Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

1: DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt/Main

2: BAM - Bundesanstalt für Materialforschung und Prüfung, Berlin

zu dem über die

im Rahmen des Programms zur
Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF)

vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie
aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

geförderten Vorhaben **16432 N**

Entwicklung eines neuartigen korrosionsfesten Schutzschichtsystems für einen Prozess zur thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu Düngemitteln

(Bewilligungszeitraum: 01.12.2009 - 31.05.2012)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt/Main — FS 1: Prof. Dr. M. Schütze

Berlin — FS 2: Dr. C. Adam

Ort, Datum

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

Gefördert durch:

Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

Zur Erschließung anthropogener Phosphorquellen wurde an der BAM ein Prozess zur Umwandlung von Klärschlammasche in Phosphordünger entwickelt. Die erforderliche Entfernung der Schwermetalle erfolgt in hoch Chlor- oder Chlorwasserstoffhaltigen Atmosphären bei 1000°C. Zur wirtschaftlichen Umsetzung dieses Verfahrens muss ein Ofenwerkstoff verwendet werden, der unter diesen extremen Korrosionsbedingungen beständig ist. Solche Werkstoffe sind derzeit nicht verfügbar.

Ziel des Projektes war es, ein unter den Prozessbedingungen beständiges Schutzschichtsystem zu finden, das für die großtechnische Umsetzung geeignet ist. Dazu wurde die Entwicklung eines neuartigen Schutzschichtsystems angestrebt, das die hohe chemische Beständigkeit einer Keramik als Deckschicht mit den hervorragenden Materialeigenschaften eines Metalls als Trägerwerkstoff kombiniert.

Die Schichten wurden durch thermisches Spritzen als großtechnisch einsetzbare Applikationsmethode aufgebracht. Es wurden Systeme aus verschiedenen Keramiken (Korund, Magnesiumoxid, Aluminium-Magnesium-Spinell, Y-stabilisiertes Zirkoniumoxid, sowie Mischungen von Spinell bzw. Korund mit MgO) in Kombination mit einem neuartigen Haftvermittler auf NiAlMo-Basis untersucht.

Die Versuche zeigten, dass diese neu entwickelte Haftvermittlerschicht unter einer Keramik mit geringer Durchlässigkeit für Sauerstoff bzw. bei geeigneter Vorbehandlung (Voroxidation bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken) eine dichte Oxiddeckschicht bildet. Sie verzögert selbst unter diesen extremen Bedingungen das Fortschreiten der Korrosion und übertrifft in ihrer korrosionsinhibierenden Wirkung alle bekannten metallischen Systeme (wie z.B. auch bekannte kommerzielle NiCrAlY-Haftvermittler oder Nickelbasis-Superlegierungen) bei weitem.

Die Schichthaftung der keramischen Deckschichten ist dabei von der Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten auf das Gesamtsystem abhängig. Zusätzlich werden eine niedrige Sauerstoffleitfähigkeit bei gleichzeitig hoher Korrosions- und Abrasionsbeständigkeit benötigt. Mit Hilfe der Erkenntnisse aus dem Projekt lässt sich durch eine Modifikation des Haftvermittlers die Haftung der Deckschicht verbessern, so dass eine Einsatzmöglichkeit im direkten Reaktorbetrieb zu erwarten ist.

Auf diese Weise wurde im Rahmen dieses Projektes eine Beschichtungslösung entwickelt, die alle bekannten metallischen Systeme bei weitem übertrifft und sich für den Einsatz unter chlorhaltigen Hochtemperaturbedingungen eignet.

Das Ziel des Projektes wurde somit erreicht.

Inhaltsverzeichnis

1 Hintergrund 4

2 Ausgangsmaterialien 5

2.1 Ausgangspulver für thermisches Spritzen 5

2.2 Nickelbasislegierungen 6

2.3 Ausgangsmaterialien für NiAlMo-Schmelzproben 7

3 Experimenteller Aufbau 7

3.1 Probenherstellung 7

3.2 Statische Auslagerungsversuche 9

3.3 Untersuchungen im Pendelrohrofen 10

4 Ergebnisse 12

4.1 Erschmelzen von NiAlMo-Versuchslegierungen 12

4.2 Mit NiAlMo Haftvermittler beschichtete Proben ohne Keramikdeckschicht 14

4.3 Al_2O_3 auf NiAlMo Haftvermittler // Rundproben 17

4.4 Spinell auf NiAlMo Haftvermittler // Rundproben 25

4.5 Al_2O_3 + MgO auf NiAlMo Haftvermittler // Rundproben 29

4.6 Mischungsreihe Spinell – Spinell/MgO – MgO/Spinell – MgO 33

4.7 ZrO_2-$8Y_2O_3$ auf NiAlMo- bzw. NiCrAlY-Haftvermittler 45

5 Schlussfolgerungen 53

6 Ausblick 55

7 Förderhinweis 57

8 Ergebnistransfer 57

8.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende 57

8.2 Wissenschaftlich-technische Erfolgsaussichten nach Projektende 58

8.3 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit 59

8.4 Angaben zur Finanzierbarkeit der industriellen Umsetzung 59

8.5 Transfer der Forschungsergebnisse 59

8.6 Liste der im Zusammenhang mit dem Projekt erstellten Publikationen 60

8.7 Bezug zum Verwendungsnachweis 61

8.8 Gewerbliche Schutzrechte 61

1 Hintergrund

Der kontinuierliche Abbau der primären Phosphorvorkommen wird in absehbarer Zeit zu einer weltweiten Verknappung der Phosphorreserven führen. Phosphor ist ein essentielles Element für Mensch, Tier und Pflanze, das durch entsprechende Phosphordüngung von Nutzpflanzen in den Kreislauf eingebracht wird. Die Monopolstellung weniger Hauptexportländer führt zu einer angespannten Lage auf dem Weltmarkt, auf den Europa mit kaum nennenswerten Phosphatvorkommen nahezu vollständig angewiesen ist. Vor diesem Hintergrund wurde von der BAM Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung ein thermochemisches Verfahrenskonzept entwickelt, mit dem die großtechnische Herstellung von Phosphordüngern aus Klärschlammaschen ermöglicht werden soll. Hierbei werden die Klärschlammaschen durch eine Drehrohrofenbehandlung in Atmosphären mit hohen Gehalten an molekularem Chlor oder Chlorwasserstoff und bei Temperaturen bis 1000°C durch Bildung und Abtrennung flüchtiger Schwermetallchloride von Schwermetallen befreit, wobei der Drehrohrofen zur Minimierung der Volumenströme indirekt beheizt wird. Die stark korrosiven Prozessbedingungen stellen dabei höchste Anforderungen an den zu verwendenden Werkstoff, die von konventionellen Ofenbaumaterialien für die Großtechnik nicht erfüllt werden. Das Verfahren wurde im inzwischen abgeschlossenen EU-Projekt SUSAN ausgearbeitet. Im Rahmen eines im Eurostars-Programm der EU geförderten Folgeprojektes (SUSYPHOS) wurden weitere Untersuchungen und Optimierungen durchgeführt, die die Grundlage für die ökonomische Anwendung des Verfahrens im Industriemaßstab bilden. Ohne die Entwicklung einer geeigneten Werkstofflösung ist eine wirtschaftlich vertretbare Umsetzung jedoch nicht durchführbar.

Im IGF-ZUTECH Projekt Nr. 224 ZN wurden bereits verschiedene Werkstoffe auf ihre Beständigkeit unter prozessähnlichen Bedingungen untersucht. Bis auf Korund und Quarzglas zeigten alle eingesetzten Materialien schwere Korrosionsschäden. Diese Werkstoffe wurden unter den extremen Bedingungen praktisch nicht angegriffen und erwiesen sich als chemisch außerordentlich beständig. Die große Bruchgefahr des Materials führt allerdings zu erheblichen sicherheitsrelevanten Bedenken. Darüber hinaus ist die Herstellung großer gasdichter Anlagenkomponenten mit Korund oder Quarzglas derzeit nicht möglich. Aus diesem Grund bestand aus Sicht der Projektpartner und des projektbegleitenden Ausschusses Bedarf an der Entwicklung einer neuen Werkstofflösung, in der die hervorragende chemische Beständigkeit des Korunds mit den ausgezeichneten mechanischen Eigenschaften metallischer Werkstoffe vereint wird.

Dazu wurde die Entwicklung eines neuartigen Schutzschichtsystems angestrebt, das die hohe chemische Beständigkeit einer Korund- oder vergleichbarer Keramik als Deckschicht mit den hervorragenden Materialeigenschaften eines Metalls als Trägerwerkstoff kombiniert. Die Haftung der keramischen Schicht an der metallischen Basis muss auch bei mechanischer, insbesondere abrasiver Beanspruchung gewährleistet sein. Gleichzeitig dürfen korrosive Medien, die durch Poren und Risse der Deckschicht diffundieren, nicht bis zu dem metallischen Trägermaterial vordringen, da die sich dort bildenden Korrosionsprodukte die darüberliegende keramische Schicht absprengen würden. Der im Projekt verfolgte Ansatz eines **zweilagigen Schutzschichtsystems** basiert auf dem zusätzlichen Einsatz einer speziellen Haftvermittlerschicht. Neben einer korrosionsinhibierenden Wirkung durch Oxidschichtbildung erfüllt sie zum einen eine ausgleichende Funktion zwischen der unterschiedlichen thermischen Ausdehnung von keramischer Schicht und metallischem Trägerwerkstoff und wirkt zum anderen als Diffusionssperre für die korrosiven Medien.

Das Vorhaben wurde in Kooperation zwischen DECHEMA e.V. und GfKORR – Gesellschaft für Korrosionsschutz e.V. – durchgeführt.

2 Ausgangsmaterialien

2.1 Ausgangspulver für thermisches Spritzen

Als Ausgangsmaterialien für das thermische Spritzen wurden nach vorherigem Screening bezüglich der theoretischen Korrosionsbeständigkeit und Verschleißbeständigkeit, basierend u.a. auf thermodynamischen Berechnungen und Erfahrungen, folgende Werkstoffe ausgewählt:

- Ni22Cr10Al1.0Y (Haftvermittler, Zwischenschicht)
- NiAl32Mo20.3 (Haftvermittler, Zwischenschicht)
- Al_2O_3 (Deckschicht)
- Al-Mg-Spinell (Deckschicht)
- Al_2O_3 + MgO (Deckschicht)
- Spinell / MgO (Deckschicht)
- ZrO_2-$8Y_2O_3$ (Deckschicht)

Ni-basierte Legierungen wurden als Haftvermittler auf Grund der sehr guten mechanischen Eigenschaften gepaart mit einer guten Korrosionsbeständigkeit gewählt. Des Weiteren dienen Sie infolge ihres thermischen Ausdehnungskoeffizienten, der zwischen der verwendeten kommmerziellen Nickel-Basislegierung (Alloy 602 CA) und der Keramikschicht liegt, als Ausgleichsschicht, die thermisch induzierte Spannungen reduzieren und so vorzeitigem Abplatzen bei thermischer Wechselbeanspruchung vorbeugen soll.

Korund (Al_2O_3) wurde auf Grund der hervorragenden chemischen Beständigkeit kombiniert mit guten mechanischen Eigenschaften (hohe Härte) gewählt. Yttrium stabilisiertes Zirkonoxid besitzt zwar eine geringere Härte als Al_2O_3, weist jedoch einen deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten ($13 \cdot 10^{-6}$/K gegenüber $7{,}5 \cdot 10^{-6}$/K beim Al_2O_3) auf, der nahe am Substrat (ca. $17{,}5 \cdot 10^{-6}$/K) liegt. Dies ist vorteilhaft in Bezug auf thermisch induzierte Spannungen, die bei Mehrschichtsystemen zum Abplatzen der Schicht führen können.

2.2 Nickelbasislegierungen

Für die Untersuchungen im Rahmen des Projekts wurde von der Firma Schmidt + Clemens GmbH + Co. KG Material aus dem hochwarmfesten und sehr oxidations- und korrosionsbeständigen Werkstoff Alloy 602 CA (2.4633) in Form von Gussblöcken (Abb. 1) sowie einem Segment eines Schleuderguss-Drehrohres (Abb. 2) zur Verfügung gestellt.

Abb. 1: Gussblöcke aus der hochwarmfesten Nickelbasislegierung 602 CA. Aus diesen Blöcken wurden Zylinderproben und Plättchen gefertigt. Maßangaben in cm.

Abb. 2: Segment eines durch Schleuderguss hergestellten Drehrohres in der Gesamt- und der Frontansicht. Die Innenwölbung des Rohres ist deutlich zu erkennen. Proben mit dieser Innenwölbung spiegeln an dieser ziemlich genau die angestrebte Zielgeometrie wider. Maßangaben in cm.

Letzteres weist ein homogeneres, dichteres Gefüge als die Gussblöcke auf. Metallische Nickelbasislegierungen besitzen eine ausgezeichnete Temperaturwechselbeständigkeit, eine hohe Bruchfestigkeit, Duktilität, und sind gut verarbeitbar. Allerdings reagieren die reinen metallischen Werkstoffe bereits bei niedrigeren Temperaturen (<1000°C) mit dem in der Atmosphäre enthaltenen Chlor zu flüchtigen Metallchloriden:

$$x\,M + y/2\,Cl_2 \rightarrow M_xCl_y \qquad (M = \text{vor allem Ni, Cr, Fe}) \qquad (1)$$

Durch den starken Materialverlust wird der Werkstoff dabei bereits nach kurzer Kontaktzeit vollständig zerstört.

Die Gussblöcke wurden durch Erodieren zu zylinderförmigen, beidseitig abgerundeten Probenkörpern aufgearbeitet. Zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit verschiedener Keramiken wurden Plättchen zur einseitigen Beschichtung aus dem Werkstoff gearbeitet. Aus dem Rohrsegment wurden Probenkörper gefertigt, bei denen die typische Innenkrümmung des Drehrohres erhalten blieb. Dadurch sind speziell die gewölbten Seiten der aus dem Rohrsegment präparierten Probenkörper nahe an der Zielgeometrie eines innen beschichteten Drehrohres. Abb. 3 zeigt Beispiele für die unterschiedlichen Probenkörper.

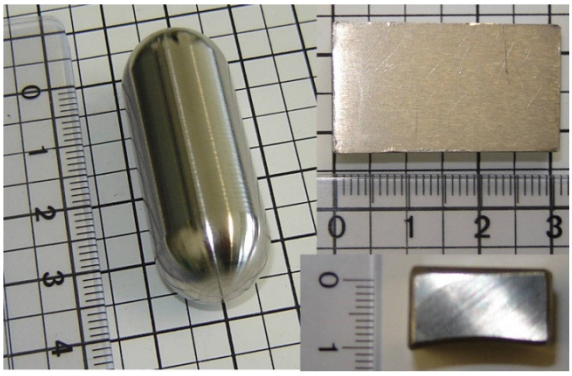

Abb. 3: Beispiele für Probenkörper, jeweils vor dem Aufbringen des Haftvermittlers und der Keramik. Links Zylinderprobe aus dem Gusskörper, rechts oben Plättchen für die einseitige Beschichtung, ebenfalls aus dem Gusskörper erhalten, rechts unten Probekörper aus dem Rohrsegment, bei dem die Innenwölbung des Rohres erhalten ist. Maßangaben in cm.

2.3 Ausgangsmaterialien für NiAlMo-Schmelzproben

Die NiAlMo-Vollmaterial-Proben zur Untersuchung von thermischem Ausdehnungskoeffizient und Korrosionsbeständigkeit wurden aus Drahtmaterial mit >99,9% Reinheit erschmolzen (Tabelle 1).

Material	Durchmesser	Reinheit	Bezugsquelle
Aluminium	0,81mm	99,999%	Alfa Aesar
Molybdän	1,0mm	99,95%	Chempur
Nickel	1,0mm	99,98%	Alfa Aesar

Tabelle 1: Metalldrähte als Ausgangsmaterialien für NiAlMo-Schmelzproben

3 Experimenteller Aufbau

3.1 Probenherstellung

3.1.1 Beschichtung

Die Probenbeschichtung erfolgte mittels thermischen Spritzens. Hierbei wird ein definierter Spritzwerkstoff (Pulver, Draht, etc) der Energiequelle zugeführt und in dieser auf- bzw. angeschmolzen. Die Partikel nehmen in der Energiequelle thermische

Energie auf, und ihre Beschleunigung über die Prozessgase sorgt für die kinetische Energie, um auf der präparierten (aufgerauten) Bauteiloberfläche einen Schichtaufbau zu erzeugen. Beim Auftreffen der teigigen oder geschmolzenen Partikel kommt es zur Deformation / Erstarrung / Abkühlung und einer mechanischen Verklammerung mit dem Substrat und den benachbarten Partikeln. Mit mehreren Übergangen können weitere Schichtlagen aufgetragen werden, so dass Schichtdicken von etwa 10 µm bis in den mm-Bereich erzeugt werden können (siehe Abb. 4).

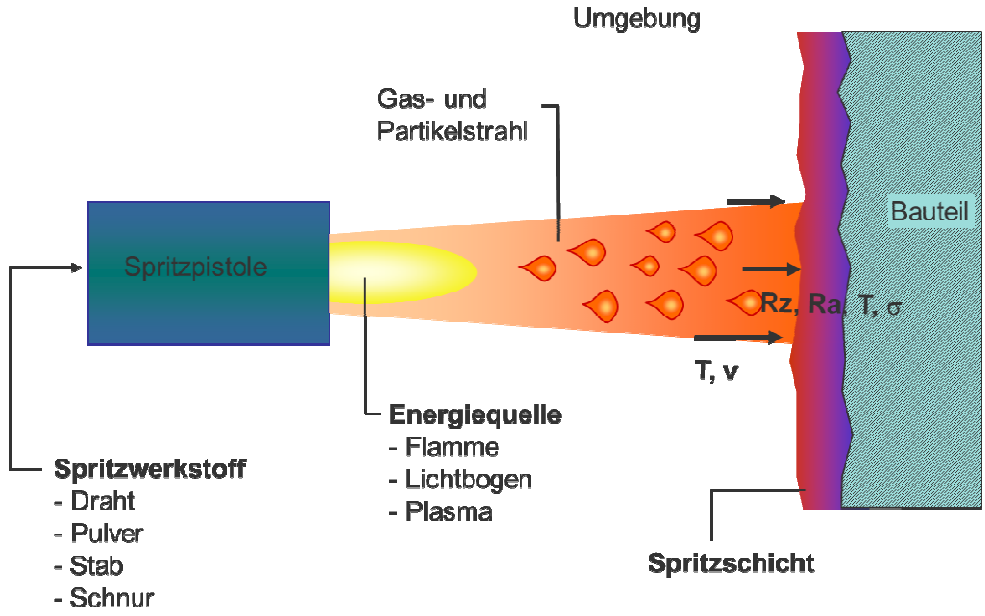

Abb. 4: Prinzip Thermisches Spritzen

In diesem Projekt wurden rechteckige Flachproben, Stäbe und Rohrkörper. beschichtet. Bei den Keramikschichten / Kompositen kam auf Grund der hohen Schmelzpunkte von Oxidkeramiken atmosphärisches Plasmaspritzen (APS) zum Einsatz. Für den Haftvermittler wurde aufgrund von technischen Schwierigkeiten anstelle des ursprünglich geplanten Hochgeschwindigkeits-Flammspritzens (HVOF) ebenfalls APS eingesetzt.

3.1.2 Erschmelzen von NiAlMo-Versuchslegierungen

Die Herstellung mehrerer Versuchslegierungen mit unterschiedlichen Molybdängehalten erfolgte in einem Laborlichtbogenofen mit Wolframelektrode und wassergekühlter Tiegelplatte aus Kupfer. Mit diesem Ofen konnten jeweils etwa 4g einer Legierung in Stäbchenform erschmolzen werden. Die Ausgangsmetalle für die Versuchslegierungen lagen als Drähte vor. Sie wurden gemäß der gewünschten Zusammensetzung eingewogen, bei leichtem Argon-Unterdruck in der Probenkammer aufgeschmolzen und durch mehrfaches Umschmelzen homogenisiert.

3.2 Statische Auslagerungsversuche

3.2.1 Untersuchungen in korrosiver Atmosphäre

Die statischen Korrosionsexperimente wurden in einem mit drei Quarzglasrohren bestückten Drei-Zonen-Modulrohrofen durchgeführt. Dazu wurden die Proben in Korundtiegel platziert und die so bestückten Tiegel bei 1000°C (Aufheizrate: 5°C/min) in einer Gasmischung von 10% Chlor in synthetischer Luft bei einem Gesamtgasfluss von 4-5 l/h ausgelagert. Während der Aufheiz- und der Abkühlphasen wurde der Ofen mit Argon gespült und die Versuchsatmosphäre (10% Cl_2 in synth. Luft) erst bei Erreichen der Versuchstemperatur zugeschaltet. Die Neutralisation des verwendeten Chlorgases durch Umsetzung zu Natriumhypochlorit erfolgte in einer Rieselkolonne mit 10%-iger Natronlauge. Der schematische Aufbau der Versuchsanlage ist in Abb. 5 dargestellt.

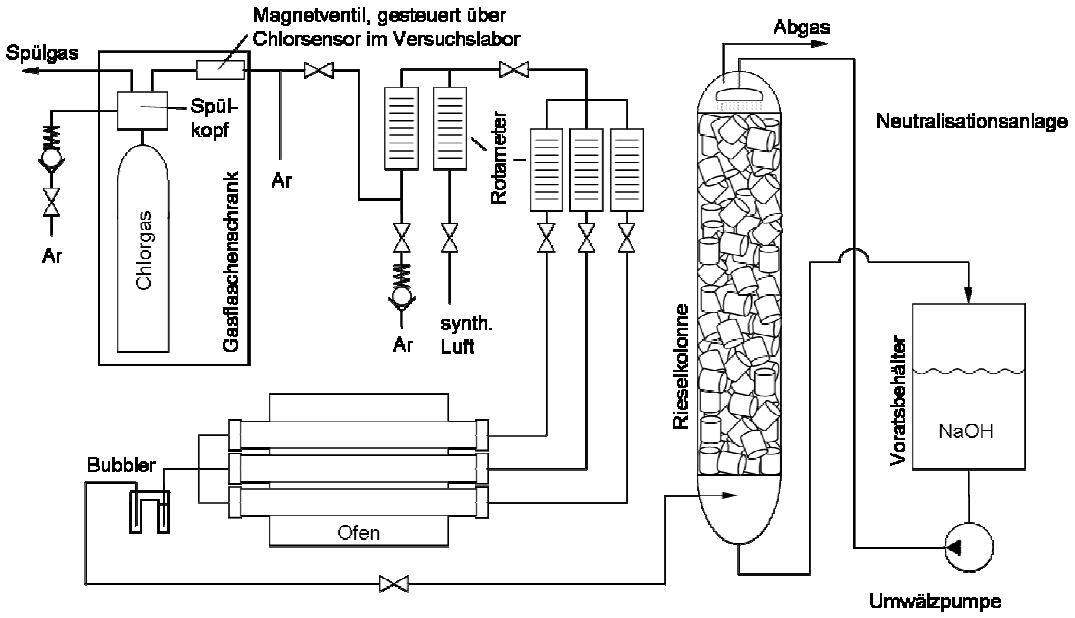

Abb. 5: schematischer Aufbau der Chlorversuchsanlage für die statischen Auslagerungsversuche

3.2.2 Untersuchungen zur Haftfestigkeit und Rissbeständigkeit der Beschichtungen in Luft

Zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit und der Haftfestigkeit der unterschiedlichen Beschichtungssysteme wurden die Proben bei niedrigst möglichem Vorschub vorsichtig getrennt und unter synthetischer Luft mit Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 1, 2 und 5K/min auf 1000°C aufgeheizt. Zur Detektion von entstehenden Rissen sowie Abplatzung der Schichten unter dieser thermischer Belastung wurde die akustische Emission der Proben während des Aufheizens bzw. Abkühlens mittels zweier Schallabnehmer detektiert, welche über punktverschweißte Platindrähte mit der Probe verbunden waren.

3.3 Untersuchungen im Pendelrohrofen

3.3.1 Untersuchungen in korrosiver Atmosphäre

Zur Untersuchung der Beständigkeit der Schutzschichten unter Bedingungen, die denen des Behandlungsprozesses möglichst nahe kommen, wurden entsprechende Proben in Langzeitexperimenten im Pendelrohrofen untersucht. Dazu wurde je ein allseitig beschichteter Probekörper zusammen mit 200 g Klärschlammasche in einem bauchigen Quarzglasreaktor vorgelegt und im schwachen Luftstrom (ca. 0,7 l/min) unter ständiger Pendelbewegung mit 4 K/min auf 1000°C erhitzt. Die rhythmische Pendelbewegung des Reaktors um ca. 320° simuliert die Bewegung eines Drehrohres. Die Klärschlammasche stellt hierbei das abrasive Medium dar. Das verhältnismäßig hohe Gewicht der Probenkörper und die damit verbundene Gefahr eines Reaktorbruches zwangen allerdings zum Verzicht auf im Reaktor angebrachte Durchmischer. Nach einer Stunde Haltezeit bei 1000°C im Luftstrom wurde die Atmosphäre gegen eine Mischung aus Luft und 10% oder 20% Chlorgas bzw. 30% Chlorwasserstoff ausgetauscht. Die Einstellung des Gasvolumenstromes erfolgte über Massendurchflussregler (Chlor bzw. Chlorwasserstoff und Luft getrennt). Der ausgangsseitige Teil des Reaktors führte in einen starren Teflonbehälter, in dem der größte Teil des Kondensats abgeschieden wurde. Die Dichtung zwischen pendelndem Reaktor und fest montiertem Teflonbehälter erfolgte durch eine Dichtlippe aus Viton oder PTFE. Der Chlor- bzw. HCl-haltige austretende Gasstrom wurde durch Thiosulfat und NaOH-Lösungen (Cl_2) bzw. nur durch NaOH-Lösungen (HCl) neutralisiert.

Nach vollständigem Austausch der Reaktoratmosphäre wurde der Reaktor durch einen eingangsseitigen Absperrhahn und einen Hahn am Ausgang des Teflonbehälters gasdicht verschlossen und die Behandlung fortgesetzt. Ein Schema der Behandlungsanlage zur gleichzeitigen abrasiven und korrosiven Beanspruchung der Werkstoffe ist in Abb. 6 dargestellt.

Während der Behandlung wurde die Atmosphäre 2x täglich erneuert. Nach ca. 90 bis 130 Stunden wurde der Reaktor bei Beibehaltung der Pendelbewegung mit 4 K/min auf ca. 30°C oder darunter abgekühlt, wobei die korrosive Cl_2- bzw. HCl-haltige Atmosphäre ab ca. 200°C durch Luft verdrängt wurde. Anschließend erfolgte der Ausbau der Probe.

