Abschlussbericht zum
Vorhaben 283 ZBG

Neuartige thermisch applizierte Schutzschichten für korrosive beanspruchte Anlagenkomponenten in der Müll- und Biomasseverbrennung

Durchführende Forschungsstellen
Karl-Winnacker-Institut (KWI) der DECHEMA e.V., Frankfurt (koordinierend)
Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe (LVW) der TU Chemnitz
CeWOTec gGmbH, Chemnitz

Autoren
Rick Durham[1],Hanna Pokhmurska[2], Dirk Franik[3], Mathias Galetz [1], Michael Schütze[1]

[1]Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA, Theodor-Heuss-Allee 25, 60486 Frankfurt am Main,
[2]Lehrstuhl für Verbundwerkstoffe der TU Chemnitz, Erfenschlager Straße 73, 09125 Chemnitz
[3]CeWOTec gGmbH, Lassallestraße 14, 09117 Chemnitz

Inhaltsverzeichnis

Abstract

0 Gliederung

1 Einleitung

2 Stand der Forschung und Zielsetzung

3 Experimentelles

3.1 Massivwerkstoffe

3.1.1 Werkstoffentwicklung

3.1.2 Korrosionsprüfung

3.1.2.1 100 h Korrosionsprüfung

3.2.1.1 1000 h Korrosionsprüfung

3.2.1 Auftragschweißen

3.2.1 Plasma-Pulver-Auftragschweißen

3.2.1.1 Verfahren

3.2.1.2 Vor- und Nachteile

3.2.1.3 Anlagentechnik der CeWOTec gGmbH

3.2.2 Werkstoffsysteme für das Auftragschweißen

3.2.2.1 Substrat- bzw. Trägerwerkstoffe

3.2.2.2 Zusatzwerkstoffe

3.2.2.3 Schichtherstellung

3.2.2.4 Probenherstellung

3.2.2.5 Schweißtechnologische Untersuchungen

3.2.2.6 Musterbeschichtungen

3.3 Thermisches Spritzen

3.3.1 Werkstoffsysteme

3.3.1.1 Ni-Basis-Legierungen

3.3.1.2 Fe-Basis

3.3.2 Schichtherstellung

3.3.3 Spritzversuchsplanung

3.3.4 Schichtcharakterisierung

3.3.4.1 Lichtmikroskopie und Härtemessungen

3.3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

3.3.5 Musterbeschichtungen

4. Ergebnisse

4.1 Modellierung der Fe-Cr-Al Legierungen

4.1.1 Thermodynamische Betrachtung

4.1.2 Eigenschaften der Modellegierungen

4.2 Auftragschweißen

4.2.1 Ni-Basis

4.2.2 Fe-Basis

4.2.3 Ti-Basis

4.3 Thermisches Spritzen

4.3.1 Ni-Basis

4.3.2 Fe-Basis

4.4 Auswertungen der Beschichtungen nach 100 h Korrosionstest

4.4.1 Modellegierungen und Referenzwerkstoffe

4.4.2 Auftragsgeschweißte Proben

4.4.2.1 Ni-Basis

4.4.2.2 Fe-Basis

4.4.3 Thermisch gespritzte Proben

4.4.3.1 Ni-Basis

4.4.3.2 Fe-Basis

4.4.3.3 Nachbehandlung der lichtbogengespritzten Schichten

4.5 Auswertungen der Beschichtungen nach 1000 h Korrosionstest

4.5.1 Modellegierungen und Referenzwerkstoffe

4.5.2 Auftragsgeschweißte Proben

4.5.3 Thermisch gespritzte Proben

5 Vorbereitung der Feldversuche

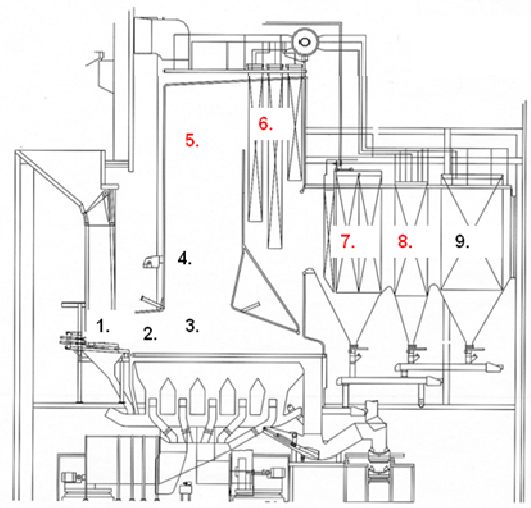
6 Zusammenfassung und Ausblick

7 Literatur

1 Einleitung

Seit Mitte 2005 ist die Deponierung von unbehandeltem Restmüll gesetzlich nicht mehr erlaubt. Es besteht daher ein dringender Bedarf an Abfallbehandlungskapazitäten, wobei der thermischen Behandlung wegen der möglichen Energienutzung eine besonders große Bedeutung zukommt. Aufgrund der Zusammensetzung des Abfalls bzw. der Biomasse mit hohen Chlor- und signifikanten Alkali- bzw. Schwermetallgehalten leiden die in den Dampfkesseln der Behandlungsanlagen eingesetzten metallischen Werkstoffe unter extrem hohen Belastungen [Str86, Haa96, Spi99, Spi01]. Dabei existieren zwei kennzeichnende Vorgänge, und zwar Korrosion durch aggressive Rauchgas- und Aschebestandteile sowie Verschleiß und thermische Ermüdung [Ben03, Sch06, Web04]. Zur Korrosionsbegrenzung werden viele Anlagen bei relativ niedrigen Temperaturen betrieben. Eine Prozessführung bei höheren Temperaturen ist jedoch aus wirtschaftlichen Gründen erstrebenswert, um in thermischen Müllentsorgungsanlagen und insbesondere in Biomasseverbrennungsanlagen bessere Wirkungsgrade zu erzielen. Daher besteht ein dringender Entwicklungsbedarf hinsichtlich hochkorrosionsbeständiger Schutzschichten, die sowohl eine Temperaturerhöhung als auch eine Standzeitverlängerung von Anlagenkomponenten zulassen und idealerweise eine gute Reparaturfreundlichkeit besitzen, um Revisionszeiten möglichst niedrig zu halten.

Ein Schwerpunkt der Werkstoffforschung der letzten Jahre lag auf der Entwicklung korrosionsbeständiger Verschleißschutzschichten im Hochtemperaturbereich, die Anwendung in Kraftwerken und Müllverbrennungsanlagen finden (Abb. 1.1). Aufgrund der vorherrschenden Temperaturen von über 300 °C und der reaktiven HCl- und KCl-haltigen Atmosphären tritt eine verstärkte Korrosion durch schmelzflüssige Beläge bzw. chlorinduzierte Oxidation der Konstruktionswerkstoffe, wie z.B. 1.4515 oder 1.0037, auf.



1. Zuteiler
2. Trocknung, Entgasung
3. Verbrennungszone, bis 1500 °C
4. Nachverbrennung, bis 1200 °C
5. 1. Zug, 950 – 1200 °C
6. 2. Zug, 850 – 1000 °C
7. Überhitzer, 600 – 650 °C
8. Verdampfer, 200 – 500 °C
9. Economizer, 220 – 300 °C

Abb. 1.1: Typischer Aufbau eines Dampferzeugers. Rauchgastemperaturen im Dampferzeuger nach [Goe03] [Goe04] [Sch98] [Kla98] [Sei00]

Bei der chlorinduzierten Korrosion entsteht Cl_2 aus HCl über die Deacon-Reaktion, durch Sulfatisierung oder direkte Oxidation von Chloriden, z.B. von NaCl, welche in den Belägen vorhanden sind, die aus den Rauchgasen abgeschieden werden. Das entstehende freie Cl_2 kann durch Oxidschichten und Ablagerungen an die Metalloberfläche gelangen und mit den Konstruktionswerkstoffen zu Metallchloriden, z.B. $FeCl_2$, reagieren (Abb. 1.2). Die gebildeten Metallchloride können nach außen diffundieren und in Bereichen mit höheren

Sauerstoffpartialdrücken aufoxidiert werden. Das dabei freiwerdende Cl_2 kann wiederum zum Metallrand rückdiffundieren und steht erneut zur Metallchloridbildung zur Verfügung.

Der hierdurch entstehende Kreislaufprozess, bei dem Chlor als Katalysator wirkt, wird „Aktive Oxidation“ genannt und bewirkt die Ausbildung von porösen, nicht schützenden Oxidschichten, die leicht abplatzen und ständig neu gebildet werden, was zu einer starken Materialabzehrung führt [Gra04]. Aus diesem Grund müssen die betroffenen Komponenten regelmäßig ausgetauscht bzw. durch Auftragsschweißen oder thermisches Spritzen ausgebessert werden (z.B. Flossenwände in Kraftwerken) [Bor05].

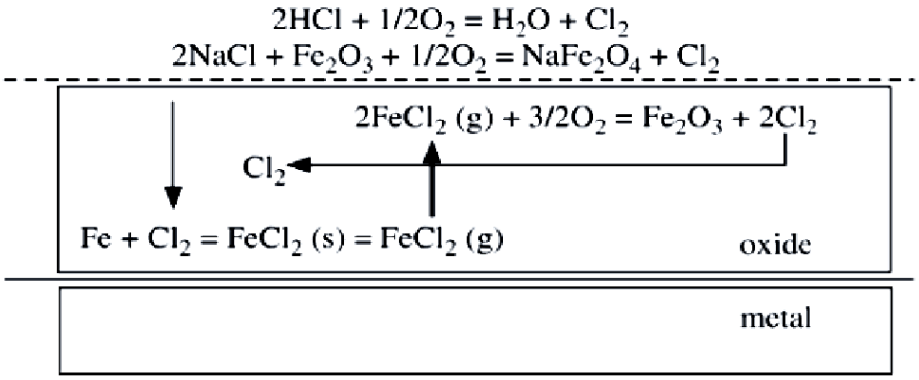


Abb. 1.2: Chlorinduzierte aktive Oxidation nach [Gra04]

Für den Korrosionsschutz innerhalb von Müllverbrennungsanlagen wurden bisher verschiedene Methoden, wie das galvanische Vernickeln von Wärmeaustauscherrohren, der Einsatz von Compoundrohren (hochlegiertes Mantelrohr auf ferritischem Wärmetauscherrohr), thermisches Spritzen oder Auftragsschweißen von Nickellegierungen, Aufbringen von keramischen Überzügen mittels Sol-Gel-Technik u.a., untersucht [Met03]. Derzeit am weitesten verbreitet und Stand der Technik sind das Auftragschweißen und das thermische Spritzen von Nickelbasislegierungen auf Wärmeaustauscherrohre bzw. Überhitzerheizflächen [Bor05]. Als Schweiß- bzw. Spritzwerkstoff werden die Legierung Alloy625 (Ni-22Cr-9Mo) oder artverwandte Legierungen eingesetzt. Allen diesen Methoden ist jedoch gemeinsam, dass eine maximale Temperatur von etwa 400 - 420°C an der Werkstoffoberfläche nicht überschritten werden darf, um akzeptable Standzeiten zu erreichen. Die Verwendung von hoch Al-, Si- oder Ti-haltigen Legierungen, die eine deutlich verbesserte Beständigkeit in hochaggressiven Atmosphären auch bei höheren Temperaturen aufweisen [Web04, Mal06], wird aufgrund der hohen Versprödungsneigung bei hohen Gehalten dieser Legierungselemente, wodurch die Schichtapplikation deutlich erschwert wird, derzeit nicht verfolgt.

Thermische Beschichtungsverfahren können bei der Neufertigung oder als Reparaturverfahren eingesetzt werden [Zie00]. Hinsichtlich Schichtformierung, Schichthaftung und Schichtgefüge gibt es allerdings starke Unterschiede zwischen auftraggeschweißten und thermisch gespritzten Beschichtungen. Die Verarbeitung pulver- und drahtförmiger metallischer Spritzzusätze auf Basis von Nickel oder Eisen mittels thermischen Spritzens zählt zum Stand der Technik [Paw95, Wie06, Wie06_a, Geb03, Geb04]. Jedoch besteht weitreichender Forschungs- und Entwicklungsbedarf hinsichtlich optimierter thermisch gespritzter Schichten und der erstmaligen Anwendung hoch Al-,Si- bzw. Ti-haltiger, hochkorrosionsbeständiger Phasen durch Auftragschweißprozesse. Erforderlich ist daher eine Optimierung bzw. Weiterentwicklung der Spritzverfahren für hochreaktive Werkstoffe, um eine signifikante Verringerung der Porosität der gespritzten Schichten zu erreichen. Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist eine signifikante Verbesserung der Standzeiten extrem

belasteter Komponenten von Müll- und Biomasseverbrennungs- oder -vergasungsanlagen durch die Neu- bzw. Weiterentwicklung von Legierungen für das thermische Beschichten von Dampferzeugerwerkstoffen.

2 Stand der Forschung und Zielsetzung

In Dampferzeugern, die mit fossilen Brennstoffen betrieben werden, sind ferritisch-martensitische warmfeste Stähle aufgrund ihrer guten mechanischen Eigenschaften, Wärmeleitfähigkeit, Verarbeitbarkeit, ihres geringen thermischen Ausdehnungskoeffizienten und nicht zuletzt auch wegen ihres guten Preis-Leistungsverhältnisses eingesetzt. Die Standzeiten können bis zu 20 Jahre und mehr betragen. Typische Werkstoffe sind etwa 15Mo3, 13CrMo44, die für viele Anwendungen ausreichend sind. Bei hohen Werkstofftemperaturen (600°C) werden Ferrite mit Chromgehalten von bis zu 12 % eingesetzt, die eine genügende Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Sobald jedoch erhöhte Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit gestellt werden, wie es bei der Verbrennung von Abfall oder auch Biomassen aufgrund von signifikanten Schwefel-, Chlor- und Schwermetall- und Alkaligehalten der Fall ist, leiden diese Werkstoffe unter einem rapiden Abtrag, der einen Austausch der betreffenden Komponenten innerhalb kurzer Zeiten erforderlich macht.

Die Anwesenheit von Schwefel in Rauchgasen führt zu einer Sulfidierung, die an den Korngrenzen des Werkstoffes angreift, den Kornverbund schwächt und schließlich zur Auslösung einzelner Körner führt. Die sich bei hohen Schwefelgehalten bildenden Sulfidschichten besitzen eine hohe Fehlordnung, hohe Wachstumsraten, neigen zu Abplatzungen und können daher dem Werkstoff keinen Schutz bieten [Str, 1986].

In den Rauchgasen vorhandenes Chlor führt vornehmlich entlang von Korngrenzen zur Bildung von Metallchloriden, die einen hohen Dampfdruck entwickeln. Abdampfende Metallchloride können im Bereich der auf den Werkstoffoberflächen gebildeten Deckschichten von dort vorhandenem Sauerstoff aufoxidiert werden, wobei das freigesetzte Chlor wiederum zurück in den Werkstoff diffundieren und dort erneut Metallchloride bilden kann. Auf diese Weise entsteht ein Kreislaufprozess, der ‚Aktivierte Oxidation' genannt wird und zu einer rasch fortschreitenden Bildung poröser, nicht schützender Oxidschichten führt, die zu Abplatzungen neigen [Haa, 1992].

Im Brennstoff vorhandene Schwermetalle, Salze und Alkalien können zur Bildung niedrig schmelzender Verbindungen führen. Diese Schmelzen können auf Werkstoffoberflächen gebildete Oxidschichten direkt aufschließen und den darunter liegenden Werkstoff auflösen [Spi, 1999].

Im Bereich der Abfallverbrennungsanlagen sind es im wesentlichen hohe Gehalte an Alkalien, Schwermetallen und Chlor, die zu großen Korrosionsproblemen führen. Generell ist in kommunalem Müll wenig Schwefel vorhanden. Die Analyse von Aschebelägen im Rauchgasweg zahlreicher Abfallverbrennungsanlagen und deren Korrelation mit den in den Anlagen vorgefundenen Korrosionsraten haben ergeben, dass ein hohes Chlor/Schwefel-Verhältnis die Korrosionsproblematik deutlich verschärft [Spi, 2001].

In verschiedenen Untersuchungen wurde festgestellt, dass Nickelbasislegierungen gegenüber Eisenbasislegierungen um Größenordnungen geringere Abtragsraten aufweisen. Gründe hierfür sind die im Vergleich zu Eisen signifikant verringerte Neigung zur Chloridbildung und die höhere Stabilität von Nickelchloriden gegenüber einer Aufoxidation,

so dass der oben beschriebene Kreislaufmechanismus erheblich langsamer abläuft [Ben, 2003; Stra, 1989].

Für den Korrosionsschutz innerhalb von Müllverbrennungsanlagen wurden bisher verschiedene Methoden wie das galvanische Vernickeln von Wärmeaustauscherrohren, der Einsatz von Compoundrohren (hochlegiertes Mantelrohr auf ferritischem Wärmetauscherrohr), thermisches Spritzen oder Auftragsschweißen von Nickellegierungen, Aufbringen von keramischen Überzügen mittels Sol-Gel-Technik u.a. untersucht [Met, 2003]. Derzeit am weitesten verbreitet und Stand der Technik sind das Auftragschweißen und das thermische Spritzen von Nickelbasislegierungen auf Wärmeaustauscherrohre bzw. Überhitzerheizflächen [Bor, 2005]. Als Schweiß- bzw. Spritzwerkstoff werden die Legierung Alloy625 (Ni-22Cr-9Mo) oder artverwandte Legierungen eingesetzt. Allen diesen Methoden ist jedoch gemeinsam, dass eine maximale Temperatur von etwa 400 - 420°C an der Werkstoffoberfläche nicht überschritten werden darf, um akzeptable Standzeiten zu erreichen. Die Verwendung von hoch Al-, Si- oder Ti-haltigen Legierungen, die eine deutlich verbesserte Beständigkeit in hochaggressiven Atmosphären auch bei höheren Temperaturen aufweisen [Mal, 2007; Web, 2004], wird aufgrund der hohen Versprödungsneigung bei hohen Gehalten dieser Legierungselemente, wodurch die Schichtapplikation deutlich erschwert wird, derzeit nicht verfolgt.

Thermische Beschichtungsverfahren können bei der Neufertigung oder als Reparaturverfahren eingesetzt werden [Zie, 2000]. Hinsichtlich Schichtformierung, Schichthaftung und Schichtgefüge gibt es allerdings starke Unterschiede zwischen auftraggeschweißten und thermisch gespritzten Beschichtungen. Damit ergibt sich auch ein unterschiedliches Einsatzverhalten.

Auftragschweißen

Beim Auftragschweißen müssen zur Vermeidung der Oxidation von Legierungselementen der Beschichtungswerkstoffe, wie z.B. Cr und Al, sowie der Bildung unerwünschter Phasen Schutzgasschweißverfahren eingesetzt werden [He, 1996]. Für den Werkstattbetrieb eignet sich insbesondere das Plasma-Pulver-Auftragschweißen. Es besitzt folgende Vorteile [Bou, 1993]:

- Geringe Aufmischung durch hohe Energiedichte im Plasmastrahl
- Pulverförmige Zusatzwerkstoffe
- Präzise und endkonturnahe Schichtgeometrien

Bereits bei einlagiger Applikation können für die Beschichtungen die Eigenschaften des Zusatzwerkstoffes erreicht werden. Allerdings erfordert dies eine vollmechanisierte bzw. automatisierte Arbeitsweise. Beim Einsatz als Reparaturverfahren vor Ort muss mit Qualitätseinbußen gerechnet werden. Die Schichtformierung erfolgt über den Schmelzfluss, so dass zusätzlich zu den thermischen Vorgängen metallurgische Prozesse zu beachten sind. Im Falle von höchstlegierten Hochtemperaturwerkstoffen können folgende Probleme auftreten:

- Heißrisse
- Schrumpfungsrisse
- Legierungsveränderungen durch Diffusionsprozesse
- Phasenveränderungen (Vergröberung, Auflösung)

Als Beschichtungswerkstoffe für das Auftragschweißen heißgaskorrosionsbeständiger Beschichtungen kommen generell Ni-Basislegierungen mit hohen Cr- und Mo-Anteilen zum Einsatz. Sie besitzen eine hohe Festigkeit bei erhöhten Temperaturen und eine gute Korrosionsbeständigkeit bis etwa 400 - 420 °C. Typische Werkstoffe sind Alloy 625 (Ni-22Cr-9Mo-5Fe-3,5Nb) und Alloy 59 (Ni-23Cr-16Mo) oder die zusätzlich mikrolegierte Variante Nicrofer.

Bezeichnung	Ni [%]	**Cr [%]**	**Mo [%]**	**Fe [%]**	**Andere [%]**	
Alloy 625	Rest	22	9	5	3,5 Nb	
Alloy 59	Rest	23	16	-		
Nicrofer 6025 HT	Rest	25	-	9	2,2 Al	0,08 Y

Tab. 2.1: Typische Vertreter korrosionsbeständiger Ni-Basis Werkstoffe

Die Schweißbarkeit und die Werkstoffeigenschaften wurden vielfach anhand von Verbindungsschweißungen [Bro 1997; Cer,1998; Roc, 1996; Bri, 1996; Bri, 1998, Bri, 2000; Her, 1996; Söl, 2002; Ots, 1996; Gir, 2001; Herz, 2002; Gae, 2005; Lor, 2001], aber auch an Beschichtungen [Zie, 2000; Sch, 2000; Yak, 1997; Bri, 1999; Zel, 2000; Vol, 2000; Hes, 2000; Her, 1999] untersucht. Insbesondere Zusätze von Al, Si und Ti zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit wirken sich dabei auch stark auf das Benetzungsverhalten und die Schichtformierung aus.

Generell ist die schweißtechnische Verarbeitung dieser Werkstoffe schwierig, da zum Teil eine hohe Heißrissgefahr besteht. Diese Problematik wurde untersucht und eine Einstufung der untersuchten Legierungen hinsichtlich der Heißrissgefahr vorgenommen [Wol, 2003]. Die Legierungen Alloy 36 (Fe36Ni) und B2 (Ni28MoFeCrCo) werden als maximal heißrisssicher, die Legierungen Alloy 617 (Ni22Cr12Co9Mo) und Alloy 625 noch als heißrisssicher aber die Legierungen Alloy 59 und Alloy 800H (X5NiCrAlTi31 20) als gefährdet eingestuft. Das Verhältnis von Ni:Cr übt nach [Gir, 2001] einen wesentlichen Einfluss auf die Heißrissgefahr aus. Auch durch das Schutzgas kann die Heißrissgefahr bei bestimmten Werkstoffen (z.B. NiCr25FeAlY) verringert werden. Bereits geringe H_2-Anteile im Schutzgas verringern die Heißrissgefahr, wie in Abb. 2.1 dargestellt wird.

Da die Härte gering ist, fehlt diesen Werkstoffen meistens eine ausreichende Beständigkeit gegen Erosion durch Gas- und Aschеströmungen. Aus diesem Grund wird teilweise W zulegiert [Zie, 2000, Bri, 1999] oder es werden andere Karbidbildner zugesetzt [Yak, 1997].

Über die schweißtechnische Verarbeitung der Legierung Alloy 625 in Pulver- oder Fülldraht-Form wird in [Bro, 1997; Zie, 2000; Sch, 2000; Zel, 2000; Vol, 2000; Hes, 2000; Herz, 2002] berichtet. Um eine Rissgefahr bei der Weiterverarbeitung plattierter Halbzeuge auszuschließen, wird u.a. eine Glättung der Oberflächen nach dem MIG-Auftragschweißen durch zusätzliches Umschmelzen durchgeführt.

Auch das PTA-Verfahren (Plasma-Pulver-Auftragschweißen) wird zum Auftragen verschiedener Legierungen verwendet (NiCr bzw. NiCrAl [Yam, 1995]). Die Gehalte an Zusatzelementen wie Al liegen im Bereich von 1-3%. Über die schweißtechnische Verarbeitbarkeit von hoch Si- und hoch Al-haltigen Ni- und Fe-Legierungen gibt es keine Aussagen in der schweißtechnischen Fachliteratur.
Bei den hoch- und höchstlegierten Zusatzwerkstoffen spielt auch die Art der Ausscheidungen (intermetallische Phasen) und die Dendritengröße und -anordnung eine wichtige Rolle

[Her, 1999], da grobe Gefüge und unerwünschte Phasen die Eigenschaften negativ beeinflussen. Eine zu hohe Aufmischung mit dem Trägerwerkstoff verändert ebenfalls die Eigenschaften [Lor, 2001]. Insbesondere ungewollte Fe-Aufmischungen wirken sich bei Ni-Legierungen negativ aus.

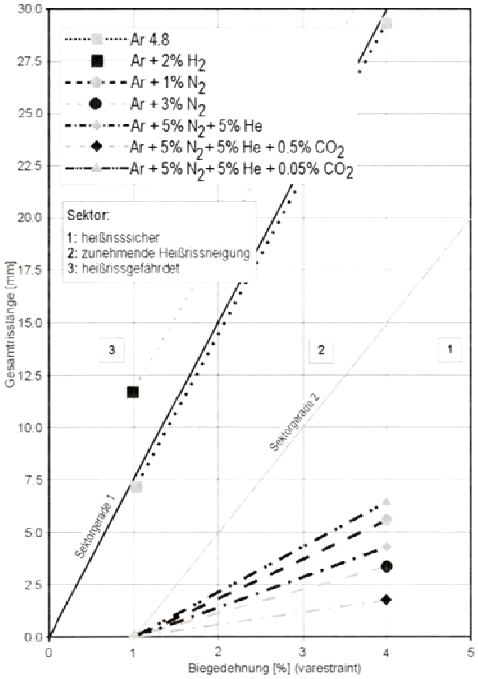


Abb. 2.1: MVT-Diagramm einer Alloy 59-Legierung bei Verarbeitung mit verschiedenen Verbindungsschweißverfahren und Schutzgasen [Wol, 2003]

Bei den Aluminiden (TiAl, NiAl), die gute Hochtemperaturkorrosionseigenschaften besitzen, ist die hohe Sprödigkeit bei Raumtemperatur ein Problem, so dass eine schweißtechnische Verarbeitung (Verbindungsschweißen, -löten) nur mit Sondermaßnahmen möglich ist [Thr, 1995; Lug, 1995; Cam, 1997; Lis, 2000]. Über die Verwendung als Auftragschweißwerkstoff gibt es keine Aussagen.

Thermisches Spritzen

Der Unterschied thermischer Spritzprozesse gegenüber dem Auftragschweißen liegt in der äußerst geringen Beeinflussung des Grundmaterials. Laut DIN EN 657 handelt es sich bei thermischen Spritzverfahren um eine Gruppe von Oberflächenbeschichtungsverfahren, bei denen ein Spritzzusatzwerkstoff innerhalb oder außerhalb einer Spritzpistole an-, auf- bzw. abgeschmolzen oder ausreichend plastifiziert und auf die zu beschichtende Oberfläche hin beschleunigt wird. Der zu beschichtende Werkstoff wird dabei nicht aufgeschmolzen [DIN 657]. Die Schichthaftung beruht vorrangig auf einer mechanischen Verklammerung unterer Schichtbereiche mit der Substratoberfläche. Metallurgische Prozesse finden nicht oder nur lokal und in sehr geringem Ausmaß statt. Weitere Schichthaftungsmechanismen sind Adhäsionskräfte aufgrund physikalischer und chemischer Adsorption.

Thermische Spritzprozesse werden hinsichtlich der zum Schmelzen bzw. Erwärmen verwendeten thermischen Energiequelle, hinsichtlich der Art des Spritzzusatzwerkstoffs, hinsichtlich der umgebenden Atmosphäre oder hinsichtlich des Anteils kinetischer Prozessenergie unterschieden.
Häufig anzutreffende Verfahren sind das konventionelle atmosphärische Drahtflamm- oder das Drahtlichtbogenspritzen. Als Zusatzwerkstoffe werden metallische Vollmaterial- oder

Fülldrähte eingesetzt. Fülldrähte sind in verschiedenen Designs erhältlich; der Füllstoff kann aus Legierungselementen bestehen, die den Abbrand aus dem umhüllenden Werkstoff kompensieren, oder er kann als funktioneller Werkstoff dienen, wie z.B. eine keramische Partikelverstärkung zur Erhöhung der Verschleißbeständigkeit. Beim Drahtflammspritzen sind ebenfalls rein keramische Zusatzwerkstoffe in Stab- oder Schnurform verarbeitbar. Beim Lichtbogenspritzen sind verfahrensbedingt nur elektrisch leitfähige Werkstoffe einsetzbar. Konventionelle Drahtspritzverfahren sind aufgrund ihrer einfachen Prozesstechnik (Handsysteme), der guten Handhabung der drahtförmigen Zusatzwerkstoffe und der sehr guten Auftragsraten und -wirkungsgrade bei ausreichender Schichtqualität oft für großflächigen reparativen Materialauftrag auch vor Ort anwendbar.

Eine andere Verfahrensgruppe des thermischen Spritzens mit hoher industrieller Akzeptanz bilden die Hochgeschwindigkeitsprozesse. Hauptkriterium für deren Auswahl sind die gegenüber den konventionellen Spritzverfahren überragenden Schichtqualitäten. Durch eine Erhöhung der Spritzpartikelgeschwindigkeit und der daraus folgenden geringeren Verweildauer im Spritzstrahl werden unerwünschte Oxidationen oder Phasenumwandlungen im Spritzzusatzwerkstoff minimiert. Weiterhin sind aufgrund von Verfestigungseffekten beim Schichtaufbau Porositäten von z.T. < 1 % erzielbar. Mit dem Einsatz von Spritzpulvern, die nicht wie Drähte vollständig aufgeschmolzen werden müssen, um als Partikel vom Draht gelöst zu werden, ergibt sich die Möglichkeit, den Spritzzusatzwerkstoff nur anzuschmelzen bzw. ausreichend zu plastifizieren. Die kinetischen Energieanteile bei den Hochgeschwindigkeitsprozessen ermöglichen trotzdem das Auftragen einer Spritzschicht mit ausreichendem Auftragwirkungsgrad. Der Vorteil dieses Effekts wird bei der Verarbeitung thermisch sensibler Werkstoffe deutlich: Beispielsweise werden 70 % der hartmetallhaltigen MMC Pulver mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) verarbeitet, um eine zu starke thermische Belastung der einzelnen Spritzpartikel und daraus folgendem Lösen des Hartmetalls im Matrixwerkstoff unter Bildung von Sprödphasen zu vermeiden [Lug, 2002]. Durch das Minimieren des thermischen Energieanteils beim thermischen Spritzen ist es folglich möglich, die Mikrostruktur des Ausgangswerkstoffs nahezu in die der Schicht zu übertragen. Die Abbildungen 2.a und 2.b zeigen schematisch die thermischen Spritzprozesse Lichtbogenspritzen und Hochgeschwindigkeitspulverflammspritzen.

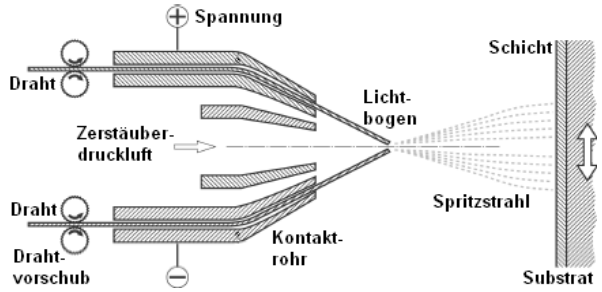


Abb. 2.a: Schematische Darstellung des Lichtbogenspritzens [DIN 657]

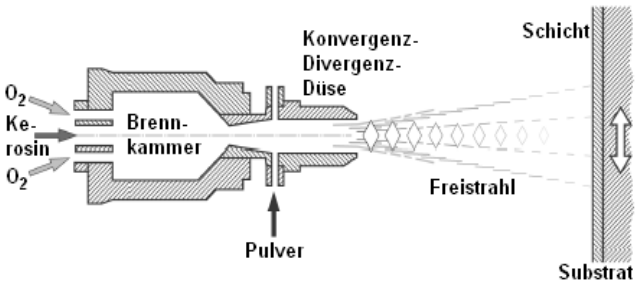


Abb. 2.b: Schematische Darstellung des HVOF-Pulverspritzens (Flüssigbrennstoff) [DIN 657]

Der Einsatz des thermischen Spritzens zur Herstellung heißgaskorrosionsbeständiger Schichten beschränkte sich bisher vor allem auf Ni- oder NiCr-Basiswerkstoffe [Sch, 1996; Hig, 2000; Cha, 2002; Uhl, 2000]. Zudem wurden Ni-Basiswerkstoffe mit konventionell eingesetzten Hartmetallpulvern (Cr_3C_2/NiCr 75/25(80/20) und WC/Co 88/12 bzw. 80/20 (jeweils Gew.-%)) gespritzt, um Temperaturwechselbeständigkeiten zu verbessern [Uhl, 2000]. Untersuchungen von Mo-, Co und W-Basisschichten zum Schutz vor tribochemischer Beanspruchung bei gleichzeitiger Verbesserung des Wärmeübergangs sind in [Cha, 2002] dargestellt. In den durchgeführten Untersuchungen traten jedoch stets

zwei Einschränkungen auf: Die Schichten wurden entweder für relativ niedrige Temperaturen um 400 °C ausgelegt oder zeigten bei höheren Temperaturen (bis 800 °C) unzulässige Eigenschaftsänderungen oder Ausfälle. In Anwendungen, zu deren Schutz bisher entwickelte und untersuchte Schichtsysteme ausreichen, werden thermisch gespritzte Erosions- und Korrosionsschutzschichten aber bereits eingesetzt [Sch, 1996]. Bei den verwendeten Spritzverfahren handelte es sich zumeist um atmosphärische Plasmaspritzprozesse, die durch Überhitzen des Spritzzusatzwerkstoffs gegenüber dem Substrat die Gefahr von Spannungsrissen beim Abkühlen bergen, oder konventionelle und Hochgeschwindigkeits-Pulverflammspritzprozesse.

Im Rahmen von Forschungsarbeiten wurden Fe-Cr-Si-Legierungen mit Gehalten von 5 Gew.-% Si spritztechnisch verarbeitet [Sch, 1998]. Die Legierungen Fe-15Si, Fe-15Si-5Cr und Fe-15Si-15Cr (jeweils At.-%) wurden mittels atmosphärischem Plasmaspritzen (APS) auf ferritische Substrate appliziert [Nöt, 1997]. Die Anwesenheit von Si führte zu einer hohen Reaktivität des Spritzwerkstoffes, die als ursächlich für eine erhöhte Porosität der Schicht angesehen wurde. Dadurch konnten aggressive Bestandteile der im Rahmen von Hochtemperaturkorrosionsversuchen eingesetzten Testatmosphäre durch die Schicht zum Substrat vordringen und dort einen korrosiven Angriff initiieren. Die intermetallische Phase TiAl wurde mittels APS und HVOF ebenfalls auf ferritische Substrate aufgebracht und unter künstlichen Aschen in chlorhaltiger Hochtemperaturumgebung untersucht. Durch die Verwendung des HVOF-Verfahrens konnten relativ porenarme Schichten erzielt werden, jedoch trat auch hier das Problem der Migration von Chlor durch die Schicht an das Substrat auf [Sch, 2006].

Insgesamt betrachtet besteht ein weitreichender Forschungs- und Entwicklungsbedarf hinsichtlich optimierter thermisch gespritzter Schichten und der erstmaligen Anwendung hoch Al-, Si- bzw. Ti-haltiger, hochkorrosionsbeständiger Phasen durch Auftragschweißprozesse.

Das Ziel dieses Forschungsvorhabens ist eine signifikante Verbesserung der Standzeiten extrem belasteter Komponenten von Müll- und Biomasseverbrennungs- oder -vergasungsanlagen durch die Neu- bzw. Weiterentwicklung von Legierungen für das thermische Beschichten von Dampferzeugerwerkstoffen. Diese Legierungen sollen gegenüber den bisher angewendeten Werkstofflösungen eine erheblich verbesserte korrosive und erosive Beständigkeit in aggressiven Prozessumgebungen bei Temperaturen von bis zu 600°C aufweisen.

3 Experimentelles

3.1 Massivwerkstoffe

3.1.1 Werkstoffentwicklung

Fünf ternäre Fe-Cr-Al Legierungen verschiedener Zusammensetzungen wurden mittels Vakuum-Induktionsofen (Fe-10Cr-30Al, Fe-30Cr-10Al, Fe30Cr-30Al, Fe-10Cr-20Al, Fe-20Cr-10Al, alle Atomprozent) erschmolzen, bewertet und untersucht. Dazu wurden Cr und Al-Gehalte mit bis zu 30 at. % variiert (Abb. 3.1) und mit den Referenzwerkstoffen Alloy 625 und Alloy 59 hinsichtlich des HT-Korrosionsverhaltens verglichen.

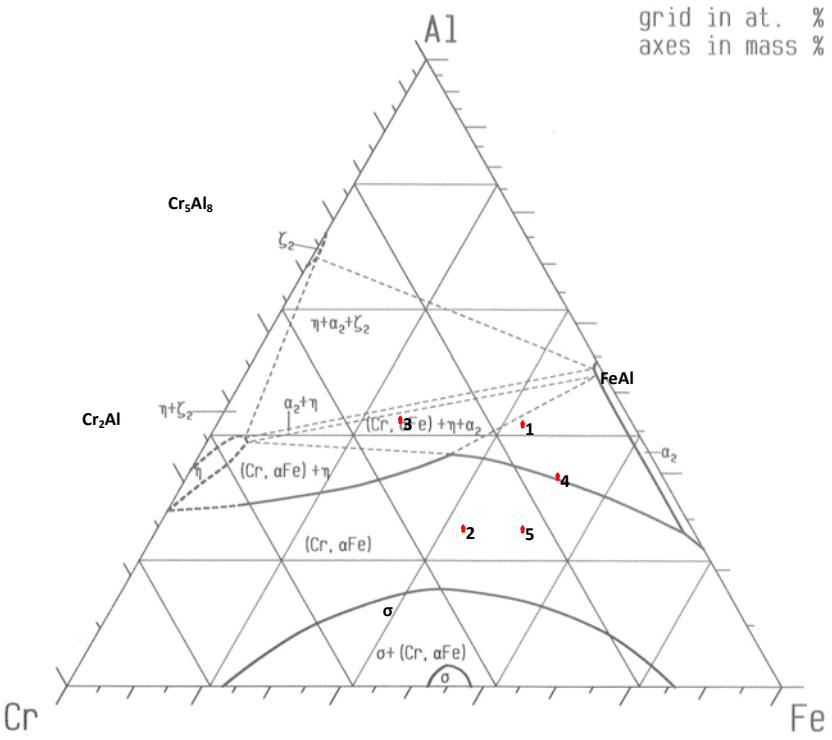


Abb. 3.1: Fe-Cr-Al-Phasenschaubild bei 600°C mit Zusammensetzungen für Vollmaterialen.

Die Überprüfung der genauen chemischen Zusammensetzungen wurde mit dem Rasterelektronmikroskop vorgenommen. In der Tabelle 3.1 sind die Details zusammengefasst.

Legierungzusammensetzung (at. %)	Fe, At-%	Cr, At-%	Al, At-%
Fe-10Cr-30Al	61.32	9.14	29.54
Fe-30Cr-10Al	60.54	28.68	10.78
Fe-30Cr-30Al	39.43	28.46	32.11
Fe-10Cr-20Al	67.82	9.6	22.58
Fe-20Cr-10Al	68.92	19.17	11.91

Tab. 3.1: Zusammensetzungen der Vollmaterialien.

