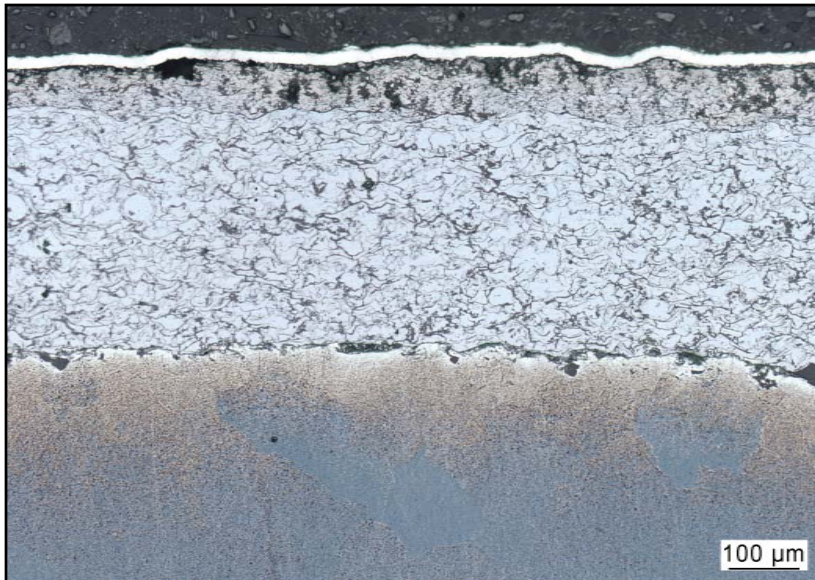


Die Atmosphären (4) und (5) entsprechen „reduzierenden“ Bedingungen, die Atmosphäre (6) stellt hierbei eine „oxidierende“ Umgebung dar.

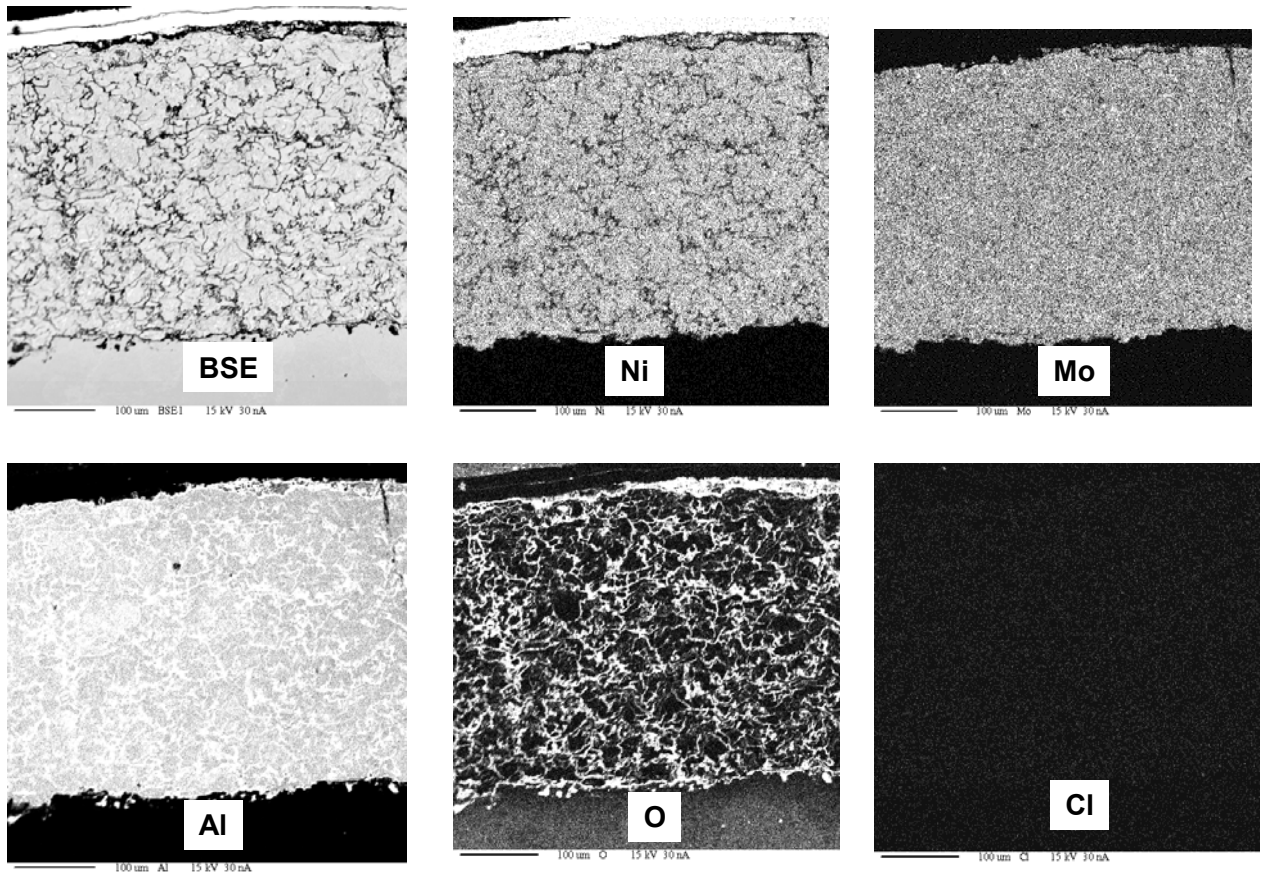
Nach den Versuchen wurden die Proben makroskopisch bzw. mittels REM-EDX-Analyse der Oberfläche inspiziert, anschließend im Querschliff wasserfrei präpariert, um den Nachweis von Chloriden zu ermöglichen, und hinsichtlich des Korrosionsangriffs lichtmikroskopisch sowie mittels Elektronenstrahl-Mikrosonde (ESMA) zur Erstellung von Elementverteilungsbildern untersucht.

