

Zusammenfassung

Die Zielsetzung des Projektes war die Auffindung neuer Wege, um Werkstoffe bei hohen Temperaturen in Atmosphären mit hohen Kohlenstoffaktivitäten vor Coking und Metal Dusting zu schützen. Konventionelle Ansätze bestehen in der Verwendung von hochlegierten Werkstoffen oder Coatings, die selbst bei sehr niedrigen Sauerstoffpartialdrücken Oxidschichten aus Cr_2O_3 oder Al_2O_3 ausbilden, welche Barrieren zwischen Prozessumgebung und Werkstoff darstellen. Diese Barrierschichten tendieren dazu bei zyklischer thermischer Beanspruchung abzutrennen, da ihre thermischen Ausdehnungskoeffizienten nicht mit denen der Werkstoffe übereinstimmen. Ist dies der Fall kommt es zum nicht mehr aufzuhaltenden Coking und Metal Dusting des darunterliegenden ungeschützten Materials. Daher wurde in diesem Projekt der Ansatz verfolgt metallische Oberflächen, die den Coking- und Metal Dusting-Mechanismus katalysieren, direkt zu vergiften. Hierfür ist in diesem Fall nur eine sehr dünne Beschichtung nötig (im Extremfall reicht eine monoatomare Schicht).

Zur Ermittlung einer hierfür geeigneten Phase wurden zunächst unterschiedliche Elementkombinationen mit Hilfe des PVD-Sputterverfahrens auf unterschiedlichen Werkstoffen abgeschieden und thermisch behandelt. Die daraus resultierenden Oberflächen wurden bezüglich ihrer gebildeten Phasen und ihres Diffusionsverhaltens in den Werkstoff untersucht. Des Weiteren wurden die Proben unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert, um das Potential der Phasen bezüglich ihrer Schutzwirkung zu evaluieren. Dieses Screening erbrachte das Ergebnis, dass Oxid- und Karbidbildner zwar grundsätzlich das Potential besitzen, metallische Oberflächen gegen Coking und damit Metal Dusting zu schützen, bei schlecht haftenden Sputterschichten aber das Problem der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Legierung und Beschichtung auch bei relativ dünnen Schichten dominiert. Hingegen hat sich gezeigt, dass bestimmte vergleichsweise oxidationsstabile Metalle auch gegen Coking und Metal Dusting stabil sind (Kupfer, Zinn). Da Kupfer als Legierungselement bereits von mehreren Arbeitsgruppen weltweit intensiv untersucht wird sowie aus Kostengründen, wurde im vorliegenden Projekt Zinn als innovativer Ansatz gewählt. Es zeigte sich bei den Untersuchungen, dass bereits eine sehr dünne Schicht von 2-5µm auf Alloy 800 die Korrosionsbeständigkeit stark erhöht.

Weitere Beschichtungsversuche wurden anhand von elektrochemischen Beschichtungsmethoden, sowie mit dem Pulverpackprozess durchgeführt. Es resultierte keine elementare Zinnbeschichtung, sondern eine intermetallische Nickel-Zinn-Beschichtung, die sich als resistent gegen Coking und Metal Dusting herausstellte. Diese intermetallische Phase ist stabil bis 1200°C und oxidationsresistent bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken, wie sie unter Metal Dusting-Bedingungen vorherrschen. Untersuchungen der Beschichtung zeigten, dass Sauerstoff hindurch diffundieren kann. Sofern stabile Oxidbildner in der Legierung vorhanden sind (Cr, Al), bildet sich eine Oxidschicht unter der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht, die die Haftfestigkeit der Schicht beeinträchtigt. Daher wurden Versuche durchgeführt, um „Sauerstofffänger“ in die Beschichtung einzubauen. Titan zeigte eine gute Wirkung als co-Diffusionselement in Nickelbasislegierungen.

Auch auf niedrig legierten Werkstoffen konnten mit Hilfe der Nickel-Zinn-Schicht Coking und Metal Dusting bis 2400h erfolgreich unterbunden werden.

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

Abschlussbericht: AiF 15237N

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	2
2. Zielsetzung	7
3. Experimentelles	8
3.1 Sputter-Screening-Versuche	8
3.2 Diffusionsbehandlungen	10
3.3 Elektrochemische Beschichtungsversuche.....	10
3.4 Auslagerungsversuche unter Metal Dusting-Bedingungen	11
3.5 Nachuntersuchungen	11
4. Screening-Versuche zur Behandlung von Metalloberflächen gegen Metal Dusting.....	12
4.1 Die Chrom-Aluminium-Schicht.....	12
4.2 Die Niob-Aluminium-Schicht.....	13
4.3 Die Kupfer-Aluminium-Schicht	15
4.4 Die Niob-Zinn-Schicht	18
4.5 Die Zinn-Titan-Schicht.....	19
4.6 Die Nickel-Zinn-Schicht.....	20
4.7 Auswertung der Sputter-Versuche	22
5. Die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht	23
5.1 Zinn-diffusionsbehandelte Alloy 800-Proben	23
5.2 Co-diffusionsbehandelte Proben mit Titan als „Sauerstofffänger“	26
5.3 Diffusionsversuche in die Legierung P91	28
5.4 Die Nickel-Zinn-Schicht auf niedrig legiertem Stahl	29
6. Zusammenfassung.....	33
7. Ausblick.....	34
Literatur	35
Vorträge.....	36
Poster	36
Veröffentlichungen.....	36
Exponat	37
Schutzrechte.....	37
Danksagung	38

1. Einleitung

Das Interesse am Verständnis des Metal Dusting und an neuartigen Schutzmaßnahmen wurde in den vergangenen Jahren auf Konferenzen und Workshops weltweit deutlich. Dieses Interesse ergibt sich aus den immer kritischer werdenden Prozessumgebungen in der Industrie und neuartigen Technologien, bei denen die Werkstoffe durch Coking und Metal Dusting angegriffen werden. Katalysatoren in Reformern fordern eine hohe Gasreinheit bezüglich Schwefelverunreinigungen. In geringen Mengen schützt Schwefel jedoch vor Metal Dusting, da es nicht nur die meist auf Nickel basierenden technischen Katalysatoren vergiftet, sondern auch die Werkstoffoberflächen in ihrer Reaktionsfähigkeit mit Kohlenstoff^[2]. Eine hohe Gasreinheit wird auch für direkt reformierende SOFC (Solid Oxide Fuel Cells) gefordert, deren Bauteile ebenfalls von Metal Dusting angegriffen werden können^[3]. Die Betriebstempera-

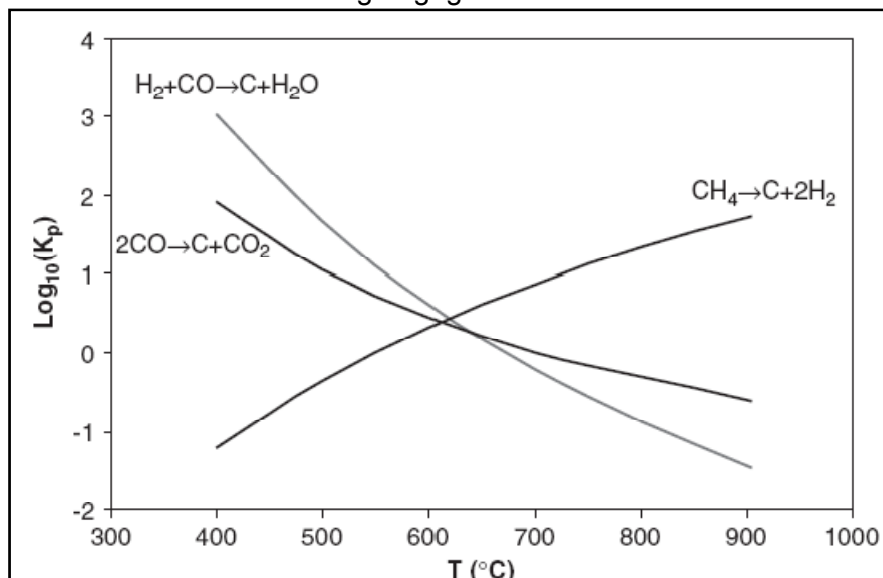
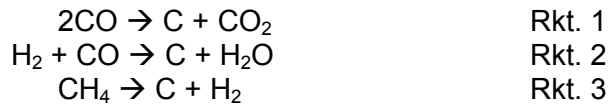


Abbildung 1: Auftragung der Geschwindigkeitskonstanten der drei Reaktionen, die den Metal Dusting Prozess auslösen können. Zwischen 600 und 700°C laufen alle drei Reaktionen mit nahezu gleicher Geschwindigkeit ab^[1].

tur dieser Zellen lag bislang bei 800-900°C. Metal Dusting tritt verstärkt im Bereich zwischen 600 und 700°C auf (Siehe Abbildung 1). Zur Erhöhung der Effizienz der SOFCs soll nun deren Betriebstemperatur auf Werte genau in diesem Bereich abgesenkt werden - sogenannte intermediäre SOFCs.

Der Metal Dusting Mechanismus selbst ist ebenfalls wieder in den Fokus vieler Veröffentlichungen weltweit gerückt, da neue Erkenntnisse zu einem besseren Verständnis verhelfen. Der folgende Prozessablauf wird in aktuellen Veröffentlichungen angenommen^[4]:

1. In Atmosphären mit einer Kohlenstoffaktivität $a_C > 1$ (die Atmosphäre ist mit Kohlenstoff übersättigt) bei Temperaturen zwischen 400 und 800°C kommt es zur Abscheidung von Kohlenstoff auf der Werkstoffoberfläche. Für diesen Abscheidungsprozess muss die chemische Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff bzw. Wasserstoff in der jeweiligen Gasspezies aufgebrochen werden. In Abbildung 1 sind die Geschwindigkeitskonstanten von drei Gasreaktionen aufgetragen, die zur Kohlenstoffabscheidung führen können:



Die Geschwindigkeitskonstanten sind von der Aktivierungsenergie direkt abhängig, welche durch einen Katalysator herabgesetzt werden kann. Genau dies tun die Übergangsmetalle Eisen, Kobalt und Nickel. Auf atomarer Ebene bedeutet dies, dass aus den d-Orbitalen der genannten Elemente Elektronen in ein antibindendes Molekülorbital der kohlenstoffhaltigen Gasspezies verschoben werden^[5,6] (Siehe Abbildung 2). Die Bindungen zwischen Kohlenstoff mit Sauerstoff bzw. Wasserstoff werden geschwächt und die Dissoziationsenergie herabgesetzt. Dies setzt folglich die Aktivierungsenergie herab und die Abscheidungsreaktion des Kohlenstoffs ist katalysiert.

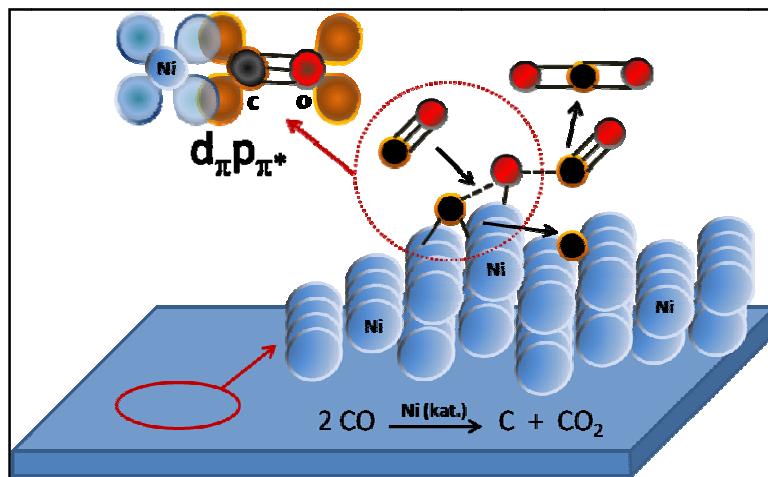


Abbildung 2: Schematische Darstellung der Dissoziation von Kohlenmonoxid an einer Nickeloberfläche. Durch die Orbitalwechselwirkungen von Kohlenstoff mit dem Metall wird die C-O-Bindung geschwächt.

2. Die abgeschiedenen einzelnen Kohlenstoffatome können entweder zu amorphem Coke an der Oberfläche agglomerieren, was in der Literatur oft als Kohlenstoff-Cluster beobachtet wurde^[7], oder es kommt zur Diffusion des Kohlenstoffs in den Werkstoff. Der Diffusionsvorgang muss für ferritische und austenitische Werkstoffe unterschieden werden, da Nickel im Gegensatz zu Eisen (Zementit) keine karbidische Phase bildet. In austenitische Phasen dringt der Kohlenstoff entlang bevorzugter Basalebene ein.
3. Durch die entstandene Zementitphase erfolgt bei Eisen bzw. ferritischen Stählen weiterhin Kohlenstoffdiffusion. An Defekten oder Korngrenzen kann es dabei zu einer Übersättigung kommen, wenn mehr als das stöchiometrisch erforderliche Drittel aller freien Gitterplätze im Zementit mit Kohlenstoff besetzt wird^[4]. Die Übersättigung führt zur Auskristallisation von Graphit innerhalb des Werkstoffs. Dabei erlauben die Kohlenstoffabstände im Zementit das epitaktische Aufwachsen von Graphit entlang bestimmter kristallographischer Vorzugsorientierungen. Diese Ausscheidung von Graphit erbringt für das System einen Energiegewinn, da Graphit die stabilste Modifikation des Kohlenstoffs ist. Dieser Energiegewinn entspricht auch der Triebkraft der Kristallisation.
4. In Nickelbasislegierungen oder austenitischen Stählen erfolgt die Graphitkristallisation ebenfalls an epitaktischen Zentren entlang von Korngrenzen und Defekten. Die Volumenzunahme durch die wachsenden Graphitausscheidungen verursacht massi-

ve Spannungen und über den dadurch ausgelösten Zerfall in Mikropartikel den Verlust der Integrität des Werkstoffs. Es erfolgt das Metal Dusting, dessen Produkte Graphit, Zementit oder Austenitpartikel sind.

5. Die Volumenzunahme durch die wachsenden Graphitausscheidungen verursacht massive Spannungen und über den dadurch ausgelösten Zerfall in Mikropartikel den Verlust der Integrität des Werkstoffs. Es erfolgt das Metal Dusting, dessen Produkte Graphit, Zementit und Austenitpartikel sind.
6. Die freigesetzten Zementit-bzw. Austenitpartikel im Coke bleiben katalytisch aktiv und anhand der vergrößerten Oberfläche beschleunigt sich die Kohlenstoffabscheidung.

Durch Metal Dusting wird Material abgetragen und es kann zu Durchbrüchen kommen. Durch das Coking werden Rohrquerschnitte verengt durch das Coking, es kann zu Druckabfällen kommen. Die Wärmeleitfähigkeit von Wärmetauschern entspricht nicht mehr den optimierten Parametern durch die Beläge mit Kohlenstoff. Die Coke-Bestandteile können weiterhin mit dem Prozessgas mitgeführt werden und Ventile verengen, Katalysatoren blockieren und andere Schäden verursachen. Die Zusammensetzung des Prozessgases wird verändert, da die Reaktionsgeschwindigkeit durch den katalytischen Prozess heraufgesetzt wird.

Von einem Material, das unter Metal Dusting Bedingungen bestehen soll wird verlangt, dass alle zuvor optimierten Parameter weiterhin bestehen (Wärmeleitfähigkeit, Kriechfestigkeit, Verarbeitbarkeit, Preis). Konventionelle Legierungen mit den gewünschten Eigenschaften haben einen sehr hohen Anteil von Oxidbildnern (Chrom > 20%; Aluminium ≤ 5%). Durch diese Elemente wird erreicht, dass durch Voroxidation oder während des Prozesses eine dichte Oxidschicht aufwächst, die als Barriere zwischen Material und Atmosphäre dient. Ein Nachteil dieser Oxidschichten ist die Differenz zwischen den thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Schichten und den Materialien. Kommt es zu einem Temperaturgradienten durch z.B. das Herunterfahren der Anlage, so kann diese Schicht abplatzen. Neue Oxidbildner müssen aus dem Material an die Oberfläche diffundieren, um die Oxidschicht zu regenerieren. Dieser Prozess kann sich nicht beliebig häufig wiederholen, da es zu einer Verarmung an der Metallrandzone kommt und somit das Material ungeschützt vorliegt. Sobald Kohlenstoff und auch Sauerstoff in das Material eindiffundieren, können sich entlang der Chrom- und Aluminiumdiffusionspfade Oxide und Karbide bilden^[8]. Die oxidbildenden Elemente sind daraufhin an der weiteren Diffusion zur Oberfläche gehindert, und der Kohlenstoff kann ungehindert weiter vordringen. Unter solch einer punktuellen Fehlstelle der Oxidschicht entsteht ein so genanntes Pit, während die umliegende Schicht noch nicht betroffen ist. Der Durchmesser eines solchen Pits wächst jedoch kontinuierlich, da es auch zur horizontalen Diffusion von Kohlenstoff in den Werkstoff kommt, wodurch die Oxidschicht schließlich abplatzt.

Diese Pits oder auch generell das Pitting auf Werkstoffoberflächen lässt sich nicht vorhersagen. Bei Metal Dusting von hochlegierten Werkstoffen handelt es sich um keine flächendeckende gleichmäßige Korrosion. Daher kann auch für konventionelle Werkstoffe keine Lebensdauer- und Fehlerprognose erstellt werden.

