

# Schlussbericht

der Forschungsstelle(n)

DECHEMA e.V., Karl-Winnacker-Institut

zu dem über die



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

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

geförderten Vorhaben **16078 N**

***Entwicklung korrosionsbeständiger Schichten für Verankerungssysteme von feuerfesten  
Auskleidungen für aggressive Hochtemperaturumgebungen***

(Bewilligungszeitraum: 01.06.2009 - 30.06.2011)

der AiF-Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Frankfurt am Main, 24.10.2011

Ort, Datum

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

Gefördert durch:



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Technologie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

Abschlussbericht zum IGF- Vorhaben 16078N

**Entwicklung korrosionsbeständiger Schichten für  
Verankerungssysteme von feuerfesten Auskleidungen für  
aggressive Hochtemperaturumgebungen**

---

## **Zusammenfassung**

Das Ziel dieses Projektes war es, bei Ankern, welche in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken zur Befestigung der feuerfesten Auskleidung zum Einsatz kommen, durch Beschichtungsverfahren die Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion zu erhöhen. Ein Versagen der Anker führt zum Verlust der feuerfesten Auskleidung und in Folge zum kostenintensiven Stillstand der Anlagen. Der Angriff von Chlor und weiterer Halogenide sowohl gasförmig als auch in Form niedrigschmelzender Salze sind die entscheidenden Korrosionsmechanismen bei den Ankern. Durch die Beschichtungen besteht die Möglichkeit einerseits kostengünstigere Materialien zu verwenden, bei gleicher Korrosionsbeständigkeit, oder andererseits die Standzeiten zu erhöhen. Um diese Ziele zu erreichen wurden verschiedene Ankermaterialien (1.4016, 1.4845, 1.4862, 2.4633 und 2.4856) bezüglich ihres Hochtemperaturkorrosionsverhaltens im beschichteten und unbeschichteten Zustand charakterisiert. Verschiedene Beschichtungsverfahren sollten entwickelt und getestet werden. Auch die Kombination verschiedener Verfahren wurde untersucht.

Dabei stellte sich das galvanische Vernickeln als nicht zielführend heraus, da es bereits nach kurzen Auslagerungszeiten in gasförmiger Korrosionsatmosphäre zu einer deutlichen Schädigung kommt.

Mittels gespritzter Schlicker war es möglich Aluminiumdiffusionsschichten zu erzeugen. Die im Anschluss erfolgte Übertragung auf Tauchslicker, welche vom projektbegleitenden Ausschuss als kostengünstigere Alternative gewünscht wurde, gelang jedoch nicht. Die mittels dieses Verfahrens aufgetragenen Schichten beinhalten zu wenig Aluminium, so dass es zu keiner durchgehenden Schichtausbildung kommt.

Die Kombination galvanisches Vernickeln und anschließendes Pulverpackverfahren ist für den ferritischen Werkstoff ein gangbarer Weg. Nach Auslagerung finden sich keine Spuren der angreifenden Elemente in der Schicht. Für die anderen Werkstoffe ist dies jedoch nicht zielführend, da es zu großflächigen Abplatzungen kommt.

Mittels Sol-Gel-Verfahren konnten keine wesentlichen Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden.

Zahlreiche Varianten der Pulverpackbeschichtung wurden untersucht. Mittels kombinierter Chrom- und Aluminiumabscheidung im Pulverpackverfahren konnten im Rahmen des Projekts keine durchgehenden, ausreichend dicken und riss- und einchlussfreien Schichten erzielt werden. Für mit Aluminium pulverpackbeschichtete Proben konnte jedoch im Labor nachweislich die Beständigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion im Vergleich zu unbeschichteten Proben erhöht werden. Die Wahl der Packparameter spielt dabei eine entscheidende Rolle. Für die untersuchten Werkstoffe ist eine Diffusionstemperatur von 1000°C mit ca. 5-7,5% Aluminium zielführend, um homogene, fast durchgehend aus einer Phase bestehende Schichten zu bekommen. Niedrigere Temperaturen oder zu hoher Aluminiumgehalt (10%) führen hingegen zur Ausbildung zweier Phasen. Für Hochtemperaturkorrosion besonders anfällig zeigten sich dabei die (Fe,Cr,Ni)Al<sub>3</sub>-Phasen.

Mittels Pulverpackbeschichtung (Ni-Basis-Legierung und austenitische Stähle) bzw. galvanischer Vernickelung und anschließender Pulverpackbeschichtung (ferritische Stähle) ist es somit möglich, die Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturkorrosion signifikant zu erhöhen.

**Das Ziel des Vorhabens wurde damit erreicht.**

---

## Inhaltsverzeichnis

---

<b>Inhaltsverzeichnis</b> .....	<b>III</b>
<b>1 Vorwort</b> .....	<b>1</b>
1.1 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags.....	1
1.2 Verwendung der Zuwendung und Einsatz von Personal.....	2
1.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten .....	3
1.4 Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen .....	3
1.5 Maßnahmen zum Transfer in die Wirtschaft .....	4
1.6 Gewerbliche Schutzrechte .....	5
1.7 Hinweis auf die Förderung .....	5
<b>2 Einleitung</b> .....	<b>6</b>
<b>3 Stand der Technik</b> .....	<b>8</b>
<b>4 Forschungsziel</b> .....	<b>15</b>
<b>5 Werkstoffe</b> .....	<b>16</b>
<b>6 Experimentelles</b> .....	<b>17</b>
6.1 Proben .....	17
6.2 Beschichtungen.....	17
6.2.1 Galvanische Vernickelung.....	17
6.2.2 Pulverpackverfahren .....	17
6.2.3 Schlicker .....	19
6.2.4 Sol-Gel .....	20
6.3 Korrosionsuntersuchungen .....	21
6.3.1 Voruntersuchungen zur Feldspatbildung.....	21
6.3.2 Hochtemperaturkorrosion.....	22
6.3.3 Heißgaskorrosion .....	22
6.3.4 Feldversuche .....	23
6.4 Charakterisierung.....	23
<b>7 Ergebnisse</b> .....	<b>24</b>
7.1 Voruntersuchungen zur Feldspatbildung.....	24
7.2 Galvanische Vernickelung.....	25
7.3 Pulverpackverfahren .....	26
7.3.1 Ferritischer Werkstoff 1.4016 .....	26
7.3.2 Pulverpackbeschichtung der Austenite 1.4845, 1.4862 und der Nickelbasis- legierung 2.4633 .....	28
7.3.3 Korrosionsuntersuchungen der Austenite 1.4845, 1.4862 und der Nickelbasislegierungen 2.4633 und 2.4856 .....	33
7.3.4 Kombinierte Al-Cr-Beschichtungen .....	40
7.4 Galvanische Vernickelung und Pulverpackverfahren .....	41
7.5 Schlickeruntersuchungen.....	46
7.6 Sol-Gel-Untersuchungen.....	50
7.7 Feldversuche .....	52
7.7.1 Probenausbau.....	52

7.7.2	Charakterisierung der Anker .....	54
7.7.3	Zusammenfassung.....	59
7.8	Vergleich Feldversuche und Laborversuche .....	59
<b>8</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick.....</b>	<b>60</b>
	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>61</b>

---

## 1 Vorwort

---

### 1.1 Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Im Projekt sollten verschiedene Methoden zur Beschichtung von Ankerwerkstoffen entwickelt und anschließend die Schichtsysteme bezüglich ihrer potentiellen Eignung als Hochtemperaturkorrosionsschutz beurteilt werden. Aussichtsreiche Systeme sollten auf ihre Eignung unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen untersucht werden.

#### **Galvanisches Vernickeln**

Alle Werkstoffe waren durch galvanisches Vernickeln beschichtbar. Jedoch kommt es bereits nach 100h Auslagerung in Chlor- und Schwefelhaltiger Gasatmosphäre bei 800°C zu Poren- und teilweise Rissbildung. Dieses Verfahren wurde als nicht geeignet betrachtet.

#### **Schlickerverfahren**

Mittels Pinselverfahren aufgebrauchte Schlicker führen nur zu inhomogenen Schichtdicken und sind daher eher nicht geeignet als Beschichtungssystem.

Mittels Spritzverfahren aufgebrauchte Schlicker führen nach der Temperaturbehandlung zu homogenen Diffusionsschichten. Diese sind prinzipiell geeignet als Korrosionsschutz.

Beim Tauchverfahren ist die Menge an potentiell Aluminium für die Diffusion zu gering um eine homogene Schichtbildung zu erreichen. Daher ist dieses Verfahren nicht geeignet.

#### **Pulverpackverfahren**

Mit dem Pulverpackverfahren gelang es, durchgehende homogene Al-Diffusionsschichten zu erzeugen. Dieses Verfahren wurde als das am meisten geeignete angesehen, da sehr tiefe und homogene Schichten erzielt werden können. Deshalb wurde es mit verschiedenen Variationen der Temperatur und Pulverzusammensetzung untersucht. Die Hochtemperaturkorrosionsversuche bestätigen sowohl in der Gasatmosphäre als auch bei der Anwesenheit von Salzsäure, dass diese Beschichtungen einen wirksamen Korrosionsschutz gegenüber unbeschichteten Werkstoffen bieten. Die Prozessparameter beim Packen spielen eine entscheidende Rolle bei der Ausbildung der Schichten und in Folge auch für die Korrosionsbeständigkeit.

Mit kombinierter Chrom- und Aluminiumdiffusion konnten keine erfolgversprechenden Schichten erzielt werden.

#### **Kombiniertes galvanisches Vernickeln mit anschließender Pulverpackbeschichtung**

Die Kombination der beiden Verfahren führt bei den austenitischen Stählen und der Nickelbasislegierung zu großflächigen Abplatzungen und Rissbildung und ist somit für diese Werkstoffe nicht geeignet. Beim Ferriten konnten jedoch gute Ergebnisse erzielt werden. Nach der Auslagerung in den beiden korrosiven Prozessen zeigt sich eine sehr gute Beständigkeit der Schicht im Vergleich zu unbeschichteten Materialien.

#### **Sol-Gel-Beschichtung**

Die im Sol-Gel-Verfahren getesteten Beschichtungen führten zu keiner wesentlichen Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit.

#### **Feldversuche**

In den Feldversuchen konnte für den im Pulverpackverfahren mit Aluminium beschichteten Werkstoff 2.4633 beim Einsatz im Zementwerk zweifelsfrei eine Verbesserung der Beständigkeit bewiesen werden. Schwierigkeiten beim Probenhandling unter

Anlagenbedingungen verhinderten eine zuverlässige Aussage bezüglich der anderen Werkstoffe bzw. Beschichtungen.

## 1.2 Verwendung der Zuwendung und Einsatz von Personal

Die Verwendung der Zuwendung sowie der Einsatz von Personal sind in der folgenden Tabelle zusammengestellt.

**Tabelle 1.1: Verwendung der Zuwendung sowie Einsatz von Personal**

Arbeitsschritt	Verwendung der Zuwendung	
	Durchgeführte Arbeiten	Personal
Probenfertigung/ Umbau der Apparaturen	Herstellung der Proben aus Rohmaterial, Anpassung der Apparaturen auf die nötigen Atmosphären und Versuchsbedingungen	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Schichtentwicklung für die untersuchten Werkstoffe: - galvanische Vernickelung - Schlicker - Pulverpackverfahren - kombinierte Verfahren	Literaturrecherche zum aktuellen Stand der Technik, Durchführung von Grundlagenversuchen, Beschichtung der verschiedenen Werkstoffe mit Hilfe der verschiedenen Verfahren mit Variation der Versuchsparameter (z.B. Temperatur, Zeit, Aufheizrate, Schlicker bzw. Pulver-zusammensetzung, ...)	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Sol-Gel-Beschichtung von Ankern	Sol-Gel-Beschichtung der Ankermaterialien mit verschiedenen Sol-Gelen	Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH
Korrosionsuntersuchungen	Kurz- und langzeitige Auslagerungsversuche (100-1000h) in verschiedenen korrosiven Umgebungen bei hohen Temperaturen; Auslagerung in chlorhaltiger Gasatmosphäre bei 800°C und in Salzsäure bei 600°C von beschichteten und unbeschichteten Proben	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Korrosions- und Schichtanalytik	Probenpräparation und Analyse der Proben im Anschluss an die Beschichtung bzw. im Anschluss an die Auslagerungsversuche mit Hilfe metallographischer Nachuntersuchungsmethoden hinsichtlich Schichtaufbau und/ oder Schädigungsmechanismus; zusätzlich Untersuchungen mit der Mikrosonde und dem REM	Techniker, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Feldversuch	Auswahl und Herstellung der beschichteten Anker; Einsatz der Komponenten und anschließende Analyse des Schädigungsverhaltens	Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH
Auswertung und Abschlussbericht	Auswertung und Zusammenfassung aller Ergebnisse, Erstellung der Zwischenberichte bzw. des Abschlussberichts	Wissenschaftlicher Mitarbeiter

### **1.3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeiten**

Die gesamte Bearbeitung des Projektes oblag vollzeitlich einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (24 PM). Auf Grund der Vielfältigkeit der Arbeiten mit Literaturrecherche, Schichtentwicklung inklusive Vorversuchen, Beschichtungsversuchen mit Variation der Prozessparameter, Hochtemperaturkorrosionsversuchen und die Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten war die Vollzeitstelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

Für die Arbeiten zur Umrüstung der vorhandenen Apparaturen, die Erstellung der Schiffe und die anschließenden analytischen Untersuchungen wurde ein Techniker eingesetzt. Bei der Präparation der Proben muss die wasserfreie Präparationsmethode zur Vermeidung der Auswaschung von chloridischen Korrosionsprodukten angewendet werden, was mit einem hohen Aufwand verbunden ist und spezielle Kenntnisse voraussetzt. Die analytischen Untersuchungen umfassten den Einsatz des Lichtmikroskops, des Elektronenmikroskops (REM) und der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA). Aufgrund des umfangreichen Versuchsprogramms waren der Einsatz und die anteilige Finanzierung eines Technikers notwendig und angemessen.

Arbeiten Dritter:

Die Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH führte die Beschichtung von Ankern im Sol-Gel-Verfahren durch. Diese Beschichtungsvariante wurde von den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses gewünscht, weshalb eine durch die AiF genehmigte Mittelumstellung erfolgte. Das Werkstoffzentrum Rheinbach hat auf dem Gebiet der Sol-Gel-Beschichtung umfangreiche Vorkenntnisse und konnte die Herstellung der Schichten noch im knappen verbliebenen Zeitrahmen einrichten und lieferte die zugesagte Menge an Ankern für die weiteren Untersuchungen.

Mit den Feldversuchen wurde ebenfalls das Werkstoffzentrum Rheinbach betraut. Das Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH (WZR) hat umfangreiche wissenschaftlich-technische Erfahrungen auf dem Gebiet der Materialentwicklung, -prüfung, und -beratung für Feuerfestauskleidungen. Für die Durchführung der Feldversuche war bei der Einrichtung der Versuchsflächen die Erfahrung und Fachkenntnis eines entsprechenden Institutes unverzichtbar. Zudem besitzt dieses Institut bereits Erfahrungen mit der MVA Bonn, bei welcher ein Teil der Versuche stattfand. Neben den umfangreichen Vorarbeiten und der Einsatzplanung erfolgte bei den Feldversuchen auch der zeitaufwändige Ausbruch der Anker verbunden mit anschließender Charakterisierung.

Die Wahl der Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH für die Durchführung dieser Versuche war somit angemessen und die Zuwendung der Drittmittel gerechtfertigt.

### **1.4 Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen**

Die erzielten Ergebnisse kommen zu einem großen Teil KMU zu Gute, da ein Großteil der Müllverbrennungsanlagen- und Zementwerkbetreiber dieser Kategorie zuordenbar sind. In diesem Projekt wurde im Labor nachgewiesen, dass es möglich ist, die Hochtemperaturbeständigkeit von Werkstoffen durch geeignete Beschichtungsmaßnahmen zu erhöhen. Damit ist es prinzipiell möglich, längere Betriebszeiten zwischen den



Wartungsintervallen zu realisieren, was zu einer Verringerung der Betriebskosten führt. Für den besonders kritischen Fall von Salzkorrosion haben sich die getesteten Systeme ebenfalls bewährt, und es ist somit auch möglich, teure Ankermaterialien durch billigere mit Beschichtung zu ersetzen oder die Korrosionsbeständigkeit der kostenintensiven Werkstoffe zu erhöhen und eine Standzeiterhöhung zu erzielen. Zur Umsetzung ist von den Betreibern lediglich geringer weiterer Forschungsaufwand notwendig, z.B. um anker- und anlagenspezifische Gegebenheiten zu berücksichtigen und die Eignung an konkreten Stellen nachzuweisen. Dabei können sie aber z.B. auch auf das Knowhow spezialisierter Pulverpackbeschichter zurückgreifen.

### **1.5 Maßnahmen zum Transfer in die Wirtschaft**

Während der Projektlaufzeit erfolgten bereits mehrere Maßnahmen zur Veröffentlichung der Ergebnisse und somit zur Inkenntnissetzung der Wirtschaft. Im Wesentlichen waren dies:

- Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses:  
In sechs Sitzungen (11.08.2009, 15.12.2009, 25.03.2010, 27.05.2010, 19.08.2010, 16.05.2011) erfolgte die Vorstellung und ausführliche Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen und die unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner
- Poster:  
B. Rammer, M. Schütze, „Corrosion-resistant coatings for refractory lining anchors in aggressive high temperature environments“, 17. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (Germany), 26. November 2009  
J. Bauer, M. Schütze, „Corrosion-resistant coatings for refractory lining anchors in aggressive high temperature environments“, 18. Jahreskolloquium des Karl-Winnacker-Instituts der Dechema e.V., Frankfurt am Main (Germany), 25. November 2010
- Präsentation im Internet bzw. auf dem Jahreskolloquium des KWI:  
Die Ergebnisse wurden auf der Internetseite bzw. auf dem Jahreskolloquium des KWI der Forschungsstelle Dechema e.V. präsentiert (26.11.2009 und 25.11.2010)
- Vortrag auf Fachtagung:  
M. Schütze: Iron aluminides as reservoir phases in diffusion coatings for high temperature corrosion protection; FeAl2011, Lanzarote, 05.-07.10.2011

Nach Ende der Projektlaufzeit sind folgende Transfermaßnahmen geplant:

- Vortrag:  
M. Schütze: ProcessNet-Ausschuss „Materials Engineering“, 27.10.2011
- Zeitschriftenbeitrag:  
Präsentation der Ergebnisse in der Zeitschrift Materials and Corrosion; Einreichung November 2011
- Weiterbildungskurse und Lehrveranstaltungen:  
Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten

Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltungen für Forschungs- und Industrieunternehmen; Zeitraum IV. Quartal 2011

- Schlussbericht:

Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internet-Seite der Dechema e.V. zur Verfügung gestellt

## **1.6 Gewerbliche Schutzrechte**

Für die aus diesem Forschungsvorhaben gewonnenen Erkenntnisse wurden keine gewerblichen Schutzrechte beantragt.

## **1.7 Hinweis auf die Förderung**

Das Forschungsvorhaben Nr. IGF 16078N „Entwicklung korrosionsbeständiger Schichten für Verankerungssysteme von feuerfesten Auskleidungen für aggressive Hochtemperaturumgebungen“ vom Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF finanziert.

---

## 2 Einleitung

---

Bei vielen Anwendungen im Hochtemperaturbereich kommt es zu Korrosionserscheinungen an metallischen Konstruktionsmaterialien aufgrund der Prozessgase. Besonders aggressive Verbrennungsatmosphären treten vor allem bei der Müllverbrennung, in der Zementindustrie oder anderen Prozessen, in denen Ersatzbrennstoffe wie etwa hochkalorische Müllfraktionen (Kunststoffabfälle) eingesetzt werden, aber auch bei Prozessen der chemischen Industrie auf. Kritisch sind hierbei im Wesentlichen hohe Gehalte an Chlorverbindungen bzw. weiteren Halogenen, Alkalien, Schwefel und Schwermetallen, welche die Bildung leicht flüchtiger Verbindungen bzw. schmelzflüssiger Salze ermöglichen [1,2]. Die metallische Wand der Verbrennungsräume wird in der Regel durch eine Feuerfestauskleidung und einen Kühlkreislauf vor Hochtemperaturkorrosion ausreichend geschützt. Zur Befestigung der Feuerfestmaterialien werden metallische Anker eingesetzt (Bild 2.1). Hier treten systembedingt technische Probleme auf, da die Feuerfestauskleidung Fugen aufweist bzw. im Falle von Feuerfestbetonen eine werkstoffinhärente Porosität besitzt. Dadurch ergeben sich Diffusionspfade, durch die die Prozessatmosphäre in Kontakt mit den metallischen Ankern kommt und entsprechende Korrosionsschäden verursachen kann. Auch die Einlagerung bestimmter Salze in die Feuerfestauskleidung kann zu einem korrosiven Angriff auf die eingebetteten Anker führen. Die Anker stellen somit eine Schwachstelle dar, da sie bevorzugt durch Korrosion angegriffen werden und gleichzeitig eine zentrale Bedeutung für die Integrität der Feuerfestauskleidung haben. Schäden, die durch Versagen der Anker hervorgerufen werden, sind kostspielig, da durch herabstürzende Ausmauerungen Folgeschäden entstehen können und Reparaturen entsprechend zeit- und materialaufwändig sowie kostenintensiv sind. Abhängig vom Einsatzort und dem damit verbundenen korrosiven Angriff sowie der Temperatur kommen verschiedene Ankermaterialien zum Einsatz. Die Skala reicht von hitzebeständigen ferritischen Stählen über austenitische Stähle bis hin zu Nickelbasislegierungen. Dabei sind erhebliche Preisunterschiede bezüglich der verwendeten Materialien vorhanden. Zur Veranschaulichung sind in Tabelle 2.1 die Preise für Legierungszuschläge pro Tonne Rohblock für ausgewählte Werkstoffe, welche z.B. in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken zum Einsatz kommen, aufgeführt.

Unter dem Aspekt steigender Rohstoffpreise und dass in einer Müllverbrennungsanlage Anker in einer Größenordnung von ca. 10000 Stück eingebaut sind, besteht ein erhebliches Einsparpotenzial, falls teure hochlegierte Austenite und Nickelbasiswerkstoffe durch kostengünstige, mit einer korrosionsschützenden Beschichtung versehene, weniger hochlegierte Austenite oder Ferrite ersetzt werden können. Dieser Ansatz wurde in diesem Forschungsprojekt untersucht.



**Bild 2.1: Eingebaute Anker für Feuerfestauskleidung in einer Müllverbrennungsanlage (links,[3]) und Alkalibursting mit korrodierten Ankern (rechts,[4])**

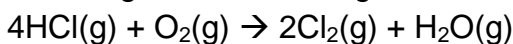
**Tabelle 2.1: Preise für Legierungszuschläge pro Tonne Rohblock ausgewählter Ankerwerkstoffe**

	Werkstoff			
	1.4016 (X6Cr17)	1.4845 (X8CrNi25-21)	1.4862 (X8NiCrSi38-18)	2.4856 (NiCr22Mo9Nb)
Legierungszuschlag [€/t]	520 <sup>[5]</sup>	3585 <sup>[5]</sup>	5895 <sup>[5]</sup>	12835 <sup>[5]</sup>

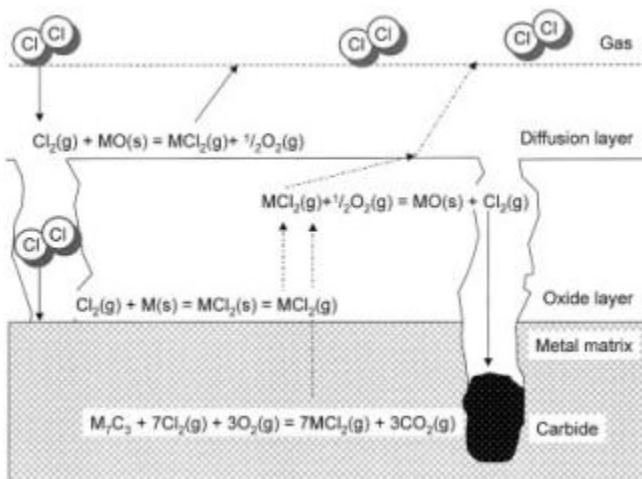
### 3 Stand der Technik

Metallische Werkstoffe, welche im Apparate- und Anlagenbau eingesetzt werden, bilden in der Regel bei hohen Temperaturen eine Oxidschicht aus. Diese ist unter idealen Umgebungsbedingungen fest haftend und dicht und weist ein diffusionskontrolliertes, stetig verlangsamendes Dickenwachstum auf. Zwei Mechanismen stören jedoch den Aufbau einer schützenden Oxidschicht. Dies sind zum einen die Hochtemperaturkorrosion, bei welcher Reaktionen mit einer umgebenden Gasatmosphäre stattfinden und zum anderen die so genannte Heißgaskorrosion, bei welcher Reaktionen der Oxidschicht mit flüssigen Salzschnmelzen auftreten. Die jeweils wirkenden Mechanismen werden im Folgenden erläutert. Für den angesprochenen Anwendungsfall von Ankern in Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken spielt dabei der Angriff von Chlor und weiterer Halogenide sowohl gasförmig als auch in Form niedrigschmelzender Salze eine wesentliche Rolle [1,2], weswegen hierauf tiefer eingegangen wird.

In oxidierender Atmosphäre bei hohen Temperaturen reagiert HCl mit Sauerstoff zu Chlor nach folgender Gleichung:



Abels und Strehblow [6] zeigten, dass  $\text{Cl}_2$  und nicht HCl das für den aggressiven Korrosionsangriff verantwortliche Molekül ist. Das Chlor bildet an der Metalloberfläche flüchtige Metallchloride, welche die Ausbildung einer stabilen und dichten Oxidschicht behindern. Es kommt vielmehr zur Ausbildung einer porösen Oxidschicht. In Folge können weiterhin Chlormoleküle aus der Prozessatmosphäre bis an das Metallsubstrat gelangen und wiederum Metallchloride bilden. Diffundieren diese durch die Oxidschicht nach außen, werden sie, sobald sie in Bereiche mit ausreichend hohem Sauerstoffpartialdruck gelangen, oxidiert. Dadurch wird das Chlor wieder freigesetzt und kann zurück in das Prozessgas oder erneut zur Metalloberfläche diffundieren und Metallchlorid bilden.

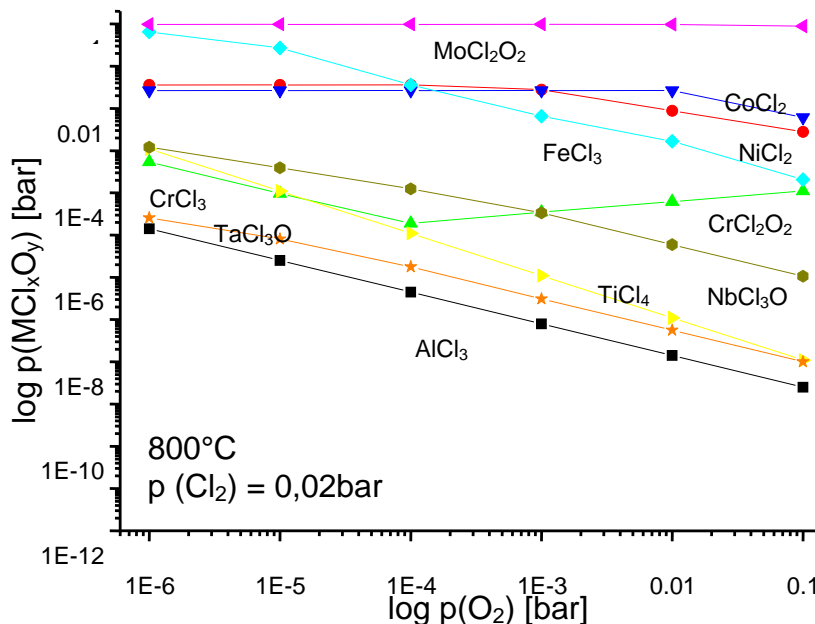


**Bild 3.1: Schematische Skizze der möglichen Korrosionsmechanismen in oxidierender, chlorhaltiger Umgebung [7]**

Dieser Kreislaufprozess ist in Bild 3.1 dargestellt und wird auch als aktive Oxidation bezeichnet. Es kommt zu hohem Materialabtrag und der Ausbildung porenreicher, voluminöser Oxidschichten [7,8,9,10]. Die negativsten Werte der Gibbsschen freien Enthalpie für die Bildung der Metallchloride bei  $600^\circ\text{C}$  zeigt dabei das Chrom, gefolgt von Eisen und

Nickel ( $\text{CrCl}_2$ : -286,0 kJ/mol,  $\text{FeCl}_2$ : -232,1 kJ/mol,  $\text{NiCl}_2$ : -174,2 kJ/mol). Das heißt, dass Nickel ein geringeres reaktives Verhalten als Eisen und Chrom zeigt [11] und das Phänomen der aktiven Oxidation bei verschiedenen Werkstoffen mit unterschiedlicher Intensität auftritt [7,12]. Bei Eisen und Chrom reichen schon geringe Chlorkonzentrationen zur Bildung flüchtiger Metallchloride bzw. Metalloxichloride aus. Nickel bildet nur ein relevantes Chlorid ( $\text{NiCl}_2$ ), welches eine vergleichsweise hohe thermodynamische Stabilität aufweist und somit weniger stark zur Oxidation neigt.

Um die Ausbildung der porösen Oxidschicht zu ver- bzw. behindern und die Bildung einer dichten, stabilen Oxidschicht zu fördern, werden Oxide mit einer hohen thermodynamischen Stabilität eingesetzt. Hierbei hat sich v.a.  $\text{Al}_2\text{O}_3$  bewährt, bei welchem eine sehr geringe Neigung zur korrespondierenden Metallchloridbildung festzustellen ist [13]. Bild 3.2 zeigt hierzu die Abhängigkeit der Metallchloridbildung vom Sauerstoffpartialdruck bei 800°C und einem Chlorpartialdruck von 0,02bar.



**Bild 3.2: Partialdrücke der gebildeten Metall-(Oxi-)Chloride in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck bei 800°C und einem Chlorpartialdruck von 0,02 bar [13]**

Neben Chlor wirkt Schwefel als korrosionsförderndes Element. Er führt zur Sulfidierung, welche vor allem an den Korngrenzen ansetzt. Der Kornverbund wird geschwächt und in Folge kommt es zur Auslösung einzelner Körner. Die sich bei hohen Schwefelgehalten ausbildenden Sulfidschichten besitzen eine hohe Fehlordnung und wachsen sehr schnell. Sie neigen zudem zu Abplatzungen und bieten deshalb keine Schutzwirkung für den Werkstoff. Das thermodynamisch sehr stabile  $\text{Al}_2\text{O}_3$  ist auch hier das Mittel der Wahl um die Korrosionsbeständigkeit zu erhöhen [14,15].

Im konkreten Fall eines Ankers in einer Müllverbrennungsanlage oder einem Zementwerk, ergeben sich während der Betriebsphase und abhängig von der Einbausituation unterschiedliche Bedingungen. Je nach verwendetem Feuerfestmaterial und dessen Aufbringungsmethode ist die resultierende Auskleidung mehr oder weniger porös. Eine

gewisse werkstoffinhärente Porosität, welche bis zu 30% betragen kann, ist auch gewünscht, damit eine entsprechende Wärmedämmung stattfindet und die Temperaturwechselbeständigkeit gegeben ist. Dennoch kommt es beim Abkühlen zu Mikrorissen aufgrund sich ausbildender Zugspannungen. Durch die somit vorhandenen Poren und Risse kann das Prozessgas diffundieren und die metallischen Anker korrosiv angreifen. Die Partialdrücke der Gasphasen an den Ankern variieren dabei entsprechend stark. In der Betriebsphase kommt es durch die aktive Oxidation (s. oben) zu einer Anreicherung des Chlors bzw. weiterer Halogenide verbunden mit einer geringeren Sauerstoffkonzentration an den Ankern [8,16,17,18].

Neben der bisher erläuterten Hochtemperaturkorrosion tritt als weiterer Schädigungsmechanismus die Heißgaskorrosion auf. Aus in der Prozessatmosphäre vorhandenen Salzen, Alkalien und Schwermetallen bilden sich niedrigschmelzende Beläge, welche Eutektika bis zu niedrigen Temperaturen von 250°C besitzen können. Diese flüssigen Phasen können durch die poröse Feuerfestauskleidung und aufgrund des Alkalibursting-Mechanismus (Abplatzen des Feuerfestmaterials durch Reaktion mit Alkali-Metallen) bis zu den Ankern dringen. Vorhandene Oxidschichten auf den Ankern, wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  oder  $\text{NiO}$  sind in chlorhaltigen Schmelzphasen löslich, z.B. reagiert  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  in Anwesenheit von  $\text{NaCl}$  zu  $\text{NaCrO}_4$ . Neben dem sauren Angriff durch Chlor ist auch ein basischer Aufschluss der Oxidschichten durch Sulfate und Carbonate möglich. Bei gleichzeitig hohem Anteil an Chlor und Schwefel ergeben sich besonders hohe Korrosionsraten [4,19,20].

Die bisherigen Betrachtungen zeigten, dass Werkstoffe mit einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Deckschicht das beste Potential besitzen gegen Chlorangriff zu wirken. Bei den im Apparatebau eingesetzten Werkstoffen kann Al jedoch nur in sehr geringem Maße zugefügt werden, da sonst die erforderliche Festigkeit und Bearbeitbarkeit nicht mehr gegeben ist. Für die Ausbildung einer schützenden Oxidschicht ist jedoch ein sehr hoher Anteil an Al im Werkstoff notwendig. Neben der direkten Applizierung mittels Spritzschichten, welche aufgrund der angewandten Verfahrenstechnik eine inhärente Porosität aufweisen, bieten sich Diffusionsschichten an. Diese bilden im Randbereich eine mit den diffundierenden Elementen angereicherte Zone, welche als Reservoir zur Ausbildung und Heilung der Oxidschicht dient. Für die Erzeugung der Diffusionsschichten wurden in diesem Projekt das Pulverpack- und das Schlickerverfahren angewendet, weshalb an dieser Stelle kurz darauf eingegangen wird.

Das Pulverpackverfahren wird bereits standardmäßig zur Beschichtung von Gasturbinenschaufeln aber auch anderer metallischer Komponenten im Hochtemperaturbereich mit Verbrennungsatmosphären eingesetzt. Die zu beschichtenden Bauteile werden bei diesem Verfahren in ein Pulvergemisch bestehend aus Metallgranulat, Aktivator und Füllstoff gebettet. Im Anschluss findet in einem Hochtemperaturprozess (ca. 600-1200 °C) unter Schutzgasatmosphäre der Diffusionsprozess statt. Dabei werden Metallhalogenide erzeugt, welche zur Werkstoffoberfläche diffundieren und dort dissoziieren. Die Anreicherung in der Randzone erfolgt durch Festkörperdiffusion des abgeschiedenen Metalls (Bild 3.3). Die Dicke der erzeugten Diffusionsschichten kann je nach Dauer und Temperatur des Diffusionsprozesses sowie abhängig von der Pulverzusammensetzung und der Menge des Aktivators mehrere hundert Mikrometer erreichen [21,22,23]. Ein wesentlicher Aspekt bei der Betrachtung von Diffusionsschichten ist das Diffusionsverhalten der

beteiligten Elemente. Generell kann Aluminium von außen in das Substratmaterial eindringen (Einwärtsdiffusion) und die Elemente des Substrats können nach außen diffundieren, was der so genannten Auswärtsdiffusion entspricht (Bild 3.4). Die Abscheidungsrate und resultierende Morphologie sowie die Einstellung der Phasen sind dabei abhängig von der Zeit, Temperatur und der Aktivität (Aluminium- und Aktivatorgehalt) des Pulvers. Dabei ist besonders auf die Ausbildung der Phasen (s. auch Bild 3.5 und Bild 3.6) zu achten, da die unterschiedlichen Aluminide jeweils sehr unterschiedliche Temperatúrausdehnungskoeffizienten (Bild 3.7 und Bild 3.8) besitzen und es dadurch beim Aufheizen und Abkühlen zu Rissen kommen kann.

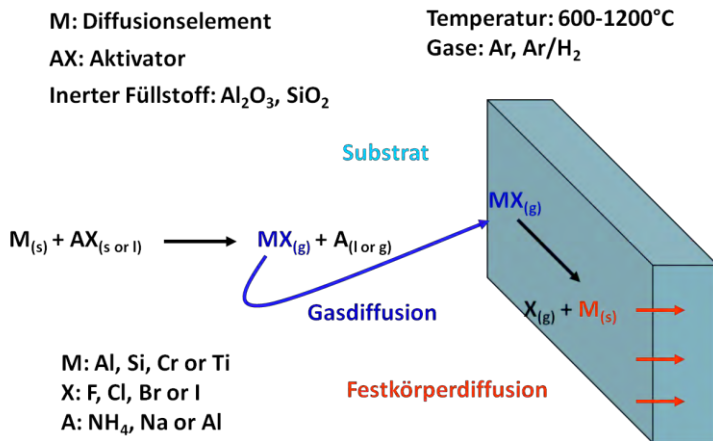


Bild 3.3: Schematische Darstellung des Pulverpackverfahrens

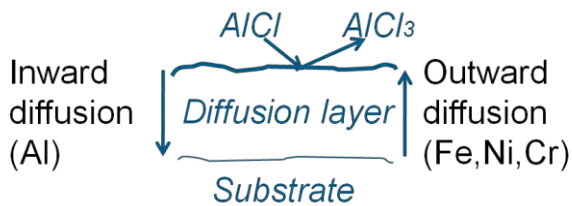


Bild 3.4: Ein- und Auswärtsdiffusion bei der Pulverpackbeschichtung mittels Aluminium

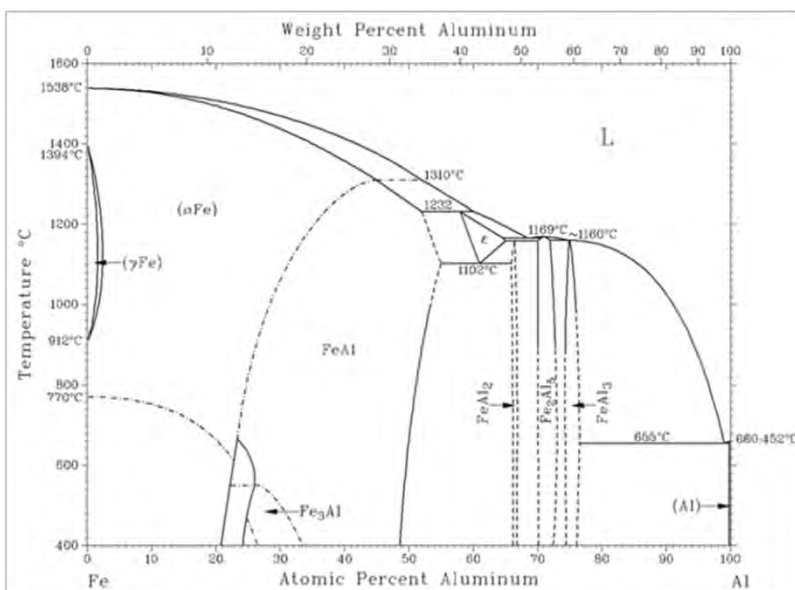


Bild 3.5: Fe-Al-Phasendiagramm [24]



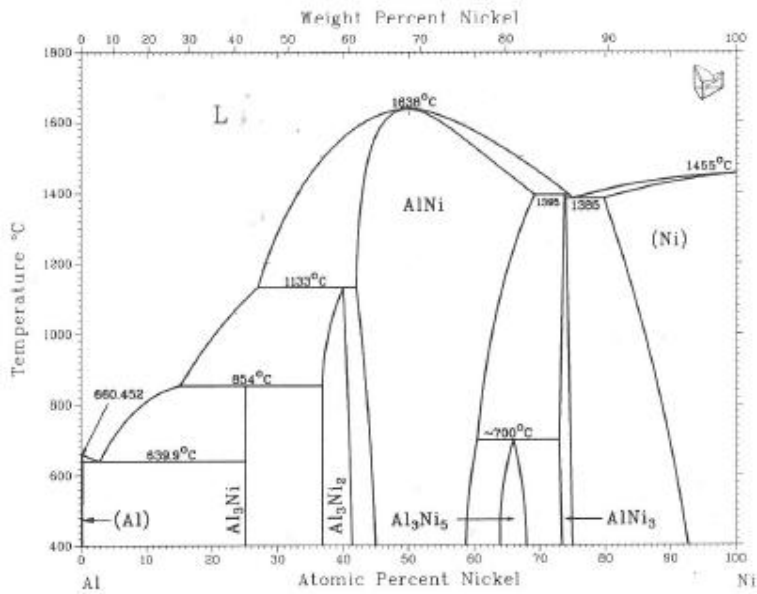


Bild 3.6: Ni-Al-Phasendiagramm [24]

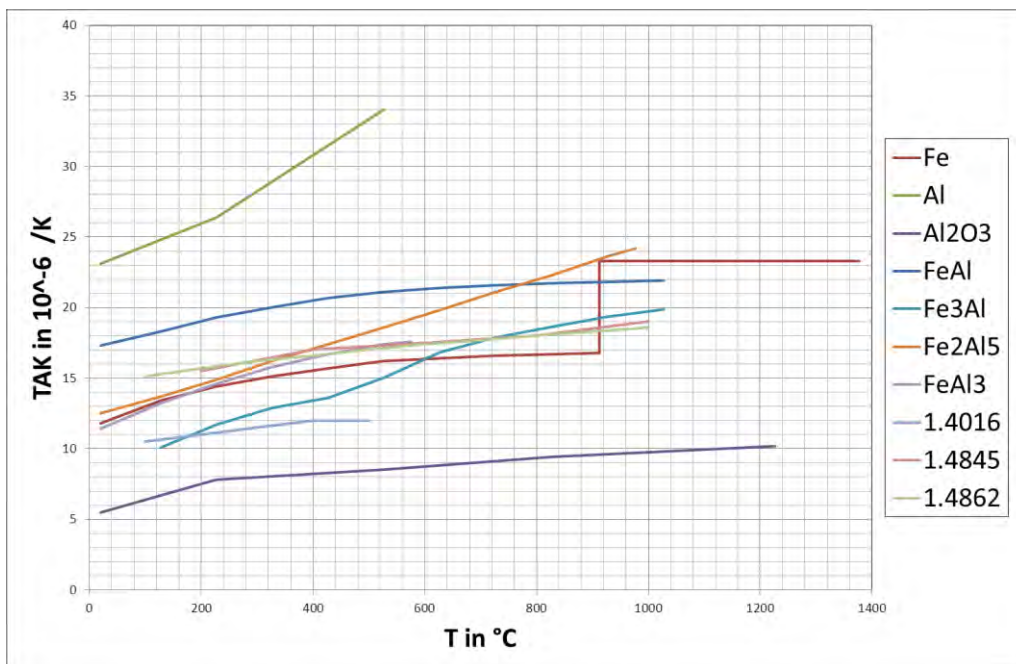
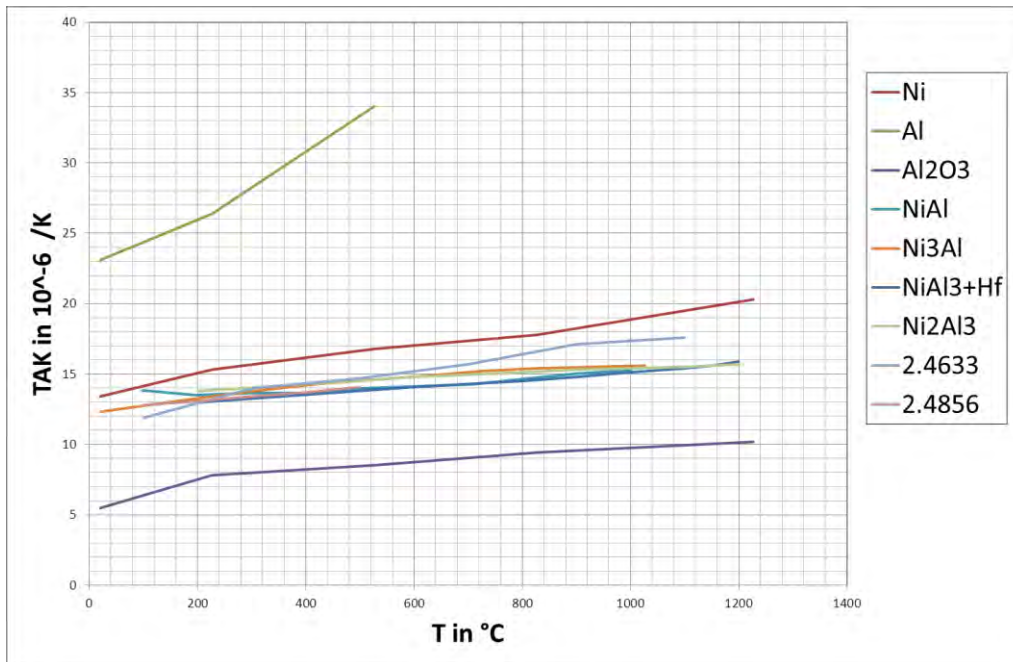


Bild 3.7: Lineare Ausdehnungskoeffizienten der Eisenbasiswerkstoffe und verschiedener Fe-Al-Phasen [25,26,27,28]



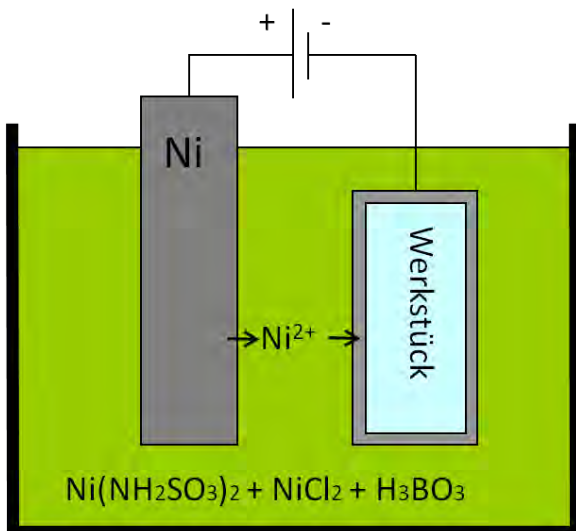
**Bild 3.8: Lineare Ausdehnungskoeffizienten der Nickelbasiswerkstoffe und verschiedener Ni-Al-Phasen [24,29,30,31]**

Ein Schlicker (allgemeine Definition) ist eine Suspension bestehend aus einem oder mehreren Feststoffen in einer Flüssigkeit [32]. Bei Schlickerverfahren zur Diffusionsschichterzeugung wird eine Suspension bestehend aus einem Lösungsmittel, dem zu diffundierenden Füllstoff/Metall und einem Binder auf die Oberfläche des zu beschichtenden Materials aufgebracht. Im Anschluss erfolgen ein Trocknungsschritt sowie der Diffusionsprozess. Die Zusammensetzung der verwendeten Schlicker variiert sehr stark und ist abhängig von der gewählten Beschichtungsmethode und dem zu beschichtenden Material. Allen Schlickersystemen ist gemein, dass die Diffusion in der Regel unter Schutzgasatmosphäre (Ar oder Ar/H<sub>2</sub>) oder im Vakuum stattfindet. Die Schutzgasatmosphäre ist notwendig, um den Zutritt von Sauerstoff zu unterbinden, welcher das zu diffundierende Metall oxidieren und die Diffusion behindern würde. Die Schlicker können mit dem Pinsel, durch Tauchen oder Sprühen aufgebracht werden. Je nach Verfahren erfolgen unterschiedliche Vorbehandlungen, und auch die Viskosität der Schlicker muss angepasst werden. Von der Art der Aufbringung sind auch die maximal mögliche Einbringung des zu diffundierenden Metalls und die Trocknungstemperatur abhängig, bei welcher die Schlickerzusätze ausgebrannt werden. Die sich ausbildenden Phasen sind ähnlich zum Pulverpackverfahren abhängig von Beschichtungszeit und -temperatur sowie vom Aluminiumgehalt.

Ein weiterer Weg zur Erzielung einer Oxiddeckschicht ist die Anwendung des Sol-Gel-Verfahrens. Dabei wird aus kolloidalen Dispersionen, den Solen, über eine Transformation in ein Gel mit anschließender Lösungsmittellentfernung und Wärmebehandlung eine anorganische Oxidschicht aufgebracht. Der Sol-Gel-Prozess besteht aus vier Schritten. Als erstes erfolgt das Aufbringen des Soles z.B. durch Tauchen. Das Sol besteht aus Alkoholaten von Metallen mit Partikelgrößen der Größenordnung 1-100nm. Anschließend findet eine Hydrolyse statt, welche dem Abbau von monomeren oder polymeren

Restkettenstücken und der Herstellung von Verbindungsstellen für die anschließenden Kondensationsreaktionen dient. Bei der Kondensation werden zwei Moleküle mit OH-Gruppen unter Abspaltung von H<sub>2</sub>O über eine Sauerstoffbindung verbunden. Die Moleküle lagern sich zusammen und es bildet sich ein 3D-Netzwerk aus, was der Transformation in ein Gel mit höherer Viskosität entspricht. Schließlich folgen das Trocknen und eine Wärmebehandlung. Bei diesem Schritt wird restliches Lösungsmittel bzw. organische Restbestandteile entfernt, welche sich bei Temperaturen bis 400°C und Luftatmosphäre im Wesentlichen in CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zersetzen. Bei Temperaturen  $\geq 400^{\circ}\text{C}$  erfolgt die anschließende Sinterung. Mittels dieses Verfahrens sind Schichtdicken von ca. 400-500nm erzielbar. Sollen größere Schichtdicken erreicht werden, muss das Verfahren öfter hintereinander angewandt werden. Die Haftung der Schichten ist wesentlich von der Vorbehandlung des Substrates abhängig. Saubere, staubfreie Oberflächen sind eine Grundvoraussetzung für eine erfolgreiche Beschichtung [33,34,35,36].

Wie bereits beschrieben, bildet Nickel nur ein relevantes Chlorid aus (NiCl<sub>2</sub>), welches eine vergleichsweise hohe thermodynamische Stabilität aufweist und wenig zur aktiven Oxidation neigt. Deshalb stellt die galvanische Vernickelung einen weiteren Weg dar um korrosiven Schutz zu erzielen. Dies wurde bereits erfolgreich in einer Müllverbrennungs-anlage getestet [37]. Bei der galvanischen Vernickelung werden das Werkstück und eine Nickelelektrode in eine gepufferte Ni-Salz-Lösung getaucht und eine elektrische Spannung angelegt. Infolge dessen findet eine Ni-Ionenwanderung von der Nickelelektrode zum Werkstück statt und es bildet sich eine, von der Beschichtungszeit abhängige, dichte und dicke Nickelschicht an der Werkstückoberfläche aus (Bild 3.9). Die Haftung der Schicht ist im Wesentlichen abhängig von der Oberflächenrauigkeit des Substrates.



**Bild 3.9: Schematische Zeichnung der galvanischen Vernickelung**

---

## 4 Forschungsziel

---

Das generelle Ziel war es, die Beständigkeit der Anker durch Korrosionsschutzbeschichtung signifikant zu erhöhen.

Die im Stand der Technik beschriebenen Zusammenhänge zeigen, dass für Anker, welche im Bereich von Müllverbrennungsanlagen und Zementwerken zur Befestigung der Feuerfestauskleidung eingesetzt werden, eine erhebliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu erwarten ist, wenn sie mit einer schützenden galvanischen Vernickelungsschicht oder mit einer Al-Diffusionsschicht versehen werden. Auch die Kombination beider Verfahren (Vernickelung mit anschließender Erzeugung einer Al-Diffusionsschicht) ist ein weiterer, gangbarer Weg. Mittels dieser Verfahren ist es einerseits möglich, die Standzeiten der Anker zu erhöhen, andererseits besteht das Potential, kostenintensive Materialien durch kostengünstige, mit einer Schutzschicht versehene Materialien zu ersetzen, welche eine äquivalente Beständigkeit aufweisen.

In diesem Forschungsvorhaben werden deshalb unterschiedliche Methoden angewendet um Schutzschichten zu erzeugen. Anschließend werden diese auf ihre Eignung bezüglich des Einsatzes als Anker untersucht. Dabei kommen sowohl die galvanische Vernickelung, Sol-Gel-Beschichtung, das Pulverpackverfahren, Schlickerverfahren und die Kombination aus Vernickelung und Diffusionsschicht zum Einsatz. Die Beurteilung der Schichten erfolgt über Heißgaskorrosions- und Hochtemperaturuntersuchungen im Labor sowie zusätzlich durch eingebaute Anker in einer Müllverbrennungsanlage und einem Zementwerk.

---

## 5 Werkstoffe

---

Im ersten Treffen des projektbegleitenden Ausschusses wurden folgende Ankermaterialien für die Untersuchungen ausgewählt:

**Tabelle 5.1: Liste der untersuchten Materialien mit Zuordnung beschichtet/unbeschichtet**

Werkstoff	beschichtet	unbeschichtet als Referenz
1.4016 (X6Cr17)	ja	ja
1.4845 (X8CrNi25-21)	ja	ja
1.4862 (X8NiCrSi38-18)	ja	ja
2.4633 (NiCr25FeAlY)	ja	ja
2.4856 (NiCr22Mo9Nb)	nein	ja

Als Vertreter der ferritischen Werkstoffe wurde 1.4016 gewählt, welcher unbeschichtet nur bei geringen korrosiven Beanspruchungen eingesetzt wird. 1.4845 und 1.4862 sind beides Austenite, wobei letzterer sich durch einen wesentlich höheren Nickel- und Chromgehalt auszeichnet, was zu einer höheren Korrosionsbeständigkeit aber auch zu einem ungefähr doppelt so hohem Preis führt. Die beiden Nickelbasiswerkstoffe 2.4633 und 2.4856 werden im Falle sehr hoher korrosiver Beanspruchung und/oder hohen Temperaturen eingesetzt und dienen als „Benchmark“. Eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit des Ferrits würde seine Einsatzfähigkeit deutlich erweitern. Im selben Fall gilt für die Austeniten, dass sie die Nickelbasiswerkstoffe ersetzen könnten, oder auch, dass der teurere Austenit durch den billigeren ersetzt werden könnte.

Die Werkstoffe wurden durch die vhi-GmbH zur Verfügung gestellt.

---

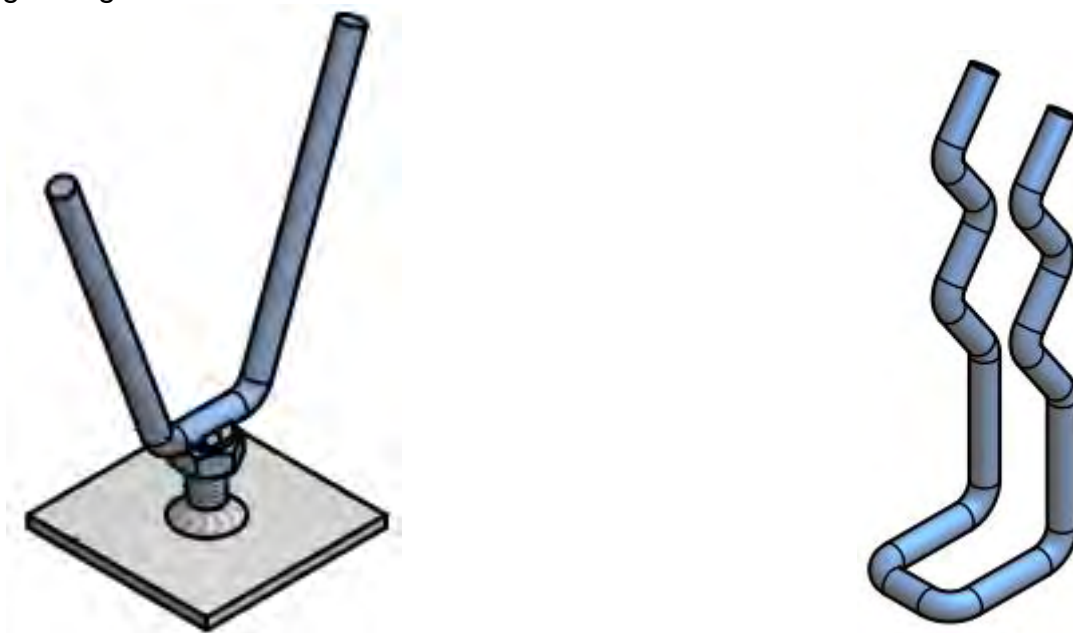
## 6 Experimentelles

---

### 6.1 Proben

Die Proben für die Laboruntersuchungen wurden aus Ankerstiften ( $\varnothing 8\text{mm}$ ) der gewählten Materialien hergestellt. Sie besitzen somit das gleiche Ausgangsgefüge und dieselbe runde Geometrie wie real eingesetzte Anker. Die Stifte wurden je nach Anwendungsfall mit Schleifpapier (80grit oder 1000grit) geschliffen und anschließend je 10mm lange Proben abgetrennt. Im Anschluss erfolgte eine Reinigung im Ultraschallbad in Aceton.

Für die Feldversuche kamen in der Müllverbrennungsanlage V-förmige Anker zum Einsatz, im Zementwerk so genannte HTU-Anker (s. Bild 6.1). Die Anker wurden vor der Beschichtung sandgestrahlt und gereinigt. Unbeschichtete Anker wurden ebenfalls in Aceton gereinigt.



**Bild 6.1: V-förmiger Anker (links) für den Einsatz in einer Müllverbrennungsanlage und HTU-Anker (rechts) für den Einsatz in einem Zementwerk, schematische Zeichnungen [38]**

### 6.2 Beschichtungen

#### 6.2.1 Galvanische Vernickelung

Die galvanische Vernickelung erfolgte nach dem im Kapitel „Stand der Technik“ beschriebenen Verfahren. Die Aufhängung der Proben in der Pufferlösung erfolgte mittels Drahtklammern. Die Vernickelungszeit variierte zwischen 4 und 24h, je nach gewünschter Schichtdicke.

#### 6.2.2 Pulverpackverfahren

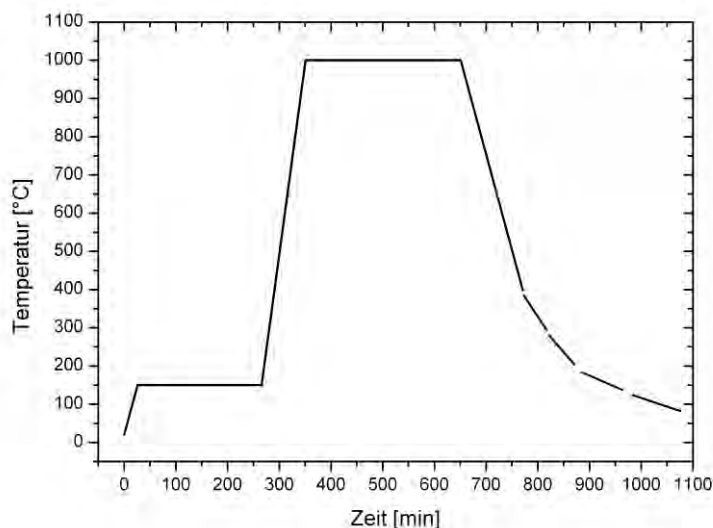
Mit dem Pulverpackverfahren wurden zahlreiche Diffusionsschichten erzeugt und untersucht. Nach einer gewissen Anzahl von Vorversuchen waren erfolgversprechende Bereiche der Pulverzusammensetzungen und Prozessparameter identifiziert, welche in Folge systematisch untersucht werden konnten. Das galvanische Vernickeln mit anschließendem

Pulverpackverfahren stellte sich für den ferritischen Werkstoff als gangbarer Weg heraus, weshalb diese Route für diesen Werkstoff weiter optimiert wurde. Bei den anderen Legierungen kam es zu großflächigen Abplatzungen, weswegen für diese Werkstoffe diese Route nicht weiter verfolgt wurde. Eine Übersicht der durchgeführten Versuche ist in Tabelle 6.1 dargestellt. Als Füllstoff wurde jeweils Aluminiumoxid verwendet, als Aktivator  $\text{NH}_4\text{Cl}$ . Vor dem Versuchsstart wurde der Ofen jeweils dreimal evakuiert und mit Argon gespült, die letzte Spülung erfolgte mit  $\text{Ar}/5\%\text{H}_2$ , welches auch während der Versuche als Schutzgas fungierte. Ein exemplarischer Diffusionsheizzyklus ist in Bild 6.2 dargestellt. Die erste Aufheizrate bis  $150^\circ\text{C}$  beträgt  $5\text{K}/\text{min}$ . Die anschließende Haltezeit von 4h dient dazu Restfeuchtigkeit zu beseitigen. Die Aufheizrate bis zur Diffusionstemperatur beträgt  $10\text{K}/\text{min}$ , die Abkühlrate am Ende  $5\text{K}/\text{min}$ , welche von den Öfen bis  $400^\circ\text{C}$  auch linear eingehalten werden kann.

**Tabelle 6.1: Zusammenstellung der durchgeführten Pulverpackversuche**

Galvanisch vernickelt	Pulver (Gew%)	Prozessparameter	1.4016	1.4845	1.4862	2.4633
Nein	10%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$1000^\circ\text{C}$ , 5h	Ja	Ja	Ja	Ja
Nein	7,5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$1000^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	7,5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$950^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	7,5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$900^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	6,5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$1000^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	6,5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$950^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	6,5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$900^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$1000^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$950^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	5%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$900^\circ\text{C}$ , 5h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	10%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$800^\circ\text{C}$ , 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Nein	10%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$600^\circ\text{C}$ , 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Nein	20%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$600^\circ\text{C}$ , 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Ja	10%Al, 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$	$900^\circ\text{C}$ , 5h	Ja	Ja	Ja	Ja

Ja	10%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	700°C, 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Ja	10%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	650°C, 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Ja	10%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	600°C, 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Ja	7,5%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	650°C, 5h	Ja	Nein	Nein	Nein
Nein	16%Cr,4%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	700°C, 3h u. 1000°C, 5h	Ja	Ja	Ja	Ja
Nein	16%Cr,4%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	900°C, 6h	Nein	Ja	Ja	Ja
Nein	16%Cr,4%Al, 1%NH <sub>4</sub> Cl	1000°C, 6h	Nein	Ja	Ja	Ja



**Bild 6.2: Exemplarischer Zeit-Temperatur-Verlauf eines Pulverpackprozesses**

### 6.2.3 Schlicker

Schlickerbeschichtungsversuche wurden zuerst mit dem Pinselverfahren durchgeführt, wobei anfangs die Werkstoffe 1.4301 und 1.0037 als Substratmaterial dienten, bis die Lieferung der vom projektbegleitenden Ausschuss ausgewählten Materialien erfolgte. Mit dem Pinselverfahren konnten jedoch nur sehr unterschiedliche Schichtdicken erzeugt werden und keine homogenen durchgehenden Schichten. Infolge dessen wurden Spritzschlicker entwickelt und getestet, was zum Erhalt von homogenen Diffusionsschichten führte. Der projektbegleitende Ausschuss bewertete das Spritzverfahren jedoch als zu kostenintensiv in der Anwendung, da es mit Materialverlust einhergeht und technisch aufwendig ist. Deshalb wurde im Anschluss die Entwicklung von Tauchschlickern forciert.



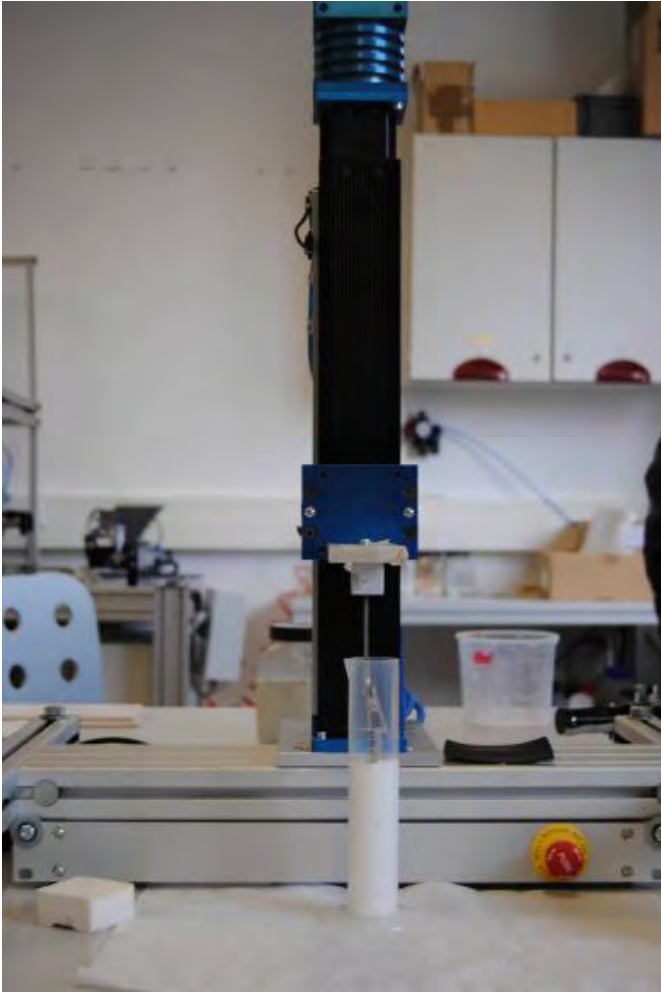
Die untersuchten Schlicker beinhalteten jeweils Al als Diffusionsmetall und Polyvinylalkohol (i.F. PVA) als Binder. Als Lösungsmittel kam Wasser oder Ethanol zum Einsatz. Teilweise wurde auch der Einfluss verschiedener Korngrößen (Herstellerangaben: ca. 5µm und <160µm) des Aluminiums untersucht. Im Gegensatz zu handelsüblichen Schlickersystemen wurde auf die Verwendung von gesundheits- und umweltschädlichen Chromoxiden verzichtet. Ein handelsüblicher Schlicker von ipcote (IP-9183-R1) wurde zu Vergleichszwecken ebenfalls im Tauchverfahren getestet. Bei den Ergebnissen ist jedoch zu berücksichtigen, dass dieser Schlicker eigentlich zum Spritzen gedacht ist. Die Diffusionstemperatur betrug bei dem kommerziellen Schlicker einmal 560°C, was der Herstellerangabe entspricht und einmal 800°C. Die nichtkommerziellen Schlicker wurden bei Diffusionstemperaturen von 700, 800 und 1000°C mit Haltezeiten von 3 bis 17h ausgelagert.

#### 6.2.4 Sol-Gel

Die Sol-Gel-Beschichtungen wurden von der Werkstoffzentrum Rheinbach GmbH (i.F. WZR) durchgeführt. Dabei kamen unterschiedliche Sol-Gel-Systeme und unterschiedliche Werkstoffe zum Einsatz. Alle Proben wurden vor der Beschichtung in Aceton gereinigt. Die Sole werden nach der im Anschluss der Beschichtung verbleibenden Deckschicht unterschieden. Eine Übersicht zeigt Tabelle 6.2. Die Anzahl der Tauchvorgänge ist jeweils in Klammern angegeben. Das Auftragen der Sole erfolgte unter Nutzung einer Lineareinheit, welche die Proben mit konstanter Geschwindigkeit eintauchte und wieder herauszog. Alle Proben wurden bei einer Temperatur von 400°C ausgelagert.

**Tabelle 6.2: Durchgeführte Beschichtungen mittels Sol-Gel-Technik**

Sol	1.4016	1.4845	1.4862
SiO <sub>2</sub>	Ja (2x)	Ja (2x)	Ja (2x)
ZrO <sub>2</sub>	Ja (2x)	Ja (2x)	Ja (2x)
Kommerzielles SiO <sub>2</sub>	Nein	Ja (2x)	Nein
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Ja (1x)	Ja (1x)	Ja (1x)
SiO <sub>2</sub> -ZrO <sub>2</sub>	Ja (1x)	Ja (1x)	Ja (1x)



**Bild 6.3: Lineareinheit zum Tauchen der Proben**

### **6.3 Korrosionsuntersuchungen**

Um die Eignung der entwickelten Schichten bezüglich der Korrosionsbeständigkeit zu beurteilen wurden, Versuche bezüglich der Hochtemperaturkorrosion, der Heißgaskorrosion sowie Feldversuche in einer Müllverbrennungsanlage und einem Zementwerk durchgeführt. Die jeweiligen Proben kamen im Beschichtungszustand zum Einsatz, eine vorherige Oxidierung erfolgte nicht. Dies geschah im Hinblick auf möglichst kostengünstige Herstellung der Schichten.