#### **2.2.5.1 Ar- 1 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 800°C, 100 h – reduzierende Atmosphäre (4)**

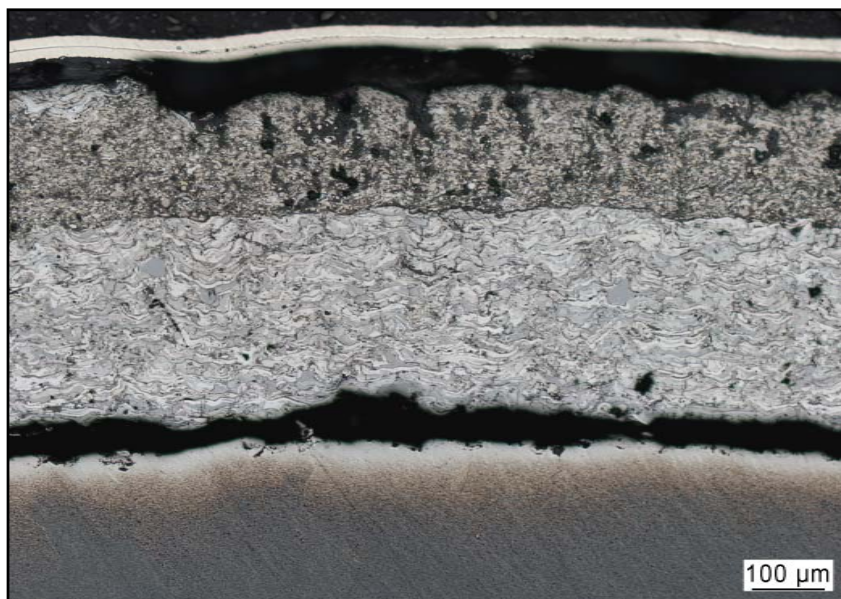
Der Querschliff der APS-Beschichtung mit der Pulverzusammensetzung P1 nach 100h Auslagerung wies eine Korrosionstiefe von 80 µm auf (Abbildung 30). Im Bereich des Korrosionsangriffs werden in der Beschichtung dunkle Ausscheidungen beobachtet. Diese wurden mit Hilfe der ESMA-Analyse als Aluminiumoxide identifiziert (Abb. 31). Der Querschliff der APS-Beschichtung aus dem Pulver der Zusammensetzung P2 nach 100 h Auslagerung ist in Abb. 32 gezeigt und weist eine Korrosionsangriffstiefe von 180 µm auf. Die homogene dunklere äußere Zone wurde in der ESMA-Analyse als Ansammlung von Aluminiumoxiden identifiziert (Abb. 33). Bei dieser Beschichtung trat eine erhebliche Delamination auf, die sich auf die Grenzfläche zwischen Beschichtung und Substrat konzentrierte.



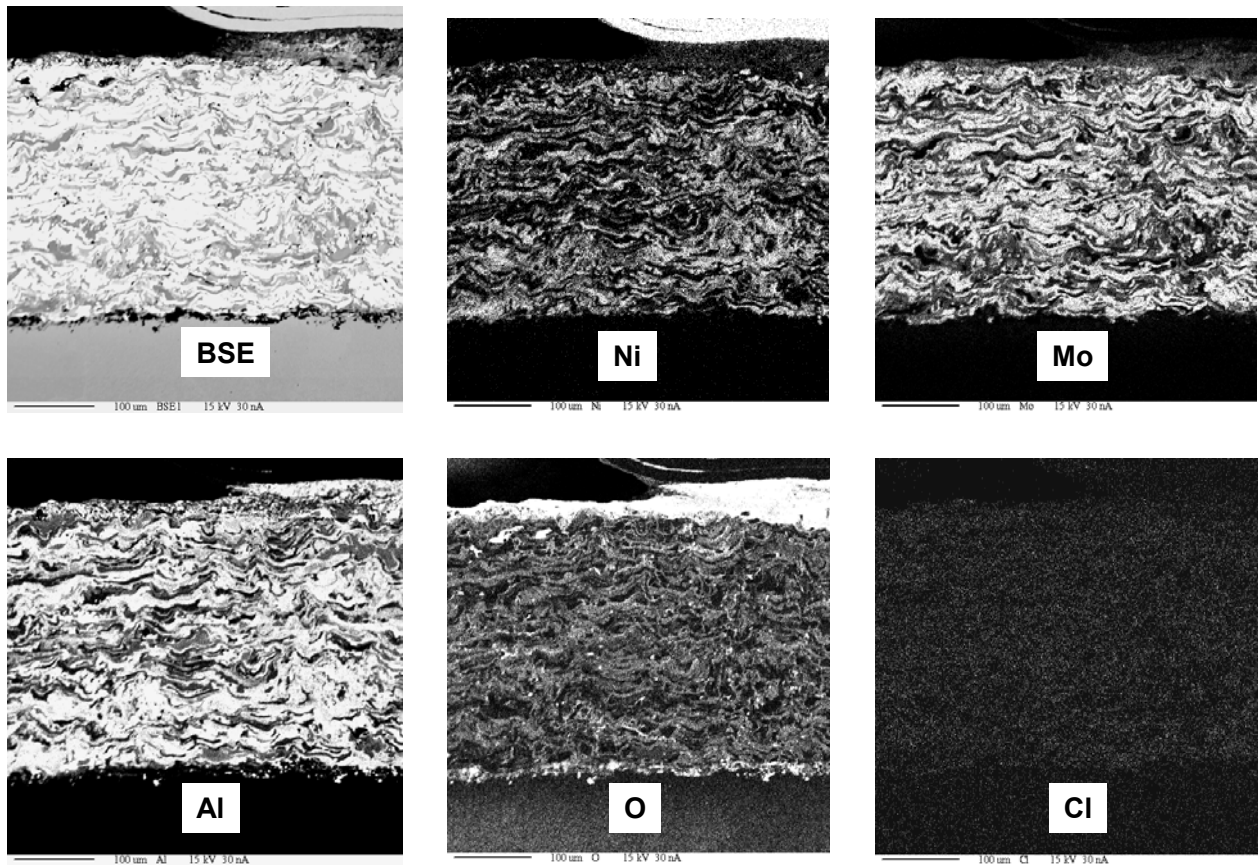
**Abbildung 30:** Querschliff der APS Beschichtung P1 in Ar-1 %Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 100 h bei 800°C



**Abbildung 31:** Querschliff und Elementverteilungsbilder der Beschichtung P1 in Ar-1 % Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 100 h bei 800°C



**Abbildung 32:** Querschliff der APS Beschichtung P2 in Ar-1 % Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 100 h bei 800°C

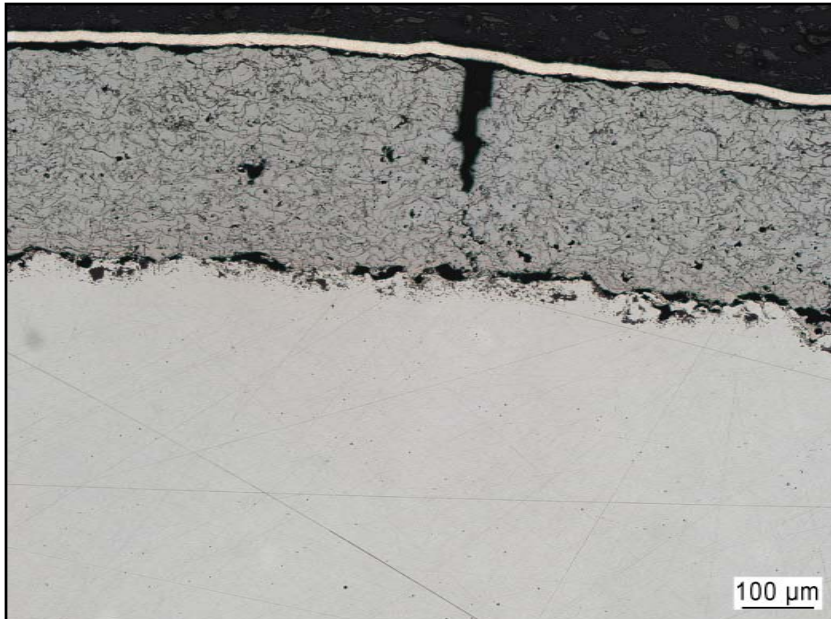


**Abbildung 33:** Querschliff und Elementverteilungsbilder der Beschichtung P2 in Ar-1 % Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 100 h bei 800°C