Neben den Barrierschichten gibt es auch das bereits oben genannte Konzept der Oberflächenvergiftung mit Schwefel^[2]. Der Schwefel wird in die Prozessatmosphäre gespeist und blockiert die katalytisch aktiven Zentren auf der Werkstoffoberfläche. Dabei ist das Fenster für eine solche Vergiftungswirkung sehr schmal, da zu wenig Schwefel keinen Effekt hat und zu viel Schwefel zur Schwefelkorrosion von Eisen und Nickel führt. Des Weiteren ist Schwefel in der Prozessatmosphäre für die meisten Anwendungen nicht zulässig, da er zu einer unerwünschten Vergiftung der für den Prozess eingesetzten Katalysatoren führt.

Es ist bekannt, dass es in Hinsicht auf Metal Dusting drei unterschiedliche Metalle gibt: Zum einen die Karbid- und Oxidbildner, die entweder unter Metal Dusting-Bedingungen Oxide bilden (Chrom, Aluminium) oder stabile Carbide, die keine weitere Diffusion zulassen (Titan). Zum anderen gibt es die stark Metal Dusting anfälligen Metalle, wie Eisen, Kobalt und Nickel, die keine oder metastabile Carbide bilden und eine epitaktische Graphitkristallisation zulassen. Die letzte Gruppe sind Metalle, die durch Kohlenstoff gar nicht angegriffen werden. Zu diesen Metallen gehören Platin, Gold^[9], Kupfer oder Zinn. Sie weisen eine sehr niedrige Löslichkeit für Kohlenstoff auf und bilden keine Carbide. Die in Schritt 1 des Metal Dusting-Mechanismus beschriebene katalysierte Dissoziation der kohlenstoffhaltigen Spezies kann nicht erfolgen, da die hierfür benötigten Orbitale am Metall nicht zur Verfügung stehen. Außerdem sind die Schritte 3 und 4 des aufgeführten Metal Dusting Prozesses beeinträchtigt, da sich die Legierungszusätze auf die Gitterparameter der Materialien auswirken, so dass kein epitaxisches Graphitwachstum auftreten kann.

Ein prinzipiell der Vergiftung von Werkstoffoberflächen mit Schwefel ähnlicher Ansatz wird derzeit anhand von Kupferanteilen in den Legierungen untersucht^[10;11]. Für die Anwendung von Kupfer als Legierungsbestandteil wurden Materialien verwendet, die eine gute Löslichkeit für Kupfer aufweisen. Daher wurden Nickel und Nickelbasislegierungen verwendet. Bereits kleine Mengen von Kupfer (bis 5%) zeigten eine positive Wirkung und bei 20% Legierungsbestandteil in reinem Nickel gab es keine Anzeichen mehr von Coking und Metal Dusting. Ein Nachteil dieses Konzeptes ist die Beschränkung auf teure Nickel und Nickelbasislegierungen, sowie die starke Veränderung der Werkstoffparameter.

Daher wurde in dem bearbeiteten Projekt das Konzept der Oberflächenvergiftung aufgenommen und mit den Erkenntnissen der letzten Jahre bezüglich der nicht Metal Dusting-anfälligen Metalle kombiniert. Im Gegensatz zur Veränderung der Legierung insgesamt sollte eine Schutzschicht entwickelt werden, die besagte katalytische Vergiftungseigenschaften besitzt. Dadurch sollen bereits zuvor optimierte günstige Materialien auch für den Einsatz unter Metal Dusting-Bedingungen zur Verfügung stehen.

Der ursprüngliche Ansatz des Projektes bestand in der Untersuchung von reinen Elementen und Elementkombinationen mit unterschiedlichem Potential zur Oxid- oder Karbidbildung.

Nachdem die im Projektantrag zunächst geplanten Elemente bzw. Elementkombinatio-

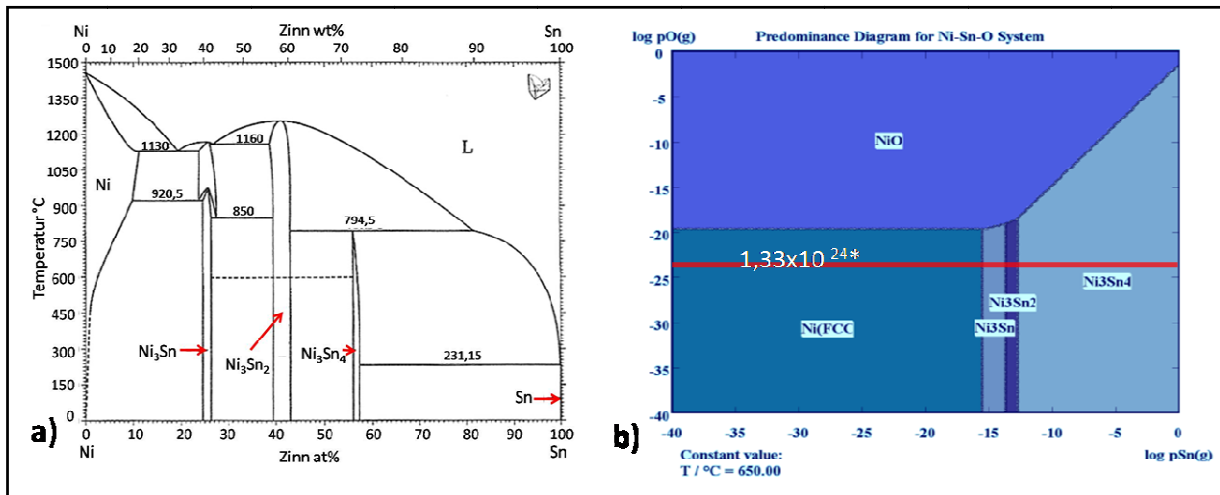


Abbildung 3: a) Phasendiagramm von Nickel-Zinn. Die intermetallische Ni₃Sn₂-Phase hat einen Schmelzpunkt von 1264°C. b) HSC 5.1 - Berechnung für intermetallische Nickel-Zinn-Phasen bei 650°C in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck. Die rote Linie bei $1,33 \times 10^{-24}$ bar entspricht dem Sauerstoffpartialdruck der verwendeten H₂-24%CO-2%H₂O Metal Dusting-Atmosphäre. Keine der intermetallischen Phasen oxidiert unter diesen Bedingungen.

nen erprobt wurden, kam im weiteren Verlauf des Projekts der Wunsch des projektbegleitenden Ausschusses auf, auch das Potential von Sn-haltigen Schichten zu untersuchen. Diese waren in einem parallelen Vorhaben zum Verhalten von Katalysatormaterialien als mögliche Oberflächenvergiftungsphasen identifiziert worden und stellen insbesondere im Hinblick auf die technische Umsetzbarkeit eine kostengünstige und fertigungstechnisch gut handhabbare Lösung dar. Das Zinn wurde daher zusätzliche zu den im Projekt vorgeschlagenen Elementen in das Repertoire aufgenommen, da neue Erkenntnisse aus der Katalysatortechnik aus parallel zu dem hier berichteten Projekt durchgeführten Arbeiten am KWI der DECHEMA e.V. die dramatische Wirkung von Zinn zur Unterdrückung der Coke-Abscheidung bestätigt hatten. Nickel und Zinn bilden intermetallische Verbindungen (Abbildung 3a), die z.T. hochschmelzend sind (bis 1264°C) und sich daher für Hochtemperaturanwendung eignen. Da Zinn relativ oxidationsunempfindlich ist (Siehe Abbildung 3b), erfüllt es die Eigenschaften, die für eine Vergiftung von Werkstoffoberflächen ohne Aufwachsen einer oxidischen Barrierschicht erforderlich sind.

2. Zielsetzung

Das Projekt 15237N hatte zum Ziel „Werkstofftechnische Maßnahmen zur Reduzierung der Abscheidung von Kohlenstoff auf Anlagenbauteile durch Blockierung der katalytischen Wirkung von Werkstoffoberflächen“ zu entwickeln. Dabei sollte eine klare Abgrenzung gegenüber konventionellen Barrierschichten erfolgen, die auf der Ausbildung oxidischer Barrierschichten basieren. Die katalytische Wirkungsweise der Elemente Nickel und Eisen in Werkstoffen sollte direkt durch das Eingreifen in den katalytischen Prozess unterbunden werden. Hierzu sollten unterschiedliche Elemente mit den gewünschten Eigenschaften ausgewählt werden und als einzelnes Element oder in Kombination mit anderen auf handelsübliche Werkstoffe aufgetragen werden, um anschließend das Diffusionsverhalten, sowie die Ausbildung intermetallischer Phasen und das Schutzpotential gegen Metal Dusting zu evaluieren.

3. Experimentelles

Für die Untersuchungen wurden handelsübliche Legierungen aus den Bereichen der ferritischen niedrig (13CrMo44, 10CrMo9-10) und hoch legierten Stähle (P91), austenitische Stähle (Alloy 800) und Nickelbasislegierungen (Alloy 333 & 690) ausgewählt. Die chemische Zusammensetzung der Werkstoffe ist in Tabelle 1 zusammengefasst. Vor jedem Beschichtungs- oder Auslagerungsversuch wurden die Proben bis 1200 grit (SiC-Papier) geschliffen und mehrfach mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt.

Tabelle 1: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Legierungen:									
Ferritische Legierungen:									
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Mo	andere
13CrMo4-4	Bal.	0,15	0,21	0,58	0,017	0,023	0,86	0,45	Al <0,01; Cu 0,06; Ni 0,03
10CrMo9-10	Bal.	0,1	0,3	0,48	0,14	0,23	2,44	1,04	Al <0,01; Cu 0,1; Ni 0,24
P91	Bal.	0,08-0,12	0,20-0,50	0,30-0,60	0,02	0,01	8,0-9,5	0,85-1,05	Nb 0,08; V 0,20
Austenitische Legierung:									
	Fe	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	andere
Alloy 800	Bal.	<0,13	<1,0	2,00	0,03	0,02	19-23	30-34	Al 0,15-0,60; Ti 0,15-0,60
Nickelbasislegierungen:									
	Ni	C	Si	Mn	P	S	Cr	Fe	andere
Alloy 333	Bal.	0,3	0,95	1,05	0,025	0,025	26,33	16,6	Co 2,17; Mo 3,05; W 0,46
Alloy 690	Bal.	0,02	0,15	0,2	x	x	27,85	8,7	Cu 0,01

3.1 Sputter-Screening-Versuche

Es wurden für erste Abschätzungen der Wirksamkeit unterschiedlicher Elemente auf den Metal Dusting Prozess, Proben aus unterschiedlichen konventionellen Werkstoffen mit verschiedenen Elementkombinationen beschichtet. Dabei wurde eine Magnetronsputteranlage mit einer Schleusenkammer genutzt, in der auch eine Vorreinigung der Proben durch Ätzen mit Stickstoff möglich ist.

Für die Auswahl der Sputterelemente wurden aktuelle Literaturerkenntnisse herangezogen, die die bereits vorgeschlagene Elementauswahl im Projektantrag teilweise unterstützen und erweitern. Zum Qualitätsvergleich wurden die konventionell für den Korrosionsschutz genutzten Elemente Chrom und Aluminium gesputtert. Dem Projektplan entsprechend sollen die PVD-Schichten bestehend aus zwei Elementen Kombinationen aus zwei starken Oxidbildnern, einem starken Oxidbildner und einem starken Karbidbildner bzw. einem starken Karbidbildner und einem schwachen Oxidbildner sein. Daher wurden die Kombinationen Niob-Aluminium (starker Karbidbildner - starker Oxidbildner), Kupfer-Aluminium (schwacher Oxidbildner - starker Oxidbildner), Niob-Zinn sowie Titan-Zinn (starker Karbidbildner - schwacher Oxidbildner) auf Werkstoffproben aufgetragen. Aufgrund der Ergebnisse aus den bereits erwähnten separaten Untersuchungen am KWI wurde Zinn noch einmal einzeln aufgetragen. Die dabei verwendeten Parameter sind in Tabelle 2 zusammengefasst. Da die zu

verwendende Leistung elementspezifisch ist, wurde sie für das Co-Sputtern mit zwei Elementen dem jeweiligen Element angepasst.

Nach dem Sputtern wurden die Beschichtungen bei 500°C für 10h und 800°C für 2h gealtert, um die Herausbildung von Diffusionsphasen, sowie die Anhaftung während eines thermischen Zyklus zu prüfen. Des Weiteren wurden die Proben für 100h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert und nachuntersucht. Die Ergebnisse wurden dann hinsichtlich des weiteren Vorgehens im Projekt ausgewertet.

Tabelle 2: Sputterparameter					
Element	Variante	Gas Ar (sccm)	Kammerdruck (mbar)	Leistung (kW)	Dauer (h)
Kombination: Al-Cr (auf den Werkstoffen P91, Alloy 800, Alloy 690)					
Al	RF	10	$1,5 \times 10^{-2}$	0,15	3,5
Cr	RF	10	$1,5 \times 10^{-2}$	0,15	3,5
Kombination: Nb-Al (auf den Werkstoffen P91, Alloy 800, Alloy 690)					
Nb	DC	10	$4,8 \times 10^{-3}$	0,08	4
Al	DC	10	$4,8 \times 10^{-3}$	0,06	4
Kombination: Cu-Al (auf den Werkstoffen P91, Alloy 800, Alloy 333)					
Cu	RF	10	$1,2 \times 10^{-2}$	0,12	4
Al	RF	10	$1,2 \times 10^{-2}$	0,15	4
Kombination: Nb-Sn (auf den Werkstoffen P91, Alloy 800, Alloy 333)					
Nb	DC	10	$4,7 \times 10^{-3}$	0,06	4
Sn	DC	10	$4,7 \times 10^{-3}$	0,02	4
Kombination: Sn-Ti (auf den Werkstoffen P91, Alloy 800, Alloy 333)					
Sn	DC	10	$4,3 \times 10^{-3}$	0,04	4
Ti	DC	10	$4,3 \times 10^{-3}$	0,08	4
Zinn auf Alloy 800					
Sn	DC	10	$4,4 \times 10^{-3}$	0,1	1

3.2 Diffusionsbehandlungen

Diffusionsbehandlungen wurden mit Pulvermischungen bestehend aus einem inerten Füllmaterial, in diesem Fall Aluminiumoxid, einem Aktivator, Ammoniumchlorid, und dem zur Abscheidung bestimmten Element in Pulverform (Zinn, Titan und Silizium) durchgeführt. Die Beschichtungen wurden bei 500, 650 und 800°C durchgeführt. Analog Abbildung 4 reagiert der Aktivator mit dem Beschichtungselement und bildet ein flüchtiges Metallhalogenid. Dieses diffundiert durch das inerte Füllmaterial zur Substratoberfläche. Dort zersetzt sich das

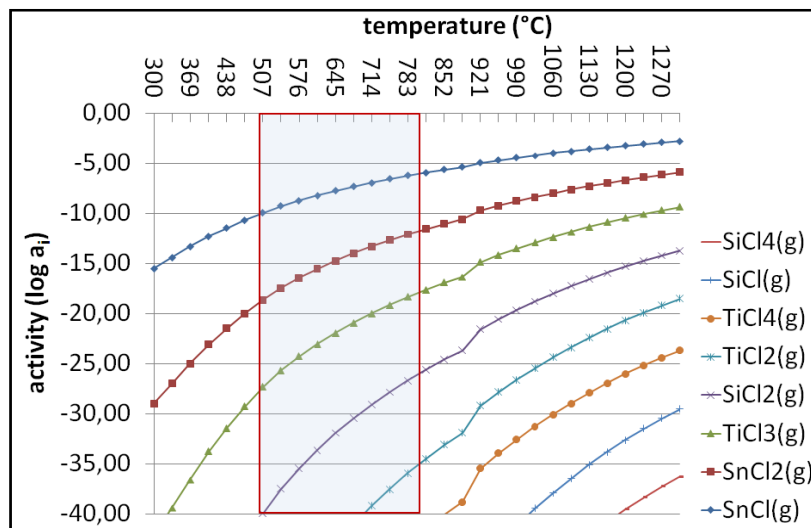


Abbildung 4: Thermodynamische Gleichgewichtsberechnung für den Vergleich der Aktivität von Zinn-, Titan- und Siliziumchloriden in Abhängigkeit von der Temperatur (Programm: HSC 5.1).

Metallhalogenid und das Metall scheidet sich atomar auf der Oberfläche ab und diffundiert in die Legierung ein. Für die Beschichtung mit Zinn reichen vergleichsweise niedrige Temperaturen aus, um das flüchtige Zinn-Halogenid mit einer ausreichenden Aktivität zu bilden, während Titan und Silizium höhere Temperaturen erfordern (Siehe Abbildung 4). Die thermodynamischen Berechnungen der Metallhalogenide wurden mit HSC 5.1 vorgenommen, um vergleichbare Aktivitäten der Spezies zu erhalten.

