

**Entwicklung eines Diffusionsverfahrens zur
Optimierung der Korrosionsbeständigkeit von
Dampferzeugerwerkstoffen unter
wasserdampfhaltigen
Hochtemperaturbedingungen**

Zusammenfassung

Das Ziel dieses Projektes lag in der Entwicklung von Behandlungsmethoden, die die Anreicherung der Werkstoffrandzone von 9-12% Cr-Stählen mit Mangan und Silizium ermöglichen und gleichzeitig für eine großtechnische Umsetzung geeignet sind. Hohe Gehalte an Chrom, Mangan und Silizium lassen eine wesentliche Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit in wasserdampfhaltiger Umgebung erwarten. Dies ermöglicht eine Erhöhung der Standzeit beschichteter ferritisch-martensitischer Stähle im Einsatz als Dampferzeugerwerkstoffe auch bei höheren Temperaturen. Auf diese Weise lässt sich eine Alternative zu den teuren austenitischen bzw. Ni-Basis-Werkstoffen aufzeigen.

Im Forschungsprojekt wurden drei grundsätzlich verschiedenen Beschichtungsmethoden untersucht. Es konnte gezeigt werden, dass die Anreicherung von Mangan in der Werkstoffrandzone von ferritisch-martensitischen Stählen mit verschiedenen Beschichtungsmethoden möglich ist.

Die Beschichtung über das **Sputterverfahren** hat den Vorteil, dass keine unerwünschten Reaktionen während der Abscheidung auftreten können, allerdings ist bei diesem Beschichtungsprozess die Oberfläche der Ausgangsprobe von entscheidender Bedeutung. Im anschließenden Diffusionsprozess muss eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleistet sein, sonst kommt es zur sofortigen Oxidation der Oberfläche, was eine Einwärtsdiffusion von Mangan unmöglich macht. Die homogenen Mangandiffusionsschichten haben zu einer großen Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit geführt.

Auch mit Hilfe der **elektrochemischen Abscheidung** ist es gelungen eine gleichmäßige Mangandiffusionsschicht herzustellen. Der anschließende Diffusionsprozess muss unter den gleichen sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt werden, wie beim Sputterverfahren. Beide Verfahren sind für eine großtechnische Umsetzung zur Beschichtung von Dampferzeugerrohren nur bedingt geeignet.

Das **Pulverpack-Verfahren** verbindet den Beschichtungsprozess und die Diffusion des gewünschten Elements in einem Prozessschritt. Eine irreversible Veränderung der Mikrostruktur tritt durch das Verfahren nicht ein, so dass eine Anpassung an die technische Wärmebehandlung von ferritisch-martensitischen Stählen und damit der großtechnische Einsatz möglich sind. Die Beschichtungstemperatur und die Zeit liegen im Bereich der Austenitisierung der ferritisch-martensitischen Stähle, so dass beide Prozesse Beschichtung und Austenitisierung in einem Schritt durchgeführt werden können. Mit dem Verfahren konnten gleichmäßige Diffusionsschichten in den Stählen erzeugt werden. Nachgewiesen werden konnte, dass es trotz des Chlors in der Atmosphäre zu keinem korrosiven Angriff kommt. Eine Anreicherung der Randzone mit Silizium konnte erzeugt werden, allerdings ist diese auf Grund der Bildung intermetallischer Phasen und einem korrosivem Angriff während der Beschichtung ungleichmäßig.

Die hergestellten Chrom-Mangan-Diffusionsschichten zeigen eine signifikante Verbesserung des Oxidationsverhaltens in wasserdampfhaltigen Hochtemperaturbedingungen.

„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht“

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Im Projekt wurde die Anreicherung von Mangan und Silizium in der Randzone ferritisch-martensitischer Stähle angestrebt, um das Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären bei hohen Temperaturen zu verbessern. Dazu wurden folgende Lösungsansätze verfolgt:

1. Direktes Abscheiden eines Metall-Reservoirs auf der Werkstoffoberfläche mittels galvanischer Verfahren bzw. mit Hilfe der Sputtertechnik, in beiden Fällen mit anschließender thermischer Behandlung zur Eindiffusion.
Ergebnis: Eine homogene Anreicherung von Mangan in der Randzone konnte mit beiden Verfahren erzeugt werden.
2. Entwicklung eines Diffusionsprozesses mit Hilfe des Pulverpackverfahrens mit Optimierung der Parameter (Metall-, Halogenaktivität, Temperatur, Zeit) gestützt durch thermodynamischer Berechnungen und Untersuchung von Synergieeffekten.
Ergebnis: Der Werkstoffrandbereich konnte mit Silizium angereichert werden, allerdings sind diese Schichten nicht homogen und eine gleichzeitige Beschichtung mit Silizium und Mangan konnte nicht erzeugt werden. Allerdings konnte sowohl Mangan als auch Chrom mit dem Pulverpackverfahren in der Randzone ferritisch-martensitischer Stähle angereichert werden.
3. Nachweis der verbesserten Schutzwirkung beschichteter Proben in zwei verschiedenen wasserdampfhaltigen Atmosphären (synthetische Luft mit 10% H₂O und 1% O₂ mit 10% H₂O in N₂) bei 650°C.
Ergebnis: Die Beschichtungen mit Mangan und Chrom verbessern das Oxidationsverhalten von 9% Cr-Stählen signifikant und reduzieren die Abdampfung des flüchtigen Chrom-Oxid-Hydroxids.

Verwendung der Zuwendung und Einsatz von technischem Personal

Arbeitsschritte		Verwendung der Zuwendung	
Nr.	Bezeichnung	Durchgeführte Arbeiten	Personal
1.1	Probenfertigung/ Umbau der Apparaturen	Herstellung der Proben aus Rohmaterial, Anpassung der Apparaturen auf die nötigen Atmosphären und Versuchsbedingungen	Metallfacharbeiter, Maschinenbautechniker, wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.2	Galvanische Manganabscheidung	Literaturrecherche zum aktuellen Stand der Technik, Durchführung der galvanischen Abscheidung von Mangan mit Parameterstudie, Durchführung der nötigen Wärmebehandlung im Anschluss an die Beschichtung	wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.3	Eindiffusion von Mangan	Literaturrecherche zum aktuellen Stand der Technik, Durchführung von Grundlagenversuchen mit Hilfe der Sputtertechnik; Beschichtung der verschiedenen Werkstoffe mit Hilfe des Pulverpackverfahrens mit Variation der Versuchsparameter bzw. der Pulverzusammensetzung	wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.4	Thermodynamische Berechnung	Durchführung von thermodynamischen Berechnungen mit Hilfe der Software FactSage 5.1 oder HSC 5	wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.5	Kurzzeitauslagerungsversuche	Durchführung von Hochtemperaturoxidationsversuchen in verschiedenen Atmosphären für bis zu 10h	wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.6	Langzeitauslagerungsversuche	Durchführung von Hochtemperaturoxidationsversuchen in verschiedenen Atmosphären für bis zu 1000h	wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.7	Korrosions- und Schichtanalytik	Proben werden im Anschluss an die Beschichtung bzw. im Anschluss an die Oxidationsversuche mit Hilfe metallografischer Nachuntersuchungsmethoden hinsichtlich Schichtaufbau und/ oder Oxidationsmechanismus analysiert	Chemotechnikerin und wissenschaftliche Mitarbeiterin
1.8	Auswertung und Abschlussbericht	Auswertung und Zusammenfassung aller Ergebnisse, Erstellung der Zwischenberichte bzw. des Abschlussberichts	wissenschaftliche Mitarbeiterin

Im diesem Projekt wurden keine externen Geräte und keine Leistungen Dritter genutzt.

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die gesamte Bearbeitung des Projektes oblag vollzeitlich einer wissenschaftlichen Mitarbeiterin (24 PM). Auf Grund der Vielfältigkeit der Arbeit mit Literaturrecherche, thermodynamische Berechnungen, Beschichtungsversuchen, Hochtemperaturoxidationsversuchen und die Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten war die Vollzeitstelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

Die Arbeiten zur Umrüstung der vorhandenen Apparaturen bzw. die Probenherstellung wurden von einem Maschinenbautechniker und einem Metallfacharbeiter durchgeführt (Nr.1). Für diese Arbeiten war eine anteilige Finanzierung von insgesamt 3 PM vorgesehen. Die Probenpräparation und die metallographischen Untersuchungen zur Korrosions- und Schichtanalytik (Nr.7) wurden von einer versierten Chemotechnikerin durchgeführt. Die analytischen Untersuchungen umfassten den Einsatz des Lichtmikroskops, des Elektronenmikroskops (REM) und der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA). Aufgrund des umfangreichen Versuchsprogramms war eine anteilige Finanzierung von insgesamt 13 PM notwendig.

Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Vorbemerkung:

Die beteiligten Partner, das Forschungsinstitut und der projektbegleitende Ausschuss (PA), ermöglichten die erfolgreiche Durchführung des Projekts. Das Forschungsinstitut leistete die Entwicklungsarbeit und die Vertreter der klein- und mittelständischen Unternehmen des Ausschusses brachten ihr Know-how mit ein. Der Nutzen der Forschungsergebnisse liegt in den Fachgebieten Werkstoffe und Materialien in der Energieversorgungstechnik. Im Speziellen werden Werkstoffhersteller und Apparatebauer im Bereich Anlagen für die Energieerzeugung als Hauptnutzer angesprochen.

Dabei wurden folgende Einzelergebnisse erzielt:

1. Direktes Abscheiden eines Metall-Reservoirs auf der Werkstoffoberfläche mittels galvanischer Verfahren bzw. mit Hilfe der Sputtertechnik, in beiden Fällen mit anschließender thermischer Behandlung zur Eindiffusion. Dies ermöglicht eine homogene Anreicherung von Mangan in der Randzone.
2. Der Werkstoffrandbereich konnte mit Silizium mit Hilfe des Pulverpackverfahrens angereichert werden, allerdings sind diese Schichten nicht homogen und eine gleichzeitige Beschichtung mit Silizium und Mangan konnte nicht erzeugt werden. Allerdings konnte sowohl Mangan als auch Chrom mit dem Pulverpackverfahren in der Randzone ferritisch-martensitischer Stähle angereichert werden.
3. Nachweis der verbesserten Schutzwirkung beschichteter Proben in zwei verschiedenen wasserdampfhaltigen Atmosphären (synthetische Luft mit 10% H₂O und 1% O₂ mit 10% H₂O in N₂) bei 650°C. Die erzeugten Beschichtungen führen zu einer signifikanten Verbesserung des Oxidationsverhaltens.

Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der Forschungsergebnisse nach Projektende:

Die Steigerung des Wirkungsgrades bei unverminderter Zuverlässigkeit und Betriebssicherheit von Anlagen der Energieerzeugung hat einen ständig steigenden Stellenwert als wichtige Voraussetzung für eine Stromerzeugung zu konkurrenzfähigen Bedingungen unter Beachtung von Regelungen und Vorgaben zur Reduzierung von Schadstoff- und CO₂-Emissionen. Vor diesem Hintergrund sind die Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe äußerst hoch, wobei neben der Kriechfestigkeit die Korrosionsbeständigkeit ein zentraler Faktor ist. Die Bedeutung der Reduzierung des korrosionsbedingten Werkstoffabtrags steigt mit der Erhöhung der Betriebstemperaturen überproportional, so dass optimierte Werkstofflösungen für akzeptable Anlagenstandzeiten Voraussetzung sind.

Bei einer direkten Umsetzung der Forschungsergebnisse möglichst unmittelbar nach Projektende sind die mittelständisch strukturierten Unternehmen des Apparatebaus und die Hersteller von Werkstoffen mit Oberflächenmodifikation in der Lage verbesserte Anlagenkomponenten anzubieten, die den gestiegenen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit gerecht werden können. Diese Unternehmen können einen technologischen Vorsprung gegenüber Konkurrenzunternehmen aus Niedriglohnländern erzielen, woraus eine Steigerung ihrer Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit resultiert.

Transfermaßnahmen während und nach Ende des Projektes

		Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum
während der Laufzeit	Maßnahme A : projektbegleitender Ausschuss	Vorstellung und ausführliche Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen; unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner	<ol style="list-style-type: none"> 1. Kick-off- Meeting: Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten 2. Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen 3. Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse 	<p>23.09.2009</p> <p>24.02.2010, 20.07.2010</p> <p>27.01.2011</p>
	Maßnahme B : Präsentation im Internet bzw. auf dem Jahreskolloquium des KWI.	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	während der Laufzeit des Forschungsvorhabens werden die Ergebnisse auf der Internetseite bzw. auf dem Jahreskolloquium des KWI der Forschungsstelle Dechema e.V. präsentiert	26.11.2009 und 25.11.2010
	Maßnahme C : Weiterbildungskurse und Lehrveranstaltungen	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltungen für Forschungs- und Industrieunternehmen	II. Quartal 2011
	Maßnahme D : Arbeitskreise	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Veröffentlichung der Ergebnisse in den entsprechenden Arbeitskreisen der DECHEMA e.V., der GfKORR e.V., der DGO e.V	II. Quartal 2011
	Maßnahme E : Veröffentlichung	Diskussion und Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	<p>Posterpräsentation ISHOC 2010</p> <p>Vorträge auf Fachtagungen (Microscopy of Oxidation 8, Liverpool, Diffusion in Metals 8, Dijon)</p> <p>Zeitschriftenbeitrag: D. Schmidt, M. Schütze; <i>“Improved</i></p>	<p>08.11.-11.11.2010</p> <p>11.04.-13.04.2011</p> <p>03.07.-08.07.2011</p>

			<i>Corrosion Resistance of Superheater Materials in H₂O Containing Environments using Mn-Diffusion Coatings</i> ”, Materials Science Forum Vol. 696 (2011) Seite 330-335	
nach Abschluss des Vorhabens	Maßnahme F : Zeitschriftenbeitrag	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Präsentation der Ergebnisse in Fachorganen und anwendungsbezogenen Zeitschriften (Materials and Corrosion, Corrosion Engineering oder Materials at High Temperatures)	IV. Quartal 2011
	Maßnahme G : Schlussbericht	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und für die allgemeine Öffentlichkeit	Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internet- Seite der Dechema e.V. zur Verfügung gestellt.	III./ IV. Quartal 2011
	Maßnahme H : Ausschüsse	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Bericht im ProcessNet- Arbeitsausschuss: „Materials Engineering“	2011

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung und Motivation	10
2. Kenntnisstand	11
2.1. Oxidationsverhalten von Chrom- Stählen	11
2.2. Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit	12
3. Experimentelles	14
3.1. Werkstoffe	14
3.2. Vorbehandlung	15
3.3. Beschichtung	15
3.4. Hochtemperaturoxidationsversuche	18
3.5. Nachuntersuchung	18
4. Ergebnisse und Diskussion	19
4.1. Beschichtungsversuche	19
4.2. Hochtemperaturoxidationsversuche	38
5. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse	48
6. Ausblick	50
7. Literaturverzeichnis	51
8. Veröffentlichungen	53
9. Förderhinweis	54

1. Einleitung und Motivation

Das IGF- Projekt mit der Vorhaben- Nr. 16125N hatte die Optimierung der Korrosionsbeständigkeit von Dampferzeugerwerkstoffen unter wasserdampfhaltigen Hochtemperaturbedingungen zum Ziel.

In einer Vielzahl von industriellen Vergasungs- und Verbrennungsprozessen herrschen hochkorrosive Bedingungen, die besondere Anforderungen an die eingesetzten, vorzugsweise metallischen Komponenten stellen. Die in Kraftwerkprozessen verwendeten unterschiedlichen Einsatzstoffe erfordern speziell abgestimmte Werkstoffeigenschaften. Neben den klassischen Brennstoffen wie Kohle, Öl und Gas nimmt in den letzten Jahren die Bedeutung der Erschließung von alternativen Brennstoffen wie Biomassen und Restmüll zu. Die dadurch gestiegenen Anforderungen an die Prozesstechnologie sind auch aus werkstoffkundlicher Sicht eine zunehmende Herausforderung.

In modernen, fossil befeuerten Kraftwerksanlagen können Wirkungsgrade bis zu 47% [1] erzielt werden. Dafür sind überkritische Dampfparameter mit Temperaturen von bis zu 650°C und höher sowie Drücke von 300 bar erforderlich. Unter diesen Bedingungen werden an die Komponenten der Dampferzeuger besonders hohe Anforderungen gestellt. Als geeignete Materialien erwiesen sich austenitische Stähle bzw. Nickel-Basiswerkstoffe. Als Alternative sind allerdings insbesondere für den Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C nach wie vor auch die warmfesten ferritisch-martensitischen Cr-Stähle von Interesse. Diese sind preisgünstiger und weisen ein deutlich besseres Wärmeübertragungsverhalten sowie niedrigere thermische Ausdehnungskoeffizienten auf (*siehe Tabelle 1*). Bezüglich der Oxidationsbeständigkeit lassen diese Stähle in trockener Umgebung lange Standzeiten erwarten, kritisch erweisen sie sich jedoch bezüglich der Korrosionsbeständigkeit bei höheren Wasserdampfgehalten in der Verbrennungsatmosphäre. Bei der Verbrennung von Braunkohle oder Biomasse kann ein Wasser-Anteil von bis zu 25% in der Atmosphäre vorliegen.

Tabelle 1: Vergleich der thermischen Eigenschaften des P91 und des X5 CrNi1810

Werkstoff	thermischer Ausdehnungskoeffizient α [10^{-6} K^{-1}]	Wärmeleitfähigkeit λ [W/Km]
P91(ferritisch-martensitischer Stahl)	12,6	30
X5 CrNi1810(austenitischer Stahl)	18,5	15

Eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit von Werkstoffen kann durch Aufbringung von geeigneten Schutzschichten erreicht werden. Dies kann durch Anreicherung von Legierungselementen in der Werkstoffrandzone über eine Diffusionsbehandlung erfolgen.

2. Kenntnisstand

2.1. Oxidationsverhalten von Chrom- Stählen

Die Korrosionsbeständigkeit von Chrom enthaltenden Stählen in sauerstoffhaltigen Atmosphären beruht auf der Bildung einer Chrom-reichen Oxidschicht auf der Oberfläche des Werkstoffs. Diese dünne Schicht schützt die darunter liegenden Bereiche vor einem weiteren Angriff. Das für die Oxidschicht benötigte Chrom diffundiert entlang der Korngrenzen und führt zu einer Verringerung des Chromgehalts in der Metallrandzone. In einer früheren Arbeit von Vossen et al. [2] wurde nachgewiesen, dass ein bestimmter Chromgehalt im Stahl nötig ist, damit sich diese dünne schützende Cr-reiche Oxidschicht bildet. Für einen ferritisch-martensitischen Stahl, z.B. den P91, liegt der kritische Chromgehalt bei ca. 7Gew.% [2]. Sinkt der Chromgehalt in der Metallrandzone unter diesen Wert, verändert sich das Oxidationsverhalten grundlegend. Die Bildung von schnell wachsenden nicht schützenden Eisen-reichen Oxidschichten setzt ein, und im weiteren Verlauf kommt es zu einem Abplatzen der Schicht. Dieser Effekt wird in der Literatur als „breakaway“-Oxidation bezeichnet und wird vor allem dann ausgelöst, wenn die Oxidschicht durch mechanische Belastung beschädigt wird.

Untersuchungen [3-7] haben gezeigt, dass der „breakaway“-Effekt in wasserdampfhaltigen Atmosphären früher als in trockener Luft und auch ohne zusätzliche mechanische Beanspruchung auftritt.

In *Abbildung 1* ist die Massenänderung bezogen auf die Grundfläche gegen die Zeit in h aufgetragen. Eine Probe aus dem Stahl P91 wurde bei 650°C in verschiedenen Atmosphären untersucht. In trockener Luft ist auch bei einer Oxidationszeit von 10.000 h keine signifikante Massenänderung nachweisbar.

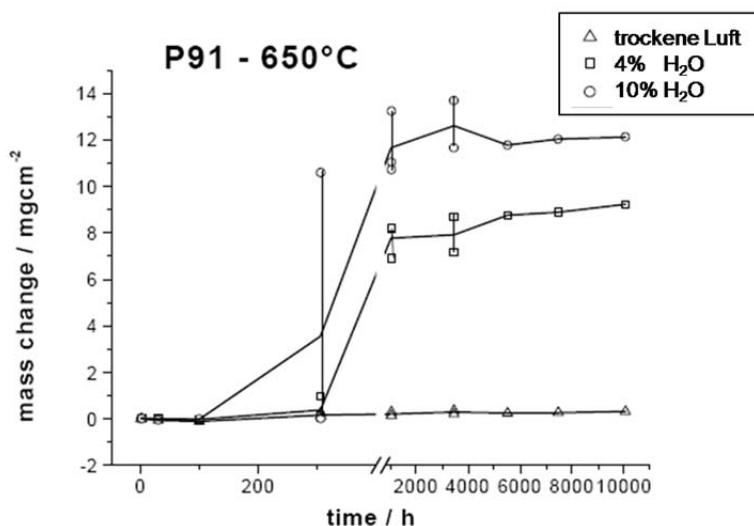


Abbildung 1: Massenänderung als Funktion der Zeit des Stahls P91 bei 650°C [7]

Bei Zugabe von 4% Wasserdampf in die synthetische Luft kommt es schon nach geringen Auslagerungszeiten von ca. 1000 h zu einem starken Oxidschichtwachstum. Durch eine weitere Erhöhung des Wassergehalts auf 10% verkürzt sich die Zeit bis zum „breakaway“ weiter.

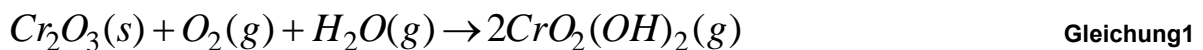
Um erklären zu können, warum sich das Oxidationsverhalten von Chromstählen durch Zugabe von Wasserdampf in die Atmosphäre verschlechtert, wurden Berechnungen mit Hilfe der CHEMSAGE-Software [4] durchgeführt (*siehe Tabelle 2*). Unter diesen Bedingungen gibt es eine Chrom-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindung CrH_2O_4 , die einen Partialdruck über 10^{-9} bar aufweist. Liegt der Partialdruck einer Komponente über diesem kritischen Wert, wird angenommen, dass ein messbares Abdampfen der Spezies aus der Werkstoffoberfläche stattfindet [8].

Tabelle 2: berechnete Partialdrücke für verschiedene Komponenten [4]

Komponente	Partialdruck [bar]
N_2	$7,2 \cdot 10^{-1}$
O_2	$1,8 \cdot 10^{-1}$
H_2O	$9,2 \cdot 10^{-2}$
NO	$1,1 \cdot 10^{-5}$
HO	$2,1 \cdot 10^{-8}$
CrH_2O_4	$1,1 \cdot 10^{-9}$
HO_2	$3,0 \cdot 10^{-10}$
CrO_3	$9,8 \cdot 10^{-12}$
O	$5,2 \cdot 10^{-12}$
H_2	$1,6 \cdot 10^{-12}$

feste Phasen: Cr, Si, Cr_2O_3
 Atmosphäre: Luft mit 10% H_2O
 Parameter: $T=650^\circ\text{C}$, $p=1$ bar

Die Bildung der flüchtigen Phase läuft durch die folgende Reaktion ab.