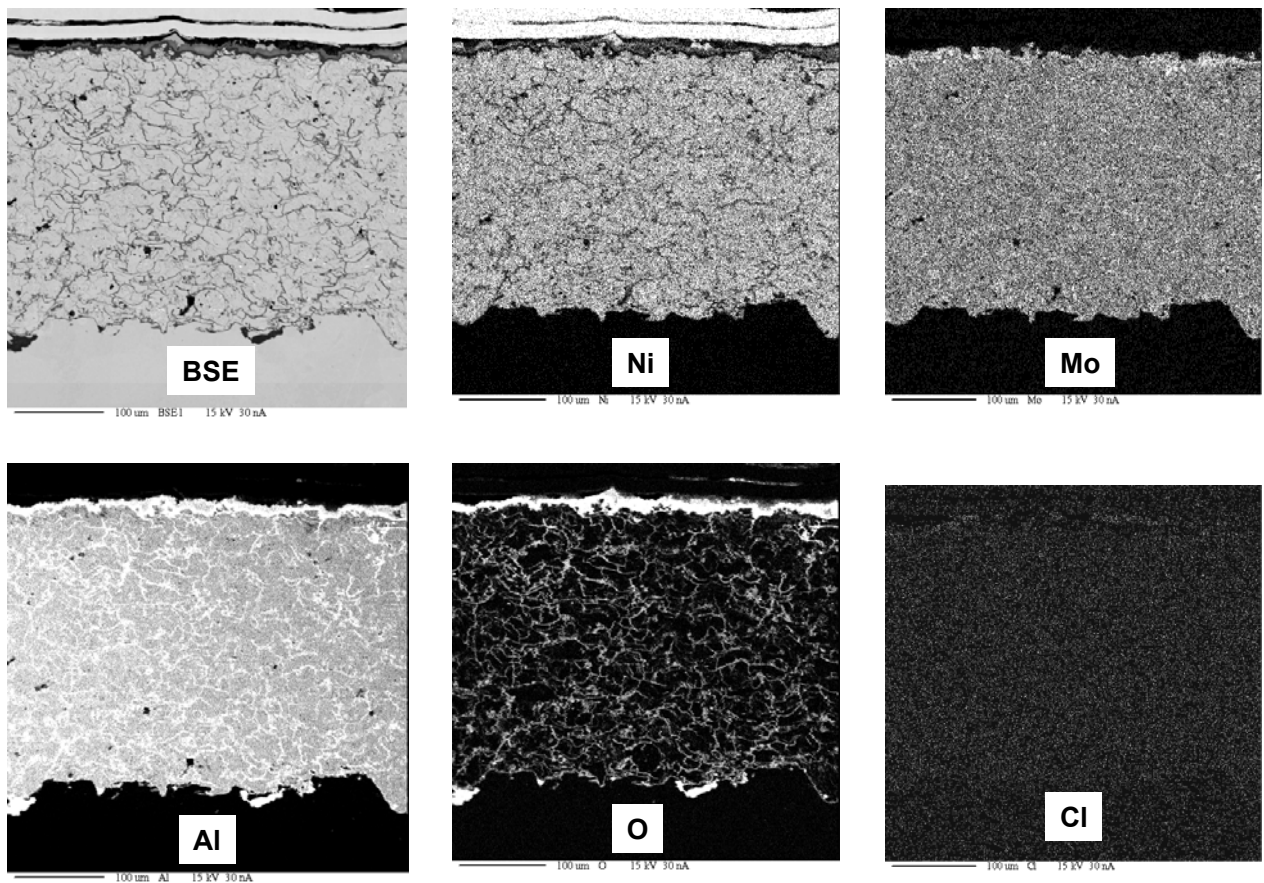
#### 2.2.5.2 Ar-1 % Cl<sub>2</sub>, 3 ppm O<sub>2</sub>, 800°C, 300 h – reduzierende Atmosphäre (5)

In dieser Atmosphäre beträgt der Korrosionsangriff im Querschliff der Probe mit der APS-Beschichtung des Pulvertyps P1 nach 300 h Auslagerung ca. 20 µm (Abbildung 34). Wie die ESMA-Analyse zeigt, hat sich auf dieser Beschichtung eine sehr dünne und kompakte Aluminiumoxid-Deckschicht gebildet (Abb. 35). Im Gegensatz zu der in Abb. 32 gezeigten Probe mit der gleichen Beschichtung, trat hier eine lokale Rissbildung und partielle Delamination auf. Es kann vermutet werden, dass hierfür eine herstellungsbedingte Variation des Oxidgehalts in der Spritzschicht verantwortlich ist. Die Duktilität einer Schicht wird durch steigende Oxidgehalte tendenziell verschlechtert.

In Bereichen dieser Risse und Delaminationen konnte ein leichter Angriff auf das darunter liegende Substrat beobachtet werden, Abb. 34.



**Abbildung 34:** Querschliff der APS Beschichtung P1 in Ar-1 %Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 300 h bei 800°C



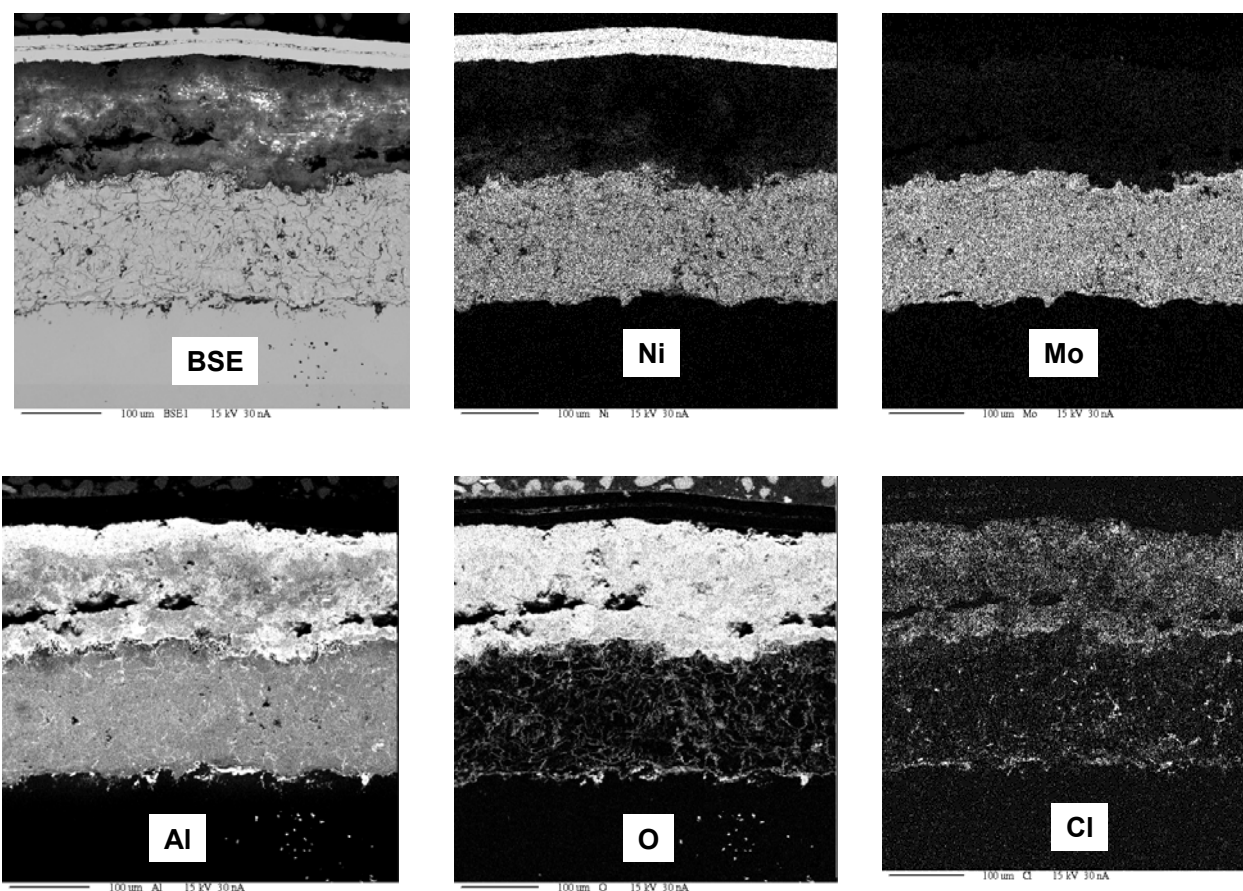
**Abbildung 35:** Querschliff und Elementverteilungsbilder der APS Beschichtung P1 in Ar-1 %Cl<sub>2</sub>- 3 ppm O<sub>2</sub> nach 300 h bei 800°C