3.3 Elektrochemische Beschichtungsversuche

Die elektrochemische Vernickelung wurde auf den niedriglegierten Stählen genutzt, um eine Reservoirphase für eine spätere Zinndiffusion anhand des Pulverpackverfahrens zu ermöglichen. Dadurch wurde die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht auf diesen Werkstoffen hergestellt. Zum Ende des Projektes kam dann noch die zweistufige Beschichtung im Elektrolysebad hinzu, mit der Vernickelung als erstem Schritt und anschließender Verzinnung. Durch die anschließende thermische Behandlung sollte die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht in diesem anwendungsorientierten Verfahren hergestellt werden können. Das Elektrolysebad für die Vernickelung besteht aus einer 0,8M Nickelsulfamat-, 0,5M Borsäure- und 0,24M Nickelchloridlösung und einer Nickelanode. Die Verzinnung wurde in einer angesäuerten (pH=5) 0,11M Zinnchlorid-Lösung durchgeführt. Die Lösung muss leicht angesäuert vorliegen, damit es zu keiner Zinnhydroxidfällung an der Kathode kommt, die die Zinnabscheidung unterbindet. Die Vernickelung wird bei konstanter Leistung mit 100mA durchgeführt. Die Verzinnung muss bei niedrigeren Strömen durchgeführt werden, da die Wasserstoffüberspannung an der

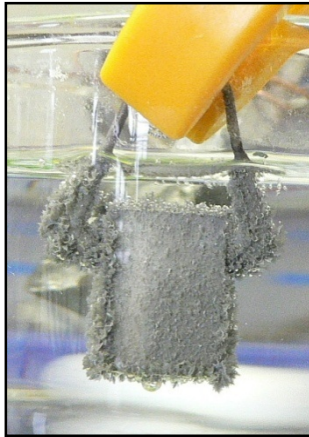


Abbildung 5: Zinnabscheidung bei zu hohen Strömen (100mA) mit Kristallitbildung an den Kanten der Probe und Abrisseffekte durch Wasserstoffbildung auf der Probenfläche.

Kathode zur starken Gasbildung führt, die eine gleichmäßige Zinnabscheidung durch Abrisseffekte unterbindet (Siehe Abbildung 5). Desweiteren ist in Abbildung 5 auch die verstärkte Kristallitbildung an den Probenkanten und Ecken zu beobachten. Dies wird hervorgerufen durch die hohe Feldliniendichte an einer solchen Probengeometrie. Eine gleichmäßige Verzinnung wird bei niedrigeren Strömen erreicht (50mA).

3.4 Auslagerungsversuche unter Metal Dusting-Bedingungen

Die Auslagerungsversuche wurden um vergleichbare Ergebnisse zu produzieren durchgängig bei 650°C in einer H₂-24%CO-2%H₂O – Atmosphäre durchgeführt, mit einer Kohlenstoffaktivität von $a_C = 5.94$ und einem Sauerstoffpartialdruck von $p_O = 1,34 \times 10^{-24}$ bar. Diese Atmosphäre wurde in vielen Publikationen verwendet und soll dementsprechend für den Vergleich mit anderen Ergebnissen sorgen. Während des Aufheizens und des Abkühlens wurde mit Argon gespült, so dass nur bei 650°C die genannte Atmosphäre wirksam war. Es wurden Versuche zwischen 100h für die Evaluierung der Sputterschichten bis 2400h für das erfolgreichste Konzept zum Ende der Projektlaufzeit durchgeführt.

3.5 Nachuntersuchungen

Die Nachuntersuchungen der beschichteten sowie der ausgelagerten Proben erfolgten anhand von rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen (REM), gekoppelt mit Rückstreu-Elektronen-Bildern (BSE), sowie der wellenlängendispersiven Elementverteilungsanalyse der Mikrosonde. Die Mikrosonde wurde zur exakten Detektierung von Kohlenstoff zusätzlich mit einem Kühlfinger ausgestattet, um etwaige Kontamination durch Kohlenstoffabscheidung während des Messvorgangs zu vermeiden. Vorrangig wurden metallographisch erstellte Querschliffe untersucht. Um entstandene Reaktionsprodukte an der Oberfläche während des Einbettens zu schützen, wurden die Proben entweder elektrolytisch vernickelt oder in Nickelfolie gewickelt.

4. Screening-Versuche zur Behandlung von Metalloberflächen gegen Metal Dusting

Wie bereits in der Einleitung angesprochen wurde die Elementauswahl in der Projektbeschreibung zur oberflächlichen Vergiftung von Werkstoffen noch einmal den neuesten veröffentlichten Forschungsergebnissen angepasst. Diese beinhalten prinzipiell die Anwendung von Metallen, die die Dissoziation der Kohlenstoff-Sauerstoff- bzw. der Kohlenstoffwassertoffbindung nicht katalysieren^[10;12]. Dies sind vorrangig Metalle der ersten Nebengruppe, aber auch Zinn und Blei. Desweiteren haben Ergebnisse aus vorangegangenen Forschungsvorhaben gezeigt, dass die gezielte Erzeugung von Diffusionsbarrieren, wie Titankarbid, einen positiven Effekt auf die Bildung von oberflächennahen Reservoirphasen haben kann. Ein Beispiel hierfür ist die Diffusion von Aluminium. Aluminium diffundiert generell schnell und tief in Werkstoffe ein, es sei denn die Anreicherung wird durch die Co-Diffusion von Titan derart gesteuert, dass sich nur eine oberflächennahe Reservoirphase bildet, da die entstehende Titankarbidphase darunter ein weiteres Vordringen unterbindet^[13].

4.1 Die Chrom-Aluminium-Schicht

Die gesputterte Chrom-Aluminium-Schicht hat aufgrund der Lage in der Sputterkammer eine geneigte Orientierung während des Sinterns ausgebildet (Abbildung 6a). Man kann aber deutlich erkennen, dass sich nahe an der Werkstoffoberfläche eine geschlossene durchschnittlich 12µm dicke Schicht ausgebildet hat. Während des Sinterns oxidierte die Schicht und die resultierende Gesamtzusammensetzung ist 16at% Cr, 22at% Al und 62at% O, gemittelt über die gesamte Beschichtung. Es ist ebenfalls zu erkennen, dass keine Diffusion

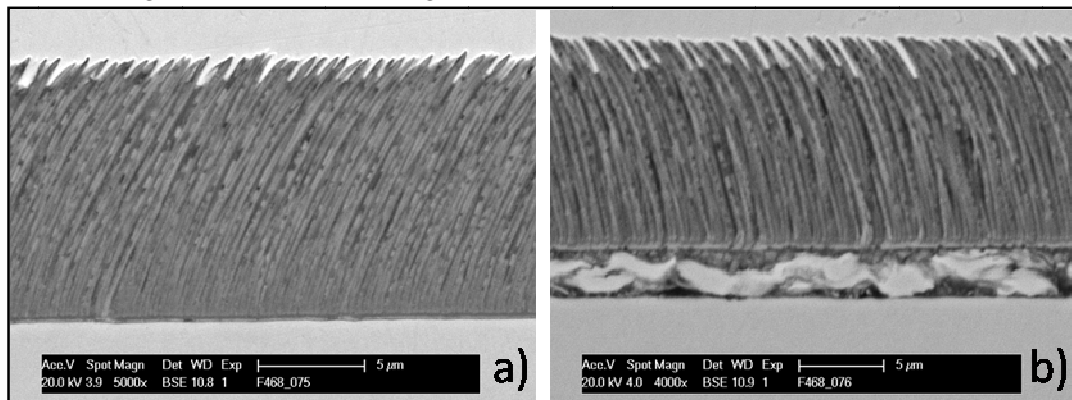


Abbildung 6 a) Mit Chrom und Aluminium simultan besputterte P91-Probe nach Sinterprozess im REM-Bild. b) Analog beschichtete Probe nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen.

der Sputterelemente in den Werkstoff während des Sinterprozesses erfolgte. Dies trifft sowohl für den gezeigten Werkstoff P91, als auch für Alloy 800 und 690 zu. In Abbildung 6b ist die analog beschichtete und 100h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagerte Probe zu sehen. Die Beschichtung ist abgelöst. Dies wird häufig bei Sputterschichten beobachtet, da der Sputterprozess keine chemische Bindung zwischen Werkstoff und Beschichtung erzeugt. Die Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen den Materialien während des Aufheizens und des Abkühlens ist zu hoch, um eine gute Anhaftung zu gewährleisten. Im Spalt zwischen Materialoberfläche und Beschichtung haben sich Schleifrückstände durch die metallographische Bearbeitung angesammelt. Unter der Schicht auf dem P91 ist sowohl Kohlenstoff als auch Oxidation nachgewiesen worden. Besonders deutlich wurde der Kohlenstoffeintrag jedoch unter der beschichteten Alloy 800 - Probe (Siehe Abbildung 7). Auf der Alloy 800-Probe ist die homogene Al-Cr-Schicht noch nicht abgeplatzt. Auf der Al-Cr-Schicht

hat sich kein Coke gebildet. Demnach katalysiert diese Elementkombination nicht die Kohlenstoffabscheidung. Jedoch konnte Kohlenstoff sowohl in der Schicht als auch auf der Legierungsoberfläche und entlang von Korngrenzen in Form von Chromkarbiden detektiert werden. Die Beschichtung ist dementsprechend durchlässig für Kohlenstoff.

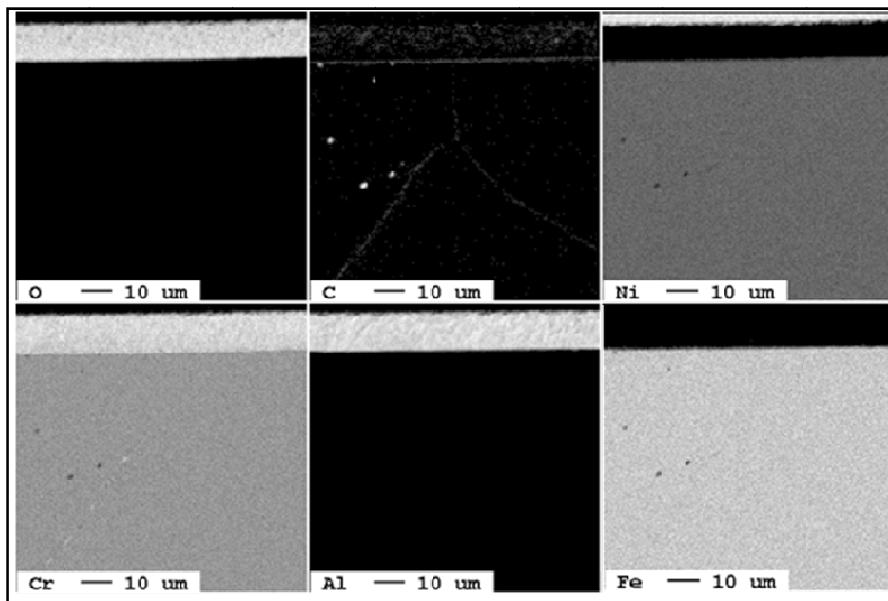


Abbildung 7: Mikrosonden-Elementmappings einer Cr-Al-beschichteten Probe aus Alloy 800 nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen. Die Elementverteilung in der Beschichtung ist homogen. Zwischen Beschichtung und Materialoberfläche ist eine Karbidschicht zu erkennen, ebenfalls haben sich entlang von Korngrenzen Chromkarbide gebildet.

4.2 Die Niob-Aluminium-Schicht

Die Niob-Aluminium-Schicht bildet analog zu der Chrom-Aluminiumschicht Oxide während des Sinterns und der Auslagerung, ebenfalls mit einer Vorzugsrichtung, die durch die Richtung unter dem Sputterstrahl herrührt (Abbildung 8a). Die resultierende Zusammensetzung

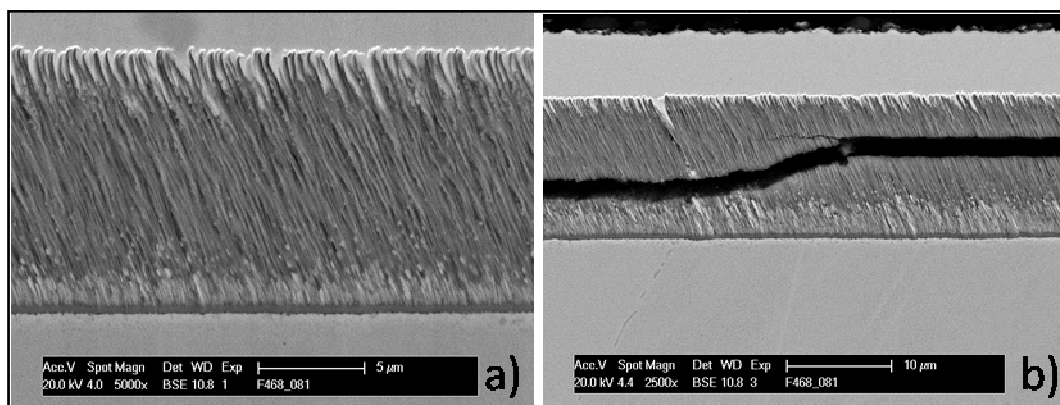


Abbildung 8: a) & b) REM-BSE-Aufnahmen einer mit Aluminium und Niob simultan besputterten Probe nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen. b) Mehrere Risse ziehen sich durch die Beschichtung, teilweise auch mit abzweigenden Rissen. Dies weist darauf hin, dass die Beschichtung sehr spröde ist.

zung ist durchschnittlich 19at% Al, 13at% Nb und 67at% O. Diese Beschichtung ist sehr spröde und weist mehrere Risse auf den Proben auf (Siehe Abbildung 8b). Während des Sinterns kommt es zu einer Diffusion der Elemente in den Werkstoff. Im Werkstoff P91 konnten nach der thermischen Behandlung 2,88at% Al und 1,58at% Nb in der Metallrandzone anhand von EDX-Messungen nachgewiesen werden. Nach der Auslagerung für 100h unter Metal Dusting-Bedingungen verringerten sich die Werte allerdings auf 2,7at% Al und 0,64at% Nb. Auch in den Alloy 800- und 690-Proben konnte Aluminium und Niob nachgewiesen werden mit maximalen Werten von 5,57at% Al und 1,74at% Nb. Die Schutzwirkung der Schicht während der Auslagerung war sehr unterschiedlich.

Analog zu den Al-Cr-beschichteten Proben weisen die Legierungen Alloy 800 und 690 Karbide auf der Werkstoffoberfläche und entlang von Korngrenzen auf. Daher kann auch hier

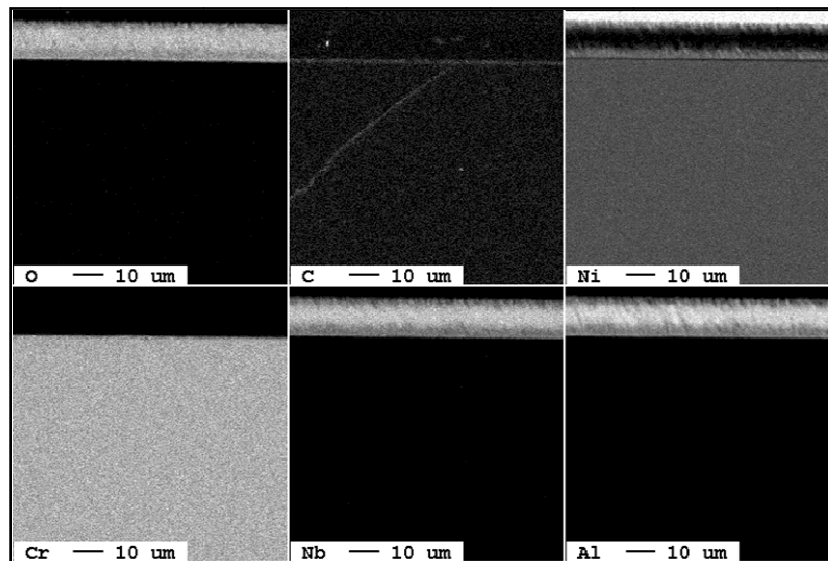


Abbildung 9: Mikrosonde-Elementmappings zeigen unter der Nb-Al-Beschichtung eine Karbidschicht, sowie Karbide entlang einer hier erfassten Korngrenze des Werkstoffs Alloy 800.