Das Chromoxid der schützenden Oxidschicht reagiert mit dem Sauerstoff und dem Wasser aus der Atmosphäre und bildet ein flüchtiges Chrom-Oxihydroxid. Um die schützende Oxidschicht zu erhalten, kommt es zu einer erhöhten Auswärts-Diffusion des Chroms und damit zu einer weiteren Verarmung der Werkstoffrandzone des Metalls.

Bei Stählen mit geringen Chromgehalten, wie dem P91, wird die kritische Grenze für den Chromgehalt sehr schnell unterschritten und es kommt zur Bildung der nicht schützenden Eisen-reichen Oxide und der sogenannten „breakaway“-Oxidation (*siehe Abbildung 1*).

2.2. Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit

Um das Oxidationsverhalten zu verbessern muss erreicht werden, dass sich die flüchtige Chrom-Oxihydroxid-Phase nicht oder erst bei höheren Temperaturen bildet.

Ein positiver Effekt wird durch eine Anreicherung von Mangan und Silizium erwartet. Mangan bildet zusammen mit Chrom auch in wasserdampfhaltiger Atmosphäre sehr stabile Cr-Mn-Spinelle. Die *Abbildung 2* zeigt die berechneten Dampfdruckkurven von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ über verschiedenen festen Phasen. Diese Berechnung erfolgte mit der Software FactSage5.1 [9]. Der Dampfdruck des Chrom-Oxihydroxid steigt mit der Temperatur an. Die blaue Kurve ist

die Kurve für Chromoxid als feste Phase. Die grüne Kurve zeigt den Dampfdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ über einem Chrom-Mangan-Spinell. Die Kurve ist zu niedrigeren Drücken verschoben. Ein messbares Abdampfen der flüchtigen Phase beginnt aus thermodynamischer Sicht erst bei höheren Temperaturen. Die Chromverarmung der Metallrandzone wird damit verlangsamt.

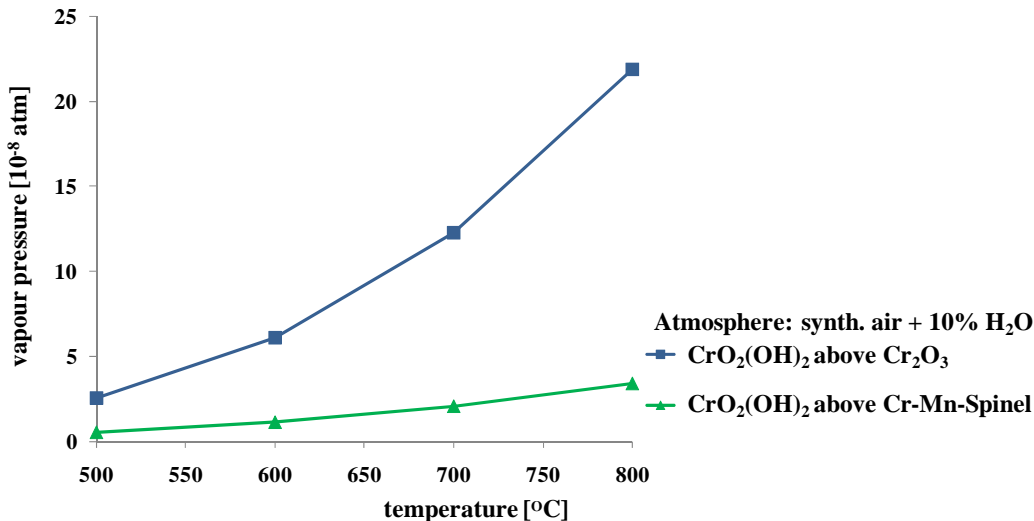


Abbildung 2: Dampfdruckkurve von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ in Abhängigkeit von der Temperatur [9]

Das heißt eine Erhöhung der Mangankonzentration in der Randzonenschicht unterdrückt die Bildung der flüchtigen $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -Phase. Es ist jedoch zu beachten, dass der Mangangehalt in der Legierung auf maximal 4 % beschränkt ist, da sich sonst spröde Manganausscheidungen im Werkstoff bilden können, die die mechanischen Eigenschaften verschlechtern. Ein Lösungsansatz sieht vor, durch eine Diffusionsbehandlung den Mangangehalt in der Werkstoffrandzone zu erhöhen. Die Erhöhung des Mangangehalts in der Randzonenschicht würde ohne signifikante negative Auswirkung auf die mechanischen Eigenschaften bleiben.

Zudem erweist sich die Erhöhung der Si-Konzentration im Werkstoffrandbereich als geeignete Maßnahme, um die Chromverarmung in der Legierung zu reduzieren. Durch die Zugabe von Silizium wird die Bildung einer dünnen, diffusionshemmenden Barrierschicht unter der Chrom-Manganoxid-Deckschicht gefördert. Dadurch wird die Auswärtsdiffusion von Chrom verringert. Von einer gleichzeitigen Anreicherung an Mangan und Silizium in der Randzone werden Synergieeffekte erwartet.

Bislang sind keine Ergebnisse zur Eindiffusion von Mangan in Cr-Stähle veröffentlicht. Die eigenen Experimente zeigen, dass sich die Versuchsparameter von bereits erfolgreich durchgeführten Diffusionsexperimenten wie z.B. Al oder Cr nicht ohne weiteres auf Mangan übertragen lassen und es bisher nicht möglich war, signifikante Mengen an Mn in der Werkstoffrandzone von Cr-Stählen anzureichern. In diesem Bereich sind noch umfassende Untersuchungen notwendig, um den Mechanismus der Mangandiffusion verstehen und beschreiben sowie Mn-basierte Diffusionsschichten erzeugen zu können.

Ziel des Vorhabens war es daher Mangan in der Werkstoffrandzone von ferritisch-martensitischen anzureichern, um das Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären zu verbessern.

3. Experimentelles

3.1. Werkstoffe

In diesem Projekt wurden drei unterschiedliche Werkstoffe untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Stähle sind in *Tabelle 3* aufgelistet. Hervorzuheben ist, dass der Stahl HCM12A bis zu 12% Chrom enthalten kann und gleichzeitig einen erhöhten Kupfergehalt besitzt. Der Stahl P91 ist der einzige, der kein Wolfram enthält, dafür aber einen höheren Molybdän-Gehalt. Die Gehalte anderer Elemente, wie Vanadium, Niob oder Silizium sind sehr ähnlich.

Tabelle 3: chemische Zusammensetzung der Stähle

	P91	Nf616	HCM12A
C	0,06-0,15	0,07-0,13	0,07-0,14
N	0,025-0,08	0,03-0,07	0,06
Si	0,18-0,56	0,04	<0,5
Cr	7,9-9,6	8,5-9,5	10,0-12,5
Mn	0,25-0,6	0,3-0,6	0,54-0,63
Mo	0,8-1,1	0,3-0,6	0,25-0,6
V	0,16-0,25	0,15-0,25	0,15-0,30
Nb	0,05-0,11	0,04-0,09	0,09-0,10
W	0	1,5-2,0	1,5-2,5
andere			
Cu			0,3-1,7
S	<=0,01	<=0,01	<=0,03
DIN-Bezeichnung	1.4903 X10CrMoVNb91		

Die verwendeten Stähle besitzen eine ferritisch-martensitische Mikrostruktur. Dieses besondere Gefüge wird über die technische Wärmebehandlung des Stahls eingestellt. Beispielhaft ist diese für den Stahl P91 in *Abbildung 3* dargestellt. Die Austenitisierung, auch Diffusionsglühen genannt, dient dazu die Inhomogenitäten im Werkstoff zu verringern. Das schnelle Abkühlen im Anschluss ermöglicht die Martensitbildung. Die ZTU-Schaubilder der oben genannten Stähle ermöglichen Rückschlüsse auf das Umwandlungsverhalten. Bei diesen Stählen ist das Ferritgebiet zu langen Abkühlzeiten verschoben, dies führt dazu, dass eine vollständige Martensitumwandlung noch bei relativ langsamen Abkühlzeiten (bis 1000min) stattfindet [10]. Der Tempersschritt bei 730 bis 780°C ermöglicht die Diffusion von Kohlenstoff aus den Körnern zu den Korngrenzen und führt zu einem kontrollierten Kompromiss zwischen Festigkeit und Duktilität.

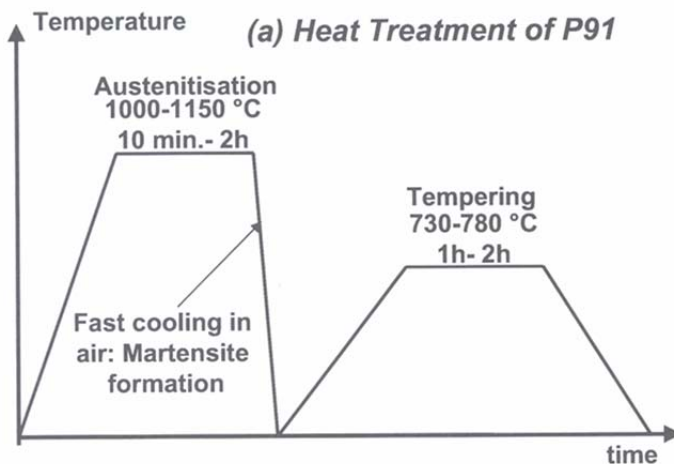


Abbildung 3: technische Wärmebehandlung des Stahls P91 [10]

3.2. Vorbehandlung

Die Werkstoffe wurden zu Proben mit den Maßen 20x10x3 mm³ verarbeitet. Für die Beschichtungs- und Oxidationsversuche wurden die Proben nach ISO-Entwurf 21608 vorbereitet [11]. Dieser Prozess führt nicht nur zu einer fett- und schmutzfreien Oberfläche, sondern auch zu einer Aktivierung der Oberfläche, da die Oxidschichten, die sich möglicherweise gebildet haben, entfernt werden. Die Massen und Flächen der Proben werden bestimmt, um Veränderungen durch die Beschichtung bzw. die Oxidation nachweisen zu können.

3.3. Beschichtung

Im Projekt wurden drei verschiedene Beschichtungsmethoden, die Sputtertechnik, die elektrochemische Abscheidung und das Pulverpackverfahren untersucht.

3.3.1. Sputterverfahren

Das Beschichtungsverfahren mit Hilfe der Sputtertechnik ist eine physikalische Gasphasenabscheidung, die es ermöglicht eine sehr homogene Schicht herzustellen. Allerdings liegt nach dem Sputterprozess keine chemische Bindung zwischen der Beschichtung und dem Substrat vor, so dass im Anschluss noch eine Diffusionsbehandlung durchgeführt werden muss.

Das eigentliche Sputtern ist ein physikalischer Vorgang, bei dem Atome aus einem Festkörper, dem sogenannten Target, durch Beschuss mit energiereichen Ionen (vorwiegend aus einem Plasma) herausgelöst werden und in die Gasphase übergehen. Befindet sich in der Nähe des Targets ein Substrat, kondensieren die Atome auf der Oberfläche und bilden eine dünne Deckschicht, dieser Vorgang wird als Sputterdeposition bezeichnet.

Das Sputterverfahren wurde mit Hilfe einer Sputteranlage der Serie 400 ISO Cluster durchgeführt. Der Vorteil dieser Anlage ist, dass vor dem eigentlichen Beschichtungsprozess eine Sputterätzung durchgeführt werden kann, so dass die Probenoberfläche frei von Verunreinigungen und Oxidschichten ist. Als Edelgas wurde Argon verwendet und das

Targetmaterial ist aus dem Werkstoff, der später die Beschichtung bilden soll, in diesem Fall Mangan und Chrom. Die anschließende Diffusionsbehandlung erfolgt bei 1000 bis 1050°C in einer inerten Gasatmosphäre, damit eine vorzeitige Oxidation auszuschließen ist.

3.3.2. Elektrochemische Abscheidung

Ein anderes Verfahren zur direkten Metallabscheidung auf der Werkstoffoberfläche ist die elektrochemische Abscheidung. Der große Vorteil dieses Verfahrens ist die Abscheidung des reinen Metalls. Das Problem einer Manganabscheidung mit Hilfe dieser Technik liegt in dem sehr niedrigen Standardpotential von Mangan. Mangan ist sehr „unedel“ (siehe Tabelle 4) und die Wasserstoffbildung besitzt ein höheres Standardpotential. Damit wird eher Wasserstoff als Mangan gebildet. Der sich bildende Wasserstoff lagert sich in Bläschenform auf der Substratoberfläche an und stört den Schichtaufbau.

Tabelle 4: Standardpotentiale ausgewählter Reaktionen

Reduzierte Form		Oxidierter Form	Elektronen	Standardpotential E^0 in V
Mg	\longleftrightarrow	Mg^{2+}	+ $2e^-$	-2,36
Mn	\longleftrightarrow	Mn^{2+}	+ $2e^-$	-1,18
$2H_2O + 2e^-$	\longleftrightarrow	$H_2 + 2 OH^-$		-0,83
$H_2 + 2H_2O$	\longleftrightarrow	$2H_3O^+$	+ $2e^-$	0
Cu	\longleftrightarrow	Cu^{2+}	+ $2e^-$	+0,34

Gleichzeitig kann die hohe Affinität des Mangans zum Sauerstoff zu einer Oxidation führen, die während der anschließenden Wärmebehandlung die Einwärtsdiffusion von Mangan in die Werkstoffrandzone behindert.

In einer früheren Arbeit konnte gezeigt werden, dass die Mangan-Beschichtung mit Hilfe des elektrochemischen Abscheidens durch Zugabe von Ammoniumsulfat gleichmäßiger abläuft und sich die Schichtqualität stark verbessert [12]. In Anlehnung an diese Ergebnisse werden die Beschichtungsversuche durchgeführt.

3.3.3. Pulverpackbeschichtung

Die Pulverpackbeschichtung gehört zu den chemischen Gasphasenabscheidungen (siehe Abbildung 4). Der Prozess wird in einer inerten Gasatmosphäre (Ar/ 5% H_2) durchgeführt. Die Pulverpackmischung besteht aus einer inerten Füllsubstanz, in diesem Fall Al_2O_3 , einem Aktivator und den Substanzen, die eindiffundieren sollen, z.B. Mangan, Silizium oder Chrom oder eine Kombination aus mehreren Substanzen.

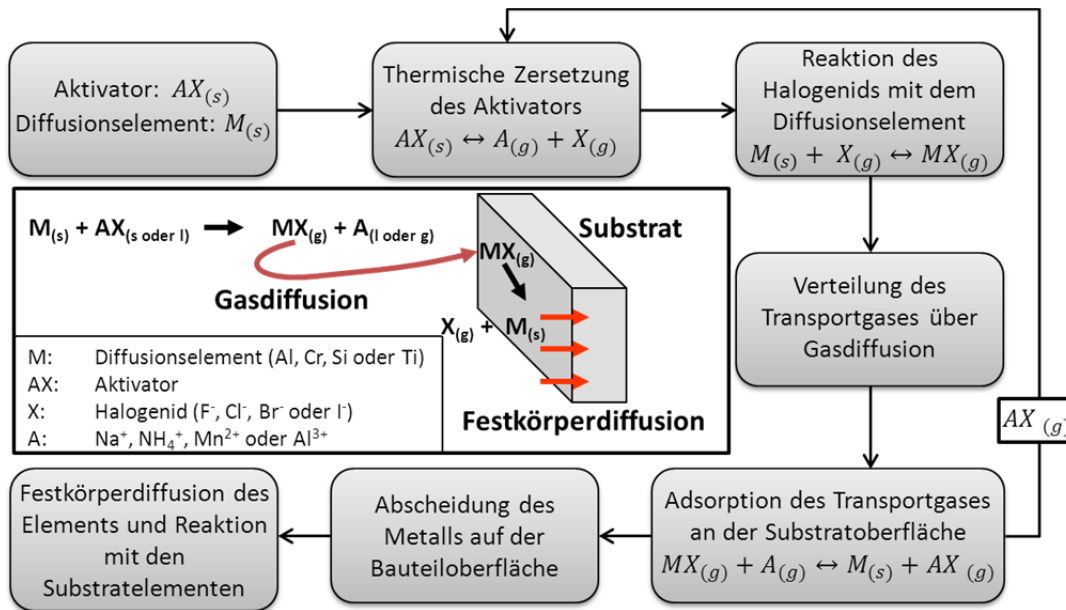


Abbildung 4: Prinzip des Pulverpackverfahrens

Die Substanz zur Beschichtung der Probe wird durch den thermisch zersetzten Aktivator in eine flüchtige intermediäre Verbindung gebracht, in diesem Fall in sein Halogenid und so durch die inerte Füllsubstanz über Gasdiffusion zur Probenoberfläche transportiert. Dort dissoziiert das Halogenid wieder in die Beschichtungssubstanz und das Halogen-Anion. Das Anion rekombiniert mit seinem Kation und kann so die Reaktion erneut durchlaufen. Die Beschichtungssubstanz wechselwirkt mit der Probenoberfläche, wird adsorbiert und diffundiert in die Metallrandzone über Festkörperdiffusion ein.

Die nötige Temperatur für den Diffusionsprozess variiert je nach gewünschtem Effekt. Manche Elemente diffundieren schon bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, z.B. Aluminium, andere, wie z.B. Mangan, benötigen höhere Temperaturen (1000-1050°C) zur Einwärtsdiffusion in Stahl.

Der Pulverpackprozess kann in zwei verschiedene Verfahren unterteilt werden, je nachdem welche Position die Probe im Verhältnis zum Pulver einnimmt. Bei dem „in Pack“-Verfahren (siehe Abbildung 5 links) befindet sich die Probe direkt in der Pulvermischung. Die Vorteile sind eine gleichmäßige Diffusion über die Probe bei hoher Abscheidungsrate. Das „out of Pack“-Verfahren, welches im rechten Bild zu sehen ist, hat dagegen den Vorteil, dass es zu keiner Kontamination der Probe durch das Pulver kommen kann. Allerdings ist dieses Verfahren nur für schnell diffundierende Elemente wie Aluminium geeignet, da es sonst zu einem großen Konzentrationsgefälle kommt, da die Diffusionsgeschwindigkeit in diesem Fall stark von dem Abstand zwischen Pulver und Probenoberfläche abhängig ist.

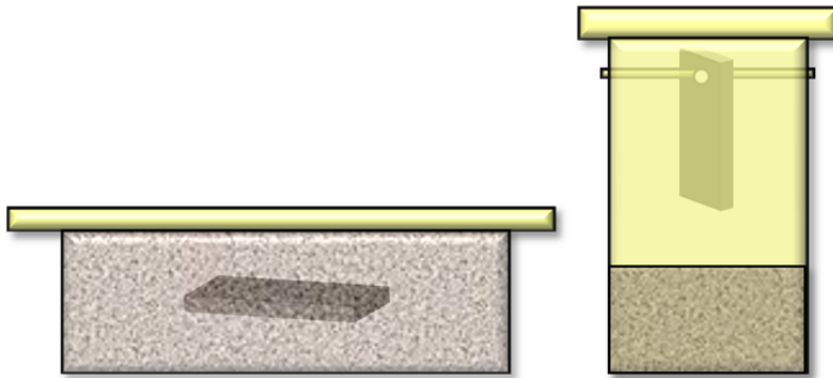


Abbildung 5: unterschiedliche Pulverpackvarianten (links: „in Pack“, rechts: „out of Pack“)

3.4. Hochtemperaturoxidationsversuche

Um die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit nachzuweisen, wurden Hochtemperaturoxidationsversuche bei 650°C in zwei verschiedenen Atmosphären mit unbeschichteten und beschichteten Proben durchgeführt. Eine Atmosphäre ist synthetische Luft, die andere enthält 1% Sauerstoff in Stickstoff. Beide Atmosphären werden mit 10% Wasserdampf angefeuchtet.

3.5. Nachuntersuchung

Als erster Schritt der Nachuntersuchungen können die Proben mit der Röntgenbeugung (XRD) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht werden.

Die metallographische Untersuchung besteht aus Aufnahmen mit der Stereolupe, Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (ESMA).

Die Aufnahmen mit der Stereolupe ermöglichen einen optischen Vergleich der Oberflächen zwischen verschiedenen Grundwerkstoffen und verschiedenen Beschichtungsparametern. Durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicke und im geätzten Zustand der Proben auf die Mikrostruktur ziehen. Das Rasterelektronenmikroskop mit dem BSE-Detektor (Back Scattered Electrons; Rückstreuerelektronen) erzeugt Materialkontrastbilder und ermöglicht Rückschlüsse auf die Verteilung verschiedener Elemente im Bild. Mit der Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse lassen sich Elementverteilungsbilder und –Diagramme über eine WDX-Analyse (wellenlängendispersive Analyse) erstellen.

Über ein anschließendes Ätzverfahren können das Gefüge und die Mikrohärtigkeit untersucht werden.

4. Ergebnisse und Diskussion

4.1. Beschichtungsversuche

In diesem Projekt wurden drei verschiedenen Beschichtungsmethoden mit variierenden Parametern untersucht.

4.1.1. Manganbeschichtung mit Hilfe des Sputter-Verfahrens (PVD)

Die ersten Versuche haben gezeigt, dass die Beschichtung der Werkstoffproben mit Mangan über das Sputterverfahren nicht trivial ist. Die Oberflächenqualität der reinen Mangan-Beschichtung weist eine inhomogene Struktur und ein sehr schlechtes Haftvermögen (pulverartige Struktur) auf. Bei der anschließenden Wärmebehandlung ($T=1000-1050^{\circ}\text{C}$, $t=4-5$ h) zur Einwärtsdiffusion des Mangans in die Werkstoffrandzone kommt es zu einer vorzeitigen Oxidation auf Grund von unerwünschtem Restsauerstoff in der Argon-Wasserstoff-Atmosphäre. Die sich bildende Oxidschicht verhindert die Einwärts-Diffusion des Mangans in den Stahl.

Um die Qualität der Oberfläche zu verbessern, wurden die Werkstoffe mit Mangan und Chrom nach einem bestimmten Programm gleichzeitig beschichtet. Im ersten Schritt wird nur mit Mangan beschichtet (30 min), danach erfolgt 45 min eine Beschichtung mit beiden Elementen gleichzeitig und am Ende wird 15 min nur mit Chrom beschichtet. Die Oberfläche weist nach dem Sputtern eine homogene metallisch glänzende Beschichtung auf (*siehe Abbildung 6a*). Im anschließenden Wärmebehandlungsschritt ($T=1050^{\circ}\text{C}$, $t=4$ h, Ar/ 5% H_2) wurde zusätzlich zu der reduzierenden Ar/ H_2 -Atmosphäre eine „Sauerstofffalle“ (Titanspäne) in den Ofenraum eingebracht. In *Abbildung 6b* ist die Probe nach der Wärmebehandlung mit der Stereolupe aufgenommen wurden. Die Oberfläche ist zwar matter geworden, aber es ist keine starke Oxidbildung nachweisbar. Titan ist ein starker Oxidbildner und bindet den Restsauerstoff, der sich in der Atmosphäre befindet, und verhindert die vorzeitige Oxidation der Probe. Die eingesetzten Titanspäne sind dunkelblau bis schwarz verfärbt (*Abbildung 6c*).