### 2.2.5.3 Ar-1 % Cl<sub>2</sub>, 1 % O<sub>2</sub>, 800°C, 100 h – oxidierende Atmosphäre (6)

Abb. 36 zeigt den Querschnitt durch die APS-Beschichtung mit dem Pulvertyp P1 nach 100 h Auslagerung, wobei sich eine Korrosionsangriffstiefe von ca. 175 µm eingestellt hat. Die Schicht ist praktisch zur Hälfte durch eine starke Oxidation des Aluminiums abgezehrt, wie in der ESMA-Abbildung in Abb. 37 zu sehen ist. Gleichzeitig werden deutliche Signale für Aluminiumchlorid bzw. Chlor in den ESMA-Untersuchungen gefunden.



**Abbildung 36:** Querschliff der APS Beschichtung P1 in Ar-1 %Cl<sub>2</sub>- 1 % O<sub>2</sub> nach 100 h bei 800°C



**Abbildung 37:** Querschliff und Elementverteilungsbilder der APS Beschichtung P1 in Ar-1 %Cl<sub>2</sub>- 1 % O<sub>2</sub> nach 100 h bei 800°C

Die Ergebnisse der Messungen zur Korrosionstiefe sind in Tabelle 5 zusammengefasst

Tabelle 5: Ergebnisse der Messungen der Korrosionstiefen (µm) an den Beschichtungen

Atmosphäre \ Beschichtung	4 800°C/100h/red.	5 800°C/300h/red.	6 800°C/100h/ox.
P1	80	20	175
P2	180	-*)	-*)

\*) wegen Delamination nicht weiter untersucht

### 3. Diskussion der Ergebnisse

#### 3.1 NiAlMo Legierungen

##### Reduzierende Bedingungen

Die Untersuchungen der Legierungen in Form von Auslagerungen in sogenannten reduzierenden Bedingungen ergab eine überraschend hohe Stabilität der Molybdänhaltigen Phasen  $\alpha$ -Mo und  $\text{Mo}_3\text{Al}$ . Dies deckt sich im Prinzip mit den Überlegungen aus den Quasi-Stabilitätsdiagrammen sowie früheren Erfahrungen mit Experimenten unter rein reduzierenden Bedingungen. Hohe Verdampfungsraten von Molybdänchloriden oder Molybdänoxichloriden, wie sie in anderen Untersuchungen [9-10] vorgefunden wurden, traten im vorliegenden Fall erwartungsgemäß nicht auf. Alle Legierungen wiesen jedoch eine starke Verarmung an Aluminium aus der  $\beta$ -NiAl Phase auf, die dazu führen kann, dass die Angriffstiefe bis zu mehr als 160  $\mu\text{m}$  betragen kann. Diese starke Aluminiumverarmung wird durch die hohe thermodynamische Stabilität der flüchtigen Aluminiumchloride  $\text{AlCl}$  und  $\text{AlCl}_3$  erklärt [11-12], die zu hohen Abtragsraten über die Gasphase für dieses Element führt. Die anderen potentiellen Metallchloride, insbesondere das Nickelchlorid  $\text{NiCl}_2$ , besitzen eine geringere thermodynamische Stabilität und tragen somit nicht im gleichen Umfang wie Aluminiumchlorid zum Angriff bei.

An der Oberfläche der Proben hatte sich Aluminiumoxid gebildet, das aus der Reaktion des flüchtigen Aluminiumchlorids mit dem Sauerstoff der umgebenden Atmosphäre entsteht. Diese Reaktion kann auch in Poren und Rissen der Probe auftreten und durch Freisetzen von Chlor aus Aluminiumchlorid einen Kreislaufprozess auslösen, in dem dieses Chlor wieder zurück diffundiert und mit dem metallischen Partner der Probe reagiert. Dieses Phänomen wird in der Literatur auch als "aktive Oxidation" bezeichnet [13].

Bei 600°C wurde auf allen Legierungen eine  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht gebildet in Kombination mit einigen festen  $\text{AlCl}_3$  Chloriden in der Schicht. Letztere können bei dieser niedrigen Temperatur neben der gasförmigen Phase (wie beobachtet) auch in festem Zustand vorliegen. Auch hier wird bei NiAlMo-Legierungen wieder der Vorgang der aktiven Oxidation beobachtet, der zu einer starken Verarmung von Aluminium in der  $\beta$ -NiAl-Phase führt.

Die  $\alpha$ -Mo und die  $\text{Mo}_3\text{Al}$ -Körner zeigen unter diesen Bedingungen auch nach einer längerfristigen Auslagerung eine hohe Stabilität, der selektive Angriff auf die (Ni, Zr) (Al, Mo)-Phase in der Legierung L4 verursacht aber ein Herausfallen einzelner

Mo<sub>3</sub>Al-Körner. Der hohe Gehalt von Al und Zr, der zu einer entsprechenden Metallchloridbildung führt, kann erklären, dass es bevorzugt zu einem Angriff auf die (Ni, Zr) (Al, Mo)-Phasen kommt.

