

Schlussbericht

der Forschungsstellen

Nr. 1: TU Berlin, Fachgebiet Füge- und Beschichtungstechnik
Nr. 2: Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V.
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 **15.509 N/1**

Prozess- und Werkstoffentwicklung zur ressourcenoptimierten Herstellung qualitativ hochwertiger Korrosions- und Verschleißschutzschichten mittels Lichtbogenspritztechnik

(Bewilligungszeitraum: 01.03.2008 bis 31.12.2010)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA

Berlin, 30.03.2011

Ort, Datum

Univ.-Prof. Dr.-Ing. habil. Johannes Wilden

Name und Unterschrift des Projektleiters
an der Forschungsstelle 1

Frankfurt am Main, 30.03.2011

Ort, Datum

Prof. Dr. M. Schütze

Name und Unterschrift des Projektleiters
an der Forschungsstelle 2

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

In Deutschland werden heute ungefähr 70 Müllverbrennungsanlagen mit einer Kapazität von etwa 17 Millionen Tonnen zur Abfallbehandlung pro Jahr betrieben, von denen rund 90% die erzeugte Wärme zur Stromerzeugung nutzen. Die verbrannten Abfälle unterliegen regional und saisonal starken Schwankungen, somit ist eine Abschätzung der Zusammensetzung nur bedingt möglich. Während der Verbrennung können hochkorrosive Gas-Gemische entstehen. Ein besonderes bis heute ungelöstes Problem stellt in derartigen Anlagen die chlorinduzierte Korrosion dar, die mehr als 70% der Stillstände bei Müllverbrennungsanlagen verursacht. In Gegenwart feiner Feststoffpartikel im Rauchgas kann die auftretende Erosion den korrosiven Verschleiß noch zusätzlich unterstützen.

Das Forschungsvorhaben zielte auf die Entwicklung neuer Schichtsysteme, die mittels Lichtbogenspritztechnik verarbeitbar sind. Das Lichtbogenspritzen bietet sich insbesondere für das Beschichten großer Flächen, wie sie in Abhitzekesseln vorkommen, aus wirtschaftlicher Sicht auf Grund einer hohen Auftragrate und niedrigen Anlagen- und Prozesskosten an. Darüber hinaus kann das Lichtbogenspritzen auch vor Ort durchgeführt werden. Als nachteilig wird beim Lichtbogenspritzen häufig die Schichtqualität angesehen. Hier bieten moderne Anlagen, die seit kurzem in den Markt eingeführt werden, ein Verbesserungspotenzial. Im Rahmen des Vorhabens wurden Schichten mit insgesamt 4 unterschiedlichen Lichtbogenspritzanlagen hergestellt. An 2 dieser Anlagen erfolgten ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Prozessgrößen auf die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit sowie die Spritzstrahlbreite. Diesbezüglich kann als Ergebnis festgehalten werden, dass eine höhere elektrische Leistung zu einer höheren Partikeltemperatur führt, die Partikelgeschwindigkeit auf Grund der höheren Spritzstrahlbreite aber abnimmt. Die Energiebilanz verdeutlicht, dass die thermische Energie der Partikel die kinetische bei weitem überwiegt. Die Analyse der gespritzten Schicht belegt, dass eine zu hohe thermische Energie der Partikel zu hohen Schichteigenstressungen und damit zur Rissbildung in der Schicht führen kann. Das Abschmelzverhalten der Drähte wurde mittels Hochgeschwindigkeitsvideographie und simultaner Strom/Spannungsmessung untersucht. Hierzu muss festgestellt werden, dass Fülldrähte i.A. zu signifikanten Prozessfluktuationen führen. Diese Fluktuationen können über die Neigung der Stromquellenkennlinie in gewissen Maßen beeinflusst werden. Die Kennlinienneigung hat darüber hinaus auch einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenrauheit der Spritzschicht. Eine leicht fallende Kennlinie hat eine glattere Oberfläche zur Folge. Die mit den unterschiedlichen Anlagen hergestellten Schichten wurden umfangreichen Korrosionsuntersuchungen unterzogen.

Ausgangspunkt für die Werkstoffentwicklung bildeten Untersuchungen an Bulkmaterialien, für die in der Literatur eine hohe Resistenz gegen chloridinduzierte Korrosion nachgewiesen wurde. Diese Eisenbasislegierungen enthielten 25%-35% Cr, 5%Si und bis zu 1%B. Neben einer guten Korrosionsbeständigkeit erschien dieses Legierungssystem auf Grund der Eisenmatrix auch wirtschaftlich interessant. Die Legierungszusammensetzungen wurden im Forschungsvorhaben systematisch variiert, und darüber hinaus wurden auch Legierungsvorschläge der Mitglieder des pbA in das Versuchsprogramm aufgenommen. Als Ergebnis der Korrosionsuntersuchungen bleibt festzuhalten, dass weniger die Schichtmorphologie bzw. die Prozessparameter (außer wenn Risse in der Schicht auftraten) Einfluss auf das Korrosionsverhalten ausüben als vielmehr eine Vorbehandlung der Schichten vor der Korrosionsprüfung. Hier haben sich eine Voroxidation (600°C, 24h) sowie ein Versiegeln der Schicht als erfolgreich erwiesen. Die günstigsten Korrosionseigenschaften wies die Legierung 25Cr-5Si-0,7Mn-0,13C-Rest Fe auf, die auch deutlich besser als der derzeitige Stand der Technik die Referenzlegierung Alloy 625, die als Massiv- und als Fülldraht verarbeitet wurde, abschnitt. Die Ergebnisse der Referenzlegierung belegen, dass mit einem Massivdraht homogenere Schichten herstellbar sind und dass diese Schichten ein etwas besseres Korrosionsverhalten aufweisen.

Auf Grund der positiven Ergebnisse der Legierung 25Cr-5Si-0,7Mn-0,13C-Rest Fe wurden diese Legierung sowie eine modifizierte Ni-Basis-Legierung (20%Cr) und zwei weitere Legierungen (auf Vorschlag des pbA) auf die Flossenwände eines Biomasseheizkraftwerkes als Feldversuch aufgebracht. Der Einsatz der Legierungen in einer Müllverbrennungsanlage war leider nicht möglich. In dem Biomasseheizkraftwerk wies die Ni-Basislegierung mit 20%Cr das beste Korrosionsverhalten auf.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens liefern Werkstoffherstellern sowie Beschichtern, die in Deutschland vorwiegend als kleine und mittlere Unternehmen agieren, und Anlagenbetreibern Hinweise auf das Korrosionsverhalten von wirtschaftlich interessanten Eisenbasislegierungen. Der durchgeführte Feldversuch verdeutlicht die hohe Komplexität der Problemstellung und, dass die Korrosionsschutzschichten speziell auf die Prozessbedingungen in Verbrennungsanlagen abgestimmt werden müssen.

Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.

Danksagung

Die Untersuchungen wurden aus Haushaltsmitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen „Otto von Guericke“ e.V. gefördert und von der Forschungsvereinigung „Schweißen und verwandte Verfahren“ e. V. des DVS unterstützt. Für diese Förderung und Unterstützung sei herzlich gedankt.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung	1
2.	Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung	1
2.1.	Stand der bisherigen Forschungen	1
3.	Forschungsziel und Lösungsweg	9
3.1	Forschungsziel	9
3.1.1	Angestrebte Forschungsergebnisse	9
3.1.2.	Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse	10
3.2.	Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels	10
4.	Arbeitsschritte	12
4.1.	Werkstoffentwicklung	12
4.2.	Prozessentwicklung	13
4.3	Schichtcharakterisierung	19
4.3.1	Licht- Rasterelektronenmikroskopie	19
4.3.2	Korrosionsuntersuchungen	24
4.4	Einfluss der Prozessbedingungen auf die Schichtausbildung und das Korrosionsverhalten	30
4.4.1	Korrelartion der Korrosionsergebnisse (TU-Berlin)	36
5.	Feldversuch	37
6.	Resumé	40
7.	Eigene Veröffentlichungen zu dem Vorhaben	42
8.	Literatur	43

1. Einleitung

Metallische Bauteile innerhalb von Müllverbrennungsanlagen sind starker Korrosion ausgesetzt. Deshalb werden zum Schutz der Bauteiloberflächen Korrosionsschutzschichten aufgebracht. Üblicherweise handelt es sich dabei heute um Nickelbasislegierungen die entweder aufgeschweißt oder hochgeschwindigkeitsflamngespritzt werden. Aufgrund der Rohstoff- und Beschichtungskosten ist es Gegenstand der Forschungen einerseits die nickelhaltigen Werkstoffe durch günstigere Eisenbasiswerkstoffe zu substituieren und andererseits die Beschichtungskosten durch den Einsatz von Lichtbogenspritzern zu senken.

Aktuelle Untersuchungen belegen das Potential von Fe-Cr-Si-Legierungen, die in chlorhaltiger Atmosphäre bessere Korrosionsschutzeigenschaften aufweisen als konventionelle Nickelbasiswerkstoffe. Daher wird in dem gegenwärtigen Vorhaben die Korrosionsbeständigkeit unterschiedlicher Legierungen dieses Systems analysiert. Gleichzeitig erfolgt eine Anpassung des Lichtbogenspritzprozesses, um möglichst dichte Spritzschichten herzustellen und auf diese Weise, das Eindringen von Chlor zu unterbinden.

2. Wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Problemstellung

Das Lichtbogenspritzen wird aufgrund der hohen Auftragsraten vorwiegend eingesetzt, um großflächige, metallische oder auf Metall basierende Schichten zum Korrosions- und Verschleißschutz herzustellen. Dabei ist seit langem die Herstellung von Zn-, ZnAl-Schichten sowie Cr-Stahl-Schichten etc. etabliert. So ist beispielsweise das Verzinken von Brücken mittels Lichtbogenspritztechnik aufgrund der robusten und baustellentauglichen Anlagentechnik seit vielen Jahren Stand der Technik.

Als besonders vorteilhaft hat sich die im Vergleich zu anderen thermischen Spritzverfahren hohe Auftragleistung in Verbindung mit niedrigen Prozess- und Investitionskosten erwiesen. Dieses wirtschaftliche Potenzial führt zu einem stark wachsenden Interesse der KMU, Beschichtungen, die derzeit mittels Auftragschweißen, atmosphärischen Plasmaspritzens (APS) oder Hochgeschwindigkeitsflammspritzern (HVOF) hergestellt werden, durch lichtbogengespritzte Schichten zu substituieren. Wegen der großen zu beschichtenden Flächen sind Anwendungen im Kraftwerks- und Müllverbrennungsbereich von besonderem Interesse. Aufgrund der hohen Anforderungen bezüglich der Werkstoffe sowie der Schichtmorphologie können diese Anwendungen nur durch eine simultane Prozess- und Werkstoffentwicklung erfolgreich erschlossen werden.

Die Weiterentwicklung der Lichtbogenspritztechnik, insbesondere die Einführung getakteter Stromquellen, bietet einen Erfolg versprechenden Ansatz zur Entwicklung einer derartigen Technologie. Besonders der Einsatz von Fülldrähten, deren Akzeptanz kontinuierlich gestiegen ist, bietet ein hohes Potential für Lichtbogenspritzprozesse.

Eine Optimierung des Prozesses muss dabei insbesondere unter dem Aspekt der Prozessstabilität, z.B. durch angepasste Strom-Spannungskennlinien, der Legierungsbildung beim Abschmelzen der Fülldrähte sowie der Schichteigenschaften erfolgen. Derzeit stehen dem Anwender keine gesicherten Kenntnisse über die Zusammenhänge Anlagentechnik – Werkstoff – Schichteigenschaften zur Verfügung, die ein prozesssicheres und werkstoffgerechtes Arbeiten ermöglichen würden.

2.1. Stand der bisherigen Forschungen

Seitdem Menschen Metalle als Werkzeuge benutzen, kennen sie das Phänomen der Korrosion. Schon in der Bronzezeit versuchten die Menschen mittels Patinierung, die Oberfläche von Bronzewerkzeugen vor Korrosion zu schützen. Seit Beginn der Eisenzeit, besonders ab dem 18. Jh. (~ Industrialisierung) erhält der Korrosionsschutz eine zunehmende Bedeutung. Trotz vieler Erkenntnisse über Korrosionsmechanismen und vieler Korrosionsschutzmethoden entstehen heute noch durch Korrosion jährlich volkswirtschaftliche Schäden und Verluste in mindestens

zweistelliger Milliardenhöhe. Die Wahl eines Korrosionsschutzes ist letztendlich eine wirtschaftliche Erwägung, die neben betriebswirtschaftlichen Interessen noch der gesetzlichen Sicherheit, der Umweltverträglichkeit und der Ressourceneffizienz nachgehen muss. Der Korrosionsschutz gewinnt umso mehr an Bedeutung, wenn die metallischen Eigenschaften wie thermische und elektrische Leitfähigkeit vorausgesetzt werden. Ein Beispiel ist der Wärmetauscher in Müllverbrennungsanlagen (Verdampfer und Überhitzer).

In Deutschland werden heute ungefähr 70 Müllverbrennungsanlagen mit einer Kapazität von etwa 17 Millionen Tonnen Abfallbehandlung pro Jahr betrieben, von denen rund 90% die erzeugte Wärme zur Stromerzeugung nutzen /Teg08, Ben08/. Der Großteil dieser Müllkraftwerke wird heute mit moderaten Dampfparametern unter 40 bar, d. h. einer Wandtemperatur von maximal 450°C am Überhitzer betrieben.

Da die verbrannten Abfälle, regional und saisonal starken Schwankungen unterliegen, ist eine Abschätzung der Zusammensetzung nur bedingt möglich. Während der Verbrennung freigesetzte Stoffe (z. B. Cl, Na, K, S, Ca, Pb und Zn) können zahlreiche chemische Verbindungen eingehen, wobei auch hochkorrosive Gemische entstehen können, von denen viele bei den vorliegenden Rauchgastemperaturen von 765°C bis 1320°C gasförmig sind /Gan95, Sch07/.

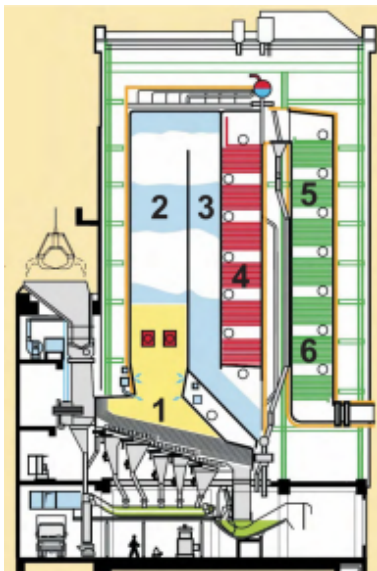


Bild 1 :prinzipieller Aufbau eines Dampferzeugers nach /www05/

		Rauchgastemperaturen
1	Feuerraum	400 - 1300 °C
2	1. Zug	950 – 1200 °C
3	2. Zug	850 – 1000 °C
4	Überhitzer	600 – 650 °C
5	Verdampfer	200 – 500 °C
6	Economizer	220 – 300 °C

Tabelle 1 : Rauchgastemperaturen im Dampferzeuger nach /Goe03, Goe04, Sch98, Kla98, Sei00/

Besonders die Anwesenheit von Chlor oder dessen Verbindungen führt zu einer intensiven Korrosion metallischer Bauteile bei erhöhter Temperatur /Che07/. Deshalb ist die Lebensdauer von Bauteilen in Müllverbrennungsanlagen weniger durch thermische Alterungsvorgänge als durch direkten zerstörenden Abtrag definiert. Heute gehen mehr als 70% der Stillstände bei Müllverbrennungsanlagen auf Chlorkorrosion zurück /Spi03, Per05]. Vor allem Komponenten in Kesseln wie Überhitzer sind auf Grund der höheren Wandtemperaturen besonders starker Korrosion ausgesetzt /Rad02/. In Gegenwart feiner Feststoffpartikel im Rauchgas kann die auftretende Erosion den korrosiven Verschleiß noch zusätzlich unterstützen. Eine klare Trennung von Korrosions- und Erosionseinfluss auf die Verschleißraten der metallischen Bauteile ist deshalb nicht möglich /Wag05/.

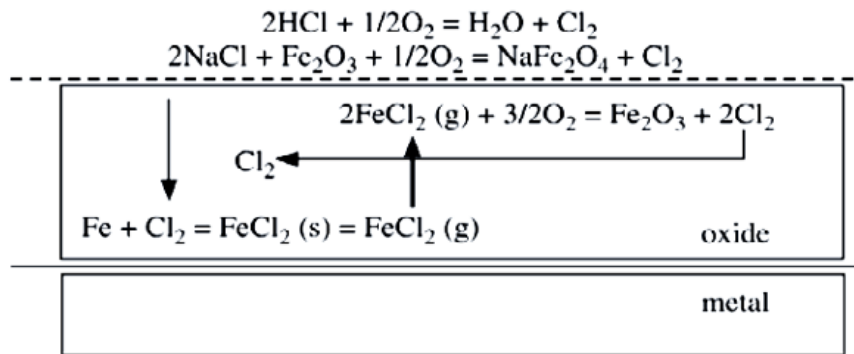


Bild 2: Chlorinduzierte aktive Oxidation /Gra04/

Als strukturelle Werkstoffe in Kesseln von Müllverbrennungsanlagen kommen heute überwiegend Stähle zum Einsatz. Das Eisen darin kann mit dem bei der Verbrennung freigesetzten Chlor reagieren /Wag05/. Diese Eisenoxidation in Gegenwart chlorhaltiger Spezies wird aktive Oxidation genannt (Bild 2). Dabei diffundiert das Chlor durch die Poren und Risse einer bereits bestehenden Oxidschicht bis auf den metallischen Grundwerkstoff, wo sich Eisenchloride bilden /Wag05, Bra90/. Die Eisenchloride verdampfen bei den auftretenden Temperaturen und diffundieren an die Bauteiloberfläche /Bra90, Spi96/. In Gegenwart von Restsauerstoff im Rauchgas werden die Chloride an der Oberfläche zu Fe_2O_3 bzw. Fe_3O_4 oxidiert, wodurch das Chlor erneut als Katalysator für die Oxidation zur Verfügung steht. Bei der „aktiven Oxidation“ entstehen sehr poröse und spröde Oxidschichten die den Grundwerkstoff nicht vor einem weiteren korrosiven Angriff schützen können, da sie leicht abplatzen und deswegen ständig neu gebildet werden /Gra04/. Neben FeCl_2 kann sich auf der metallischen Oberfläche auch FeCl_3 bilden, welches ebenfalls anschließend zur Oberfläche diffundiert und dort oxidiert wird.

Neben Korrosion aufgrund aggressiver Gase findet in Müllverbrennungsanlagen auch ein Verschleiss durch feste oder flüssige Verbindungen statt. Auf den kühleren Oberflächen der Wärmetauscher kommt es während des Betriebes üblicherweise zur Ablagerung von im Rauchgasstrom transportierten Feststoffen. Diese können untereinander oder zusammen mit dem Rauchgas reagieren und bei geeigneter chemischer Zusammensetzung eine niedrig schmelzende eutektische Salzmischung bilden. Bei den typischen Oberflächentemperaturen von Flossenwänden im Verdampfer (230°C bis 325°C) schmelzen vor allem chlorhaltige Salzmischungen (z. B. 68ZnCl₂-32KCl). Diese Salzschnmelzen können die Oberfläche herunterfließen, und, da sie Chloride, Oxide, Alkalien und Schwermetalle enthalten, bereits bei Temperaturen um 300°C zu starken Korrosionsschäden führen /Rad02, Wag05/. Bei den wesentlich höheren Wandtemperaturen im Überhitzer (400°C bis 500°C) können neben den Chloriden auch schwefelhaltige Schmelzen (z. B. 52ZnSO₄-25K₂SO₄-23Na₂SO₄) entstehen. Die Sulfate dieser Schmelzen beschleunigen die Korrosion zusätzlich, indem sie die Deckoxidschichten auf den Bauteilen zerstören.

Die Untersuchungen der Korrosion an ca. 30 Müllverbrennungsanlagen im Rahmen einer Forschungsarbeit zeigen folgende Ergebnisse:

„Ein erheblicher Teil der Schäden ist durch selektiv wirkende Korrosionsprozesse gekennzeichnet, d.h. die Bereiche mit hoher und geringer Korrosionsdynamik liegen räumlich oft eng nebeneinander. Dies betrifft insbesondere Auftragsschweißungen mit Nickelbasislegierungen. Neben den kleinräumigen Unterschieden in der Korrosionsintensität innerhalb einer MV-Anlage lassen sich auch erhebliche Unterschiede zwischen verschiedenen MV-Standorten beobachten. Selbst bei "ähnlichen" betrieblichen Randbedingungen (z.B. 40 bar, Mittelströmer, mittlerer Heizwert) ist zwischen den einzelnen Standorten ein breites Spektrum der Korrosionsbelastung gegeben (von nahezu keiner Korrosion bis hin zu umfangreichem Sanierungszwang nach < 20.000 Betriebsstunden). Die Komplexität der beobachtbaren Korrosionsphänomene erschwert das Ableiten einfacher bzw. eindeutiger Kausalitäten. Die Häufigkeit und Intensität der beobachtbaren

Schäden belegt, dass die korrosiv wirkenden Prozesse an Wärmetauscherflächen in MVA's - und insbesondere deren Dynamik - das Resultat sehr komplexer Wechselwirkungen sind. Es gibt eine Vielzahl von Einflussgrößen.“ /Spi00/.

Heute ist Korrosion der wichtigste Faktor der Verfügbarkeit und der Wirtschaftlichkeit der Müllverbrennungsanlagen. Die Korrosionsminderung wirkt so stark in die Planung einer Müllverbrennungsanlage, dass die Betreiber sogar dadurch Nachteile anderer Prozessbereiche (z.B. Brennstoff, Feuerung, Energieausnutzung) in Kauf nehmen.

Während sich im Hochtemperaturbereich keramische Schichten wegen ihrer guten Korrosions- und Hitzebeständigkeit bewährt haben, sind solche Schichtsysteme im Bereich der Wärmetauscher (Überhitzer, Verdampfer), wo ein guter Wärmeübergang essentiell notwendig ist, nicht geeignet.

Da die Ursachen der Korrosion in Müllverbrennungsanlagen – aggressive Atmosphäre in Kombination mit hohen Temperaturen – aus prozesstechnischer Sicht nicht verhindert werden können, werden die Bauteile in solchen Anlagen heute durch das Aufbringen von Korrosionsschutzschichten, die als Diffusionsbarriere dienen, geschützt. Der Korrosionsschutz stellt hier besonders hohe Anforderungen an die Homogenität der Beschichtung und an die Legierungsauslegung.

Eine Lösungsmethode zum Schutz der Wärmetauscher, die zur Zeit mehr den Korrosionsschutz berücksichtigt als die Wirtschaftlichkeit, ist die Anwendung der schwarzen Flossenrohre aus günstigen niedriglegierten Stählen, die zumeist mit teuren hochlegierten Nickelbasislegierungen (z. B. Alloy 625, Alloy 686 oder Alloy 59) mittels Auftragschweißverfahren (Cladding) beschichtet werden /Teg08, Cri06/. Solche Werkstoffe sind verglichen mit den Stahlwerkstoffen beständiger, weil die entstehenden Nickel- und Chromchloride weniger flüchtig sind als die Eisenchloride. Die Nickelbasislegierungen zeigen gegenüber unbeschichteten schwarzen Flossenrohren eine Standzeitverbesserung um mehr als Faktor 2, aber auch Nickelbasislegierungen zeigen meist eine heftige "lokale" Korrosion und stoßen bei den auftretenden Bedingungen an ihre Grenzen, so dass auch diese Korrosionsschutzschichten nur eine begrenzte Lebensdauer haben /Ben08, Sch98, Spi99/.