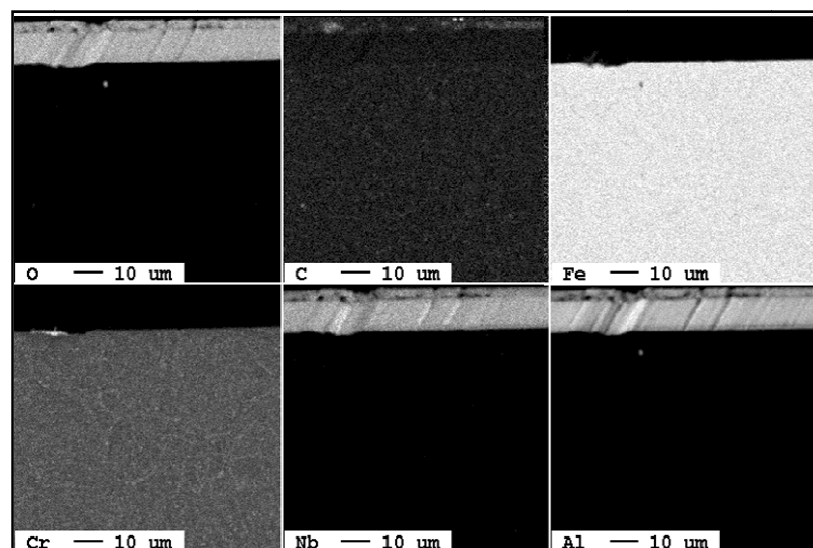


Abbildung 10: Mikrosonden-Elementmappings zeigen unter der Nb-Al-Beschichtung auf dem Werkstoff P91 keine Karbidschicht im Gegensatz zum Werkstoff Alloy 800. Deutlich ist wieder die Vorzugsrichtung der Beschichtung zu erkennen, entstanden durch die Positionierung unter dem Sputterstrahl.

gesagt werden, dass die Schicht für Kohlenstoff permeabel ist (Siehe Abbildung 9). Jedoch konnten keine Coking oder Metal Dusting-Anzeichen detektiert werden. Auf der Beschichtungsoberfläche hat sich kein Coke gebildet. Dies korreliert mit den Literaturdaten, die darauf hinweisen, dass nur eine schwache Metall-Kohlenstoff-Bindung die katalytische Bildung von Coke zulässt^[6]. Niob ist jedoch ein starker Karbidbildner. Überraschend ist die Kohlenstoff-Impermeabilität der Al-Nb-Schicht auf dem Werkstoff P91. Es konnten keine Karbide in und unter der Beschichtung festgestellt werden (Siehe Abbildung 10). Es ist daher zu vermuten, dass diese Elementkombination insbesondere für ferritische Werkstoffe geeignet ist. Jedoch tritt auch hier Abplatzen auf, das typisch ist für Sputterschichten ist, da keine chemischen Bindungen mit dem Werkstoff erzeugt werden während des Beschichtungsprozesses.

4.3 Die Kupfer-Aluminium-Schicht

Die Kupfer-Aluminium-Schicht unterscheidet sich von den vorherigen beschriebenen Schichten. Die beiden Elemente bilden keine Mischphase aus, sondern trennen sich nach dem Sintern in metallisches Kupfer und Aluminiumoxid. Des Weiteren hat sich unterhalb der Beschichtung eine Diffusionszone mit variierender Ausdehnung gebildet (Siehe Abbildung

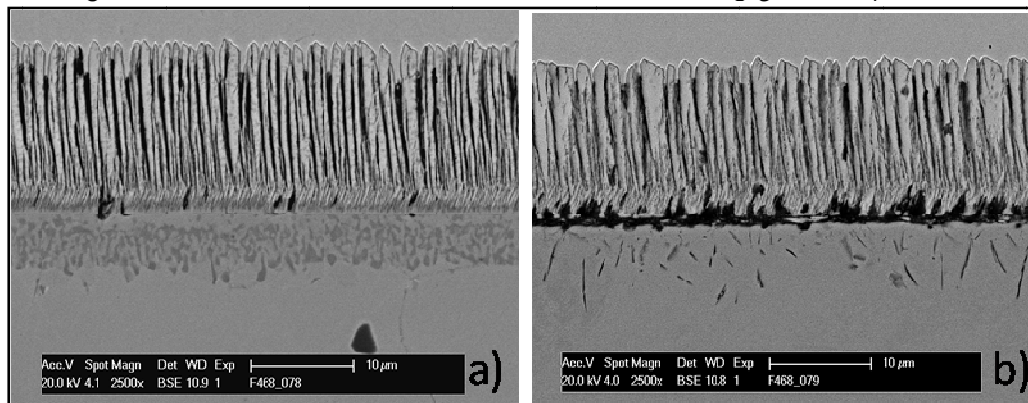


Abbildung 11: REM-BSE-Aufnahmen der Cu-Al-Schicht auf den Werkstoffen a) Alloy 690 und b) P91. Es fällt auf, dass in der Nickelbasislegierung a) sich eine ca. 8µm tiefe Diffusionszone gebildet hat, die im ferritischen Werkstoff b) fehlt. Stattdessen ist beginnendes Abplatzen und Karbidbildung unter der Beschichtung zu erkennen. In beiden Beschichtungen ist die klare Trennung zwischen den Cu-Kristalliten (hell) und Aluminiumoxid (dunkel) zu erkennen.

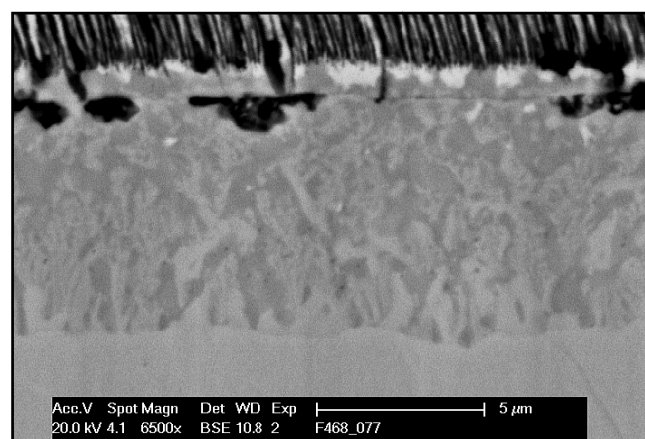


Abbildung 12: REM-BSE-Aufnahme der Metallrandzone von Alloy 800 zur Cu-Al-Beschichtung. Die Diffusionsschicht ist ca. 7µm dick. Darüber sind unterschiedliche Anreicherungsgebiete zu erkennen von Kupfer (hell) und Aluminiumoxid (schwarz). Eine wenige Nanometer dünne Linie entlang der Metallrandzone weist auf beginnendes Abplatzen hin.

11). Dabei ist die Diffusion von Kupfer in den Werkstoff stark vom Nickelgehalt abhängig (Siehe Tabelle 3). Während die Nickelbasislegierung Alloy 690 eine breite Diffusionszone aufweist mit einem maximalen Kupfergehalt von 17at%, konnten in der Metallrandzone der P91-Probe maximal 2at% im Werkstoff nachgewiesen werden, sowie lokale Anreicherungen entlang von Korngrenzen. Die gemessenen Aluminiumgehalte in der Diffusionszone liegen bei den drei untersuchten Legierungen alle zwischen 20 und 25at% und sind damit nicht vom Nickelgehalt abhängig. Die Anhaftung der Beschichtung korreliert mit der

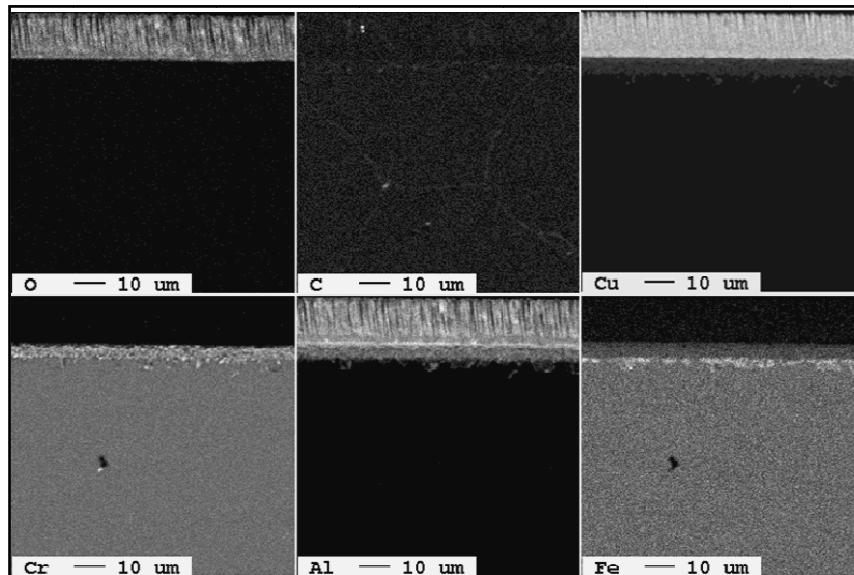


Abbildung 13: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder des Werkstoffs Alloy 690 beschichtet mit Cu-Al nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Es konnten keine Metal Dusting-Produkte detektiert werden. Es hat sich sowohl eine Kupfer als auch Aluminiumdiffusionsschicht gebildet.

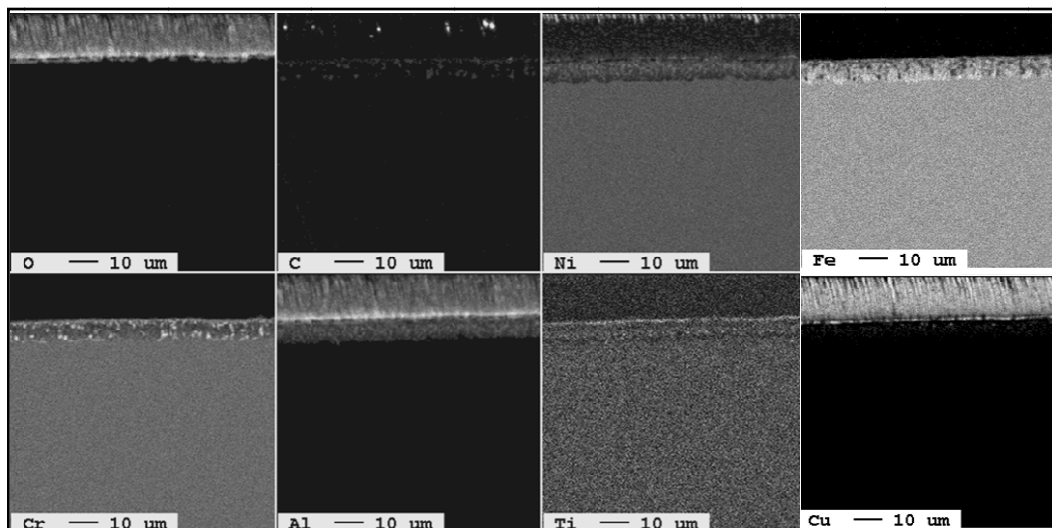


Abbildung 14: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder des Werkstoffs Alloy 800 beschichtet mit Cu-Al nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. In der Diffusionszone von Kupfer und Aluminium in den Werkstoff konnte eine Anreicherung von Chromkarbiden gemessen werden.

Diffusion von Kupfer in den Werkstoff. Die Beschichtung auf der P91-Probe zeigt Abplatzen entlang des gesamten Querschliffs auf, während sie sich auf der Alloy 800-Probe erst andeutet (Siehe Abbildung 12) und bei Alloy 690 nicht auftritt. Analog dieser Abstufung verhält sich

auch die Beständigkeit unter Metal Dusting-Bedingungen. Nach 100h Auslagerung zeigt die Nickelbasislegierung keinen Kohlenstoffeintrag unter der Cu-Al-Beschichtung (Siehe Abbildung 13), während in und unter der Beschichtung auf dem austenitischen Werkstoff Alloy 800 Chromkarbide zu detektieren sind (Siehe Abbildung 14). Die P91-Probe weist bereits punktuell stärkere Kohlenstoffanreicherungen auf (Siehe Abbildung 15). Damit ist gezeigt, dass diese Schicht für Kohlenstoff permeabel ist aber nicht reaktiv. Die Schichtoberfläche ist gänzlich frei von Coke und erst der Kontakt mit dem Chrom in der Legierung ermöglicht dem Kohlenstoff zu reagieren und Karbide zu bilden. Damit konnte gezeigt werden, dass die Elementkombination von Aluminium und Kupfer inert gegenüber Kohlenstoff ist.

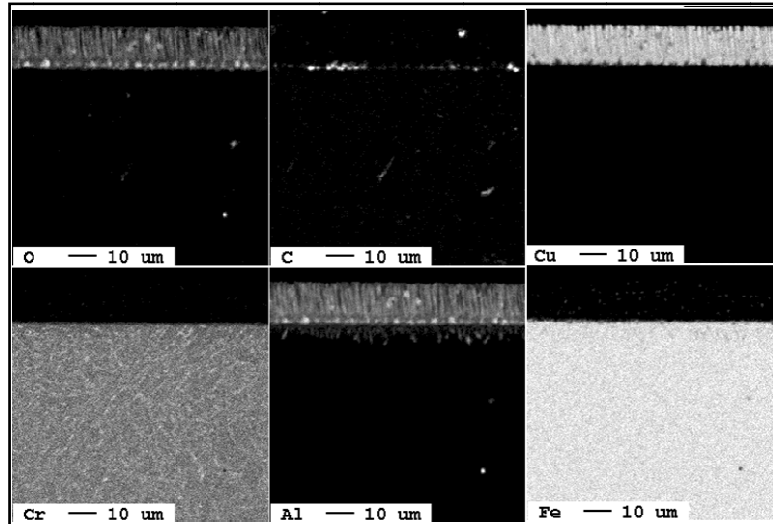


Abbildung 15: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder des Werkstoffs P91 beschichtet mit Cu-Al nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen. Unter der Schicht wurde punktuell Kohlenstoff detektiert. Es existiert eine dünne Aluminiumdiffusionszone in den Werkstoff und keine Kupferdiffusionszone.

Das Auftreten von Karbiden im Werkstoff korreliert nicht mit der Aluminiumdiffusion in den Werkstoff, sondern mit dem Kupfergehalt in der Metallrandzone. Dies stimmt überein mit aktuellen Ergebnissen aus der Literatur hinsichtlich neuartiger Nickelbasislegierungen mit Kupfer^[10;14].

Tabelle 3: Cu- & Al-Diffusion in unterschiedliche Werkstoffe (EDX-Messung)		
Legierung	Beschichtungselement	max. Gehalt in Metallrandzone in at%
P91	Cu	2% (+Ausscheidungen an Korngrenzen)
	Al	20%
Alloy 800	Cu	6%
	Al	25%
Alloy 690	Cu	17%
	Al	23%

4.4 Die Niob-Zinn-Schicht

Die Elemente Niob und Zinn haben sich sehr unterschiedlich auf den Legierungen verhalten. Die Beschichtung haftete auf Alloy 800 und Alloy 690 relativ gut, während sie bereits nach der thermischen Behandlung auf dem P91 großflächig abgeplatzt ist. Ähnlich, wie bereits Kupfer gezeigt hatte, diffundiert Zinn vorrangig in nickelreiche Zonen ein. Niob diffundiert wesentlich langsamer und wies nach der Auslagerung Oxide und Karbide an der Oberfläche auf. In Abbildung 16 ist die Niob-Zinn-Schicht auf dem Werkstoff 333 nach 100h unter Metal

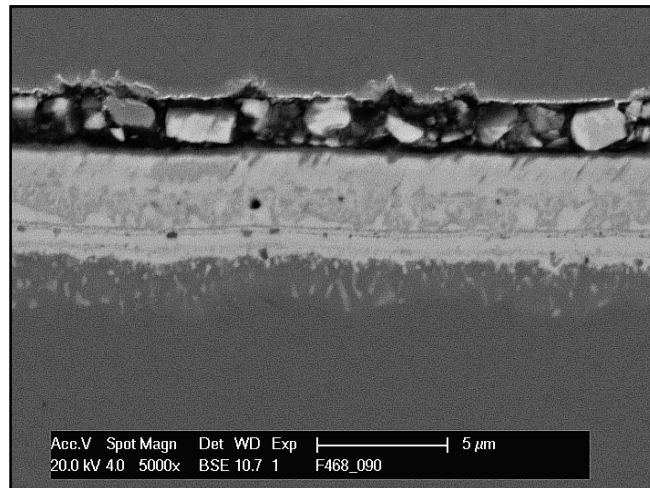


Abbildung 16: REM-BSE-Aufnahme einer Nb-Sn-beschichteten Probe Alloy 333 nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Ein Teil der Beschichtung ist bereits abgeplatzt.

Dusting-Bedingungen zu sehen. Es fällt im Vergleich zu der kristallartigen Morphologie der vorangegangenen Beschichtungen z.B. der Cu-Al-Schicht auf, dass hier eine nahezu homogene Schicht vorliegt. Dies liegt an dem sehr niedrigen Schmelzpunkt von Zinn (232°C).

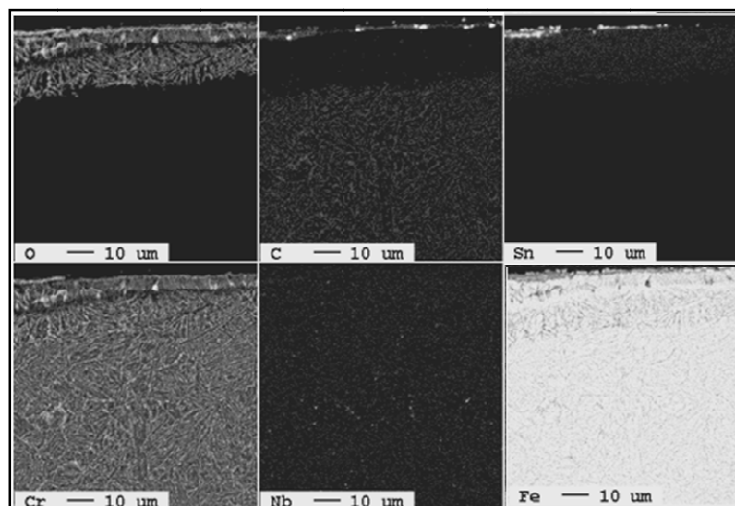


Abbildung 17: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder des Werkstoffs P91 beschichtet mit Nb-Sn nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen. Die Beschichtung selbst ist bereits abgeplatzt. Kein Niob ist mehr nachweisbar, jedoch Zinn bis ca. 15µm in den Werkstoff hinein. Genau in diesem Bereich sind auch keine Karbide vorhanden.

