



Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

Bauteiloptimierung von dünnwandigen Strukturen für den Hochtemperatureinsatz

der Forschungsstelle(n)

FS1: Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT)

FS2: Günter-Köhler-Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung gGmbH (ifw)

FS3: Dechema Forschungsinstitut (DFI)

Das IGF-Vorhaben 16881 BG der Forschungsvereinigung Dechema wurde über die



im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Fraunfurt, 19.5.2015

Ort, Datum

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

(Dr.-Ing. Matthias Galetz)

Inhaltsverzeichnis

1	Zusammenfassung der erzielten Forschungsergebnisse	2
2	Verwendung der Zuwendung	4
2.1	Gegenüberstellung der angestrebten Ziele und der erzielten Ergebnisse.....	4
2.2	Einsatz von wissenschaftlichem Personal	8
2.3	Geräteanschaffung über 2500 Euro und Leistungen Dritter	9
2.4	Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....	9
3	Beschreibung der geleisteten Arbeiten.....	10
3.1	COMSOL-Simulation und Simulationsoptimierung über Messungen am realen Modell → AP1, ZBT	10
3.2	Voruntersuchungen zu den Schweißverfahren Laserstrahlschweißen mit Zusatzwerkstoff sowie MSG-Schweißen → AP2, ifw	17
3.3	Probengenerierung durch Ausschneiden sowie Herstellung der Schweißverbindungen für Hochtemperaturkorrosionstest; Aufbau einer Reaktorbrennkammer → AP3, ifw	32
3.4	Voruntersuchungen und Aufbringen von Diffusionsschichten auf Proben und Reformerbrennkammer → AP4, DFI	35
3.5	Thermozyklische Probenauslagerung mit anschließenden Zugversuchen zur Festlegung der geeignetsten Proben für die Kriechversuche → AP5, DFI und ifw	52
3.6	Parallele Durchführung von Kriechversuchen unter isothermer und thermozyklischer Prozessführung an der geeignetsten geschweißten, beschichteten Probe → AP6, DFI.....	64
3.7	Durchführung eines zyklischen Langzeitversuchs mit der beschichteten Brennkammer im realen System parallel zu den Probenversuchen → AP7, ZBT.....	67
3.8	Lebensdauerabschätzung des Bauteils durch Vergleich von Simulation und Realität → AP8, ZBT und DFI.....	70
4	Plan zum Ergebnistransfer	80
4.1	Durchgeführte und noch geplante Transfermaßnahmen.....	80
5	Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU.....	81
5.1	Wissenschaftlich-technischer Nutzen	81
5.2	Nutzen für Fachgebiete und Wirtschaftszweige	82
6	Förderhinweis	86
7	Literaturverzeichnis	87

1 Zusammenfassung der erzielten Forschungsergebnisse

Das Forschungsvorhaben verfolgte mehrere Ziele. Diese Zusammenfassung beschreibt die angestrebten Einzelziele bzw. Hauptarbeitsgebiete und die erzielten Ergebnisse. Zur besseren Übersicht sind die zentralen Elemente *kursiv* dargestellt.

Das Hauptziel des Forschungsvorhabens war die *Verlängerung der Lebensdauer* und das Erarbeiten von Grundlagen für eine *Lebensdauerabschätzung* von alitierten Schweißkonstruktionen unter korrosiver und thermozyklischer Hochtemperaturbelastung.

Wie im Vorgängerprojekt wurde für die simulativen und realen Tests eine Reformerbrennkammer für Brennstoffzellenanwendungen ausgewählt, da an diesem Bauteil alle relevanten Belastungsarten wie Kriechen (Hochtemperaturbelastung), Ermüdung (thermozyklische Belastung) und Korrosion (chemische Belastung) simultan auftreten.

Zunächst sollte ermittelt werden, mit welcher Kombination ausgewählter Werkstoffe, weiterentwickelter Alitierschichten und speziell angepasster Fügetechniken eine maximale Robustheit eines Bauteils unter den geforderten Betriebsbedingungen erzielt werden kann. Im Zuge dieser *Werkstoffentwicklung* wurden zahlreiche Zugversuchsproben angefertigt und diese zum Teil einem 1000-stündigen, thermozyklischen Auslagerungsversuch unter realen Korrosionsbedingungen unterzogen. Die anschließenden Zugversuche lieferten *Aussagen über die verbliebene Materialfestigkeit*, während das jeweilige Korrosionsverhalten und damit die Güte der Alitierschicht durch *Registrierung der Massenänderung* im Zuge von Oxidierung und Abplatzung der Probenoberfläche charakterisiert wurde. Die bestgeeigneteste Kombination aus Basiswerkstoff, Beschichtung und Fügeverfahren wurde in einer *Werkstoffvalidierung* ermittelt.