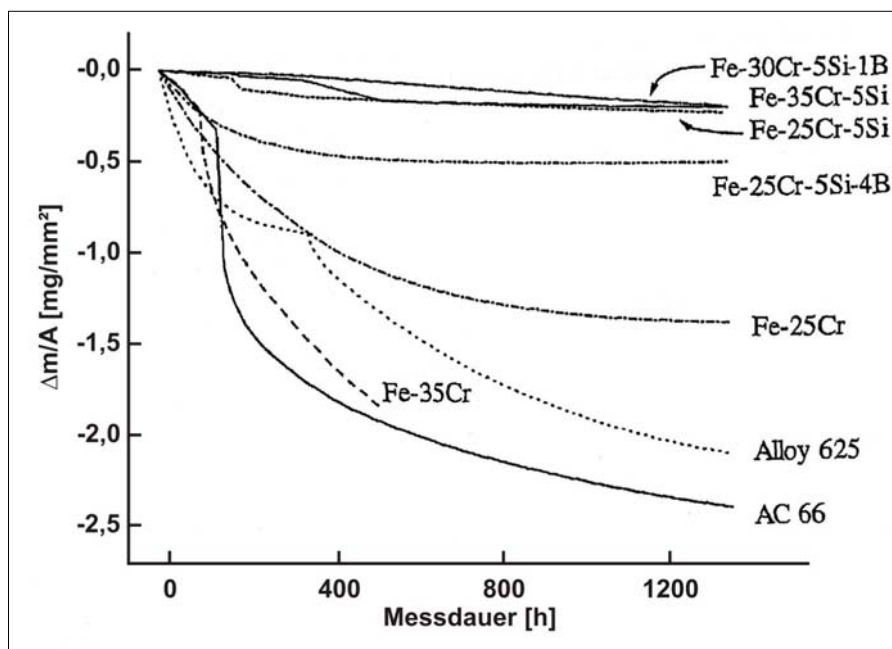


Bild 3: Gegenüberstellung des Materialabtrages unterschiedlicher Korrosionsschutzsysteme nach Auslagerung unter Belägen in HCl-haltiger Atmosphäre bei 600°C /Sch98/

Bei der Werkstoffentwicklung für Korrosionsschutz der Wärmetauscher der Müllverbrennungsanlagen wird derzeit intensiv an Werkstoffalternativen gearbeitet, die einerseits die Kosten der Verschleißschutzschichten senken sollen und andererseits eine höhere Korrosionsbeständigkeit aufweisen. Dieses Potenzial besitzen Forschungen zufolge Fe-Cr-Si-

Legierungen, die eine hervorragende Beständigkeit in chlorhaltiger Atmosphäre bei hohen Temperaturen aufweisen (Bild 3). Die Entwicklung dieser Legierungszusammensetzungen für Beschichtungswerkstoffe mit erhöhter Korrosionsbeständigkeit bietet enormes Potential für die Verbesserung der Beschichtungstechnologie. Das System Fe-Cr-Si weist in dieser Hinsicht bedeutende Vorteile gegenüber herkömmlichen Ni-Cr- und Fe-Cr-Werkstoffen auf. Dabei ist der genaue Wirkmechanismus des Siliziums heute noch nicht vollständig geklärt. Einerseits kann unter den schützenden Chromoxidschichten auf der Bauteiloberfläche eine dünne Siliziumoxidschicht beobachtet werden, die zu einem zusätzlichen Versiegeln der Schicht führt. Gleichzeitig erhöht das Silizium die Diffusionsgeschwindigkeit des Chroms innerhalb der Schicht, was die Ausbildung einer schützenden Chromoxidschicht unterstützt.

Bei der Verarbeitung von NiCr- oder FeCrSi- Legierungen werden hohe Anforderungen an die Schichteigenschaften gestellt. So sind oxidarme und dichte Schichten eine essentielle Grundvoraussetzung für die erwünschte Korrosionsschutzwirkung. Thermische Spritzverfahren wie HVOF bieten hierfür auf Grund ihrer hohen Partikelgeschwindigkeiten und der geringen Oxidation die besten Voraussetzungen für das Herstellen von Funktionsschichten (Bild 4) /Sch98, Sch05/.

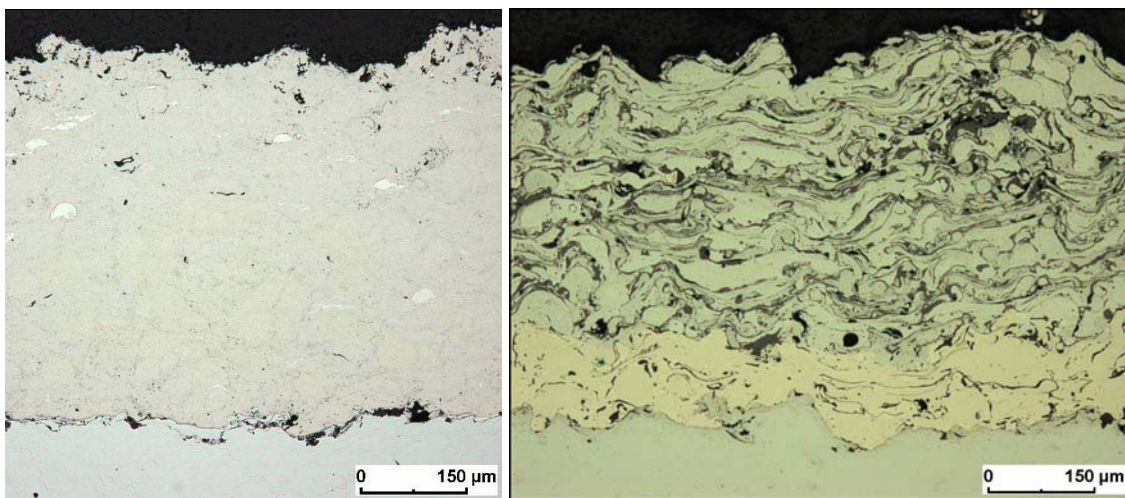


Bild 4: Vergleich unterschiedlicher Spritzschichten: HVOF- NiCr-Legierung (links) und lichtbogengespritzter Cr-Stahl (rechts) /Sch05/

Jedoch sind aufgrund der hohen Investitions- und Unterhaltskosten sowie der alleinigen Verarbeitung von pulverförmigen Spritzzusatzwerkstoffen und der geringen Auftragsraten wirtschaftliche Nachteile vorhanden. Dagegen müssen mit dem wirtschaftlichen Flammsspritzen hergestellte Schichten aufgrund ihrer hohen Porosität, z.B. mit Laserumschmelzen, nachbehandelt werden. Das Lichtbogenspritzen, welches sich durch hohe Auftragsraten und baustellentaugliche Anlagentechnik auszeichnet, kommt aufgrund der erreichbaren Schichteigenschaften sowie den Verarbeitungsmöglichkeiten von Fülldrähten bisher nicht zum Einsatz /Spi01, Jak00, Hid00/.

Ein alternatives Beschichtungsverfahren gegenüber dem Auftragschweißverfahren bietet das Lichtbogenspritzen. Lichtbogenspritzverfahren sind seit vielen Jahrzehnten industriell etabliert, wobei über viele Jahre hinweg nahezu keine Weiterentwicklung der Anlagentechnik erfolgte. Die Verbesserung dieser Spritztechnik wird derzeit von mehreren Herstellern aufgegriffen, wobei es sich bei der Weiterentwicklung im Wesentlichen um die Erhöhung der Lichtbogen- und Prozessstabilität durch den Einsatz getakteter Stromquellen handelt. Eine derartige Anlagentechnik bietet bei einer gezielten Abstimmung der elektrischen Eigenschaften der Stromquelle mit der strömungsmechanischen Auslegung der Spritzpistole die Möglichkeit, Fülldrähte prozesssicher zu verarbeiten. Hierbei kommt der Primärzerstäubung im Hinblick auf die Legierungsbildung, der Sekundärzerstäubung und der Schichthomogenität eine besondere Bedeutung zu.

Das Lichtbogenspritzen, welches seit Jahrzehnten industriell etabliert ist, ist dadurch gekennzeichnet, dass ein Lichtbogen, welcher zwischen zwei Drähten gleicher oder

unterschiedlicher Art generiert wird, deren Enden aufschmilzt. Ein Zerstäubergas, z.B. Luft, beschleunigt und zerstäubt das schmelzflüssige Material wobei nach dem Auftreffen auf der Bauteiloberfläche die Partikel erstarren und sich eine Schicht aufbaut.

Als Vorteile des Lichtbogenspritzens sind die relativ geringen Investitionskosten der Anlagen und die hohe Auftragsrate im Vergleich zu anderen Spritzprozessen (z.B. APS oder HVOF) zu sehen /Ste90, Nas96, Kre99/. Weiterhin ist die robuste Technik für den Baustelleneinsatz geeignet. Als nachteilig haben sich unerwünschte Oxidation beim Einsatz von Druckluft als Zerstäubergas und die relativ geringen Partikelgeschwindigkeiten erwiesen. Dies führt im Allgemeinen zu einer relativ hohen Porosität sowie zu hohen Oxidgehalten der Schicht. Bei anderen Verfahren, wie beispielsweise dem Plasma- und dem HVOF-Spritzen sind die Partikelgeschwindigkeiten mindestens um den Faktor 2 höher, wodurch die Porositäten vermindert werden /www03/.

In den letzten Jahren konnte durch Modifizierung der Stromquellen und die Entwicklung neuer Verfahrensvarianten die Wettbewerbsfähigkeit des Verfahrens gegenüber alternativen Prozessen weiterhin gesteigert werden. So wird z.B. mit der SmartArc /Nic99/ ein stabiler Lichtbogenprozess bei gleichmäßigem Drahtabschmelzen und einer ausreichenden Beschichtungsqualität durch die Verwendung einer großen Luftmenge mit niedrigen Versorgungsdrücken sowie durch Wahl geeigneter Anlagentechnik erreicht. Beim Eindraht-Vakuumlichtbogenspritzen /Ste93, Ste94/ wird der Zusatzwerkstoff als kathodisch gepolter Draht berührungslos in eine Vakuumkammer geführt. Die Anode ist als Lavaldüse mit Wasserkühlung ausgeführt und bewirkt eine Druckerhöhung. Mit diesem Verfahren hergestellte Titanschichten besitzen im Vergleich zum Zweidraht-Lichtbogenspritzens eine bessere Homogenität und geringere Porosität. Der Einsatz nicht oxidierender Zerstäubergase wie beispielsweise Stickstoff oder Argon ist eine andere Möglichkeit zur Erhöhung der Qualität der Spritzschichten und zur Vermeidung der Oxidation /Var02, Mil87/. Es ist somit möglich, den Einfluss von Oxidationseffekten auf Partikelgröße, Porosität, Verschleißverhalten sowie adhäsive Bindung der Schicht zu minimieren /Wan95/. Es ist aber zu berücksichtigen, dass es beispielsweise beim Einsatz von Stickstoff als Zerstäubergas bei verschiedenen reaktiven Werkstoffen (z.B. Ti) zur Bildung von Nitriden kommen kann /Sak02/. Zur Verringerung von Fehlern und Rissen kann der Beschichtungsprozess unter einem inerten Gasstrom an Atmosphärendruck durchgeführt werden. Die Anwendung dieses „Inertgas Shielded ArcSpraying“ Verfahrens (ISAS) führt zu besseren Verschleißigenschaften und einer verbesserten Haftung der Schicht auf dem Substrat /Fuj95/.

Die Form der Düse bestimmt die Spritzstrahlform, die Teilchengröße und die Geschwindigkeit der Spritzpartikel. So sind neben den herkömmlichen zylindrischen Düsen vermehrt konkav-konvexe Düsengeometrien im Einsatz. Durch den Einsatz unterschiedlicher Düsen (Fine Düse, High velocity Düse) bzw. durch Erhöhung des Zerstäubergasflusses kann ebenso die Partikelgeschwindigkeit erhöht werden /Bac02/.

Weiterhin ist es möglich, durch Variation der Düsengeometrie die Strahldivergenz zu beeinflussen /Heb00/. Diese Divergenz des Partikelstrahls beeinflusst dabei die sekundäre Zerstäubung und damit über die Größe der Partikel die Dichte der gespritzten Schicht. Ebenso kann die Düsenform so gewählt werden, dass die Umgebungsatmosphäre abgeschirmt und durch einen zweiten Schutzgasstrom die Oxidation drastisch reduziert wird /Wan99/. Eine weitere Möglichkeit die Prozessgrenzen zu erweitern, bietet das Herbeiführen einer exothermen Reaktion zwischen zwei unterschiedlichen

Werkstoffkomponenten, mit dem Ziel die Prozesstemperatur zu steigern. Durch die Verwendung von Fülldrähten ist in den letzten Jahren eine wesentliche Erweiterung der Anwendungsgebiete des Lichtbogenspritzens ermöglicht worden. Einige technologische Lösungen zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit bietet das Verwenden von Fülldrähten mit eingelagerten Hartstoffen wie Carbiden und Oxiden /www03/.

Die Forschungsstelle 1 beschäftigt sich seit vielen Jahren intensiv mit der Werkstoffentwicklung, thermischen Spritzverfahren sowie verschiedenen Schichtsystemen. Hier lagen bei verschleiß- und korrosionsbeständigen Schichtsystemen die Schwerpunkte der Entwicklung /Wil 86, Wil 87, Wil 88, Wil 89, Ste 95, Ste 95_2/, wobei der anwendungsorientierten Weiterentwicklung jeweils die Klärung der phasentheoretischen Zusammenhänge in den Werkstoffsystemen vorausging.

Die Prozessführung hat großen Einfluss auf die resultierenden Schichteigenschaften. Daher müssen die Prozessbedingungen auf das jeweilige Werkstoffsystem abgestimmt werden /Wil96/. Ein weiterer wesentlicher Bestandteil laufender und abgeschlossener Arbeiten gilt der Beurteilung der Schichteigenschaften und der Interpretation der Versagensmechanismen /Ste 96, Ste 96_2, Ste 96_3, Ste96_4/.

Zur Prozess- und Werkstoffsimulation wurden in den letzten Jahren verschiedene Arbeiten durchgeführt /Wil 99, Wil 00, Wil 00_2, Wil 01, Wil 01_2, Wil 02/. Ebenfalls fanden zum Abschmelzverhalten der Drahtwerkstoffe beim Flamm- und Lichtbogenspritzen umfangreiche Simulationsarbeiten statt /Wil 99_2, Wil 00_3, Wil 01_3, Wil 02_2/.

Da die strömungsmechanischen Bedingungen bei den Spritzprozessen eine wesentliche Rolle im gesamten Prozessablauf spielen, ist diesem Schwerpunkt ebenfalls große Aufmerksamkeit geschenkt worden /Wil 05_3/. Mittels Simulation können optimierte Düsensysteme entworfen werden, woraus veränderte Anströmbedingungen und ein besseres Ablöse- und Zerstäubungsverhalten resultieren. Die Validierung der Erkenntnisse konnte mittels Experimenten durchgeführt werden. So sind mit optimierten Düsensystemen beim Lichtbogenspritzen um bis zu 20 % höhere Partikelgeschwindigkeiten erreicht worden. Das Potenzial der verbesserten Düsenkonfiguration wird weiterhin anhand der Schichteigenschaften ersichtlich. So konnte aufgrund des besseren Zerstäubungsverhaltens und der höheren Partikelgeschwindigkeiten die Partikelgröße verringert und die Porosität verringert werden. Besonders im Hinblick auf das geplante Forschungsvorhaben sind diese Erkenntnisse von großer Bedeutung, da die Korrosionsbeständigkeit direkt von den Schichteigenschaften wie Porosität oder Oxidgehalt abhängt.

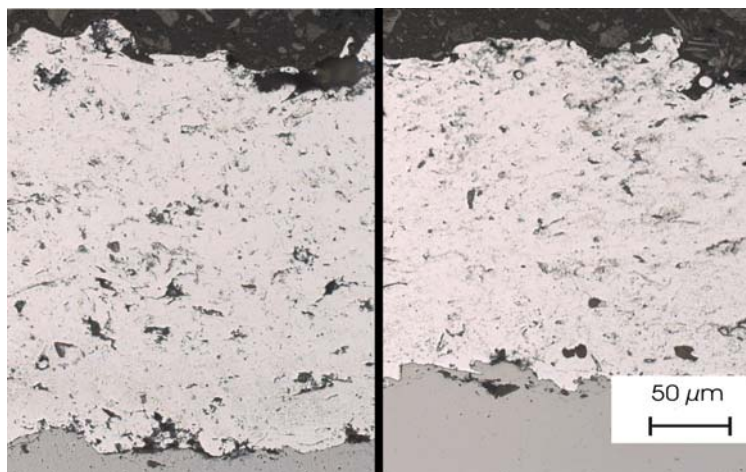


Bild 5 : Aluschichten bei 0,1V/200A (links) und 2,5V/200A (rechts)

Aufgrund neuester Entwicklungen der Stromquellenhersteller stehen innovative primär sowie sekundär getaktete Stromquellen zur Verfügung. Umfangreiche Untersuchungen zum Einfluss der getakteten Stromquellen auf die Stabilität des Lichtbogens und damit auf den Abschmelz- und Zerstäubungsprozess wurden seitens des Antragstellers 1 durchgeführt /Wil 04, Wil 04_2, Wil 04_3, Wil 05, Wil 05_5/. Dabei konnte ein Einfluss der Strom-/ Spannungscharakteristik auf die Schichteigenschaften nachgewiesen werden. Eine Veränderung der Neigung der flach fallenden Stromquellenkennlinie kann gezielt genutzt werden, um den Lichtbogenspritzprozess zu beeinflussen. Bei „harten Kennlinien“ (0,1V/200A) erfolgt eine schnelle Anpassung des Spritzstromes bei Spannungsänderungen, wodurch der eingestellte Arbeitspunkt schnell wieder erreicht wird. Dadurch können Spannungsspitzen vermieden und die Partikeltemperaturen abgesenkt werden. Wird der Lichtbogenspritzprozess hingegen bei „weichen Kennlinien“ (2,5 V / 200 A) betrieben, werden Spannungsänderungen mit einer geringeren Dynamik ausgeglichen, wodurch jedoch Spannungsspitzen auftreten können. So sind bei „weichen Kennlinien“ (2,5 V / 200 A) dichtere Aluminiumschichten aber größere Oberflächenrauheiten bei Zinkschichten ermittelt worden.

Getaktete Stromquellen führen zu einem stabileren Lichtbogenprozess als konventionellen Stromquellen. Dadurch können kurzfristige Störgrößen wie Kurzschlussströme schnell kompensiert werden und der Lichtbogenspritzprozess bei geringeren Spannungen betrieben werden. Daraus ergibt sich der Vorteil dass die Partikeltemperatur gegenüber herkömmlichen Lichtbogenspritzprozessen herabgesenkt und somit die Oxidation der Partikel vermindert werden kann. So konnte aufgrund der geringeren Arbeitsspannungen eine verringerte Oberflächenrauheit bei Zinkschichten nachgewiesen werden. Durch die Möglichkeit, die Stromquellen im Pulsmodus arbeiten zu lassen, ergeben sich weitere Optimierungspotentiale für die Technologie. Denn somit lassen sich die mittleren Lichtbogen Spannungen weiter herabsenken, wodurch beispielsweise bei Aluminiumschichten eine geringere Porosität beobachtet wurde.

Von Seiten der 2. Forschungsstelle wurden umfangreiche Untersuchungen von Vollmaterialien und Schutzschichtsystemen in aggressiven, hoch chlorhaltigen Umgebungen bei hohen Temperaturen durchgeführt. Die Entwicklung von Beständigkeitsdiagrammen, zunächst bei oxidierenden Bedingungen (AiF 11195N), im weiteren Verlauf auch für reduzierende Bedingungen (AiF 13266N), erlaubt die Abschätzung des Potentials unterschiedlicher Legierungselemente im Hinblick auf ihre Korrosionsbeständigkeit unter chlorhaltigen Atmosphären /Ben03, Ben03_2, Web04/. Wie bereits erwähnt, leiden die üblichen Legierungsbestandteile von Konstruktionswerkstoffen an der Bildung von flüchtigen Metallchloriden, die die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht verhindern. Hierbei spielt das Verhältnis von Sauerstoff- zu Chlorpartialdrücken in der Prozessatmosphäre eine entscheidende Rolle. Generell konnte festgestellt werden, dass Fe-Basislegierungen aufgrund der Bildung und Aufoxidation von Fe-Chloriden weitaus stärker zur „Aktiven Oxidation“ neigen als Ni-Basislegierungen, da Ni-Chloride wegen ihrer Stabilität eher in die Prozessatmosphäre entweichen und in geringerem Maße aufoxidiert werden. Daher ist die Menge des bei der Oxidation von Metallchloriden freigesetzten Chlors, das für die Katalysierung des Prozesses der ‚Aktiven Oxidation‘ verantwortlich ist, bei Ni-Basiswerkstoffen deutlich geringer. Die durchgeführten thermodynamischen Berechnungen und die Experimente zeigten weiterhin, dass die Legierungselemente Titan, Aluminium und Silizium gegenüber Eisen, Nickel und Chrom bei noch niedrigeren Sauerstoff-Chlor-Verhältnissen stabile Oxide bilden können. Dies wurde durch Untersuchungen von Diffusionsschichten und thermisch gespritzten Schichten im Rahmen dieser Projekte bestätigt, wobei gezeigt werden konnte, dass unter oxidierenden Bedingungen Schutzschichten mit hohen Aluminiumgehalten eine sehr gute Korrosionsschutzwirkung beruhend auf der Ausbildung von Aluminiumoxiden entfalten können. Unter stark reduzierenden Bedingungen leiden jedoch auch diese Schichten unter der Bildung und Abdampfung von flüchtigen Aluminiumchloriden. Abhilfe wird hier von dem Legierungselement Molybdän erwartet, dass zwar ebenfalls Molybdänchloride mit hohen Dampfdrücken bildet; allerdings ist deren Bildungskinetik soweit gehemmt, dass ein nur sehr langsam fortschreitender, technisch akzeptabler Materialabtrag erreicht wird. Unter oxidierenden Bedingungen bildet Molybdän demgegenüber das flüchtige Molybdäntrioxid aus, das ursächlich für eine rasch fortschreitende Materialabzehrung ist (Pesting). Daher hat ein weiteres zurzeit bearbeitetes Projekt (AiF 14579N) die Entwicklung und Untersuchung von Molybdän-Nickel-Aluminium-Legierungen zum Inhalt, die die positiven Effekte des Aluminiums bei oxidierenden Bedingungen und diejenigen des Molybdäns in reduzierenden chlorhaltigen Umgebungen kombinieren sollen.

Während die vorgenannten Projekte die Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit in gasförmigen Umgebungen beinhalten, wird in einem weiteren Projekt (ZuTech 163 ZN) der zusätzliche Einfluss von Belägen ausgewertet. Hierbei handelt es sich um künstliche Aschemischungen aus Alkalichloriden und -sulfaten sowie Zinksulfat, um einen niedrigen Schmelzpunkt zu erreichen. Damit sollen extreme Bedingungen in Müllverbrennungsanlagen simuliert werden. Untersucht werden thermisch gespritzte Schichten aus den Legierungen Ni-Cr-Si und TiAl, die mit einer zusätzlichen Sol-Gel-Versiegelung versehen werden /Mal06/.

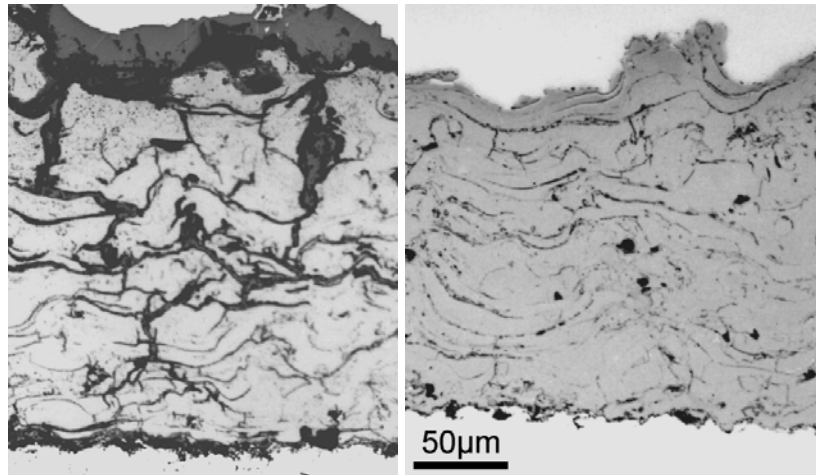


Bild 6 : Schutzgas-Plasma-gespritzte TiAl-Schicht nach 1000h Auslagerung in sulfidierender Atmosphäre bei 700°C, bei mangelnder Schichtqualität kann ein korrosiver Angriff entlang der Spritzlamellen erfolgen, (links), Korrosionsschutz durch gute Spritzschichtqualität (rechts)

Im Rahmen dieser Projekte konnte generell festgestellt werden, dass eine möglichst geringe Porosität innerhalb der Schichten eine grundsätzliche Voraussetzung für die gewünschte Funktionalität als Korrosionsschutzschicht ist. Der Einfluss einer mangelnden Schichtqualität ist in Bild 7 am Beispiel von Spritzschichten, die reduzierend sulfidierenden Umgebungen ausgesetzt wurden, dargestellt. Hier ist zu erkennen, dass aus der Versuchsatmosphäre stammender Schwefel entlang der Spritzschichtlamellen an den Grundwerkstoff gelangen und dort Eisensulfide bilden konnte. Diese Sulfide konnten im weiteren Verlauf wiederum entlang der Spritzlamellen nach außen an die Spritzschichtoberfläche wachsen. Auf diese Weise sind schnelle Diffusionspfade entstanden, wodurch Eisen aus dem Grundwerkstoff kontinuierlich an die Schichtoberfläche transportiert wird und dort zur Sulfidbildung zur Verfügung steht. Dadurch erfolgt eine stetig fortschreitende Schwächung der Anbindung zwischen Spritzschicht und Substrat, die letztendlich zu einem Versagen der Schutzwirkung führen wird.