### Oxidierende Bedingungen

Die Untersuchungen in oxidierenden Bedingungen zeigen, dass die hohen Molybdän-Gehalte der  $\alpha$ -Mo und Mo<sub>3</sub>Al-Phasen zu einer Verschlechterung der Beständigkeit unter chlorierend/oxidierend wirkenden Bedingungen führen. Dies äußert sich insbesondere für die Mo<sub>3</sub>Al-Phase in den Legierungen L3 und L4. Diese Beobachtung lässt sich durch die hohe thermodynamische Stabilität des flüchtigen Molybdäntrioxids (MoO<sub>3</sub>) unter oxidierenden Bedingungen erklären, wobei z.B. in [14] angegeben wird, dass für einen  $p_{O_2} \geq 0.1$  der Dampfdruck des MoO<sub>3</sub> größer ist als  $10^{-3,5}$  bar sowie durch die Bildung der ebenfalls flüchtigen Oxichloride MoO<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> und MoOCl<sub>3</sub>. Der hohe Gehalt an Molybdän in diesen Phasen führt zu einer signifikanten Verdampfung und Verarmung des Molybdäns über Molybdäntrioxid durch die Reaktion mit Sauerstoff. In der Folge resultiert eine Anreicherung an Aluminium in und um die  $\alpha$ -Mo bzw. Mo<sub>3</sub>Al-Phasen, die die Ausbildung einer großen Zahl von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Körnern ermöglicht. Die Folgen der aktiven Oxidation werden in einer Atmosphäre mit höherem Sauerstoffpartialdruck noch deutlicher. Bei allen Legierungen war unter diesen Bedingungen eine dicke Schicht aus Aluminiumoxid zu beobachten, bedeckt von einer ebenfalls dicken NiO-Schicht. Gestützt wird diese Erscheinung durch die Mitwirkung der aktiven Oxidation beim Oxidationsprozess, so dass im Endeffekt ein deutlicher Anstieg der Oxidwachstumsgeschwindigkeit zu verzeichnen ist.

## **3.2 NiAlMo APS-Beschichtungen**

### Reduzierende Bedingungen

Unter reduzierenden Bedingungen zeigte die APS-Beschichtung mit dem Pulver vom Typ P1 auch nach 300 h Auslagerungszeit eine sehr hohe Stabilität gegen chloridinduzierten Angriff. Der hohe Gehalt an Aluminium dieser Beschichtung erlaubt die Bildung einer dünnen und kompakten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schicht, die als Diffusions-Barriere wirkt. Der typische Fall der aktiven Oxidation, der das Innere des Coatings in Form von Poren bzw. Spritzlamellen einschließen würde, trat nicht auf, da kein Chlor bzw. keine Chloride innerhalb der Beschichtung vorgefunden wurden.

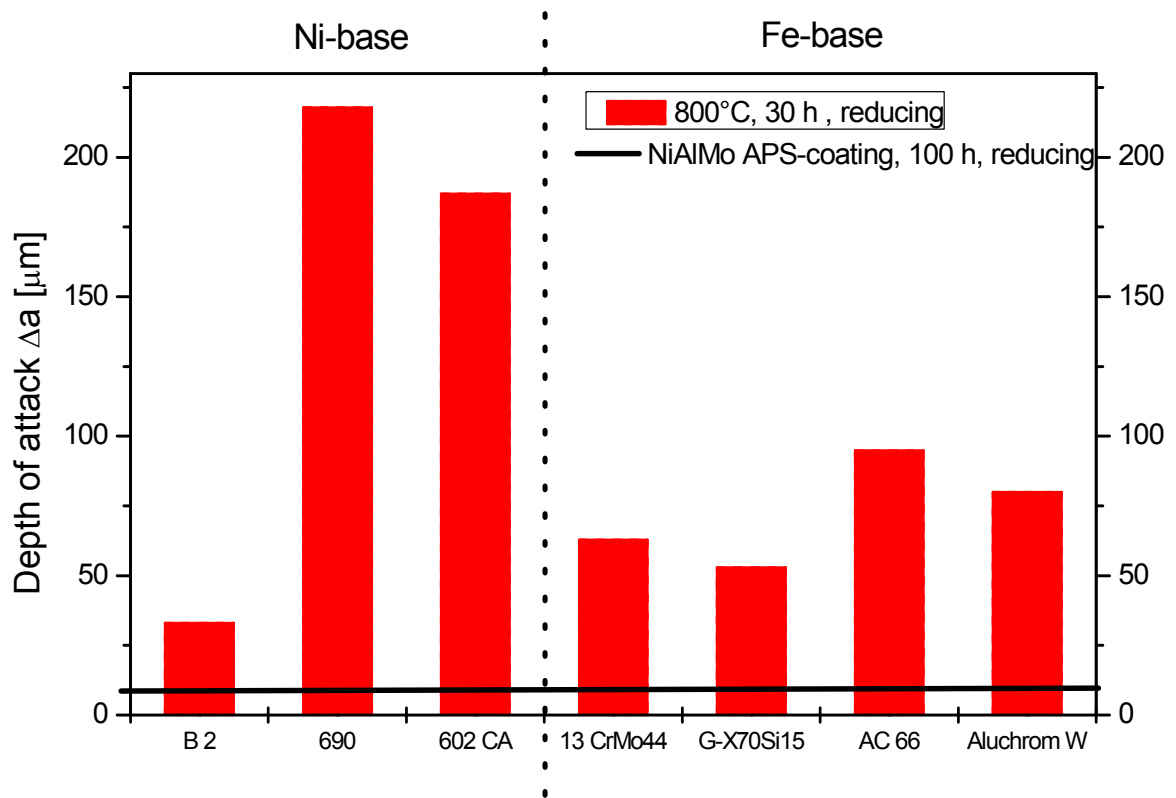
Diese Schicht besitzt darüber hinaus einen hohen Anteil an  $\alpha$ -Mo-Phase, die wie schon gezeigt wurde, eine hohe Stabilität in chlorhaltigen Umgebungen bei hohen Temperaturen aufweist. Der hohe Anteil an  $\alpha$ -Mo-Phase ist somit ein weiterer Grund für die hohe Beständigkeit dieser Beschichtung. Diese Risse traten bei der Abküh-



lung auf, da kein Chlorangriff am Substrat beobachtet werden konnte. Eine gezielte Anpassung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Substrat und Coating könnte dieses Problem reduzieren. Die APS-Beschichtung mit dem Pulver vom Typ P2 zeigte nicht die gleiche hohe Beständigkeit gegen chlorindizierten Angriff wie die Beschichtung mit dem Pulvertyp P1. Die äußere Oxidation des Aluminiums war deutlich höher ausgeprägt, der Vorgang der aktiven Oxidation führte zu einem signifikanten und in die Tiefe reichenden Angriff der Beschichtung. Gleichzeitig kam es zu einer nahezu vollständigen Delamination der Beschichtung während der Auslagerung, die möglicherweise auf einen hohen Anteil an verdampfendem Molybdän erklärt werden kann. Grundsätzlich erscheinen die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Grundwerkstoff (Stahl) und Beschichtungslegierung (NiAlMo) nicht übermäßig kritisch zu sein. Die Beschichtungen weisen allerdings durchaus eine signifikante Menge an Porosität auf (zwischen 6 % und 9 %), die zwar einerseits über eine Verringerung des Elastizitätsmoduls die Compliance der Schicht erhöhen kann, auf der anderen Seite allerdings bei ungünstiger Porenkonstellation auch als Initiationsstellen für Rissbildung fungieren kann.