Diese resultierte in der Empfehlung der Verwendung des Basismaterials 1.4958 mit einer speziell entwickelten Aluminium-Diffusionsschicht und des Laserschweißverfahrens mit Zusatzwerkstoff.

Mit Hilfe eines *Multiphysics-Simulationsprogramms* wurden im Gegensatz zum Vorgängerprojekt nicht nur statische Bauteilspannungen ermittelt, sondern es konnte die *ortsaufgelöste zeitliche Änderung von Bauteilspannungen und Temperaturen* dargestellt werden. In Kombination entsprechen Spannung und Temperatur unmittelbar der lokalen thermomechanischen Bauteilbelastung. Gerade bei thermozyklischer Betriebsweise ist eine zeitabhängige Darstellung von Interesse, da so auch kurzzeitige Belastungsspitzen (z.B. während der Aufheizphase) sichtbar gemacht werden können. Damit werden thermomechanische Auswirkungen von Geometrieänderungen noch besser überprüfbar.

In einem 9-monatigen thermozyklischen Praxistest wurde, unter Berücksichtigung der Ergebnisse der Werkstoffvalidierung, die neu gefertigte Brennkammer unter realen Betriebsbedingungen einer beschleunigten Alterung unterzogen.

Mit insgesamt 1300 Aufheiz- und Abkühlzyklen zwischen 50 und 1000 °C erfuhr das Material etwas mehr als sechs Aufheiz- und Abkühlphasen pro Tag (24 h).

Mit Hilfe der post-mortem Analyse der Brennkammer und den Ergebnissen aus der Werkstoffentwicklung wurde eine *Lebensdauerabschätzung* vorgenommen. Diese hat zum Ergebnis, dass *nach etwa 1000 Thermozyklen eine unbeschichtete Brennkammer korrosionsbedingt einen vollständigen, katastrophalen Materialabtrag erfahren würde. Bei einer beschichteten Brennkammer hingegen wäre über die ersten 1000 Zyklen nur die Beschichtung aufgezehrt worden, so dass das Basismaterial noch keinen Korrosionsangriff erfahren hätte.* Da in der Praxis ein Bauteilversagen vom Überschreiten der ertragbaren Materialspannung abhängt, wurden im abschließenden Arbeitspaket Ansätze gewählt und verfolgt, welche die ertragbare und die herrschende Materialspannung beschreiben und vergleichen.

Das Ergebnis dieser Betrachtungen ist eine prognostizierte Bauteillebensdauer einer unbeschichteten Brennkammer von etwas mehr als 500 Zyklen, wobei eine beschichtete Brennkammer dagegen die dreifache Lebensdauer von über 1500 Zyklen erreicht.

Die abschließend detailliert beschriebene Vorgehensweise stellt auch für andere Anwender eine *Anleitung zur Lebensdauerabschätzung* dar. Bei Kenntnis der Bauteilbelastung können für vergleichbare Anwendungsfälle mit Hilfe der in diesem Vorhaben erhobenen Werkstoffkennwerte Rückschlüsse auf Bauteillebensdauern oder der generellen Werkstoffeignung gezogen werden.

2 Verwendung der Zuwendung

2.1 Gegenüberstellung der angestrebten Ziele und der erzielten Ergebnisse

Die nachfolgende Tabelle erläutert die angestrebten Ziele in der Gegenüberstellung zu den erzielten Ergebnissen. In Kapitel 3 wird diese Tabelle abschnittsweise für jedes einzelne Arbeitspaket (AP) zu Beginn der Tätigkeitsbeschreibungen noch einmal wiederholt.