3. Forschungsziel und Lösungsweg

3.1 Forschungsziel

3.1.1 Angestrebte Forschungsergebnisse

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist es, mittels neuer getakteter Stromquellen zum Lichtbogenspritzen und aufeinander abgestimmter Werkstoff- und Prozessentwicklung, Korrosionsschutzschichten für die Anwendung im Hochtemperaturbereich herstellen zu können. Dabei gilt es besonders, die Schichteigenschaften, wie Porosität und Oxidbildung, zu beachten. Zum Einsatz kommen einerseits Werkstoffe welche bereits für solche Schutzschichten mittels HVOF oder APS eingesetzt werden (z.B. NiCr, FeNiCr). Andererseits sollen Werkstoffe aus dem System Fe-Cr-Si entwickelt und eingesetzt werden. In Korrosionsuntersuchungen sowie metallographischen Untersuchungen werden die Schichtsysteme systematisch auf ihre Eigenschaften hin untersucht. Das Bewerten der Schichteigenschaften (Porosität, Oxidgehalt, Oberflächenrauheit), der Gefügeentwicklung sowie der Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit von den Prozessparametern ist hierbei die Grundlage für das Bereitstellen abgesicherter Konstruktions- und Prozessrichtlinien.

Mit der Durchführung des geplanten Forschungsvorhabens wurden verschiedene wissenschaftlich-technische und wirtschaftliche Erkenntnisse angestrebt:

- Grundlagenuntersuchungen zum Lichtbogenspritzen mit getakteten Stromquellen beim Einsatz von Werkstoffen zum Korrosionsschutz im Hochtemperaturbereich

- Einsatz- und Verarbeitungsmöglichkeiten von Fülldrähten beim Lichtbogenspritzen
- Grundlegende Erkenntnisse zum Einfluss der Düsenkonfiguration auf Schichteigenschaften
- Entwicklung und Validierung neuartiger Werkstoffe zum Korrosionsschutz
- Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten des wirtschaftlichen Lichtbogenspritzens
- Untersuchung der Übertragbarkeit auf industrielle Anwendungen.

3.1.2. Innovativer Beitrag der angestrebten Forschungsergebnisse

Besonders aus prozesstechnischer und werkstofftechnischer Sicht stellt dieses Forschungsvorhaben ein Novum dar, da die Einsatzmöglichkeiten getakteter Stromquellen bisher nur unzureichend bekannt sind. Es würde sich somit auch über das Forschungsvorhaben hinaus eine Erweiterung der Einsatzmöglichkeiten des Lichtbogenspritzens ergeben. Weiterhin wurden in den letzten Jahren neue Werkstoffsysteme eingeführt, deren Eigenschaften und Verarbeitungsmöglichkeiten bisher nur zum Teil geklärt sind. Die Erforschung dieser Werkstoffe bezüglich ihrer Eignung für thermisch gespritzte Schutzschichten stellt einen weiteren Schwerpunkt der Arbeiten dar. Aus diesem Lösungsansatz ergeben sich somit erstmalig Möglichkeiten, großflächige Korrosionsschutzschichten für den Hochtemperaturbereich mit dem wirtschaftlichen Lichtbogenspritzen herzustellen.

3.2. Lösungsweg zur Erreichung des Forschungsziels

Das Forschungsprojekt wurde in zwei parallel ablaufenden Arbeitsschritten durchgeführt, denn erst die aufeinander abgestimmte Prozess- und Werkstoffentwicklung kann zu einem zufrieden stellenden Ergebnis führen. Danach wurden die Schichten charakterisiert und die Korrelationen zwischen den Schichteigenschaften mit den Spritzbedingungen festgestellt. Abschließend wurden die unter Laborbedingungen optimierten Schichtsysteme in Feldversuchen auf ihre Einsatzfähigkeit hin untersucht.

- **Werkstoffentwicklung**

Neuartige Legierungen aus dem System Fe-Cr-Si weisen gegenüber den bisher üblichen Nickelbasislegierungen (In 625, Alloy 600) wesentlich geringere Korrosionsraten auf. Es wurden unterschiedliche Legierungen hergestellt und auf ihre Korrosionsbeständigkeit hin untersucht und den bisher verwendeten Legierungen gegenübergestellt.

- **Prozessentwicklung**

Die Verbesserung des Abschmelzverhaltens von Fülldrähten mittels getakteter Stromquellen und angepasster Düsensysteme ist der Schwerpunkt der Prozessentwicklung. Dabei wurden mittels Hochgeschwindigkeitsvideoaufnahmen das Tropfenablöse- und das Zerstäubungsverhalten bewertet und mit den Prozessbedingungen korreliert. Es galt dabei die Stromquelle und die Brennerkonfiguration so abzustimmen, dass die Schichteigenschaften die gewünschte Morphologie (Porosität, Oxidgehalt, Oberflächenrauheit) aufzeigen.

- **Schichtcharakterisierung**

Mittels metallographischer Untersuchungsmethoden wurden die Werkstoffe sowie die Schichten charakterisiert (beispielsweise auf Porosität oder Oxidgehalt). Dabei kommen lichtmikroskopische, REM mit EDX, sowie XRD Untersuchungen und Messungen zur Haftzugfestigkeit zum Einsatz. Weiterhin erfolgen Oberflächenrauheitsmessungen und Korrosionsuntersuchungen unter Laborbedingungen.

- Feldversuche

In Feldversuchen werden die entwickelten Schichtsysteme auf ihre Einsatztauglichkeit hin geprüft. In Zusammenarbeit mit den Projektpartnern werden in einer MVA an relevanten Stellen die Konstruktionswerkstoffe mittels Lichtbogentechnik beschichtet und bei laufendem Betrieb getestet.

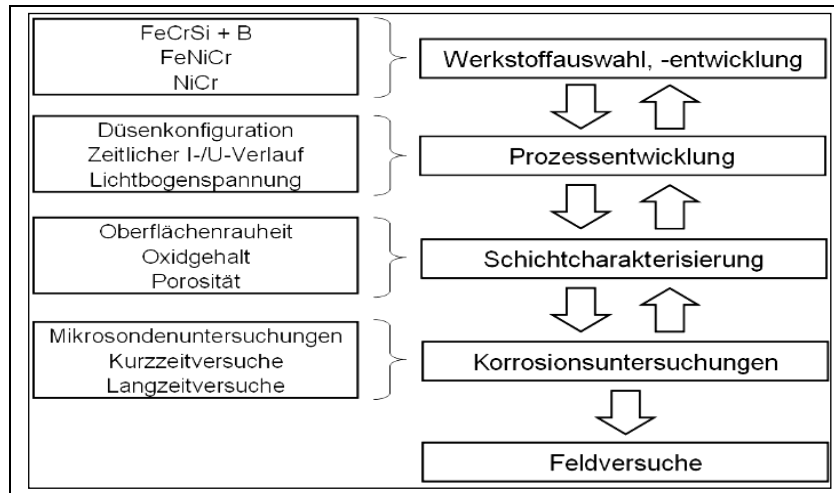


Bild 7: Schematische Darstellung der Vorgehensweise

4. Arbeitsschritte

4.1. Werkstoffentwicklung

Um einen ausreichenden Korrosionsschutz zu gewährleisten, ist das Ausbilden einer dichten Oxidschicht auf der Bauteiloberfläche notwendig. Diese unterbindet die Diffusion des Chlors zum metallischen Grundwerkstoff. Das System Fe-Cr-Si weist in dieser Hinsicht bedeutende Vorteile gegenüber herkömmlichen Ni-Cr- und Fe-Cr-Werkstoffen auf. Da die hervorragende Korrosionsbeständigkeit von Fe-Cr-Si-Legierungen als Bulk Material bereits nachgewiesen wurde, werden auch Fülldrähte dieser Legierungszusammensetzung innerhalb des Forschungsvorhabens untersucht. Die übrigen untersuchten Drähte verfolgen hingegen unterschiedliche Werkstoffkonzepte (Tabelle 2). Bei der Legierung D wurde ein deutlich erhöhter Siliziumgehalt verwendet. Die zusätzliche Zugabe von Kohlenstoff, soll die Bildung von Karbiden unterstützen, so dass eine bessere Verschleißbeständigkeit erwartet werden kann.

Bezeichnung	Fe	Cr	Si	B	C	Mn	Al	Mo	W	Nb
Legierung A	Rest	32	5	1,3	0,2	0,3	-	-	-	-
Legierung B	Rest	25	4	4	0,1	0,3	-	-	-	-
Legierung C	Rest	25	5	-	0,13	0,7	-	-	-	-
Legierung D	Rest	30	11	-	2	0,7	-	-	-	-
Legierung E	Rest	20	5	-	-	-	5	-	-	-
Legierung F	Rest	16	0,8	-	2,4	0,7	-	-	-	-
Legierung G	Rest	8,3	0,58	4,1	1,84	0,9	-	-	-	-
Legierung H	Rest	23,5	0,65	-	-	-	5,3	-	-	-
Legierung I	Rest	25	2	5	4	5	-	6	15	12

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Drähte

Bei den Schichten aus der Legierung E sollen durch die Zugabe von Aluminium auch Aluminiumoxide entstehen, um die Korrosions- und Verschleißbeständigkeit der Schicht zu erhöhen. Korrosionsschutzschichten in Müllverbrennungsanlagen werden bisher überwiegend durch Auftragschweißen aufgebracht. Aufgrund der hohen Reaktivität der Oxidbildner Silizium bzw. Aluminium, sind beim thermischen Spritzen dieser Werkstoffe erhöhte Porositäten zu beobachten. Durch unterschiedliche Zusammensetzungen der Fülldrähte sollen deswegen im Rahmen dieses Projektes Legierungen zur Herstellung möglichst dichter Schichten identifiziert werden, um den bestmöglichen Korrosionsschutz der Proben zu gewährleisten. Ein Ansatz dafür ist die Zugabe von Bor in einige der Drähte. Dieses senkt die Solidustemperatur der Legierung ab und verbessert auf diese Weise deren Fließverhalten.

Bezeichnung	Fe	Cr	Si	B	Ni	Mo	Mn	Nb
Corodur S SERG	Rest	18	4		8	6	5	1
Corodur S 35T	Rest	30	1	4			1	
Coroloy 625G	3	23	1		Rest	10	1	4

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der kommerziellen Drähte



In diesem System wurden unterschiedliche Fülldrähte hergestellt, wobei durch die Zugabe von Bor die Schmelztemperatur abgesenkt wurde. Die untersuchten Fülldrähte A-D wurden von der Corodur Fülldraht GmbH, Willich, der Draht mit der Legierung E von der Corodur Verschleißschutz GmbH, Thale, hergestellt.

Als Referenz für die neu entwickelten Legierungen dienen konventionelle gegenwärtig zum Schutz vor Heißgaskorrosion eingesetzte Werkstoffe, z.B. Corodur S SERG, Corodur S 35T sowie der Massiv- und Fülldraht Coroloy 625G (Corodur Fülldraht GmbH) (Tabelle 3).

Substrate

Angepasst an die Größe der Korrosionstestkammer, wurden für die Beschichtungsversuche zylinderförmige Proben aus niedriglegiertem Stahl (1.0037) mit einer Länge von 50 mm und einem Durchmesser von 16 mm gewählt. Die Kanten wurden mit $2 \times 45^\circ$ angefast (Bild 9).

Um ein Unterwandern der Schicht durch Chlor während der Korrosionstests zu verhindern, ist eine vollständige Beschichtung der Probe erforderlich. Dazu wurde die Probe nach dem Sandstrahlen zunächst halbseitig beschichtet, gedreht und anschließend mit einer Überlappung von ca. 15 mm auch der restliche Teil der Probe beschichtet. Um das Beschichten der Stirnseiten zu gewährleisten, wurde unter einem Winkel von 30° zur Probenmittellachse gespritzt. Die erforderliche Mindestschichtdicke der Schicht lag bei 500 μm .

	<p style="text-align: center;">50 mm x 16 Ø mm</p> 
<p style="text-align: center;"><i>Bild 8: Querschnitt des Fülldrahts mit der Zusammensetzung FeCr32Si5B1</i></p>	<p style="text-align: center;"><i>Bild 9: Probe beschichtet mittels Lichtbogenspritz-technik</i></p>

4.2 Prozesscharakterisierung

Die Verarbeitung der bisher zum Hochtemperaturkorrosionsschutz eingesetzten Werkstoffe erfolgte ausschließlich über Auftragschweißungen oder über Plasma- bzw. HVOF Spritzen, da mit diesen Verfahren dichte und oxidarme Schichten hergestellt werden können. Das ist darin begründet, dass die Korrosionsrate bei steigender Porosität und erhöhtem Oxidgehalt ebenfalls erheblich zunimmt und somit dichte Schichten erforderlich sind. Bisher weisen lichtbogengespritzte Schichten zu hohe Korrosionsraten auf, um sie industriell wirtschaftlich einzusetzen. Die Prozessentwicklung des Lichtbogenspritzens zielt auf die Verbesserung der Schichteigenschaften ab. Dabei gilt es, die Porosität und den Oxidgehalt der Schichten so zu optimieren, dass in Verbindung mit den entwickelten Werkstoffen ein ausreichender Korrosionsschutz gegeben ist.

Um dieses Ziel erreichen zu können, müssen das Abschmelzverhalten der Drahtwerkstoffe, die Legierungsbildung an den Drahtenden, das Ablöse-, Beschleunigungs- und Zerstäubungsverhalten der Schmelze sowie die Oxidation der Partikel und die Schichtbildung aufeinander abgestimmt werden. Um diese Abläufe im Prozess und die Eigenschaften der Schichten zu charakterisieren, dienen neben metallographischen Untersuchungen der Schichten auch Hochgeschwindigkeitsvideoaufnahmen sowie Messungen der zeitlichen Strom- und Spannungsverläufe. Somit ist es möglich mittels der Stromquelle, der Brennerkonfiguration, des Zerstäubergases und dem Zusatzwerkstoff gezielt Einfluss auf den Prozess zu nehmen.

Für die Beschichtung kamen drei unterschiedliche Lichtbogensysteme zum Einsatz: Es wurden das SPARC 400-System der GTV Verschleißschutz GmbH, Luckenbach, und die VisuArc 350 der Sulzer Metco OSU GmbH, Duisburg, verwendet. Zudem wurden auch Schichten mit dem

Lichtbogensystem von Praxair „Model 9910 CoArc spray system“ bei der Firma Kelterborn Schweißtechnik GbR in Saalfeld hergestellt. Die Parameterbereiche sind der Tabelle 4 zu entnehmen.

	VISUARC 350	SPARC 400	9910 CoArc
Strom [A]	110 - 145	110 - 145	110 - 250
Spannung [V]	28 - 50	28 - 35	24 - 28
Drahtvorschub [m/min]	3,0 - 3,5	3,5 - 5,7	3,5 - 5,5
Zerstäubergasdruck [bar]	4	3,3 - 4,4	2,5
Spritzabstand [mm]	150	140	150

Tabelle 4: Anlagenparameter

Zum besseren Verständnis der Vorgänge beim Lichtbogenspritzen und zum Verständnis der Schichtmorphologien erfolgte zunächst mit Unterstützung der Firma Sulzer Metco die Charakterisierung des Beschichtungsprozesses mittels Online Diagnostik. Die Ergebnisse werden exemplarisch an den Werkstoffsystemen Legierung B und C diskutiert.



Werkstoff	Leg. B
Drahtdurchm.	1,6 mm
VisuArc	
Abstand	150 mm
Spannung	28Volt
Strom	130Amp
Druck	4bar
Drahtvorsch.	3,6 m/min
Drehzahl	750U/min
Vorschub	4m/min
Anz. Übergänge	50
Schichtdicke	ca .700µm
Probentemp.	75
Partikelgeschw.	95 m/s
Partikeltemp.	2071 °C
Strahlbreite	28,7 mm
Achsenversatz	-2,6 mm

Bild 10: Prozessanalyse Lichtbogenspritzen der Legierung B mit VisuArc

Die Prozessparameter zwischen den beiden dargestellten Analysen (Bild 10, 11) unterscheiden sich in der Spannung und somit in der Leistung, die in Bild ca. 40% höher lag. Die höhere elektrische Leistung führt bei gleicher Abschmelzleistung zu einer höheren Lichtbogentemperatur, die eine stärkere Expansion des Prozessgases bewirkt. Mit der stärkeren Expansion des Prozessgases würde eigentlich auch eine höhere Partikelgeschwindigkeit erwartet. Das Gegenteil ist jedoch der Fall. Die Analyse der Spritzstrahlbreite verdeutlicht, dass die Expansion bei dem eingesetzten Düsensystem vor allem zu einer Aufweitung des Spritzstrahles führt, und damit die Partikelgeschwindigkeit abnimmt. Die geringere Partikelgeschwindigkeit führt zu einer längeren Verweilzeit der Partikel im Lichtbogen- bzw. Heißgasbereich und damit zu einer signifikant höheren Temperatur. Für die Energiebilanz, in der näherungsweise nur die kinetische und die thermische Energie der Partikel betrachtet wird, resultiert unter diesen Prozessbedingungen eine Abnahme der kinetischen Partikelenergie um ca. 11% und eine Zunahme der thermischen Energie der Partikel

um ca. 4%, wobei die thermische Energie der Partikel absolut ein Vielfaches (250 – 290) der kinetischen Partikelenergie beträgt. In der Gesamtbilanz kann festgestellt werden, dass durch eine Erhöhung der elektrischen Leistung um ca. 40% die Energie der Spritzpartikel um ca. 10% erhöht wird. Für die Schichtqualität kann erwartet werden, dass einerseits bei höheren Partikeltemperaturen bzw. bei einer höheren thermischen Energie der Partikel diese besser durchlegiert sind und eine homogenere Schicht entsteht. Andererseits können die beim Abkühlen entstehenden Eigenspannungen größer werden, so dass auch vermehrt Rissbildung in der Schicht entstehen kann.



Werkstoff	Leg. B
Drahtdurchm.	1,6 mm
VisuArc	
Abstand	150 mm
Spannung	40Volt
Strom	130Amp
Druck	4bar
Drahtvorsch.	3,4 m/min
Drehzahl	750U/min
Vorschub	4m/min
Anz. Übergänge	50
Schichtdicke	ca .700µm
Probentemp.	75
Partikelgeschw.	90 m/s
Partikeltemp.	2175 °C
Strahlbreite	40,4 mm
Achsenversatz	-3,8 mm

Bild 11: Prozessanalyse Lichtbogenspritzen der Legierung B mit VisuArc



Werkstoff	Leg. C
Drahtdurchm.	1,6 mm
VisuArc	
Abstand	150 mm
Spannung	28Volt
Strom	130Amp
Druck	4bar
Drahtvorsch.	3,4 m/min
Drehzahl	750U/min
Vorschub	4m/min
Anz. Übergänge	50
Schichtdicke	ca .700µm
Probentemp.	75
Partikelgeschw.	102 m/s
Partikeltemp.	2085 °C
Strahlbreite	39,3 mm
Achsenversatz	-6,2 mm

Bild 12: Prozessanalyse Lichtbogenspritzen der Legierung C mit VisuArc



Werkstoff	Leg. C
Drahtdurchm.	1,6 mm
VisuArc	
Abstand	150 mm
Spannung	50Volt
Strom	130Amp
Druck	4bar
Drahtvorsch.	3,4 m/min
Drehzahl	750U/min
Vorschub	4m/min
Anz. Übergänge	50
Schichtdicke	ca .700µm
Probentemp.	75
Partikelgeschw.	53 m/s
Partikeltemp.	2103 °C
Strahlbreite	55,1 mm
Achsenversatz	-10 mm

Bild 13: Prozessanalyse Lichtbogenspritzten der Legierung C mit VisuArc

Der Vergleich der prozessdiagnostischen Ergebnisse für die Legierung C in den Bildern 12 und 13 verdeutlicht prinzipiell den gleichen Zusammenhang wie bei der Legierung B. Deutlich ausgeprägter ist hier jedoch die Geschwindigkeitsabnahme, wohingegen die Partikeltemperatur nur geringfügig steigt. Die Ursache hierfür liegt in der unterschiedlichen Legierungszusammensetzung und dem damit verbundenen unterschiedliche Abschmelzverhalten der Drähte.

Die Untersuchung des Abschmelzverhaltens der Fülldrähte in Abhängigkeit von verschiedenen Kennlinien ist recht aufwendig. Aus diesem Grund erfolgten diese Untersuchungen exemplarisch an einem Fülldraht. Hierzu wurde ein formgeschlossener Fülldraht der Fa. Drahtzug Stein verwendet. Diese Untersuchungen erfolgten bei der Fa. GTV mbH in Luckenbach mit der Anlage Sparc 400, bei der die Kennlinie in unterschiedlichen Stufen einstellbar ist. Es wurde insgesamt bei drei Kennlinien das Abschmelzverhalten mit einer Hochgeschwindigkeitskamera gefilmt und zeitgleich Spannung und Strom aufgenommen. Um die Steigung der Kennlinien bestimmen zu können, wurden pro Kennlinie zwei Punkte unterschiedlichen Stroms und Spannung gewählt.

In Bild 14 ist der Strom/Spannungsverlauf beim Abschmelzen der Legierung F dargestellt und Momentaufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten eingeblendet. Die Zeitpunkte sind durch die gelbe Triggerlinie markiert. Im Stromsignal (rot) ist deutlich die Taktung der Stromquelle zu erkennen. Die Lichtbogen Spannung ist blau dargestellt. Deutlich zu erkennen ist, dass die Spannung nicht direkt mit dem Strom korreliert ist. Vielmehr treten Instabilitäten im Spannungsverlauf auf. Diese sind auf das Abschmelzverhalten der Fülldrähte zurückzuführen, aus dem erhebliche Schwankungen in der Lichtbogenlänge resultieren. Gleichwohl scheinen sich diese Instabilitäten nicht in der Sekundärzerstäubung auszuwirken.

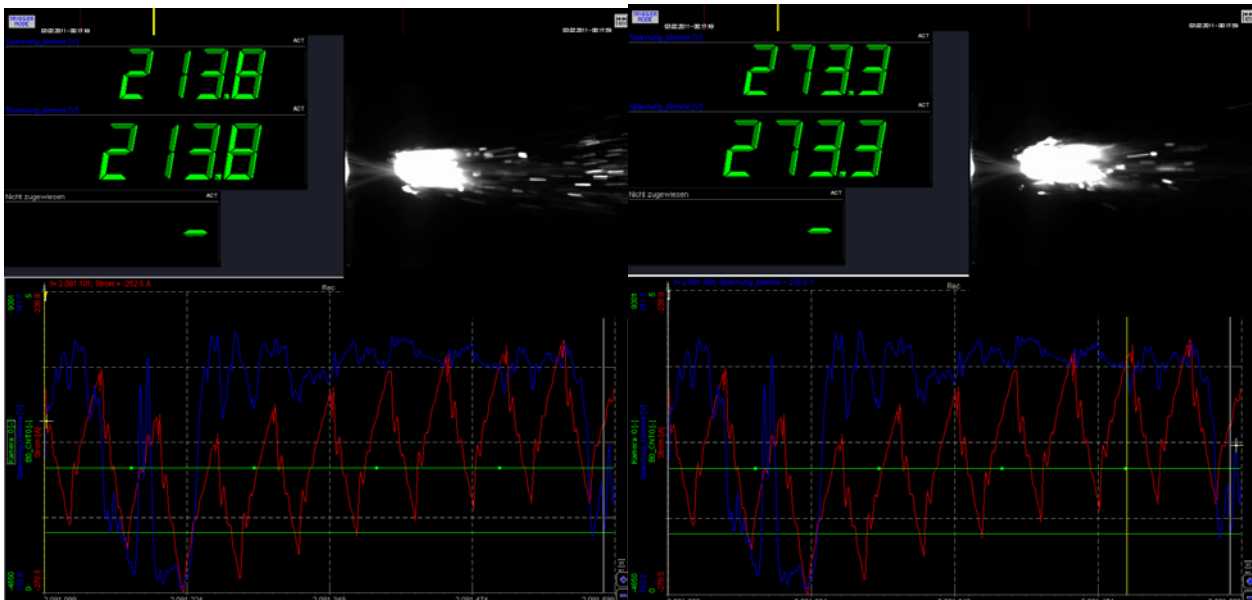


Bild 14: Strom / Spannungsverlauf beim Abschmelzen (Legierung F) Momentaufnahmen zu unterschiedlichen Zeitpunkten

Bild 15 dokumentiert die Strom/Spannungsverläufe mit unterschiedlichen Kennlinienneigungen. Links ist der Verlauf mit einer flach fallenden Kennlinie und rechts der Verlauf mit einer stark fallenden Kennlinie dargestellt. Der Spannungsverlauf bei flach fallender Kennlinie weist weniger Instabilitäten als bei stark fallender Kennlinie auf.