3.1.2 Korrosionsprüfung

3.1.2.1 100-h-Korrosionsprüfung

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 im Institut der DECHEMA e.V. vorhandenen 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 Querkontaminationen zu vermeiden. Die Quarzglasrohre waren derart angeordnet, dass die Auskondensation gasförmiger Metallchloride in einem kälteren Abschnitt des Ofens erfolgen kann, so dass sie einer Analyse zugänglich waren (Abb. 3.2).

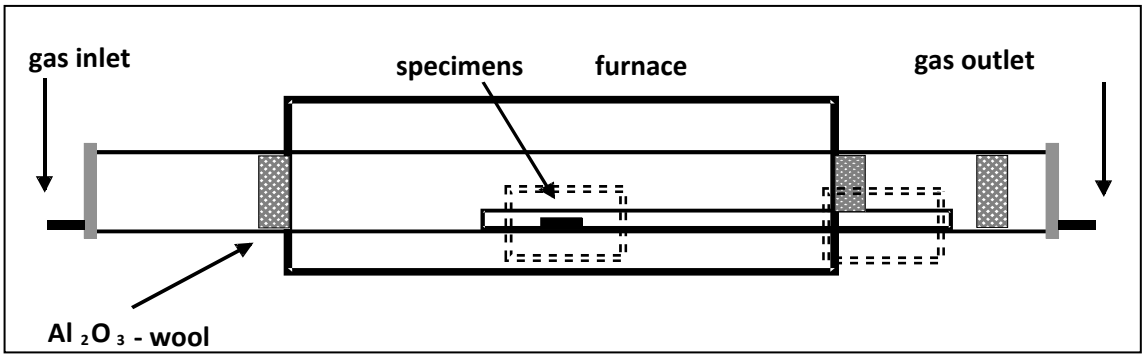


Abb. 3.2: Korrosionsofen

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 Unterkorrosion zu verhindern. Die Beurteilung der Migration von Chlor von der Oberfläche der Probe in Richtung Werkstoffinneres wurde mittels Elementverteilungsbildern aus Mikrosonden-untersuchungen vorgenommen. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Aussagen dienten als Grundlage für die Auswahl und Optimierung geeigneter Schichtapplikationsparameter.

3.2.1.1 1000 h Korrosionsprüffung

Die hinsichtlich ihrer Porosität optimierten Schichten wurden in Langzeitversuchen von bis zu 1000 h Dauer untersucht. Um zusätzliche Aussagen über die Beständigkeit der Schichtmaterialien gegen schmelzflüssige Phasen und um eine größere Annäherung an die Praxisbedingungen zu erhalten, wurden in diesem Stadium Versuche unter künstlichen Belägen durchgeführt. Die Bedingungen der Auslagerungsversuche sollten denen ähneln, die bei Müllverbrennungsanlagen im Bereich der Dampferzeugung auftreten. Da diese Bedingungen je nach MVA und Brennstoffzusammensetzung stark variieren, lässt sich keine standardisierte Zusammensetzung der Rauchgase und der Ablagerungen definieren. Eine Auswertung des Schwefel-Chlor-Verhältnisses von Ablagerungen verschiedener Müllverbrennungsanlagen zeigt, dass bei hohem Chloranteil besonders ungünstige Bedingungen vorliegen und starke Angriffe beobachtet werden [Spi01].

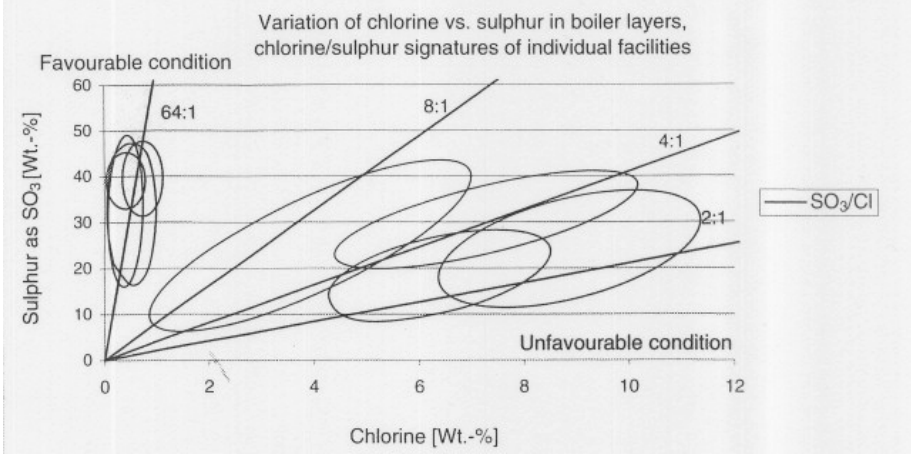


Abb. 3.3: Verhältnis von Schwefel zu Chlor in Ablagerungen verschiedener Müllverbrennungsanlagen [Spi01].

Hierfür wurden verschärfte Auslagerungsbedingungen ($ZnCl_2$-KCl-K_2SO_4-$ZnSO_4.7H_2O$-$PbSO_4$-Salze (siehe Tabelle 3.2 für genaue Mengen), Testgas: N_2-9%O_2-10%H_2O-1500vppmHCl-450vppmSO_2 bei 500°C und 600°C) ausgewählt. Die Zusammensetzung der Salzmischung zur Simulation der Ablagerungen wurde so gewählt, dass diese zum einen bei der verwendeten Auslagerungstemperatur schmelzflüssig ist und zum anderen, dass eine möglichst große Schädigungswirkung erzielt wird. Das Verhältnis SO_3/Cl beträgt 1,2:1. Die Zusammensetzung der ausgewählten Salzmischung ist in Tabelle 3.2 dargestellt.

	Menge [g]		**Massen-%**
KCl	14	Pb^+	7.5
$ZnCl_2$	25	K^+	23.7
K_2SO_4	32	Zn^{2+}	17.8
$ZnSO_4 \cdot 7H_2O$	19	Cl^-	21.5
$PbSO_4$	10	SO_4^{2-}	29.6

Tab. 3.2: Zusammensetzung der Salzmischung für Langzeitauslagerungsversuche.

Neben der Bildung von flüchtigen Metallchloriden weist auch die Kinetik der Oxidbildung eine starke Temperaturabhängigkeit auf. Es ist deshalb denkbar, dass bei höheren Temperaturen und damit verbundenen höheren Metallchloridpartialdrücken dennoch ein geringerer Korrosionsangriff, aufgrund einer verstärkten Oxidbildung, stattfindet. Dagegen kann bei niedrigen Temperaturen trotz geringerer Neigung zur Entwicklung und Abdampfung flüchtiger Metallchloride eine stärkere Korrosion auftreten, da die Ausbildung von schützenden Oxidschichten gehemmt ist. Aus diesem Grund waren unterschiedliche Versuchstemperaturen zur Bewertung der Korrosionsbeständigkeiten notwendig. Die Versuche wurden in regelmäßigen Abständen von 250h unterbrochen, um die Proben visuell zu begutachten und die künstlichen Beläge ggf. zu erneuern. Die Bewertung der Korrosionsbeständigkeit bzw. die Identifikation der Schädigungsmechanismen werden wiederum mit Hilfe von Mikrosondenuntersuchungen durchgeführt.

3.2.1 Auftragschweißen

3.2.1 Plasma-Pulver-Auftragschweißen

3.2.1.1 Verfahren

Mit der Plasma-Pulver-Auftragschweißtechnik stehen heute verschiedene Schweißeinrichtungen und Verfahrensvarianten zur Verfügung, um den immer weiter steigenden qualitativen Ansprüchen an Beschichtungen in der Industrie Rechnung zu tragen. Die mit diesem Auftragschweißverfahren erzeugten Schichten sind reproduzierbar, besitzen eine ausgezeichnete Geometriegenauigkeit und werden erfolgreich und in immer größerem Umfang in der Industrie eingesetzt. Da sich das Plasma-Pulver-Auftragschweißen auch hervorragend für das großvolumige Panzern mit verschleiß- und korrosionsbeständigen Werkstoffsystemen eignet, ist es hinsichtlich der Aufgabenstellung des Projektes für eine Anwendung in diesem Forschungsvorhaben prädestiniert.

Die Beschichtungen an Musterbauteilen und rohrförmigen Probekörpern für den geplanten Korrosionssondeneinsatz wurden mit dem Plasma-Pulver-Auftrag-Schweißverfahren im WPL-Verfahren hergestellt. Dieses Verfahren besitzt im Vergleich zum WPSL-Verfahren neben dem eigentlichen Hauptlichtbogen (übertragener Lichtbogen - ÜLB) keinen zusätzlichen Pilotlichtbogen (nicht übertragener Lichtbogen - NÜLB). Der nicht übertragene Lichtbogen dient primär zum besseren Zünden des Hauptlichtbogens. Eine Prinzipskizze des Plasma-Pulver-Auftragschweißens, welche die WPL-Verfahrensvariante zeigt, ist in der Abbildung 3.4 dargestellt.

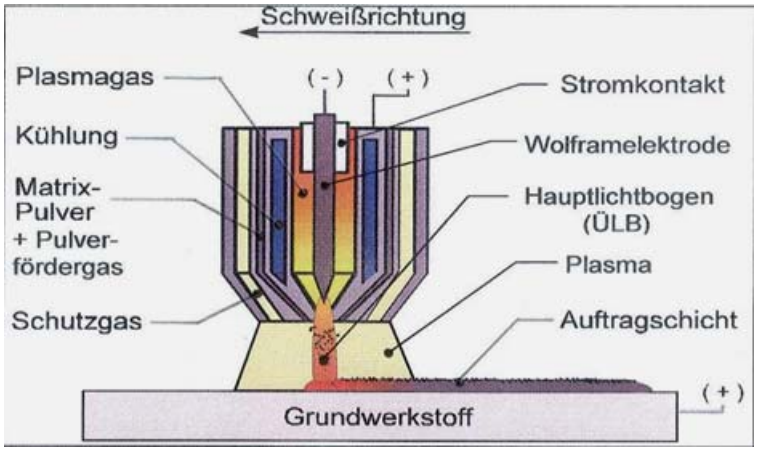


Abb. 3.4: Prinzipskizze des Plasma-Pulver-Auftragschweißen im WPL-Verfahren

Das Plasma-Pulver-Auftragschweißen arbeitet mit drei separat zugeführten Arbeitsgasen. Es können spezielle wassergekühlte Brenner mit unterschiedlicher Leistungsstärke und Pulvermengenförderung verwendet werden. Zusätzlich gibt es PTA-Brenner mit unterschiedlich angeordnetem Pulveraustritt, sowie mit innerer oder äußerer Pulverzuführung. Zur optimalen Pulverförderung und damit einer bestimmungsgerechten Arbeitsweise des PTA-Brenners gehört auch ein geeignetes Pulverkornspektrum mit einer für den jeweiligen Brenner geeigneten Pulverkorngröße.

Die Auswahl des jeweiligen Plasma-Pulver-Auftragschweißverfahrens im Projekt erfolgte hinsichtlich der zu erzeugenden Beschichtungsgröße, -geometrie und der jeweiligen Verfügbarkeit der entsprechenden Schweißanlagen. Die Anfertigung von Korrosionsproben erfolgte sowohl auf der Beschichtungsanlage die im WPL-Verfahren arbeitet, wurde aber bei Bedarf ebenfalls auf der Anlage im WPSL Verfahren realisiert.

3.2.1.2 Vor- und Nachteile

Die Vorteile des Plasma-Pulver-Auftragschweißens gegenüber anderen Schweißverfahren liegen in der hohen Energiedichte des Plasmastrahls. Es werden sehr geringe Aufmischungsgrade mit dem Trägerwerkstoff erreicht. Somit werden große Eigenschaftssprünge zum Trägerwerkstoff bereits in der ersten Beschichtungslage erzielt. Ein weiterer großer Vorteil dieses Beschichtungsverfahrens ist die Möglichkeit einer variablen Zusammenstellung des pulverförmigen Zusatzwerkstoffes und damit eine große Vielfalt unterschiedlich herstellbarer Beschichtungen. Unter der Beachtung von Korngrößen und Dichten der pulverförmigen Zusatzwerkstoffe können viele Mischungsvarianten realisiert und mit diesem Beschichtungsverfahren schweißtechnisch verarbeitet werden. Durch die automatisierte Arbeitsweise lassen sich reproduzierbare und aufmischungsarme Beschichtungen mit hoher Geometriegenauigkeit und hoher Qualität sowie großen Eigenschaftssprüngen zum Trägerwerkstoff erzielen. Auch die Oberflächenbeschaffenheit ist dabei von ausgezeichneter Güte, sodass in bestimmten Anwendungsfällen sogar auf Nacharbeit verzichtet werden kann.

Durch die Verwendung von drei Arbeitsgasen im Beschichtungsprozess und die umfangreiche automatisierte Anlagentechnik sind die erzeugten Auftragschichten mit diesem Beschichtungsverfahren teurer als mit anderen Schweißverfahren hergestellte Schichten. Das Plasma-Pulver-Auftragschweißen arbeitet optimal mit einer 90°-Brennerstellung (Position PA) zum Substrat bzw. Beschichtungswerkstück, schon geringe Winkelabweichungen können zu fehlerhaften Schweißergebnissen führen.. Durch die intensive Wasserkühlung der Plasma-Pulver-Auftrag-Schweißbrenner und deren dadurch bedingte großvolumige Bauweise werden Zugänglichkeit und Bewegungsfreiheit für Beschichtungsarbeiten eingeschränkt, so dass tiefe Kavitäten und kantige Konturen nicht beschichtet werden können.

3.2.1.3 Anlagentechnik der CeWOTec gGmbH

Für die Vorversuche und die Probenherstellung für die Korrosionsuntersuchungen wurde eine vollautomatisierte Plasma-Pulver-Beschichtungsanlage, welche mit Pilotlichtbogen arbeitet (WPSL-Verfahren) und eine automatisierte Plasma-Pulver-Schweißeinrichtung die ohne Pilotlichtbogen im WPL-Verfahren arbeitet verwendet, Abbildung 3.5.

Abb. 3.5: Plasma-Pulver-Schweißanlagen (links: WPL-Verfahren; rechts: WPSL-Verfahren)

Die Anlage OB 2184 im WPL-Verfahren ist mit einem linearen Vorschub ausgerüstet und eignet sich daher speziell zur Herstellung gerader und ebener Auftragschweißungen. Durch den Schrittmotorenantrieb sind dabei Form und Geschwindigkeit der Brennerbe-

wegung frei und einfach einstellbar. Die kontinuierliche Pulverförderung realisiert ein Walzenförderer, welcher mittels Gleichstrommotor angetrieben wird. Zusätzlich ist diese Anlage mit einem Drehtisch ausgerüstet, der es ermöglicht auch Umfangsschweißungen auf Rohren und anderen rotationssymmetrischen Bauteilen auszuführen.

Die CNC-Anlage im WPSL-Verfahren, welche speziell für das Präzisionsauftragschweißen von kompliziert geformten Maschinenmessern konstruiert wurde, besteht aus einem Koordinatengestell, einem wassergekühlten Maschinenspanntisch (Kupferplatte), einem Steuerschrank, einem verfahrbaren Steuerpult sowie einer CNC-gesteuerten Pendeleinrichtung.

In nachfolgender Tabelle 3.3 sind grundlegende Schweißparameter dargestellt, die sich mit den beiden Anlagen realisieren lassen.

	Anlage OB 2184 (WPL-Verfahren)	CNC-Anlage (WPSL-Verfahren)
Stromart	Gleichstrom	Gleich- und Wechselstrom
Schweißstrom	60 – 300 A	3 – 300 A bei DC (bis 260 A = 100 % ED) Pilotstrom: 5 – 140 A
Schweißgeschwindigkeit	0,8 – 8,6 m/h, gestuft	bis max. 60 m/h
Pulverförderung (Bezug: Fe-Basis)	Walzenförderer 0,5 – 10 kg/h	Taschenradförderer max. 18 kg/h (doppelreihiges Förderrad)
Pendelung	Frequenz: 0 – 120 min^{-1}	Geschwindigkeit: 1 – 120 mm/s
Arbeitsgase	Argon bzw. Ar / 5% H_2 (Schutzgas)	Argon bzw. Ar/ 5% H_2 (Schutzgas)
max. Verfahrwege	X=1500mm Y= 250mm Z= 330mm	X= 1000 mm Y= 800 mm Z= 400 mm C= 370 °C

Tab. 3.3: Grundlegende Parameter der verwendeten Schweißeinrichtungen

Als Brenner dient ein wassergekühlter Plasma-Pulver-Auftragschweißbrenner mit innerer Pulverzuführung und einer Strombelastbarkeit von max. 300 A. Dieser Brenner ist für die Beschichtungsaufgaben im Projekt geeignet, da sein optimaler Einsatz zwischen 100 A - 250 A Schweißstromstärke liegt. Er ist vorzugsweise für Beschichtungen in waagerechter Position und senkrechter Brennerstellung (90°) zur Beschichtungsaufgabe geeignet. Der verwendete Wolframelektrodendurchmesser beträgt 4 mm. Die bestmögliche Förder- und Verarbeitbarkeit von Pulvern mit diesem Brennertyp liegt bei Korngroßen von 63-200 µm, der maximale Pulverdurchsatz bei 60 g/min. Die Pulverkörner sollten idealerweise eine kuglige (sphärische) Kornform besitzen. Die Pulveraustrittskanäle sitzen kreisförmig um die Brennerdüse. Damit wird ein gleichmäßiger und kontinuierlicher Pulverstrom gewährleistet. Der Brenner hat einen Außendurchmesser von 60 mm. Der Außendurch-messer verjüngt sich konisch und beträgt am Pulver- und Plasmaaustritt noch 40 mm. Der Brenner ist 130 mm lang, mit Anschlüssen ca. 150mm. Dieser Brennertyp zeichnet sich auch durch seine hervorragende Wartungsfreundlichkeit aus. In Abbildung 3.6 ist der Brenner in der Pendelhalterung der CNC-gesteuerten Anlage dargestellt.

Abb. 3.6: 300A-Plasma-Pulver-Auftragschweißbrenner mit innerer Pulverzuführung

3.2.2 Werkstoffsysteme für das Auftragsweißen

3.2.2.1 Substrat- bzw. Trägerwerkstoffe

In den Anlagen der Müll- und Biomasseverbrennung kommen in der Regel niedriglegierte, warmfeste Stähle als Konstruktionswerkstoffe zum Einsatz, welche ihrerseits als Trägerwerkstoffe für hochtemperaturkorrosionsbeständigere Beschichtungen dienen. Nachfolgend sind verschiedene Stahlwerkstoffe aufgeführt, welche sich unter den in Müllverbrennungsanlagen herrschenden Bedingungen als Trägerwerkstoffe eignen.

- 1.5415 (16Mo3)
- 1.5419 (20Mo5)
- 1.7335 (13CrMo4.5)
- 1.7357 (17CrMo5.5)
- 1.7379 (17CrMo9.10)
- 1.7380 (10CrMo9.10)
- 1.7706 (17CrMoV5.10)
- 1.7735 (14CrMoV6.9)

Diese warmfesten Druckbehälterstähle sind aufgrund ihrer geringen Legierungsgehalte nicht besonders anspruchsvoll und kommen in der Regel mit geringen Vorwärmtemperaturen (bis maximal 300°C) aus. Auch sind bei geometrisch einfachen Bauteilen und geringen Wandstärken diese noch zusätzlich zu reduzieren. Unter diesen Bedingungen sind gleichfalls keine aufwendigen Temperaturführungen nach dem Schweißen notwendig, sodass der Einfluss des Grundwerkstoffs auf das Beschichtungsergebnis als gering eingeschätzt wird. Lediglich der Aufmischung des Zusatzwerkstoffs mit dem Grundwerk-stoff wurde daher besondere Beachtung geschenkt.

Für die Herstellung der Korrosionsproben wurde demzufolge Baustahl (S355) mit der Abmessung 140 x 60 x 8 mm als Trägerwerkstoff verwendet. Die Herstellung der Demonstratorbauteile erfolge auf Blechen aus S355 der Abmessungen 250 x 140 x 10 mm, 325 x 250 x 8 mm, 400 x 200 x 8 mm bzw. 400 x 250 x 8 mm. Die Herstellung der Schweißproben für die Korrosionssonde erfolgte auf dem rohrförmigen Trägerwerkstoff 13CrMo4.5 mit dem Durchmesser 38 mm.

3.2.2.2 Zusatzwerkstoffe

Zielstellung war die Entwicklung von hochtemperaturkorrosionsbeständigen Schutzschichten auf Druckbehälterstählen für Anlagen der Müll- und Reststoffverbrennung. Folgende Werkstoffgruppen wurden auf der Basis von Voruntersuchungen im KWI in die Untersuchungen einbezogen: Nickel-Chrom-Silizium-Legierungen, Nickel-Aluminium-Legierungen,Eisen-Chrom-Aluminium-Legierungen sowie Titan-Aluminiumlegierungen.

Als Referenzwerkstoffe wurden die Legierungen Alloy 625 (NiCrMoNb) sowie Alloy 59 (NiCrMo) eingesetzt, die derzeit kommerziell durch Auftragschweißen appliziert werden und bereits gute Beständigkeit unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen erreichen.

Nunmehr wird das Plasma-Pulver-Auftragschweißen, das prozessinhärent absolut dichte Schichten erzeugt, für die oben genannten Legierungen angewendet. Durch Variation der Pulverzusammensetzungen wurden Schichtwerkstoffe identifiziert, die schweißtechnisch möglichst gut verarbeitbare, riss- und bindefehlerfreie Schichten bei gleichzeitig hoher Korrosionsbeständigkeit ermöglichen, um einen optimalen Schutz für die Substratwerkstoffe zu erzielen. werden. Hierbei war eine Optimierung der Legierungs-zusammensetzung im Hinblick auf eine Verringerung der Aufmischung mit dem Grund-werkstoff sowie der Vermeidung von Sprödphasen und Rissbildung notwendig. Ein weiteres Kriterium war die Erzeugung möglichst homogener einphasiger Gefüge.

Eisenbasierte Proben wurden auch mittels PTA-Auftragsschweißen mit ähnlichen Zusammensetzungen wie die Vollmaterialen hergestellt. Genaue Details sind in Abb. 3.7 dargestellt.

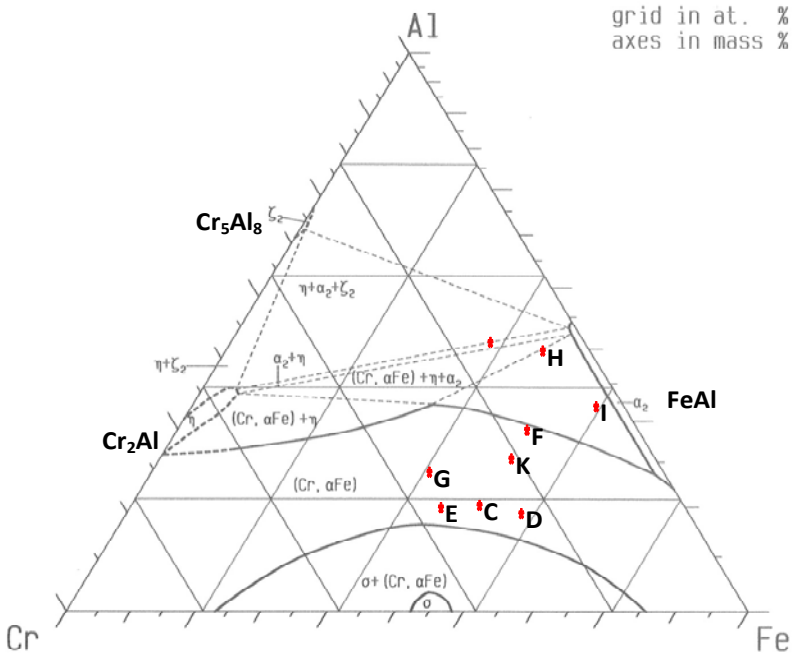


Abb. 3.7: Fe-Cr-Al Phasenschaubild bei 600°C mit Zusammensetzungen für PTA-auftraggeschweißte Proben.

Reine FeAl-Legierungen besitzen einen sehr hohen thermischen Ausdehnungskoeffizienten, wodurch die Haftung von FeAl-Schutzschichten auf den im Dampferzeugerbau verwendeten ferritischen Substraten gefährdet ist. Durch eine Zulegierung von Chrom kann eine Anpassung des Ausdehnungsverhaltens erreicht werden. Eine Op-

timierung wurde ebenfalls im Hinblick auf die Applizierbarkeit mittels thermischer Auftragsverfahren angestrebt. Hierbei wurden sowohl die Cr- als auch Al-Anteile zwischen 10% und 30% (jeweils At.-%) variiert, wodurch das Einphasengebiet nicht verlassen wird.
Die meisten Legierungsvarianten für das Auftragschweißen wurden durch Pulvermischungen realisiert, zusätzlich kamen hochenergiegemahlene pulverförmige Schweißzusatzwerkstoffe zum Einsatz.

3.2.2.3 Schichtherstellung

Nach erfolgter Parameterermittlung insbesondere bezogen auf die Minimierung des Aufmischungsgrades, sowie optisch fehlerfreien, teilweise mehrlagigen Beschichtungen in Verbindung mit einer akzeptablen Raupenformierung und fehlerfreien Anbindung an den Trägerwerkstoff wurden Richtwerte für Pendel- und Beschichtungsparameter herausgearbeitet und in der Tabelle 3.4 zusammengestellt. Die Angaben in der Tabelle beziehen sich auf ein- bzw. mehrlagige Proben- und Flächenbeschichtungen mit dem Trägerwerkstoff S355 und den Schichten aus Nickelbasiswerkstoffen.

Beschichtungsparameter		Pendelparameter / Beschichtungsgeometrie	
Pilotstrom	10 A	Pendelbreiteneinstellung	22 – 25 mm
Schweißstrom	140 – 180 A	Pendelbreite	25 – 28 mm
Pulvermenge	14 - 18 g/min	Pendelgeschwindigkeit	35 mm/s
Schweißgeschwindigkeit	3,3 m/h	Pendelbeschleunigung	50 %
Stromabsenkung Endkrater		Überlappung	2,0 – 3,0 mm
Plasmagas	Argon 4.8 2 l/min	Einzelraupenanzahl je Beschichtung	4 - 9
Pulverfördergas	Argon 4.8 4 l/min	Beschichtungsdicke einlagig	3,0– 5,0 mm
Schutzgas	Argon + 5% H_2 6,5 l/min	Beschichtungsdicke zweilagig	4,0 – 7,0 mm

Tab. 3.4: Beschichtungs- und Pendelparameter für die Flächenbeschichtungen

Bei den eisenbasierten Beschichtungen mussten einige Parameter entsprechend angepasst werden. Die Stromstärke betrug zwischen 150A und 210A, die Pulvermenge zwischen 25 und 28 g/min und das benötigte Pulverfördergas bis zu 8 l/min.

3.2.2.4 Probenherstellung

Aus den beschichteten Probenblechen wurden anschließend die entsprechenden Proben für die Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen mittels Nasstrennschleifen herausgetrennt. Die Proben besitzen dabei eine quadratische Grundfläche mit einer Kantenlänge von ca. 20 mm. Nach dem Trennen wurden die Proben allseitig an den Stirnseiten geschliffen, um möglichst glatte Flächen und annähernd gleiche Abmessungen der einzelnen Proben zu gewährleisten. Die Oberflächen der Proben wurden nicht mechanisch bearbeitet, um schon ab den ersten Tests anwendungsgerechte Bedingungen herzustellen. Die Probenhöhen differierten somit je nach Schichtaufbau und -höhe und wurden jeweils zwischen 11 und 14 mm gemessen.

Weitere Proben wurden aus beschichteten Rohren mit dem Durchmesser von 38 mm hergestellt, indem diese mit dem Nasstrennschleifverfahren in ringförmige Segmente mit einer Länge von 20-30 mm getrennt wurden. Die Stirnseiten wurden anschließend durch Schleifen mechanisch bearbeitet.

3.2.2.5 Schweißtechnologische Untersuchungen

An den mit den beschriebenen Schweißverfahren hergestellten Proben wurden umfangreiche schweißtechnologische Untersuchungen durchgeführt. Über die Variation der Pulverzusammensetzung wurde eine Optimierung im Hinblick auf die Schichtqualität (Raupenformierung, Rissauftreten, Porenbildung) vorgenommen. Die hergestellten Schichten wurden durch Sichtprüfung nach dem Trennen und im Bedarfsfall durch Querschliffe beurteilt. Dabei erfolgte eine Prüfung der hergestellten Beschichtungen auf eine fehler-freie Anbindung an den Substratwerkstoff und auf eine geringe Aufmischung mit diesem. Gegebenenfalls wurden die Schweiß- und Pendelparameter oder die Legierungszusammensetzungen optimiert. Weiterhin wurden diese Schichten hinsichtlich ihrer mechanischen Eigenschaften (Festigkeit, Erosionsbeständigkeit) charakterisiert und entsprechende Proben zur Untersuchung ihrer Korrosionsbeständigkeit (in Laborver-suchen unter simulierten Bedingungen der Müllverbrennung) gefertigt.
Mit den optimierten Beschichtungstechnologien erfolgten Musterbeschichtungen an Demonstratorbauteilen wie Stahlblechen oder -rohren.

3.2.2.6 Musterbeschichtungen

Die Flächenbeschichtungen wurden nach der Beschichtungstechnologie in Abb. 3.8 rechts auf kleineren Blechen bzw. Abb. 3.8 links vorwiegend auf größeren Blechen hergestellt. Die mehrlagigen Beschichtungen, auf der linken Seite dargestellt, erfolgten dabei unter Verwendung von Pufferlagen aus der Legierung Alloy 59 um eine gute Anbindung an den Grundwerkstoff zu erreichen und die auftretende Rissgefahr zu minimieren. Da sich diese Vorgehensweise für die Beschichtung großer Flächen in Müll- u. Biomasseverbrennungsanlagen als unwirtschaftlich erweisen würde, wurde diese Vorgehensweise später nicht weiter verfolgt.

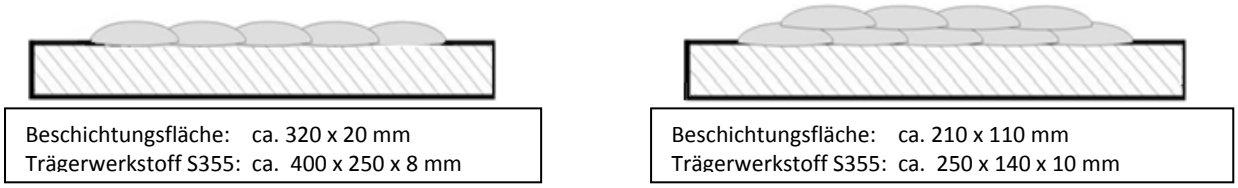


Abb. 3.8: Beschichtungsaufbau Flächenbeschichtungen

Es wurde überwiegend, ohne Vorwärmung des Trägerwerkstoffes und einer Aufspannung der Stahlbleche auf den Schweißtisch gearbeitet. Die Trägerwerkstoffoberfläche wurde zu Beginn überschliffen und entfettet. Es erfolgte ein fortlaufendes Beschichten ohne Zwischenwärmung mit abschließender Abkühlung an ruhender Luft. Eine kurze Säuberung bzw. Entfernung oxydischer Bestandteile der Beschichtung wurde nach jeder Einzelraupe durchgeführt.
Bei den Fe-basierten Legierungen mit höheren Al-Anteilen musste die benötigte Fördergasmenge wegen der durch Entmischungserscheinungen des Mischpulvers schlechten Förderbarkeit nach oben korrigiert werden. Dies konnte im Einzelfall bis zur doppelten Menge (8 l/ min) an benötigtem Fördergas führen.

Neben den Flächenbeschichtungen wurden weitere Fertigungsmuster auf rohrförmigen Trägerwerkstoffen hergestellt. Dazu Rohrabschnitte aus Baustahl mit dem Durchmesser von 60 mm und einer Wandstärke von 3 mm als Grundmaterial verwendet. Es wurde ohne Vorwärmung gearbeitet. Aufgrund der geometrisch bedingten schlechten Wärmeableitung musste die verwendete Stromstärke entsprechend auf 110 A abgesenkt werden. Die Raupenbreite wurde auf 5 mm reduziert und die Schweißgeschwindigkeit auf 7,2 m/h er-höht. Diese Maßnahmen dienten einer deutlichen Reduzierung der Streckenenergie und ermöglichten die Beschichtung der Rohrstücken mit einer sich ringförmig aneinander fügenden Einzelraupe. In Abb. 3.9 ist das Prinzip der Beschichtung auf einem Rohrstück schematisch dargestellt.

Beschichtungsfläche: ca. 110 mm x Ø 70 mm
Trägerwerkstoff S355: ca. 250 mm x Ø 60 mm

Abb. 3.9: Beschichtungsaufbau Rohrbeschichtung

3.3 Thermisches Spritzen

Während des berichteten Projektverlaufs wurden Untersuchungen zur Entwicklung der Spritzzusatzwerkstoffe, der Überprüfung ihrer Spritzbarkeit und der Optimierung der Spritzparameter von ausgesuchten Werkstoffen durchgeführt. Die Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion der ausgewählten Werkstoffsysteme wurde ausgewertet.

3.3.1 Werkstoffsysteme

Wie oben im Teil 3.2.2.2 beschrieben, wurden die Werkstoffgruppen auf Basis von Voruntersuchungen am KWI in die Untersuchungen einbezogen: NiCrSi, NiAl, FeCrAl, TiAl. Als Referenzwerkstoff wurde die Legierung Alloy 625 (NiCrMoNb) eingesetzt. Die Tabelle 3.5 enthält die Liste der untersuchten Werkstoffsysteme, die Form des Zusatzwerkstoffes und dabei applizierten Spritzverfahren.

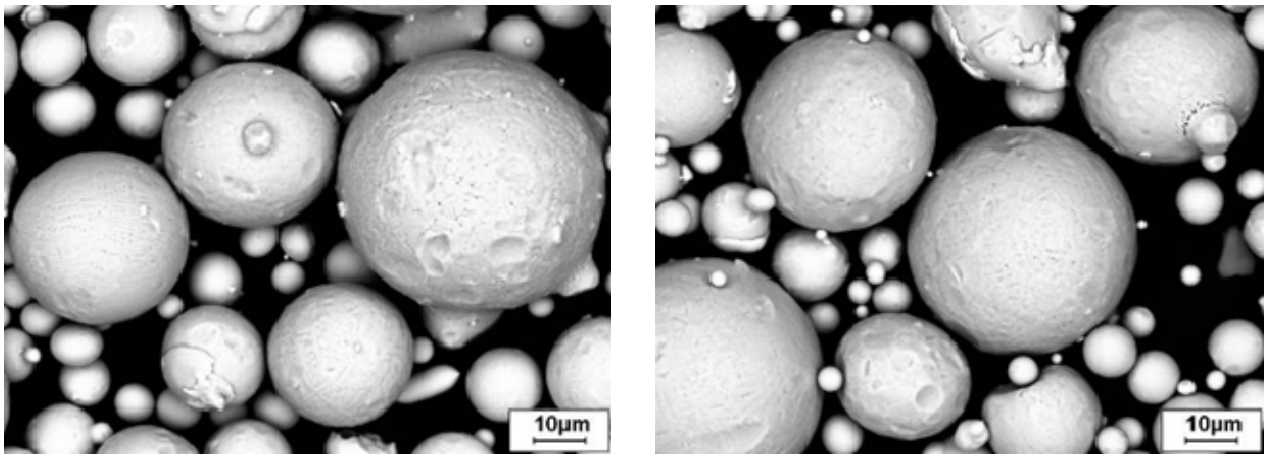
Werkstoff	Zusatzwerkstoffform	Spritzmethode
Alloy 625	Pulver	HVOF: K2, DJ2700
Alloy59	Pulver	HVOF: K2, DJ2700
Ni95/Al5	Pulver/Draht	HVOF: K2, LiBo
Ni80/Al20	Pulver/Draht	HVOF: K2, LiBo
Ni69/Al31	Pulver	APS
Fe-10Cr-3B-2Al-0.7C	Fülldraht	LiBo
Fe-10Cr-2.5B-6Al	Fülldraht	LiBo
Fe-5Cr-2B-12Al	Fülldraht	LiBo
Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C	Pulver	HVOF: K2
Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C + 10Al	HEM-Pulver	HVOF: K2
Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C + 20Al	HEM-Pulver	HVOF: K2
ALCRO - Fe-22Cr-5Al	Draht	LiBo
Ti/Al	Fülldraht	LiBo

Tab. 3.5: Liste der Werkstoffe, die mittels thermischen Spritzverfahren appliziert wurden

3.3.1.1 Ni-Basis-Legierungen

Referezwerkstoffe

Als Referenzwerkstoffe wurden die kommerziell eingeführten Spritzzusätze Alloy59 (NiCr23Mo16Al, Kornfraktion < 45 µm) und Alloy 625 (NiCr22Mo9NbFe, Kornfraktion < 53 µm) eingesetzt. Die Pulvertopografie ist in der Abb. 3.10 dargestellt. Die Chemischen Zusammensetzungen der verwendenden hochlegierten Referenzwerkstoffe sind in der Tabelle 3.6 aufgeführt.



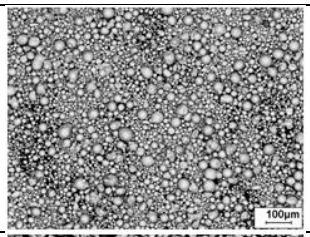
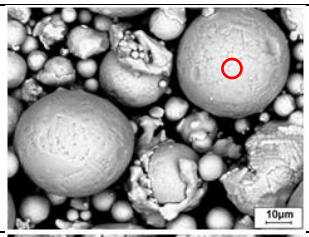
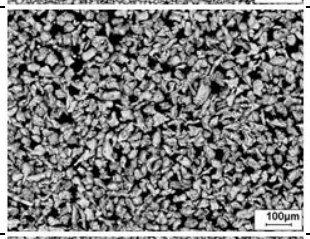
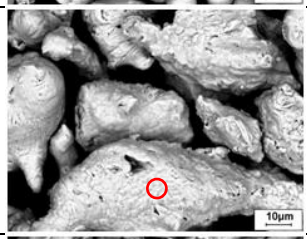
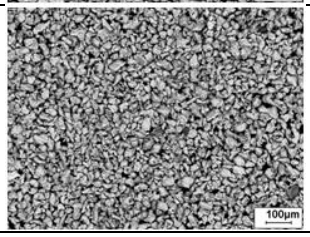
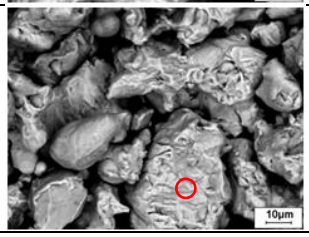
a b

Abb. 3.10: Topografie und Gefüge der Spritzpulver: a - Alloy 59, b - Alloy 625

	S	P	C	Si	Al	Ti	Mn	Nd	Fe	Mo	Cr	Ni
Alloy 59	0,005	0,015	-	0,1	0,1-0,4	-	0,5	-	1,5	15,0-16,5	22,0-24,0	Rest
Alloy 625	0,015	0,015	0,1	0,5	0,4	0,4	0,5	3,15-4,15	5,0	8,0-10,0	20,0-23,0	Rest

Tab. 3.6: Chemische Zusammensetzung der Referezwerkstoffen

Mit dem Ziel, den Einfluss vom Aluminiumgehalt auf die Korrosionsbeständigkeit der nickelbasierten Werkstoffe zu bestimmen, wurden verschiedene Spritzwerkstoffe mit unterschiedlichem Ni-Al-Verhältnis untersucht (3.7).

	x100	x1000	Al Gw.-%/At.-%	O Gw.-%/At.-%
NiAl 95/5			6,8/13,1	1,3/4,2
NiAl 80/20			17,7/29,7	2,9/8,1
NiAl 69/31			38,9/49,9	8,6/18,7

Tab. 3.7: SE-REM-Aufnahmen und entsprechende chemische Analyse des Sauerstoffs- und Aluminiumgehalts der Ni-Al-Pulver. Mit rotem Punk ist die Fläche der EDX-Analyse bezeichnet.