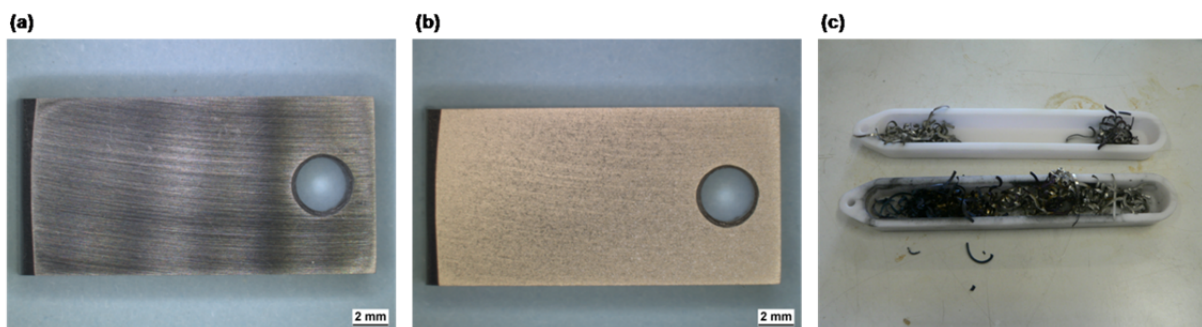


Abbildung 6: (a) Probe nach Sputtern, (b) Probe nach Wärmebehandlung, (c) oxidierte Titanspäne

Die Nachuntersuchung der Proben zeigt, dass sich während der Wärmebehandlung keine bzw. eine sehr dünne schützende Oxidschicht auf der Probe bildet. Allerdings ist es trotz der Aufnahme mit dem BSE-Detektor (Back Scattered Electrons; Rückstreuielektronen) nicht möglich, eine Beschichtung bzw. eine Veränderung der chemischen Zusammensetzung in der Probe (*siehe Abbildung 7*) zu erkennen. Die Kernladungszahlen der Elemente Chrom, Mangan und Eisen sind sehr ähnlich, so dass die mittlere Ordnungszahl des Materials während der Messung konstant ist und somit kein Kontrastunterschied sichtbar wird.

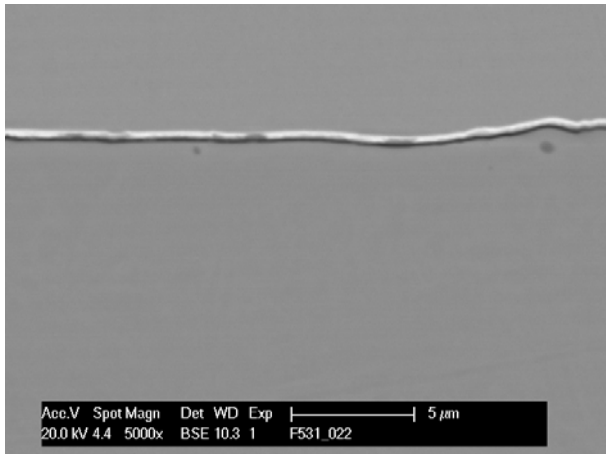


Abbildung 7: REM- Aufnahme (BSE- Detektor) der via Sputtertechnik mit Mangan und Chrom beschichteten Probe (Werkstoff: P91; Diffusion: T=1050°C, t=4 h, Ar/ 5% H₂+Ti-Späne)

Die Auswertung der Untersuchung der Probe mit der Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA) zeigt, dass es möglich ist, Mangan in der Werkstoffrandzone des Stahls anzureichern. In *Abbildung 8* sind die Elementverteilungsbilder von Eisen, Chrom, Mangan und Sauerstoff der beschichteten Probe zu erkennen. Die Diffusion von Mangan erfolgte gleichmäßig bis in eine Tiefe von ca. 12 µm. Der Mangangehalt der Probe in der Diffusionszone liegt bei max. 8Gew.%. Auf der Oberfläche sind erste sehr feine diskrete Chrom-Mangan-Oxide erkennbar, diese beeinflussen die gewünschte Schutzwirkung bei späteren Hochtemperaturversuchen allerdings nicht.

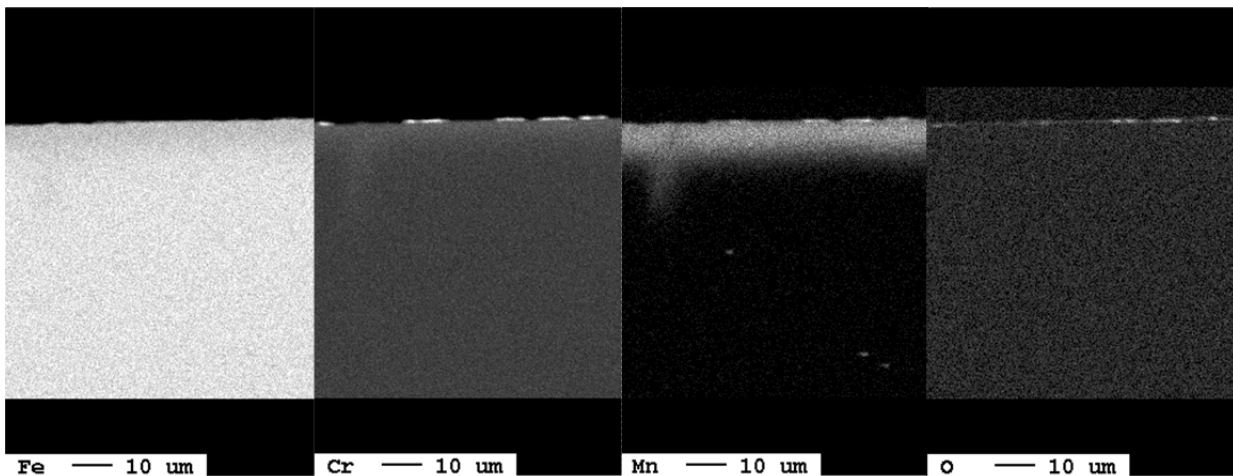


Abbildung 8: Elementverteilungsbilder der via Sputtertechnik mit Mangan und Chrom beschichteten Probe (Werkstoff: P91; Diffusion: T=1050°C, t=4 h, Ar/ 5% H₂+Ti-Späne)

Die Anreicherung der Werkstoffrandzone von ferritisch-martensitischen Stählen konnte mit dem Sputterverfahren realisiert werden. Allerdings ist eine großtechnische Umsetzung nur schwer vorstellbar, für die Untersuchung von Laborproben und Grundlagenversuchen zum Diffusionsverhalten von Mangan ist das Verfahren jedoch sehr gut geeignet.

4.1.2. Manganbeschichtung mittels elektrochemischer Abscheidung

Die ersten Versuche mit MnSO₄ als Elektrolyt haben die Problematik der Wasserstoffbildung während der elektrochemischen Abscheidung von Mangan deutlich aufgezeigt. In *Abbildung 9* ist *rechts* das Prinzip der elektrochemischen Abscheidung aufgezeigt. Das Metallion wird auf Grund der negativen Spannung zu der Kathode hin gezogen und scheidet sich dort unter Aufnahme von Elektronen als reines Metall auf der Oberfläche ab. Da Mangan ein kleineres

Standardpotential als Wasserstoff hat (siehe Tabelle 4), reagiert das Wasser aus dem Elektrolyten mit den Elektronen an der Kathode und bildet Wasserstoff und Hydroxidionen. Die Wasserstoffbläschen lagern sich an der Oberfläche an und verhindern einen homogenen Schichtaufbau (siehe Abbildung 9 links).

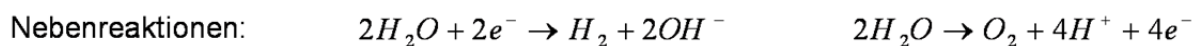
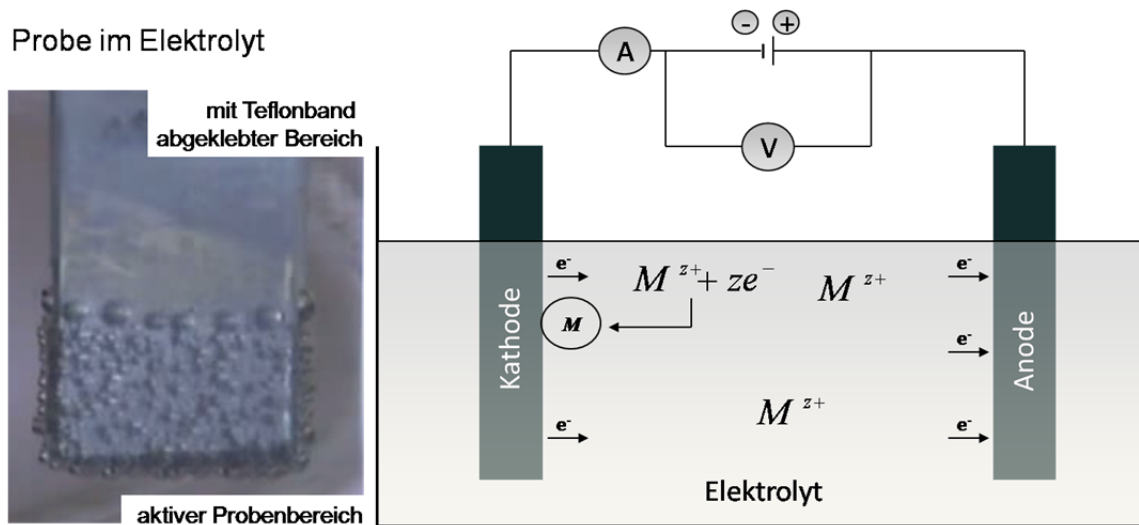


Abbildung 9: Prinzip elektrochemischer Abscheidung

Ein weiteres Problem bei der reinen Manganbeschichtung ist die hohe Affinität des Mangans zu Sauerstoff. Die Oberfläche bildet sehr schnell eine Oxidschicht und verhindert damit die Einwärtsdiffusion des Mangans im Laufe der anschließenden Wärmebehandlung. Die Abbildung 10 zeigt eine Probe des Stahls HCM12A, der mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung (Elektrolyt: Mangansulfat) beschichtet wurde. Das Bild (a) ist eine Aufnahme der Probe direkt nach der Beschichtung. Der obere Teil der Probe ist nicht beschichtet. Um eine ausreichend hohe Stromdichte zu erzeugen, wurde die aktive Oberfläche der Probe mit Hilfe von Teflonband verringert.

Die beschichtete Oberfläche ist braun verfärbt und weist kleine schwarze Bereiche auf. Dies lässt vermuten, dass die Oberfläche schon jetzt oxidiert ist.

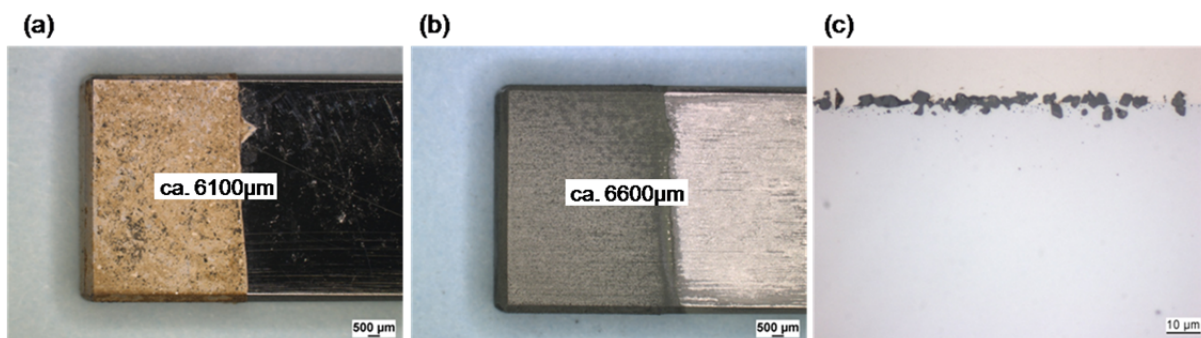


Abbildung 10: (a) Probe nach Beschichtung, (b) Probe nach Wärmebehandlung ($T=1050^\circ\text{C}$, $t=4\text{ h}$, $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$), (c) Querschliff

Die mittlere Abbildung zeigt die gleiche Probe nach der Wärmebehandlung bei 1050°C für 4h in Argon-Wasserstoff (5%)-Atmosphäre. Der beschichtete Bereich hat sich etwas vergrößert, grau verfärbt und durch die Schicht scheinen die Schleifriefen der Vorbehandlung erkennbar zu sein. Im Querschliff in Bild (c) ist erkennbar, dass sich eine inhomogene Oxidschicht auf der Oberfläche gebildet hat, so dass keine gleichmäßige Diffusion erfolgen konnte.

Nach Gong und Zangari [12] verbessert sich die Schichtqualität durch Zugabe von Ammoniumsulfat in den Elektrolyten. In *Abbildung 11* ist links eine BSE-Aufnahme einer mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung beschichteten Probe dargestellt. Der Elektrolyt enthielt Mangan- und Ammoniumsulfat. Im Anschluss an die Beschichtung erfolgte ebenfalls eine Wärmebehandlung bei 1050°C für 4 h in reduzierender Atmosphäre. Auf der Oberfläche ist eine sehr dünne Oxidschicht erkennbar. Die Diffusionszone ist sehr undeutlich. Auf Grund der sehr ähnlichen Kernladungszahlen der Elemente Chrom, Mangan und Eisen ist kein Kontrastunterschied sichtbar. Im Konzentrationsverlauf der verschiedenen Elemente ist eine Anreicherung der Metallrandzone mit Mangan bis in eine Tiefe von ca. 20 µm erkennbar. Der maximale Gehalt liegt bei 10at%.

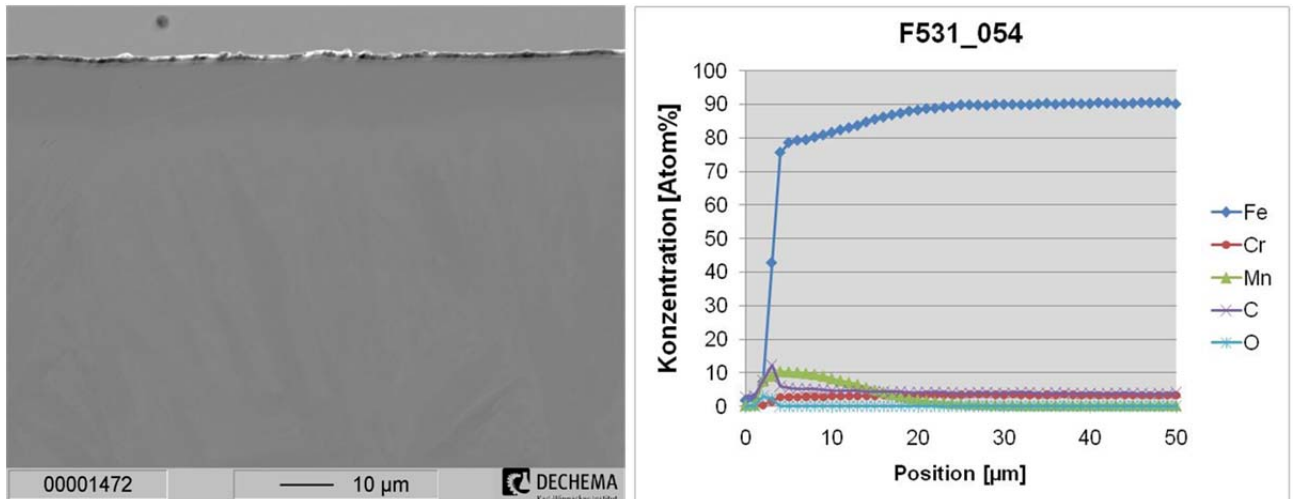


Abbildung 11: BSE-Aufnahme (links) und Konzentrationsverlauf (rechts) einer elektrochemisch beschichteten Probe (Elektrolyt: Mangan- und Ammoniumsulfat; Diffusion: T=1050°C, t =4 h, Ar/ 5% H₂+Ti-Späne)

In *Abbildung 12* sind die Elementverteilungsbilder von Eisen, Mangan, Chrom, Sauerstoff und Schwefel dieser Probe zu sehen. Die dünne Oxidschicht hat keinen negativen Einfluss auf die Einwärtsdiffusion des Mangans gehabt. Allerdings ist erkennbar, dass sich auf der Oberfläche durch die Beschichtung Sulfide gebildet haben. Diese könnten das Oxidationsverhalten negativ beeinflussen.

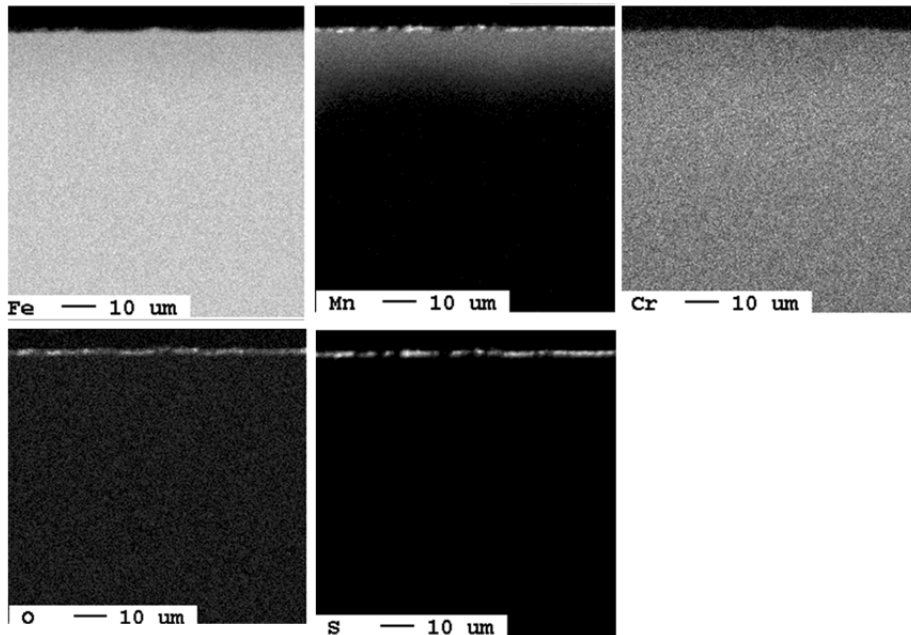


Abbildung 12: Elementverteilung einer elektrochemisch beschichteten Probe (Elektrolyt: Mangan- und Ammoniumsulfat; Diffusion: $T=1050^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ h}$, Ar/ 5% H_2 +Ti-Späne)

Die Möglichkeit der Beschichtung von ferritisch-martensitischen Proben mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung konnte erfolgreich nachgewiesen werden, allerdings ist eine großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens relativ schwierig realisierbar.

4.1.3. Manganbeschichtung mittels Pulverpackverfahren

Eine großtechnische Umsetzung dieses Verfahrens ist möglich, da solche Methoden aktueller Stand der Technik sind. Beispielsweise können die zu beschichtenden Rohre zusammen mit der Pulvermischung in große Behälter gefüllt werden, diese werden im Anschluss mit einer reduzierenden Atmosphäre gefüllt und gasdicht verschweißt. Der komplette Behälter wird in einen Ofen eingebracht, in dem die eigentliche Beschichtung erfolgt [13].

Die großtechnische Umsetzung des Pulverpack-Verfahrens kann nur ermöglicht werden, wenn sich die Mikrostruktur durch den Diffusionsprozess nicht irreversibel verändert, so dass die mechanischen Eigenschaften des Ausgangswerkstoffes durch die Prozessparameter wieder angepasst werden können.

Anpassung der Beschichtung an die technische Wärmebehandlung des Stahls

In *Abbildung 13* ist das Diagramm der technischen Wärmebehandlung (*siehe Abbildung 3*) mit angeschlossener Beschichtung dargestellt. Die Temperaturbereiche für Austenitisierung und Beschichtung sind die gleichen. Um allerdings die Beschichtung später mit dem Glühprozess zu verbinden, muss die Zeit des Diffusionsprozess etwas verringert werden. Die gelieferten Werkstoffe (Zustand: as-received, Lieferzustand) haben den Wärmebehandlungsprozess bis zum Tempern durchgemacht (*siehe Kapitel 3: Experimentelles*). Der angeschlossene Pulverpackprozess wird bei den gleichen Parametern Temperatur und Zeit durchgeführt, so dass beide Prozesse Beschichtung und Austenitisierung in einem Schritt durchgeführt werden können. Dies verringert den Energieverbrauch, der zusätzlich aufgewendet werden müsste enorm und erspart Kosten und Zeit.

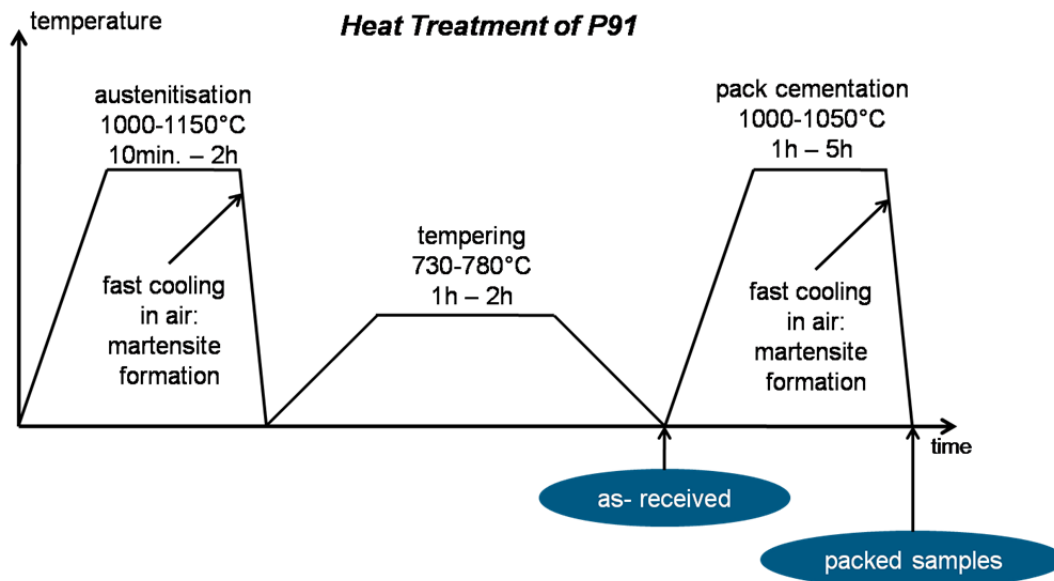


Abbildung 13: technische Wärmebehandlung des Stahls P91 mit anschließender Pulverpackbeschichtung [10]

Die Mikrostruktur der Proben konnte mit einer Ätzung durch V2A-Beize sichtbar gemacht werden. In *Abbildung 14* sind die Mikrostrukturen des Stahls P91 im Vergleich dargestellt. In der *linken Abbildung* ist die Mikrostruktur im Lieferzustand zu erkennen. Die ferritisch-martensitische Struktur ist gut sichtbar. Die ausgeschiedenen Karbide, die während des Temperprozesses durch Diffusion entstehen, liegen an den Korngrenzen. Die Mikrostruktur der pulverpackbeschichteten Probe (*rechtes Bild*) weist eine ähnliche Korngröße und ebenfalls ein ferritisch-martensitisches Gefüge auf. Der Unterschied ist, dass im rechten Bild weniger Karbide erkennbar sind. Die Kohlenstoffatome sind durch die schnelle Abkühlung in den Körnern „gefangen“, da sie keine Zeit haben zu den Korngrenzen zu diffundieren. Die Diffusion des Kohlenstoffs zu den Korngrenzen könnte durch einen angeschlossenen Tempersschritt erfolgen.