#### **6.3.1 Voruntersuchungen zur Feldspatbildung**

Bei den ersten Treffen des projektbegleitenden Ausschusses stand die Frage im Raum, inwiefern eine Aluminiumanreicherung mit resultierender  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schutzschicht im Falle von Salzschnmelzenangriff zielführend ist, da eine schnelle Bildung von Feldspat in Verbindung mit Schichtauflösung befürchtet wurde. Als Feldspat werden Strukturen von  $(\text{Ba,Ca,Na,K,NH}_4)(\text{Al,B,Si})_4\text{O}_8$  bezeichnet, wobei die jeweiligen Elemente in Klammern nicht alle beteiligt sein müssen und sich gegenseitig ersetzen können. Hauptproblem ist hierbei die Ausbildung niedrigschmelzender Verbindungen im System  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - $\text{SiO}_2$ -Alkalimetalle. In Voruntersuchungen wurden deshalb Al-Diffusionsschichten mittels Packzementierverfahren

auf einem ferritischen Werkstoff (1.4016) und zwei Nickelbasislegierungen (2.4633, 2.4068) erzeugt. Anschließend erfolgte eine Auslagerung an Luft bei 1000°C zur Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Bildung. Die Ausbildung von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurde anschließend mittels XRD-Phasenanalyse kontrolliert. Danach erfolgte die Auslagerung der Proben bei 800°C in 80% SiO<sub>2</sub>, 10% NaCl, 10% KCl sowie in 80% (SiO<sub>2</sub> mit 5% B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), 10% NaCl, 10% KCl. Im Anschluss wurden die Proben bezüglich Schädigungsmechanismen und Feldspatbildung untersucht.

### 6.3.2 Hochtemperaturkorrosion

Den schematischen Aufbau der Vorrichtung für die Untersuchungen der Hochtemperaturkorrosion mittels aggressiven Gasen zeigt Bild 6.4. Die Lagerung der Proben erfolgte in separaten Quarzglasrohren, um eine Querkontamination unterschiedlich beschichteter Proben zu verhindern. Die Auslagerungstemperatur wurde in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss auf 800°C festgelegt. Die Prozessatmosphäre war N<sub>2</sub> – 9%O<sub>2</sub> – 2,5g/m<sup>3</sup> HCl – 1,3g/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> mit einem Durchfluss von 3l/h. Die Entnahmezeiten waren in der Regel 100, 300, 700 und 1000h. Die Sol-Gel-Beschichtungen wurden teilweise nur bis Zeiten von 300h geprüft, da der Wunsch der Prüfung von Sol-Gel-Schichten seitens des projektbegleitenden Ausschusses in einer weit fortgeschrittenen Phase des Projektzeitraums erfolgte. Das Genehmigungsverfahren für die Projektumstellung und die anschließende Sol-Gel-Beschichtung ließen teilweise keine längeren Testzeiträume mehr zu.

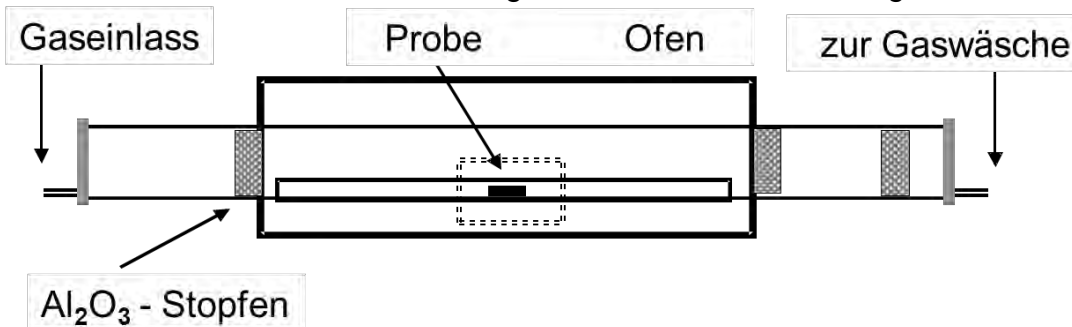


Bild 6.4: schematischer Aufbau der Vorrichtung für die Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen

### 6.3.3 Heißgaskorrosion

Der Versuchsaufbau zur Heißgaskorrosion (Angriff durch niedrigschmelzende Salzeutektika) entspricht im Wesentlichen dem Aufbau der Hochtemperaturkorrosion. Die Lagerung der Proben erfolgt jedoch in separaten Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Tiegeln. Als Salzschnmelzebelag wurde vom projektbegleitenden Ausschuss 14NaCl – 13KCl – 27K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> – 16ZnSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O – 30Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Gew%) gewählt, bei einer Prozesstemperatur von 600°C. Die Auslagerungsatmosphäre war synthetische Luft. Die Entnahme der Proben erfolgte nach 1000h, für die Sol-Gel-beschichteten Proben teilweise bereits nach 300h. Die Versuche wurden mehrmals zur Erneuerung des Salzschnmelzebelags unterbrochen.

### 6.3.4 Feldversuche

Für die Feldversuche wurden sowohl beschichtete als auch unbeschichtete Anker eingebaut. Die Beschichtung erfolgte mittels Packzementierverfahren mit 10%Al, 1%NH<sub>4</sub>Cl und 89% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Diese Parameter wurden gewählt, da mit dieser Beschichtung als erstes erfolgreich Al-reiche Diffusionszonen mit Tiefen von >200µm erzeugt werden konnten und eine möglichst lange Laufzeit in den Anlagen von dem projektbegleitenden Ausschuss erwünscht war, damit die Anker definitiv eine Schädigung erfahren und somit bessere Vergleichsmöglichkeiten bestehen. Außerdem sollten die Anker frühzeitig bereit stehen, damit sie kurzfristig bei Stillstand des Zementwerks eingebaut werden konnten.

In der Müllverbrennungsanlage Bonn erfolgte der Einbau mittels Sonden. Hierzu wurden sie in Rohre eingebaut, welche in Versuchsöffnungen der Nachbrennkammer eingeschoben werden konnten. Die Anker wurden teilweise direkt der Prozessatmosphäre ausgesetzt, um eine maximale Schädigung zu erreichen. Teilweise erfolgte die Einbettung in Feuerfestmaterial, was den realen Bedingungen entspricht. Der Einbau erfolgte im Juni 2010, der Ausbau im Mai 2011.

Der Einbau im Zementwerk Wittekind in Erwitte erfolgte im November 2010, der Ausbau im März 2011. 36 Anker wurden in einem Testfeld eingebaut (Bild 6.5).



**Bild 6.5: Eingebaute Versuchsanker im Zementwerk Wittekind**

### 6.4 Charakterisierung

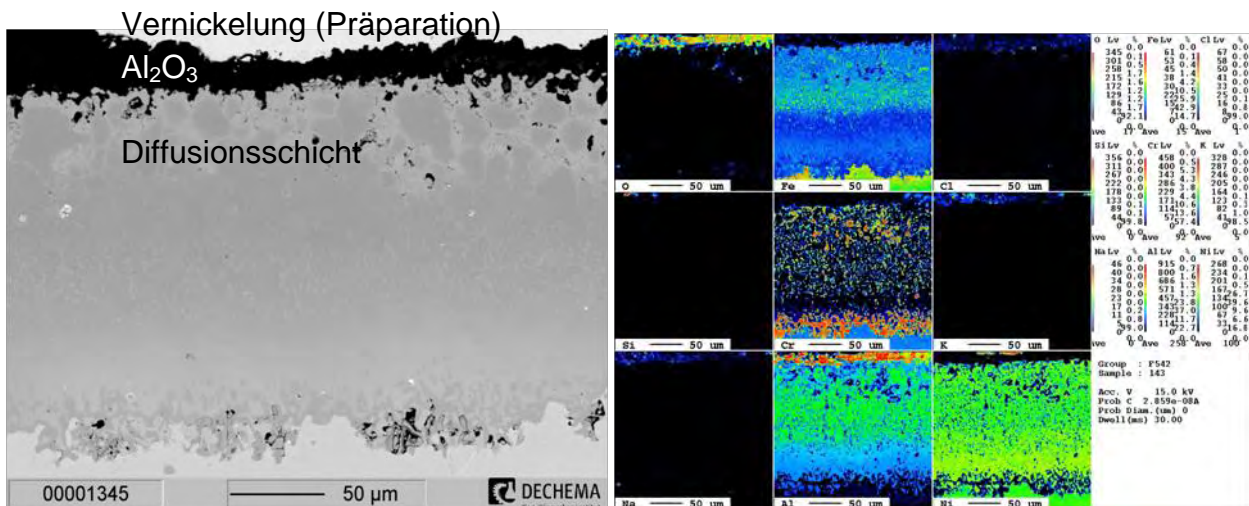
Die Charakterisierung der Ausgangsmaterialien, nach Beschichtung und nach den Korrosionsuntersuchungen erfolgte mittels Querschleifen. Im Falle chlorausgelagerter Proben erfolgte die Präparation wasserfrei, mit Terpentinöl als Schleifzusatz. Zur Beurteilung der Schichten und des Korrosionsangriffs dienten lichtmikroskopische Untersuchungen und teilweise Analysen in der Mikrosonde sowie REM-Aufnahmen.

Die Charakterisierung der Anker der Feldversuche wurde durch das WZR durchgeführt. Hierbei kamen ebenfalls Schliiffuntersuchungen und Analysen im REM zum Einsatz.

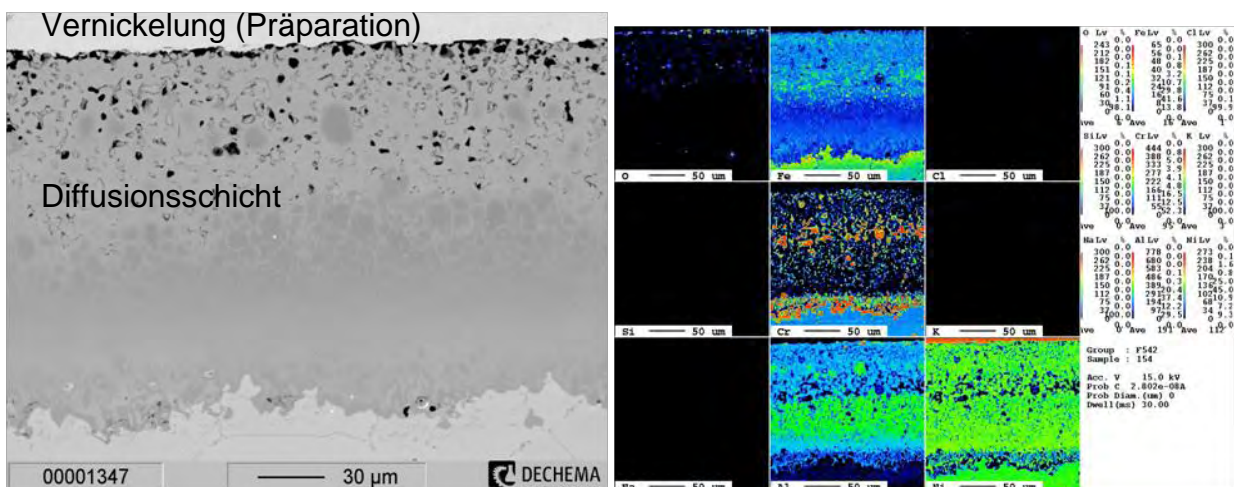
## 7 Ergebnisse

### 7.1 Voruntersuchungen zur Feldspatbildung

Die Voruntersuchungen zur Feldspatbildung dienen dazu die Eignung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten bei Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  und Alkalimetallen zu beurteilen. Nach der Diffusionsschichterzeugung und der anschließenden Oxidation konnte mittels Röntgendiffraktometrie die Ausbildung einer  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schicht nachgewiesen werden. Bei der darauf folgenden Auslagerung in den beiden Salzschmelzen (80% ( $\text{SiO}_2$  mit 5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 10% NaCl, 10% KCl sowie 80%  $\text{SiO}_2$ , 10% NaCl, 10% KCl) kann keine Flüssigphasenbildung festgestellt werden. Es erfolgt zwar ein Angriff der Proben, welcher sich in Form von Porenbildung im oberflächennahen Bereich zeigt, es sind aber keine durchgehenden Bereiche einer flüssigen Phase erkennbar. Natrium und Kalium sind lediglich sporadisch und in sehr geringen Konzentrationen erkennbar. Exemplarisch am Werkstoff 2.4633 stellen dies die Bilder Bild 7.1 und Bild 7.2 dar.



**Bild 7.1:** Mikrosondenaufnahme mit zugehöriger Elementverteilung des Werkstoffs 2.4633 nach Auslagerung in 80% ( $\text{SiO}_2$  mit 5%  $\text{B}_2\text{O}_3$ ), 10% NaCl, 10% KCl; es ist keine Flüssigphasenbildung erkennbar, K, Na und Si sind nur im oberflächennahen Bereich vereinzelt und in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar



**Bild 7.2:** Mikrosondenaufnahme mit zugehöriger Elementverteilung des Werkstoffs 2.4633 nach Auslagerung in 80%  $\text{SiO}_2$ , 10% NaCl, 10% KCl; es ist keine Flüssigphasenbildung erkennbar, K, Na und Si sind nur im oberflächennahen Bereich vereinzelt und in sehr geringen Konzentrationen nachweisbar

Der Werkstoff 1.4016 zeigt zwar einen etwas stärkeren Angriff, Na, K und Si können aber ebenfalls nur in oberflächennahen Poren in sehr geringer Konzentration nachgewiesen werden (Bild 7.3). Die prinzipielle Eignung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schichten zum Schutz vor Salzkorrosion in Anwesenheit von  $\text{SiO}_2$  und Alkalimetallen und das Fehlen einer theoretisch möglichen Feldspatbildung ist somit nachgewiesen.

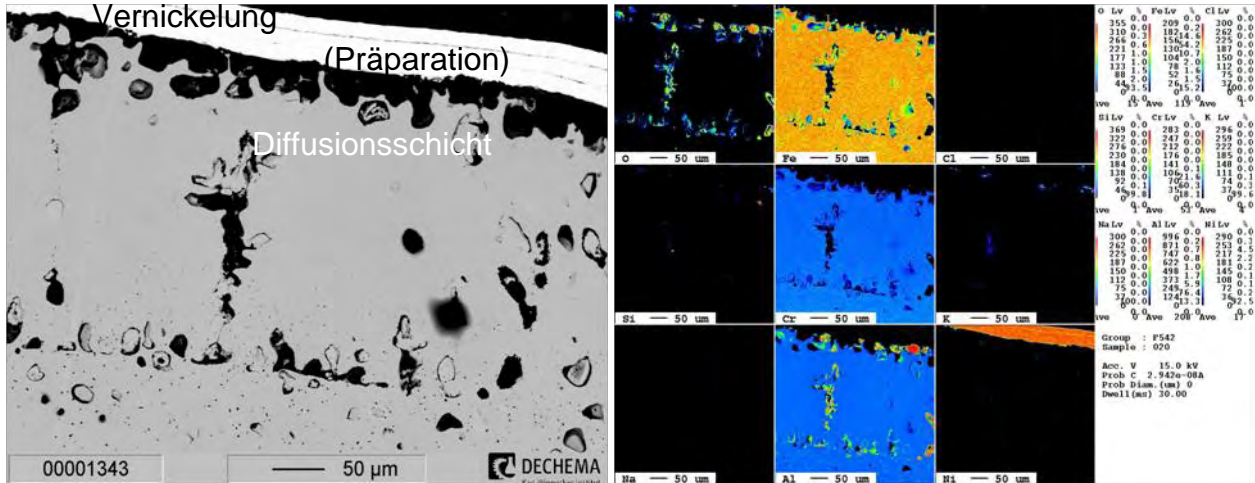


Bild 7.3: Der Werkstoff 1.4016 zeigt ebenfalls nur in oberflächennahen Poren geringe Konzentrationen von Na und K und Si.

### 7.2 Galvanische Vernickelung

Mittels galvanischer Vernickelung werden Schichtdicken von ca. 50µm in einem Zeitraum von 24h erzielt. Eine anschließende Auslagerung in  $\text{N}_2 - 9\% \text{O}_2 - 2,5\text{g}/\text{m}^3 \text{HCl} - 1,3\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  bei 800°C führt bereits nach 100h bei allen vier Werkstoffen zu einem starken Angriff der Nickelschicht, welcher sich in Form von Abplatzen von Oxidschichten und Rissbildung darstellt (Bild 7.4 und Bild 7.5). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde die galvanische Vernickelung als nicht zielführend betrachtet und es erfolgten keine weiteren Untersuchungen mittels reiner galvanischer Vernickelung mit anschließender Auslagerung.

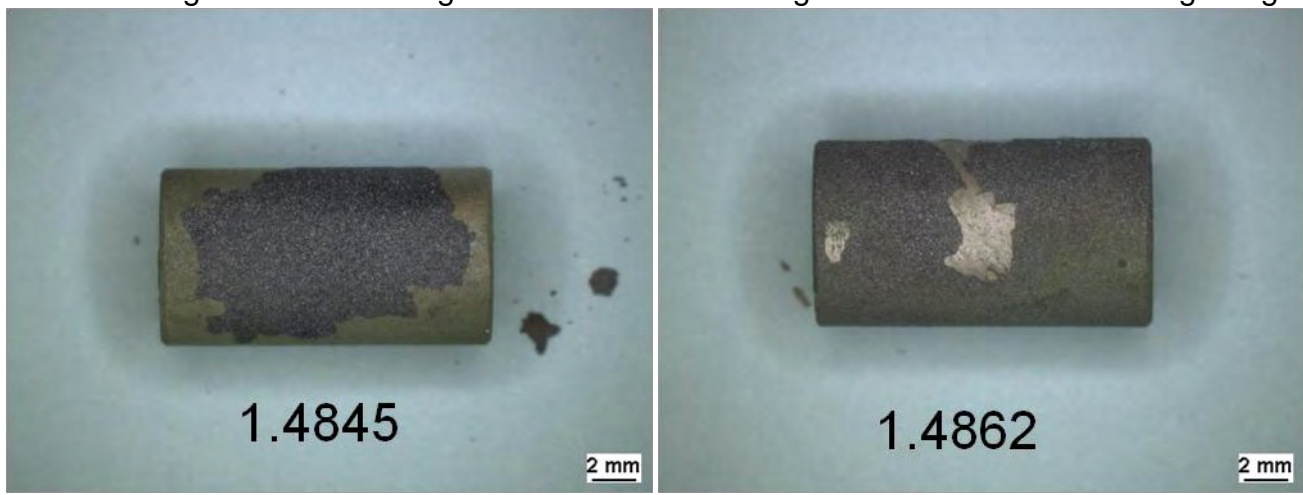
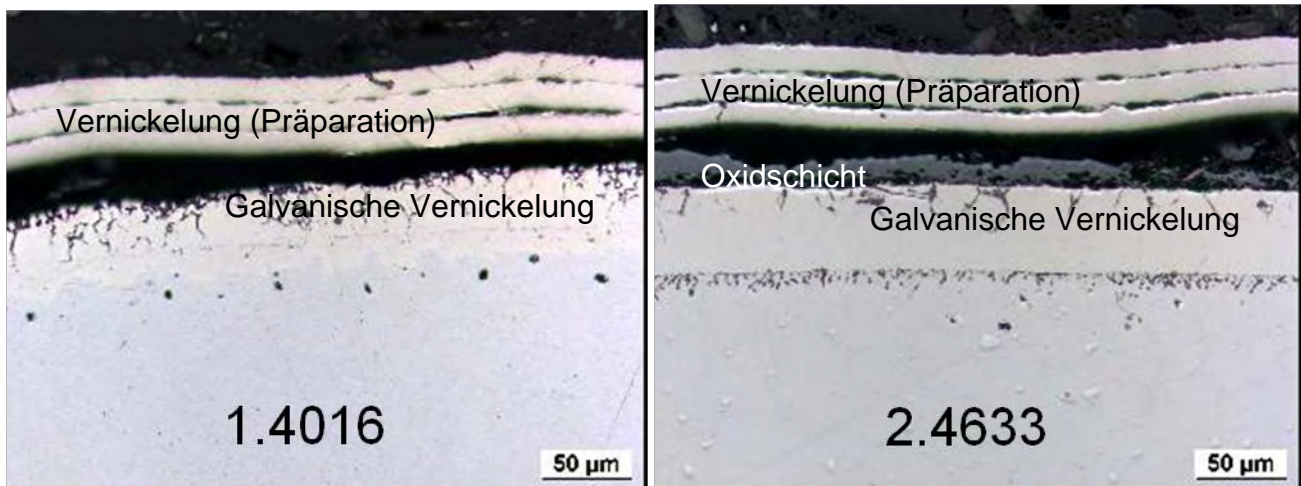


Bild 7.4: Abgeplatzte Oxidschichten galvanisch vernickelter Proben nach Auslagerung in  $\text{N}_2 - 9\% \text{O}_2 - 2,5\text{g}/\text{m}^3 \text{HCl} - 1,3\text{g}/\text{m}^3 \text{SO}_2$  bei 800°C für 100h



**Bild 7.5:** Tiefgehende Rissbildung galvanisch vernickelter Proben nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  für 100h; es ist von keiner langzeitigen Schutzwirkung galvanisch vernickelter Proben auszugehen

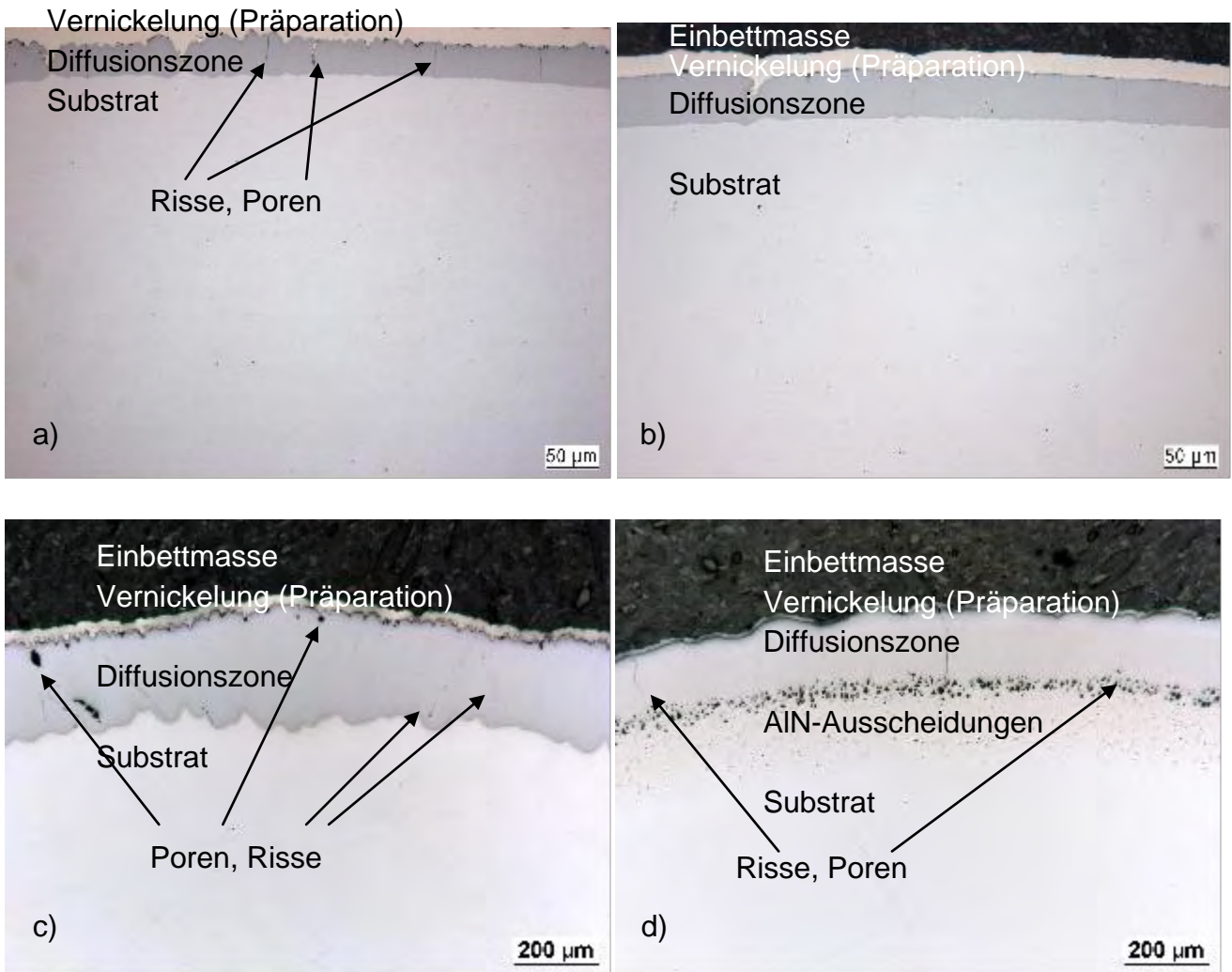
### 7.3 Pulverpackverfahren

Die Ergebnisse der Pulverpackuntersuchungen sind bezüglich der Materialien und Beschichtungen sehr unterschiedlich, weswegen hierauf getrennt voneinander eingegangen wird.

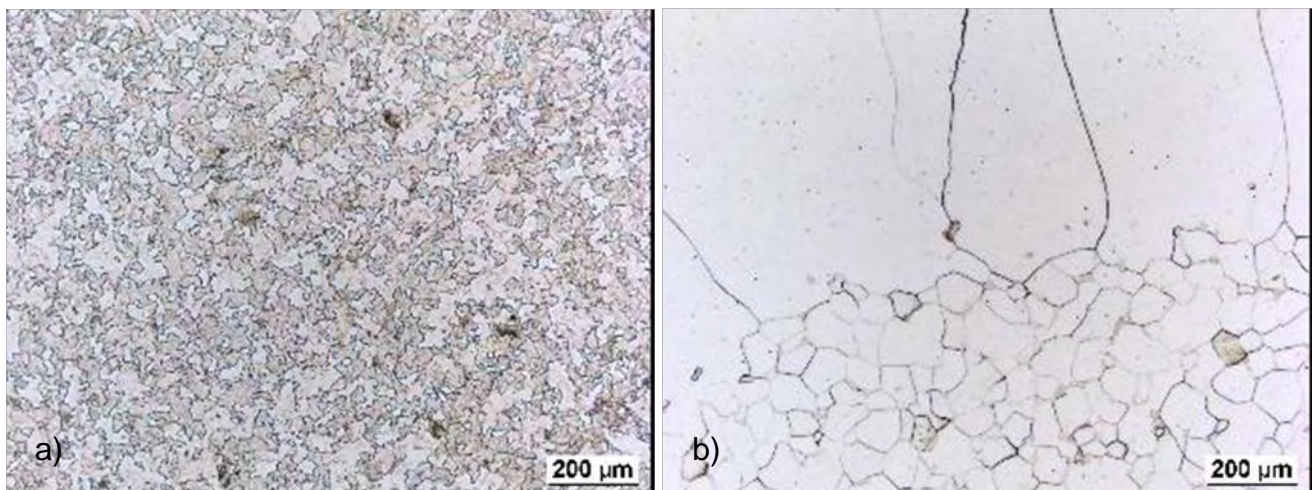
#### 7.3.1 Ferritischer Werkstoff 1.4016

Bei dem Werkstoff 1.4016 kommt es bei allen untersuchten Beschichtungstemperaturen ( $600, 800, 1000^\circ C$ ) zu Rissen und Porenbildung. Bei  $600^\circ C$  nimmt die Schichtdicke mit steigendem Aluminiumgehalt im Pulver von ca.  $25\mu m$  (10%Al) auf ca.  $50\mu m$  (20%Al) zu. Die Diffusionszone mit 20%Al zeigt im Vergleich zu 10%Al keine Rissbildung. Bei  $800$  und  $1000^\circ C$  werden Schichtdicken von ca.  $200\mu m$  mit 10%Al erzielt. Wiederum zeigen sich Risse und Poren. Wesentlicher Unterschied bei  $1000^\circ C$  ist die Ausbildung von Aluminiumnitriden unterhalb der Diffusionszone. In diesem Fall ist die Einwärtsdiffusion von Al in das Substrat stark ausgeprägt, was auf die wesentlich höhere Temperatur zurückgeführt werden kann. Je höher die Temperaturen sind desto ausgeprägter ist auch das Kornwachstum. Der Effekt ist besonders im Randbereich zu sehen und führt bei  $1000^\circ C$  dazu, dass mehrere millimeterlange Körner entstehen. Exemplarisch zeigen diese Zusammenhänge Bild 7.6 und Bild 7.7. Die nahezu riss- und porenfreie Beschichtungsvariante mit 20%Al bei  $600^\circ C$  zeigt das beste Potential für eine korrosionsbeständige Beschichtung. Deshalb wurde diese gewählt um die potentielle Eignung dieses Werkstoffs mit Diffusionsbeschichtung unter korrosiver Beanspruchung zu untersuchen. Bereits nach 100h Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  zeigt sich eine starke Schädigung in Form von Porenbildung (Bild 7.8). Zusätzlich bilden sich unterhalb der Diffusionszone wiederum  $AlN$ -Ausscheidungen.

Die Untersuchungen zeigen, dass der Werkstoff 1.4016 nicht für reine Al-Diffusionsschichten mit Potential gegen Chlorkorrosion geeignet ist, weswegen diese Variante von Versuchen für diesen Werkstoff nicht weiter verfolgt wurde.

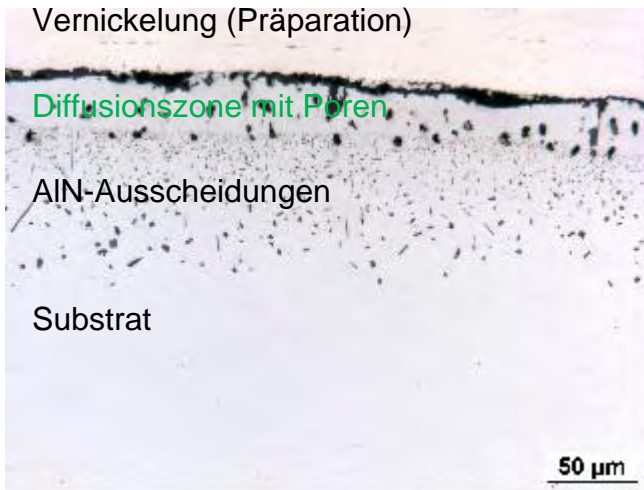


**Bild 7.6:** Bei allen untersuchten Temperaturen sind Poren und/oder Rissbildung zu erkennen: a) 10%Al, 600°C, c) 10%Al, 800°C, d) 10%Al, 1000°C; Bei d) finden sich zusätzlich AlN-Ausscheidungen im Anschluss an die eigentliche Diffusionszone; Lediglich bei 20%Al und 600°C Beschichtungstemperatur (b) bildet sich eine riss- und porenfreie Diffusionsschicht aus



**Bild 7.7:** Gefüge im Ausgangszustand (a) und im Randbereich einer bei 1000°C pulvergepackten Probe (b), welche erhebliche Kornvergrößerung aufweist

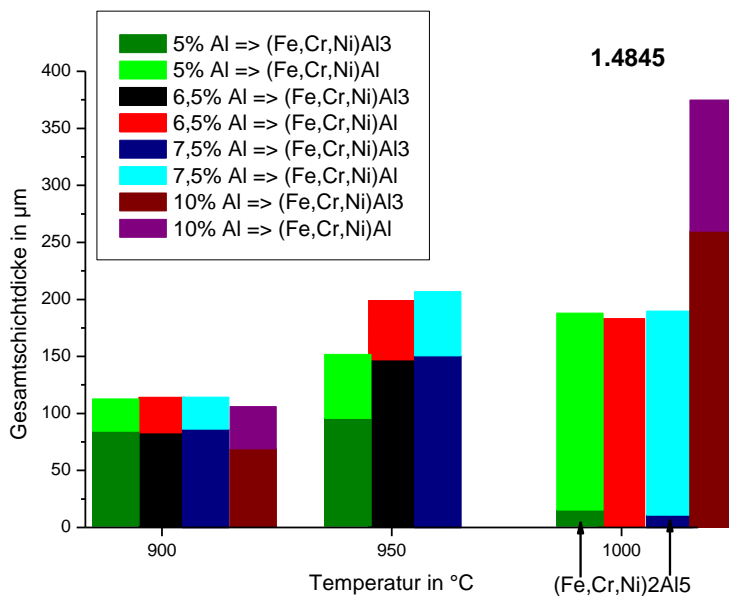




**Bild 7.8:** Starke Porenbildung einer mit 20%Al bei 600°C beschichteten Probe nach 100h Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei 800°C; es ist keine Beständigkeit dieser Beschichtungsvarianten bezüglich Chlorkorrosion zu erwarten

### 7.3.2 Pulverpackbeschichtung der Austenite 1.4845, 1.4862 und der Nickelbasislegierung 2.4633

Bei der Pulverpackbeschichtung spielen die Zusammensetzung des Pulvers und die Diffusionstemperatur eine entscheidende Rolle bezüglich der Phasenbildung und der Schichtdicke, wie bereits im Stand des Wissens erläutert. Bild 7.9 zeigt die ermittelten Phasen und Schichtdicken für den Werkstoff **1.4845**.



**Bild 7.9:** Ermittelte Schichtdicken der Phasen nach Pulverpackbeschichtung von 1.4845 bei verschiedenen Al-Gehalten des Pulvers und Temperaturen

Bei **900°C** gibt es keinen Einfluss der Pulverzusammensetzung. Die erzielten Schichtdicken und Phasenanteile sind für alle Aluminiumgehalte sehr ähnlich. Außen bildet sich eine aluminiumreiche  $(Fe,Cr,Ni)Al_3$ -Phase, darunter eine  $(Fe,Cr,Ni)Al$ -Phase mit chrom- und aluminiumreichen Ausscheidungen, die dann in die Interdiffusionszone übergeht (Bild 7.10a).

Für **950°C** ergeben sich die gleichen Phasen, jedoch sind die Schichtdicken größer. Zusätzlich ist ein deutlicher Einfluss des Aluminiumgehalts erkennbar, mit mehr Aluminium werden tiefere Diffusionszonen erzeugt. Bei allen Gehalten kommt es im Randbereich der äußeren aluminiumreichen  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}_3$ -Phase zur Rissbildung (Bild 7.10b). Bei **1000°C** werden für 5 bis 7,5%Al-Anteil ungefähr gleiche Schichtdicken wie bei 950°C erzielt. Jedoch bildet sich fast ausschließlich eine durchgehende  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ -Phase mit chrom- und aluminiumreichen Ausscheidungen. Nur am äußersten Rand ist teilweise eine  $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ -Phase zu finden (Bild 7.11a). Bei 10%Al-Anteil bilden sich hingegen ähnlich wie bei 900 und 950°C zwei Phasen aus, wobei die Schichtdicke wesentlich größer ist (Bild 7.11b). Bei 1000°C ist im Vergleich zu 950°C keinerlei Rissbildung zu erkennen. Das liegt daran, dass das Verhältnis der Dicke der Phasen bei 950°C in einem kritischen Bereich ist, in welchem sich die sehr unterschiedlichen Ausdehnungskoeffizienten (s. Bild 3.7) der beiden Phasen durch Rissbildung bemerkbar machen.

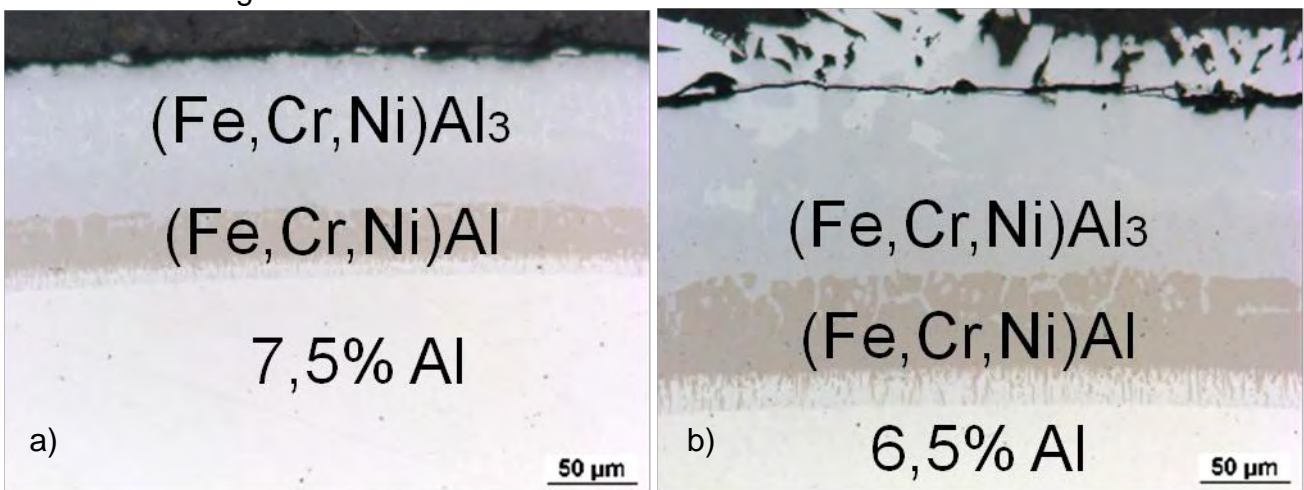


Bild 7.10: Phasenausbildung bei 900°C (a) und 950°C (b) beim Werkstoff 1.4845; bei 950°C ist eine tiefere Diffusionszone zu erkennen, es kommt allerdings im Randbereich zur Rissbildung

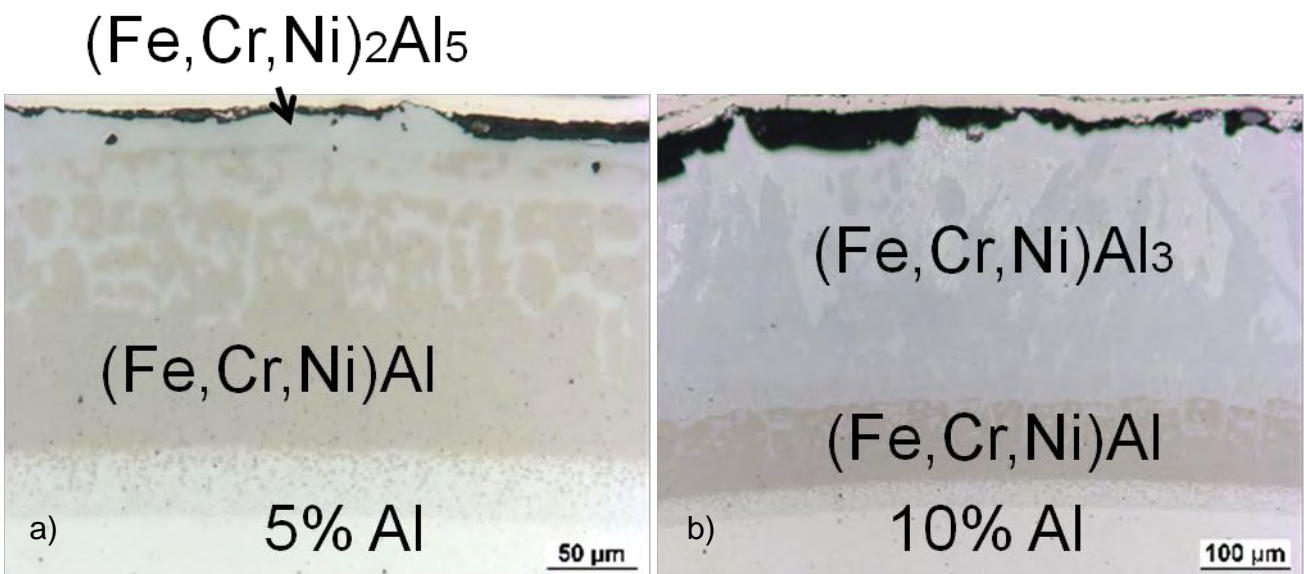
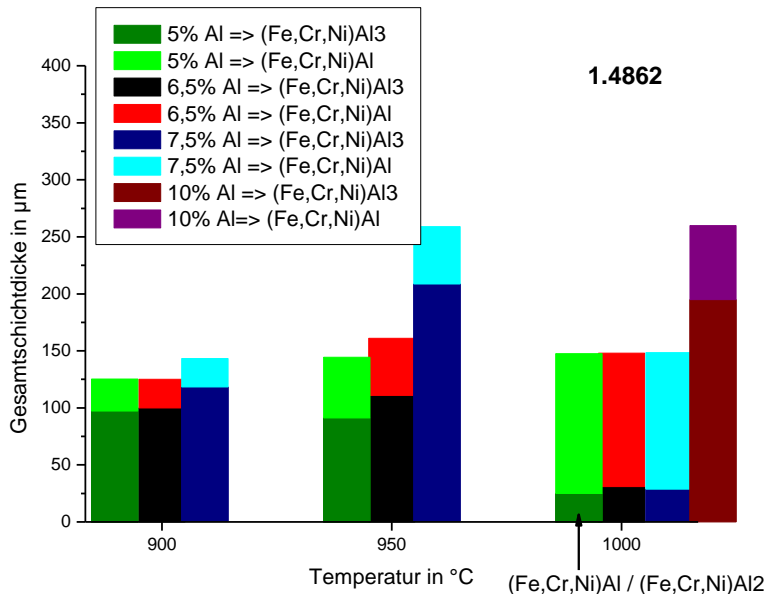
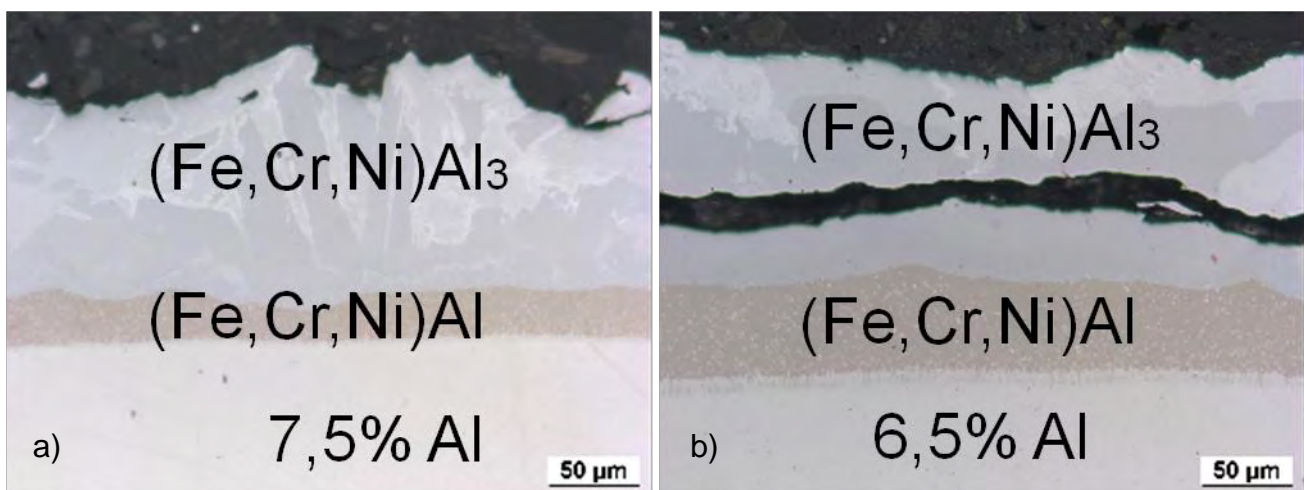


Bild 7.11: Phasenausbildung bei 1000°C beim Werkstoff 1.4845; a) mit 5%Al bildet sich eine  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ -Phase mit Cr- und Al-reichen Ausscheidungen; b) mit 10%Al kommt es zur Ausbildung der gleichen Phasen wie bei 950°C

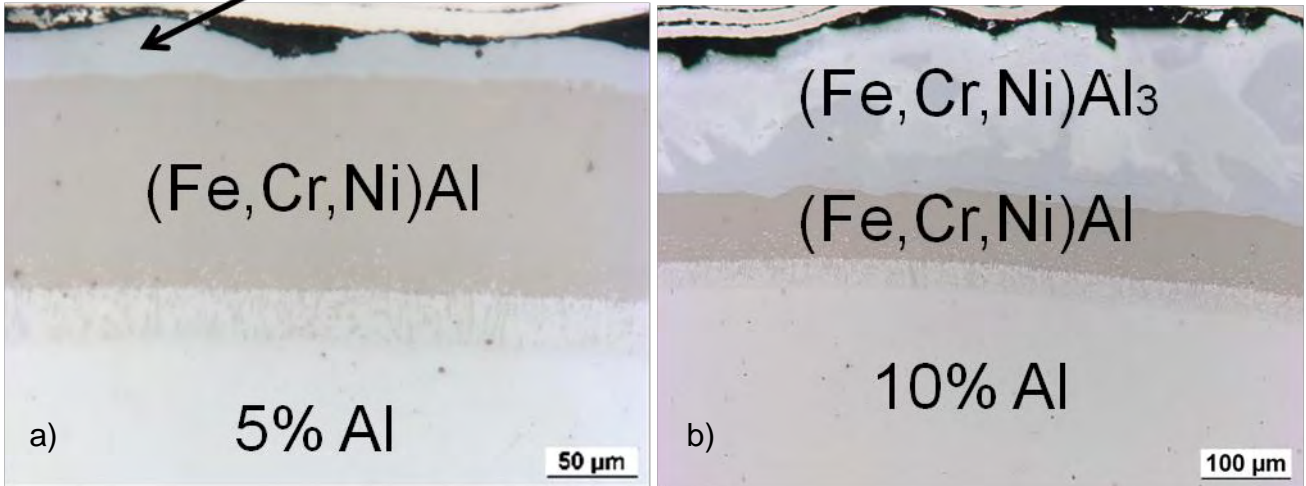
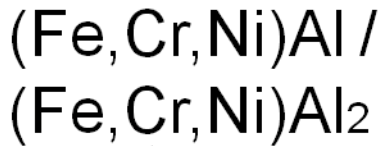
Die Ergebnisse der Untersuchungen an der Legierung 1.4845 sind bezüglich der gebildeten Phasen fast ausnahmslos auf den Werkstoff **1.4862** zu übertragen. Lediglich die Schichtdicken variieren (Bild 7.12). Bei **900°C** ist kaum ein Einfluss bezüglich des Aluminiumgehalts zu erkennen, bei **950°C** ist der Einfluss erkennbar, es kommt jedoch wiederum zur Rissbildung. Bei **1000°C** bildet sich bei 5%Al-Anteil im Randbereich eine Zone aus zwei Phasen  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}/(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}_2$ . Der überwiegende Bereich der Diffusionschichten besteht wiederum aus  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ . Die Probe mit 10%Al-Anteil zeigt ähnliche Phasenbildung und -verteilung wie bei 950°C. Bild 7.13 und Bild 7.14 zeigen exemplarisch die Befunde.



**Bild 7.12:** Ermittelte Schichtdicken der Phasen nach Pulverpackbeschichtung von 1.4862 bei verschiedenen Al-Gehalten des Pulvers und Temperaturen

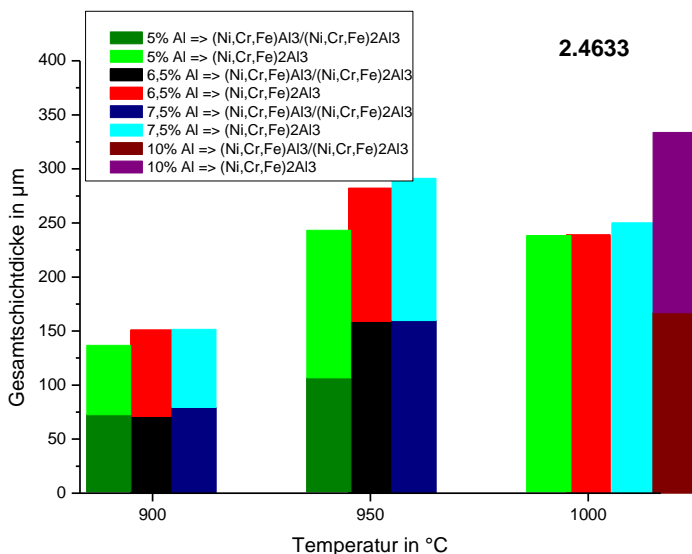


**Bild 7.13:** Phasenausbildung bei 900°C (a) und 950°C (b) beim Werkstoff 1.4862; bei 950°C ist eine tiefere Diffusionszone zu erkennen, es kommt allerdings im Randbereich zur Rissbildung



**Bild 7.14:** Phasenausbildung bei 1000°C beim Werkstoff 1.4862; a) mit 5%Al bildet sich eine Zone aus  $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}/(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}_2$ ; b) mit 10%Al kommt es zur Ausbildung der gleichen Phasen wie bei 950°C

Bei der Nickelbasislegierung **2.4633** bildet sich bei **900 und 950°C** an der Oberfläche eine zweiphasige Zone bestehend aus  $(\text{Ni,Cr,Fe})\text{Al}_3$  und  $(\text{Ni,Cr,Fe})_2\text{Al}_3$ , welche darunter in eine reine  $(\text{Ni,Cr,Fe})_2\text{Al}_3$ -Schicht übergeht (Bild 7.16). Der Einfluss des Aluminiumgehalts ist nicht sehr stark, es werden nur geringfügig tiefere Diffusionsschichten mit steigendem Gehalt erzielt (Bild 7.15). Deutlich ist der Einfluss der Temperatur erkennbar; bei 950°C werden ca. 100µm tiefere Schichten erzeugt. Bei 7,5%Aluminium kommt es zudem zum Auftreten von Rissen (Bild 7.17). Bei **1000°C** bildet sich eine durchgehende  $(\text{Ni,Cr,Fe})_2\text{Al}_3$ -Schicht aus (Bild 7.18a). Lediglich bei 10%Al-Gehalt kommt es weiterhin zur Ausbildung zweier Zonen (Bild 7.18b).



**Bild 7.15:** Ermittelte Schichtdicken der Phasenzonen nach Pulverpackbeschichtung von 2.4633 bei verschiedenen Al-Gehalten des Pulvers und Temperaturen

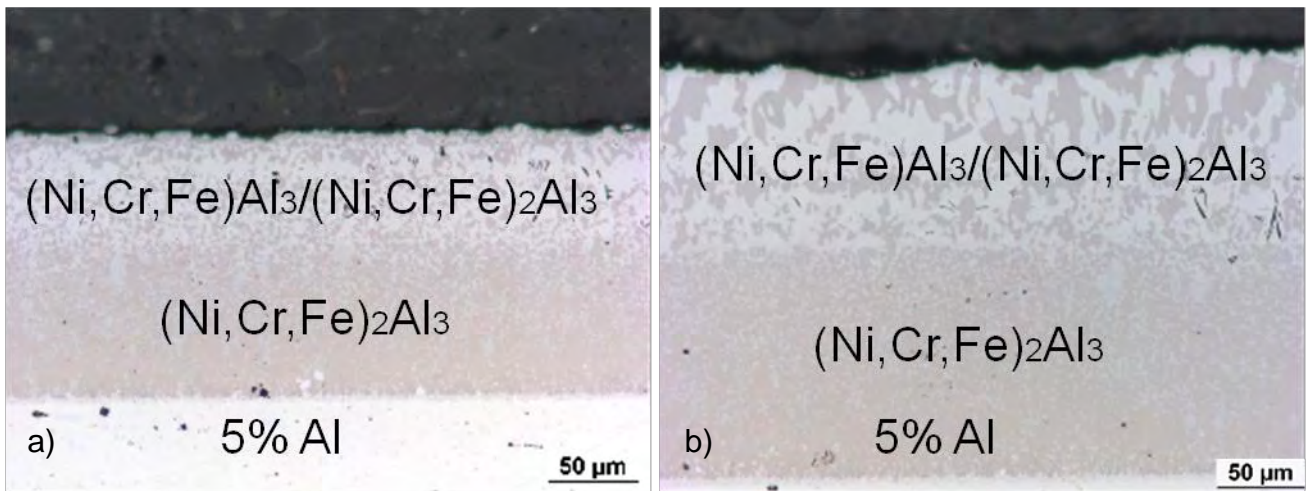


Bild 7.16: Phasenausbildung bei 900°C (a) und 950°C (b) beim Werkstoff 2.4633; bei 950°C ist eine tiefere Diffusionszone zu erkennen

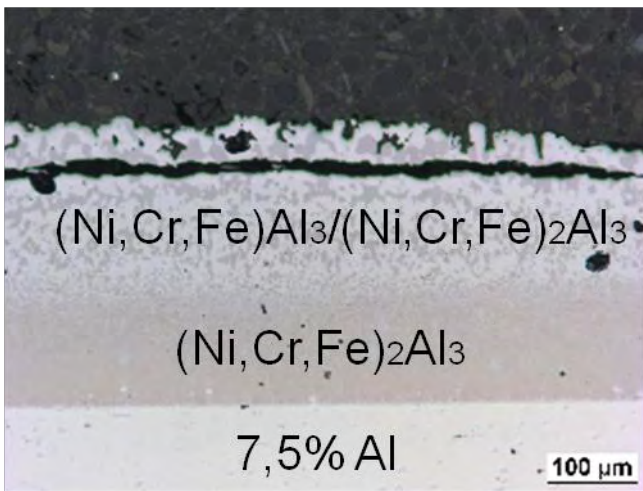


Bild 7.17: Bei 7,5%Al-Gehalt und 950°C kommt es zur Rissbildung im Randbereich, Werkstoff 2.4633

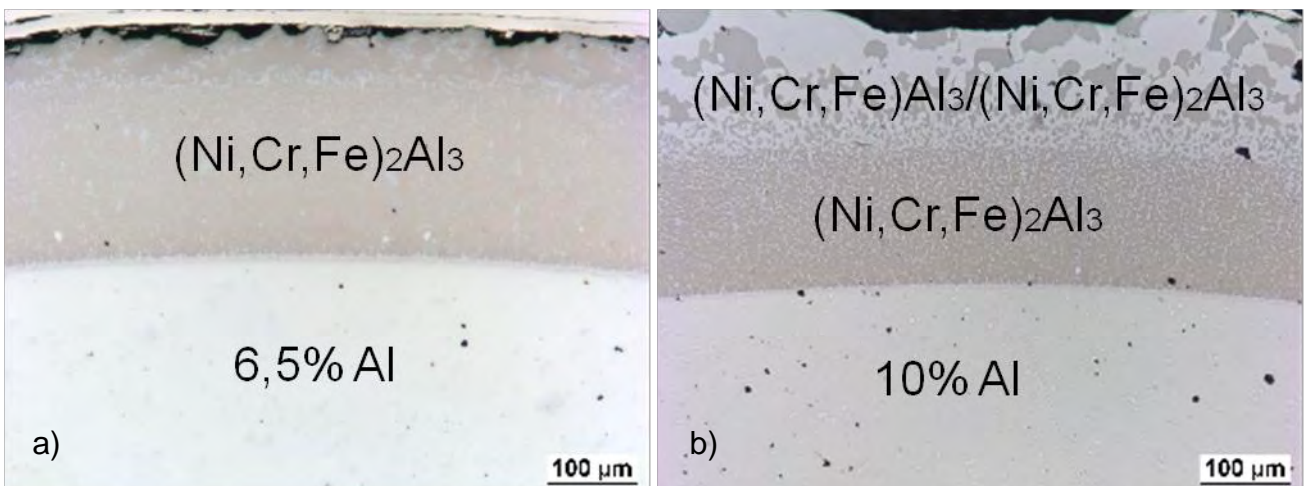


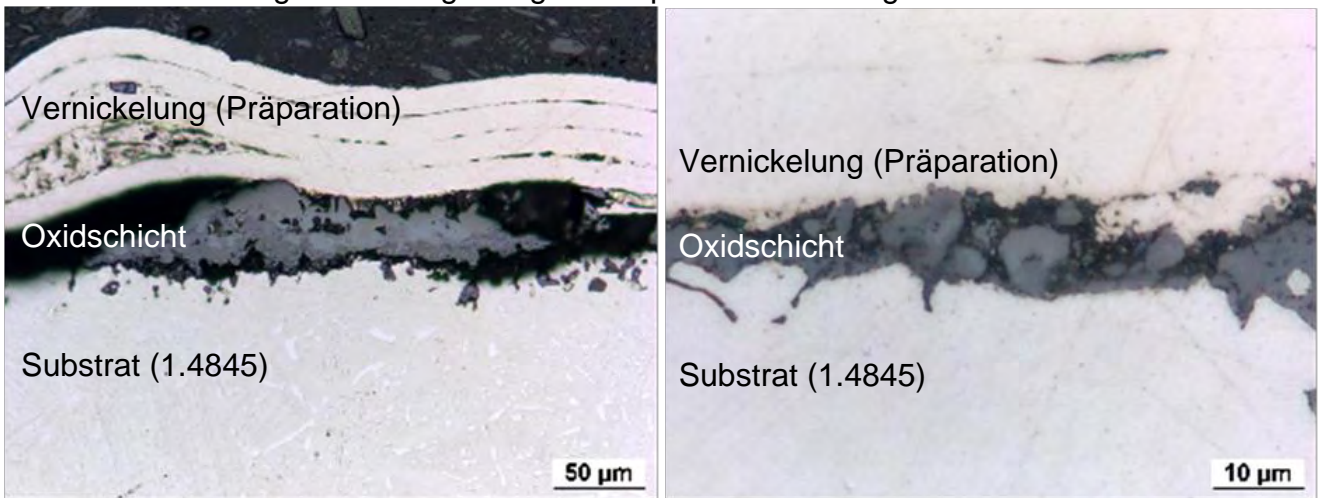
Bild 7.18: Phasenausbildung bei 1000°C beim Werkstoff 2.4633; a) mit 6,5%Al bildet sich eine durchgehende  $(Ni,Cr,Fe)_2Al_3$ -Schicht; b) mit 10%Al kommt es zur Ausbildung der gleichen Phasen wie bei 950°C

Für die Korrosionsuntersuchungen wurde aufgrund dieser Ergebnisse für alle Werkstoffe eine Beschichtungstemperatur von 1000°C gewählt. Dies sind die Systeme mit durchgehend

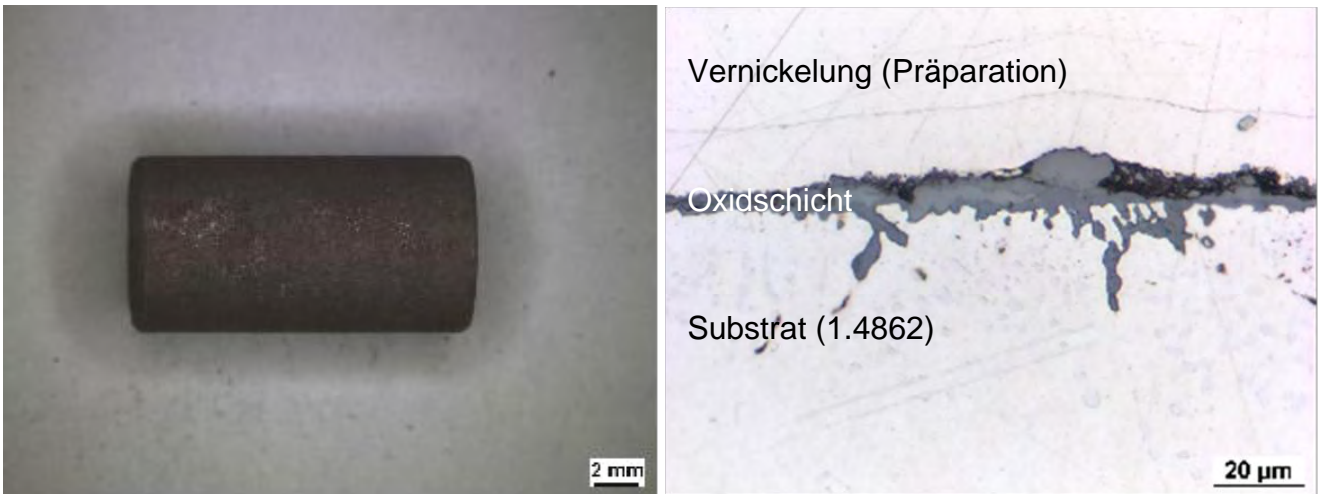
homogenen Schichten. Zudem treten, von 10%Al abgesehen, keine großen Bereiche mit unterschiedlichen Phasen auf, was aufgrund unterschiedlicher Ausdehnungskoeffizienten hinderlich wäre.

### 7.3.3 Korrosionsuntersuchungen der Austenitite 1.4845, 1.4862 und der Nickelbasislegierungen 2.4633 und 2.4856

Bei Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h zeigen die **unbeschichteten, austenitischen** Werkstoffe Oxidschichtbildung und feine Abplatzungen (Bild 7.19 und Bild 7.20). Das Substratmaterial wird in einem ersten Schritt oxidiert. Da die Oxidschicht nur lose am Werkstoff haftet kommt es in Folge zur Abplatzung und der erneute Angriff der Umgebungsatmosphäre kann erfolgen.

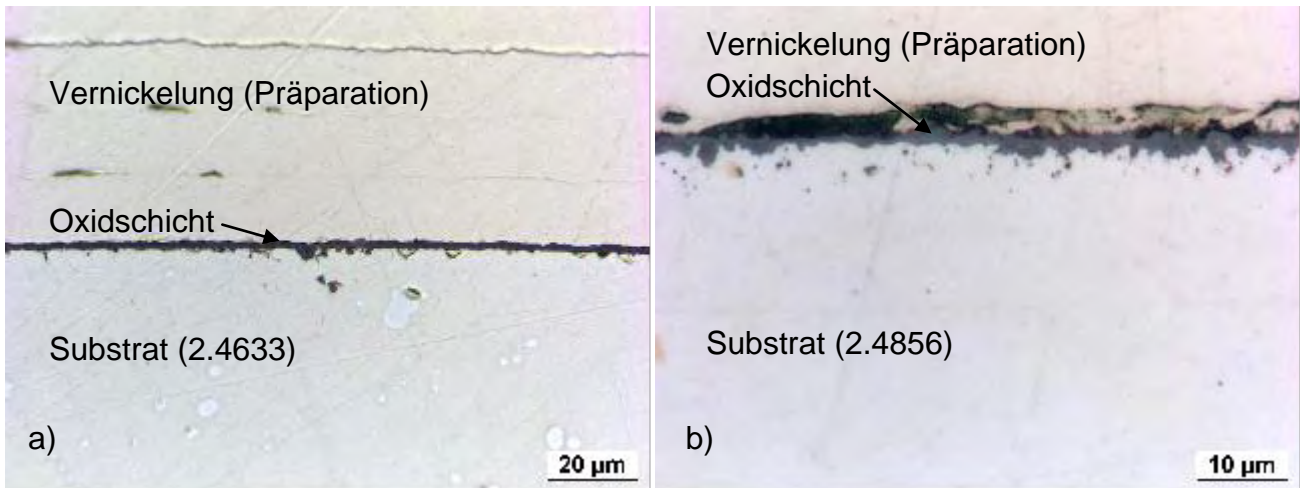


**Bild 7.19: Lose Oxidschichtbildung und feine Abplatzungen am unbeschichteten Werkstoff 1.4845 nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h**



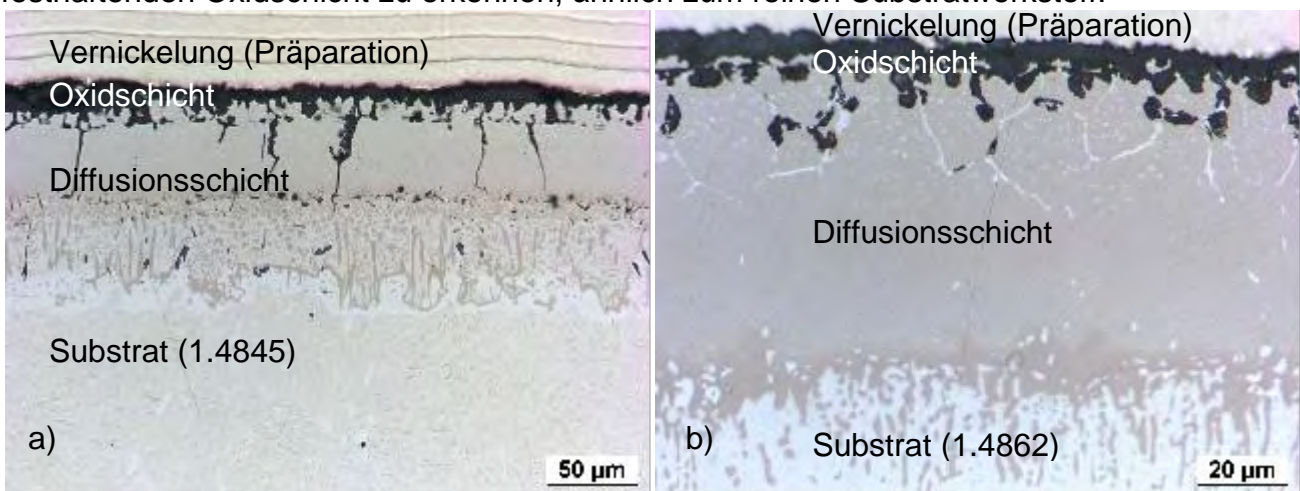
**Bild 7.20: Lose Oxidschichtbildung und feine Abplatzungen am unbeschichteten Werkstoff 1.4862 nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h**

Die Nickelbasislegierungen **2.4633 und 2.4856** weisen dagegen nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h durchgehende, sehr dünne und fest haftende Oxidschichten auf (Bild 7.21). Bei diesen Werkstoffen tritt nur eine geringe Schädigung auf, sie sind gegen die gewählten Umgebungsbedingungen beständig.

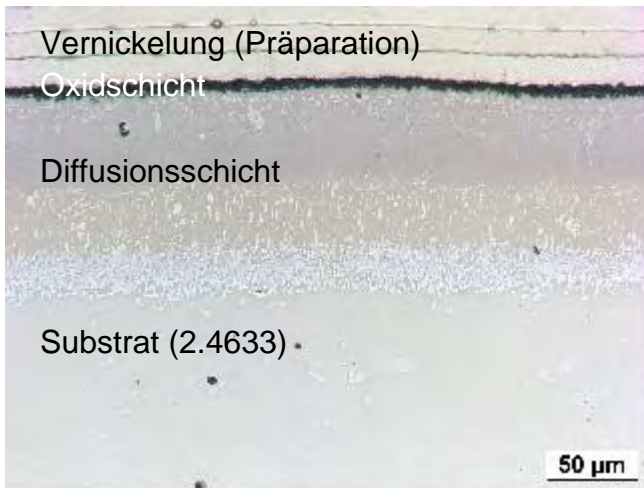


**Bild 7.21: Durchgehende, fest haftende Oxidschichten an den unbeschichteten Werkstoffen 2.4633 (a) und 2.4658 (b) nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h**

Im Vergleich zu den unbeschichteten Proben zeigen die beschichteten sehr gut die Tiefe der durch die Angriffsatmosphäre hervorgerufenen Schädigung. Hier kommt es nicht zu Abplatzungen sondern zur Ausbildung einer porösen Zone im Randbereich und teilweise zu Rissbildung. Das Verhalten ist stark abhängig vom Aluminiumgehalt, welcher bei der Pulverpackbeschichtung verwendet wurde sowie vom Grundwerkstoff. So kommt es bei den **austenitischen** Werkstoffen mit **5%Al**-Beschichtung (Bild 7.22) zur Bildung einer Oxidschicht. Darunter findet sich ein 10-20µm breiter Bereich mit Poren. Die restliche Diffusionsschicht ist unbeschädigt, allerdings finden sich tiefgehende Risse vom Rand der Probe durch die Schicht bis in die Nähe des Grundwerkstoffs. Sowohl die Poren als auch die Risse sind mit  $Al_2O_3$  gefüllt und es konnte kein Chlor oder Schwefel mittels Mikro-sondenanalyse nachgewiesen werden. Diese Elemente finden sich nur auf der Oxidschicht. Das bedeutet, dass nach einer gewissen Zeit die durch die Umgebungsatmosphäre gebildeten Poren durch die Ausbildung von  $Al_2O_3$  geschlossen werden und eine fort-schreitende Schädigung verhindert wird. Beim Werkstoff **2.4633** (Bild 7.23) ist lediglich die Ausbildung einer dünnen, festhaftenden Oxidschicht zu erkennen, ähnlich zum reinen Substratwerkstoff.