### Oxidierende Bedingungen

Die Auslagerung der bei niedrigeren Sauerstoffpartialdrücken ausgesprochen beständigen APS-Schicht vom Pulvertyp P1 unter Bedingungen mit höherem Sauerstoffpartialdruck führt offenbar zu einer sehr starken Abdampfung von Molybdänoxichloriden, wobei offenbar die dadurch entstehenden Lücken in der Schicht durch Aluminiumoxid und Aluminiumchloride ausgefüllt werden. Die dadurch entstehende Porosität initiiert den Mechanismus der aktiven Oxidation innerhalb des Schichtsystems, so dass die Schicht zwar im äußeren Teil eine dicke Aluminiumoxiddeckschicht aufweist, gleichzeitig im inneren Bereich aber Chloride vorhanden sind, die den Kreislaufprozess der aktiven Oxidation aufrechterhalten und damit zu einer relativen Beschleunigung der Schichtschädigung führen können. Es bleibt allerdings festzuhalten, dass im Vergleich zu vielen technischen unbeschichteten Werkstoffen diese Schicht immer noch eine ebenbürtige bzw. höhere Beständigkeit unter diesen Bedingungen besitzt und deswegen trotzdem als Schutzschicht geeignet ist, Abb. 38 a und b.

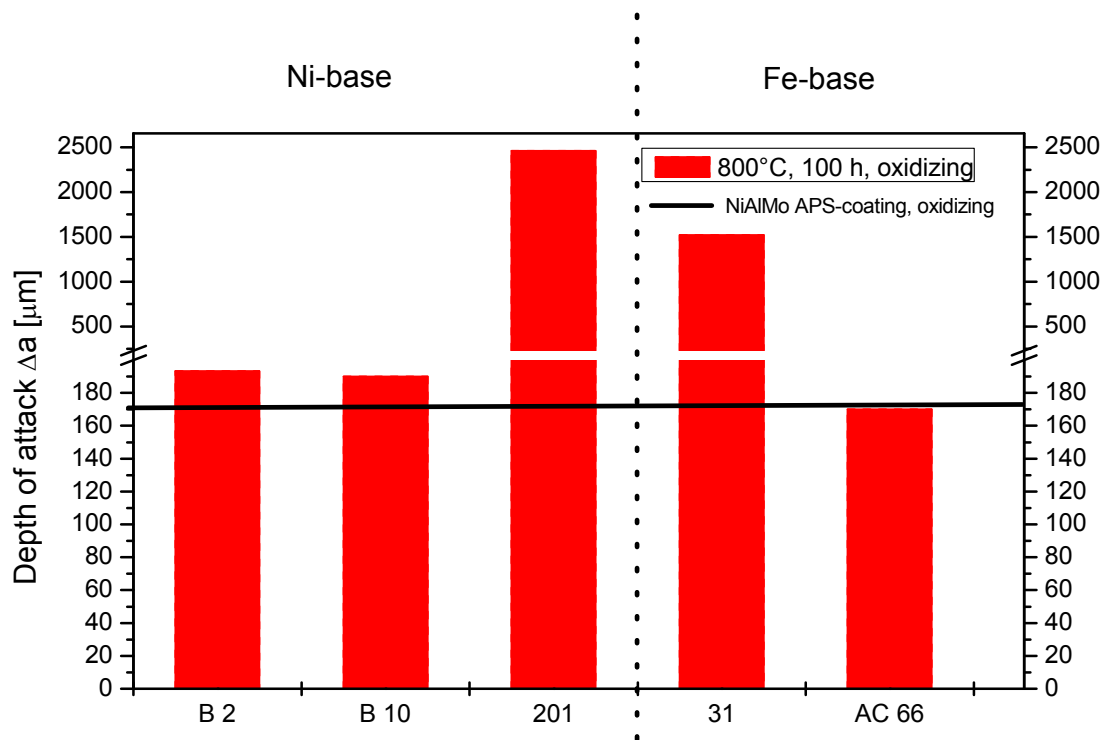


a)

Abb. 38 : Vergleich der Angriffstiefe in der entwickelten Beschichtung und bei verschiedenen Hochtemperaturlegierungen

a) Reduzierende Umgebungen (1 % bzw. 2 %  $\text{Cl}_2$  – 3ppm  $\text{O}_2$ -Ar) [15]

b) Oxidierende Umgebungen (1 %  $\text{Cl}_2$  – 1%  $\text{O}_2$ -Ar bzw. 2 %  $\text{Cl}_2$ -Luft) [3]

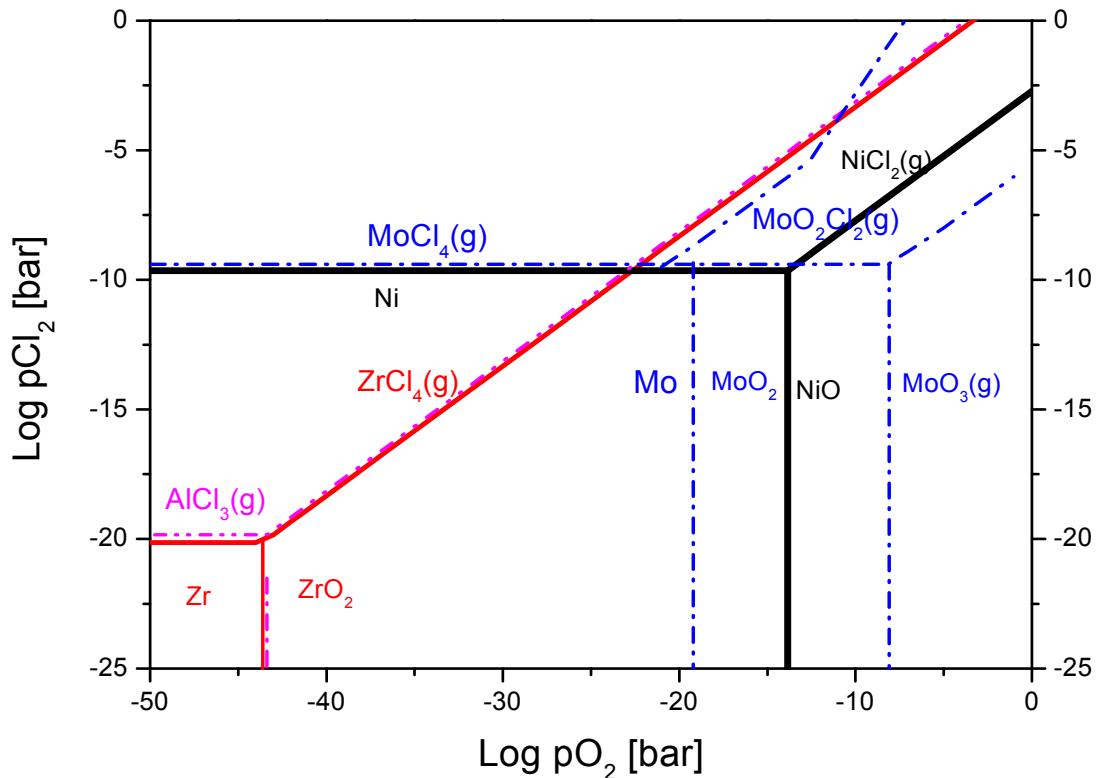


b)