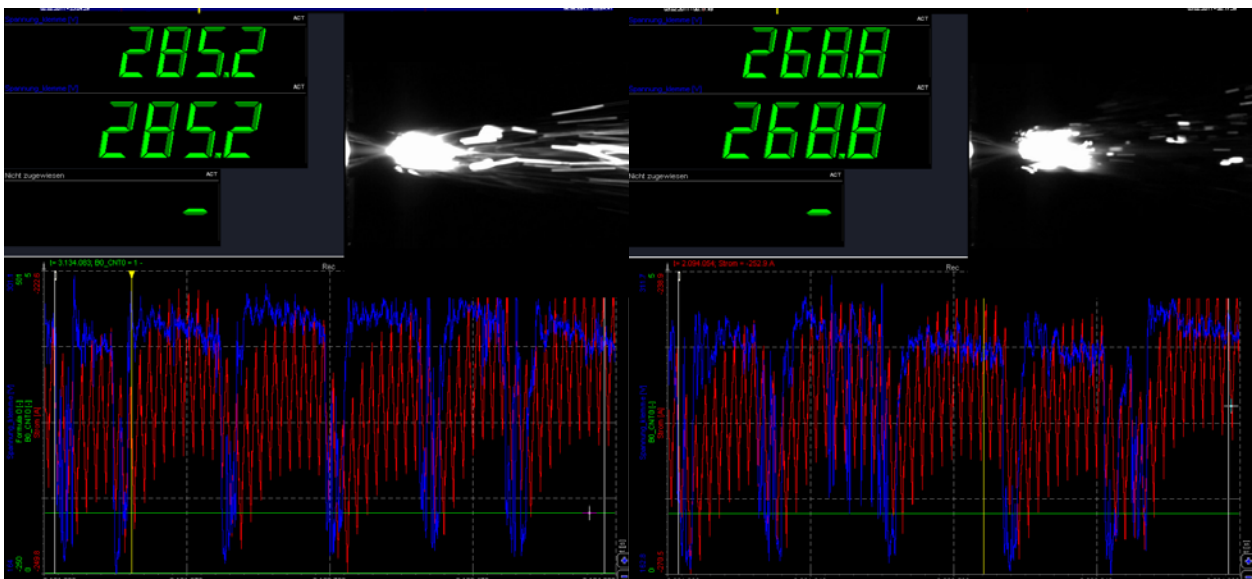


Bild 15: Strom / Spannungsverlauf beim Abschmelzen (Legierung F) Momentaufnahmen zu unterschiedlichen Kennlinienneigungen (links flach fallend, rechts stark fallend)

Bild 16 dokumentiert eine Bildsequenz die dem Strom/Spannungsverlauf zugeordnet ist. In der Bildsequenz sind erhebliche Unterschiede beim Abschmelzen festzustellen.

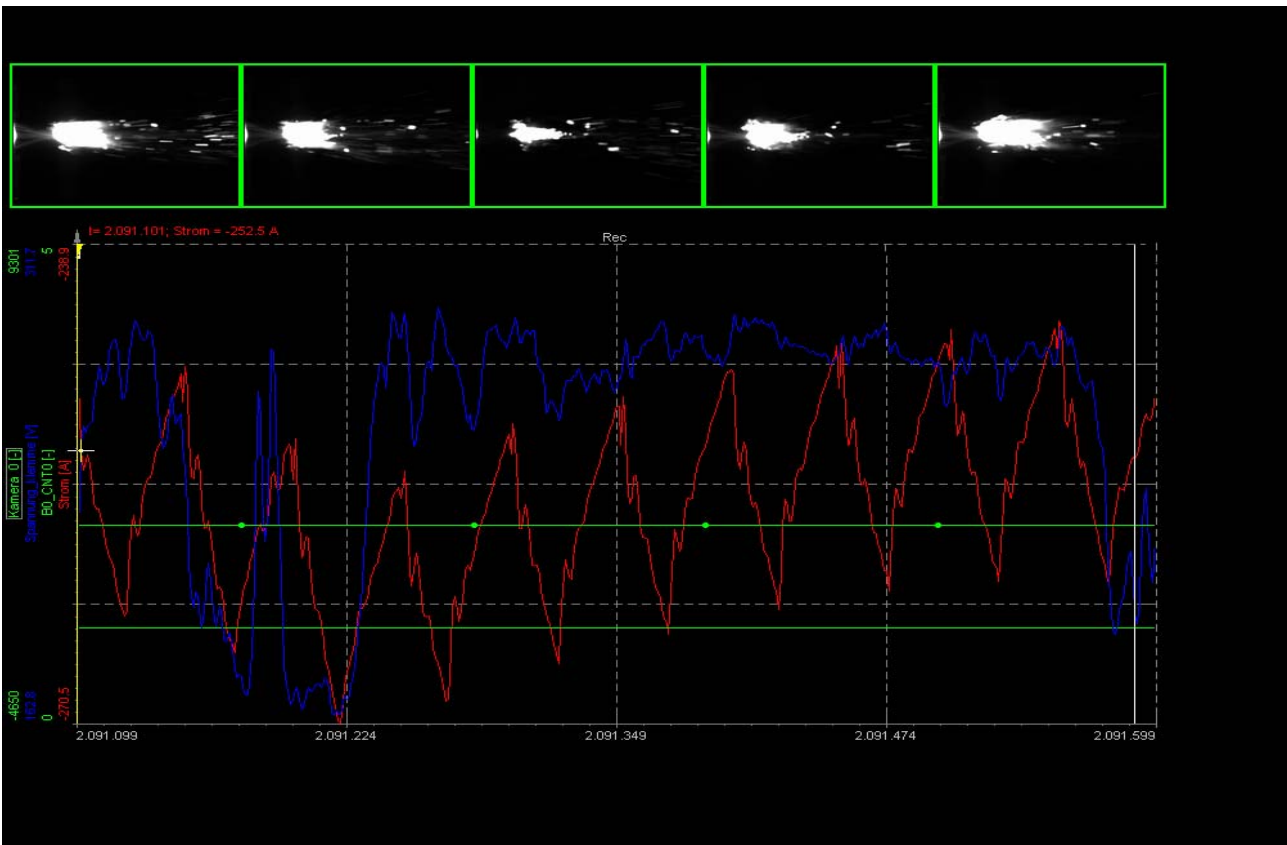


Bild 16: Strom/Spannungsverlauf und Bildsequenzen über eine Periode

Bei dieser Untersuchung wurden Rundproben beschichtet. Die folgenden Bilder zeigen die Oberflächen von zwei thermischen Spritzschichten, die mit verschiedenen Kennlinienneigungen gespritzt wurden.

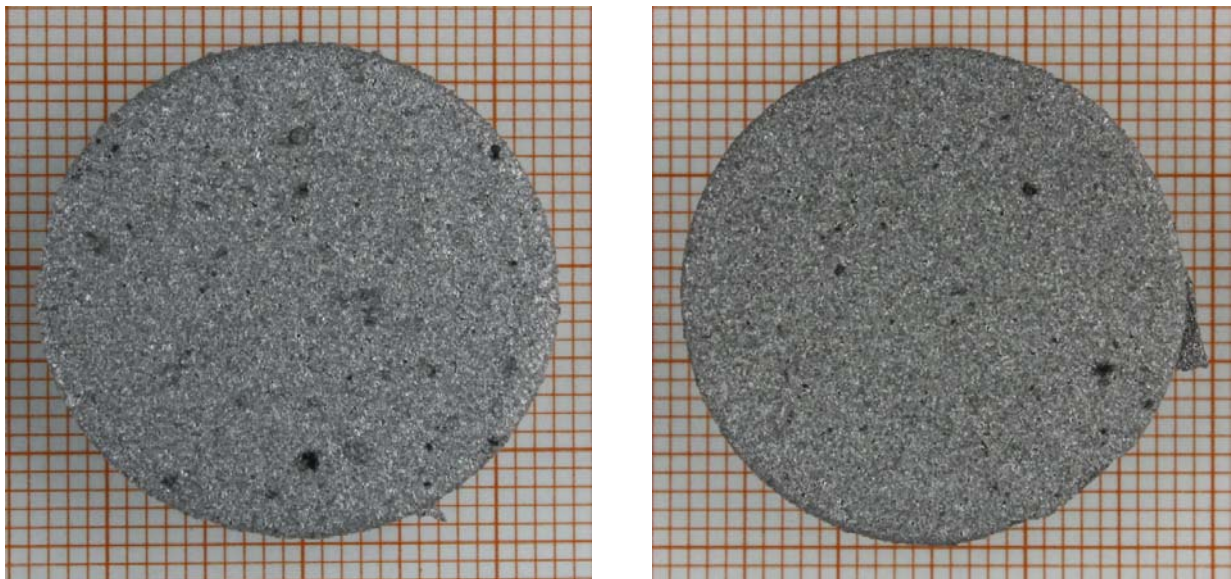


Bild 17: Links: $U=28\text{ V}$, $I=250\text{ A}$, (flach fallend); Rechts $U=32\text{ V}$, $I=250\text{ A}$, (steil fallend)

Die optische Untersuchung der Proben zeigt einen deutlichen Unterschied zwischen den jeweiligen Kennlinien. Während bei flacher Kennlinie deutlich eine sehr raue Oberfläche mit vielen Spratzern zu beobachten ist, zeigt das rechte Bild mit einer steilen Kennlinie eine feinkörnige glatte Oberfläche.

4.3 Schichtcharakterisierung

4.3.1 Licht- Rasterelektronenmikroskopie

Nach dem Spritzen wurden die Schichten licht- und elektronenmikroskopisch untersucht. Das Bild 18 zeigt den Einfluss von Bor auf die Gefügeeigenschaften von Fe-Cr-Si-Schichten. Das linke Bild zeigt eine thermische Spritzschicht mit der Zusammensetzung FeCr25Si4B4 , während das rechte Bild eine Schicht mit der Zusammensetzung FeCr25Si5 zeigt. Das dichte Gefüge der Schicht auf dem linken Bild ist darauf zurückzuführen, dass Bor die Solidustemperatur der Legierung absenkt und auf diese Weise deren Fließverhalten verbessert.

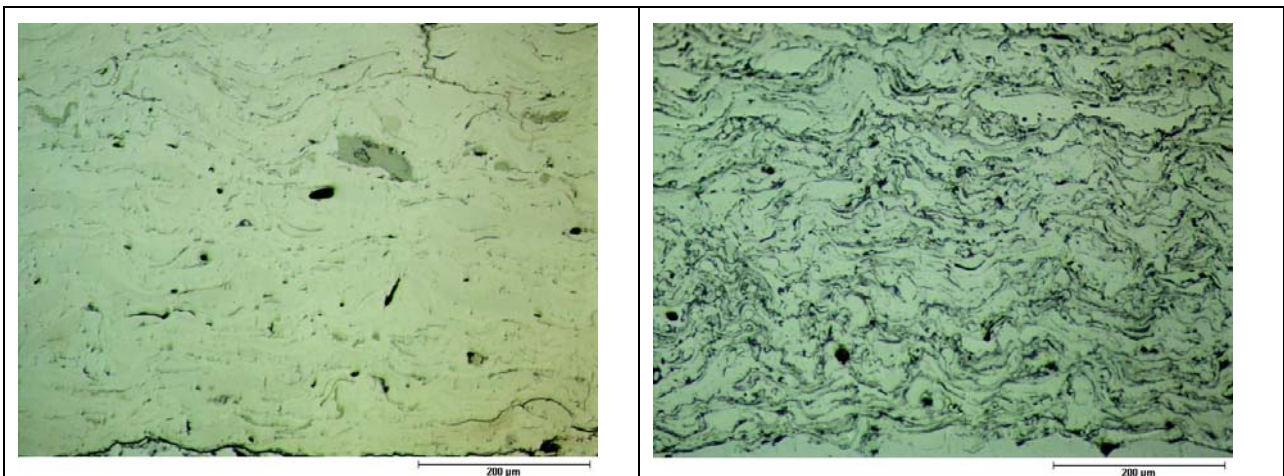


Bild 18: Querschnitt der Beschichtung aus dem Draht B (FeCr25Si4B4) und C (FeCr25Si5)

Die REM-Bilder in Abbildung 19 zeigt eine thermisch gespritzte Schicht mit der Zusammensetzung des Werkstoffes A (FeCr32Si5B1). Oben links zeigt das REM-Bild das Substrat und eine thermisch gespritzte Schicht. Die eingezeichneten Bereiche in diesem Bild wurden vergrößert. Das Bild oben rechts zeigt die 200-fache, unten links die 500-fache und unten rechts die-2000 fache Vergrößerung. Die REM-Bilder können genauer die Schichtstruktur der thermisch gespritzten Schichten sichtbar machen. Die lamellare Struktur der Schichten zeigt eine poröse Schicht mit Oxidhaut. Die Auswertung der Mikrosondenuntersuchung bestätigen, dass die Lamellen mit einer Oxidhaut bedeckt sind. Eine Sauerstoffaufnahme im Innern der einzelnen Spritzpartikel konnte nicht nachgewiesen werden.

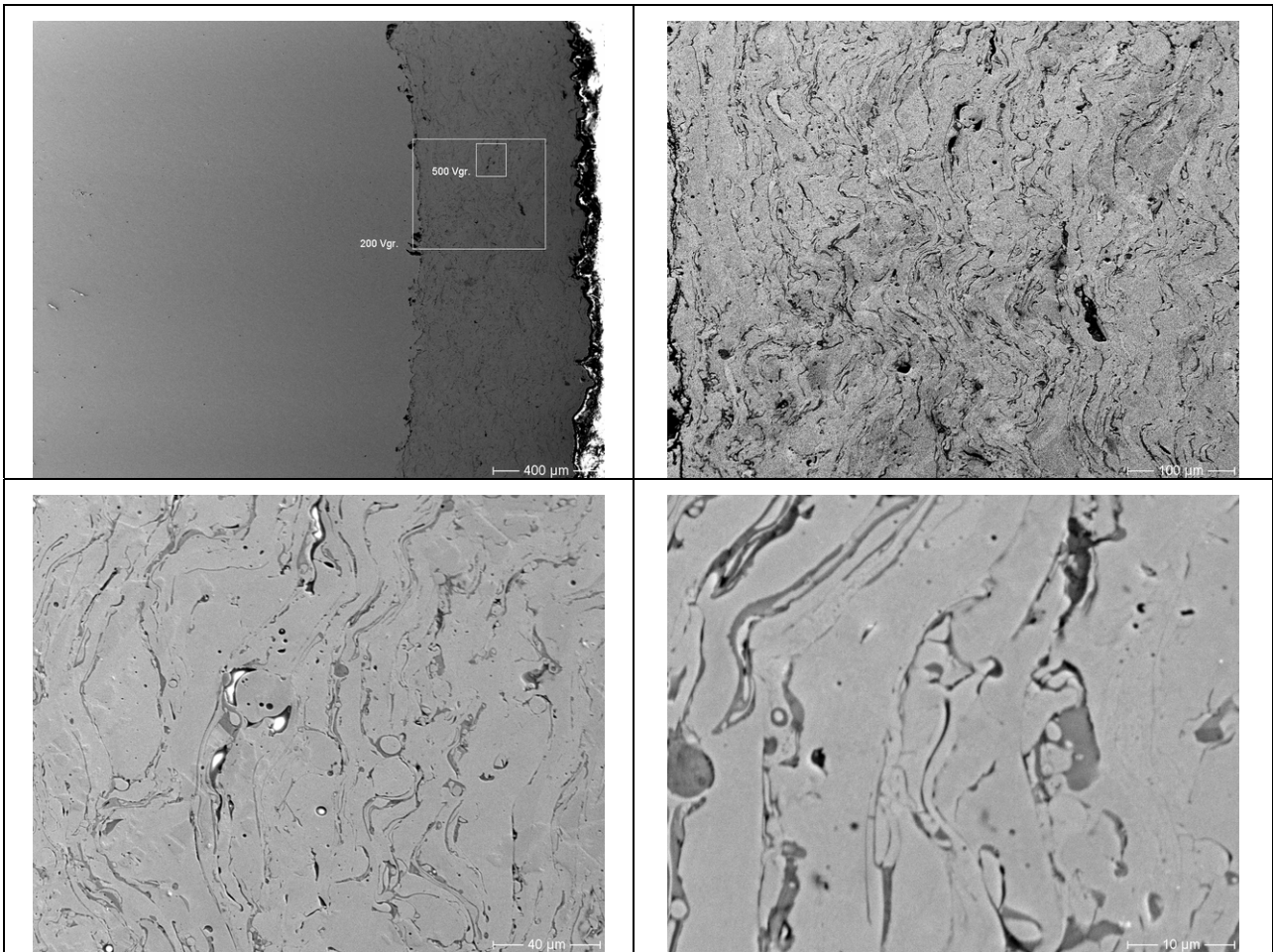


Bild 19: REM-Bilder einer Probe nach der Herstellung mit der Zusammensetzung FeCr32Si5B1 bei unterschiedlichen Vergrößerungen

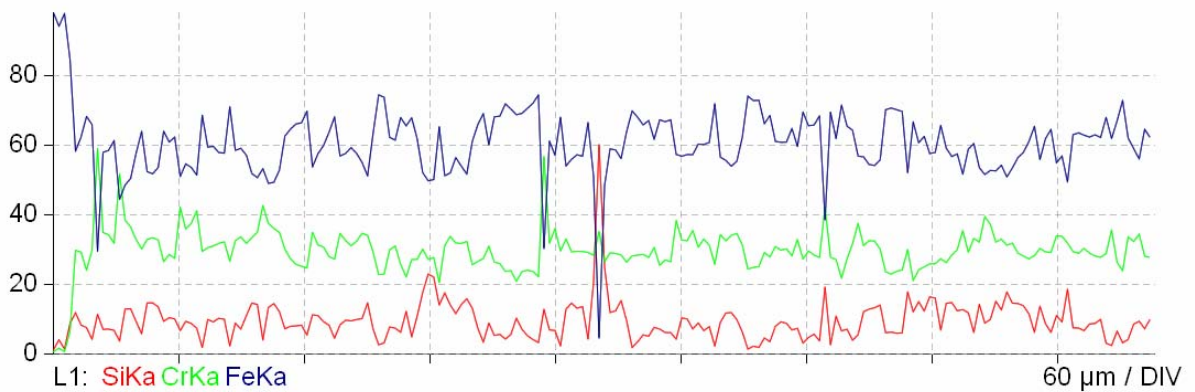
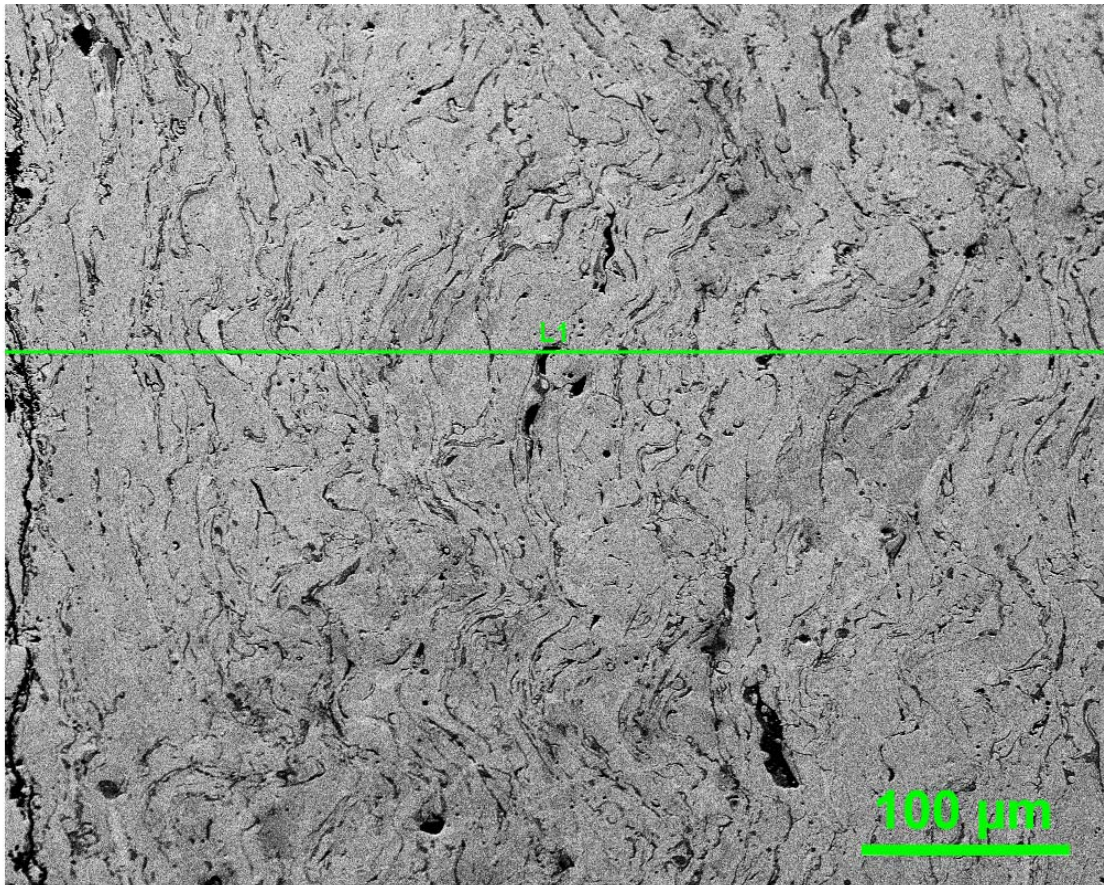


Bild 20: Linescan einer Schicht mit der Zusammensetzung (FeCr32Si5B1)

Die REM-Bilder 20 und 21 zeigen den Querschnitt einer Spritzschicht mit den Zusammensetzungen FeCr32Si5B1 und FeCr25Si5. Die linke Seite der Bilder stellt jeweils die Grenzfläche Substrat/Schicht dar. Entlang der grünen eingezeichneten Linie wurde ein EDX-Line-Scan durchgeführt. Die prozentual normierten Elementkonzentrationen Eisen, Chrom und Silizium entlang dieser Linie zeigen die zu erwartenden Konzentrationen (Eisen > Cr > Si).

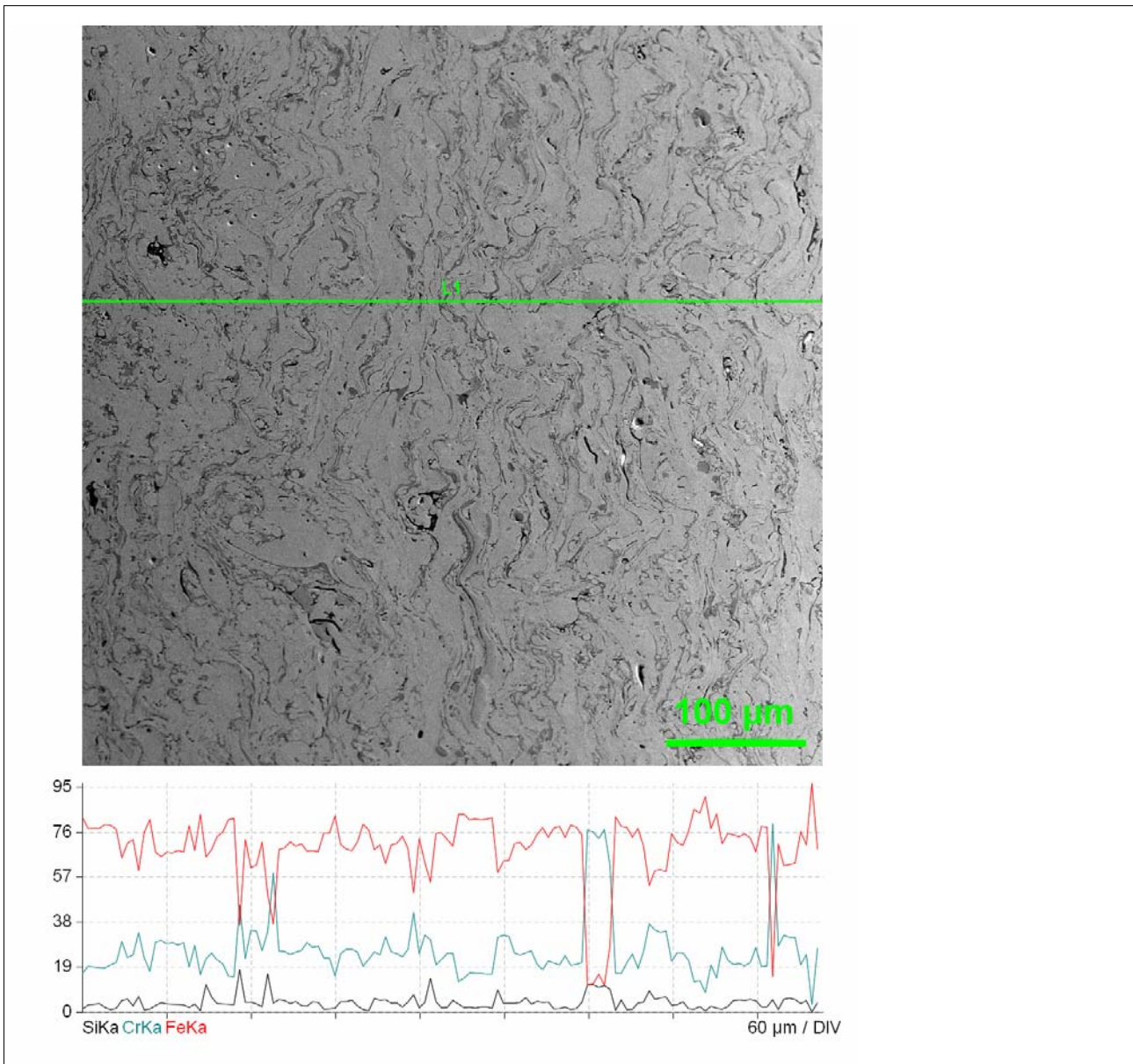


Bild 21: Linescan einer Schicht mit der Zusammensetzung (FeCr25Si5)

Die Untersuchungen belegen, dass die Homogenität der Zusammensetzung innerhalb der Schicht gewährleistet ist und sprechen für eine sehr gute homogene Verteilung der Elemente in Fülldrähten. Gleichwohl liegen in Bild 20 und 21 Bereiche vor, wo Silizium und Chrom in größeren Konzentrationen auftreten. Das ist auf die Inhomogenität der Korngröße in den Fülldrähten zurückzuführen. Die Abnahme der Konzentration von Silizium und Chrom auf Null und der Anstieg der Konzentration von Eisen auf 100 belegt den Übergang von der Schicht zum Substrat.