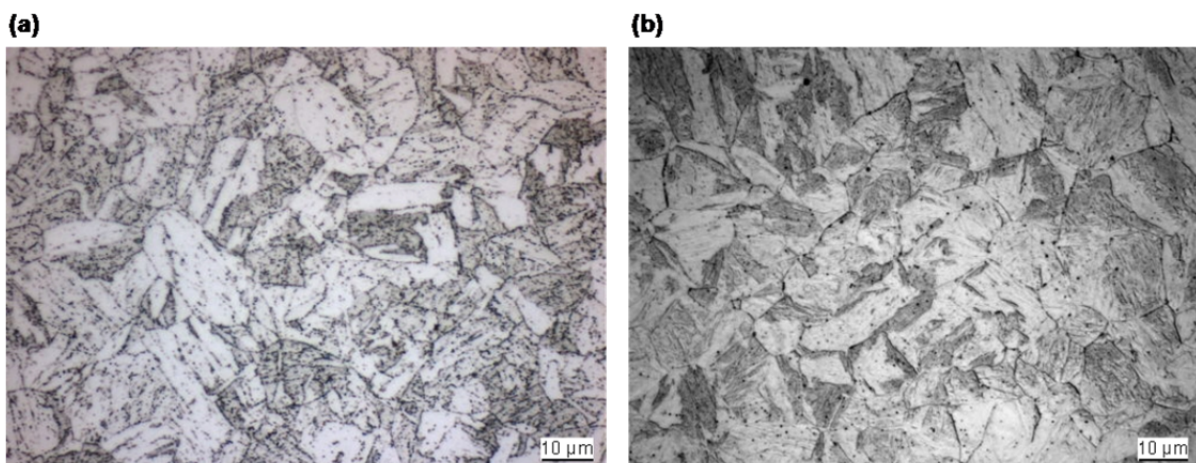


Abbildung 14: Mikrostruktur des Stahls P91 im Vergleich; (a) Lieferzustand, (b) pulverpackbeschichtete Probe (T=1000°C, t=5 h)

Durch den Tempersschritt nach der Abschreckung entsteht ein Kompromiss zwischen Duktilität und Festigkeit, so dass der Unterschied zwischen den Zuständen auch durch einen Vergleich der Härtewerte nachgewiesen werden kann. In *Tabelle 5* sind die Härtewerte verschiedener Werkstoffe im Ausgangszustand und von pulverpackbeschichteten Proben

aufgetragen. Die Werte wurden jeweils mit HV1 in der Mitte der Probe gemessen. Die Härte steigt durch den Beschichtungsprozess bei allen Werkstoffen stark an. Dabei macht es keinen Unterschied, wie lange der Diffusionsprozess durchgeführt wird (siehe Proben F531_014: 5 h und F531_030: 3 h), die Härte verändert sich nicht. Der Anstieg der Härte ist durch die Abschreckung der Proben bestimmt.

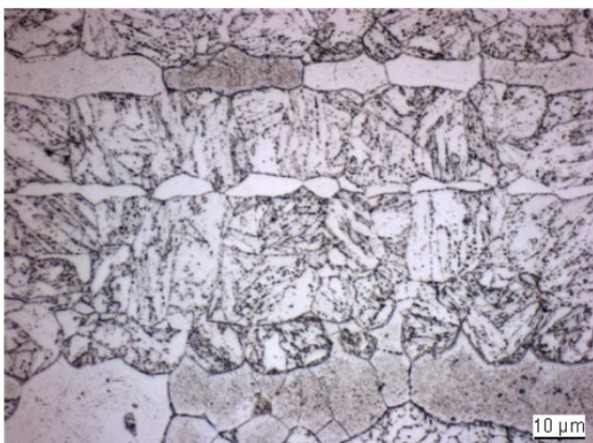
Tabelle 5: Härtewerte im Vergleich

Probennr.	Werkstoff	Status	HV1Mittelwert
F531_025	P91	as-received	209
F531_013	P91	Pack 5%Mn/ 5%MnCl ₂ / 1000°C/ 5h	420
F531_026	Nf616	as-received	235
F531_014	Nf616	Pack 5%Mn/ 5%MnCl ₂ / 1000°C/ 5h	424
F531_030	Nf616	Pack 5%Mn/ 5%MnCl ₂ / 1050°C/ 3h	429
F531_027	HCM12A	as-received	258
F532_015	HCM12A	Pack 5%Mn/ 5%MnCl ₂ / 1000°C/ 5h	415

Die Veränderung der Mikrostruktur bei dem Stahl P91 durch die Beschichtung ist reversibel. Durch eine Anpassung der Wärmebehandlung lässt sich die Mikrostruktur des Ausgangszustandes wieder einstellen. Dies gilt in gleicher Weise für den Stahl Nf616.

Eine Ausnahme der untersuchten Werkstoffe bildet der Stahl HCM12A. Dieser enthält im Ausgangszustand auf Grund des höheren Chromgehaltes delta-Ferrit (*siehe Abbildung 15 linkes Bild*). Der Ferrit liegt zeilenförmig in der Matrix vor. Durch die Diffusionsbehandlung kommt es zu einem starken Wachstum der δ -Ferrit Körner. Dieses Kornwachstum kann durch eine Wärmebehandlung, die großtechnisch umsetzbar sein soll, nicht mehr rückgängig gemacht werden.

(a)



(b)

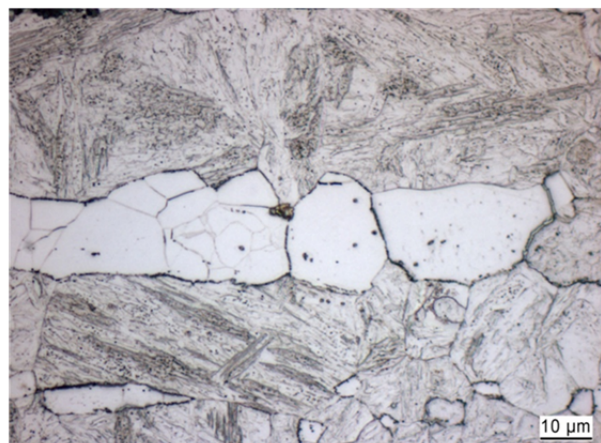


Abbildung 15: Mikrostruktur des Stahls HCM12A im Vergleich; (a) Lieferzustand, (b) pulververpackbeschichtete Probe (T=1000°C, t=5 h)

Bei der Untersuchung der Metallrandzone hat sich gezeigt, dass die Härtewerte in diesem Bereich ein etwas anderes Verhalten aufweisen. Die *Abbildung 16* zeigt eine Aufnahme der Mikrostruktur im Randbereich. Die dunkle Schicht auf der Oberfläche ist die eigentliche Beschichtung. Sie ist durch den Ätzzvorgang nicht mehr sichtbar. Der Bereich unterhalb der

Beschichtung weist im Verhältnis sehr große Körner auf (nicht umrandete Härteeindrücke). Bestimmt man in diesen Körnern die Härte, so kommt man auf einen Wert von 226 HV_{0,01}. Optisch sind die Härteeindrücke größer als die Eindrücke in den kleineren Martensitkörnern, die eine viel höhere Härte aufweisen (435 HV_{0,01}; umrandete Härteeindrücke).

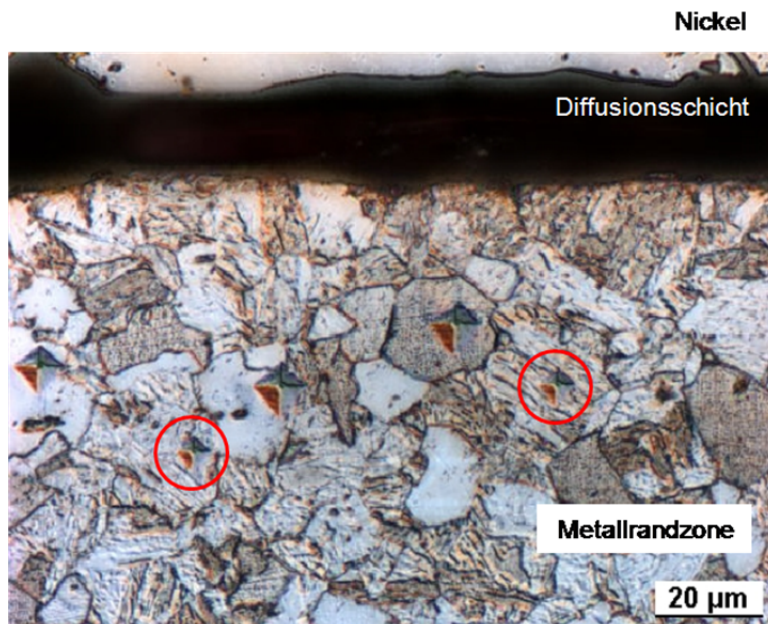


Abbildung 16: Mikrostruktur der beschichteten Probe am Rand (P91)

Der höhere Mangengehalt (bis zu 70wt% Mn) in der Metallrandzone führt zu einer Stabilisierung des Austenits. In diesem Bereich befinden sich Restaustenitkörner und Martensitkörner direkt nebeneinander. Nach Tammann und Scheil [14] verhindern die durch die Volumenvergrößerungen bei der Martensitbildung im Austenit entstehenden Druckspannungen eine weitere Umwandlung des Austenits in Martensit, wenn sie einen bestimmten Betrag überschreiten, so dass die verschiedenen Körner direkt nebeneinander vorkommen können. Eine Fortsetzung der Umwandlung kann erst dann erfolgen, wenn sich die Druckspannung durch weitere Abkühlung verringert. Das ist möglich, da der Austenit einen um einen Faktor zwei größeren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als der Martensit besitzt und deshalb bei Abkühlung stärker schrumpft.

Mit der Untersuchung der Mikrostruktur nach der Diffusionsbehandlung konnte gezeigt werden, dass eine Anpassung der Beschichtung an die technische Wärmebehandlung des Stahls möglich ist (Ausnahme: HCM12A).

Untersuchung des „out of Pack“-Verfahrens

Die Nachteile des „out of Pack“-Verfahrens wurden in *Kapitel 0* erläutert. Die Diffusionstiefe und die Konzentration des Diffusionselements hängen stark von dem Abstand zur Pulverpackmischung ab. Da die Probe über der Pulvermischung hängt, ist der Abstand oben größer als unten. Um den Abstand der Probe von dem Pulver zu verringern, wurde ein optimierter Aufbau entwickelt. In *Abbildung 17* ist das Prinzip dieses Aufbaus dargestellt. Die Proben hängen auch hier über einem Pulverreservoir (hellgraue Bereiche), welches sich am Boden des Tiegels (gelb) befindet. Allerdings gibt es auch ein Pulverreservoir, welches höher im Tiegel positioniert ist. Das erhöhte Pulverreservoir führt zu einer gleichmäßigeren Verteilung der aktiven Chloride im Tiegelraum und sollte den entstehenden Konzentrationsgradienten in der Diffusionsschicht verringern.

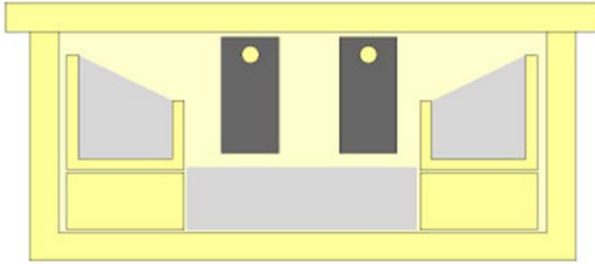


Abbildung 17: Prinzip des optimierten „out of Pack“-Verfahrens

Um den Versuchsaufbau zu testen, wurden Versuche mit der Pulverpackmischung 5% Mn, 2% MnCl₂ bei 1050°C für 4 h in Argon-Wasserstoff (5%)-Atmosphäre durchgeführt. Die Querschliffe dieser Probe sind in *Abbildung 18* dargestellt. Vor allem die Stirnseite weist eine gleichmäßige Mangandiffusion bis in eine Tiefe von ca. 15µm auf. Auch in der Nähe der unteren Probenkante (*oberes rechtes Bild*) ist eine gleichmäßige Eindiffusion erfolgt, allerdings ist eine dünne Oxidschicht auf der Probenoberfläche erkennbar. Mit Hilfe der Mikrosondenanalyse konnte nachgewiesen werden, dass der Mangangehalt in diesem Bereich auf ca. 20at% anwächst. Die beiden unteren Querschliffe sind Aufnahmen der gleichen Probe, allerdings wurden diese in verschiedenen Abständen von der Probenkante aufgenommen. Die Stelle im *linken Bild* besitzt einen Abstand von 6 mm von der Probenkante und die im *rechten* von 10 mm. Erkennbar ist, dass die Diffusionstiefe und die Homogenität der Schicht sich stark verändern. Bei 6 mm Abstand ist zwar eine Schicht nachweisbar, diese ist allerdings häufig unterbrochen und eine innere Oxidation ist sichtbar. In der Mitte der Probe (bei ca. 10 mm Abstand) ist im Querschliff keine Diffusionsschicht erkennbar. Die Oxidation nimmt zu. Der mögliche Restsauerstoffgehalt in der Versuchsatmosphäre hat bei dieser Positionierung einen viel größeren Einfluss auf die Proben, als bei der „in Pack“-Variante, da die Proben dort komplett von der Pulvermischung umgeben sind.

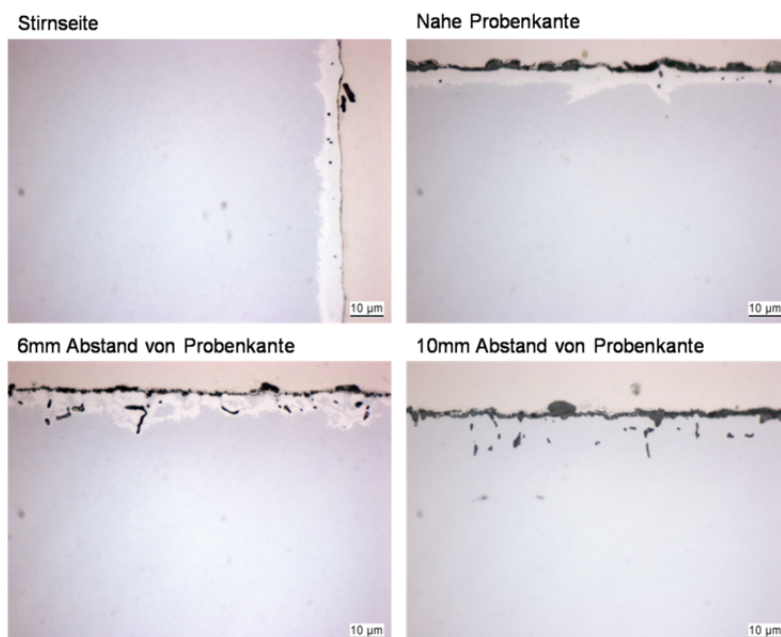


Abbildung 18: Querschliffe einer mittels „out of Pack“-Verfahren beschichteten Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 2% MnCl₂, T=1050°C, t =4 h, Ar/ 5% H₂)

Trotz einer Veränderung des Versuchsaufbaus bei dem „out of Pack“-Verfahren konnte keine gleichmäßige Diffusionsschicht erzeugt werden. Gleichzeitig ist fraglich, ob ein solcher

Versuchsaufbau großtechnisch umsetzbar ist. Deshalb wurde im Verlauf des Projektes vor allem das „in Pack“-Verfahren untersucht, welches großtechnisch auch einfacher umsetzbar ist.

Reine Manganbeschichtung

Der große Vorteil des Pulverpack-Prozesses liegt darin, dass die Abscheidung des gewünschten Elements und die Diffusion in einem Prozessschritt stattfinden. Nachteilig ist zu nennen, dass es während des Prozesses auch zur Eindiffusion von unerwünschten Elementen wie Stickstoff oder Chlor kommen kann. Die Packversuche werden mit einer definierten Pulverzusammensetzung durchgeführt. Dies ermöglicht eine Minimierung der schädlichen Einflüsse.

Die untersuchte Probe besteht aus dem Werkstoff P91, und die Pulverpackbeschichtung erfolgt bei einer Temperatur von 1000°C für eine Dauer von 5 h. Das eingesetzte Pulver besteht aus 5% Mn, 5% MnCl₂ (Aktivator) und 90% Al₂O₃ (inertes Füllmaterial).

Direkt im Anschluss an die Beschichtung werden die Proben mit Hilfe der Stereolupe fotografiert (siehe *Abbildung 19a*). Die entstehende Oberfläche ist rau, aber metallisch glänzend. Im mittleren Bild in *Abbildung 19* ist der Querschliff der Probe dargestellt. Die Diffusionsschichtdicke liegt bei 15-18 µm und ist relativ gleichmäßig. Am äußeren Rand der Beschichtung sind dunkle Partikel in der Schicht eingebettet. Das sind Pulverrückstände z.B. Aluminiumoxid, die während dem Diffusionsprozess in die Schicht eingebettet werden. Die REM-Aufnahme in *Abbildung 19c* ist mit Hilfe des BSE-Detektors aufgenommen wurden. Es ist erkennbar, dass die Diffusionsschicht zwar in sich sehr kompakt, aber teilweise von Rissen durchzogen ist. Die helleren Risse sind mit Nickel gefüllt, welches von der metallografischen Präparation kommt. Die dunklen Risse sind ungefüllt. Direkt unterhalb der eigentlichen Beschichtung ist noch ein Diffusionsbereich erkennbar.

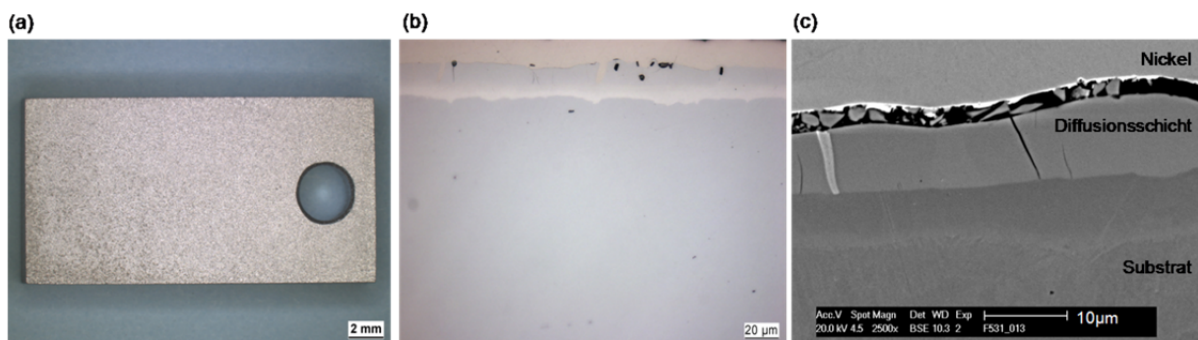


Abbildung 19: mittels Pulverpackverfahren beschichtete Probe; (a) Stereolupe, (b) LM, (c) REM (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% MnCl₂, T=1000°C, t=5 h, Ar/ 5% H₂)

Die Elementverteilungsbilder und ein Diagramm mit der Zusammensetzung der so behandelten Probe sind in *Abbildung 20* und *Abbildung 21* dargestellt.

Die gleichmäßig mit Mangan angereicherte Werkstoffrandzone (ca. 20 µm breit) ist gut erkennbar. Die Konzentration des Mangans steigt bis auf ca. 65wt% an der Oberfläche. Der Gehalt an Eisen und Chrom in der Beschichtung ist sehr gering.

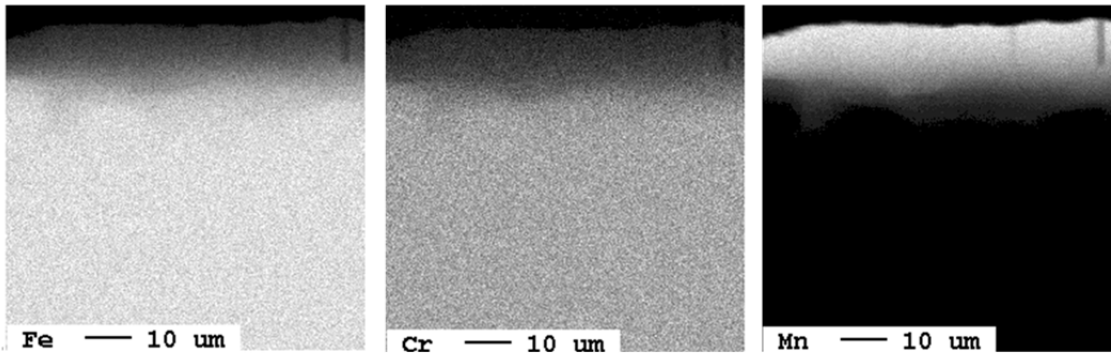


Abbildung 20: Elementverteilungsbilder der pulverpackbeschichteten Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% MnCl₂, T=1000°C, t=5 h, Ar/ 5% H₂)

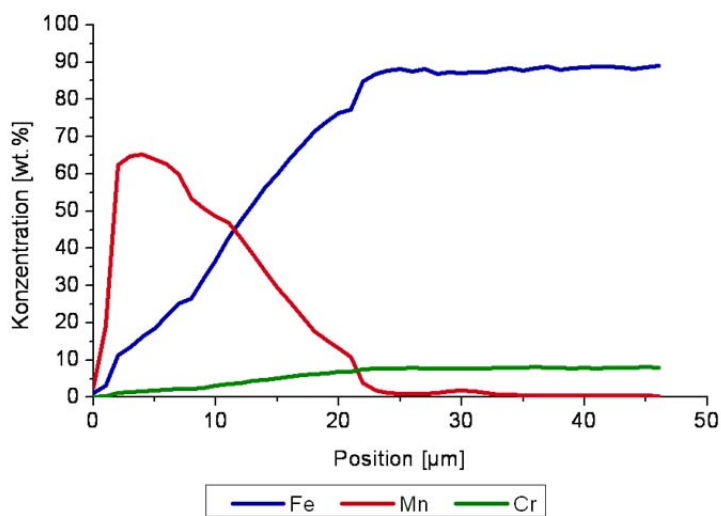


Abbildung 21: Konzentrationsverlauf der pulverpackbeschichteten Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% MnCl₂, T=1000°C, t=5 h, Ar/ 5% H₂)

Die Risse, die in der Beschichtung erkennbar sind (*siehe Abbildung 19c*), entstehen auf Grund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der gebildeten Schicht mit dem hohen Mangengehalt von 70% und des Grundwerkstoffs.