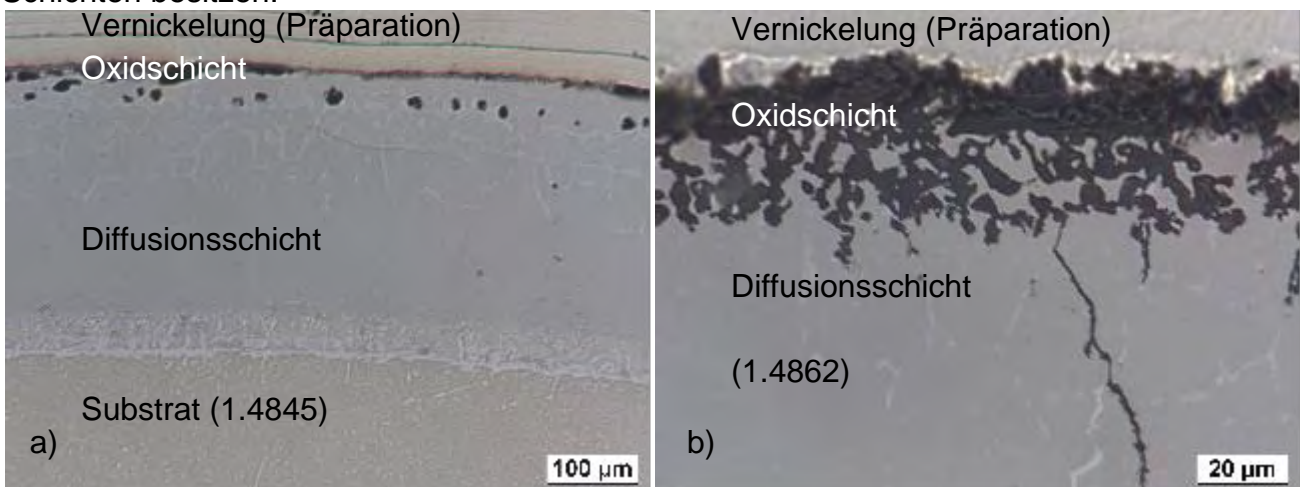
**Bild 7.22: Schädigung der 5%Al-beschichteten, austenitischen Proben nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h; Es kommt zur Ausbildung einer Oxidschicht, darunter finden sich Poren und Rissbildung; (a) 1.4845, (b) 1.4862**



**Bild 7.23:** Mit 5%Al beschichtete Nickelbasisprobe 2.4633 nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h; es kommt zur Ausbildung einer dünnen, festhaftenden Oxidschicht ähnlich dem reinen Substratwerkstoff

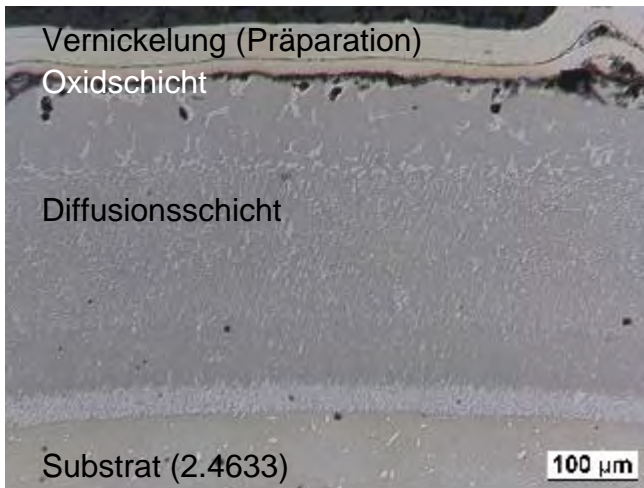
Bei 7,5%Al-beschichteten Proben finden sich nach 1000h beim Werkstoff **1.4845** wiederum eine Oxidschicht mit darunterliegenden Poren bis ca.  $20\mu m$ . Im Gegensatz zu 5%Al sind hier allerdings keine Risse zu finden (Bild 7.24a). Bei **1.4862** finden sich unter der Oxidschicht sehr kleine Poren und teilweise ist Rissbildung zu erkennen (Bild 7.24b). Bei beiden Proben konnte wiederum nur  $Al_2O_3$  und kein Chlor oder Schwefel in der Beschichtung nachgewiesen werden. Bei **2.4633** finden sich im Gegensatz zu 5%Al vereinzelt Poren unter der Oxidschicht (Bild 7.25). Diese sind jedoch wiederum mit  $Al_2O_3$  gefüllt.

Im Vergleich zu den 5 und 7,5%Al-beschichteten Proben zeigen die 10%Al-Proben eine erhebliche Schädigung. Bei allen drei Werkstoffen finden sich tiefgehende Schädigungen durch Porenbildung. Die Schädigung tritt allerdings nur in der äußeren Zone auf, welche wie im vorhergehenden Abschnitt beschrieben, die aluminiumreichen (Fe,Cr,Ni) $Al_3$ -Phasen beinhalten. Die aluminiumarmen (Fe,Cr,Ni)Al-Phasen bleiben als Gerüst stehen. Die tiefer liegenden ebenfalls aluminiumarmen (Fe,Cr,Ni)Al-Phasen sind nicht angegriffen. Das bedeutet, dass die vorhandenen Phasen einen erheblichen Einfluss auf die Beständigkeit der Schichten besitzen.

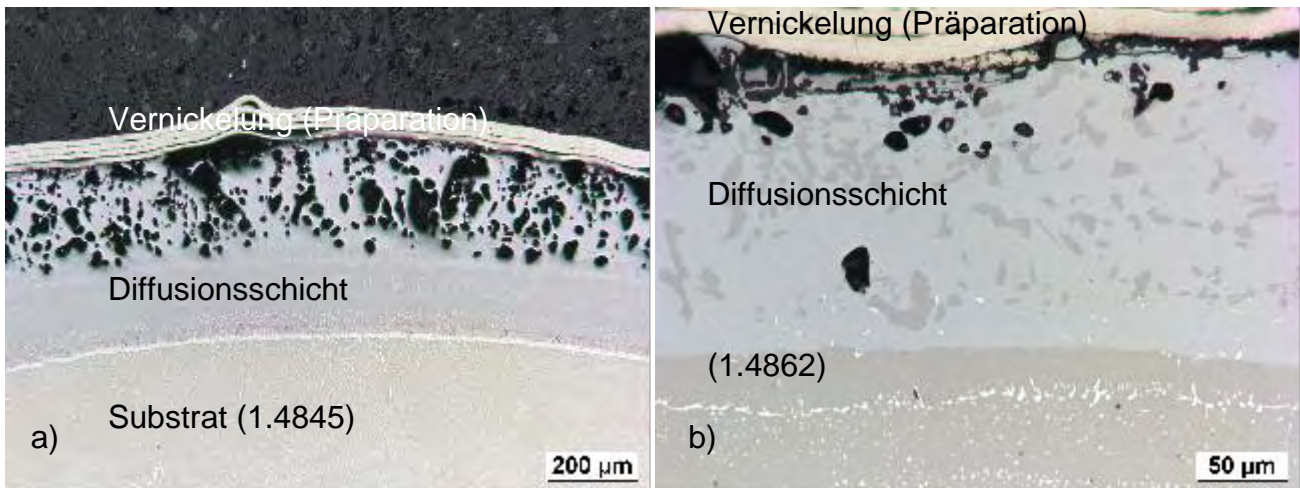


**Bild 7.24:** Schädigung der 7,5%Al-beschichteten, austenitischen Proben nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h; Es kommt zur Ausbildung einer Oxidschicht, darunter finden sich Poren und Rissbildung; (a) 1.4845, (b) 1.4862

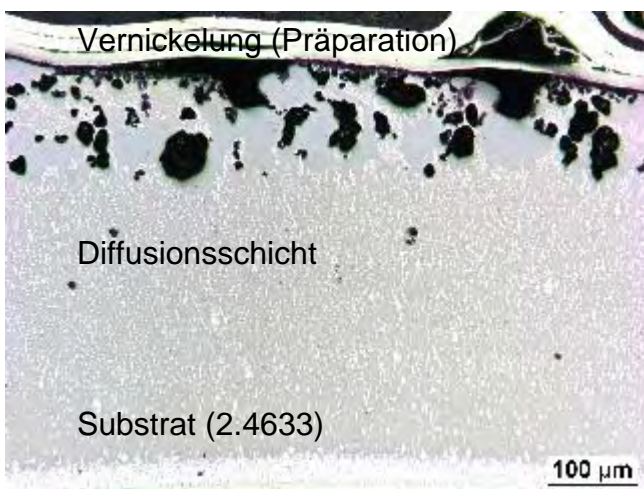




**Bild 7.25:** Mit 7,5%Al beschichtete Nickelbasisprobe 2.4633 nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3$  HCl –  $1,3g/m^3$   $SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h; es kommt zur Ausbildung einer dünnen Oxidschicht ähnlich dem reinen Substratwerkstoff, darunter finden sich vereinzelt Poren

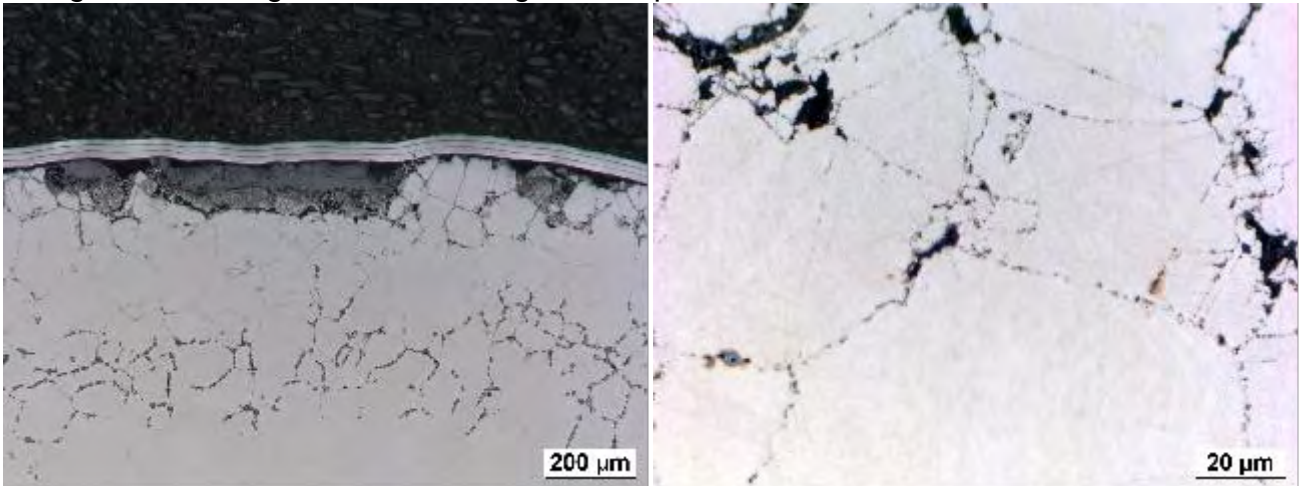


**Bild 7.26:** Tiefgehende Schädigung durch Porenbildung der äußeren,  $(Fe,Cr,Ni)Al_3$ -Phasenreichen Randzone; die aluminiumarmen  $(Fe,Cr,Ni)Al$ -Phasen bleiben als Gerüst bestehen und sind tieferliegend nicht vom korrosiven Angriff beschädigt; (a) 1.4845, (b) 1.4862

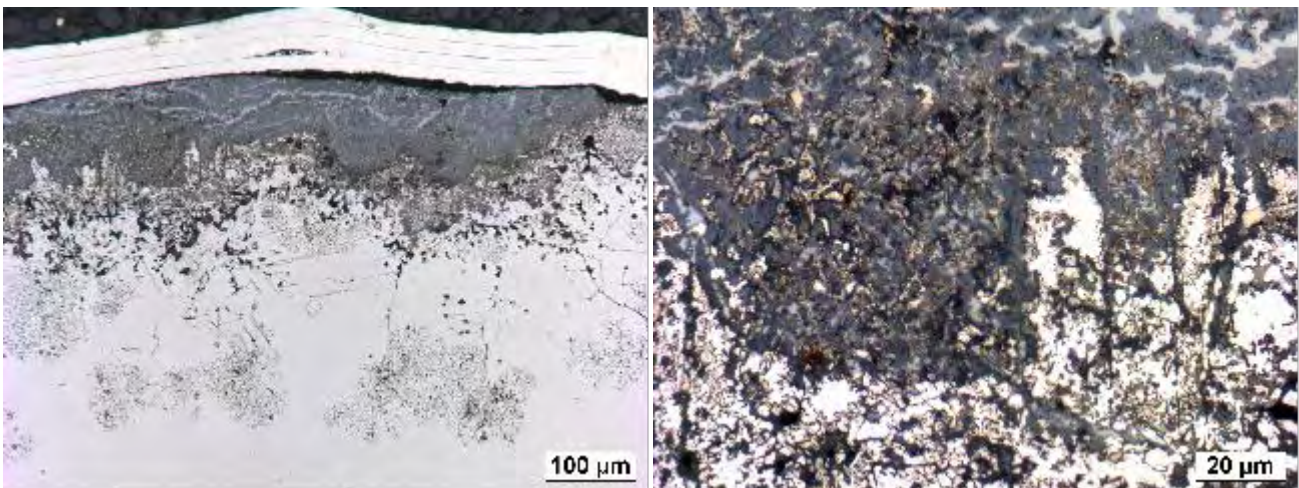


**Bild 7.27:** Tiefgehende Schädigung durch Porenbildung der äußeren,  $(Fe,Cr,Ni)Al_3$ -Phasenreichen Randzone; die aluminiumarmen  $(Fe,Cr,Ni)Al$ -Phasen bleiben als Gerüst bestehen und sind tieferliegend nicht vom korrosiven Angriff beschädigt; Werkstoff 2.4633

Bei den Auslagerungen in Salzschnmelze ( $14\text{NaCl} - 13\text{KCl} - 27\text{K}_2\text{SO}_4 - 16\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} - 30\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) bei  $600^\circ\text{C}$  nach 1000h zeigen sich bei allen unbeschichteten, **austenitischen** und **Nickelbasiswerkstoffen** eine mehrere hundert Mikrometer tiefgehende Schädigung. Außen finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundmaterials, darunter je nach Werkstoff Porenbildung und/oder Korrosion entlang der Korngrenzen. Mittels Mikrosonde sind in allen Fällen die Ionen der Salze im geschädigten Bereich nachweisbar. Eine genaue Abstufung der Werkstoffe bezüglich Korrosionsbeständigkeit ist jedoch aufgrund des sehr unterschiedlichen Angriffs an den Proben und der unterschiedlichen korrosiven Wirkung nicht anzugeben. Die folgenden Bilder zeigen exemplarisch die beschriebenen Befunde.



**Bild 7.28:** Tiefgehende Schädigung beim Werkstoff 1.4845 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei  $600^\circ\text{C}$  für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Korrosion entlang der Korngrenzen



**Bild 7.29:** Tiefgehende Schädigung beim Werkstoff 1.4862 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei  $600^\circ\text{C}$  für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Porenbildung und Korrosion entlang der Korngrenzen

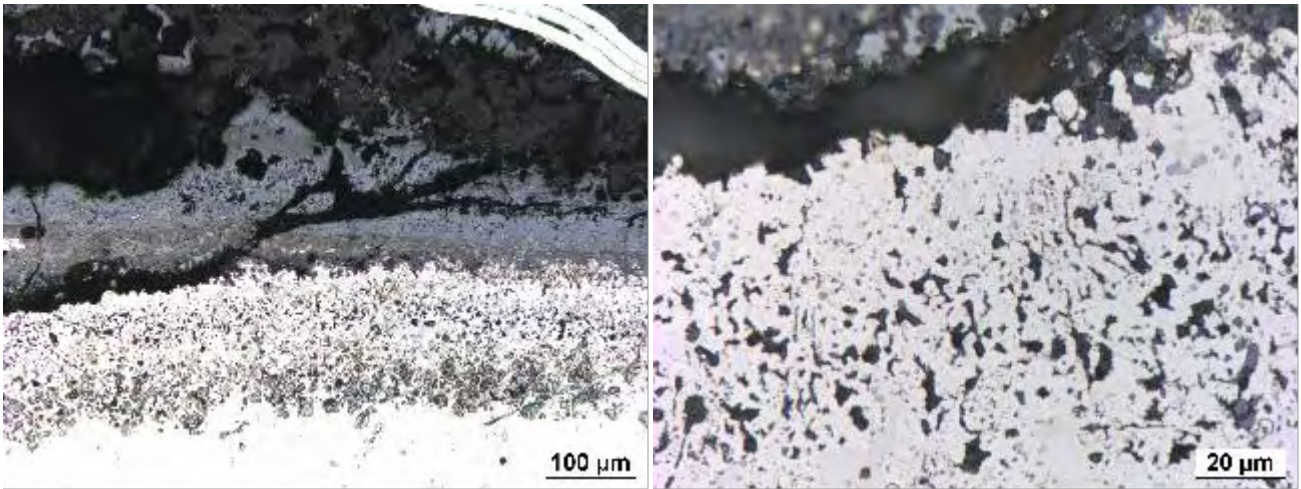


Bild 7.30: Tiefgehende Schädigung beim Werkstoff 2.4633 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Korrosion durch Porenbildung

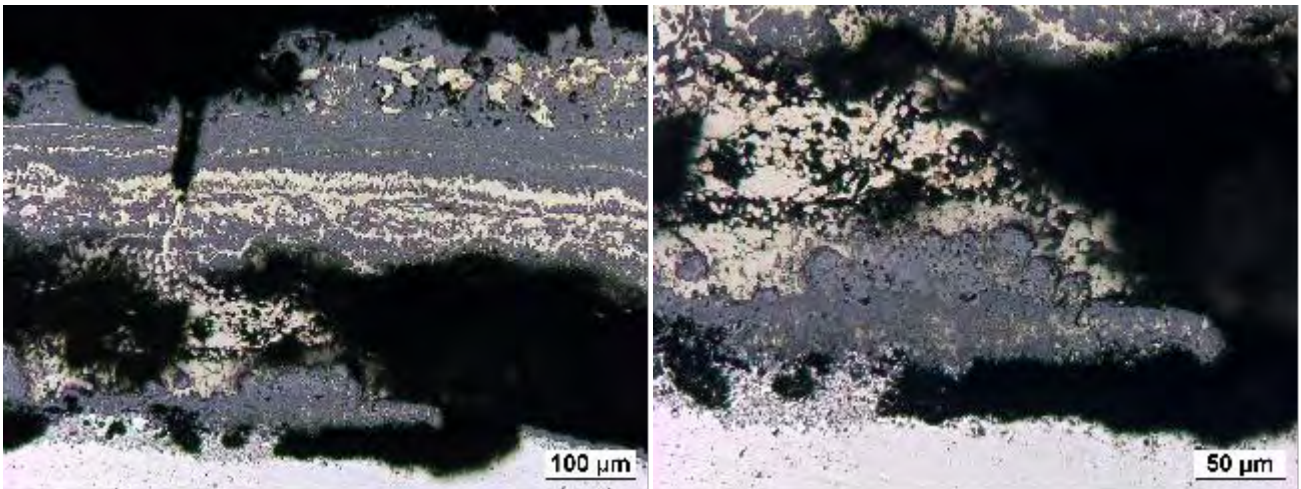


Bild 7.31: Tiefgehende Schädigung beim Werkstoff 2.4856 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Korrosion durch Porenbildung

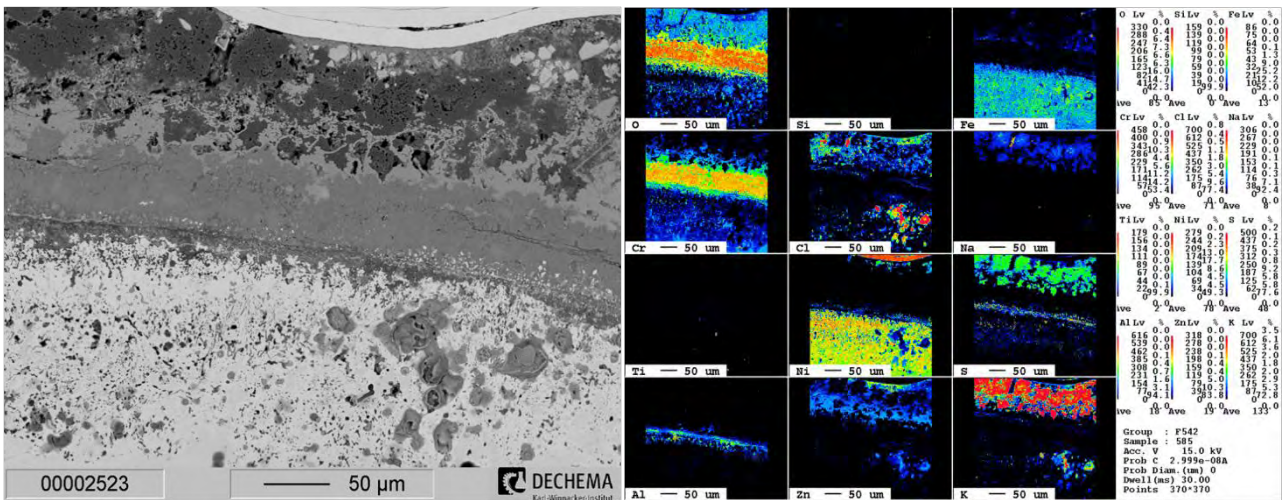
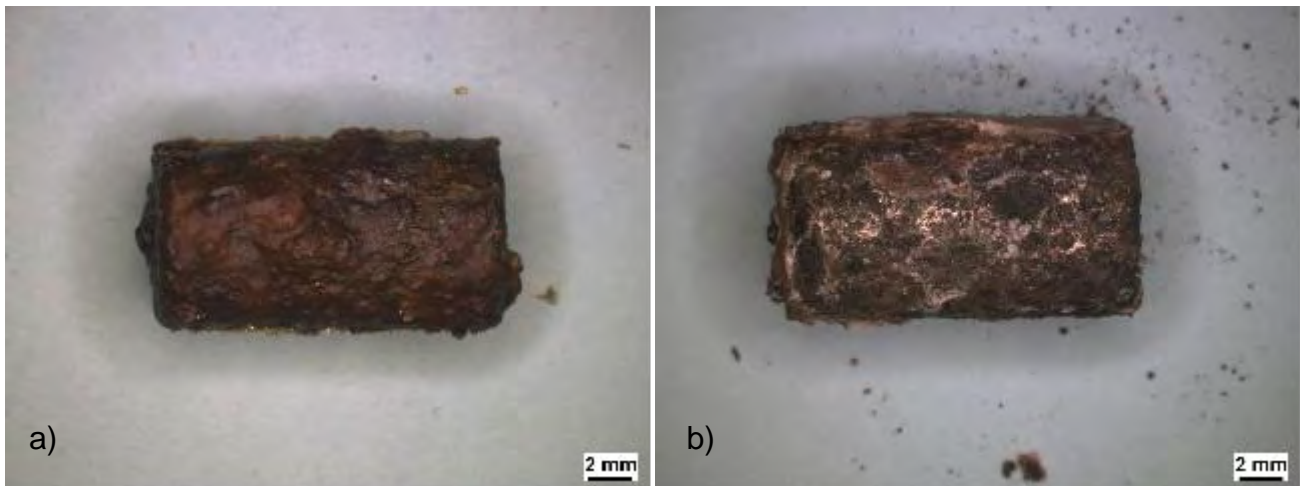
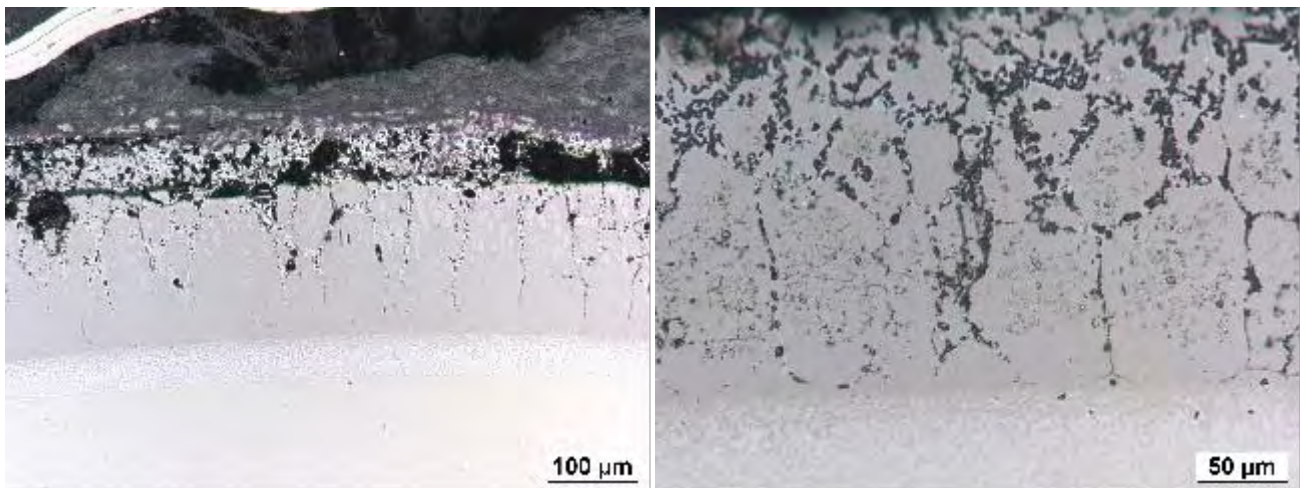


Bild 7.32: Mikrosondenaufnahme des Werkstoffs 2.4633 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 1000h; in den geschädigten Bereichen sind die Ionen der Salze nachzuweisen

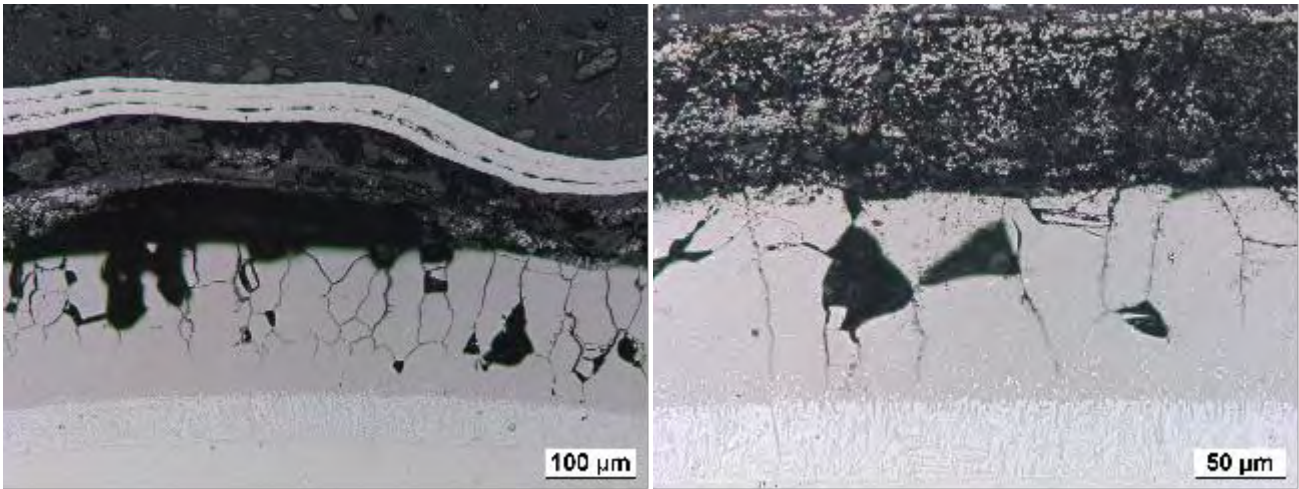
Bei den mit Aluminium pulverpackbeschichteten Proben finden sich prinzipiell dieselben Korrosionserscheinungen wie bei den unbeschichteten. Jedoch ist für **alle drei Werkstoffe** die Schädigungstiefe wesentlich geringer. Bei keinem untersuchten Schichtsystem wurde das Substratmaterial angegriffen. Das bedeutet, dass die Schädigung kleiner als die Diffusionstiefe in einer Größenordnung von  $<200\mu\text{m}$  ist. Am beständigsten zeigte sich der Werkstoff 2.4633 mit Beschichtung. Die beschriebenen Gegebenheiten sind in den nachfolgenden Bildern dargestellt.



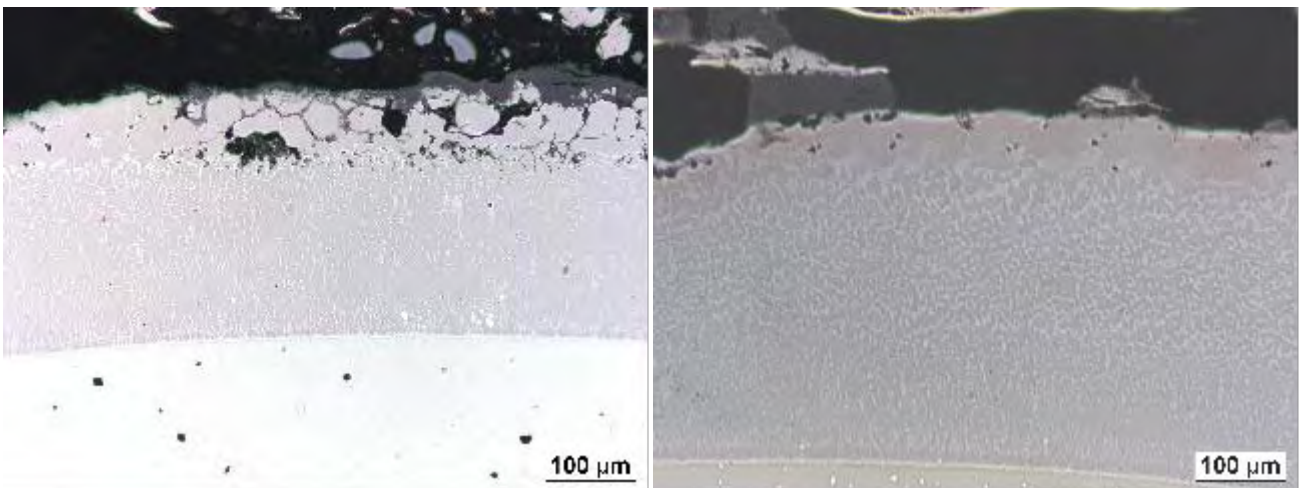
**Bild 7.33: Diffusionsbeschichtete Proben nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C nach 1000h nach dem Entfernen aus den Tiegeln; a) 1.4845, b) 2.4633**



**Bild 7.34: Schädigung beim Werkstoff 1.4845 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Korrosion entlang der Korngrenzen; das Grundmaterial ist noch nicht geschädigt; a) 5%Al, b) 7,5%Al**



**Bild 7.35: Schädigung beim Werkstoff 1.4862 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Korrosion entlang der Korngrenzen; das Grundmaterial ist noch nicht geschädigt; a) 7,5%Al, b) 5%Al**



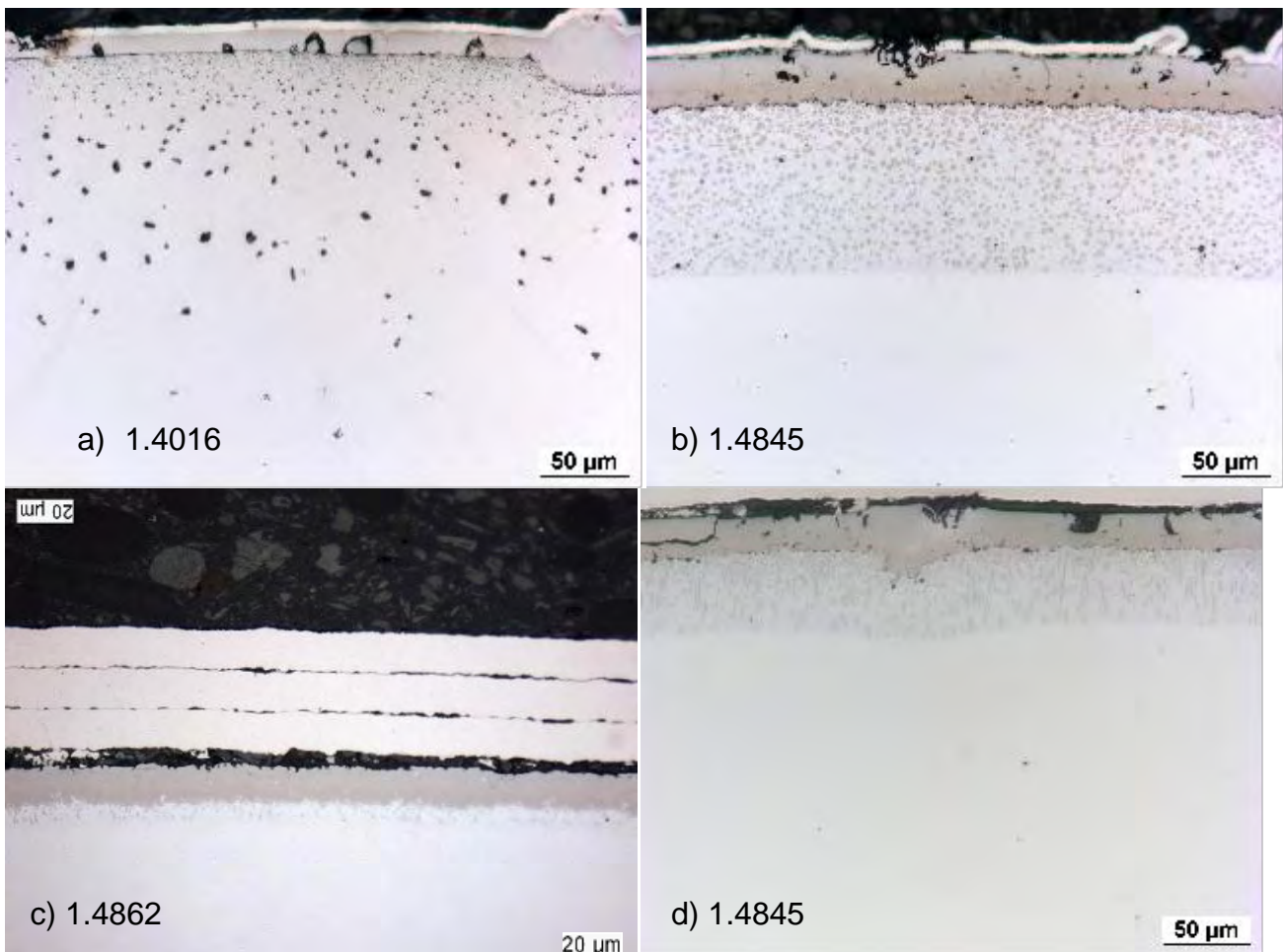
**Bild 7.36: Schädigung beim Werkstoff 2.4633 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei 600°C für 1000h; am Rand finden sich Salzschnmelzereste mit Resten des Grundwerkstoffs, darunter im Wesentlichen Korrosion entlang der Korngrenzen; das Grundmaterial ist noch nicht geschädigt; a) 7,5%Al, b) 5%Al**

Die bei 1000°C mit 5 oder 7,5%Al beschichteten Proben zeigen somit im Labor sowohl gute Hochtemperaturkorrosions- als auch Heißgaskorrosionsbeständigkeit.

### 7.3.4 Kombinierte Al-Cr-Beschichtungen

Erste Versuche mit einem gestuften Diffusionsprozess (3h bei 700°C und 5h bei 1000°C), welcher gewählt wurde um dem niedrigschmelzenden Aluminium die Möglichkeit zu geben in das Substrat einzudiffundieren, zeigen für alle Werkstoffe eine ungleichmäßige Diffusionsschichtbildung mit Löchern und Einschlüssen von Pulverresten. Letzteres deutet auf eine Auswärtsdiffusion der Elemente des Substrats hin. Deshalb erfolgten anschließend Versuche mit einstufigen Prozessen und hohen Diffusionstemperaturen (900 und 1000°C), damit die Aktivität der Beschichtungselemente erhöht ist. Dies resultiert allerdings in sehr dünnen Schichten (ca. 20µm) mit teilweise immer noch Einschlüssen bei 900°C und ungleichmäßigen, dünnen Schichten mit ebenfalls Pulvereinschlüssen und Rissen bei 1000°C. Da keine Aussicht auf eine im Zeitrahmen des Projektes erzielbare, homogene und

ausreichend dicke Diffusionsschicht erkennbar war, wurde vom projektbegleitenden Ausschuss beschlossen, diese kombinierte Schichtabscheidung nicht weiter zu verfolgen. Exemplarisch zeigen die folgenden Bilder die geschilderten Befunde.

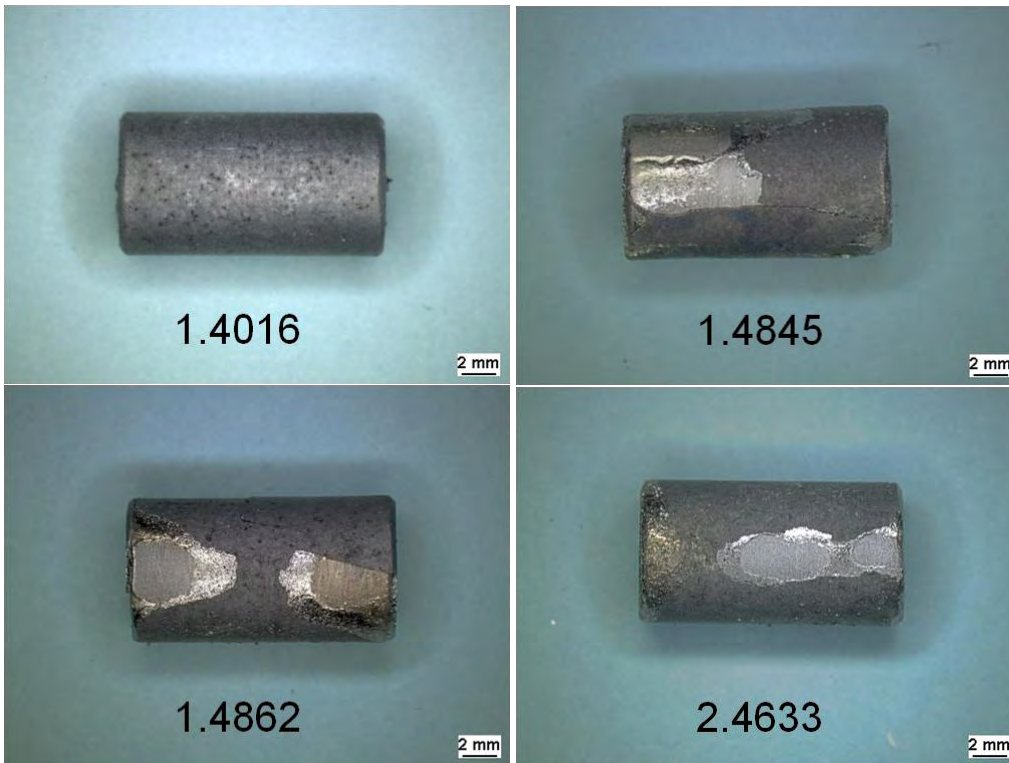


**Bild 7.37: Exemplarische Darstellung der Al-Cr-Pulverpackbeschichtungen; außen ist jeweils Nickel von der Präparation zu sehen, darunter die Diffusionsschicht und der Substratwerkstoff**

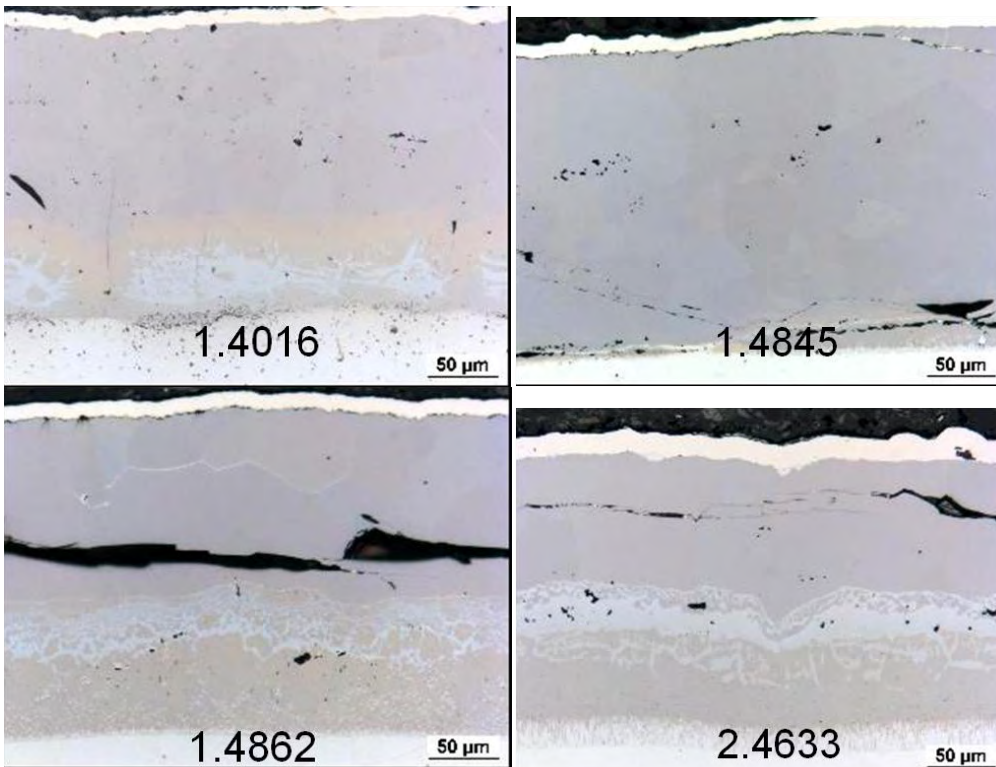
- a) Ungleichmäßige Beschichtung und Einschlüsse nach der Beschichtung im Zweistufenprozess (3h, 700°C und 5h, 1000°C); Unter der Diffusionszone kommt es bei diesem Werkstoff (1.4016) zur Nitridbildung
- b) Pulvereinschlüsse und Risse nach der Beschichtung im Zweistufenprozess (3h, 700°C und 5h, 1000°C); Werkstoff 1.4845
- c) Sehr dünne Ausbildung einer Diffusionsschicht bei 900°C und 6h; Werkstoff 1.4862
- d) Ungleichmäßige Schichtbildung, Risse und Pulvereinschlüsse bei 1000°C und 6h; Werkstoff 1.4845

#### 7.4 Galvanische Vernickelung und Pulverpackverfahren

Die galvanische Vernickelung (24h) mit anschließendem Pulverpackverfahren (10%Al, 900°C, 5h) führt bei den Austeniten und der Nickelbasislegierung zu großflächigen Abplatzungen und Rissbildung. Beim ferritischen Werkstoff bildet sich hingegen eine homogene Schicht ohne größere Rissbildung aus (Bild 7.38 und Bild 7.39). Aufgrund dieser Ergebnisse wurde diese Verfahrenskombination für 1.4845, 1.4862 und 2.4633 als nicht zielführend betrachtet und es erfolgten keine weiteren Tests. Für 1.4016 wurde diese Kombination als aussichtsreich betrachtet und es erfolgten weitere Untersuchungen.

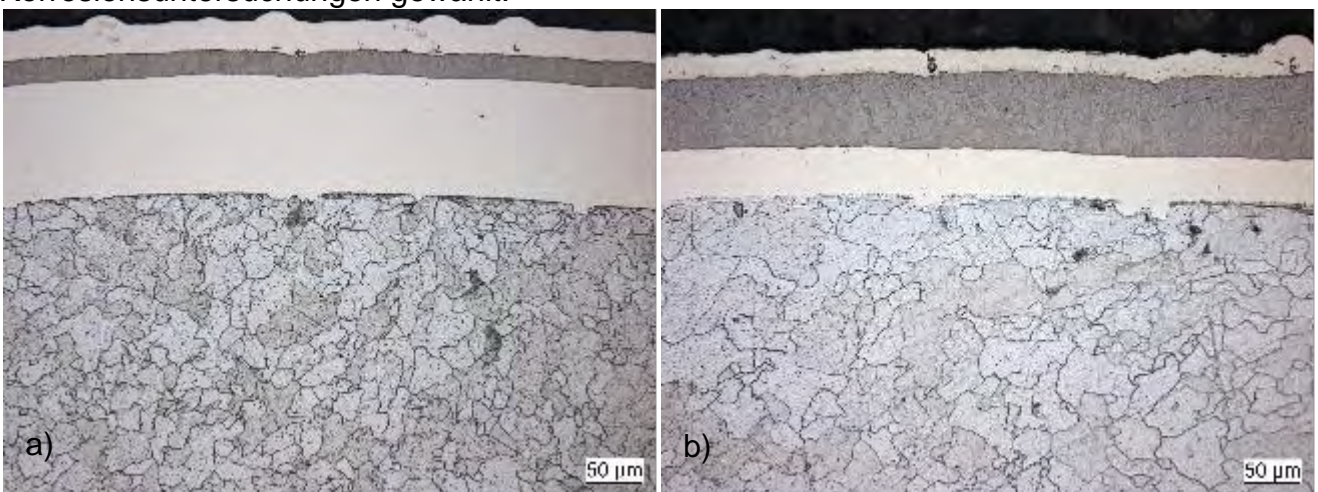


**Bild 7.38:** Rissfreie Beschichtung bei 1.4016 und großflächige Abplatzungen bei den Werkstoffen 1.4845, 1.4862 und 2.4633 nach galvanischer Vernickelung (24h) und anschließendem Pulverpacken (10%Al, 900°C, 5h)

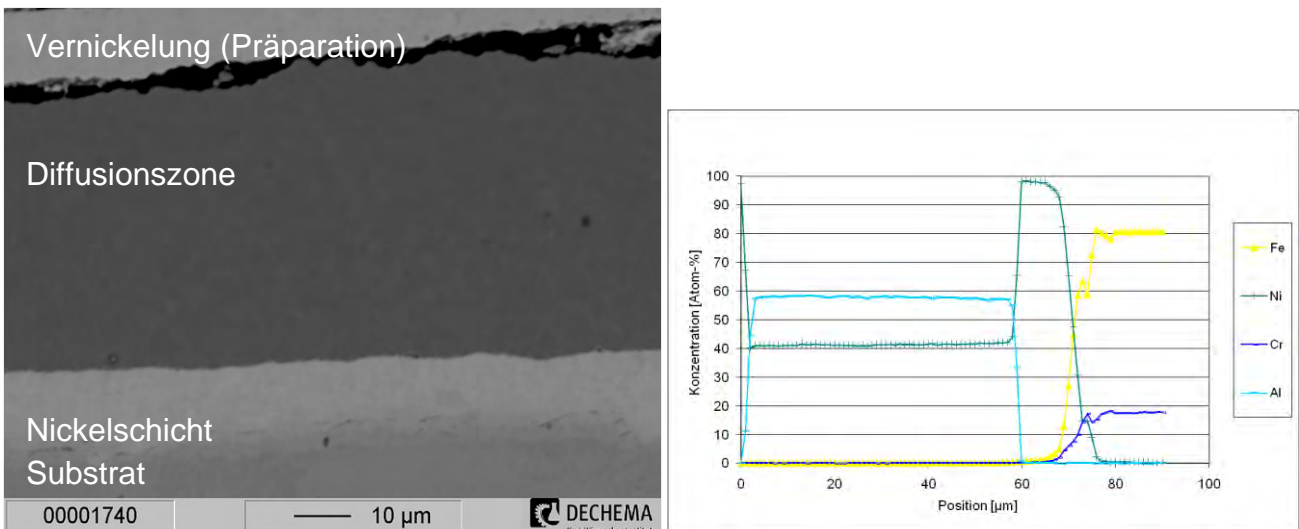


**Bild 7.39:** Homogene Beschichtung bei 1.4016 und starke Rissbildung bei den Werkstoffen 1.4845, 1.4862 und 2.4633 nach galvanischer Vernickelung (24h) und anschließendem Pulverpacken (10%Al, 900°C, 5h); Außen ist jeweils Nickel von der Präparation zu sehen, darunter die Diffusionsschicht und das Substrat

Da einerseits der Ferrit bei hohen Temperaturen zur Kornvergrößerung neigt und andererseits bei 900°C noch keine durchgehend rissfreie Schichten erzeugt werden, wurde in Folge die Diffusionstemperatur gesenkt. Dies führt bei 700 und 600°C zu homogenen rissfreien Schichten (Bild 7.40). Allerdings dringt nur ein gewisser Prozentsatz an Aluminium ein, was auf die geringere Aktivität bei diesen Temperaturen zurückzuführen ist. Das Aluminium diffundiert in das Nickel und es bildet sich eine lokal abgegrenzte Diffusionszone bestehend aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ . Um eine gleichmäßige und durchgehende Ni-Al-Diffusionszone ohne Kornwachstum des Substrates, welches bei 700°C noch erkennbar war, zu erzielen, wurde in Folge die Vernickelungszeit auf 14h und die Temperatur auf 680 bzw 650°C reduziert. So konnte bei beiden Temperaturen eine nahezu durchgehende  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$ -Schicht erzeugt werden (Bild 7.41). Das Schichtsystem mit 650°C Diffusionstemperatur wurde für die Korrosionsuntersuchungen gewählt.



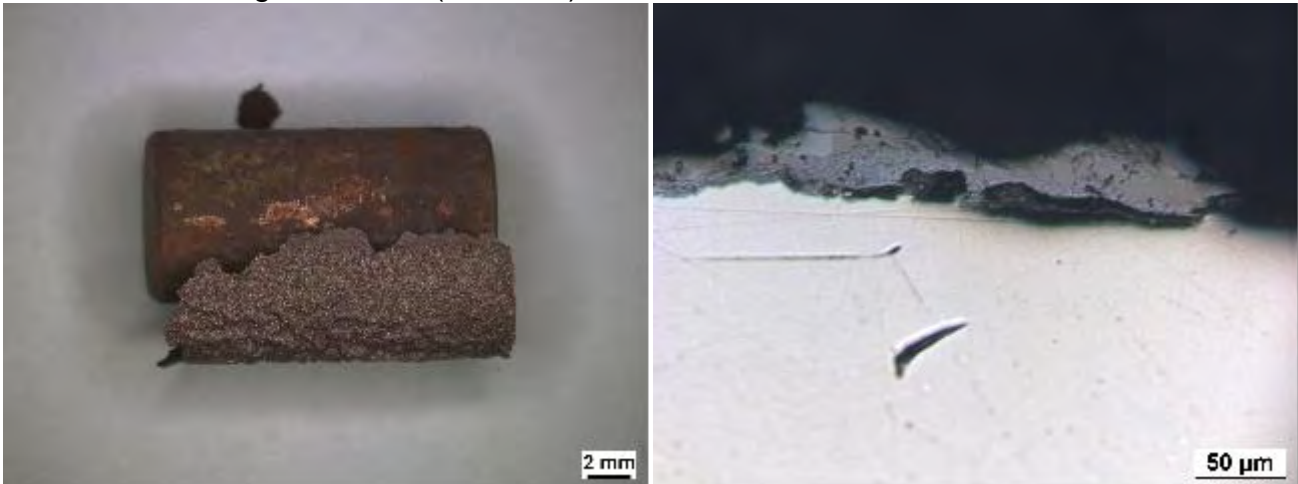
**Bild 7.40:** Geätzte Querschliffe galvanisch vernickelter (24h) und pulvergepackter (10%Al, 5h, 600°C (a) und 700°C (b)) Proben; es bildet sich eine lokal abgegrenzte, homogene Diffusionszone bestehend aus  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$  aus; bei 700°C ist bereits eine leichte Kornvergrößerung zu erkennen



**Bild 7.41:** Mikrosondenaufnahme einer nahezu durchgehenden, homogenen Diffusionsschicht und Konzentrationsverlauf der Elemente über der Schichtdicke (14h galvanische Vernickelung und anschließendes Pulverpacken mit 10%Al, 680°C, 5h); es bildet sich  $\text{Ni}_2\text{Al}_3$

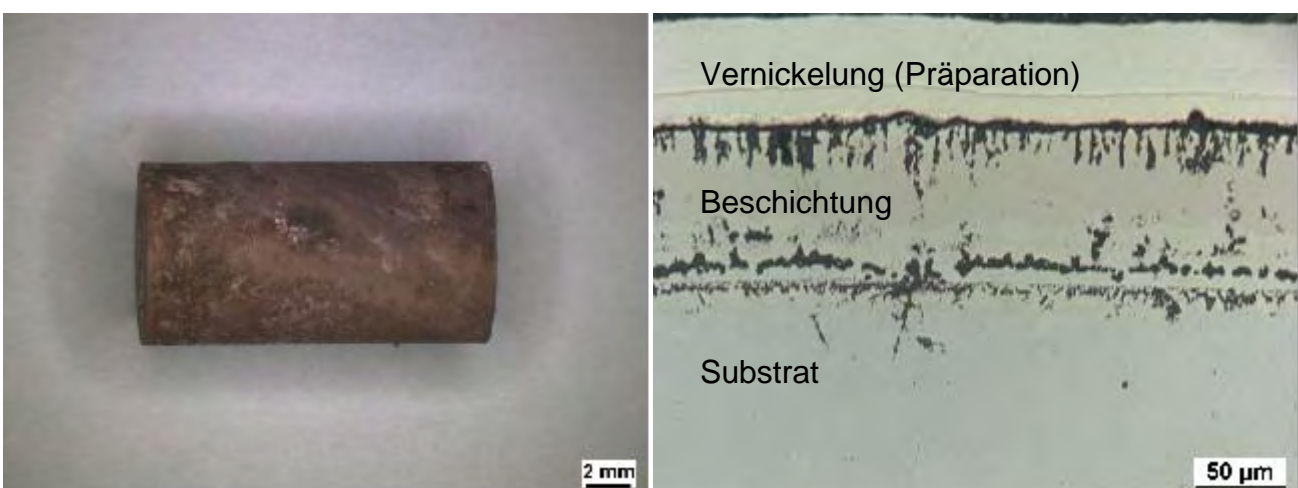


Im **unbeschichteten** Zustand zeigt der Werkstoff **1.4016** bei Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h eine starke Schädigung. Es bildet sich zwar eine Oxidschicht, diese platzt allerdings immer wieder ab und es kommt zu stetigem Materialverlust. Aufgrund der Abplatzungen sieht der Werkstoff an der Oberfläche im Querschliff optisch gut erhalten aus, es ist aber ein ungleichmäßiger Abtrag und lose Oxidschichthaftung erkennbar (Bild 7.42).



**Bild 7.42: Oxidschichtbildung und Abplatzungen beim Werkstoff 1.4016 im unbeschichteten Zustand nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h**

Im Vergleich hierzu zeigt der **beschichtete** Werkstoff bei denselben Prozessbedingungen eine gute Beständigkeit (Bild 7.43). Die Beschichtung ist noch in ihrem Gesamtvolumen erhalten. In der Schicht und zwischen der ehemaligen Vernickelung und dem Substrat kommt es zur Bildung von  $Al_2O_3$ , was in der Mikrosondenaufnahme in Bild 7.44 zu sehen ist. Diese wirkt offensichtlich gegen den korrosiven Angriff der umgebenden Atmosphäre. Chlor ist nur am Rand der Beschichtung nachweisbar (Bild 7.44).



**Bild 7.43: Beständigkeit des Werkstoffs 1.4016 im beschichteten Zustand nach Auslagerung in  $N_2 - 9\%O_2 - 2,5g/m^3 HCl - 1,3g/m^3 SO_2$  bei  $800^\circ C$  nach 1000h**

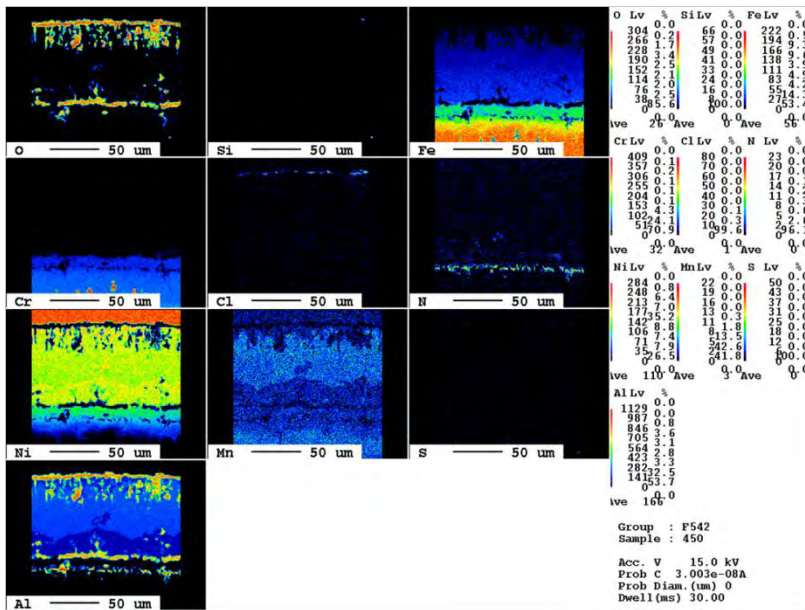


Bild 7.44: Bildung von  $\text{Al}_2\text{O}_3$  in der Beschichtung und zwischen der Beschichtung und dem Substrat; Chlor ist nur am äußersten Rand nachzuweisen

Bei der Korrosion durch Salzschnmelze bei  $600^\circ\text{C}$  und nach 1000h sind keine so deutlichen Unterschiede zwischen beschichtetem und unbeschichtetem Werkstoff erkennbar. Beim **reinen Substratwerkstoff** bildet sich ein mehrere  $100\mu\text{m}$  dicker Bereich, in welchem Oxidschicht- und Salzschnmelzereste nachzuweisen sind. Das darunterliegende Grundmaterial zeigt Auflösungserscheinungen entlang der Korngrenzen. Chlor, Zink, Kalium und Schwefel sind eindeutig nachweisbar. Der beschichtete Werkstoff zeigt teilweise noch Reste einer kompakten Oxidschicht, welche von der Beschichtung herrührt. Das darunterliegende Substrat ist ebenfalls entlang der Korngrenzen angegriffen und zeigt Infiltration von Chlor, Zink, Kalium und Schwefel. Hier findet sich jedoch keine mehrere  $100\mu\text{m}$  dicke Oxid- und Salzschnmelzerestschicht und insgesamt ist der Materialabtrag geringer. Dies bedeutet, dass die Beschichtung den Angriff des Grundwerkstoffs hinauszögert, aber keine vollständige Schutzwirkung gegeben ist.

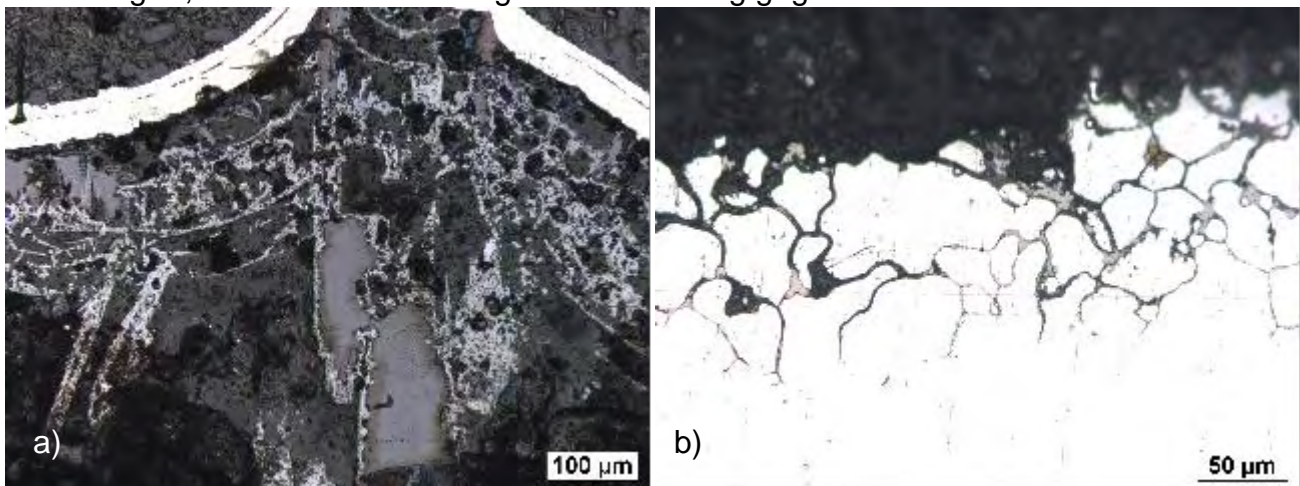
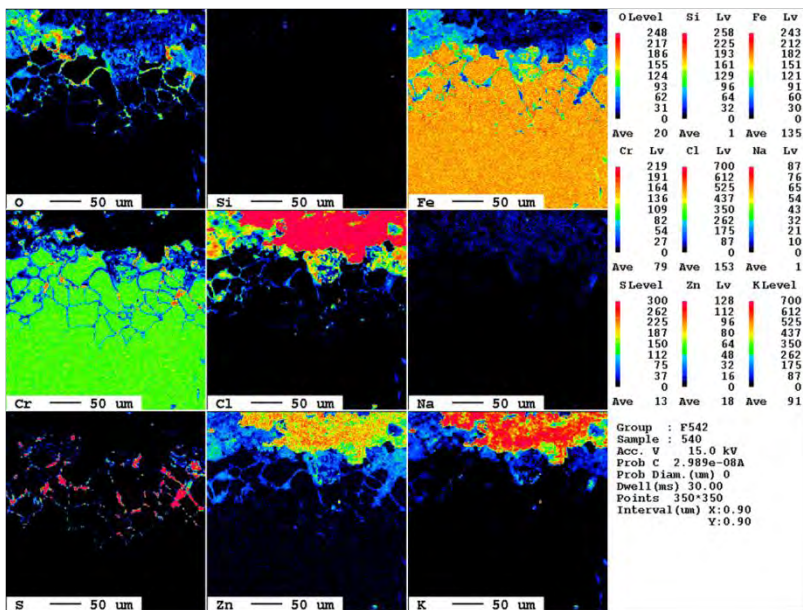
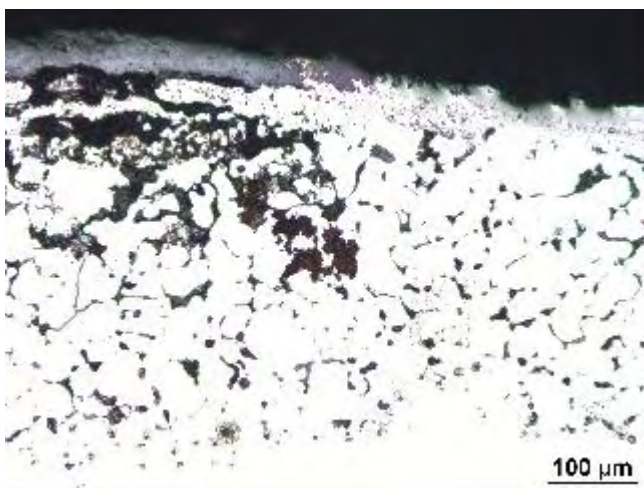


Bild 7.45: Bildung einer mehrere  $100\mu\text{m}$  dicken Schicht aus Oxid- und Salzschnmelzeresten beim unbeschichteten Werkstoff 1.4016 nach Auslagerung in Salzschnmelze bei  $600^\circ\text{C}$  für 1000h (a); darunter ist fortschreitender Angriff entlang der Korngrenzen erkennbar (b)



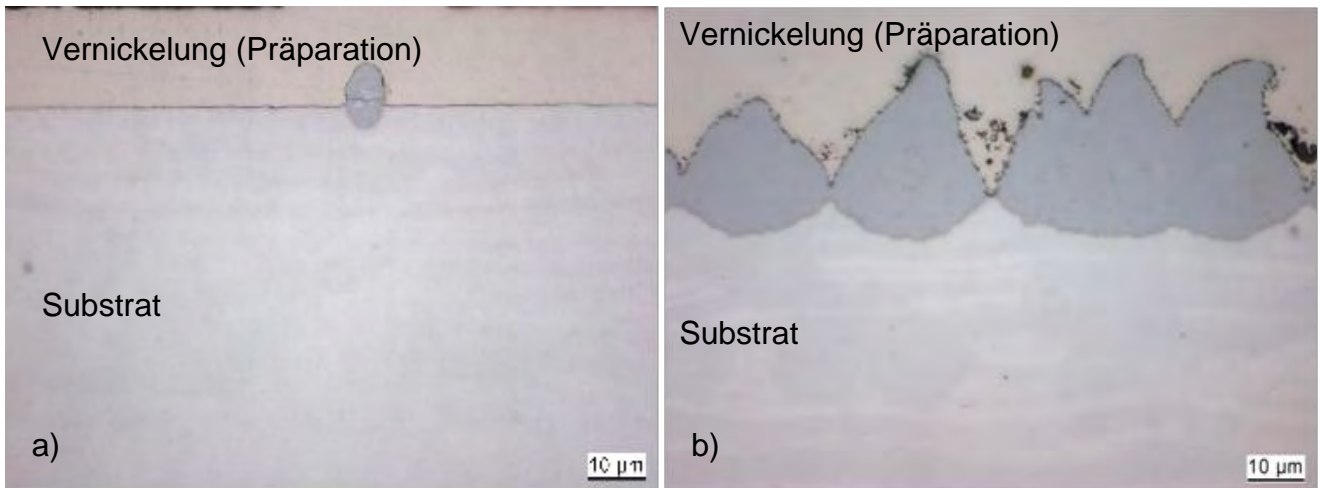
**Bild 7.46: Nachweis von Chlor, Zink, Kalium und Schwefel in der Schicht aus Oxid- und Salzschnelzeresten sowie entlang der Korngrenzen beim unbeschichteten Werkstoff 1.4016 nach Auslagerung in Salzschnelze bei 600°C für 1000h mittels Elementverteilungsanalyse in der Mikroschnelze**



**Bild 7.47: Reste einer kompakten Oxidschnelze von der Beschichtung und beginnender Angriff des Substratmaterials entlang der Korngrenzen beim beschichteten Werkstoff 1.4016 nach Auslagerung in Salzschnelze bei 600°C für 1000h**

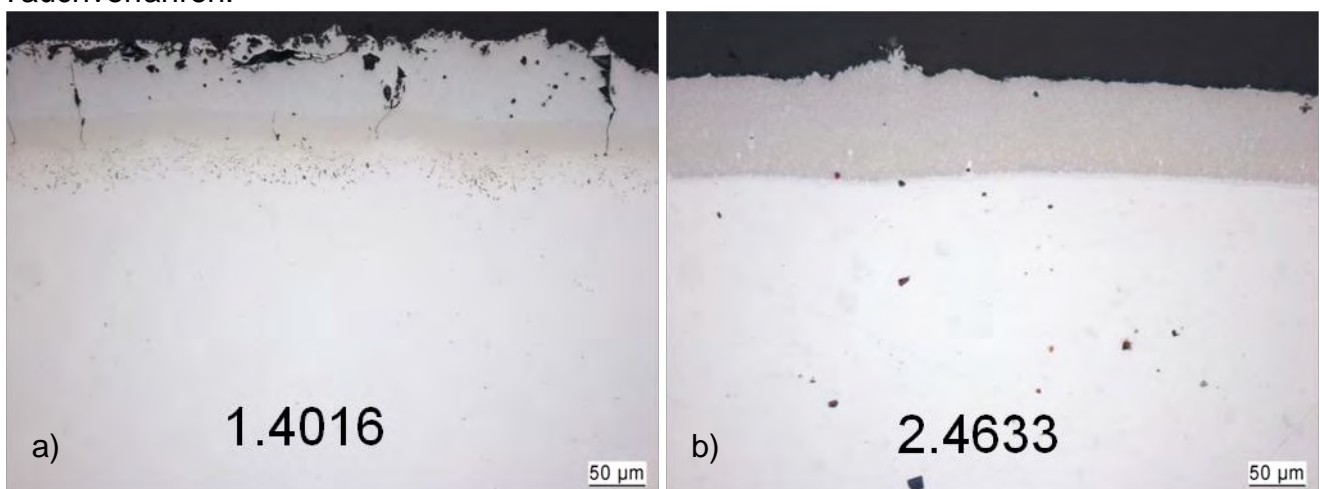
## 7.5 Schlickeruntersuchungen

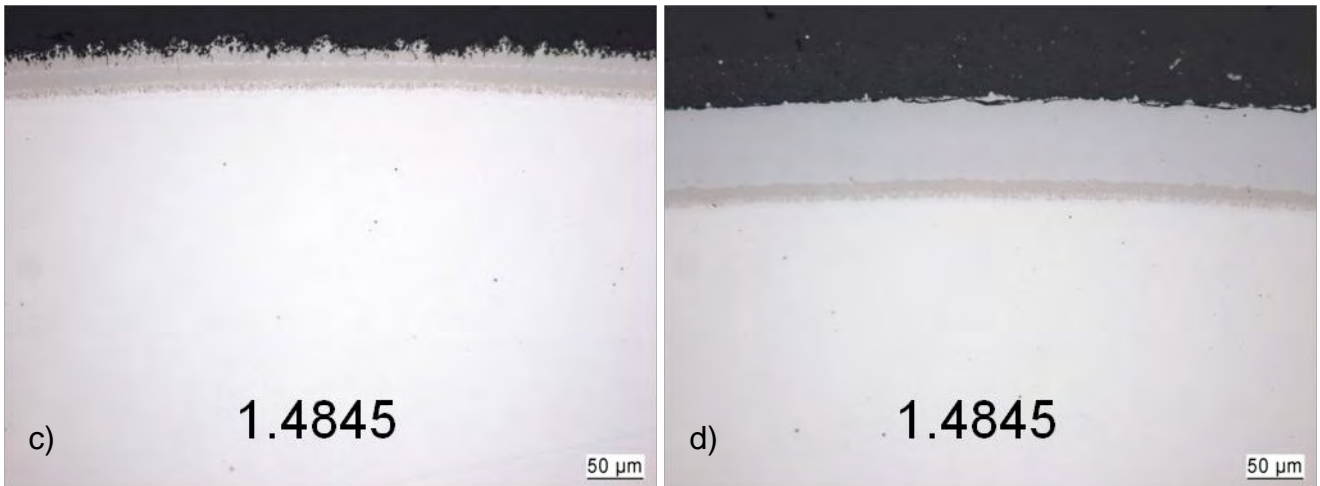
Erste Versuche mit durch den Pinsel aufgetrachten Schlicker zeigen im Falle von Aluminiumpulver suspendiert in Ethanol nur lokale Beschichtung. Die Verwendung einer pulverpackähnlichen Zusammensetzung mit zusätzlichem Aktivator führt zu deutlicher Diffusion, allerdings sind die erhaltenen Schichten sehr inhomogen und immer noch sehr dünn (Bild 7.48).