Es fällt ebenfalls auf, dass ein Teil der Beschichtung sehr geradlinig abgeplatzt ist. Auslöser dafür, scheint die dunkelgraue Schicht unterhalb der Trümmer zu sein, die aus Niobkarbid und -oxid besteht. Es ist naheliegend, dass die unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von der Nioboxid-, Niobkarbid- und zinnreicher Schicht, wie sie in den Trümmern vorliegt, Spannungen verursacht haben, die zum Abplatzen führten.

Die nahezu homogene helle Schicht darunter weist von außen nach innen einen zunehmenden Zinnanteil auf und einen sinkenden Niobanteil. In dem Material des grauen Randes unter den Bruchstücken lassen sich nur 1,8at% Zinn nachweisen. Die hellste Zone über der Metallrandzone hingegen enthält 32at% Zinn und nur noch 8at% Niob.

Einen großen Anteil nimmt auch Nickel ein, das aus dem Grundwerkstoff in die Beschichtung diffundiert ist. Dieser Aspekt der Diffusion von Werkstoffelementen nach außen in die Beschichtung unterscheidet diese Beschichtung ebenfalls von den vorangegangenen. Es kommt unter der Beschichtung zu einer Nickelverarmung. Es sind nur noch knapp 8at% Nickel in der Metallrandzone zu detektieren sowie 3,5% Zinn und 0,11% Niob.

Diese Beobachtung war für weitere Arbeiten ein starker Hinweis auf die Bildung der intermetallischen Ni-Sn-Phase, die bereits unter anderen katalysator-technischen Aspekten am KWI der DECHEMA e.V. bearbeitet wurde. Die Bildung der Phase auf technisch relevanten Werkstoffen führte zu den weiteren Untersuchungen im Abschnitt 4.6. Das Niob scheint keinen wesentlichen Beitrag zur Wirksamkeit dieser Beschichtung beizutragen, außer dessen Abplatzen hervorzurufen.

Einen weiteren Hinweis auf die Wirksamkeit von Zinn gegen Metal Dusting lieferte die P91-Probe. Trotz des nahezu vollständigen Abplatzens der Beschichtung, konnte bis ca. 15µm in den Grundwerkstoff hinein eine kleine Konzentration Zinn (~1at%) nachgewiesen werden. Dieser Bereich ist vollständig frei von Kohlenstoff (Siehe Abbildung 17). Dies beweist, dass bereits sehr kleine Konzentrationen das Verhalten von Werkstoffen beeinflusst. Der unbeschichtete Werkstoff P91 zeigt nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen bereits starkes Coking. Niob konnte auf dem Werkstoff P91 nach der Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen nicht mehr detektiert werden, da es mit der Beschichtung zusammen vollständig abgeplatzt ist.

4.5 Die Zinn-Titan-Schicht

Der Versuch die Eigenschaften von Titan und Zinn anhand der Sputterbeschichtung zu verbinden mit Titan als starken Oxid- und Karbidbildner sowie Zinn als schwachem Oxidbildner verlief hinsichtlich der Zinn-Diffusion in den Werkstoff nahezu ergebnislos, da Titan be-

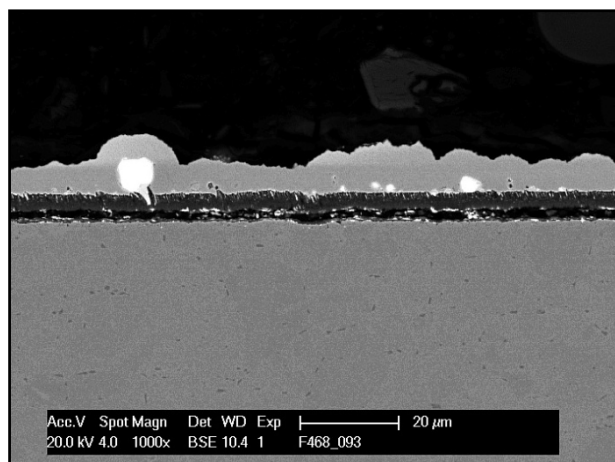


Abbildung 18: Mikrosondenaufnahme einer Alloy 800-Probe beschichtet mit Sn-Ti nach 100h unter Metal Dusting-Bedingungen. Es ist die Titanoxidschicht auf dem Werkstoff zu erkennen (dunkel), sowie ein Zinn-Partikel darauf (weiß). Die Titanoxidschicht haftet nicht auf der Oberfläche und platzt bereits ab.

reits während der thermischen Behandlung nach dem Sputtern eine für Zinn undurchdringliche Oxidschicht bildete (Siehe Abbildung 18). Da das Zinn aufgeschmolzen ist, sammelte es sich in Hohlräumen der Titanoxidschicht an oder als Partikel auf deren Oberfläche (Siehe Abbildung 19). Anhand der zuvor untersuchten Nb-Sn-Beschichtung ist zu vermuten, dass das Titan die Ausbildung der Nickel-Zinn-Diffusionsschicht unterbunden hat. Der thermische Ausdehnungskoeffizient zwischen den Werkstoffen und der Beschichtung wich soweit voneinander ab, dass bereits entlang des gesamten Querschliffes Abplatzen zu erkennen ist.

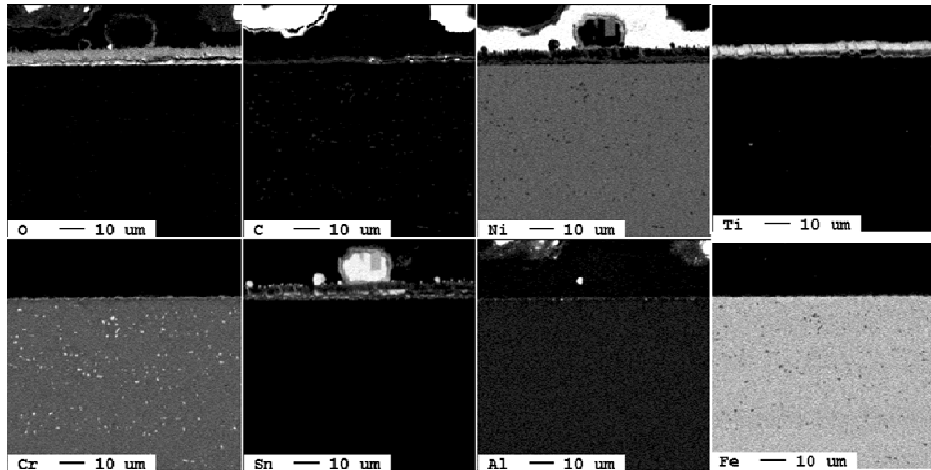


Abbildung 19: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder der Sn-Ti-beschichteten Alloy 800-Probe nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Es ist zu erkennen, dass sich eine Titankarbid-Lage unter der Schicht gebildet hat. Das Zinn hat keinen Kontakt zum Werkstoff.

Titan hat aber in seiner Eigenschaft als starker Karbidbildner eine sehr dünne Titankarbid-schicht auf dem Werkstoff gebildet. Diese Schicht wirkt als Diffusionsbarriere und unterbindet weitere Diffusionsvorgänge in und aus dem Werkstoff. Diese wenige Nanometer dünne Schicht hat die Kohlenstoffdiffusion in die unterschiedlichen Werkstoffe unterbunden und es kam weder zu Coking noch Metal Dusting.

4.6 Die Nickel-Zinn-Schicht

In den Kapiteln 4.4 und 4.5, Nb-Sn und Ti-Sn, hat sich gezeigt, dass Zinn der Katalyse von Coking und Metal Dusting durch Eisen und Nickel entgegenwirkt, wie auch bereits in vorangegangenen Arbeiten am KWI der DECHEMA e.V. für Katalysatoren. In Abstimmung

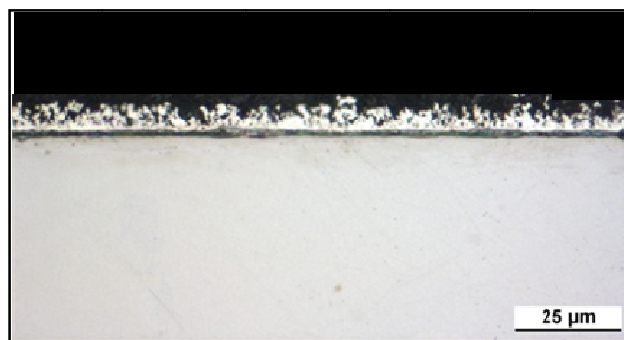


Abbildung 20: Lichtmikroskopische Aufnahme der Zinn-Sputterschicht auf Alloy 800 vor der thermischen Behandlung. Die Schicht ist sehr diffus und zeigt keine Anhaftung. Sie ist zwischen 2 und 10µm dick.

mit dem projektbegleitenden Ausschusses dieses Projektes wurde beschlossen diesen Effekt für die gezielte katalytische Vergiftung an Werkstoffoberflächen noch einmal genauer zu untersuchen, da für die technische Anwendung das größere Potential gesehen wurde.

Niob und Titan führten stark zum Abplatzen der zinnreichen Schichten. Daher wurde der Werkstoff Alloy 800 noch einmal ausschließlich mit Zinn besputtert und einer angepassten

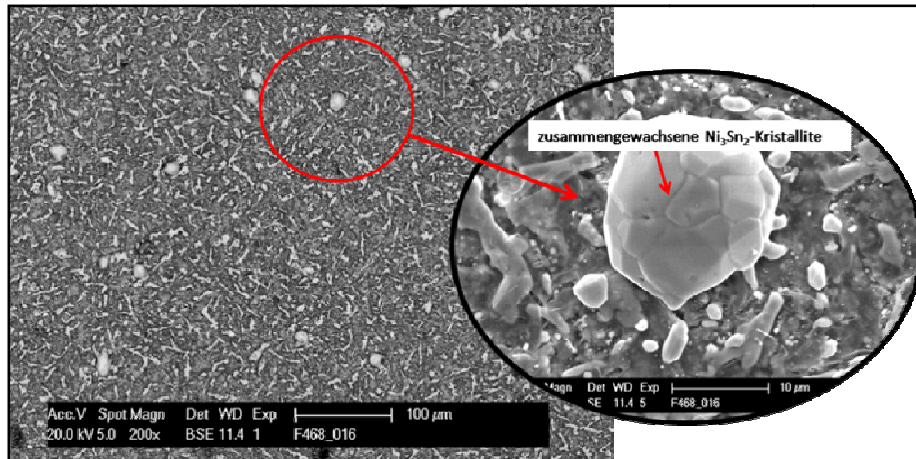


Abbildung 21: REM-BSE-Aufnahme der 100h ausgelagerten Sn-besputterten Probe Alloy 800. Es sind deutlich die Ni-Sn-Kristallite auf der Oberfläche zu erkennen, die sich wiederum aus mehreren Teilen zusammensetzen, wie in dem vergrößerten Ausschnitt zu erkennen ist.

thermischen Behandlung unterzogen. Die Zinnschicht, direkt nach dem Sputtern ist in Abbildung 21 gezeigt. Das Zinn hat sich diffus abgeschieden und weist keine Anhaftung auf. Es ist deutlich der Spalt zwischen Oberfläche und Schicht zu erkennen. Die thermische Behandlung wurde für diese Schicht auf 230°C herabgesetzt, also knapp unter den Schmelzpunkt von Zinn. Nach der thermischen Behandlung wurde die Probe analog den vorangegangenen Tests für 100h unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert. Auf der Oberfläche konnten nach der Auslagerung Kristallite gefunden werden sowie amorphe Phasen, die mit Nickel angereichert waren bis zu einem konstanten, der Phase Ni_3Sn_2 entsprechenden Verhältnis (Siehe Abbildung 20). Die Anordnung dieser Kristallite lässt vermuten, dass zu Beginn das

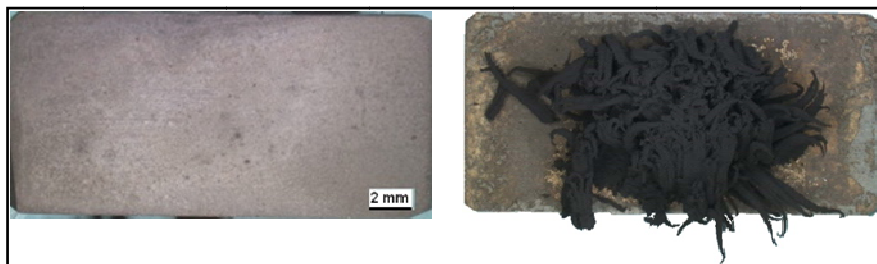


Abbildung 22: Die einseitig mit Zinn besputterte Probe Alloy 800 nach 430h unter Metal Dusting-Bedingungen zeigt auf der besputterten Seite links noch keine Korrosionserscheinungen, während auf der anderen Seite bereits ein starker Angriff zu sehen ist.

Zinn aufgeschmolzen ist, Agglomerate bildete und währenddessen Nickel aus der Legierung in das Partikel diffundierte und sich dort anreicherte, bis die intermetallische Phase gebildet war. Die intermetallische Nickel-Zinn-Phase Ni_3Sn_2 hat einen Schmelzpunkt von 1264°C.

Es konnte kein Kohlenstoff auf der Oberfläche nachgewiesen werden nach 100h Auslagerung. Die Auslagerung wurde verlängert auf 430h. Da die Probe nur einseitig beschichtet war, konnte die zweite Seite als direkter Vergleich gewertet werden. In Abbildung 22 ist zu sehen, dass die beschichtete Seite (links) immer noch metallisch glänzend aussieht, während auf der unbeschichteten Seite der gleichen Probe bereits bis zu einem Zentimeter lange Kohlenstofffilamente aufgewachsen sind.

Die Probe wurde daraufhin für weitere 185h ausgelagert, und schließlich wurde auch die beschichtete Seite dunkler und ein Querschliff wurde angefertigt (Siehe Abbildung 23). Es hat sich gezeigt, dass in der Umgebung der großen Ni_3Sn_2 -Partikel die intermetallische Schicht sehr dünn war und teilweise durch Chromoxid unterbrochen war. An diesen Stellen hatte Kohlenstoff Zugang zum Grundwerkstoff und daher katalytisch Coke auf der Probe gebildet, wodurch die Probe insgesamt dunkler erschien.

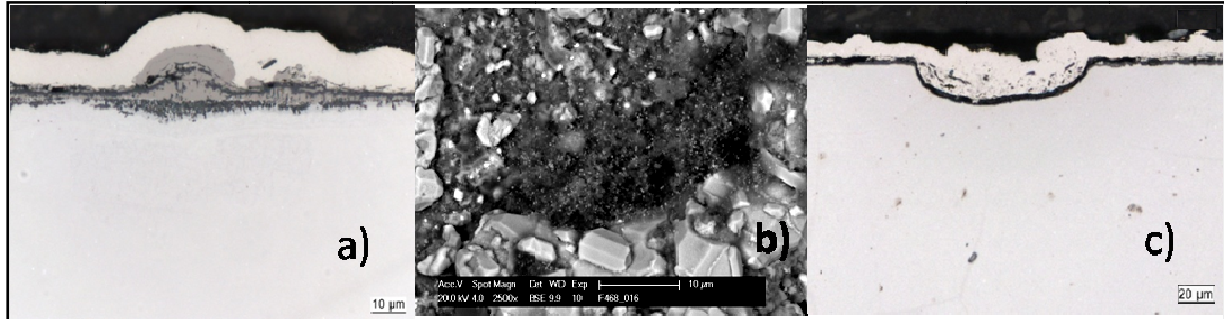


Abbildung 23: Querschliff der mit Zinn besputterten Probe Alloy 800 nach 615h Auslagerung. a) Mittelgraue Schicht mit Partikel entspricht der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht. Um sie herum ist Chromoxid entstanden (dunkel), dass die Nickel-Zinn-Schicht, die neben den Partikeln dünner als $1\mu\text{m}$ ist, teilweise durchbricht. An diesen Stellen kann auf der Oberfläche b) Coking detektiert werden. c) Die unbeschichtete Seite der Probe zeigte bereits tiefes Pitting unter Coking.

Das Resultat dieser Untersuchung hat jedoch gezeigt, dass Zinn die katalytische Wirkung von Nickel auf die Kohlenstoffabscheidung und das Metal Dusting direkt inhibiert. Die Schicht bleibt während der Auslagerung metallisch und zeigt eine sehr gute Anhaftung auf den Werkstoff. Gestützt durch diese Erkenntnisse und auf Basis der Ergebnisse der erwähnten Arbeiten zur Rolle von Zinn auf Metalloberflächen von Katalysatoren, wurde die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht in den Fokus weiterer Untersuchungen gestellt.

4.7 Auswertung der Sputter-Versuche

Die Elemente, die für die Sputter-Versuche ausgewählt wurden, zeigten sehr unterschiedliche Verhaltensweisen gegenüber der Metal Dusting-Atmosphäre. Die starken Oxidbildner Aluminium und Chrom bildeten eine dicke Barrierschicht gegen den Kohlenstoffeintrag aus, während die Karbidbildner Niob und Titan eher sehr dünne Diffusionsbarrieren ausbildeten und den Coking-Prozess unterdrückten. Ein signifikantes Schutzpotential scheinen auch die Kombinationen Niob/Aluminium und Kupfer/Aluminium zu besitzen. Es hat sich aber als grundlegendes Problem gezeigt, das Sputter-Schichten aufgrund ihrer sehr geringen Anhaftung auf Oberflächen eher ungeeignet sind, um Aussagen über die genaue Wirksamkeit dieser Elemente zu treffen, da sie leicht abplatzen während der thermischen Nachbehandlung.