Für die Untersuchungen wurde eine eisenreiche Klärschlammasche eines holländischen Erzeugers verwendet. In Tabelle 2 ist die Zusammensetzung der Klärschlammasche dargestellt.

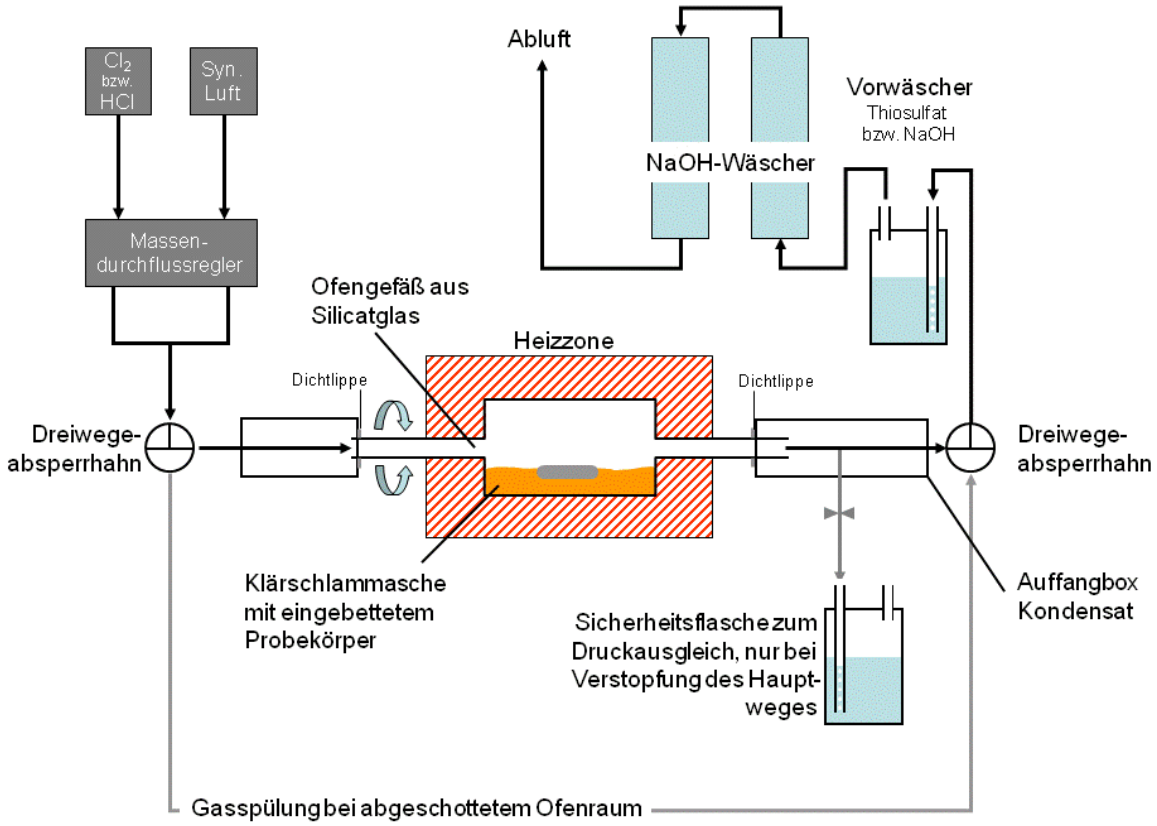

Abb. 6: Schema des Versuchsaufbaus zur Untersuchung des Korrosionverhaltens von Probekörpern bei gleichzeitiger abrasiver Belastung in Klärschlammasche und Luft-Chlor- bzw. Luft-Chlorwasserstoffatmosphäre. Der Aufbau wurde auch zur Überprüfung der thermischen Belastbarkeit der Probenbeschichtung verwendet, wobei jedoch keine korrosive Atmosphäre verwendet wurde.

	Ca	Si	Al	Mg	K	Na	Fe	P	S	Zn	Ti
m-%	14,3	9,0	4,4	1,7	1,2	0,4	10,9	9,6	1,8	0,3	0,5
	As	**Cd**	**Cr**	**Cu**	**Hg**	**Mn**	**Mo**	**Ni**	**Pb**	**Sn**	**Tl**
ppm	29	3	121	1224	<0,07	1000	24,6	57	251	51	<0,6

Tabelle 2: Zusammensetzung der verwendeten Klärschlammasche nach Totalaufschluss. Bestimmung der Gehalte mittels ICP-AES.

Die Untersuchungsbedingungen kombinieren eine *korrosive* (hohe Temperatur, hoher Chlor- bzw. HCl-Gehalt, Chloridbildung in der Klärschlammasche) mit einer *abrasiven* (Oberflächenabtrag infolge der Reibungskräfte zwischen Partikeln der Klärschlammasche und der Probe) Beanspruchung der ausgewählten Probekörper. Die Probekörper sind chemischen Angriffen durch die Atmosphäre (v. a. Cl_2, HCl), Komponenten der Klärschlammasche (z.B. Alkalien) und Reaktionsprodukten (Reaktionen von Komponenten der Klärschlammasche mit Cl_2 oder HCl, wie z.B. gebildete

Metallchloride) ausgesetzt. Vor allem während der Aufheiz- und der Abkühlperiode treten zusätzlich thermisch induzierte Spannungen zwischen den Beschichtungen und dem Basiskörper infolge deren unterschiedlicher thermischer Ausdehnungskoeffizienten auf.

4 Ergebnisse

4.1 Erschmelzen von NiAlMo-Versuchslegierungen

Im Lichtbogenofen wurden stäbchenförmige Proben aus NiAl mit 1, 2, 3, 4, 5 und 15 at% Molybdän erschmolzen. Da die einzelnen Metalle sehr unterschiedliche Schmelzpunkte aufweisen, weichen die tatsächlichen Legierungszusammensetzungen leicht von der Einwaage ab (Tabelle 3).

	Gemessene Legierungszusammensetzung [at%]		
	Ni	**Al**	**Mo**
NiAl	46,75	53,25	0,00
NiAl1Mo	51,54	45,47	0,90
NiAl2Mo	49,44	48,72	1,84
NiAl3Mo	45,20	47,58	2,89
NiAl4Mo	48,68	47,67	3,68
NiAl5Mo	43,96	44,91	5,13
NiAl15Mo	44,05	41,97	13,99

Tabelle 3: Zusammensetzung der NiAlMo-Versuchslegierungen (Analyse am Querschliff durch EDX-Messungen im REM)

4.1.1 Ausgangszustand

Abb. 7 zeigt REM-Aufnahmen der Querschliffe verschiedener Proben mit 1, 2, 3 und 14at% Molybdän in NiAl. Die EDX-Analyse zeigt, dass die Löslichkeit von Molybdän in NiAl zumindest bei Raumtemperatur unter der Nachweisgrenze von 0,1% liegt. Daher liegt Molybdän nahezu ausschließlich in Form von Ausscheidungen (86Mo–10Al–4Ni, at.%) in der NiAl-Matrix vor. Durch die schnelle Abkühlung auf der Kupferplatte kann vor allem bei höheren Molybdängehalten eine unidirektional erstarrte Mikrostruktur beobachtet werden.

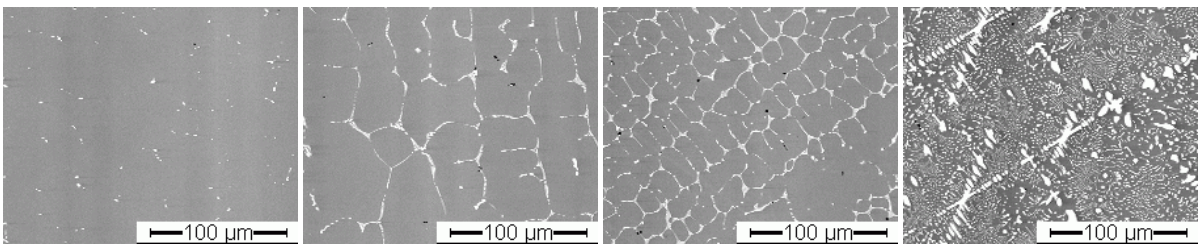

Abb. 7: REM-Aufnahmen (BSE) der Mikrostrukturen von NiAl mit 1, 2, 3 bzw. 14 at.% Molybdän

4.1.1.1 Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die Messung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten an erschmolzenem NiAlMo-Vollmaterial bestätigt, dass der Ausdehnungskoeffizient der Haftvermittlerschicht durch die Wahl einer geeigneten Legierungszusammensetzung zwischen ca. 12,5 und $15 \cdot 10^{-6}$/K angepasst werden kann (Abb. 8). Abweichende Messergebnisse für NiAl und NiAl1Mo könnten möglicherweise durch Wolfram-Verunreinigungen in den Proben verursacht sein.

Legierung	CTA [10^{-6}/K]
NiAl	12,59
NiAl1Mo	13,64
NiAl2Mo	14,79
NiAl3Mo	14,18
NiAl4Mo	14,01
NiAl5Mo	13,55
NiAl15Mo	12,71

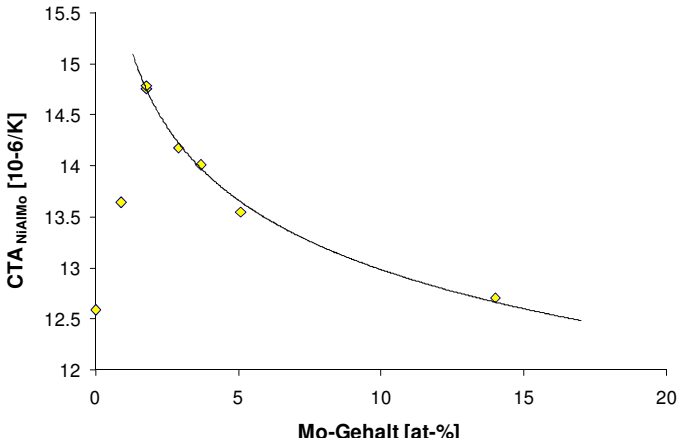

Abb. 8: Thermische Ausdehnungskoeffizienten der erschmolzenen NiAlMo-Legierungen

4.1.2 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

Untersuchungen zur Beständigkeit der unterschiedlichen Legierungen in chlorhaltigen Atmosphären (10% Cl_2 in synth. Luft) zeigen, dass kleine Mengen von Molybdän in NiAl die Korrosionsbeständigkeit deutlich erhöht. Während eine Probe aus reinem NiAl bereits nach 10 Stunden durch den Verlust von Aluminium als gasförmiges Aluminiumchlorid vollkommen durchkorrodiert war (5mm Probendurchmesser), weisen die Proben mit Molybdängehalten zwischen 1 und 14at% wesentlich geringere Korrosionsraten auf (Abb. 9).

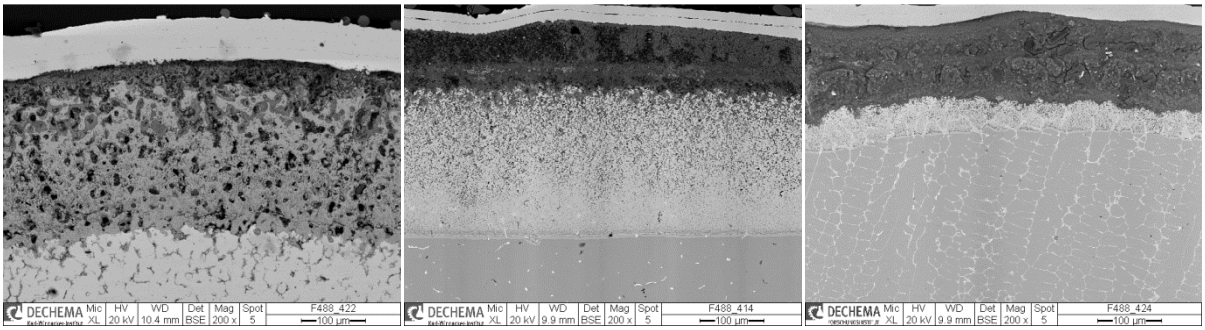

Abb. 9: Stark unterschiedliche Angriffstiefen bei Änderungen im Molybdängehalt: REM-Aufnahmen (BSE) von Proben mit 0, 1 und 2 at% Molybdän nach Auslagerung bei 1000°C in 10% Cl_2/synth. Luft (Querschliff)

Dabei bildet sich jeweils durch den Austrag von Aluminium ein poröser Nickelschwamm, in dem (vor allem bei höheren Molybdängehalten im Grundwerkstoff) auch Molybdän gelöst sein kann. Unter dieser Nickelzone findet man eine Aluminum-abgereicherte Diffusionszone aus Ni_3Al, die zeigt, dass die Korrosionskinetik durch die Diffusion bestimmt ist. Im äußeren Bereich ist stets Nickeloxid gemeinsam mit Nickelchloriden zu finden und darüber eine poröse Aluminiumoxidschicht.

Die Angriffstiefe nimmt mit steigendem Molybdängehalt erst ab, da Molybdän im Aluminium-verarmten Nickel-Gitter eingebaut wird, die weitere Diffusion von Aluminium nach außen behindert und vor allem dazu führt, dass Aluminium an der Oberfläche oxidiert und nicht als Chlorid ausgetragen wird. Diese Oxidschicht verlangsamt dann den weiteren Angriff. Bei 2at% erreicht die Angriffstiefe und damit die Korrosionsrate ein Minimum. Hier befinden sich die Abtragsraten von Nickel und Molybdän im Gleichgewicht. Bei höheren Molybdängehalten liegt bereits zu viel Molybdän an der Oberfläche vor. Es trägt in sauerstoffhaltigen Atmosphären als flüchtiges Oxid zu höheren Materialverlustraten bei, da der Angriff durch die Oxidschichtbildung zwar verlangsamt ist, aber das MoO_3 die Ausbildung einer durchgehenden Aluminiumoxidschicht verhindert. Da sich keine durchgehende thermisch gewachsene Al_2O_3-Schicht (TGO) bilden kann, ist das Material mit hohen Molybdängehalten als Haftvermittler nur bedingt geeignet.

4.2 Mit NiAlMo Haftvermittler beschichtete Proben ohne Keramikdeckschicht

4.2.1 Ausgangszustand

Der NiAlMo Haftvermittler wurde mittels APS aufgetragen und besitzt eine gleichmäßige, kompakte und porenarme Struktur. Die Gesamtzusammensetzung der Beschichtung entspricht exakt der Zusammensetzung des versprühten Ausgangspulvers. Die unterschiedlichen Phasen liegen darin gleichmäßig fein verteilt nebeneinander vor (Abb. 10).

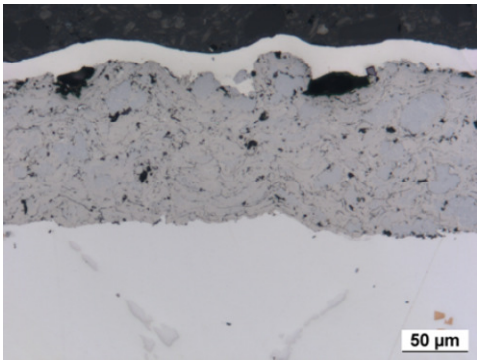

Abb. 10: mit NiAlMo-Haftvermittler beschichteter Probenkörper im Querschliff

4.2.2 Voroxidation und Untersuchung der thermischen Beständigkeit

Um die Beschichtung besser gegen den korrosiven Angriff zu schützen, wurden die mit NiAlMo Haftvermittler beschichteten Proben ohne keramische Deckschicht erst 50h bei 1000°C in Argon „voroxidiert“. Hier kann von einer Oxidation gesprochen werden, da der geringe Sauerstoffpartialdruck im technischen Argon bereits ausreichend ist, um das sauerstoffaffine Aluminum zu Aluminiumoxid umzusetzen.

Unter dem Aluminiumoxid sind Molybdän und Nickel als Metalle stabil und werden nicht oxidiert. So kann sich eine wenige µm dicke schützende Korunddeckschicht ausbilden (Abb. 11).

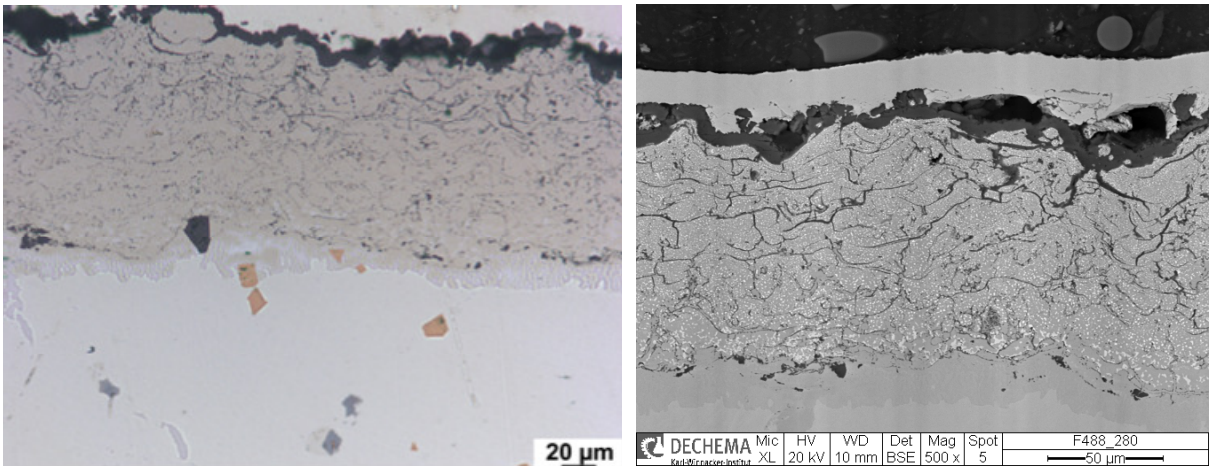

Abb. 11: Bei 1000°C 50h unter Argon voroxidierte NiAlMo-Schicht im Querschliff – licht- (links) und elektronenmikroskopische (rechts) Aufnahme

Bereits nach 50 Stunden Auslagerung bei 1000°C ist eine Umwandlung der Phasen in der Spritzschicht zu erkennen. Während im Ausgangszustand sehr viele fein verteilte metastabile Ni-Al-Mo-Phasen nebeneinander vorliegen, hat sich nach der Voroxidation ein zweiphasiges Gefüge in der NiAlMo-Schicht gebildet: das im BSE-Bild grau erscheinende NiAl und darin fein verteilte globuläre Mo-reiche helle Ausscheidungen. Zusätzlich bildet sich an der Substrat-Schicht-Grenzfläche eine aluminiumverarmte Diffusionszone aus. Sie resultiert aus der Auswärtsdiffusion von Aluminium, die notwendig ist, um das Oxid zu bilden.

4.2.3 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

Die voroxidierten Proben wurden anschließend in chlorhaltiger Atmosphäre ausgelagert. In Elementverteilungsbildern (Abb. 12) kann man die verschiedenen Korrosionsbereiche erkennen, die sich aus den unterschiedlichen Partialdrücken der korrosiven Gase (vor allem Chlor und Sauerstoff, aber auch Stickstoff) ergeben: Ganz außen befindet sich die Al_2O_3-Schicht aus der Voroxidation. Darunter – in Be-

reichen, wo während der Chlorbehandlung hohe Sauerstoffpartialdrücke vorherrschten – hat sich nun in den Rissen, Spalten und Poren zwischen den Spritzlamellen aus dem HVOF-Prozess bis in eine Tiefe von etwa 50µm ebenfalls Aluminiumoxid gebildet. Während in der sauerstoffreicheren oberen Zone der Spritzschicht Molybdän als flüchtiges Oxid ausgetragen wird und vergleichsweise wenig Molybdän-Ausscheidungen vorliegen, ist es in tieferen Zonen noch in seiner Ausgangsform als globulare Ausscheidungen vorhanden, in denen teilweise Chrom aus dem Grundwerkstoff gelöst ist.

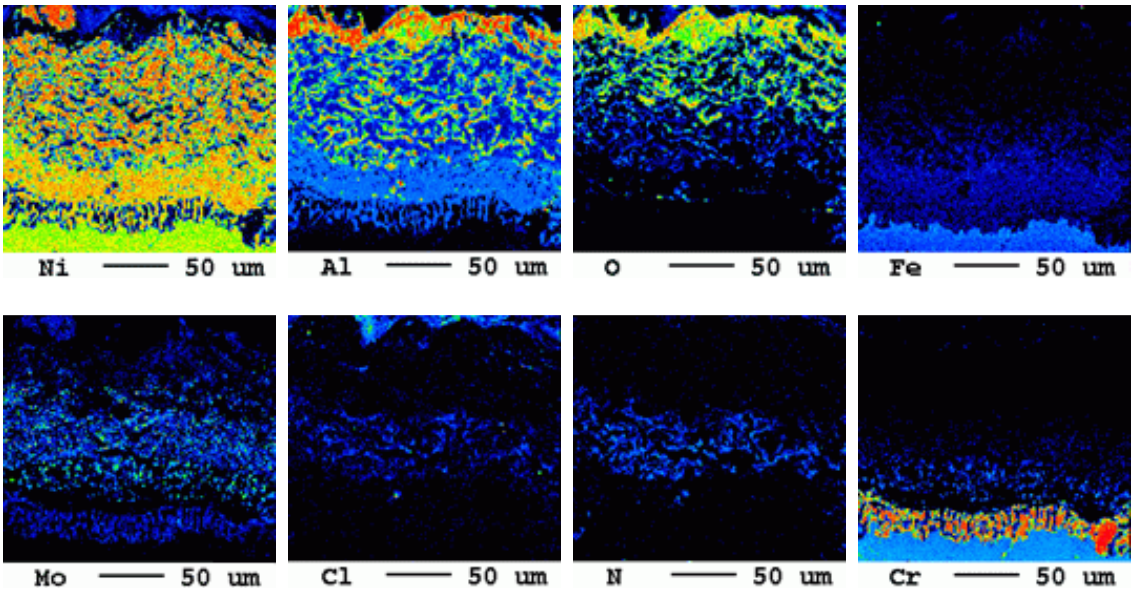

Abb. 12: Elementverteilungsbilder der voroxidierten NiAlMo-Haftvermittlerschicht im Querschliff nach 100h Auslagerung in chlorhaltiger Atmosphäre

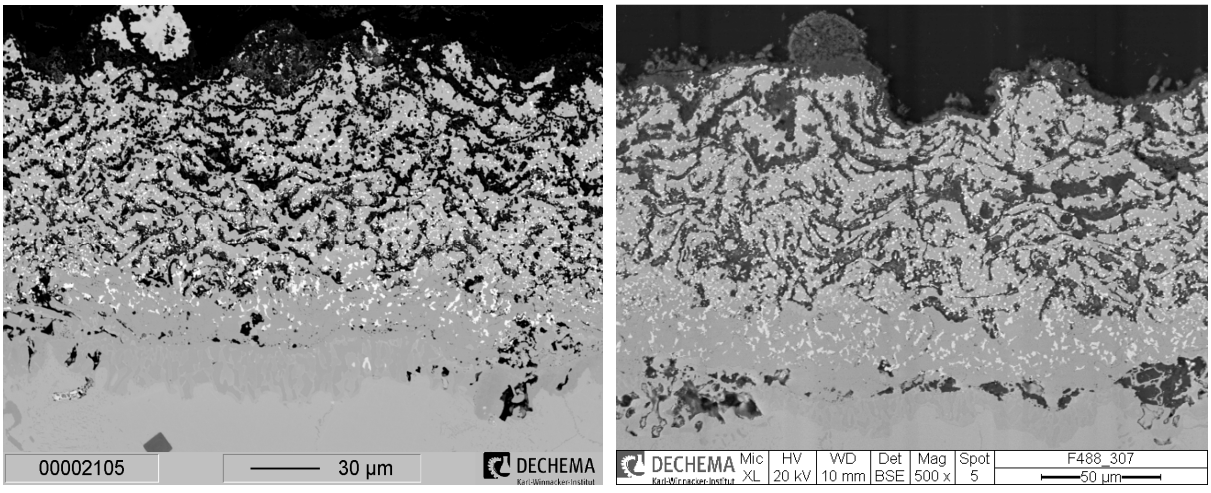

Abb. 13: NiAlMo-Haftvermittler links nach 100h und rechts nach 300h Auslagerung in chlorhaltiger Atmosphäre.

Die äußeren Bereiche der Schicht sind durch die Oxidation stark an Aluminium verarmt. Die darunter liegenden Bereiche bestehen hauptsächlich aus Nickel-reichem NiAl.

Nach weiterer Auslagerung für insgesamt 300 Stunden ändert sich an der Gesamttiefe des Korrosionsangriffs nur wenig. Durch die längere Auslagerungsdauer konnte der Sauerstoff aber auch in tiefere Bereiche der Schicht vordringen und dort durch die nun höheren Partialdrücke ebenfalls Aluminiumoxid bilden (Abb. 13).

4.3 Al_2O_3 auf NiAlMo Haftvermittler // Rundproben

4.1.1 Ausgangszustand

In Abb. 14 ist der unbehandelte Ausgangszustand der Al_2O_3-Schicht auf NiAlMo (vor Korrosionstests) abgebildet.

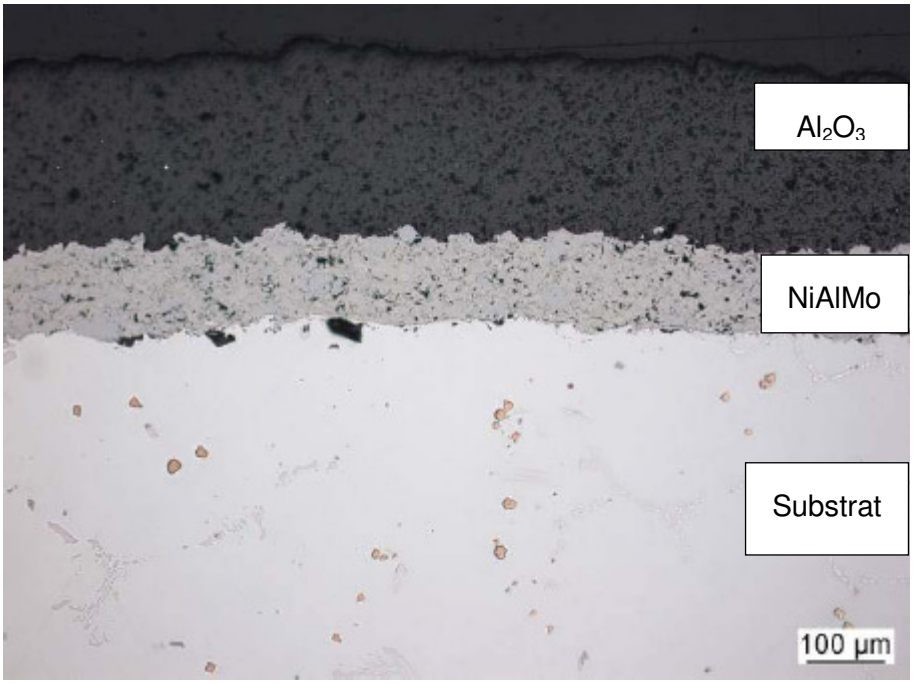

Abb. 14: Al_2O_3 Schicht auf NiAlMo, wie gespritzt

Es lässt sich der für thermisch gespritzte Schichten typische Schichtaufbau beobachten. Der mittels APS aufgetragene, ca. 100 µm dicke Haftvermittler NiAlMo stellt eine erwartungsgemäß dünne, kompakte und relativ porenarme, also dichte Schicht dar. Die Schichtdicke des Haftvermittlers wurde möglichst gering gehalten, um die Gefahr von Rissbildung durch Schichtspannungen zu vermeiden. Die etwa 200 µm dicke, mittels APS gespritzte, Keramikschicht hingegen weist größere Poren

auf. Insgesamt handelt es sich rein visuell um eine typische, qualitativ als gut einzustufende thermisch gespritzte Schichtfolge.