Um einen Korrosionsangriff von Chlor und Sauerstoff während der Beschichtung auszuschließen, wurden auch Elementverteilungsbilder von diesen Elementen erstellt. In *Abbildung 22* ist erkennbar, dass während des Prozesses keine Chlorkorrosion stattgefunden hat. Die wenigen Oxide, die auf der Oberfläche erkennbar sind, haben keine Einfluss auf die Einwärtsdiffusion des gewünschten Elements Mangan.

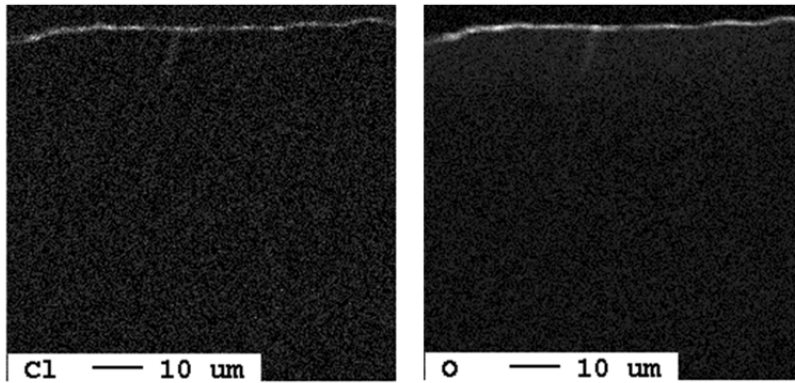


Abbildung 22: Elementverteilungsbilder (Chlor und Sauerstoff) der pulverpackbeschichteten Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% MnCl₂, T=1000°C, t =5 h, Ar/ 5% H₂)

Eine Variation der Zusammensetzung der Pulvermischung hinsichtlich geringerem Mangan- und Aktivatorgehalt ermöglicht eine Verringerung des Mangangehaltes in der äußeren Schicht. Der niedrige Chromgehalt in der Diffusionsschicht ist für das Oxidationsverhalten problematisch, da Chrom für die Bildung des Chrom-Mangan-Spinells benötigt wird.

Diffusionsversuche mit Silizium

Eine Erhöhung der Si-Konzentration im Werkstoffrandbereich könnte eine geeignete Maßnahme sein, um die Chromverarmung in der Legierung zu reduzieren. Durch die Zugabe von Silizium wird die Bildung einer dünnen, diffusionshemmenden Barrierschicht unter der Chrom-Manganoxid-Deckschicht gefördert. Dadurch wird die Auswärtsdiffusion von Chrom verringert. Dazu wurden Pulverpackbeschichtungen mit Mangan und Silizium (Pulverzusammensetzung: 10% Si, 3% Mn, 2% MnCl₂ und 85% Al₂O₃; T=1050°C, t=2 h, in Ar/5%H₂) durchgeführt. Die Probe ist nach der Beschichtung mit einem porösen Mantel umgeben (siehe *Abbildung 23*). Zwischen der Probe und dem Mantel hat sich ein großer Spalt gebildet.

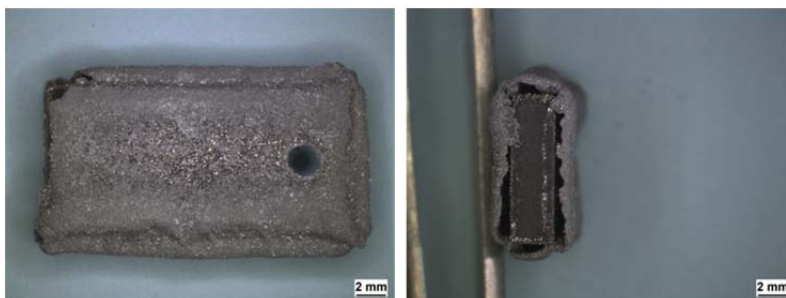


Abbildung 23: Aufnahmen mit der Stereolupe einer mit Si und Mn beschichteten Pulverpack-Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 10% Si, 3% Mn, 2% MnCl₂, T=1050°C, t =2 h, Ar/ 5% H₂)

Die Aufnahme mit dem Lichtmikroskop in *Abbildung 24 links* zeigt nicht nur die Ummantelung mit dem Spalt sondern auch, dass sich im Randbereich der Probe eine Interdiffusionszone gebildet hat. Die Ummantelung wurde mit Hilfe der ESMA einer WDX-Analyse unterzogen. Sie besteht hauptsächlich aus Eisen, Chrom, Silizium und eingebetteten Aluminiumoxid-Partikeln. Teile der Probe haben sich scheinbar gelöst, da sonst in der Ummantelung kein Eisen und Chrom nachweisbar wäre. Das *rechte Bild* zeigt eine Vergrößerung der Interdiffusionszone als Materialkontrastbild. Die Diffusionszone reicht bis in eine Tiefe von ca. 150 µm.

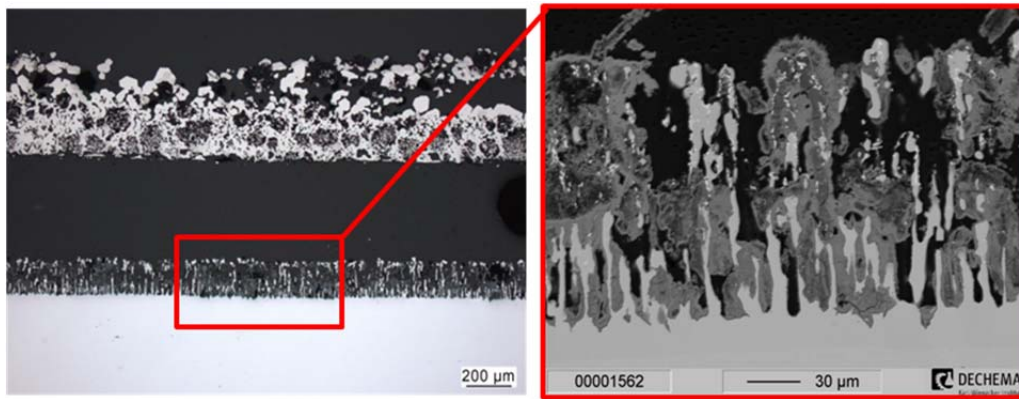


Abbildung 24: Aufnahme mit dem Lichtmikroskop (links) und BSE-Aufnahme (rechts) einer mit Si und Mn beschichteten Pulverpack-Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 10% Si, 3% Mn, 2% MnCl₂, T=1050°C, t =2 h, Ar/ 5% H₂)

In *Abbildung 25* sind der Konzentrationsverlauf und die Elementverteilungsbilder der Interdiffusionszone dieser Probe dargestellt. In der gesamten Diffusionszone konnte kein erhöhter Mangangehalt nachgewiesen werden. Der Siliziumgehalt liegt lokal bei 35at%. Allerdings kommt es trotz reduzierender Beschichtungsatmosphäre zu einer starken Oxidation der Probe. Gleichzeitig führt das vorhandene Chlor aus dem Aktivator während der Beschichtung zu einem korrosiven Chlorangriff, der eine gleichmäßige Diffusion von Silizium unterbindet.

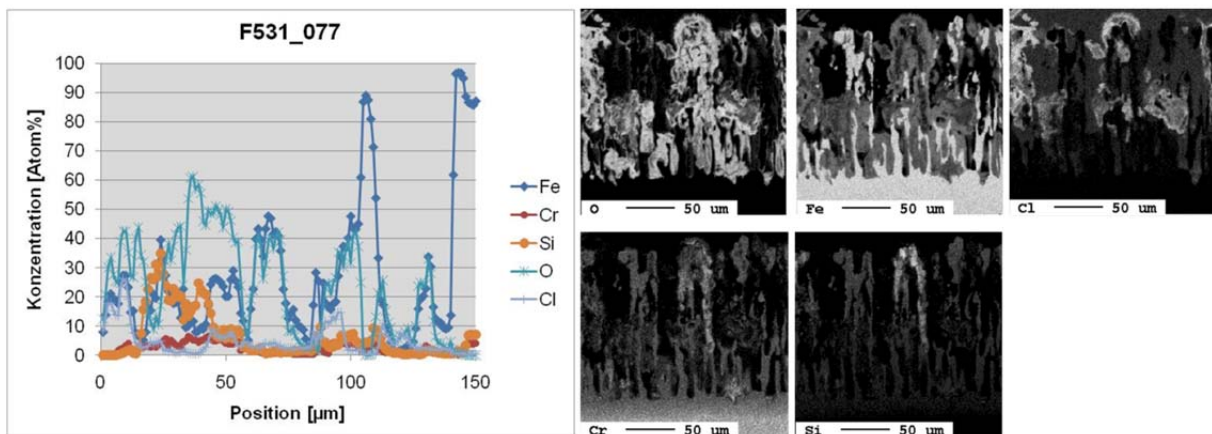


Abbildung 25: Konzentrationsverlauf und Elementverteilungsbilder (O, Fe, Cl, Cr, Si) einer mit Si und Mn via Pulverpackverfahren beschichteten Probe

Die Problematik bei der Beschichtung von Eisen-haltigen Werkstoffen mit Silizium liegt in der Bildung von intermetallischen Phasen (*siehe Abbildung 26*). Schon ab circa 10at% Silizium kommt es zur Bildung eines Eisen-reichen Eisensilizids. Dieser Aspekt verhindert ebenfalls eine homogene Diffusion. Eine Anreicherung der Metallrandzone mit max. 5-8at% Si wäre vorteilhafter.

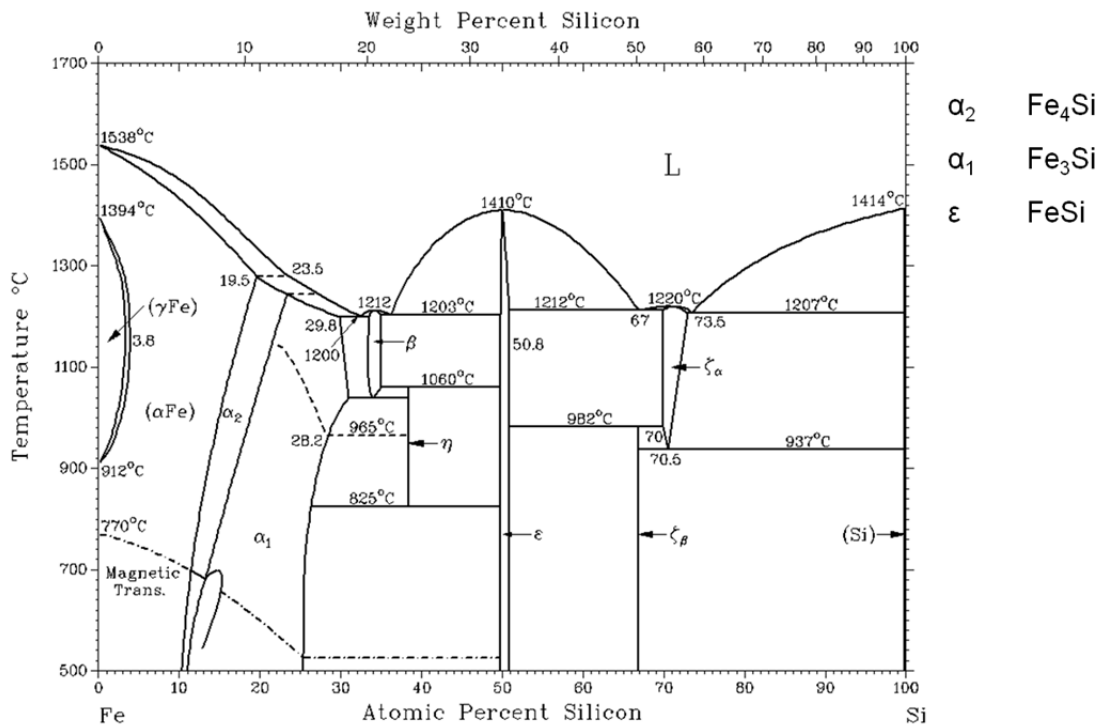


Abbildung 26: Phasendiagramm Eisen und Silizium [15]

Die Probe in *Abbildung 23* wurde mit Mangan und Silizium beschichtet. Um den Einfluss des Mangans im Verlauf des Beschichtungsprozess auszuschließen, wurden Versuche mit reinem Silizium als Diffusionselement (8%) und Ammoniumchlorid als Aktivator (2%) bei 1000°C für 7 h in Ar/ 5%H₂ durchgeführt. Die Ergebnisse der ESMA-Untersuchung sind in *Abbildung 27* dargestellt. Die gebildete Diffusionsschicht ist im äußeren Bereich relativ inhomogen und enthält sowohl Stickstoff vom Aktivator als auch Sauerstoff. Unterhalb dieser äußeren Schicht hat sich allerdings eine homogene Silizium Diffusionszone gebildet. Im Konzentrationsverlauf der verschiedenen Elemente (*oben rechts*) ist diese Diffusionszone ab ca. 40 µm gut erkennbar. Die Werte für Silizium sind auf der sekundären y-Achse aufgetragen. Der Gehalt an Silizium liegt bei durchschnittlich 1,8Gew.%.

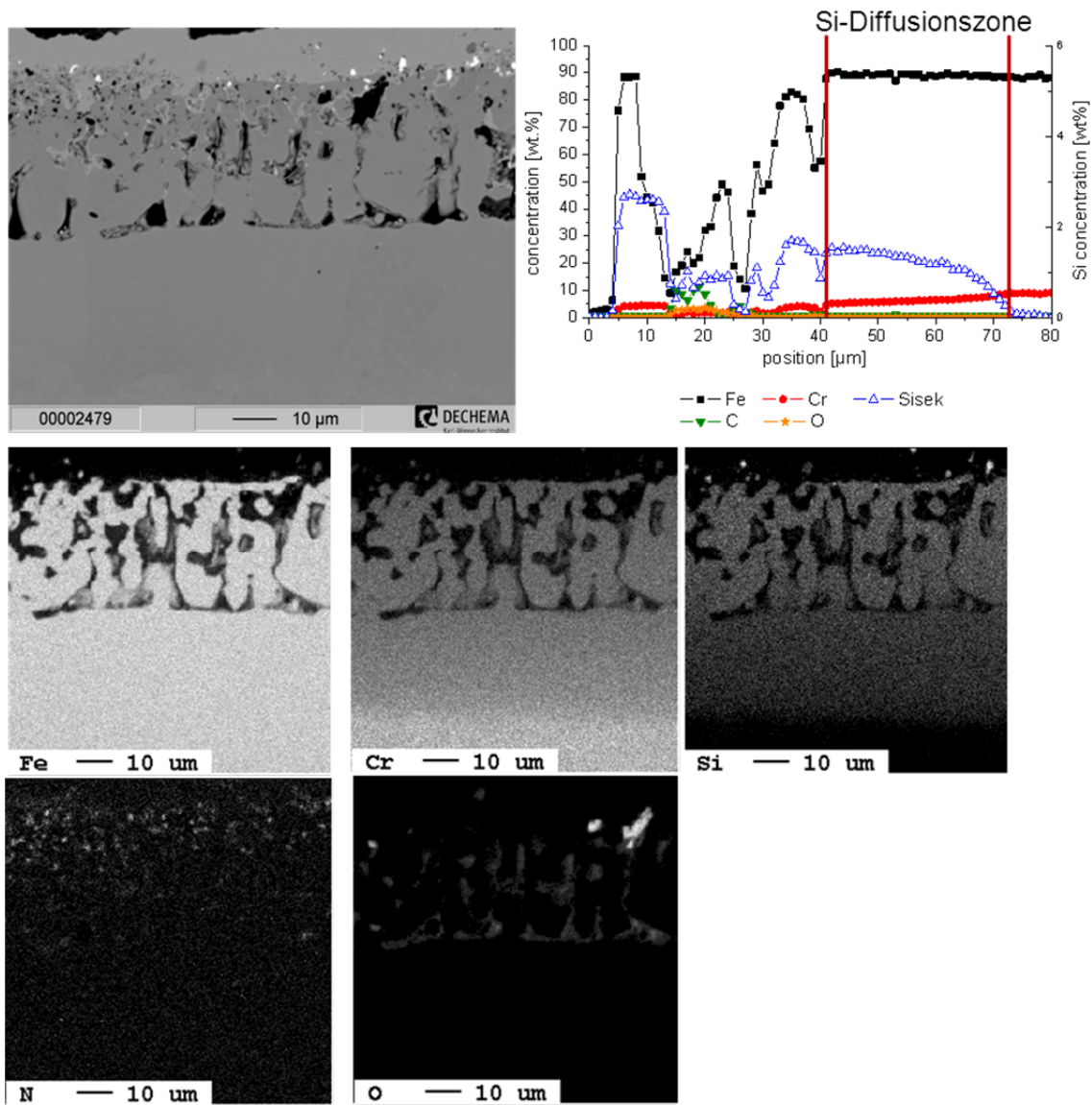


Abbildung 27: Mikrosondenanalyse einer Si-beschichteten Probe (Werkstoff: Nf616; Pulvermischung: 8% Si, 2% NH₄Cl, T=1000°C, t=7 h, Ar/ 5% H₂)

Die Einwärtsdiffusion von Silizium konnte mit dem Pulverpackverfahren gezeigt werden. Allerdings muss beachtet werden, dass die äußere Diffusionsschicht sowohl Stickstoff als auch Sauerstoff enthält und keine gleichzeitige Anreicherung mit Mangan möglich ist. Somit ist ein weiterer Diffusionsprozess nötig.

Diffusionsversuche mit Chrom und Mangan

Die Herstellung einer Diffusionsbeschichtung aus Mangan und Chrom erfordert eine Beschichtung mit beiden Elementen. Die Versuche erfolgen über eine simultane Abscheidung der Elemente Mangan und Chrom. Dazu wurde eine Pulverpackmischung aus Mangan, Chrom, Manganchlorid und Aluminiumoxid hergestellt. Der Versuch wurde bei 1050°C für 2h in Argon/ Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt.

In *Abbildung 28* sind die Ergebnisse der Mikrosondenanalyse aufgetragen. Das Materialkontrastbild oben zeigt eine Diffusionsschicht, die sehr helle Phasen enthält. In den Elementverteilungsbildern der Elemente Eisen, Mangan, Chrom und Kohlenstoff ist sichtbar, um welche Phasen es sich handelt. Im Verlauf der Diffusionsbehandlung hat sich eine

gleichmäßige Manganschicht bis in eine Tiefe von ca. 20 μm gebildet. Gleichzeitig konnte Chrom in der Schicht angereichert werden, allerdings liegt dieses Chrom als Karbid vor. Auf Grund der hohen Affinität des Chroms zu Kohlenstoff kommt es zu einer sofortigen Karbidbildung. Dies verhindert eine weitere Einwärtsdiffusion des Chroms in die Metallrandzone.

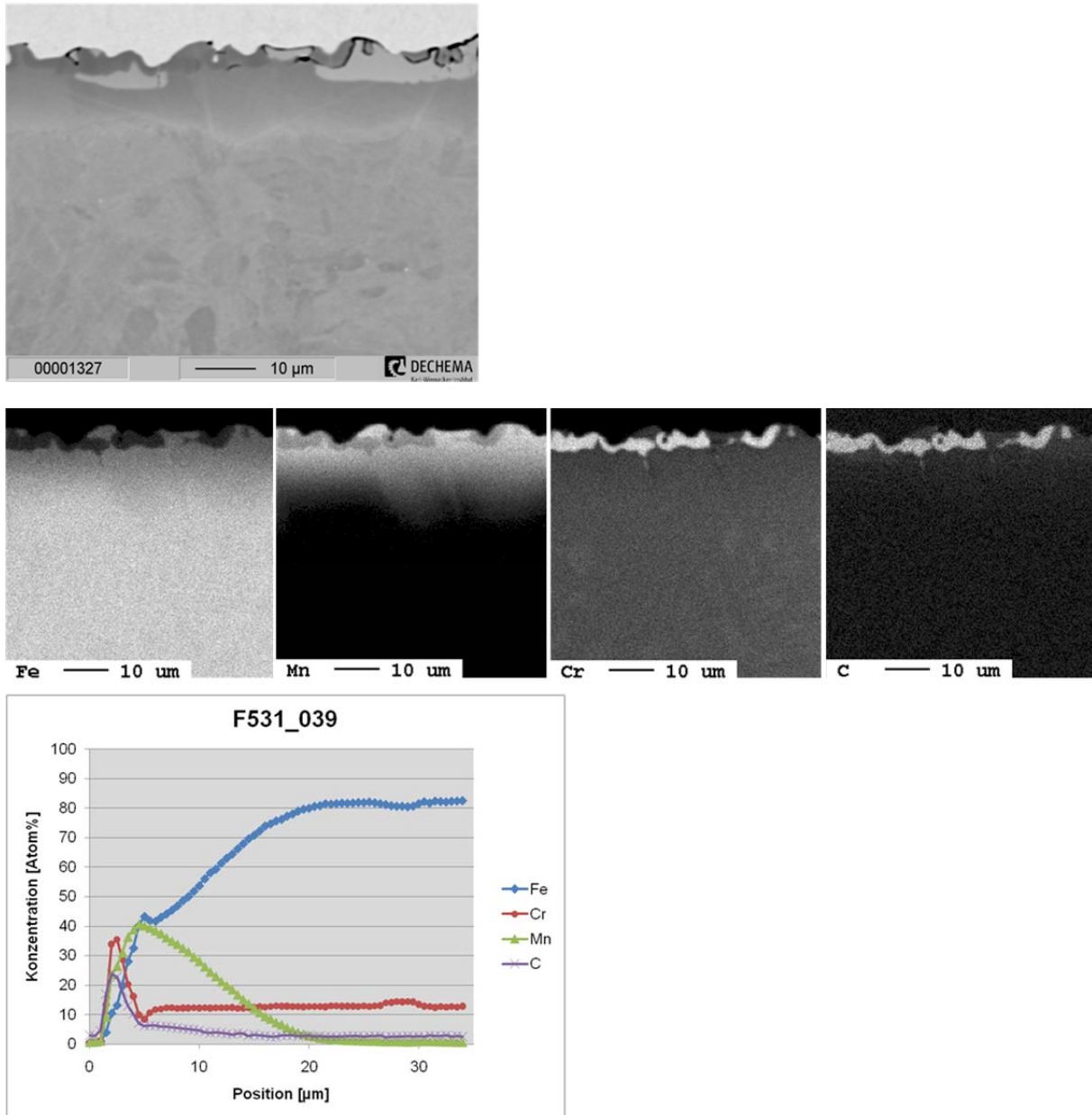


Abbildung 28: Mikrosondenanalyse einer pulverpackbeschichteten Probe (Werkstoff: HCM12A; Pulvermischung: 5% Mn, 5% Cr, 2% MnCl_2 , $T=1050^\circ\text{C}$, $t=2\text{ h}$, $\text{Ar}/5\% \text{H}_2$)

Im Konzentrationsverlauf ganz unten ist erkennbar, dass der Mangangehalt auf max. 40at% ansteigt. Der Chromgehalt liegt bei ca. 35at%. Gleichzeitig steigt der Kohlenstoffgehalt in den Karbiden auf 20-25at% an.