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Erzielte Ergebnisse</u>
Arbeitspaket 1	
Modellbildung des Reformers-Reaktors in COMSOL	Umsetzung durch 3D-CAD Zeichnung erfolgt
Abbildung der dynamischen Betriebsweise über bekannte Temperaturmesswerte mit Hilfe der Multiphysics-Module in COMSOL	Umsetzung erfolgt
Aufbau eines Reformers-Reaktors mit umfangreichen Temperaturmessstellen; Integration des Reaktors in ein bestehendes Gesamtsystem	Umsetzung in ZBT-eigener Werkstatt erfolgt
Inbetriebnahme	Umsetzung auf individuell angepasstem Teststand erfolgt
Messwertaufnahme zur Verifizierung des Simulationsmodells und Optimierung der Simulationsparameter	Umsetzung der Messwertaufnahme mit Hilfe von angeschweißten Thermoelementen erfolgt. Simulationsmodell gab nachvollziehbare Ergebnisse hinsichtlich möglicher Geometrieoptimierungen aus
Arbeitspaket 2	
Werkstoffbeschaffung und Bestimmung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der Ausgangswerkstoffe	Die Ergebnisse aus der werkstofftechnischen Analyse entsprechen den normativen Anforderungen
Aufbau des Versuchsstandes	In die bestehende Anlagentechnik sind eine Spannvorrichtung, Drahtführung und eine Schutzgasdüse integriert worden
Entwicklung spezifischer Schutzgasdüsen-systeme für die unterschiedlichen Schweißprozesse	Zur Gewährleistung des Korrosionsschutz ist ein Prozessangepasste Schutzgasdüse entwickelt worden
Anpassung der Lichtbogenkennlinien für das MSG-Schweißen	Einsatz eines energiereduzierten Kurzlichtbogenprozesses der den Erfordernissen entsprechend über Spannungskorrekturen angepasst wurde
Charakterisierung der spezifischen Verbindungseigenschaften	hochwertige Schweißverbindungen durch angepasste Schweißprozessparameter und optimale Schutzgasführung
Vergleich und Bewertung der Ergebnisse aus den Vorversuchen	Mittels Laserstrahlschweißen und MSG-Schweißen hergestellte Nähte. Bruch im Schweißgut bei Nähten welche mittels MSG-Verfahren geschweißt wurden.

Arbeitspaket 3	
Ausschnitt der genormten Probenformen	Die Proben wurden mittels Laserstrahlschneiden ausgeschnitten, wodurch eine geringe thermische Beeinflussung der Probe garantiert werden kann
Schweißverbindungen mit Laser ohne ZW an 1.4958	Nach Anpassung der Prozessparameter konnten qualitätsgerechte Verbindungen hergestellt werden.
Schweißverbindungen Laserstrahlschweißen + ZW und MSG-Schweißen	Nach Anpassung der Prozessparameter konnten qualitativ hochwertige Verbindungen mittels Laserstrahlschweißen hergestellt werden.
Aufbau einer Reformerbrennkammer für den Einsatz im Reformersystem	Mittels Laserstrahlschweißen mit Zusatzwerkstoffes wurde je ein Reformer aus einer Standardverbindung und einer Mischverbindung gefertigt
Arbeitspaket 4	
Vor- und Zwischenuntersuchungen für die Aufbringung von Diffusionsschichten (Al, Al-Si)	Mittels des optimierten Beschichtungsdesigns wurden die Packzementierprozessparameter zur Entwicklung der β -FeAl und β -NiAl intermetallischen Phase berechnet. Auf dieser Basis wurden Al- und Al/Si-Diffusionsschichten auf den Werkstoff 1.4958 und eine Al-Diffusionsschicht auf den Werkstoff 2.4633 aufgebracht
Entwicklung von Diffusionsschichten mit Aktivelementen	Auf Basis der Thermodynamischen Berechnungen wurden Ko-Diffusionsschichten mit Al/Hf entwickelt
Probenbeschichtungen für den Hochtemperaturkorrosionstest und die thermozyklischen- und isothermen Kriechversuche	Zugproben wurden für die Hochtemperaturauslagerung mit anschließenden Zugversuchen mit Al und Al/Si beschichtet. Bei den Zugproben handelte es sich dabei um Proben der Werkstoffe 1.4841, 1.4958 und 2.4633
Beschichtung einer Reformerbrennkammer für den späteren Einsatz im Reformersystem	Für den Einsatz im Realbetrieb wurde die Reformerbrennkammer, bestehend aus dem Werkstoff 1.4958, mit Aluminium beschichtet