4.3.1 Untersuchung der thermischen Beständigkeit

4.3.1.1 Schichthaftung unter thermischer Belastung

Zur Untersuchung der thermischen Beständigkeit der Beschichtung wurde eine Probe in Luft unter statischen Bedingungen und ohne Klärschlammasche mit ca. 2 K/min auf 1000°C erhitzt, 1 Stunde bei dieser Temperatur gehalten und anschließend unter gleichen Bedingungen abgekühlt. Bereits bei der Abkühlung zeigte der Probenkörper an der mittigen Verdickung der Beschichtung sowie an den stark gerundeten Stirnseiten erhebliche Beschädigungen (Abb. 15). Durch das Abplatzen der keramischen Schicht noch bei höheren Temperaturen kam es zur Oxidation des Haftvermittlers bzw. einzelner Bestandteile, insbesondere des Molybdäns, was zu einer starken Verfärbung (Bildung von Molybdänoxiden) führt. Auch nach der vollständigen Abkühlung kam es zu fortschreitender Zerstörung der Beschichtung, die vermutlich auf den Abbau thermischer Restspannungen zurückzuführen ist.

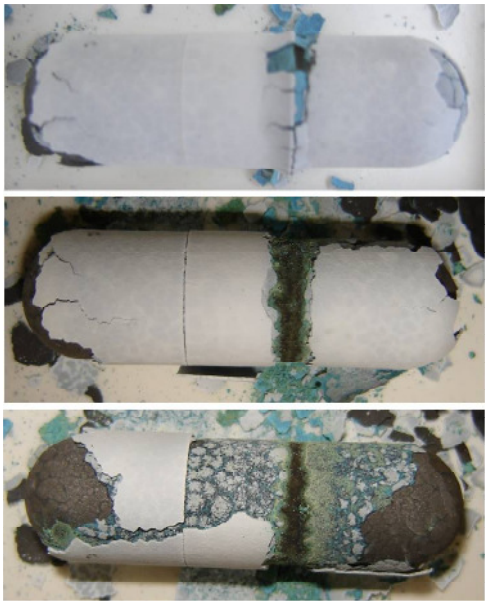

Abb. 15: Mit Al_2O_3 beschichtete Rundprobe nach thermischer Behandlung in Luft zu verschiedenen Stadien der Abkühlung. oben: bei ca. 200°C; Mitte: nach vollständiger Abkühlung; unten: Zustand 30 min nach dem mittleren Bild. Aufheizen auf 1000° und Abkühlung auf Raumtemperatur erfolgten jeweils mit 2 K/min.

Um die Unterschiede in der thermischen Beständigkeit der Schichten bei verschiedenen Keramikschichtdicken zu untersuchen, wurden Proben mit jeweils einfach (160µm) bzw. doppelt gespritzter Korundschicht untersucht. Dazu wurden die Proben mit 2K/min in synthetischer Luft aufgeheizt, wobei sich die Al_2O_3-Schicht in beiden Fällen rundum von der Probe ablöste. Zusätzlich konnte aber auch ein starker Einfluss der Keramikschichtdicke auf die Schichthaftung zwischen Haftvermittler und Substrat festgestellt werden (Abb. 16).

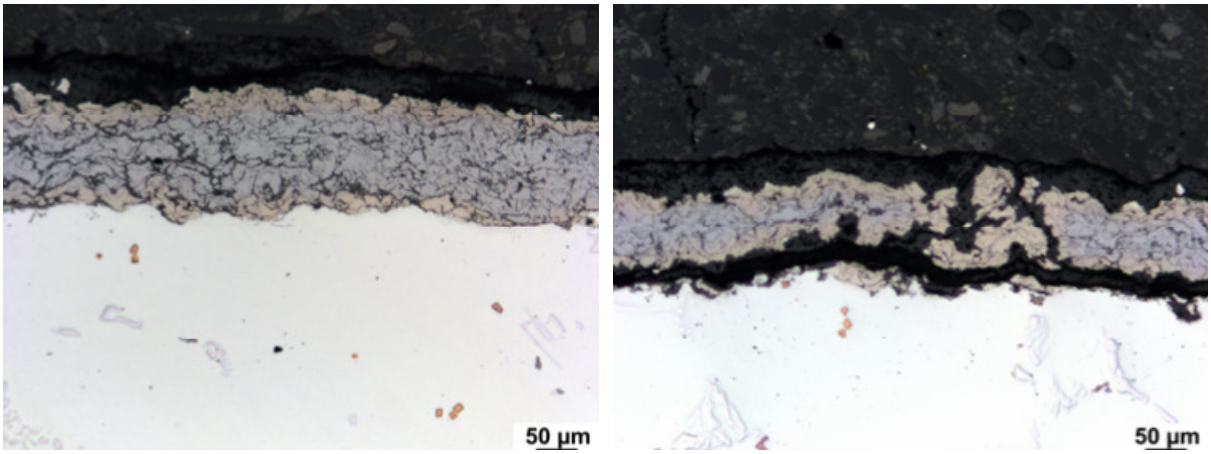

Abb. 16: Vergleich der Schichthaftung zwischen NiAlMo-Haftvermittlerschicht und Substrat (Alloy 602 CA) bei thermischer Belastung einer 200µm dicken (links) und einer doppelt gespritzten Al_2O_3-Schicht (rechts).

Größere Schichtdicken führen zu wesentlich größeren Spannungen und dadurch auch stärkeren Abplatzungen, die sich neben der kompletten Ablösung der Keramikschicht vor allem auch dadurch zeigen, dass sich der Haftvermittler wesentlich stärker vom Grundwerkstoff löst. Während dieser Effekt bei den geringeren Schichtdicken nur vereinzelt auftritt und die Schichthaftung hier im Allgemeinen sehr gut ist, kommt es bei dickeren Schichten zu großflächiger Ablösung des Haftvermittlers vom Substrat.

4.3.1.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit im Pendelrohrofen

Bei Vorversuchen mit den Al_2O_3-beschichteten Rundproben im Pendelrohrofen wurde festgestellt, dass es bereits in Luftatmosphäre nach einer Aufheizung auf 1000°C und Abkühlung zu deutlichen Rissbildungen in der Beschichtung kommt. Beim Ausbau der entsprechend behandelten Proben kam es zur großflächigen Ablösung der keramischen Beschichtung (Abb. 17).

Abb. 17: Mit Haftvermittler und Al_2O_3 beschichtete Rundproben, die in einem bewegten Klärschlammaschebett im Pendelrohrofen auf 1000°C geheizt, für 1 Stunde gehalten und anschließend wieder abgekühlt wurden. Links im Bild ein unbehandelter Probenkörper.
Noch im Pendelrohrofen waren deutliche Rissbildungen in der keramischen Schicht zu erkennen; beim Ausbau der Proben kam es dann zur Ablösung großer Teile der Beschichtung.
Alle Maßangaben sind in cm.

Dies weist auf einen nahezu völligen Verlust der Haftung zwischen Haftvermittler und Keramik hin. Als ausschlaggebend für das Versagen der Beschichtung wurden vor allem Unterschiede in der thermischen Ausdehnung der verschiedenen Komponenten (Nickelbasislegierung, Haftvermittler, Al_2O_3) angenommen.

4.3.2 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

4.3.2.1 Statische Auslagerungsversuche

Die beschichteten Proben wurden bei 1000°C und 10%Cl_2 in synthetischer Luft 300 Stunden lang ausgelagert, wobei ein Teil der Proben direkt im Chlorgasstrom ausgelagert wurde und ein anderer in Klärschlammasche eingebettet war.

Die beiden Versuchsvarianten resultierten in sehr ähnlichen Ergebnissen, wobei die Schichthaftung bei den in Klärschlammaschen eingebetteten Proben erst besser erschien, da die Klärschlammasche bei 1000°C bereits zusammenzusintern beginnt und so die Al_2O_3-Schicht von außen stützt. Bei der geringsten mechanischen Belastung kommt es aber auch hier – genau wie bei den direkt im Chlorgasstrom ausgelagerten Proben – zum Abplatzen der Schicht (Abb. 18).

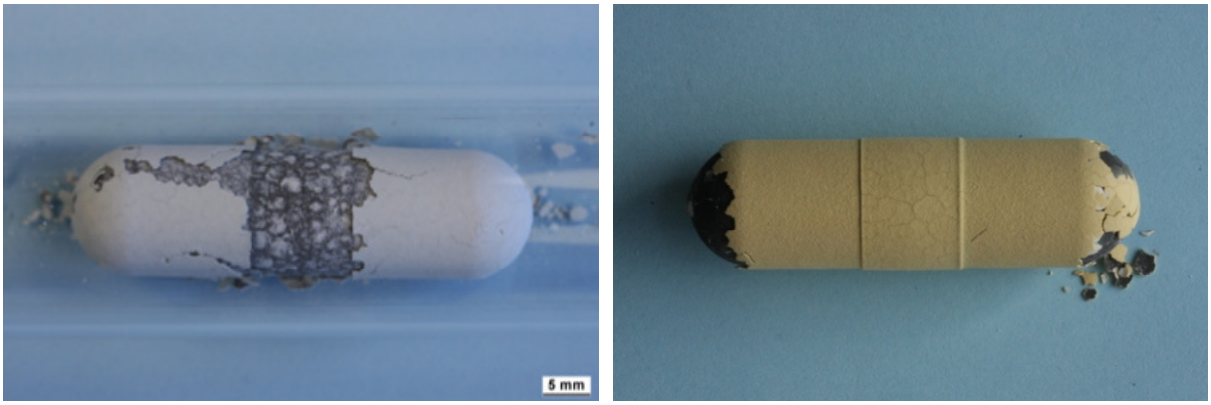

Abb. 18: Proben, 300h ausgelagert bei 1000°C, 10% Cl_2/synth. Luft – direkt im Chlorgasstrom (links) und in Klärschlammasche eingebettet (rechts)

Auffällig ist hier zum Einen die gelbliche Verfärbung der Keramik durch Fe_2O_3 aus der Klärschlammasche. Zum Anderen bilden die stark gekrümmten Flächen (Endkappen) und Bereiche mit höherer Schichtdicke (spritztechnisch bedingt in der Probenmitte) Ausgangspunkte für die Abplatzungen (Abb. 19). Ein fleckiges „Leopardenfellmuster“ entsteht durch die Ausbildung eines groben Rissnetzwerks an diesen Stellen, die unter besonders starken Spannungen stehen. Entlang der Risse dringt Sauerstoff an den Haftvermittler. Das dadurch gebildete weiße Al_2O_3 (dunkel im BSE, Abb. 19) führt zum oft beobachteten fleckigen Muster an der Haftvermittler-Oberfläche.

Die Ausbreitung der Risse erfolgt hier nicht nur in der Keramik-Deckschicht. Die entstehenden Spannungen sind so hoch, dass sie sich bis in den Haftvermittler fortsetzen (Abb. 19 und Abb. 20). Dabei fällt auf, dass der Haftvermittler, der sehr anfällig gegenüber Oxidation durch Luftsauerstoff bei hohen Temperaturen ist (vgl. Abb. 33, S. 29), durch diese Risse kaum angegriffen wird. An den Oberflächen der vertikalen Risse findet man zwar thermisch gewachsenes Aluminiumoxid, an den horizontalen Rissen fehlt es jedoch komplett.

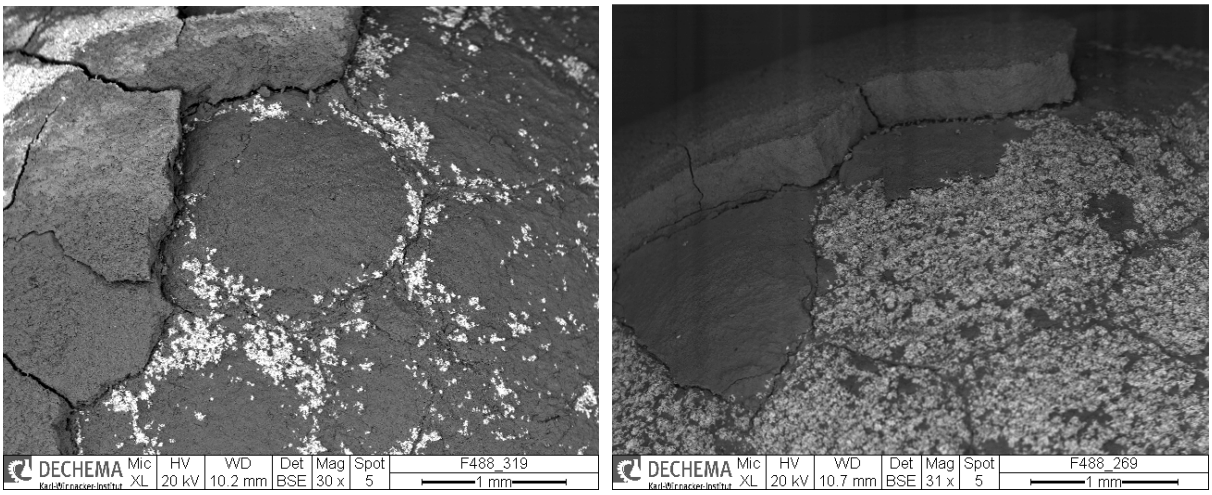

Abb. 19: Abplatzungen der Keramikdeckschicht und Reste von Aluminiumoxid an der freiliegenden Oberfläche des Haftvermittlers (BSE-Bild).

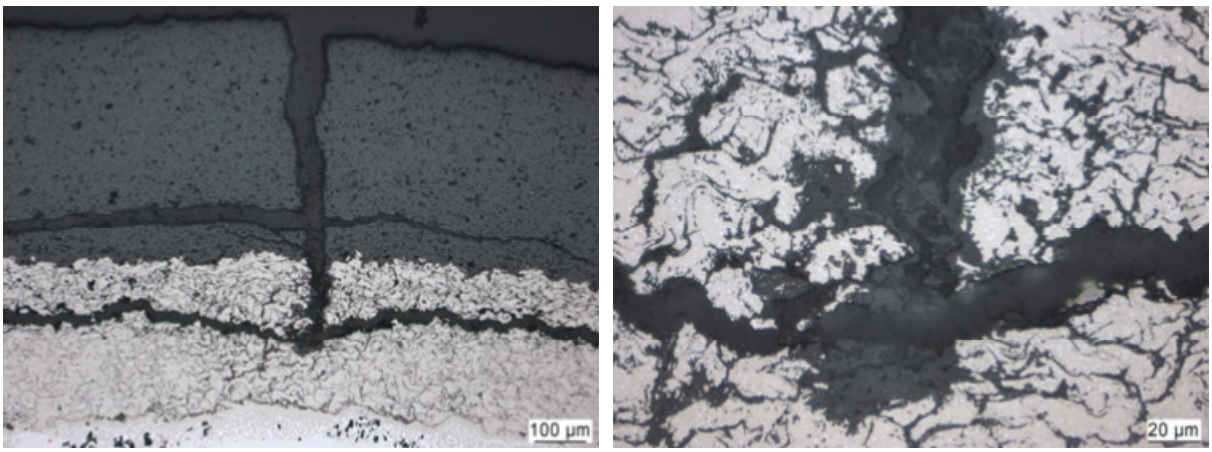

Abb. 20: Ausbreitung der Risse durch Keramik und Haftvermittler nach 300h Auslagerung in 10% Cl_2/synth. Luft bei 1000°C. An der Oberfläche der vertikalen Risse kommt es zur Bildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht, während die horizontalen Risse durch die Haftvermittlerschicht kaum durch die Atmosphäre beeinflusst erscheinen.

Aus dieser Beobachtung kann darauf geschlossen werden, dass die Risse erst beim Abkühlen der Probe im Ofen entstehen. Diese Schlussfolgerung wird dadurch unterstützt, dass bei diesen Versuchen erst beim Abkühlen blaues Molybdänoxid an den

Kaltstellen des Quarzglasarbeitsrohres des Ofens abgeschieden wurde und nicht während der ersten 300h Auslagerungsdauer. In dieser Zeit war die Haftvermittlerschicht noch durch die Al_2O_3-Keramik vor Sauerstoffangriff geschützt.

Bezüglich der Chlorkorrosionserscheinungen kommt es in beiden Auslagerungsvarianten – mit und ohne Klärschlammasche –zu sehr ähnlichen Angriffsformen am unter der Keramik liegenden Haftvermittler (Abb. 21).

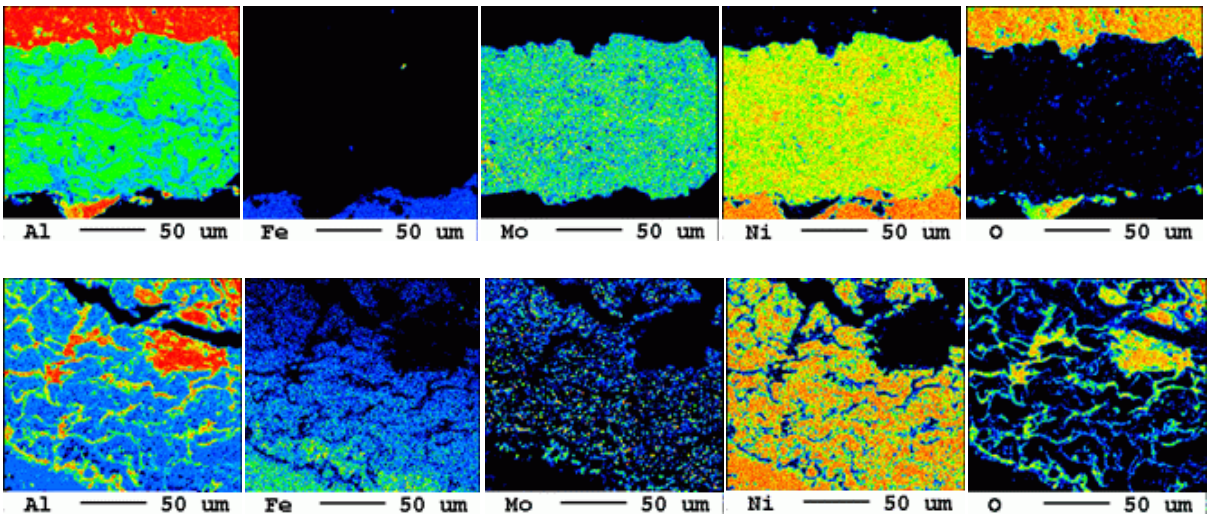

Abb. 21: Elementverteilungsbilder der Haftvermittlerschicht vor (oben) und nach (unten) 300h Auslagerung in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000°C.

Nach Abplatzen der Al_2O_3-Deckschicht liegt der Haftvermittler teilweise frei. Der Angriff erfolgt zuerst hauptsächlich entlang der Poren und Risse zwischen den gespritzten Splats. Es kommt zur Bildung von Aluminiumoxid und von Chloriden über die gesamte Schicht – bevorzugt aber bis in eine Tiefe von etwa 50µm. Dadurch erfolgen eine Abreicherung von Aluminium im Haftvermittler und eine Auswärtsdiffusion von Aluminium bzw. auch von anderen Elementen wie Eisen und Chrom aus der darunter liegenden Nickelbasislegierung. Es bildet sich eine Diffusionszone unterhalb der Haftvermittlerschicht.

Generell ist im Vergleich zu bisherigen Versuchen bzw. zu unbeschichten Proben ein sehr geringer Angriff zu verzeichnen. Während Nickelbasislegierungen bei 1000°C in 10% Cl_2/synth. Luft nach 300h bereits ca. 150µm reinen Materialabtrag (+ zusätzlicher innerer Angriff von mehr als 200µm Tiefe) und einen Massenverlust von 15 – 18% erleiden (vgl. Abb. 22), ist die NiAlMo Schicht hier nur oberflächlich angegriffen (Massenverlust ca. 2%) und an den Grenzen zwischen den gespritzten Splats oxidiert.

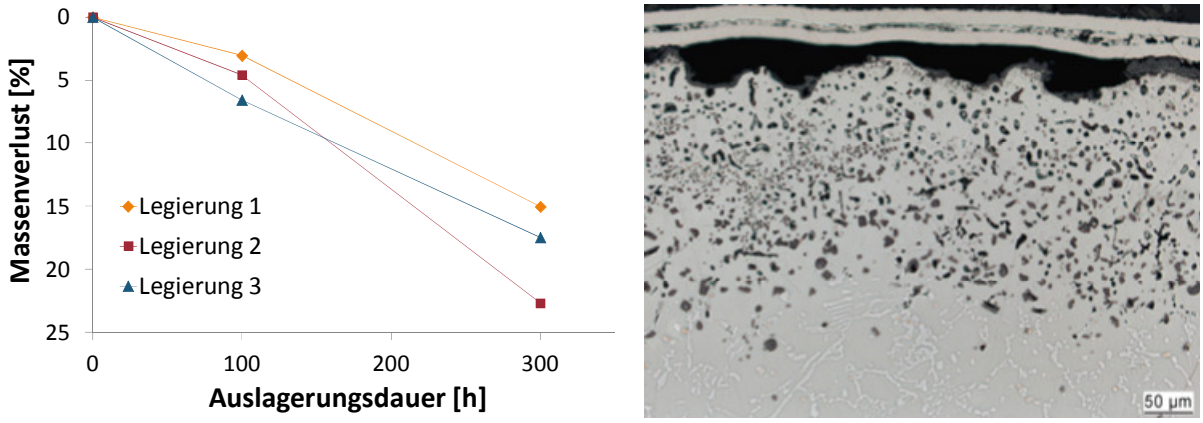

Abb. 22: Die Massenabnahme verschiedener Nickel-Basis Versuchslegierungen (ähnlich alloy 602CA – mit höheren Aluminium-Gehalten) in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000°C (links) und innerer Angriff auf eine solche Legierung (rechts) nach 300h Auslagerungsdauer mit einer Angriffstiefe unter der Abtragsfront von mehr als 200µm . Der Massenverlust resultiert aus einem Abtrag von durchschnittlich 150µm ursprünglich noch darüber liegendem Material, das vollkommen aufgezehrt und in Form von gasförmigen Korrosionsprodukten abgetragen worden ist.

4.3.3 Gründe für das Versagen von Deckschichten

Das Abplatzen von Keramikschichten kann auf mehrere mögliche Ursachen zurückgeführt werden:

- Thermischer Ausdehnungskoeffizient

Die thermischen Ausgangskoeffizienten von Grundmaterial und Keramikschicht liegen sehr weit auseinander (Tabelle 4). Die intermetallische NiAlMo-Schicht dient neben ihrer Funktion als Korrosionsschutz auch als Haftvermittler und damit zur Verbesserung der Schichthaftung der Keramik am Grundwerkstoff. Bei zu großer Differenz kommt es beim Aufheizen und/oder Abkühlen der Proben aber dennoch zum Abplatzen der Keramik.

	techn. Ausdehnungskoeffizient [10^{-6} /K]
Ni Legierung 602 CA	15,40
Ni22Cr10Al1Y	13,74
Ni43Al25Mo	12,30
Y-stab. ZrO_2	ca. 11 - 13
Al_2O_3	6,64

Tabelle 4: Messwerte für die thermischen Ausdehnungskoeffizienten verschiedener Materialien

Korund besitzt außerdem eine sehr geringe Thermoschockbeständigkeit und neigt bei scharfen Temperaturwechseln zur Rissbildung. Dem wurde durch das Spritzen als poröse Schichten entgegengewirkt. Durch die poröse Struktur können Spannun-

gen leichter abgebaut werden. Um eine durchgehende offene Porosität und damit einen ungehinderten Durchtritt der korrosiven Atmosphäre an den Haftvermittler zu unterbinden, mussten aber die Schichtdicken im Vergleich zu dichter gespritzten Schichten erhöht werden.

- Ungünstige Probengeometrie

Der im Drehrohr eingesetzten konkaven Oberfläche steht die konvexe Form der Probenkörper gegenüber. Durch den höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Nickelbasislegierung im Inneren sind hier etwas höhere Spannungen zu erwarten als im realen System.

Zusätzlich tragen scharfe Kanten zu einer Verminderung der Schichthaftung durch die Entstehung von Rissen durch thermisch induzierte Spannungen bei. In realen Anlagen sind solche Kanteneffekte nicht zu erwarten.

- Phasenumwandlungen in Al_2O_3-Spritzschichten

Ein weiterer Grund für die mangelnde Schichthaftung könnte in der Zusammensetzung der thermisch gespritzten Al_2O_3-Schicht liegen. Während das Ausgangspulver aus reinem Korund besteht, setzt sich die Spritzschicht aus unterschiedlichen Al_2O_3-Modifikationen zusammen (Abb. 23). Bei der Phasenumwandlung kommt es zu großen Volumenänderungen und daraus resultierenden Spannungen in der Beschichtung.