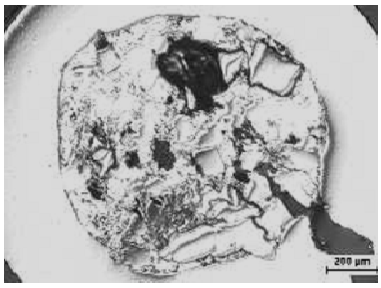
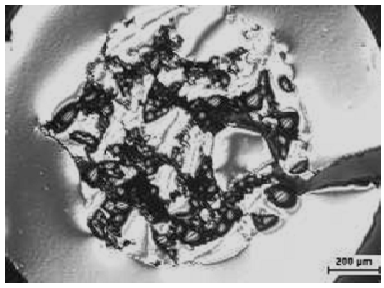
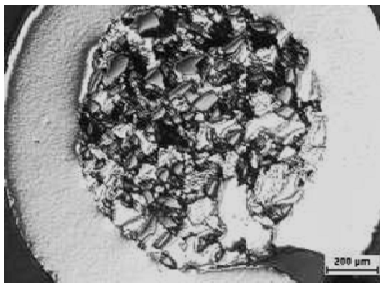
Dabei wurden Ni95/Al5 und Ni80/Al20 Legierungen sowohl in Form von Pulver als auch als Massivdraht eingesetzt und entsprechend mit HVOF- und Lichtbogenspritzverfahren verarbeitet. Die Ni69/Al31-Legierung wurde auf Grund der niedrigen Duktilität nur in der Pulverform hergestellt und mittels APS-Verfahren gespritzt.

Mittels EDX-Analyse wurde festgestellt, dass die Oxidation der Oberfläche der Ausgangspulver mit der Zunahme des Aluminiumgehaltes in untersuchten Ni-Al-Legierungen stark zunimmt (Tabelle 3.7). Die Topographie der Ni-Al-Pulver und die entsprechende chemische Analyse des Sauerstoffs- und Aluminiumgehalts sind in der Tabelle 3.7 zusammengefasst.

3.3.1.2 Fe-Basis

Fülldrähte

Im Rahmen des Projektes war geplant sämtliche Legierungsvarianten auf Eisen-Basis zu untersuchen, die bei FS1 entwickelt wurden.

		
Fe-10Cr-3B-2Al-0.7C	Fe-10Cr-2.5B-6Al	Fe-5Cr-2B-12Al
FD1	FD2	FD3

Tab. 3.8: Lichtmikroskopische Aufnahmen und chemische Zusammensetzung der Modell-Fülldrähte

Dabei ist der maximale Gehalt der Legierungselemente bei der Herstellung der Fülldrähte durch den Durchmesser des Drahtes und damit realisierbaren Füllungsgrad stark begrenzt. Drei Versuchs-Fülldrähte auf Fe-Basis mit und variablem Al-Gehalt (2, 6 und 12 Gew.-%), Tabelle 3.8, wurden mit dem konventionellen Durchmesser 1,6 mm hergestellt.

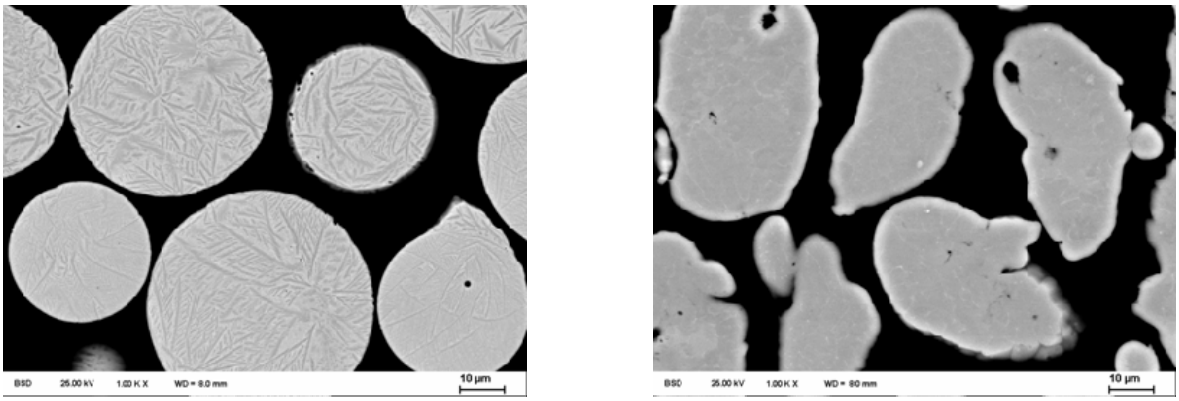
Ein eisenbasierter Massivdraht von der Fa. Praxair ALCRO (Fe-23.5Cr-5.3Al-0.65Si), ebenfalls mit dem Durchmesser 1,6 mm, wurde als Referezwerkstoff untersucht.

Pulver

Um die gewünschte chemische Zusammensetzung der Fe-Cr-Al-Legierungen, welche den durch FS1 als Massivmaterialen erarbeiteten entsprechen, zu erreichen, wurde das Hochenergiemahl-Verfahren eingesetzt. Das Verfahren ermöglicht die Darstellung der Zusammensetzung von Pulvermaterialien, welche mittels traditionellen Verdüsungsverfahrens nicht herstellbar sind.

Im Projekt wurden pulverförmige Zusatzwerkstoffe auf Eisenbasis mit unterschiedlichen Al-Gehalten entwickelt und mittels Hochenergiemahlen hergestellt (Tab. 3.5). Die Abbildung 3.11 zeigt rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der Schliffe der beiden Aus-

gangspulver: eisenbasiertes gasverdüstes (Fa. GTV: Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C) und technisch reines Aluminiumpulver (Abb. 3.11).



a b

Abb. 3.11: REM-Aufnahme Ausgangspulver: a – FeCrNiBC, b – Al.

Die Werkstoffherstellung erfolgte mittels eines hochenergetischen Mahlprozesses (HEM) in einer Kugelmühle Simoloyer CM08 der Firma Zoz (Abb. 3.12).

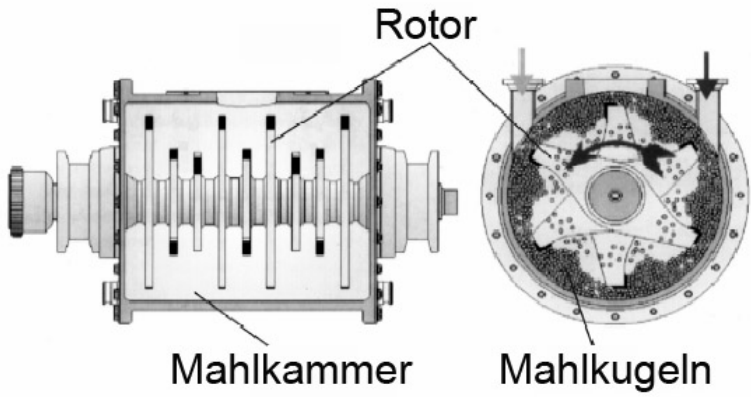


Abb. 3.12: Schematische Darstellung des Hochenergiemahlprozesses (HEM) [Quelle: Fa. Zoz]

Der Anteil der Aluminiumpulver lag dabei zwischen 10 und 30 Gewichtsprozent. Die Gesamtpulvermenge pro Mahlung betrug 800 g. Der Prozess fand unter Luftatmosphäre statt. Die Umdrehungsgeschwindigkeit des Rotors wurde periodisch zwischen neun Minuten bei 400 und einer Minute bei 700 U/min variiert, um Anbackungen in der Mahlkammer zu verhindern.

Die optimale Gesamtmahldauer wurde durch eine Probenentnahme in einstündigen Abständen und eine anschließende Gefügeanalyse bestimmt. Ziel war dabei die Erreichung eines maximalen Pulveranteils im Bereich der für den anschließenden Beschichtungsprozess geeigneten Spritzfraktion von 20-66 µm sowie eine möglichst homogene Verteilung der Komponenten.

Abbildung 3.13 zeigt das Gefüge der hochenergiegemahlenen Pulver von FeCrNiBC + Al nach 3 h Mahldauer. Erkennbar ist die für HEM-Prozesse typische Gefügefeinung. Die helleren Areale kennzeichnen Bereiche mit schwereren Elementen, hier demzufolge den eisenreichen Matrixwerkstoff. Dunkle Gebiete entsprechen den aluminiumreichen Bereichen.

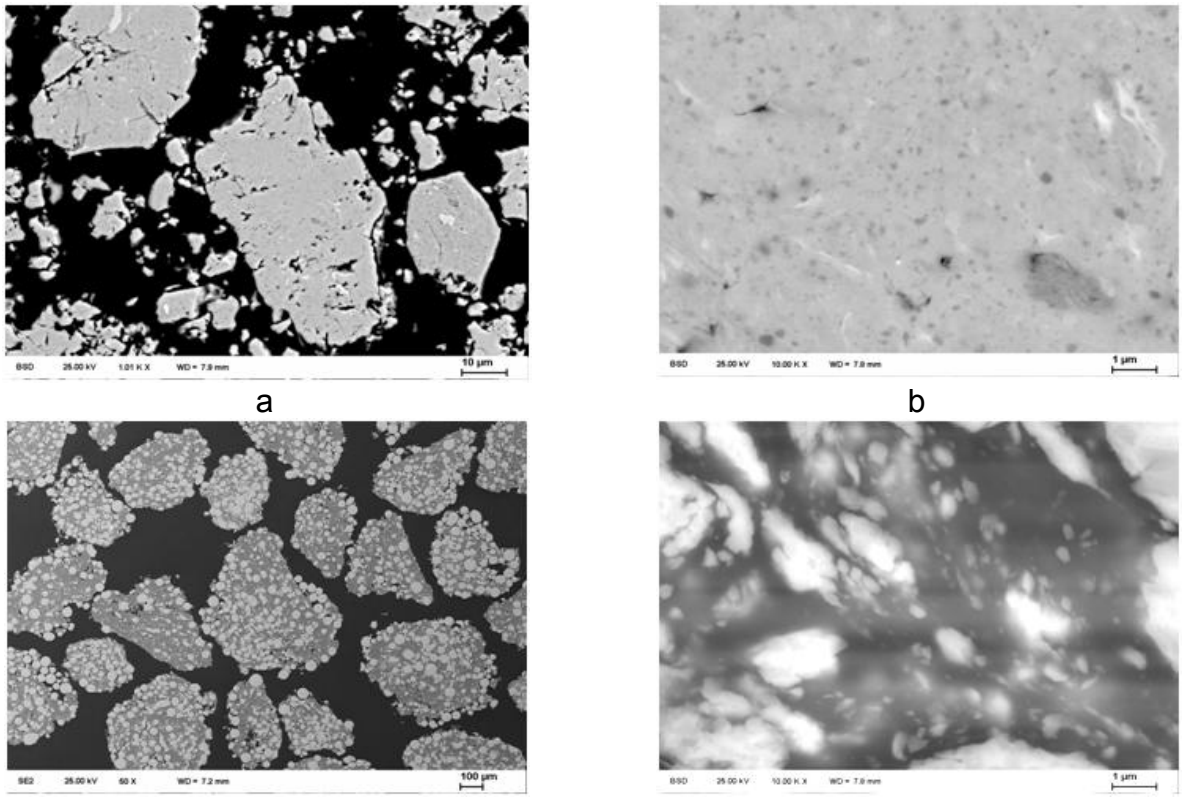


Abb. 3.13: Morphologie (a, c) und Mikrostruktur (b, c) von FeCrNiBC + Al HEM-Pulver nach 3 h Mahldauer: 10 Gw-% Al (a, c) und 20 Gw-% Al (b, d)

Ti-Al-Legierung

Zum Vergleich wurden auch exemplarisch Ti-50Al-Korrosionsproben mittels Lichtbogenspritzen mit Fülldraht hergestellt. Spritzparameter wurden hinsichtlich der minimalen Porosität optimiert und allseitig gespritzte Versuchsproben wurden hergestellt.

3.3.2. Schichtherstellung

Die Schichtapplikation der untersuchten Spritzzusatzwerkstoffe erfolgte mittels Lichtbogenspritzen (LiBo), Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) und Atmosphärischem Plasmaspritzen (APS). Dabei kamen der OSU-Lichtbogenspritzbrenner, das HVOF-Spritzsystem K2 bzw. der Plasmabrenner F6 der Firma GTV zum Einsatz.

Mit den genannten Schichtapplikationsverfahren wurden umfangreiche spritztechnologische Untersuchungen durchgeführt, wobei eine Optimierung im Hinblick auf die Schichtqualität (Struktur, Porosität, Mikrohärte, Rissneigung) vorgenommen wurde. Es wurden zuvor korundgestrahlte und in Ethanol ultraschallgereinigte Probenkörper beschichtet. Die Vorbehandlung der Proben erfolgte nach der in DIN EN 13507 und DIN EN ISO 11126 festgelegten Vorgehensweise. Für jeden Spritzzusatzwerkstoff wurden zunächst Vorversuche auf C45 Stahlproben mit den Abmaßen 20 × 30 × 4 mm^3 zur Bestimmung der optimalen Spritzprozessparameter durchgeführt.

Zur Verarbeitung den Drahtförmigen Zusatzwerkstoffe wurde das Lichtbogenspritzen eingesetzt. Die Beschichtungen wurden hierbei mit einer Anlage (OSU G30/2) mit dem offenen Düsensystem LD/U2 (OSU Maschinenbau GmbH, Duisburg) aufgebracht, Abbildung 3.14. Beim Lichtbogenspritzen werden die drahtförmigen Spritzzusätze in einem Lichtbogen abgeschmolzen und mittels Zerstäubergas, z.B. Druckluft, auf die vorbereitete Werkstückoberfläche geschleudert. Die Schichten wunden mit den Parametern, die in der Tabelle 3.9 dargestellt sind, gespritzt.

Abb. 3.14: Lichtbogenspritz-Anlage mit offenem Düsensystem

Tab. 3.9: Spitzparameter für Lichtbogengespritzten von Fülldrähte

Parameter	Einheit	Werte
Spannung	V	25
Strom	A	100
Vorschubdruck	bar	3
Zerstäubungsdruck	bar	3,5
Spritzabstand	mm	80-120

Für den HVOF-Prozess wurde das Sauerstoff-Brennstoffverhältnis variiert. Darüber hinaus wurden jeweils drei verschiedene Spritzabstände (d: 320 - 380 mm) eingestellt. Zwei verschiedene Brenner wurden eingesetzt: der flüssigbrennstoffbetriebenen GTV HVOF K2 Brenner und ethenbetriebene Brenner Sulzer Metco Diamond Jet Hybrid 2700 (entsprechend Abb. 3.15 und Abb. 3.16).

Eine Übersicht der gewählten Parameter für das GTV HVOF K2 System ist der Tabelle 3.10 zu entnehmen. Dabei wurden konstante Parameter für den Ar_2-Fluss (15 [slpm]) und die Pulverförderrate (80 [g/min]) festgelegt.

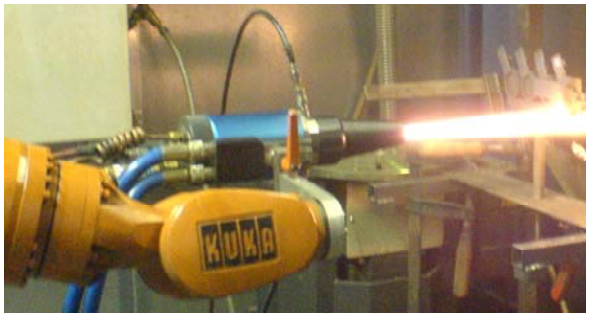


Abb. 3.15: Spritzanlage mit GTV K2 HVOF-System

Tab. 3.10: Spitzparameter für HVOF-Spritzten von Pulver

O_2-Fluss [slpm]	Kerosin [l/h]	λ	Brennkammer-druck, [bar]
880	25,0	1,02	8,0
900	21,5	1,21	7,7
900	18,5	1,40	7,1
850	24,5	1,01	7,7
850	20,2	1,20	7,2
890	18,0	1,42	6,9

Die Prozessparameter für Sulzer Metco Diamond Jet Hybrid 2700 System sind in der Tabelle 3.11 dargestellt. Dabei wurden konstante Parameter für den N_2-Fluss (500 [slpm]), den Ethen-Fluss (100 [slpm]) und die Pulverförderrate (80 [g/min]) festgelegt.

Abb. 3.16: GTV K2 HVOF-System

Tab. 3.11: Spitzparameter für HVOF-Spritzten von Pulver

O_2-Fluss, [slpm]	λ	Brennkammer-druck, [bar]
200	0,70	4,5
300	1,0	5,6
400	1,3	6,2
200	0,7	4,3
300	1,0	5,3
400	1,3	6,2

Das Spritzpulver NiAl 69/31 (Amperit von Fa HC Stark, Fraktion -45+5,6 µm) wurde mittels APS Plasmabrenner F6 der Firma GTV, Abb. 3.17, verarbeitet. Dabei wurde der H_2-Volumenstrom zwischen 5, 10 und 15 l/min variiert. Drei verschiedene Spritzabstände (*d*) wurden ebenfalls eingestellt. Eine Übersicht über die gewählten Parameter gibt Tabelle 3.12.

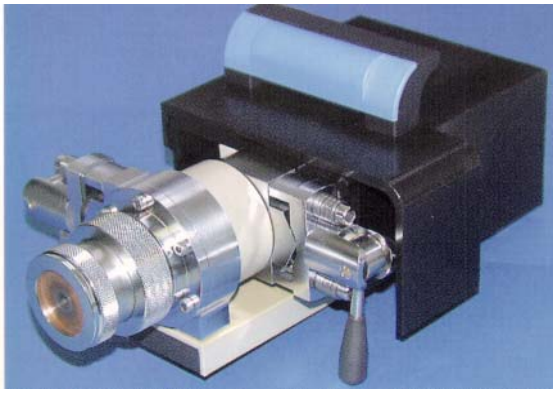


Abb. 3.17: GTV-F6-Plasmabrenner

Tabelle 3.12: Spitzparameter für APS-Spritzten von Pulver

Strom, [A]	600
Ar, [l/min]	50
H_2, [l/min]	10
Düse, [mm]	6
Trägergas, [l/min]	4
Pulverförderer, [g/min]	1×50
Öberflächengeschw. , [m/min]	60-90
Spritzabstand, [mm]	140

3.3.3 Spritzversuchsplanung

Bei der Planung und der Durchführung von Versuchen wurden die Methoden der statistischen Versuchsplanung angewandt. Diese sind für den Bereich thermisches Spritzen gut geeignet und erlauben mit möglichst kleinem Aufwand die Zusammenhänge zwischen Einfluss- und Antwortgrößen wie Spritzparameter und Schichteigenschaften festzustellen. Auch die Modelbildung und Auswahl optimaler Spritzparameter sind möglich [Sche74, Wilh09, Pier08, Dysh06].

3.3.4 Schichtcharakterisierung

Die Beschichtungen wurden hinsichtlich des Schichtaufbaus (Anbindung, Mikrostruktur, Poren) sowie der Schichteigenschaften (Härte, Zusammensetzung) charakterisiert.

3.3.4.1 Lichtmikroskopie und Härtemessungen

Von sämtlichen beschichteten Proben wurden metallographische Schliffe angefertigt. Dafür wurde zunächst mit Hilfe eines Trennschleifgeräts „Struers Discotom“ ein Probenstück aus den Rechteckproben entnommen. Anschließend wurden die Proben eingebettet (Einbettmittel Polyfast), geschliffen (Schleifpapierkörnung 80 bis 1200) und abschließend poliert (Poliertücher 6 µm Largo, 3 µm PAN, 1 µm NAP). Darüber hinaus wurden alle verwendeten Pulver in Epoxidharz eingebettet und metallographisch präpariert. Pulverschliffe wurden sowohl von den Ausgangswerkstoffen (verdüst, agglomeriert gesintert) als auch von den hochenergiegemahlenen Pulvern hergestellt. Die digitale Bildaufnahme erfolgte mittels eines OLYMPUS Auflichtmikroskops bei verschiedenen Vergrößerungen.

Mithilfe des für die quantitative Gefügeanalyse entwickelten Systems „Olympus a4i“ wurden sämtliche Schichten auf ihren prozentualen Porenanteil untersucht. Dazu wurden von jedem Schliff zehn lichtmikroskopische Aufnahmen angefertigt, anhand derer jeweils lokal die Porosität der Schichten gemessen werden konnte. Dabei wurden die Belichtungsbedingungen, Vergrößerungen und Auflösungen über die gesamte Versuchsdauer unverändert gelassen. Die Schichtdickenmessungen wurden mit der gleichen Software durchgeführt. Dafür wurden pro Probe vier Bilder angefertigt, mithilfe derer an jeweils drei parallelen Linien konstanten Abstands die Dicke der Spritzschicht gemessen wurde.

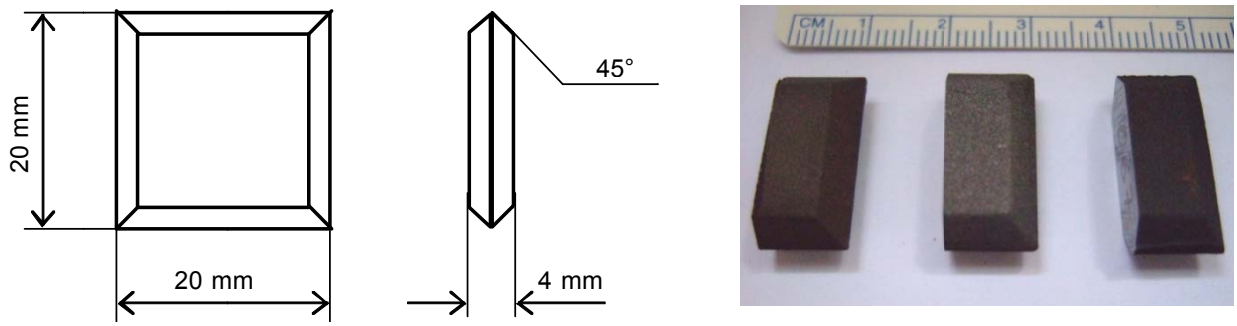
Die Kleinlasthärtemessungen wurden normgerecht gemäß DIN EN ISO 6507-1 und DIN EN ISO 4516 nach dem Vickers-Prüfverfahren durchgeführt. Es wurden für jede Schicht zehn Messwerte aufgenommen. Zum Einsatz kam ein Härteprüfgerät „Struers Duramin“. Die Eindringkraft betrug 300 p, die Eindringzeit 15 s.

3.3.4.2 Rasterelektronenmikroskopie

Von den Schliffen der Ausgangswerkstoffe und der gespritzten Schichten wurden rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen angefertigt. Zum Einsatz kamen ein Rasterelektronenmikroskop vom Typ LEO 1455VP und ein Feldemissions-Rasterelektronenmikroskop NEON40EsB. Die chemische Zusammensetzung der Ausgangspulver wurde mittels einer EDX-Flächenanalyse bestimmt.

3.3.5 Musterbeschichtungen

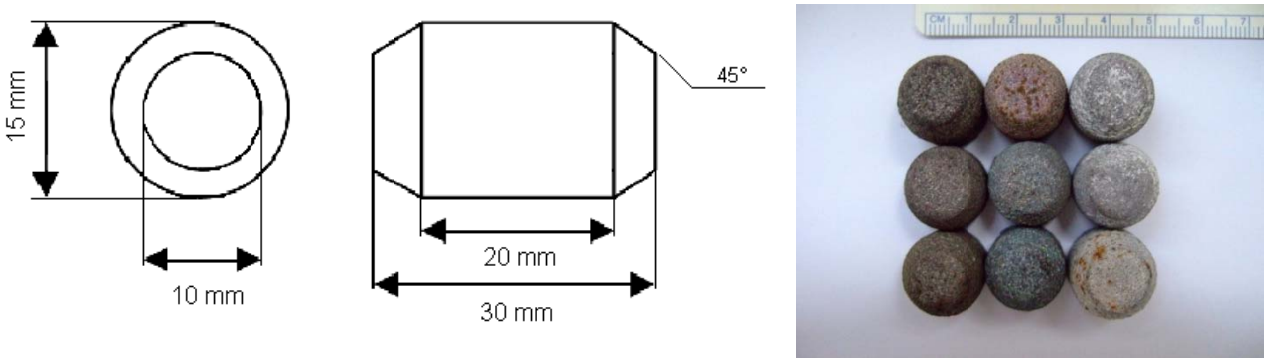
Die Korrosionsbeständigkeit der optimierten Beschichtungen wurde in Laborversuchen unter simulierten Bedingungen der Müllverbrennung untersucht. Unter diesen Extrembedingungen müssen die Proben allerseitig beschichtet werden, um einen Angriff der korrosiven Medien auf das Substrat zu vermeiden. Abbildung 3.18 stellt die Probengeometrie für HVOF- und APS-Beschichtungen dar. Die 45°-Phasen wurden gefräst. Alle Kanten und Ecken der Proben wurden abgerundet. Die Schichtdicke beträgt 300-350 µm.



a **b**

Abb. 3.18: Schematische Darstellung der mit dem Pulver beschichten Proben für Hochtemperatur-Korrosionstest - a; Aufnahme der getrennten Proben nach dem HT-Test – b.

Unter Berücksichtigung, dass sich beim Lichtbogenspritzen deutlich größere Spritzpartikel bilden, sowie dass die höhere Porosität in lichtbogengespritzter Schichten entsteht, wurden die Musterproben in diesem Fall in der Form von Zylindern (Ø: 16 mm, Länge: 30 mm) mit abgerundeten Seitenflächen (Abb. 3.19) gefertigt. Die Schichtdicke beträgt 900-1000 µm.



a **b**

Abb. 3.19: Schematische Darstellung der mit dem Draht beschichten Proben für Hochtemperatur-Korrosionstest - a; Aufnahme der getrennten Proben nach dem HT-Test – b.

4 Ergebnisse

4.1 Modellierung der Fe-Cr-Al Legierungen

4.1.1 Thermodynamische Betrachtung

Mit Hilfe der am DECHEMA-Institut vorhandenen Computerprogramme CHEMSAGE und HSC für thermodynamische Berechnungen wurden die Quasi-Stabilitätsdiagramme für jedes Legierungselement entwickelt. Eine Zusammenstellung der Beständigkeiten für die verschiedenen Metalloxide, Metallchloride und Metalloxichloride bei 600°C ist in Abb. 4.1 dargestellt. In diesem Diagramm sind die zwei Atmosphären (siehe 3.1.2.1 und 3.2.1.1) eingezeichnet, woraus das Verhalten der Elemente Al, Fe, Cr, Mo und Ni unter der jeweiligen Atmosphäre abgelesen werden kann.

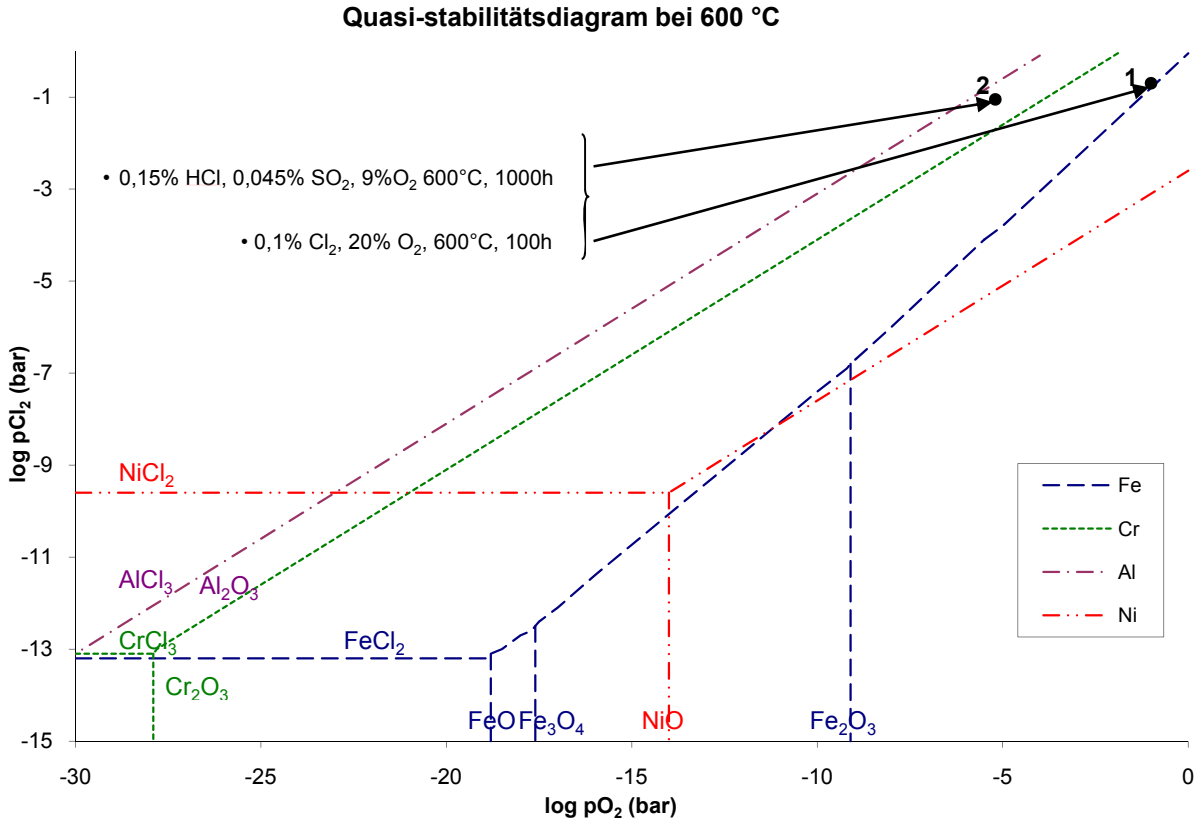


Abb. 4.1: Quasi-Stabilitätsdiagramm den untersuchten Legierungselemente bei 600°C.

Unter der ersten Atmosphäre können Aluminium und Chrom eine Schutzwirkung entwickeln. Unter der zweiten Atmosphäre kann hingegen nur noch Aluminium durch die Bildung von Aluminiumoxiden eine Schutzwirkung bieten. So hat Aluminium als Legierungselement unter beiden Atmosphären das Potenzial eine Aluminiumoxidschutzschicht auszubilden. Dieses positive Verhalten resultiert aus der hohen thermodynamischen Stabilität von Aluminiumoxid und der leichten Oxidbildungsfähigkeit des Aluminiums unter sauerstoffhaltigen Atmosphären.

4.1.2 Eigenschaften der Modellegierungen

Ein typisches Gefügebild ist in Abb. 4.1 dargestellt. Die Werkstoffe bestanden als Bulkwerkstoff aus kleinen Körnern mit einem durchschnittlichen Durchmesser von circa 200 µm.

Abb. 4.1: Lichtmikroskopisches Bild des Werkstoffs Fe-30Cr-10Al.

Um die thermischen Ausdehnungskoeffizienten zu bestimmen wurden die Proben mit Hilfe eines Dilatometers untersucht. Die Ergebnisse sind in Tabelle 4.1, zusammen mit den Mikrohärtewerten, dargestellt. Eine Versuchslegierung mit hohem Chrom- und Aluminiumanteil (Fe-30Cr-30Al) weist eine hohe Mikrohärte auf.

Legierungs-zusammensetzung (At.-%)	**Ausdehnungs-koeffizient (10^{-6}/K) (20 → 600 °C)**	**Mikrohärte, HV1**
Fe-10Cr-30Al	22.4	310
Fe-30Cr-10Al	13.1	249
Fe-30Cr-30Al	18.9	419
Fe-10Cr-20Al	14.2	249
Fe-20Cr-10Al	11.9	223

Tab. 4.1: Eigenschaften untersuchter Massivwerkstoffe.

4.2 Auftragschweißen

4.2.1 Ni-Basis

Die zu untersuchenden Werkstoffgruppen umfassen sowohl die Referenzwerkstoffe als auch Ni-Cr, Ni-Cr-Si-, Ni-Al und Ni-Cr-Al Legierungen. Mit dem PTA-Auftragschweißverfahren wurden die maximalen Legierungsanteile von Si und Al für die schweißtechnische Erzeugung von Auftragschichten ermittelt. In Tabelle 4.2 sind die Grenzwerte der Legierungsanteile Si und Al in verschiedenen Ni-Basislegierungen in Verbindung mit der Schweißstromstärke und dem Aufmischungsgrad dargestellt. Das Kriterium bestand jeweils in der Erzeugung ausreichend gut formierter, reproduzierbarer Schweißraupen, ohne sichtbare Risse, welche sich zur Anfertigung von Proben zur nachfolgenden Hochtemperaturauslagerung eignen.

Werkstoffsystem	**max. Legierungsanteil [Gew.-%]**		**Härte [HV]** (max.)	**Stromstärke [A]**	**Auf- mischung [Gew.-%]**
	ohne Pufferlage	**mit Pufferlage (Alloy 59)**			
NiAl,	7,5	40*	470	160	15
NiCr (80/20, 70/30, 50/50)		nicht untersucht	300	150	< 10
mit Al	10	nicht untersucht	330	165	10
mit Si	12	nicht untersucht	660	150	14
Alloy 59					
mit Al	7,5	30	630	160	9,5
mit Si	10	15	600	150	
Alloy 625					
mit Al	7,5	30	650	160	14,5
mit Si	10	15	545	150	8

* ab 10% Al schlechte Formierung

Tab. 4.2: Nickelbasierte Versuchswerkstoffe für Auftragschweißen

Neben den Vergleichswerkstoffen (Alloy 625, Alloy 59) wurden Nickel und verschiedene Ni-Basiswerkstoffe (NiCr, Alloy 625, Alloy 59) mit höheren Al- und Si-Gehalten auftraggeschweißt und aus schweißtechnischer Sicht bewertet.

Um die Rissgefahr zu beherrschen und eine gute Formierung zu erreichen sind in der Regel Pufferschichten zur Verbesserung der mechanischen Kompatibilität mit gut schweißgeeigneten Ni-Legierungen (z.B. Alloy 59) notwendig, Abb. 4.2.

Abb. 4.2: NiAl 60/40 ohne Pufferlage (links) und NiAl 60/40 auf Pufferlage Alloy 59 (rechts)

Ohne Pufferlage können maximal 10 % Al bzw. 15 % Si-Gehalt rissfrei und gut formiert realisiert werden, Abb. 4.3. Si-haltige Beschichtungen sind dabei stärker rissanfällig, während sich Al-haltige Schichten schlechter formieren. Die geringste Rissanfälligkeit zeigen NiCr-Werkstoffe, die ohne Al- und Si-Zusätze in unterschiedlichen Zusammensetzungen ohne Pufferlage verschweißt werden können.

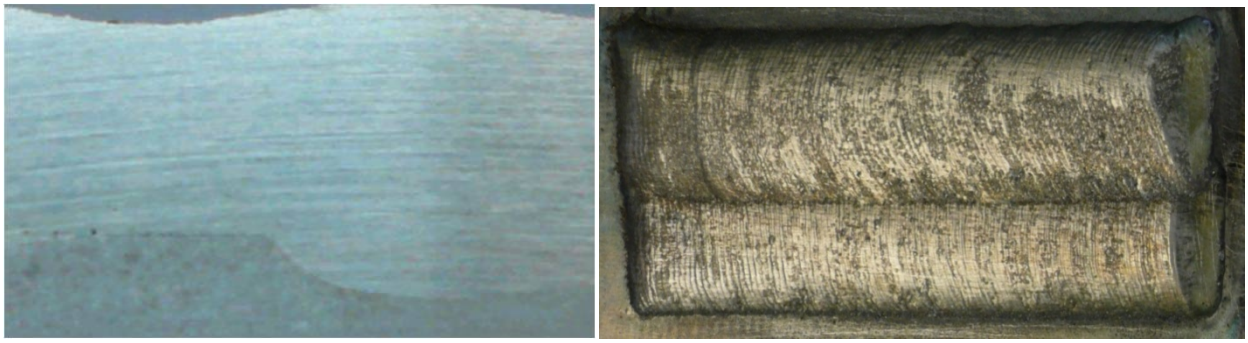


Abb. 4.3: Querschliff NiCrAl 80/20/10, Pufferlage Alloy 59 (links) NiCr 80/20 Auftragschweißung (rechts)

Weiterhin wurde festgestellt, dass bei vermehrter Zugabe von Si die Aufmischung mit dem Grundwerkstoff ein wesentliches Problem darstellt, Abb. 4.4 links.

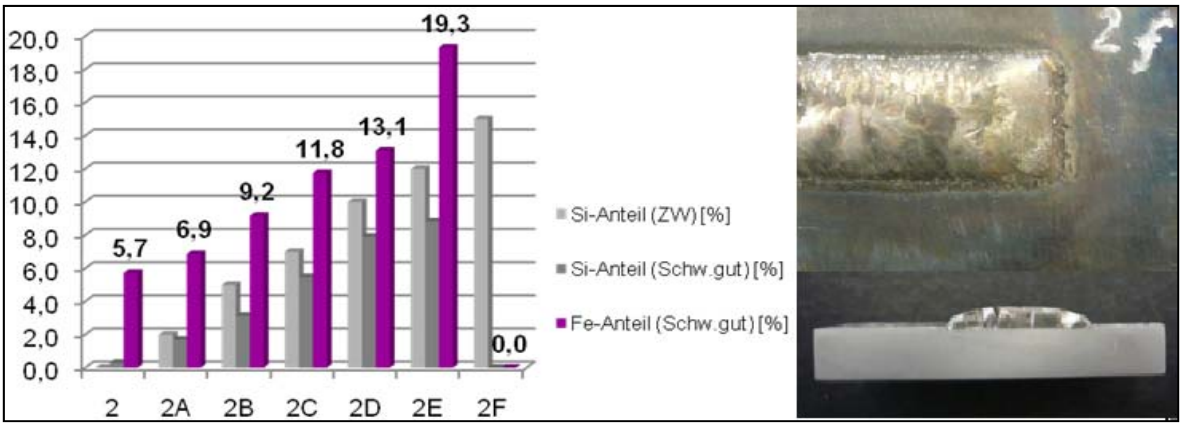


Abb. 4.4: Aufmischung Ni-20Cr in Abhängigkeit vom Si-Anteil (links) und Probe Ni-20Cr +15% Si (rechts)

Die Härte, siehe Tabelle 4.3, und Sprödigkeit der erzeugten Schichten steigen gleichfalls mit zunehmendem Si-Anteil signifikant an. Dabei liegt der maximal schweißtechnisch verar-beitbare Si-Anteil bei 12%. Wie in Abb. 4.4 rechts zu sehen, führen höhere Si-

Gehalte aufgrund zunehmender Werkstoffversprödung zu Rissbildung und Materialabplatzungen.