Arbeitspaket 5	
Thermozyklischer Hochtemperaturkorrosionstest	Die verschiedenen Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombinationen wurden in einer Brennkammeratmosphäre (51.6% N ₂ , 31.9% H ₂ O, 13.3% CO ₂ , 3.2% O ₂) bei 1000°C, 1000 Stunden zyklisch ausgelagert (250 Zyklen)
Nachuntersuchung zur Identifikation der Korrosionsmechanismen	Metallografische (Lichtmikroskop) und mikroanalytische Untersuchungen (REM, ESMA) wurden an Proben aller Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombinationen durchgeführt
Durchführung der Zugversuche	Die Zugversuche wurde als Auswahlhilfe für die beste Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombination eingesetzt
Gefügeuntersuchungen	Die Gefügeuntersuchung wurde als Auswahlhilfe für die beste Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombination eingesetzt
Bewertung und Ranking durch Gegenüberstellung	Auf Basis der Ergebnisse der metallografischen und mikroanalytischen Untersuchungen wurden die verschiedenen Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombinationen unter den drei Aspekten Mechanik, Korrosion und Wirtschaftlichkeit verglichen und die geeignetste Kombination für den Bau einer Reformerbrennkammer ausgewählt
Neuaufbau gleichartiger Proben wie die "beste Probe" für die Kriechversuche	Nach der Bewertung der Werkstoffe, dem Fügeverfahren und dem Beschichtungssystem wurden gleichartige Proben hergestellt
Arbeitspaket 6	
Aufbau der Versuchsapparatur für die Kriechversuche; Erstellung des Messplans	Die Versuchsapparatur wurde aufgebaut. Mögliche Aufheiz- und Abkühlkurven wurden eingestellt und getestet
Isothermer Kriechversuch mit 4 verschiedenen Gewichten	Aufgrund von Verzögerungen im Projektverlauf, insbesondere der Probenfertigung (verteilt auf drei Forschungsstellen), standen die Proben leider nicht zur Verfügung. Ihre Lieferung fiel dann zeitlich genau mit einer Institutssanierung am DFI zusammen, so dass die relevanten Versuche nicht innerhalb der Projektlaufzeit durchgeführt werden konnten. Um die fehlenden Versuchsdaten zu ersetzen, wurde auf Basis von thermozyklischen Versuchen und metallografischer Auswertung ein theoretisches Modell erarbeitet, das die Vorhersage des Kriechverhaltens des
Thermozyklischer Kriechversuch mit 4 verschiedenen Gewichten	

	beschichteten Bauteils ermöglicht. Dieses wurde anhand der Praxisversuchsergebnisse validiert.
--	--

Arbeitspaket 7	
Austausch der Brennkammer im System	Es erfolgte ein Brennkammerneubau nach Ergebnissen der Werkstoffvalidierung
Peripherieanschluss und Inbetriebnahme des Reformersystems	Umsetzung erfolgt
Durchführung des Zyklentests bis zum Versagen bzw. maximal 12 Monate oder 1500 Zyklen	Umsetzung erfolgt in einem Zeitraum von 9 Monaten mit insgesamt 1300 Thermozyklen
Arbeitspaket 8	
Nachuntersuchung der Kriechproben und Begutachtung Brennkammer nach dem Einsatz	Die Brennkammer wurde metallografisch und mikroanalytisch nachuntersucht
Bewertung der Ergebnisse und Lebensdauerabschätzung	Zur Lebensdauerabschätzung wurden die Ergebnisse aus der gemessenen Massenkinetik und den metallografischen und mikroanalytischen Untersuchungen mit der simulierten Bauteilspannung kombiniert
Fazit und Abschlussbericht	Liegt vor

2.2 Einsatz von wissenschaftlichem Personal

Der für die Forschungsstelle 1 (ZBT) bewilligte wissenschaftliche Mitarbeiter wurde im Berichtszeitraum planmäßig zu 100 % für das Vorhaben eingesetzt und führte folgende Tätigkeiten in Zusammenhang mit den oben genannten Arbeitspaketen aus:

Entwicklung und Konstruktion, Fertigungsüberwachung, Teststandplanung und Inbetriebnahme, Detailauswertung, Dokumentationen, Computersimulationen, PA-Vorbereitungen, Außenkontakte, Koordination der Forschungsstellen.