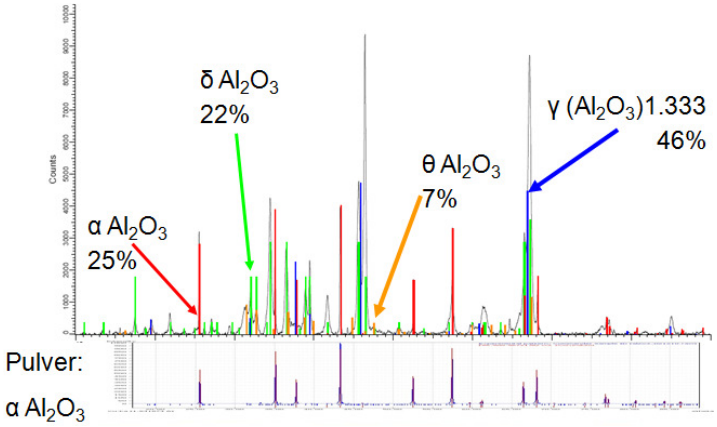

Abb. 23: Semiquantitative Bestimmung der Zusammensetzung der thermisch gespritzten (APS) Al_2O_3-Schicht mittels Röntgendiffraktometrie und Vergleich mit einer XRD-Aufnahme des Ausgangspulvers (reiner Korund, unten)

- Spannungen durch schnell wachsendes Oxid zwischen Haftvermittler und Keramikdeckschicht

Im Lauf des Prozesses kann Sauerstoff durch Poren und Risse an die Oberfläche des Haftvermittlers gelangen und dort eine thermisch gewachsene Aluminiumoxidschicht (TGO) bilden. Bei zu hohem Sauerstoffpartialdruck unter der Keramikschicht verhindert der hohe Molybdängehalt im NiAlMo die Ausbildung einer durchgehenden,

dünnen Aluminiumoxidschicht. Dieser Effekt ist auch von Superlegierungen bekannt. Stattdessen läuft das Schichtwachstum sehr schnell ab und es bildet sich eine defektreiche, dicke TGO, die ein Abplatzen der Keramik begünstigen kann.

4.4 Spinell auf NiAlMo Haftvermittler // Rundproben

Das Versagen einer reinen Al_2O_3-Beschichtung ist in erster Linie auf die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der Al_2O_3-Keramik und dem Haftvermittler bzw. der Nickelbasislegierung zurückzuführen (vgl. Tabelle 4). Keramiken mit höherem thermischem Ausdehnungskoeffizienten könnten daher eine bessere Haftung haben und weniger zur Ausbildung von Rissen bei thermischer Beanspruchung neigen, die letztendlich zum Versagen der Schicht führen.

Mit einem Ausdehnungskoeffizienten von ca. $8 \cdot 10^{-6}$/K liegt Spinell ($MgO \cdot Al_2O_3$ bzw. $MgAl_2O_4$) über dem Ausdehnungskoeffizient von Al_2O_3. In Vorversuchen wurde für reine Spinellproben eine ähnliche Härte und Abriebbeständigkeit, vor allem aber eine vergleichbar ausgezeichnete Korrosionsbeständigkeit nachgewiesen. Anders als bei Al_2O_3 sind beim Spinell keine kristallografischen Phasenwechsel bekannt, so dass der Aufbau von Spannungen aufgrund eines Modifikationsübergangs innerhalb der keramischen Schicht ausgeschlossen ist.

4.4.1 Ausgangszustand

Al-Mg-Spinell wurde ebenfalls auf NiAlMo gespritzt. Ein Querschliff des Ausgangszustands ist in Abb. 24 zu sehen.

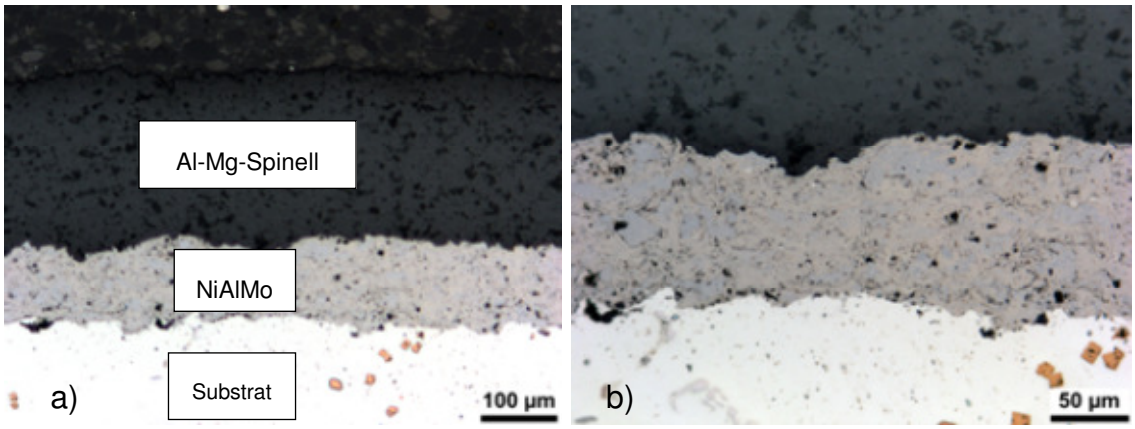

Abb. 24: a) Al-Mg-Spinell-Schicht auf NiAlMo, wie gespritzt, b) Vergrößerung

Auch dieser Querschliff zeigt die typische Morphologie einer thermisch gespritzen Schicht, also das Vorhandensein von welligen Grenzflächen sowie von Poren. Letztere sind bei genauerer Betrachtung (Abb. 24 b) sowohl beim Haftvermittler als auch

in der Keramikschicht vorhanden, wobei der Durchmesser im µm-Bereich liegt, was jedoch für thermisch gespritzte Schichten nicht ungewöhnlich ist.

Die Farbunterschiede in den Spritzschichten kommen durch unterschiedliche Phasen zustande.

Auffällig beim Substrat sind gelb erscheinende Ausscheidungen in Plättchenform, die ungewöhnlich groß sind. Dabei handelt es sich möglicherweise um Ti-Verbindungen. Auch dunkelgraue Ausscheidungen im Substrat sind zu beobachten.

4.4.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit

Eine Spinell-beschichtete Rundprobe zeigte unter statischen Bedingungen und ohne Klärschlammasche eine Rissbildung bei einer Heiz- und Kühlrate von 2 K/min und einer maximalen Temperatur von 1000℃ (1 Stunde Haltezeit). Wie in Abb. 25 zu erkennen ist, hat die Rissbildung offenbar ihren Ursprung in der mittigen Verdickung der Beschichtung und geht von dort bis in die abgerundeten Endstücke der Rundprobe hinein.

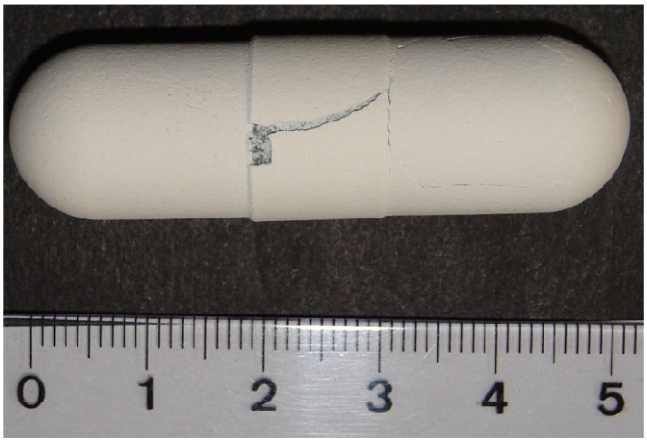

Abb. 25: Mit Haftvermittler und Spinell beschichtete Rundprobe, die mit 2 K/min auf 1000℃ geheizt, für 1 Stunde gehalten und anschließend wieder mit 2 K/min abgekühlt wurde. Die Rissbildung erfolgt vor allem an der mittigen Verdickung der Beschichtung, wo sie zu beginnender Abplatzung führt. Durch die langsame Heiz- und Kühlrate und infolge der fehlenden gleichzeitigen mechanischen Beanspruchung ist die Beschädigung der Schicht verhältnismäßig gering.
Alle Maßangaben sind in cm.

Untersuchung von zylindrischen Probenabschnitten unter Messung der Schallemission während des Aufheiz- und Abkühlprozesses (2K/min) an Luft ergab, dass der Großteil der akustischen Aktivität und damit des Abbaus von Spannungen in Form von Rissbildung beim ersten Abkühlen der Probe stattfindet. Beim ersten Aufheizen werden zwar ebenfalls Signale detektiert; sie sind aber deutlich weniger stark ausgeprägt und resultieren zum Teil auch aus der Oxidation der anfangs noch blanken Probenoberfläche an den Stirnseiten. (Abb. 26)

Beim zweiten Temperaturzyklus fällt die akustische Emission bereits weitaus geringer aus als beim ersten. Dies lässt darauf schließen, dass der Großteil der Abplatzung bereits beim ersten Abkühlvorgang vonstatten gegangen ist.

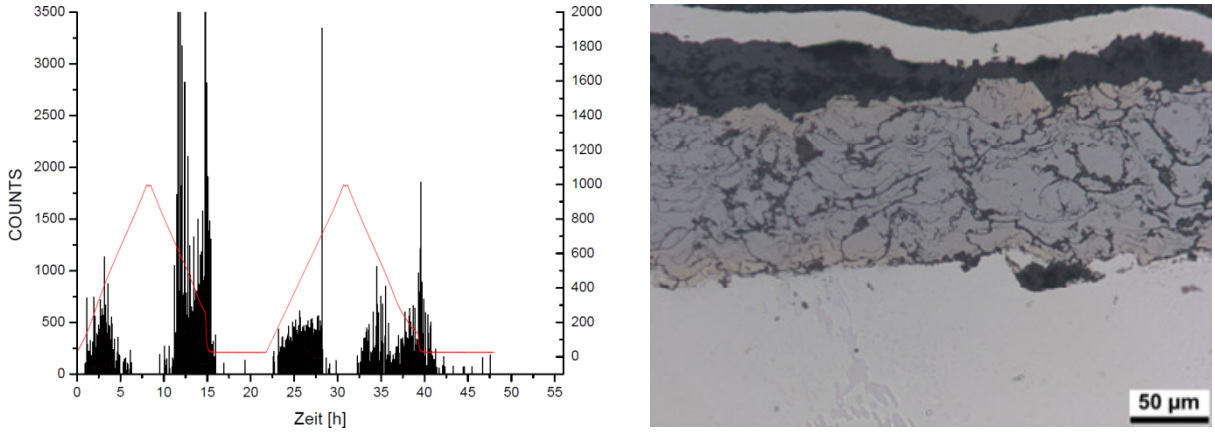

Abb. 26: Messung der Schallemission einer Spinell-beschichteten Probe bei Aufheizen und Abkühlung mit 2K/min an synthetischer Luft mit dem Temperaturverlauf als rote Kurve und den akustischen Signalen in schwarz (links) sowie Querschliff der so behandelten Probe (rechts; abgeplatzte Keramik nicht im Bild)

Insgesamt fällt die Beschädigung der Schicht, verglichen mit einer Al_2O_3-Beschichtung, deutlich geringer aus. Dies kann zum einen an der höheren thermischen Ausdehnung von Spinell liegen, durch die sich bei Aufheizung und Abkühlung weniger bzw. schwächere Spannungen zwischen keramischer Schicht, Haftvermittler und Basislegierung aufbauen. Zum anderen liegt $MgAl_2O_4$ immer in der (namensgebenden) Spinellstruktur vor. Phasenübergänge bei höheren Temperaturen wie beim Al_2O_3, das zahlreiche, z.T. nur in engen Temperaturgrenzen existierende Modifikationen aufweist, existieren nicht.

Für die geplante Anwendung ist die Beständigkeit einer Spinellbeschichtung jedoch ebenfalls nicht ausreichend. Als maßgeblicher Grund dafür wird die noch immer zu niedrige thermische Ausdehnung angenommen, durch die innerhalb der Schicht Spannungen aufgebaut werden, die durch das Gefüge nicht toleriert werden können und zur Bildung von tiefgehenden Rissen führen.

4.4.3 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

4.4.3.1 Statische Auslagerungsversuche

Nach 300h statischer Auslagerung in 10% Cl_2/synth. Luft bei 1000°C kam es bei den Spinell-beschichteten Proben wie auch in den Auslagerungsversuchen an Luft zu einer Abplatzung der keramischen Deckschicht (Abb. 27). Im Unterschied zu den Aluminiumoxidspritzschichten (siehe Abb. 18) ist hier kein Rissnetzwerk („Leopardenmuster“) zu beobachten. Dies ist darauf zurückzuführen, dass der Spinell zwar einen ähnlichen Ausdehnungskoeffizient wie gespritztes Aluminiumoxid besitzt, aber unter 1000°C keine Phasenübergänge aufweist, die zu weiteren Spannungen und damit

zur Ausbildung eines Rissnetzwerkes wie bei den mit Al_2O_3 beschichteten Proben führen.

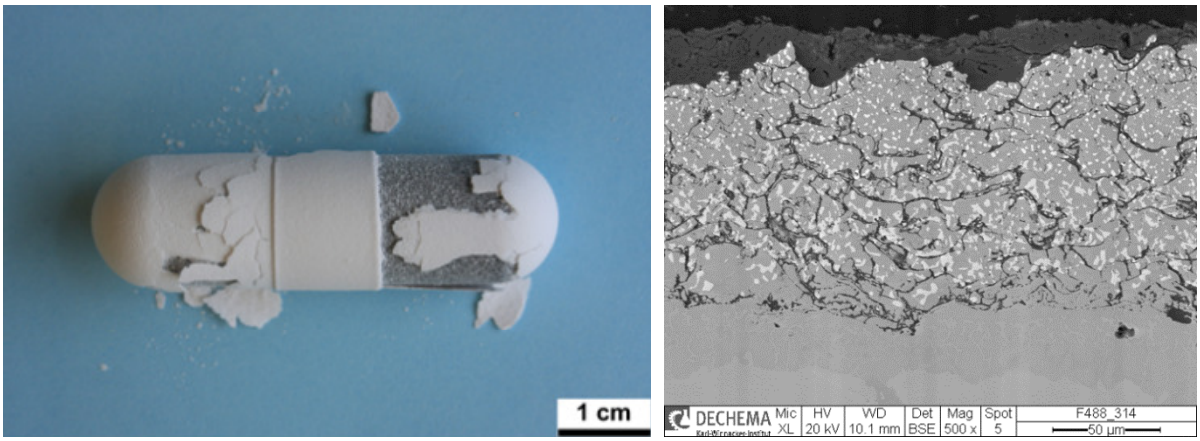

Abb. 27: Mit Mg-Al-Spinell beschichtete Probe nach 300h Auslagerung in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000 °C (links) und Querschliff als BSE-Bild (rechts)

Im Querschliff trifft man auf ein ähnliches Bild wie bereits bei den voroxidierten NiAlMo oder den Al_2O_3-beschichteten Proben. Durch die thermischen Spannungen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten hat sich die Spinelldeckschicht in großen Bereichen von der NiAlMo-Oberfläche gelöst. Ein ca. 20µm dicker Spinellrest verbleibt an der Oberfläche.

Das Molybdän liegt durch die thermische Behandlung bzw. die geringe Löslichkeit im Nickelaluminid als Ausscheidung diskret verteilt vor. Ein weiterer Korrosionsangriff findet aufgrund der Schutzwirkung der verbleibenden Spinellschicht aber nur in sehr geringem Umfang und vor allem entlang der Grenzen der Spritzlamellen statt.

4.4.3.2 Auslagerung im Pendelrohrofen mit abrasiver Beanspruchung

Die Behandlung einer Spinell-beschichteten Rundprobe im Pendelrohrofen über 100h bei 1000 °C, 10% Cl_2 in Luft führte zum vollständigen Verlust der keramischen Beschichtung infolge ihrer Absprengung (Abb. 28). Schwerwiegende Korrosionsschäden am Basiskörper sind jedoch nicht zu erkennen, da der Haftvermittler noch einen ausreichenden Korrosionsschutz gewährt. Abrasionsspuren an den Enden des Probenkörpers zeigen jedoch, dass der Haftvermittler durch den reibenden Kontakt mit der Klärschlammasche abgetragen wird. Bei längeren Behandlungszeiten würde es daher unweigerlich auch zum korrosiven Angriff und damit der Zerstörung der Basislegierung kommen. Darüber hinaus werden durch den Abrieb des Haftvermittlers die Gehalte für Ni und Mo in der Klärschlammasche erhöht, was die Produktqualität in einem entsprechenden Produktionsprozess negativ beeinflusst bzw. die angestrebte Verwertung sogar verhindert.

Abb. 28: Mit Spinell beschichtete Rundprobe nach ca. 100h im Pendelrohrofen bei 1000°C und in einer Atmosphäre aus Luft und 10% Chlor. Aufheizung und Abkühlung erfolgten jeweils mit 4 K/min. Die Spinellschicht wurde vollständig abgesprengt, aber stärkere korrosive Angriffe der Basislegierung wurden durch den Haftvermittler verhindert.

4.5 Al_2O_3 + MgO auf NiAlMo Haftvermittler // Rundproben

Parallel zu den Untersuchungen an Spinell-beschichteten Proben wurde versucht, eine Mischkeramik auf Basis von Al_2O_3 mit einem deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als bei reinem Al_2O_3 als Beschichtung zu verwenden. Hierbei wird die Tatsache genutzt, dass sich der Ausdehnungskoeffizient einer Mischung aus denen der einzelnen Komponenten entsprechend ihrem Gehalt in der Mischung ergibt. So kann für eine Mischung aus Al_2O_3 (ca. $7 \cdot 10^{-6}$/K) und MgO (ca. $12 \cdot 10^{-6}$/K) im Verhältnis 3:7 ein Ausdehnungskoeffizienten von $>10 \cdot 10^{-6}$/K erwartet werden.

4.5.1 Ausgangszustand

Die Al_2O_3-MgO-Schicht weist einen wesentlich geringeren MgO-Gehalt auf als ursprünglich angestrebt. MgO ist auf Grund seines hohen Schmelzpunktes sehr schlecht spritzbar. Die MgO-Partikel sind in der Heizzone durch die relativ kurze Verweilzeit möglicherweise nicht ausreichend aufgeschmolzen und konnten sich somit nicht effektiv genug am Schichtaufbau beteiligen, d.h. sie blieben auf Grund der nicht ausreichenden Verformbarkeit nicht haften und prallten von der Oberfläche wieder ab und/oder wurden zwar von den Al_2O_3 Partikeln umgeben, mit diesen jedoch nicht ausreichend mechanisch verklammert und lösten sich wieder heraus.

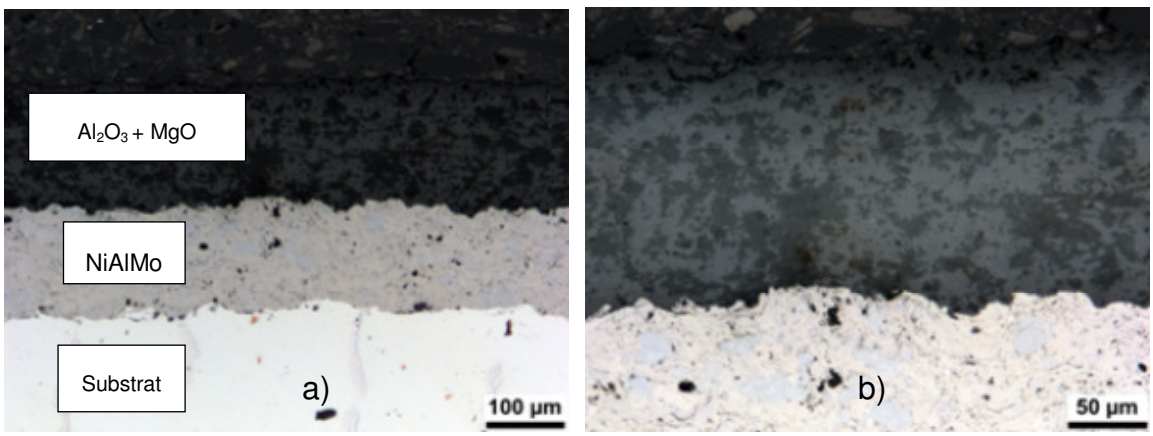

Abb. 29: a) Al_2O_3 + MgO auf NiAlMo, wie gespritzt, b) Vergrößerung

In Abb. 29 ist ein repräsentativer Ausschnitt der Beschichtung vor der Verwendung der Probenkörper für die Hochtemperaturbehandlung gezeigt.

4.5.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit

4.5.2.1 Schichthaftung unter thermischer Belastung

Zwei mit unterschiedlichen Schichtdicken (160µm bzw 250µm) einer Mischung aus Al_2O_3 und MgO beschichte Proben wurden an synthetischer Luft mit Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 2K/min behandelt. Zusätzlich wurde die 160µm dick beschichtete Probe mit 5K/min behandelt, um die unterschiedlichen Ausprägungen der thermisch induzierten Spannungen zu untersuchen (Tabelle 5).

Schichtdicke im Ausgangszustand [µm]	Aufheiz- und Abkühlrate [K/min]	Durchschnittliche Restschichtdicke [µm]
160	2	40
160	5	25
250	2	15

Tabelle 5: Durchschnittliche Restschichtdicken (nicht abgeplatzte Keramikschicht) von mit Mischungen aus Al_2O_3 und MgO beschichteten Proben mit unterschiedlichen Schichtdicken bei Aufheiz- und Abkühlraten von 2 bzw. 5K/min

Tabelle 5 zeigt die deutlichen Unterschiede in den Auswirkungen der thermisch induzierten Spannungen durch unterschiedliche Schichtdicken und Aufheizraten. Sowohl durch höhere Schichtdicken als auch durch höhere Aufheiz- und Abkühlraten werden deutlich geringere Restschichtdicken erzielt als bei der in Abb. 30 gezeigten Ausgangsschichtdicke mit 160µm und Heizraten von 2K/min. Bemerkenswert ist, dass die Schichtdicke einen wesentlich höheren Einfluss auf die Spannungen zu haben scheint als die Heizkurve.

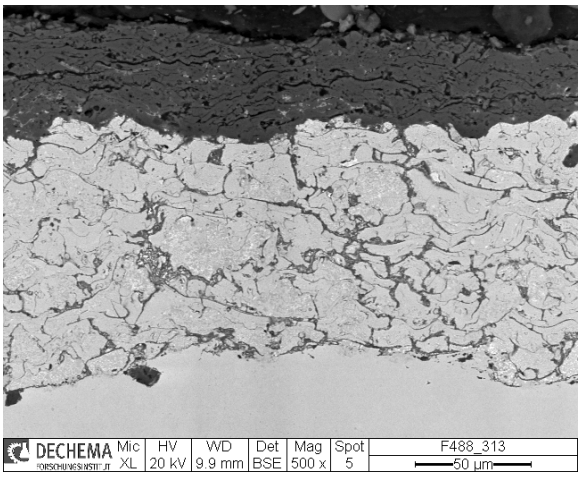

Abb. 30: Querschliff einer mit einer Mischung aus Al_2O_3 und MgO 160µm dick beschichteten Probe nach Aufheizen und Abkühlung mit 2K/min in synthetischer Luft – durchgehend ca. 40µm dicke Reste der Keramik an der Probenoberfläche;

Ein thermisch gewachsenes Oxid kann zwischen Keramik und Haftvermittler nach dieser kurzen Auslagerungsdauer noch nicht nachgewiesen werden (Abb. 30). Da es dennoch zum Abplatzen der Keramik kommt, müssen die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie durch Phasenumwandlungen induzierte Spannungen der Grund für das Versagen der Schichten sein.

4.5.2.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit im Pendelrohrofen

Die mit der Mischung aus MgO und Al_2O_3 beschichtete Probe wurde auch unter abrasiver Beanspruchung, d.h. in einem KSA-Bett im Pendelrohrofen untersucht. Heiz- und Kühlrate waren jeweils 6 K/min, die Maximaltemperatur von 1000°C wurde für 10 Stunden gehalten.

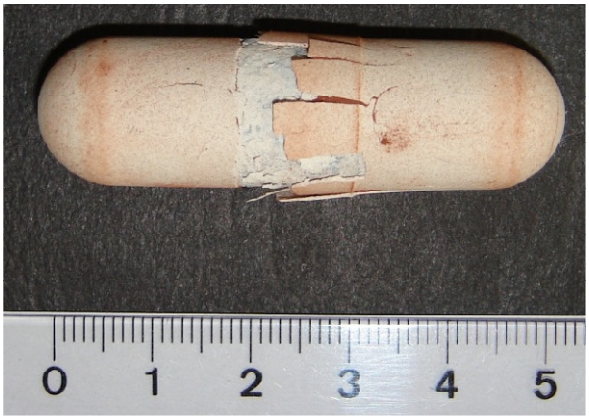

Abb. 31: Mit Haftvermittler und einer Mischung aus 30% Al_2O_3 und 70% MgO beschichtete Rundprobe, die in einem bewegten Klärschlammaschebett im Pendelrohrofen mit 6 K/min auf 1000°C geheizt, für 10 Stunden gehalten und anschließend wieder mit 6 K/min abgekühlt wurde. Die Rissbildung erfolgt vor allem an der mittigen Verdickung der Beschichtung.
Maßangaben sind in cm.

Wie in Abb. 31 zu sehen ist, zeigt die Probe nach Abschluss der Behandlung in der mittigen Verdickung der Beschichtung zahlreiche Risse entlang der Längsachse, die zu einem kelchartigen Auffächern der keramischen Schicht führen und sich entlang des Probenkörpers fortsetzen. Die abgerundeten Enden wirken dagegen äußerlich unversehrt. Aufgrund des Zustandes der Schicht nach dem Ausbau kann davon ausgegangen werden, dass zumindest die partielle Ablösung der Schicht erst nach Abschluss der Behandlung, also unmittelbar vor Ausbau des Probekörpers stattgefunden hat, da weder an den sehr locker sitzenden Schichtfragmenten noch an den am Haftvermittler anhaftenden Schichtresten darunter Abrasionsspuren durch die KSA zu erkennen sind.

Ursächlich für das Versagen der Beschichtung könnten wiederum Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten sowie Phasenübergänge im Al_2O_3 sein.

4.5.3 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

4.5.3.1 Statische Auslagerungsversuche

Nach 300h Auslagerung in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000°C bietet sich ein ähnliches Bild wie bei den bisher beschriebenen Systemen (Abb. 32). Durch die Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizient platzt die Keramikdeckschicht nahezu vollständig ab. Ein dünner Rest der Oxidschicht kann im Querschliff an der NiAlMo-Oberfläche nachgewiesen werden.