Es wurden Kleinlasthärteprüfungen an den Querschnitten der Schichten durchgeführt. Die folgenden Tabellen und REM-Bilder zeigen die Ergebnisse der Kleinlasthärteprüfung an z.B. Schichten mit der Zusammensetzung Legierung A (FeCr32Si5B1) und C (FeCr25Si5). Der Streubereich der Härtewerte ist darauf zurückzuführen, dass mit der Kleinlasthärteprüfung unterschiedliche Phasen, zum Teil Poren oder auch Grenzflächen erfasst wurden. Die höhere mittlere Härte der Legierung A ist auf den Borgehalt zurückzuführen.

Messpunkt	Härte [HV 0.005]
1	965
2	905
3	438
4	715
5	802
6	851
7	715
8	610
9	677
10	1102
11	851
Mittelwert	785

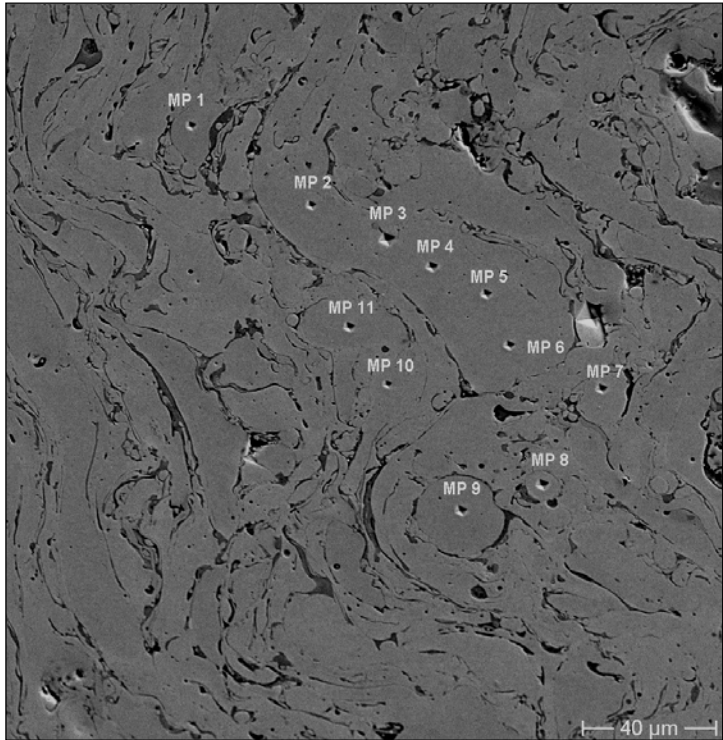


Tabelle 5: Ergebnisse der Kleinlasthärteprüfung am Querschnitt einer Probe mit der Zusammensetzung FeCr32Si5B1 (Legierung A)

Messpunkt	Härte [HV 0.005]
1	1102
2	610
3	1030
4	552
5	526
6	501
7	757
8	757
9	580
10	526
1	1102
Mittelwert	694

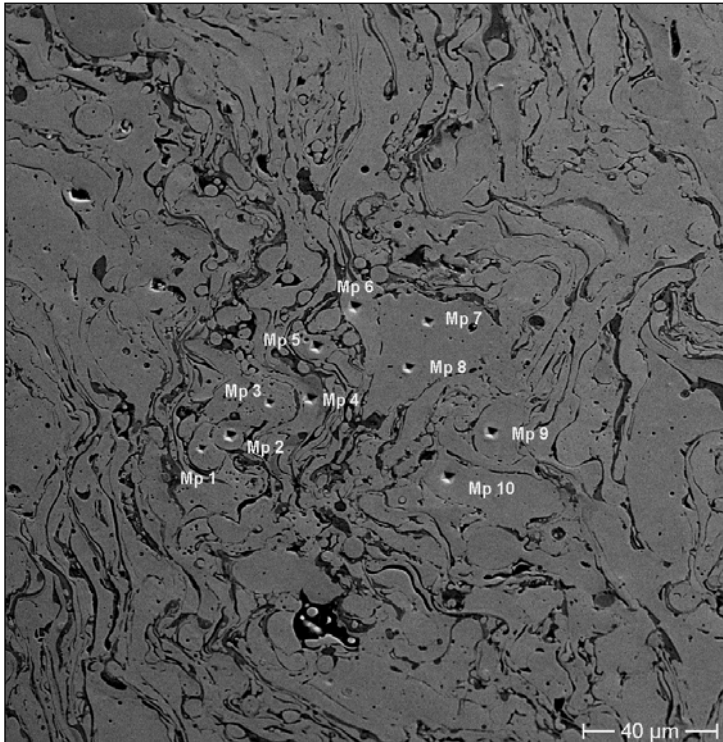


Tabelle 6: Ergebnisse der Kleinlasthärteprüfung am Querschnitt einer Probe mit der Zusammensetzung FeCr25Si5 (Legierung C)

4.3.2 Korrosionsuntersuchungen (DECHEMA e.V.)

Um die Schichtsysteme auf ihre Korrosionsbeständigkeit zu optimieren, müssen begleitend zur Werkstoff- bzw. Prozessentwicklung Korrosionsuntersuchungen durchgeführt werden. Daher wurden erste Korrosionsuntersuchungen der beschichteten Proben durch Kurzzeitversuche durchgeführt. Hierbei wurden die in dem Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V. bestehenden Laboreinrichtungen genutzt. In einem geschlossenen Rohrofen wurden die gespritzten Proben zunächst 100 h isotherm einer chlorhaltigen Atmosphäre (N_2 -20% O_2 -4.9% Ar -0.1% Cl_2) bei einer Temperatur von 500 °C ausgesetzt. Die Strömungsgeschwindigkeit betrug ca. 1 m/min. Da mit dem Abdampfen flüchtiger Metallchloride gerechnet werden musste, wurden die Proben in separaten Quarzglasrohren voneinander getrennt eingesetzt, um eine Querkontamination zu vermeiden. Die Quarzglasrohre wurden derart angeordnet, dass die Kondensation gasförmiger Metallchloride in einem kälteren Abschnitt des Ofens erfolgen konnte, und für eine Analyse zugänglich war. Das Bild 22 zeigt schematisch die Korrosionstestkammer.

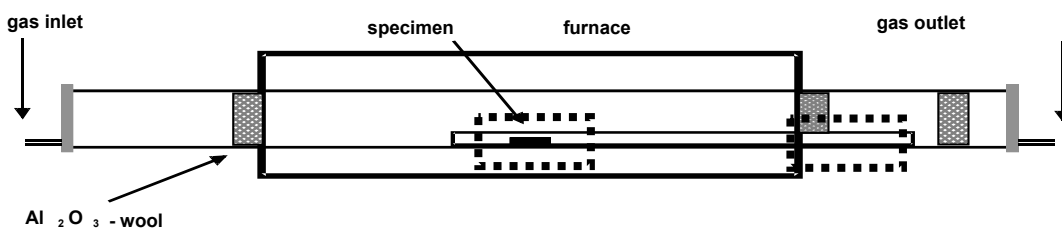


Bild 22: Schematische Darstellung der Korrosionstestkammer.

Nach den Versuchen wurden die Proben im Querschliff wasserfrei präpariert, um die Auswaschung gebildeter Metallchloride zu vermeiden. Bei thermisch gespritzten Schichten ist eine möglichst geringe Porosität eine essentielle Voraussetzung für die gewünschte Schutzwirkung, da eine Migration von Chlor durch die Schicht zum Grundwerkstoff vermieden werden muss, um eine Initiierung von Korrosion unter der Beschichtung zu verhindern. Die Beurteilung der Migration von Chlor von der Oberfläche der Probe bis in das Werkstoffinnere wurde mittels Elementverteilungsbildern aus Mikrosondenuntersuchungen vorgenommen. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Aussagen dienen als Grundlagen für die Auswahl und Optimierung geeigneter Schichtapplikationsparameter.

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen bei der DECHEMA e.V. zeigten, dass bei den meisten Proben eine Delamination der Schicht erfolgte. Diese wird vor allem auf die Probengeometrie zurückgeführt. Aus Mikrosondenuntersuchungen geht hervor, dass das Chlor bei allen Zusammensetzungen bis auf den Grundwerkstoff angreifen konnte. Selbst die Proben mit Bor wurden trotz geringerer Porosität angegriffen. Nur bei der Probe mit der Zusammensetzung Fe-25Cr-5Si konnte kein Chlor eindiffundieren (Bild 23).

Nach der Verbesserung der Probengeometrie und nach den Kurzzeit-Korrosionstests wurde bei keiner der untersuchten Proben ein Abplatzen der Schicht beobachtet. Alle Proben wiesen eine Gewichtszunahme als Folge der Oxidation auf. Dabei besteht ein deutlicher Zusammenhang zwischen der Gewichtszunahme und der zuvor im Querschliff ermittelten Porosität der Spritzschichten. Als Werkstoff mit der geringsten Gewichtszunahme erwies sich Legierung B (Fe-25Cr-4Si-4B). Dies bestätigt den positiven Einfluss der Zugabe von Bor auf die Porosität der Spritzschichten.

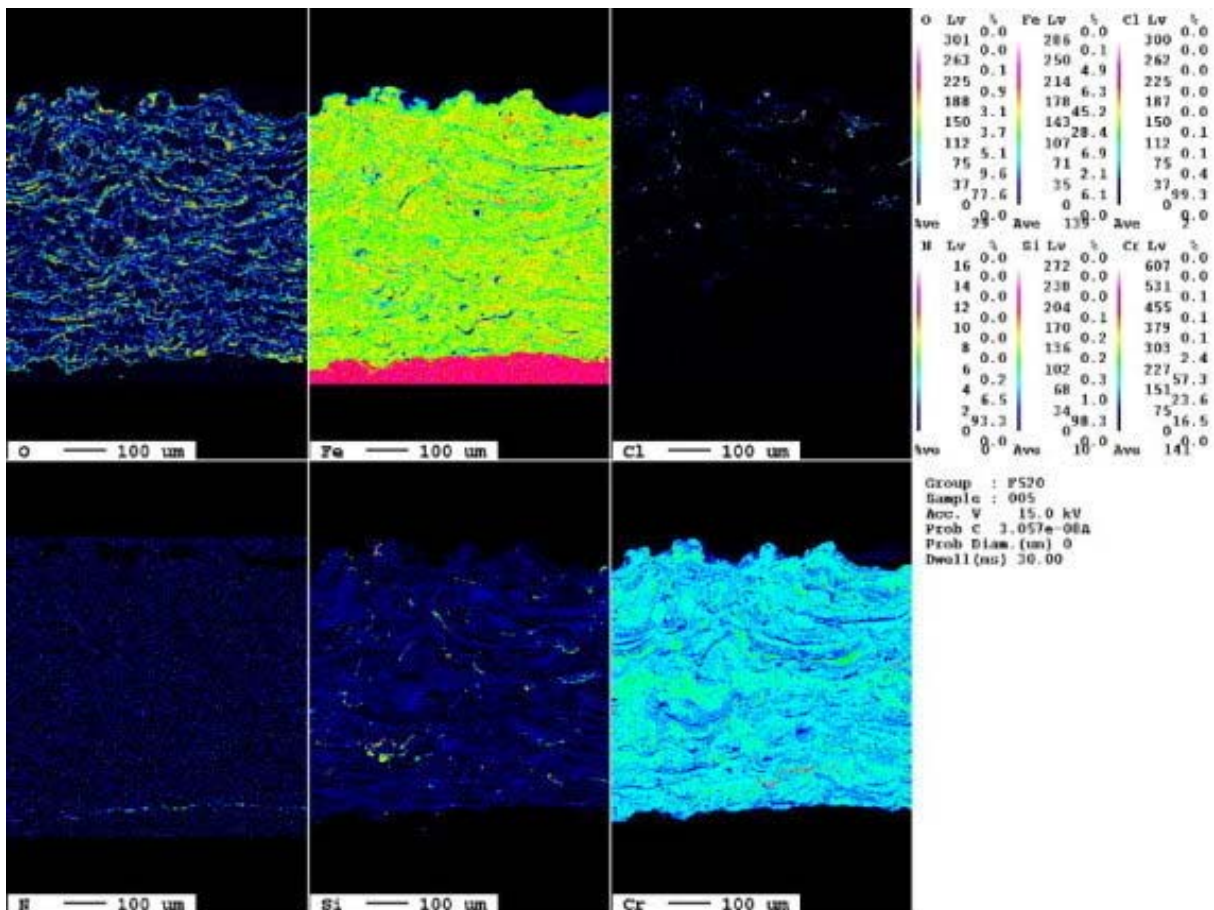


Bild 23: Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen der Spritzschicht C (Fe-25Cr-5Si) nach der Auslagerung bei 500°C für 100 h in N₂-20%O₂-4.9%Ar-0.1%Cl₂.

Da die Gewichtszunahme aufgrund der Oxidation keine Aussage über den Widerstand gegen Chlorkorrosion zulässt, erfolgte anschließend eine detaillierte Beurteilung der Eindringtiefe des Chlors. Dazu wurden die Proben zunächst wasserfrei präpariert, um ein Herauslösen der wasserlöslichen Chloride zu verhindern. Anschließend wurde die Migrationstiefe des Chlors von der Oberfläche in Richtung Grundwerkstoff mittels Elementverteilungsbildern aus Mikrosondenuntersuchungen ermittelt. Dabei konnte nach 100 h in der Prüfkammer bei den meisten Legierungen ein Eindringen des Chlors bis auf den Grundwerkstoff beobachtet werden. Nur mittels der Spritzschicht der Legierung C (Fe-25Cr-5Si) konnte erfolgreich das Eindringen von Chlor verhindert werden (Bild 24). Ein Zusammenhang zwischen Gewichtszunahme aufgrund von Oxidation und Korrosionsbeständigkeit konnte nicht festgestellt werden. Verglichen mit Legierung B (Fe-25Cr-4Si-4B) ist die Gewichtszunahme um einen Faktor 6 höher (siehe Tabelle 7).

Anscheinend wird das Wachstum der Chromoxidschicht durch Bor als Legierungselement beeinflusst, da dies der einzige Unterschied zwischen Legierung B und C ist. Demzufolge verlangsamt Bor das Chromoxidschichtwachstum, was durch den geringeren Massenzuwachs (Siehe Tabelle 7) angezeigt wird. Das langsamere Schichtwachstum deutet darauf hin, dass die offenen Poren der Beschichtung mehr Zeit zum Verschließen benötigen und daher Diffusionspfade für den Chloreintrag bestehen.

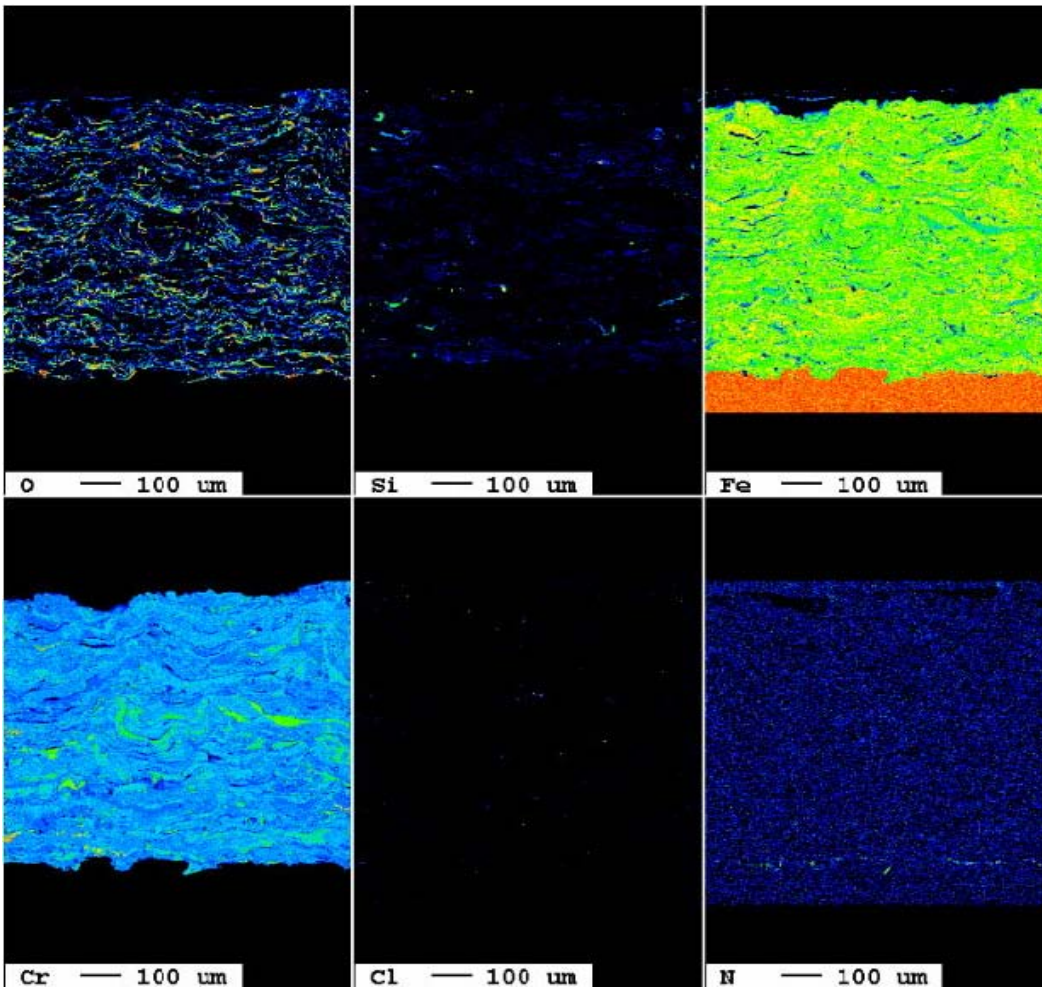


Bild 24: Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen von Spritzschicht C (Fe-25Cr-5Si) ohne Voroxidation nach der Auslagerung bei 500°C für 100 h in N₂-20%O₂-4.9%Ar-0.1%Cl₂.

Probenname	Beschichtungszusammensetzung	Coating Thickness (µm)	ΔW (mg)
Legierung A	Fe-31.8Cr-5.15Si-1.25B	560	45,96
Legierung B	Fe-25.4Cr-4.5Si-3.8B	525	38,4
Legierung C	Fe-25.25Cr-5.2Si	565	262,77
Legierung D	Fe-30Cr-11Si-2C	955	95,51
Legierung E	Fe-20Cr-5Si-5Al	930	61,63
Legierung F	Fe-16Cr-0.8Si-0.7Mn-2.4C	790	152,71
Legierung G	Fe-8.2Cr-0.58Si-0.9Mn-1.8C	890	54,64
Legierung H	Fe-22Cr-4.8Al-0.6Si	885	86,41
Legierung I	Fe-25Cr-5B-6Mo-15W-3Mn-4C-12Nb-2Si	745	28,88
Corodur S SERG	Fe-18.25Cr-8.2Ni-5.7Mo-4.8Mn-4.2Si-1.05Nb	775	94,73
Corodur S 35T	Fe-30.3Cr-1.05Si-3.85B	715	45,21
Coroloy 625	Ni-22.9Cr-10.3Mo-3.6Nb-2.9Fe-0.75Si-0.55Mn-0.2Ti-0.05C	650	109,64

Tabelle 7: Gewichtsänderungen der korrodierten Proben nach der Auslagerung bei 500°C für 100 h in N₂-20%O₂-4.9%Ar-0.1%Cl₂.

Um die Korrosionsbeständigkeit von lichtbogengespritzten Proben in chlorhaltigen Atmosphären zu verbessern soll die aus dem Spritzverfahren resultierende Porosität eliminiert werden. Eine Wärmebehandlung (Voroxydation) der Schichten wurde vor der Korrosionsuntersuchung durchgeführt. Es wurden bei eine Wärmebehandlung (Voroxydation) bei T= 600°C und 24 h Laborluft durchgeführt.

Die Behandlungsvarianten sowie die Werte der Massenänderungen der Proben nach dem 100 h Korrosionstest sind in Tabelle 8 aufgeführt. Eine große Verbesserung im Vergleich zur unbehandelten Beschichtungen wurde mittels Voroxydation erreicht. Die Massenänderungen waren im Vergleich zu den nicht vorbehandelten Proben sehr niedrig (Tabelle 8).

Probenname	Zusammensetzung	Ohne Voroxydierung (mg)	Mit Voroxydierung (mg)
Legierung C	Fe-25Cr-5Si	262,77	29,58
Legierung E	Fe-20Cr-5Si-5Al	61,63	13,31
Corodur S 35 T	Fe-30Cr-1Si-4B	45,21	8,87

Tabelle 8: Gewichtsänderungen der voroxydierten Proben nach der Auslagerung bei 500°C für 100 h in N₂-20%O₂-4.9%Ar-0.1%Cl₂.

Im weiteren Verlauf der Untersuchungen wurden die Proben Voroxydiert. Bild 25 zeigt die Legierung C nach Voroxydation und Auslagerung. Der Vergleich der Elementverteilungsbilder von Chlor in den Abbildungen 24 und 25 belegt, dass eine Voroxydation einen drastischen Einfluss auf die Korrosionseigenschaften der Schichten hat.

Durch die Voroxydation hat eine Veränderung des Korrosionsmechanismus stattgefunden. Chlor konnte nur in die obersten 100µm der Schicht vordringen (siehe Bild 25). Die Voroxydation führte dazu, dass an der Oberfläche der thermischen Spritzschichten eine Art Versiegelung durch die Verdichtung erfolgte.

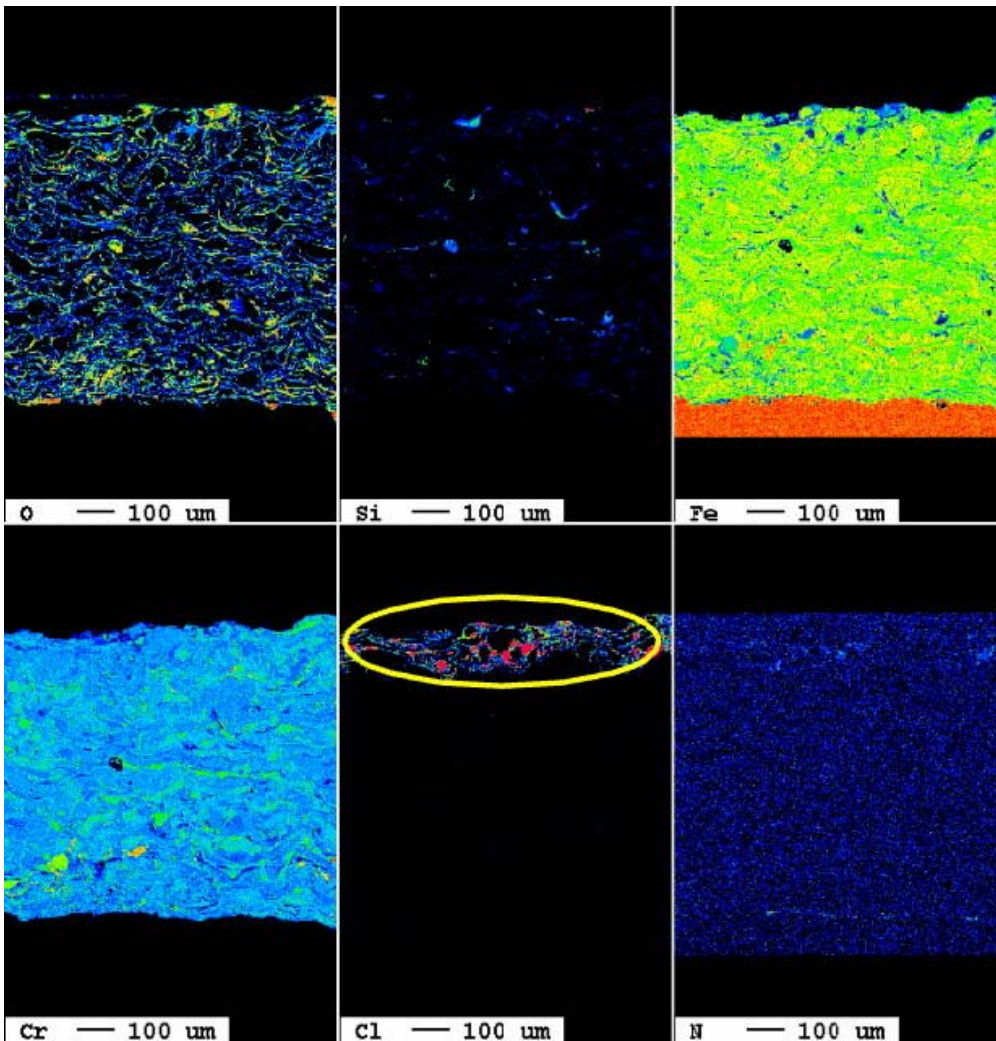


Bild 25: Ergebnisse der Mikrosondenuntersuchungen von Spritzschicht C ((Fe-25Cr-5Si) mit Voroxidation nach der Auslagerung bei 500°C für 100 h in N_2 -20% O_2 -4.9%Ar-0.1% Cl_2 .