An der Forschungsstelle 2 (ifw) wurden im Rahmen dieses IGF-Vorhabens im Berichtszeitraum zwei wissenschaftliche Mitarbeiter beschäftigt. Dabei wurden die Mitarbeiter plangemäß entsprechend ihrer Kompetenzen im Forschungsvorhaben eingesetzt. Erforderlich waren Erfahrungen und Kenntnisse im Bereich des Schmelzschweißens von beständigen Metallen sowie der Prüfung und Charakterisierung von Werkstoffen, Verbindungen und Schadensfällen. Deshalb war ein Mitarbeiter für den Bereich des Fügens verantwortlich (AP1 und AP5) sowie ein Zweiter für das Prüfen und Charakterisieren (AP1, AP4 und AP6). Unterstützend waren sowohl ein wissenschaftlich-technischer Mitarbeiter als auch Hilfskräfte plangemäß im Vorhaben beschäftigt.

Der für die Forschungsstelle 3 (KWI) bewilligte wissenschaftliche Mitarbeiter wurde im Berichtszeitraum planmäßig zu 100 % für das Vorhaben eingesetzt und führte folgende Tätigkeiten in Zusammenhang den oben genannten Arbeitspaketen aus:

Probenpräparation, Thermodynamische Berechnung der passenden Beschichtungsprozessparameter, Entwicklung der Beschichtungen an den Proben und Bauteilen, Durchführung der thermozyklischen Hochtemperaturkorrosionstests, Nachuntersuchungen an den Proben, Auswertung der Nachuntersuchungen, Präsentation der Ergebnisse in wissenschaftlichen Zeitschriften und auf Tagungen und Konferenzen, Kontakt mit projektbegleitenden Firmen und Arbeitskreisen.

2.3 Geräteanschaffung über 2500 Euro und Leistungen Dritter

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden keine Geräte über 2500 Euro angeschafft.

Im Rahmen dieses Forschungsvorhabens wurden keine Leistungen Dritter in Anspruch genommen.

2.4 Erläuterung der Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die geleistete Arbeit entspricht in vollem Umfang dem begutachteten und bewilligten Antrag und war daher für die Durchführung des Vorhabens notwendig und angemessen.

3 Beschreibung der geleisteten Arbeiten

Nachfolgend werden in den einzelnen Unterkapiteln die Arbeitsinhalte und die Bearbeitung der geplanten Arbeitspakete (AP) vorgestellt. Die Aufgaben der einzelnen Forschungsstellen erstrecken sich zumeist auf ein gesamtes Arbeitspaket oder sind innerhalb eines Arbeitspakets deutlich abgegrenzt.

Diese Abgrenzung erlaubt, dass jede Forschungsstelle über ihre Tätigkeiten sowie die angestrebten und erreichten Ziele berichtet. Die verantwortliche Forschungsstelle ist jeweils in der Kapitelüberschrift vermerkt: Günther-Köhler-Institut für Fügetechnik u. Werkstoffprüfung GmbH (ifw), Dechema Forschungsinstitut (DFI) und Zentrum Für BrennstoffzellenTechnik GmbH (ZBT).

3.1 COMSOL-Simulation und Simulationsoptimierung über Messungen am realen Modell → AP1, ZBT

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Modellbildung des Reformers-Reaktors in COMSOL	Umsetzung durch 3D-CAD Zeichnung erfolgt
Abbildung der dynamischen Betriebsweise über bekannte Temperaturmesswerte mit Hilfe der Multiphysics-Module in COMSOL	Umsetzung erfolgt
Aufbau eines Reformers-Reaktors mit umfangreichen Temperaturmessstellen; Integration des Reaktors in ein bestehendes Gesamtsystem	Umsetzung in ZBT-eigener Werkstatt erfolgt
Inbetriebnahme	Umsetzung auf individuell angepasstem Teststand erfolgt
Messwertaufnahme zur Verifizierung des Simulationsmodells und Optimierung der Simulationsparameter	Umsetzung der Messwertaufnahme mit Hilfe von angeschweißten Thermoelementen erfolgt. Simulationsmodell gab nachvollziehbare Ergebnisse hinsichtlich möglicher Geometrieoptimierungen aus

Innerhalb dieses Forschungsprojekts wurde davon ausgegangen, dass gerade in der Aufheizphase eines Reformersreaktors das Potential für Materialschädigungen am größten ist. Daher stellen die thermomechanischen Simulationen verschiedener Anfahrvorgänge und die Interpretation der Simulationsergebnisse die zu erreichenden Hauptziele in diesem Arbeitspaket dar.