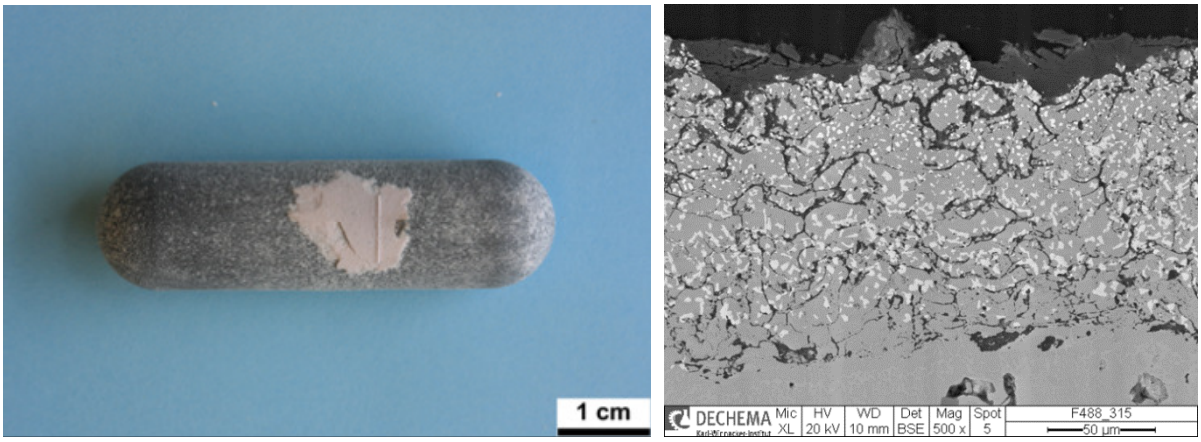

Abb. 32: Al_2O_3 + MgO beschichtete Probe nach 300h Auslagerung in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000°C Aufsicht (links) und Querschliff im BSE-Bild (rechts).

An einer Stelle der Probe breitet sich ein Riss ausgehend von der Keramik-NiAlMo-Grenzfläche bis tief in den Haftvermittler aus (Abb. 33). Im Gegensatz zu den früher (vgl. Abb. 20, S.21) beobachteten Rissen im Haftvermittler, die zu keiner nennenswerten Schädigung führten, wird er hier durch den Kontakt mit der sauerstoffreichen Versuchsatmosphäre oxidiert und in der Nähe des Risses vollständig aufgezehrt. Dieser Riss ist offenbar schon zu Beginn bzw. zu einem frühen Zeitpunkt des Versuchs aufgetreten – jedenfalls zu einem früheren Zeitpunkt als die in Kapitel 4.3.2 beobachteten Risse, die offensichtlich keiner heißen chlorierend-oxidierenden Atmosphäre mehr ausgesetzt waren und dadurch auch nicht so stark angegriffen wurden.

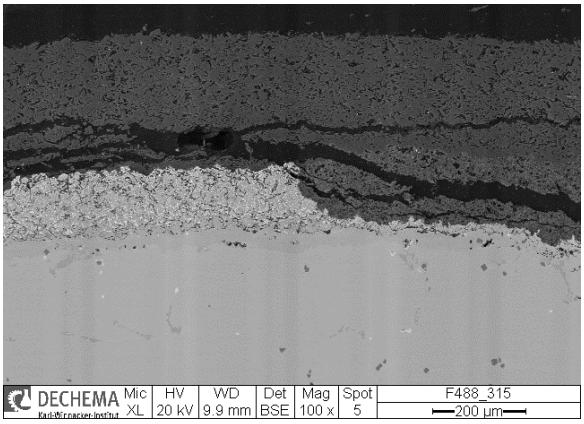

Abb. 33: 300h bei 1000°C in 10% Cl_2/synth. Luft ausgelagerte, mit Al_2O_3 + MgO beschichtete Probe. An einer Stelle breitet sich ein Riss ausgehend von der Keramik-NiAlMo-Grenzfläche bis in den Haftvermittler aus. Dadurch liegt er ungeschützt frei und kann von der umgebenden Chlorkorrosionsatmosphäre angegriffen werden.

An anderen Stellen der Probe kann ein derartiger Angriff nicht beobachtet werden. Dies zeigt, dass die oxidierte Oberfläche der NiAlMo-Schicht selbst bei sehr dünnen darauf aufgewachsenen Oxiden einen sehr guten Schutz vor dem korrosiven Angriff darstellt und dass auf sie nicht verzichtet werden kann. Die NiAlMo-Schicht kann also nicht als alleinstehende Schicht ohne vorherige Voroxidation oder Beschichtung mit einer keramischen Deckschicht in sauerstoffreichen Hochtemperaturumgebungen eingesetzt werden. Außerdem ist in oxidierend-chlorierenden Atmosphären durch den hohen Molybdängehalt bei einer eventuellen Verletzung der Oxiddeckschicht keine Selbstheilung der Oxidschicht möglich.

4.6 Mischungsreihe Spinell – Spinell/MgO – MgO/Spinell – MgO

Die mangelhaften Beständigkeiten der bisher untersuchten keramischen Beschichtungen werden hauptsächlich auf die Unterschiede in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen der keramischen Schicht, dem Haftvermittler sowie der Basislegierung zurückgeführt. Bei Anwesenheit von reinem Al_2O_3 kommt auch die Möglichkeit eines Phasenübergangs bei höheren Temperaturen in Frage. Durch Mischungen von Spinell (ca. $8 \cdot 10^{-6}$/K, kein Phasenübergang) und MgO (ca. $12 \cdot 10^{-6}$/K) in zwei verschiedenen Anteilen sollten Beschichtungen mit höherem Ausdehnungskoeffizienten als bei reinem Spinell erzeugt werden. Sowohl Spinell als auch reines MgO wurden als Referenzen ebenfalls untersucht.

Um Aussagen über den Einfluss von Schichtdicke und –porosität zu erhalten, wurden die keramischen Schichten jeweils in einer poröseren, etwas dickeren Variante und einer dichteren, dafür etwas dünneren Variante aufgebracht. Es ist zu erwarten, dass sich thermische Spannungen in porösen Schichten schneller abbauen, da das Gefüge lockerer ist und auftretende Mikrorisse an Poren aufgehalten werden. Dadurch werden ihre Ausbreitung und ihr Anwachsen zu Makrorissen unterbunden. Andererseits sind porösere Schichten durchlässiger für Fremdatome oder –ionen. Steigt z.B. der Partialdruck von Sauerstoff am Haftvermittler durch dessen Diffusion durch die äußere keramische Schicht stark an, so bildet das oxidationsempfindliche Molybdän flüchtige Oxide, die die Haftung der keramischen Schicht stark beeinträchtigen können. Darüber hinaus führt die allmähliche Verarmung des Haftvermittlers an Molybdän zu einem Verlust seiner Korrosionsbeständigkeit. Bei dichteren Schichten ist dieses Risiko deutlich geringer, jedoch ist die Wahrscheinlichkeit von Makrorissen erhöht.

Anders als bei den vorherigen Untersuchungen wurden Plättchen aus der Basislegierung nur einseitig erst mit dem Haftvermittler und anschließend jeweils mit einer porösen und einer dichteren keramischen Schicht versehen. Die nur einseitige

Beschichtung von ebenen Flächen verringert den Aufwand der Probenfertigung beträchtlich. Zusätzlich werden Geometrieeffekte durch die Rundungen der Probenkörper, die unter Umständen ebenfalls zur Ausbildung von Spannungen in der Beschichtung führen können, ausgeschlossen. Aufgrund der einseitigen Beschichtung sind diese Probenkörper unter korrosiven Bedingungen jedoch nur unter statischen Bedingungen einsetzbar, da hier die Korrosion des nahezu ungeschützten Basiswerkstoffes wesentlich langsamer von statten geht als unter gleichzeitig abrasiver Beanspruchung.

4.6.1 Ausgangszustand

In Abb. 34 und Abb. 35 sind Querschliffe von Schichten der Mischungen von Spritzpulvern aus Spinell mit MgO dargestellt.

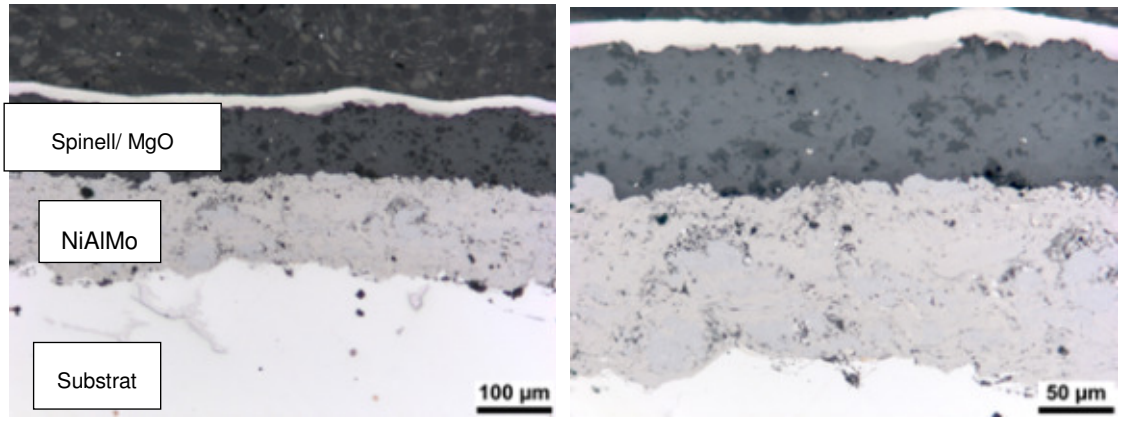

Abb. 34: links: Spinell:MgO = 70:30 auf NiAlMo, wie gespritzt, rechts: Vergrößerung

Aufgrund der produktionsbedingten Schwierigkeiten, MgO – insbesondere in Kombination mit anderen Keramiken – zu spritzen (siehe Kapitel 4.5.1, S. 29), liegen die zusätzlichen MgO-Gehalte[1] deutlich unter den erwarteten 30 bzw. 70%. Mittels XRD- und EDX-Messungen konnten durchschnittliche zusätzliche Gehalte von 1,7% für die MgO-arme und 3,4% für die MgO-reiche Keramik detektiert werden.

Rein visuell sind bei Vergleich der beiden unterschiedlichen Mischungsverhältnisse keine Unterschiede bezüglich z.B. Porosität oder Rissen an den Querschliffen feststellbar.

---

[1] Spinell enthält entsprechend seiner Zusammensetzung ($MgAl_2O_4$) bereits 28 Masse-% MgO. Da mittels EDX nicht zwischen MgO aus dem Spinell und zusätzlich als reine Phase zugefügtem MgO unterschieden werden kann, beziehen sich die angestrebten und tatsächlich erhaltenen Gehalte allein auf das zusätzlich zugefügte, reine MgO. Die angestrebten Gesamt-MgO-Gehalte betragen 50% für Spinell 70/MgO 30-Mischungen und 78% für Spinell 30/MgO 70-Mischungen.

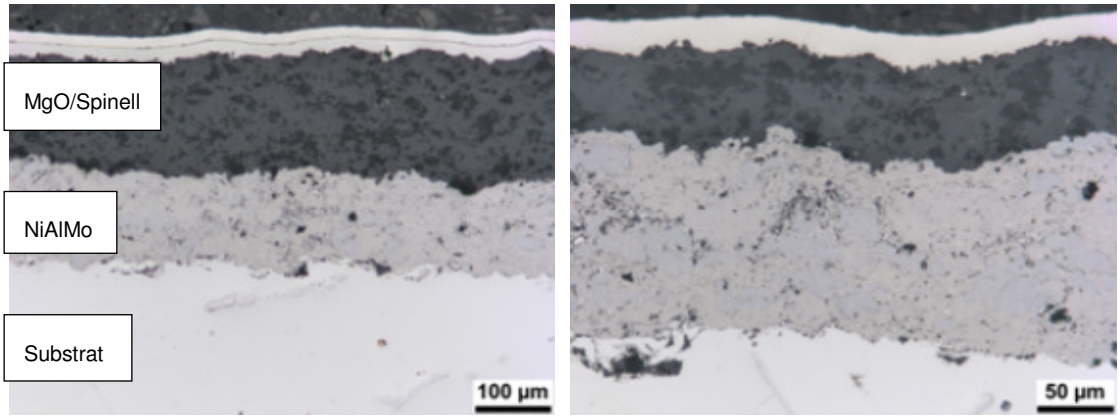

Abb. 35: links: Spinell:MgO = 30:70 auf NiAlMo, wie gespritzt, rechts: Vergrößerung

4.6.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit

4.6.2.1 Schichthaftung unter thermischer Belastung

- Spinellbeschichtete Proben

Bei einer Aufheizrate von 1K/min können keine Unterschiede zwischen den beiden in unterschiedlichen Porositäten gespritzten Spinellschichten erkannt werden. Die Proben verhalten sich ähnlich wie die bisher untersuchten Keramiken. Eine dünne Spinellschicht verbleibt an der Oberfläche des Haftvermittlers. Das NiAlMo-Gefüge ist durch dessen Schutzwirkung kaum angegriffen. Die Abplatzung resultiert aus den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten von Substrat und Spinell-Keramik.

- Beschichtungen mit Mischungen aus Spinell und MgO

Trotz der sehr geringen MgO-Gehalte in den Keramikschichten sind dennoch deutliche Unterschiede zwischen den verschieden beschichteten Proben zu erkennen (Abb. 36). Während die MgO-arme, dicht gespritzte Deckschicht vollständig abplatzt, bleibt die porösere, MgO-reichere Deckschicht bis auf Risse an Kanten und Ecken bei thermischer Belastung mit 1K/min (1000°C Maximaltemperatur) auf der darunter liegenden NiAlMo-Schicht haften. Hier können einerseits die thermischen Spannungen durch die Beimengung von MgO und den damit verringerten Unterschied im thermischen Ausdehnungskoeffizienten verringert werden. Andererseits werden entstehende Risse der porös gespritzten Schicht schneller aufgefangen und führen nicht mehr zum katastrophalen Versagen der Schicht. In den Querschliffen ist ein Anwachsen der Restschichtdicke von der dicht gespritzten MgO-armen Schicht (links) bis hin zur porös gespritzten MgO-reichen Schicht (rechts) deutlich zu erkennen.

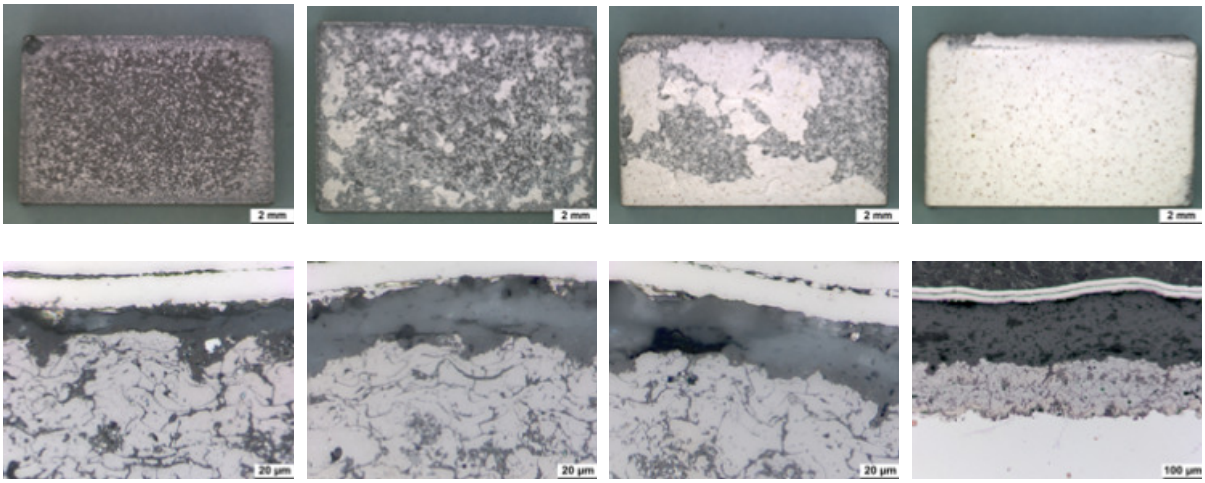

Abb. 36: Vier mit Mischungen aus Spinell und MgO in verschiedenen Zusammensetzungen und Porositäten thermisch bespritzten Proben – von links nach rechts: 30% MgO dicht, 30% MgO porös, 70% MgO dicht und 70% MgO porös; Aufsicht (obere Zeile) und Querschliff (untere Zeile).

- MgO-beschichtete Proben

Die thermische Belastung einer mit reinem MgO beschichten Probe in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft führt bei Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 1K/min zu keiner Abplatzung der Beschichtung. Auch bei 5K/min Aufheizrate bleibt die Schichthaftung erhalten (Abb. 37).

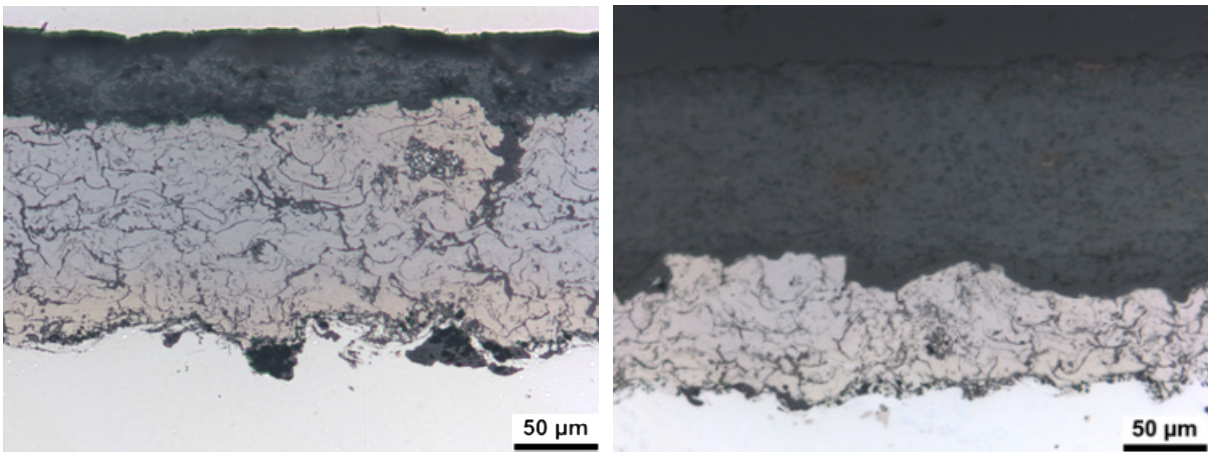

Abb. 37: Unbeschädigte MgO-Keramikdeckschicht nach thermischer Beanspruchung bis 1000°C mit Aufheiz- bzw. Abkühlraten von 1K/min (links) und 5K/min (rechts) in synthetischer Luft.
Die beiden Beschichtungen stammen aus unterschiedlichen Chargen und weisen deshalb unterschiedliche Schichtdicken auf.

Bei mehrfachem Aufheizen mit 5K/min sind in den ersten Zyklen vor allem in den Abkühlphasen stets starke akustische Signale zu verzeichnen. Nach 3-4 Zyklen nehmen die Schallemissionen deutlich ab. Nach diesen ersten Sinterprozessen ist die Schichthaftung im Gegensatz zu allen vorher untersuchten Proben weiterhin gege-

ben. Bei hohen Keramik- und Haftvermittlerschichtdicken kommt es aber während dieses Prozesses zum Aufbau von Druckspannungen in der Keramikschicht, die in einem Abplatzen der Schicht nach einiger Zeit im Exsikatorschrank führen können („Desktopeffekt“).

4.6.2.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit im Pendelrohrofen

Die einseitig beschichteten Probenkörper wurden in einem anhaltend bewegten Klärschlammaschebett im Pendelrohrofen bei 1000 °C behandelt. Die Aufheizung und Abkühlung erfolgte jeweils mit 4 K/min, die Maximaltemperatur wurde für 10 Stunden gehalten. Um die Oxidation des am Rand der Beschichtung frei zugänglichen Haftvermittlers, insbesondere des bei höheren Temperaturen sehr oxidationsempfindlichen Molybdäns zu vermeiden, wurde über die Dauer der Behandlung ein leichter Gasstrom (1-2 l/min) aus technischem Stickstoff durch den Reaktor geleitet.

- Spinellbeschichtete Proben

Als eine Referenz wurden Proben verwendet, die mit Haftvermittler und reinem Spinell beschichtet waren. Die Unterscheidung in dichte und porösere Beschichtungen liefert hierbei zusätzlich zu den bereits in Kapitel 4.4 beschriebenen Untersuchungen an Rundproben wertvolle Informationen zum Einfluss der Schichtdicke und Schichtporosität auf das Verhalten der Schicht beim Auftreten thermischer Spannungen.

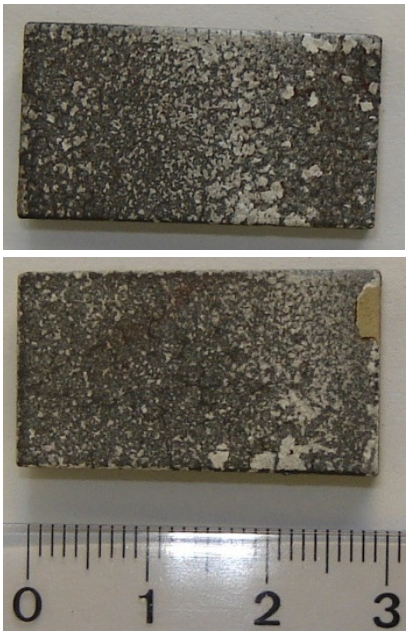

Abb. 38: Im Pendelrohrofen in Stickstoffatmosphäre behandelte einseitig mit Haftvermittler und reinem Spinell beschichtete Flachproben, jeweils in der Aufsicht auf die (ehemals) beschichtete Seite.
Oben: Probe mit ursprünglich dichterer Spinellschicht, Dicke der keramischen Schicht ca. 90 µm.
Unten: Probe mit ursprünglich poröserer Spinellschicht, Dicke der keramischen Schicht ca. 170 µm.
Bei beiden Proben wurde die Spinellbeschichtung praktisch vollständig abgesprengt, nur noch Reste der ursprünglichen keramischen Beschichtung sind vorhanden. Die Haftvermittlerschicht scheint dagegen an der Basislegierung fest zu haften. In beiden Fällen ist aber ein feines Rissmuster zu erkennen.
Maßangaben sind in cm.

In Abb. 38 ist zu erkennen, dass sowohl die dichte als auch die porösere Beschichtung praktisch vollständig von der Probe abgesprengt wurde. Lediglich einzelne Reste der Keramik haften noch am Haftvermittler. Ein feines Rissnetzwerk im Haftvermittler weist darauf hin, dass die thermischen Spannungen von der Spinellschicht bis hinein in den Haftvermittler gewirkt und auch diesen beschädigt haben. Die Haftvermittlerschicht weist dagegen keine erkennbaren Spuren einer Abrasion auf.

Während bei der mit einer dichten Spinellschicht beschichteten Probe nach der Behandlung in der KSA keine Bruchstücke der abgeplatzten Spinellschicht gefunden wurden, konnten bei der porösen Probe größere, sehr gut erhaltene Bruchstücke der keramischen Schicht geborgen werden (Abb. 39). Die Bruchstücke weisen an der Unterseite, d.h. der dem Haftvermittler zugewandten Seite, keine feststellbaren Abrasionsspuren auf. Ebenso tritt die typische Verfärbung, die die keramische Schicht durch den Kontakt mit der KSA während der Behandlung annimmt, nur an der äußeren Seite auf. Dies spricht dafür, dass die Abplatzungen erst am Ende der Behandlung oder beim Ausbau der Probenkörper aus dem Reaktor aufgetreten sind.

Abb. 39: Bruchstücke des vom Probenkörper während der thermischen Behandlung im Pendelrohrofen abgeplatzten porösen Spinells, links die Oberseite der Schicht, rechts die am Haftvermittler angrenzende Seite. Während die Oberseite die typische Verfärbung zeigt, die die Keramiken bei der Behandlung durch den Kontakt mit der KSA annehmen, ist die dem Haftvermittler zugewandte Seite bis auf kleine Haftvermittleranhaftungen praktisch unverändert. Dies spricht dafür, dass die Schicht erst gegen Ende oder sogar erst beim Ausbau der Proben abgelöst wurde. Maßangaben in cm.

Untersuchungen im Elektronenmikroskop (REM) zeigen, dass sich im Haftvermittler bei Proben, die mit einer dichteren Spinellschicht beschichtet wurden, abschnittsweise starke Risse in Längsrichtung mit Dicken von bis zu 20 µm (Dicke Haftvermittler ca. 150 µm) gebildet haben (Abb. 40). Die Länge der Risse variiert stark; dazwischen sind ausgedehnte Bereiche zu finden, die keine erkennbare Schädigung zeigen. Sie treten sowohl zwischen Haftvermittler und Basislegierung als auch mitten in der Haftvermittlerschicht auf. Ursächlich für die Rissbildung sind vermutlich die Unterschiede im Ausdehnungskoeffizienten zwischen Keramik und Basislegierung, die sich im Haftvermittler bemerkbar machen und zu dessen Schädigung führen.

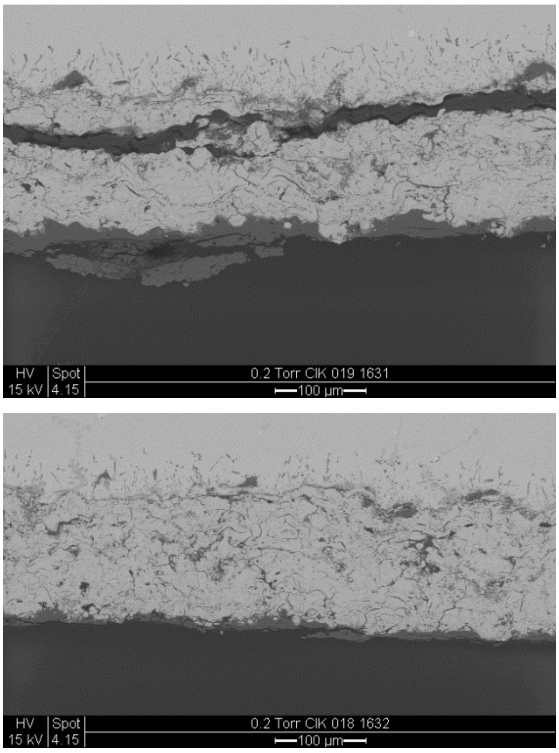

Abb. 40: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der in Längsrichtung angeschliffenen Probenkörper, oben mit einer ursprünglich dichten Keramikschicht, unten mit einer poröseren Keramikschicht versehen. Die Bilder zeigen die Haftvermittlerschicht, jeweils im oberen Teil des Bildes ist ein Teil der Ni-Basislegierung zu erkennen. Während bei Verwendung einer dichter gespritzten Keramik der Haftvermittler bereits deutlich durch Rissbildungen geschädigt wird (Bild oben), bewirken porösere Kermikschichten nur eine geringe Schädigung des Haftvermittlers (Bild unten) Von der keramischen Beschichtung selbst sind in beiden Bildern nur noch geringe Reste am unteren Rand des Haftvermittlers erkennbar.