Als Referenz für die zu entwickelnden Beschichtungen wurde die Legierung Alloy 625 herangezogen, die als Massivdraht und als Fülldraht verarbeitet wurde. Mit dem Massivdraht (Bild 26) wurden sehr homogene Spritzschichten erzielt. Es konnte nur ein geringer Chlorangriff in der Schicht und am Grundwerkstoff/Schichtinterface festgestellt werden. Bild 27 gibt die Spritzschicht mit der Legierung Alloy 625, die mittels Fülldraht hergestellt wurde wider. Auffällig sind die deutlich geringere Homogenität der Schicht sowie der etwas größere Cl-Angriff in der Schicht.

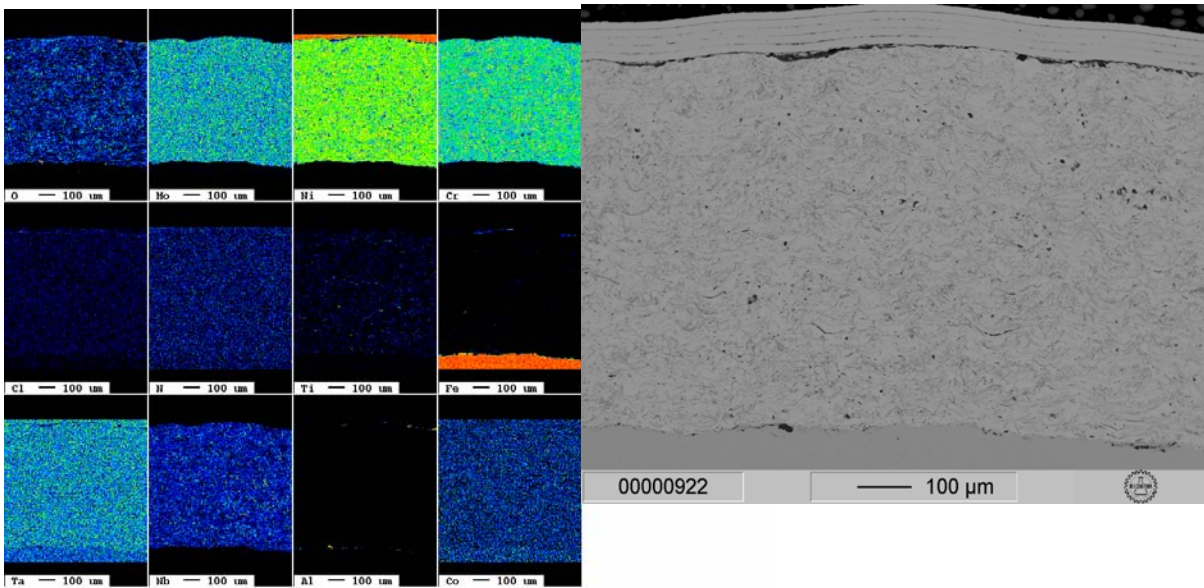


Bild 26: Coroloy 625 (Massivdraht) –
 Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N₂-20O₂-4.9Ar-0.1Cl₂

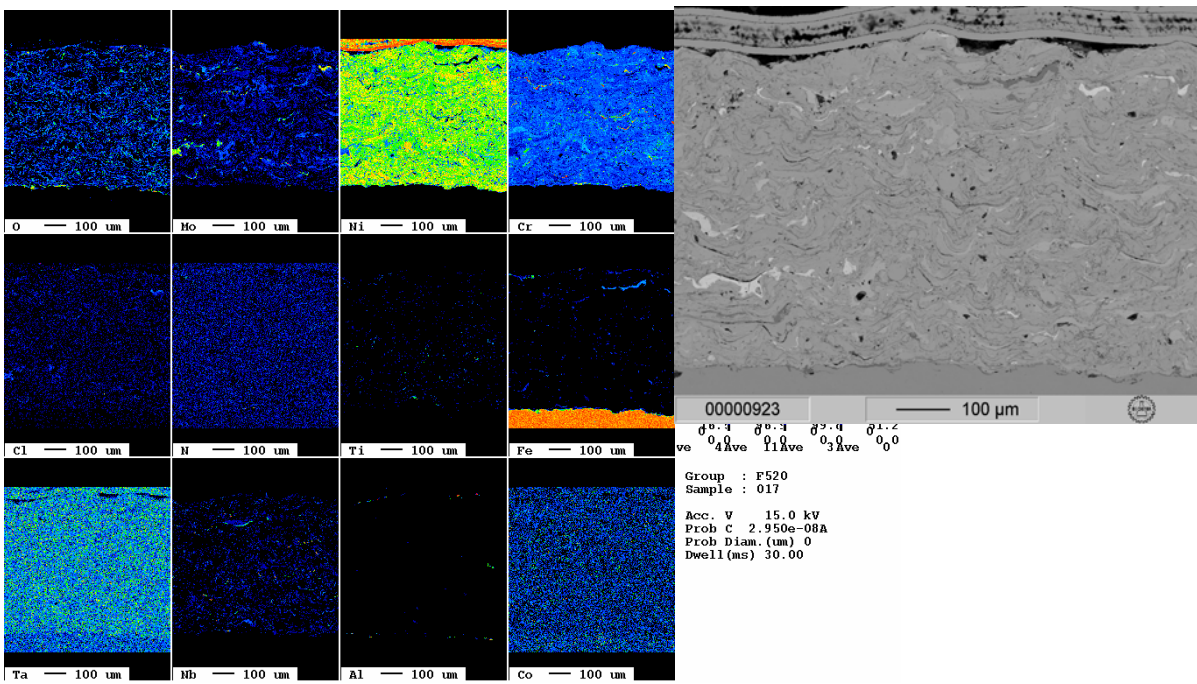


Bild 27: Coroloy 625 (Fülldraht) –
 Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N₂-20O₂-4.9Ar-0.1Cl₂

4.5 Einfluss der Prozessbedingungen auf die Schichtausbildung und das Korrosionsverhalten

In dem Kapitel zur Prozesscharakterisierung wurde der Einfluss der während des Beschichtungsprozesses eingebrachten Leistung diskutiert. Eine höhere Leistung führt zu einem höheren Wärmeinhalt der Partikel. Der Vergleich der Bilder 28 und 29 verdeutlicht, dass ein höherer Wärmeinhalt der Partikel zu höheren Schichteigenspannungen führt und in Abhängigkeit von der verarbeiteten Legierung Rissbildung auftreten kann. Dies ist bei der Legierung B mit hohen Gehalten an Metalloiden der Fall. Die Bilder dokumentieren jedoch auch, dass ein Versiegler die Schicht vor dem Korrosionsangriff schützen kann, da es sowohl in der rissfreien als auch in der gerissenen Probe nahezu keine Angriff durch Chlor gab. Für den praktischen Anwendungsfall in einer Müllverbrennungsanlage stellt sich allerdings die Frage nach der Nachhaltigkeit des Schutzes, da neben der Korrosion auch noch Verschleiß durch Asche und Ascheablagerungen entsteht.

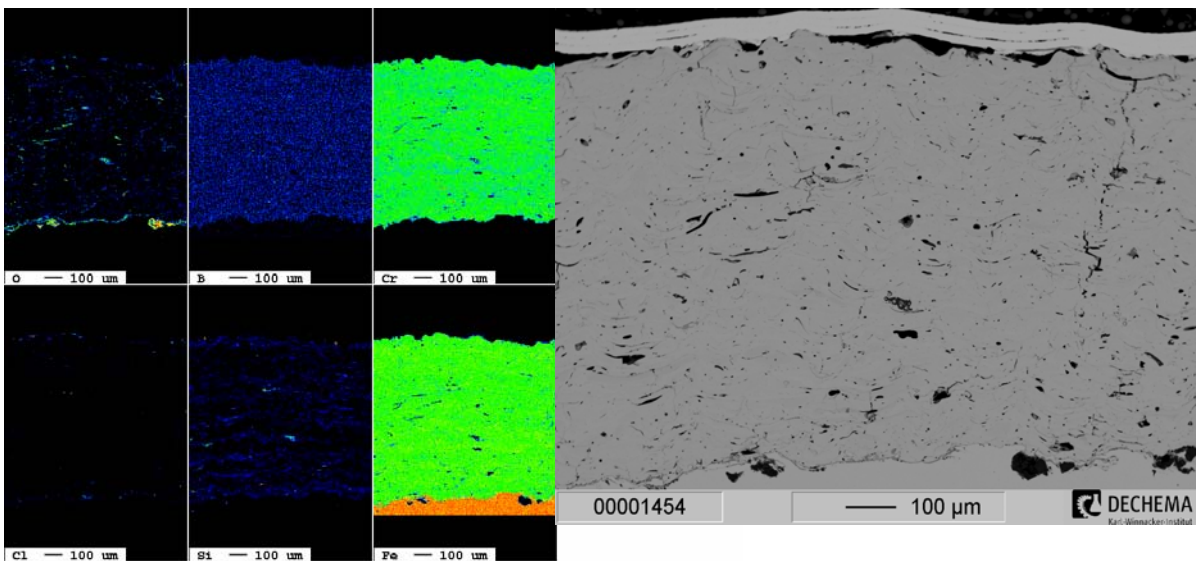


Bild 28: Fe- 25Cr-4Si-4B-0,1C-0,3Mn; 24V, 100A;
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

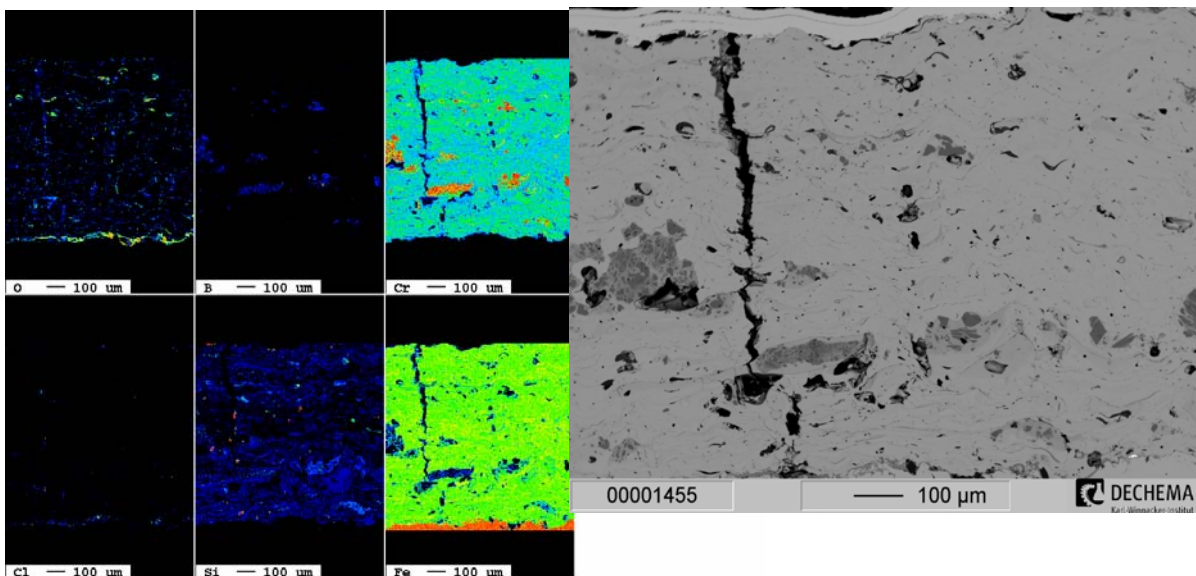


Bild 29: Fe- 25Cr-4Si-4B-0,1C-0,3Mn; 28V, 250A;
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

Wie schon in Bild 25 dokumentiert bildet sich bei voroxidierten Proben eine oxidische Deckschicht, die im Korrosionsversuch die Penetration der Schicht mit Cl sicher verhindert. So ist z.B. in Bild 30 kein Chlor in der Schicht festzustellen.

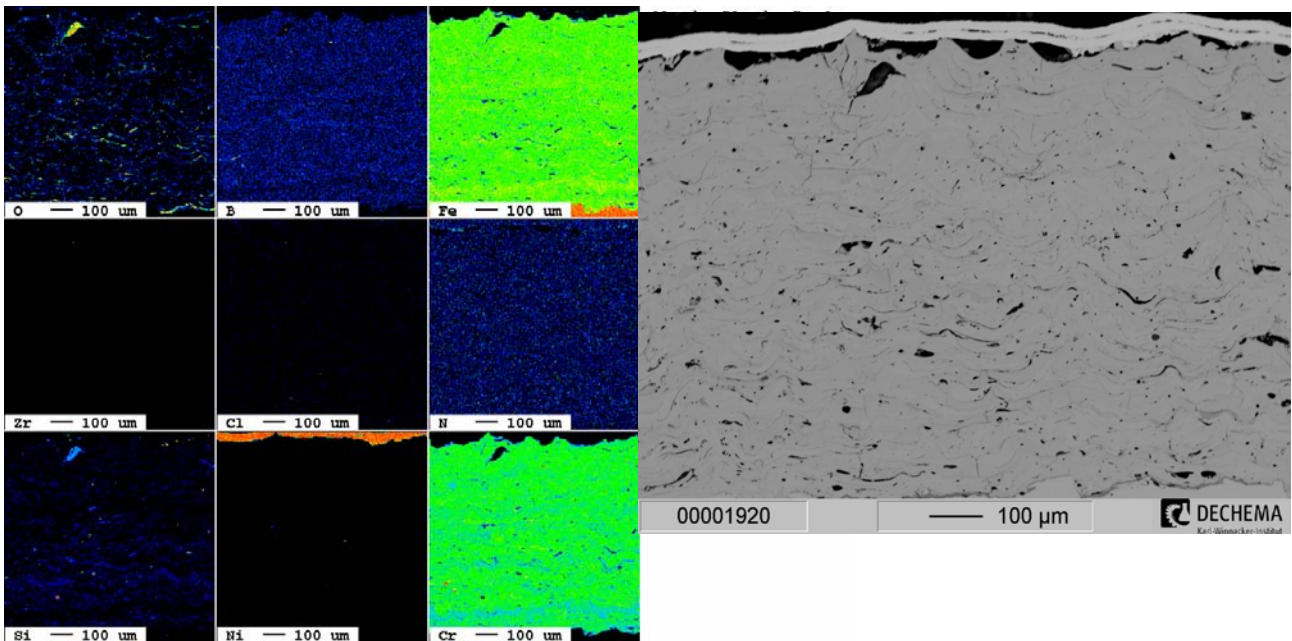


Bild 30: Fe- 25Cr-4Si-4B-0,1C-0,3Mn; 24V, 100A; voroxidiert
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

Die Wirksamkeit eines Versieglers wird an Hand der Korrosionsuntersuchungen an der Legierung F (Bild 31, 32) nachgewiesen. Die unterschiedlichen Spritzparameter führen zu einer etwas veränderten Schichtmorphologie. Die Lamellen der mit höherer Leistung gespritzten Probe sind etwas gröber, was auf größere Spritzpartikel schließen lässt.

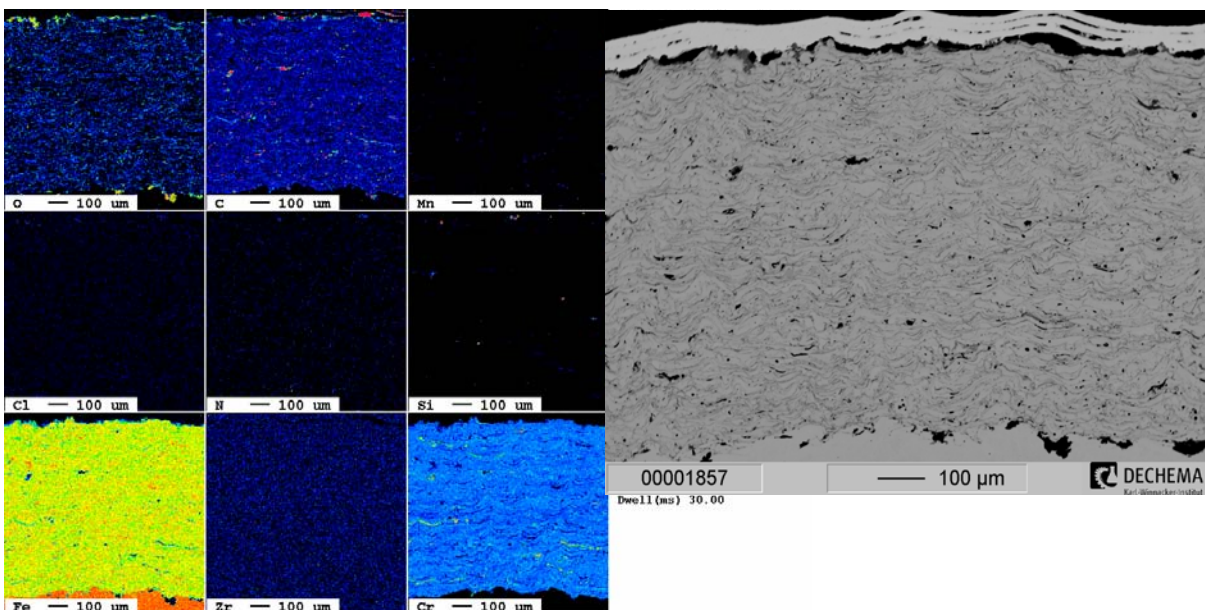
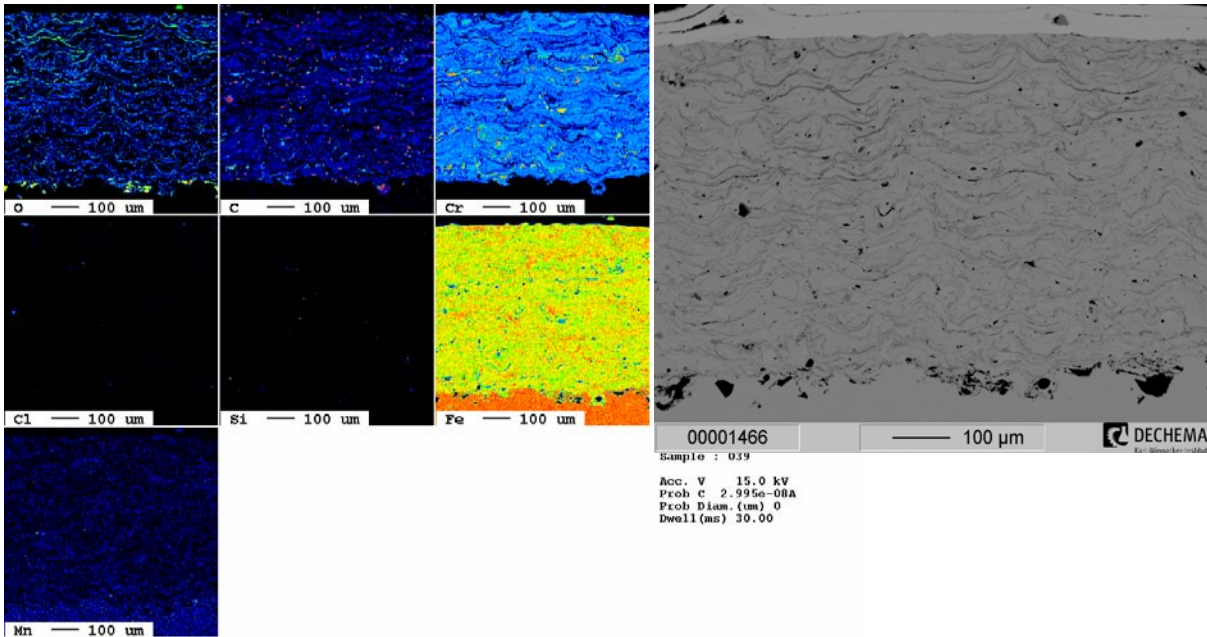
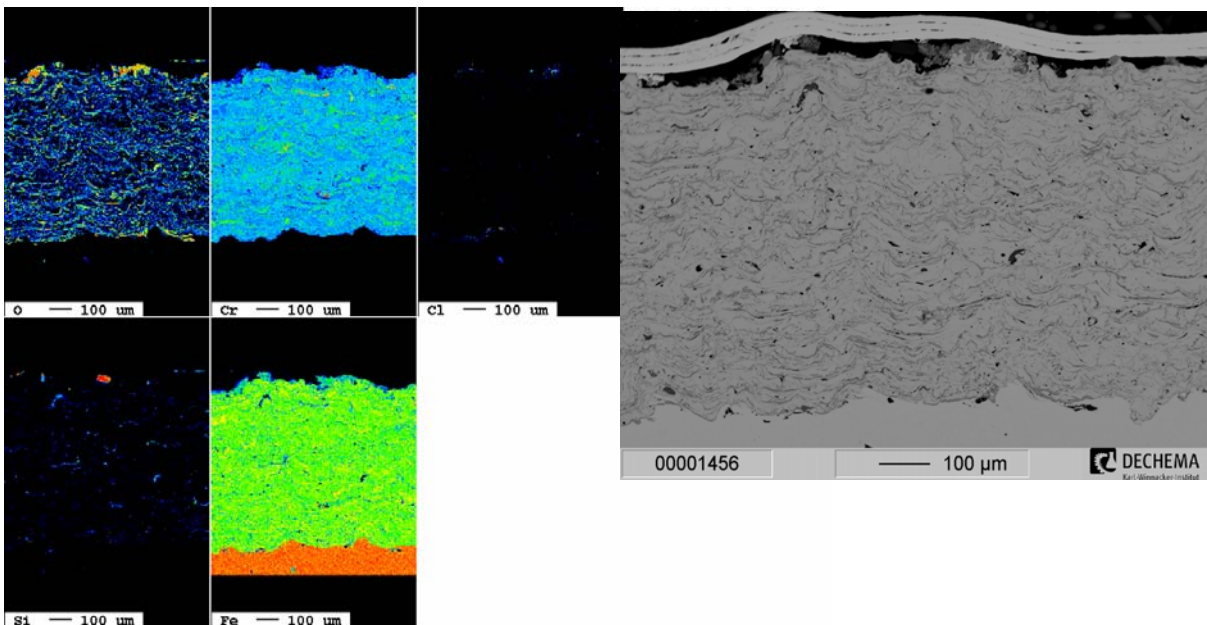


Bild 31: Fe-16Cr-0.8Si-0.7Mn-2.4C; versiegelt; 24V, 100A
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2



*Bild 32: Fe-16Cr-0.8Si-0.7Mn-2.4C; versiegelt; 28V, 250A
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2*

Analog stellt sich die Schichtmorphologie und das Korrosionsverhalten der Legierungen C, H und I (Bild 33 – 40) dar, wobei auch bei Legierung I auf Grund des Höheren Wärmeinhalts der Partikel in Verbindung mit den hohen Gehalten an B, Si, C sowie Mo und W zur Rissbildung (Bild 40) neigt.