**Bild 7.48: Vorversuche mit Pinselverfahren: a) lediglich lokale Diffusion nach 10h bei 600°C (Al-Pulver gelöst in Ethanol, Substrat: 1.4301); b) Ausbildung einer ungleichmäßigen und sehr dünnen Diffusionsschicht nach 10h bei 600°C (20%Al/1%NH<sub>4</sub>Cl/78%Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> in Ethanol, Substrat: 1.4301)**

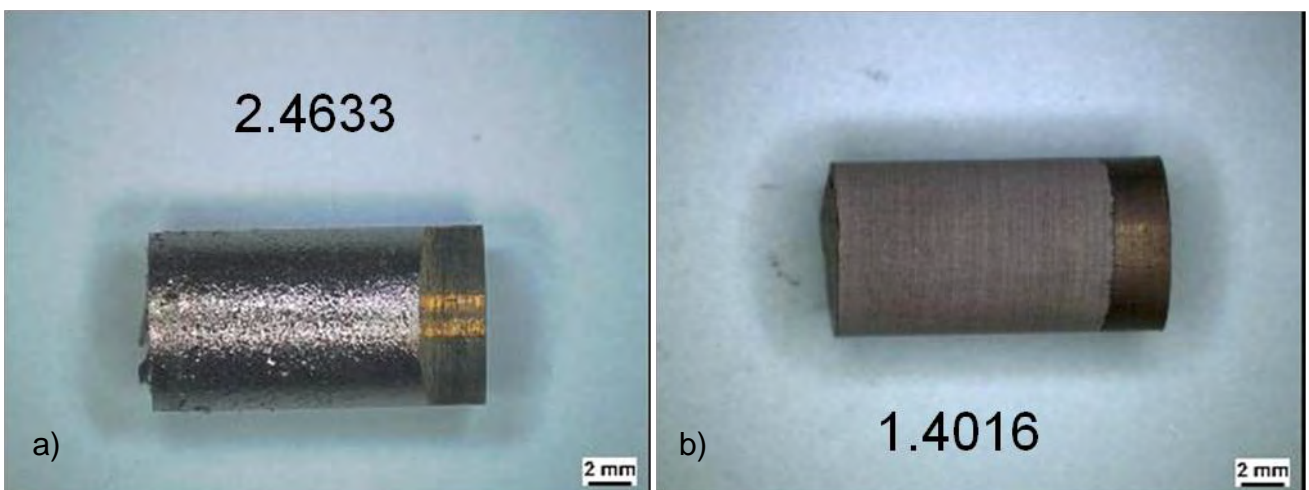
Deshalb wurde in Folge das Spritzverfahren angewendet. Dies ermöglicht eine homogene Beschichtung. Außerdem ist ein hoher Anteil an Aluminiumpulver zusetzbar. Damit können Diffusionsschichten, sowohl mit wasserbasierten als auch mit ethanolbasierten Schlickersystemen erzeugt werden. Beim Werkstoff 1.4016 zeigt sich jedoch Riss- und Porenbildung (ethanolbasierter Schlicker) oder inhomogene Schichtbildung (wasserbasierter Schlicker). Bei den anderen Werkstoffen bilden sich in beiden Fällen homogene Schichten. Die Schichtdicke ist jedoch bei den Austeniten im Falle des ethanolbasierten Schlickers ca. doppelt so tief ( $\approx 60\mu\text{m}$ ) wie bei dem wasserbasierten Schlicker. Beim Nickelbasiswerkstoff 2.4633 ist es genau umgekehrt, hier konnte eine maximale Schichtdicke von ca.  $80\mu\text{m}$  mit dem wasserbasierten Schlicker erzielt werden. Die geschilderten Zusammenhänge sind in Bild 7.49 zu sehen. Die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses beurteilten das Spritzverfahren in der Anwendung allerdings als zu kostenintensiv. Angeführt wurden hauptsächlich Materialverlust des Schlickers sowie schlechtere Automatisierbarkeit gegenüber dem Tauchverfahren. Somit erfolgte die weitere Entwicklung von Schlickern für das Tauchverfahren.





**Bild 7.49:** a) Bildung einer ungleichmäßigen Diffusionsschicht mit Poren und Rissen beim Werkstoff 1.4016 nach 15h bei 800°C (Al/PVA/Ethanol); b) Bildung einer ca. 80µm dicken, homogenen Diffusionsschicht beim Werkstoff 2.4633 nach 15h bei 800°C (Al/PVA/H<sub>2</sub>O); c) Bildung einer ca. 30µm dicken, homogenen Diffusionsschicht beim Werkstoff 1.4845 nach 15h bei 800°C (Al/PVA/H<sub>2</sub>O); d) Bildung einer ca. 60µm dicken, homogenen Diffusionsschicht beim Werkstoff 1.4845 nach 15h bei 800°C (Al/PVA/Ethanol)

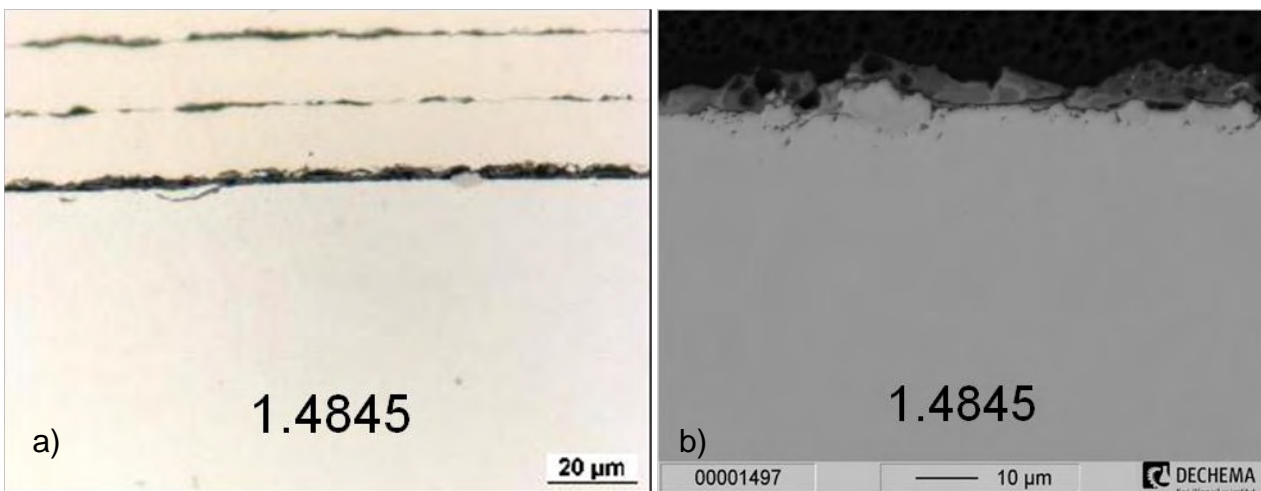
Mittels Tauchschlickern kann eine Schicht auf den Proben homogen abgeschieden werden. Beim anschließenden Diffusionsprozess erfolgt allerdings ähnlich zu den pinselbeschichteten Proben lediglich lokale oder gar keine Diffusion, auch wenn von außen betrachtet die Proben sehr gut beschichtet aussehen. Dasselbe ist bei der Verwendung des kommerziellen Schlickers im Tauchverfahren zu beobachten (Bild 7.50). Dabei ist zu berücksichtigen, dass dieser eigentlich zur Spritzbeschichtung vorgesehen ist.



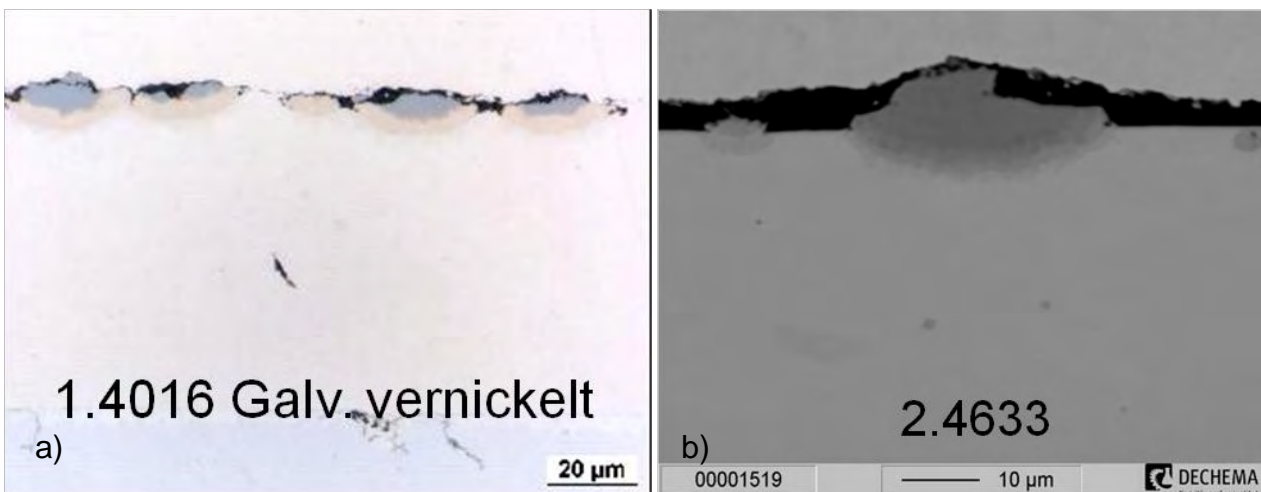
**Bild 7.50:** Im Tauchverfahren beschichtete Proben, nach dem Diffusionsprozess ist die Beschichtung noch gut zu erkennen; a) Werkstoff 2.4633, 2x getaucht in Al/PVA/H<sub>2</sub>O, Diffusion 3h bei 700°C; b) Werkstoff 1.4016, kommerzieller Schlicker, 1x getaucht, Diffusion 1,5h bei 560°C (Prozessparameter nach Herstellerangabe)

Auch die Verwendung von verschiedenen Korngrößen des beigefügten Aluminiumpulvers und zweimaliges Tauchen brachten keine wesentliche Verbesserung. Es gibt zwei Ursachen für das schlechte Diffusionsverhalten der Tauchschlicker. Zum Einen muss bei Tauchschlickern mit wesentlich geringeren Al-Gehalten gearbeitet werden, um

Tropfenbildung zu verhindern und eine gleichmäßige Schichtdicke über die gesamte Probe zu erzielen. Zum Anderen kommt es durch Restsauerstoff im Schutzgas zur Oxidation des Al-Pulvers bevor dieses eindiffundieren kann. Die aufgebrauchte Schichtdicke ist auch wesentlich geringer als beim Spritzen. Zum anderen behindert Restsauerstoff im Schutzgas die Diffusion durch Oxidierung des Aluminiums. Mittels Titanspänen als Sauerstofffänger beim Gaseinlass kann zwar die Diffusion von Aluminium in die Substrate gesteigert werden, allerdings ist die vorhandene Menge an Aluminium im Schlicker zu gering um homogene Diffusionsschichten zu erzeugen. Bild 7.51 und Bild 7.52 veranschaulichen die beschriebenen Gegebenheiten. Aufgrund dieser Ergebnisse erfolgten keine Korrosionsuntersuchungen mit Schlickersystemen.



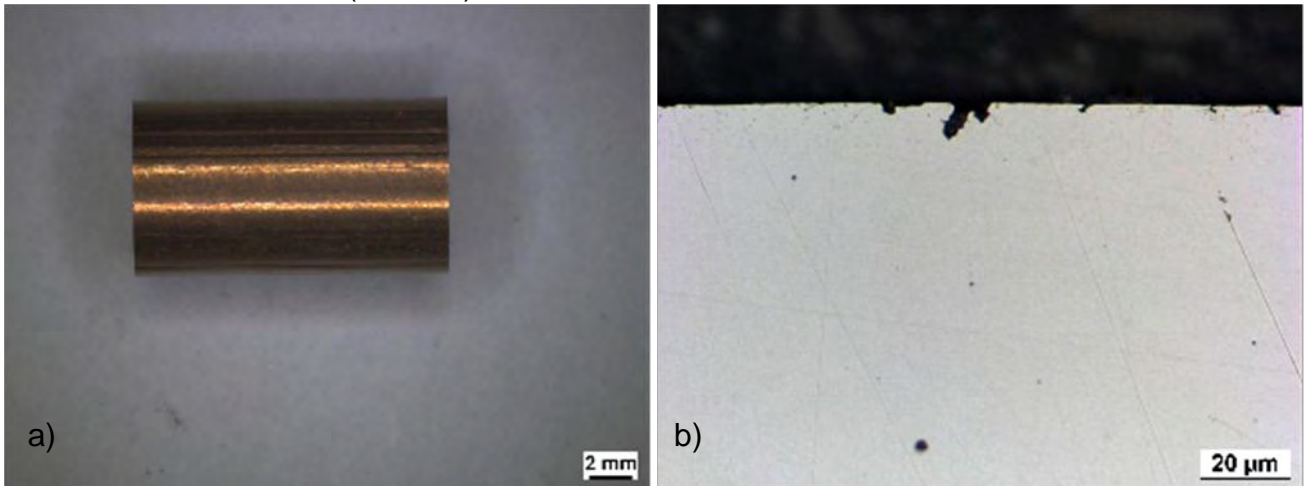
**Bild 7.51:** Im Tauchverfahren beschichtete Proben nach dem Diffusionsprozess, teilweise sind lokale Diffusion und Reste der Schlickerschicht erkennbar; a) Werkstoff 1.4845, 1x getaucht in Al/PVA/H<sub>2</sub>O, Diffusion 3h bei 700°C; b) Werkstoff 1.4845, kommerzieller Schlicker, 1x getaucht, Diffusion 1,5h bei 560°C (Prozessparameter nach Herstellerangabe)



**Bild 7.52:** Im Tauchverfahren beschichtete Proben nach dem Diffusionsprozess (700°C, 3h) mit Titanspänen als Sauerstofffänger; es ist vermehrt lokale Diffusion erkennbar, allerdings ist immer noch keine durchgehende, ausreichend dicke Diffusionsschicht erzielbar, da beim Tauchen zu wenig Aluminium in der aufgebrauchten Schicht ist; a) Werkstoff 1.4016 (galvanisch vernickelt für 24h); b) Werkstoff 2.4633

## 7.6 Sol-Gel-Untersuchungen

Die Beschichtungen der Ankerstifte im Sol-Gel-Verfahren sind an einer Verfärbung des Werkstoffs zu erkennen. Da die Schichtdicke, wie im Kapitel Experimentelles beschrieben, deutlich unter  $1\mu\text{m}$  beträgt, sind sie im Lichtmikroskop nicht nachweisbar (Bild 7.53). Die Beschichtung mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  hingegen ist deutlich zu erkennen. Bei den austenitischen Werkstoffen kommt es jedoch zu Abplatzungen, was bei 1.4016 nicht zu erkennen ist (Bild 7.54). Dies ist auf die deutlichen Unterschiede im thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen  $\text{Al}_2\text{O}_3$  und den Austeniten und den geringeren Unterschied zum Ferriten zurückzuführen (Bild 3.7).

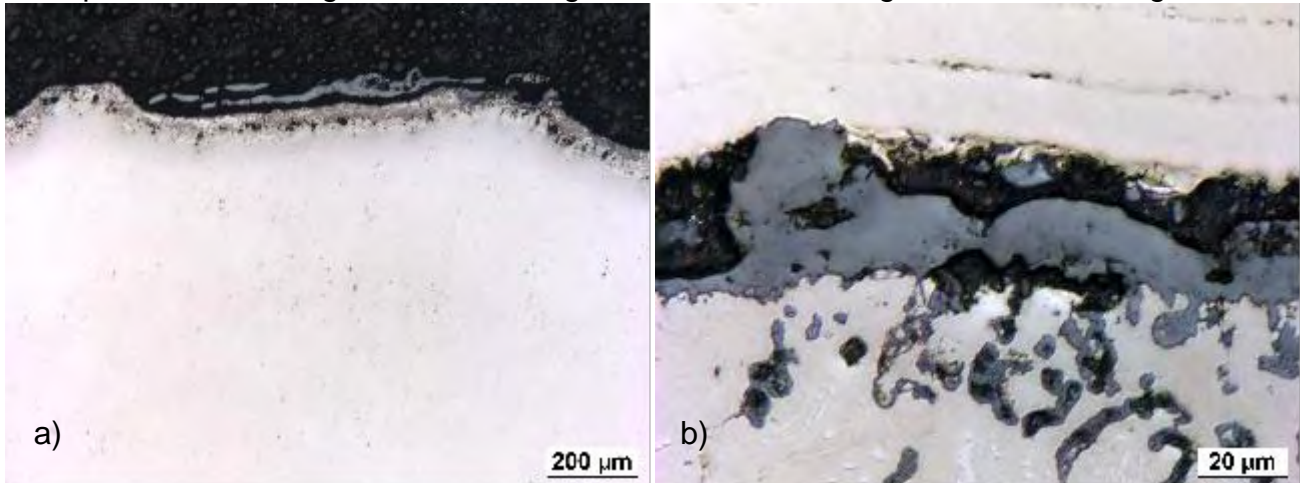


**Bild 7.53:**  $\text{SiO}_2$ -Sol-Gel-beschichtetes Ankerstiftstück, goldene Verfärbung des Werkstoffs ist erkennbar (a); im Lichtmikroskop ist keine Schicht zu erkennen (b)

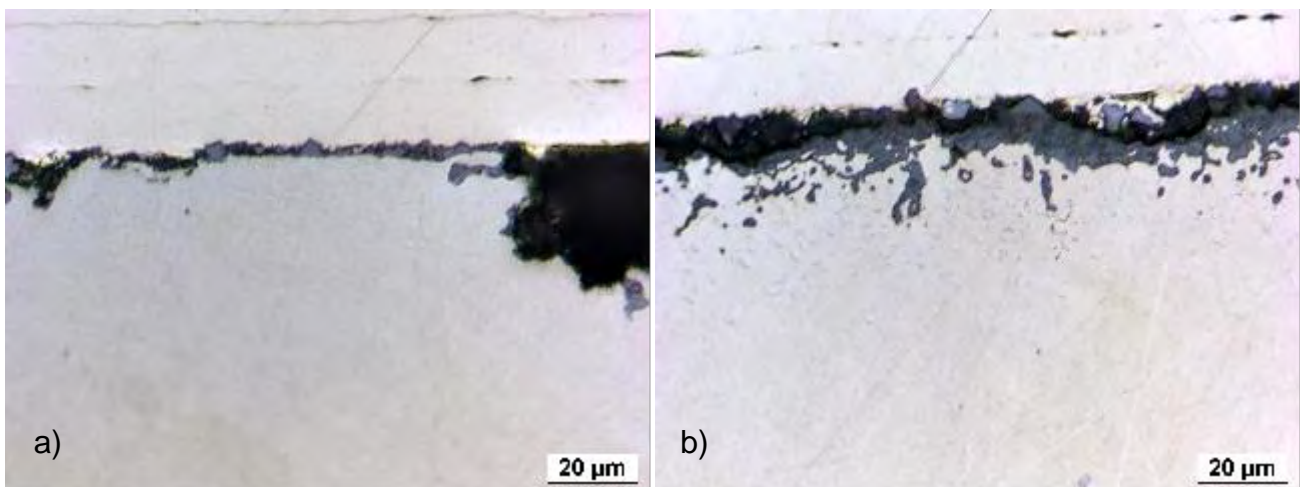


**Bild 7.54:** Mit  $\text{Al}_2\text{O}_3$  im Sol-Gel-Verfahren beschichtete Ankerwerkstoffe; die austenitischen Werkstoffe zeigen Abplatzungen, der ferritische (rechts) nicht

Nach Auslagerung in  $\text{N}_2 - 9\% \text{O}_2 - 2,5\text{g/m}^3 \text{HCl} - 1,3\text{g/m}^3 \text{SO}_2$  bei  $800^\circ\text{C}$  zeigen alle Beschichtungsvarianten ähnliches Verhalten zu unbeschichteten Proben. Auch die Proben welche lediglich 300h ausgelagert waren zeigen Oxidschichtbildung und Angriff im Randbereich, was in Folge zu Abplatzung und Abtrag des Grundmaterials führt. Es ist somit keine wesentliche Verbesserung gegenüber unbeschichteten Werkstoffen erkennbar. Exemplarisch sind die geschilderten Gegebenheiten in den folgenden Bildern dargestellt.



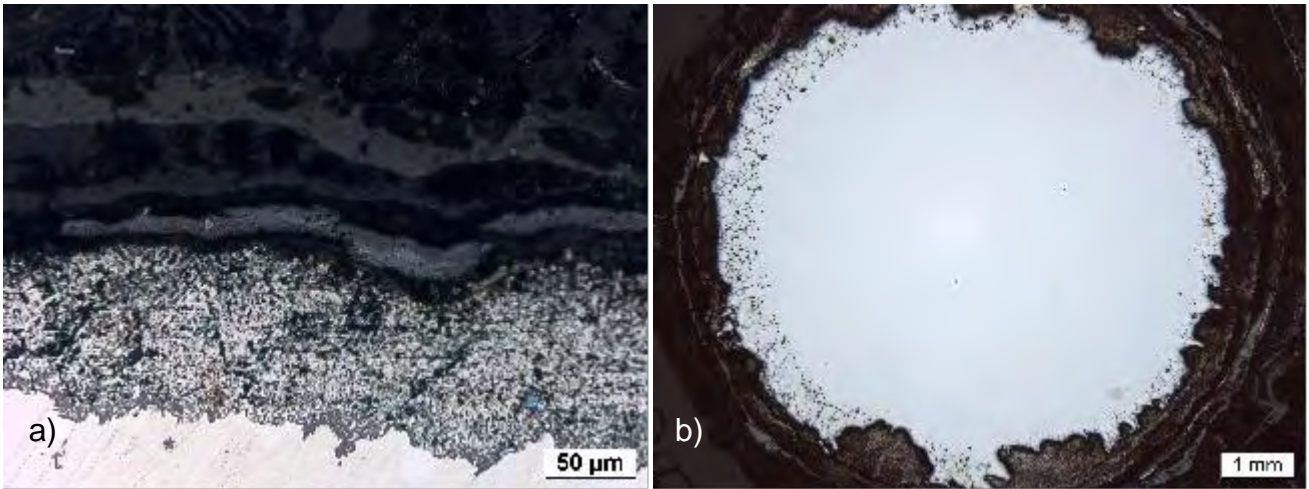
**Bild 7.55:** Lose haftende Oxide und ungleichmäßiger Abtrag des Substratmaterials am Werkstoff 1.4845 nach 1000h Auslagerung in  $\text{N}_2 - 9\% \text{O}_2 - 2,5\text{g/m}^3 \text{HCl} - 1,3\text{g/m}^3 \text{SO}_2$  bei  $800^\circ\text{C}$ ; sowohl die ehemalige  $\text{SiO}_2$ -Sol-Gel-Beschichtung (a) als auch die ehemalige  $\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Beschichtung (b) ist nicht mehr erkennbar, das Material ist schon tief abgetragen



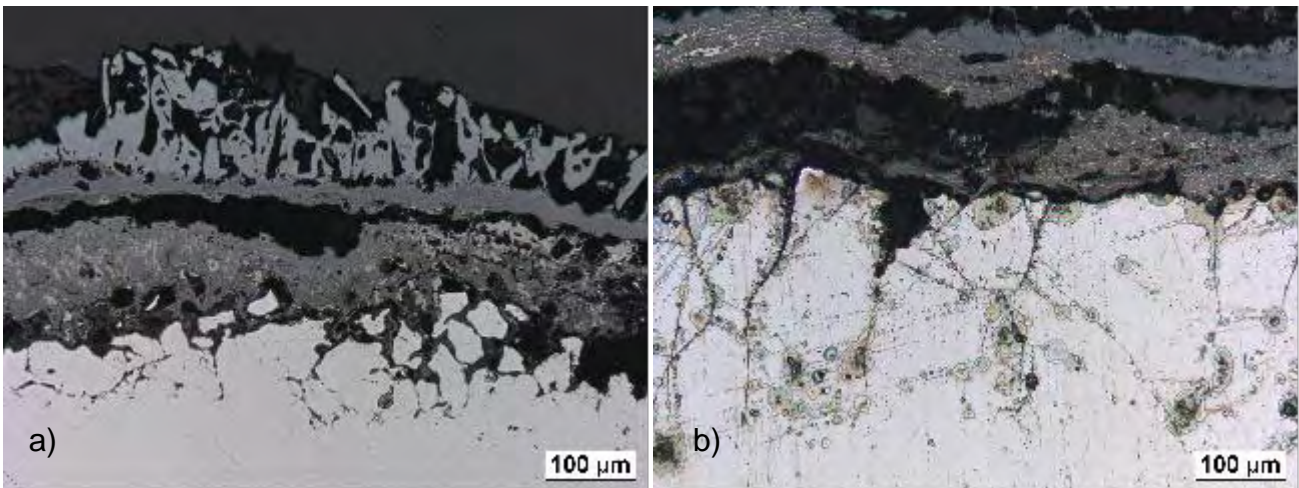
**Bild 7.56:** Lose haftende Oxide und ungleichmäßiger Abtrag des Substratmaterials am Werkstoff 1.4016 (a) und am Werkstoff 1.4862 (b) nach 300h Auslagerung in  $\text{N}_2 - 9\% \text{O}_2 - 2,5\text{g/m}^3 \text{HCl} - 1,3\text{g/m}^3 \text{SO}_2$  bei  $800^\circ\text{C}$ ; sowohl die ehemalige  $\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Beschichtung (a) als auch die ehemalige  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Beschichtung (b) ist nicht mehr erkennbar

Nach Auslagerung in Salzsäure für 300h ist ebenfalls für alle Beschichtungssysteme ein starker Angriff des Grundwerkstoffs erkennbar. Eine Schutzwirkung der Sol-Gel-Schichten ist nicht nachweisbar. Exemplarisch ist dies in den folgenden Bildern dargestellt.





**Bild 7.57: Starke Schädigung des Substratmaterials beim Werkstoff 1.4845 nach Auslagerung in Salzsäure bei 600°C für 300h, außen finden sich jeweils Oxidschichtreste gemischt mit Salzsäure; a) mit ehemaliger  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Sol-Gel-Beschichtung, b) mit ehemaliger  $\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Beschichtung**



**Bild 7.58: Starke Schädigung des Substratmaterials bei den Werkstoffen 1.4016 (a) und 1.4862 (b) nach Auslagerung in Salzsäure bei 600°C für 300h, außen finden sich jeweils Oxidschichtreste gemischt mit Salzsäure; a) und b) mit ehemaliger  $\text{SiO}_2$ - $\text{ZrO}_2$ -Sol-Gel-Beschichtung**

## 7.7 Feldversuche

Die hier geschilderten Ergebnisse sind im Wesentlichen vom Bericht des Werkstoffzentrum Rheinbachs, welches die Untersuchungen durchführte, übernommen.

### 7.7.1 Probenausbau

Bei den in Rohren eingebauten Anker in der MVA Bonn war nach dem Einsatz der Versuchsaufbau teilweise zerstört (Bild 7.59) und es konnten nicht alle Anker geborgen werden. Die für die Untersuchung heranzuziehenden Proben sind in Tabelle 7.1 zusammengefasst.

Trotz sorgfältiger Planung der Ankerpositionen war es beim Ausbruch im Zementwerk Wittekind nicht mehr möglich, die Anker zuzuordnen (Bild 7.60). Von den geborgenen Ankern wurden acht untersucht. Aufgrund der Untersuchungsergebnisse können diese nun den Basiswerkstoffen zugeordnet werden (Tabelle 7.2).



Bild 7.59: Ausbau der Anker der MVA Bonn; Teile des Versuchsaufbaus sind nicht mehr vorhanden

Tabelle 7.1: Für die Untersuchung heranzuziehende Proben der MVA Bonn

#	Bezeichnung WZR	Grundwerkstoff	Bemerkung
1	090444-04 WZR1	1.4845	beschichtet
2	090444-04 WZR2	1.4862	beschichtet
3	090444-04 WZR4	Inconel 625	unbeschichtet
4	090444-04 WZR5	1.4862	beschichtet
5	090444-04 WZR6	2.4633	beschichtet



Bild 7.60: Ausbruch der Anker im Zementwerk Wittekind

Tabelle 7.2: Zugeordnete Proben Zementwerk Wittekind

#	Bezeichnung WZR	Grundwerkstoff	Bemerkung
1	090444-03 WZR1	1.4845	
2	090444-03 WZR2	2.4633	unbeschichtet
3	090444-03 WZR3	2.4633	beschichtet
4	090444-03 WZR4	2.4633	beschichtet
	090444-03 WZR5	Inconel 625	unbeschichtet
	090444-03 WZR6	Inconel 625	unbeschichtet
	090444-03 WZR7	Inconel 625	unbeschichtet
	090444-03 WZR8	2.4633	beschichtet

### 7.7.2 Charakterisierung der Anker

#### Anker für MVA Bonn im Ausgangszustand

Die Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchung sind im Anhang „Anker für MVA Bonn Ausgangszustand“ dargestellt.

Der Anker aus 2.4856 wurde nicht beschichtet. Dennoch ist eine dünne Randzone von ca. 5µm zu erkennen, in der Al (2 Ms.-%) und Si (1,2 Ms.-%) nachzuweisen sind. Eine Ursache hierfür ist nicht bekannt.

Die Beschichtung auf 1.4845 ist durch eine Randzone von ca. 200µm zu erkennen (Bild 7.61). Sie kann in zwei Zonen unterteilt werden: eine äußere ca. 30µm breite Zone, in der Al angereichert ist und die darunter liegende Reaktionszone, in der Al zusammen mit Cr, Ni und Fe aus dem Basiswerkstoff vorliegt. Auf der Oberfläche finden sich Agglomerate aus Aluminiumoxid. Unter der Randzone findet sich eine weitere Zone (ca. 50µm), in der es zur Anreicherung von Si und Reduzierung von Ni kommt.

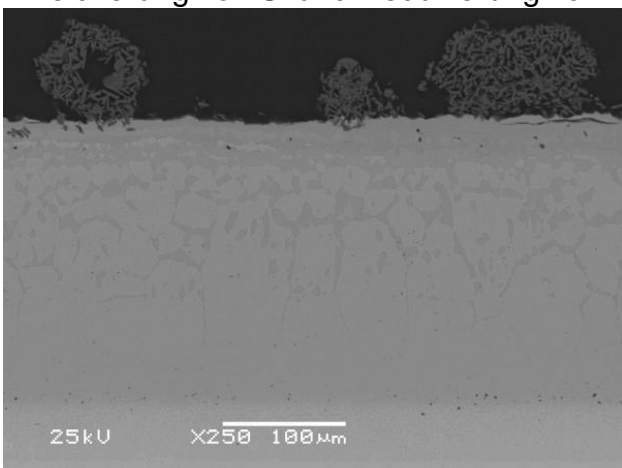
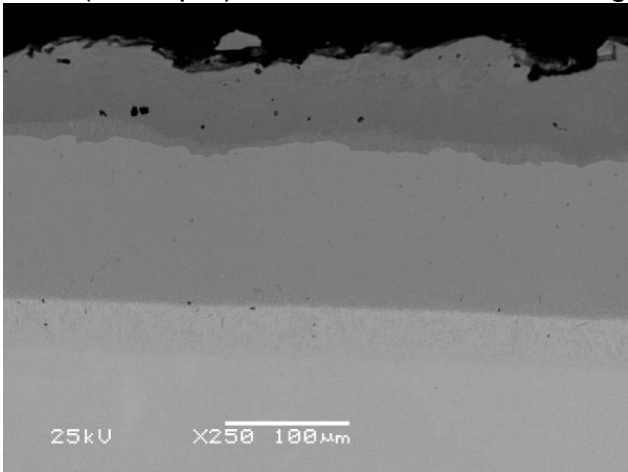


Bild 7.61: Al-Beschichtung auf einem Anker aus 1.4845

Die Beschichtung auf 1.4862 ist auch durch eine Randzone von ca. 200µm zu erkennen (Bild 7.62). Sie kann ebenfalls in zwei Zonen unterteilt werden: eine äußere ca. 75µm breite Zone, in der Al angereichert ist, und die darunter liegende Reaktionszone, in der Al im

Basiswerkstoff gelöst vorliegt. Unter der Randzone kommt es auch hier zu einer weiteren Zone (ca. 50µm), in der es zur Anreicherung von Si und Reduzierung von Ni kommt.

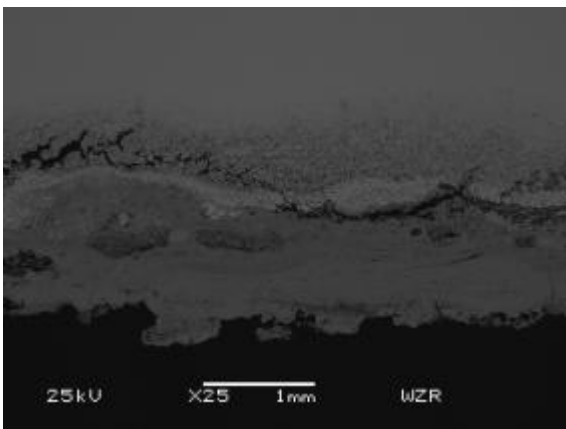


**Bild 7.62: Al-Beschichtung auf einem Anker aus 1.4862**

### **Anker MVA Bonn nach dem Einsatz**

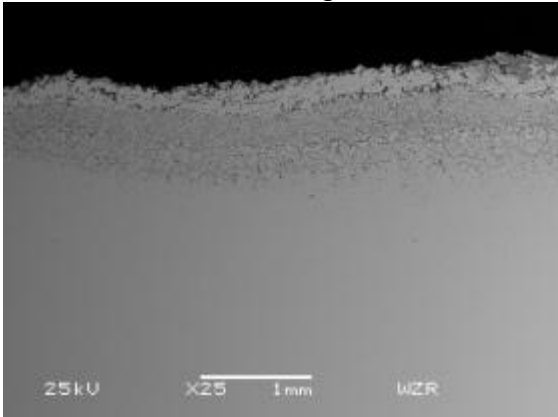
Die Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchung sind im Anhang „Anker aus der MVA Bonn nach dem Einsatz“ dargestellt.

Der Anker aus 1.4845 zeigt eine etwa 1mm breite Oxidationszone (Bild 7.63). Die Oxide bestehen vorwiegend aus Silizium, Eisen und Chrom, die sich von außen nach innen in dieser Reihenfolge anordnen. Nickel ist im Oxid selbst nicht anzutreffen, jedoch unter der Oxidschicht zu beobachten. In dieser Zone findet sich auch Schwefel, der darunter auch ins Grundmaterial eindringt. Aluminium findet sich nicht in der Randzone. Letzterer Befund ist etwas befremdlich, so dass sich die Frage stellt, ob es sich hier nicht doch um eine unbeschichtete Vergleichsprobe gehandelt hatte. Wenn nämlich Oxide des Eisens und Chroms angetroffen werden (s.o.), ist der Sauerstoffpartialdruck mit Sicherheit hoch genug, um das thermodynamisch wesentlich stabilere Aluminiumoxid zu bilden, wenn Aluminium aus dem Coating vorhanden ist. Es könnte darüber spekuliert werden, dass das ursprüngliche Coating durch Korrosion stark geschädigt war und beim Ausbau verloren gegangen ist. Dieser Fall erscheint allerdings nicht sehr wahrscheinlich, da auf jeden Fall das in der Metallrandzone eindiffundierte Aluminium noch nachweisbar sein müsste.



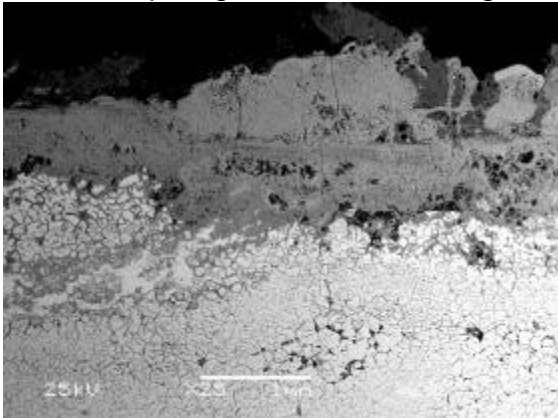
**Bild 7.63: Anker des Werkstoffs 1.4845 nach dem Einsatz in der MVA Bonn; ob es sich um einen beschichteten Anker handelt ist fraglich**

Der Anker aus 1.4862 (Bild 7.64) zeigt eine etwa 1mm breite Randzone, die auch Oxide enthält. Die Zone ist geprägt durch die Anreicherung von Nickel. Aluminium findet sich nicht in der Randzone. Hier gilt vermutlich das Gleiche wie für die Probe des Werkstoffs 1.4845.



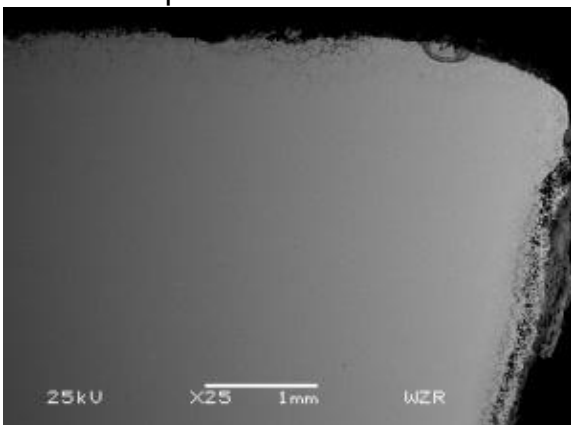
**Bild 7.64: Anker des Werkstoffs 1.4862 nach dem Einsatz in der MVA Bonn; ob es sich um einen beschichteten Anker handelt ist fraglich**

Der zweite Anker aus 1.4862 (Bild 7.65) entspricht in der Ausprägung der Oxidzone der Beschreibung für den Anker 1.4845. Auf der Oxidzone kann Al nachgewiesen werden, was auf die ursprüngliche Beschichtung zurückgeführt wird.



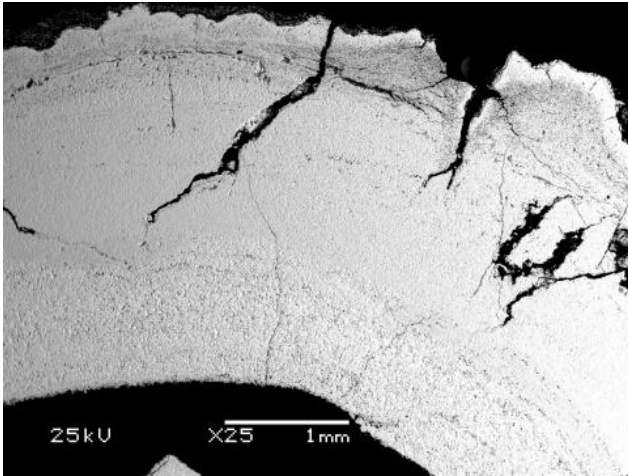
**Bild 7.65: Zweiter Anker (beschichtet) des Werkstoffs 1.4862 nach dem Einsatz in der MVA Bonn**

Der Anker aus 2.4856 zeigt nur eine geringe Veränderung der Randzone, es ist jedoch ungleichmäßiger Abtrag zu erkennen (Bild 7.66). Nickel und Chrom oxidieren in einer Zone von ca. 200µm. Darunter findet sich Schwefel, der zur Bildung von Cr-Ni-Sulfiden führt.



**Bild 7.66: Anker des Werkstoffs 2.4856 nach dem Einsatz in der MVA Bonn**

Der Anker aus 2.4633 (Bild 7.67) zeigt auch im Randbereich noch Aluminium. Das Gefüge des Grundmaterials ist durch Oxidbildung aufgelockert, und es ist eine starke Rissbildung zu beobachten.



**Bild 7.67: Anker des Werkstoffs 2.4633 nach dem Einsatz in der MVA Bonn**

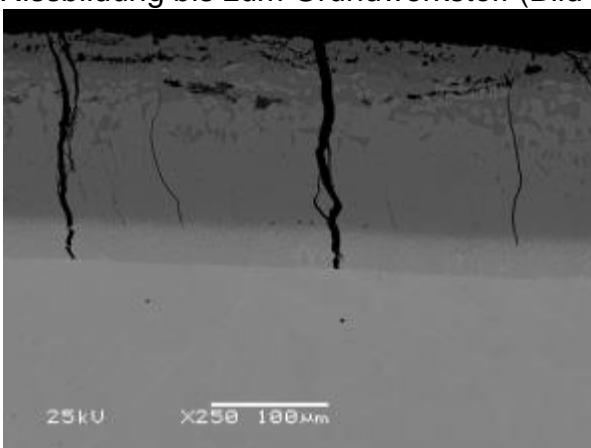
Insgesamt sind die Ergebnisse der untersuchten Proben leider nicht aussagekräftig genug, um Rückschlüsse bezüglich einer potentiellen Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit der Anker durch die Coatings ziehen zu können.

#### **Anker für Zementwerk Wittekind im Ausgangszustand**

Die Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchung sind im Anhang „Anker für Zementwerk Wittekind im Ausgangszustand“ dargestellt.

Der Anker aus 2.4856 wurde nicht erneut untersucht. Der Zustand sollte dem der für die MVA Bonn vorgesehenen Anker entsprechen.

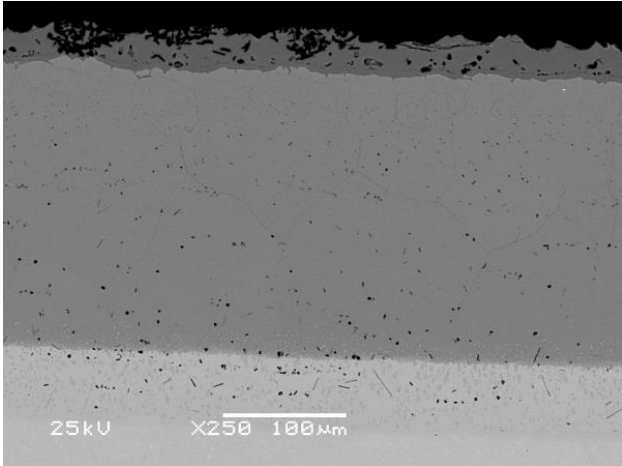
Die Randzone auf 1.4845 entspricht der bereits oben (MVA Bonn Ausgangszustand) beschriebenen. Hier ist sie jedoch etwas dünner ausgebildet, und es zeigt sich eine starke Rissbildung bis zum Grundwerkstoff (Bild 7.68).



**Bild 7.68: Al-Beschichtung auf einem Anker aus 1.4845**

Die Randzone der Beschichtung auf 1.4862 entspricht nicht der oben (MVA Bonn Ausgangszustand) beschriebenen. Sie kann zwar auch in zwei Zonen unterteilt werden, aber die äußere – in der Al angereichert ist – ist hier nur 30μm breit und die darunterliegende

Reaktionszone, in der Aluminium zusammen mit Chrom, Nickel und Eisen aus dem Basiswerkstoff vorliegt, zeigt ein Rissmuster (Bild 7.69). Auf der Oberfläche finden sich Agglomerate aus Aluminiumoxid. Unter der Randzone kommt es zu einer weiteren Zone (ca. 80µm), in der es zur Anreicherung von Silizium und Reduzierung von Nickel kommt. Insgesamt wirkt die Reaktionszone hier poröser und inhomogener.

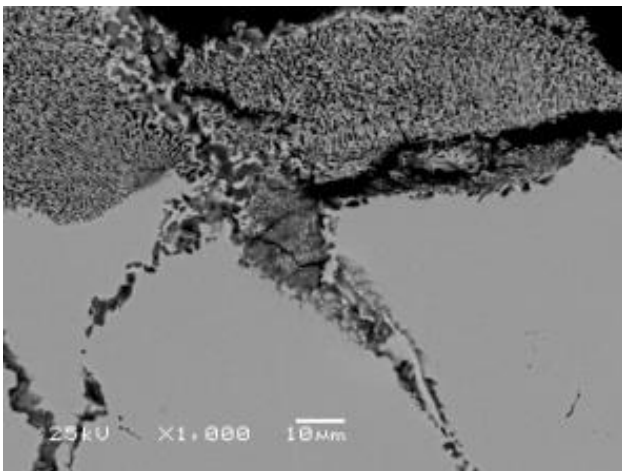


**Bild 7.69: Al-Beschichtung auf einem Anker aus 1.4862**

Die Beschichtung auf 2.4633 führt auch hier zu einer sehr homogenen Randzone. Der Befund entspricht dem bereits beschriebenen.

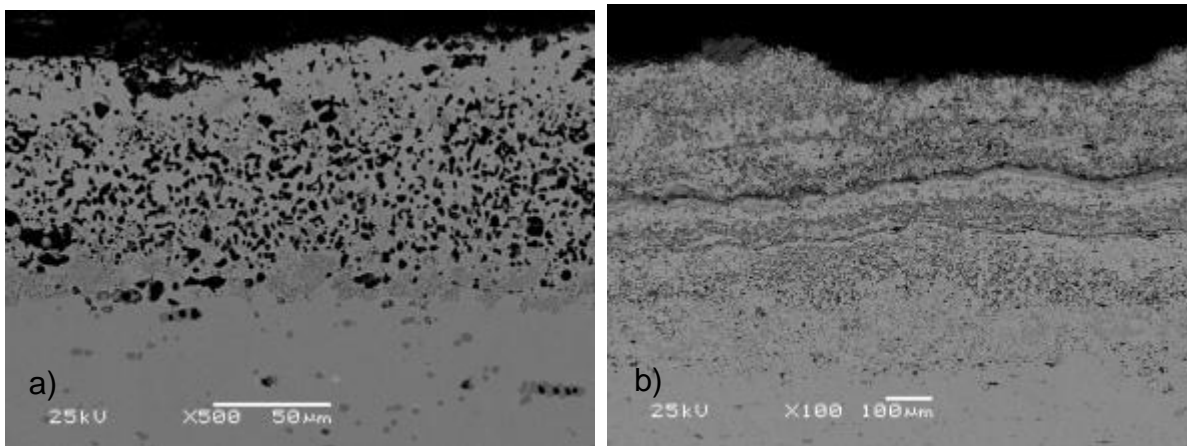
#### **Anker Zementwerk Wittekind nach dem Einsatz**

Die Ergebnisse der REM/EDX-Untersuchung sind im Anhang „Anker aus Zementwerk Wittekind nach dem Einsatz“ dargestellt. Der Angriff auf die Anker war aufgrund der relativ kurzen Einsatzdauer gering. Die 2.4658-Anker zeigen eine dünne Oxidzone und gute Beständigkeit. Die auffälligste Schädigung zeigt 1.4845 (Bild 7.70). Hier ist eine Rissbildung unterhalb der Oxidationszone zu sehen.



**Bild 7.70: Anker des Werkstoffs 1.4845 nach dem Einsatz im Zementwerk Wittekind**

Im Falle des Ankerwerkstoffs 2.4633 ist ein deutlicher Unterschied zwischen beschichteten und unbeschichteten Ankern zu erkennen (Bild 7.71). Ohne Beschichtung bildet sich eine poröse Oxidschicht aus. Die Beschichtung dagegen führt zu dichten Randzonen mit reduzierter Oxidation. Anhand von Mappingaufnahmen ist deutlich zu erkennen, dass Chlor



**Bild 7.71: Anker des Werkstoffs 2.4633 nach dem Einsatz im Zementwerk Wittekind; a) unbeschichtet, b) beschichtet**

nur in die Beschichtung gelangt, aber im Grundwerkstoff nicht nachgewiesen wird.

### 7.7.3 Zusammenfassung

Es wurden Anker aus verschiedenen Legierungen beschichtet. Die durch die Beschichtung ausgebildete Randzone unterscheidet sich sowohl in Abhängigkeit vom Basiswerkstoff als auch bei unterschiedlichen Beschichtungsversuchen. Eine homogene, rissfreie Randzone konnte nicht immer sichergestellt werden.

Eine signifikante Verbesserung des Einsatzverhaltens konnte zweifelsfrei im Falle des beschichteten Ankerwerkstoffs 2.4633 nach Einsatz im Zementwerk Wittekind nachgewiesen werden.

Obwohl die Versuche in Anlagen sicherlich den besten Praxisbezug bieten, zeigt sich, dass die Ergebnisse schwanken und die Parameter nur begrenzt erfassbar sind. Aufgrund der durch Zeitdruck geprägten Situation bei Revision und Ausbruch war eine systematische, wissenschaftliche Vorgehensweise leider nur sehr begrenzt möglich.

### 7.8 Vergleich Feldversuche und Laborversuche

Die im vorhergehenden Kapitel durch das Werkstoffzentrum Rheinbach erfolgten Beobachtungen und Analysen passen teilweise sehr gut zu den Laborbefunden, zum Teil treten allerdings auch Unterschiede auf. So spielt anscheinend die Ankergeometrie für das Ergebnis der Beschichtung eine Rolle, da selbst bei gleichem Werkstoff 1.4845 rissfreie und rissbehaftete Schichten erzeugt werden und die Zonenbereiche unterschiedliche Dicken aufweisen. Allgemein ist festzustellen, dass die Untersuchungen im Labor untereinander besser zu vergleichen sind, da definierte und gleiche Bedingungen geschaffen werden können. In den Anlagen herrschen hingegen lokal sehr unterschiedliche Bedingungen. Der Angriff über die Ausmauerung ist nicht an jeder Stelle des Ankers konstant. Die Diffusionspfade sind von Fall zu Fall unterschiedlich. Je nachdem, welche Bereiche anschließend untersucht werden, sind verschiedene Ergebnisse möglich. Des Weiteren ist zu berücksichtigen, dass in den Feldversuchen die Beschichtung zum Einsatz kam, welche in den Laborversuchen die ersten zufriedenstellenden Ergebnisse geliefert hat, jedoch noch nicht den optimierten Beschichtungen aus dem späteren Zeitraum des Projekts entsprechen. Dies war im Rahmen der Projektlaufzeit jedoch nicht besser koordinierbar.



---

## 8 Zusammenfassung und Ausblick

---

In diesem Vorhaben wurden die Werkstoffe 1.4016, 1.4845, 1.4862, 2.4633 und 2.4856 bezüglich ihres Hochtemperaturkorrosionsverhaltens im beschichteten und unbeschichteten Zustand charakterisiert. Es kamen verschiedene Beschichtungsmethoden zum Einsatz. Das galvanische Vernickeln stellte sich nicht als zielführend heraus, da es bereits nach kurzen Auslagerungszeiten in Korrosionsatmosphäre zu einer deutlichen Schädigung kommt. Ebenso wenig ist es gelungen, Schlicker für das Tauchverfahren so zu optimieren, so dass genügend Aluminium in die Randzone eingebracht werden kann. Mittels gespritzter Schlicker ist dies möglich. Die Kombination galvanisches Vernickeln und anschließendes Pulverpackverfahren ist für den ferritischen Werkstoff ein gangbarer Weg. Nach Auslagerung finden sich keine Spuren der angreifenden Elemente in der Schicht. Für die anderen Werkstoffe ist es jedoch nicht zielführend, da es zu großflächigen Abplatzungen kommt. Mittels Sol-Gel-Verfahren konnten keine wesentlichen Verbesserungen der Korrosionsbeständigkeit erzielt werden.

Pulverpackbeschichtete Proben können nachweislich im Labor deutlich verbesserte Beständigkeit aufweisen als unbeschichtete Vergleichsproben, vor allem im Zusammenhang mit Salzschmelzen. Die Wahl der Packparameter spielt jedoch eine entscheidende Rolle. Für die untersuchten Werkstoffe ist eine Diffusionstemperatur von 1000°C mit ca. 5-7,5% Aluminium zielführend, um homogene fast durchgehend aus einer Phase bestehende Schichten zu bekommen. Niedrigere Temperaturen oder zu hoher Aluminiumgehalt (10%) führen hingegen zur Ausbildung zweier Phasen. Für Hochtemperaturkorrosion besonders anfällig zeigen sich dabei die (Fe,Cr,Ni)Al<sub>3</sub>-Phasen. Mittels kombinierter Chrom- und Aluminiumabscheidung im Pulverpackverfahren konnten im Rahmen des Projekts keine durchgehenden, ausreichend dicken riss- und einchlussfreien Schichten erzielt werden.

Bei den Feldversuchen war für den Werkstoff 2.4633 beim Einsatz im Zementwerk eindeutig nachweisbar, dass die Beschichtung die Beständigkeit der Anker erhöht hat. Für die anderen Werkstoffe waren aufgrund der von Zeitdruck bei der Revision geprägten Situation bedauerlicherweise keine systematischen Auswertungen der eingebauten Versuchsanker möglich.

Die Weiterentwicklung des Schlickerspritzverfahrens ist zukünftig als eine mögliche Alternative zur Pulverpackbeschichtung zu sehen – der Aufwand dürfte vergleichbar oder sogar geringer sein. Im Vordergrund steht hier die Erzielung ausreichend dicker Schichten.

---

## Literaturverzeichnis

---

- 1 Lai, G.Y.: High temperature corrosion problems in the process industries; Journal of Metals; 37, 7, 1985, S. 14-19
- 2 Sorell, G.: The role of chlorine in high temperature corrosion in waste-to-energy plants; Materials at high temperatures; 14, 3, 1997, S. 207-220
- 3 zur Verfügung gestellt von: MVA Müllverbrennungsanlage Bonn GmbH
- 4 Osthövener, T., Kollenberg, W.: Standzeitrelevante Aspekte feuerfester Auskleidungen in der thermischen Abfallverwertung, in: M. Born (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion 2007, Verlag SAXONIA, 2007, 183-192
- 5 DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GmbH; [Online] August 2011; [www.dew-stahl.com](http://www.dew-stahl.com)
- 6 Abels, J.-M., Strehblow, H.-H.: A surface analytical approach to the high temperature chlorination behaviour of inconel 600 at 700 °C; Corrosion Science, 39, 1997, 115-132
- 7 Bender, R., Schütze, M.: The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chlorodizing atmospheres, Part I: Literature evaluation and thermodynamic calculations on phase stabilities; Materials and Corrosion 2003, 54, 567-586
- 8 Grabke, H.J., Spiegel, M., Zahs, A.: Role of alloying elements and carbides in the chlorine-induced corrosion of steels and alloys; Materials Research 7, 1, 2004, 89-95
- 9 McNallan, M.J., Liang, W.W., Kim, S.H., Kang, C.T., Acceleration of the High Temperature Oxidation of Metals by Chlorine; in Rapp, R.A.: High Temperature Corrosion; NACE Corrosion, 2004, 316-321
- 10 Haanappel, V.A.C., Fransen, T., Gellings, P.J.: Chlorine-induced high temperature corrosion: I. Metals and alloys – a review; High Temperature Materials and Processes, 10, 2, 1992, 67–90
- 11 Zahs, A., Spiegel, M., Grabke, H.J.: Chloridation and oxidation of iron, chromium, nickel and their alloys in chloridizing and oxidizing atmospheres at 400-700°C; Corrosion Science, 42, 2000, 1093-1122
- 12 Bender, R.: Untersuchungen zum Potential verschiedener Legierungselemente hinsichtlich einer Lebensdauererhöhung in chlorhaltigen Umgebungen bei hohen Temperaturen, Dissertation, RWTH Aachen 2001, Shaker, ISBN 3-8265-9505-X
- 13 Weber, T., Bender, R., Schütze, M.: Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltiger Verbrennungsumgebung; in: Optimierung der Abfallverbrennung 1, K.J. Thomé-Kozmiensky, TK Verlag, 2004, 581-598
- 14 Stroosnijder, M.F., Quadackers, W.J.: Review of high temperature corrosion of metals and alloys in sulphidizing/oxidizing environments I. Corrosion of metals; High temperature technology, 4, 2, 1986, 83-96
- 15 Stroosnijder, M.F., Quadackers, W.J.: Review of high temperature corrosion of metals and alloys in sulphidizing/oxidizing environments II. Corrosion of alloys; High temperature technology, 4, 3, 1986, 141-151
- 16 Osthövener, T., Kollenberg, W.: Alkali corrosion testing setup of SiC refractory linings in thermal waste incineration systems; Proc. 46. Internationales Feuerfest-Kolloquium, 2003, 80-81

- 
- 17 Bendix, D., Faulstich, M. (Hrsg.): Korrosion in thermischen Anlagen, Fachtagung Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik, Band 1 – Energie aus Biomasse und Abfall; ATZ Entwicklungszentrum, Sulzbach-Rosenberg, Verlag Förster Druck und Service, Sulzbach-Rosenberg, 2005
  - 18 Osthövener, T., Kollenberg, W.: Measures to prolong refractory lifetime in waste incineration plants; Proc. 48. Internationales Feuerfest-Kolloquium, 2005, 143-146
  - 19 Spiegel, M.: Salt-melt induced corrosion of metallic materials in waste incineration plants; Materials and corrosion, 50, 1999, 373-385
  - 20 Spiegel, W., Krüger, J., Herzog, T.: Chemical signatures and thermodynamic calculations as instruments for prognosis and optimization in waste incineration plants; VGB Powertech, 2001, 79-87
  - 21 Bürgel, R.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik; Vieweg; 2001
  - 22 Rosado, C., Schütze, M.: Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting; In Grabke, H.J.; Schütze, M.: Corrosion by carbon and nitrogen: metal dusting, carburisation and nitridation; Woodhead publishing, Cambridge, 2007, 103-153
  - 23 Weber, T., Schütze, M.: Diffusion coatings for corrosion protection of high temperature structural materials; Defect and diffusion forum; 237-240, 2005, 922-927
  - 24 Massalski, T.B. (Editor in chief): Binary alloy phase diagrams, Vol. 1; American society for metals; 1987
  - 25 Touloukian, Y.S. (Ed.): Thermal expansion, Metallic elements and alloys, Thermophysical properties of matter 12, The TPRC data series; IFI/Plenum, New York, 1975
  - 26 ThyssenKrupp Datenblatt 1.4016
  - 27 ThyssenKrupp Datenblatt 1.4845
  - 28 ThyssenKrupp Datenblatt 1.4862
  - 29 Haynes, J.A., Pint, P.A., Porter, W.D., Wright, I.G.: Comparison of expansion and oxidation behavior of various high temperature coating materials and superalloys; Materials at high temperatures, 21, 2, 2004, 84-97
  - 30 ThyssenKrupp Datenblatt 2.4633
  - 31 ThyssenKrupp Datenblatt 2.4856
  - 32 Gupta, A., Yan, D.S.: Mineral processing design and operations – an introduction; Elsevier, Amsterdam, 2006, 606
  - 33 Brinker, C.J. und G.W. Scherer: Sol-gel science, the physics and chemistry of sol-gel processing; 1990, Academic Press Inc.
  - 34 Guglielmi, M.: Sol-gel coatings on metals; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, 1997, 443-449
  - 35 Latella, B.A., Ignat, M., Barbé, C., Cassidy, D., Barlett, J.: Adhesion behaviour of organically-modified silicate coatings on stainless steel; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 26, 2003, 765-770
  - 36 Scherer, G.W.: Sintering of sol-gel films; Journal of Sol-Gel Science and Technology, 8, 1997, 353-363
  - 37 Ansey, J. W., Elektrolytisch beschichtete Rohre und Komponenten in Müllverbrennungs-

---

und Kraftwerksanlagen; VGB PowerTech, 6, 2003, 88-93

38 Zur Verfügung gestellt von: Vertriebsgesellschaft für Hochtemperaturwerkstoffe und  
Industriebedarf mbH, Klingelswiese 2, 56626 Andernach; [www.vhi-gmbh.com](http://www.vhi-gmbh.com)



# Bericht 090444

Anhang REM/EDX

**Anker für MVA Bonn im Ausgangszustand**

## Inhaltsverzeichnis

1	Inconel 625 .....	3
2	Beschichtetes Ankermaterial F542_195; 1.4845 .....	6
3	Beschichtetes Ankermaterial F542_191; 1.4862 .....	8
4	Beschichtetes Ankermaterial F542_193; 2.4633 .....	10

## 1 Inconel 625

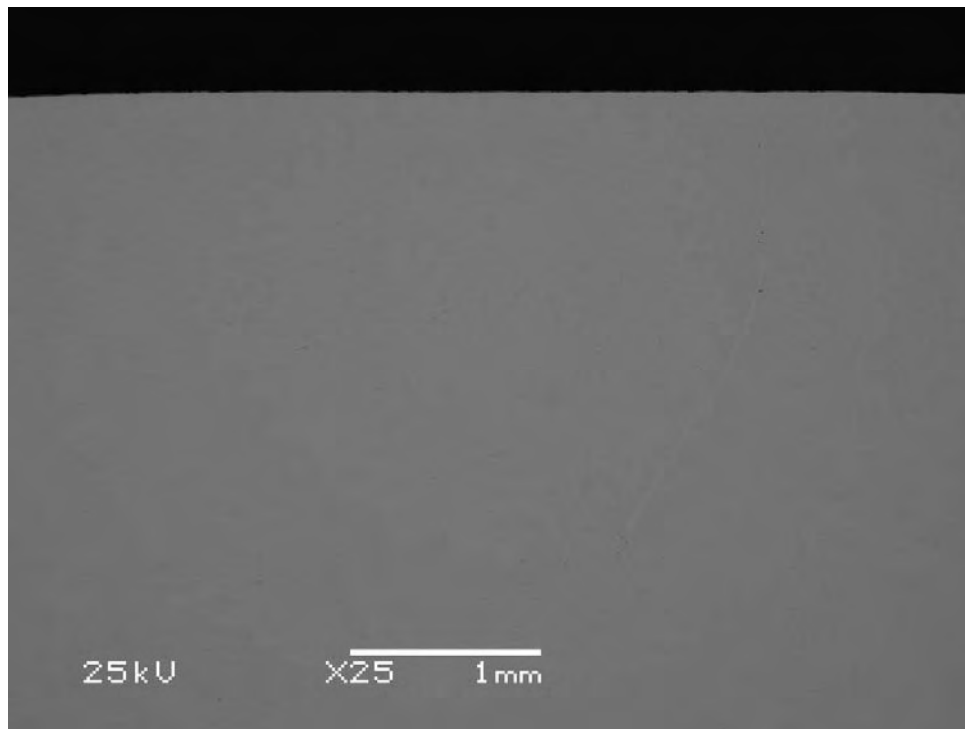


Abbildung 1: Übersicht (x25, BSE).

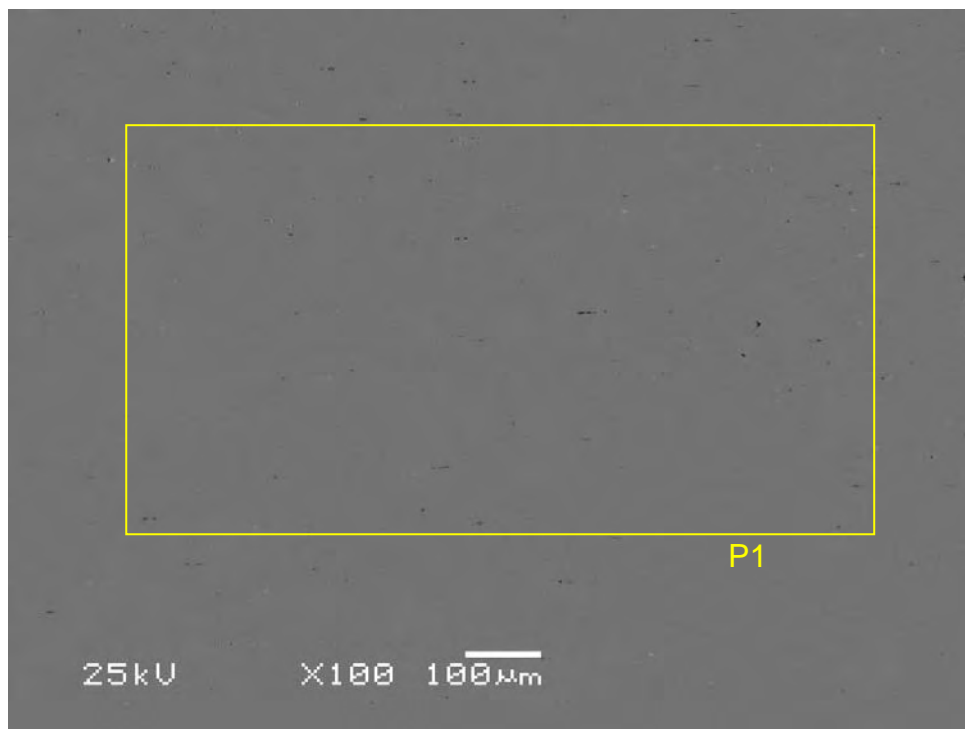


Abbildung 2: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Cr	Fe	Ni	Si	Mo
P 1	21,9	3,6	65,7	0,8	8,0

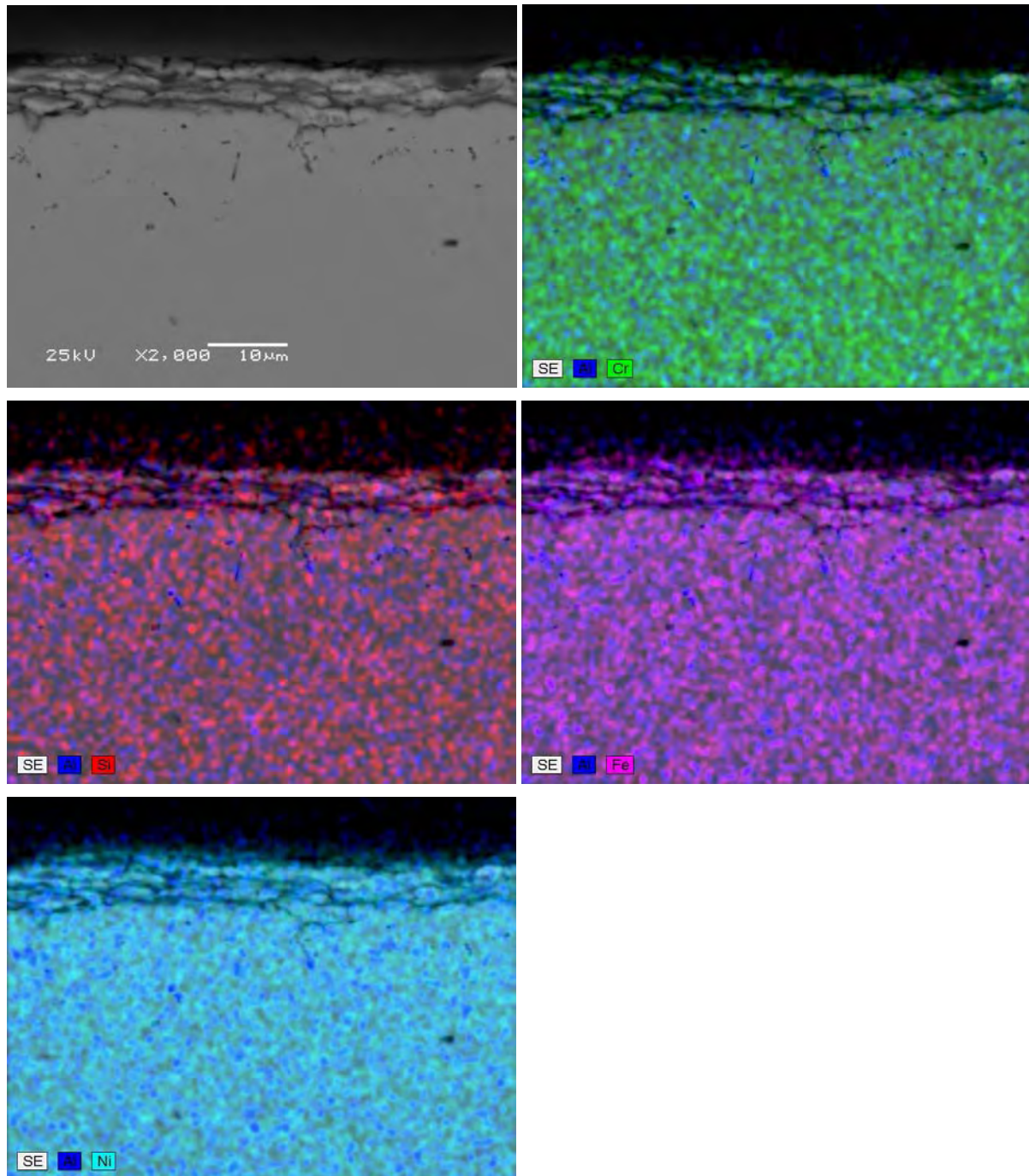
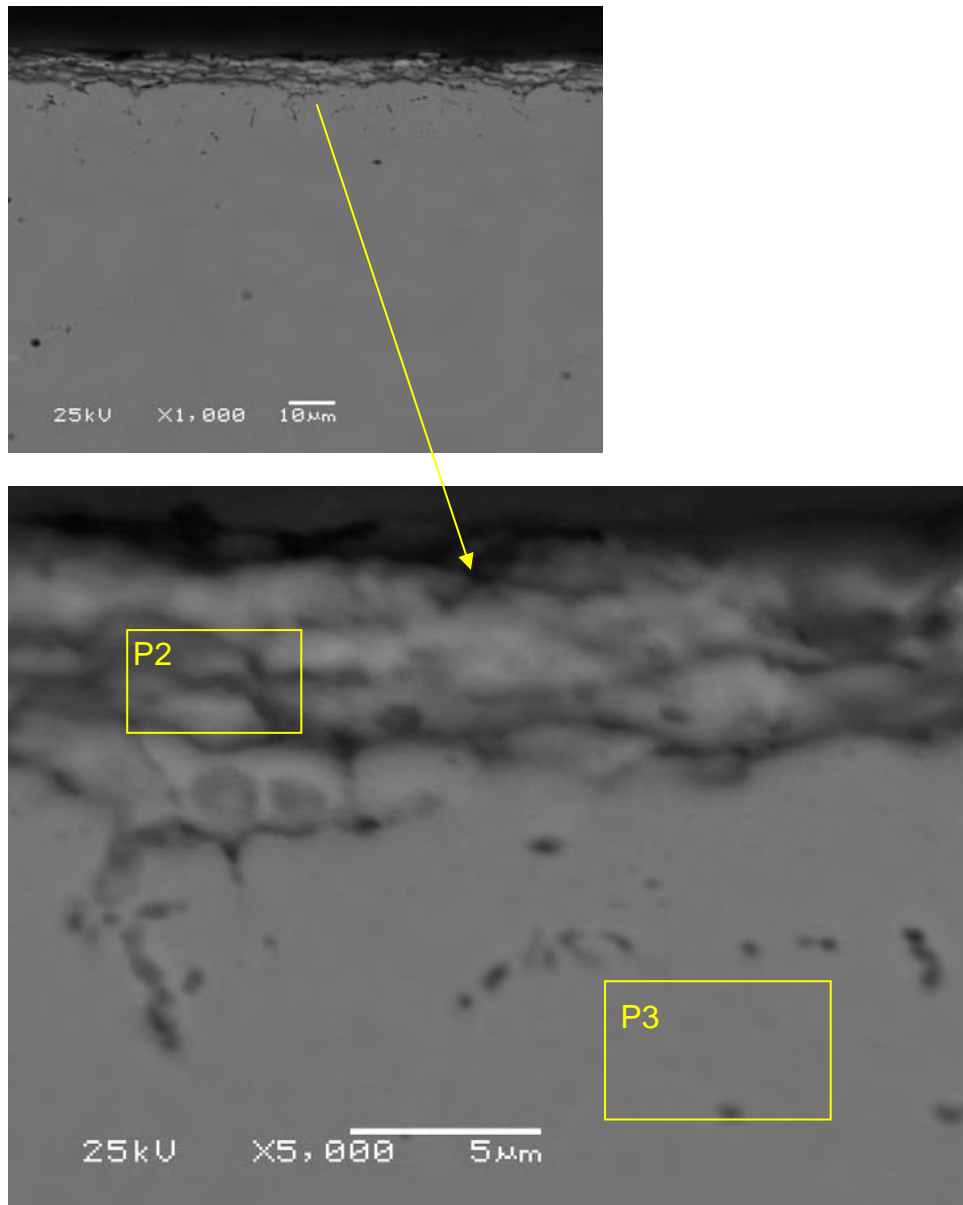


Abbildung 3: Übersicht Randbereich (x2000, BSE) + Elementmapping.