In den mit einer poröseren Spinellschicht beschichteten Proben sind dagegen nur sehr schmale Längsrisse im Haftvermittler erkennbar, die zudem eine geringere Ausdehnung besitzen. Dies spricht für einen besseren Spannungsabbau in der Keramik. Dadurch ist die Belastung für den Haftvermittler geringer und er wird weniger geschädigt.

- Beschichtungen mit 70% Spinell und 30 % MgO

Für eine Mischung aus 70% Spinell und 30% MgO wird ein thermischer Ausdehnungskoeffizient von > $9 \cdot 10^{-6}$/K angenommen. Sie enthält ca. 50% Al_2O_3 und 50% MgO. Wie in Kapitel 4.6.1 (S. 34) jedoch bereits beschrieben wurde, konnten in den gespritzten Schichten nur geringfügig höhere MgO-Gehalte (<2%) als in reinem Spinell erhalten werden. Dadurch unterscheidet sich die tatsächliche Zusammensetzung der Beschichtung chemisch nur unwesentlich von einer reinen Spinellbeschichtung.

In Abb. 41 sind behandelte Proben mit einer dichten und einer porösen Beschichtung dargestellt. Bei beiden Proben hat die thermische Behandlung zur Ablösung großer Teile der keramischen Schicht geführt. Im Falle der mit einer poröseren Beschichtung versehenen Probe kam es jedoch erst ca. 15-30 min nach dem Behandlungsende und dem Ausbau aus dem Reaktor beim Stehen an Luft zur Schichtablösung. Un-

mittelbar beim Ausbau wirkte die Probe unbeschädigt und die keramische Schicht haftete fest am Haftvermittler. Risse in der Oberfläche konnten nicht erkannt werden.

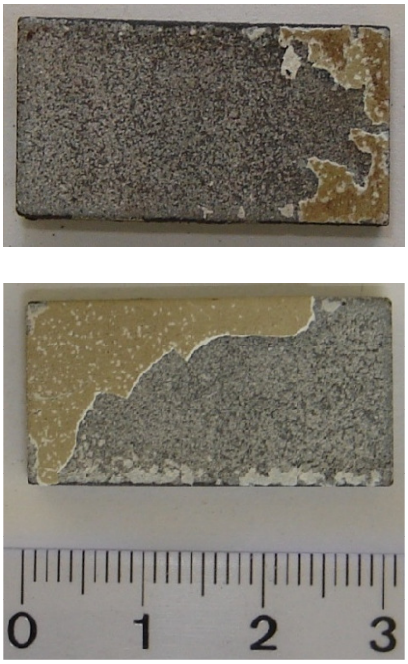

Abb. 41: Im Pendelrohrofen in Stickstoffatmosphäre behandelte einseitig mit Haftvermittler und einer Mischung aus 70% Spinell und 30% MgO beschichtete Flachproben, jeweils in der Aufsicht auf die (ehemals) beschichtete Seite.
Oben: Probe mit ursprünglich dichterer Keramikschicht, Dicke ca. 70 µm. Beim Ausbau der Probe war der größte Teil der keramischen Schicht bereits abgelöst, der Halt der noch verbleibenden Teile am Haftvermittler ist schlecht.
Unten: Probe mit ursprünglich poröserer Keramikschicht, Dicke ca. 160 µm. Beim Ausbau aus dem Reaktor nach Beendigung der Behandlung war die keramische Schicht praktisch noch vollständig erhalten. Zur Ablösung der Beschichtung kam es erst ca. 15-30 min nach Probenausbau.
Die freigelegte Haftvermittlerschicht wirkt bei beiden Proben unbeschädigt und scheint fest an der Basislegierung haften.
Maßangaben sind in cm.

Elektronenmikroskopische Untersuchungen an Anschliffen in Längsrichtung der behandelten Proben zeigen, dass es erneut zur Ausbildung von Rissen im Haftvermittler bei dichter gespritzten Keramikschichten kommt (Abb. 42).

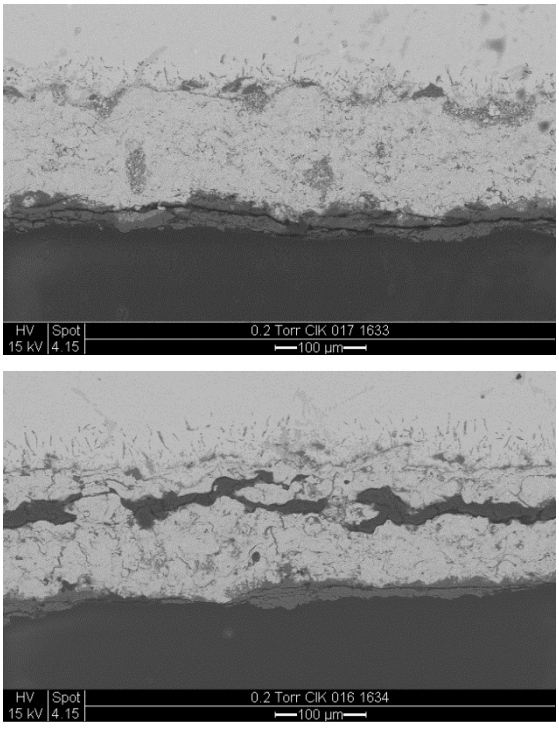

Abb. 42: Elektronenmikroskopische Aufnahmen der in Längsrichtung angeschliffenen Probenkörper, oben mit einer ursprünglich porösen Keramikschicht, unten mit einer dichteren Keramikschicht versehen. Die Bilder zeigen die Haftvermittlerschicht, jeweils im oberen Teil des Bildes ist ein Teil der Ni-Basislegierung zu erkennen. Während bei Verwendung einer poröser gespritzten Keramik der Haftvermittler kaum Schädigungen aufweist (Bild oben), führen dichtere Keramikschichten zu Ausbildung von z.T. ausgedehnten Längsrissen im Haftvermittler (Bild unten). Von der keramischen Beschichtung selbst sind in beiden Bildern nur noch geringe Reste am unteren Rand des Haftvermittlers erkennbar.

Obwohl insgesamt gesehen die Beschichtung den Anforderungen nicht genügt, ist trotz der praktisch Spinell-gleichen Zusammensetzung eine geringe Verbesserung gegenüber einer reinen Spinellbeschichtung feststellbar.

- Beschichtungen mit 30% Spinell und 70% MgO

Eine Mischung aus 30% Spinell und 70% MgO enthält insgesamt 22% Al_2O_3 und 78% MgO. Der erwartet thermische Ausdehnungskoeffizient für eine solche liegt bei $>10 \cdot 10^{-6}$/K. In den gespritzten Schichten ist der MgO-Gehalt der Mischung jedoch auch hier nur geringfügig (<4%) gegenüber reinem Spinell erhöht (s. Kapitel 4.6.1., S. 34).

Unmittelbar nach dem Ausbau einer porös beschichteten Probe aus dem Pendelrohrofen war die Beschichtung nahezu vollständig intakt. Bereits nach kurzer Zeit wurden jedoch erste Bestandteile der Schicht abgesprengt. Dieser Prozess setzte sich fort, wobei charakteristische Faltungsmuster in der keramischen Beschichtung auftraten, die auf das Auftreten erheblicher Spannungen innerhalb der Schicht hinweisen. Bereits eine Stunde nach dem Ausbau war die keramische Schicht vollständig abgelöst. Abb. 43 zeigt verschiedene Stadien des Ablösungsprozesses.

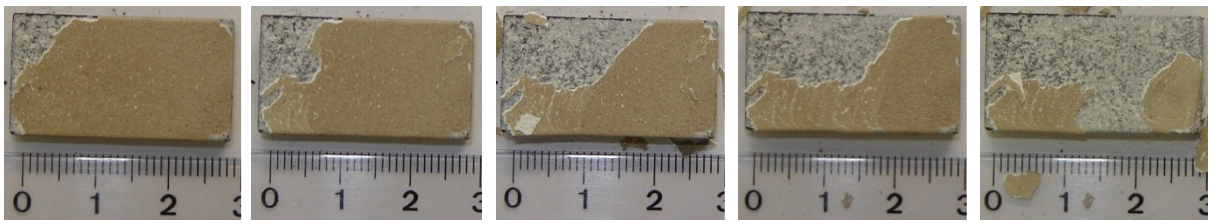

Abb. 43: Probekörper mit einer einseitigen porösen Beschichtung aus einer (angestrebten) Mischung aus 30% Spinell und 70% MgO nach der Behandlung im Pendelrohrofen bei 1000°C in N_2 - Atmosphäre. Unmittelbar nach dem Ausbau war die keramische Beschichtung vollkommen intakt, begann aber bereits wenige Minuten später mit der Ablösung vom Probenkörper. Von links nach rechts: 5 min nach dem Ausbau, 7 min nach dem Ausbau, 15 min nach dem Ausbau, 22 min nach dem Ausbau, 30 min nach dem Ausbau. Bereits eine Stunde nach dem Ausbau war die keramische Schicht vollständig abgelöst. Auffällig sind die Querfaltungen in der Beschichtung, an denen man sehr gut die in der Schicht auftretenden Spannungen nachvollziehen kann. Maßangaben sind in cm.

Bei einer Probe mit dichterer Keramikschicht war diese bereits beim Ausbau vollständig abgelöst. Unter dem Elektronenmikroskop sind erneut Risse im Haftvermittler zur erkennen, die auf starke Spannungen zwischen den Schichten hinweisen. Anders als bei den mit reinem Spinell und mit 70% Spinell/30% MgO beschichteten Proben sind diese diesmal jedoch bei der poröseren Variante stärker ausgeprägt.

Auch hier ist zu vermerken, dass bereits ein geringer Gehalt an reinem MgO vor allem in poröseren Schichten zu einer deutlich besseren thermischen Beständigkeit

als bei einer reinen Spinellbeschichtung führt. Für eine Anwendung ist die Beständigkeit aber noch immer nicht ausreichend.

- MgO-beschichtete Proben

MgO-Beschichtungen werden durch die thermische Behandlung nicht sichtbar beeinträchtigt (Abb. 44). Auch Tage nach Ende der Behandlung sind keine Tendenzen zur Ablösung der Schicht vorhanden. Grund dafür ist der thermische Ausdehnungskoeffizient von ca. $12 \cdot 10^{-6}$/K, der deutlich höher als bei Al_2O_3 und Spinell ist.

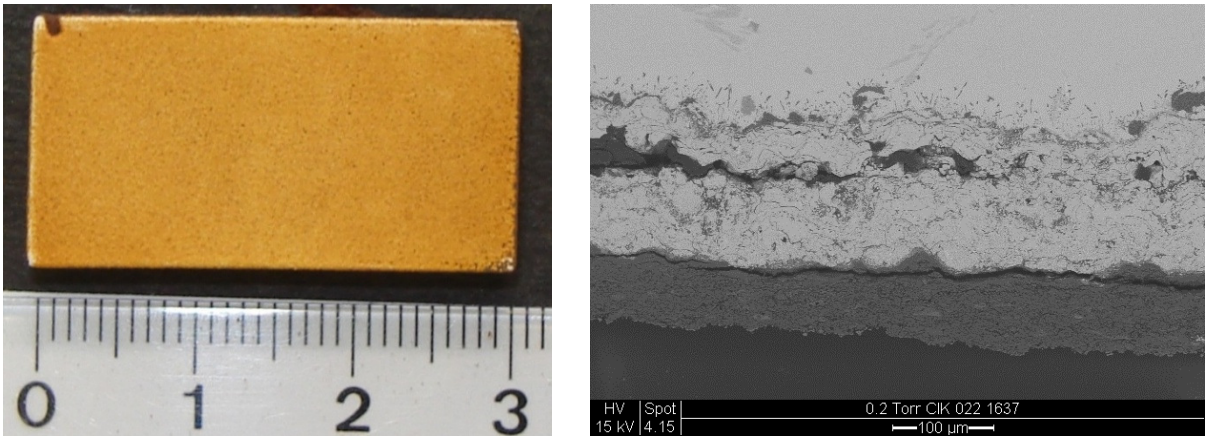

Abb. 44: Einseitig mit MgO-beschichteter Probenkörper nach einer Behandlung im Pendelrohrofen bei 1000 °C in N_2-Atmosphäre, links Aufsicht (Maßangaben in cm), rechts elektronenmikroskopische Aufnahme des Querschliffs. Äußerlich ist die Probe unbeschädigt, im Querschliff zeigen sich jedoch Risse sowohl im Haftvermittler als auch zwischen Haftvermittler und Keramik.

Im Elektronenmikroskop sind jedoch bereits Längsrisse entlang der Schichten zu erkennen, die sich sowohl innerhalb des Haftvermittlers als auch an der Grenzfläche Keramik-Haftvermittler ausbreiten (Abb. 44). Besonders die im Haftvermittler verlaufenden Risse sind z.T. sehr stark ausgeprägt. Eine schwerwiegende Schädigung der Beschichtung (Querrissbildung, Ablösung) bei verlängerter Behandlungsdauer bzw. wiederholter Anwendung ist daher nicht auszuschließen.

4.6.3 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

4.6.3.1 Statische Auslagerungsversuche

Da die Proben vordergründig zur Bestimmung der Schichthaftung gedacht waren, wurden diese nur einseitig beschichtet. Daher musste bei allen Untersuchungen mit der Unterwanderung der Schichten von den unbeschichteten Seiten her gerechnet werden, wodurch sie nur sehr begrenzt für Auslagerungsversuche in korrosiven Atmosphären geeignet waren.

Bei allen Proben ist durch die Unterwanderungseffekte eine starke Abplatzung der keramischen Schichten zu beobachten (Abb. 45).

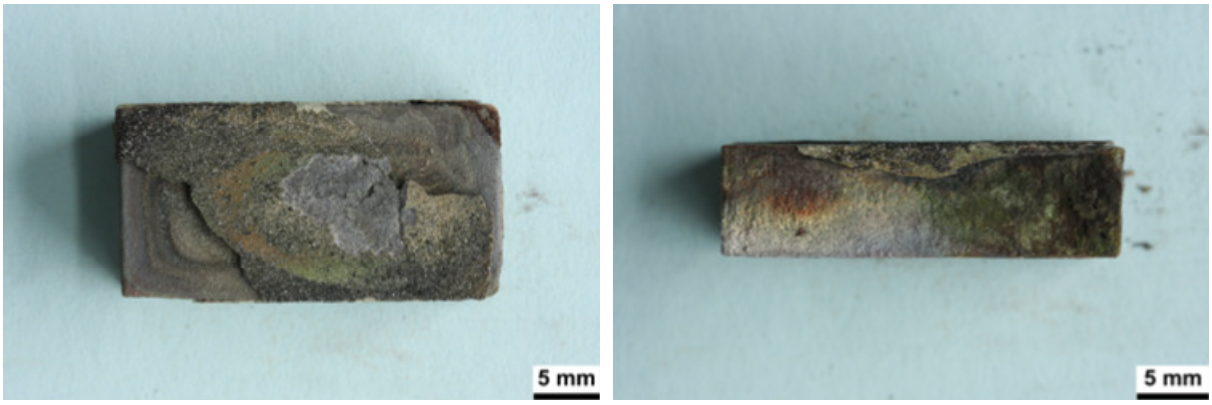

Abb. 45: Mit Spinell und MgO (porös) beschichtet Probe – Aufsicht der unterwanderten und abgeplatzten Schicht (links) und Seitenansicht mit der beschichteten Seite oben (rechts)

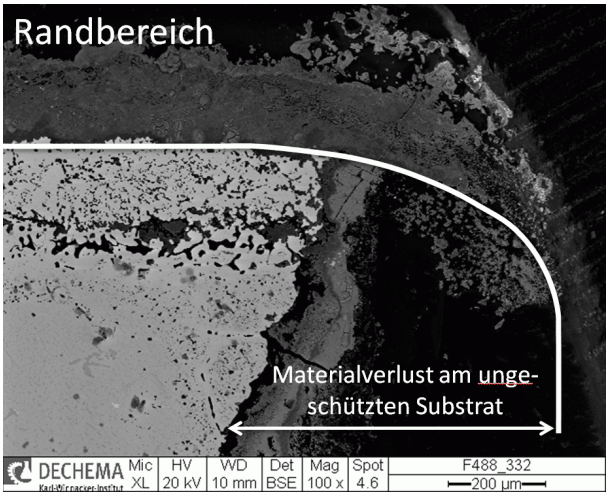

Abb. 46: Korrosionserscheinungen im Randbereich einer mit Spinell-MgO (30:70) porös beschichteten Probe. Im Unterschied zur Beschichtung ist das freiliegende Substrat mehrere 100µm tief angegriffen und aufgezehrt. (vgl. auch Abb. 22, S. 23)

Dennoch kann aus diesen Ergebnissen auf eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit durch die Beschichtung geschlossen werden, da ein direkter Vergleich mit den unbeschichteten Seitenflächen der Probe vorliegt. (Abb. 46)

- MgO-beschichtete Proben

Das Beschichtungssystem mit MgO als keramischer Deckschicht wurde aufgrund der guten Ergebnisse für die Schichthaftung und thermische Beständigkeit an Luft in einer zweiten – rundum geschlossenen – Variante gespritzt, um die Beständigkeit in chlorierend-oxidierenden Atmosphären besser beurteilen zu können. In Vorversuchen hatten gesinterte Magnesia-Proben eine sehr gute Beständigkeit in Chlor aufgewiesen. Sie zeigten sich sogar als beständiger als Y-stabilisiertes Zirkonoxid oder Korund (Abb. 47).

Die hervorragende Beständigkeit der gesinterten Keramik konnte bei MgO als Spritzschicht nicht erreicht werden. Durch den Spritzvorgang sind die Oberflächen der Magnesiumspritzlamellen aktiviert und daher für den korrosiven Angriff durch Chlor anfällig. Dadurch wird die Keramikdeckschicht chemisch abgetragen und ihre Schichtdicke nimmt im Laufe des Prozesses so weit ab, dass teilweise – vor allem an Kanten und Ecken – der darunterliegende Haftvermittler zum Vorschein kommt. Die dünner gewordene MgO-Schicht wird durchgängig für Sauerstoff und an der Keramik-Haftvermittler-Grenzfläche entsteht ein Sauerstoffpartialdruck, der ausreichend hoch ist, um das darunter liegende Aluminium zu oxidieren. Daraus resultiert auch die breite Diffusionszone unter der Haftvermittlerschicht. Aluminium muss aus dem Substrat nachgeliefert werden, um den Verlust durch Oxidation bzw. möglicherweise auch Chlorierung an der Oberfläche auszugleichen (Abb. 48).

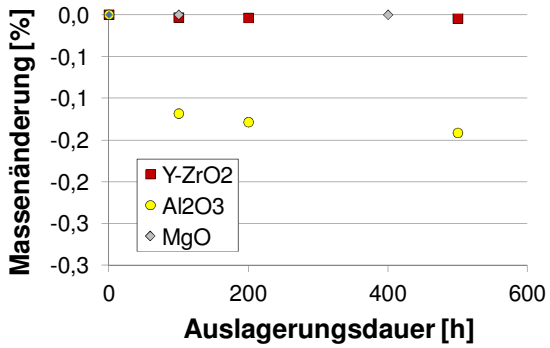

Abb. 47: Massenänderung dreier in den Vorversuchen bei 1000°C in 10% Cl_2/synth. Luft beständiger ausgelagerten Keramiken.

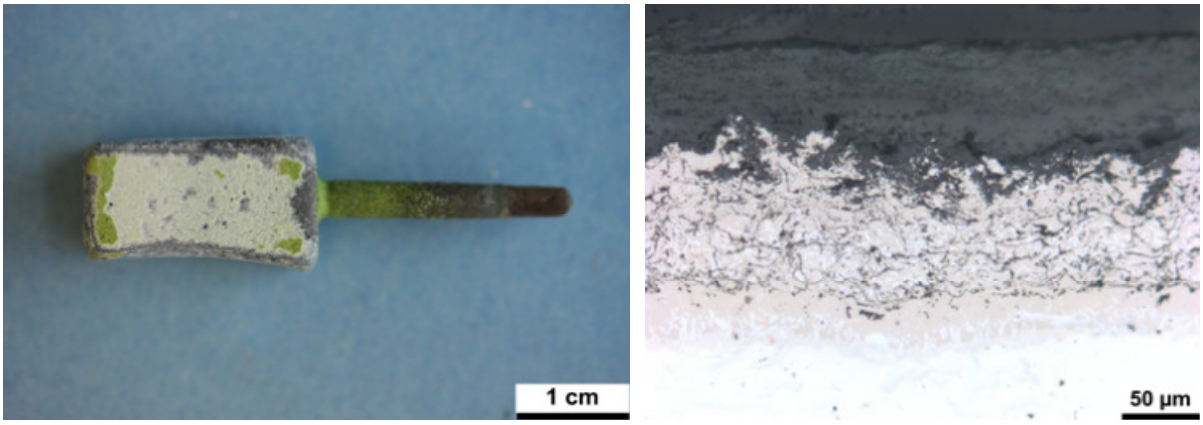

Abb. 48: Chemischer Angriff auf die gespritzte MgO-Deckschicht und Oxidation von Aluminium an der Haftvermittler-Keramik-Grenzfläche durch 300h Auslagerung in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000°C.

4.6.3.2 Untersuchungen im Pendelrohrofen

Voruntersuchungen an unbeschichteten Ni-Basislegierungen haben gezeigt, dass es mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung zur nahezu vollständigen Auflösung des Werkstoffes kommt. Da an den nur einseitig beschichteten Proben große Teile der

Ni-Basislegierung ungeschützt vorliegen, wurde nur eine allseitig MgO-beschichtete Probe unter gleichzeitigen korrosiven und abrasiven Bedingungen im Pendelrohrofen behandelt.

- MgO-beschichtete Proben

Wie auch schon unter statischen Bedingungen zeigten MgO-Beschichtungen eine wesentlich schlechtere Korrosionsbeständigkeit als Sinter-MgO. Die Abrasion führt zur zusätzlichen Belastung der Oberfläche, wodurch sowohl unter 10% Cl_2/Luft als auch unter 30%HCl/Luft die Beschichtung bereits nach ca. 100h praktisch vollkommenen aufgelöst wird. Nur die korrosionsbeständige Haftvermittlerschicht verhindert schwerwiegende Schädigungen des Basiskörpers.

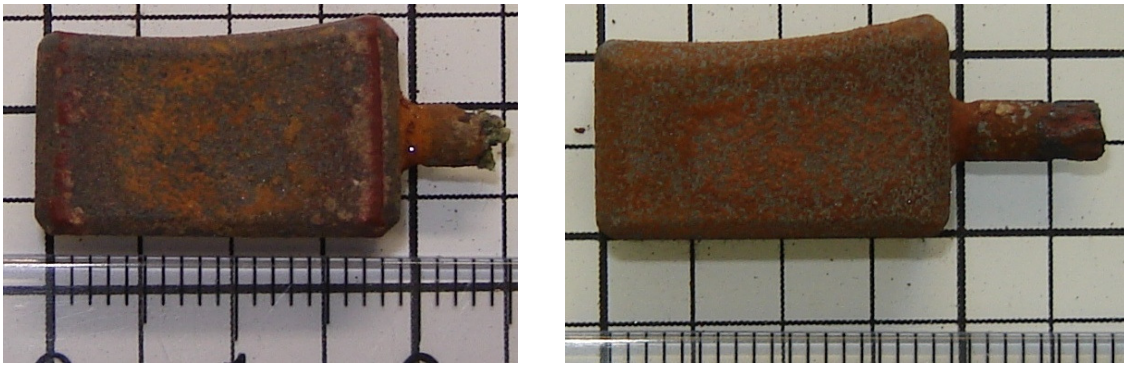

Abb. 49: MgO-beschichtete Probenkörper nach der Behandlung im Pendelrohrofen bei 1000°C in (links) 10% Cl_2/Luft und (rechts) 30% HCl/Luft. Im Unterschied zu Sinter-MgO wurde in beiden Atmosphären die MgO-Beschichtung praktisch vollständig durch korrosiven Angriff aufgelöst. Länge der Probenkörper ohne Stab: 2 cm (1 Teilstrich der Skalierung entspricht 1 mm).

4.7 ZrO_2-$8Y_2O_3$ auf NiAlMo- bzw. NiCrAlY-Haftvermittler

Yttrium-stabilisiertes Zirkoniumoxid weist einen hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten neben höchster Biegebruch- und Zugfestigkeit bei gleichzeitig hoher Verschleiß- und Korrosionsbeständigkeit auf. In Kombination mit einem NiCrAlY-Haftvermittler wird es zur Beschichtung von thermisch beanspruchten Bauteilen wie z.B. Gasturbinenschaufeln eingesetzt (TBC-System) und verlängert deren Lebensdauer bei erhöhten Temperaturen.

Durch den Ersatz der bisher untersuchten Keramiken durch ZrO_2-$8Y_2O_3$ über dem bekannten NiAlMo-Haftvermittler wird eine bessere Abstimmung der thermischen Ausdehnungskoeffizienten erwartet. Zum Vergleich wird zusätzlich ein TBC-System mit dem kommerziellen Haftvermittler Ni22Cr10Al1Y untersucht, um die Unterschiede zum neuen NiAlMo-Haftvermittler-System darzustellen.

4.7.1 Ausgangszustand

Wie in Abb. 50 a) zu erkennen ist, besteht bei der Rundumbeschichtung komplexer Geometrien die Gefahr einer Schichtbeschädigung (Ablösung), die bereits während des Spritzvorgangs eintreten kann. Gründe hierfür können eine unterschiedliche thermische Ausdehnung sowie ein suboptimaler Schichtaufbau sein. In den übrigen Bereichen ist dies nicht der Fall und es kommt zu keiner Schichtablösung. Die Beschichtung zeigt bezüglich der Morphologie keine Auffälligkeiten im Vergleich zu den anderen hier vorgestellten Schichtsystemen.