*Bild 33: Fe-25.25Cr-5.2Si; versiegelt; 24V, 100A
ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2*

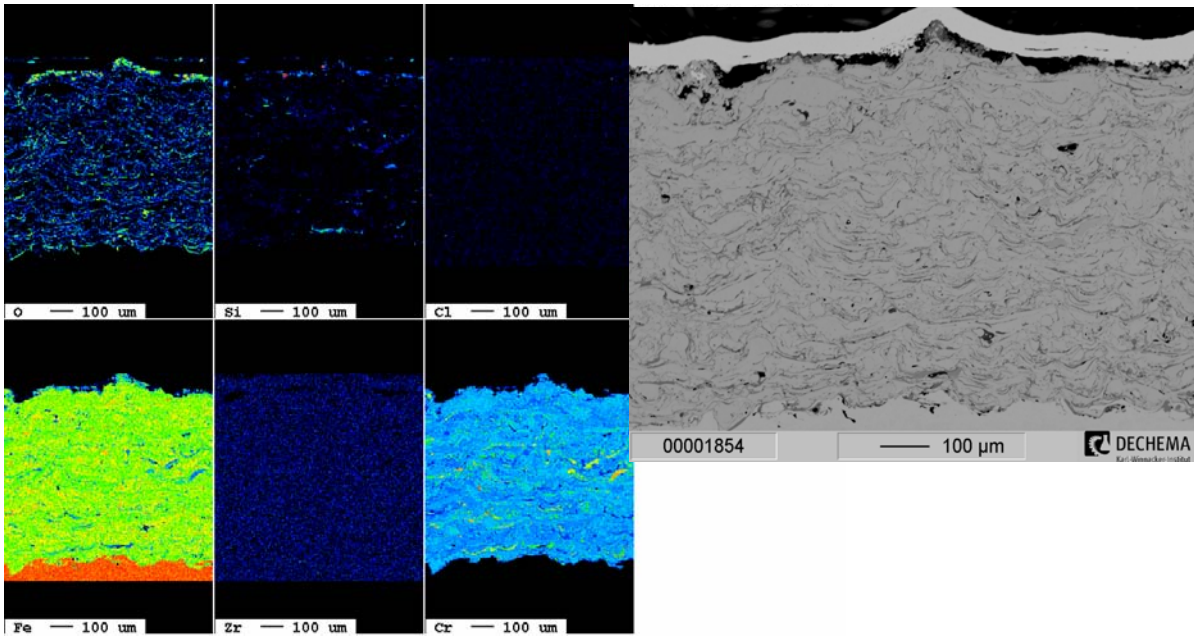


Bild 34: Fe-25.25Cr-5.2Si; versiegelt; 28V, 250A
 Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

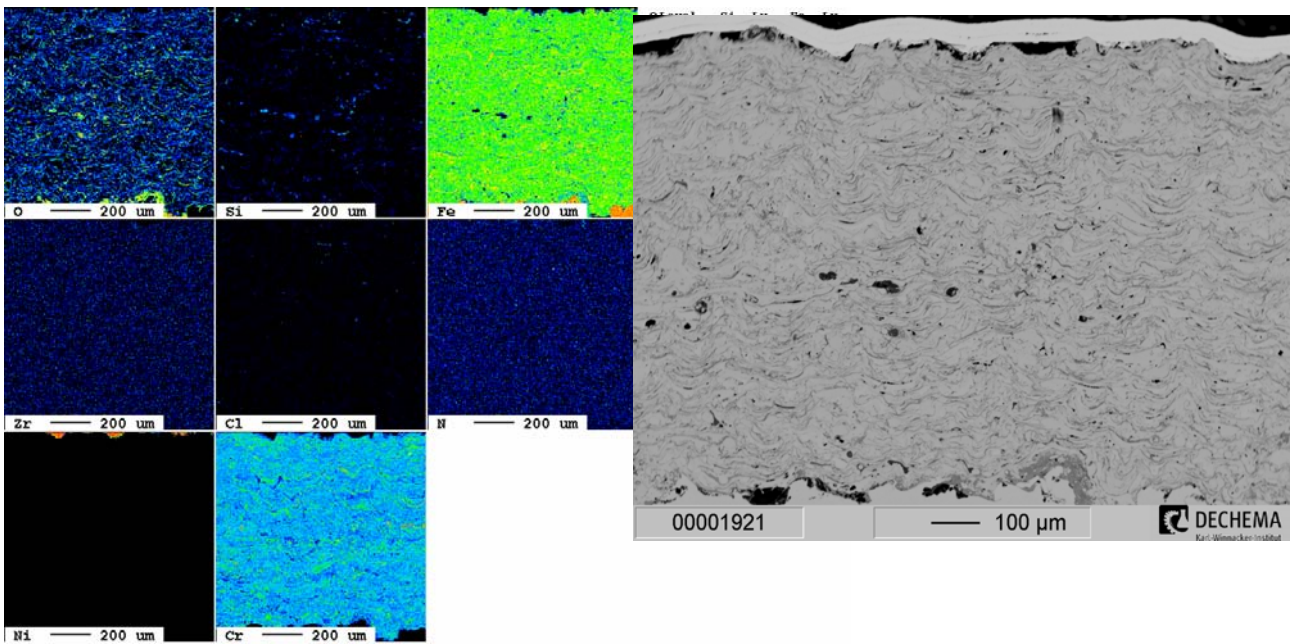
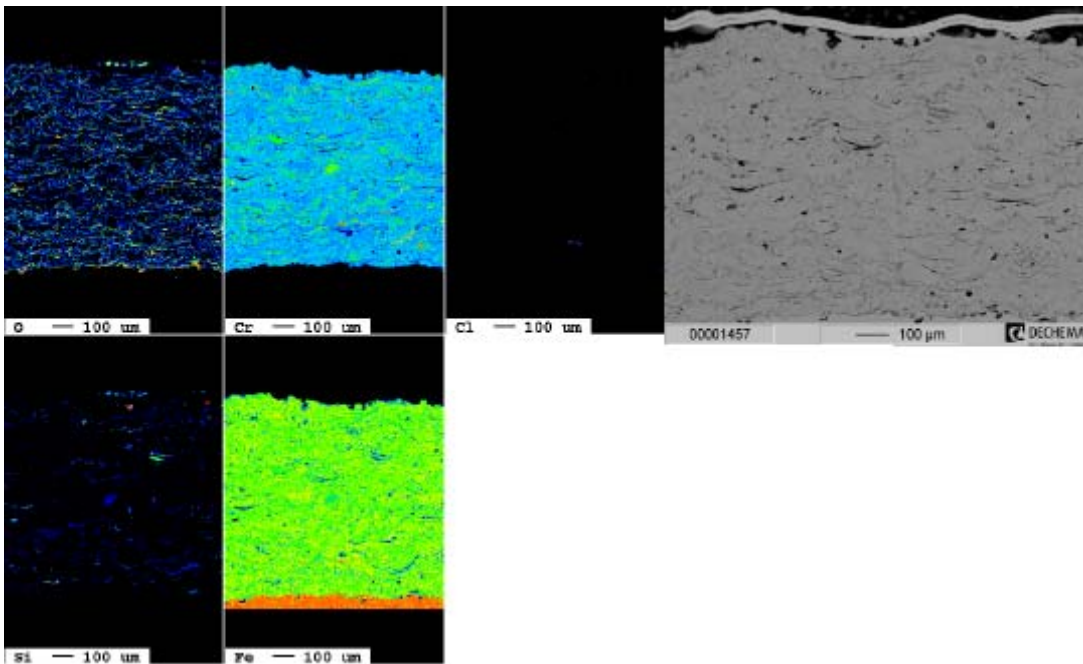
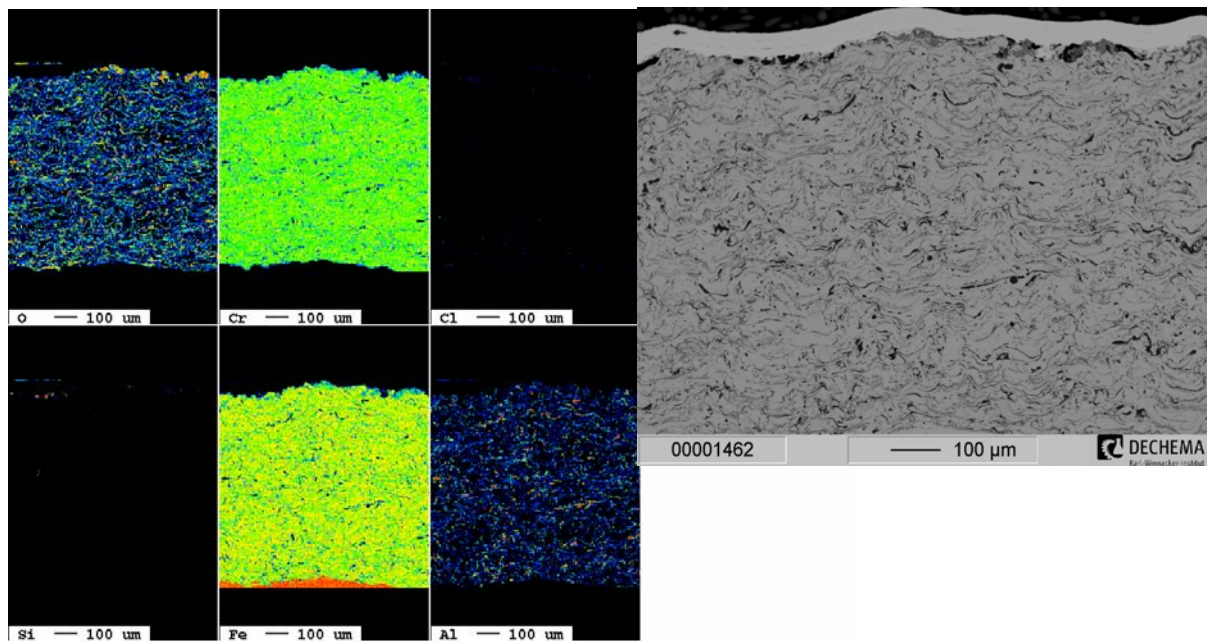


Bild 35: Fe-25.25Cr-5.2Si; voroxidiert;
 Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2



*Bild 36: Fe-25.25Cr-5.2Si; ohne Vorbehandlung
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2*



*Bild 37: Fe-22Cr-4.8Al-0.6Si; versiegelt; 24V, 100A
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2*

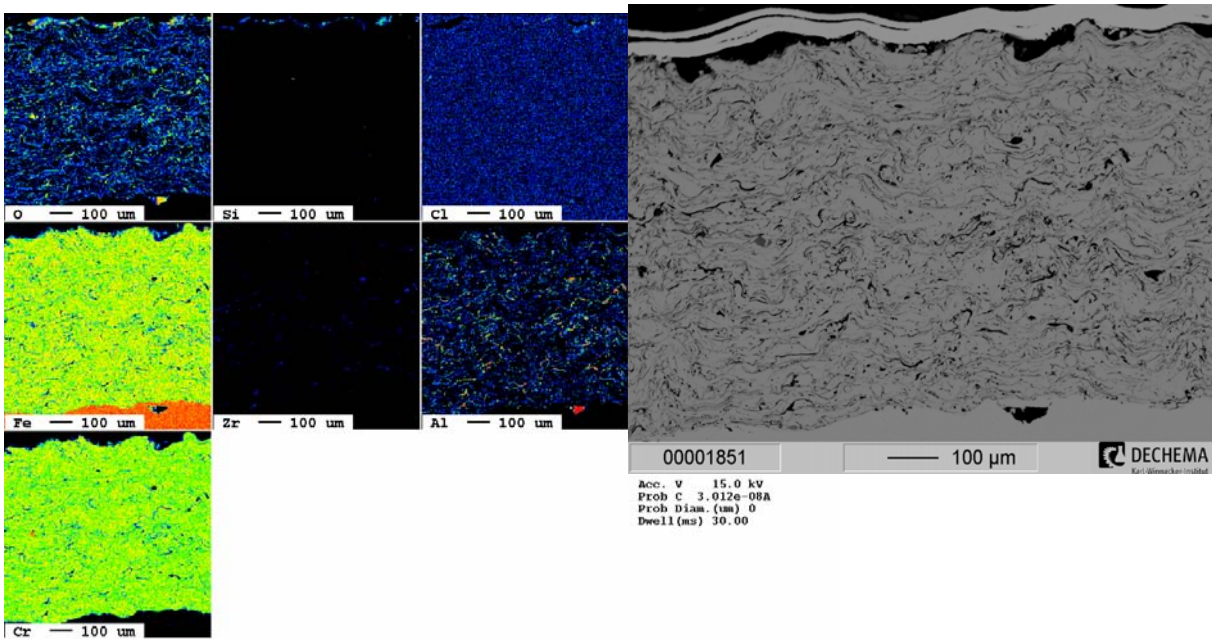


Bild 38: Fe-22Cr-4.8Al-0.6Si; versiegelt; 28V, 250A
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

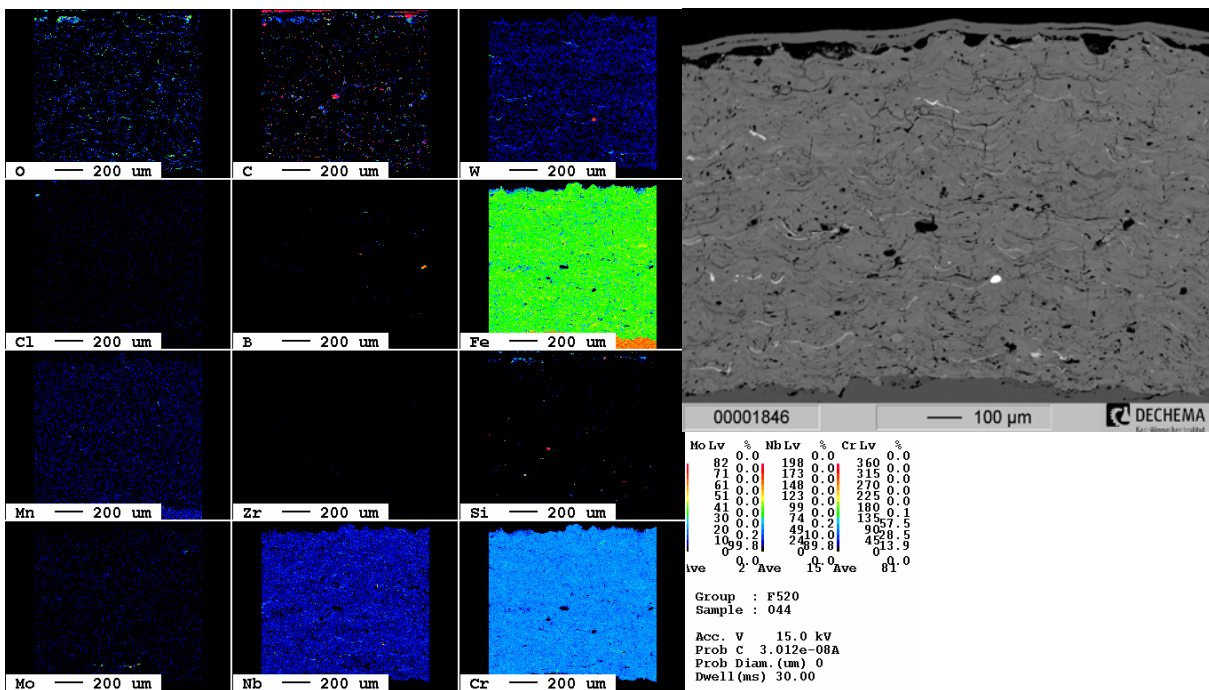


Bild 39: Fe-25Cr-5B-6Mo-15W-3Mn-4C-12Nb-2Si; versiegelt; 24V, 100A
Ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

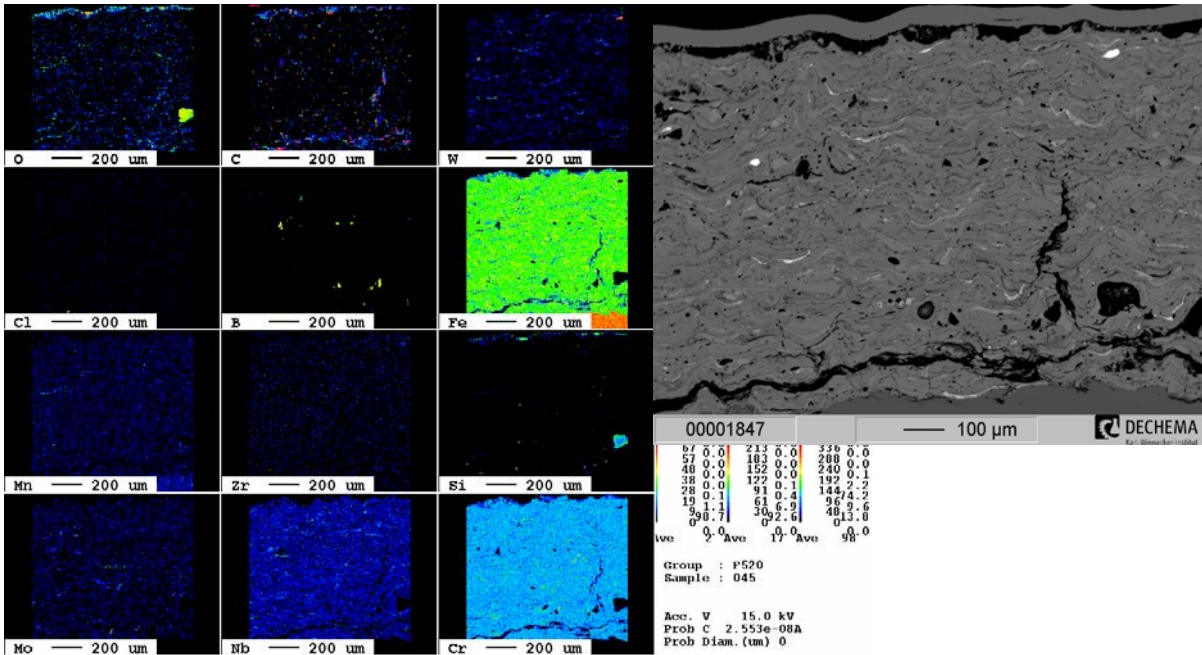


Bild 40: Fe-25Cr-5B-6Mo-15W-3Mn-4C-12Nb-2Si; versiegelt; 28V, 250A
ausgelagert bei 500°C / 100h / 75N2-20O2-4.9Ar-0.1Cl2

4.4.1 Korrelation der Korrosionsergebnisse (TU-Berlin)

Um den Mechanismus der Chloroxidation der thermischen Spritzschichten verstehen zu können, wurden die Daten der Mikrosondenuntersuchungen in Bezug auf die Korrelationskoeffizienten ausgewertet. Die Korrelationskoeffizienten liefern hier die Zusammenhänge zwischen den Elementen bei der Chloroxidation.

Der Korrelationskoeffizient ist ein Maß für den Grad eines statistischen linearen Zusammenhangs zwischen zwei Merkmalen. Der Wert ist dimensionslos und der Wertebereich liegt zwischen -1 bis 1. Für einen Wert von -1 oder +1 gibt es einen vollständigen linearen Zusammenhang und für einen Wert von Null gibt es keinen linearen Zusammenhang.

Die nächste Tabelle 7 zeigt exemplarisch die Korrelationskoeffizienten von Probe A867M-1 der Firma Drahtzug Stein. Die Korrelationskoeffizienten von Chlor mit anderen Elementen sind in der Tabelle rot dargestellt. Der Vergleich der Korrelationskoeffizienten von Chlor zeigt, dass der Zusammenhang zwischen Chrom und Chlor am größten ist. Dies bestätigt auch, dass die Drähte mit höchstem Chromgehalt am anfälligsten für die Korrosion waren. Es soll dagegen angemerkt werden, dass Chromoxid eine höhere Beständigkeit als reines Chrom hat und sich deswegen die Oxidation beim Spritzen bzw. die Voroxidation sich sogar positiv wirkt.

	O	C	Ni	Cr	Cl	Si	Fe	Mn
O	1							
C	0,038	1						
Ni	-0,06	-0,01	1					
Cr	-0,15	-0,03	-0,28	1				
Cl	0,016	-0,01	0,027	0,036	1			
Si	-0,02	0,098	-0,1	0,248	-0,01	1		
Fe	-0,24	-0,25	-0,64	-0,19	-0,01	-0,16	1	
Mn	-0,08	0,048	-0,13	0,054	-0,01	0,093	0,091	1

Tabelle 7: Korrelationskoeffizienten, Probe A867M-1 Drahtzug Stein.

5. Feldversuch

Im November 2010 gab es die Möglichkeit in einem Biomasseheizkraftwerk bei der Firma Envia Therm GmbH in Malchin (Mecklenburg-Vorpommern) eine Fläche von 2 m² zu beschichten. In Zusammenarbeit mit der Firma CORODUR wurden ausgehend von den im Projekt erzielten Korrosionsergebnissen insgesamt 4 verschiedene Drähte gespritzt. Zur Anwendung kam der Draht mit 25%Cr und 5%Si, der in den allen Korrosionsuntersuchungen unabhängig von der verwendeten Anlagentechnik am besten abgeschnitten hatte. Darüber hinaus wurde ein im Vergleich zu Alloy 625 modifizierter (erhöhter Mo Gehalt, abgesenkte Si, Fe, Cr Gehalte und 4% Nb) Ni-Basis-Draht eingesetzt. Die Verarbeitung der Werkstoffe erfolgte mit einer OSU M500A Rotary mit LD/U2 Pistole. Mit den in Tabelle 8 aufgeführten Spritzparametern.

Fläche	Bezeichnung	Stromstärke [A]	Spannung [V]	Pressluft [bar]	Pressluft an (Förderrollen) [bar]	Spritzabstand [mm]
1	SE 21 / 35	240	26	4,5	8,5	~ 150mm
2	S 168	235	25	4,5	8,5	~ 160mm
3	N Co G	245	26	4,5	8,5	~ 150mm
4	Corodur S-34 JW	250	27	4,5	8,5	~ 170mm

Tabelle 8: Spritzprotokoll beim Feldversuch

Mit Bild 41 werden die im Kraftwerk beschichteten Flächen dokumentiert. Deutlich zu erkennen sind die durch Korrosion gefährdeten Flosswände (Wärmetauscherwände), an denen die Brenngase und der Staub vorbeiströmen. Darüber hinaus wird die Dimension der zu beschichtenden Flächen deutlich. Die Beschichtungen wurden im manuellen Spritzverfahren aufgetragen. Hieraus können Schwankungen in der Schichtqualität hinsichtlich Dicke, Porosität etc. nicht ausgeschlossen werden.





Bild 41: Dimensionen im Brennerschacht mit Flossenwand und der Bereich der Beschichtung

In Bild 42 sind die beschichteten Oberflächen direkt nach dem Beschichten (links) und nach einem mehrwöchigen Betrieb der Verbrennungsanlage der Envia Therm GmbH in Malchin dokumentiert. Die Zuordnung der abgebildeten Flächen zu der jeweiligen aufgetragenen Legierung ist Tabelle 9 zu entnehmen.

	Ni	Fe	C	Si	Cr	Mo	Mn	Nb	B	Ti
Fläche 1 Coroloy SE 21/35	Rest	5,0	0,5	4,5	20,0	2,0			0,7	
Fläche 2 SP-168-D	Rest				45,0					1,0
Fläche 3 NCO-2-G	9,0	Rest	<0,1	4,0	18,0	3,0	5,0	1,0		
Fläche 4 Corodur S-34 JW		Rest 3	0,13	5 1	25 23		0,7 1			

Tabelle 9: Chemische Zusammensetzung der im Feldversuch eingesetzten Drähte

Allen Oberflächen ist gemeinsam, dass eine starke Staubbelegung stattgefunden hat. Zur visuellen Kontrolle musste der Staub mechanisch entfernt werden. Die visuelle Beurteilung der Probeflächen ergab, dass der Korrosionsangriff an der Fläche 1 am geringsten erschien. Die Flächen 2-4 weisen einen höheren Korrosionsangriff auf, der sich aber untereinander nur gering unterscheidet. Proben für analytische Untersuchungen konnten nicht entnommen werden.

Die Ergebnisse der Feldversuche reproduzieren somit nicht die Ergebnisse der Laborversuche. Die Gründe können sehr vielschichtig sein.

1. Im manuellen Beschichtungsbetrieb ist die Qualität der Spritzschicht nicht auf der gesamten Oberfläche sichergestellt.
2. Die Zusammensetzung der Verbrennungsgase war zwischen Labor- und Feldversuch unterschiedlich
3. Die Oberflächentemperatur entsprach im Laborversuch nicht der des Feldversuches
4. Die Überlagerung mit strömenden Rauchpartikeln konnte im Experiment nicht simuliert werden
5. Keine Voroxidation, kein Versiegeln im Feldversuch

Nach Beschichtung



Nach Betrieb



Bild 42: Feldversuch; links nach dem Beschichten, rechts nach mehrwöchigem Betrieb

6. Resumé

In Deutschland werden heute ungefähr 70 Müllverbrennungsanlagen mit einer Kapazität von etwa 17 Millionen Tonnen zur Abfallbehandlung pro Jahr betrieben, von denen rund 90% die erzeugte Wärme zur Stromerzeugung nutzen. Die verbrannten Abfälle unterliegen regional und saisonal starken Schwankungen, so eine Abschätzung der Zusammensetzung nur bedingt möglich. Während der Verbrennung können hochkorrosive Gas-Gemische entstehen. Ein besonderes bis heute ungelöstes Problem stellt in derartigen Anlagen die chlorinduzierte Korrosion dar, die mehr als 70% der Stillstände bei Müllverbrennungsanlagen verursacht. In Gegenwart feiner Feststoffpartikel im Rauchgas kann die auftretende Erosion den korrosiven Verschleiß noch zusätzlich unterstützen.