**Abbildung 4: Detail der oberen Abbildung, Randbereich (x5000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Al	Si	Mo/S	Cr	Fe	Ni	O
P 2	2,0	1,2	9,3	13,3	3,8	70,2	0,1
P 3			8,9	15,8	3,8	71,6	

## 2 Beschichtetes Ankermaterial F542\_195; 1.4845

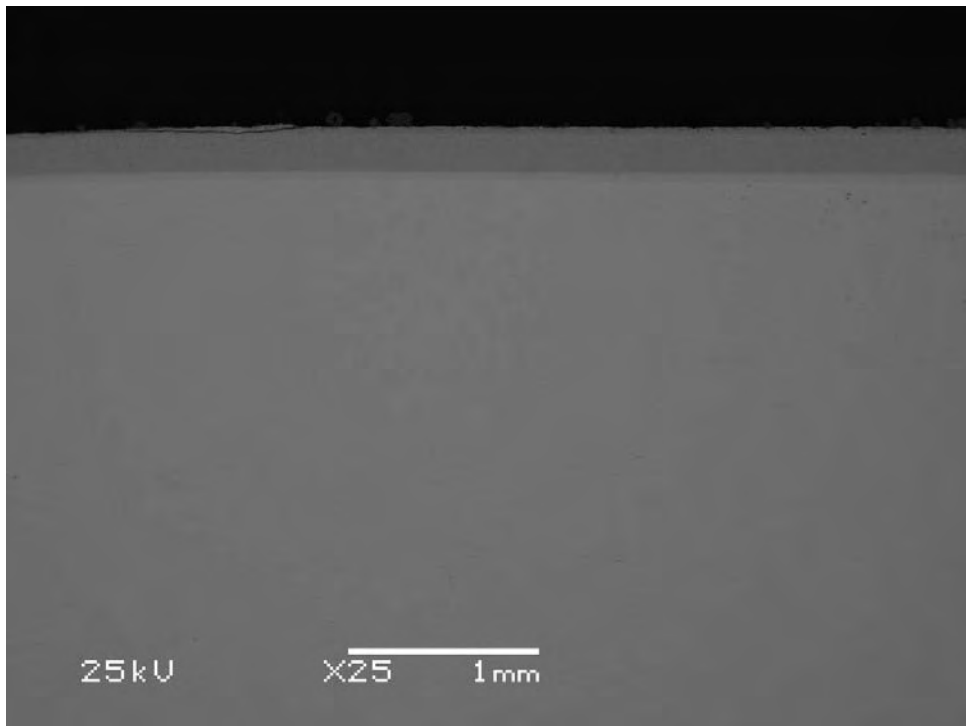


Abbildung 5: Übersicht Randbereich (x25, BSE).

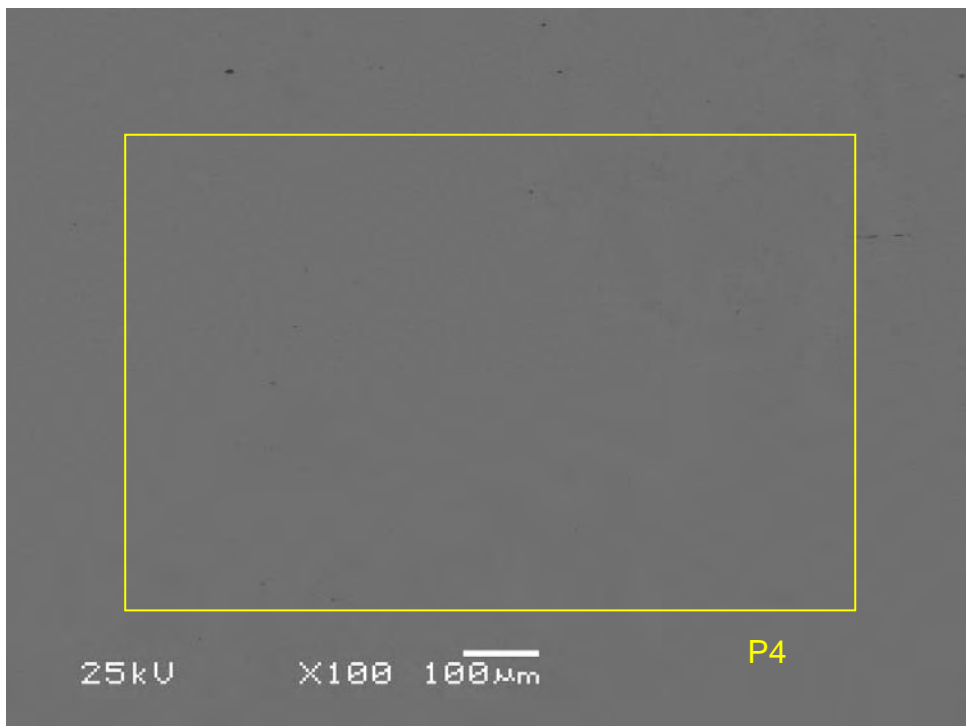


Abbildung 6: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Fe	Ni	Mn
P 4	0,5	24,6	53,4	19,7	1,8

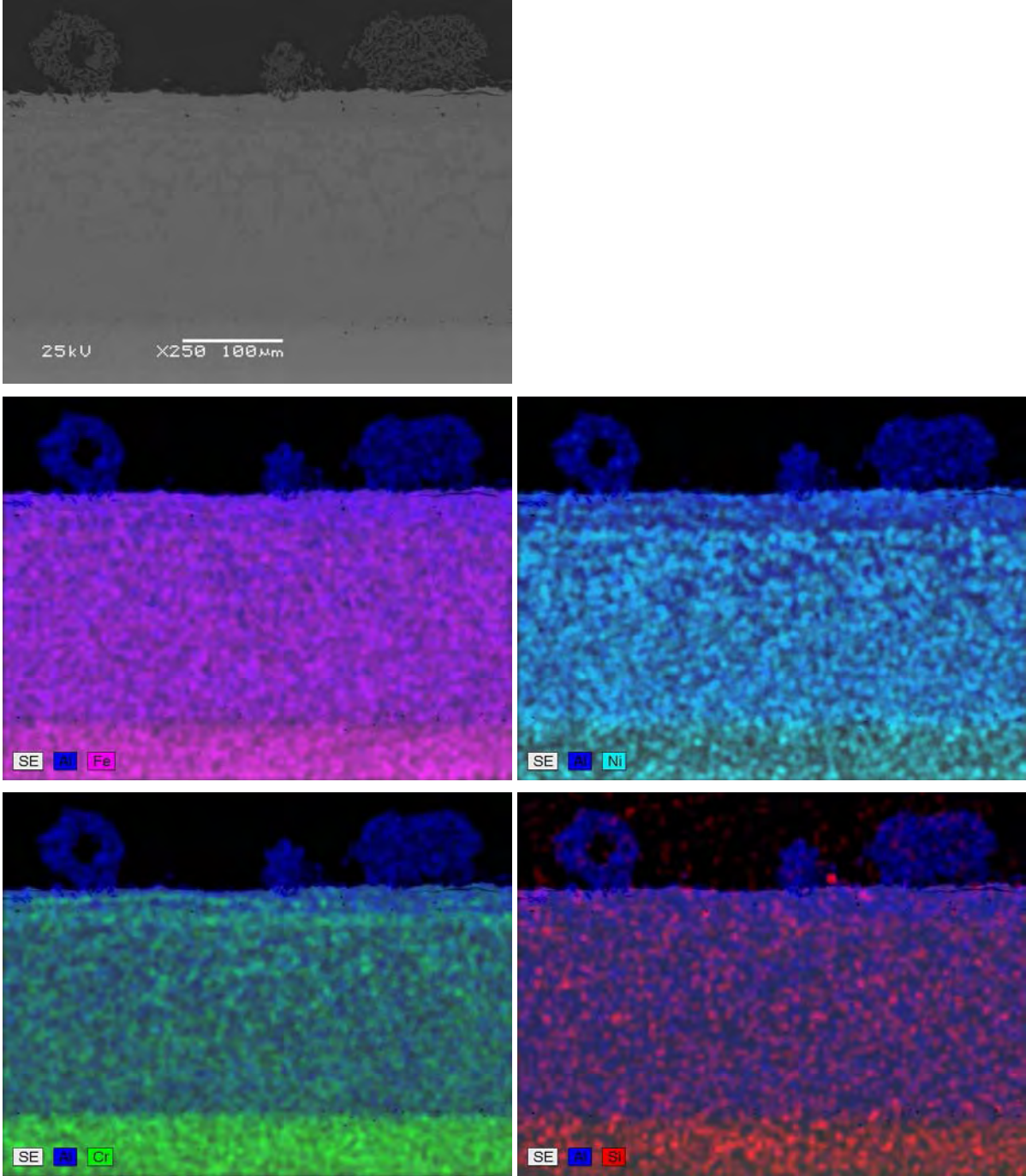


Abbildung 7: Übersicht Randbereich (x250, BSE) + Elementmapping.

### 3 Beschichtetes Ankermaterial F542\_191; 1.4862

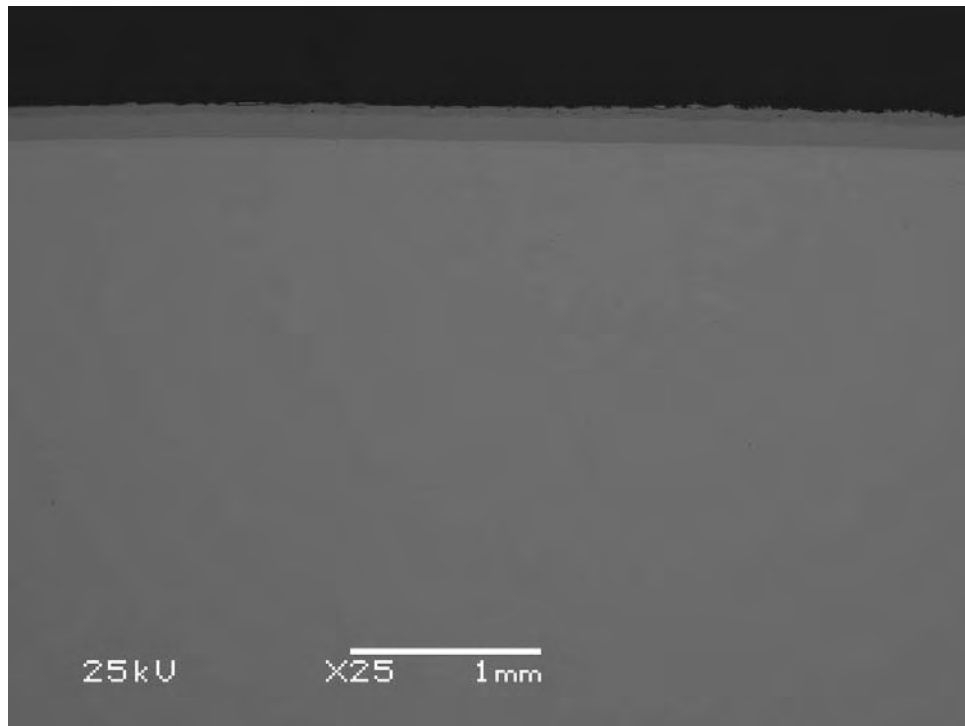


Abbildung 8: Übersicht (x25, BSE).

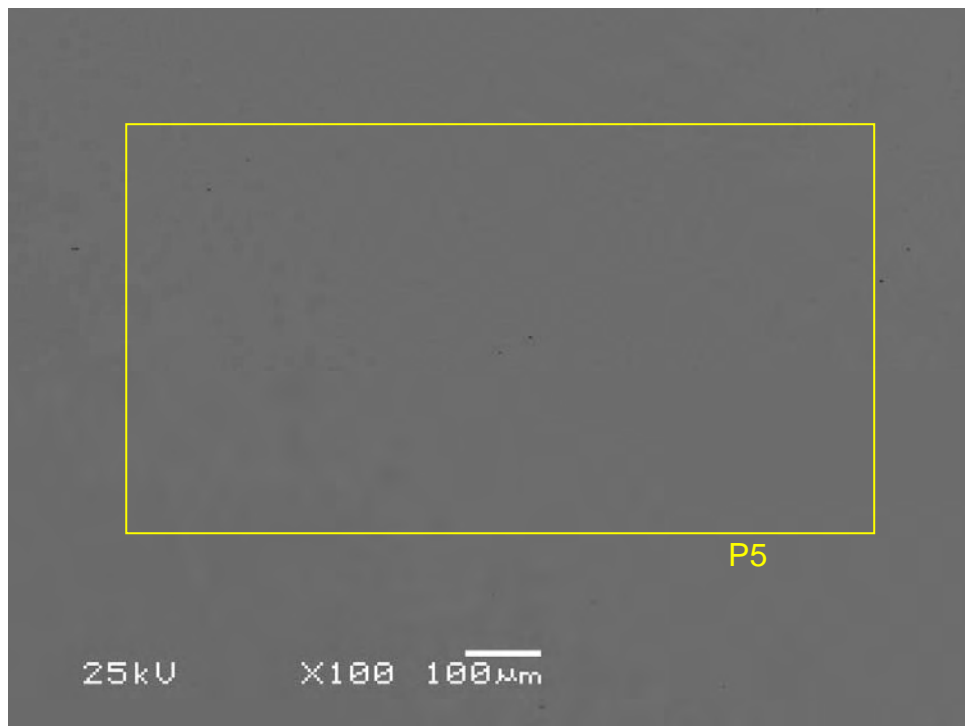


Abbildung 9: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Fe	Ni	Mn
P 5	1,7	17,5	44,5	35,1	1,3

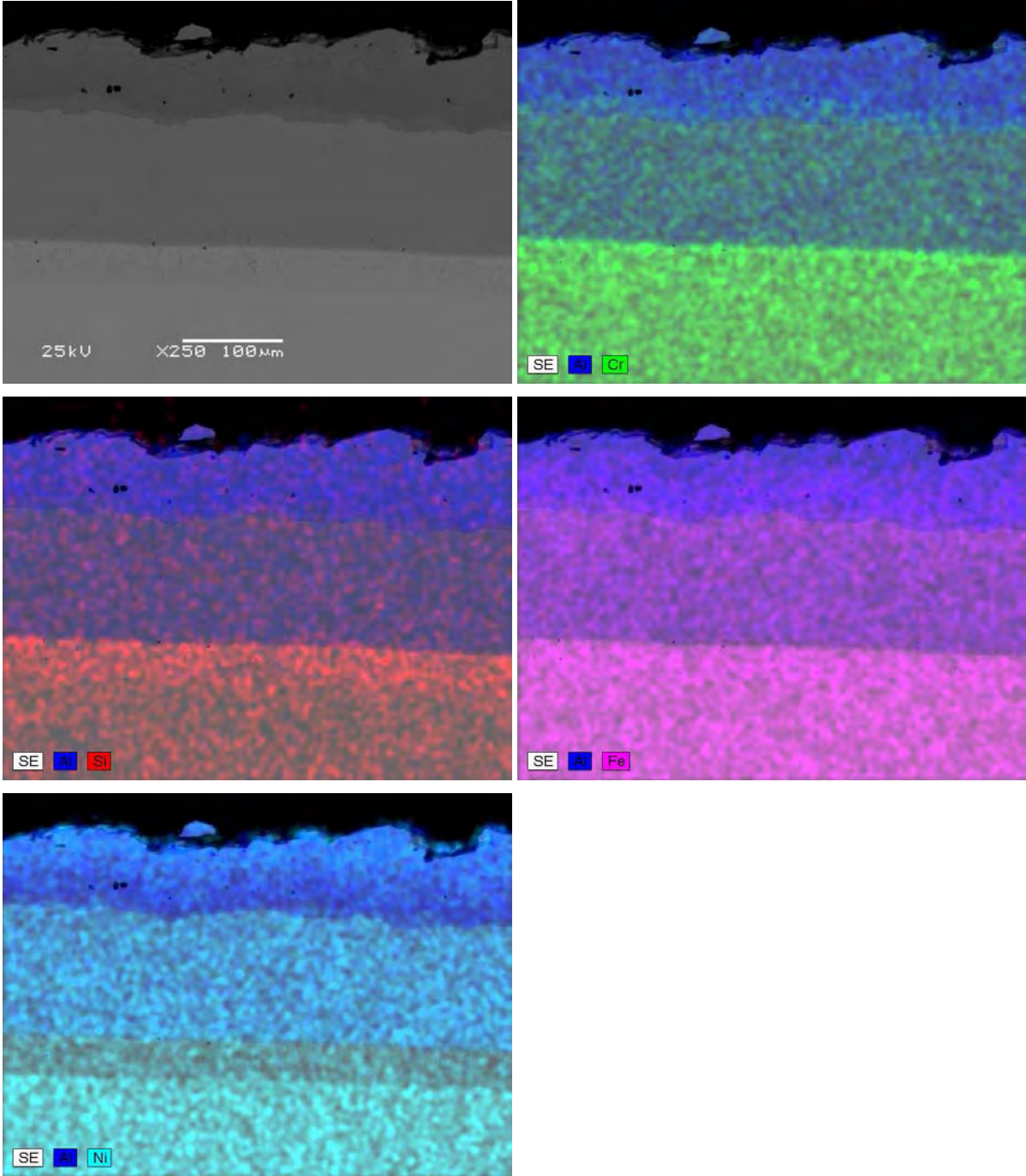


Abbildung 10: Übersicht Randbereich (x250, BSE) + Elementmapping.

#### 4 Beschichtetes Ankermaterial F542\_193; 2.4633

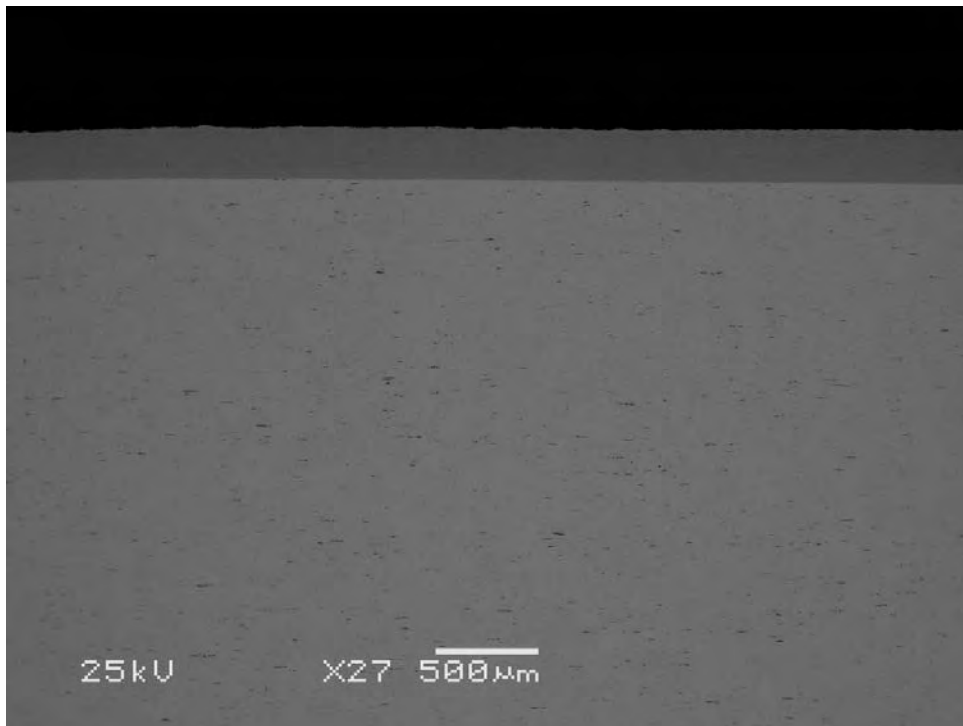


Abbildung 11: Übersicht (x25, BSE).

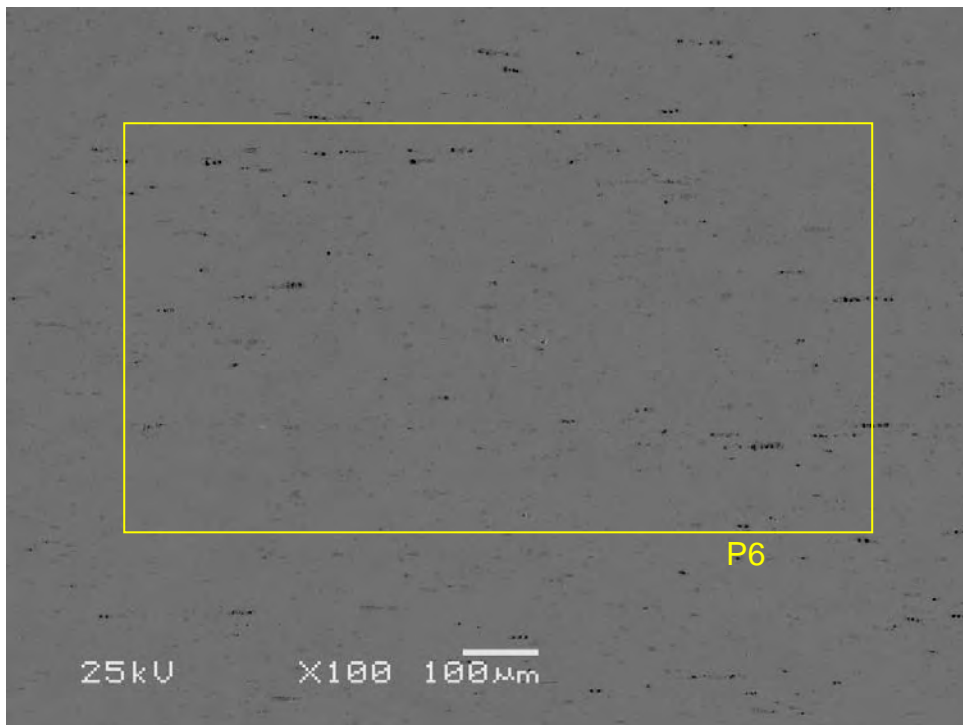


Abbildung 12: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Al
P 6	25,7	0,5	9,7	62,4	1,7

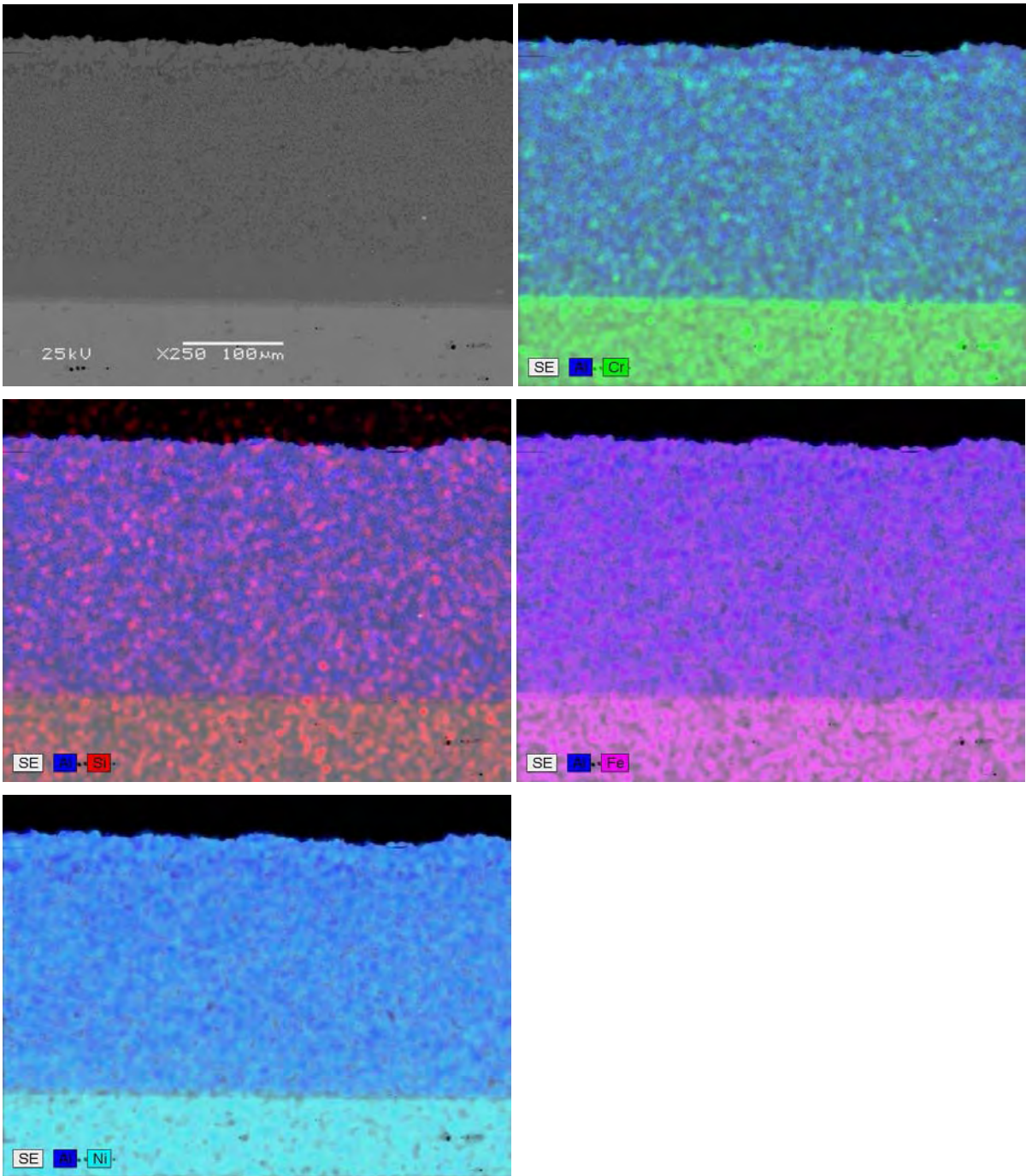


Abbildung 13: Übersicht Randbereich (x250, BSE) + Elementmapping.



# Bericht 090444

Anhang REM/EDX

**Anker aus der MVA Bonn nach dem Einsatz**



## Inhaltsverzeichnis

1	WZR1 1.4845.....	3
2	WZR2 1.4862.....	11
3	WZR4 625.....	16
4	WZR5 1.4862.....	21
5	WZR6 2.4633.....	29

## 1 WZR1 1.4845



Abbildung 1: Fotografische Dokumentation der Probe WZR1 nach dem Einsatz in der MVA.

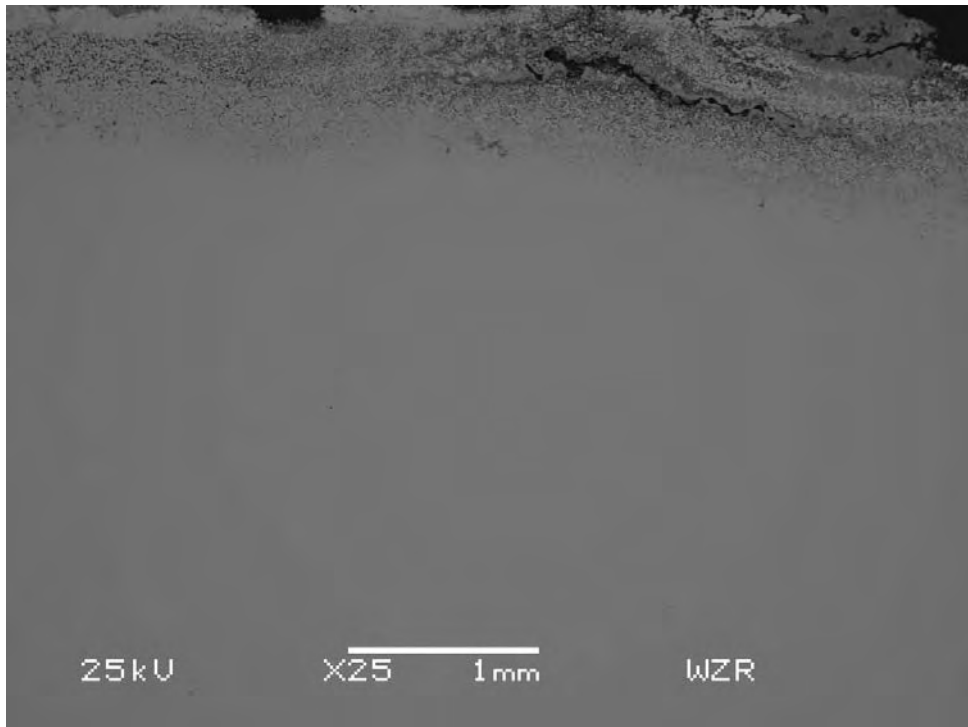


Abbildung 2: Übersicht (x25, BSE).

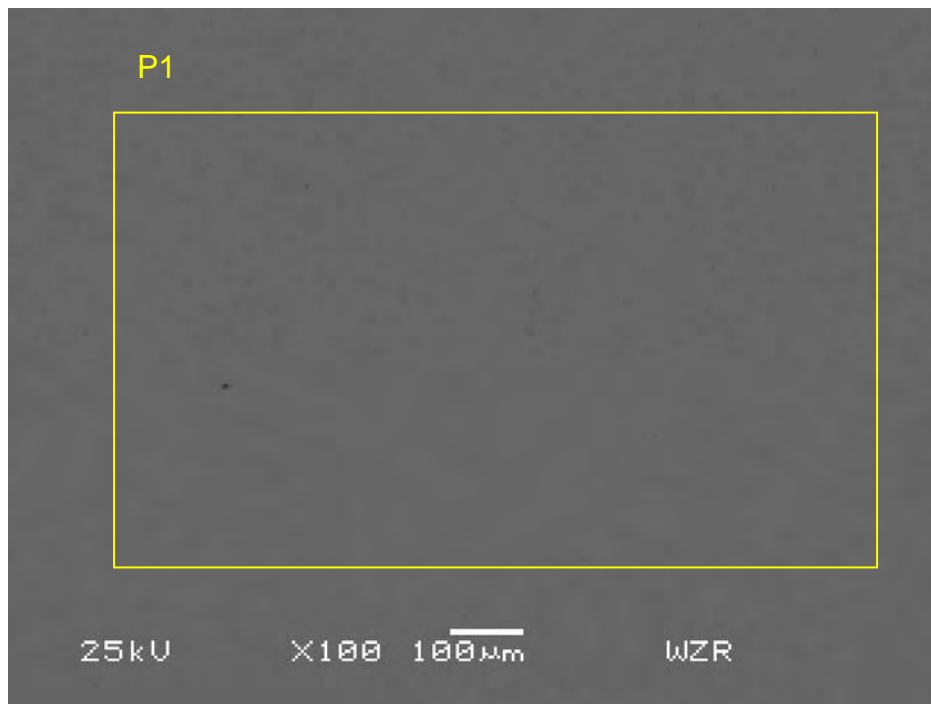


Abbildung 3: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Fe	Mn	Ni
P 1	0,4	23,8	53,5	2,3	19,9

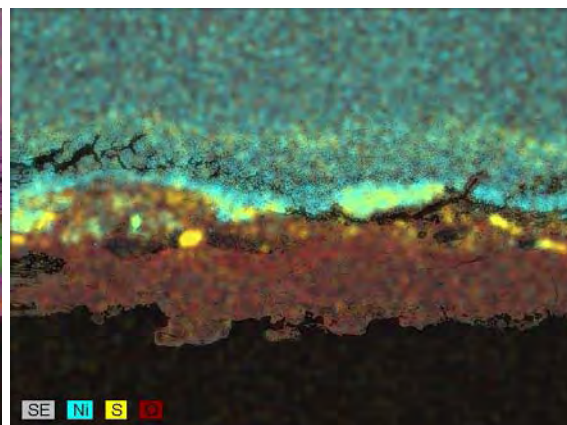
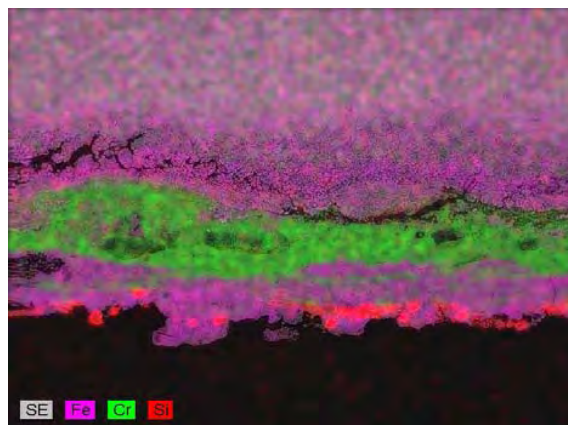
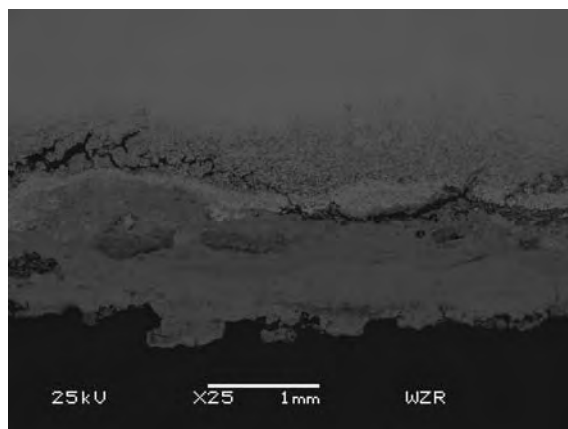


Abbildung 4: Übersicht Randbereich (x25, BSE) + Elementmapping.

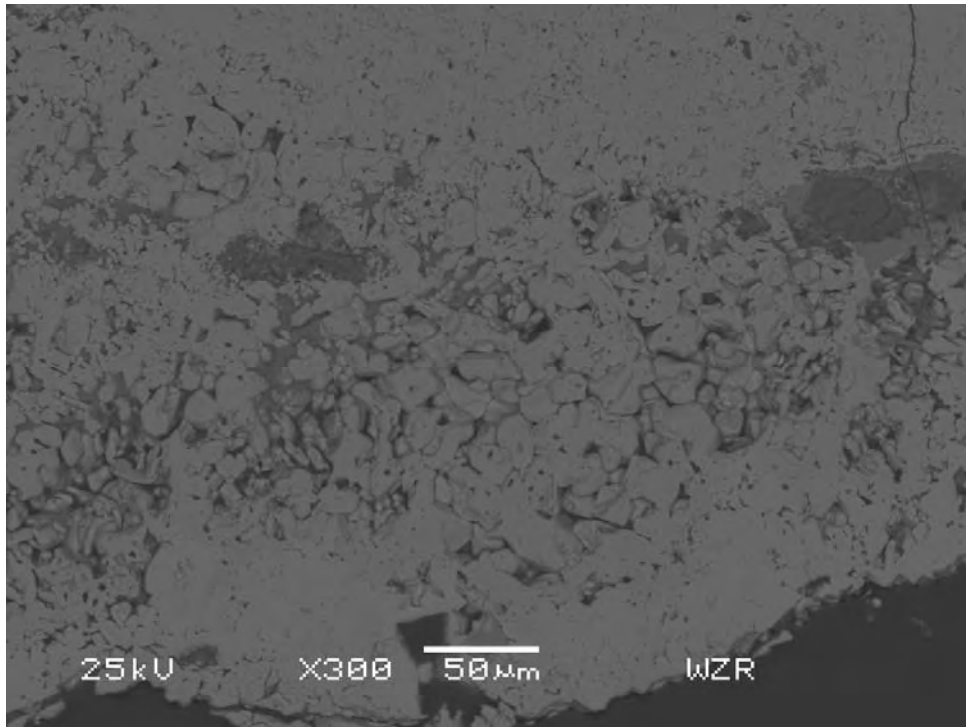


Abbildung 5: Detail der oberen Abbildung, äußere Randzone (x300, BSE).

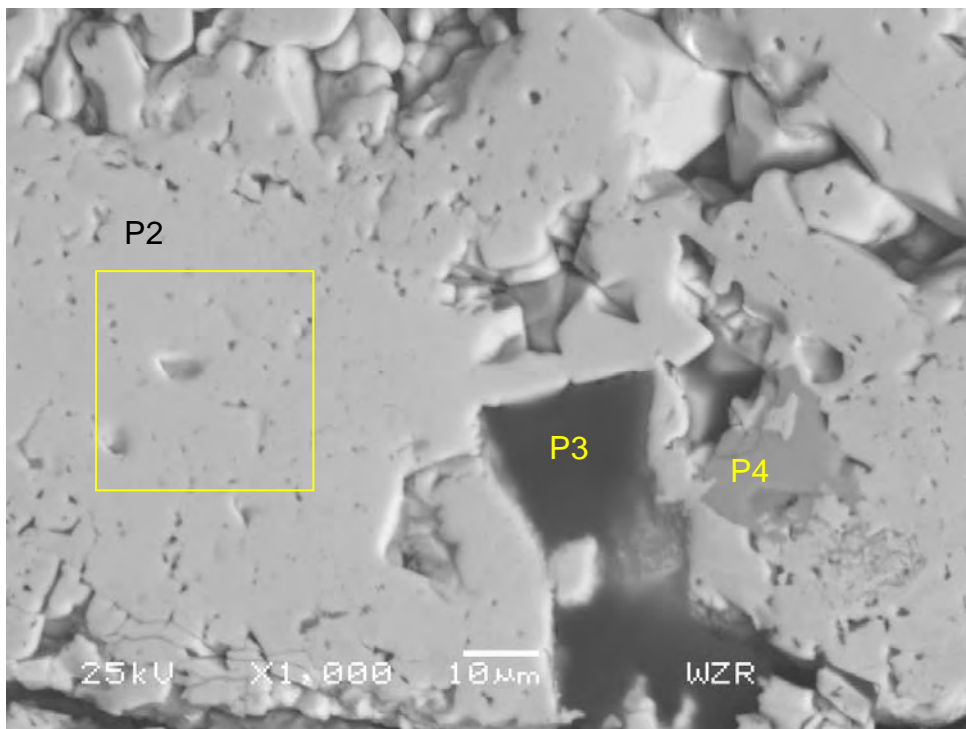


Abbildung 6: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Zn	Cl	Al	P	Ca	O	C
P 2	0,3	1,9	21,2	37,9	7,5	1,8					29,4	
P 3			10,1	7,7			0,3				22,0	59,9
P 4	16,1	0,0	5,6	20,4				0,2	0,3	20,5	36,9	

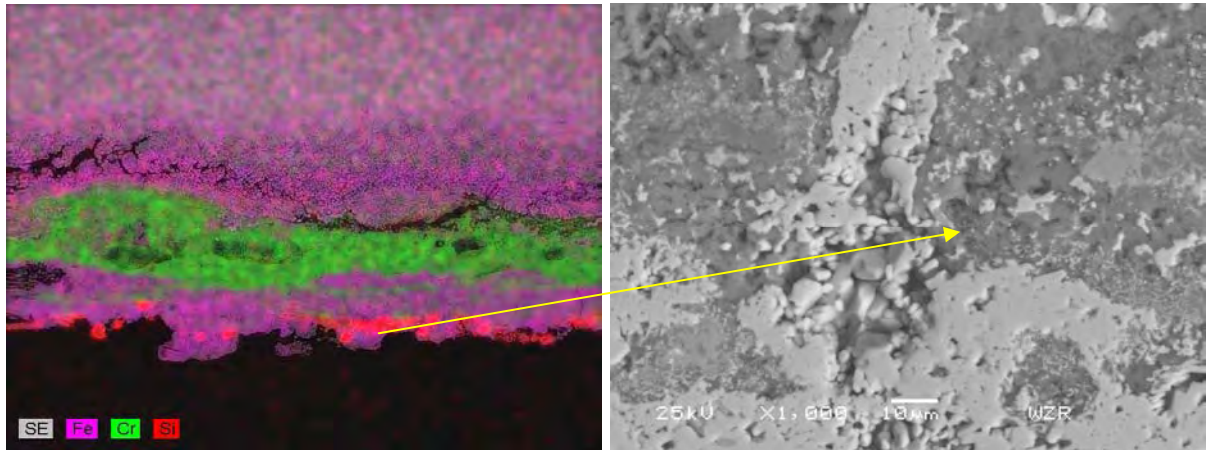


Abbildung 7: Detail der linken Abbildung (x1000, Shadow).

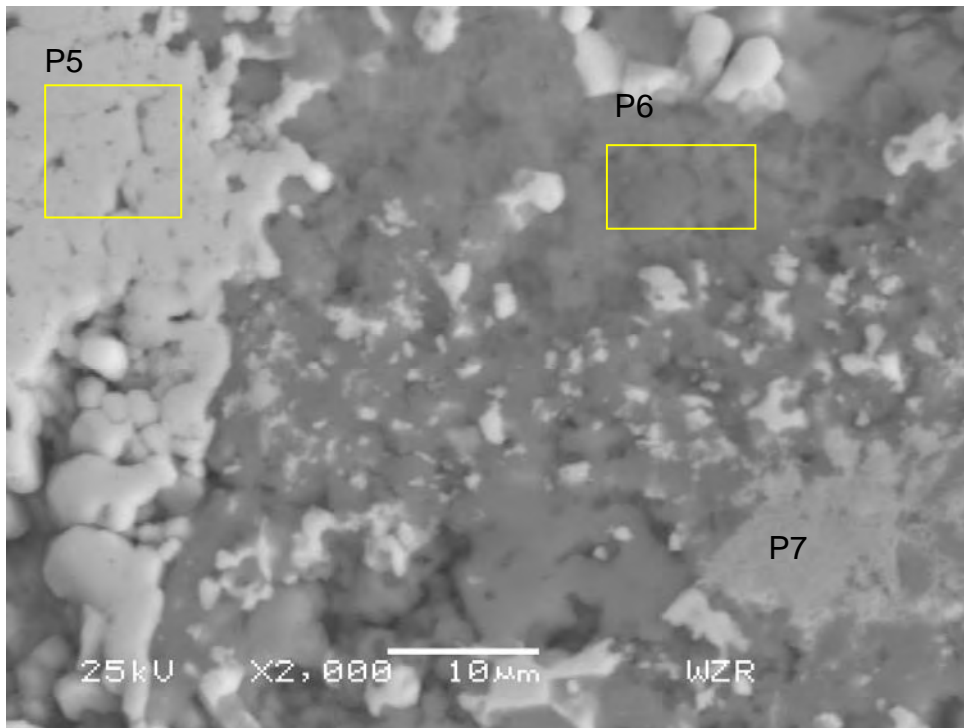


Abbildung 8: Detail der oberen Abbildung (x2000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Si	S	K	Ca	Cr	Fe	Na	P	Mn	O
P 5		0,3	0,1	0,2	0,1	8,2	56,8				34,3
P 6	4,1	20,9	5,9	5,6	6,0	1,6	13,4	0,7	0,4	0,2	41,3
P 7	14,5	1,8	0,5	0,8	0,3	35,4	1,8	0,8	0,2	0,3	43,5

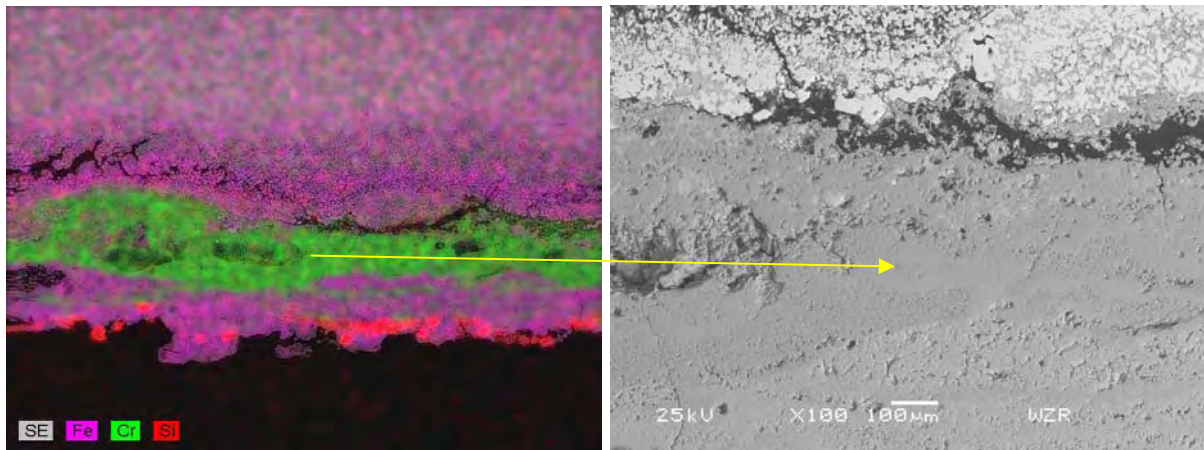


Abbildung 9: Detail der linken Abbildung (x100, Shadow).

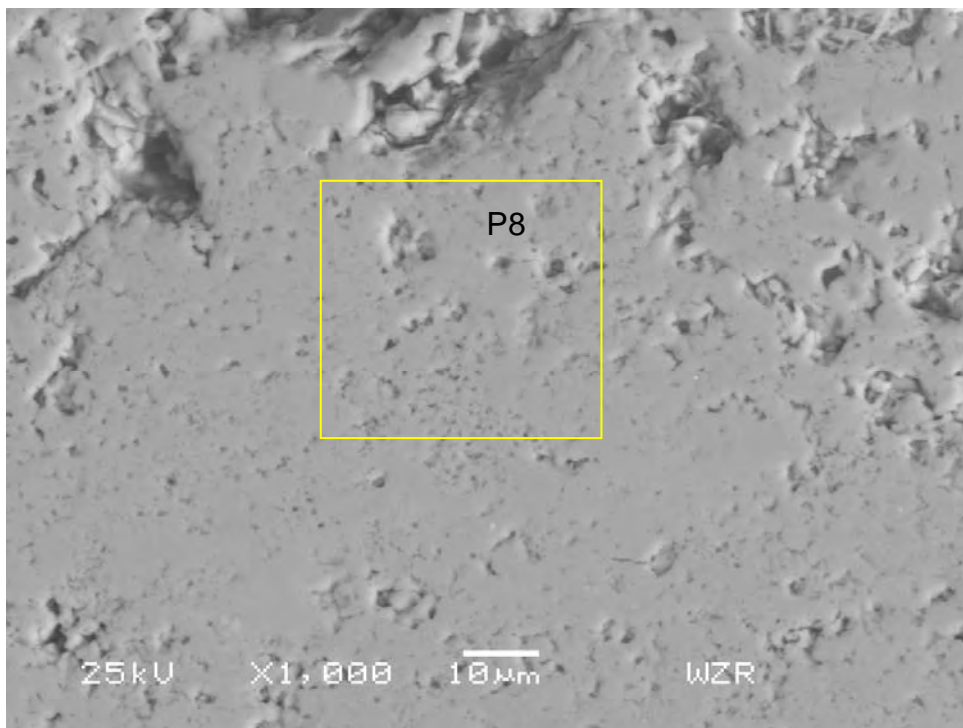


Abbildung 10: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	S	Cr	Fe	Mn	Cl	O
P 8	0,7	0,3	51,7	1,5	0,4	0,0	45,5

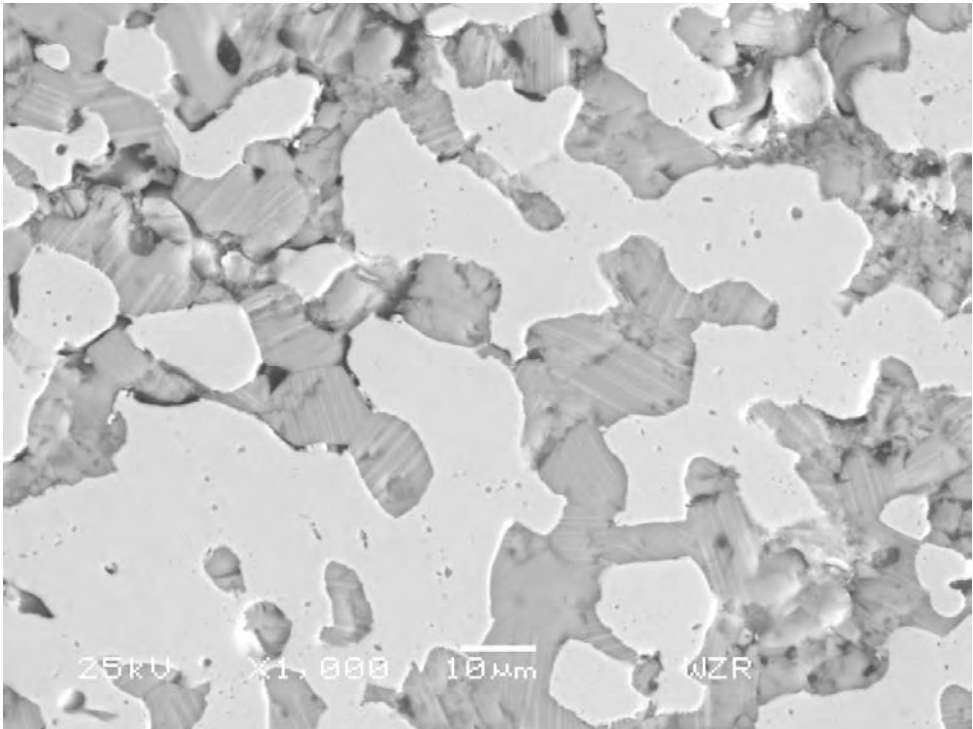
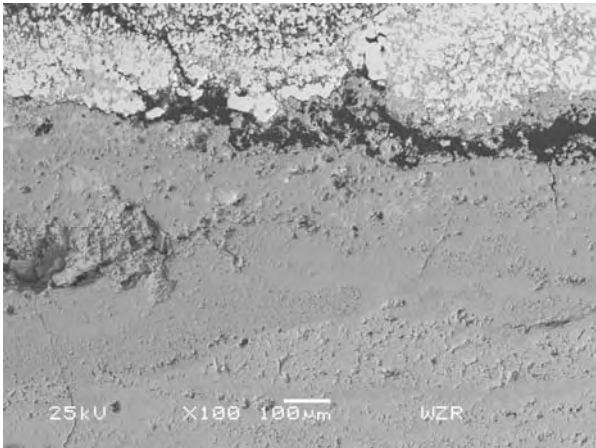


Abbildung 11: Detail der oberen Aufnahme (x1000, Shadow).

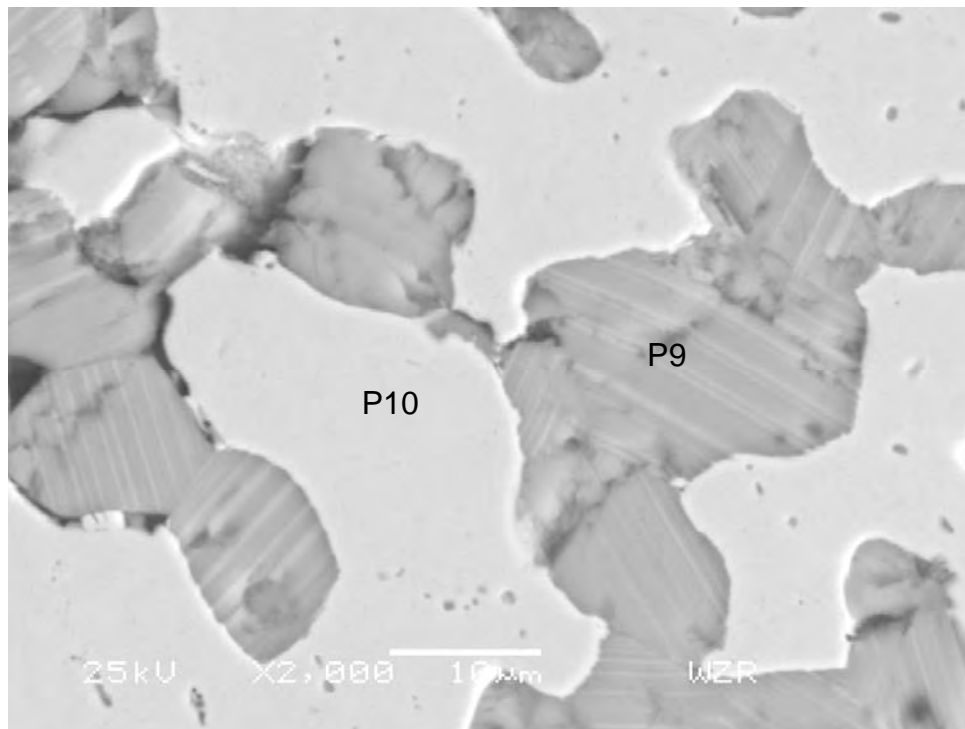


Abbildung 12: Detail der oberen Abbildung (x2000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	S	V	Cr	Fe	Ni	Cu
P 9	47,1	0,6	27,1	23,7	0,7	0,8
P 10	0,3		1,6	41,7	56,4	

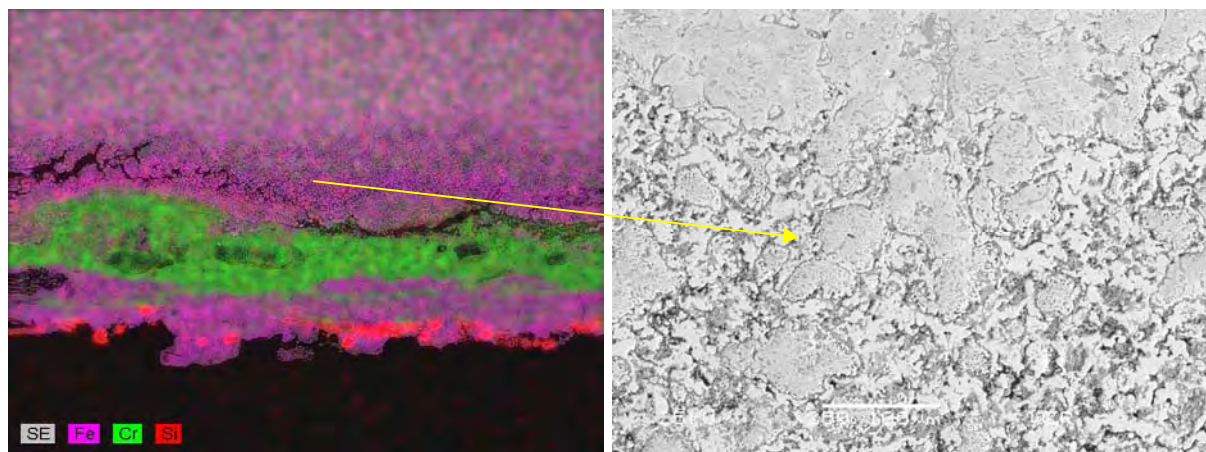


Abbildung 13: Detail der linken Aufnahme (x250, Shadow).



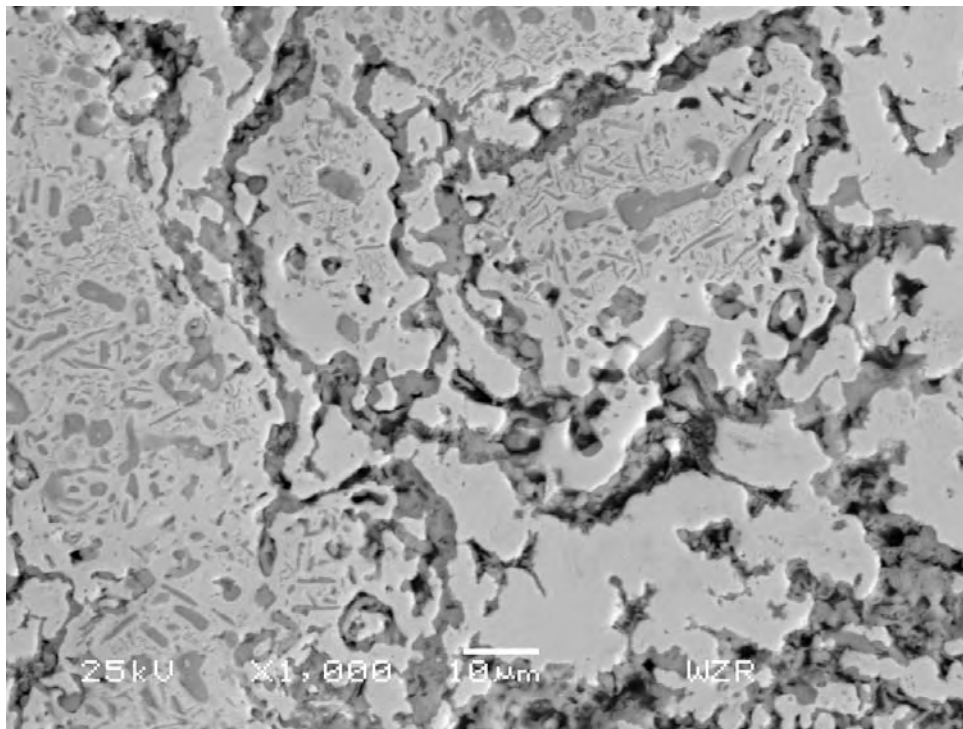


Abbildung 14: Detail der oberen Aufnahme (x1000, Shadow).

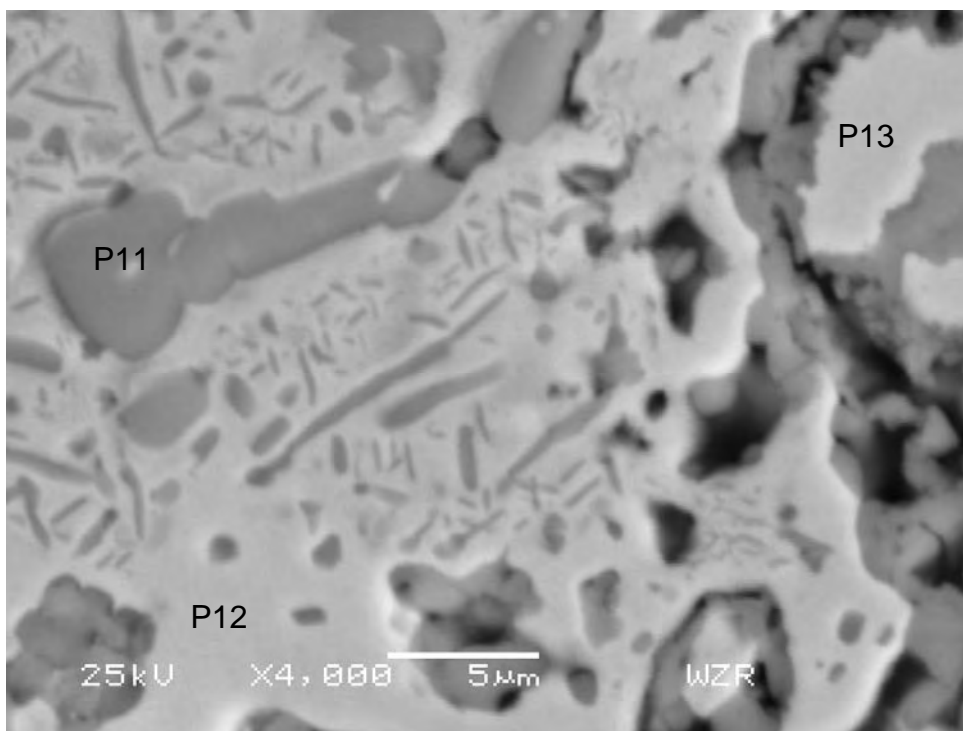


Abbildung 15: Detail der oberen Aufnahme (x4000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	S	Cr	Mn	Fe	Ni	O	C	N
P 11	0,1	50,9	0,0	7,8	3,3	3,7	5,7	28,5
P 12	0,5	2,4	0,5	61,7	34,9			
P 13		2,0		52,3	45,7			

## 2 WZR2 1.4862



Abbildung 16: Fotografische Dokumentation der Probe WZR2 nach dem Einsatz in der MVA.

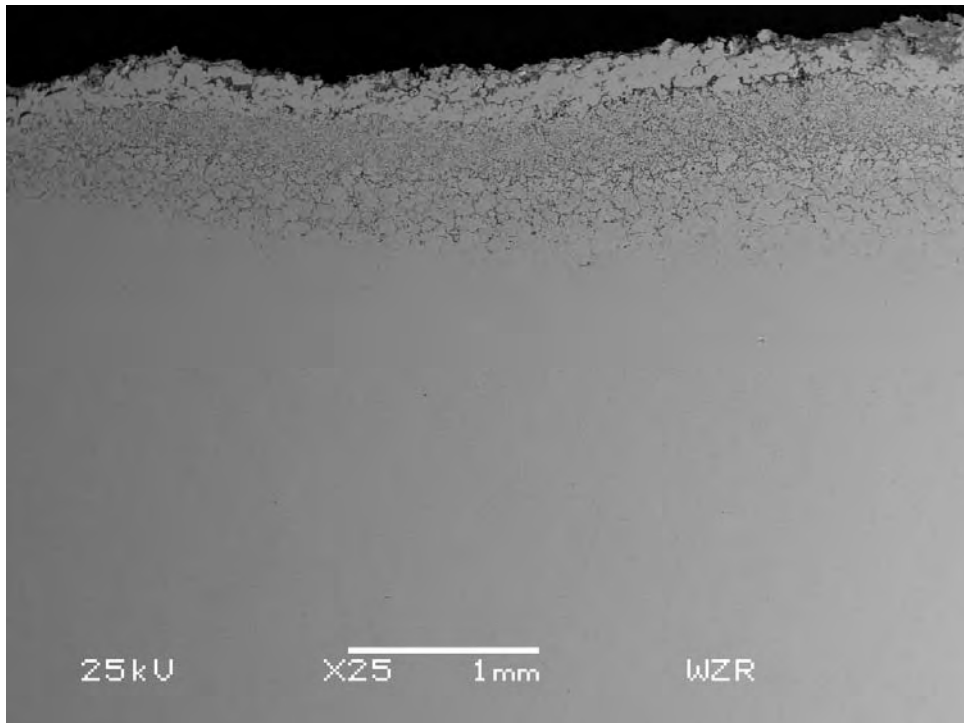


Abbildung 17: Übersicht (x25, Shadow).

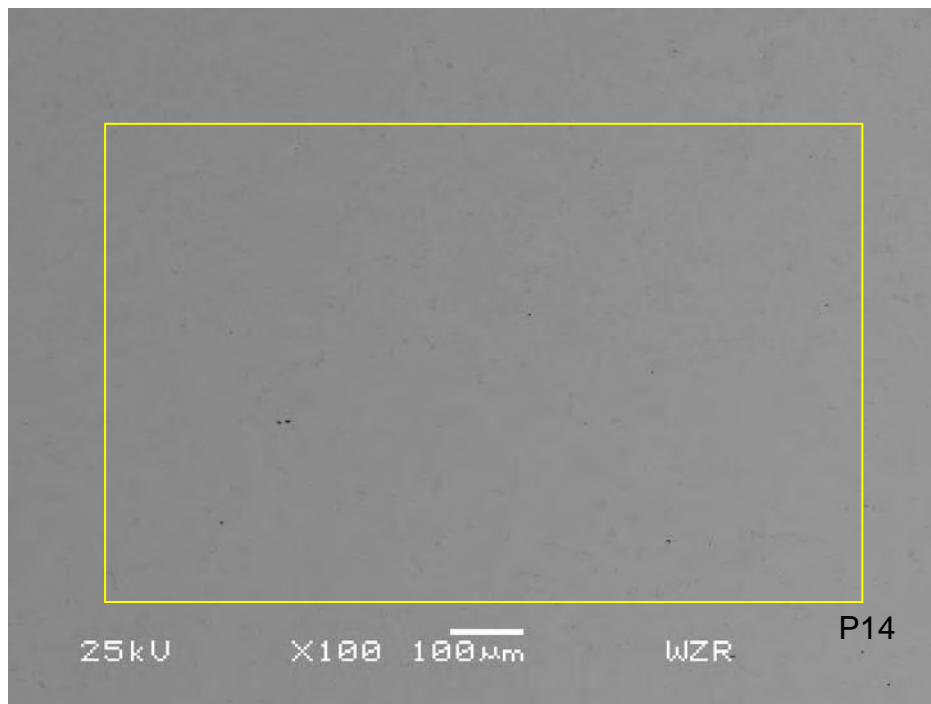


Abbildung 18: Übersicht Ankermitte (x100, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Cr	Mn	Fe	Ni	Si
P 14	17,1	1,5	44,3	35,7	1,5

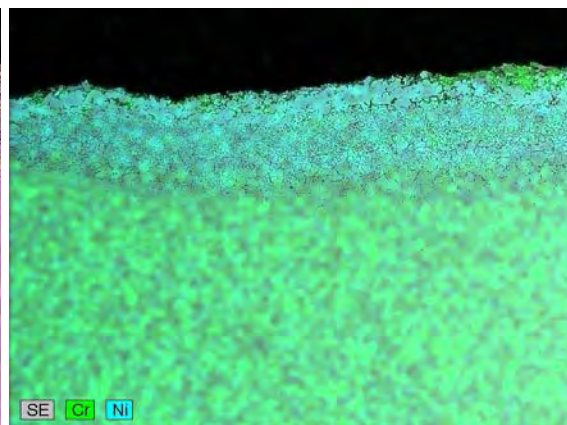
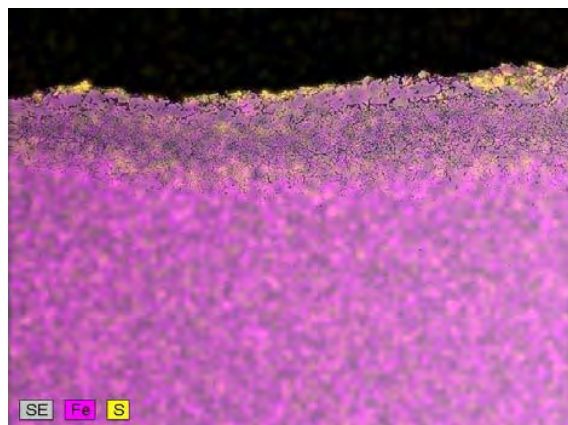
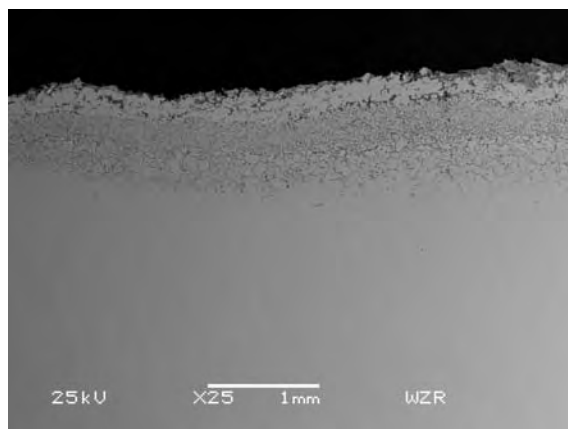


Abbildung 19: Übersicht mit Randbereich des Ankers (x25, Shadow) + Elementmapping.