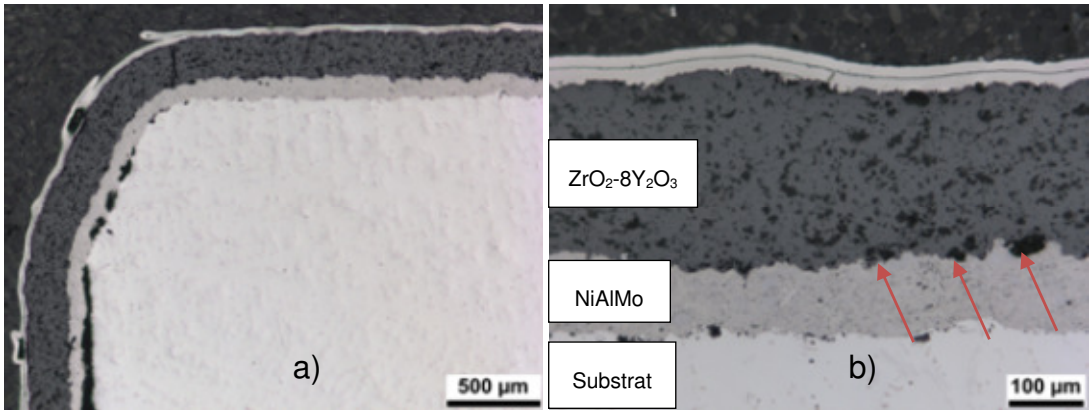

Abb. 50: a) ZrO_2-$8Y_2O_3$ auf NiAlMo, wie gespritzt, b) Vergrößerung

Abb. 51 zeigt eine gespritzte ZrO_2-$8Y_2O_3$-Schicht auf einem NiCrAlY Haftvermittler. Die Schichtmorphologie ist vergleichbar mit der in Abb. 50 b) dargestellten Schicht. Im direkten Vergleich zu Abb. 51 sind auf Abb. 50 b) größere Poren an der Grenzfläche Bondcoat / Topcoat anzutreffen (rot markiert), wodurch eine geringere Schichthaftung zu erwarten ist. Des Weiteren ist bei Abb. 50 b) werkstoffbedingt ein deutlicherer Phasenkontrast in der Haftvermittlerschicht zu erkennen.

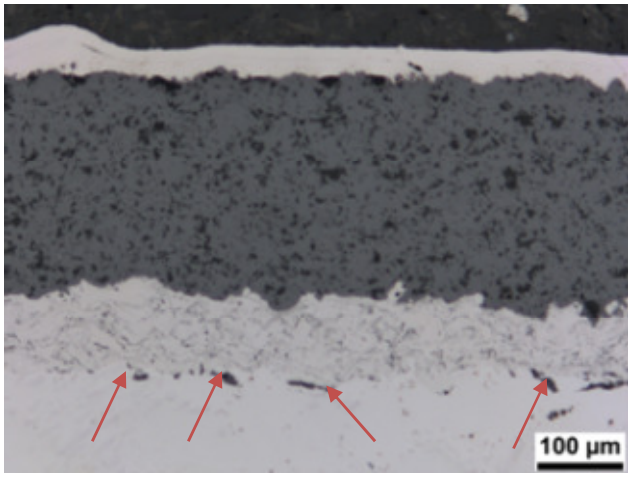

Abb. 51: ZrO_2-$8Y_2O_3$ auf NiCrAlY, wie gespritzt.

4.7.2 Untersuchung der thermischen Beständigkeit

4.7.2.1 Schichthaftung unter thermischer Belastung

Aufgrund der guten Ergebnisse mit MgO, das einen ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten wie Y-stabilisiertes Zirkonoxid besitzt, wurden die Proben ebenfalls mit 5K/min aufgeheizt und abgekühlt. Unter diesen Bedingungen konnte wie erwartet eine gute Schichthaftung von $8Y_2O_3$-ZrO_2 über einer NiCrAlY-Haftvermittlerschicht erzielt werden. Bei NiAlMo als Haftvermittler platzte die Keramik rundum ab (Abb. 52). Der Grund dafür liegt in der geringeren Duktilität der NiAlMo-Schicht im Vergleich zu NiCrAlY-Haftvermittlern, die bezüglich der auftretenden Spannungen bereits seit Jahrzehnten kontinuierlich optimiert werden.

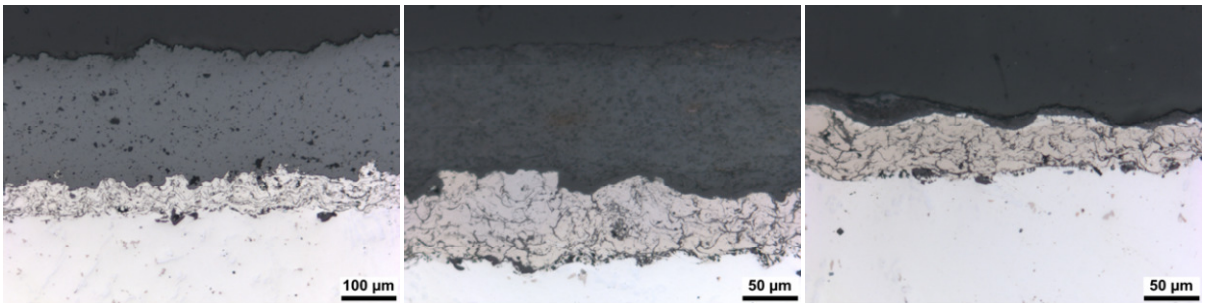

Abb. 52: Gute Schichthaftung nach Aufheizen auf 1000°C an synth. Luft mit 5K/min beim Standard-TBC-System mit $8Y_2O_3$-ZrO_2 über Ni22Cr20Al1Y (links) und MgO über NiAlMo (Mitte) – abgeplatzte $8Y_2O_3$-ZrO_2 Keramik über NiAlMo (rechts)

Dabei ist tendenziell zu beobachten, dass die Schichthaftung umso besser ist, je dünner die Haftvermittlerschicht gespritzt ist. Bei den Schichten mit den höheren Schichtdicken kam es zu wesentlich höheren Spannungen und dadurch auch zur Schädigung der NiAlMo-Haftvermittlerschicht durch thermisch induzierte Risse, die sich aus der Keramik bis in den Haftvermittler fortsetzten.

4.7.3 Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären

4.7.3.1 Statische Auslagerungsversuche

Die beschichteten Proben wurden in chlorhaltigen Atmosphären ausgelagert. Dabei kam es aufgrund der ähnlichen Aufheiz- und Abkühlraten wie in den Versuchen an Luft zum Ablösen der Keramikdeckschicht vom Grundwerkstoff und NiAlMo-Haftvermittler. Da die thermischen Ausdehnungskoeffizienten der verschiedenen eingesetzten Materialien inzwischen sehr gut aufeinander abgestimmt waren, müssen andere Faktoren hauptursächlich an der Ablösung der Deckschichten beteiligt sein. Ein wichtiges Kriterium bei der Schichtentwicklung war aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Molybdän und der Flüchtigkeit von Molybdänoxiden ein möglichst niedriger

Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche zwischen keramischer Deckschicht und NiAlMo-Haftvermittler. Durch die Sauerstoffleitfähigkeit von Zirkonoxid, aber auch durch vereinzelt auftretende Risse bzw. offene Porosität im Schichtmaterial konnte im Fall der Zirkonoxidproben der Sauerstoffpartialdruck offensichtlich nicht mehr niedrig genug gehalten werden, um eine Oxidation des Molybdäns aus dem Haftvermittler zu verhindern. In diesem Fall bildete sich zwar die gewünschte Aluminiumoxidschicht an der Haftvermittleroberfläche, sie wächst aber, durch die gleichzeitige Bildung von Molybdänoxid gestört, als defektreiche, voluminöse Zwischenschicht sehr schnell. Dies wirkt einer guten Haftung der darüber liegenden Zirkonoxidschicht entgegen.

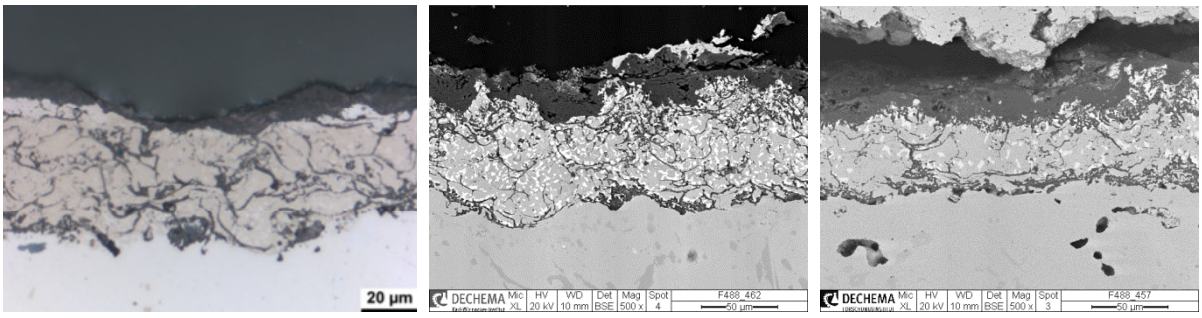

Abb. 53: Mit NiAlMo und Y-stabilisiertem ZrO_2 beschichte Proben nach Auslagerung bei 1000°C an Luft (links: 5h Auslagerungsdauer) und in 10%Cl_2/synth. Luft (Mitte: 100h und rechts: 600h ausgelagert). Deutlich ist bei allen drei Proben die Bildung einer thermisch gewachsenen Oxidschicht zu beobachten, die in Chlor bzw. bei längeren Auslagerungsdauern an Dicke zunimmt.

Abb. 53 zeigt im Vergleich zueinander drei unterschiedlich behandelte mit NiAlMo und ZrO_2 beschichtete Proben. Das linke Bild zeigt Oxidwachstum nach Auslagerung an Luft. In der Mitte ist der Angriff durch 10%Cl_2/synth. Luft nach 100 Stunden zu sehen. Voluminöses Oxid hat sich an der Oberfläche des Haftvermittlers gebildet. Die Schicht selbst ist aber nur von der Oberfläche her angegriffen. Im Inneren zeigt sie keine größeren Schädigungen. Im rechten Bild ist der Angriff nach 600 Stunden weiter fortgeschritten.

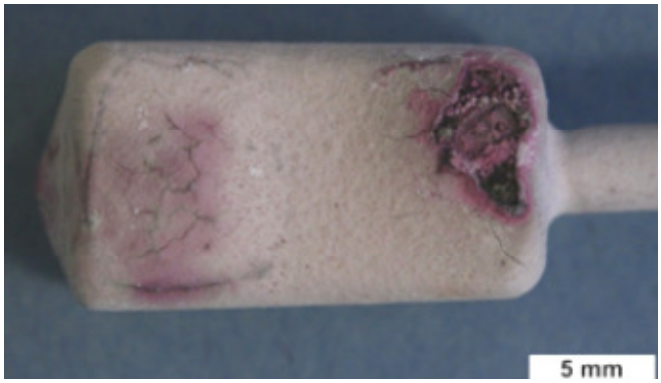

Abb. 54: Mit Standard-TBC-Schicht (YSZ über NiCrAlY) beschichtete Probe nach 300h Auslagerung bei 1000°C in 10%Cl_2/synth. Luft.

Als Vergleichsmaterial wurde eine Standard-TBC-Schicht mit Ni22Cr10Al1Y als Haftvermittler eingesetzt (Abb. 54). Die Schichthaftung unter thermischer Belastung erwies sich erwartungsgemäß als gut. Allerdings zeigten sich nach 300h Auslagerung in 10%Cl_2/synth. Luft bei 1000°C stellenweise Aufwölbungen der Keramikdeckschicht, die teilweise aufgeplatzt und durch kondensierte Chrom- und Nickelchloride violett gefärbt waren.

Der Querschliff durch die Probe zeigt auch in Bereichen mit guter Schichthaftung bereits einen starken Angriff auf die Haftvermittlerschicht (Abb. 55). Hier konnten vor allem eine starke Oxidbildung auch zwischen den Spritzlamellen und eine leichte Abnahme des Chromgehaltes festgestellt werden.

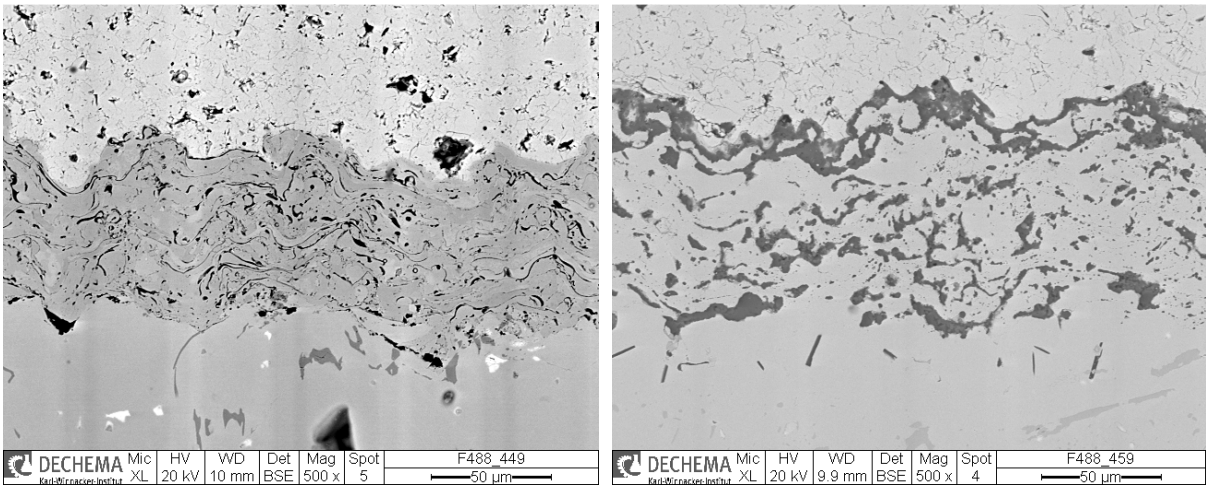

Abb. 55: Korrosiver Angriff auf den Haftvermittler – Vergleich des Ausgangszustandes (links) mit der ausgelagerten Probe (rechts).

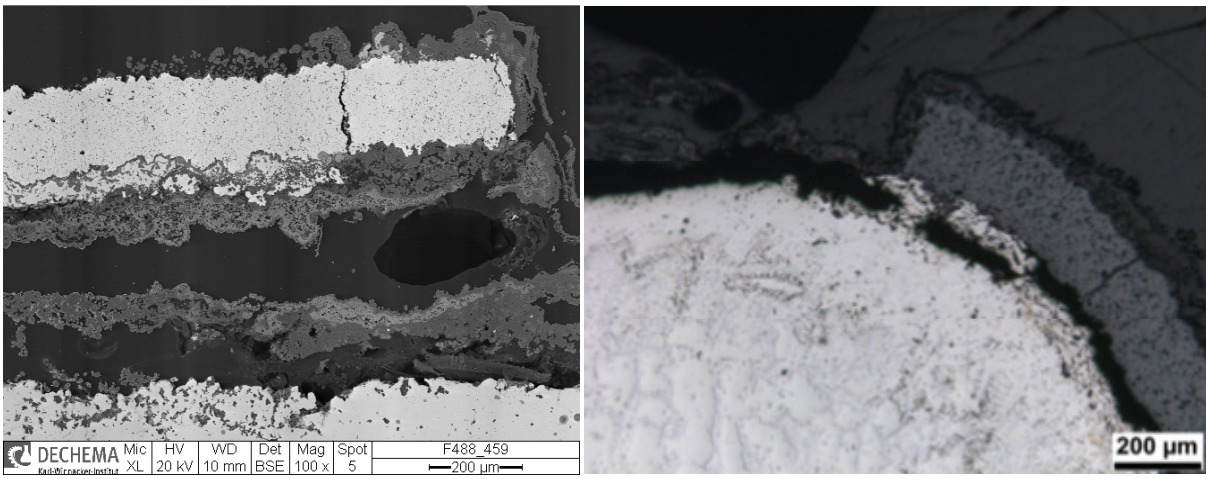

Abb. 56: Komplette Auflösung der NiCrAlY-Haftvermittlerschicht bei Kontakt mit der Versuchsatmosphäre nach Abplatzen der ZrO_2-Schicht.

Die deutlichsten Unterschiede zum neu entwickelten Schichtsystem mit NiAlMo als Haftvermittler zeigen sich aber in den Bereichen, in denen die Keramikdeckschicht abgeplatzt ist. Im Gegensatz zum NiAlMo ist NiCrAlY unter den Versuchsbedingungen nicht stabil und wird unter Chlorid- bzw. Oxychloridbildung abgetragen. Nach 300h ist an den Stellen, an denen der Haftvermittler offen lag, kein metallisches NiCrAlY mehr vorhanden (Abb. 56).

4.7.3.2 Untersuchungen im Pendelrohrofen

Die ZrO_2-beschichteten Proben – mit NiCrAlY, bzw. NiAlMo als Haftvermittler – wurden sowohl in Chlor- (10 bzw. 20% Cl_2)- als auch Chlorwasserstoff-haltigen (30% HCl) Atmosphären mit zusätzlicher abrasiver Beanspruchung untersucht. Alle Proben zeigen rein äußerlich sowohl in Cl_2- als auch HCl-Atmosphären eine gute Beständigkeit. Ein signifikanter Einfluss von Schichtdicke und Porosität sowie des Cl_2-Gehaltes konnte nicht nachgewiesen werden.

Auffällig ist ein in Abb. 57 zu erkennendes teils stark ausgeprägtes „Leopardenmuster“, das sich bei mikroskopischen Untersuchungen als Netzwerk aus feinen Rissen herausgestellt hat, die oft durch die keramische Schicht bis an den Haftvermittler reichen.

Abb. 57: Probekörper mit einer 50 µm dicken Haftvermittler- und einer porösen ZrO_2-Beschichtung nach ca. 100stündiger Behandlung im Pendelrohrofen bei 1000°C in (links) 10%Cl_2/Luft, (Mitte) 20% Cl_2/Luft und (rechts) 30% HCl/Luft. Die Verfärbungen gehen auf Spuren von oberflächlich eindiffundierter KSA zurück, das „Leopardenmuster“ resultiert aus feinen Querrissen in der keramischen Schicht. Ein Teilstrich der Skalierung entspricht 5 mm.

An Querschliffen der Probenkörper ist unter dem Mikroskop eine weitaus stärker fortgeschrittene Oxidation der Al-Bestandteile des NiAlMo-Haftvermittlers als unter statischen Bedingungen zu erkennen (Abb. 58). Stellenweise reicht die Oxidation bereits nach ca. 100 Behandlungsstunden bis fast an die Basislegierung heran, wobei sich das gebildete voluminöse Al_2O_3 in manchen Bereichen vom Haftvermittler ablöst. Da die Oxidation mit einer Volumenvergrößerung verbunden ist, kann die außen liegende ZrO_2-Schicht dem sich aufbauenden inneren Druck nicht widerstehen; sie verliert die Haftung zum Haftvermittler bzw. zu der auf ihm gebildeten Oxidschicht

und es bilden sich zahlreiche Mikrorisse, die äußerlich als „Leopardenmuster“ wahrgenommen werden. Durch die gebildeten Risse wird das Vordringen von Sauerstoff bis an den Haftvermittler vereinfacht, was in deren Bereich die Oxidation des Haftvermittlers besonders begünstigt. Ein direkter Angriff von Chlor oder HCl kann dagegen nicht nachgewiesen werden. Allerdings bewirken höhere Chlorgehalte eine etwas stärkere Oxidation, so dass die Schädigungen des Haftvermittlers dort schwerwiegender sind.

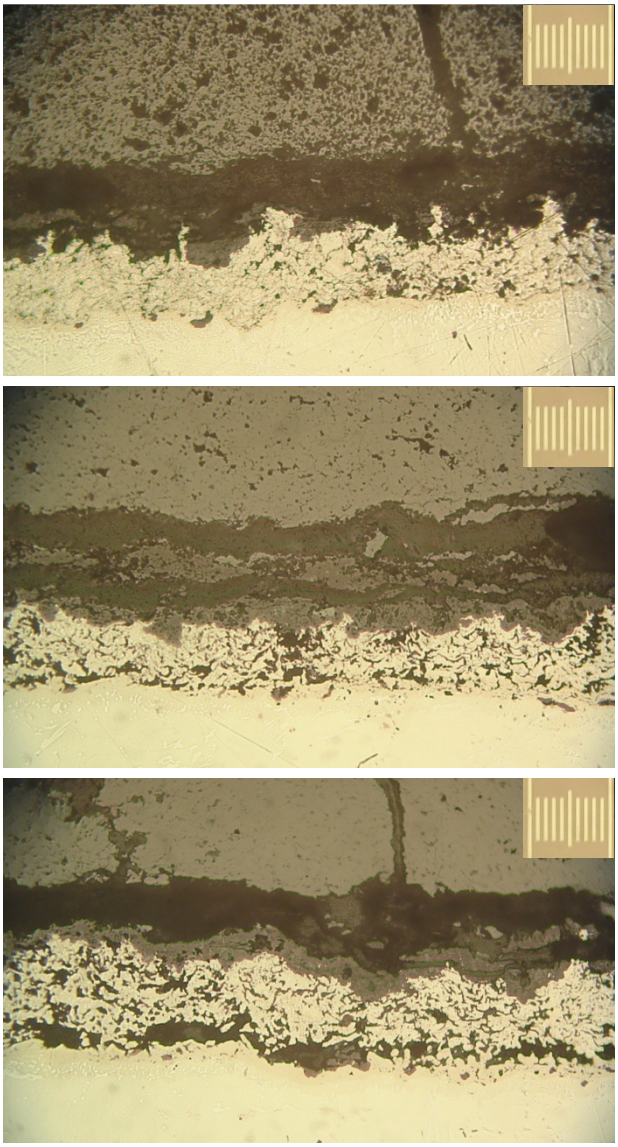

Abb. 58: Querschliffe der mit einer porösen ZrO_2-Beschichtung auf 100 µm dickem Haftvermittler bei 1000°C im Pendelrohrofen behandelten Probekörper, oben in 10% Cl_2/Luft, Mitte in 20% Cl_2/Luft und unten in 30%HCl/Luft unter dem Lichtmikroskop. Schichtabfolge: Unten Ni-Basis, oben ZrO_2-Schicht. In allen Fällen wird der Haftvermittler oxidativ angegriffen, wodurch nicht nur der Haftvermittler allmählich zerstört wird, sondern auch die keramische Beschichtung durch das aufwachsende, voluminöse Al_2O_3 abgesprengt wird.

Die Skalierung in der oberen rechten Bildecke entspricht 1 mm.

Im Unterschied zu den Ausgangsproben widerstehen die Beschichtungen der behandelten Proben äußeren Krafteinwirkungen wie z.B. Stößen nur schlecht. Dabei kommt es zu großflächigen Ablösungen der keramischen Schicht, die infolge der bereits erwähnten Oxidation des Haftvermittlers teilweise ihre Haftung verloren hat. Schnelle Abkühlungen führen ebenfalls zur praktisch vollständigen Ablösung der keramischen Schicht, obwohl diese in sich stabil bleibt. Besonders betroffen sind die

exponierten Kanten des Probekörpers, die jedoch bei einer Innenbeschichtung von z.B. Rohren in einer technischen Anwendung nicht vorhanden sind und daher für eine Beurteilung der Schichthaftung nur eine geringe Relevanz besitzen. In Abb. 59 sind Beispiele für Proben gezeigt, die einer ungeregelten, schnellen Abkühlung bzw. einem mechanischen Kraftimpuls (Stoß) ausgesetzt wurden.

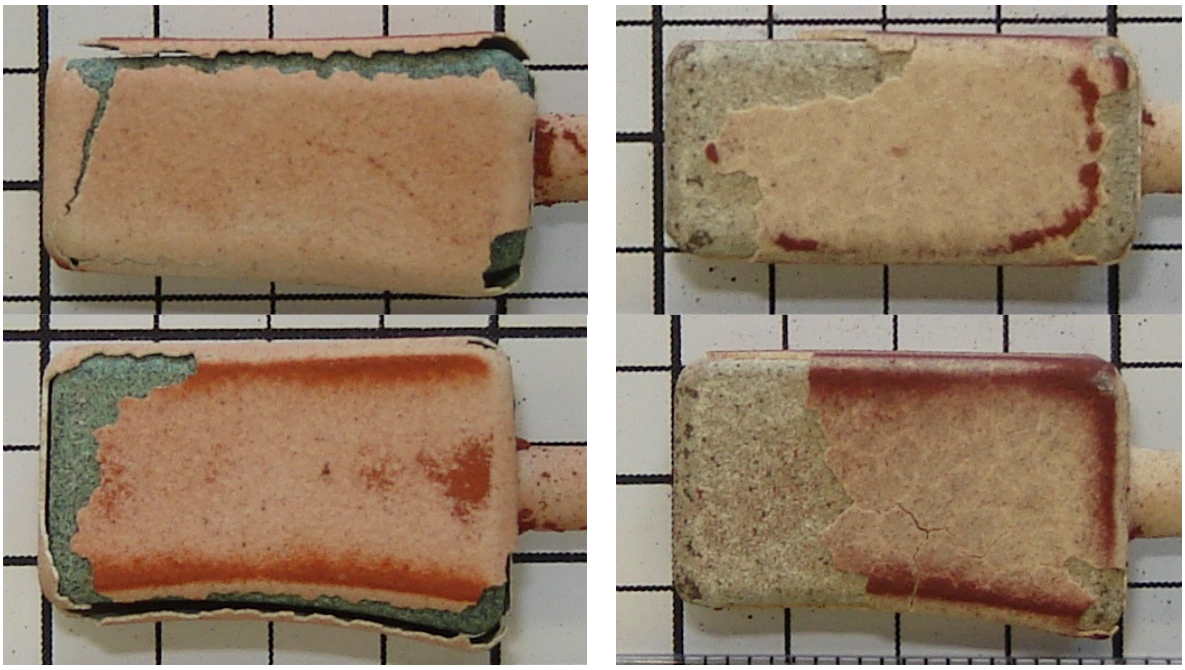

Abb. 59: ZrO_2-beschichtete Probekörper nach der Behandlung im Pendelrohrofen in einer 10% Cl_2/Luft-Atmosphäre bei 1000°C. Links: bei ungeregelter Abkühlung. Vor allem im hohen Temperaturbereich liegt die Kühlrate hier bei deutlich über 10K/min. Die keramische Schicht löst sich praktisch völlig vom Haftvermittler. Besonders an den exponierten Kanten kommt es zu vollständigen Brüchen in der Schicht. Rechts: Nach Krafteinwirkung durch Stoß. Große Teile der keramischen Beschichtung haben sich vom Haftvermittler abgelöst. Ein Teilstrich der Skalierungen entspricht 5 mm.

Die ebenfalls untersuchten Standard-TBC-beschichteten Probenkörper (ZrO_2 auf NiCrAlY) zeigen im Unterschied zu den ZrO_2/NiAlMo-Haftvermittler-beschichteten Proben nach der Behandlung in einer 10% Cl_2/Luft-Atmosphäre bei 1000°C nach ca. 100h bereits erhebliche lokale Schädigungen. Teilweise sind deutliche Aufwölbungen der äußeren Beschichtung zu erkennen, die auf korrosive Schädigungen des Haftvermittlers durch Chlor, das durch Risse oder offene Poren durch die keramische Schicht an den Haftvermittler gelangt, zurückzuführen sind. Diese Angriffe sind innerhalb der Behandlungsdauer noch lokal begrenzt; rissfreie Bereiche der ZrO_2-Beschichtung oder solche ohne offene Porosität schützen den Haftvermittler vor einem unmittelbaren korrosiven Angriff. In diesen geschützten Bereichen sind auch im Querschliff keine signifikanten Beschädigungen zu erkennen – ein oxidativer Angriff auf den Haftvermittler wird nicht beobachtet. Da die Schädigungen aber

sowohl in der Tiefe als auch in der Breite wachsen und zusätzlich die ZrO_2-Schicht durch Aufwölbung weitere Risse bildet, führt eine längere Behandlungsdauer zwangsläufig zur vollständigen Zerstörung der Beschichtung.