Zunächst wurde der Reformierreaktor auf Basis bereits vorhandener Konstruktionszeichnungen in der 3D-CAD Multiphysics-Software COMSOL® modelliert. Um die zeitabhängige Simulation einfacher realisieren zu können, wurde der rotationssymmetrische Reaktor als Viertelkreisausschnitt modelliert. Auf diese Weise konnte die erforderliche Rechenzeit möglichst gering gehalten werden.

Neben der Erstellung des Modells selbst war die Hinterlegung der Temperaturverläufe eine Grundvoraussetzung für die Simulation. Am realen Prototyp können diese Temperaturinformationen nur lokal fixiert erfasst werden. Daher war es bereits in der Planungsphase wichtig, ausreichend viele und signifikante Stellen zu bestimmen, an denen das Modell die entsprechenden Temperaturinformationen benötigt. An bestimmten Bauteilübergängen (z.B. Reaktormantel – Klöpperboden) treffen verschiedene Geometriebereiche aufeinander, deren Oberflächenverläufe nur separat ausreichend genau durch mathematische Gleichungen beschrieben werden können. Werden nun genau an den Geometrieübergängen Thermoelemente positioniert, so ist für jede einzelne der angrenzenden Geometrien eine günstige Interpolation der Temperaturdaten bis zum nächsten Messpunkt möglich und der Temperaturverlauf kann optimal über die gesamte Oberfläche beschrieben werden (siehe Abbildung 1).

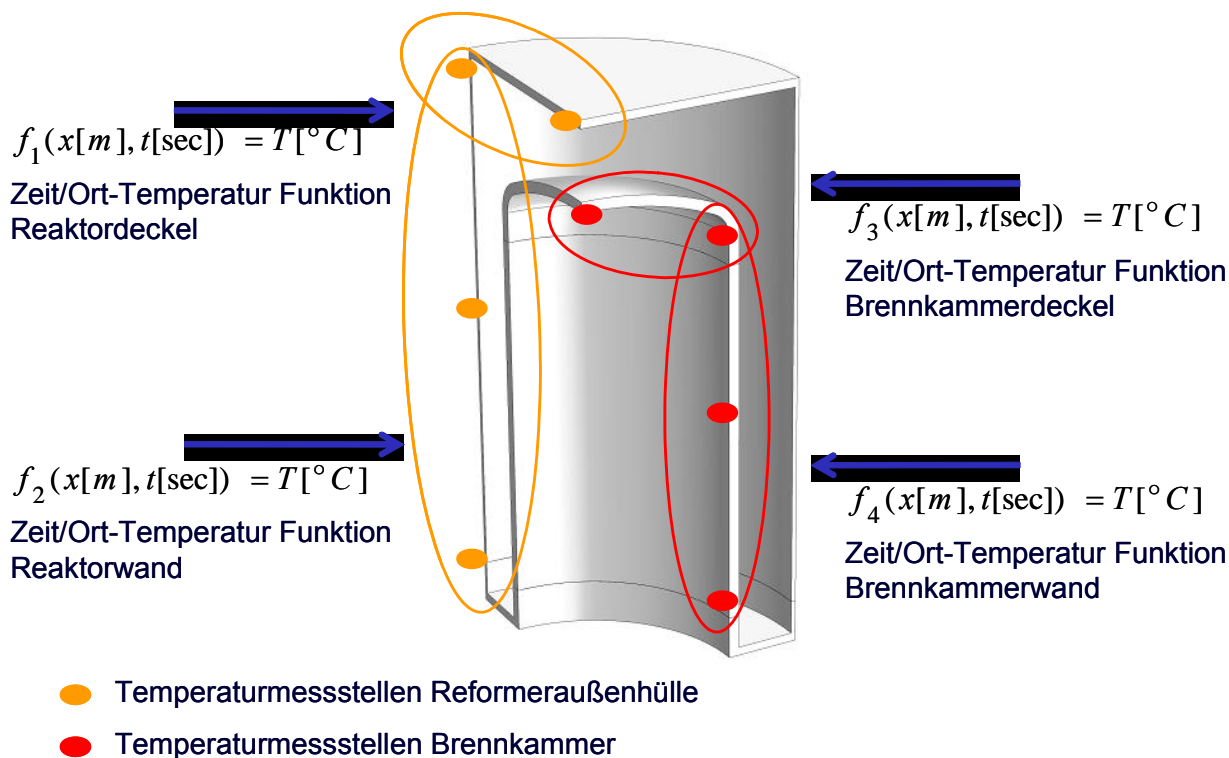


Abbildung 1: Temperaturinterpolation

Werden die Temperaturinformationen (siehe Abbildung 2) mit den Materialeigenschaften verknüpft, so kann die Simulationssoftware auch Spannungszustände ausgeben (siehe Abbildung 3).