Ni-20Cr + Si-Anteil [%]	**0**	**2**	**5**	**7**	**10**	**12**	**15**
Härte [HV]	133	152	186	295	586	660	821

Tab. 4.3: Härtesteigerung mit zunehmendem Si-Gehalt bei Ni-20Cr Versuchswerkstoffen

Der Aufmischungsgrad, und somit der Fe-Anteil in der Beschichtung wurde durch Reduzierung der Streckenenergie mittels entsprechender Variation der Schweißparameter verringert.

Eine Zugabe von bis zu 10 Gew.-% Ti zu den Ni-Basislegierungen erwies sich als schweiß-technisch realisierbar und hinsichtlich der Optimierung der Oberflächenqualität als vorteil-haft. Die zusätzlich mit Ti legierten Ni-Basiswerkstoffe zeigten eine Verbesserung der Raupenformierung und des Nahtaussehens, tendierten jedoch auch zu verstärkter Riss-bildung. Dies wurde bei der Beschichtung größerer Stahlbleche als Musterbauteile be-sonders deutlich. Weiterhin lässt sich durch die Zugabe von Titan die Beschichtungshärte erheblich steigern. Dies scheint hinsichtlich der Verminderung von Erosionserscheinungen ein wichtiges Kriterium, welches für die zusätzliche Legierung mit Titan in geringen Anteilen spricht. Die Härtezunahme in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt ist für Si-haltige Ni-Basislegierungen und für Al-haltige Legierungen in Abb. 4.5 dargestellt.

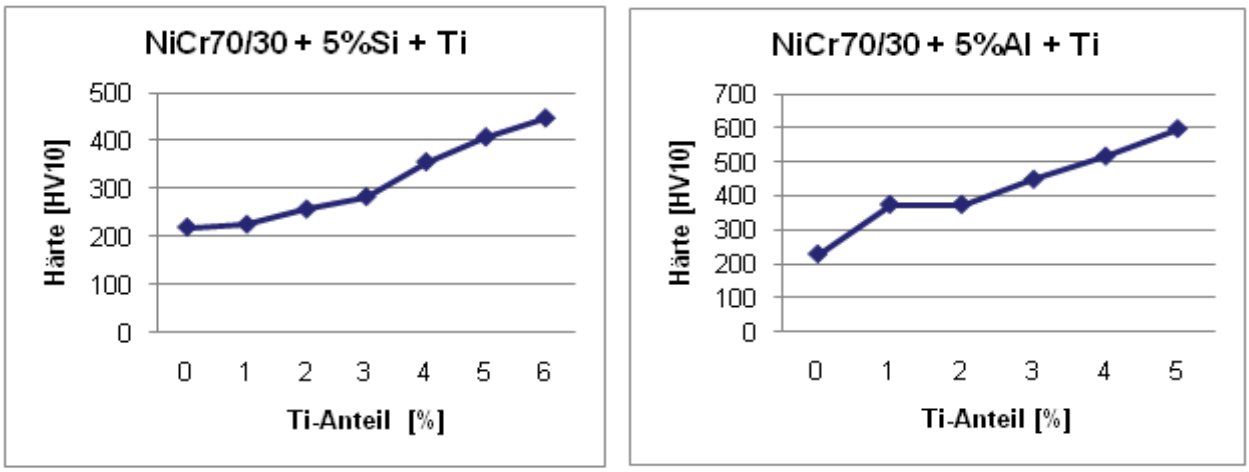


Abb. 4.5: Härte in Abhängigkeit vom Ti-Gehalt.

In der nachfolgenden Abb. 4.6Abb. 4.64 sind beschichtete Fertigungsmuster dargestellt. Als Beschichtungswerkstoff wurde Ni-20Cr-7Si gewählt. Die erzeugten Beschichtungen weisen eine nur mäßige Raupenformierung und eine raue, ungleichmäßige Oberfläche auf. Jedoch konnten auch durch Prüfung nach dem Farbeindringverfahen (Rot-Weiß-Prüfung) keine Risse festgestellt werden. Lediglich im Anfangs- und Endgraterbereich sind einige Anzeigen zu sehen, welche vermutlich durch Mikroporen und Überstand bzw. Überwulstung der Schweißraupen verursacht worden sind. Diese Erscheinungen können durch die Verwendung von Anfangs- und Endkraterblechen vermieden werden, sodass es möglich ist größere Bauteile mit der Legierung Ni-20Cr-7Si fehlerfrei herzustellen. Optimierungspotential besteht hinsichtlich der Ausbildung der Beschichtungsoberfläche, welche durch ihre raue, ungleichmäßige Struktur erhebliche Angriffspunkte für Erosions-vorgänge bietet.

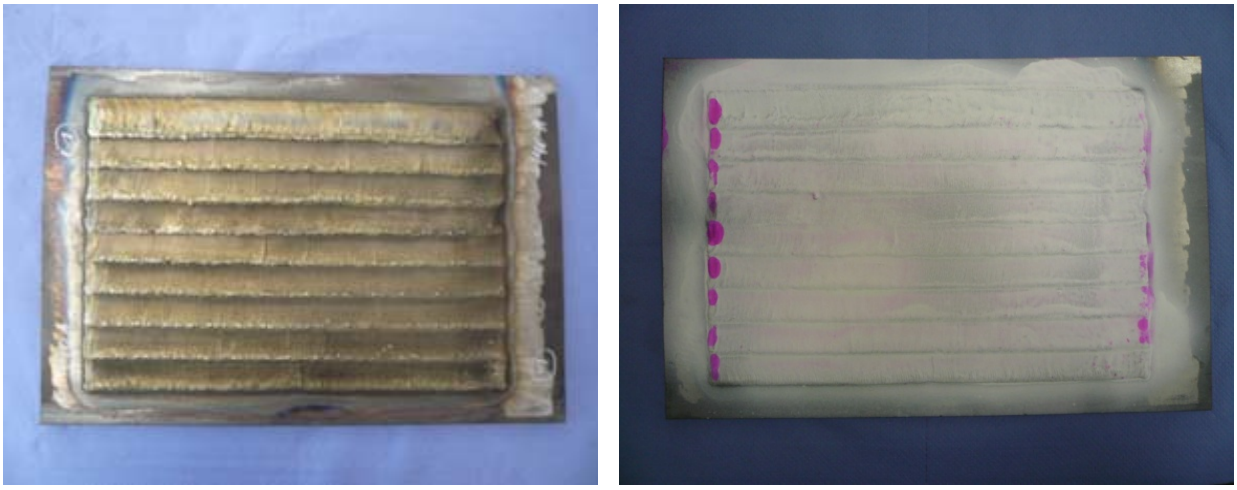


Abb. 4.64: Muster mit Ni-20Cr-7Si vor (links) und nach Farbeindringprüfung (rechts)

Durch Zulegieren von Titan konnte die Oberflächenqualität der beschichteten Bauteile erheblich verbessert werden. Die gesamten Schweißraupen formierten sich besser, die Oberfläche wurde feinschuppiger und glatter. Besonders unter Erosionsangriff sollte sich diese verbesserte Oberflächenstruktur als vorteilhaft erweisen. Nachteilig hingegen wirkt sich die durch Titanzugabe hervorgerufene Rissanfälligkeit aus. Insbesondere kommt dies in Verbindung mit Aluminiumanteilen in der Beschichtung zum Tragen. In Abb. sind sowohl die verbesserte Oberflächenqualität als auch die Rissbildung durch die kombinierte Zugabe von Al und Ti zu sehen.

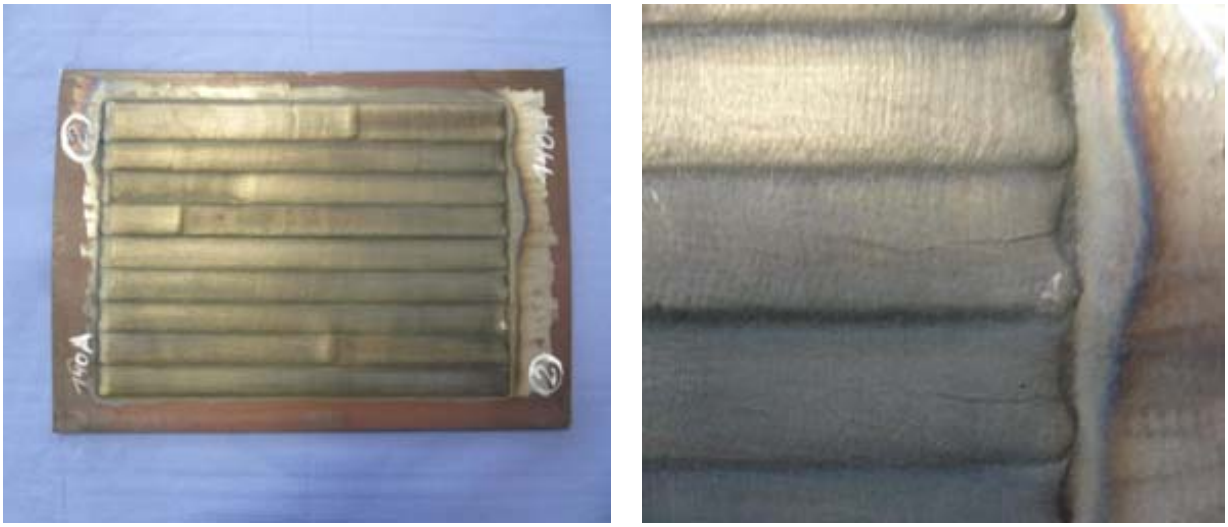


Abb. 4.7: Muster mit Ni-20Cr-5Al-8Ti (links) und Detailansicht der Risse (rechts)

Bei weiteren Flächenbeschichtungen wurde festgestellt, dass sich die Rissgefahr bei der Zugabe von 3% Titan erheblich verringert. Das hergestellte Muster aus Ni-20Cr-7Si-3Ti konnte rissfrei gefertigt werden, das Muster aus Ni-20Cr-5Al-3Ti weist nur sehr feine, vereinzelte Risse auf. Die Verbesserung der Oberflächenbeschaffenheit blieb weitgehend erhalten.

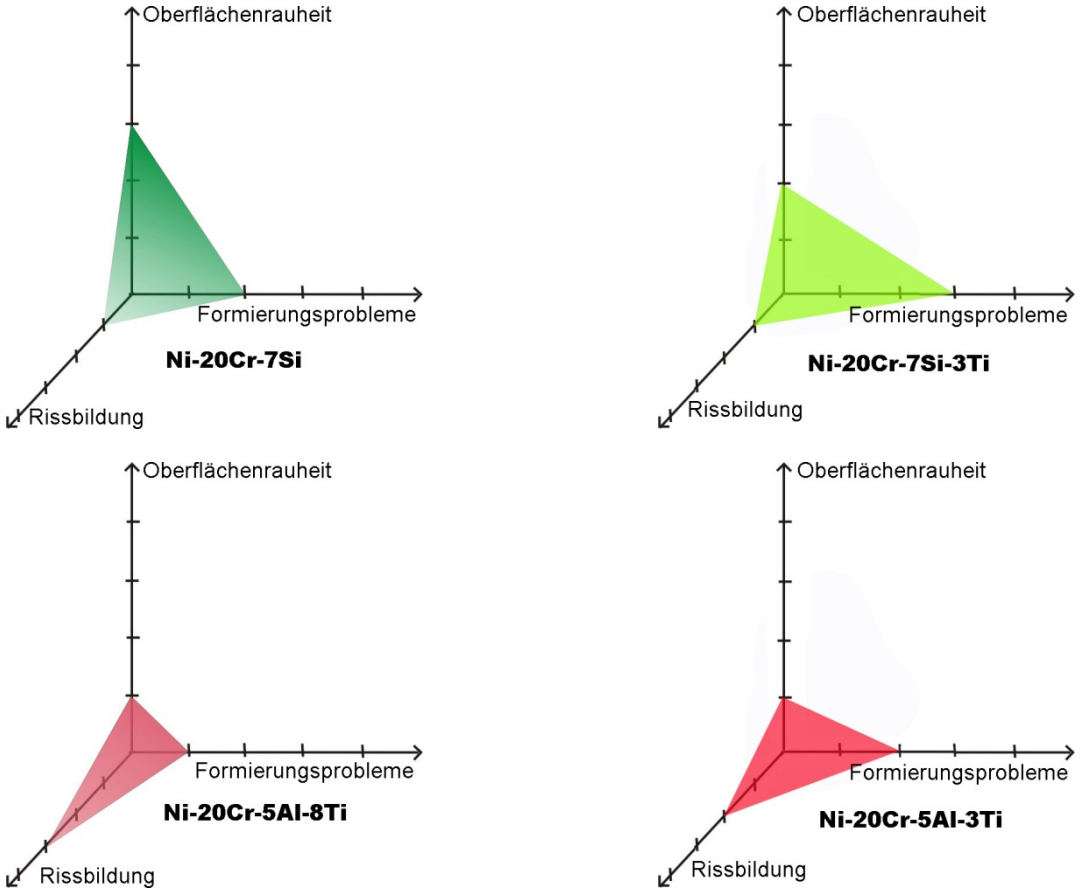


Abb. 4.8: Beeinflussung der Schichteigenschaften durch Zugabe von Titan

Die Entwicklung der Beschaffenheit der Beschichtung unter der Zugabe von Ti ist in den oben abgebildeten Grafiken (Abb.) dargestellt. Bei den oberen zwei Grafiken ist zu beachten, dass die noch vorhandene Rissbildung auf Anfangs- und Endkraterbereiche bezogen ist und durch die oben beschriebenen Maßnahmen verhindert werden kann.

Nach den abgeschlossenen Untersuchungen mittels PTA-Auftragschweißen wurden entsprechend den erzielten Ergebnissen Ni-basierte Fülldrähte mit einem Al-Anteil von 5% bzw. einem Si-Anteil von 7 % entwickelt, durch ein Mitglied des PbA hergestellt und mit dem MIG-Verfahren schweißtechnisch verarbeitet. Die genaue chemische Zusammensetzung der Fülldrähte ist nachfolgender Tabelle 4.4 zu entnehmen.

	NiCrAlTi		**NiCrSiTi**	
	Variante 1	Variante 2	Variante 1	Variante 2
Ni	Basis	Basis	Basis	Basis
C	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	<0,1	<0,1	7	7
Mn	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cr	20	20	20	20
Ti	1	1	1	1
Fe	4,9	1,45	5,3	1,5
Al	5	5	0	0

Tab. 4.4: chem. Zusammensetzung der Ni-Fülldrähte

Zur Untersuchung der Aufmischung mit dem Grundwerkstoff wurden einlagige und zweilagige Beschichtungen wie folgt hergestellt:

- NiCrAlTi /V1 (einlagig, zweilagig)
- NiCrAlTi /V2 (einlagig, zweilagig)
- NiCrSiTi /V1 (einlagig, zweilagig)
- NiCrSiTi /V2 (einlagig, zweilagig)

Die Verarbeitbarkeit der Fülldrähte wird als gut eingeschätzt. Es konnten mit allen Legierungsvarianten rissfreie Schichten ohne Poren und Bindefehler sowohl einlagig als auch zweilagig hergestellt werden, Abb. 4.9. bis Abb. 4.12. Bei den zweilagigen Beschichtungen wurde vereinzelt eine vermehrte Spritzerbildung festgestellt, Abb.4.12.

Abb. 4.9: NiCrAlTi V1, einlagig

Abb. 4.10: NiCrAlTi V1, zweilagig

Abb. 4.11: NiCrSiTi V2, einlagig

Abb. 4.12: NiCrSiTi V2, zweilagig

Zur Bestimmung des Aufmischungsgrades und des chemischen Zusammensetzung der auftrag-geschweißten Schichten wurden anschließende Untersuchungen mit dem Glimmentladungsspektrometer (GDOES) vorgenommen. Die ermittelten Werte sind in Tabelle 4.5 dargestellt.

	NiCrAlTi				NiCrSiTi			
	Variante 1		Variante 2		Variante 1		Variante 2	
	einlagig	zweilagig	einlagig	zweilagig	einlagig	zweilagig	einlagig	zweilagig
Ni	54,5	65,2	46,1	59,2	55,3	60,7	53,5	67,4
C	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01
Si	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	3,7	4,4	3,3	3,9
Mn	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1	<0,1
Cr	15,9	16,3	14,4	19,4	15,9	18,5	15,6	18,1
Ti	1,2	1,3	0,9	1,3	1,1	1,2	0,9	1,1
Fe	22,1	10,7	34,1	13,6	23,9	15,2	26,7	9,5
Al	6,4	6,6	4,5	6,6	0,0	0,0	0,0	0,0

Tab.4.5: GDOES- Analyse der chem. Zusammensetzung der MIG-Auftragschichten

Im Unterschied zum Plasmapulverauftragschweißen konnten, durch die Verarbeitung mit dem MIG-Verfahren verursacht, erwartungsgemäß wesentlich höhere Fe-Anteile in den erzeugten Schichten ermittelt werden. Diese Eisenanteile repräsentieren dabei die durch den stärkeren Einbrand hervorgerufene erhöhte Aufmischung mit dem Grundwerkstoff, welche naturgemäß mit der Anzahl der Lagen abnimmt. Durch die angewandte Strichraupentechnik entstehen zudem lokale Unterschiede im Aufmischungsgrad, die Homogenität in der chemischen Zusammensetzung ist insgesamt schlechter als bei mit dem PTA-Verfahren auf-traggeschweißten Schichten. Damit tritt der Einfluss des bereits im Zusatzwerkstoff ent-haltenen Eisens in den Hintergrund. Selbst bei zweilagigen Beschichtungen lässt sich der Fe- Anteil in der Schicht nur schwierig auf unter 10% begrenzen. Ein negativer Einfluss von Si auf die Erhöhung des Aufmischungsgrades, wie beim PTA-Verfahren, konnte nicht fest-gestellt werden. Jedoch kam es zu erheblichen Differenzen des Si-Gehaltes zwischen Zu-satzwerkstoff und Auftragschicht, welcher durch verstärkten Abbrand von Si erklärbar ist.

4.2.2 Fe-Basis

Die Fe-Basislegierungen (Fe-Cr-Al-Werkstoffe) wurden hinsichtlich der Schweißbarkeit und der zu erreichenden Schichtqualität untersucht. Es sollten dabei zunächst maximale Gehalte an Aluminium in der Auftragschicht erreicht werden. Dazu wurde eine große Anzahl Proben mit verschiedenen Cr- und Al Gehalten gefertigt, Tab. 4.6.

Anteil [Gw.-%]	***FeCrV15***	***316 L***	**Gruppe 1**	**Gruppe 2**	**Gruppe 3**	**Gruppe 4**
Al	5	10	10	15	20	30
Cr	17	17	25, 30, 35, 40	15, 25	10, 12, 20, 30	10, 20

Tab. 4.6: Eisenbasierte Versuchswerkstoffe für Auftragschweißen (geordnet nach Al-Gehalt)

Unter anderem wurden die von der Forschungsstelle 1 als Massivwerkstoff positiv bewerteten Legierungen auch schweißtechnisch hergestellt und entsprechende Proben für Korrosionsversuche gefertigt. Da der Al-Gehalt bei der als am korrosionsbeständigsten bewerteten Legierung relativ gering war (5%), ließ sich diese schweißtechnisch problem-

los erzeugen. Jedoch trat bereits eine Verschlechterung der Formierung der Schweißraupen auf.

Bei den schweißtechnologischen Untersuchungen weiterer Legierungen wurden jedoch in einer Vielzahl der geschweißten Proben Mikrorisse beobachtet. Dabei wurde festgestellt, dass ein Auftreten von Mikrorissen bereits ab 10% Al-Anteil beginnt und mit zunehmendem Cr-Gehalt weiter verstärkt wird. Außerdem trat durch das Zulegieren von Al eine Verschlechterung der Schweißraupenformierung auf. Mit der Erhöhung des Al-Gehaltes der erzeugten Legierungen nehmen die Spritzerbildung während des Schweißens und die Formierungsprobleme ständig zu. Wie in Abb. 10 links ersichtlich, führen diese bei ca. 30%-Al zur vollständigen Deformation der Schweißraupen, einhergehend mit zahlreichen Makrorissen. Trotz erheblicher Erhöhung der Stromstärke auf 210 A (und damit der Streckenenergie) ist keine sichere Anbindung an den Grundwerkstoff mehr zu erreichen, die Schicht platzt teilweise oder vollständig vom Substrat ab.

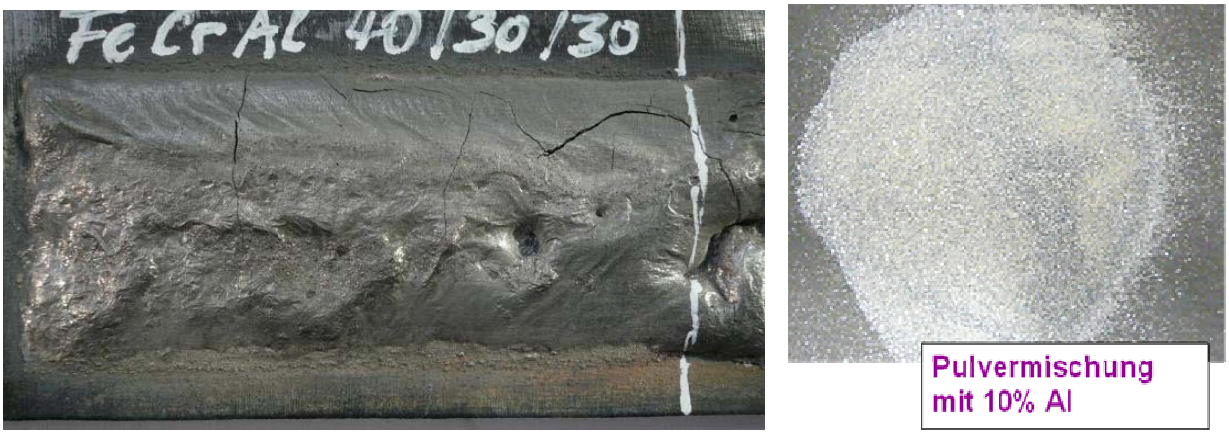


Abb. 4.10: Deformierte Raupe, Legierung Fe-30Cr-30Al (links) und inhomogenes Mischpulver (rechts)

Ein weiteres Problem besteht in der Inhomogenität der hergestellten Mischpulver aufgrund großer Unterschiede in der Dichte ihrer einzelnen Komponenten, Abb. 4.10 rechts. Weitere Ursachen können auch unterschiedliche Kornformen der Ausganspulver sowie unterschiedliche Kornfraktionen dieser darstellen.

Legierungs-anteil Al [Masse-%]	*Legierungssystem* **bzw. Cr-Anteil [Masse-%]**	**Härte [HRC]**	**Rissauftreten (Mikrorisse)**	**Stromstärke[A]**
5%	*FeCrV15*	62,3	keine Risse	180
10%	*316 L*	45,0	stark	180
10%	**25%**	24,2	sehr gering	200
10%	**30%**	32,0	gering	180
10%	**35%**	36,5	stark	210
10%	**40%**	34,0	stark	200
15%	**15%**	23,5	sehr stark	200
15%	**25%**	31,9	sehr stark	185
20%	**10%**	26,0	mäßig	200
20%	**12%**	27,1	mäßig	210
20%	**20%**	26,6	stark	200
20%	**30%**	30,2	sehr stark	205
30%	**10%**	28,2	sehr gering	200
30%	**20%**	29,4	sehr stark	210

Tab. 4.5: Bewertung von Fe-Basislegierung (geordnet nach dem Al-Gehalt)

Die Tab. 4.5 zeigt die Bewertung der Rissanfäliigkeit der mit den PTA-Verfahren erzeugten Schichten in Abhängigkeit ihrer Legierungsbestandteile. Dabei wird deutlich, dass ein Zulegieren von mehr als 10 Gew.% Aluminium nicht zu Beschichtungen führt, welche für einen Einsatz im Hochtemperaturkorrosionsschutz geeignet sind. Durch ihre verstärkte Neigung zur Rissbildung ist die Gefahr der Durchlässigkeit der Schicht für aggresive Medien gegeben.

Mit geringen Aluminumanteilen lassen sich dennoch gut gebundene, fest haftende Beschichtungen auf Stahlsubstraten erzeugen. Exemplarisch ist in Abb. links eine mit der Legierung Fe-20Cr-5Al beschichtete Probe dargestellt. Auch diese Legierungen mit geringen Al-Anteilen zeigen bereits Einschränkungen bei Schichtausbildung und Raupenformierung. Diese werden vorwiegend durch die verschlechterte Förderbarkeit des mit Al ange-reicherten Pulvers bzw. dessen inhomogene Zusammensetzung verursacht.

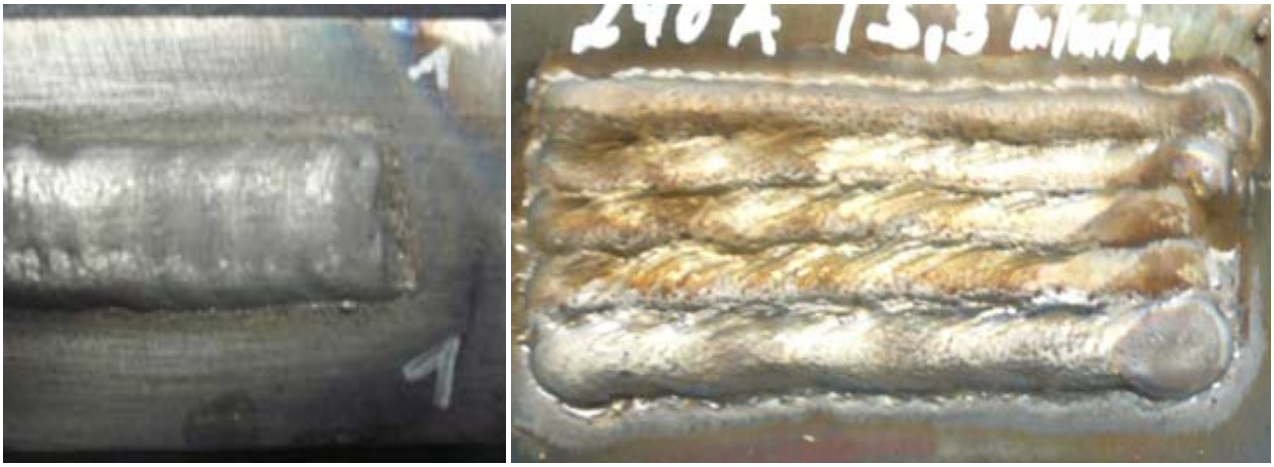


Abb. 4.11: Fe-20Cr-5Al PTA-Schweißraupe (links) und Fe-22Cr-5Al Fülldrahtschweißung (rechts)

Fülldrähte mit ähnlicher chemischer Zusammensetzung, wie Fe-22Cr-5Al, wurden mit dem MSG-Verfahren verarbeitet. Da bei diesem Verfahren ein im Vergleich zum PTA-Verfahren höherer Aufmischungsgrad nicht zu vermeiden ist, wurden die Proben auch zweilagig geschweißt. Damit sollen an der Probenoberfläche möglichst die Eigenschaften des reinen Schweißguts zu Tragen kommen. Es ließen sich sowohl einlagig (Abb. 4.11rechts) als auch zweilagig (Abb. 4.12 links) Proben herstellen, welche die Anforderungen der Sicht-prüfung er-füllten.

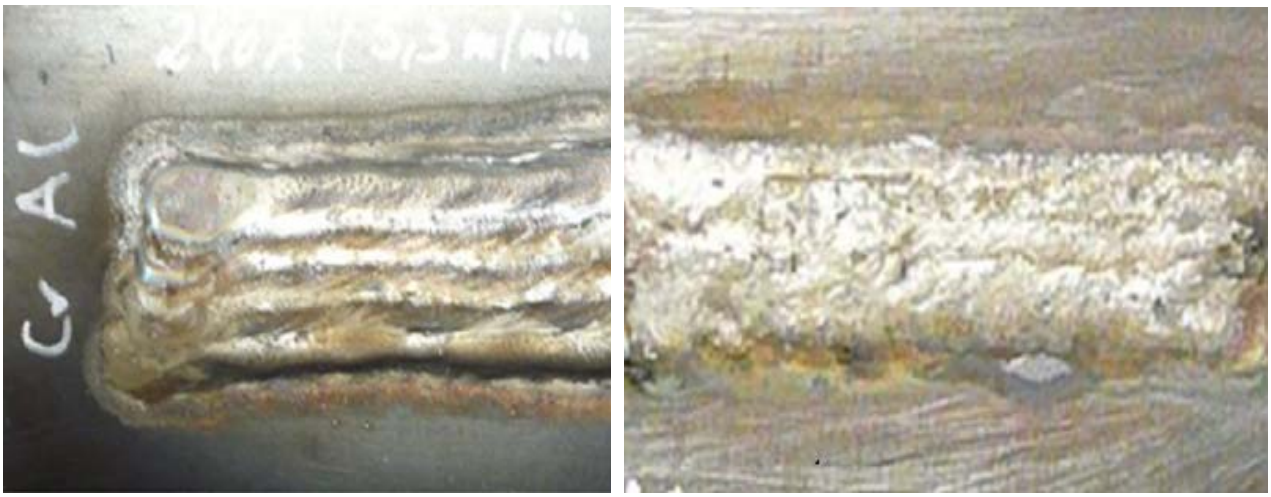


Abb. 4.12: Fe-22Cr-5Al mit MSG, zweilagig (links) und Fe-12,5FeCr-6B_4C/SiC-6Al mit WIG (rechts)

In Abb. 4.12 rechts ist die Schweißung mit dem Versuchsfülldraht der Zusammensetzung Fe-12,5FeCr-6B_4C/SiC-6Al dargestellt, welcher aufgrund seiner schlechten Draht-förderbarkeit nur mit dem WIG-Verfahren verschweißt werden konnte. Mit diesem Verfahren ließ sich jedoch eine gut an den Grundwerkstoff gebundene Schicht ohne sichtbare Risse herstellen. Ein weiterer Fülldraht mit der chemischen Zusammensetzung Fe-6Mo-6W-7,5 Al-5B_4C wurde mit dem MSG-Verfahren geschweißt. Trotz Vorwärmung des Grundwerkstoffs auf 400°C konnte dieser nicht rissfrei aufgetragen werden. In Abb. ist der Querschliff und die Oberfläche der entsprechenden Probe zu sehen. In den rot markierten Bereichen wurden feine Risse quer zur Schweißrichtung festgestellt.

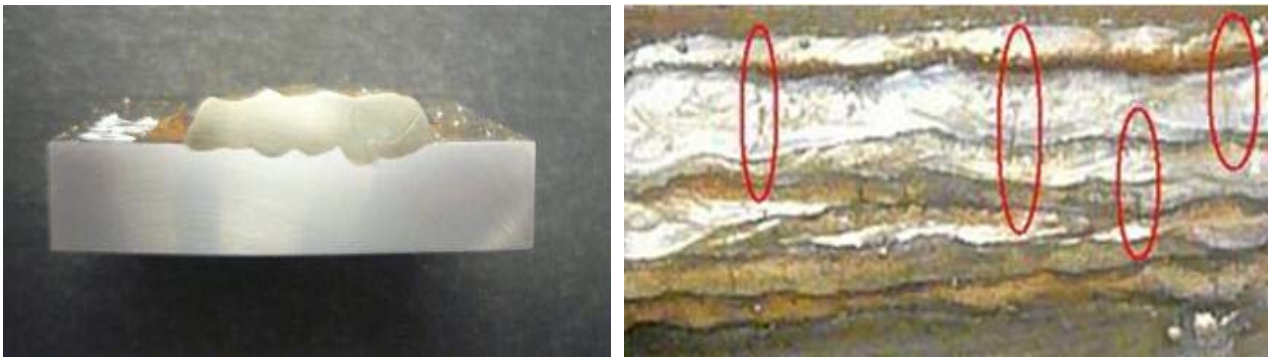


Abb. 4.13: Querschliff (links) und Oberfläche von Fe-6Mo-6W-7,5 Al-5B_4C mit MSG geschweißt (rechts)

Nach abgeschlossener Probenfertigung folgte als nächster Arbeitsschritt die Herstellung von Demonstrator- bzw. Musterbauteilen mittels Plasma-Pulver-Auftragschweißen. Die prinzipielle Vorgehensweise ist in Abschnitt 3.2.2.6 beschrieben. Bei der Musterfertigung

mit der Legierung Fe-25Cr-10Al, siehe Abb. 4.13 rechts, konnten neben der sehr schlechten Raupenformierung und einer rauen, sehr unregelmäßig ausgebildeten Ober-fläche nur wenig sichtbare Risse festgestellt werden. Nach anschießendem Überschleifen der Schicht wurde durch Farbeindringprüfung eine, sich netzartig ausbreitende, Struktur feiner Risse sichtbar, Abb. 4.14 rechts.

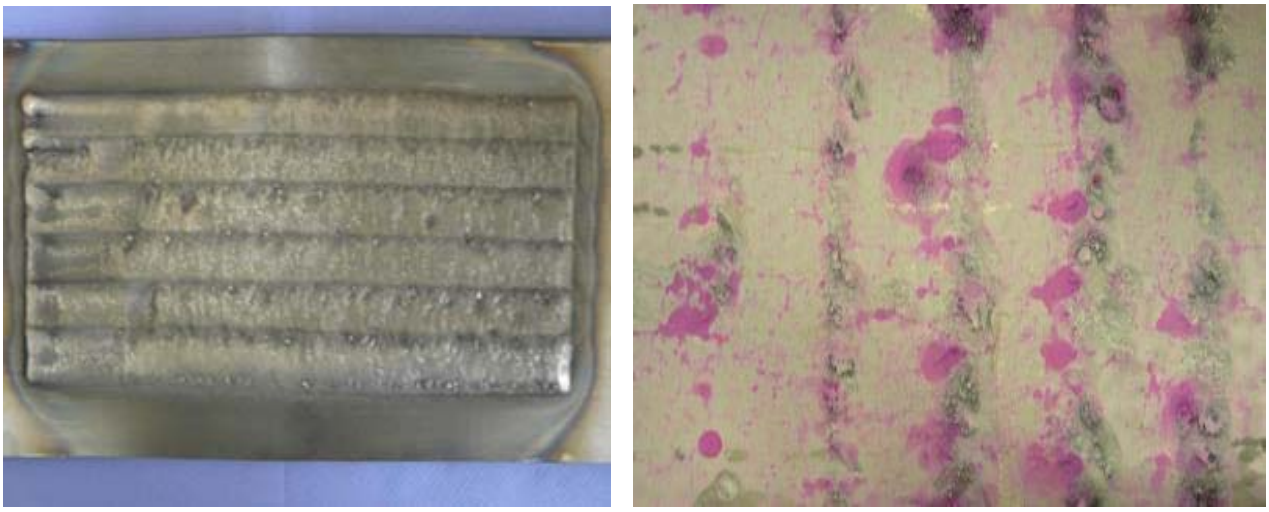


Abb. 4.14: Muster mit Fe-25Cr-10Al (links) und Farbeindringprüfung,Fe-25Cr-10Al (rechts)

Damit erscheinen eisenbasierte Legierungen nur mit einem Masseanteil von unter 10% Al zur Erzeugung von Beschichtungen für industrielle Anwendungen in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen als geeignet. Bei höheren Al-Gehalten ermöglichen die bei der Beschichtung größerer Bauteile mit dem PTA-Verfahren nicht zu vermeidenden Mikrorisse das Eindringen von Chlor und anderer aggressiver atmosphärischer Be-standteile, sodass während eines längeren Einsatzzeitraums das Durchdringen und anschließende Ablösen der Schicht vom Substrat befürchtet werden muss.

Im Anschluss wurde der Grenzwert des Al-Anteils ermittelt, um bei der Beschichtung größerer Flächen rissfreie Ergebnisse zu erhalten. Dazu wurde der Al-Gehalt zunächst auf 7 bzw. 5% abgesenkt und zwei entsprechende Fertigungsmuster hergestellt. Diese wiesen eine relativ glatte, gut formierte Oberfläche auf. Beim Muster mit 5% Al kam es an einigen Stellen es durch die bereits beschriebene, eingeschränkte Pulverförderbarkeit zu Fehlstellen, die anschließend durch nochmaliges Überschweißen ausgebessert wurden, Abb. 4.15a. Bei der anschließenden Farbeindringprüfung wurden an diesen Stellen Risse festgestellt, sodass die Legierung offensichtlich zwar zur Beschichtung größerer Flächen geeignet scheint, aber das Ausbessern eventuell auftretender Fehlstellen nicht funktioniert. Bei der Verwendung von in der entsprechenden Zusammensetzung verdüsten Pulvern sollte dieses Problem jedoch nicht mehr auftreten, da es in erster Linie durch Inhomogenitäten der Mischpulver verursacht wird.