In Abstimmung mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde für die weiteren Untersuchungen die Beschichtung mit dem größten technischen Potential weiterverfolgt. Dies war das Schichtsystem Nickel-Zinn.

5. Die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht

Für weitere Untersuchungen zur Anwendbarkeit der Nickel-Zinn-Schicht für konventionelle Werkstoffe der chemischen Industrie wurde zunächst das Beschichtungsverfahren gewechselt von Sputtern auf das Pulverpackdiffusionsverfahren.

5.1 Zinn-diffusionsbehandelte Alloy 800-Proben

Die Beschichtung der Proben erfolgte analog dem in Abschnitt 3.2 beschriebenen Prinzip. Für die Erzeugung einer Zinndiffusionsschicht wurde eine Mischung mit 93% Aluminiumoxid, 1% Ammoniumchlorid und 6% Zinnpulver verwendet. Die Mischung wurde im Mörser verrieben, bis sie homogen war und dann in einen Aluminiumoxidtiegel gefüllt. In das Pulver wurde dann auch die zu beschichtende Probe eingebettet. Um das Diffusionsverhalten von Zinn zu untersuchen wurde zum einen die Beschichtungszeit und zum anderen die

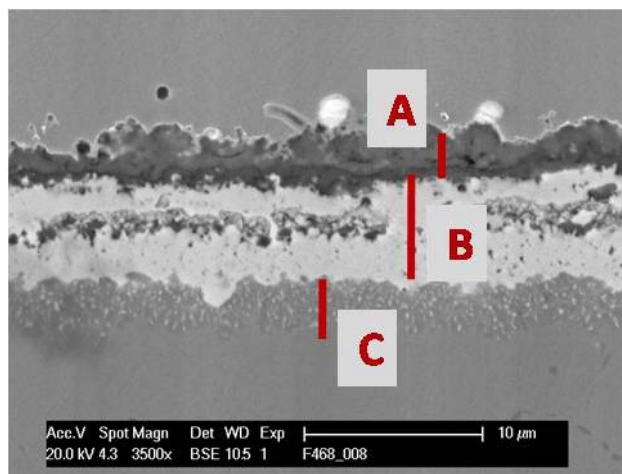


Abbildung 24: REM-BSE-Aufnahme einer Alloy 800-Probe diffusionsbeschichtet mit Zinn bei 650°C. A) entspricht Chromoxid mit darauf abgetrennten Zinnpartikeln, B) ist die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht und C) ist die nickelverarmte Schicht.

Beschichtungstemperatur variiert. Im folgenden soll das Beschichtungsergebnis für Proben diskutiert werden, die a) für 1h bei 650°C, b) für 6h bei 650°C und c) für 6h bei 800°C beschichtet wurden (Abbildung 25). Aus diesen Parameteränderungen konnten folgende Schlüsse hinsichtlich des Diffusionsverhaltens gezogen werden: Die Chromoxidschicht auf

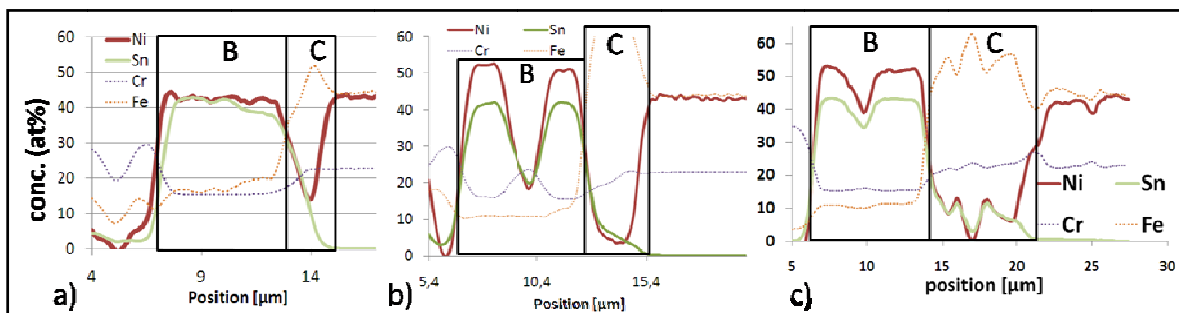


Abbildung 25: Linescans durch die Diffusionszone der mit Zinn beschichteten Proben mit den Parametern a) 650°C für 1h, b) 650°C für 6h und c) 800°C für 6h.

der Probenoberfläche bildete sich bei allen Proben (Siehe Phase A in Abbildung 24). Bereits ein sehr niedriger Sauerstoffpartialdruck (10^{-34} bar bei 650°C ^[15]) ist ausreichend, um Chrom zu oxidieren. Die helle Schicht B in Abbildung 24 entspricht der intermetallischen Nickel-Zinn-Phase. Nach einer Stunde Beschichtung hat sich das Nickel-Zinn-Verhältnis noch nicht stabilisiert, während es nach sechs Stunden bei 650°C und 800°C konstant bleibt. In dieser Phase sind auf einer Linie Einschlüsse zu sehen, die chrom- und eisenreich sind. Auch diese Phase tritt in allen Proben mit unterschiedlicher Ausdehnung auf. Am stärksten wirkt sich die Variation von Temperatur und Beschichtungsdauer jedoch auf die Zone C aus. In dieser Phase ist Nickel stark abgereichert und Zinn dringt nicht tiefer in den Werkstoff vor. Diese Zone dehnt sich mit der Zeit und der Erhöhung der Temperatur aus.

Das Verhalten von Zone B und C lässt darauf schließen, dass in der ersten Stunde der Beschichtung die Diffusion von Zinn in den Werkstoff sehr schnell verläuft und Nickel beginnt sich in der intermetallischen Zone anzureichern. Sobald die nickelabgereicherte Zone

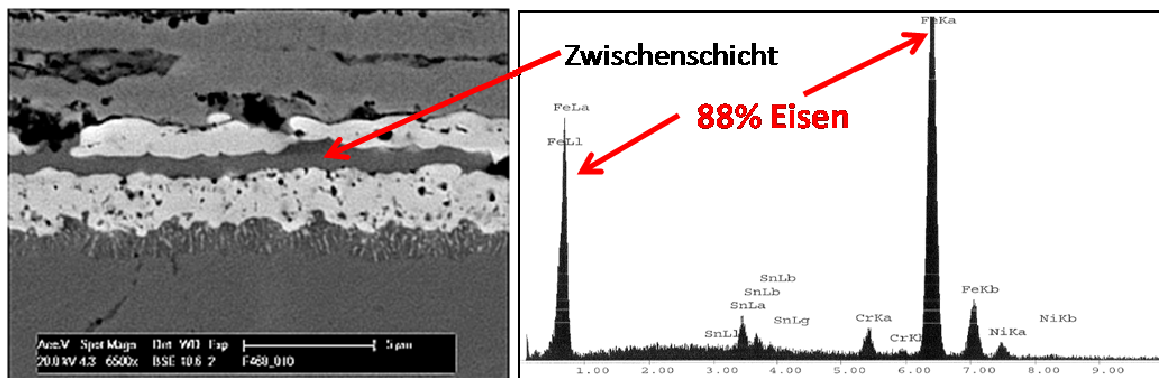


Abbildung 26: Links: REM-BSE-Aufnahme einer starken Zwischenschicht im Querschliff der zinnbeschichteten Alloy 800-Probe mit der dazugehörigen EDX-Messung (rechts), die den hohen Eisengehalt der Phase belegt.

entstanden ist, verlangsamt sich die Diffusion von weiterem Zinn in den Werkstoff. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt des Phasenwachstums ist ab diesem Punkt die Nickeldiffusion aus dem Werkstoff zur Schicht. Daher variiert die Schichtdicke zwischen Abbildung 25a und b kaum ($\sim 6\mu\text{m}$) und ist erst bei erhöhter Temperatur (800°C) wieder messbar breiter ($7\mu\text{m}$ in Abbildung 25c). Die in Zone B (Siehe Abbildung 24) chrom- und eisenreichen Partikel sind Überreste einer Zwischenschicht, die sich während des Beschichtungsprozesses bildet und nur vereinzelt auf der Probe noch in durchgängiger Form

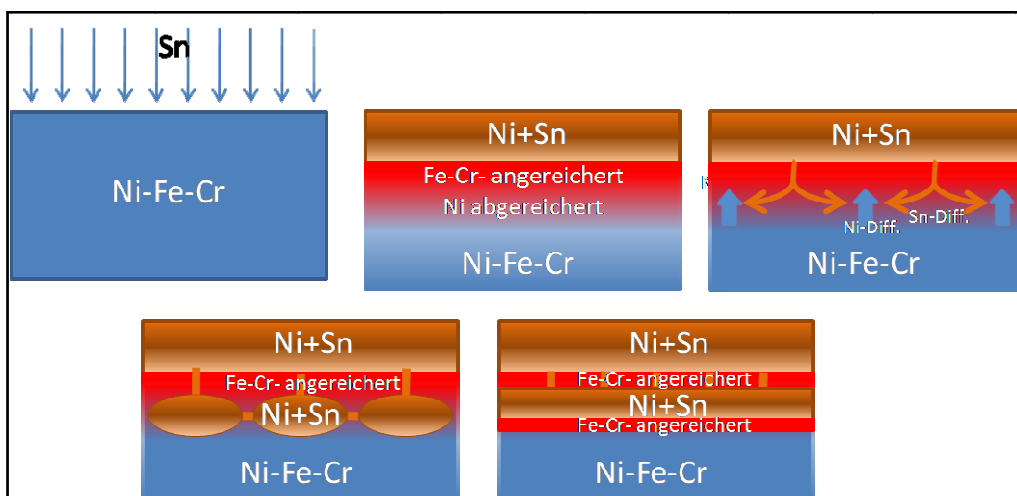


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Diffusionsmechanismus von Zinn in den Werkstoff Alloy 800. Die Fe-Cr-angereicherte Zone unter der Ni-Sn-Schicht blockiert die weitere Diffusion von Zinn in den Werkstoff. Erst der Zugang zum Nickelreservoir darunter lässt ein weiteres Wachstum der Schicht zu.

vorliegt (Siehe Abbildung 26). Diese Schicht weist darauf hin, dass sowohl Chrom als auch Eisen als Diffusionsbarriere für Zinn agieren. Dies soll sich im späteren Verlauf nochmals zeigen, in Form von Diffusionsversuchen in den Werkstoff P91. Die Bildung der eisenreichen Zwischenschicht weist auf folgenden Diffusionsmechanismus hin (Siehe Abbildung 27): Nachdem, wie bereits beschrieben, die erste nickelabgereicherte Zone gebildet wurde, kann Zinn nicht weiter in den Werkstoff vordringen. Erst durch den Zugang zu dem darunterliegenden Nickelreservoir kann die intermetallische Schicht weiter wachsen. Durch diese Diffusionsvorgänge entlang

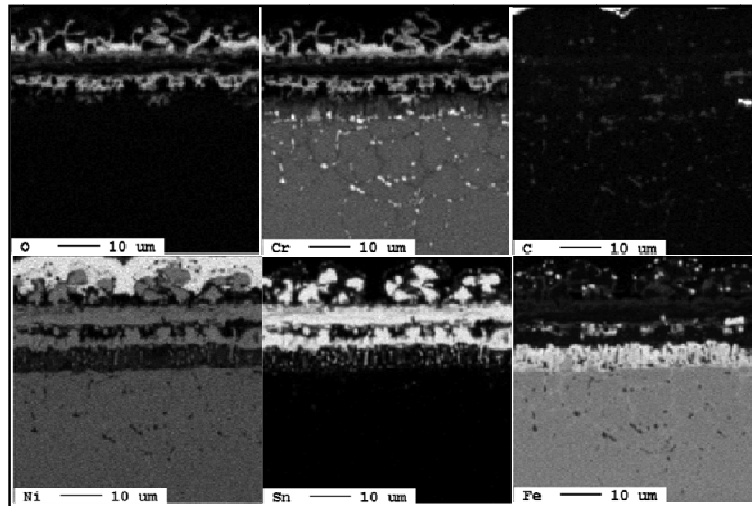


Abbildung 28: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder einer Sn-diffusionsbeschichteten Probe Alloy 800 nach 600h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Es ist kein Metal Dusting erfolgt, jedoch starke innere Oxidation innerhalb der Schicht.

von „Nickelkanälen“ fragmentiert die eisenreiche Zwischenschicht zumeist und zurück bleiben die beobachteten Partikel (Siehe Abbildung 24).

Die Auslagerung der diffusionsbeschichteten Proben zeigte, dass sie gegen Coking und Metal Dusting resistent waren. Jedoch kam es zur inneren Oxidation von Chrom im Werkstoff, analog der bereits beobachteten Oxidation unter der Sputterschicht in Abschnitt 4.6. Nach 600h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen ist die zuvor beschriebene chromreiche Zwischenschicht oxidiert (Siehe Abbildung 28). Die zuvor gleichmäßige

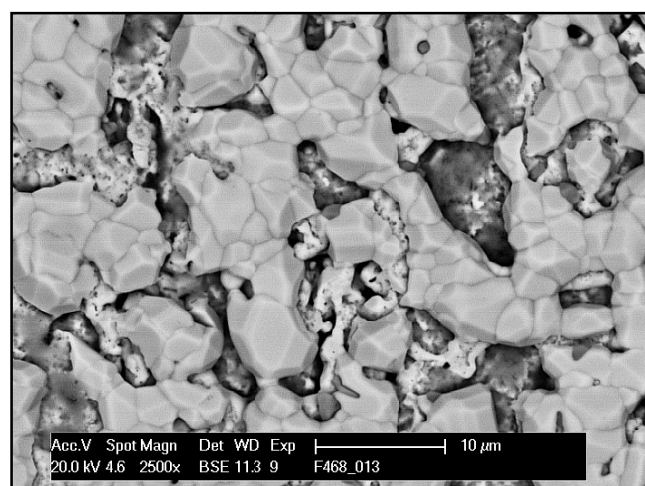


Abbildung 29: REM-BSE-Aufnahme von Ni-Sn-Kristalliten (hell) auf einer Sn-diffusionsbeschichteten Probe Alloy 800 nach 430h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Die dunklen Bereiche bestehen aus Chromoxid.

Chromoxidschicht auf der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht ist jetzt durch Nickel-Zinn-Kristallite durchbrochen worden (Siehe Abbildung 29). Die Oxidbildung beeinträchtigt nicht die Resistenz gegen Coking und Metal Dusting. Jedoch kann sich die Oxidbildung auf die Anhaftung der Beschichtung auswirken, da die thermischen Ausdehnungs-koeffizienten von Oxiden zu Legierung meist stark differieren.

Daher wurde die Strategie hinsichtlich der Optimierung der Beschichtung in zwei Richtungen verfolgt: Zum Einen sollte anhand von co-Diffusion versucht werden, „Sauerstofffänger“ in die Schicht mit einzubringen und zum anderen sollte die Wirksamkeit einer Nickel-Zinn-Schicht auf un- und niedriglegiertem Stahl nachgewiesen werden.

5.2 Co-diffusionsbehandelte Proben mit Titan als „Sauerstofffänger“

In vorangegangenen Projekten wurde bereits erfolgreich Titan zusammen mit Aluminium als co-Diffusionselement eingesetzt^[3]. Aufgrund der leichten Oxidierbarkeit von Titan sollte es als co-Diffusionselement in der Nickel-Zinn-Schicht als „Sauerstofffänger“ dienen. Die Chloride des Titans haben verglichen mit den Zinnchloriden eine geringere Aktivität (Siehe Abbildung 4). Um diese Aktivität anzuheben, wurde die Beschichtungstemperatur auf 800°C erhöht. Die Pulvermischung beinhaltete analog der Zinnbeschichtung zuvor 6% Zinn und 1% Ammoniumchlorid als Aktivator. Hinzu kommen nun 3% Titanpulver. Die verbleibenden 90% sind Aluminiumoxid als inertes Füllmaterial. Als Substrate wurden Alloy 800- sowie Alloy 690-Proben verwendet. Die Alloy 800-Probe wies nach der Beschichtung keine co-Diffusion auf, da das Titan nicht wie erwünscht zusammen mit dem Zinn in den Werkstoff diffundierte, sondern in der Chromoxidschicht verblieb. Hingegen kam für den Werkstoff Alloy 690 eine sehr homogene Beschichtung zustande (Siehe Abbildung 30). Nach 100h Auslagerung unter

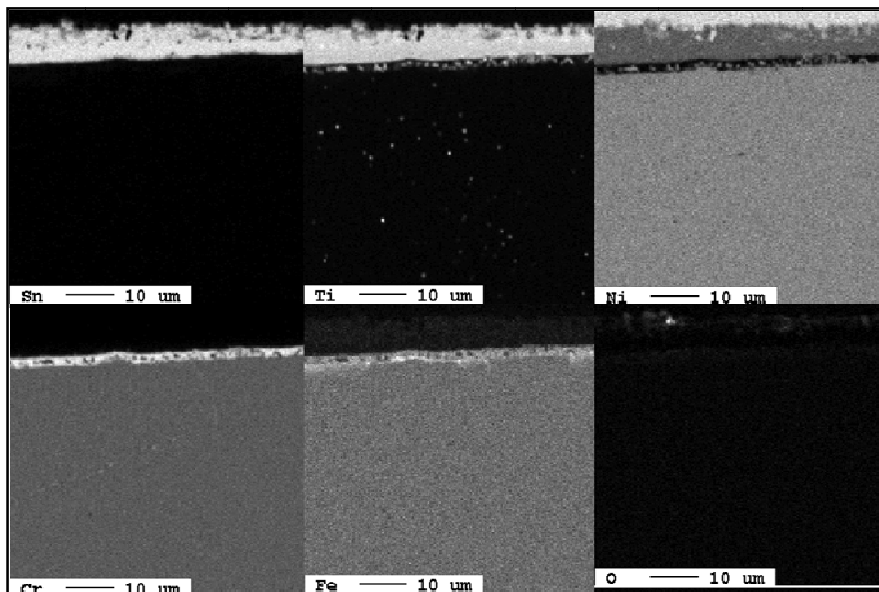


Abbildung 30: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder der Sn-Ti-co-diffusions-beschichteten Alloy 690-Probe. In der Diffusionsschicht sind Zinn und Titan gleichmäßig verteilt. Im Gegensatz zu den nur mit Zinn beschichteten Alloy 800-Proben hat sich hier keine Oxidschicht gebildet.