Die Probe wurde anschließend mit Hilfe eines Nanohärte-Testers untersucht. In *Abbildung 29* ist *links* die Aufnahme des Querschliffes dargestellt. Links im Bild ist die Diffusionsschicht zu erkennen. Die äußere Schicht ist die Karbidschicht. Im *Diagramm rechts* sind die gemessenen Härtewerte gegen den Abstand vom Rand in μm aufgetragen. Die Eindringkraft lag bei 10 mN. Die vier Messerwerte ganz links liegen in der Karbidschicht. Die gemessenen

Nanohärtewerte liegen zwischen 1320 und 1700 HV_{0,001}. Dieser Wert liegt zwischen den Härtewerten des Cr₂₃C₆ (1100-1300 HV_{0,02}) und des Cr₇C₃ (1700-2300 HV_{0,02}). Unterhalb der Karbidschicht liegen die Härtewerte im Bereich der mit Hilfe der Mikrohärtmessung ermittelten Werte (siehe Tabelle 5).

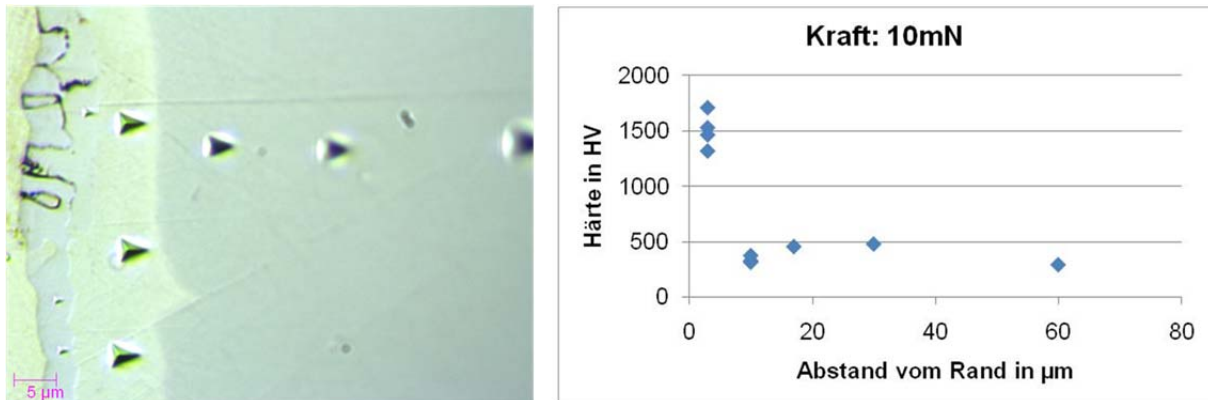


Abbildung 29: Aufnahme der Härteeindrücke (links) und Diagramm des Härteverlaufs (rechts) einer mit Mangan und Chrom pulverpackbeschichteten Probe (Werkstoff: HCM12A; Pulvermischung: 5% Mn, 5% Cr, 2% MnCl₂, T=1050°C, t =2 h, Ar/ 5% H₂)

Eine gleichzeitige Anreicherung von Mangan und Chrom ist mit Hilfe des Pulverpackverfahrens möglich. Durch die Auswärtsdiffusion des Kohlenstoffs aus dem Werkstoff kommt es zur Bildung von Chromkarbiden in der Werkstoffrandzone. In wie weit diese das Oxidationsverhalten beeinflussen, wird im weiteren Verlauf erläutert.

Diffusionsversuche mit Chrom und Manganchlorid als Aktivator

Die Pulverpackbeschichtung mit der Pulvermischung 10% Chrom und 5% Manganchlorid bei 1050°C für 2 h in Ar/ 5%H₂ führt zu einer homogen Chromkarbiddeckschicht und einer Chrom angereicherten Diffusionszone, die bis in eine Tiefe von 75 µm reicht (siehe Abbildung 30). Die Härte der Deckschicht liegt im Bereich von 2000 HV_{0,002}. In der Chrom-Diffusionszone haben sich große ferritische Körner gebildet, da Chrom ein starker Ferritbildner ist und den Phasenbereich des Ferrits erweitert [16]. Dieser Aspekt wird allerdings keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs haben, da die größeren Körner nur in der Randzone vorhanden sind. Auch entlang der Korngrenzen haben sich auf Grund des schnelleren Diffusionspfades Chromkarbidausscheidungen gebildet [17]. Der Chromgehalt in der Diffusionsschicht liegt bei maximal 20%. Diese Reservoir-Phase sollte die Korrosionsbeständigkeit signifikant verbessern.

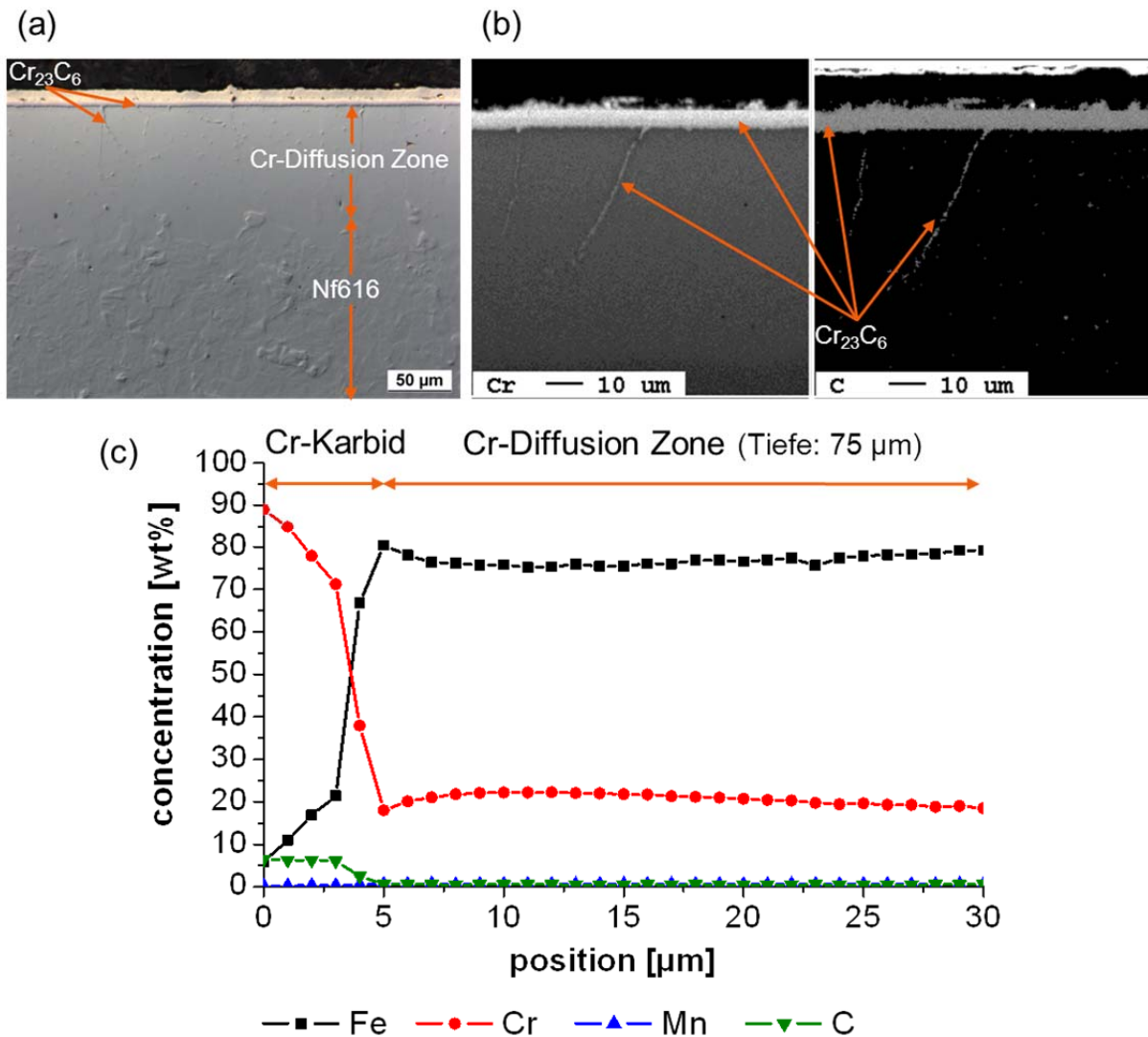


Abbildung 30: Aufnahme mit dem Lichtmikroskop (a), Elementverteilungsbilder von Cr und C (b) und Konzentrationsverlauf (c) einer Cr-beschichteten Probe (Werkstoff: Nf616; Pulvermischung: 10% Cr, 5% MnCl_2 , $T=1050^\circ\text{C}$, $t=2$ h, Ar/ 5% H_2)

Die Verwendung von Chrom und Manganchlorid als Aktivator führt zwar nicht zur Diffusion von Mangan in die Werkstoffrandzone, allerdings hat sich eine homogene Chrom-Reservoir-Phase unter einer dünnen Chromkarbidschicht gebildet. Die Abdampfung des Chrom-Oxid-Hydroxids wird dadurch nicht verhindert, allerdings könnte sich die Standzeit eines beschichteten Bauteils enorm erhöhen, da ein sehr hoher Gehalt an Chrom unterhalb der Karbidschicht vorliegt.

4.1.4. Übersicht über die Beschichtungsversuche

Die *Abbildung 31* zeigt eine Übersicht über die in diesem Projekt erfolgten Beschichtungsversuche mit den resultierenden Ergebnissen. Die hergestellten Diffusionsschichten sind bei den drei untersuchten Werkstoffen vergleichbar, das Diffusionsverhalten von Chrom und Mangan ist somit sehr ähnlich.

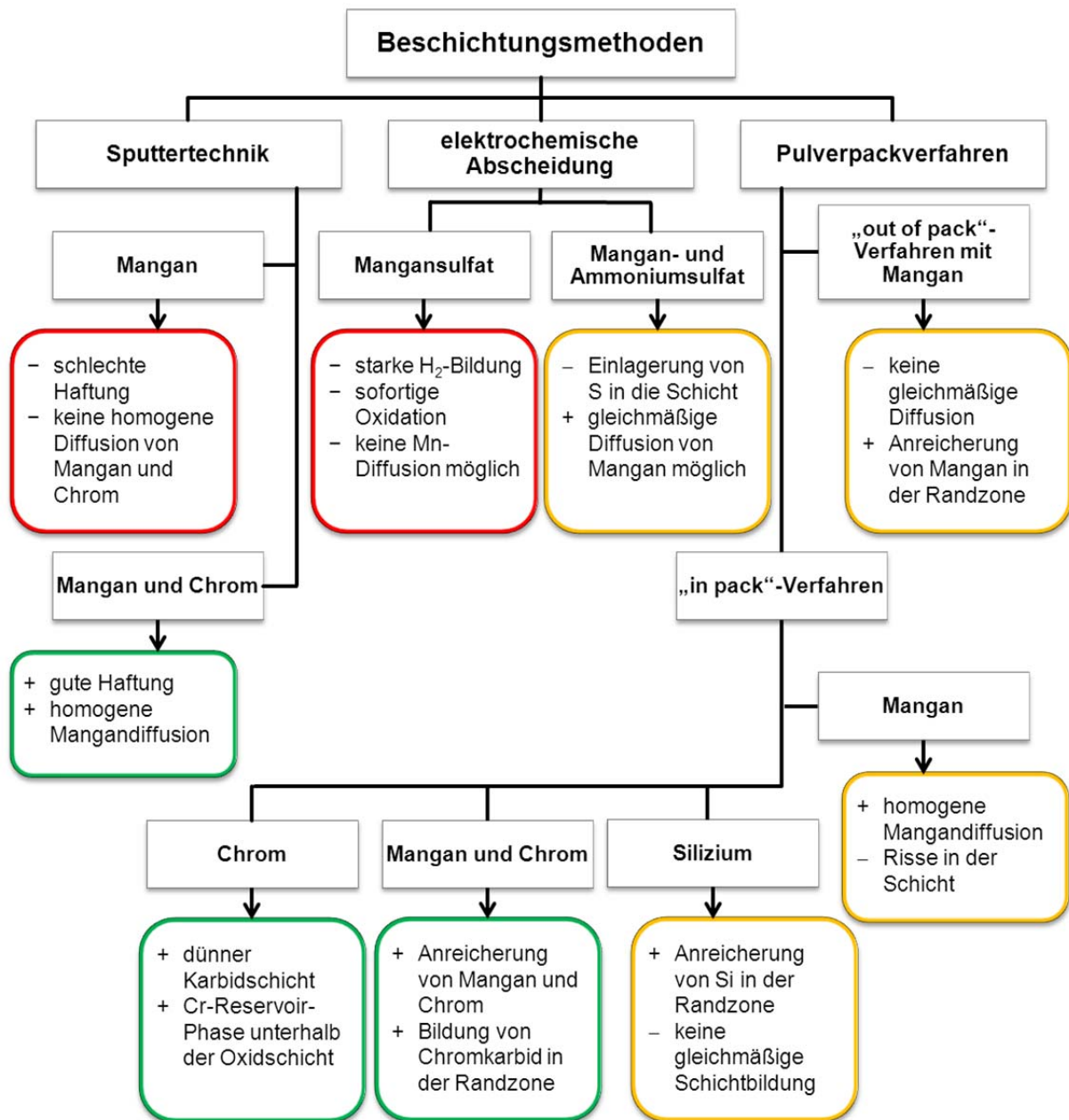


Abbildung 31: Übersicht über die durchgeführten Beschichtungsversuche

4.2. Hochtemperaturoxidationsversuche

Die Oxidationsbeständigkeit der beschichteten Proben wird mit derjenigen der unbeschichteten Proben im Lieferzustand in verschiedenen Atmosphären verglichen.

4.2.1. Oxidationsversuche an mit PVD (Sputtertechnik) beschichteten Proben

Der Vorteil der Proben, die mit Hilfe der Sputtertechnik beschichtet wurden, liegt darin, dass sowohl eine beschichtete als auch eine unbeschichtete Seite an der gleichen Probe untersucht werden können.

Versuch in befeuchteter synthetischer Luft

Der ersten Kurzzeithochtemperaturversuch ($T=650^{\circ}\text{C}$, $t=100\text{ h}$, synth. Luft + $10\%\text{H}_2\text{O}$) mit einer Probe aus dem Werkstoff HCM12A, die mit Mangan und Chrom mit Hilfe der Sputtertechnik beschichtet wurde (siehe auch *Abbildung 7* und *Abbildung 8*), ermöglicht eine Beurteilung des unterschiedlichen Oxidationsverhalten der unbeschichteten und der beschichteten Seite.

Die Aufnahmen mit dem Rasterelektronenmikroskop (*Abbildung 32*) zeigen einen deutlichen Unterschied des Korrosionsverhaltens. Die unbeschichtete Seite weist eine dicke (ca. $60\ \mu\text{m}$) durchgängige Oxidschicht auf, gleichzeitig wird die beschichtete Seite von einer sehr dünnen schützenden Oxidschicht mit ersten kleinen Aufwachsungen (max. $10\ \mu\text{m}$ dick) bedeckt. Die Ergebnisse, die mit Hilfe der EDX-Analyse gewonnen werden konnten, sind in *Abbildung 32* und *Tabelle 6* dargestellt.

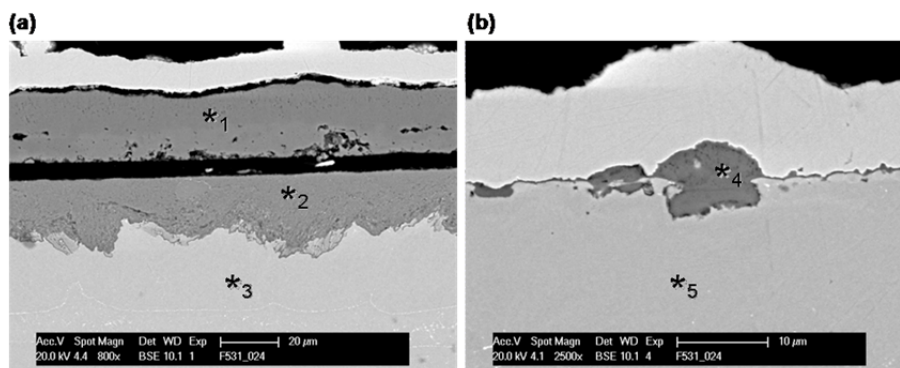


Abbildung 32: REM- Aufnahme der Oxidationsprobe (synthetische Luft + $10\%\ \text{H}_2\text{O}$), (a) unbeschichtete Seite, (b) beschichtete Seite (Werkstoff: HCM12A; Mn + Cr; Diffusion: $T=1050^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ h}$, Ar/ $5\%\ \text{H}_2+\text{Ti}$ -Späne)

Die Oxidschicht auf der unbeschichteten Probenseite (siehe *Abbildung 32a*) besteht aus zwei Bereichen. Das äußere Oxid ist ein schnell wachsendes nicht schützendes Eisenoxid Fe_2O_3 . Darunter befindet sich ein Chrom-reiches Eisenoxid, welches nach innen in die Probe wächst. Der dritte Messpunkt entspricht ungefähr der Zusammensetzung des Ausgangswerkstoffes HCM12A. Die Mangan beschichtete Seite zeigt ein anderes Verhalten (siehe *Abbildung 32b*). Die Oberfläche der Probe ist von einer sehr dünnen schützenden Oxidschicht bedeckt. Teilweise haben sich kleine Oxidaufwachsungen (Dicke ca. $5\ \mu\text{m}$) gebildet. Diese bestehen aus einem Cr-Mn-Fe-Mischoxid. Der darunter liegende Messpunkt 5 zeigt, dass der Werkstoff immerhin noch $6\text{Gew.}\%$ Mangan enthält und keine Verminderung des Chromgehaltes vorliegt. Dieses würde die Probe bei weiterem korrosivem Angriff vor einem schnellen Oxidschichtwachstum schützen.

Tabelle 6: mit EDX- Analyse ermittelte chem. Zusammensetzung (wt%) der Probe (Werkstoff: HCM12A; Mn + Cr; Diffusion: T=1050°C, t =4 h, Ar/ 5% H₂+Ti-Späne)

Nr.	Fe	Cr	Mn	O	W
*1	64			35	
*2	38	20	0,5	34	5
*3	82	12	0,8		4
*4	46	7,8	7	37	
*5	77	12	5,9		4

Es konnte gezeigt werden, dass die Anreicherung der Werkstoffrandzone mit Hilfe des Sputter-Verfahrens zu einem verbesserten Oxidationsverhalten führt.

Versuch in simulierter Prozessatmosphäre

Eine Probe des Stahls P91, die ebenfalls mit Mangan und Chrom beschichtet wurde, wurde für 800 h in der simulierten Prozessatmosphäre (1% O₂- 10% H₂O- N₂) bei 650°C untersucht, um die Langzeitstabilität der Diffusionsschicht nachzuweisen. Die unbeschichtete Seite (*Abbildung 33a*) ist ebenfalls von einer dicken zweiteiligen Oxidschicht bedeckt. Außen ist das reine Eisenoxid, und darunter hat sich ein Fe-Cr-Mischoxidschicht gebildet. Der Chromgehalt unterhalb der Schicht ist stark vermindert. Die gesamte Oxidschicht ist nach 800 h ca. 50 µm dick, allerdings haben sich von dieser Seite der Probe schon im Verlauf des Versuchs große Abplatzungen gelöst. Die beschichtete Seite zeigt ein signifikant besseres Verhalten. Eine dünne (2-3 µm) Oxidschicht, die aus Chrom und Mangan besteht, hat sich auf der Oberfläche gebildet. Unterhalb der Schicht ist keine Chromverarmung nachweisbar, so dass auch für längere Zeiten eine schützende Oxidschicht gebildet werden kann und die Standzeit eines beschichteten Bauteils verlängert werden kann. Ob diese Beschichtung die Abdampfung der CrO₂(OH)₂-Phase vermindern kann, ist mit diesem Versuch nicht nachweisbar.

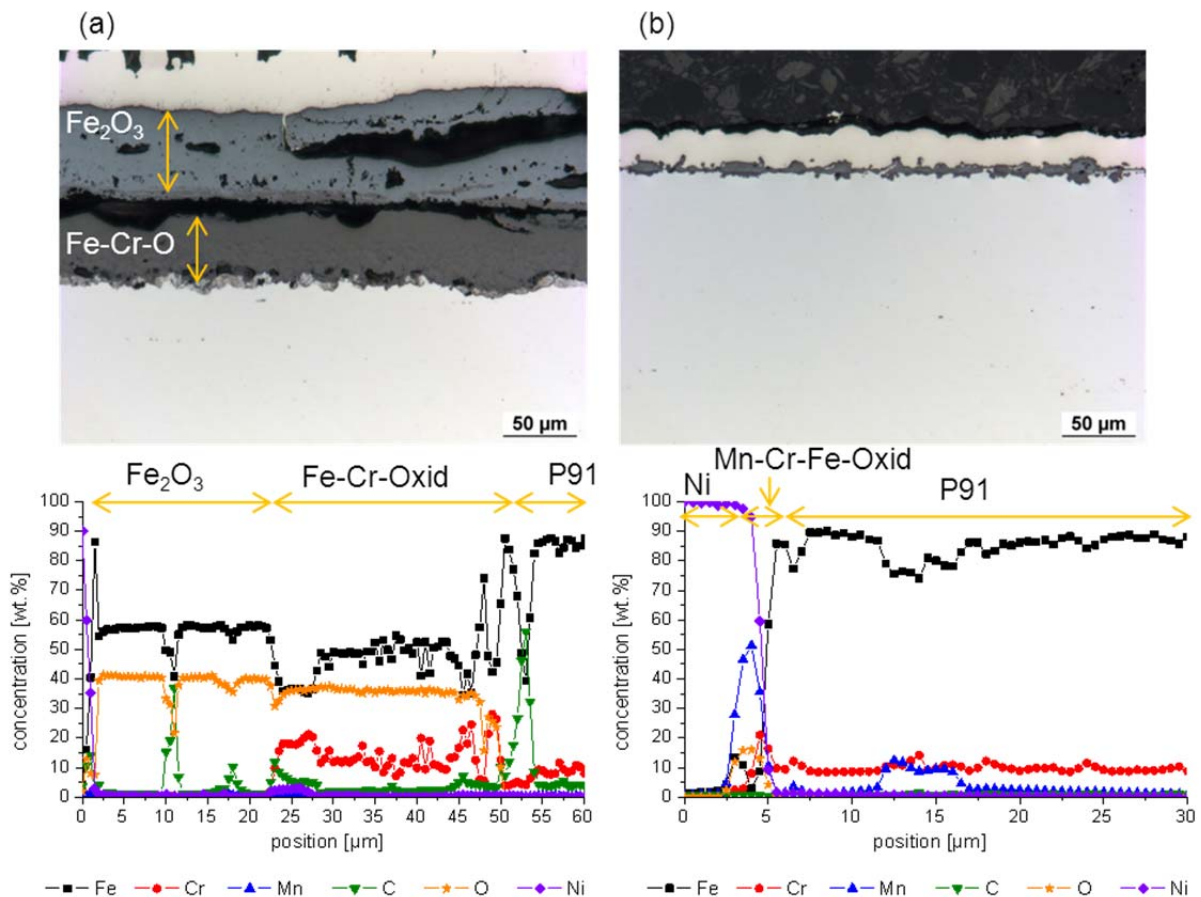


Abbildung 33: Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop (oben) und Konzentrationsverläufe (unten) der unbeschichteten (a) und beschichteten Seite (b) (Werkstoff: P91; Mn + Cr; Diffusion: $T=1000^\circ\text{C}$, $t=5\text{ h}$, Ar/5% H_2+Ti -Späne)

Die Manganbeschichtung mit Hilfe der Sputtertechnik ermöglicht eine homogene Diffusion mit geringen Mangangehalten. Die resultierende Beschichtung verbessert das Oxidationsverhalten in den wasserdampfhaltigen Atmosphären signifikant. Die großtechnische Umsetzung für die Beschichtung von Dampferzeugerrohren ist allerdings sehr schwierig zu bewältigen. Diese Versuche dienen als Grundlagenversuche zum Diffusions- und Oxidationsverhalten der ferritisch-martensitischen Stähle.