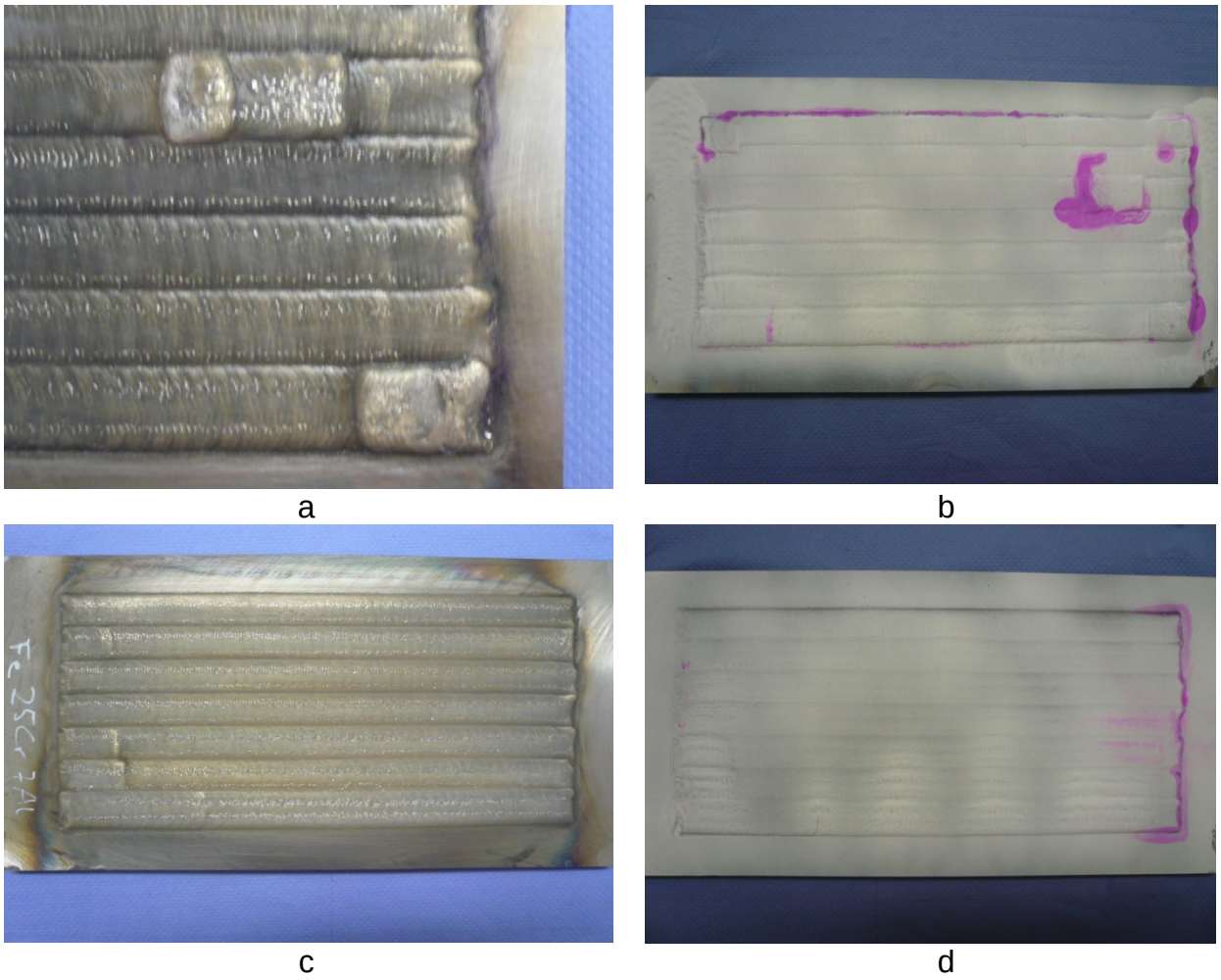


Abb. 4.15: Fertigungsmuster von Fe-25Cr-5Al (a, b) und Fe-25Cr-7Al (c, d) Beschichtungen. Oberflächen nach dem Schweißen (a, c) und nach der Farbeindringprüfung (b, d)

Auch bei der Musterschweißung mit 7% Al traten diese Probleme nicht auf. An einigen Stellen musste jedoch aufgrund einer Verstopfung des Brenners während des Schweißprozesses neu angesetzt werden, Abb. 4.15.a. Auch dies ist auf Inhomogenitäten des Pulvers zurückzuführen welche eine Verstopfung des Ringspalts und der Pulveraustrittskanäle im Brenner, durch zusammengesinterte Pulverbestandteile, verursachen. Die Legierung Fe-25Cr-7Al ist ansonsten zur Beschichtung größerer Flächen geeignet, die Oberfläche ist glatt, gut formiert und entspricht den Kriterien der Sichtprüfung. Auch bei der anschließenden Farbeindringprüfung konnten keine Risse festgestellt werden. Wie in Abb. 4.15, d dargestellt, kam es lediglich im Anfangs- und Endkraterbereich zu einigen Anzeigen. Da die Beschichtung sonst absolut fehlerfrei erzeugt werden kann, ist der mögliche Aluminiumgehalt in einer Eisenbasislegierung mit einem Chromanteil von 25% bei ca. 7% Al festzusetzen.

Zum Abschluss der Musterfertigung wurde ein Proberohr mit dem Durchmesser von 60 mm und einer Wandstärke von 3 mm mit der Legierung Fe-25Cr-7Al beschichtet. Durch die notwendige Reduzierung der Streckenenergie (Verringerung der Stromstärke, Erhöhung der Schweißgeschwindigkeit, Verkleinerung der Raupenbreite) kamen die Nachteile in der Pulverförderbarkeit und der Formierungsfähigkeit der Schweißraupen bei der Beschichtung von Rohrstücken mehr zur Geltung: Wie in Abb. 4.16 zu sehen, ist die Beschichtungsqualität mit der Legierung Fe-25Cr-7Al unzureichend.

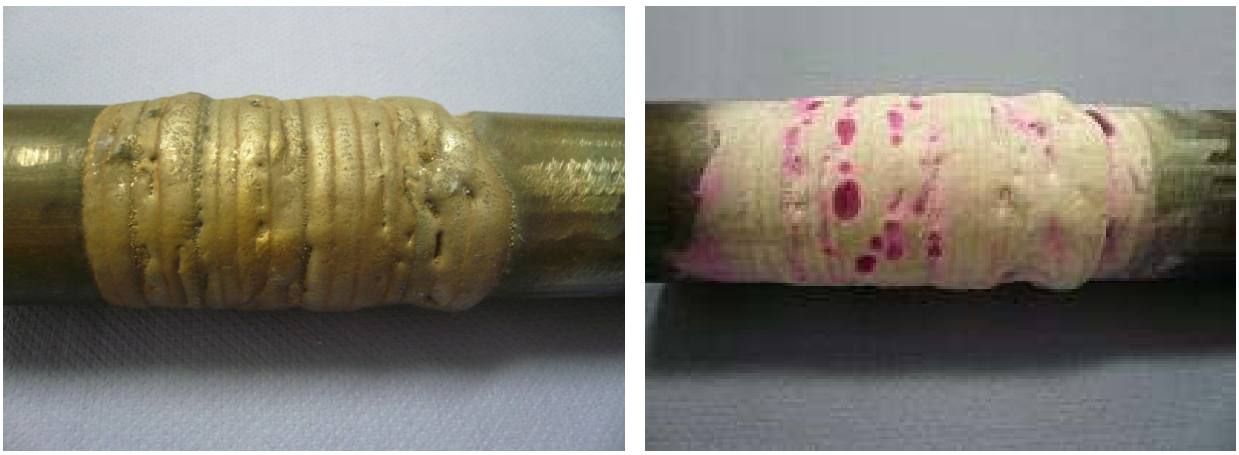


Abb. 4.16: Musterbeschichtung auf Rohrstück vor (links) und nach der Farbeindringprüfung (rechts)

Abb. Auch die in 4.16 rechts zu sehenden zahlreichen Anzeigen der anschließend durchgeführten Farbeindringprüfung sind dabei mehr auf Oberflächendefekte zurückzuführen, als auf Risse. Dennoch wird dieses Legierungssystem für die Rohrbeschichtung in Müllverbrennungsanlagen als nicht geeignet eingeschätzt.

4.2.3 Ti-Basis

Die Herstellung von Beschichtungen aus TiAl auf Stahlwerkstoffen war, trotz umfangreicher Maßnahmen, schweißtechnisch nicht möglich. Durch die Umstellung des Schutzgases auf Argon ohne Wasserstoffanteil (STARGON 4.8), die Verwendung einer speziell konstruierten Nachschleppdüse (Abb. links) und die Durchführung einer entsprechenden Wärmenachbehandlung konnte die Rissbildung nicht verhindert werden. Aufgrund hoher Werkstoffversprödung ließen sich keine rissfreien Schichten mit TiAl-Legierungen herstellen. Exemplarisch ist dies in Abb. 4.17 rechts dargestellt. Auch die Beschichtungsversuche auf zusätzlich geschweißten Pufferlagen aus verschiedenen Ni-Basislegierungen führten nicht zum Erfolg.

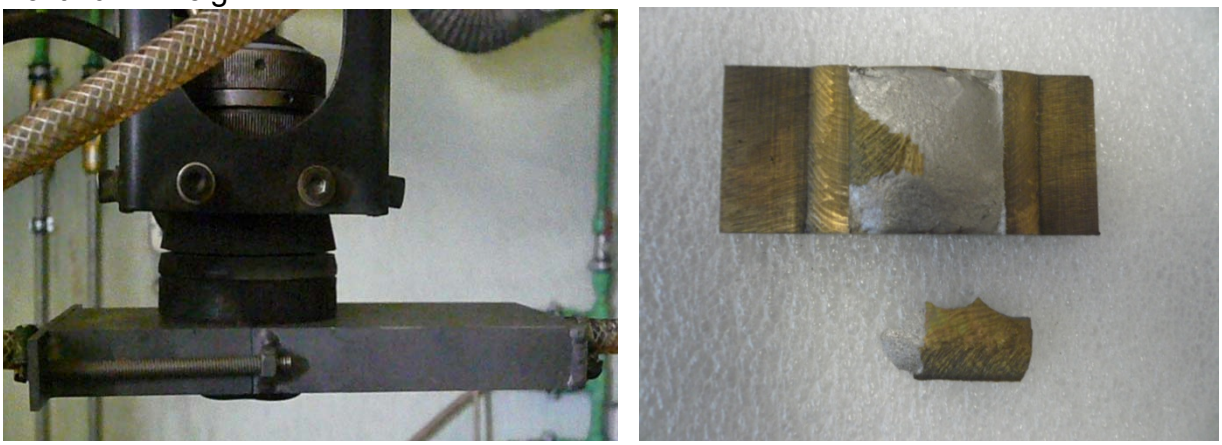


Abb. 4.17: Nachschleppdüse (links) und Abplatzungen der Schicht Ti6Al4V auf Stahl (rechts)

Bei der Verwendung von Titanpulver ohne Aluminiumanteil (TiGd2) konnte durch Variation der Schweißstromstärke die Bildung von Sprödphasen und Rissen verringert und eine haftfähige, gut formierte Schweißraupe erzeugt werden, (Abb. links) Dennoch sind Risse im Übergangsbereich von Auftragwerkstoff/Substrat weiterhin mikroskopisch nachweisbar, Abb. 4.18 rechts.

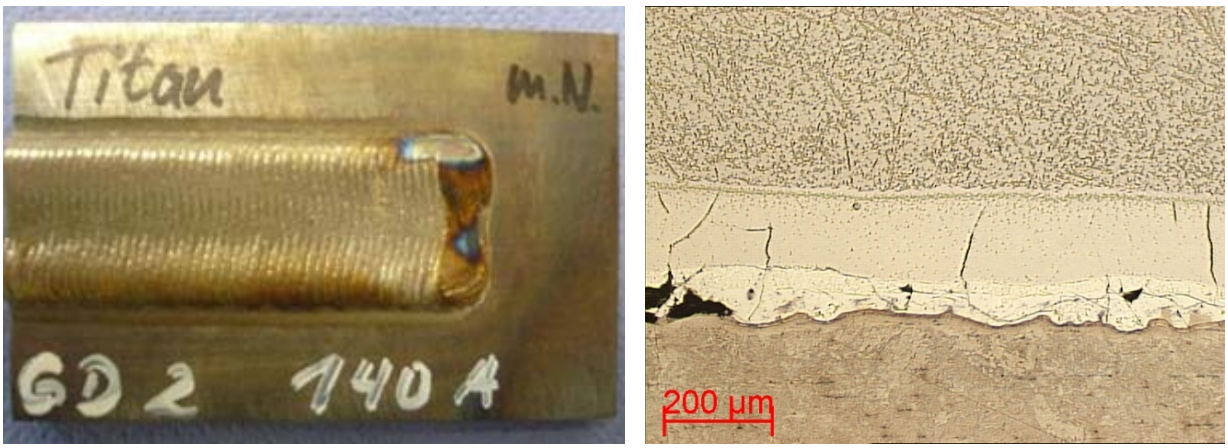


Abb. 4.18: TiGd2 auf Stahl mit STARGON 4.8 (links) und Grenzschicht mit Rissen (rechts)

Weitere Versuche wurden unter einem Schutzgas mit höchstem Reinheitsgrad (ARGON 5,0) und Nachschleppdüse durchgeführt, um die störend wirkenden atmosphärischen Einflüsse weiter zu minimieren.

In den, aus den hergestellten Proben (Abb. links), angefertigten Querschliffen ließen sich auch nach diesen Maßnahmen noch immer Mikrorisse im Übergangsbereich erkennen. In Abb. rechts ist die sowohl die Ausbildung einer spröden Übergangszone zwischen Grundwerkstoff und Beschichtung als auch ein entlang der Grundwerkstoffgrenze verlaufender Mikroriss zu sehen. Dieses SchliffAbb. wurde aus der mit 150 A geschweißten Probe gefertigt.

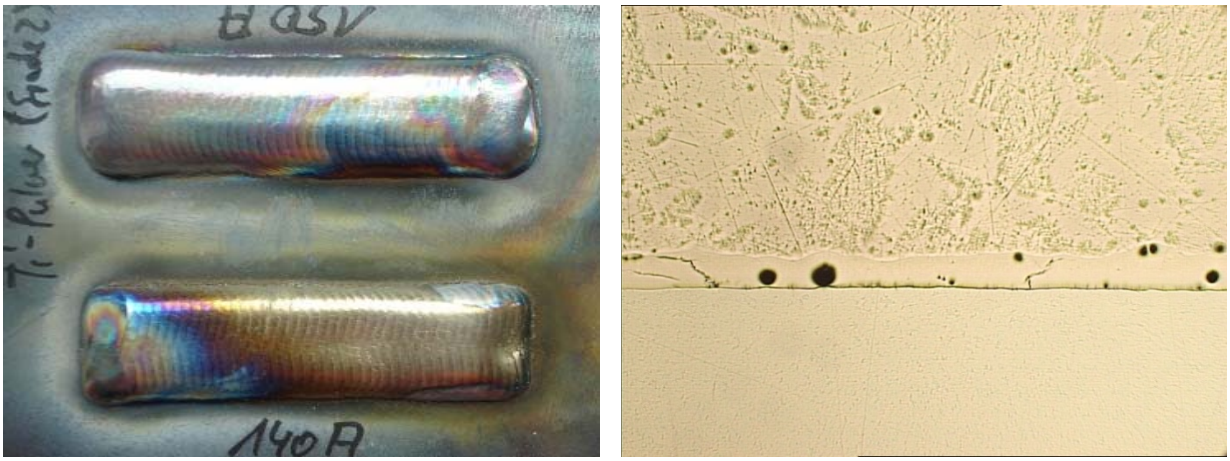


Abb. 4.19: TiGd2 auf Stahl mit ARGON 5.0 geschweißt (links) Risse in Grenzschicht / 150A (rechts)

In Abb. 4.19 links ist das entsprechende SchliffAbb. der mit 140 A geschweißten Probe dargestellt. Durch die entsprechende Reduzierung des Energieeintrags konnte hier eine fehlerfreie Anbindung an das Substrat erreicht, jedoch die Ausbildung einer Übergangszone nicht verhindert werden. Wie in Abb. 4.20 rechts mit 100-facher Vergrößerung besser zu erkennen ist, wird diese Zone gleichfalls von einer Vielzahl mikroskopisch kleiner Risse durchzogen. Weiterhin haben sich in diesem Übergangsbereich auch eine Anzahl verschieden großer Poren gebildet.

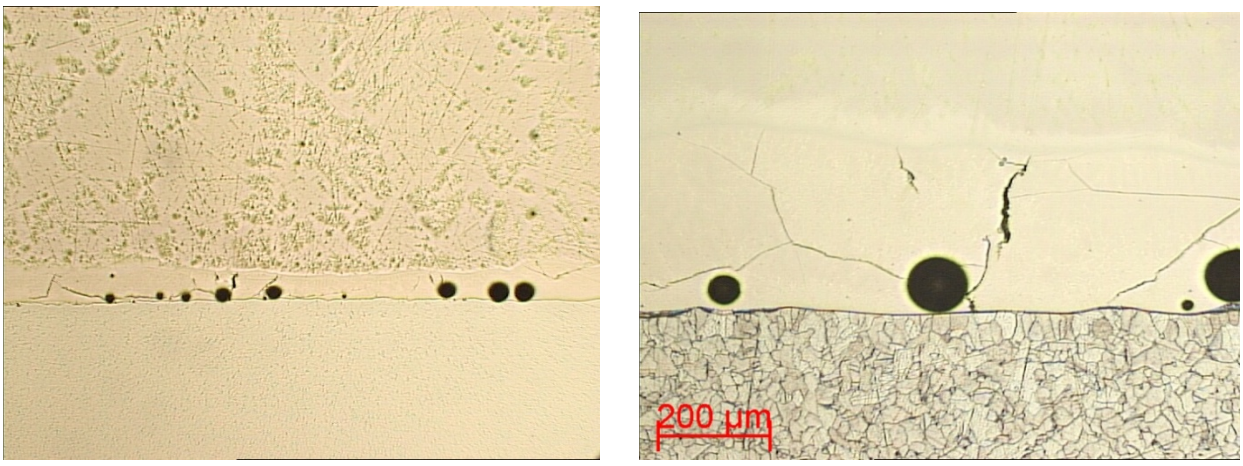


Abb. 4.20: Risse in Grenzschicht / 140A Übersicht (links) und 100-fache Vergrößerung (rechts)

Zusammenfassend wird festgestellt, dass die schweißtechnische Beschichtung von Stahlsubstraten mit Ti-Al Werkstoffen zum großtechnischen Einsatz in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen als nicht geeignet erscheint. Die sich durch das nicht zu verhindernde Anschmelzen des Grundwerkstoffs bildenden Sprödphasen verhindern eine saubere Bindung der unterschiedlichen Werkstoffe und damit die feste und dauerhafte Haftung der Schutzschicht auf dem Trägerwerkstoff.

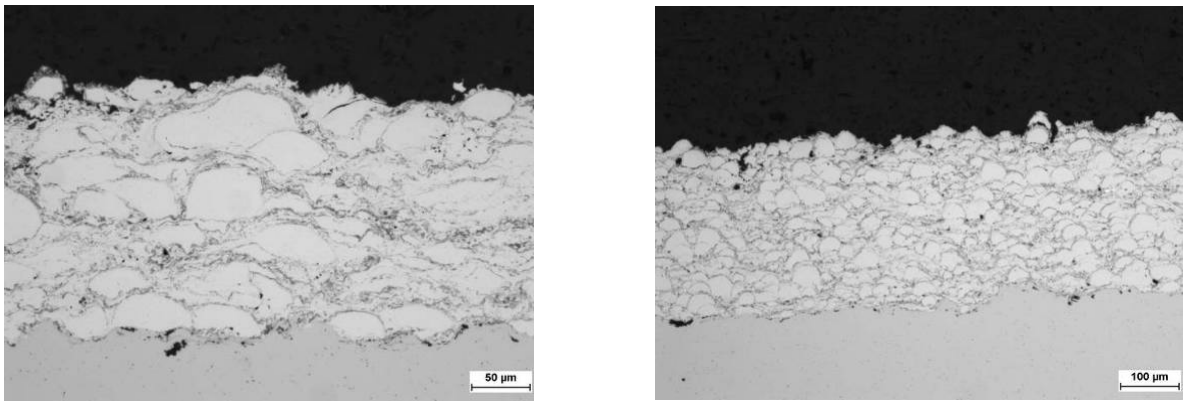
Als Schlussfolgerung dieser Untersuchungen wurden die Versuche mit dem TiAl-Werkstoffsystem abgebrochen und die Anfertigung von Proben zur Auslagerung eingestellt. In Absprache mit FS1 wurden keine Proben zur weiteren Untersuchung im 100 h Korrosionstest an diese geliefert.

4.3 Thermisches Spritzen

Die Spritzversuche wurden hinsichtlich der Verarbeitbarkeit der im Projekt ausgewählten kommerziellen sowie neu entwickelten Spritzzusatzwerkstoffen mittels des HVOF- und APS-Spritzverfahrens für Pulverbearbeitung und der Verarbeitbarkeit des Drahtes mittels Lichtbogenspritzverfahren durchgeführt. Die Prozessparameter wurden für jede Werkstoff-Spritzsystem-Kombination optimiert, mit dem Ziel eine minimale Porosität der Schicht zu erreichen.

4.3.1 Ni-Basis

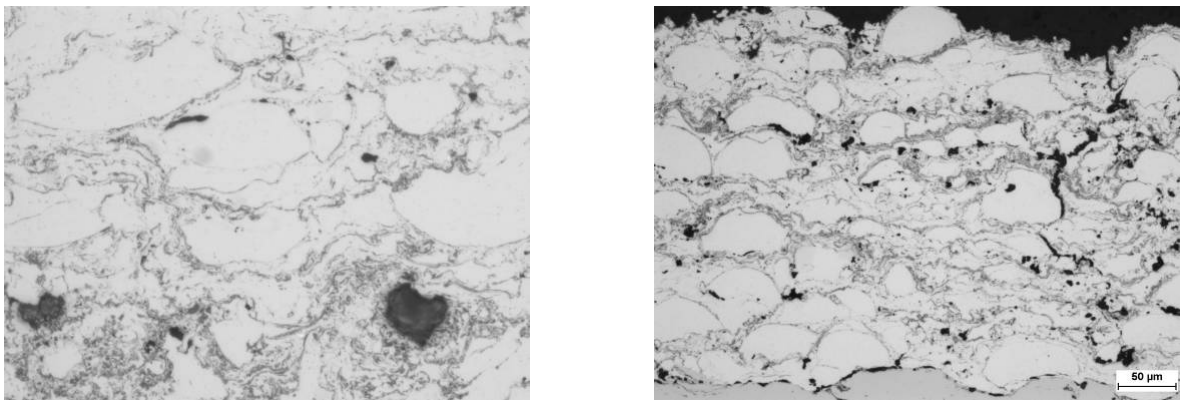
Referenzwerkstoffe
Von allen Spritzproben (Alloy 625 und Alloy 59) wurden Querschliffe hergestellt und lichtmikroskopisch bzw. rasterelektronenmikroskopisch untersucht. Beide Werkstoffe lassen sich gut verarbeiten, es entstehen meistens kompakte und defektenfreie Schichten. Es gibt nur selten ausgebrochene Partikel, Risse und Bindefehler. Im Allgemeinen zeigen die Schichten ein sehr homogenes Gefüge. In Abb. 4.21 ist der typische Schichtaufbau dargestellt.



a b

Abb. 4.21: Lichtmikroskopische Aufnahme der Querschliffe der Alloy 59 (a: K2, λ = 1,0; d = 300 mm) und Alloy 625 (b: DJ 2700, λ = 0,7; d = 270 mm) Schichten

Trotz der guten Verformbarkeit der Nickelbasislegierung können Poren, Risse und Haftfehler in den Schichten nicht völlig vermieden werden. In Abbildung 4.22 sind typische Fehler, die in den Schichten beobachtet wurden, zu sehen.



a b

Abb. 4.22: Typische Fehler in der gespritzten Alloy 59 Schichten: ausgebrochene Partikel (a: K2, λ = 1,0; d = 270 mm) und Risse (b: DJ 2700, λ = 1,0; d = 270 mm)

Sie sind Schwachstellen der Schutzschichten und verringern die Korrosionsschutzwirkung. Durch Parameteroptimierung können solche Fehler minimiert werden. Die dunkelgrauen Bereiche wurden als Oxide eingestuft. Nach der EDX-Analyse wurden ein erhöhter Sauerstoffgehalt und Chromgehalt festgestellt. Es handelt sich überwiegend um Chromoxide, die sich beim Spritzen gebildet haben. Abbildung 4.23 zeigt die Elementanalyse einer Spritzschicht. Messpunkt 1 befindet sich in einem aufgeschmolzenen Pulverpartikel, Messpunkt 2 befindet sich an der Partikelgrenze.

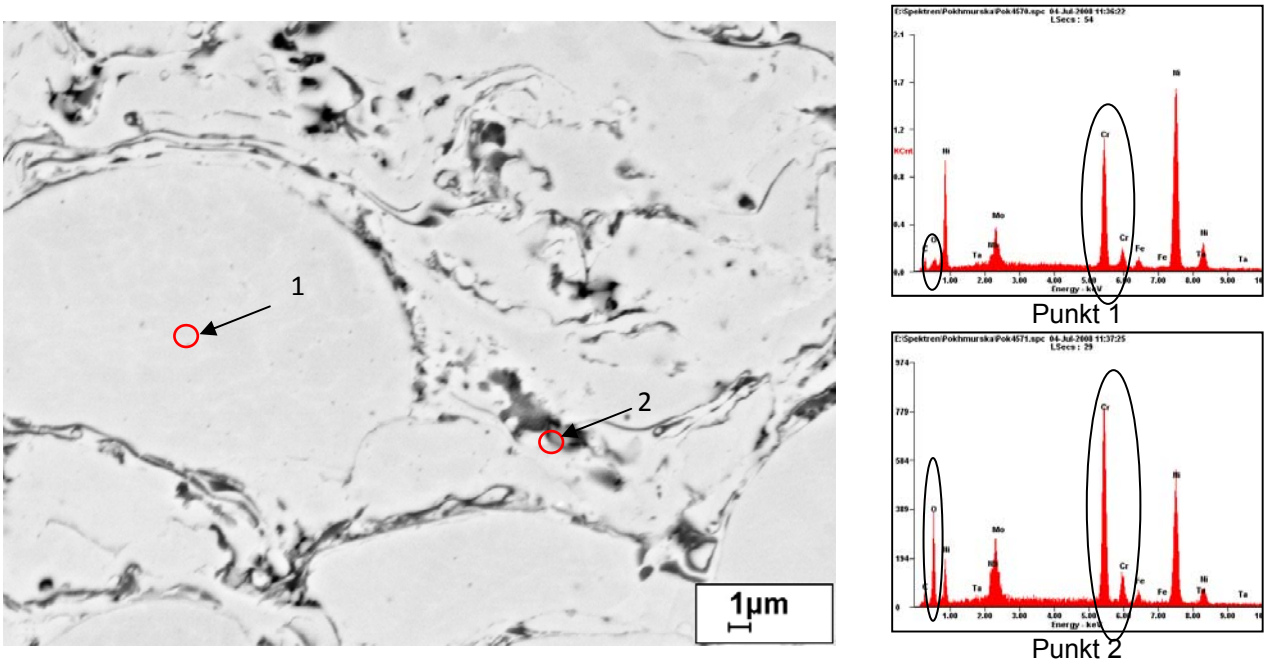


Abb. 4.23: REM-Aufnahme von Querschliff der Alloy625 Schicht (DJ 2000, λ = 1,0; d = 300 mm) und die EDX-Analyse-Messpunkte

Der Schichtaufbau wurde durch die Spritzparameter stark beeinflusst. Mit steigendem Spritzabstand wurden die Pulverpartikel auf Grund der abnehmenden Partikelgeschwindigkeit weniger verformt. Es wurde auch festgestellt, dass mit steigendem Spritzabstand die Größe der schichtbildenden Partikel zunimmt. Die Ursache liegt darin, dass kleinere Partikel ihre Geschwindigkeit schneller verlieren als größere. Deswegen sind immer weniger kleine Partikel bei hohem Spritzabstand an der Schichtbildung beteiligt.

Die Mikrohärte aller Proben wurde gemessen. Die Ergebnisse sind in Diagramm 5-1 dargestellt. Die Mikrohärte der Schichten liegt im Bereich von 350 bis 520 HV 0,3. Im Allgemeinen weisen die Alloy-625-Schichten höhere Mikrohärten als die Alloy-59-Schichten auf. Das Legierungselement Niob verbessert nicht nur die Festigkeit sondern auch die Härte der Nickelbasislegierung.Die höchsten Härten werden entweder bei sehr „schnellen“ oder sehr „heißen“ Parametern erzielt. „Schnelle“ Parameter, also kurze, Spritzabstände, bewirken Verfestigungseffekte in den schichtbildenden Partikeln, die beim Auftreffen auf das Substrat stark verformt werden. „Heiße“ Parameter, also λ-Werte mit leicht unterstöchiometrischer Verbrennung, bewirken einen höheren Oxidationsgrad der Spritzpartikel, was ebenfalls zu einem Härteanstieg führt, wenn große Spritzabstände dazu beitragen, dass die Spritzpartikel lange Zeit den hohen Temperaturen in einem Spritzstrahl ausgesetzt sind.

Zusätzlich zu den beschriebenen Effekten kann eine Härtesteigerung ebenfalls durch eine allgemeine Verdichtung der Schicht erfolgen. Durch schnell auftreffende oder gut durch-

wärmte Partikel werden die Dichte der Schicht und die Kohäsion zwischen den schichtbildenden Partikeln verbessert, was sich in erhöhten Härtewerten wieder spiegelt.

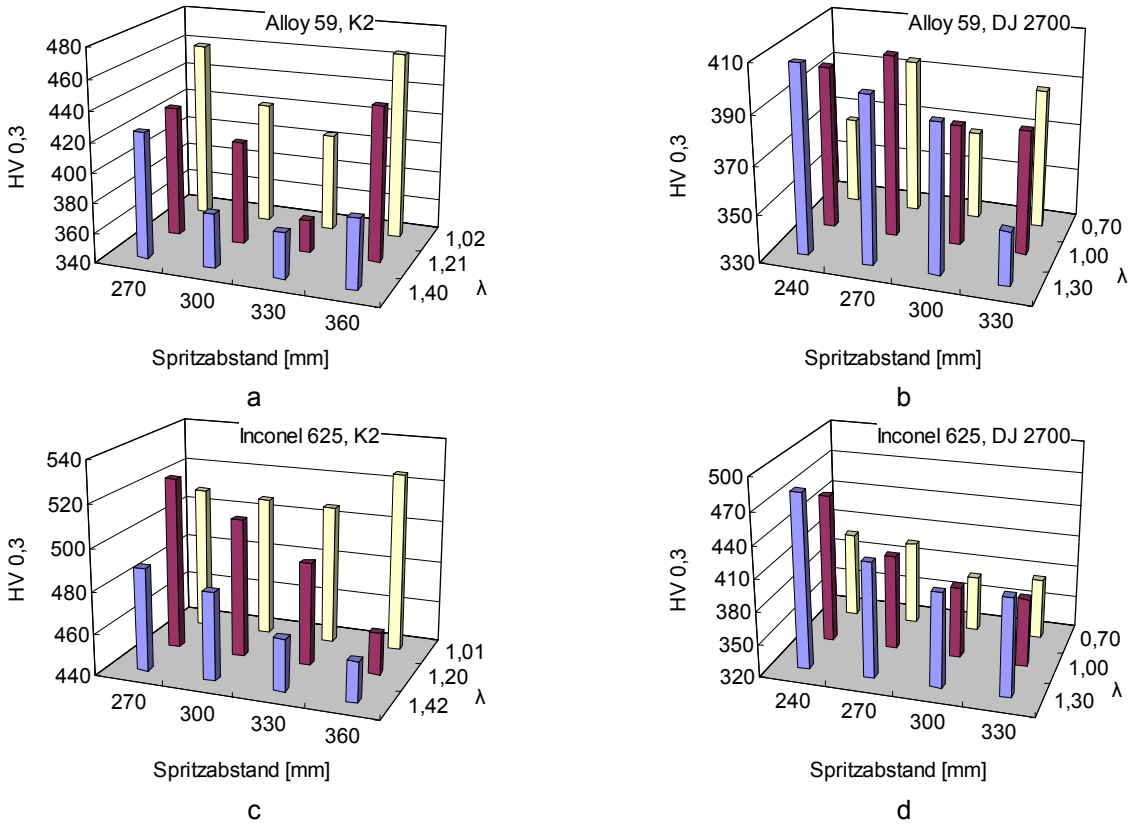
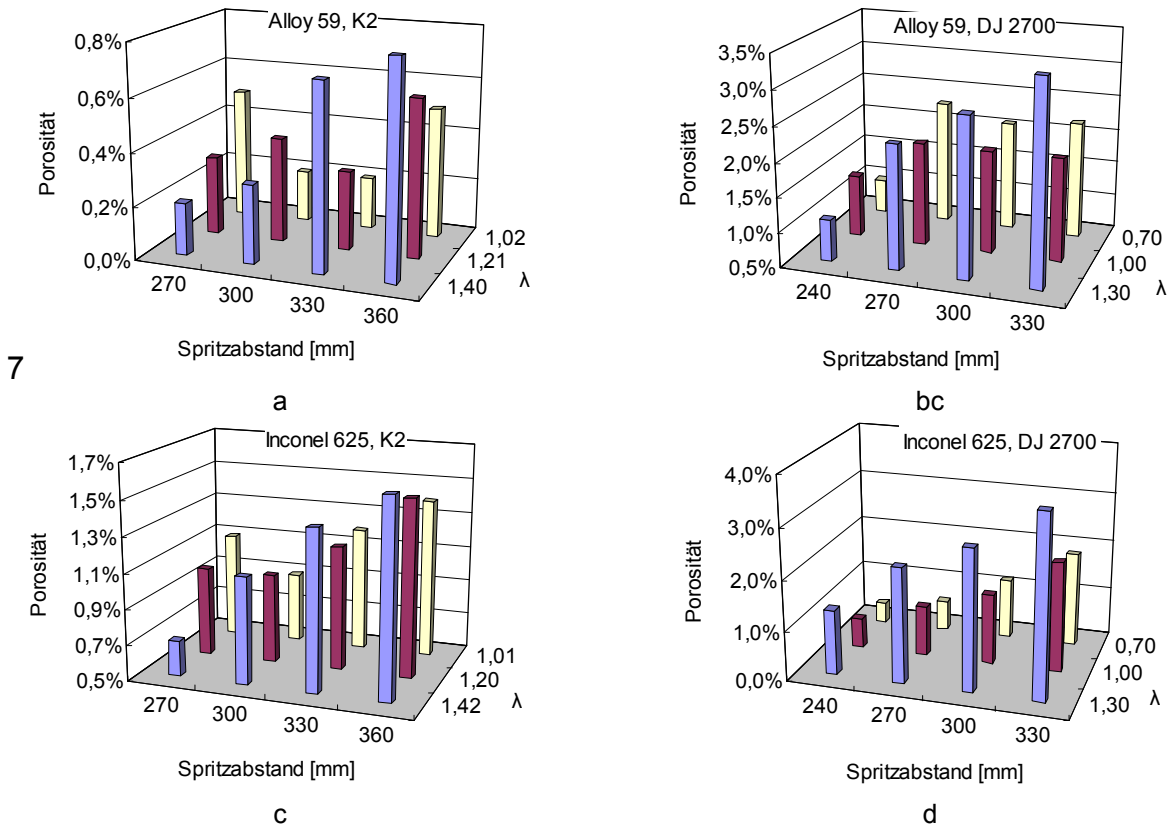


Abb. 4.24: Mikrohärte der Referenz-Schichten im Zusammenhang mit den Spritzparametern und den eingesetzten Spritzsystemen

Der Einfluss des Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnisses auf die Mikrohärte kann mit dem Oxidationsgrad der Schichten korreliert werden. Für das K2-System sinkt die Mikrohärte der Schichten bei steigendem Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis, da der Oxidationsgrad der Schichten sinkt. Für das DJ-2700-System sind die Härte der Schichten, die mit λ = 0,7 gespritzt wurden, niedriger als andere mit DJ 2700 gespritzte Schichten, da der Oxidationsgrad der Schicht bei einer unterstöchiometrischer Verbrennung besonders niedrig ist. Ein niedriger Oxidanteil resultiert also in verringerten Schichthärten.

Die thermisch gespritzten Schichten besitzen immer eine gewisse Porosität. Die Poren sind dabei Schwachstellen beim Korrosionsschutz. Die korrosiven Medien diffundieren in Poren schneller als an anderen Stellen. Deswegen fordern die Hochtemperaturkorrosionsschutzschichten eine möglichst niedrige Porosität. Die Porosität der Schichte wurde deswegen als Zieloptimierungsparameter betrachtet. Die Ergebnisse der Porositätsmessungen sind in Abb. 4.25 dargestellt. Die Porosität der Schichten schwankt insgesamt zwischen 0,2 % und 3,6 %. Im Allgemeinen besitzen die mit dem K2-System gespritzten Schichten eine niedrigere Porosität als die mit dem DJ-2700-System gespritzten Schichten. Alloy 625 besitzt eine höhere Festigkeit als Alloy 59 und ist dadurch schwieriger zu verformen, weshalb die Porosität dieser Schichten höher als bei Alloy-59-Schichten ist. Beim K2-System haben Schichten mit extrem kurzem Spritzabstand (270 mm) und heißem λ (1,0) eine relativ hohe Porosität. Die Ursache ist wahrscheinlich, dass bei dieser Bedingung viele kleine Partikel, die sonst nicht an der Schichtbildung beteiligt sind, die Probenoberfläche erreichen. Diese kleinen Partikel wurden in der Flamme stark aufgeschmolzen oder oxidiert und bewirken beim Schichtaufbau eine hohe Porosität.



7

Abb. 4.25: Porosität der Referenz-Schichten im Zusammenhang mit den Spritzparametern und den eingesetzten Spritzsystemen

Die Mikrohärte und die Porosität aller Schichten sind in Abb. 4.26 zusammengefasst. Die Schichten, die mit dem DJ-2700-System gespritzt wurden, besitzen niedrigere Härten und höhere Porositäten als die mit dem K2-System gespritzten Schichten. Außerdem betragen die Porositätsunterschiede der DJ-2700-Schichten fast 3 %. Die Porositätsunterschiede der Schichten, die mit K2-System gespritzt wurden, liegen aber nur bei ungefähr 1 %. Das deutet darauf hin, dass das DJ-2700-System spritzparameterempfindlich ist. Die Schichtqualität der DJ-2700-Schichten ist nicht nur niedriger als der K2-Schichten, sondern auch relativ schwer zu kontrollieren.

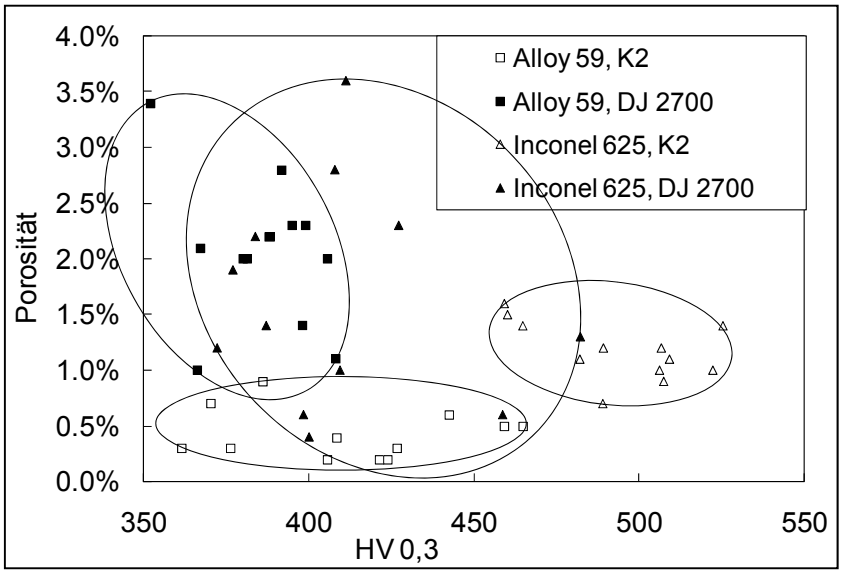
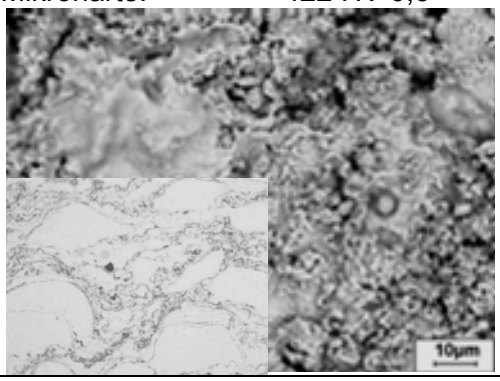
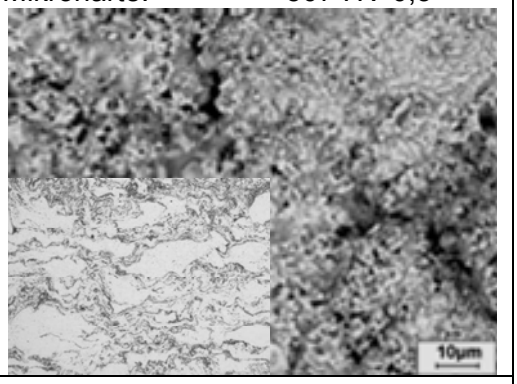
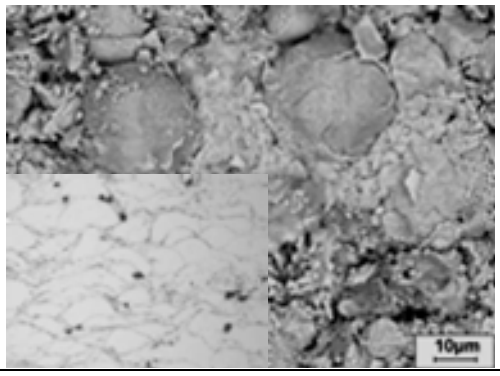
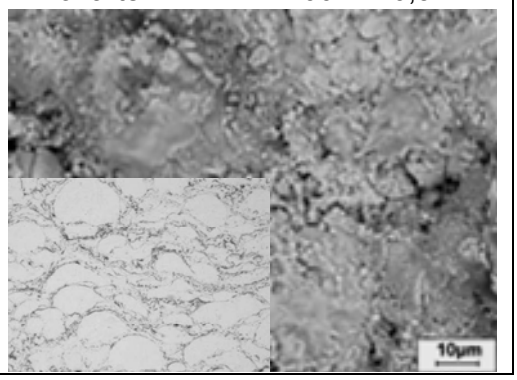


Abb. 4.26: Härte- und Porositätsverteilung aller Referenz-Schichten

In Müll- und Biomassenverbrennungsanlagen herrschen hochkorrosive Atmosphären. Wenn die Qualität der Schutzschicht nicht zureichend ist, z.B. die Schicht Risse erhält oder hohe Porosität aufweist, können korrosive Substanzen durch diese Schwachstellen in die Schicht eindringen. Deshalb ist Porosität das wichtigste Kriterium bei der Schutzschichtauswahl für die Komponenten in Müll- und Biomassenverbrennungsanlagen. Danach ist erst die Härte der Schicht zu betrachten. Damit qualifizieren sich Referenzschichten, die mit einem kurzen Spritzabstand und einer hohen Flammentemperatur hergestellt wurden. Das optimierte Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis ist für das K2-System 1,0 und für das DJ-2700-System 0,7. Der optimierte Spritzabstand ist für das K2-System 300 mm und für das DJ-2700-System 240 mm. In Tabelle 4.6 sind die optimierten Parameter zusammengefasst. Mit diesen Parametern wurden weitere Proben beschichtet, um ihre Hochtemperaturkorrosionsschutzwirkung zu bewerten.