Metal Dusting-Bedingungen wurde die Probe im Rasterelektronenmikroskop untersucht, und es hat sich wie erwartet Titanoxid gebildet, jedoch umhüllt mit der Nickel-Zinn-Phase. Die Oxidkristallite an der Probenoberfläche wiesen die Nickel-Zinn-Phase an den Kanten und als kugelförmige Nanopartikel an den Kristallitspitzen auf (Siehe Abbildung 31). Nach 600h

wurde die Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen beendet, und der Querschliff wies keine Chromoxidschicht unterhalb der Beschichtung auf.

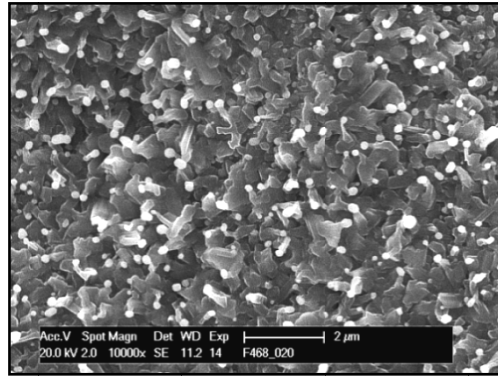


Abbildung 31: REM-Aufnahme der Sn-Ti-co-diffusions-beschichteten Alloy 690-Probe nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Die Titanoxidkristallite (dunkel) sind besetzt mit Ni-Sn-Nanopartikeln an den Spitzen.

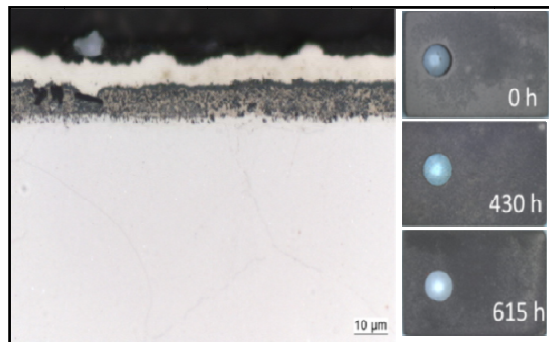


Abbildung 32: Links: Lichtmikroskopische Aufnahme der mit Titanoxid durchsetzten Nickel-Zinn-Schicht nach 615h Auslagerung. Rechts: Makroskopische Ansicht der Probencoupons nach 0h, 430h und 615h Auslagerung.

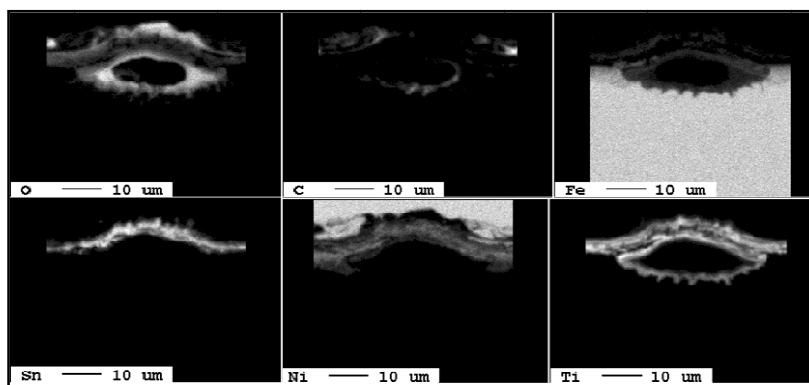


Abbildung 33: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder einer vernickelten und anschließen Sn-Ti-diffundierten 13CrMo44-Probe nach 100h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen.

Dafür waren in der Nickel-Zinn-Schicht eingebettet Titanoxide zu finden (Siehe Abbildung 32). Dieses Verhalten war erwünscht, ließ sich aber auf anderen Werkstoffen als dem Alloy 690 nicht reproduzieren. Es ist also zu vermuten, dass ein hoher Nickelgehalt erforderlich ist, um diese Phase entstehen zu lassen. Desweiteren wurde im späteren Verlauf des Projektes diese Beschichtung direkt in einer elektrochemisch abgeschiedenen Nickelschicht auf dem niedrig legierten Werkstoff

13CrMo44 erzeugt und ausgelagert. Die Schicht wölbte sich jedoch bereits nach 100h Auslagerung durch die Oxidation von Titan und platzte im weiteren Verlauf ab (Siehe Abbildung 33). Es ist daher zu vermuten, dass der thermische Ausdehnungskoeffizient für diesen Werkstoff nicht passte und die Anwendungsmöglichkeiten dieser co-Diffusionsschicht eingeschränkt sind.

5.3 Diffusionsversuche in die Legierung P91

Wie bereits in Kapitel 4.4 erwähnt, diffundiert Zinn sehr schlecht in ferritische Legierungen ohne Nickel. Dennoch war die Wirksamkeit von sehr geringen Zinnkonzentrationen zu beobachten. Diese Ergebnisse sollten anhand von Pulverpackdiffusionsproben verifiziert werden. Hierzu wurden P91-Coupons mit einer Pulverpackmischung analog der in Kapitel 5.1 verwendeten (6% Sn, 1% NH₄Cl, 93%

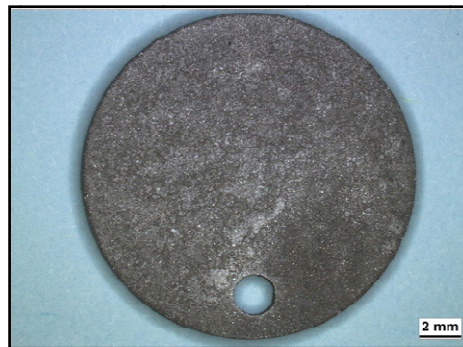


Abbildung 35: Makroskopische Aufnahme der Sn-diffusionsbeschichteten P91-Probe. Die Probe glitzert durch Metallkristalle auf der Oberfläche.

Al₂O₃) bei 650°C behandelt. Das Ergebnis unterscheidet sich sehr von den austenitischen Proben (Siehe Abbildung 35). Anstatt in das Material zu diffundieren, scheiden sich auf der Oberfläche Zinnkristalle ab. Die Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen führ-

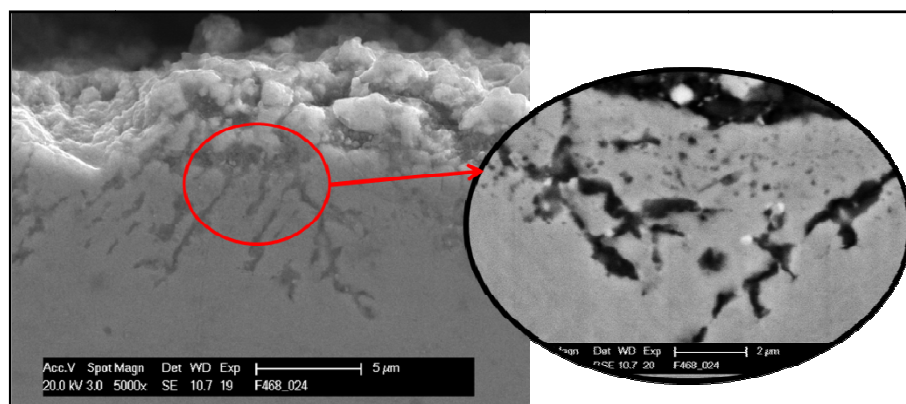


Abbildung 34: REM-Aufnahme der Sn-diffusionsbeschichteten P91-Probe nach 600h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Die Beschichtung ist bereits abgeplatzt und die Oberfläche angegriffen durch teilweise innere Oxidation. In den oxidierten Bereichen wurden auch Zinnausscheidungen gefunden (rechts - REM-BSE-Aufnahme).

te zur Oxidation des Chroms unter den Kristalliten und zum Abplatzen der gesamten Schicht. Darunter kam es bereits nach kurzer Zeit zum Metal Dusting aber auch zu innerer Oxidation. In den oxidierten Bereichen unterhalb der Oberfläche, entlang von Defekten und Korngrenzen wurden Zinnanreicherungen gefunden (Siehe Abbildung 34). Diese Beobachtung konnte mit den in der Literatur für Eisen durch Zinn verursachten Versprödungserscheinungen korreliert werden^[16].

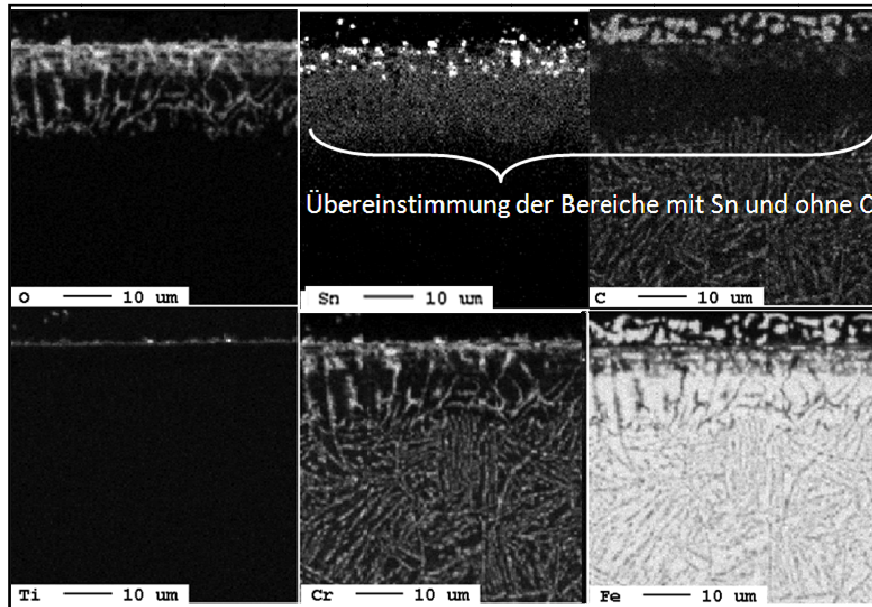


Abbildung 36: Mikrosonden-Elementverteilungsbilder einer Sn-Ti-co-diffusionsbeschichteten P91-Probe nach 600h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. Der Großteil der Beschichtung ist bereits abgeplatzt. Sehr wenig Zinn ist in das Material diffundiert aber in diesem Bereich ist wiederum kein Kohlenstoff detektierbar.

Daraufhin wurde die Zinn-Titan-co-Diffusion versucht, analog dem Pulverpackverfahren, beschrieben in Abschnitt 5.2. Die Anhaftung der Beschichtung ist wesentlich besser als die der Probe ohne Titan. Jedoch kam es nach 600h Auslagerung zu mehreren Rissen und Abplatzungen. Das Coking der Probe konnte aber stark reduziert werden und Pitting wurde über die gesamte Probe hinweg nicht detektiert (Siehe Abbildung 36). Zusammenfassend ist die Diffusionsbehandlung mit Zinn nicht für Werkstoffe ohne Nickel geeignet, da keine stabile, schützende und anhaftende intermetallische Schicht gebildet wird. Um die Werkstoffgruppe dennoch zugänglich für die katalytische Inhibierung von Metal Dusting zu machen, kann Nickel als elektrochemische Schicht vorgelegt werden.

5.4 Die Nickel-Zinn-Schicht auf niedrig legiertem Stahl

Zur Herstellung einer Nickel-Zinn-Schicht auf niedrig legiertem Stahl muss zunächst ein Nickelreservoir vorgelegt werden. Für die folgenden Proben wurde hierfür die elektrochemische Vernickelung genutzt, wie sie in Abschnitt 3.3 beschrieben ist. Nach der Vernickelung wurden die Proben, wie in Abschnitt 5.1 beschrieben mittels des Pulverpackprozesses bei 650°C beschichtet. Es resultiert eine homogene Nickel-Zinn-Schicht auf den niedrig legierten Werkstoffen 13CrMo44 (Siehe Abbildung 37) und 10CrMo9-10. Während des Pulverpackprozesses diffundierten weder Nickel noch Zinn in den Werkstoff ein. Nahe dem Übergang zum Grundwerkstoff ist eine leichte Eisendiffusion in die intermetallische Schicht zu erkennen.

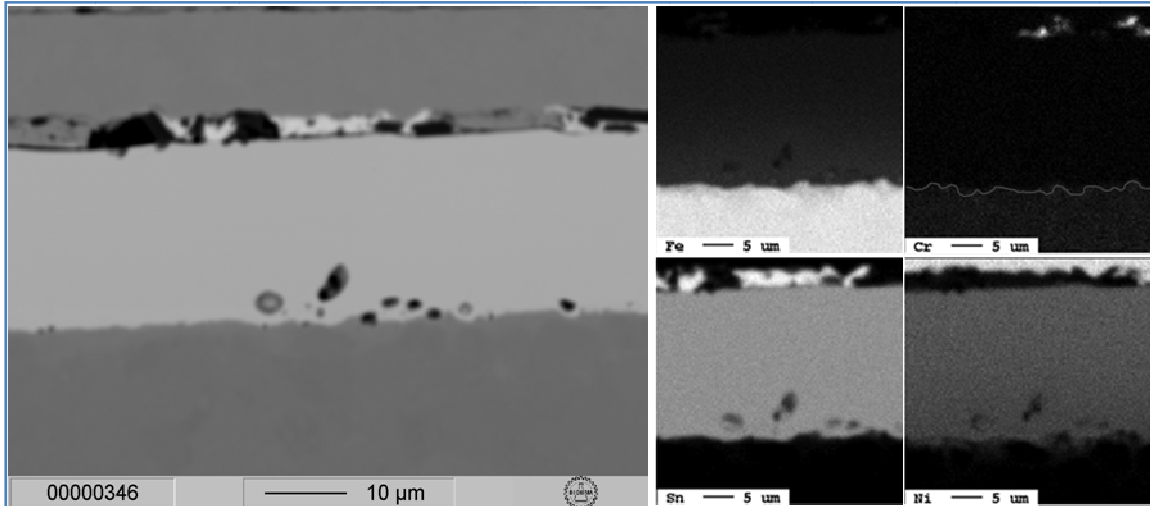


Abbildung 37: Mikrosonden-Übersichtsaufnahme (links) und Elementverteilungsbilder (rechts) von einer 13CrMo44-Probe, elektrochemisch vernickelt und 6h zinndiffusionsbeschichtet. Es ist eine homogene ca. 15µm Schicht entstanden, mit vereinzelten Poren nahe der Metallrandzone. Nur wenig Eisen ist aus dem Grundwerkstoff in die Beschichtung diffundiert.

Die derart beschichteten Proben wurden unter Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert. Zur Demonstration der Beschichtung wurde ein Rohrstück des Werkstoffs 13CrMo44 in zwei Hälften zerteilt. Eine Hälfte wurde vollständig mit dem beschriebenen Verfahren der Vernickelung und anschließender Zinndiffusion beschichtet. Nach 100h unter Metal Dusting-Bedingungen konnte die Wirksamkeit der intermetallischen Nickel-Zinn-Schicht im Vergleich zur unbeschichteten Probe deutlich erkannt werden (Siehe Abbildung 38).