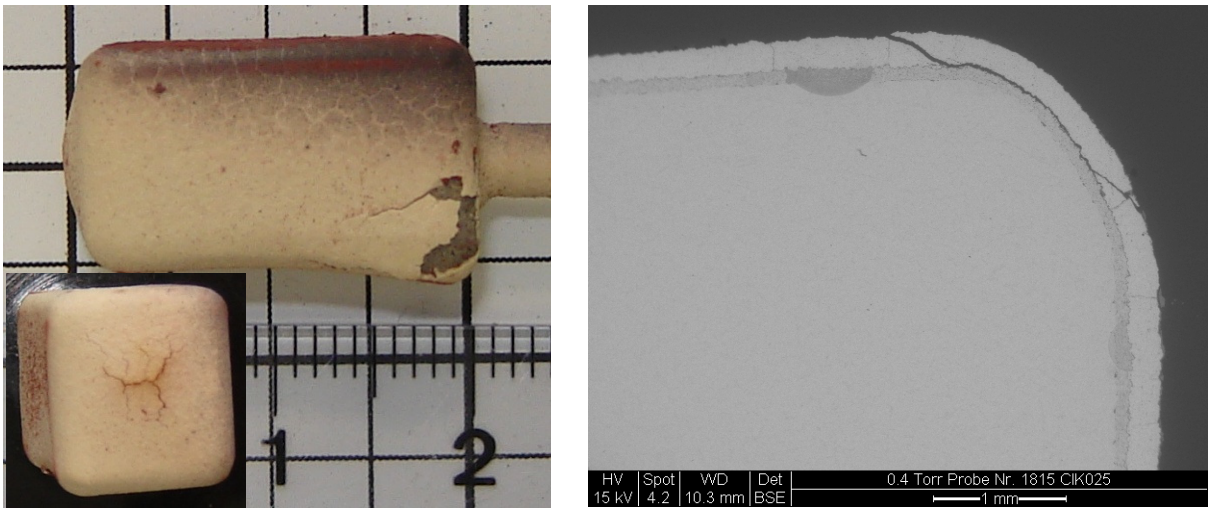

Abb. 60: Standard-TBC (ZrO_2 auf NiCrAlY)-beschichteter Probekörper nach der Behandlung im Pendelrohrofen in einer 10% Cl_2/Luft-Atmosphäre bei 1000°C. Im linken Bild ist links die Aufwölbung der Stirnseite zu erkennen; das kleine Bild darunter zeigt den gleichen Bereich in der Aufsicht. Rechts ein Querschliff des Probenkörpers in einem Bereich ohne bzw. mit sehr geringen Korrosionsschäden – die Beschichtung ist hier praktisch vollkommen intakt. Maßangaben links in cm.

5 Schlussfolgerungen

Es wurde eine Reihe von Beschichtungssystemen mit einem NiAlMo-Haftvermittler und unterschiedlichen keramischen Deckschichten untersucht. Dabei stellte sich heraus, dass als Hauptgründe für das Versagen von Schichten durch Abplatzen die Folgenden in Frage kamen:

- zu hohe Differenzen in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten
- Volumenänderungen durch Phasenumwandlungen in Al_2O_3-Spritzschichten
- Spannungen durch schnell wachsendes Oxid zwischen Haftvermittler und Keramikdeckschicht

Während in den Schichtsystemen mit Aluminiumoxid bzw. Al-Mg-Spinell die Ursache für das Abplatzen in den thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu suchen ist, gilt diese Annahme nicht für Systeme mit MgO oder Y-stabilisiertem ZrO_2 als keramische Deckschicht. Eine wichtige Voraussetzung für die Schutzwirkung der Schichten ist in dem zugrundeliegenden Konzept die Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks durch die keramische Deckschicht. Offenbar ist die Sauerstoffleitfähigkeit von Zirkonoxid ausreichend hoch, um diese Ausgangsbedingung nicht mehr zu erfüllen: An der Haftvermittler-Keramik-Grenzfläche wird nicht nur Aluminium oxidiert, sondern auch

flüchtiges Molybdänoxid gebildet. Dadurch bildet sich statt einer dichten, defektarmen, dünnen thermisch gewachsenen Aluminiumoxidschicht (TGO) ein voluminöses, poröses Oxid. Dies führt zu einer empfindlichen Störung der Schichthaftung und es kommt zum Abplatzen der ZrO_2-Deckschicht. Unter einer MgO-Deckschicht kann eine dichtere und dünnere TGO nachgewiesen werden und die Schichthaftung ist entsprechend deutlich besser. In chlor- oder HCl-haltigen Atmosphären wird thermisch gespritztes MgO im Gegensatz zu ebenfalls untersuchtem Sintermagnesia jedoch chemisch angegriffen und stark abgetragen.

Trotz des deutlich sichtbaren Angriffs auf die unterschiedlichen Schichten können die Ergebnisse aus diesem Projekt aber als großer Erfolg gegenüber den bisher bekannten Lösungen für Hochtemperaturchlorumgebungen angesehen werden. Vergleicht man das Verhalten der im Rahmen dieses Projektes entwickelten neuen Beschichtungslösungen mit den Ergebnissen vorhergehender Projekte oder dem Verhalten von kommerziellen Superlegierungen, so kann man die deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit sofort erkennen.

In Abb. 61 sind beispielhaft drei unterschiedliche Werkstofflösungen nach 300 Stunden Auslagerung in Cl_2/synth. Luft bei 1000°C im Querschliff zu sehen. Im linken Bild ist eine Nickelbasis-Superlegierung (Alloy 602 CA) nach korrosiver Beanspruchung zu sehen. Diese Legierung hat während der 300 Stunden Auslagerungsdauer durch Bildung flüchtiger Chloride deutlich an Volumen und Masse verloren (vgl. auch Abb. 22). Der Materialverlust beträgt hier auf jeder Seite etwa 200µm. Zusätzlich ist das übrige Material aber auch noch durch den korrosiven Angriff geschädigt. Die Korrosionsfront liegt etwa 500µm unter der ursprünglichen Probenoberfläche.

Der mittlere Querschliff zeigt Ergebnisse aus dem Vorgängerprojekt Nr. 224 ZN. Die alitierte Oberfläche einer Nickelbasis-Superlegierung wurde ebenfalls 300h bei 1000°C in 10%Cl_2/synth. Luft unter statischen Bedingungen ausgelagert. Im Gegensatz zur unbeschichteten Vergleichsprobe konnte der Volumenverlust hier durch die Beschichtung unterbunden werden. Dennoch liegt eine gravierende Schädigung des Werkstoffes durch die Korrosionsvorgänge vor. Die Beschichtung ist durch den selektiven Angriff der chlorhaltigen Atmosphäre auf einzelne Legierungselemente von Poren durchzogen. Das an der Oberfläche angereicherte Aluminium dampft als Chlorid ab oder bildet poröse, voluminöse, nicht schützende Oxide. Darüber hinaus führt eine zusätzliche abrasive Beanspruchung zur schnellen Beschädigung und zum Abtrag der schützenden Beschichtung, wodurch schwerwiegende korrosive Angriffe auf die Basislegierung möglich werden.

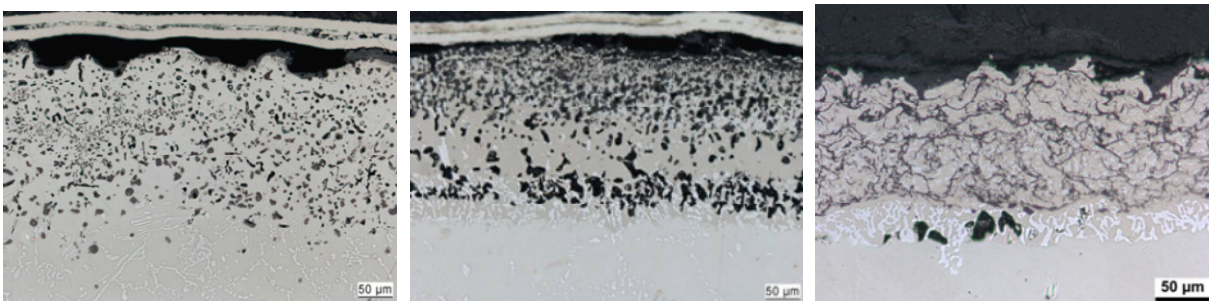

Abb. 61: Für 300h unter statischen Bedingungen bei 1000°C in 10%Cl_2/synth. Luft ausgelagerte Proben:
links: die unbeschichtete Variante mit etwa 200µm Materialabtrag durch Bildung flüchtiger Chloride und Oxychloride, sowie – hier im Bild sichtbar – zusätzlich mehr als 200µm tiefer Angriff im verbleibenden Werkstoff
Mitte: eine alitierte Probe ohne Volumenabnahme, aber innerem Angriff über die gesamte Diffusionszone
rechts: mit NiAlMo und Al_2O_3 beschichtete Nickelbasislegierung aus dem aktuellen Projekt nach gleicher Auslagerungsdauer wie die beiden anderen Proben – nur geringe Schädigung des Werkstoffes unterhalb der Schicht

Durch die neuen Entwicklungen im Rahmen des aktuellen Projektes IGF Nr. 16432N konnten die Schädigungen durch ein neuartiges Beschichtungssystem noch weiter minimiert werden (rechtes Bild in Abb. 61). Es kommt zwar noch immer zur Oxidbildung zwischen den Spritzlamellen und zum Angriff auf die Oberfläche; die Schädigung verläuft aber in wesentlich geringerem Ausmaß als bei allen bisher untersuchten Materialien. Vor allem unter zusätzlicher abrasiver Beanspruchung stellt die äußere keramische Schicht einen wirkungsvollen Schutz der am Haftvermittler *in situ*-gebildeten korrosionsschützenden Al_2O_3-Schicht vor mechanischen und z.T. auch chemischen Angriffen dar.

6 Ausblick

Das Projekt hat eine Reihe von weiteren Fragen aufgeworfen, die im gegenwärtigen Forschungsvorhaben nicht mehr beantwortet werden können. Am dringlichsten wäre zu klären, durch welche Maßnahmen der Sauerstoffpartialdruck am Haftvermittler trotz Einsatz einer ZrO_2-Schicht soweit verringert werden kann, dass zum einen die Ausbildung einer dünnen, schützenden Al_2O_3-Schicht nicht beeinträchtigt wird, zum anderen die Oxidation nicht zur allmählichen Zerstörung des Haftvermittlers führt und es damit zum Verlust der Schichthaftung kommt. Großes Entwicklungspotential wird hierbei in einer Optimierung der Zusammensetzung des Haftvermittlers bezüglich seiner Duktilität und seiner Oxidationsbeständigkeit gesehen. Die gegenüber den in Standard-TBC-Beschichtungen eingesetzten NiCrAlY-Haftvermittlern geringere

Duktilität erschwert den Spritzprozess. Die Schichten können nicht mehr mittels Hochgeschwindigkeits-Flammspritz (HVOF)-Verfahren aufgebracht werden, sondern nur durch atmosphärisches Plasmaspritzen (APS). Dadurch kommt es zwischen den Spritzlamellen zur Oxidation der Legierungsbestandteile – vorprogrammierte Schwachstellen, an denen die Schicht zuerst versagen wird. Bei einem niedrigeren spröd-duktil-Übergang ist bedingt durch den Herstellungsprozess auch eine bessere Schichthaftung zu erwarten, da das zu beschichtende Substrat normalerweise über diese Temperatur vorgewärmt wird, bevor die Keramik aufgebracht wird. Diese Punkte sind durch eine Absenkung des Aluminiumgehalts im Haftvermittler zu erreichen. Ist nicht mehr NiAl, sondern Ni_3Al die Hauptphase im Haftvermittler, so verhält sich dieser duktiler und könnte auch mittels HVOF gespritzt werden. Die Bildung einer Aluminiumoxid-TGO zwischen Haftvermittler und Keramik zu erreichen, müsste bei niedrigerem Aluminiumgehalt durch Zulegieren von z.B. geringen Anteilen von Chrom gewährleistet werden. Dabei ist aber darauf zu achten, dass der Chromgehalt nicht so hoch wird, dass er durch die Bildung von Oxychloriden zur Korrosion der Schicht beiträgt. Der optimale Molybdängehalt für chlorhaltige Luftatmosphären wurde in diesem Projekt als 2at% ermittelt. Dementsprechend muss der Molybdängehalt des Haftvermittlers auf diesen Wert abgesenkt werden, um optimale Ergebnisse bezüglich der Oxidationsbeständigkeit zu erreichen. Darüber hinaus können eventuell neu entwickelte solvothermale Beschichtungsverfahren zur Versiegelung der ZrO_2-Schicht und damit zur Verminderung der Sauerstoffleitung bzw. –diffusion und zur Erhöhung der Abrasionsfestigkeit verwendet werden. In Anbetracht des Potentials der Schutzschichtsysteme auch für andere Prozesse ist das Verhalten der Beschichtung gegenüber korrosiven Anbackungen und Schmelzen, wie sie z.B. bei der Verbrennung biogener Abfälle oft beobachtet werden, noch ungeklärt.

Zur Beantwortung der offenen Fragen wird die im letzten Projekttreffen entstandene Idee eines weiteren Forschungsprojektes aufgegriffen. Inhalt eines solchen wäre die Weiterentwicklung des Haftvermittlers sowie eine Optimierung der ZrO_2-Beschichtung (z.B. durch Oberflächenversieglung mit Hilfe einer solvothermalen Nachbehandlung, s.o.) auf Grundlage der im Vorhaben 16432 N erhaltenen Ergebnisse. Als Anwendung der Schutzschichtsysteme sollen Verbrennungsprozesse biogener Abfälle ins Auge gefasst werden, speziell für die Anlagenperipherie (z.B. Abgasrohre). Die Abgase enthalten oft erhebliche Chlorgehalte und sind entsprechend korrosiv, darüber hinaus treten stark korrosive Anbackungen auf (s. o.). Untersuchungsbedingungen bei Temperaturen von 800-900°C und Chlorgehalten von 2-3% werden für solche Prozesse als realistisch angesehen.

7 Förderhinweis

Das IGF-Vorhaben der Forschungsvereinigung DECHEMA e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages unter dem Projektkennzeichen 16432 N gefördert, wofür an dieser Stelle gedankt wird.

8 Ergebnistransfer

8.1 Wirtschaftliche Erfolgsaussichten nach Projektende

Seit der Einschränkung der landwirtschaftlichen Verwertung von kommunalen Klärschlämmen aufgrund hoher Schadstoffgehalte nimmt der Anteil der Klärschlammverbrennung europaweit stetig zu. Die dabei erzeugten Klärschlammaschen weisen hohe Schwermetallgehalte auf und werden überwiegend unter Tage deponiert. Durch die Deponierung geht der Wertstoff P_2O_5, der als Pflanzennährstoff unersetzlich ist und zu etwa 10-20 Gew.-% in Klärschlammaschen vorliegt, der landwirtschaftlichen Kreislaufwirtschaft verloren. Vor dem Hintergrund der zu erwartenden Verknappung der Phosphorreserven und der damit verbundenen Preissteigerungen auf dem Weltmarkt ist jedoch eine stofflich sinnvolle Verwertung der Klärschlammaschen dringend geboten und wird dadurch zukünftig auch wirtschaftlich interessant werden.

Eine erfolgversprechende Lösung stellt der Verfahrensansatz der BAM zur thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphorhaltigen Düngemitteln dar. Die wirtschaftliche großtechnische Durchführung dieses Prozesses, die auch die unter Nachhaltigkeitsgesichtspunkten unakzeptable Deponierung von Klärschlammaschen unterbinden würde, ist allerdings nur dann möglich, wenn die erforderlichen werkstofftechnischen Voraussetzungen dafür geschaffen werden können. Die Ergebnisse des Projektes zeigen, dass die für den möglichen Einsatz diskutierten beschichteten Nickelbasislegierungen unter abrasionsfernen Bedingungen eine sehr hohe Beständigkeit verglichen mit allen bisher untersuchten metallischen Werkstofflösungen besitzen.

Die Betreiber deutscher Klärschlammverbrennungsanlagen signalisieren großes Interesse an der Umsetzung eines Klärschlammasche-Recyclingverfahrens. Durch persönliche Gespräche und mit Hilfe von Newslettern und anderen Medien wurden alle deutschen Betreiber von Klärschlammverbrennungsanlagen ausführlich über das thermochemische Verfahren zur Düngemittelherstellung aus Klärschlammaschen informiert. Die Firma Outotec aus Oberursel beschäftigt sich mit der großtechnischen Umsetzung des Verfahrens u.a. an deutschen Standorten. Aufgrund der unzureichenden

Materialqualitäten für den thermischen Reaktor kann die großtechnische Umsetzung des thermochemischen Verfahrens mit indirekter Beheizung kurzfristig noch nicht aufgenommen werden. Die entwickelten Beschichtungslösungen können aber bereits für die Peripherie der Anlage bei geringeren Temperaturen oder Chlorgehalten eingesetzt werden.

Die erzielten Ergebnisse stellen eine wertvolle Grundlage für die weitere Optimierung der Werkstoffe dar. Durch die im Projekt erfolgte Auswertung der Korrosionsmechanismen sind die Hersteller in der Lage, gezielt die Angriffspunkte der Korrosion zu reduzieren. Mit den daraus resultierenden neuen Werkstoffqualitäten werden deutsche Firmen auch auf neuen Technologiefeldern profitieren können. Es ist daher ein wirtschaftlicher Erfolg für die an der Herstellung und dem Vertrieb der untersuchten Werkstoffe beteiligten Unternehmen zu erwarten. Die besonderen Verbreitungseffekte (Website, Newsletter, Konferenzen, Seminare) innerhalb eines Forschungsprojektes mit zwei renommierten Forschungseinrichtungen und innovativen Unternehmen tragen erheblich zu einer Ausweitung der Zielmärkte bei.

8.2 Wissenschaftlich-technische Erfolgsaussichten nach Projektende

In wissenschaftlicher und technischer Hinsicht wurden grundlegende Erkenntnisse für die korrosive und mechanische Beständigkeit von keramischen und metallischen Werkstoffen in einem neuen, bisher nicht erforschten Einsatzbereich der Hochtemperatur-Anlagentechnik erhalten. Dieser Einsatzbereich, der durch den Prozess zur thermochemischen Aufbereitung von Klärschlammaschen zu phosphorhaltigen Düngemitteln neu definiert wurde, ist hinsichtlich der materialtechnischen Anforderungen äußerst anspruchsvoll und kann durch die Lösung der Materialfrage überhaupt erst erschlossen werden. Die Ergebnisse bilden eine solide Basis für eine endgültige Werkstoffentwicklung bzw. -optimierung und tragen damit maßgeblich zur Überführung des Prozesses in die praktische Anwendung und seine Weiterentwicklung bzw. zur Effizienzsteigerung anderer Prozesse wie z.B. der Entfernung von Alkalimetallen aus Kieselglas oder Zirkonoxid bei.

Darüber hinaus stellen die Ergebnisse grundsätzlich eine wichtige Erweiterung der Kenntnisse auf dem Gebiet der Korrosionseigenschaften metallischer Werkstoffe und zusätzlich der korrosionsbeeinflussten mechanischen Eigenschaften thermisch gespritzter Keramik-Metall-Schichtsysteme dar. Sie werden entscheidend zur Optimierung und Weiterentwicklung der untersuchten Materialien bzw. zur Entwicklung neuer Materialien und damit zum Erhalt und zur Weiterentwicklung des Hochtechnologiestandorts Deutschland beitragen.

8.3 Wissenschaftliche und wirtschaftliche Anschlussfähigkeit

Die im Projekt erzielten Ergebnisse stellen die Entwicklung einer neuartigen Beschichtungslösung dar, die durch die besondere Zusammensetzung aus drei unterschiedlichen Metallen und einer keramischen Deckschicht eine hervorragende Korrosionsbeständigkeit besitzt. Sie bieten eine maßgebliche Basis zur Weiterentwicklung der Schichtsysteme vor allem in Anbetracht der thermischen Leitfähigkeit, der Unterdrückung der Sauerstoffleitfähigkeit durch Verdichtung der Keramikschichten und der Verbesserung der Schichthaftung durch verfeinerte Anpassung des NiAlMo-Haftvermittlers an die Prozessbedingungen wie z.B. Senkung des Molybdängehalts für sauerstoffreiche Umgebungen.

Es haben sich also aus den Erkenntnissen, die im Rahmen des Projektes gewonnen wurden, eine Reihe weiterer wissenschaftlicher Fragestellungen ergeben, die vor allem die Optimierung und Weiterentwicklung der untersuchten Materialien betreffen. In einem Anschlussantrag sollen die neuen Fragestellungen weiter verfolgt werden.

8.4 Angaben zur Finanzierbarkeit der industriellen Umsetzung

Infolge der Verknappung der Phosphorprimärressourcen gewinnen Verfahren zur Rückgewinnung von Phosphor aus anthropogenen Rohstoffquellen (z.B. Klärschlammasche), die aufgrund hoher Materialanforderungen noch vor wenigen Jahren ökonomisch nicht durchsetzbar gewesen wären, zunehmend an Bedeutung. Es kann davon ausgegangen werden, dass die Investitionskosten für ein Schutzschichtsystem wie dem im Vorhaben 16432 N entwickelten durch ein optimiertes, energieeffizientes Gesamtverfahrenskonzept gerechtfertigt sind. Darüber hinaus führt die stetig steigende thermische Verwertung von chlorhaltigen Abfall- bzw. Reststoffen oder alternativen Energieträgern zu einem Bedarf an besonders korrosionsfesten Materiallösungen. Aus diesem Grunde wird sich die Nutzung entsprechender Systeme auch in der thermischen Prozessführung etablieren. Die Investitionskosten werden auch hier durch die zu erwartende gesteigerte Effizienz und höhere Korrosionsfestigkeit als angemessen eingeschätzt.

8.5 Transfer der Forschungsergebnisse

Die erste Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses fand am 19.1.2010 in Frankfurt/Main statt. Hier wurde das Projekt den Projektpartnern näher vorgestellt und gemeinsam die nächsten Schritte festgelegt.

2010 wurden die erzielten Ergebnisse beim 18. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V. in Frankfurt/Main mit einem Poster präsentiert.

Am 30.10.2010 fand in Berlin die zweite Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses statt. Dabei wurden erste Ergebnisse präsentiert und über weitere Schritte diskutiert.

Im Jahr 2011 wurde das Projekt auf der NACE Corrosion in Houston, TX (USA) mit einem Vortrag präsentiert. Zusätzlich wurden die Ergebnisse im September 2011 auf der ECCE 2011 in Berlin im Rahmen einer Keynote Lecture dem interessierten Publikum vorgestellt.

Im Tätigkeitsbericht 2011 der DECHEMA e.V. wurden das Projekt und seine Ergebnisse in einem mehrseitigen Bericht vorgestellt und bei der 50-Jahr-Feier des Karl-Winnacker-Instituts der DECHEMA e.V. war es ebenfalls mit einem Poster vertreten.

Die dritte, vierte und fünfte Sitzung des projektbegleitenden Arbeitskreises fanden am 7.4.2011, am 11.10.2011 und am 16.2.2012 in Frankfurt/Main statt.

2012 wurden Projektergebnisse im Rahmen der HTCPM 2012 in Les Embiez (F) mit einem Vortrag vorgestellt und zur Publikation in Oxidation of Metals eingereicht. Zusätzlich war das Projekt mit einem Poster im Rahmen der ACHEMA 2012 in Frankfurt/Main vertreten und wird mit einem Vortrag beim EFC Workshop 2012 in Frankfurt/Main vorgestellt werden.

Die sechste und letzte Sitzung des projektbegleitenden Ausschusses wurde am 15.5.2012 beim ATZ Entwicklungszentrum in Sulzbach-Rosenberg durchgeführt.

8.6 Liste der im Zusammenhang mit dem Projekt erstellten Publikationen

8.6.1 Veröffentlichungen

- M. C. Galetz, B. Rammer, M.Schütze, „The protection of aluminides by alloying with molybdenum in high chlorine containing atmospheres at 1000°C “; eingereicht zum Peer Review bei Oxidation of Metals
- ausführliche Präsentation des Projekts im DECHEMA-Tätigkeitsbericht 2011

8.6.2 Vorträge

- M. C. Galetz, B. Rammer, M. Schütze, “Kinetic Aspects of High Temperature Chlorine Corrosion”, European Federation of Corrosion Workshop, Frankfurt am Main, Frankfurt/Main (D), 19. – 21. September 2012 *)
- M. C. Galetz, B. Rammer, H. Murakami, M.Schütze, „The protection of aluminides by alloying with molybdenum in high chlorine containing atmospheres at 1000°C “, HTCPM 2012, Les Embiez (F), 20. – 25. Mai 2012 *)

- B. Rammer, B. Adamczyk, B. Rehmer, M. Schütze: „A new coating system for oxidising high-chlorine environments at elevated temperatures“, ECCE 2011, Berlin (D), 25. – 29. Sept. 2011 (keynote lecture)
- B. Rammer, M. Schütze: „A New Coating Concept for Oxidizing High Chlorine Environments“, NACE Corrosion 2011, Houston (USA), 13. – 17. März 2011*)

*) mit Beitrag zum Tagungsband

8.6.3 Poster

- B. Rammer, M. Schütze, „A new materials coating concept for a thermochemical process in oxidising high chlorine environments to recover nutrients from sewage sludge ash”, 18. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (D), 25. November 2010
- B. Rammer, M. Schütze, „ A New Materials Coating Concept for Oxidizing High Chlorine Environments at Elevated Temperatures”, 50-Jahr-Feier des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (D), 9. Dezember 2011

8.7 Bezug zum Verwendungsnachweis

Das Personal wurde planmäßig eingesetzt und sämtliche durchgeführten Arbeiten waren notwendig und angemessen. Das Projekt wurde am 31. Mai 2012 beendet und die Arbeiten wurden bis zu diesem Termin abgeschlossen.

8.8 Gewerbliche Schutzrechte

Gewerbliche Schutzrechte wurden nicht angemeldet.