Aus dieser Tabelle ist zu erkennen, dass mit dem K2-System sehr dichte und harte Schichten erzeugt werden können. Der Nachteil dieses System gegenüber des DJ-2700-Systems besteht darin, dass der Oxidationsgrad der damit hergestellten Schichten höher ist.

	Alloy 59	**Alloy 625**
K2	λ: 1,0 Spritzabstand: 300 mm Porosität: 0,2% Mikrohärte: 422 HV 0,3 	λ: 1,0 Spritzabstand: 300 mm Porosität: 0,9% Mikrohärte: 507 HV 0,3 
DJ 2700	λ: 0,7 Spritzabstand: 240 mm Porosität: 1,0% Mikrohärte: 366 HV 0,3 	λ: 0,7 Spritzabstand: 240 mm Porosität: 0,4% Mikrohärte: 400 HV 0,3 

Tab. 4.6: Optimierte Parameter für das HVOF-Spritzen der Referenzwerkstoffe und entsprechende REM-Aufnahmen, der Oberfläche und der Querschliffe der gespritzten Proben

Ni-Al-Legierungen

Weitergehend wurden zu den untersuchten Ni-Basis-Referenzlegierungen (Alloy 59 und Alloy 625) weitere kommerziell verfügbare Werkstoffe auf Ni-Al-Basis (Ni5Al, Ni20Al, Ni31Al) verarbeitet. Abb. 4.27 stellt ein Beispiel der Optimierungsverfahren für das mittels GTV K2 HVOF-System gespritzte NiAl-95/5-Pulver dar.

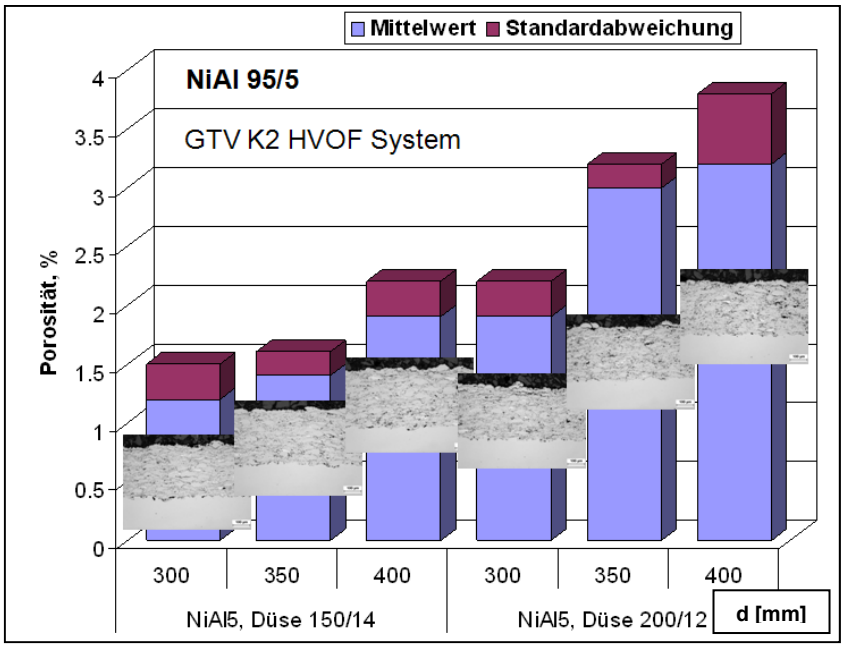


Abb. 4.27: Einfluss von Spritzparametern auf der Porosität der NiAl 95/5 HVOF-Schichten

Dabei wurde als weiterer Optimierungsparameter die Oxidation der Schicht berücksichtigt (Abb. 4.28.). Es wurde festgestellt, dass eine minimale Porosität der NiAl5-Schicht bei Einsatz einer „schnellen und kalten“ Düse (150-14) mit heißer Verbrennungscharakteristik (λ=1) und niedrigem Spritzabstand erzielt wird. Bei Verwendung einer kalten Prozesscharakteristik und eines großen Spritzabstandes wurde die geringste Oxidation der NiAl5-Schicht beobachtet (Abb. 4.28).

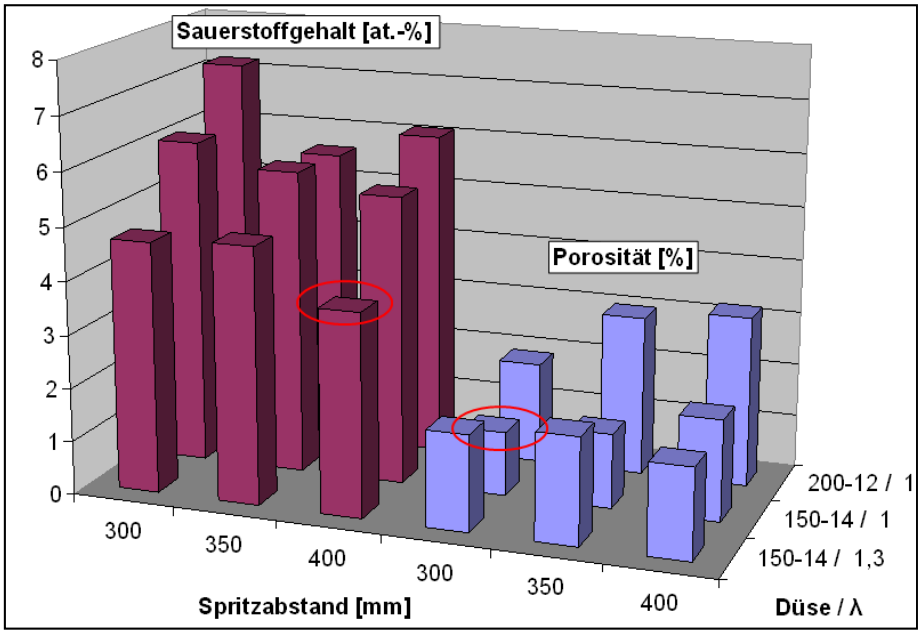


Abb. 4.28: Optimierung von Spritzparametern der NiAl 95/5 HVOF-Schichten

4.3.2 Fe-Basis

HVOF-Schichten

Von drei verschiedenen Zusammensetzungen (10, 20 und 30 Gew.-% Al) des entwickelten Spritzsystems konnten nur für die zwei Legierungen, mit 10 und 20 Gew.-% Aluminium ein HEM-Pulver in spritzfähiger Fraktion hergestellt werden. Abb. 4.29 zeigt die REM-Bilder der Mikrostruktur der untersuchten Pulver und der Querschliffe der entsprechenden HVOF-Schichten sowie des eisenbasierten Ausgangswerkstoffs.

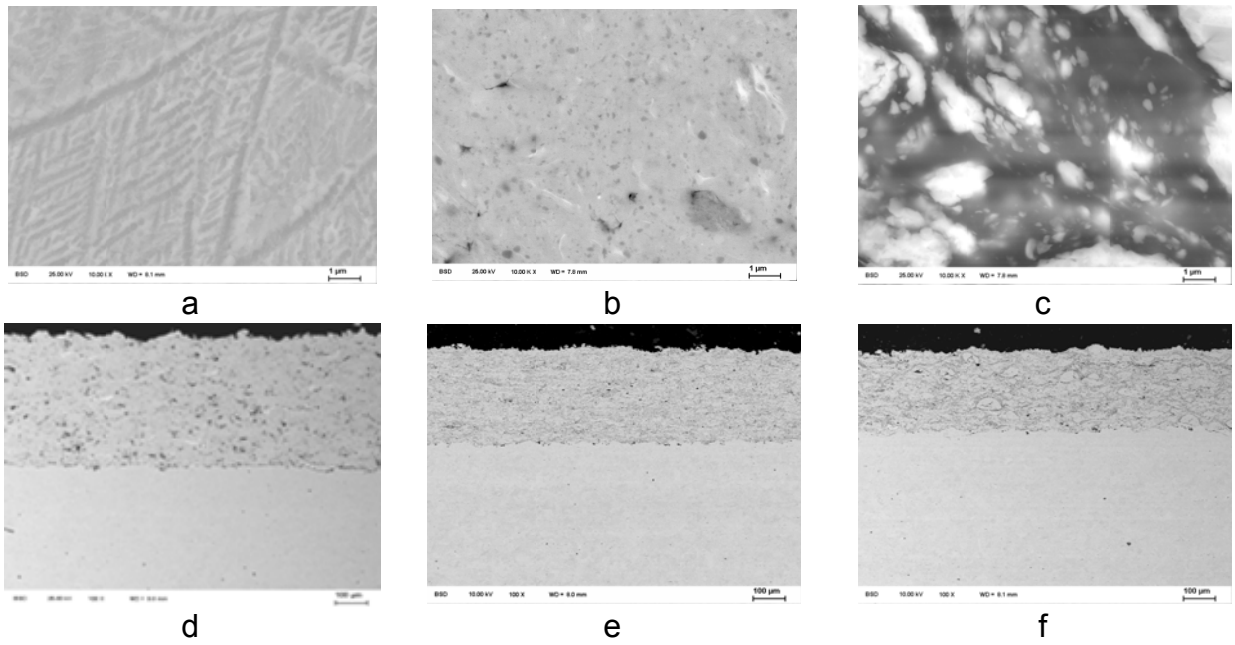


Abb. 4.29 Morphologie (a, d) und Mikrostruktur (b, e) der hochenergiegemahlenen Pulver auf Eisenbasis mit 10 Gew.-% (a, b) und 20 Gew.-% (e, d) Aluminium und Mikrostruktur der entsprechenden HVOF-gespritzten Schichten (c, f)

Alle Pulver lassen sich mittels HVOF-Spritzen gut verarbeiten, dabei sind die Fließeigenschaften des hochenergiegemahlenen Pulvers deutlich schlechter als die vom Ausgangspulver.

Der Einfluss der Spritzparameter auf den Schichtaufbau wurde untersucht. Die Porosität und die Mikrohärte aller Proben wurden auf Querschliffen gemessen. In Abb. 4.30 und Abb. 4.31 sind die für die drei chemischen Zusammensetzungen des Pulvers gemessenen Werte zusammengefasst.

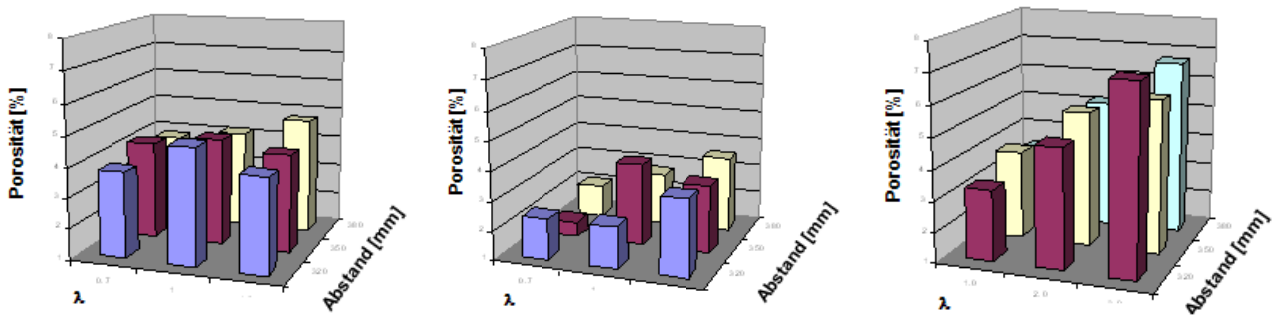


Abb. 4.30: Porosität der Fe-Basis HEM-Schichten im Zusammenhang mit den Spritzparametern

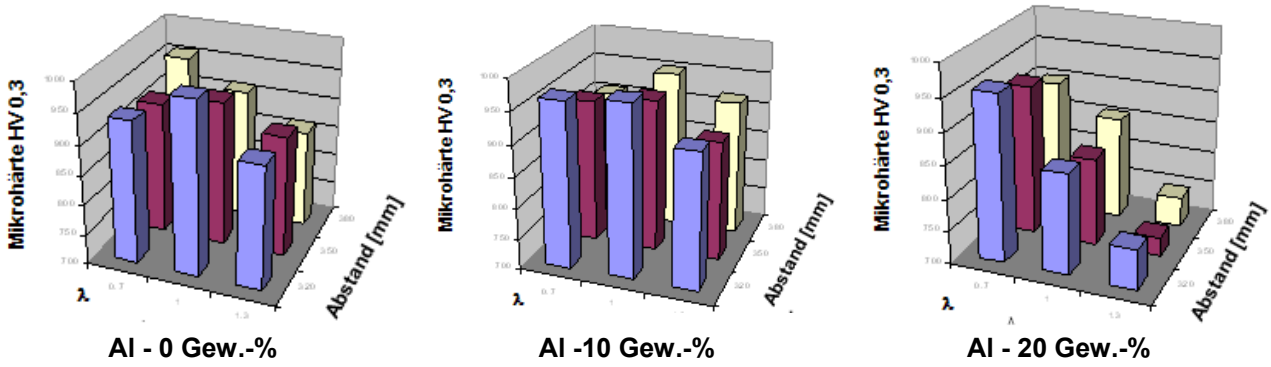


Abb. 4.31: Mikrohärte der Fe-Basis HVOF-Schichten im Zusammenhang mit den Spritzparametern

Die Mikrohärte und die Porosität aller Fe-Basis HVOF Schichten sind in Abb. 4.32 zusammengefasst. Die Schichten, die mit dem Ausgangspulver (0 % Al) gespritzt wurden, besitzen relativ stabile Porosität, dabei ist die Mikrohärte von den Spritzparametern stark abhängig, diese bleibt jedoch im Bereich hoher Werte von 850 bis über 1000 HV 0,3. Die Zugabe von 10 Gw.-% Aluminium zur Fe-basierten selbstfliesenden Legierungenen wirkt positiv auf die Stabilität der Schichten. Dabei ist den Mikrohärtebereich schmaler (von 880 bis 980 HV 0,3). Insbesondere wurde Porosität der Schicht positiv beeinflusst, Porositätswerte knapp über 1 % sind erreichbar. Die weitere Zugabe von Aluminium führt zur starken Schwankung der Schichteigenschaften, bei kälten Spritzparametern steigen die Porositätswerte über 6 % und die Mikrohärtewerte der entsprechenden Schichten sinken unter 800 HV 0,3.

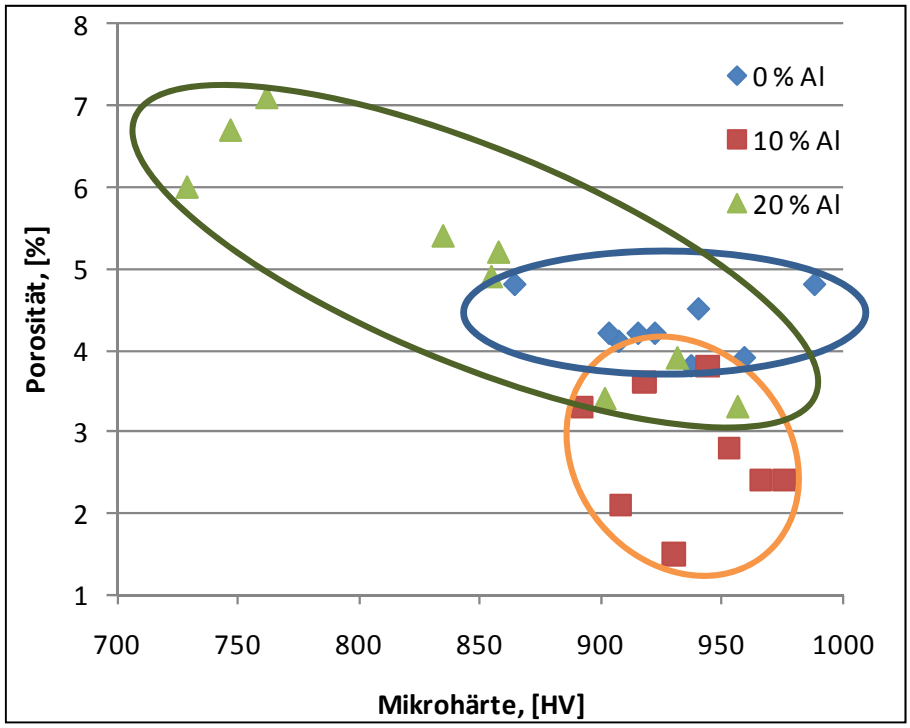


Abb. 4.32: Härte- und Porositätsverteilung aller Fe-Basis HVOF Schichten

In Optimierungsversuchen wird die Wirkung von Spritzparametern, wie Spritzabstand und Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis λ, auf die Schichteigenschaften untersucht. In der Tab. 4.7 ist das Versuchsfenster dargestellt. Die Parameterstufen wurden in vorherigen Versuchen als günstig nachgewiesen.

Faktoren	**Minimum**	**Mitte**	**Maximum**	**Einheit**
λ	0,7	1	1,3	
Spritzabstand	320	350	380	mm

Tab. 4.7: Festgelegte Parameterstufen

Ein vollfaktorieller Versuch mit drei Stufen je Faktor ermöglicht die Untersuchung von nicht linearen Beziehungen im System. Die Anzahl der Versuche berechnet sich nach der Formel:

$$n = z^k = 3^2 = 9, \qquad (Y)$$

z - Anzahl Stufen je Faktor
k – Anzahl Faktoren

Tabelle 4.8 zeigt ein Beispiel für die Untersuchung der thermisch gespritzten Schicht mit 10 % Aluminiumgehalt im Pulver. Der Test wurde in zufälliger Reihenfolge durchgeführt. Dies ist eine Vorsorge gegen Einfluss versteckter, nicht betrachteter Effekte. Die drei letzten Spalten enthalten Resultate der Schichtuntersuchung.

Versuch	**Sauerstoff-Brennstoff-Verhältnis, λ [-]**	**Spritzabstand, [mm]**	**Porosität, [%]**	**Schichtdicke,[µm]**	**Mikrohärte, [HV]**
1	0,7	320	2,4	597	966
2	1,0	350	3,8	310	944
3	0,7	350	1,5	346	930
4	1,0	380	2,8	258	953
5	0,7	380	2,1	298	908
6	1,3	380	3,6	348	918
7	1,3	350	3,3	377	892
8	1,3	320	3,6	502	918
9	1,0	320	2,4	372	976

Tab. 4.8: Versuchsplan und Ergebnisse der Untersuchung für 10 % Al.

Nach der Untersuchung der einzelnen Antwortgrößen wurden die optimalen Spritzparameter über die drei Schichteigenschaften (Porosität, Schichtdicke und Mikrohärte) berechnet. Es wurden möglichst große Werte für die Schichtdicke sowie Mikrohärte zu erreichen bei gleichzeitig geringer Porosität angestrebt. In der Abb. 4.33 ist eine Wunschfunktion, welche die Optimierung von Zielgrößen bei gleichzeitiger Änderung von Einflussgrößen erlaubt, dargestellt. Die Tabelle 4.9 enthält die berechneten optimalen Spritzparameter und die daraus resultierende Antwortgrößen.

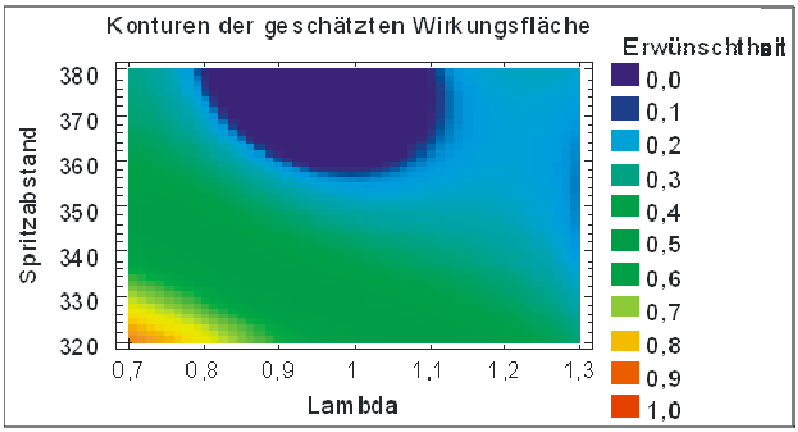


Abb. 4.33: Darstellung der Wunschfunktion am Beispiel von 10 % Aluminiumgehalt

Zielgröße	Optimum im gesamten Versuchsbereich	Optimum für λ ≥ 1
Mikrohärte, [HV]	968,61	**976**
Porosität, [%]	2,04	**2,4**
Schichtdicke, [µm]	561,58	**372**
Spritzparameter für das Optimum		
λ	0,7	**1**
Spritzabstand, [mm]	320	**320**

Tab. 4.9: Optimale Antwortgrößen und entsprechende Spritzparameter am Beispiel 10 % Aluminiumgehalt

Obwohl die besten Werte bei λ = 0,7 und Spritzabstand 320 mm liegen, wird als Optimum λ = 1 und Spritzabstand von 320 mm angenommen. Die optimalen Spritzparameter der Vergleichsuntersuchung für 20% Aluminiumgehalt und für Ausgangspulver sind in der Tabelle 4.10 und 4.11 entsprechend dargestellt.

Zielgröße	Optimum im gesamten Versuchsbereich	Optimum für λ ≥ 1
Mikrohärte, [HV]	923,35	**855**
Porosität, [%]	4,12	**4,9**
Schichtdicke, [µm]	288,48	**325**
Spritzparameter für das Optimum		
λ	0,7	**1**
Spritzabstand, [mm]	320	**320**

Tab. 4.10: Optimale Antwortgrößen und entsprechende Spritzparameter bei 20 % Aluminiumgehalt in Pulver

Zielgröße	Optimum im gesamten Versuchsbereich	Optimum für λ ≥ 1
Mikrohärte, [HV]	940,97	**988**
Porosität, [%]	4,07	**4,8**
Schichtdicke, [µm]	575,44	**509**
Spritzparameter für das Optimum		
λ	0,7	**1**
Spritzabstand, [mm]	320	**320**

Tab. 4.11: Optimale Antwortgrößen und entsprechende Spritzparameter für Ausgangspulver (enthält kein Aluminium)

Lichtbogengespritzte Schichten

Die entwickelten Versuchs-Fülldrähte auf Eisenbasis und variablem Al-Gehalt (2, 6 und 12 Gew.-% Al) wurden mittels Lichtbogenspritzen mit dem Einsatz von Sultzer-OSU-und Visuarc-Spritzanlagen verarbeitet.

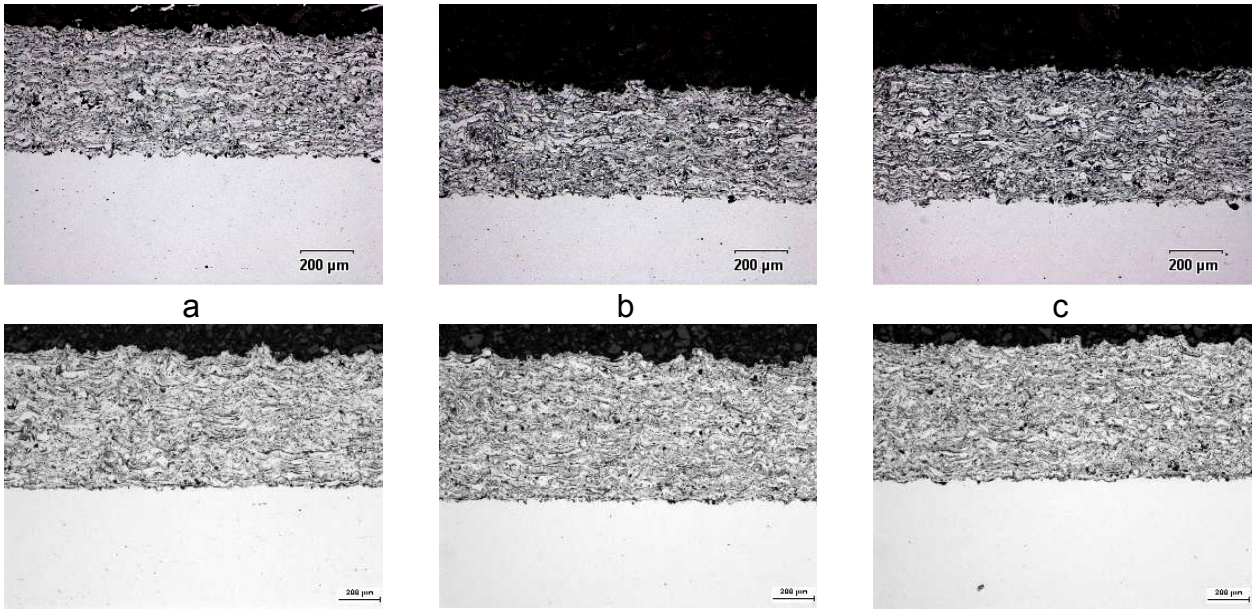


Abb. 4.34: Lichtmikroskopische Aufnahme vom Querschliff der lichtbogengespritzten Schichten aus dem Fülldraht FD-2 mit 6 Gw.-% Al: Spritzabstand 80 mm (a), 100 mm (b) und 120 mm (c)

Der Einfluss der Spritzparameter auf den Schichtaufbau wurde untersucht. Die Porosität und die Mikrohärte aller Proben wurden auf Querschliffen gemessen. Es wurde festgestellt, dass die Streuung der Werte der Kleinlasthärte für beide Spritzsysteme gering ist. Dabei weisen die Schichten mit hohem Aluminiumanteil, die mittels VisuArc gespritzt wurden, etwas höhere Werte auf (Abb. 4.35, a). Die Porositätswerte der mit beiden Systemen gespritzten Schichten unterseiden sich. Die Zugabe von Aluminium beeinflusst die Oxidationskinetik der Schicht während dem Spritzen und damit die Porenbildung. Die niedrigste Porosität (zwischen 1 - 2 %) wurde bei den Schichten, die mit dem Fülldraht mit 6 Gw-% Aluminium mittels OSU-Spritzpistole gespritzt wurden, erreicht (Abb. 4.35, a).

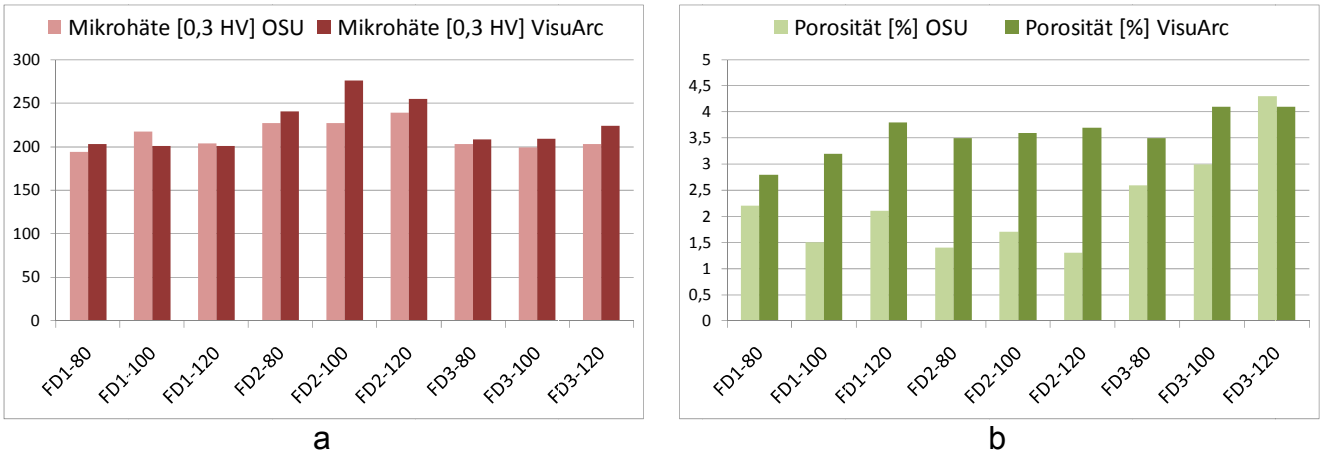
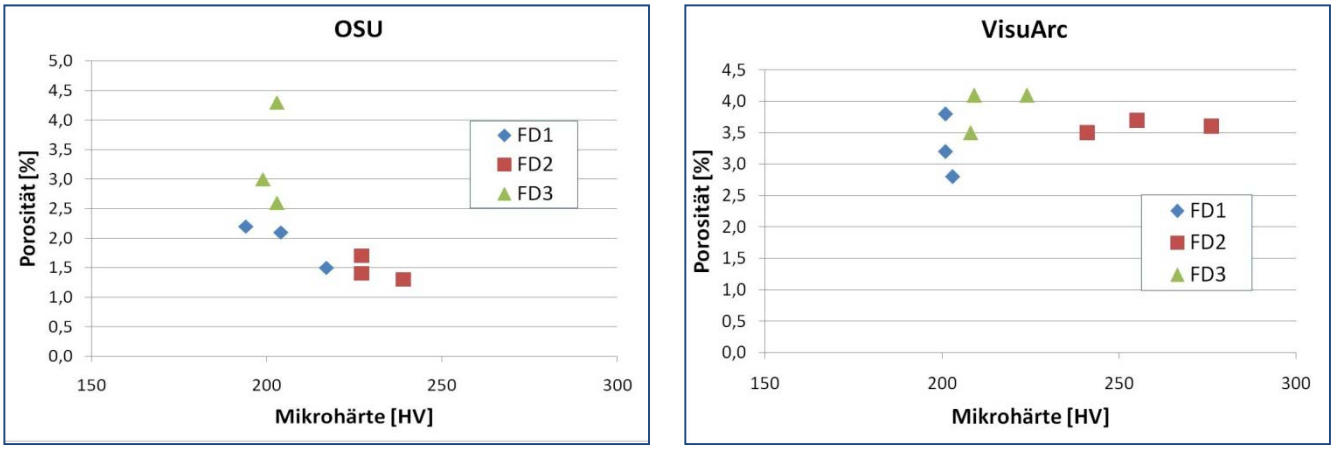


Abb. 4.35: Kleinlasthärte (a) und Porosität (b) lichtbogengespritzter Schichten aus Fe-basierten Fülldrähten

Die Abb. 4.36, a und Abb. 4.36, b fassen die gemessenen Porositäts- und Kleinlasthärtewerte zusammen. Es wurde festgestellt, dass der Einsatz des VisuArc-Spritzsystems die stabileren Schichteigenschaften sichert, dennoch bei der Verwendung der Sultzer-OSU-Pistole generell niedrigerer Porositäten der Schichten erreicht wurden.



a b

Abb. 4.36: Härte- und Porositätsverteilung lichtbogengespritzter Schichten aus Fe-basierten Fülldrähten sortiert nach dem Spritzsystem: OSU (a) und VisuArc (b)

Auf Grund der anwendungsspezifischen Anforderungen wurden für anschließender Korrosionsuntersuchungen die Proben mit der kleineren Porosität, d.h. mit den OSU-Verfahren hergestellt.

4.4 Auswertungen der Beschichtungen nach 100 h Korrosionstest

4.4.1 Modellegierungen und Referenzlegierungen

Die Legierungen mit insgesamt niedrigem Legierungsgrad (30 und 40 At.-%) zeigen eine bessere Korrosionsbeständigkeit (Tabelle 4.12). Dabei ist der Einfluss des Chroms auf die Massenabnahme der Proben wesentlich stärker als der von Aluminium. Trotzdem, weist die Versuchslegierung mit hohem Chrom- und Aluminiumanteil (Fe-30Cr-30Al) einen signifikanten Massenverlust nach der Korrosionsuntersuchung auf.

Legierungs zusammensetzung (At.-%)	Masseänderung nach dem Korrosionstest ΔW/A (mg/cm²)
Fe-10Cr-30Al	-0.10
Fe-30Cr-10Al	-0.06
Fe-30Cr-30Al	-0.33
Fe-10Cr-20Al	-0.13
Fe-20Cr-10Al	-0.03

Tab. 4.12: Masseänderung der Modelllegierungenn nach dem Korrosionstest (100h)

Nach den Versuchen wurden die Proben im Querschliff wasserfrei präpariert, um die Auswaschung von gebildeten Metallchloriden zu vermeiden. Die Beurteilung der Migration von Chlor von der Probenoberfläche in Richtung Werkstoffinneres wurde mittels Elementverteilungsbildern aus Mikrosondenuntersuchungen vorgenommen. Die Elementverteilungen für den Werkstoff Fe-30Cr-10Al (Abb. 4.37) zeigen sehr geringen Chlorangriff mit nadelförmigen Eisen-Oxiden quer zur Probenoberfläche. Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Aussagen dienen als Grundlage für die Auswahl und Optimierung geeigneter Schichtapplikationsparameter.

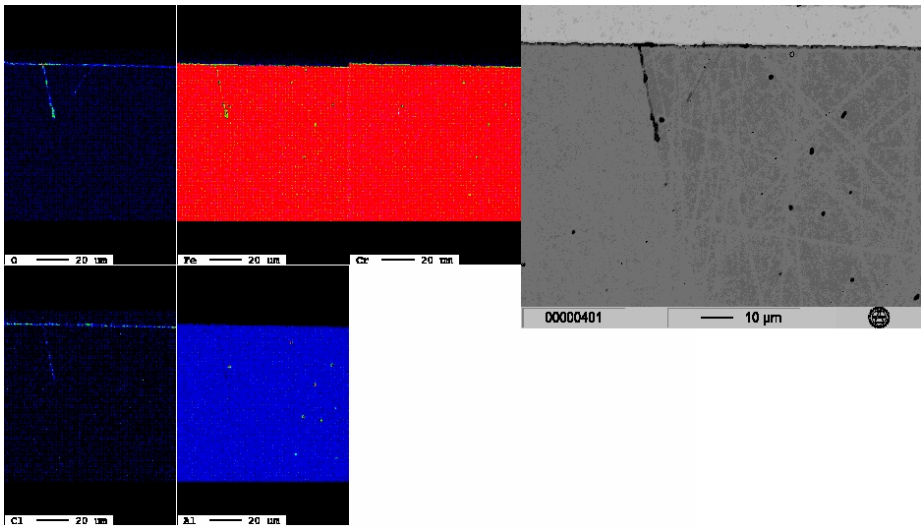


Abb. 4.37: Elementverteilung an einem Querschliff einer Probe (Fe-30Cr-10Al) ausgesetzt für 100 Stunden in N_2-20%O_2-4.9%Ar-0.1%Cl_2 bei 500°C

4.4.2 Auftragsgeschweißte Proben

4.4.2.1 Ni-Basis

Eine Reihe von Nickel-Chrom-Silizium-Legierungen wurde hergestellt mittels Auftragsschweißen und anschließend auf ihren Korrosionswiderstand untersucht. Die genauen Zusammensetzungen sind in Tab. 4.13. angegeben. In Abbildung 4.38 sind diese Legierungen in das ternäre Phasendiagramm bei 850 °C eingezeichnet.

Legierungsname	Zusammensetzung
11	Ni-30Cr
12	Ni-50Cr
S	Ni-20Cr
SA	Ni-20Cr-2Si
SB	Ni-20Cr-5Si
SC	Ni-20Cr-7Si
SD	Ni-20Cr-10Si
SE	Ni-20Cr-12Si

Tab. 4.13: Zusammensetzung der auftragsgeschweißten Nickel-Basis-Legierungen

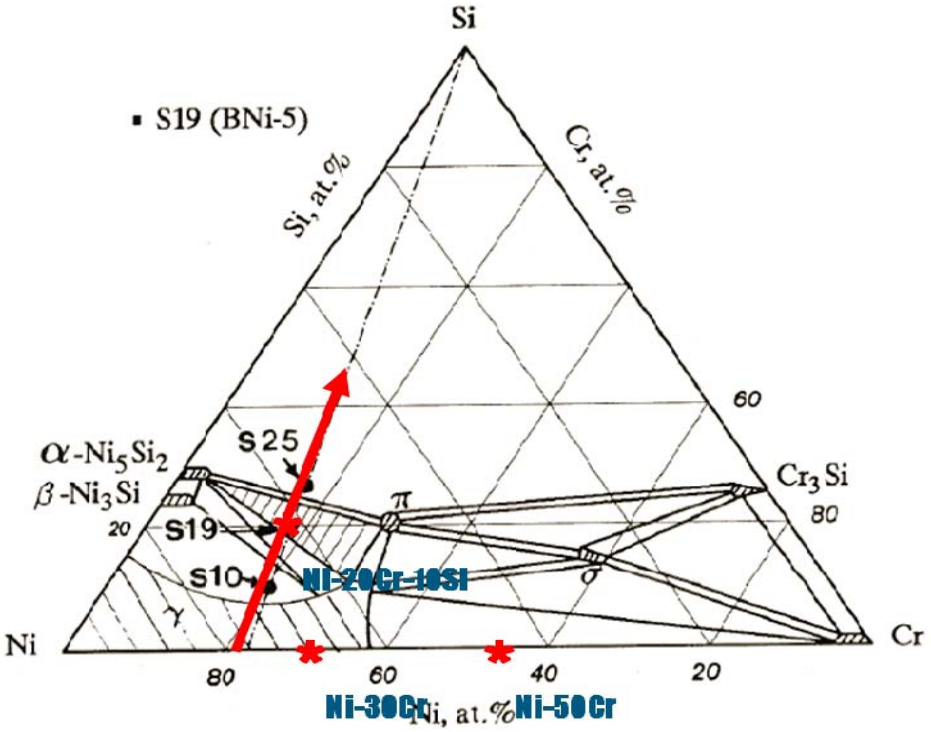


Abb. 4.38: Ternäres Ni-Cr-Si-Phasendiagramm bei 850 °C mit den untersuchten Legierungszusammensetzungen

Aus den Phasen Diagramm lässt sich erkennen, dass oberhalb von 10 % Silizium ein zweiphasiges Gefüge aus Beta-Ni_3Si und Nickelmischkristall entsteht. Auch die Legierung Ni-50Cr ist zweiphasig und besteht aus of γ-Nickel- und α-Chrom-Mischkristallen. Da nur eine Seite des Substratwerkstoffes beschichtet war kann die Änderung des Gewichtes nach der Auslagerung keine Auskunft über das Korrosionsverhalten der Beschichtung geben. Stattdessen wurden metallographische Schliffe und Mikrosondenuntersuchungen verwendet um den Korrosionsangriff darzustellen.