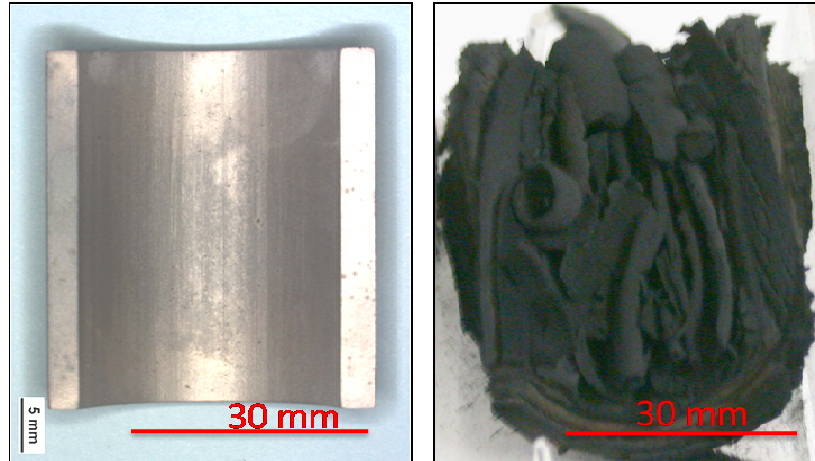


Abbildung 38: Bilder zweier Rohrhälften aus 13CrMo44 nach 100 h Auslagerung unter Metal Dusting Bedingungen. Links: beschichtet mit einer Nickel-Zinn-Schicht. Rechts: unbeschichtet.

Die Langzeitauslagerung der Nickel-Zinn-beschichteten Proben brachte einen interessanten Effekt zu Tage. Bereits nach knapp 500h konnte eine Farbänderung der Proben beobachtet werden, von metallisch grau zu rotbraun (Siehe Abbildung 39). Diese Färbung behielt die Probe dann bis zum Ende der Auslagerung nach 2400h bei. Es wurden bis zu diesem Zeitpunkt weder Anzeichen für Coking noch Metal Dusting detektiert. Es konnte aber ein sich beschleunigender Massenzuwachs über den gesamten Zeitraum gemessen werden. Welche Spezies im Einzelnen während dieses Prozesses diffundieren, zeigen die folgenden Erkenntnisse: Nach 500h Auslagerung einer 13CrMo44-Probe, beschichtet mit einer

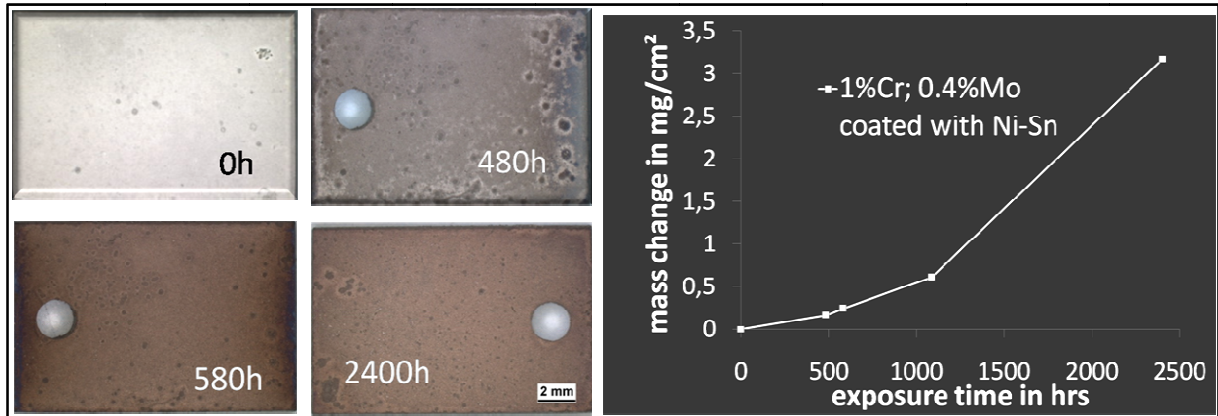


Abbildung 39: Photos der Nickel-Zinn-beschichteten 13CrMo44-Porbe nach 0, 480, 580 und 2400h Auslagerung, sowie das Diagramm der Massenzunahme, der Legierung. Es ist kein Co-cking oder Metal Dusting auf der Probe zu erkennen. Die Massenzunahme folgt aus der Fe_3SnC -Bildung.

15 μm dicken Nickel-Zinn-Schicht, wurde aufgrund der farblichen Änderung die Oberfläche untersucht. Es stellte sich heraus, dass es sich auf der Oberfläche nicht mehr um eine Nickel-Zinn-Schicht handelte, sondern Eisen-Zinn und zwar in Form einer konstanten Fe_3Sn -Phase. Im Querschliff hebt sich diese Phase deutlich von der Nickel-Zinn-Phase ab. Der dazugehörige Linescan (Siehe Abbildung 40) zeigt in der Fe_3Sn -Phase einen Kohlenstoffgehalt von 20%. Auch dieses Verhältnis ist über die Probenoberfläche hinweg konstant. Es hat sich demnach durch die Diffusion von Eisen durch die Nickel-Zinn-Schicht hindurch eine Fe_3Sn -Phase gebildet^[17], die als Wirtsgitter dient und Kohlenstoff auf einer interstitiellen Position einlagert, wodurch die Fe_3SnC -Phase gebildet wird (Siehe Abbildung 40c). Das Kristallgitter der Fe_3SnC -Phase erlaubt dabei nicht die epitaktische Ausscheidung von Graphit, wie in Punkt 4 des Metal Dusting-Mechanismus in Abschnitt 1 beschrieben wurde. Im Gegenteil, die Phase ist sehr stabil und es konnte keine Graphitausscheidung detektiert werden.

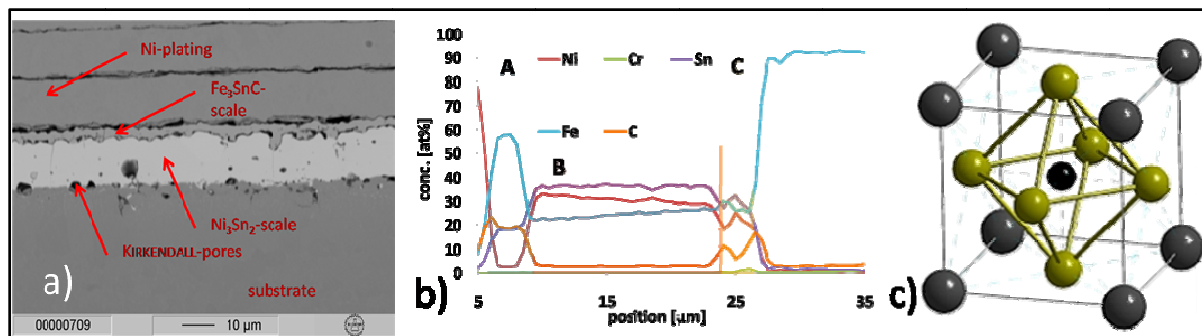


Abbildung 40: a) Mikrosondenaufnahme des Querschliffs der Ni-Sn-beschichteten 13CrMo44-Porbe nach 500h Auslagerung unter Metal Dusting-Bedingungen. b) Linescan derselben beschichteten Probe: Deutlich sind der hohe Eisenanteil in der Nickel-Zinn-Schicht zu sehen (B) und die Fe_3SnC -Schicht (A) an der Oberfläche. c) Die Kristallstruktur der Fe_3SnC -Phase mit den Zinnatomen auf den Ecken der Zelle und dem Eisenoktaeder mit dem interstitiell eingelagerten Kohlenstoffatom in der Mitte.

Das Zinn der Nickel-Zinn-Schicht wird bei diesem Prozess an der Oberfläche sukzessive verbraucht und das Nickel diffundiert in den Werkstoff ein. Durch die dünner werdende Nickel-Zinn-Schicht beschleunigt die Diffusion von Eisen an die Probenoberfläche wodurch die Bildungsrate der Fe_3SnC -Phase ebenfalls ansteigt. Daher beschleunigt sich der Massenzuwachs, wie im Diagramm der Abbildung 39 zu sehen ist. Dieses Verhalten konnte nicht bei höher legierten Werkstoffen (Siehe Abschnitt 5.1 & 5.2) beobachtet werden. Dies weist darauf hin, dass der Chromgehalt dieser Werkstoffe und die innere Oxidation unter der Be-

schichtung die Eisendiffusion durch die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht unterbinden. Weitere Untersuchungen zur Abstimmung von Beschichtung und Werkstoff müssen noch vorgenommen werden. Es ist jedoch zu sagen, dass der unbeschichtete Werkstoff 13CrMo44 bereits nach 24h Pitting und starkes Coking aufweist. Demzufolge wurde die Korrosionsbeständigkeit allein dieses Werkstoffes bereits um mehr als das 100fache verlängert und der Versuch musste aufgrund des Endes der Projektlaufzeit unterbrochen werden. Daher ist die endgültige Haltbarkeit dieser Beschichtung noch nicht vollständig evaluiert.

6. Zusammenfassung

Das Screening zur Evaluierung unterschiedlicher Elementkombinationen zur Vergiftung von Werkstoffoberflächen zur Vermeidung von Coking und Metal Dusting erbrachte das Ergebnis, dass Oxid- und Karbidbildner zwar grundsätzlich das Potential besitzen, metallische Oberflächen gegen Coking und damit Metal Dusting zu schützen, bei schlecht haftenden Sputterschichten aber das Problem der Differenz der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Legierung und Beschichtung auch bei vergleichsweise dünnen Schichten dominiert. Hingegen hat sich gezeigt, dass bestimmte vergleichsweise oxidationsstabile Metalle auch gegen Coking und Metal Dusting stabil sind (Kupfer, Zinn). Da Kupfer als Legierungselement bereits von mehreren Arbeitsgruppen weltweit intensiv untersucht wird sowie aus Kostengründen, wurde Zinn als innovativer Ansatz gewählt. Es stellte sich heraus, dass thermisch stabile Nickel-Zinn-Phasen auf unterschiedlichen Werkstoffen erzeugt werden können, die ebenfalls oxidationsstabil sind und einen sehr leistungsfähigen Schutz vor Coking und Metal Dusting bieten. Dabei wurden Schichtdicken von 2 bis 15µm untersucht. Der innovative Ansatz liegt u.a. darin, dass die Beschichtung während der Auslagerung metallisch bleibt sowie als Diffusionsschicht mit dem Werkstoff „verwachsen“ ist und daher eine bessere Anhaftung zur Legierung aufweist. Des Weiteren werden sowohl Eisen als auch Nickel daran gehindert Coking und Metal zu katalysieren und dies direkt durch die Bindung an das Zinn.

Die intermetallische Nickel-Zinn-Phase bildet sich durch die Diffusion von Zinn in austenitische Werkstoffe oder Nickelbasislegierungen. Diese beschichteten Proben wiesen eine sehr hohe Beständigkeit unter Metal Dusting-Bedingungen auf, jedoch führte die innere Oxidation von Chrom unter der intermetallischen Nickel-Zinn-Phase zu Anhaftungsproblemen.

Auf ferritischen oder niedriglegierten Werkstoffen muss eine Nickelschicht vorgelegt werden, um die Diffusion von Zinn zu gewährleisten. Für die hier erfolgten Untersuchungen wurde die elektrochemische Vernickelung verwendet. Eine Nickel-Zinn- äquivalente Eisen-Zinn-Schicht kann auf dem Weg der direkten Diffusion von Zinn in den Werkstoff nicht hergestellt werden. Sie bildet sich allerdings während der Auslagerung durch die Diffusion von Eisen durch die intermetallische Nickel-Zinn-Schicht an die Oberfläche. Diese Eisen-Zinn-Phase kann auf einer interstitiellen Gitterposition Kohlenstoff aufnehmen, katalysiert jedoch nicht die epitaktische Ausscheidung von Graphit, wie es für Zementit beobachtet wurde. Es kam zu einem begrenzten Massenzuwachs begründet durch die Aufnahme von Kohlenstoff in die äußerste Schicht. Die Kinetik muss noch untersucht werden.

Die Korrosionsbeständigkeit unter Metal Dusting-Bedingungen der Werkstoffe Alloy 800, sowie 13CrMo44 konnte um ein Vielfaches erhöht werden.

7. Ausblick

Zusammenfassend hat das Projekt 15237N gezeigt, dass Zinn als katalytischer Inhibitor des Metal Dusting-Prozesses geeignet ist. Die Korrosion durch Kohlenstoff wurde vollständig unterdrückt. Jedoch hat sich im Verlauf des Projekts gezeigt, dass es zu Komplikationen hinsichtlich der Werkstoffauswahl kommen kann, da starke Oxidbildner zu innerer Oxidation während der Auslagerung führen und daher der Anhaftung entgegen wirken. Zum anderen wirken genau diese Oxidbildner als Diffusionsbarriere gegen die Eisendiffusion durch die intermetallische Schicht an die Probenoberfläche, welche die Bildung der Fe_3SnC -Phase zur Folge hat. Daher müssen Beschichtung und Werkstoff noch aufeinander abgestimmt werden. Diese Optimierung ist Gegenstand des inzwischen begonnenen Fortsetzungsvorhabens.

- [1.] D. J. Young, *High Temperature Oxidation and Corrosion of Metals*, Elsevier, **2008**.
- [2.] A. Schneider, H. Viehhaus, G. Inden, H. J. Grabke, E. M. Müller-Lorenz, *Mater. Corr.*, **1998**, 49, 336.
- [3.] C. H. Toh, P. R. Munroe, D. J. Young, K. Foger, *Mat. High Tem.*, **2003**, 20, 129.
- [4.] Z. Zeng, K. Natesan, V. A. Maroni, *Ox. Met.*, **2002**, 58, 147.
- [5.] U. Seip, M. C. Tsai, K. Christmann, J. Küppers, G. Ertl, *Surf. Sci.*, **1984**, 139, 29.
- [6.] W. Andreoni, C. M. Varma, *Phys. Rev. B*, **1981**, 23, 437.
- [7.] D. J. Young, *Mater. Corr.*, **1999**, 50, 675.
- [8.] E. Essuman, G. H. Meier, M. Hänsel, W. J. Quadackers, *Ox. Met.*, **2008**, 69, 143.
- [9.] M.Fowles, P.E.J.Abbott, and B.J.Crewdson; Metal passivation in a heat exchange reformer. *WO.2003,051771*. (**2003**).
- [10.] Y. Nishiyama, K. Moriguchi, N. Otsuka, T. Kudo, *Mater. Corr.*, **2005**, 56, 806.
- [11.] J. Zhang, D. M. I. Cole, D. J. Young, in *Proceedings of the EFC Workshop 2004*.
- [12.] Y. H. Chin, D. L. King, H.-S. Roh, Y. Wang, S. M. Heald, *J. Catalysis*, **2006**, 244, 153.
- [13.] C. Rosado, M. Schütze, *Mater. Corr.*, **2003**, 54, 831.
- [14.] J. Zhang, M. Safarzadeh, D. J. Young, *Ox. Met.*, **2008**, 70, 15.
- [15.] H. J. T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.*, **1944**, 63, 125.
- [16.] C. L. Briant, H. J. Grabke, *Mater. Sci. Forum*, **1989**, 46, 253.
- [17.] H. H. Stadelmaier, L. J. Hütter, *Acta Metall.*, **1959**, 7, 415.

Vorträge

- C. Geers, T. Weber, M. Schütze; **New approach for the inhibition of carbon deposition on steel surfaces under Metal Dusting conditions**, EUROCORR 2008: Edinburgh, September 7-11, 2008.
- C. Geers, M. Schütze; **Intermetallische Phasen als neuer Ansatz gegen Coking und Metal Dusting**, GfKorr Meeting - AG Hochtemperaturkorrosion: Frankfurt am Main, Dezember 11, 2008.
- C. Geers, M. Schütze; **New surface protection system against Metal Dusting**, **NACE Corrosion 2009**: Atlanta (USA), März, 22-27, 2009.
- C. Geers, M. Schütze; **Non-oxidizing intermetallic phases as an alternative to oxide forming coatings against coking and metal dusting**, 6. Aachener Ölwärme-Kolloquium: Hamburg, September, 16-17, 2009.
- C. Geers, M. Schütze; **Inhibition of metal dusting by an intermetallic Ni-Sn coating**, EFC Workshop 2009; Frankfurt, 30. September - 02. Oktober, 2009.
- C. Geers, M. Schütze; **Selective inhibition of metals on material surfaces catalyzing the metal dusting process**, 216th ECS Meeting, Wien; Oktober, 4-9, 2009.

Poster

- C. Geers, M. Schütze; **Poster: Ni-Sn Intermetallics as Inhibitors to Metal Dusting**, 16. DECHEMA- Jahreskolloquium 2008, Frankfurt am Main.
- C. Geers, M. Schütze; **Poster: Ni-Sn Intermetallics as Inhibitors to Metal Dusting**, 17. DECHEMA- Jahreskolloquium 2009, Frankfurt am Main.

Veröffentlichungen

- C. Geers, M. Schütze; **Non-oxidizing intermetallic phases as an alternative to oxide forming coatings against coking and metal dusting**, Proceeding des 6. Aachener Ölwärme Kolloquiums, Hamburg, Shaker Verlag, p. 204-209, 2009.
- C. Geers, M. Schütze; **Selective inhibition of metals on material surfaces catalyzing the metal dusting process**, ECS Transactions, accepted.
- C. Geers, M. Schütze, **New surface protection system against Metal Dusting**, Proceedings NACE Corrosion 2009, Atlanta.
- C. Geers, T. Weber, M. Schütze, **New approach for the inhibition of carbon deposition on steel surfaces under Metal Dusting conditions**, Proceedings der EUROCORR 2008, Edinburgh.

Exponat

Das Projekt wurde in Form eines Exponats auf dem AusstellungskongressACHEMA 2009 in Frankfurt am Main der Industrie präsentiert.

Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

Danksagung

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