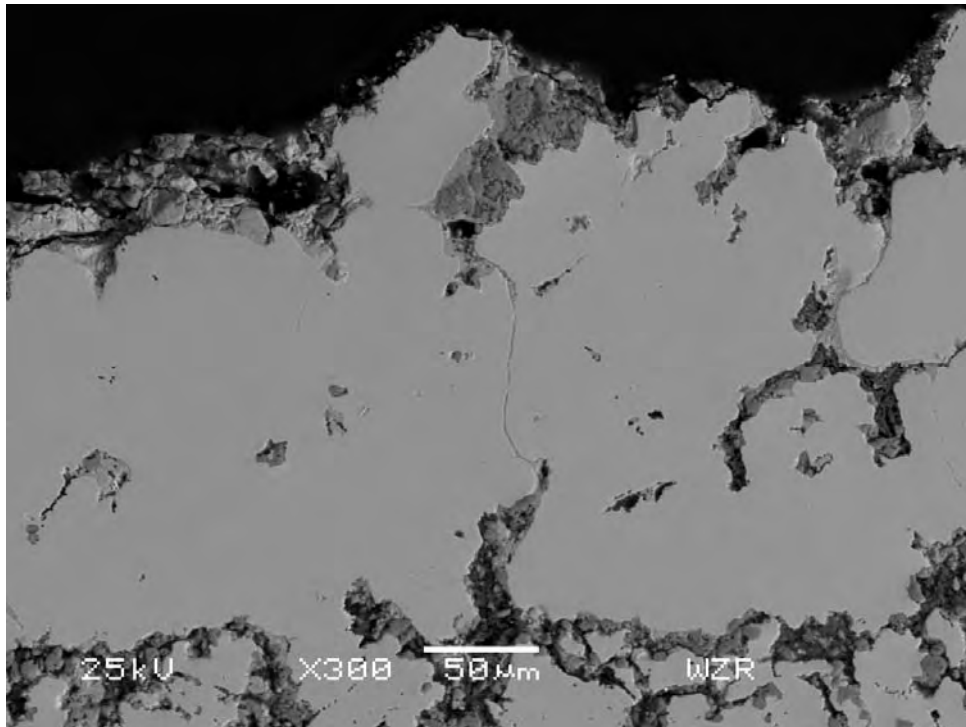


Abbildung 20: Detail des äußeren Randbereichs (x300, Shadow).

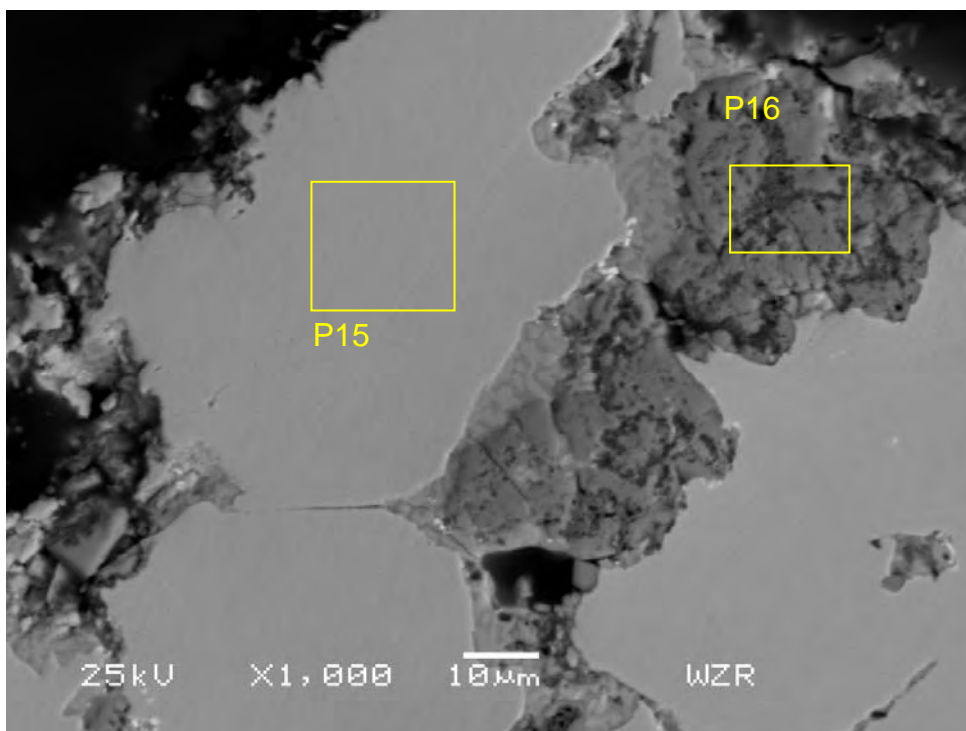


Abbildung 21: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Fe	Ni	Si	S	Cr	O
P 15	23,9	76,1				
P 16	9,5	1,8	8,4	0,7	39,7	40,0

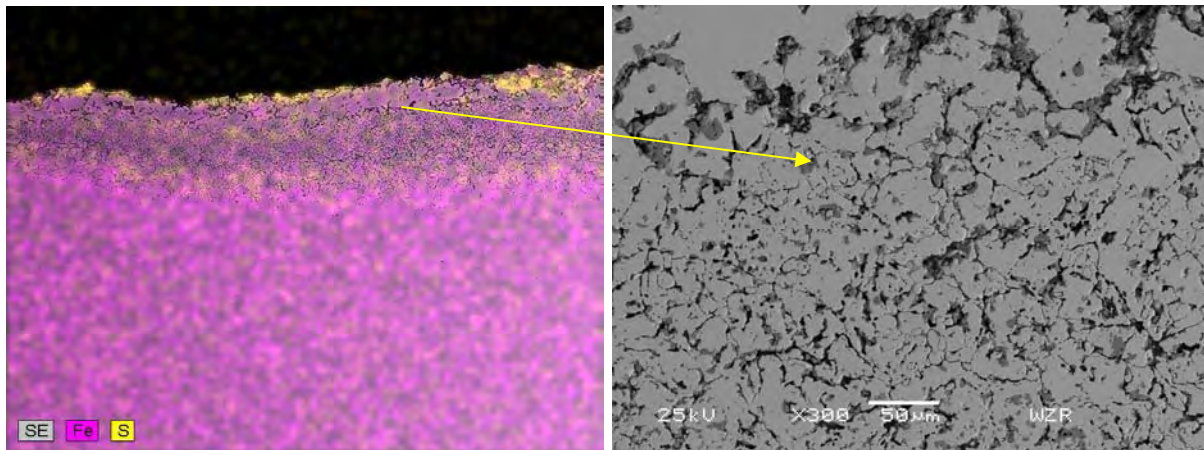


Abbildung 22: Detail der linken Abbildung (x300, Shadow).

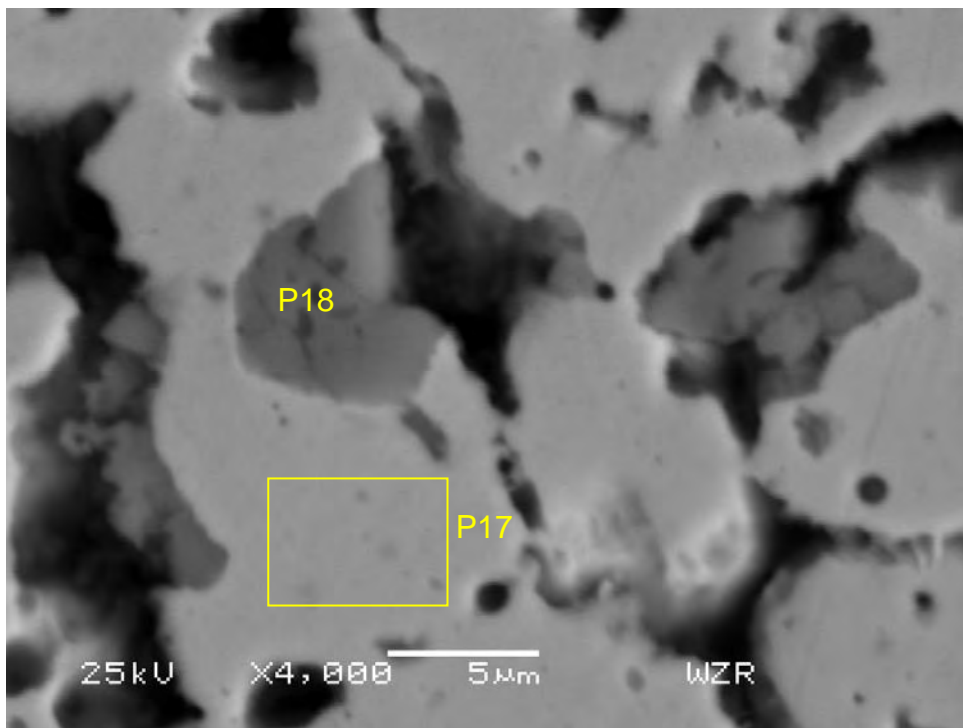
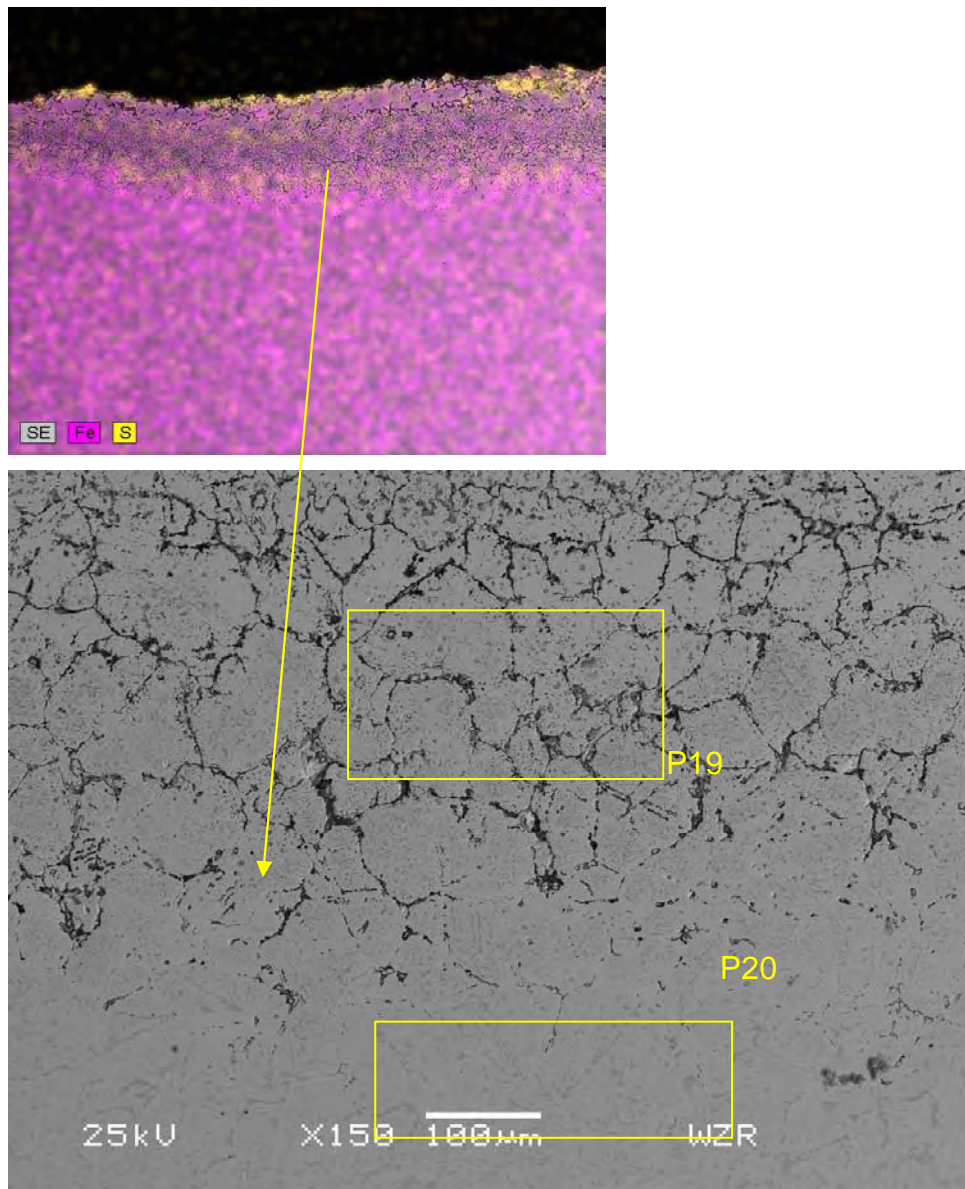


Abbildung 23: Detail der oberen Aufnahme (x4000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	S	Cr	Fe	Ni	O
P 17	0,0	0,1	1,0	25,6	73,2	
P 18	1,0		52,2	1,7	2,8	42,3



**Abbildung 24: Detail der oberen Aufnahme (x150, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Si	S	Cr	Fe	Ni	Mn	O
P 19	5,9	7,0	7,3	27,8	50,4		1,5
P 20	1,6	0,3	12,7	48,0	36,2	1,3	

### 3 WZR4 625



Abbildung 25: Fotografische Dokumentation der Probe WZR4 nach dem Einsatz in der MVA.

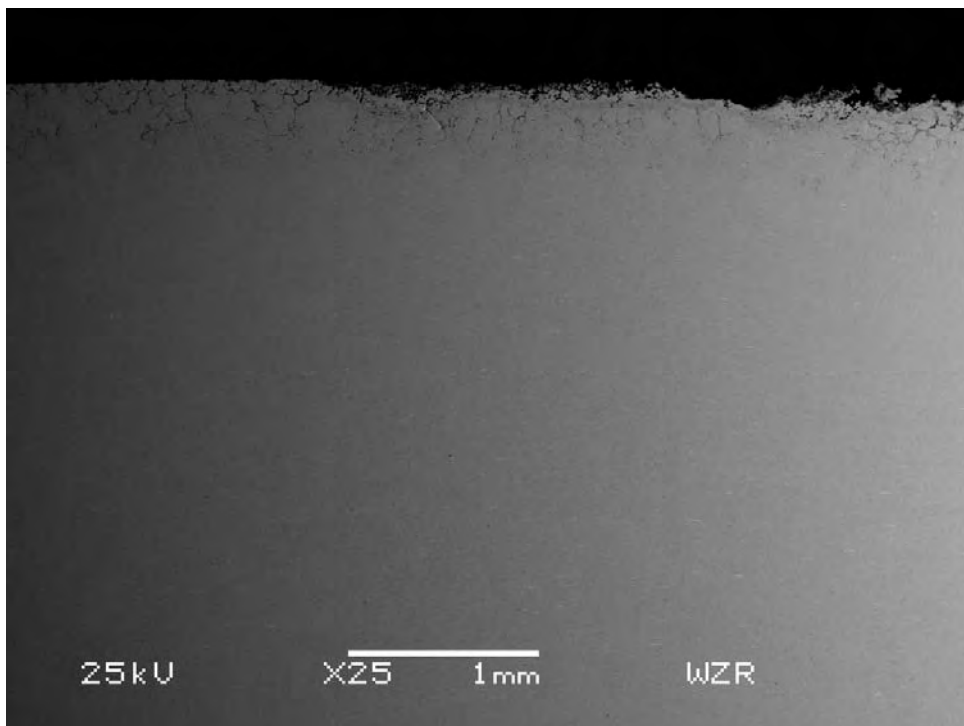


Abbildung 26: Übersicht (x25, Shadow).

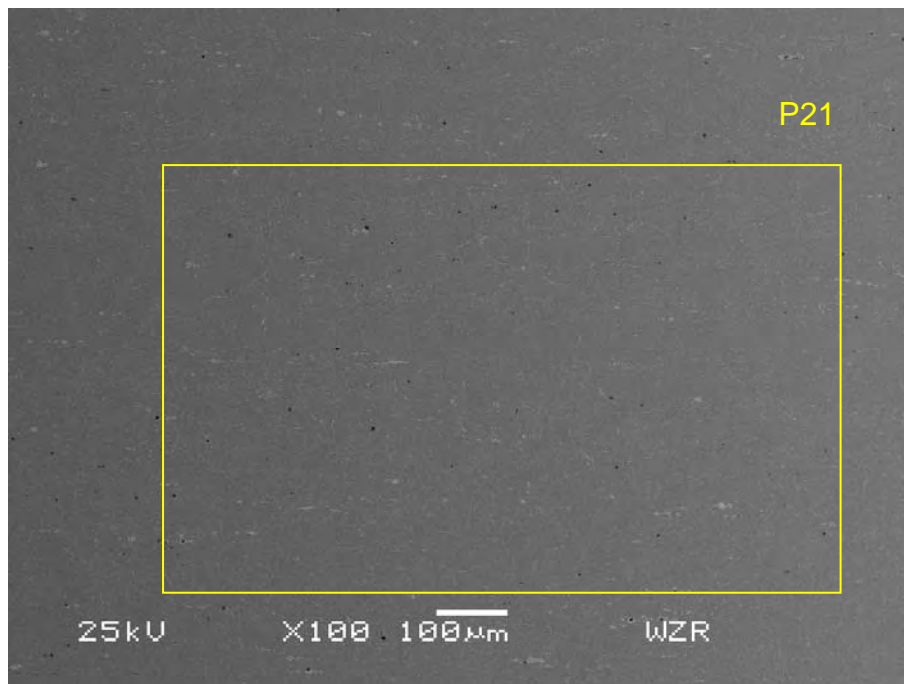


Abbildung 27: Übersicht Ankermitte (x100, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Si	Ti	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo	Nb
P 21	0,3	0,5	0,4	23,8	0,0	3,2	64,0	5,3	2,6

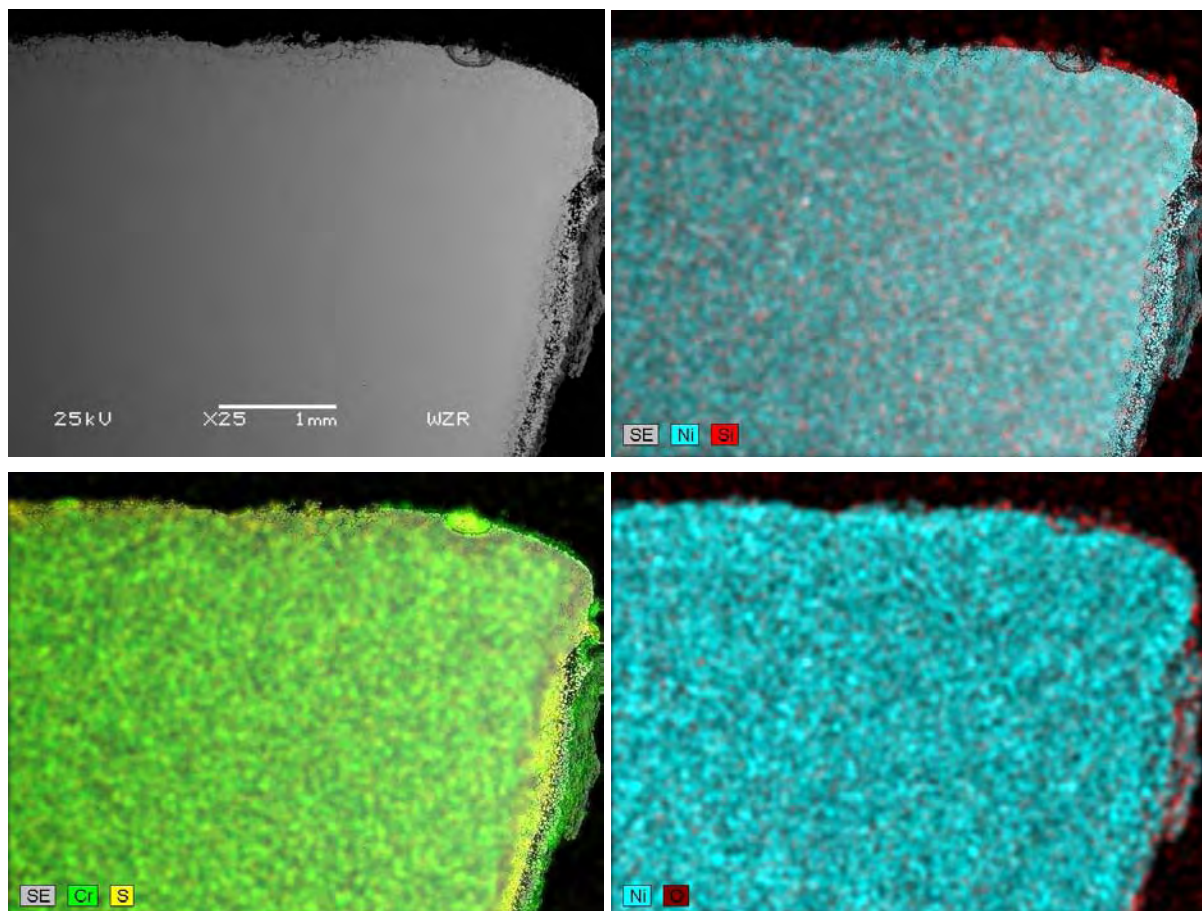


Abbildung 28: Übersicht Randbereich (x25, Shadow) + Elementmapping.



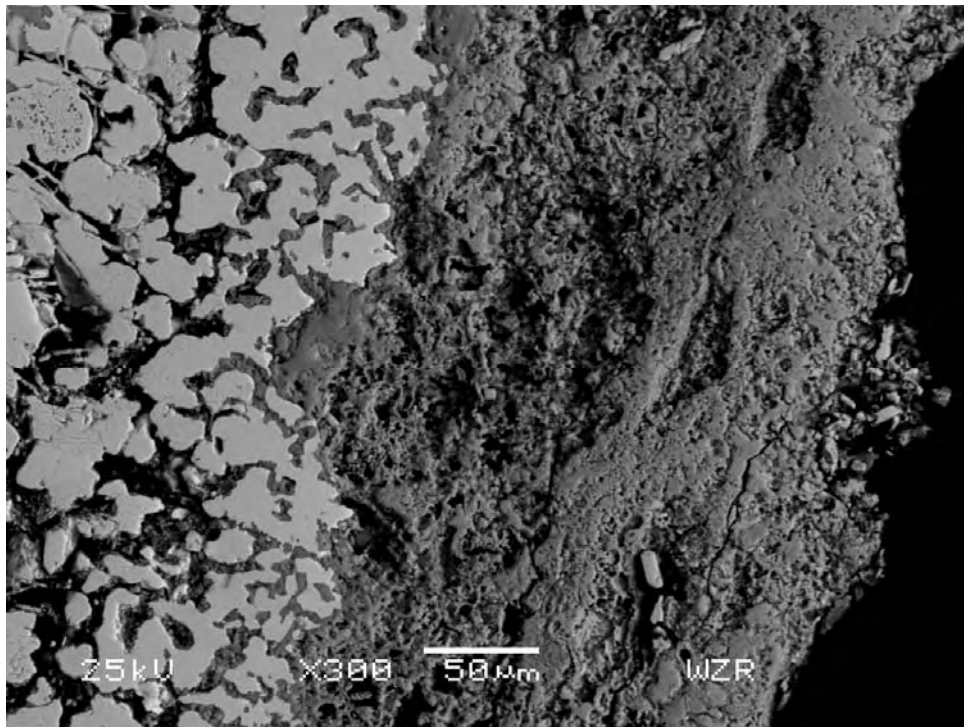


Abbildung 29: Detail äußerer Randbereich (x300, Shadow).

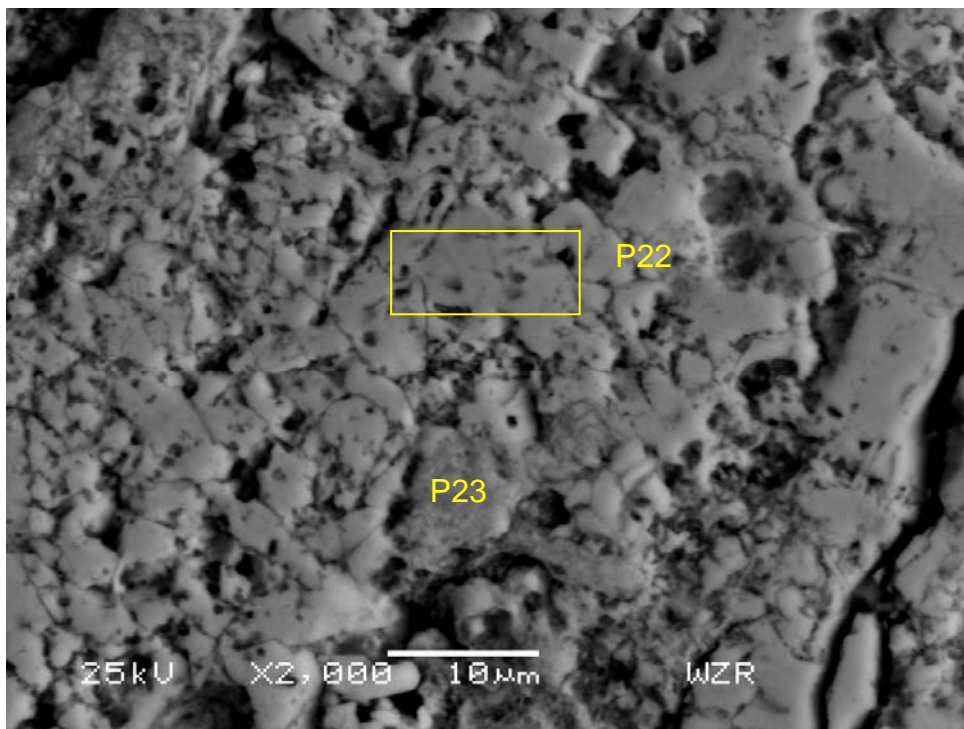


Abbildung 30: Detail der oberen Abbildung (x2000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	S	Cr	Fe	Ni	Al	K	Ti	O
P 22	0,2	0,2	6,0	1,5	74,5				17,5
P 23	0,5	0,7	22,3	4,1	46,1	0,2	0,2	0,3	25,5

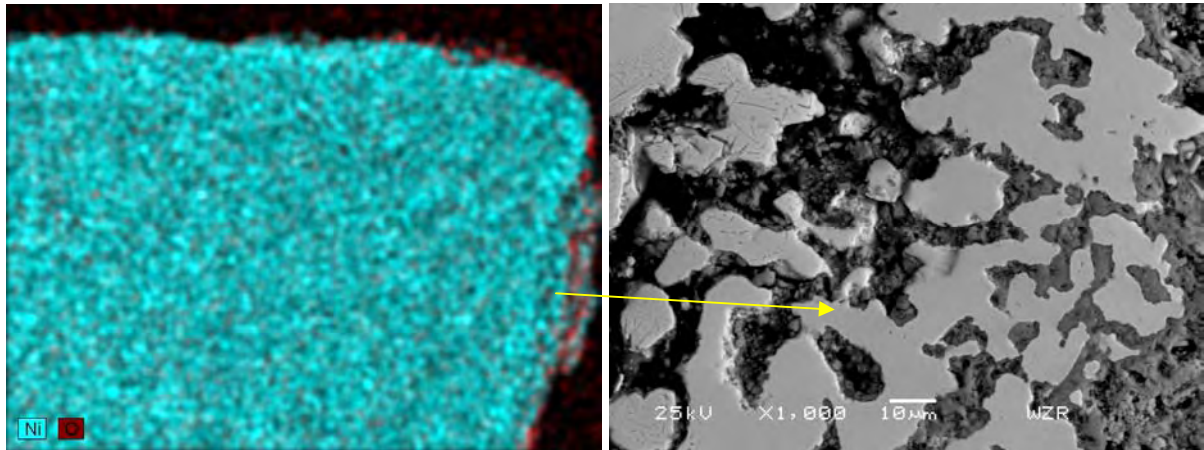


Abbildung 31: Detail der linken Aufnahme (x1000, Shadow).

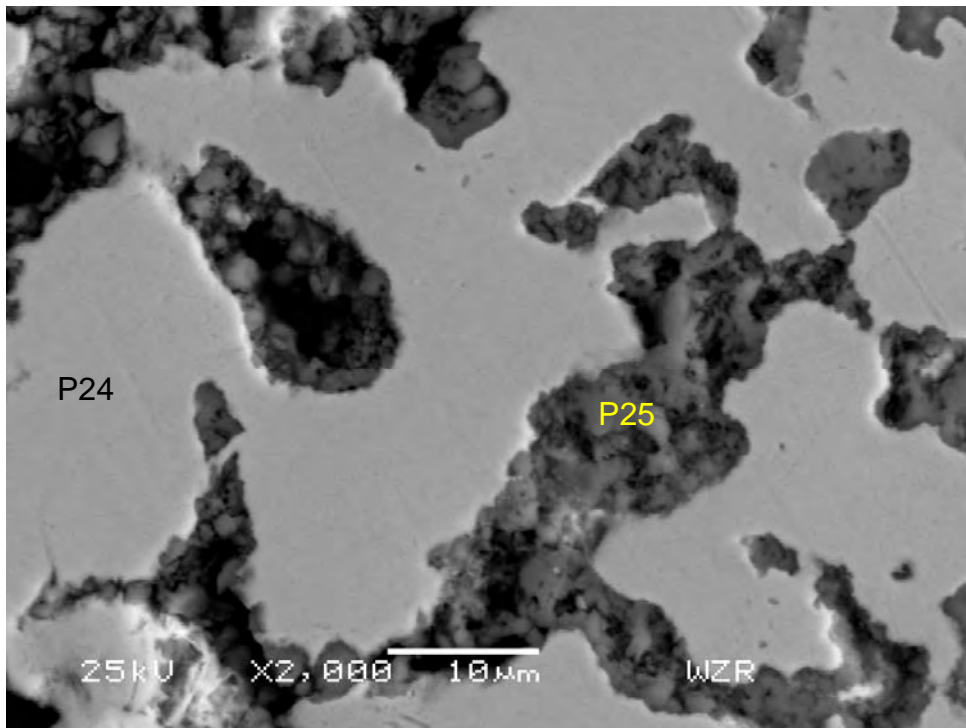


Abbildung 32: Detail der oberen Aufnahme (x2000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Mo	Cr	Fe	Ni	Al	Si	Ti	O
P 24	6,4	1,3	3,2	89,2				
P 25	2,2	47,5	0,5	13,8	0,6	0,4	0,7	34,3

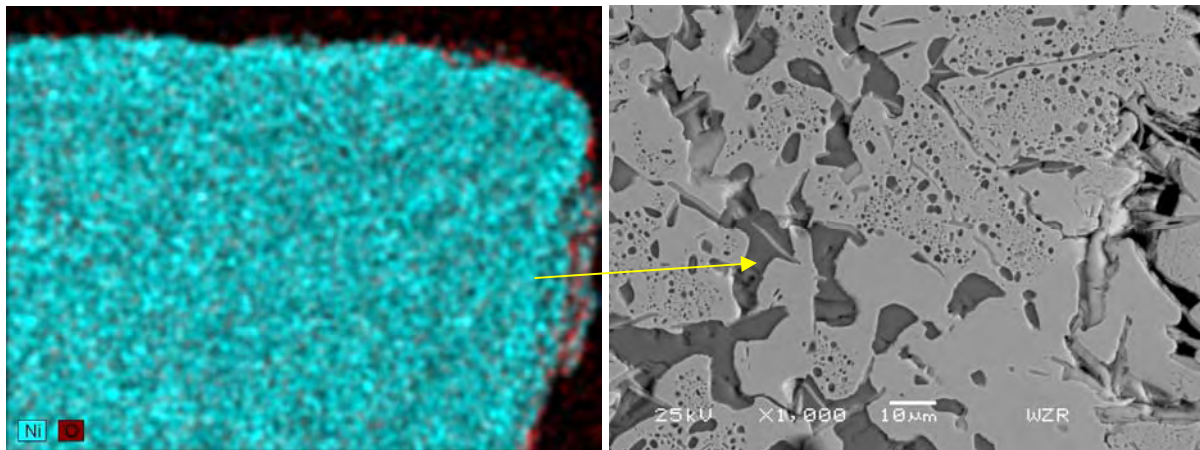


Abbildung 33: Detail der linken Abbildung (x1000, Shadow).

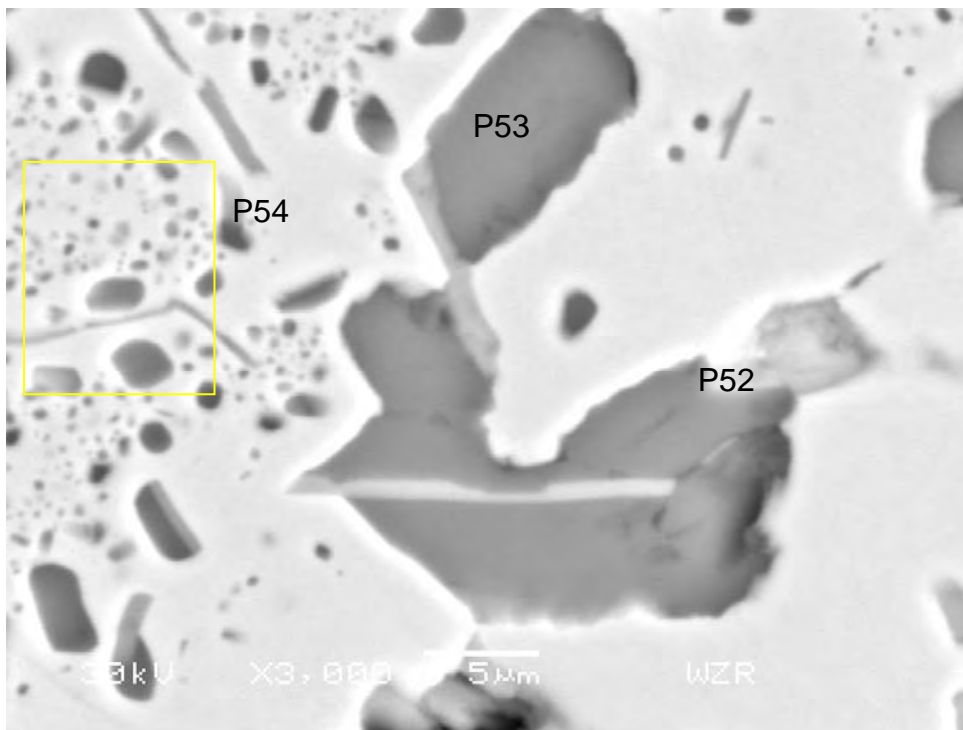


Abbildung 34: Detail der oberen Aufnahme (x3000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	S	Cr	Fe	Ni	Mo
P 52		0,5	1,3	3,4	85,3	9,4
P 53		38,2	41,2	1,8	18,8	
P 54	0,1	2,8	6,7	3,3	78,8	8,3

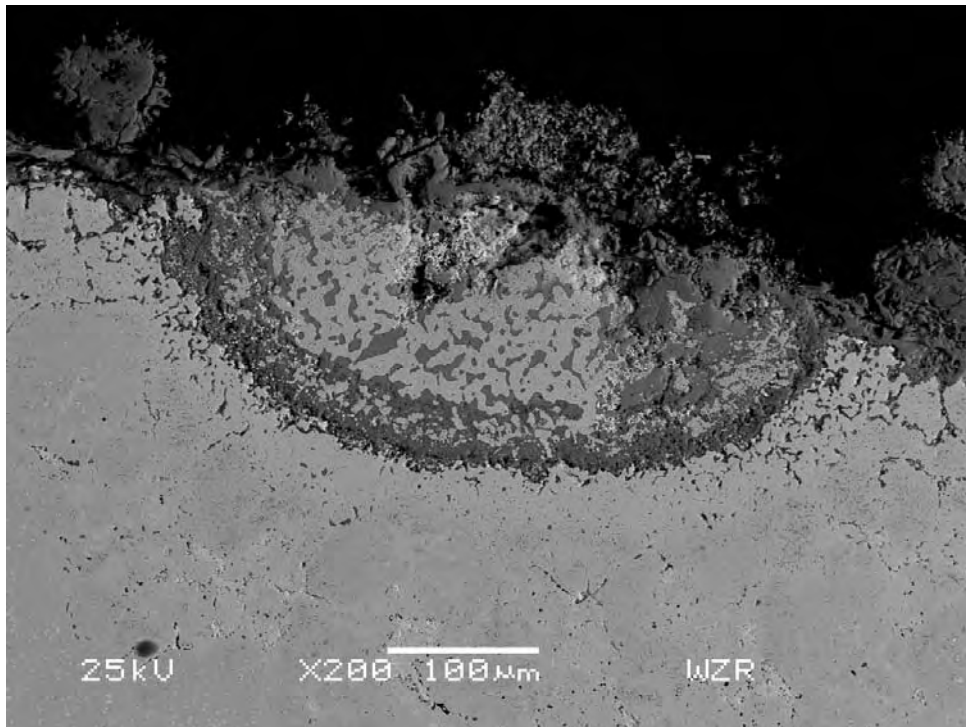


Abbildung 35: Detail Randbereich des Ankers (x200, Shadow).

#### 4 WZR5 1.4862



Abbildung 36: Fotografische Dokumentation der Probe WZR5 nach dem Einsatz in der MVA.

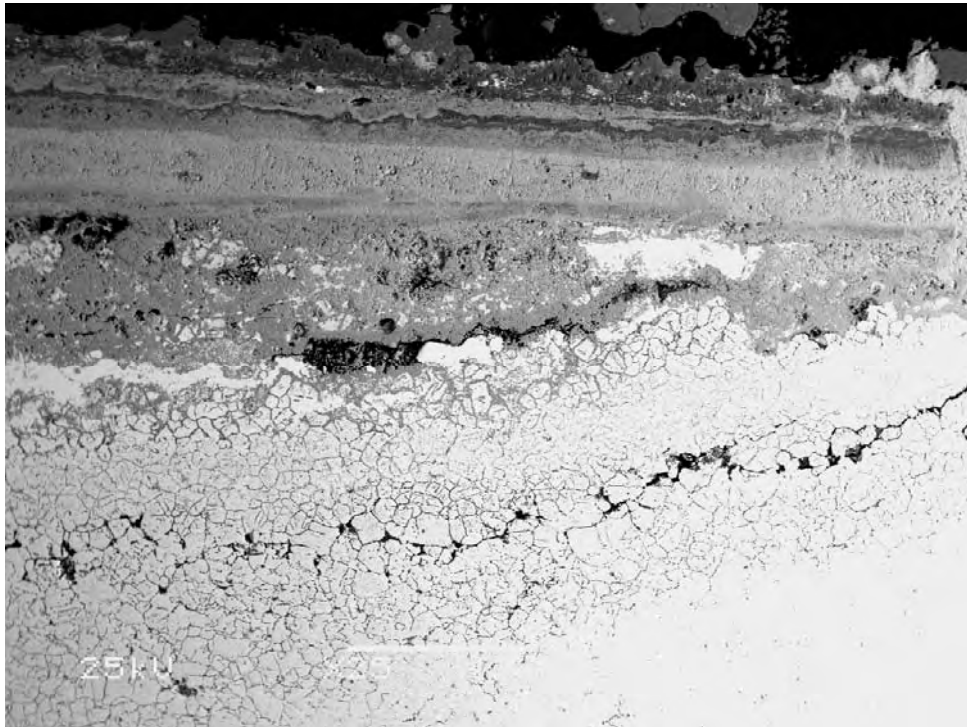


Abbildung 37: Übersicht (x25, Shadow).

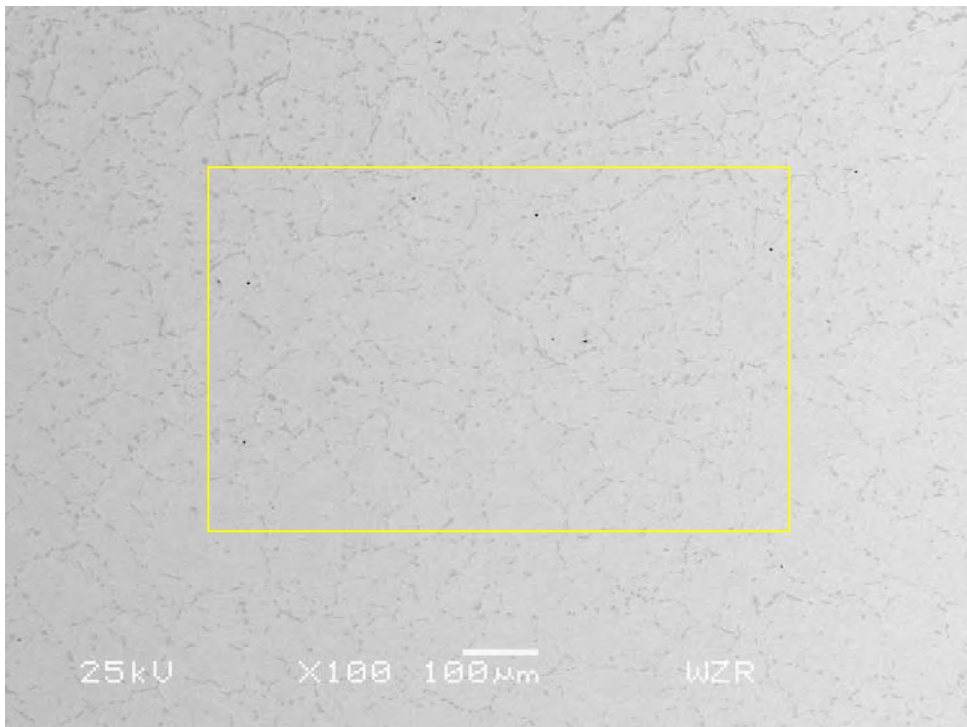


Abbildung 38: Übersicht Ankermitte (x100, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Fe	Ni	Mn
P 31	1,6	17,1	44,5	35,2	1,5

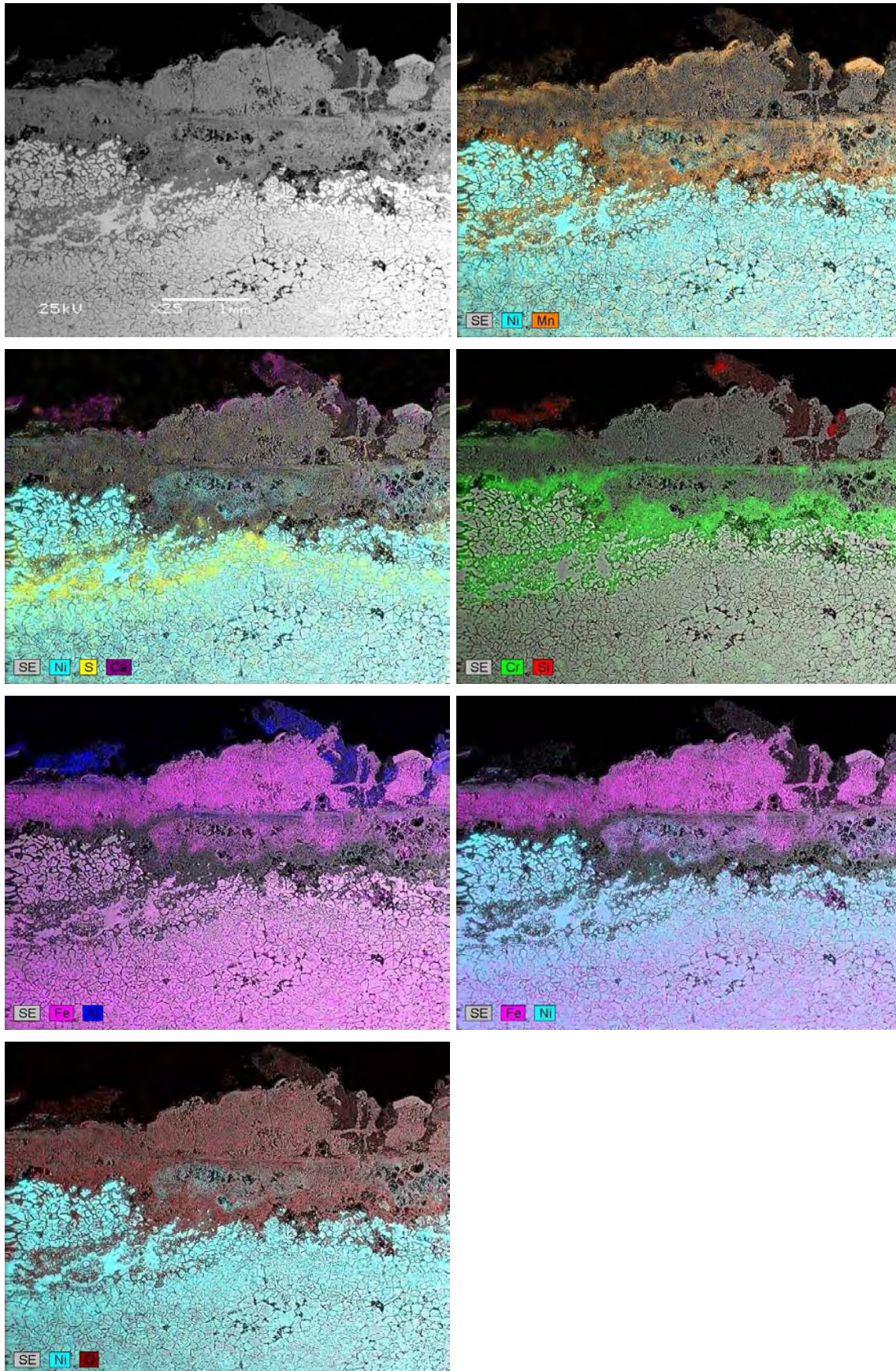


Abbildung 39: Übersicht Randbereich (x25, Shadow) + Elementmapping.

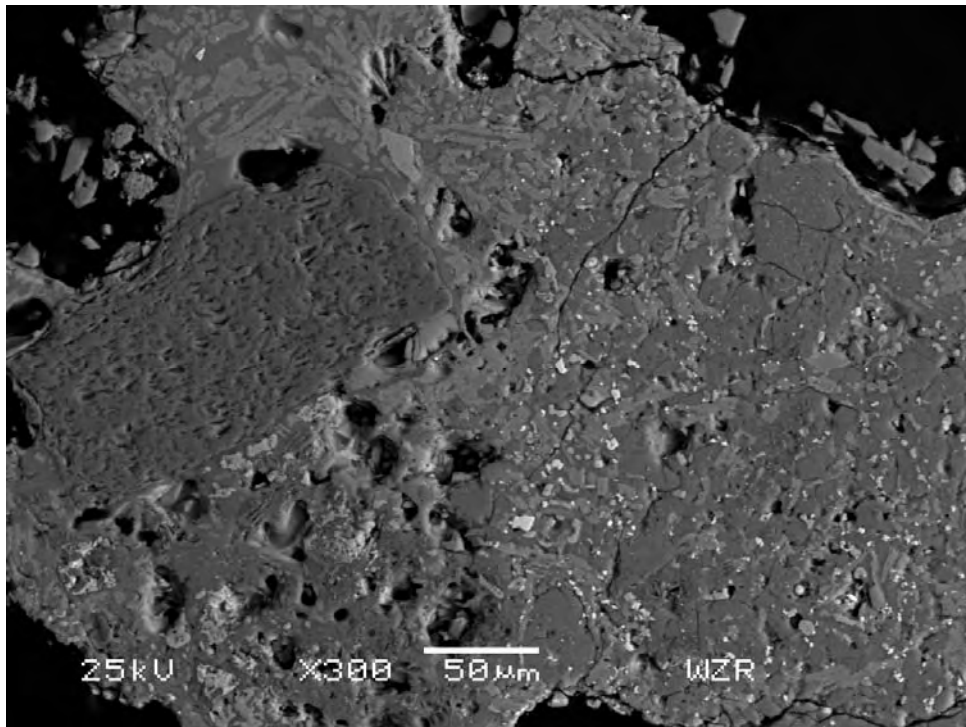


Abbildung 40: Detail des äußeren Randbereichs (x300, Shadow).

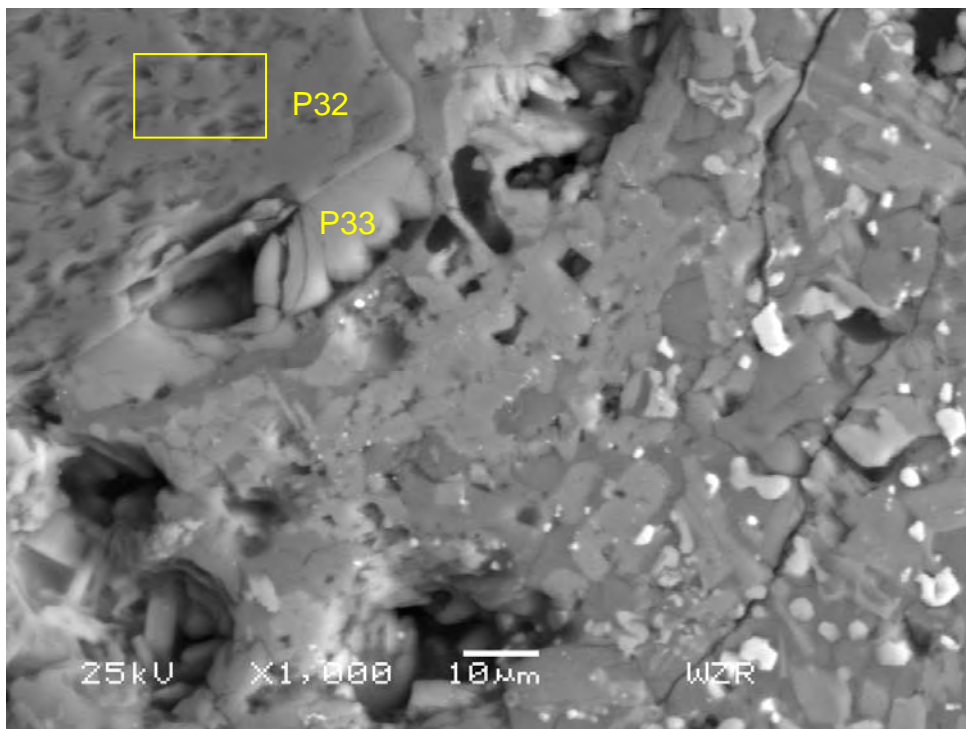


Abbildung 41: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si
P 32	100
P 33	100

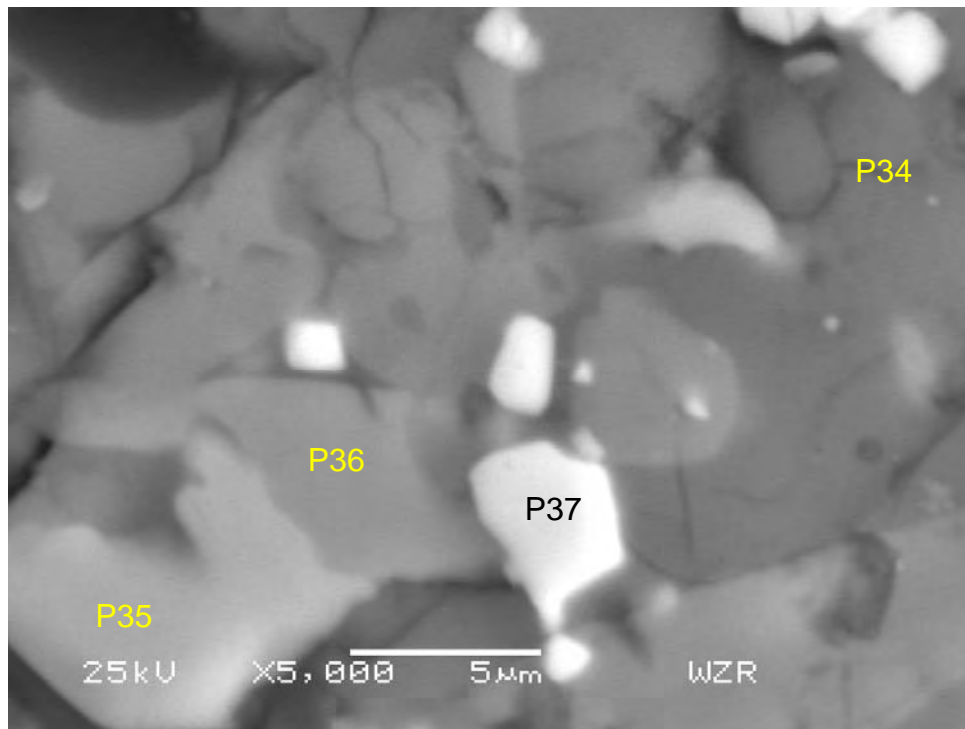


Abbildung 42: Detail der oberen Abbildung (x5000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Na	Al	Si	S	K	Ca	Ti	Mn	Fe	O	Mg	P	V	Cr	Ni	Zn	Cu
P 34	0,4	11,4	27,0	0,2	13,3	3,2	0,1	0,7	2,6	41,0							
P 35	0,2	1,7	18,2		1,6	19,9	0,5	4,4	17,0	34,7	0,4	0,3	0,2	0,9			
P 36	1,7	1,8	20,3		0,7	14,9	0,2	3,8	10,4	40,7	3,9			0,1	0,5	1,1	
P 37	2,0	1,1	2,7		0,5	0,8		15,4	25,4	34,1	1,3			4,3	2,9	8,3	1,4

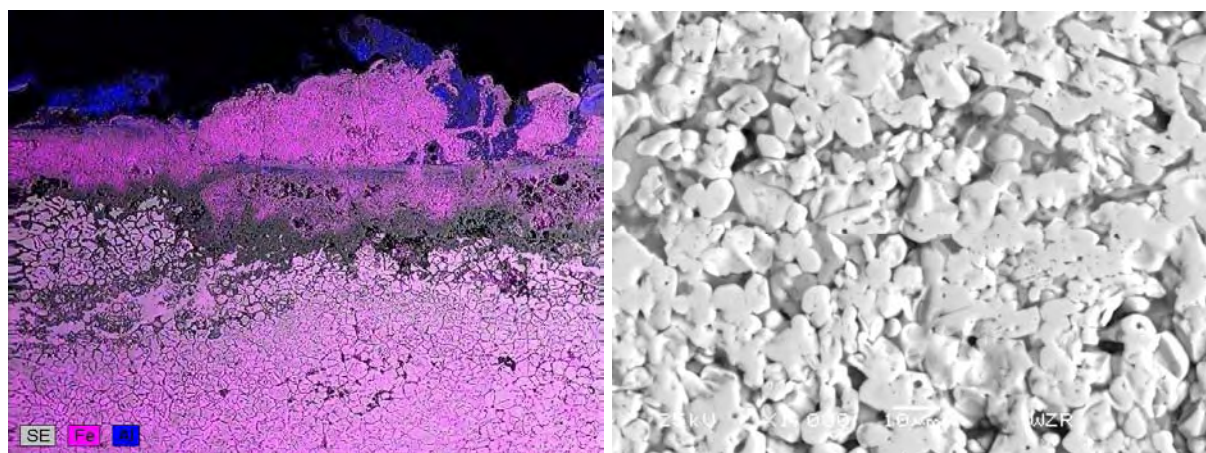
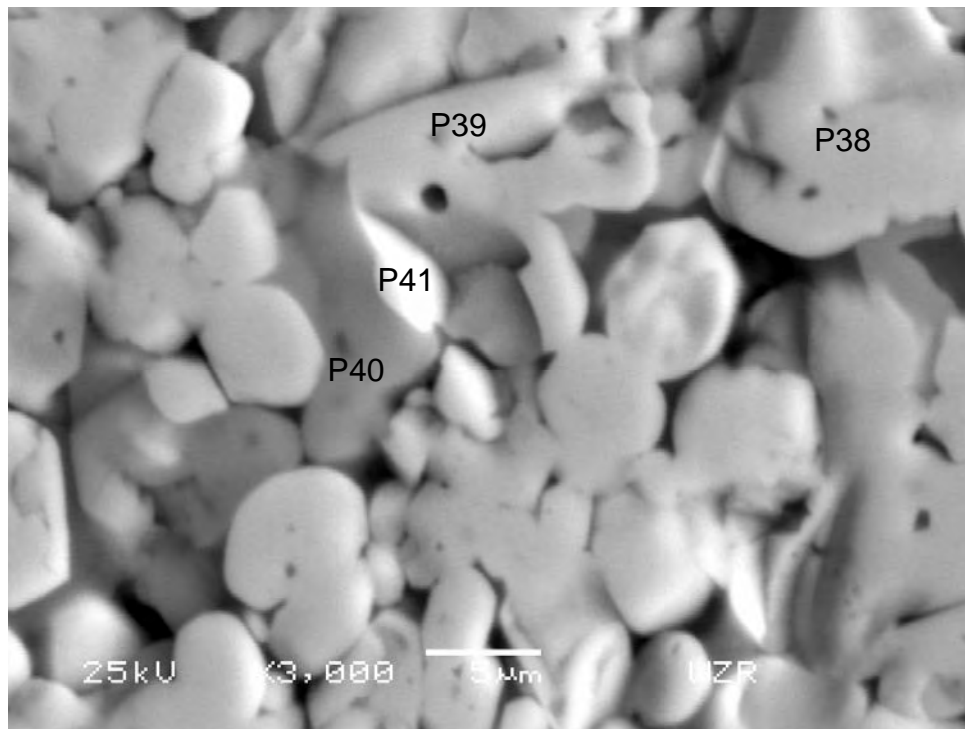


Abbildung 43: Detail der linken Abbildung (x1000, Shadow).





**Abbildung 44: Detail der oberen Abbildung (x3000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Fe	Al	Si	K	Ca	O
P 38	64,5					35,5
P 39	61,9					38,1
P 40	25,1	1,3	16,9	0,7	24,1	31,9
P 41	69,3		1,4		1,0	28,2

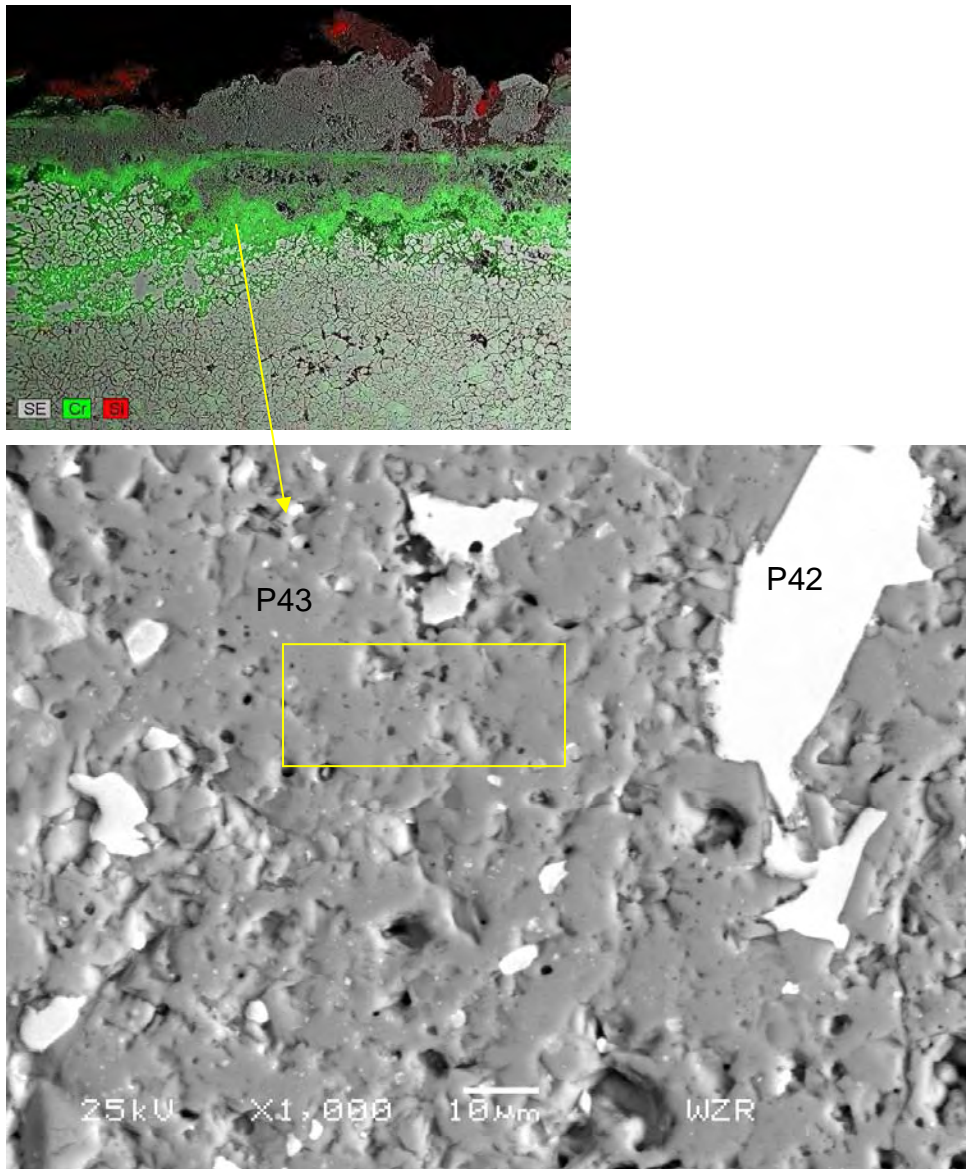


Abbildung 45: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Cr	Fe	Ni	Si	S	O
P 42	3,2	23,8	73,0			
P 43	51,5	0,0	0,5	0,2	0,5	47,3

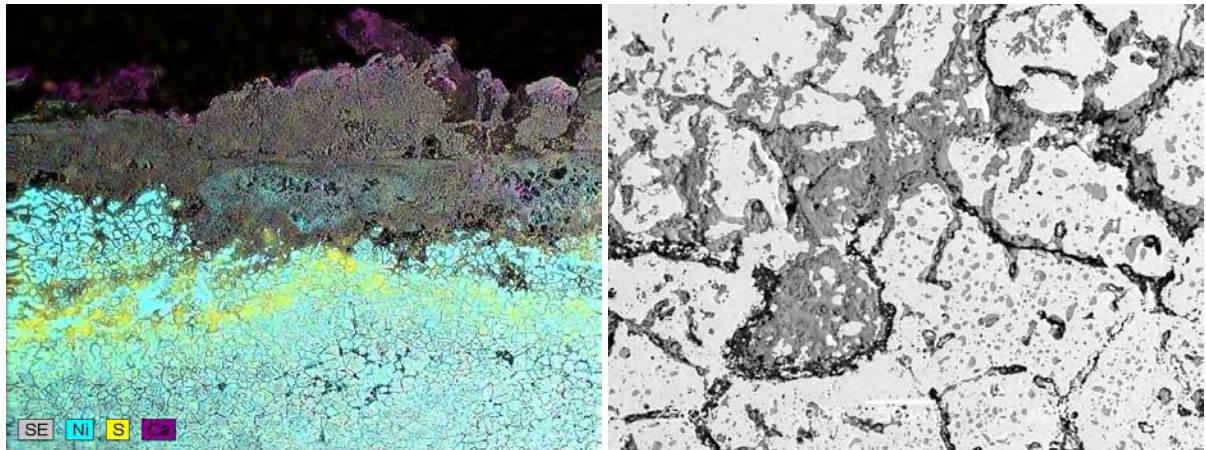


Abbildung 46: Detail der linken Aufnahme (x300, Shadow).

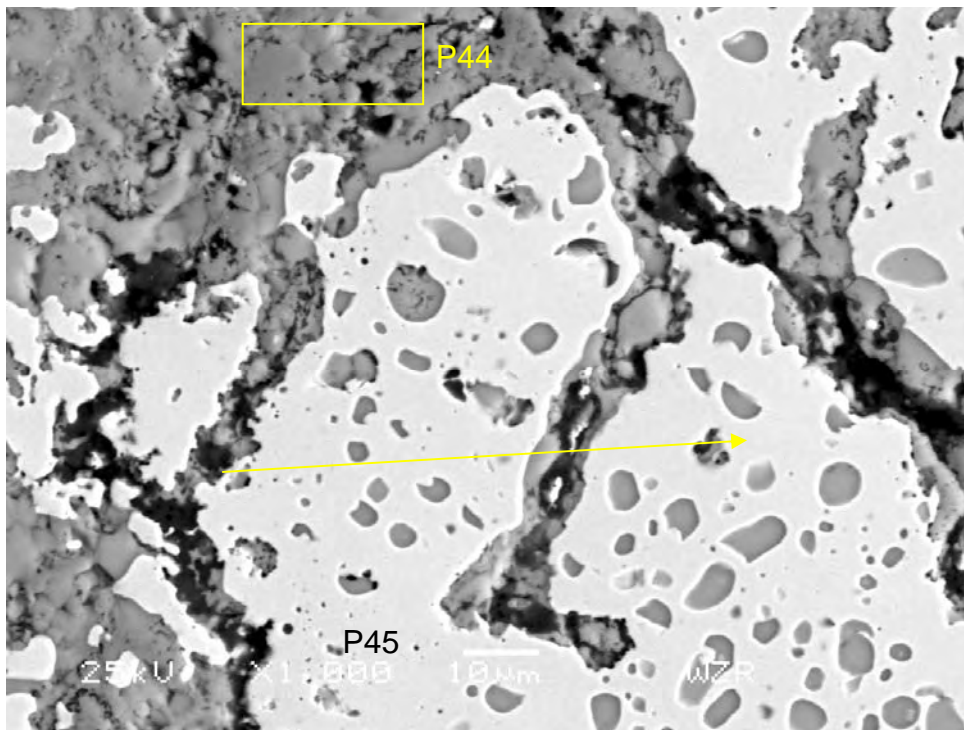


Abbildung 47: Detail der oberen Aufnahme (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	S	V	Cr	Mn	Fe	Ni	O
P 44	5,2	13,6	0,4	51,2	0,0	0,9	1,0	27,6
P 45	0,0			2,6		34,7	62,7	

## 5 WZR6 2.4633



Abbildung 48: Fotografische Dokumentation der Probe WZR6 nach dem Einsatz in der MVA.

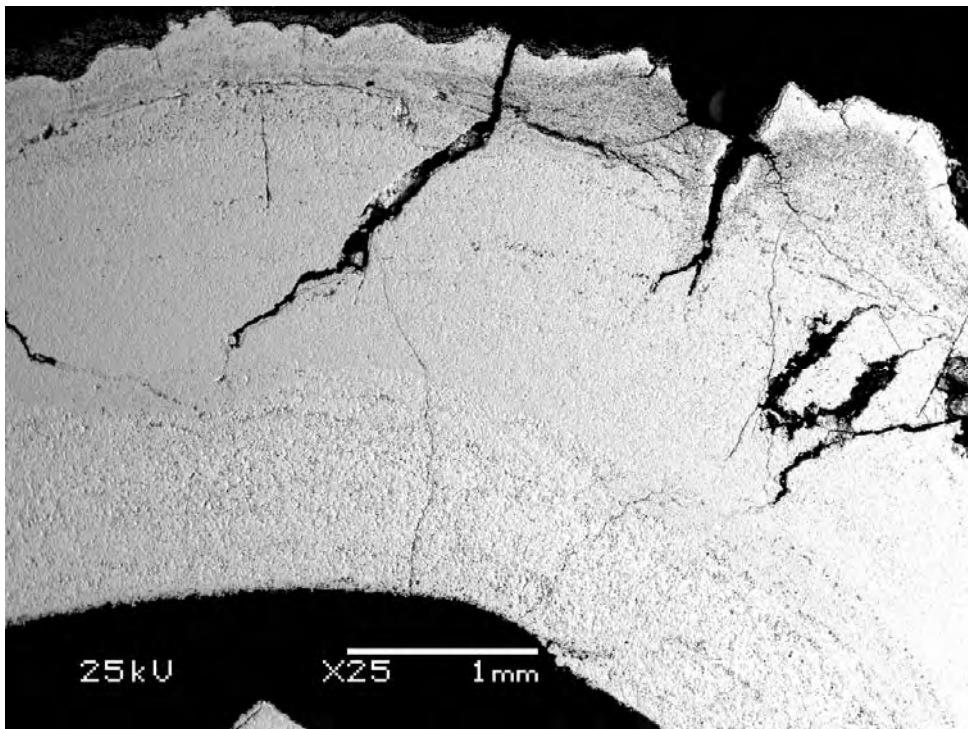


Abbildung 49: Übersicht (x25, Shadow).