Die erste untersuchte Probe war die Ni-20Cr Legierung. Diese Legierung liegt einphasig vor, wie im Phasendiagramm zu sehen. An der Oberfläche wurden nach 100 h Korrosionsprodukte gefunden. Sie bestanden aus Chloriden, sowie Chrom- und Eisenoxiden (siehe Abbildung 4.39). Die Dicke der Korrosionsschicht betrug ungefähr 10 µm. Die Beschichtung hatte in der Nähe vom Interface zusätzlich einen Eisengehalt von ca. 12 %, der durch die Aufmischung mit dem Substratwerkstoff während des Schweißprozesses entstanden ist.

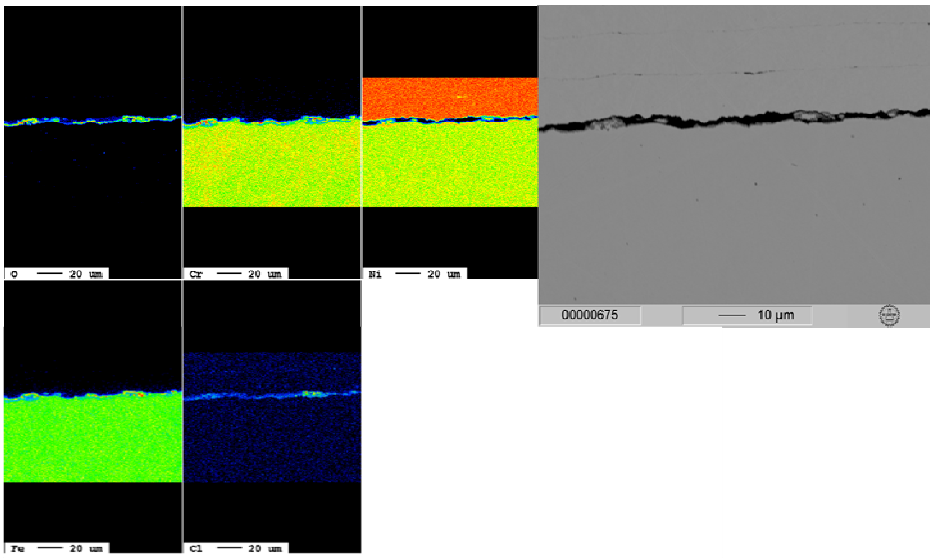


Abb. 4.39: EPMA Verteilungsbilder der Ni-20Cr auftragsgeschweißten Schicht nach Auslagerung in N_2-20%O_2-4.9%Ar-0.1%Cl_2 bei 500°C für 100 h

Der Zusatz von 10 % Silizium zur binären Legierung wurde ebenfalls untersucht. Die Elementverteilungsbilder sind in der folgenden Grafik zu sehen.

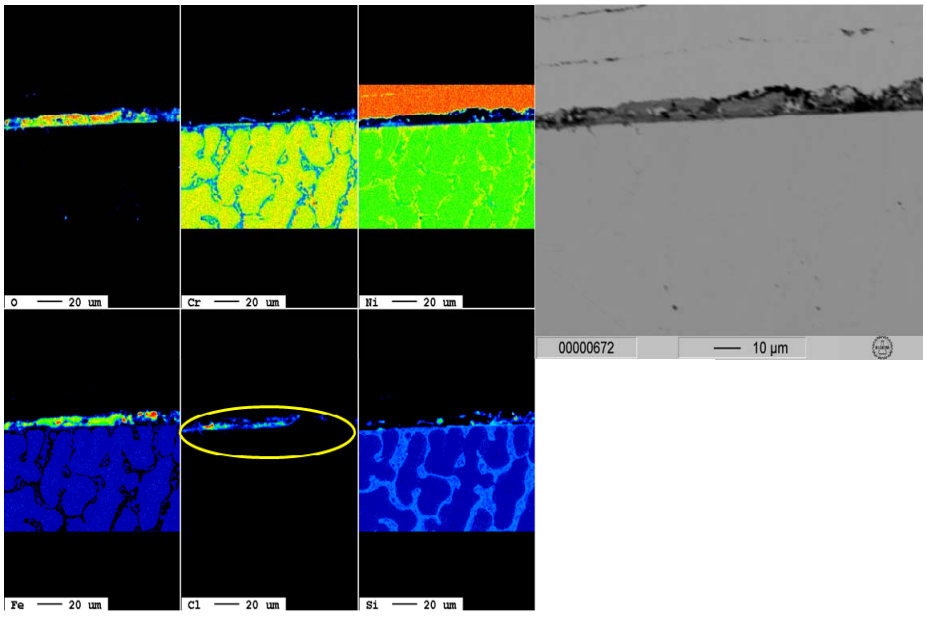


Abb. 4.40: EPMA Ergebnis der Ni-20Cr-10Si auftragsgeschweißten Schicht nach Auslagerung in N_2-20%O_2-4.9%Ar-0.1%Cl_2 bei 500°C für 100 h

In Übereinstimmung mit dem Phasendiagramm (Abb. 4.40), findet man das zweiphasige Gefüge, wobei die β-Ni_3Si Phase auf den Interdendriten zu finden ist. Auf dieser Legierung wurde eine viel dickere Oberflächenkorrosionsschicht (ungefähr 20 µm) gefunden. Diese

besteht wieder aus einer Mischung von Chloriden und Oxiden. Zudem war Eisen an der Übergangszone Substrat zu Beschichtung diesmal bis zu 8 % angereichert.

Die letzte Probe, die in diesem Zusammenhang untersucht wurde ist die binäre Ni-50Cr Probe. Die Elementverteilungsbilder dieser Probe nach dem Korrosionstest sind in Abb. 4.41 dargestellt.

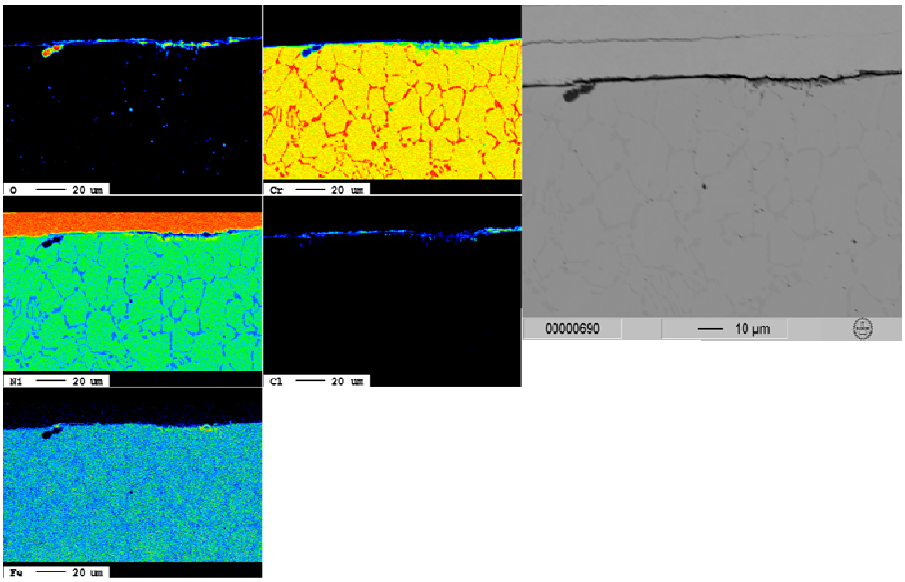


Abb. 4.41: ESMA Ergebnis der Ni-50Cr auftragsgeschweißten Probe nach Auslagerung in N_2-20%O_2-4.9%Ar-0.1%Cl_2 bei 500°C für 100 h

Diese Probe wies wiederum ein zweiphasiges Gefüge mit α-Chrom als zweiten Bestandteil auf. Das Chrom befindet sich an den Grenzen der Dendriten. Eine sehr dünne Korrosionsschicht (ungefähr 5 µm dick) wurde auf der Oberfläche gefunden und bestand vor allem aus Chromoxid und Chloriden.

Das legt nahe, dass einphasige Legierungen eine bessere Korrosionsresistenz zeigen als mehrphasige Legierungen. Daher wurde für die folgenden Untersuchungen der Siliziumgehalt auf maximal 7 % begrenzt.

4.4.2.2 Fe-Basis

Bei den Eisenbasislegierungen wurden die besten Ergebnisse im Hinblick auf die Korrosionseigenschaften bislang mit der Legierung Fe-25Cr-10Al erzielt, Abb.2, Abb. 3.

Abb. 4.42: Korrodierte Proben (Fe-25Cr-10Al)

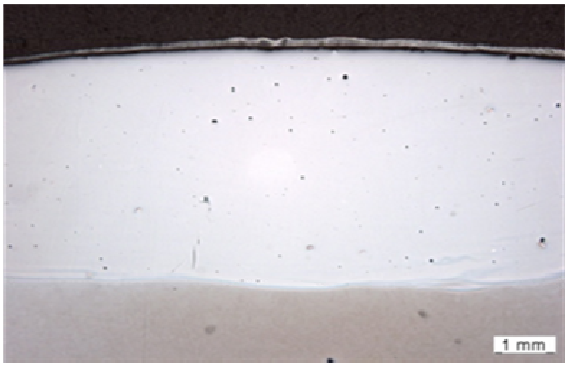


Abb.4.41: Nahezu rissfreie Schicht (Fe-25Cr-10Al)

Es wurden Proben mittels PTA-Auftragsschweißen mit ähnlichen Zusammensetzungen wie die Vollmaterialen hergestellt. Danach erfolgte eine Auslagerung unter simulierten Prozessatmosphären (500 °C, 100 Stunden, $75N_2$-$20O_2$-4.9Ar-$0.1Cl_2$) (Abb. 4.42). Die für die Langzeitstabilität der Schichten notwendige dichte, geschlossene und anhaftende äußere Oxidschicht bildet sich stellenweise, kann aber die Eindiffusion von Cl in die Beschichtungen nicht verhindern. Trotzdem wurde kein Angriff von Cl an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Grundmaterial gefunden.

Die am IWW der TU Chemnitz entwickelten Eisenbasis-Werkstoffe (HEM-Pulver: Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C + Al (10 und 20 Gw.-%)) wurden auch mittels PTA-Verfahren verarbeitet und die hergestellten Schichten charakterisiert. Nach der Auslagerung (100 h in einer chlorhaltigen Atmosphäre) zeigten beide beschriebenen Proben eine gute Korrosionsbeständigkeit. Jedoch enthält das Gefüge sehr spröde Chromboride, die schädlich für die mechanischen Eigenschaften sind (Abb. 4.43).

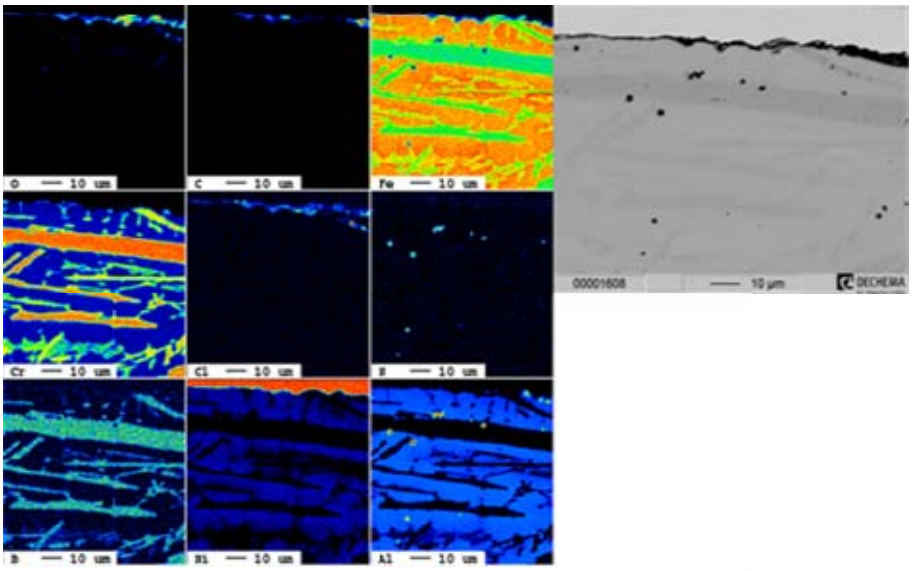


Abb. 4.43: ESMA-Elementverteilung nach HT-Korrosion bei 500 °C für 100 h der auftragsgeschweißten Schicht aus HEM-Pulver: Fe-Basis + 10%Al (Oberflächennaher Bereich)

4.4.3 Thermisch gespritzte Proben

4.4.3.1 Ni-Basis

Referenzwerkstoffe

Die Hochtemperaturauslagerung der optimierten Referenz-Schichten wurde unter der gleichen simulierten Prozessatmosphäre (N_2-20%O_2-4.9%Ar-0.1%Cl_2) bei 500 °C durchgeführt. Für die Versuche wurden die Proben allseitig beschichtet, um den direkten Kontakt der Versuchsatmosphäre mit dem Substratwerkstoff zu vermeiden. Die Kurzzeithochtemperaturauslagerung wurde die für die Dauer von 100 Stunden ohne zusätzlichen künstlichen Aschebelag durchgeführt.

Die mit optimierten Parametern gespritzten Schichten zeigen dabei eine gute Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturkorrosion. Auf der Oberfläche der Schicht bildet sich nur eine dünne Schicht von Korrosionsprodukten (Abb. 4.43).

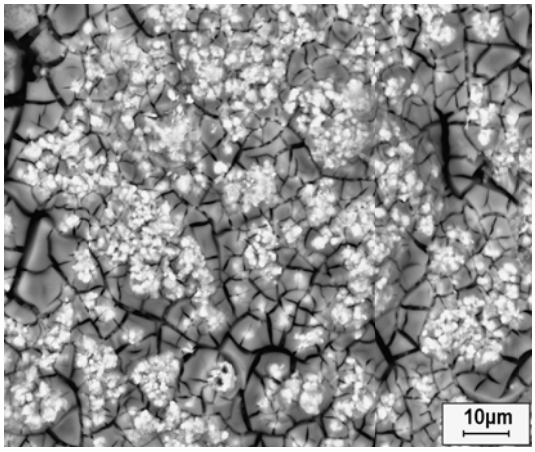
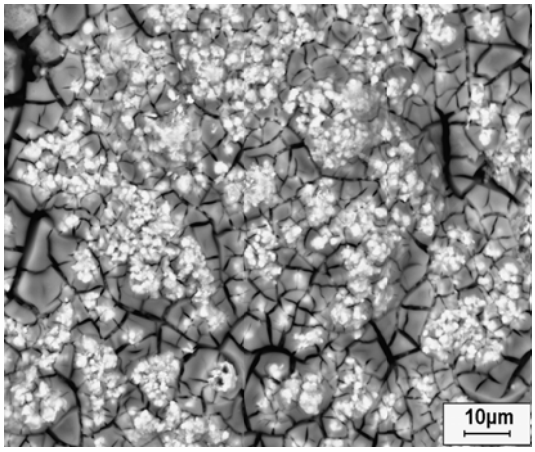
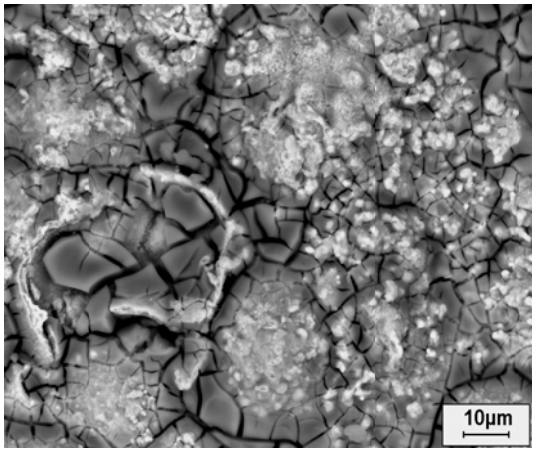
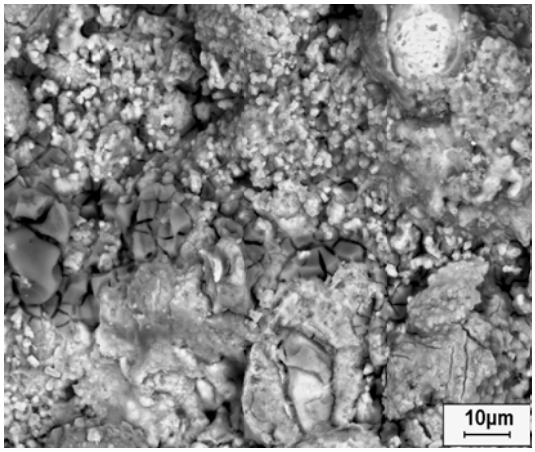
	Alloy 59	**Alloy 625**
K2		
DJ 2700		

Abb. 4.44: Oberflächen der HVOF-Schichten der Referenzwerkstoffe nach der Auslagerung unter simulierten Prozessatmosphären: Cl_2 + O_2 + Ar, 500 °C, 100 h

Abb. 4.44 zeigt die Mikrostruktur der Alloy-625-Schicht nach 100 h Auslagerung bei 500 °C unter simulierter Prozessatmosphäre. Im oberen Schichtbereich bildete sich eine Schicht der Korrosionsprodukte. Oxidationsprodukte am Schicht-Substrat-Interface sind nicht nachweisbar (Abb. 4.45).

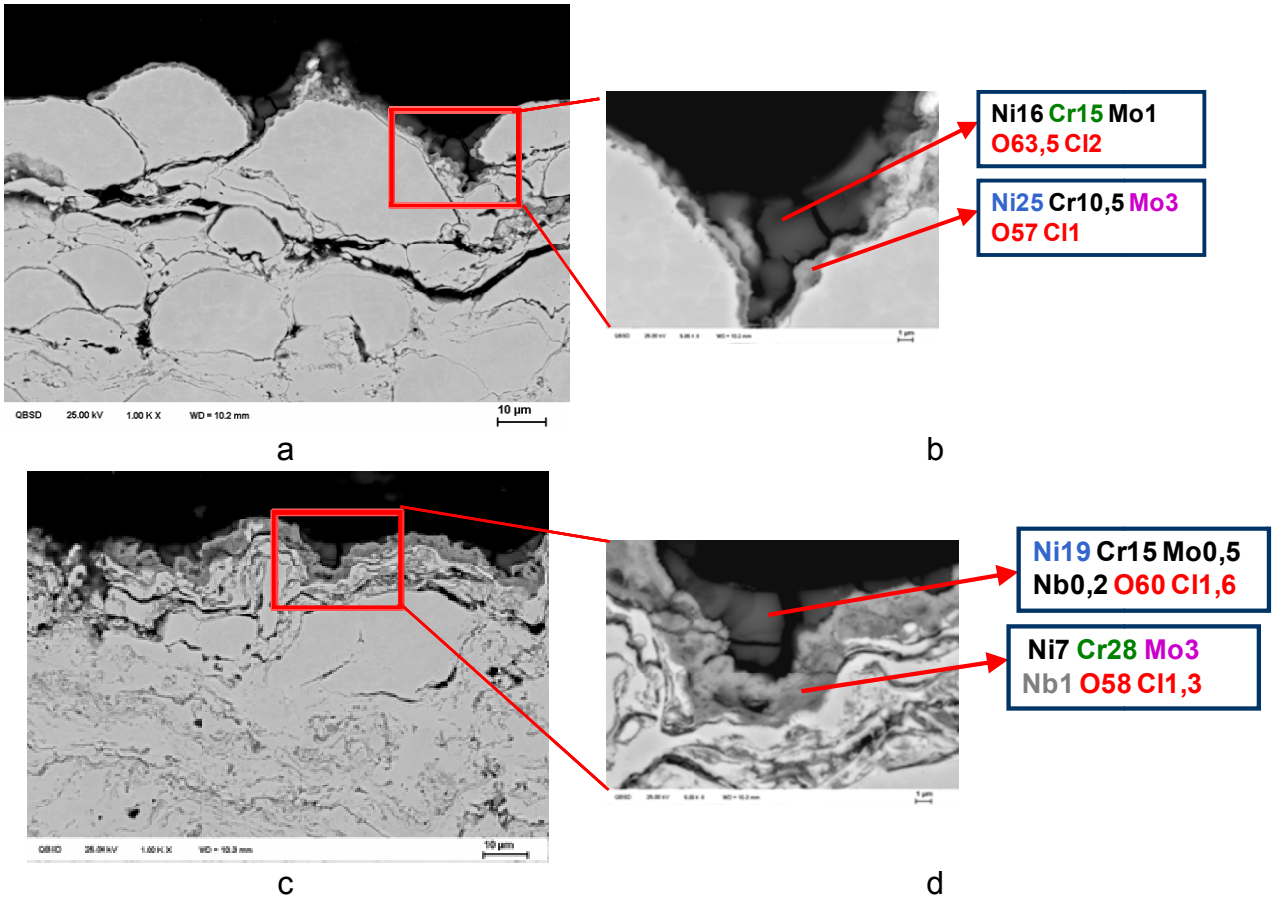


Abb. 4.45: Querschliff des oberen Schichtbereichs der Alloy-59-K2- (a, b) und Alloy-625-Schicht (c, d) nach 100 h Auslagerung bei 500 °C und EDX-Analyse der Korrosionsprodukten (b, d)

Die Elementverteilungen für alle Referenzwerkstoffe zeigen einen sehr geringen Chlorangriff auf dem Interface zwischen der Schicht und dem Substrat (Abb. 4.46).

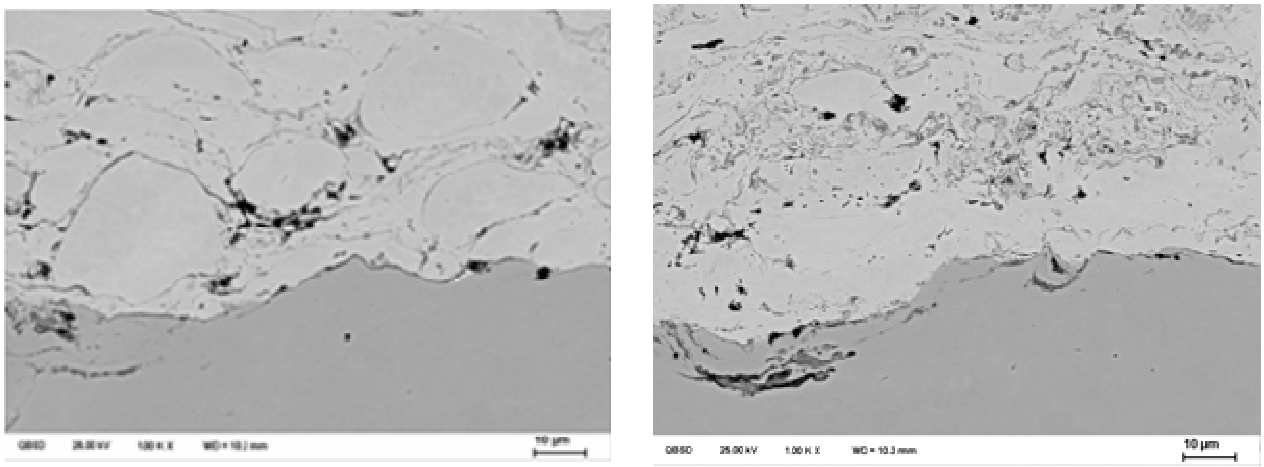


Abb. 4.46: Querschliff des Interfaces der Alloy-59-K2- (a) und Alloy-625-Schicht (c) nach 100 h Auslagerung bei 500 °C unter simulierter Prozessatmosphäre

Die mittels HVOF DJ 2700 Brenner gespritzten Alloy-625-Schichten weisen einen stärkeren Chlorangriff auf den Oberflächen der gespritzten Proben auf, als die mit dem K2-Brenner gespritzten Schichten (Abb. 4.47, rechts). Gleichzeitig sind die Alloy 625-Schichten Cl-dichter als die Alloy 59-Schichten (Abb. 4.47, entsprechend oben und unten).

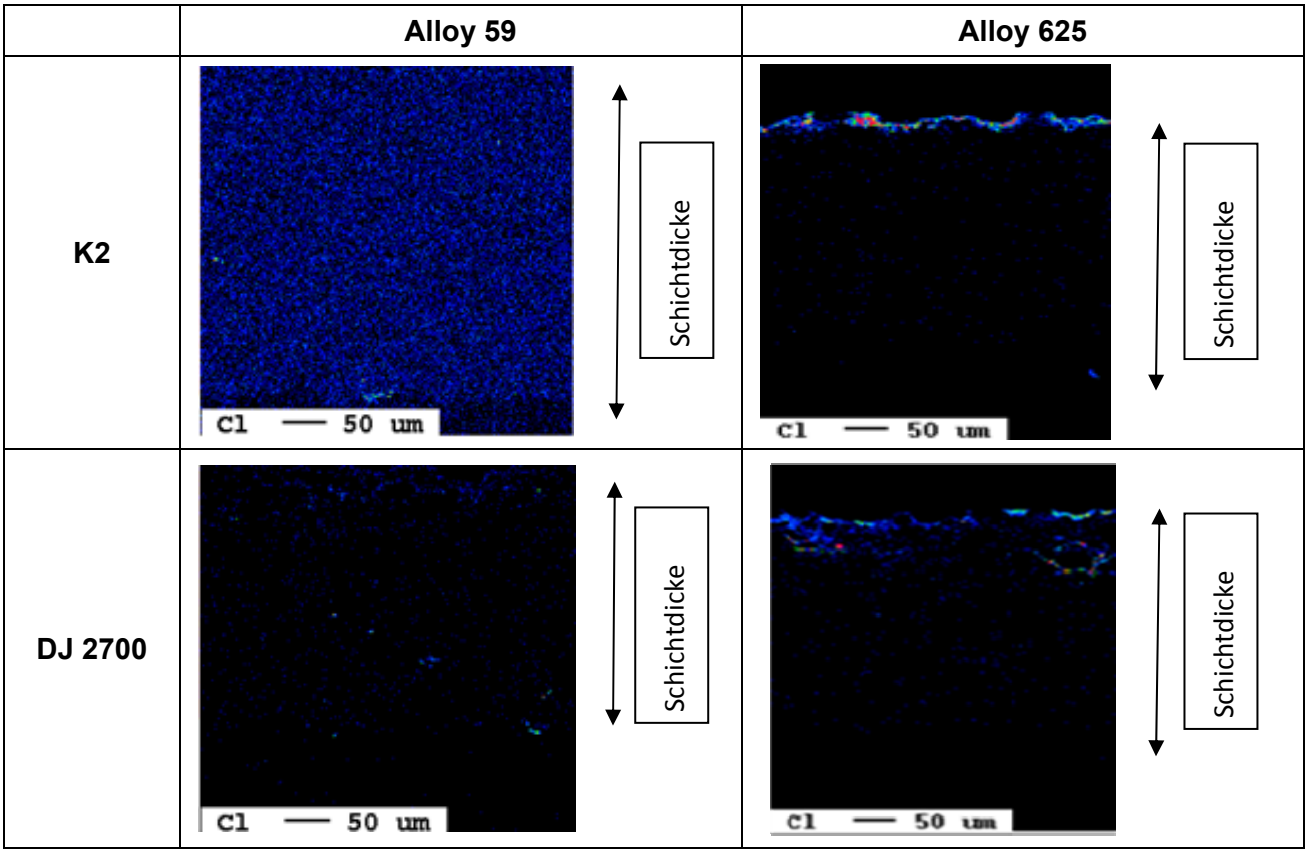


Abb. 4.47: ESMA-Chlor-Verteilungsbilder aus den Grenzflächen der Alloy-59 und Alloy-625-Beschichtungen, aufgebracht mit dem K2 oder DJ 2700 Brenner nach 100 h Auslagerung bei 500 °C unter simulierter Prozessatmosphäre

Ni-Al Legierungen

Die pulverförmigen Ni-Al-Werkstoffe (Ni-5Al, Ni-20Al, Ni-31Al) wurden mittels HVOF- und APS- Verfahren verarbeitet und anschließend die Schichten charakterisiert. Alle Ni-Al Proben weisen nach der 100 h Auslagerung keine mit bloßen Auge erkennbaren Korrosionsspuren an der Oberfläche auf (Abb. 4.48, a-c). Die Porosität der Schichten nimmt mit steigendem Aluminiuminhalt zu (Abb. 4.48, d-f).

Mittels der ESMA-Untersuchung wurde die Anwesenheit von Chlor auf dem Interface zwischen der gespritzten Schicht und dem Substrat nachgewiesen (Abb. 4.49).

Es entstehen keine geschlossenen oxidischen Deckschichten, wie sie für die Langzeitstabilität der Beschichtungen erforderlich sind. Der Angriff von Cl an der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Grundmaterial konnte nachgewiesen werden. Bei der Bewertung nach dem Massenverlust zeigt die Ni/Al-80/20-Schicht die beste Korrosionsbeständigkeit der untersuchten Ni-Al-Werkstoffe (Abb. 4.49). Das Maß der Gewichtsänderung ist jedoch auf Grund der Komplexität der Korrosionswirkung während der Untersuchung ein noch zu diskutierendes Kriterium.

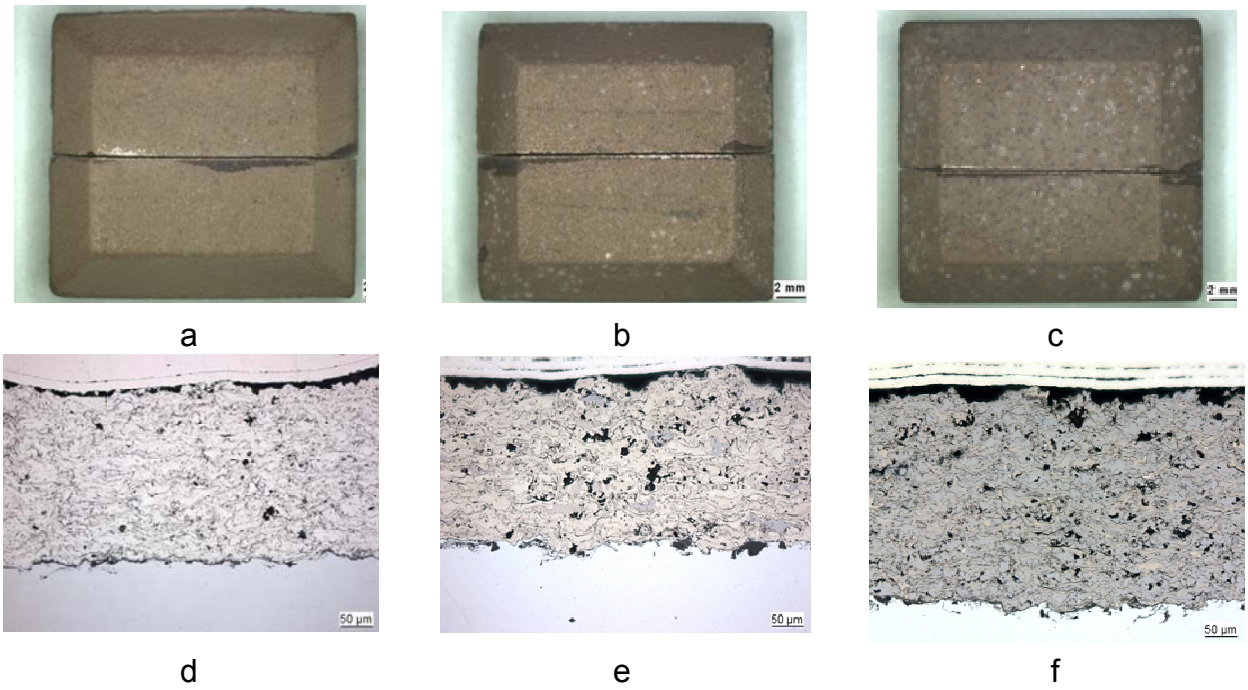


Abb. 4.48: Ansicht der korrodierten Proben nach 100 h Auslagerung (oben) und entsprechende Querschliffe (unten): a, d - Ni-5Al (HVOF), b, e - Ni-20Al (HVOF), c, f - Ni-31Al (APS)

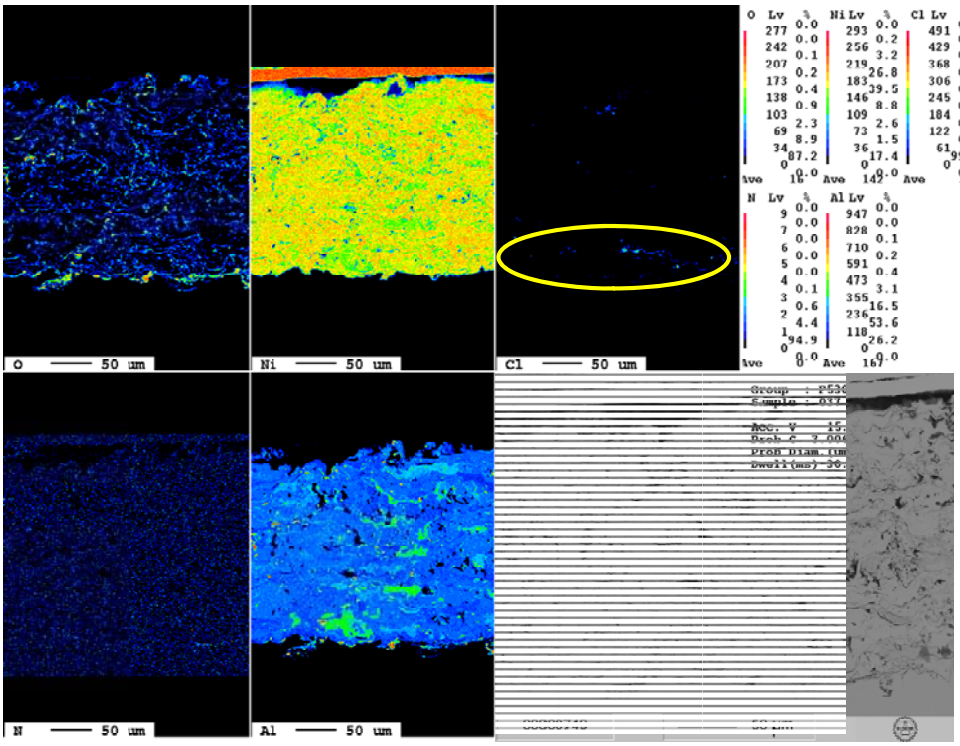


Abb. 4.49: ESMA-Elementverteilungsbilder nach HT-Korrosion bei 500 °C für 100 h in chlorhaltiger Atmosphäre (Ni-20Al)

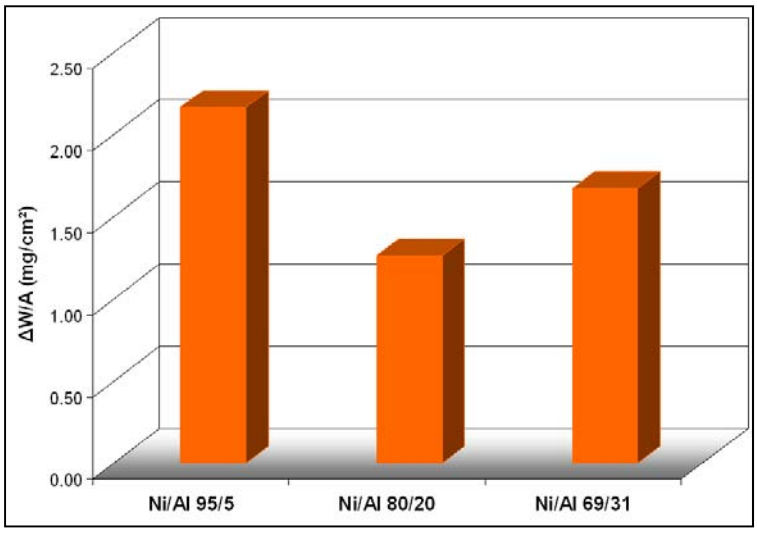


Abb. 4.50: Massenänderungen der Ni-Al-Schichten nach dem Korrosionstest (100h)

4.4.3.2 Fe-Basis

HEM-Pulver

Die Eisenbasiswerkstoffe (HEM-Pulver Fe-Basis + Al) wurden mittels HVOF verarbeitet und die hergestellten Schichten charakterisiert. Nach der Auslagerung in chlorhaltiger Atmosphäre wurden die beschichteten Proben am REM mittels EDXS untersucht und die Elementverteilungen ermittelt. Diese Proben haben nach 100 h eine sehr gute Korrosionsbeständigkeit gezeigt. Dabei ist keine Chlorkorrosion auf dem Interface beobachtet worden (Abb. 4.51).

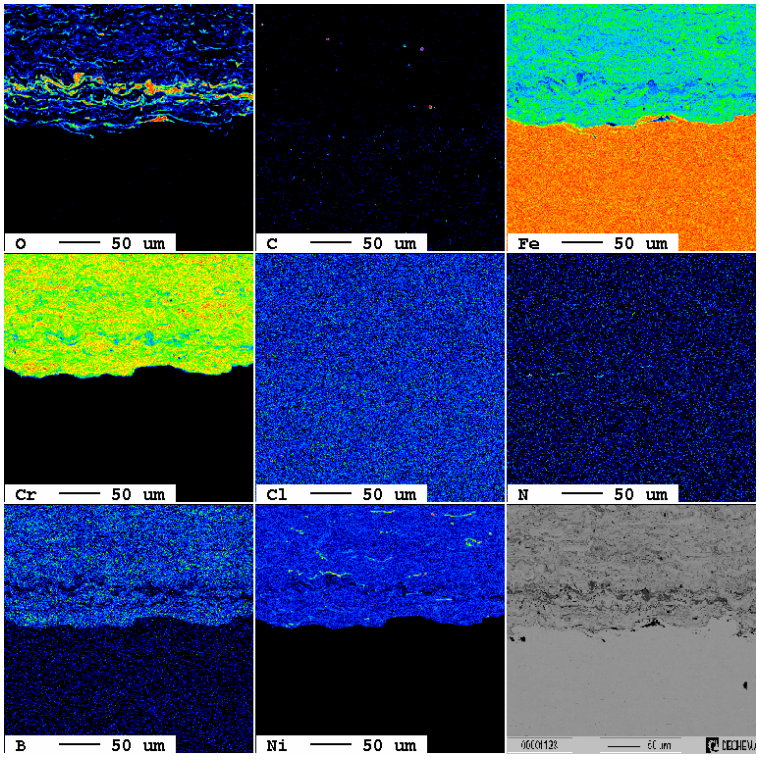


Abb. 4.51: ESMA-Elementverteilung nach HT-Korrosion bei 500 °C für 100 h der HVOF-gespritzten Schicht aus HEM-Pulver: Fe-Basis + 10 Gew.-%Al (Interphase)

Die Massenänderung der Schicht aus dem HEM-Pulver (Fe-Basis + 10 Gew.-% Al) nach der Auslagerung ist deutlich geringer als die für Ni-Al-Schichten ermittelt (Abb. 4.52).