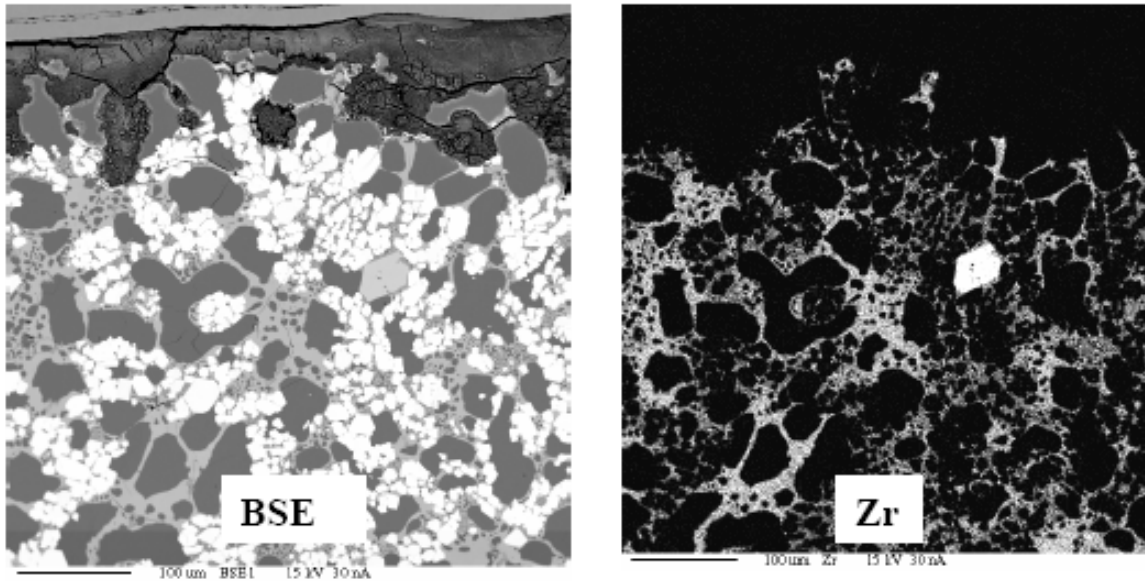
### 3.3 Diskussion der Rolle der Zirkonoxid-Kontaminationen in den Legierungen

Eine der Beobachtungen dieser Arbeit war die hohe Zirkon-Kontamination aus dem Tiegelmaterial, die in den Legierungen mit einem hohen Molybdängehalt zu finden war. Diese Kontamination war besonders für die Legierung 4 zu beobachten, wobei der Gehalt an Zirkon bis zu 24 at % in der (Ni, Zr) (Al, Mo)-Phase betrug. Es war daher von Interesse herauszufinden, welche Rolle diese Zirkonverunreinigungen auf die Beständigkeit in chlorhaltigen Atmosphären spielen. Aus diesem Grund wurde zunächst ein Quasi-Stabilitätsdiagramm für das Element Zirkon entwickelt, das in dem Diagramm in Abb. 39 zu sehen ist. Es zeigt sich hierbei, dass Zirkon im Verhalten demjenigen des Aluminiums vergleichbar ist. Dies bedeutet, dass in oxidierenden Atmosphären ein stabiles Zirkonoxid gebildet werden müsste, während unter reduzierenden Bedingungen ein hochflüchtiges  $\text{ZrCl}_4$  entstehen sollte. Diese Vermutungen werden durch die experimentellen Befunde bestätigt, die wie in Abb. 40 gezeigt wird sich in einer deutlichen Zirkonverarmung in der Randzone über die Verdampfung von Zirkonchlorid in der sauerstoffarmen Atmosphäre äußern. Die Tiefe des Angriffs beträgt mehr als 100  $\mu\text{m}$  nach 30 h bei 600°C (Abb. 40). Unter oxidierenden Bedingungen kann der hohe Gehalt an Zirkon in der Legierung L4 auch die interkristalline Oxidation in der Legierung erklären. Der hohe Dampfdruck der Zirkonchloride kann äh-

lich wie beim Aluminium den Prozess der aktiven Oxidation aktivieren, so dass am Ende ein ähnliches Erscheinungsbild auftritt. Grundsätzlich muss allerdings angemerkt werden, dass die hohen Sauerstoffdiffusionsgeschwindigkeiten im Zirkonoxid nicht erlauben, dass diese Oxidschicht eine dem Aluminiumoxid vergleichbare Schutzwirkung entwickelt.



**Abbildung 39:** Quasi-Stabilitätsdiagramm von Zr, Al, Ni und Mo bei 800°C



**Abbildung 40:** Querschliff und Zirkon ESMA Bild von Legierung L4 unter Ar-0.2 % Cl<sub>2</sub>- 3ppm O<sub>2</sub> nach 30 h bei 600°C

#### 4. Schlussfolgerungen

Wie die Messungen der thermischen Ausdehnungskoeffizienten gezeigt haben, sollten NiAlMo-Legierungen vom untersuchten Typ durchaus ein geeignetes Beschichtungsmaterial für die Verwendung auf ferritischen bzw. ferritisch-martensitischen Stählen darstellen können. Die bei Abkühlung in diesem System entstehenden Spannungen halten sich in verträglichen Grenzen und führen zu einer Druckbeanspruchung der Beschichtung. Bezüglich des Korrosionsschutzwirkungspotentials dieser Beschichtungen konnte bestätigt werden, dass Molybdän als Legierungselement unter sogenannten reduzierenden Atmosphären in Form der  $\alpha$ -Mo bzw. Mo<sub>3</sub>Al-Phase eine hohe Beständigkeit gegen Chlorangriff aufweist. Aus diesem Grund erwies sich eines der beiden untersuchten Beschichtungssysteme (Pulvertyp P1) unter reduzierenden Bedingungen als ausgesprochen beständig und damit allen bisherigen kommerziellen Legierungen überlegen. Neben der Anwesenheit der molybdänreichen Phasen wurde diese Beständigkeit sicher auch durch die gebildete dünne Aluminiumoxidschicht gewährleistet. Mit ansteigendem Sauerstoffpartialdruck konnte diese Beständigkeit allerdings nicht mehr in vollem Umfang aufrecht erhalten werden. Durch eine zunehmende Verdampfung von molybdänhaltigen Spezies (insbesondere von flüchtigen Molybdänoxichloriden) wurde die Beschichtung für den Eintritt der Chloride „geöffnet“, so dass der Mechanismus der aktiven Oxidation aktiviert werden konnte. Dieser führt zwar zur Ausbildung dicker Aluminiumoxid-reicher Oberflächenschichten, die selbst aber eine begrenzte Schutzwirkung aufgrund ihrer Rissigkeit