Das Forschungsvorhaben zielte auf die Entwicklung neuer Schichtsysteme, die mittels Lichtbogenspritztechnik verarbeitbar sind. Das Lichtbogenspritzen bietet sich insbesondere für das Beschichten großer Flächen, wie sie in Abhitzeesseln vorkommen aus wirtschaftlicher Sicht auf Grund einer hohen Auftragsrate und niedrigen Anlagen- und Prozesskosten an. Darüberhinaus kann das Lichtbogenspritzen auch vor-Ort durchgeführt werden. Als nachteilig wird beim Lichtbogenspritzen häufig die Schichtqualität angesehen. Hier bieten moderne Anlagen, die seit kurzem in den Markt eingeführt werden ein Verbesserungspotenzial. Im Rahmen des Vorhabens wurden Schichten mit insgesamt 4 unterschiedlichen Lichtbogenspritzanlagen hergestellt. An 2 dieser Anlagen erfolgten ausführliche Untersuchungen zum Einfluss der Prozessgrößen auf die Partikeltemperatur und -geschwindigkeit sowie die Spritzstrahlbreite. Diesbezüglich kann als Ergebnis festgehalten werden, dass eine höhere elektrische Leistung zu einer höheren Partikeltemperatur führt, die Partikelgeschwindigkeit auf Grund der höheren Spritzstrahlbreite aber abnimmt. Die Energiebilanz verdeutlicht, dass die thermische Energie der Partikel die kinetische bei weitem überwiegt. Die Analyse der Gespritzten Schicht belegt, dass eine zu hohe thermische Energie der Partikel zu hohen Schichteigenspannungen und damit zur Rissbildung in der Schicht führen kann. Das Abschmelzverhalten der Drähte wurde mittels Hochgeschwindigkeitsvideographie und simultaner Strom/Spannungsmessung untersucht. Hierzu muss festgestellt werden, dass Fülldrähte i.A. zu signifikanten Prozessfluktuationen führen. Diese Fluktuationen können über die Neigung der Stromquellenkennlinie in gewissen Maßen beeinflusst werden. Die Kennlinienneigung hat darüber hinaus auch einen signifikanten Einfluss auf die Oberflächenrauheit der Spritzschicht. Eine leicht fallende Kennlinie hat eine glattere Oberfläche zur Folge. Die mit den unterschiedlichen Anlagen hergestellten Schichten wurden umfangreichen Korrosionsuntersuchungen unterzogen.

Ausgangspunkt für die Werkstoffentwicklung bildeten Untersuchungen an Bulkmaterialien, für die in der Literatur eine hohe Resistenz gegen chloridinduzierte Korrosion nachgewiesen wurde. Diese Eisenbasislegierungen enthielten 25%-35% Cr, 5%Si und bis zu 1%B. Neben einer guten Korrosionsbeständigkeit erschien dieses Legierungssystem auf Grund der Eisenmatrix auch wirtschaftlich interessant. Die Legierungszusammensetzungen wurden im Forschungsvorhaben systematisch variiert und darüber hinaus wurden auch Legierungsvorschläge der Mitglieder des pbA in das Versuchsprogramm aufgenommen. Als Ergebnis der Korrosionsuntersuchungen bleibt festzuhalten, dass weniger die Schichtmorphologie bzw. die Prozessparameter (außer wenn Risse in der Schicht auftraten) Einfluss auf das Korrosionsverhalten ausüben als vielmehr eine Vorbehandlung der Schichten vor der Korrosionsprüfung. Hier haben sich eine Voroxidation (600°C, 24h) sowie ein Versiegeln der Schicht als erfolgreich erwiesen. Die günstigsten Korrosionseigenschaften wies die Legierung 25Cr-5Si-0,7Mn-0,13C-Rest Fe auf, die auch deutlich besser als der derzeitige Stand der Technik die Referenzlegierung Alloy 625, die als Massiv und als Fülldraht verarbeitet wurde, abschnitt. Die Ergebnisse der Referenzlegierung belegen, dass mit einem Massivdraht homogenere Schichten herstellbar sind und dass diese Schichten ein etwas besseres Korrosionsverhalten aufweisen.

Auf Grund der positiven Ergebnisse der Legierung 25Cr-5Si-0,7Mn-0,13C-Rest Fe wurde diese Legierung sowie eine modifizierte Ni-Basis-Legierung (20%Cr) und zwei weitere Legierungen (auf Vorschlag des pbA) auf die Flossenwände eines Biomasseheizkraftwerkes als Feldversuch aufgebracht. Der Einsatz der Legierungen in einer Müllverbrennungsanlage war leider nicht

möglich. In dem Biomasseheizkraftwerk wies die Ni-Basislegierung mit 20%Cr das beste Korrosionsverhalten auf.

Die Ergebnisse des Forschungsvorhabens liefern Werkstoffherstellern sowie Beschichtern, die in Deutschland vorwiegend als kleine und mittlere Unternehmen agieren, und Anlagenbetreibern Hinweise auf das Korrosionsverhalten von wirtschaftlich interessanten Eisenbasislegierungen. Der durchgeführte Feldversuch verdeutlicht die hohe Komplexität der Problemstellung und, dass die Korrosionsschutzschichten speziell auf die Prozessbedingungen in Verbrennungsanlagen abgestimmt werden müssen.

Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

7. Eigene Veröffentlichungen zu dem Vorhaben

Production of high quality anti-corrosion and wear-resistant wire arc coatings; J. Wilden, S. Jahn, S. Reich; Conference Proceedings "International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2008)", June 2-4, 2008 Maastricht, Niederlande, DVS-Berichte Band 252, ISBN: 978-3-87155-979-2

Wire arc sprayed anti-corrosion and wear-resistant coatings for waste incineration plants, J. Wilden; V. E. Drescher; E. C. Luz; M. Schütze; R. Durham; Germany; SDMA 2009
4th International Conference on Spray Deposition and Melt Atomization; Sept. 07 - 09, 2009, Bremen, Germany

Wire Arc Sprayed Anti-Corrosion and Wear-Resistant Coatings for Waste Incineration Plants; J. Wilden, Berlin Institute of Technology; November 16, 2009, Chicago, IL USA

Wire Arc Sprayed Anti-Corrosion Coatings for Waste Incineration Plants; J. Wilden, V.E. Drescher, M. Djahanbakhsh; 4th RIPT & 3th S2TS, 2nd to 4th december 2009, Lille, France

Wire arc sprayed iron-based anti-corrosion coatings for waste incineration plants; J. Wilden, V. Drescher, M. Djahanbakhsh, Berlin/D, R. Durham and M. Schütze, Frankfurt a. M./D; Conference Proceedings "International Thermal Spray Conference and Exposition (ITSC 2010)"; May 3 – 5, 2010; Band 264, ISBN: 978-3-87155-590-9

Lichtbogengespritzte Eisenbasislegierungen zum Korrosionsschutz in Müllverbrennungsanlagen; Prof. Dr.-Ing. habil. Johannes Wilden, Dipl.-Ing. Viktor Drescher, Technische Universität Berlin; Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze, Dr. Rick Durham, Dechema e.V., Frankfurt a. M., Deutschland; thermal spray bulletin 2/09

8. Literatur

- /Bac02/ Bach, F.W.; Copitzky, T.; Tegeder, G.; Prehm, J.; Particle image velocimetry (PIV) as a tool to investigate the influence of nozzle configuration and spray parameters on the arc spray process; ITSC, Conf. Proc. (2002) Seite 450-453
- /Bak99/ Baker, B.A.; Welding products for extension of waterwall and superheater tubing life in Waste-to-energy plants.; Vortrag: Konferenz "Improving waste incineration performance" Stuttgart; 1999
- /Ben03/ Bender, R.; Schütze, M.; The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities, Materials and Corrosion 54 (2003) 256-286
- /Ben03_2/ Bender, R.; Schütze, M.; The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres - Part 2: Experimental investigations, Materials and Corrosion 54 (2003) 652 - 686
- /Ben08/ Bendix, D.; Tegeder, G.; Crimmann, P.; Metschke, J.; Faulstich, M.: "Development of thermal sprayed layers for high temperature areas in waste incineration plants", Materials and Corrosion; 50(5), 2008; S. 389-392.
- /Bra90/ Bramhoff, D.; Grabke, H.J.; Reese, E.; Schmidt, H.P.: „Einfluss von HCl und Cl₂ auf die Hochtemperaturkorrosion des 2 1/4 Cr1Mo-Stahls in Atmosphären mit hohen Sauerstoff drücken“; Werkstoffe und Korrosion; 41; 1990; S. 303-307.
- /Bor05/ Born, M.; Dampferzeugerkorrosion; Verlag Saxonia Standortentwicklung; Seite 77-78; Freiberg; 2005
- /Bri00/ Brill, U.; Rockel, M.; High-temperature alloys from Krupp VDM for industrial engineering; VDM Report No.25; www.kruppvdm.de; 2000
- /Che07/ Chevalier, S.; Ched'Homme, S.; Bekaddour, A.; Amilain-Basset, K.; Buisson, L.: "High temperature alloy chloridation at 850°C, Part I", Materials and Corrosion, 58(4); 2007; S. 254-264.
- /Cri06/ Crimmann, P.; Bendix, D.; Metschke, J.; Faulstich, M.: „Schichtentwicklung mittels Korrosionssonden in Energieerzeugungsanlagen“; 2006; S. 1-12.
- /Fuj95/ Fujisawa, A.; Noda, I.; Nishio, Y.; Okimatsu, H.; The development of new titanium arc-sprayed artificial joints; Materials Science and Engineering, Part C (Biomimetic Materials, Sensors and Systems) Band 2 (1995) Heft 3, Seite 151-157
- /Gan95/ Ganapathy, V.: Recover heat from waste incineration"; Environment/Heat Transfer; 1995; S. 1-4.
- /Goe03/ Goerner, K.; Waste Incineration European State of the Art and New Developments; IFRF Combustion Journal Nr. 200303; 2003
- /Goe04/ Goerner, K.; Keldenich, K.; Thermische Nutzung von festen Biomassen und Abfällen im Projekt MARS; 14. DVV Kolloquium Tagungsband; Wien; 2004
- /Gra03/ Grau, S.; Das Lichtbogendrahtspritzverfahren zu Beschichtung von Synchronisierungsreibbelägen für Kfz-Getriebe, Dissertation, RWTH Aachen, 2003
- /Gra04/ Grabke, H.J.; Spiegel, M.; Zahs, A.; Role of Alloying Elements and Carbides in the Chlorine-Induced Corrosion of Steels and Alloys; Materials Research; Vol.7, No1; Seite 89-95; 2004
- /Heb00/ Heberlein, J.; Kelkar, M.; Hussary, N.; Carlson, R.; New developments in wire arc spraying; Schriftenreihe Werkstoffe und werkstofftechnische Anwendungen Band 4 (2000) Seite 10-20

- /Hid00/ Hidalgo, V.H.; Varela, J.B.; Calle, J.M,de-la; Menendez, A.C.; Charakteristik von durch Flamm- und Plasmaspritzen aufgebrachtten NiCr- Beschichtungen für den Einsatz in den Hochtemperaturbereichen der Kesselanlagen; Zeitschriftenaufsatz: Surface Engineering Band 16 (2000) Heft 2, Seite 137-142 (6 Seiten, 11 Bilder, 2 Tabellen, 8 Quellen)
- /Jak00/ Jakobi, D.; Thermische Spritzverfahren zum Schutz von Abhitzekesseln; Deutsche Dissertation: Berichte aus dem Institut für Eisenhüttenkunde Band 8 (2000) Seite 1-141 (+ 1 Anhang) (141 Seiten, Bilder, Tabellen, 100 Quellen), Aachen: Shaker (<http://www.shaker.de>)
- /Kla98/ Klasen, T.; Goerner, K.: Simulation und Optimierung einer Müllverbrennungsanlage; VDI Tagung: Modellierung und Simulation von Dampferzeugern und Feuerungen; Braunschweig; 1998
- /Kre99/ Kreye, H.; Kirsten, A.; Schwetzke, R.; Neue Entwicklungen beim thermischen Spritzen. Systeme, Spritzwerkstoffe und Anwendungen; UTSC Band 1 (1999) Seite 90-94
- /Mal06/ Malessa, M.; Weber, T.; Schütze, M.; Investigation of HVOF Coatings for the use in biomass and waste combustion environments, als Vortrag akzeptiert bei EUROCORR2006, 25.-28. September 2006, Maastricht, Holland
- /Met03/ Metschke, J.; Technische Erfahrungen mit Werkstoffen und Beschichtungen im MKW Schwandorf. In Born: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion; Verlag Saxonia Standortentwicklung; Freiberg; 2003
- /Mil87/ Milewski, W.; Sartowski, M.; Lichtbogenspritzen in Schutzgasatmosphäre; Schweißtechnik (Berlin) Band 37 (1987) Heft 10, Seite 461-463
- /Nas96/ Nassenstein, K.; Tegeder, G.; Lichtbogenspritzen; Moderne Beschichtungsverfahren. 2. neubearb. Auflage (1996) Seite 71-85
- /Nic99/ Nicoll, A.R.; Nestler, M.; Erning, U.; Dürnberger, H.; Fortschritte beim Lichtbogenspritzen; Schweißen und Schneiden Band 51 (1999) Heft 2, Seite 96,98-100
- /Per05/ Perilleux, M.; Adams, B.M.E.: "Design Features to Avoid High-Temperature Corrosion in MSW Boilers", in Dampferzeugerkorrosion, M. Born (Hrsg.) Teil 2; 1. Auflage, 2005, Druckerei Wagner, Verlag und Werbung GmbH, Großschirma.
- /Pre06/ PREWIN laboratory test conditions, internes Dokument des PREWIN-Netzwerks (Performance, Reliability and Emissions Reduction in Waste Incinerators) der EU Kommission, <http://prewin.jrc.nl>
- /Rad02/ Rademakers, P.; Hesselting, W.; van de Wetering, J.: "Review on corrosion in waste incinerators, and possible effect of bromine", TNO Industrial Technology; 2002.
- /Sak02/ Sakoda, N.; Hida, M.; Sakakibara, Y.; Tajiri, T.; Einfluss des Zerstäubergases auf die Nitridbildung beim Ti-Lichtbogenspritzen; ITSC, Conf. Proc. (2002) Seite 1042-1046
- /Sch98/ Schroer, C.; Spiegel, M.; Grabke, H.J.; Corrosion resistant coating materials for heat exchanger tubes in waste incineration plants; Konferenz-Einzelbericht: Schriften des Forschungszentrum Jülich: Reihe Energietechnik Band 5,2 (1998) Seite 789-798 (10 Seiten, 1 Bild, 2 Tabellen, 13 Quellen), Jülich: Forschungszentrum Jülich
- /Sch05/ Schülein, R.; Eiteneuer, F.; Thermische Beschichtungen als Korrosionsschutz in MVA und Energieerzeugungsanlagen Erfahrungen aus der Praxis; in Born, M.; Dampferzeugerkorrosion; Verlag Saxonia Standortentwicklung; S. 329; Freiberg; 2005
- /Sch07/ Schmitt, W.; Vetter, M.: „PVC in der Müllverbrennung“, PVC Aktuell 2001, S. 1-25.

- /Spi96/ Spiegel, M.; Grabke, H.J.: „Hochtemperaturkorrosion hochlegierter Stähle unter simulierten Mullverbrennungsbedingungen“; Materials and Corrosion; 47; 1996; S. 179-189.
- /Spi99/ Spiegel, M.: “Salt melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants”; Materials and Corrosion; 50; 1999; S. 373-393.
- /Sei00/ Seifert, H.; Dittrich, H-G; Malcher, THERESA – Ein neues Forschungsinstrument zur Verbrennung spezieller Abfälle.; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH; 2000
- /Spi00/ Dr. W. Spiegel, Dipl.-Geol. Th. Herzog; Betriebserfahrungen mit auftragsgeschweißten Nickelbasislegierungen ("Cladding ") im Verdampferteil von MVA's in bezug auf Werkstoffschädigungen bzw. Funktionsversagen; CheMin GmbH, Augsburg November 2000
- /Spi01/ Spiegel, M.; Hochtemperaturkorrosion in der Müllverbrennung; Konferenz-Einzelbericht: Dresdener Korrosionsschutztag, 5 (2001) Seite 1-10 (10 Seiten, 7 Bilder, 3 Tabellen, 16 Quellen)
- /Spi03/ Spiegel, W.: „Analyse von Schadensfällen rauchgasseitiger Dampferzeugerkorrosion“, Tagung des Institutes für Energie- und Verfahrenstechnik; 2003.
- /Ste90/ Steffens, H.D.; Wewel, M.; Lichtbogenspritzen im Niederdruck; WT, Werkstofftech. Band 80 (1990) Heft 2, Seite 102-105
- /Ste93/ Steffens, H.D.; Wewel, M.; Nassenstein, K.; Ein neues Spritzverfahren. Eindraht-Vakuum-Lichtbogenspritzen; DVS-Berichte Band 152 (1993) Seite 234-237
- /Ste94/ Steffens, H.D.; Nassenstein, K.; Jüngste Entwicklungen beim Eindraht-Vakuum-Lichtbogenspritzen; Journal of Thermal Spray Technology; Band 3 (1994) Heft 4, Seite 412-417
- /Ste95/ Steffens, H.D.; Wilden, J.; Haumann, D.; Gramlich, M.; Wevel, M.; Höhle, M.; Nestler, M.C.; Development of Low Friction Coatings for Lubricant Free Use e.g. in Rail Point Engineering; ITSC '95, Kobe, 1995
- /Ste95_2/ Steffens, H.D.; Wilden, J.; Haumann, D.; Gramlich, M.; Wevel, M.; Höhle, M.; Nestler, M.C.; Low Friction Coatings for Lubricant Free Use in Rail Points; NTSC, 11-15 September 1995, Houston, Texas
- /Ste96/ Steffens, H.D.; Wilden, J.; Haumann, D.; Kauder, K.; Dämgen, U.; Reibungs- und Verschleißverhalten von keramischen Schutzschichten für den Einsatz in Schraubenkompressoren; Tagung: Reibung und Verschleiß, K.-H. Zum Gahr, DGM Informationsgesellschaft mbH, Bad Nauheim, 1996
- /Ste96_2/ Steffens, H.D.; Wilden, J.; Erning, U.; Die Kombination der Prozesse Schutzgaslichtbogenspritzen und Kugelstrahlen zum Herstellen von Korrosionsschutzschichten aus CrNi-Stahl; Thermische Spritzkonferenz, TS96, 6.-8.März 1996, Essen
- /Ste96_3/ Steffens, H.D.; Wilden, J.; Haumann, D.; Haftung und Verschleißverhalten plasmagespritzter Keramiksichten für den Einsatz in Schraubenverdichtern; Thermische Spritzkonferenz, TS96, 6.-8.März 1996, Essen
- /Ste96_4/ Steffens, H.D.; Wilden, J.; Haumann, D.; Reznik, B.; Einsatz simultaner REM- und TEM-Untersuchungen zur Klärung von Verschleißmechanismen; 29. Kolloquium EDO EMAS, Münster, 1996
- /Teg08/ Tegeder, G.: „Thermisch gespritzte Schutzschichten für den Einsatz in MVA“; Kolloquium Thermisches Spritzen; 2008, S. 81-89.
- /Var02/ Varis, T.; Rajamäki, E. ; Auswirkungen der Düsenform und des Zerstäubergases auf die Eigenschaften lichtbogengespritzter Ni18Cr6Al2Mn-Schichten; ITSC, Conf. Proc. (2002) Seite 550-552

- /Wag05/ Dampferzeugerkorrosion, Teil 1 Stand der Kenntnisse, 1. Auflage, 2005, Druckerei Wagner, Verlag und Werbung GmbH, Großschirma.
- /Wan95/ Wang, X.; Zhuang, D.; Pfender, E.; Heberlein, J.; Gerberich, W.; Effect of nitrogen atomizing gas on coating properties in wire arc spraying; ITSC 95, 14th Internat. Thermal Spray Conf., Thermal Spraying, Current Status and Future Trends, Proc. Band 2 (1995) 1209-1214
- /Wan99/ Wang, X.; Heberlein, J.; Pfender, E.; Einfluss der Düsenkonstruktion, des Gasdrucks und der Gasart auf die Eigenschaften der Beschichtung beim Draht-Lichtbogenspritzen; Journal of Thermal Spray Technology Band 8 (1999) Heft 4, Seite 565-575
- /Web04/ Weber, T.; Bender, R.; Schütze, M.; Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltiger Verbrennungsumgebung - Schutzkonzepte für metallische Werkstoffe, Optimierung der Abfallverbrennung 1, K.J. Thomé-Kozmiensky (Ed.), TK-Verlag, Neuruppin, 2004, 581-598
- /Wil86/ Wilden, J.; Lugscheider, E.; Burchard, W.-G.; Krautwald, A.; P. Karduck; Anwendung der Mikrosonde bei Konstitutionsuntersuchungen, Elektronenmikroskopische Direktabbildung von Oberflächen, 19 (1986), 197-204
- /Wil87/ Wilden, J.; Lugscheider, E.; Krautwald, A.; Eschnauer, H.; Meinhardt, H.; A New Type of Atomized Coating Powders for Protection Against Wear and Corrosion; Intern. Conf. on Metall Coatings 23. -27. 3. 1987, San Diego, USA; In Surface and Coating Technology, 32 (1987), 273-284
- /Wil88/ Wilden, J.; Lugscheider, E.; Meinhardt, H.; Entwicklung und Herstellung modifizierter MCrAlY - Legierungen für verbesserte Verschleiß-, Korrosions- und Hochtemperaturspritzschichten; Tribologie 1988, 4. BMFT Statusseminar, 3.-4. 5. 1988, Koblenz
- /Wil89/ Wilden, J.; Lugscheider, E.; Meinhardt, H.; Verschleißfeste MCrAlY - Pseudolegierungen; 12. Plansee Seminar '89, 8.- 12. 5. 1989, Reutte, Tirol
- /Wil96/ Wilden, J.: Werkstoff- und prozessorientierte Modellbildung - Strategie und Anwendung am Beispiel des Atmosphärischen Plasmaspritzens; Habilitationsschrift, Juni 1996, Dortmund
- /Wil99/ Wilden, J.; Wank, A.; Schichtdesign mittels virtueller Prozessdarstellung; Verbundwerkstoffe, Hamburg, Okt. 1999
- /Wil99_2/ Wilden, J.; Wank, A.; Schreiber, F.; Arc Spraying of Reinforced Self-Fluxing Coatings; Materialica, München, Sept. 1999
- /Wil00/ Wilden, J.; Frank, H.; Computer Aided Coating Design; ITSC 2000, Montreal, Mai 2000
- /Wil00_2/ Wilden, J.; Frank, H.; Theory of Particle Composition Analysis During Thermal Spraying; ITSC 2000, Montreal, Mai 2000
- /Wil00_3/ Wilden, J.; Wank, A.; Schreiber, F.; Wires for arc- and high velocity flame spraying – wire design, materials and coating properties; ITSC 2000, Montreal
- /Wil01/ Wilden, J.; Wank, A.; Production of Superplastic Foils by Thermal Spraying; ITSC 2001, Singapore
- /Wil01_2/ Wilden, J.; Frank, H.; Microstructure Simulation of Thermally Sprayed Particles; ITSC 2001, Singapore
- /Wil01_3/ Wilden, J.; Wank, A.; Schreiber, F.; Influence of Alloy Composition on the Thermal Expansion Coefficient of Arc- and HVCW-Sprayed Fe-Ni(-Co) Coatings; ITSC 2001, Singapore
- /Wil02/ Wilden, J.; Wank, A.; Frank, H.; Fertigungsverfahren zur Herstellung von metallischen Halbzeugen und Bauteilen aus metallischen, keramischen und metall-

keramischen Werkstoffen für die Mikrosystemtechnik; 47. Int. Wissenschaftliches Kolloquium; 23. – 26. September 2002

- /Wil02_2/ Wilden, J.; Wank, A.; Schnick, T.; Wielage, B.; Fronteddu, P.; Analysis of the Wire Melting Behavior Depending on Wiresdesign and Process Characteristics, ITSC 2002, Essen
- /Wil04/ Wilden, J.; Jahn, S.; Bergmann, J.P.; Influence of the current generator characteristic on the quality and properties of arc sprayed coatings. The Coatings, Erlangen, April, 2004
- /Wil04_2/ Wilden, J.; Bergmann, J.P.; Jahn, S.; Arc spraying with dynamic current generators. ITSC 2004, Osaka, Japan
- /Wil04_3/ Wilden, J.; Bergmann, J.P.; Jahn, S.; Einfluss der Strom-Spannungs-Charakteristik auf die Schichtbildung und -eigenschaften beim Lichtbogenspritzen. In: Tagungsband zum 7. Werkstofftechnischen Kolloquium „Neue Materialien und Verfahren in der Beschichtungstechnik“ (Hrsg.: Wielage, B.), 2004, 95-100, ISBN 3-00-013553-7
- /Wil05/ Wilden, J.; Knepper, M.; Bergmann, J.P.; v. Rodijnen, F.; Jahn, S.; Reich, S.; Lichtbogenspritzen – Grundlagen und Anwendungen der innovativen Lichtbogentechnik. 1. Spritztechnisches Kolloquium, Wroclaw, 2005
- /Wil05_2/ Wilden, J.; Frank, H.; Bergmann, J.P.; Process and Microstructure Simulation in Thermal Spraying, accepted for RIPT 2005, Lille, France
- /Wil05_3/ Wilden, J.; Schwenk, A.; Bergmann, J.P.; Zimmermann, S.; Landes, K.; Supersonic Nozzles for the Wire Arc Spraying; ITSC 2005 Basel
- /www03/ www.forschungsverbund-dach.de, 2003.
- /www05/ www.mvr-hh.de, 2005