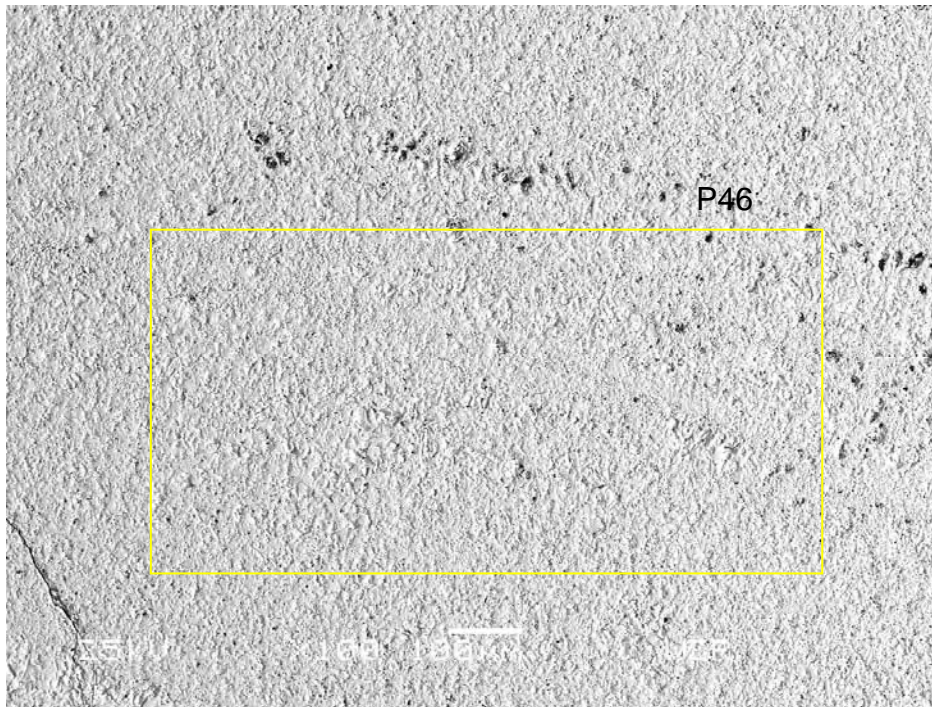


Abbildung 50: Übersicht Ankermitte (x100, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Fe	O
P 46	0,9	64,6	34,6

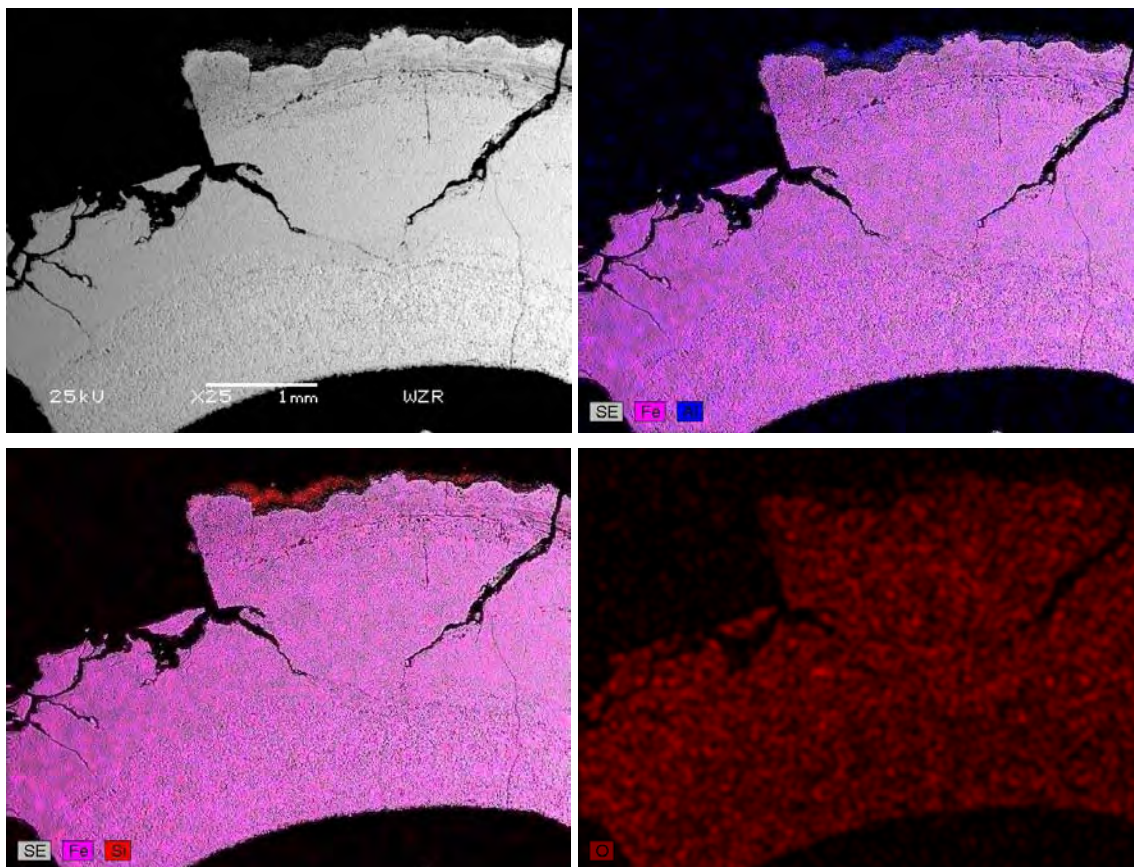


Abbildung 51: Übersicht mit Randbereichen (x25, Shadow).

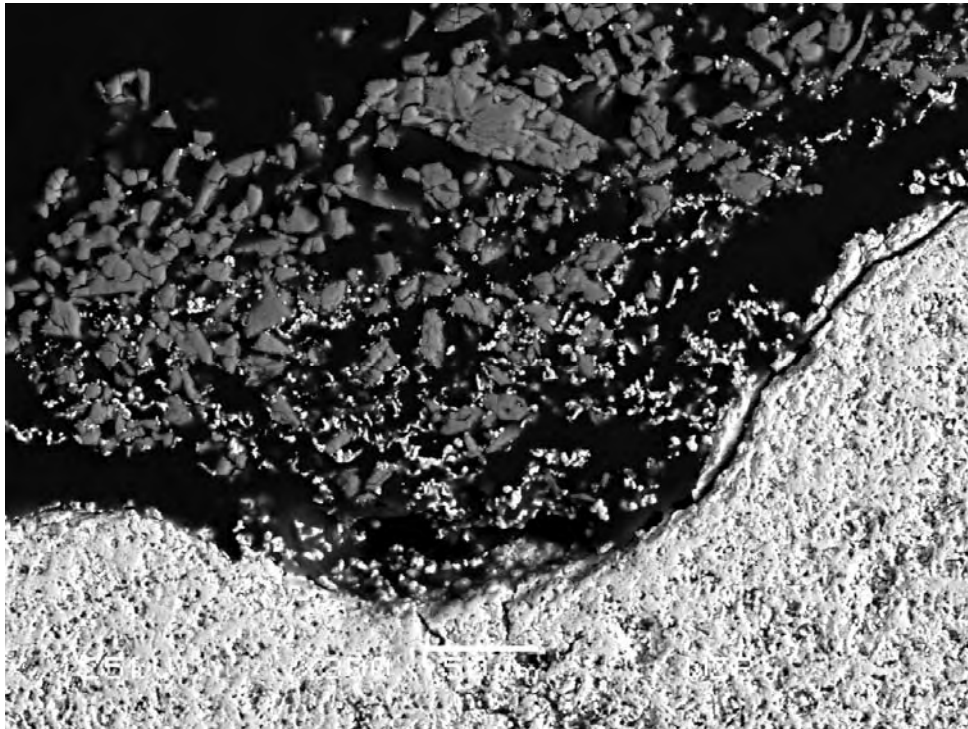


Abbildung 52: Detail äußerer Randbereich (x300, Shadow).

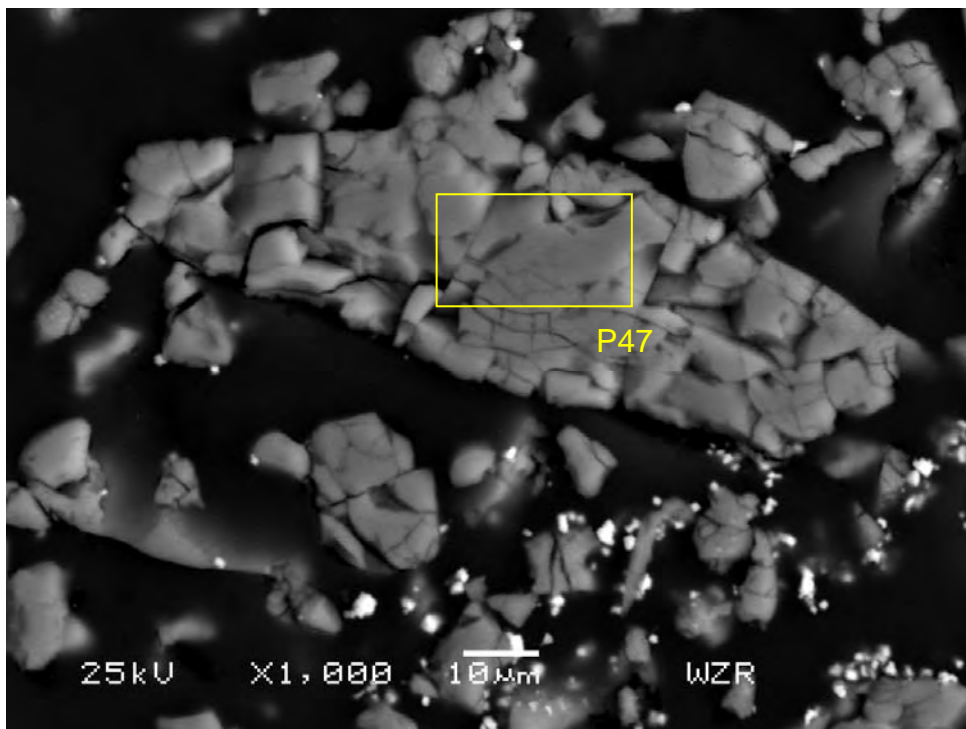


Abbildung 53: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Fe	Na	Mg	Al	P	Cl	K	Ti	O
P 47	26,7	5,0	5,3	1,1	12,9	0,4	0,4	9,0	0,6	38,7

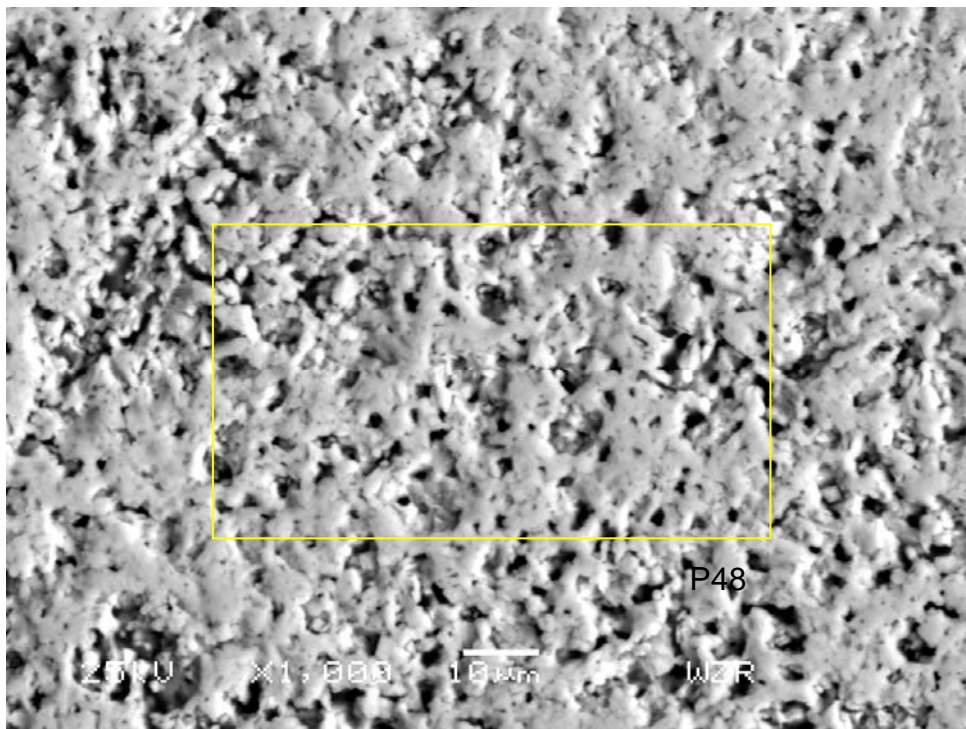
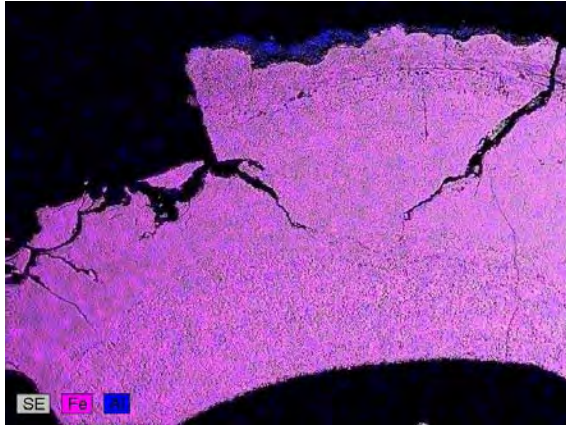


Abbildung 54: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Na	Si	Fe	Mn	Cu	Zn	O
P 48	0,9	0,2	56,0	1,6	0,9	6,5	33,9

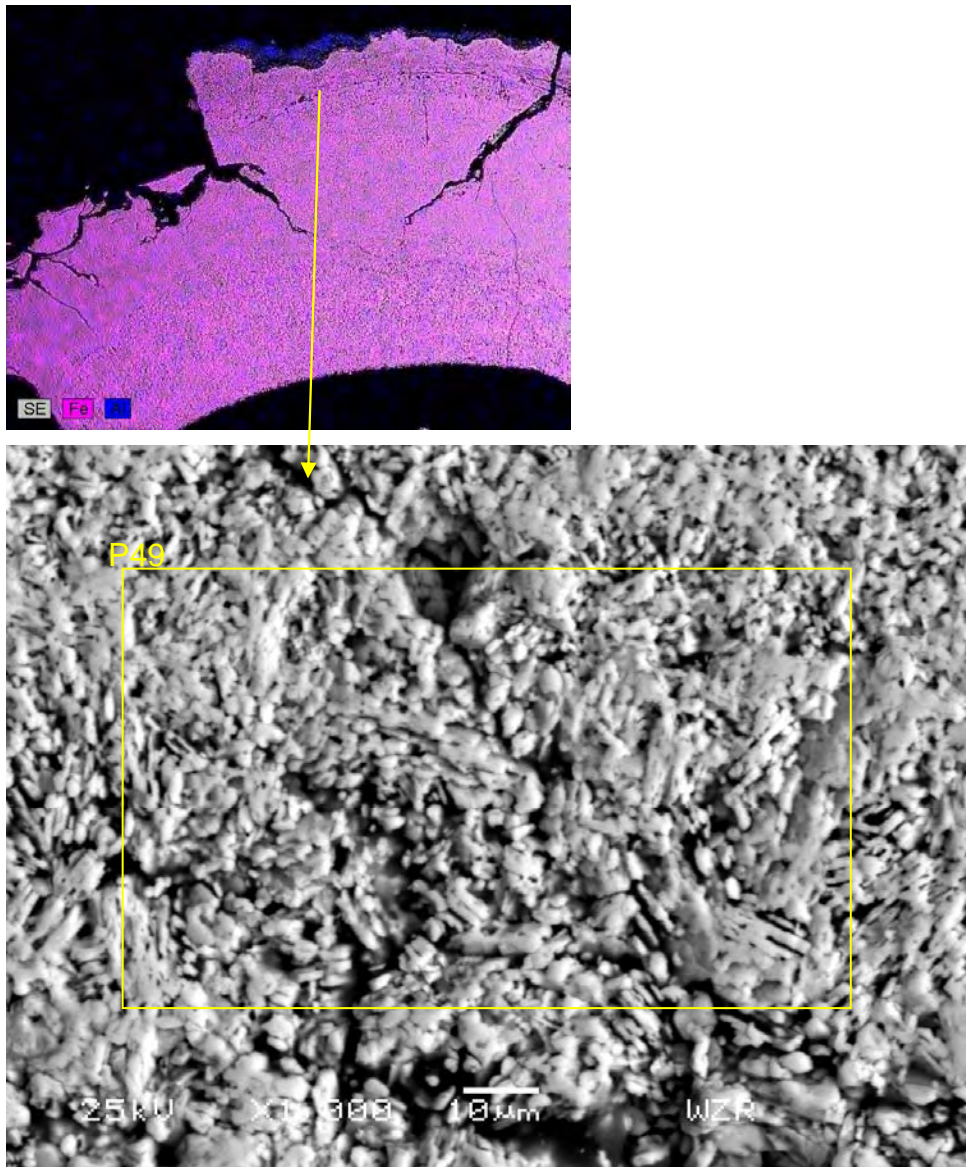


Abbildung 55: Detail der oberen Abbildung (x1000, Shadow) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Fe	O
P 49	0,4	68,3	31,3





# Bericht 090444

Anhang REM/EDX

**Anker für Zementwerk Wittekind im Ausgangszustand**

## Inhaltsverzeichnis

1	Beschichtetes Ankermaterial F542_235; 1.4845 .....	3
2	Beschichtetes Ankermaterial F542_236; 1.4862 .....	8
3	Beschichtetes Ankermaterial F542_240; 2.4633 .....	16

## 1 Beschichtetes Ankermaterial F542\_235; 1.4845

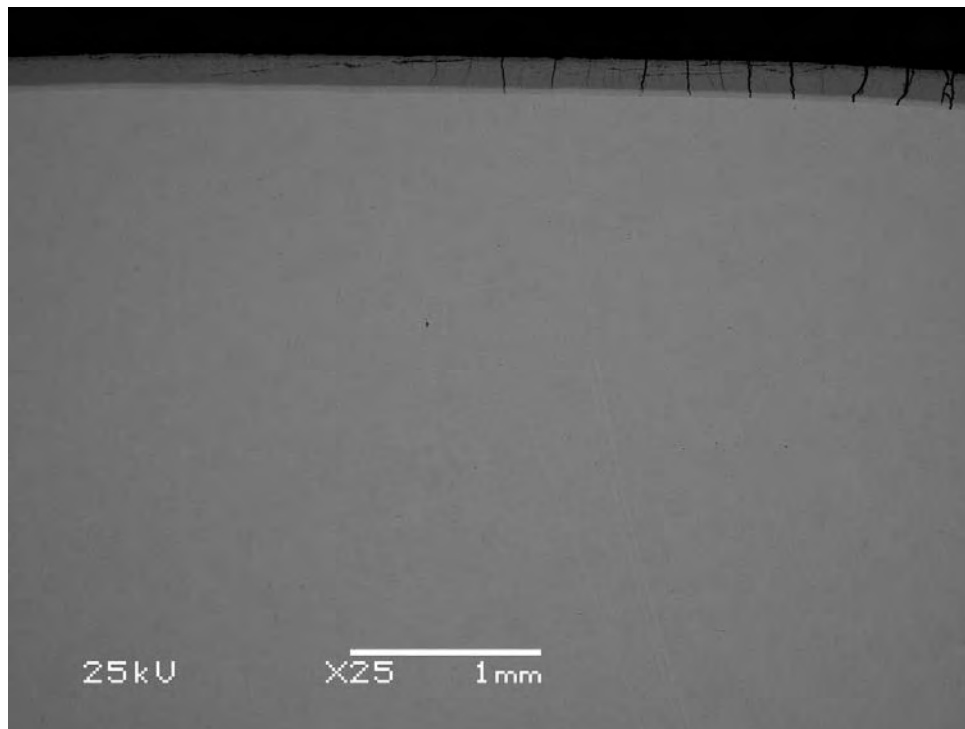


Abbildung 1: Übersicht (x25, BSE).

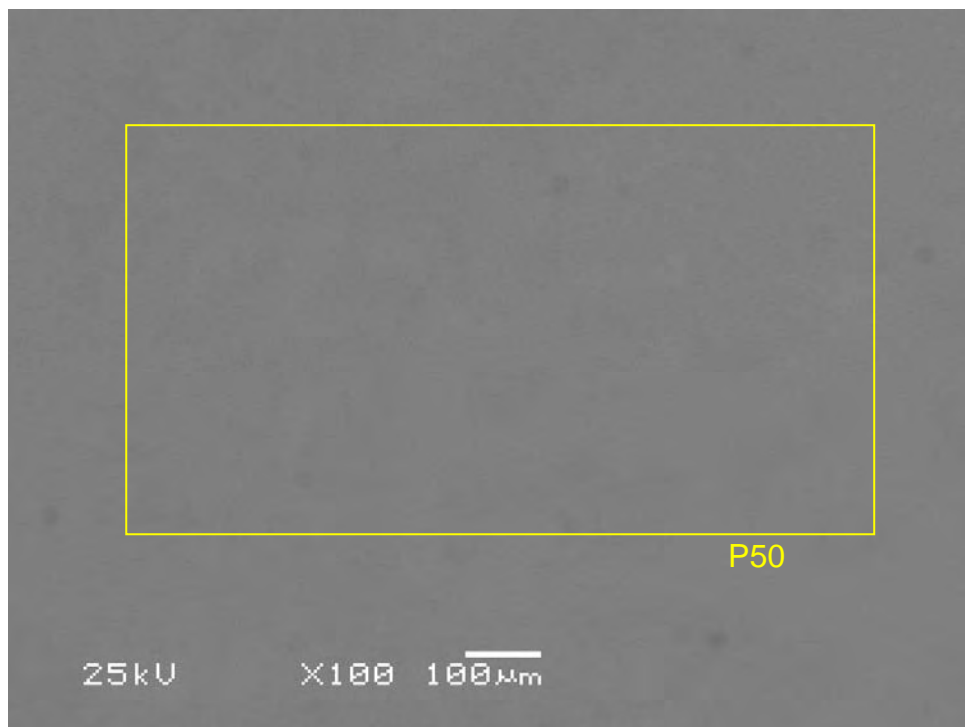


Abbildung 2: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
P 50	0,6	24,4	2,2	53,5	19,3

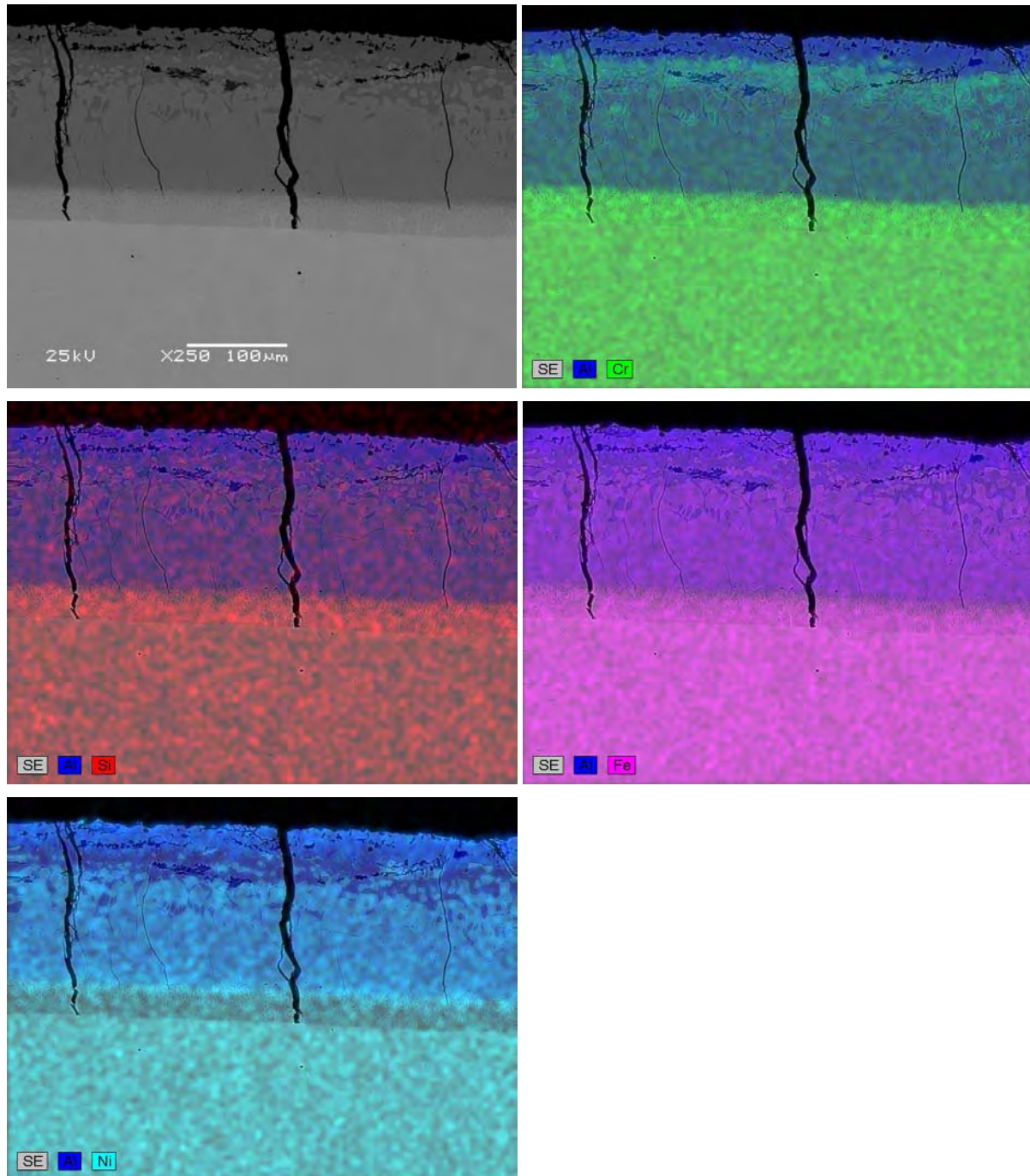
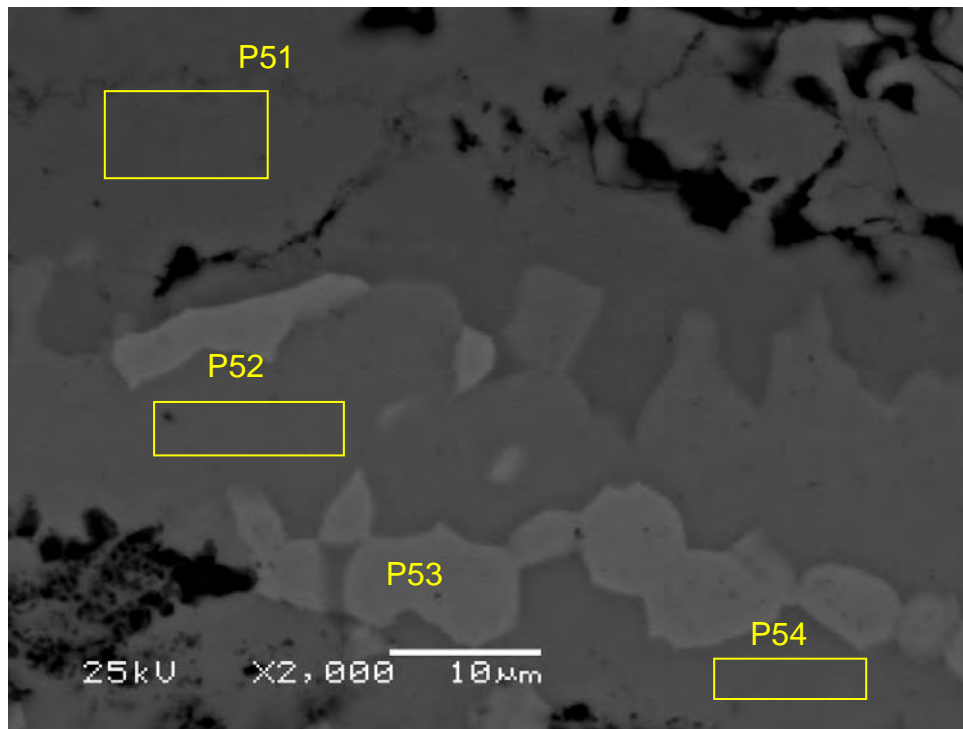


Abbildung 3: Übersicht Randbereich (x250, BSE) + Elementmapping.



**Abbildung 4: Detail der oberen Abbildung, Randbereich (x2000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo/S
P 51	51,9	6,8	0,9	30,7	9,7	
P 52	44,0	24,7	1,6	27,9	1,5	0,2
P 53	34,9	9,6	1,3	35,6	18,5	
P 54	42,7	25,0	1,4	29,5		1,3

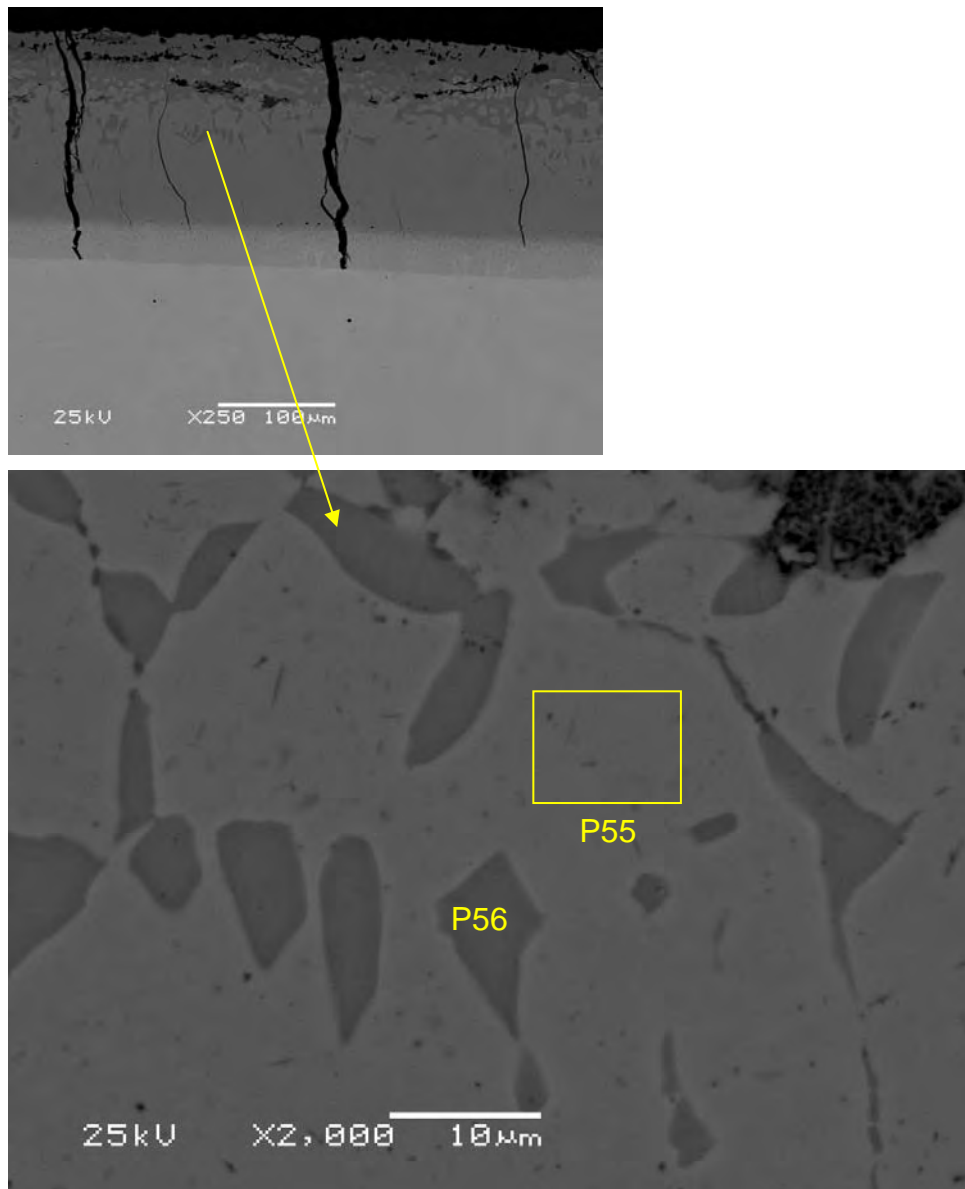
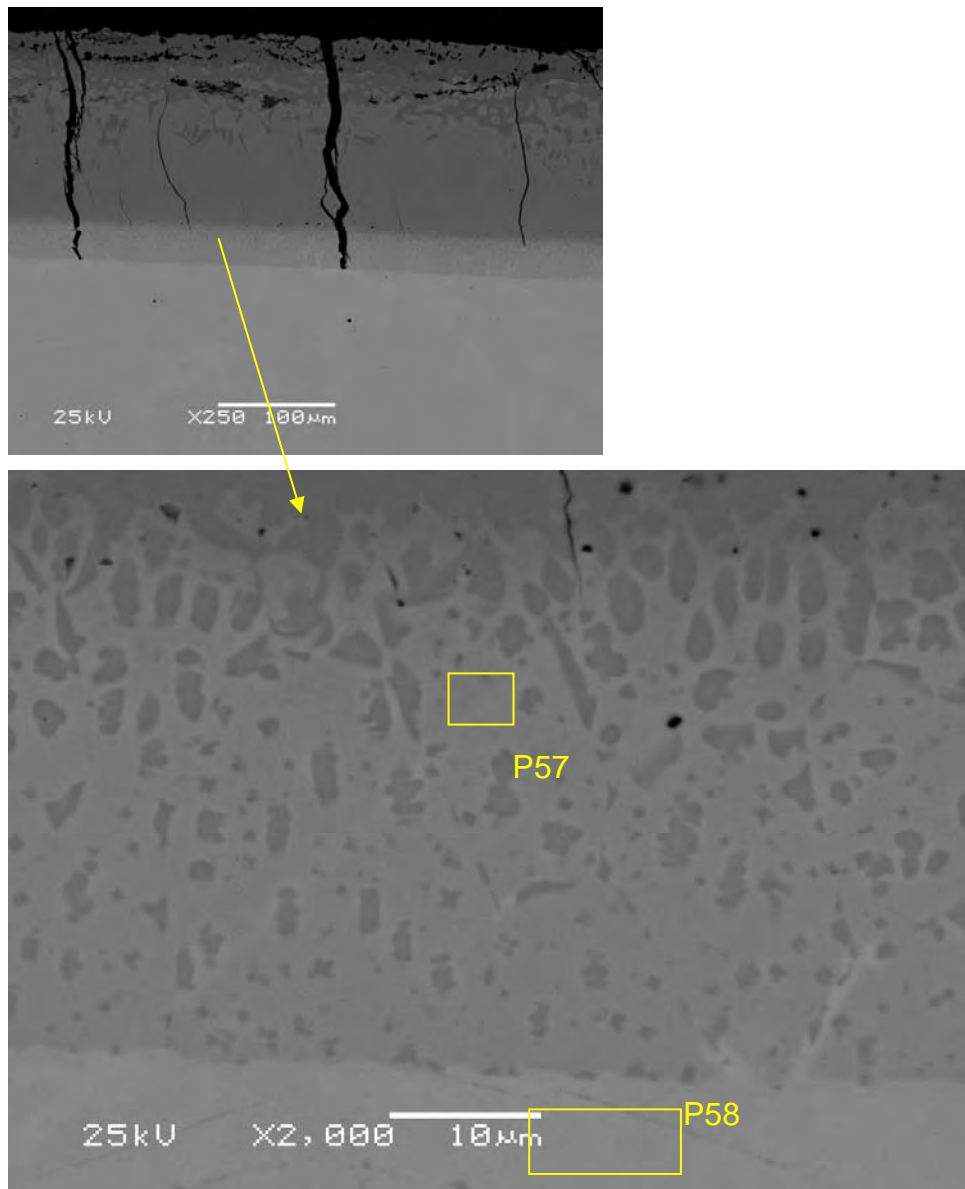


Abbildung 5: Detail der oberen Abbildung (x2000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Mn	Fe	Ni	Si	Mo/S
P 55	34,9	10,1	1,4	36,3	17,3		
P 56	41,0	25,9	1,5	29,3		0,0	2,2



**Abbildung 6: Detail der oberen Abbildung (x2000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
P 57	2,7	2,0	34,5	1,9	54,6	4,2
P 58		0,6	24,5	2,3	53,3	19,2

## 2 Beschichtetes Ankermaterial F542\_236; 1.4862

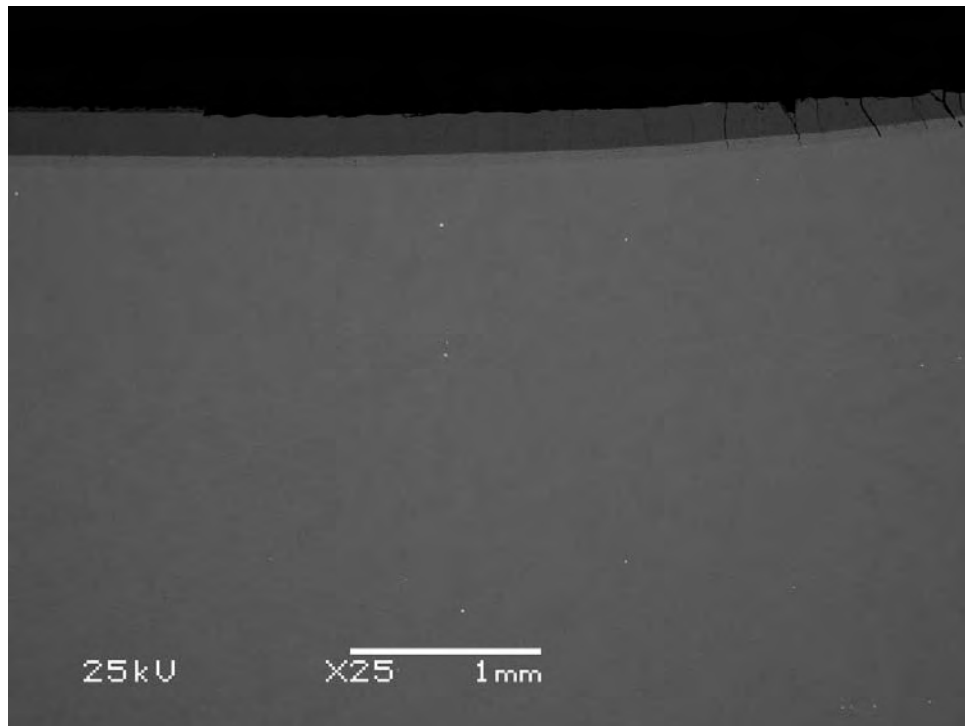


Abbildung 7: Übersicht Randbereich (x25, BSE).

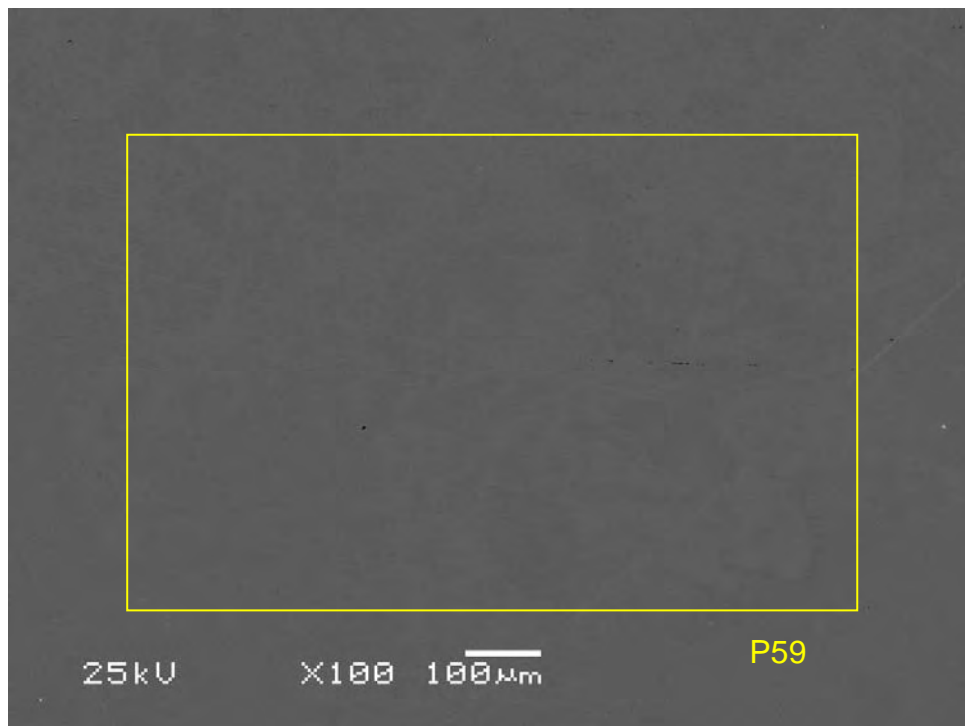


Abbildung 8: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
P 59	2,1	17,8	1,7	42,3	36,1



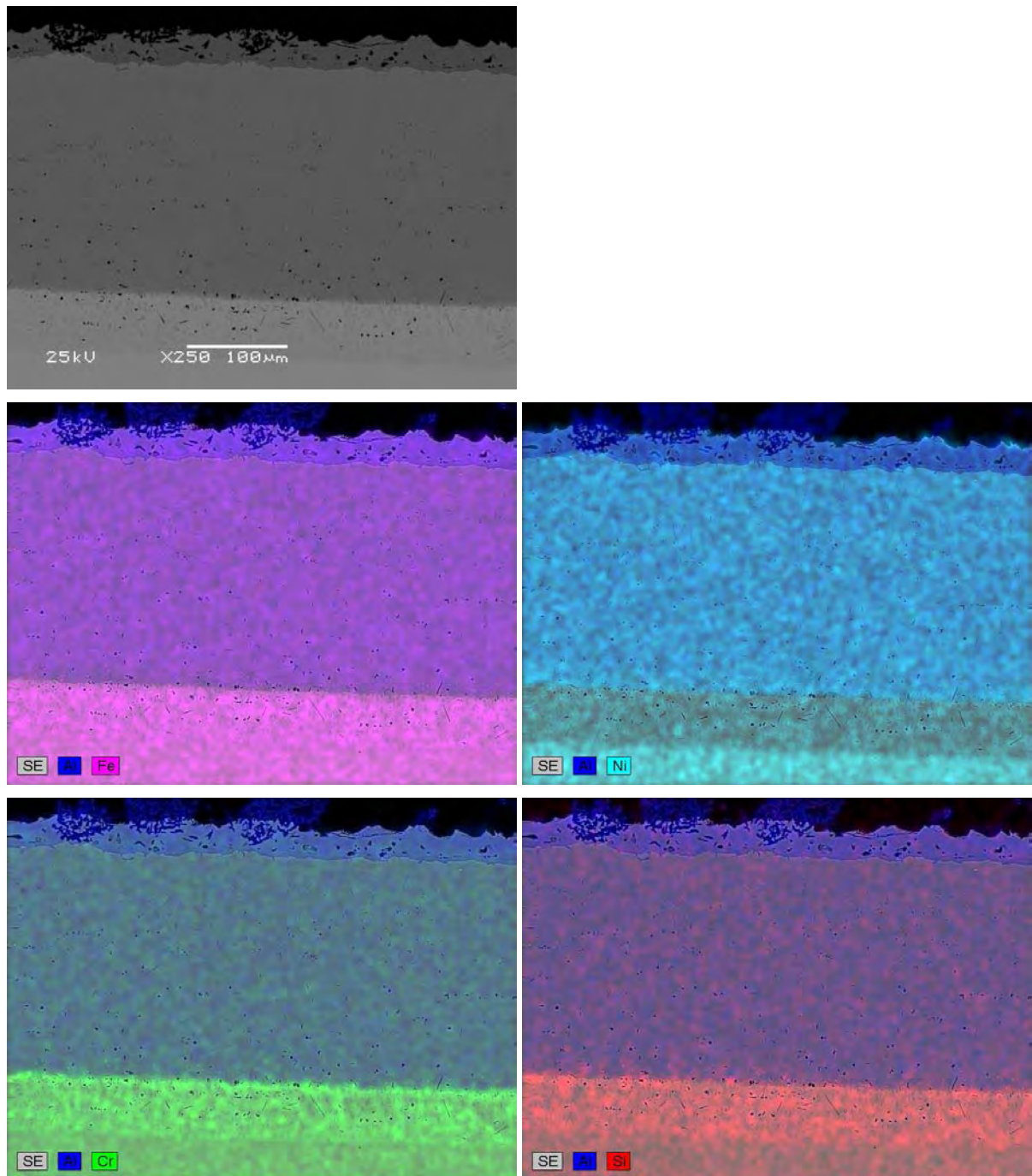


Abbildung 9: Übersicht Randbereich (x250, BSE) + Elementmapping.

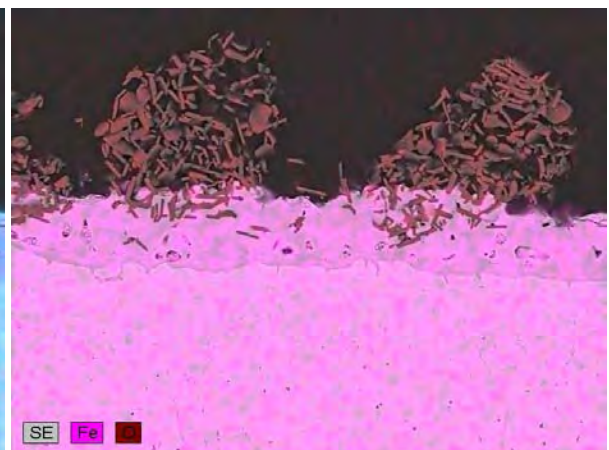
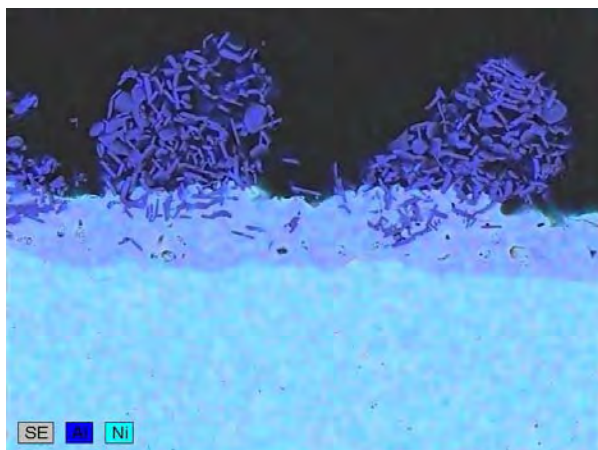
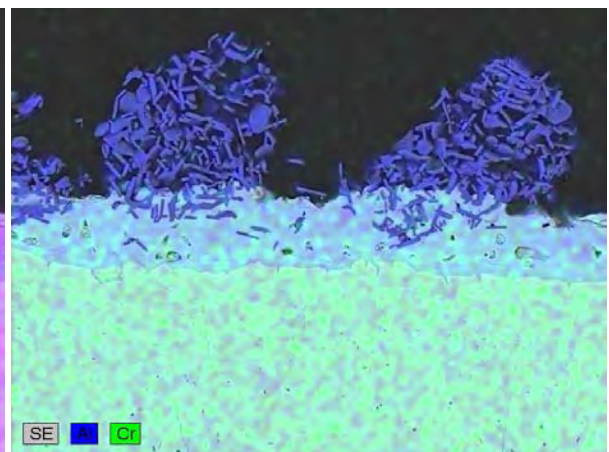
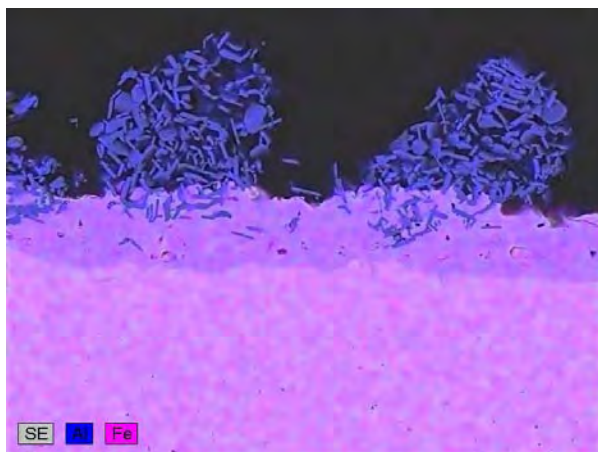
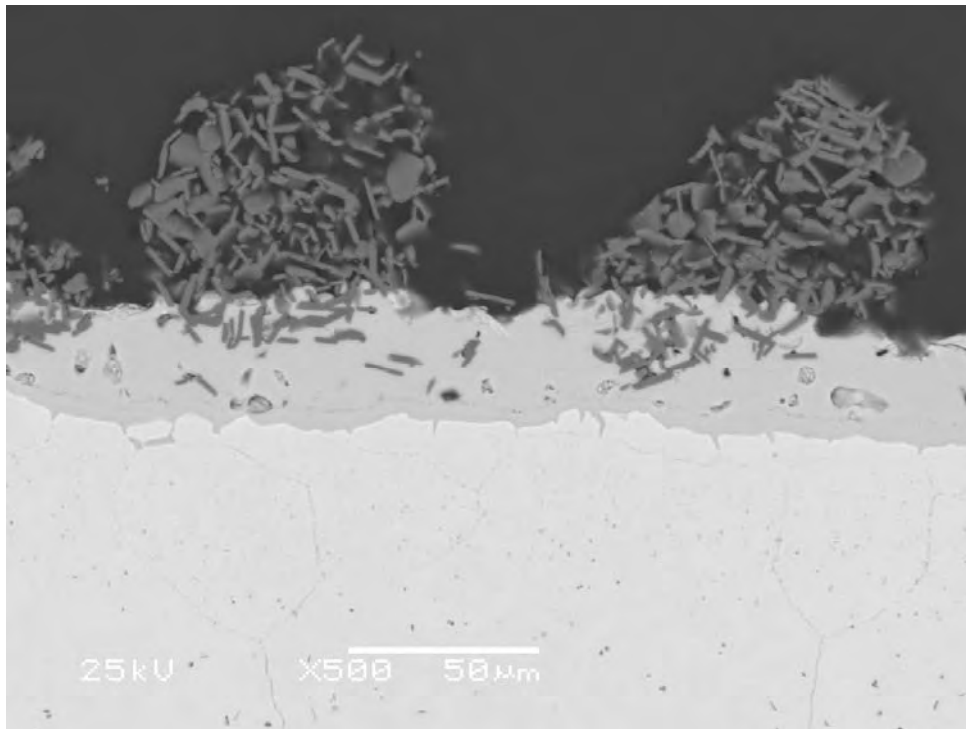


Abbildung 10: Detail Randbereich (x500, BSE) + Elementmapping.

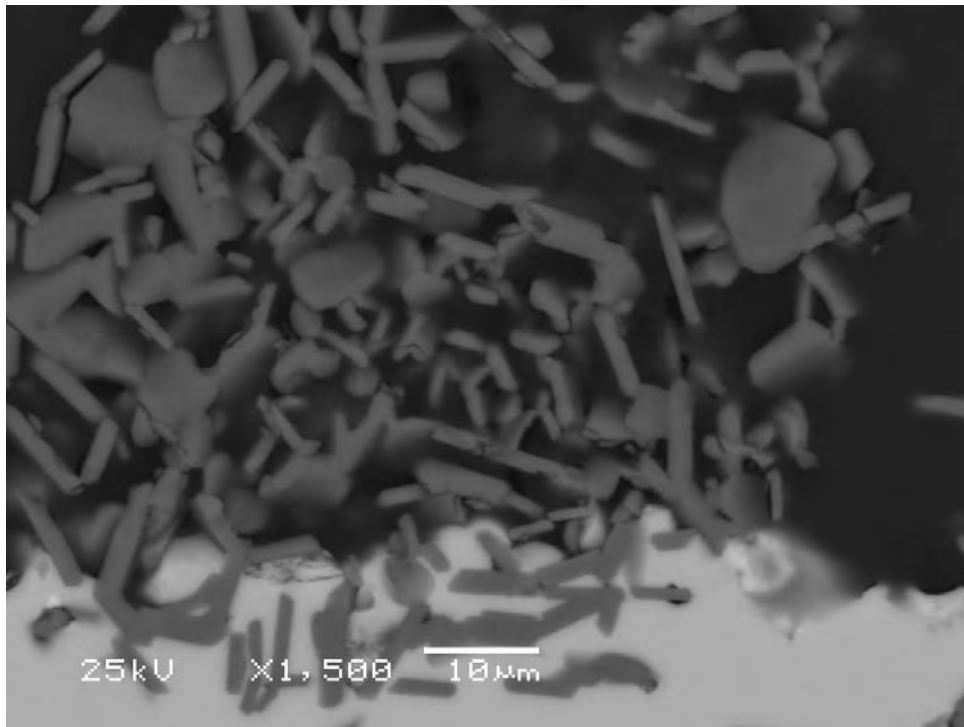


Abbildung 11: Detail der oberen Abbildung, Randbereich (x1500, BSE).

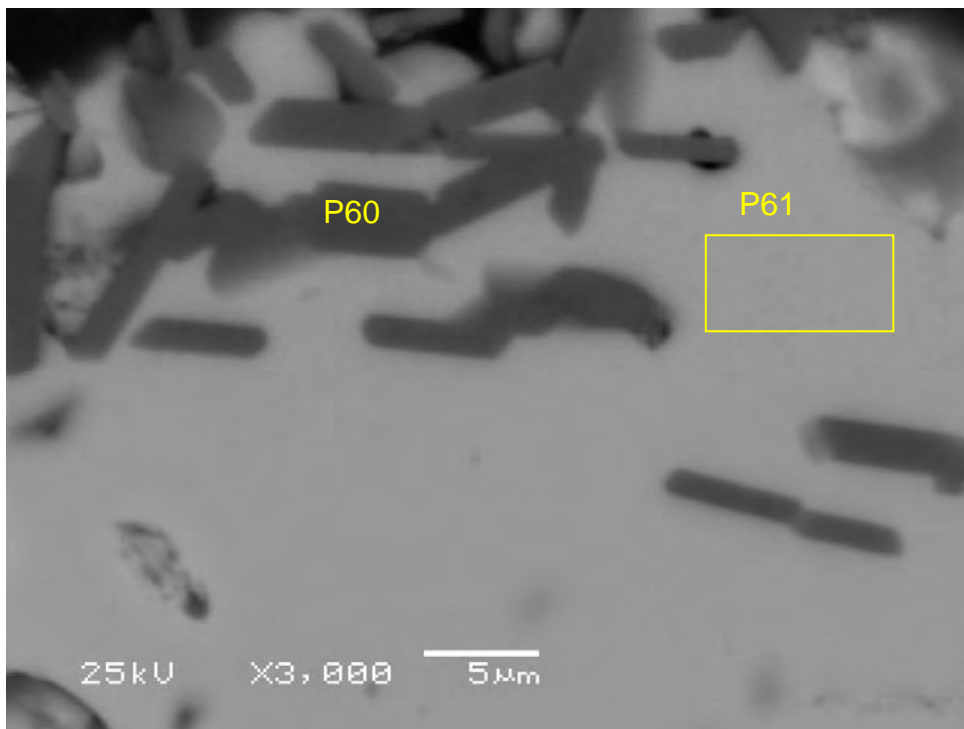


Abbildung 12: Detail der oberen Aufnahme (x3000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni	Mn	O
P 60	51,6	1,0	3,3	2,3		41,9
P 61	54,3	6,0	24,0	15,0	0,8	

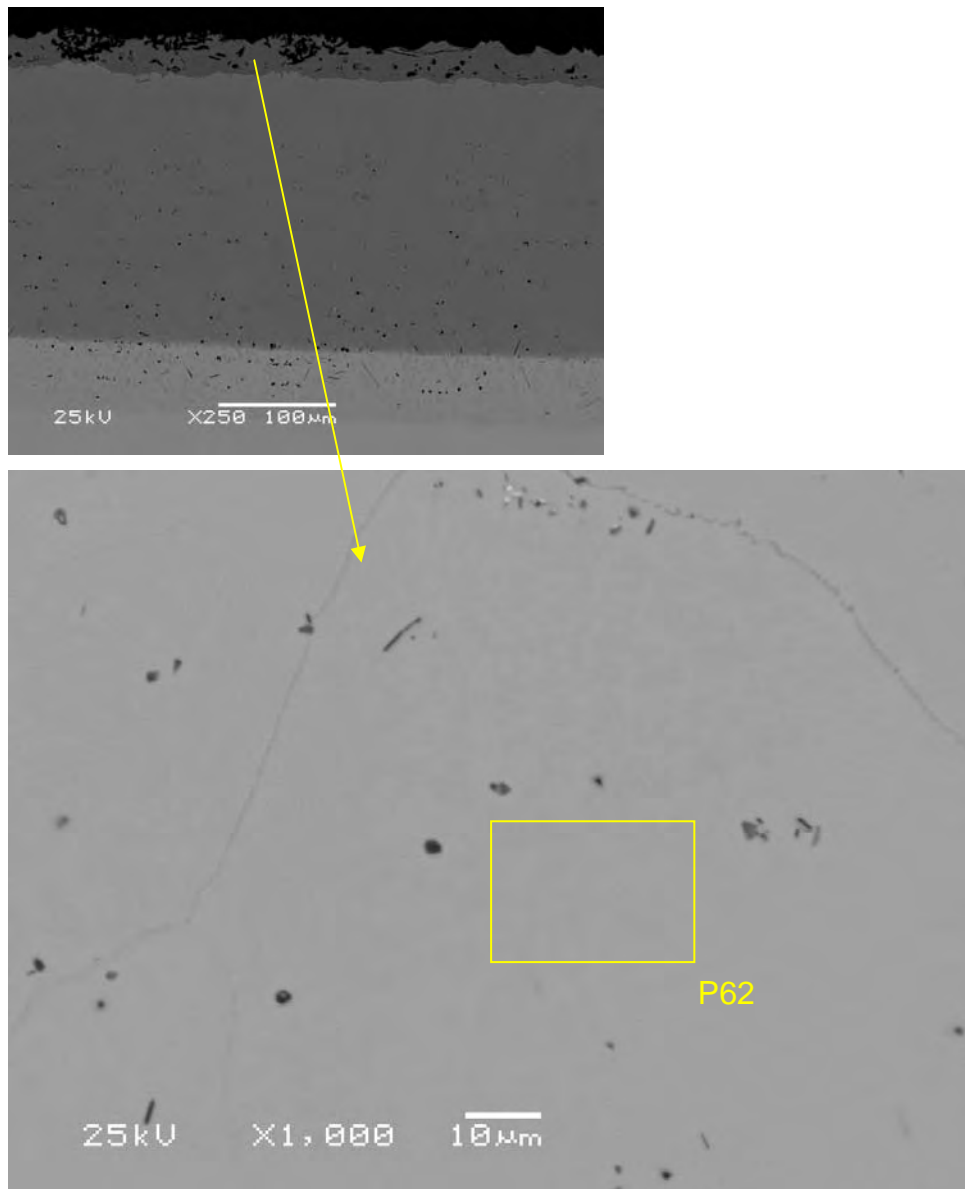
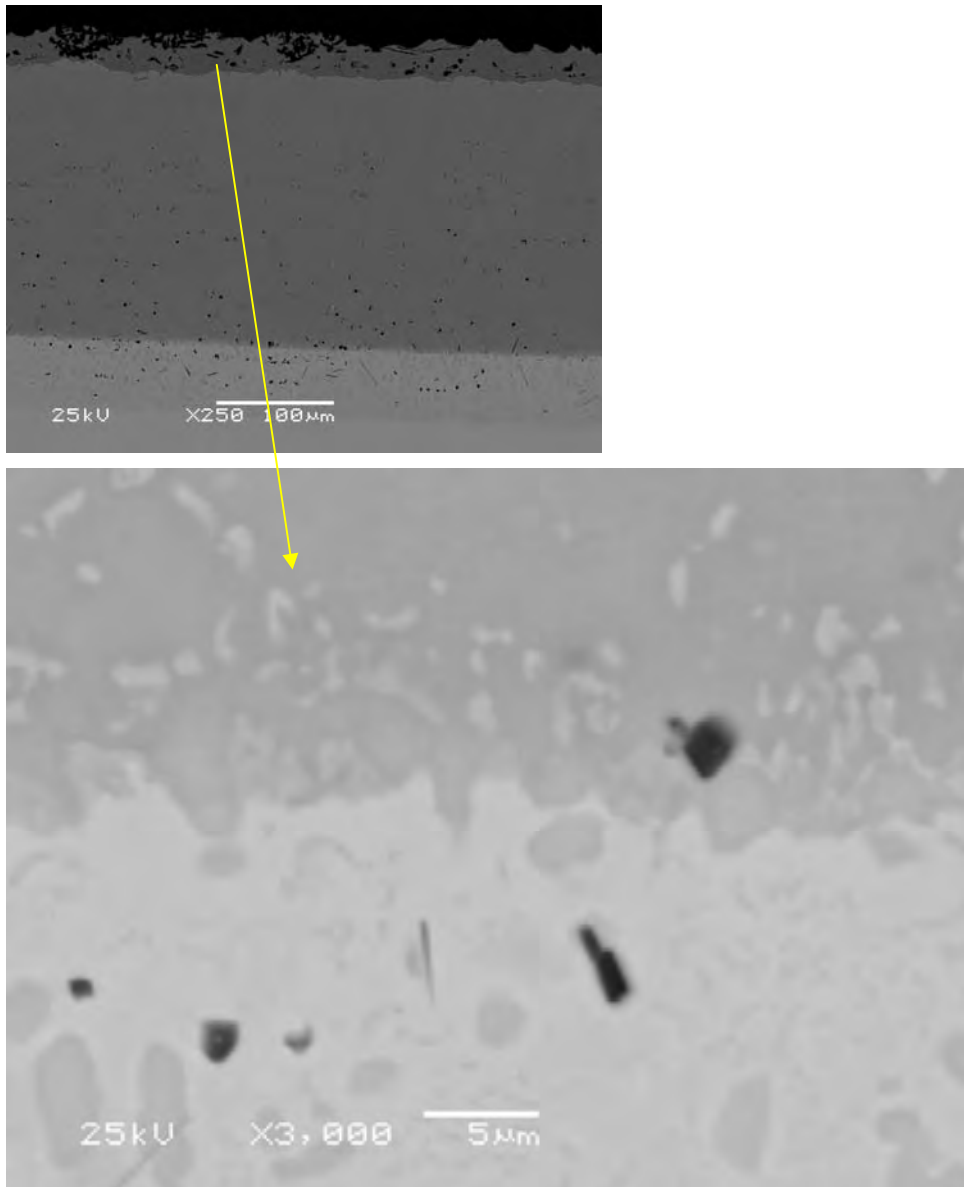
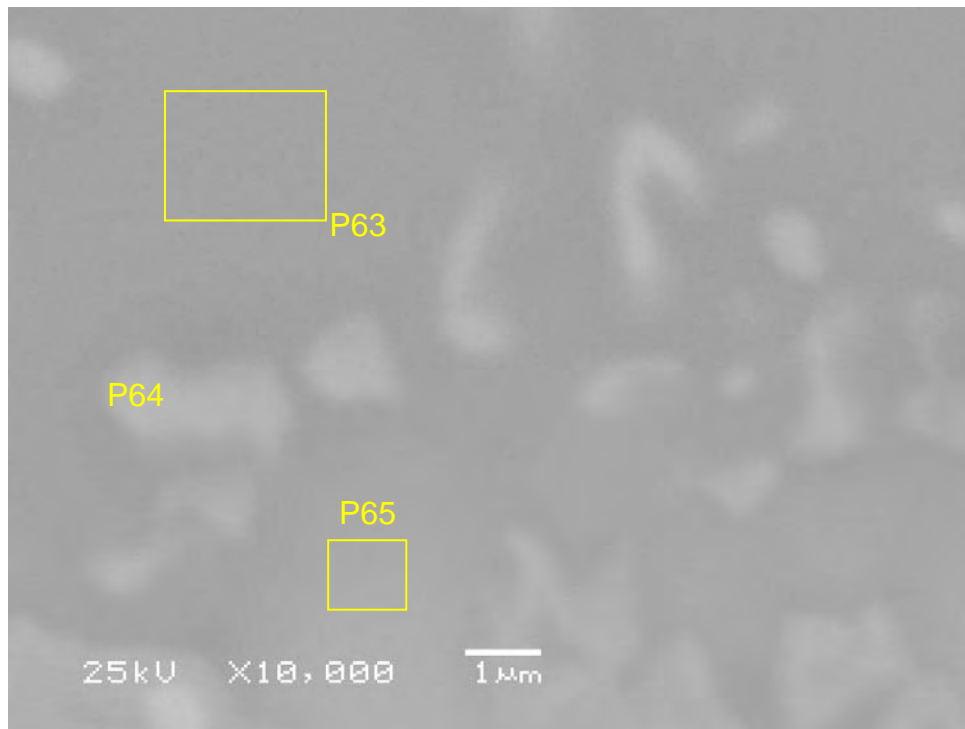


Abbildung 13: Detail der oberen Abbildung (x1000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni	Mn	Si
P 62	36,2	9,2	25,7	27,6	0,9	0,5

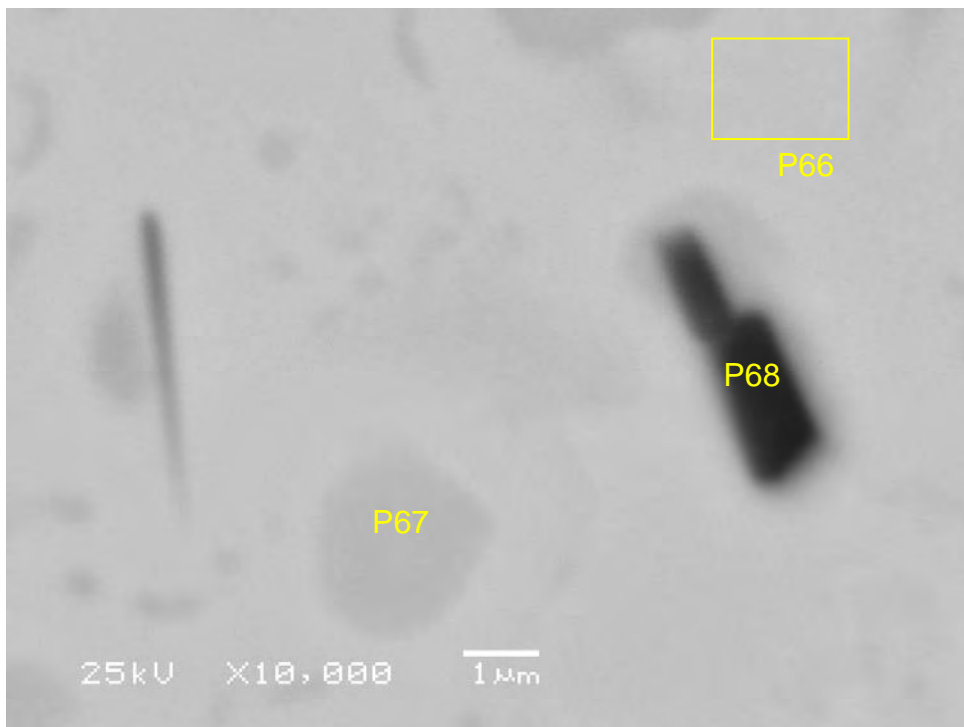
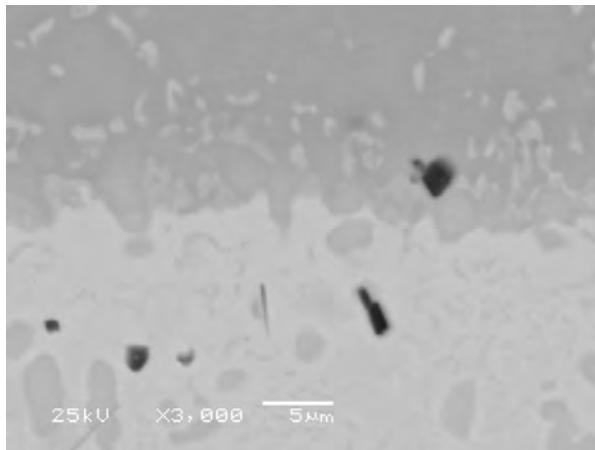


**Abbildung 14: Detail der oberen Abbildung (x3000, BSE).**



**Abbildung 15: Detail der oberen Abbildung (x10.000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
P 63	34,6	0,2	4,9	0,7	21,0	38,5
P 64	15,5	9,3	36,1	0,7	18,6	19,8
P 65	27,0	1,3	8,1	1,1	12,0	50,4



**Abbildung 16: Detail der oberen Aufnahme (x10.000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Al	Si	Cr	Mn	Fe	Ni
P 66	1,5	6,3	33,5	1,6	43,8	13,4
P 67	13,9	2,4	14,6	2,1	26,6	40,4
P 68	52,8	0,9	9,3	0,9	24,9	11,2

### 3 Beschichtetes Ankermaterial F542\_240; 2.4633

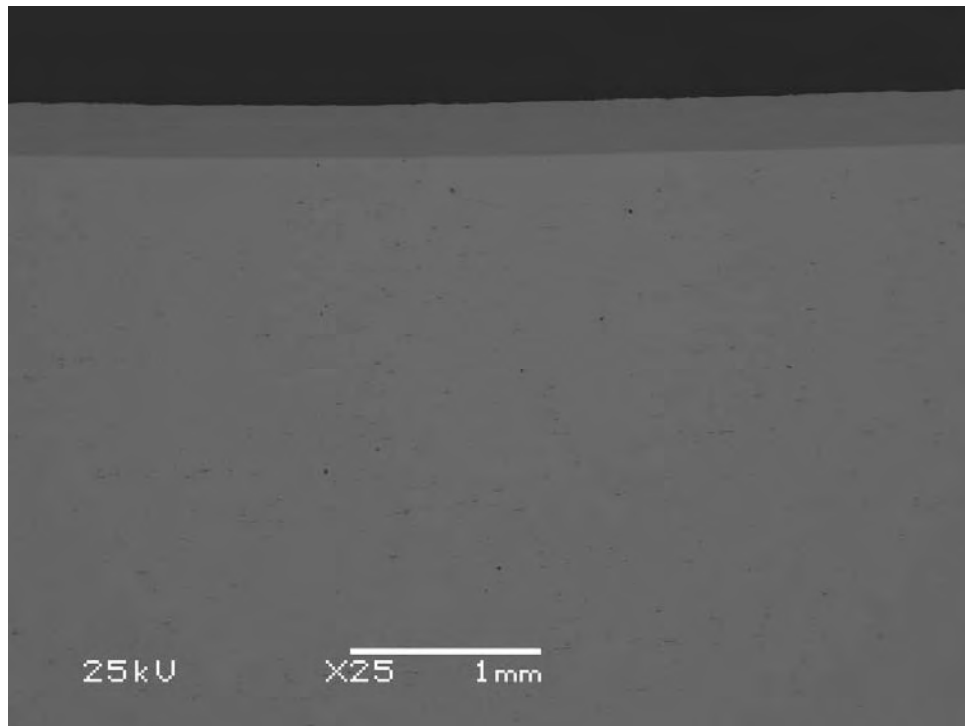


Abbildung 17: Übersicht (x25, BSE).