besitzen. Obwohl die Beschichtung durch den Mechanismus der aktiven Oxidation deutlich stärker abgezehrt wurde als unter reduzierenden Bedingungen, kann jedoch festgestellt werden, dass auch dieses Beschichtungssystem gegenüber konventionellen Werkstoffen eine deutlich erhöhte Beständigkeit aufweist. Eine weitere Verbesserung dieses Schichtsystems für „oxidierende“ Umgebungen könnte erreicht werden, in dem der Nickelgehalt weiter erhöht wird, während der Aluminiumgehalt eher leicht abgesenkt werden sollte. Gleichzeitig wäre zu prüfen, ob durch die Erhöhung des Nickelgehalts der thermische Ausdehnungskoeffizient der Schicht weiter an denjenigen des Stahlsubstrats angepasst werden kann. Ein darüber hinaus gehendes Potential zur Verbesserung der Spritzschichten wird im Prozess der Schichtaufbringung gesehen, der bei einer weiteren Optimierung eine signifikante Absenkung der Porosität erlauben sollte. Im begrenzten Zeitraum des beschriebenen Projektes waren diese Optimierungsmaßnahmen nicht mehr umsetzbar, es wird allerdings empfohlen, in weitergehenden Arbeiten diese Optimierungsmöglichkeiten zu prüfen.

Grundsätzlich haben die Untersuchungen einen erfolgversprechenden Weg aufgezeigt, um preisgünstige ferritische bzw. ferritisch-martensitische Stahlsubstrate unter reduzierend-chlorierend sowie oxidierend-chlorierend wirkenden Atmosphären mit einer Beschichtung zu schützen, deren Schutzwirkung derjenigen hochlegierter Ni-Basis-Werkstoffe entspricht bzw. diese sogar übersteigt. Lediglich für rein oxidierend/chlorierend wirkende Umgebungen existieren Werkstoff- bzw. Beschichtungslösungen, die der im vorliegenden Projekt entwickelten Beschichtung leicht überlegen sind, wobei es sich in diesem Fall allerdings um sehr hochpreisige Ni-Basis-Legierungen (z.B. Alloy 602 CA mit Al-Diffusionsbeschichtung [16]) handelt. Darüber hinaus besitzen die Schichten das Potential für den Einsatz in wechselnden oxidierend/reduzierend wirkenden chlorierenden Atmosphären

## 5. Literaturverzeichnis

- [1] AiF-Projekt 13266N (01.05.2003 – 31.04.2005)
- [2] U. Brill, E. Altpeter  
Long Term Corrosion Behaviour of a Wide Range of Commercial Heat-Resistant Alloys in a Chlorine Bearing Environment, Proceedings Heat-Resistant Materials, Fontana, Wisconsin, USA (23-26. Sept. 1991)
- [3] R. Bender, M. Schütze  
Untersuchungen zum Potential verschiedener Legierungselemente hinsichtlich einer Lebensdauererhöhung metallischer Werkstoffe in Cl-haltigen Umgebungen bei hohen Temperaturen, Schlussbericht zum Vorhaben AiF-Nr. 11195 N/1, DECHEMA e.V., Frankfurt/M., 2000

- [4] H.J. Grabke  
Einflüsse von Chlor bei der Hochtemperaturkorrosion in Verbrennungsatmosphären, *Werkstoffe und Korrosion* 41 (1990) 30
- [5] A.S. Kim, M.J. McNallan  
Mixed Oxidation of Iron-chromium Alloys in Gases Containing Oxygen and Chlorine at 900 to 1200 K, *Corrosion* 46 (1990) 746
- [6] M. A. Uusitalo, P. M. J. Vuoristo, T. A. Maentylae  
High temperature corrosion of coatings and boiler steels in reducing chlorine-containing atmosphere, *Surface and Coatings Technology* 161 (2002) 275
- [7] G. Han, W.D. Cho  
High-Temperature Corrosion of Fe<sub>3</sub>Al in 1% Cl<sub>2</sub>/Ar, *Oxidation of Metals* 58 (2002) 391
- [8] S.B Maslenkov, N.N Burova, V.A Rodimkina  
*Izv. Akad. Nauk SSSR*, 6 (1988) 183
- [9] R. Bender, M. Schütze  
*Mater. Corros.*, 54 (2003) 567
- [10] R. Bender, M. Schütze  
*Mater. Corros.*, 54 (2003) 652
- [11] P.L. Daniel, R.A. Rapp  
*Adv. Corros. Sci. Technol.*, 5 (1976) 55
- [12] C. Schwalm, M. Schütze  
*Mater. Corros.*, 2000, 51, 34
- [13] M. J. McNallan, W.W. Liang  
*Met. Soc. AIME-ASM*, M. F. Rothman (Ed.) (1985) 457
- [14] E. A. Gulbransen  
*High Temperature Corrosion*, 26 (1970) 19
- [15] S. Doublet  
High temperature corrosion in chloridizing atmospheres: Development of material quasi-stability diagrams  
Shaker-Verlag, Aachen 2006
- [16] R. Bender  
Untersuchungen zum Potential verschiedener Legierungselemente hinsichtlich einer Lebensdauererhöhung metallischer Werkstoffe chlorhaltigen Umgebungen bei hohen Temperaturen  
Shaker-Verlag, Aachen 2001

## 6. Anhang

- **Veröffentlichungen**

H. Latreche, S. Doublet, G. Tegeder, G. Wolf, P. Masset, T. Weber, M. Schütze  
Behavior of NiAl APS-coatings in chlorine containing atmospheres,  
*Mater. Corr.*, 2007, in press

H. Latreche, G. Tegeder, G. Wolf, P. Masset, T. Weber, M. Schütze  
High Temperature behavior of NiAlMo APS-coatings in chlorine based atmospheres,  
*Proc. Eurocorr on CD-ROM*, 2007, DECHEMA, Frankfurt/Main 2007

H. Latreche, G. Tegeder, G. Wolf, P. Masset, T. Weber, M. Schütze  
New approaches to improve high temperature corrosion resistance in chlorine-based  
atmospheres,  
*Proc. HTCPM*, Les-Embiez, 2008 in press

- **Vorträge:**

H. Latreche, S. Doublet, M. Schütze  
Quantitative Approach to the Characterization of High Temperature Corrosion Resis-  
tance in chlorine-Containing Environments  
GRC 2007 (Gordon Research Conference), New London/NH, USA 29.7. – 2.8.2007

H. Latreche, G. Tegeder, T. Weber, G. Wolf, P. Masset, M. Schütze  
High temperature corrosion in chloridizing atmospheres: Development of advanced  
coatings  
Eurocorr 2007, Freiburg im Breisgau, 10.9. – 13.9.2007

- **Schutzrechte:**

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben

- **Danksagung**

Das Projekt wurde aus dem Etat des Bundesministeriums für Wirtschaft und Arbeit (BMWA) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen e.V. (AiF) gefördert, wofür an dieser Stelle herzlich gedankt sei.