4.2.2. Oxidationsversuche der mittels elektrochemischer Abscheidung beschichteten Proben

Oxidationsversuche in befeuchteter synthetischer Luft bei 650°C für 234 h haben gezeigt, dass das Oxidationsverhalten nicht optimal ist. In *Abbildung 34* sind lichtmikroskopische Aufnahmen einer oxidierten elektrolytisch beschichteten Probe dargestellt. Teilweise haben sich sehr dicke Oxide gebildet. Die Oxidschicht des beschichteten Bereichs ist zwar dünner, als die des unbeschichteten Bereichs, allerdings auch inhomogener, was im weiteren Verlauf einer Oxidation zu starken Abplatzungen führt. Das schlechte Oxidationsverhalten ist auf den Einbau von Sauerstoff und Schwefel schon im Verlauf der Beschichtung (*siehe auch Abbildung 12*) zurückzuführen. Das Verhalten der beschichteten Proben in der sauerstoffärmeren Atmosphäre (1% O_2 - 10% H_2O - N_2) ist ähnlich.

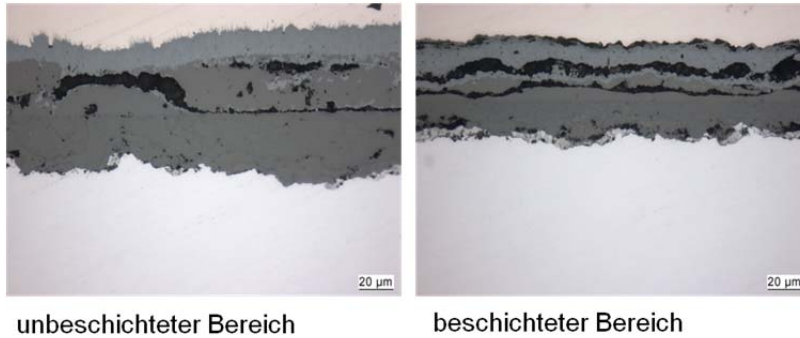


Abbildung 34: LM-Aufnahmen einer elektrochemisch beschichteten Probe (Nf616; Elektrolyt: Mangan- und Ammoniumsulfat; Diffusion: $T=1050^{\circ}\text{C}$, $t=4\text{ h}$, Ar/ 5% H_2 +Ti-Späne) nach Oxidation in synthetischer Luft mit 10% H_2O bei 650°C für 234h

Es ist gelungen, mit Hilfe der elektrochemischen Abscheidung eine gleichmäßige Mangandiffusionsschicht in den ferritisch-martensitischen Werkstoffen herzustellen. Allerdings wird im Verlauf der Beschichtung Schwefel mit in die Schicht eingebracht, welches das Oxidationsverhalten negativ beeinflusst. Die Einbringung des Schwefels kann vermutlich durch veränderte Prozessparameter verringert werden. Allerdings stellt sich auch bei dieser Methode die Frage, ähnlich wie beim Sputterverfahren, ob eine großtechnische Umsetzung zu realisieren ist.

4.2.3. Oxidationsversuche der packzementierten Proben

In *Kapitel 4.1.3.* wurden die verschiedenen Diffusionsschichten, die mit Hilfe der Packzementierung in die ferritisch-martensitischen Stähle eingebracht wurden, erläutert. Einige dieser Schichten zeigten in den Oxidationsversuchen keine Verbesserung des Korrosionsverhaltens.

Die Diffusionsschichten, die mit dem „out of Pack“-Versuch erzeugt wurden, waren sehr ungleichmäßig und wiesen direkt nach der Beschichtung Bereiche mit innerer Oxidation auf (vgl. *Abbildung 18*). Im Vergleich zu dem Grundwerkstoff hat diese Beschichtung zu keiner Verbesserung des Oxidationsverhaltens geführt. Auch die Beschichtung mit Silizium hat zu keiner Verbesserung geführt, da einerseits keine gleichmäßige Diffusion von Si ohne Einbringung schädlicher Elemente, wie z.B. Sauerstoff oder Stickstoff, und andererseits keine gleichzeitige Diffusion mit Mangan und/ oder Chrom realisiert werden konnten.

Im weiteren Verlauf werden die Oxidationsergebnisse der Proben, die mit Mangan und Chrom mit dem „in Pack“-Verfahren beschichtet wurden, diskutiert.

Versuche in befeuchteter synthetischer Luft

Die Oxidationsversuche wurden in synthetischer Luft, die mit 10% Wasser befeuchtet wurde, bei 650°C durchgeführt. Die resultierenden Bruttomasseveränderungen normiert auf die Probenoberfläche und bezogen auf die Oxidationszeit sind in *Abbildung 35* aufgetragen. Die Proben, die mit reinem Mangan beschichtet wurden, weisen eine höhere Massenzunahme als die Vergleichsprobe auf. Der Gehalt an Aktivator in der Pulvermischung hat zwar einen Einfluss auf den Mangangehalt in der Diffusionsschicht, anscheinend aber keinen signifikanten Einfluss auf den Oxidationsmechanismus, da beide Proben (Pulvermischung: 5% Mn mit 5% MnCl_2 bzw. 2% MnCl_2) die gleiche Massenzunahme aufweisen. Die Probe aus dem ferritisch-martensitischen Stahl Nf616, die mit Mangan und Chrom beschichtet

wurde, zeigt ein verbessertes Oxidationsverhalten. Die Massenzunahme ist nach 600 h Oxidationszeit sehr viel geringer.

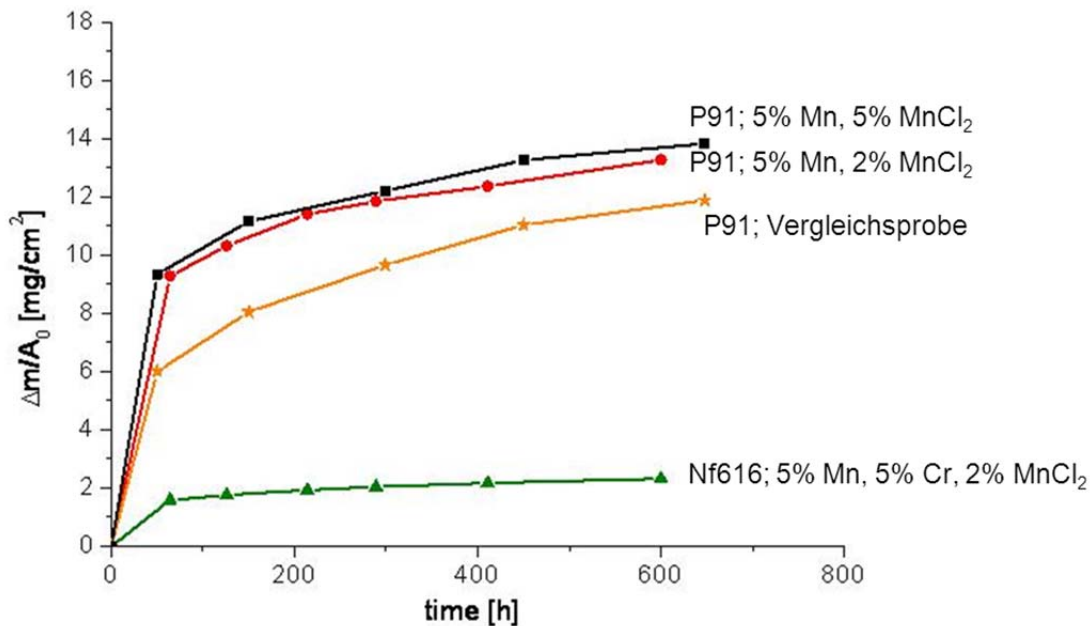


Abbildung 35: Massenzunahme bezogen auf die Oxidationszeit verschiedener Proben in synthetischer Luft mit 10% H₂O bei 650°C

Die Vergleichsprobe aus dem Werkstoff P91 ist nach der Oxidation mit einer 80 µm dicken Oxidschicht bedeckt (Abbildung 36). Die Schicht ist sehr kompakt und besteht aus zwei verschiedenen Oxiden. Das äußere ist reines Fe₂O₃ und das innere ist ein Cr-Fe-Mischoxid. Eine Chromverarmung (5Gew.%) unterhalb der Oxidschicht ist nachweisbar.

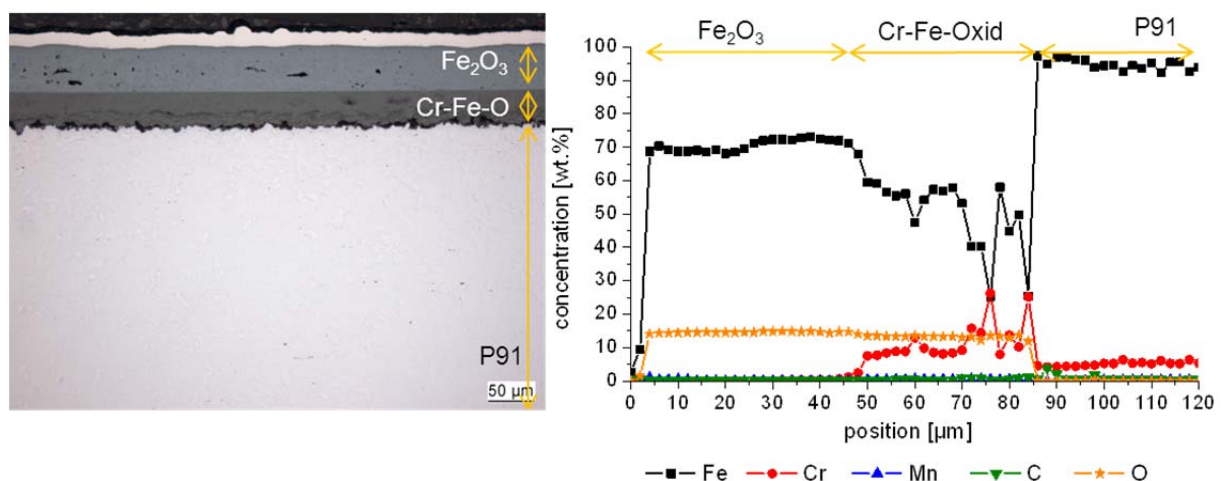


Abbildung 36: Querschliff und Konzentrationsverlauf der oxidierten (SL+ 10% H₂O, T=650°C, t=600 h) Probe (Werkstoff: P91, Lieferzustand)

Die Nachuntersuchung der Mangan (Pulvermischung: 5% Mn, 2% MnCl₂; T=1050°C, t=2h) beschichteten Probe aus dem Werkstoff P91 ergibt, dass die hohe Massenzunahme im Verlauf der Oxidation auf der Bildung eines schnell wachsenden Manganoxids auf der Oberfläche beruht. In Abbildung 37 ist eine Aufnahme mit dem Lichtmikroskop und die Elementverteilung in der Oxidschicht dargestellt. Gut erkennbar ist, dass die Oxidschicht aus drei verschiedenen Bereichen besteht, dabei teilweise große Poren und Risse aufweist, und

ca. 110 μm dick ist. Die äußerste Deckschicht ist ein reines Manganoxid, welches an manchen Stellen der Probe noch dicker ist. Darunter hat sich ein Mischoxid aus Eisen und Mangan gebildet, welches allerdings kein Chrom enthält. Die unterste Oxidschicht ist ein Chrom-Eisen-Mischoxid. Auf Grund des geringen Chrom-Gehaltes in der Diffusionsschicht konnte sich kein Chrom-Mangan-Spinell bilden, allerdings kann auch das reine Manganoxid eine Abdampfung des Chrom-Oxidhydroxid vermindern.

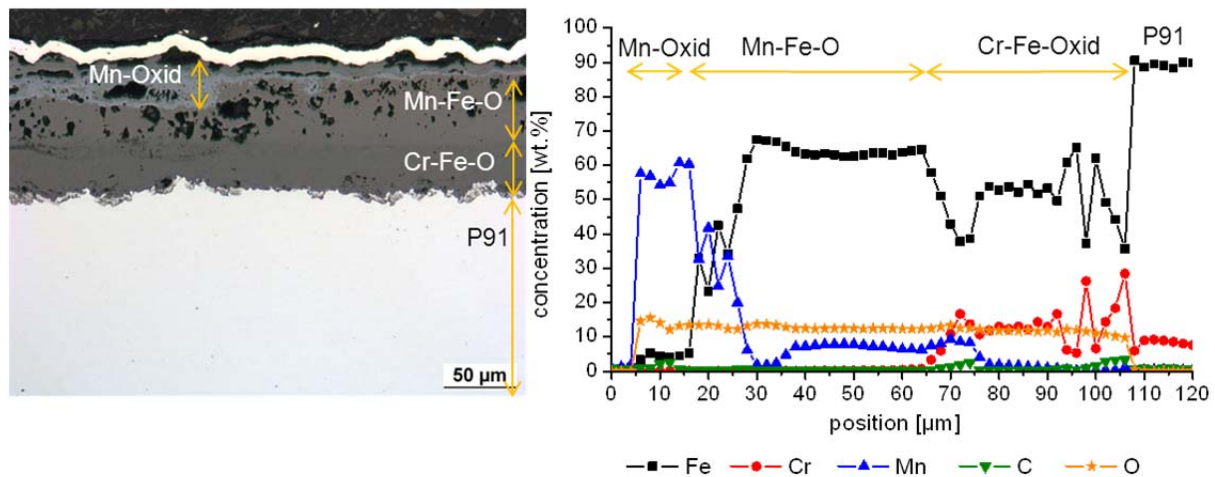


Abbildung 37: Querschliff und Konzentrationsverlauf der oxidierten (SL+ 10% H₂O, T=650°C, t=600 h) Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 2% MnCl₂, T=1050°C, t=2 h, Ar/ 5% H₂)

Die Beschichtung mit Mangan und Chrom resultiert hingegen in einer viel dünneren Oxidschichtdicke (ca. 20 μm). Die *Abbildung 38* zeigt den Querschliff der Probe und die Elementverteilung. Die äußere Oxidschicht besteht aus Mangan und Eisen, darunter hat sich eine Chrom-reiche Oxidschicht gebildet. Unterhalb ist eine Anreicherung mit Mangan zu erkennen. Die gebildete Manganoxidschicht auf der Oberfläche wächst zwar schnell, kann aber die Abnahme des Chromgehaltes im Randbereich durch die Abdampfung des Chrom-Oxidhydroxids stark verringern. Die dünne Chromoxidschicht schützt den darunterliegenden Werkstoff vor weiteren Angriffen von außen. Das Chromkarbid, welches direkt nach der Beschichtung im Randbereich vorhanden war, ist oxidiert, und der Kohlenstoff hat sich im Randbereich der Oxidschicht angereichert.

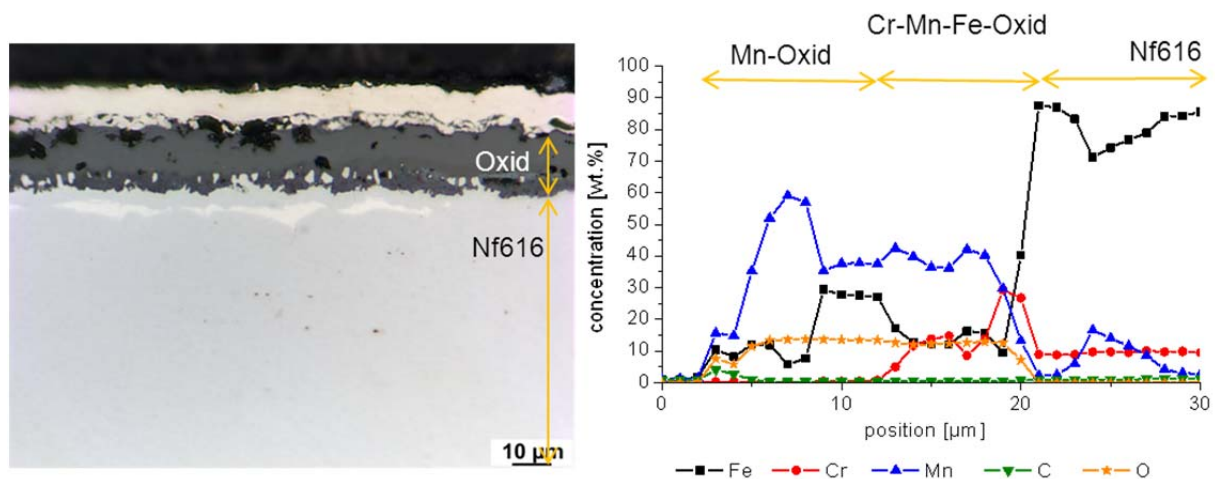


Abbildung 38: Querschliff und Konzentrationsverlauf der oxidierten (SL+ 10% H₂O, T=650°C, t=600 h) Probe (Werkstoff: Nf616; Pulvermischung: 5% Mn, 5% Cr, 2% MnCl₂, T=1050°C, t=2 h, Ar/ 5% H₂)

Die Diffusionsschichten, die über den Pulverpackprozess in die ferritisch-martensitischen Stähle eingebracht wurden, können die Abdampfung des Chrom-Oxidhydroxids vermindern. Vor allem die Mangan und Chrom beschichtete Probe weist ein signifikant besseres Oxidationsverhalten als die Vergleichsprobe aus dem gleichen Werkstoff (P91) auf.

Versuche in simulierter Prozessatmosphäre

Verbrennungsatmosphären enthalten meist viel weniger Sauerstoff als synthetische Luft, deshalb wurden auch Oxidationsversuche in einer sauerstoffärmeren Atmosphäre (1% O₂-10% H₂O- N₂) bei 650°C durchgeführt. Die Massenzunahmen verschiedener Proben sind in *Abbildung 39* aufgetragen. Die beiden Proben im Ausgangszustand P91 und Nf616 weisen nach 1500 h Oxidationszeit eine hohe Massenzunahme auf. Auch die Probe aus dem P91-Stahl mit der reinen Mangandiffusionsschicht zeigt eine sehr ähnliche Massenänderung wie die Ausgangswerkstoffe. Die beiden anderen Proben, die mit Mangan und Chrom bzw. Chrom und Manganchlorid als Aktivator beschichtet wurden, weisen eine sehr viel kleinere Massenzunahme auf.

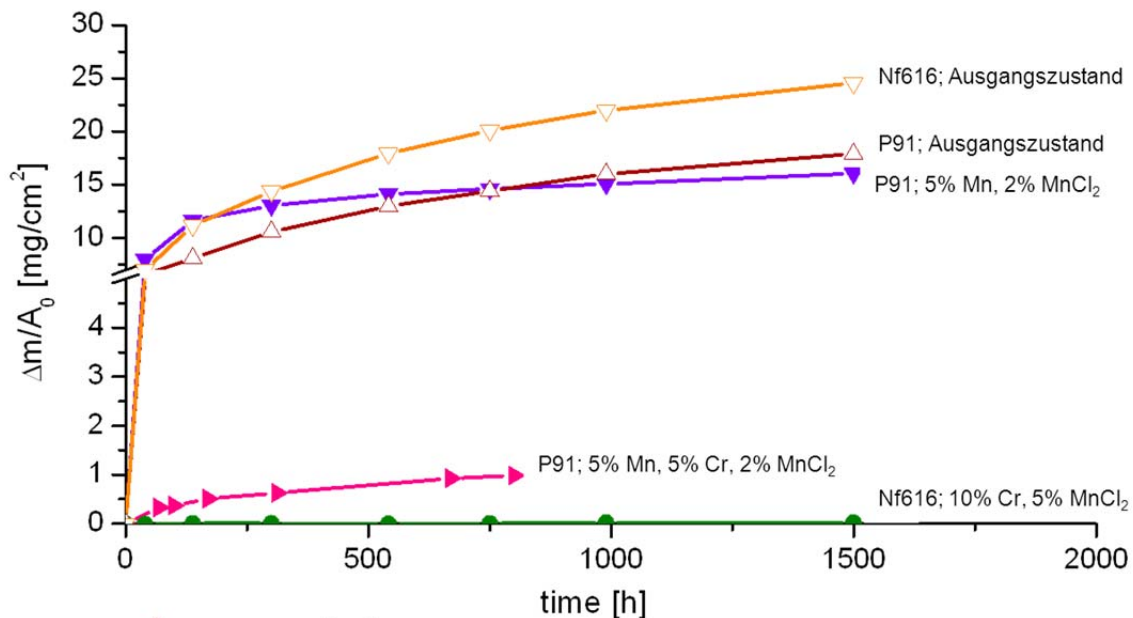


Abbildung 39: Massenzunahme bezogen auf die Oxidationszeit verschiedener Proben in 1% O₂- 10% H₂O- N₂ bei 650°C, y-Achse unterbrochen

Eine Probe des Ausgangswerkstoffs P91 wurde in der simulierten Prozessatmosphäre bei 650°C für 800 h oxidiert. Die Ergebnisse sind in *Abbildung 40* dargestellt. Der Aufbau der Oxidschicht ist genauso wie bei der Probe, die in der befeuchteten synthetischen Luft bei 650°C untersucht wurde. Die äußere Oxidschicht ist ein reines Eisenoxid, und darunter hat sich ein Cr-Fe-Mischoxid gebildet. Die Dicke der Schicht liegt bei 120-150 µm. Unterhalb der Oxidschicht ist eine Chromverarmungszone (Cr-Gehalt: ca. 5%) nachweisbar.