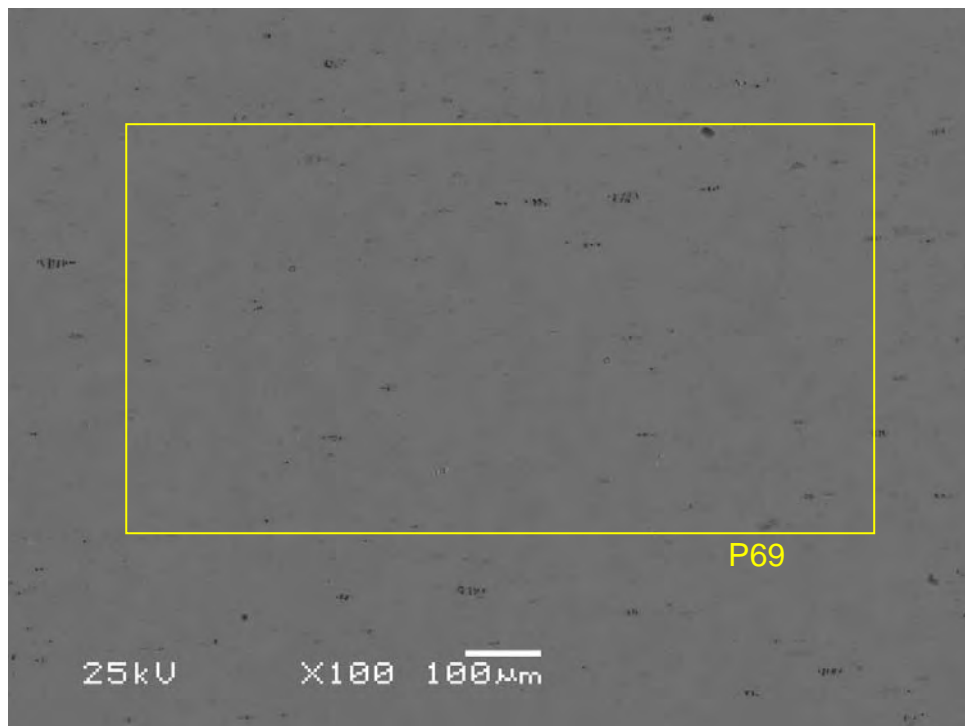


Abbildung 18: Übersicht Ankermitte (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni
P 69	2,0	24,2	10,1	63,7



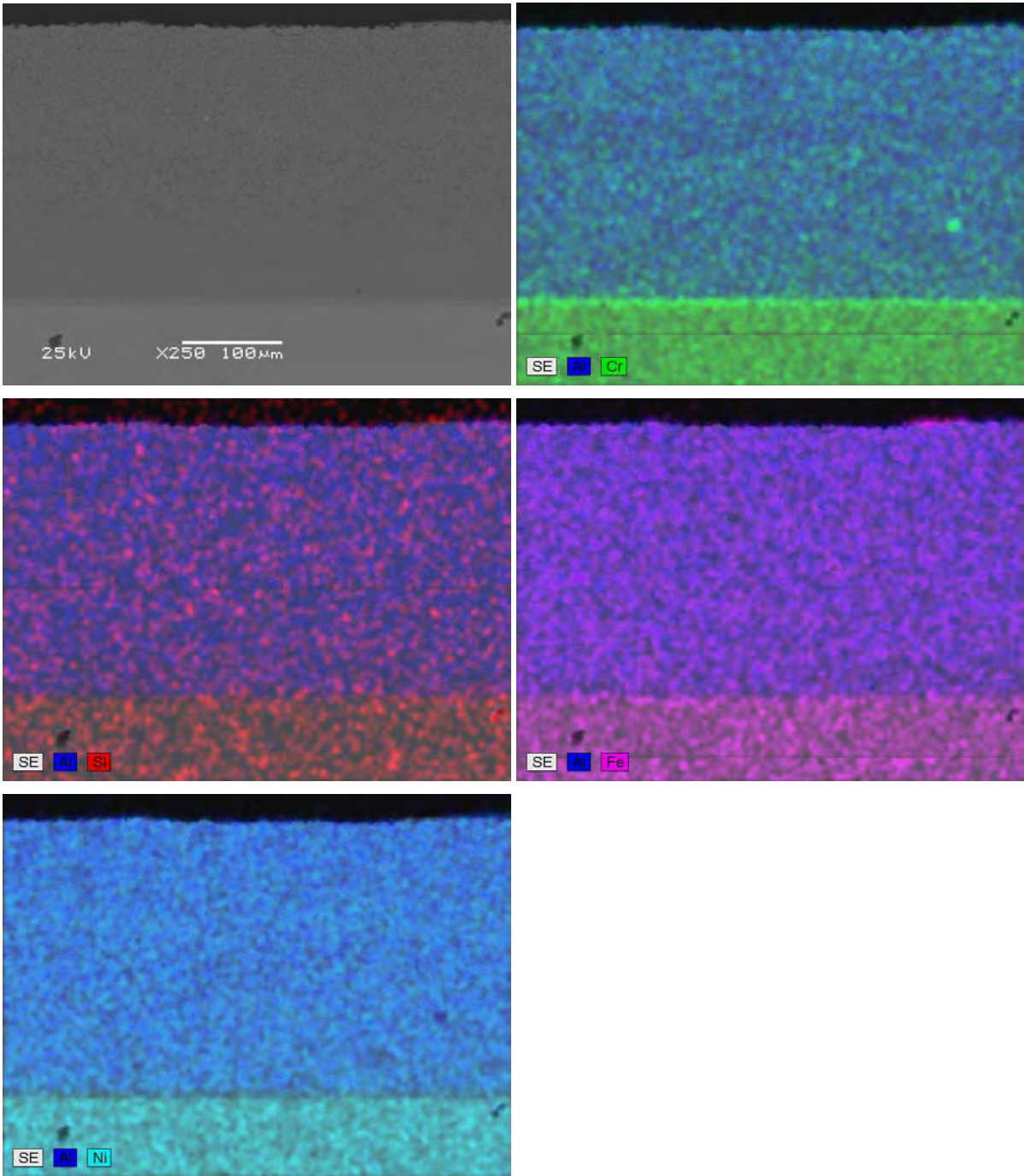


Abbildung 19: Übersicht Randbereich (x250, BSE) + Elementmapping.

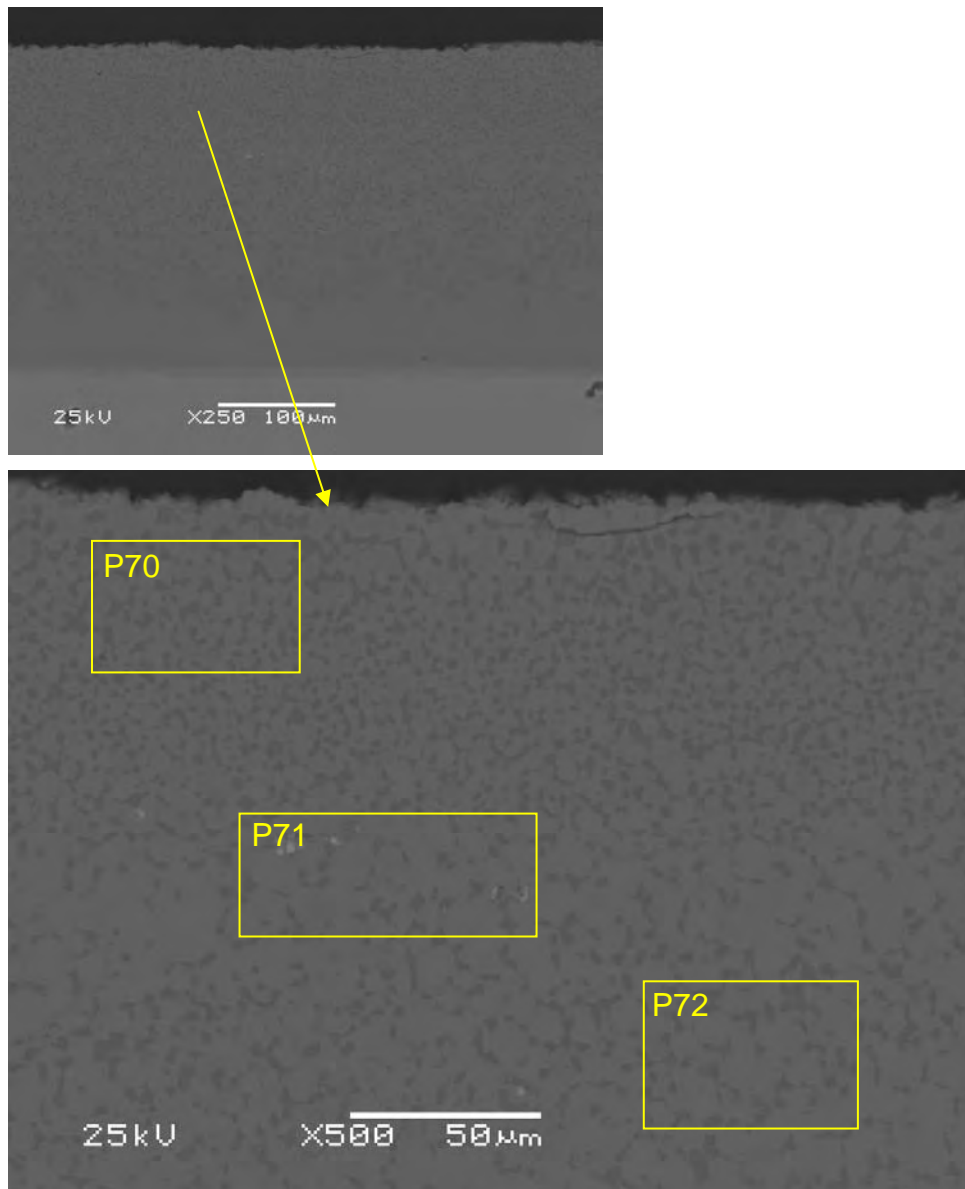


Abbildung 20: Detail der oberen Abbildung (x500, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni
P 70	40,3	18,5	6,2	35,0
P 71	37,3	19,6	6,9	36,2
P 72	38,3	17,2	6,3	38,2

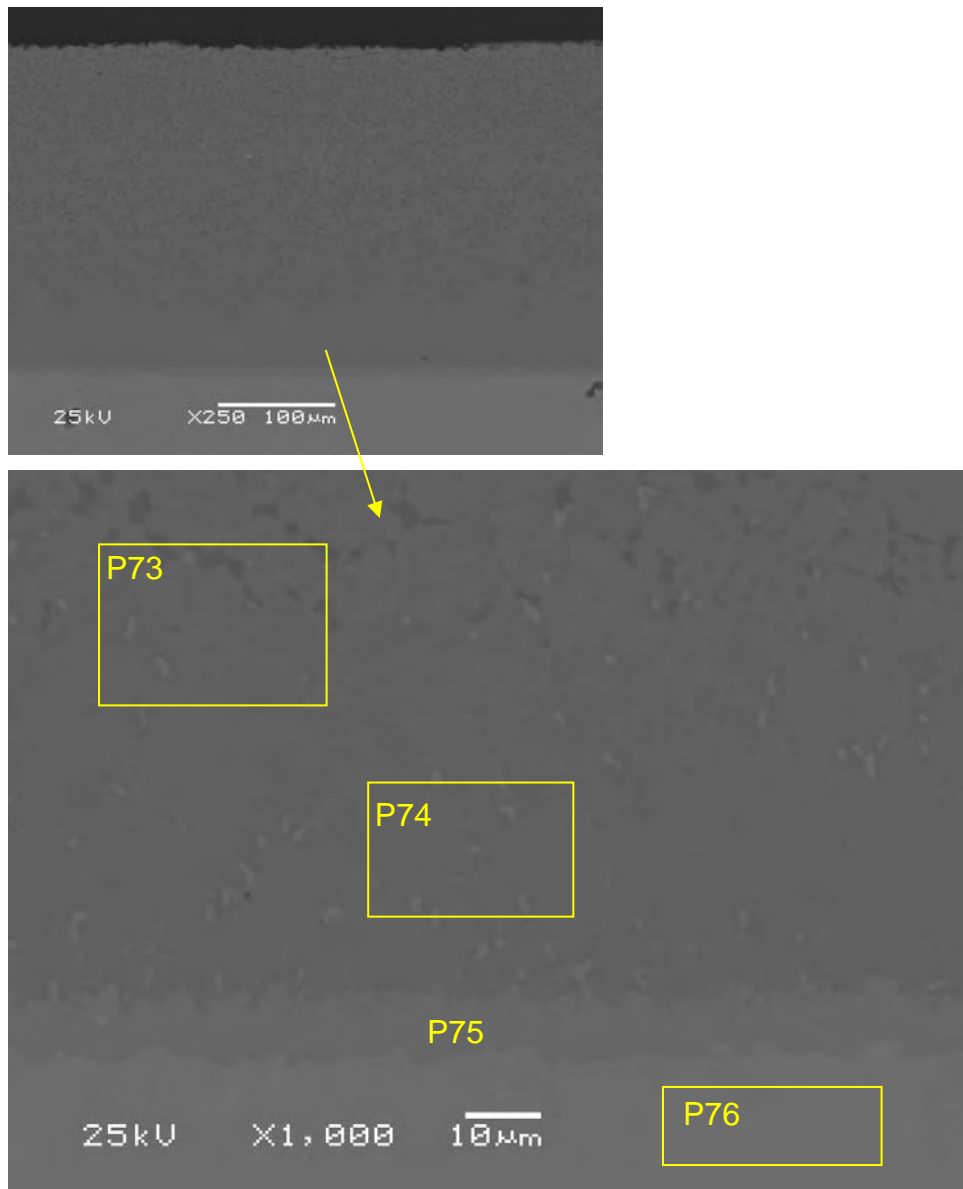


Abbildung 21: Detail der oberen Abbildung (x1000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni
P 73	34,3	16,1	6,6	42,9
P 74	34,7	10,9	6,9	47,5
P 75	12,5	35,0	10,9	41,6
P 76	2,1	25,6	10,4	61,9



# Bericht 090444

Anhang REM/EDX

**Anker aus Zementwerk Wittekind nach dem Einsatz**

## Inhaltsverzeichnis

1	Anker 1 .....	3
2	Anker 2 .....	5
3	Anker 3 .....	8
4	Anker 4 .....	10
5	Anker 5 .....	12
6	Anker 6 .....	14
7	Anker 7 .....	16
8	Anker 8 .....	18

## 1 Anker 1 - 1.4845

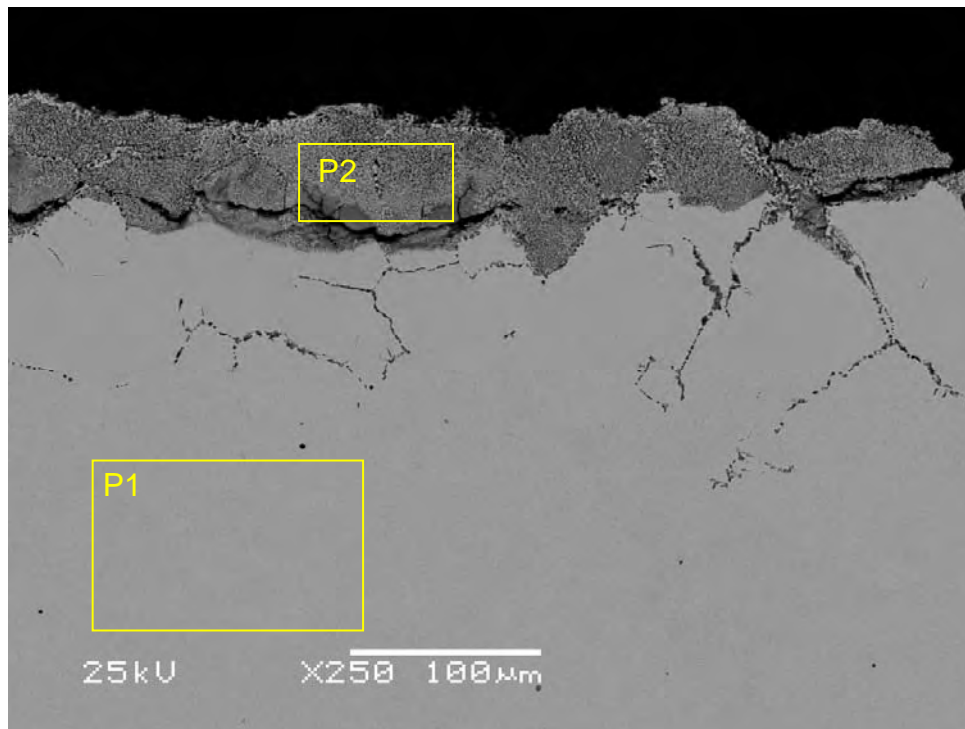
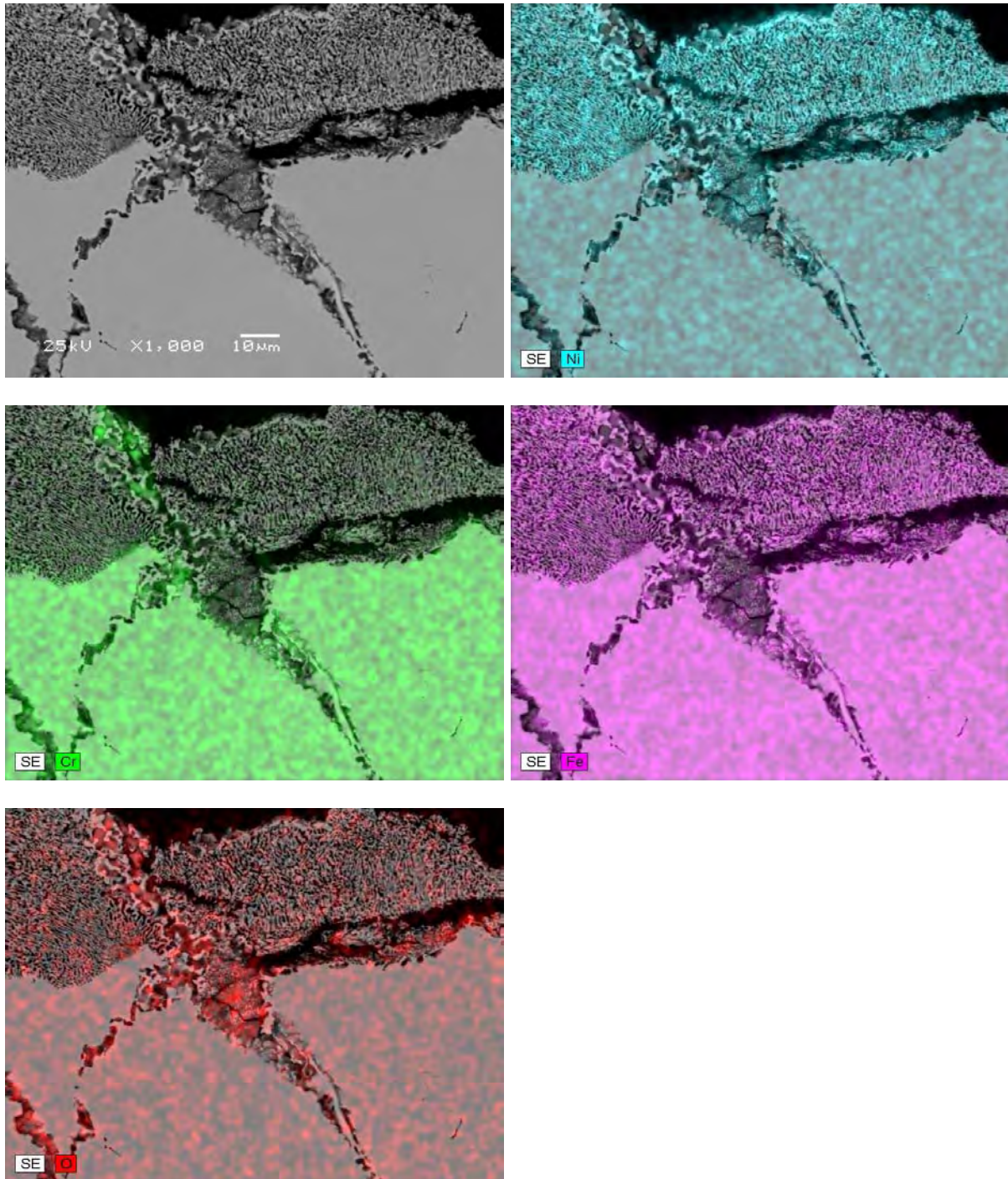


Abbildung 1: Übersicht (x250, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Mn	Fe	Ni	Mo/S	Cl	O
P 1	0,4	24,1	2,1	53,5	19,9			
P 2	1,4	3,5	0,7	40,8	45,2	0,8	0,2	7,3



**Abbildung 2: Übersicht Randbereich (x1000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

## 2 Anker 2 - 2.4633

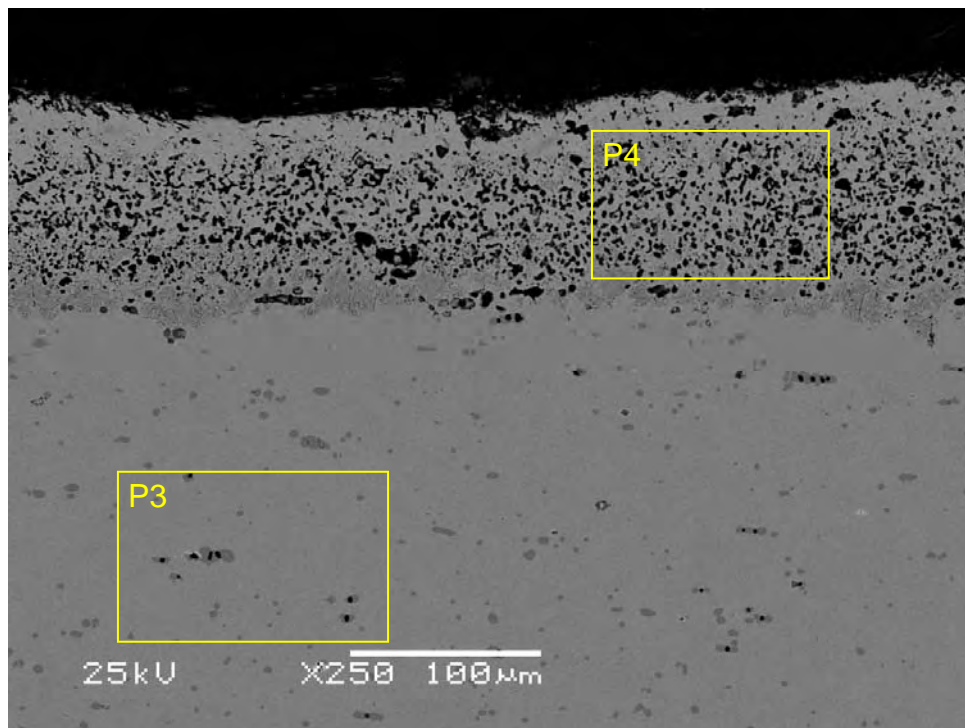
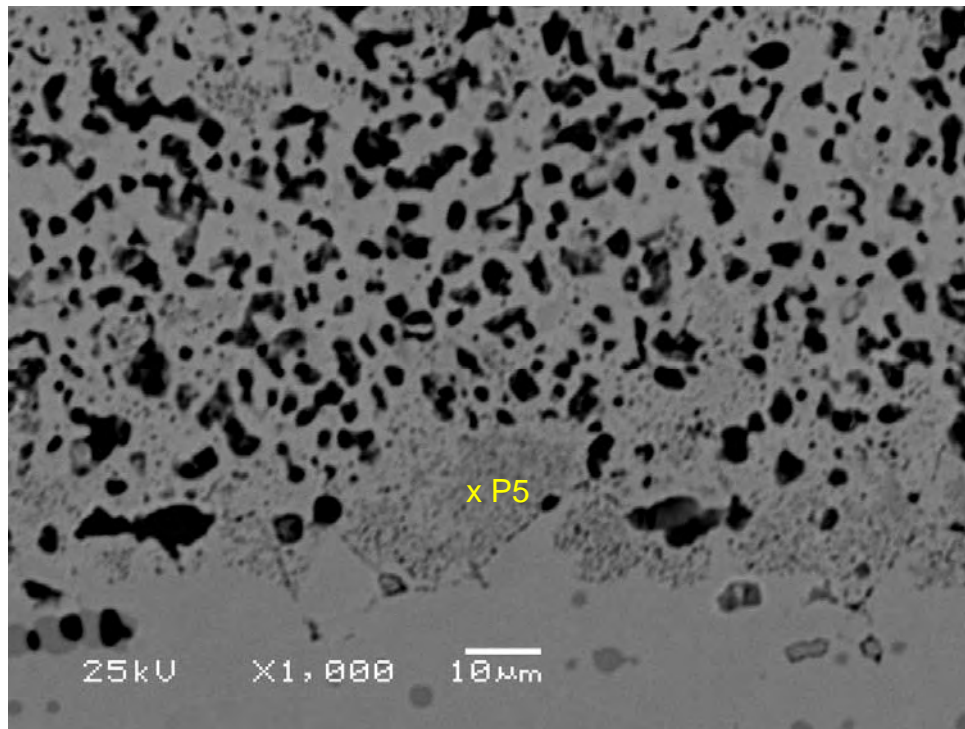


Abbildung 3: Übersicht (x250, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni	Si	Mo/S	K	O
P 3	1,9	25,7	10,1	62,3				
P 4	0,6	2,3	7,7	83,3	1,0	1,1	0,6	3,5





**Abbildung 4: Übersicht Randbereich(x1000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).**

	Al	Cr	Fe	Ni	S	O
P 5	0,7	8,8	11,4	77,0	0,8	1,4

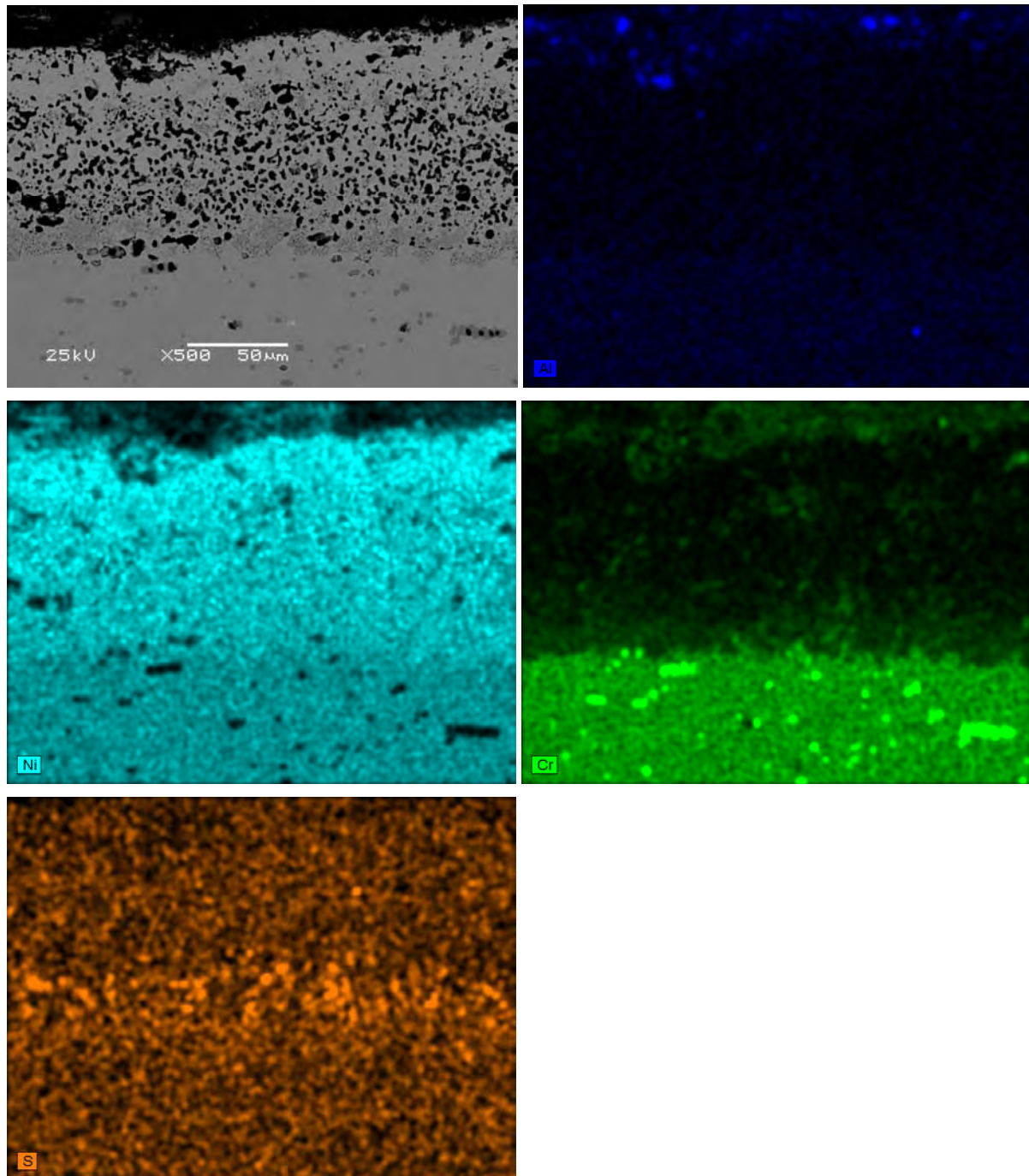


Abbildung 5: Übersicht Randbereich (x500, BSE) + Elementmapping.

### 3 Anker 3 - 2.4633 (beschichtet)

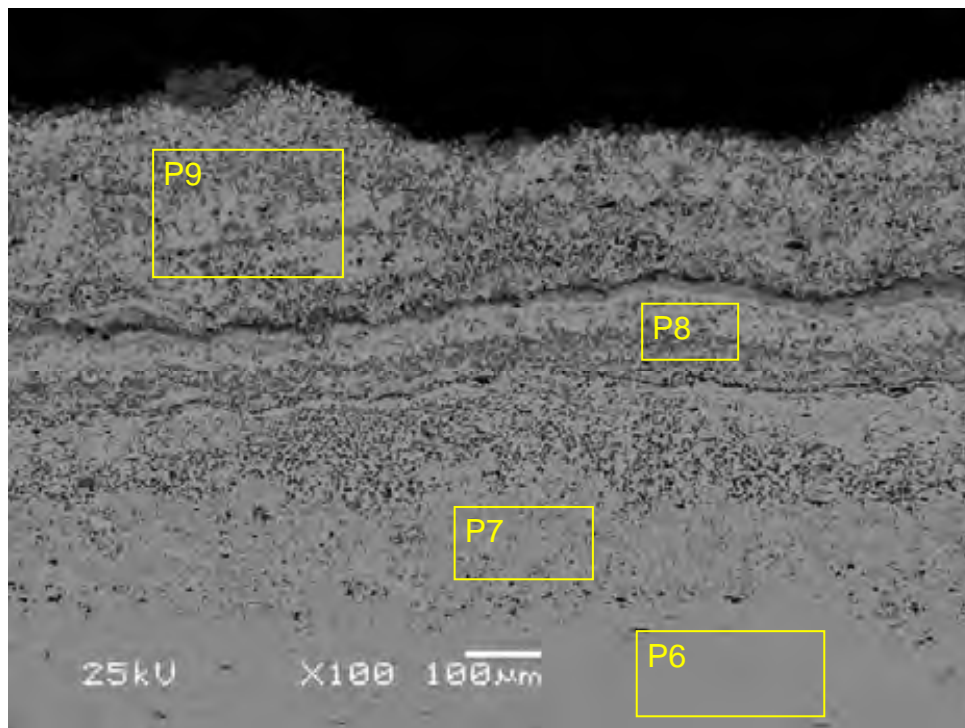


Abbildung 6: Übersicht (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni	O	Cl	K	Ti	Mn	Mg
P 6	1,9	25,1	9,9	63,0	0,0					
P 7	1,5	6,4	8,1	78,3	3,5	0,9	0,8	0,3	0,3	
P 8	1,2	13,5	2,7	74,4	8,1					0,2
P 9	1,6	7,5	1,4	79,4	9,8		0,3			

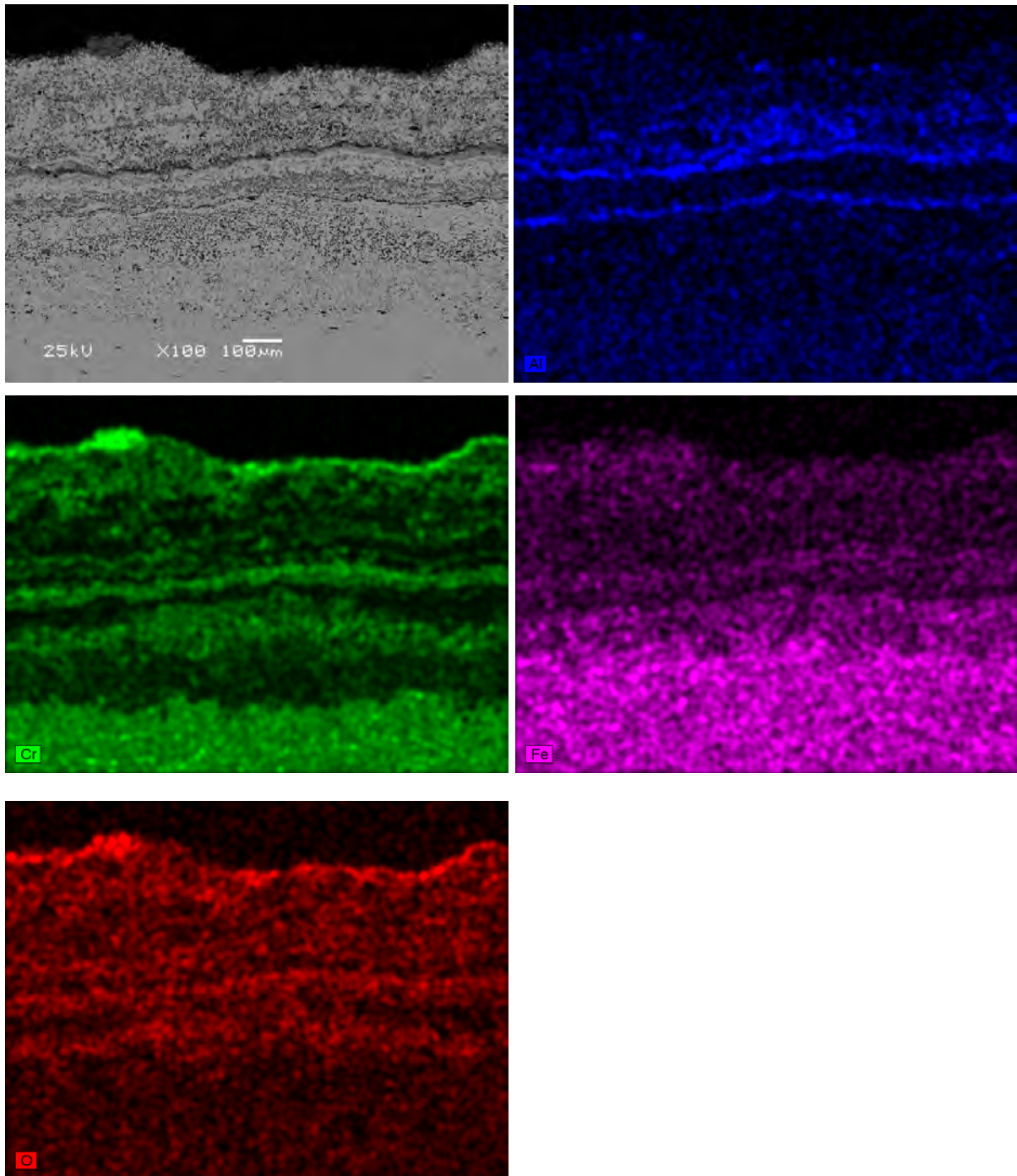


Abbildung 7: Übersicht Randbereich (x100, BSE) + Elementmapping.

#### 4 Anker 4 - 2.4633 (beschichtet)

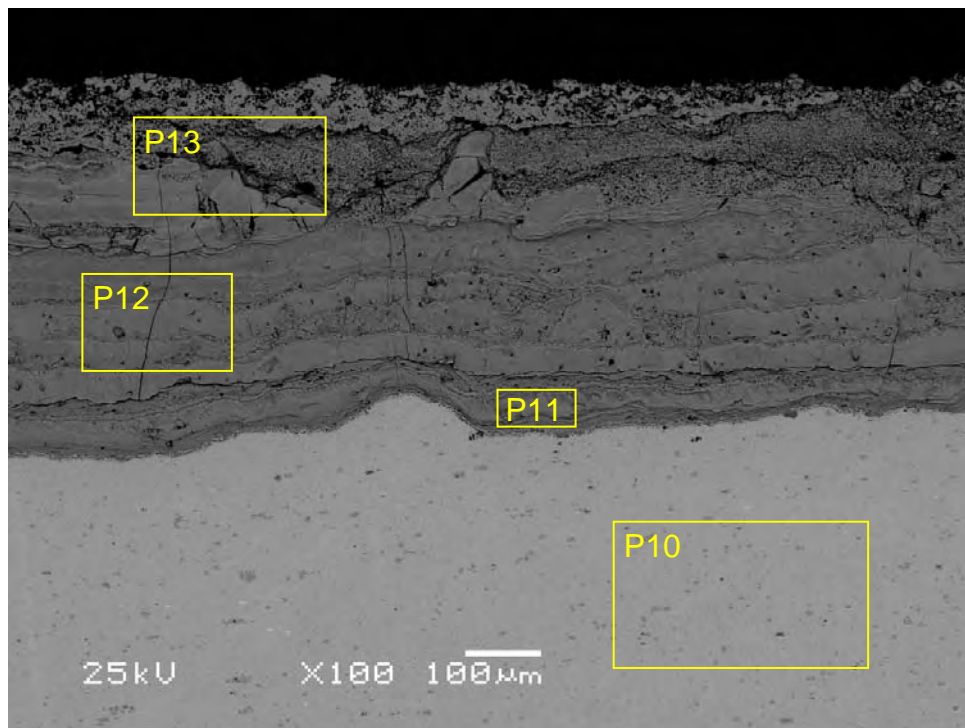


Abbildung 8: Übersicht (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni	Cl	K	Ca	O	Mo/S	Mn
P 10	2,1	24,0	9,9	64,0						
P 11	1,4	15,1	8,3	44,3	0,5	1,8	0,5	28,1		
P 12	1,3	12,0	6,9	45,6	0,1	1,7	0,2	31,6	0,6	
P 13	0,7	3,5	2,3	66,7	0,6	2,1	0,2	23,6		0,2

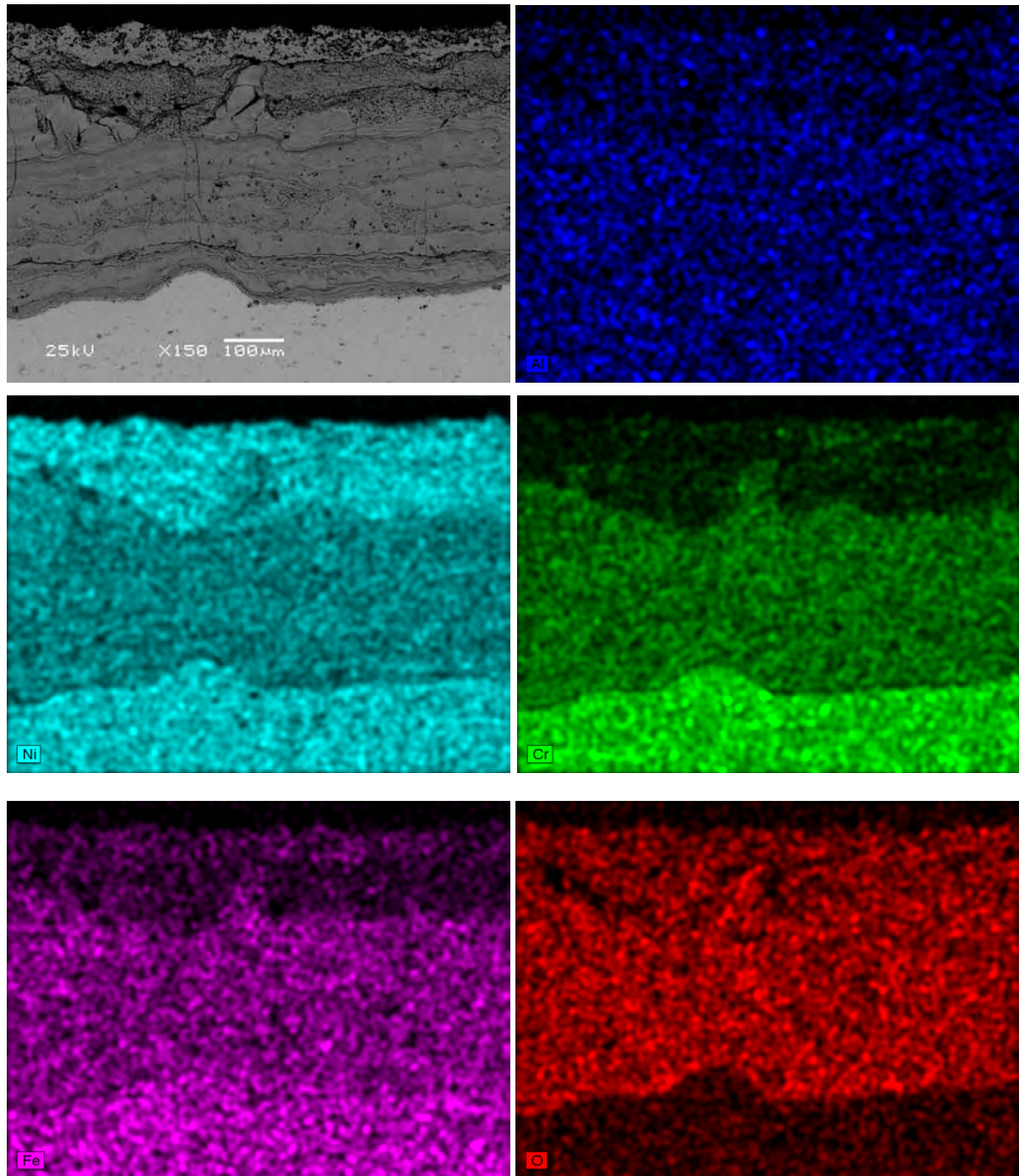


Abbildung 9: Übersicht Randbereich (x150, BSE) + Elementmapping.

## 5 Anker 5 – Inconel 625 (unbeschichtet)

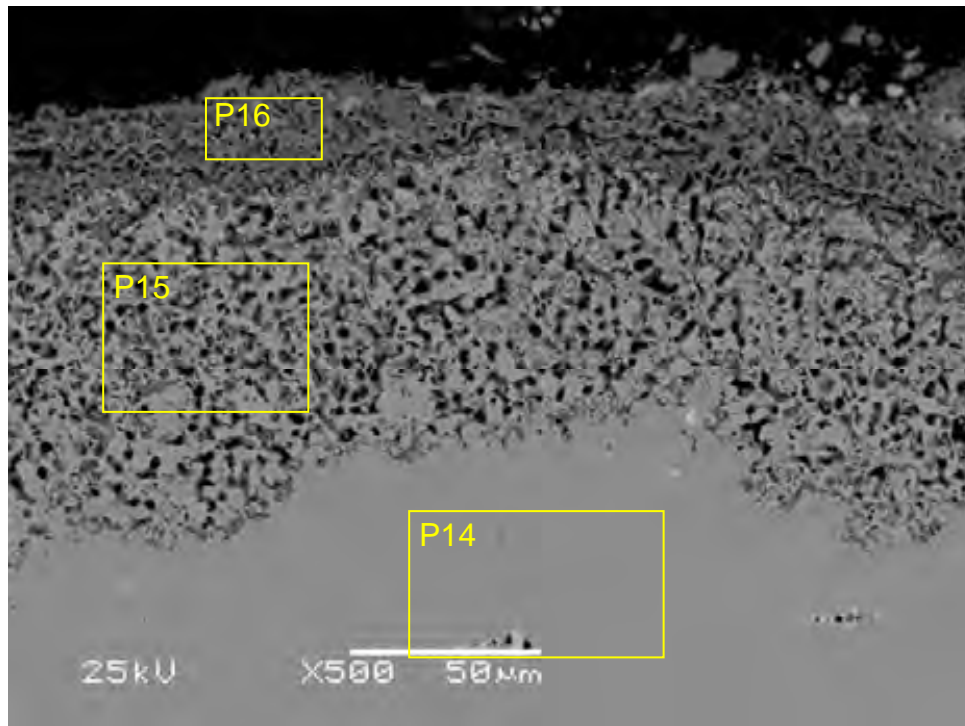


Abbildung 10: Übersicht (x500, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Mo/S	Cr	Fe	Ni	K	O	Si	Cl
P 14	8,2	21,8	3,4	66,7				
P 15	8,3	5,0	1,4	73,3	0,5	11,5		
P 16	7,3	2,2	1,1	62,3	0,8	24,7	0,8	0,9

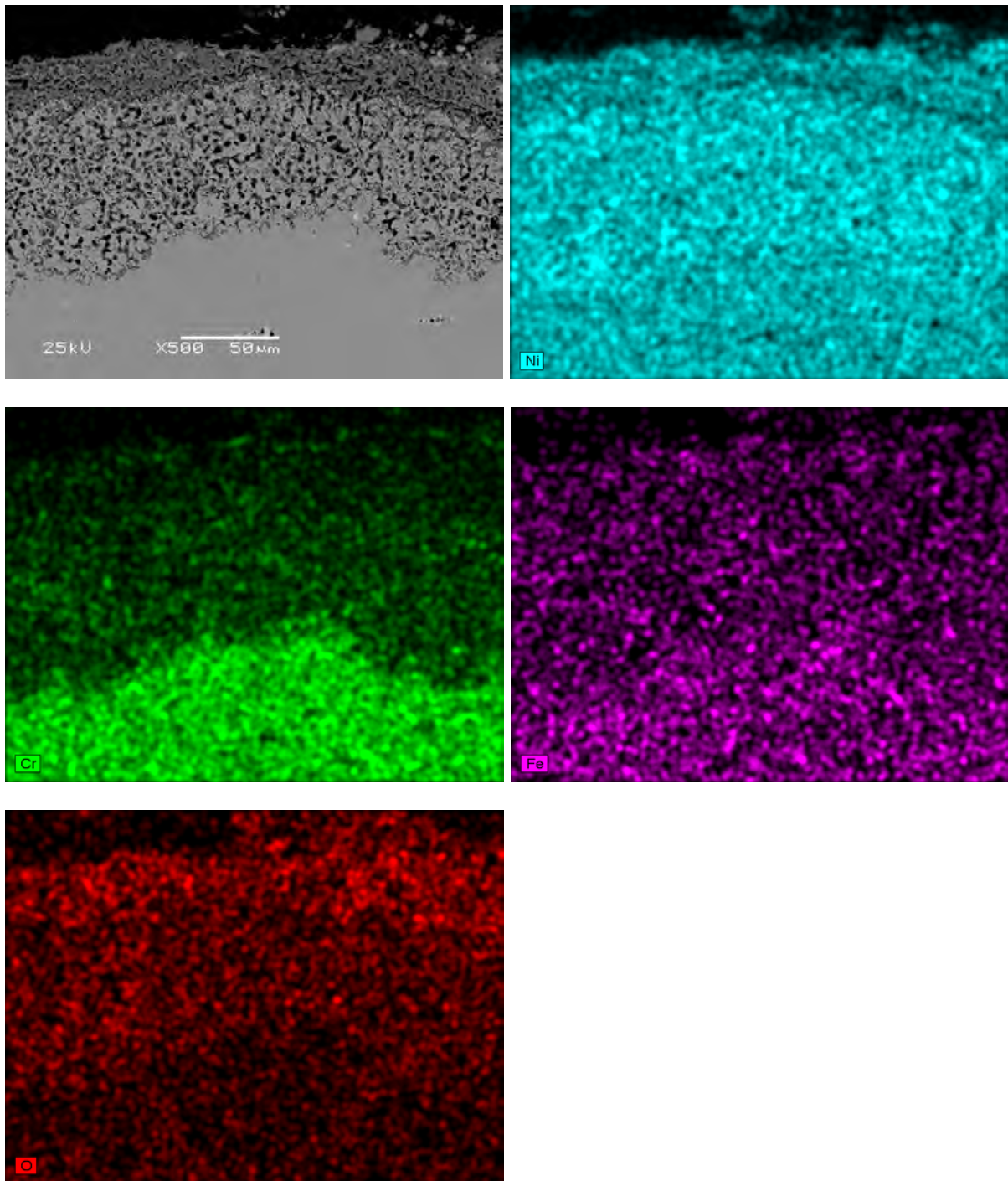


Abbildung 11: Übersicht Randbereich (x500, BSE) + Elementmapping.



## 6 Anker 6 - Inconel 625 (unbeschichtet)

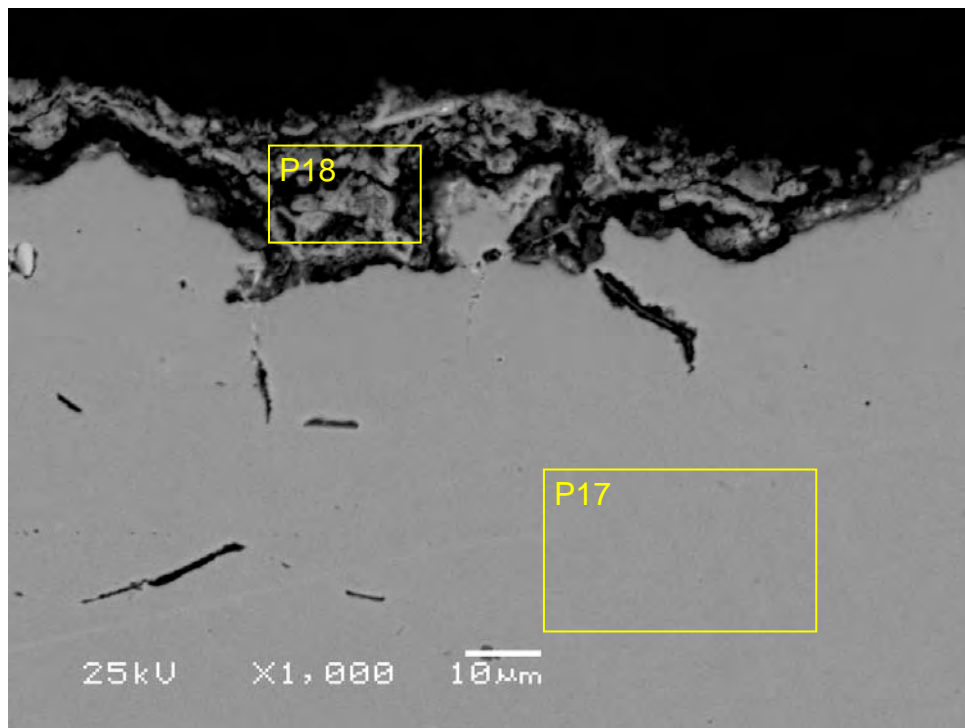


Abbildung 12: Übersicht (x1000, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Mo/S	Cr	Fe	Ni	O	Cl	K	Ca
P 17	0,5	8,4	21,9	3,4	65,7	0,0			
P 18	1,6	23,5	12,0	0,6	28,0	30,7	1,1	1,0	1,5

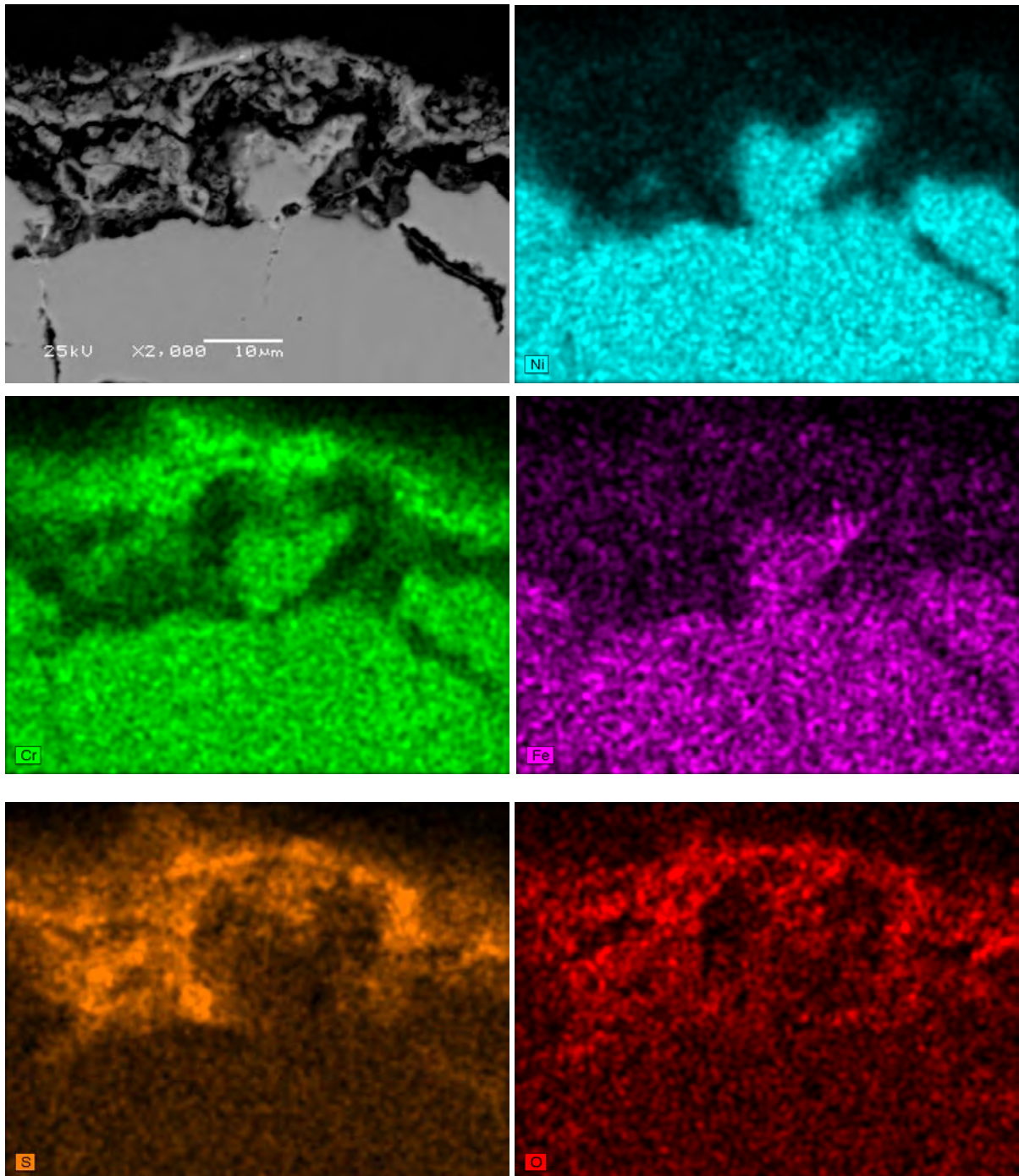


Abbildung 13: Übersicht Randbereich (x2000, BSE) + Elementmapping.

## 7 Anker 7 - Inconel 625 (unbeschichtet)

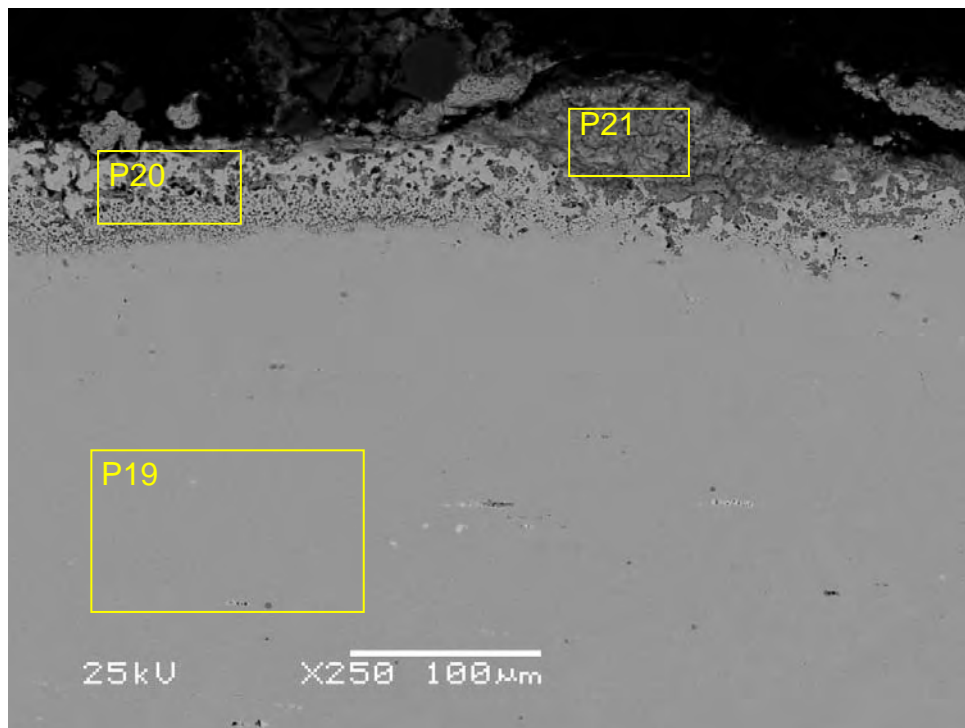


Abbildung 14: Übersicht (x250, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Si	Cr	Fe	Ni	Mo/S	Cl	K	Ca	O
P 19	0,7	22,9	3,5	67,4	5,6				
P 20	0,8	11,4	1,3	75,1	10,3	1,0			
P 21	3,0	6,6	0,9	41,9	11,8	4,6	0,6	1,3	29,4

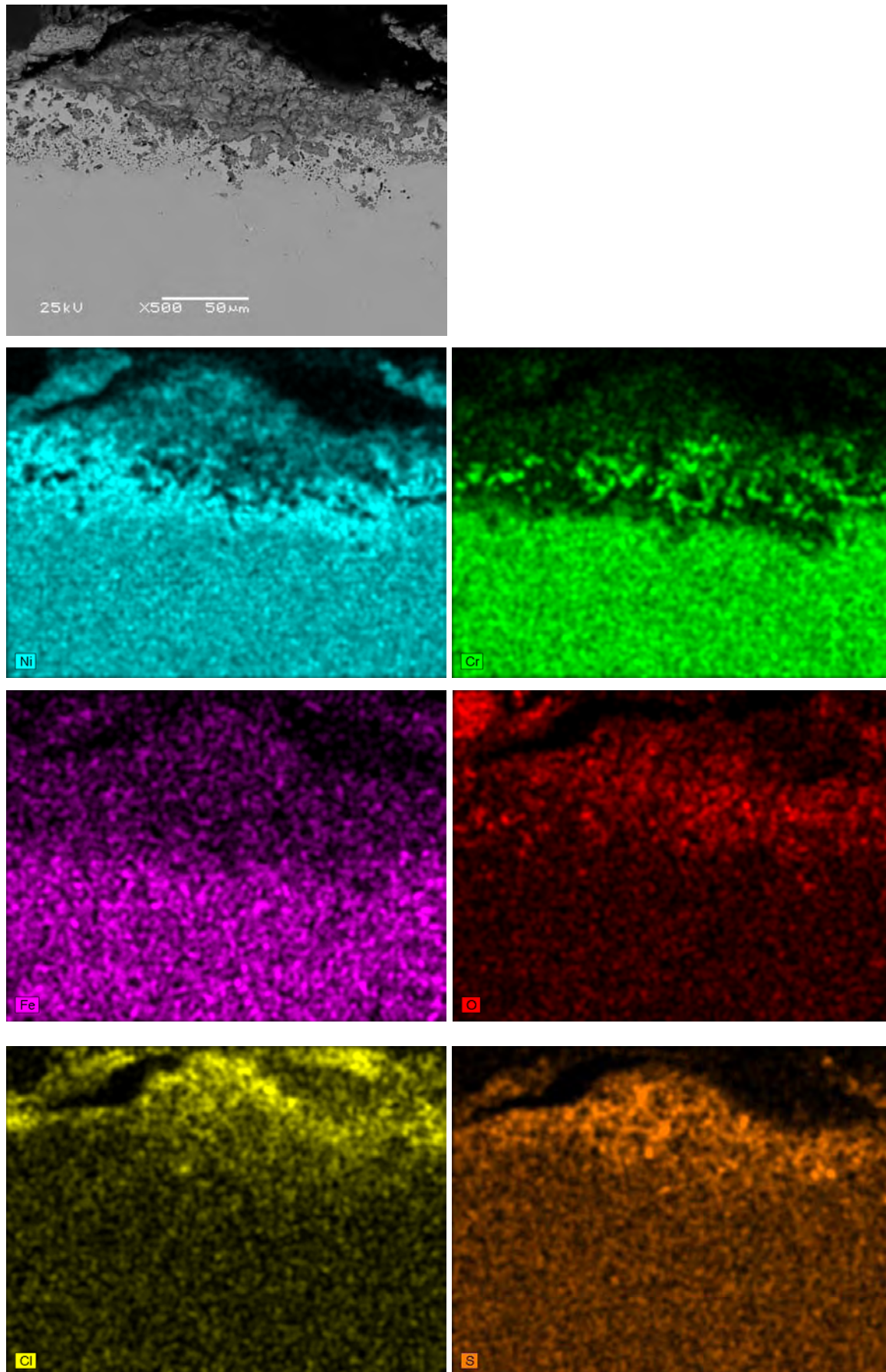


Abbildung 15: Übersicht Randbereich (x500, BSE) + Elementmapping.

## 8 Anker 8 - 2.4633 (beschichtet)

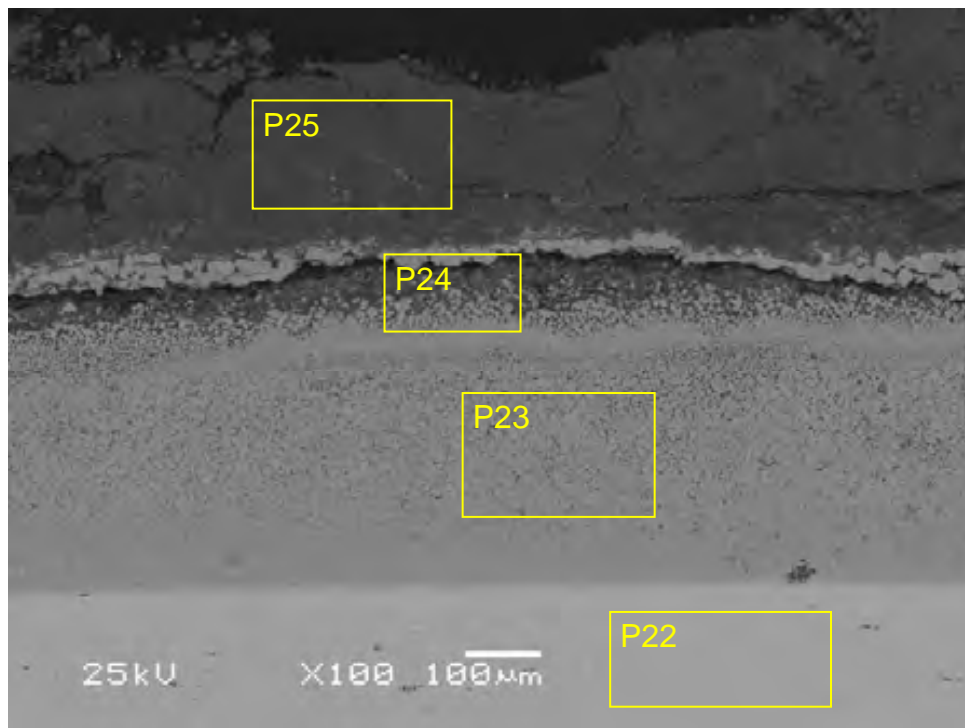


Abbildung 16: Übersicht (x100, BSE) + EDX-Analysen (Angaben in Ms.-%).

	Al	Cr	Fe	Ni	Cl	K	O	Si	Ca	Ti
P 22	1,8	24,5	10,1	63,6						
P 23	28,3	12,0	6,2	46,6	2,1	0,5	4,2			
P 24	22,9	11,7	7,6	35,0	2,3	0,9	16,8	1,5	1,5	
P 25	24,7		0,7			0,3	52,3	21,1		0,8

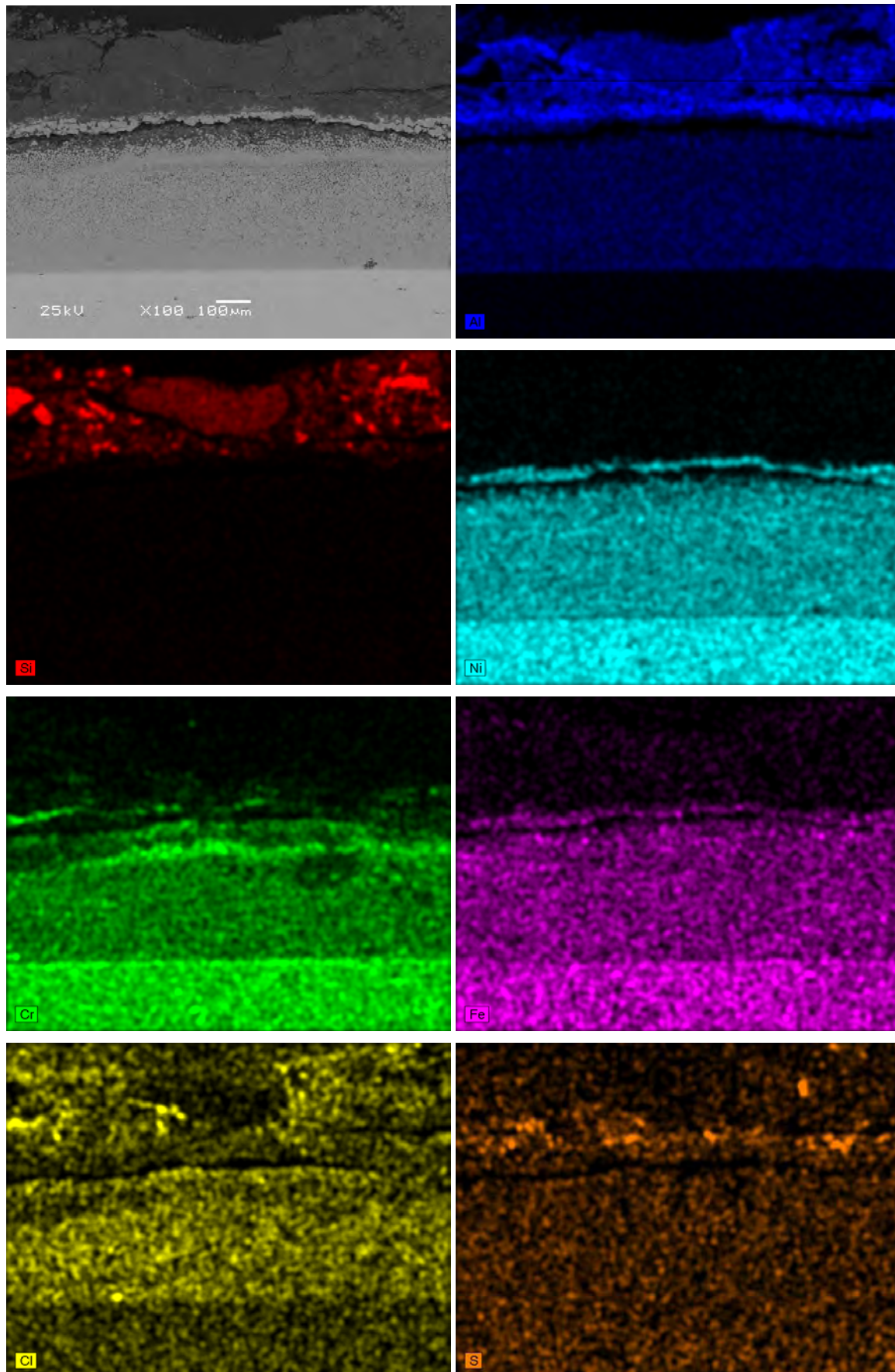


Abbildung 17: Übersicht Randbereich (x100, BSE) + Elementmapping.