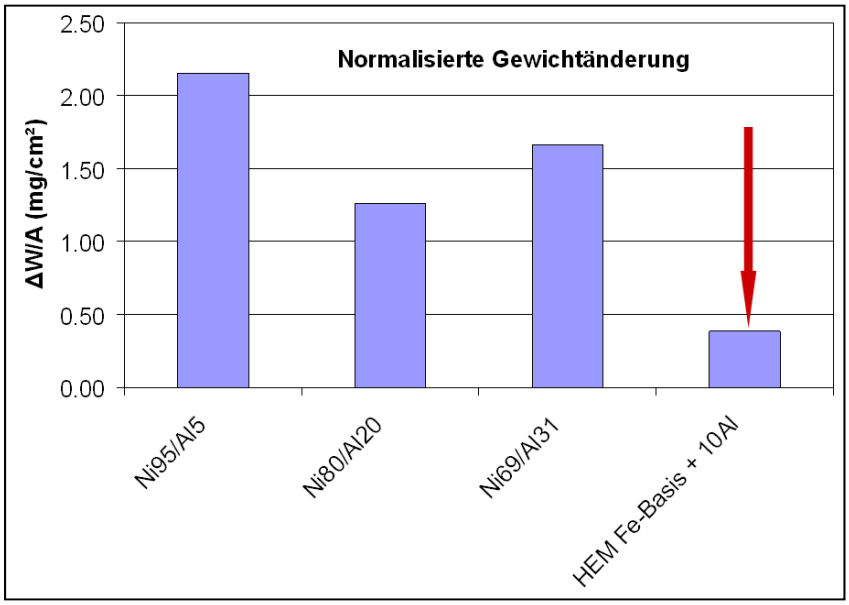


Abb. 4.52: Masseänderung der Schichten aus dem HEM Pulver: Fe-Basis + 10 Gew.-% Al, nach dem Korrosionstest bei 500°C für 100h in chlorhaltiger Atmosphäre

Fe-basierte Fülldrähte

Bei mittels Lichtbogenspritzen hergestellten eisenbasierten Schichten ist der Grundwerkstoff zum Teil oxidiert und es wurde ebenfalls Chlor im Bereich der Grenzfläche zwischen Beschichtung und Grundwerkstoff nachgewiesen (Abb. 4.53).

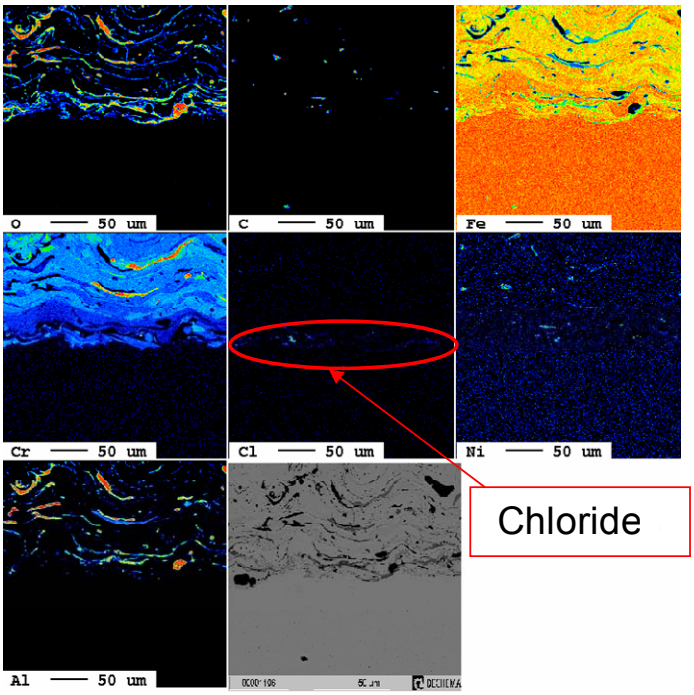


Abb. 4.53: ESMA-Elementverteilungsbilder nach HT-Korrosion bei 500 °C für 100 h der lichtbogengespritzten Schicht aus eisenbasierten Fülldraht FD-2 mit 6 Gw.-% Al (Interphase)

Es wurde festgestellt, dass eine zusätzliche Behandlung der gespritzten Schichten notwendig ist. Zwei Wege wurden vorgeschlagen, um dieses Problem zu lösen. Als Nachbehandlungsmethoden wurde eine Voroxidation der lichtbogengespritzten Schichten in sauerstoffhaltiger Atmosphäre sowie eine Nachbearbeitung der Schichten mit einem Sol-Gel-Versiegler entwickelt und getestet.

4.4.3.3 Nachbehandlung der lichtbogengespritzten Schichten

Um die Korrosionsbeständigkeit von lichtbogengespritzten Proben in chlorhaltigen Atmosphären zu verbessern soll die aus dem Spritzverfahren resultierende Porosität eliminiert werden. Die erste Nachbehandlung des Beschichtungsprozesses beinhaltet die Vor-Oxidation der Proben bei 700°C für 80 h in Laborluft. Die zweite Methode ist eine Behandlung der Schicht mit einem Versuchs- oder kommerziellen Versiegelungsmittel (Praxair), um alle verbliebenen Poren zu schließen.

Die Behandlungsvarianten sowie die korrespondierenden Massenänderungswerte der Proben nach dem 100 h Korrosionstest ist in der Tab. 4.13 aufgeführt. Die größte Verbesserung im Vergleich zur unbehandelten Beschichtung wurde mittels Voroxidation erreicht (Abb. 4.54). Die Massenänderungen waren im Vergleich sehr niedrig (Tabelle 4.13). Im Gegensatz hierzu wiesen alle nachversiegelten Proben einen größeren Massenverlust auf.

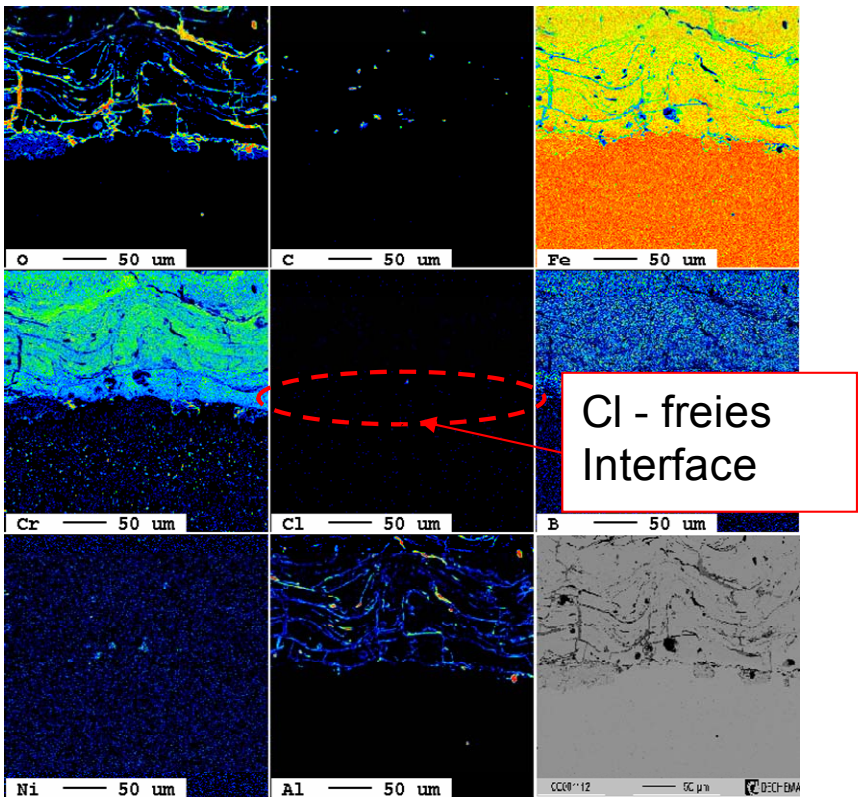


Abb. 4.54: ESMA-Elementverteilungsbilder nach HT-Korrosion bei 500 °C für 100 h der lichtbogengespritzten Schicht aus eisenbasiertem Fülldraht FD-2 (6 Gw.-% Al) mit Voroxidationsbehandlung (Innenbereich)

Zusammensetzung	Beschichtung	ΔW/A (mg/cm²)
Fe-10Cr-3B-2Al-0.7C	gespritzt	1,52
Fe-10Cr-2.5B-6Al	gespritzt	1,95
Fe-5Cr-2B-12Al	gespritzt	2,08
Fe-10Cr-3B-2Al-0.7C	gespritzt und versiegelt	-1,81
Fe-10Cr-2.5B-6Al	gespritzt und versiegelt	-2,04
Fe-5Cr-2B-12Al	gespritzt und versiegelt	-1,71
Fe-10Cr-3B-2Al-0.7C	gespritzt und voroxidiert	**0,02**
Fe-10Cr-2.5B-6Al	gespritzt und voroxidiert	**0,04**
Fe-5Cr-2B-12Al	gespritzt und voroxidiert	**0,58**

Tab. 4.13: Massenänderung der lichtbogengespritzten Eisenbasislegierungen nach 100 h Auslagerung in chlorhaltiger Atmosphäre

Bei der Versiegelung mit dem kommerziellen Versiegelungsmittel wurde ein Massenverlust statt einer Massenzunahme registriert.

Die aus diesen Untersuchungen gewonnenen Aussagen dienen als Grundlagen für die Auswahl der Schichten und Nachbehandlungen für weitere Korrosionsversuche.

4.5 Auswertungen der Beschichtungen nach 1000 h Korrosionstest

Auf Basis der Voruntersuchungen und der Korrosionstests nach 100 h, wurde eine Vorauswahl an Proben getroffen, die anschließend in extrem aggressiven Bedingungen für Zeit 1000 h ausgelagert wurden. Die genauen experimentellen Bedingungen sind in Abschnitt 3.2.1.1 dargestellt. Für diese Langzeitversuche wurden zwei Temperaturen ausgewählt: 500°C und 600 °C. Die zweite Temperatur stellt eine extreme Beanspruchung für die Materialien die in Müllverbrennungsanlagen eingesetzt werden dar. Die Zusammensetzungen der Proben, die für diesen Test ausgewählt wurden, sind zusammen mit den zugehörigen Gewichtsänderungsergebnissen aus den Korrosionstests in Tabelle 4.14 dargestellt. Es wurden sowohl Proben, die auftragsgeschweißt waren, als auch thermisch gespritzte Proben untersucht.

Die Messungen zur Gewichtsänderung sind in Tabelle 4.14 dargestellt. Jedoch geben Sie kein klares Abb. des Korrosionsangriffs wieder da Salzanhaftungen auf der Oberfläche zurückblieben. Obwohl mittels destilliertem Wasser das meiste entfernt werden konnte blieben gewisse Rückstände auf der Oberfläche, die das Ergebnis der graphimetrischen Messung beeinflussen. Es sind daher wiederum, metallographische Schliffe und Mikrosondenuntersuchungen zur Schadensanalyse verwendet worden.

Die Referenzlegierungen Alloy 625 und Alloy 59 wurden sowohl im gespritzten als auch im auftragsgeschweißten Zustand untersucht. Vor dem Versuch hat sich eine Voroxidation als sehr günstig für das Korrosionsverhalten erwiesen. Um den Effekt der Voroxidation auf das Langzeitverhalten der Beschichtungen zu untersuchen wurden die ALCRO und Fe-

Pulver+10Al (HEM) sowohl direkt nach dem Beschichten als auch voroxidiert untersucht. Die Voroxidation wurde für 24 h in Laborluft bei 600 °C durchgeführt.

Probenname	Legierungzusammensetzung	Herstellung	Temperatur (°C)	Zeit (h)	ΔW (mg)
Alloy 59 DJ2700	Alloy 59	HVOF	600	**211**	109,6
Alloy 59 K2	Alloy 59	HVOF	600	859	1177,26
Alloy 625 DJ2700	Inconel 625	HVOF	600	**211**	-175,55
Alloy 625 K2	Inconel 625	HVOF	600	859	-151,68
Alloy 59 DJ2700	Alloy 59	HVOF	**500**	**211**	-289,35
Alloy 59 K2	Alloy 59	HVOF	**500**	859	367,69
Alloy 625 DJ2700	Inconel 625	HVOF	**500**	**211**	65,69
Alloy 625 K2	Inconel 625	HVOF	**500**	859	291,69
Fe-Pulver +10Al (HEM)	Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C + 10Al	HVOF	600	859	270,67
Fe-Pulver +10Al (HEM) (**pre-ox**)	Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C + 10Al	HVOF	600	859	323,2
Fe-Pulver +10Al (HEM)	Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C + 10Al	HVOF	**500**	859	98
ALCRO	ALCRO (Fe-20Cr-5Al)	LiBo	600	859	1101,88
ALCRO (**pre-ox**)	ALCRO (Fe-20Cr-5Al)	LiBo	600	859	1461,36
ALCRO	ALCRO (Fe-20Cr-5Al)	LiBo	**500**	859	292,91
P2	Inconel 625	Geschweißt	600	859	1171,36
Q2	Alloy 59	Geschweißt	600	859	-890,54
0/1B	ALCRO (Fe-20Cr-5Al)	Geschweißt	600	859	1260,26

Tab. 4.14: Gewichtsänderungen der korrodierten Proben nach Auslagerung bei 500°C oder 600°C für bis zu 859 h in N_2-20%O_2-4.9%Ar-0.1%Cl_2

4.5.1 Referenzwerkstoffe

Die Referenzlegierungen Alloy 625 und Alloy 59 wurden sowohl HVOF-gespritzt als auch als Auftragsschweißung jeweils bei 500°C und 600°C ausgelagert und anschließend untersucht. Zunächst sollen hier die 500°C Ergebnisse diskutiert werden.

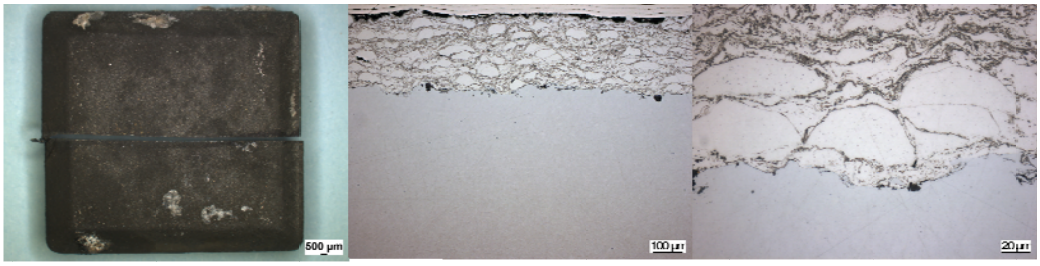


Abb. 4.55: Alloy 59, HVOF, 500°C, 211 h

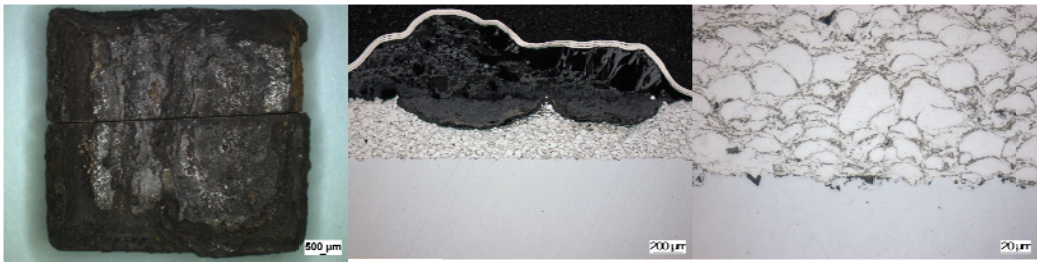


Abb. 4.56: Alloy 625, HVOF, 500°C, 211 h

Aus den Bildern der korrodierten Proben ist ersichtlich (Abb. 4.55 und 4.56), dass Alloy 59 ein besseres Ergebnis liefert als Alloy 625. Während auf Alloy 59 eine dünne Schicht gefunden wurde, die wahrscheinlich ein Rückstand des Salzbelags ist, wurde Alloy 625 sehr stark angegriffen. Eine zweiphasige Struktur wurde identifiziert wobei das innere Produkt in die Schicht rein wächst bis zu einer Tiefe von 200 µm. Das äußere Korrosionsprodukt hingegen ist eher porös und hat eine Dicke von ca. 500 µm. Im Folgenden sind die Ergebnisse für den Versuch bei 600 °C gezeigt.

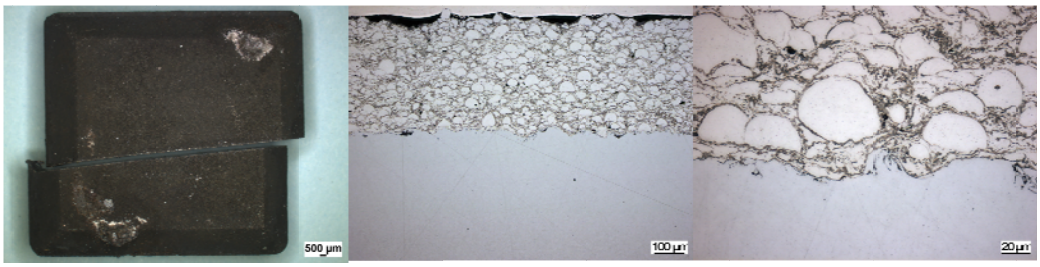


Abb. 4.57: Alloy 59, HVOF, 600°C, 211 h

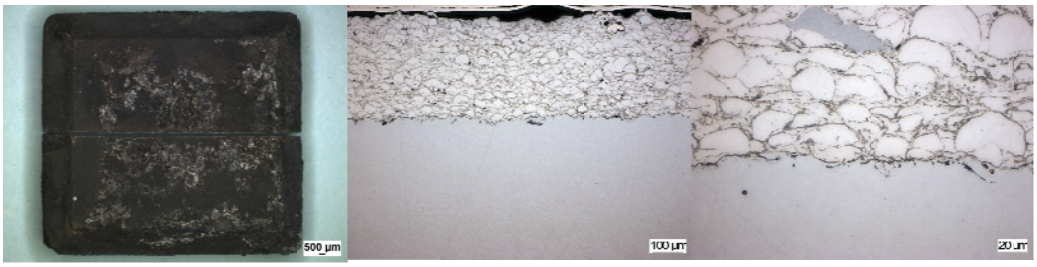


Abb. 4.58: Alloy 625, HVOF, 600°C, 211 h

Auch hier wurde eine dünne Korrosionsschicht auf der Oberfläche der Alloy 59 gefunden, die wiederum wahrscheinlich vor allen aus Salzrückständen besteht (Abb. 4.57 und Abb. 4.58). Im Gegensatz dazu hat sich das Korrosionsverhalten von Alloy 625 bei 600°C stark geändert. Die dicke äußere Korrosionsschicht fehlt, jedoch dazu ist diesmal eine dünne Schicht ähnlich der auf Alloy 59 aufgewachsen. Auch hier sind die Salzrückstände zu erkennen.

Um den Unterschied im Korrosionsverhalten der zwei Legierungen zu verstehen muss man die Legierungszusammensetzungen in Tab. 4.15 näher betrachten. Abgesehen vom Molybdängehalt ist die Zusammensetzung sehr ähnlich (vergleiche Tab. 4.15).

	Ni	Cr	Fe	C	Mn	Si	Mo	Co	Al	Nb+Ta
Alloy 59	Rest	23	1,5	0,01	0,5	0,1	15,5	0,3	0,25	
Alloy 625	58	21,5	5	0,1	0,5	0,5	9	1	0,4	3,65

Tab. 4.15: Zusammensetzung der Referenzlegierungen

Alloy 59 besitzt ungefähr 6,5 Gew.-% mehr Molybdän als Alloy 625. Molybdän-Oxychloride sind dafür bekannt dass sie einen niedrigeren Gaspartialdruck als Eisen- oder Nickelchloride besitzen. Demnach werden die hoch flüchtigen Eisen- und Nickel-Chloride als Gas von der Oberfläche abgetragen. Zurück bleibt eine Schicht die mit Molybdän angereichert ist und somit als Korrosionsbarriere wirkt.

4.5.2 Auftragsgeschweißte Proben und Lichtbogengespritzte Proben

Als Beispiel für auftragsgeschweißte Legierungen wurde die Zusammensetzung Fe-25Cr-10Al ausgewählt. Diese Legierung war gut schweißbar wies ein gutes Korrosionsverhalten in den Kurzzeitauslagerungstests auf.

Im Gegensatz dazu wurde als Beispiel für die Lichtbogengespritzte Probe die Legierung Fe-20Cr-5Al ausgewählt, die ein besseres Fließverhalten im Erstarrungsinterval aufweist. Diese Beschichtung wurde sowohl im Zustand „wie gespritzt“ als auch nach einer Voroxidation für 80 h an Laborluft bei 700°C untersucht.

Während sich bei den auftragsgeschweißten Proben ein uneinheitliches Abb. zeigte, aufgrund von unterschiedlich starken Salzanhaftungen und damit unterschiedlich starkem Angriff, lässt sich bei den lichtbogengespritzten Schichten bereits bei der Schliffuntersuchung ein deutlicher Unterschied zwischen den voroxiderten und nicht voroxidierten Proben erkennen.

Die voroxiderte Beschichtung ist noch als dicke überwiegend metallische Schicht vorhanden, wohingegen die nicht voroxiderte Schicht bereits zu mehr als der Hälfte der ursprünglichen Beschichtung zu Oxiden und Chloriden umgewandelt ist (Abb. 4.59).

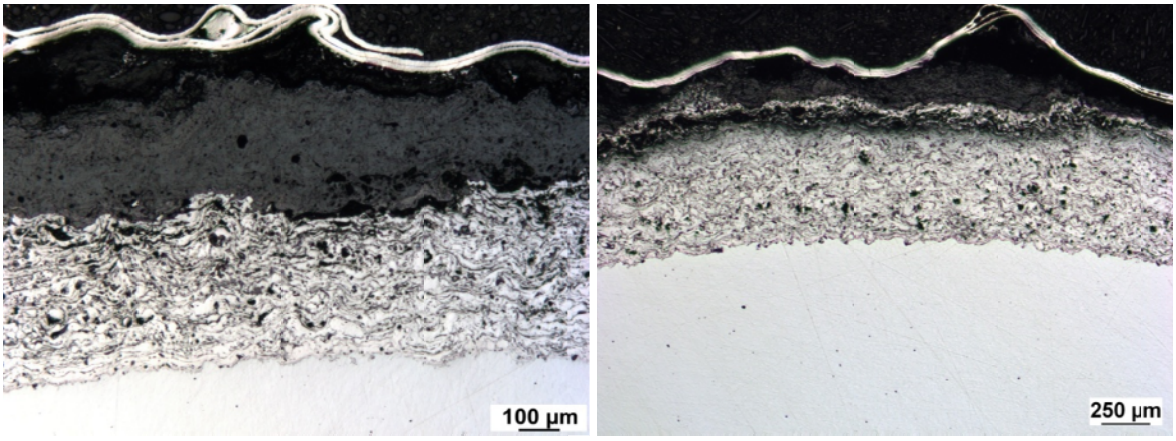


Abb. 4.59: Lichtbogengespritzte Probe Fe-20Cr-5Al nach der der Auslagerung, links ohne Voroxidation, rechts mit Voroxidation

Untersucht man die beiden Schichten in der Mikrosonde, so bestätigt sich der starke Angriff auf die nicht voroxiderte Schicht (Abb. 4.60). Insbesondere der Chloridangriff ist bereits bis auf den Grundwerkstoff vorgedrungen und sogar Sulfide sind in der Schicht zu finden. Im voroxiderten Zustand zeigt sich hingegen ein wesentlich langsamerer Angriff, der auch nach 1000 h noch nicht bis auf den Grundwerkstoff vorgedrungen ist (Abb. 4.61).

Zusammenfassend bestätigten die Langzeitversuche nach 1000h die Ergebnisse, die sich bereits aus den Versuchen nach 100h abzeichneten. Insbesondere zeigt sich, das hohe Potenzial der effizienten Methode des Lichtbogenspritzens, wenn es in Kombination mit einer Versiegelung oder einer Voroxidation angewendet wird.

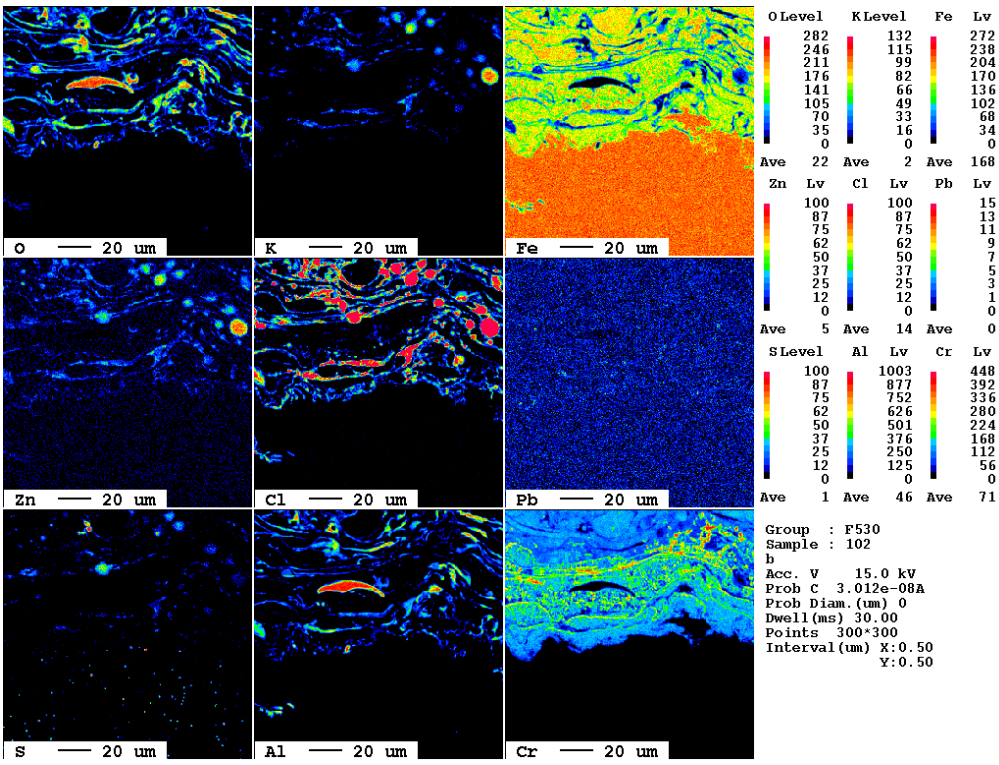


Abb 4.60: Elementverteilung der lichtbogengespritzte Probe Fe-20Cr-5Al, nach Auslagerung ohne Voroxidation

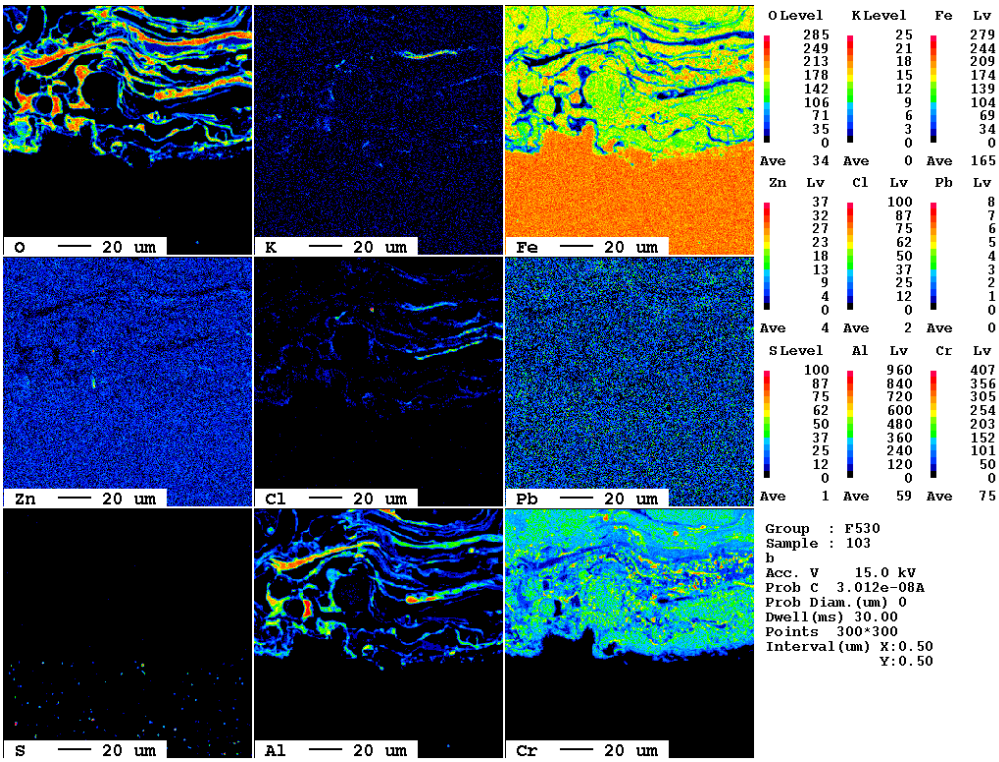


Abb. 4.61: Elementverteilung der lichtbogengespritzte Probe Fe-20Cr-5Al, nach Auslagerung mit Voroxidation

5 Vorbereitung der Feldversuche

Während des Projektes wurden die Vorbereitungsarbeiten für die Feldversuche in einer MVA mittels Korrosionssonde (Abb. 5.1) am Institut für Feuerungs- und Kraftwerkstechnik (IFK) der Universität Stuttgart abgeschlossen. Dazu wurden jeweils zwei durch Auftragschweißen beschichtete Proben [Ni-20Cr-7Si (Probenstück 1 im Abb. 5.1 und 5.2) und Ni-20Cr-5Al-8Ti (Probenstück 4)] und zwei thermisch gespritzte Proben (Fe-10Cr-2.5B-6Al plus Voroxidation und HEM-Pulver Fe-32.6Cr-8.4Ni-4.6B-0.8C+10Al - Probenstücke 5 und 2 im Abb. 5.1 und Abb. 5.2) verwendet und mit einer Probe aus unbeschichtetem Referenzmaterial ergänzt (Probenstück 3 im Abb. 5.1 und 5.2).

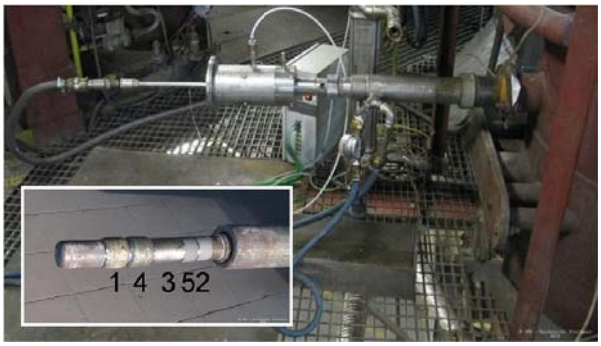


Abb. 5.1: Korrosionssonde

Abb. 5.2: Probenfertigung für Sonde

6 Zusammenfassung und Ausblick

Im Projekt wurden Untersuchungen zur Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit in chlorhaltiger Atmosphäre an verschiedenen massiven Fe-Cr-Al-Modelllegierungen sowie Legierungssystemen für thermisches Spritzen und Auftragschweißen auf Ni- und Fe-Basis durchgeführt.

Mittels Auftragsschweißung wurden diese Legierungen auf Schweißbarkeit unter Berücksichtigung der Raupenformierung, der Rissbildung und des Aufmischungsgrades untersucht. Hervorzuheben ist, dass die Legierungsgrenzen für den Al und Si-Anteil beim Auftragschweißen der Eisen- und Nickel-basierten Werkstoffe bestimmt wurden. Zudem wurden für die verschiedenen Systeme die Herstellungsparameter optimiert und anschließend Proben für die Hochtemperaturkorrosionsprüfung angefertigt.

Die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der auftragsgeschweißten Schichten ist durch die Homogenität der Schichten sowie deren Rissfreiheit bestimmt. Einphasige, homogene Legierungen sind unter diesen Gesichtspunkten eindeutig zu bevorzugen.

Die neu entwickelten Eisenbasierten Schichten, die mittels HVOF-Spritzen mit dem HEM-Pulver hergestellt wurden, sowie HVOF-gespritzte Referenzwerkstoffe zeigen nach der 100 h Auslagerung bereits ohne Nachbehandlung im gespritzten Zustand eine gute Korrosionsbeständigkeit in der simulierten Prozessatmosphäre.

Eine zusätzliche Behandlung der lichtbogengespritzten Schichten mittels Voroxidation sowie Versiegelung wurde in einem ersten Versuch erfolgreich angewendet, um die Penetration der Schicht durch Chlor zu verringern.

Weitere Untersuchungen des Korrosionsverhaltens der entwickelten Beschichtungen wurden während der verlängerten Auslagerung in hochkonzentrierter Prozessatmosphäre mit zusätzlichen chlor- und sulfathaltigen Salzablagerungen durchgeführt. Durch eine Nachbehandlung konnte auch hier die Penetration der Schicht durch Chlor verringert werden. Dadurch wurde das große Potenzial deutlich, welches darin liegt, geeignete Legierungen mit optimierten Spitzparametern mittels Lichtbogenspritzen aufzubringen und dann vor dem Angriff durch die aggressiven Atmosphären der Müllverbrennung in einem zweiten Schritt vorzuoxidieren oder zu versiegeln.

Somit wurde es festgestellt, dass besonders für die mittels Lichtbogenspritzen hergestellten Schichten die Porosität der Schichten ein zentrales Kriterium für deren Wirkung als Korrosionsschutz darstellt. Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, dass Chlor entlang der Poren und Spritzlamellen bis zum Substrat vordringen kann, mit je nach Legierung unterschiedlich starkem gleichzeitigem Angriff der Beschichtung. Für die Zukunft ist die Entwicklung von dichten Schichten wünschenswert, ähnlich wie sie mit den im Projekt optimierten Legierungen zum Auftragschweißverfahren erreicht werden konnten. Die auf diesem neuentwickelten Konzept beruhenden Beschichtungen wurden erfolgreich während der verlängerten Auslagerung (1000 h) in Gasatmosphäre sowie unter chlorhaltigen Salzablagerungen eingesetzt.

Zum Abschluss des Projektes wurden die Proben für eine Korrosionssonde hergestellt und soweit vorbereitet, dass Sie nunmehr für Feldversuche in einer Müllverbrennungsanlage eingesetzt werden können.

Die Ziele des Vorhabens wurden erreicht.

7 Literatur

[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, Part II: Experimental investigations, Materials and Corrosion 55 (2003), 652-686

[Bor05] Dampferzeugerkorrosion, M. Born (Hrsg.), Saxonia GmbH, Freiberg, 2005

[Geb03] Entwicklung vanadinhaltiger Schweißzusatzwerkstoffe auf Nickelbasis zum Schutz gegen Verschleiß und Korrosion, AiF-Forschungsvorhaben 12754 BG (2003)

[Geb04] Gebert, A.; Heinze, H.; Wesling, V.; Reiter, R.: Entwicklung vanadincarbidhaltiger Schweißzusatzwerkstoffe auf Nickelbasis zum Schutz gegen Verschleiß und Korrosion, Schweißen und Schneiden 56/6 (2004) 271-275, 14.-15.6.2004, Halle (Saale) 33-38

[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

[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

[Haa96] Haanappel, V.A.C.; Fransen, T.; Gellings, P.J.: Chlorine-induced High Temperature Corrosion: I. Metals and Alloys - A Review, High Temperature Materials and Processes Vol. 10 No. 2 (1996), 67-89

[Kla98] Klasen, T.; Goerner, K.: Simulation und Optimierung einer Müllverbrennungsanlage; VDI Tagung: Modellierung und Simulation von Dampferzeugern und Feuerungen; Braunschweig; 1998

[Mal06] Malessa, M.; Steinberg, H. ; Weber, T.; Schütze, M.: Entwicklung neuartiger Schutzschichtsysteme für extrem korrosive Hochtemperaturumgebungen, AiF 163 ZN

[Met03] Metschke, J. : Technische Erfahrungen mit Werkstoffen und Beschichtungen im MKW Schwandorf, in: Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion, M. Born (Hrsg.), Saxonia GmbH, Freiberg, 2003

[Paw95] Pawlowski, L.: The Science and Engineering of Thermal Spray Coatings, Wiley and Sons, New York, NY, USA, 1995

[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

[Sch06] Schütze, M.; Malessa, M.; Rohr, V,; Weber, T.: Development of coatings for protection in specific high temperature environments, Surface & Coatings Technology 201 (2006) p. 3872 – 3879

[Sei00] Seifert, H.; Dittrich, H-G; Malcher, THERESA – Ein neues Forschungsinstrument zur Verbrennung spezieller Abfälle.; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH; 2000

[Spi99] Spiegel, M.: Salt-melt induced Corrosion of Metallic Materials in Waste Incineration Plants, Materials and corrosion Vol. 50 (1999), 373-385

[Spi01] Spiegel, W.; Krüger, J.; Herzog, T.: Chemical Signatures and Thermodynamic Calculations as Instruments for Prognosis and Optimization in Waste Incineration Plants, VGB PowerTech (2001) 1, 79-87

[Str86] Stroosnijder, M. F.; Quadakkers, W.J.: Review of high temperature corrosion of metals and alloys in sulphidizing/oxidizing environments, I. / II. Corrosion of alloys, High Temperature Technology Vol.4, No.2, 83-96, May 1986 / Vol.4, No.3, 141-151, August 1986

[Web04] Weber, T.; Bender, R.; Schütze, M.: Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltiger Verbrennungsatmosphäre, in: Optimierung der Abfallverbrennung 1, K.J. Thomé-Kozmiensky (Hrsg.), TK Verlag, Nietwerder, 2004, 581-598

[Wie06] Wielage, B.; Rupprecht, C.; Wank, A.: Coatings for Corrosion Protection obtained by High Velocity Combustion Wire Spraying of Iron- and Nickel based solid and cored Wires. International Conference „Problems of Corrosion and Corrosion Protection of Materials Lviv, Ukraine 2006, S.539-544

[Wie06_a] Wielage, B.; Pokhmurska, H.; Grund, T; Ahrens, S.; Wank, A.; Reisel, G.; Schnick, T. M.; Deppe, E.: Vanadium-Rich Iron-Based Thermal Spray Coatings for Combined Wear and Corrosion Protection. Proceedings of the International thermal spray Conference 2006, Seattle, USA, ASM International, Ohio, USA, 2006

[www05] www.mvr-hh.de, 2005

[Zie00] Zieger, W.; Winkel, K.:Qualitätssicherungsmaßnahmen bei der Anwendung von Schweißplattierungen in Müllverbrennungsanlagen, Konferenz „Thermische Abfallverwertung 2000“, VGB-Konferenz 20. - 21. Nov. 2000, Essen, VGB-TB, Bd. 800 (2000), S. D7.1 - 25