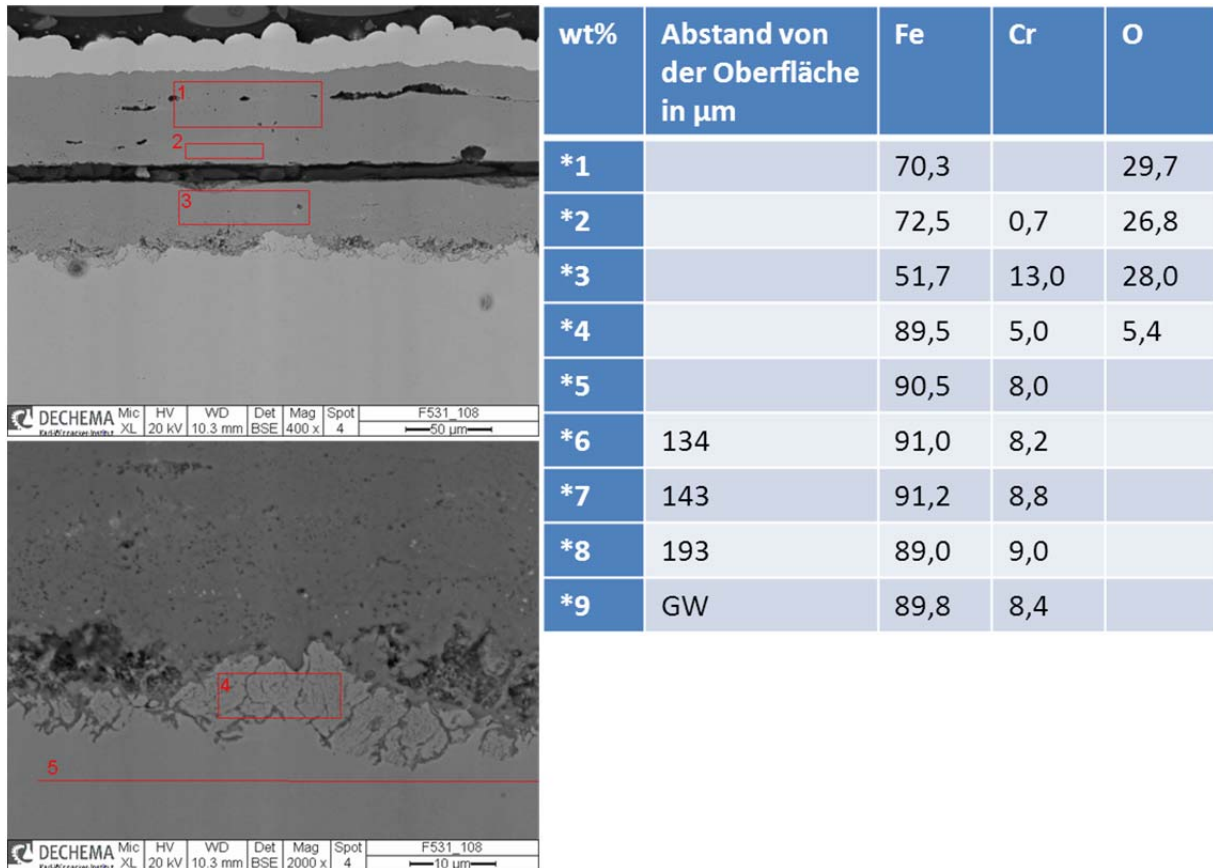


Abbildung 40: REM-Aufnahme und EDX-Analyse der oxidierten (1% O₂- 10% H₂O- N₂, T=650°C, t=800 h) Probe (Werkstoff: P91;Lieferzustand)

Die Oxidschicht, die sich auf der Mangan beschichteten Probe gebildet hatte, zeigt ebenfalls den gleichen Aufbau, wie die Probe in *Abbildung 37*. Die äußere schnell wachsende reine Manganoxidschicht führt zu der hohen Massenzunahme.

Die Ergebnisse der Nachuntersuchung der Cr-Mn-diffundierten Probe nach der Oxidation für 800 h sind in *Abbildung 41* dargestellt. Die Oberfläche ist mit einem sehr dünnen (ca. 2 µm) Cr-Mn-Mischoxid bedeckt. Darunter sind Rückstände des Chromkarbids nachweisbar, in dem Mangan eingelagert ist. Das heißt, im Gegensatz zu der Probe, die in Sauerstoff reicher Atmosphäre oxidiert wurde, ist das Chromkarbid bei dieser Probe noch nicht vollständig oxidiert und weist somit noch eine Chrom-Reservoir-Wirkung auf. An Stellen, wo sich bei der Beschichtung keine vollständige Karbiddeckschicht gebildet hat, kam es zur Einwärtsoxidation mit der Bildung eines Cr-Mn-Fe-Oxids. Die gesamte Oxidschicht ist dünner als 10 µm. Das gebildete Mischoxid auf der Oberfläche verringert die Abdampfung des CrO₂(OH)₂ signifikant, gleichzeitig dient das Chromkarbid als Reservoir-Phase für längere Oxidationszeiten.

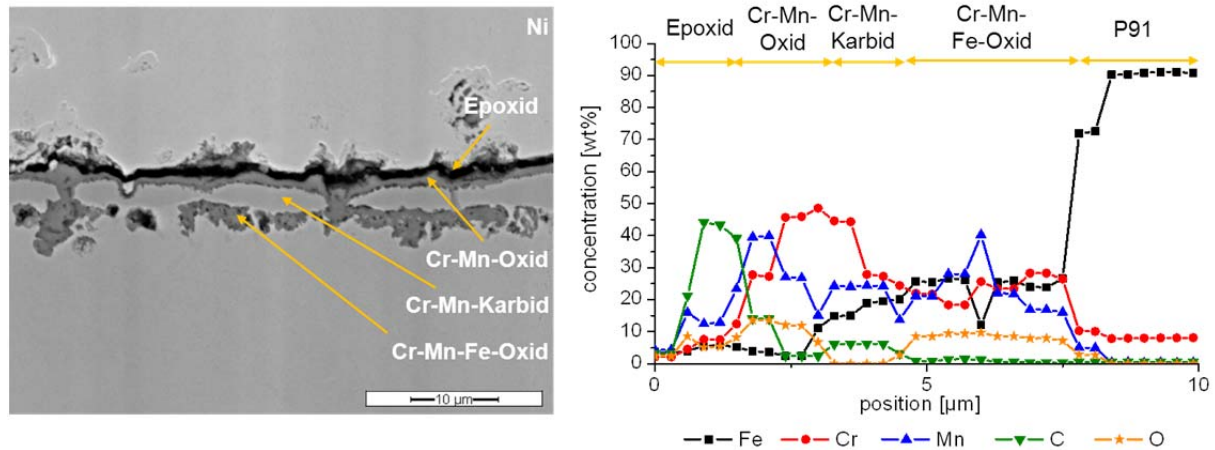


Abbildung 41: Querschliff und Konzentrationsverlauf der oxidierten (1% O₂- 10% H₂O- N₂, T=650°C, t=800 h) Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% Cr, 2% MnCl₂, T=1050°C, t=2 h, Ar/ 5% H₂)

Die Probe aus dem Werkstoff Nf616, die mit 10% Chrom als Diffusionselement und 5% Manganchlorid als Aktivator bei 1050°C für 2 h beschichtet wurde, zeigt ein sehr gutes Oxidationsverhalten in der simulierten Prozessatmosphäre bei 650°C. Auch für Oxidationszeiten von 1500 h liegt die Massenzunahme unterhalb von 0,1 mg/cm². Die Aufnahme in *Abbildung 42* illustriert das gute Verhalten. Die gebildete Oxidschicht ist dünner als 1 µm. Im Elementverteilungsdiagramm ist erkennbar, dass sich darunter die homogene Chromkarbidsschicht befindet, die eine Dicke von ca. 5 µm aufweist. Der Chromgehalt darunter liegt noch bei über 20wt% und reicht bis in eine Tiefe von 75 µm.

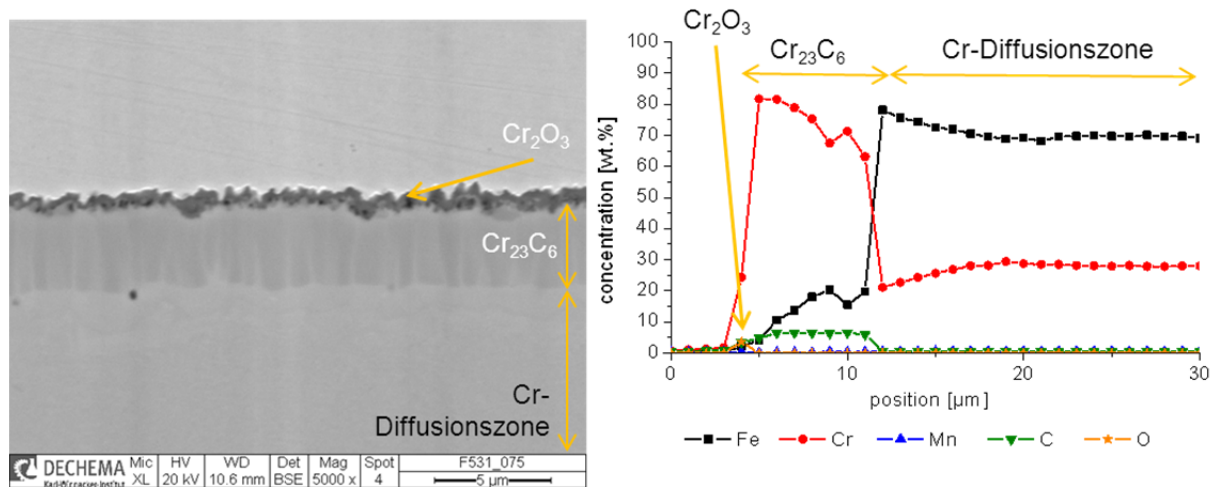
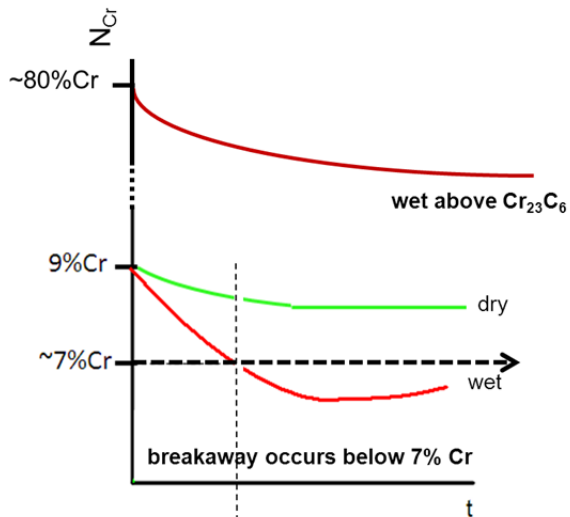


Abbildung 42: REM-Aufnahme und Konzentrationsverlauf der oxidierten (1% O₂- 10% H₂O- N₂, T=650°C, t=1500 h) Probe (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 10% Cr, 5% MnCl₂, T=1050°C, t=2 h, Ar/ 5% H₂)

Die im Verlauf der Beschichtung gebildete Chromkarbid-Schicht enthält ca. 80% Chrom und dient damit als Chromreservoir in der Randschicht des Werkstoffs (*Abbildung 43*). In der Oxidationsatmosphäre reagiert das Karbid und bildet eine dünne Chromoxidschicht auf der Oberfläche. Der Kohlenstoff, der übrig bleibt, diffundiert durch die Karbidsschicht ins Innere und reagiert dort mit dem Chrom erneut zu Chromkarbid. Die Abdampfung des Chrom-Oxihydroxids wird dadurch nicht verhindert, da die Cr₂O₃-Deckschicht mit der Atmosphäre reagiert und die flüchtige Phase bildet (*siehe Gleichung 1*). Allerdings führen der hohe Chromgehalt im Karbid und die Cr-Diffusionsschicht unterhalb zu einer signifikanten Erhöhung der Standzeit eines beschichteten Bauteils, da die „breakaway“-Oxidation erst nach sehr viel längeren Oxidationszeiten einsetzt.

Ergebnisse und Diskussion



Massenzunahme in Abhängigkeit von der Oxidationszeit

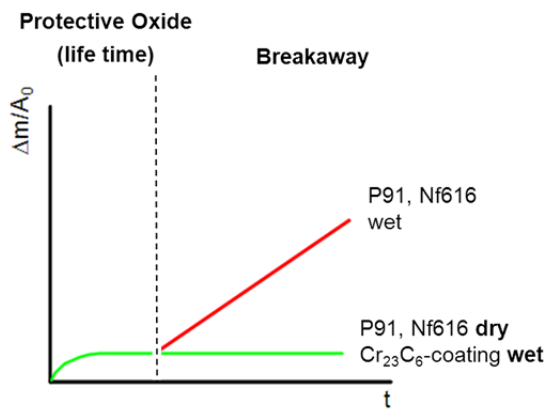


Abbildung 43: Chromkonzentration direkt unterhalb der Oxidschicht in Abhängigkeit von der Oxidationszeit

Die Oxidationsversuche haben die Verbesserung des Oxidationsverhaltens in beiden Atmosphären durch die verschiedenen Beschichtungen nachgewiesen.

5. Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Im Forschungsprojekt konnte gezeigt werden, dass die Anreicherung von Mangan in der Werkstoffrandzone von ferritisch-martensitischen Stählen mit verschiedenen Beschichtungsmethoden möglich ist. Das verbesserte Oxidationsverhalten der beschichteten Proben im Vergleich zu dem Ausgangswerkstoff wurde demonstriert.

Die Beschichtung über das **Sputterverfahren** hat den Vorteil, dass keine unerwünschten Reaktionen während der Abscheidung auftreten können, nur die gewünschten Elemente gelangen an die Substratoberfläche. Allerdings ist bei diesem Beschichtungsprozess die Oberfläche der Ausgangsprobe von entscheidender Bedeutung. Kleinste Unebenheiten oder Verschmutzungen verringern das Haftvermögen der Schicht. Die gleichzeitige Beschichtung der Proben mit Mangan und Chrom verbessert das Haftungsvermögen auf dem Substrat und die Oberflächenbeschaffenheit.

Im anschließenden Diffusionsprozess muss eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleistet sein, sonst kommt es zur sofortigen Oxidation der Oberfläche, was eine Einwärtsdiffusion von Mangan unmöglich macht. Die homogenen Mangandiffusionsschichten haben zu einer deutlichen Verbesserung des Oxidationsverhaltens geführt.

Auch mit Hilfe der **elektrochemischen Abscheidung** ist es gelungen, eine gleichmäßige Mangandiffusionsschicht herzustellen. Die Zugabe von Ammoniumsulfat zur Mangansulfatlösung verbessert den Schichtaufbau signifikant. Der anschließende Diffusionsprozess muss unter den gleichen sauerstofffreien Bedingungen durchgeführt werden, wie beim Sputterverfahren.

Beide Verfahren sind für eine großtechnische Umsetzung zur Beschichtung von Dampferzeugerrohren nur bedingt geeignet.

Das **Pulverpack-Verfahren** verbindet den Beschichtungsprozess und die Diffusion des gewünschten Elements in einem Prozessschritt. Eine irreversible Veränderung der Mikrostruktur tritt durch das Verfahren nicht ein (Ausnahme: HCM12A), so dass eine Anpassung an die technische Wärmebehandlung von ferritisch-martensitischen Stählen und damit der großtechnische Einsatz möglich sind. Mit dem Verfahren konnten gleichmäßige Diffusionsschichten in den Stählen erzeugt werden. Nachgewiesen werden konnte, dass es trotz des Chlors in der Beschichtungsatmosphäre zu keinem korrosiven Angriff kommt. Das Oxidationsverhalten einer reinen Mangan-Beschichtung ist nicht optimal, da der Chromgehalt in der Diffusionsschicht zu gering ist und damit kein Chrom-Mangan-Spinell gebildet werden kann. Allerdings verhindert das gebildete schnell wachsende Manganoxid auf der Oberfläche die Abdampfung des Chrom-Oxid-Hydroxids.

Die gleichmäßige Anreicherung mit Silizium konnte auf Grund der Bildung intermetallischer Phasen und einem korrosivem Angriff während des Beschichtungs Vorgangs nicht realisiert werden.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die hergestellte Diffusionsschicht aus Chrom und Mangan bestehen muss, um ein optimales Oxidationsverhalten zu erreichen. Die Beschichtung mit Chrom allein führt zu einer schnellen Karbidbildung in der Metallrandzone und damit ist nur eine geringe Einwärtsdiffusion des Chroms möglich. Die gebildeten Chromkarbide auf der Oberfläche zeigen allerdings überraschenderweise ein sehr deutlich verbessertes Oxidationsverhalten in den untersuchten Atmosphären, vor allem in der

Zusammenfassung der erzielten Ergebnisse

Sauerstoff-armen Atmosphäre (1% O₂- 10% H₂O- N₂). Das gebildete Mischoxid auf der Oberfläche verringert die Abdampfung des CrO₂(OH)₂ signifikant, gleichzeitig dient das Chromkarbid als Reservoir-Phase für längere Oxidationszeiten.

Das Pulverpackverfahren mit reinem Chrom als Diffusionselement resultiert in einer homogenen Chromkarbid-Schicht auf der Oberfläche. Im Verlauf der Oxidation bildet sich ein dünnes langsam wachsendes Chromoxid, welches den Werkstoff vor weiterer Oxidation schützt. Allerdings kann diese Schicht die Abdampfung des Chrom-Oxihydroxids nicht verhindern. Der hohe Chromgehalt in der Karbidschicht und die darunter liegende Chrom-angereicherte Randzone führen jedoch zu einem großen Reservoir an Chrom. Damit verlängert sich die Standzeit eines beschichteten Bauteils um Größenordnungen.

6. Ausblick

Das Projekt hat gezeigt, dass Mangan und Chrom beschichtete Werkstoffe ein signifikant besseres Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweisen.

Im Rahmen eines Anschlussprojekts (IGF-Vorhabennr.: 17205N) soll die Pulverpack-Beschichtung weiter verbessert werden. Folgende Schritte sind hierbei vorgesehen:

1. Untersuchung der Kinetik der einzelnen Oxide bzw. des Chromkarbids in der Verbrennungsatmosphäre
2. Verbesserung der simultanen Beschichtung von Mangan und Chrom (Voroxidation, genaue Untersuchung der Karbidbildung)
3. Exposition beschichteter Bauteile in Versuchsanlagen

7. Literaturverzeichnis

1. P. Hoestgaard-Jensen, F. Bauer, and S. Kjaer, "Emax VGB initiative for clean coal technologies," *VGB PowerTech*, vol. 83, no. 5, S. 92-95, 2003.
2. J. P. T. Vossen, P. Gawenda, K. Rahts, M. Röhrig, M. Schorr, and M. Schütze, "Limits of the Oxidation Resistance of Several Heat-resistant Steels under Isothermal and Cyclic Oxidation as well as under Creep in Air at 650°C," *Materials at High Temperatures*, vol. 14, S. 387-401, 1997.
3. "AiF-Vorhaben, IGF-Nr. 11581/1, Schlussbericht," Frankfurt/ Main, 2002.
4. F. Dettenwanger, M. Schorr, J. Ellrich, T. Weber, and M. Schütze, "The Influence of Si, W and Water Vapour on the Oxidation Behaviour of 9Cr Steels", proceedings of CORROSION 2001 Houston, TX: NACE, (2001), S. 1-8.
5. H. Nickel, Y. Wouters, M. Thiele, and W. J. Quadackers, "The Effect of Water Vapor on the Oxidation Behaviour of 9%Cr Steels in Simulated Combustion Gases," *Anal Bioanal Chem*, vol. 361, no. 6-7, S. 540-544, 1998.
6. W. J. Quadackers, M. Thiele, P. J. Ennis, H. Teichmann, and W. Schwarz, "Application Limits of Ferritic and Austenitic Materials in Steam and Simulated Combustion Gas of Advanced Fossil Fuel Fired Power Plants," in *Proceedings of Eurocorr 1997, Trondheim 1997*, S. 35.
7. M. Schütze, M. Schorr, D. Renusch, A. Donchev, and J. Vossen, "The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations," *Materials Research*, vol. 7, no. 1, S. 111-123, 2004.
8. N. Birks, "Note on transport in Porous scales and the simultaneous oxidation and carburisation of stabilised steels in carbon dioxide," *Br. Corros. J.*, vol. 3, no. 1, S. 56, 1968.
9. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melan, A. D. Pelton, and S. Petersen, "FactSage Thermochemical Software and Databases," *Calphad*, vol. 26, no. 2, S. 189-228, 2002.
10. B. Hahn and W. Bendick, "Rohrstähle für moderne Hochleistungskraftwerke," *3R international*, vol. 47, no. 7 2008.
11. "Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal exposure oxidation testing under high temperature corrosion conditions for metallic materials," ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), Geneva, Switzerland, 0 ISO/DIS 21608, 2011.
12. J. Gong and G. Zangari, "Electrodeposition and Characterization of Manganese Coatings," *J. Electrochem. Soc.*, vol. 149, S. C209-C217, 2002.
13. K. A. Wynns and G. T. Bayer, "Diffusion coated ethylene furnace tubes", Patent: 5,873,951, 1999.
14. G. Tammann and E. Scheil, "Die Umwandlung des Austenits und Martensits in gehärteten Stählen," *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, vol. 154, no. 1, S. 1-21, 1926.

15. T. B. Massalski, *Binary Alloy Phase Diagrams* American Society for Metals, 1986.
16. G. Spur and T. Stöferle, *Handbuch der Fertigungstechnik.-4: Wärmebehandeln*, 4 ed Hanser Verlag, 1987.
17. N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

8. Veröffentlichungen

Vorträge

- D. Schmidt, M. Schütze; *“Improved Oxidation Resistance of Ferritic-Martensitic Steels in Water Vapour Containing Environments via Diffusion Coatings”*, Microscopy of Oxidation 8, Liverpool, England, 11.04.-13.04.2011
- D. Schmidt, X. Montero, M. Galetz, M. Schütze; *„Development of a Manganese Chromium Diffusion Coating for Ferritic-Martensitic Steels”*, DIMAT 2011, Dijon, Frankreich, 03.07.-08.07.2011

Poster

- D. Schmidt, M. Schütze; Poster: *“Development of a diffusion process to optimize the corrosion resistance of superheater”*, DECHEMA- Jahreskolloquium 2009, Frankfurt am Main
- D. Schmidt, M. Schütze; *“Improved Corrosion Resistance of Superheater Materials in H₂O Containing Environments using Mn-Diffusion Coatings”*, ISHOC 2010: Zushi, Japan, 08.11.-11.11.2010
- D. Schmidt, M. Schütze; Poster: *“Development of a diffusion process to optimise the corrosion resistance of superheater materials”*, DECHEMA- Jahreskolloquium 2010, Frankfurt am Main

Veröffentlichungen

- D. Schmidt, M. Schütze; *“Improved Corrosion Resistance of Superheater Materials in H₂O Containing Environments using Mn-Diffusion Coatings”*, Materials Science Forum Vol. 696 (2011) Seite 330-335
- D. Schmidt, M. Schütze; *“Improved Oxidation Resistance of Ferritic-Martensitic Steels in Water Vapour Containing Environments via Diffusion Coatings”*, Proceeding: Microscopy of Oxidation 8, Liverpool, England, 11.04.-13.04.2011, im Druck

Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

9. Förderhinweis

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