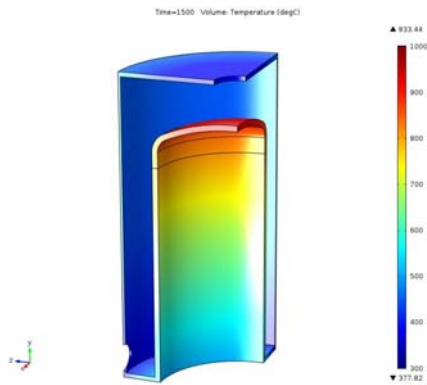


Abbildung 2: Temperaturverteilung 1500 s nach Brennerstart im Reformerreaktor, dargestellt an einem Viertelkreisausschnitt

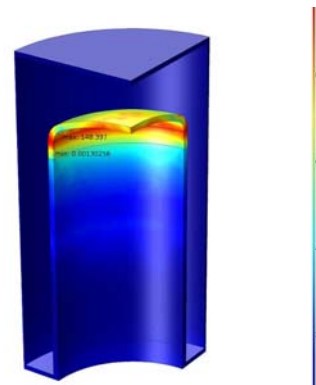


Abbildung 3: maximale Wärmespannungen im Deckelbereich, dargestellt an einem Viertelkreisausschnitt

Aus diesen Überlegungen heraus wurden für den real zu fertigenden Reformerreaktor exakte Positionen definiert, auf denen die Thermoelemente vor dem Zusammenbau aufzubringen waren. Laserschweißverbindungen der Thermoelemente sollten dabei die die bestmögliche Materialtemperatur-erfassung garantieren. Der Reaktor wurde dementsprechend am ZBT konstruiert und gefertigt (siehe Abbildung 4 und Abbildung 5), danach in ein vorhandenes Reformersystem integriert und dieses an die Teststandsperipherie angekoppelt.



Abbildung 4: Reformerreaktor mit aufgeschweißten Thermoelementen



Abbildung 5: Innenansicht der Brennkammer im Reformerreaktor

Im weiteren Verlauf des ersten Arbeitspakets wurden die Temperaturverläufe bei drei verschiedenen Betriebsweisen des Anfahrvorgangs aufgenommen (Abbildung 6 bis Abbildung 8).

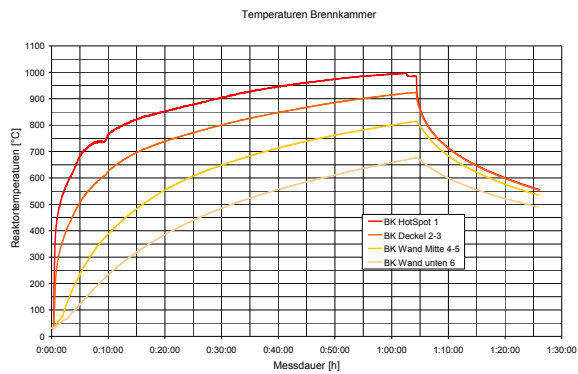


Abbildung 6: Aufheizszenario I mit Abkühlung zur beschleunigten Alterung

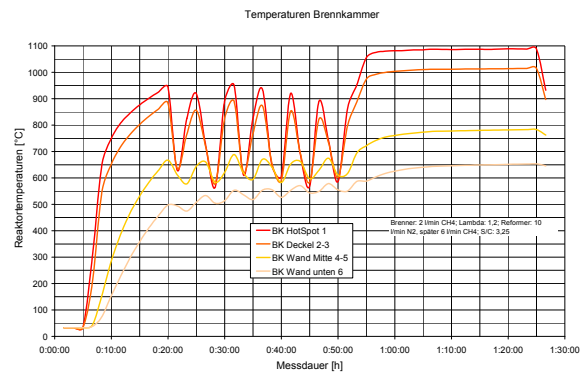


Abbildung 7: Aufheizszenario III: getaktetes Anfahren

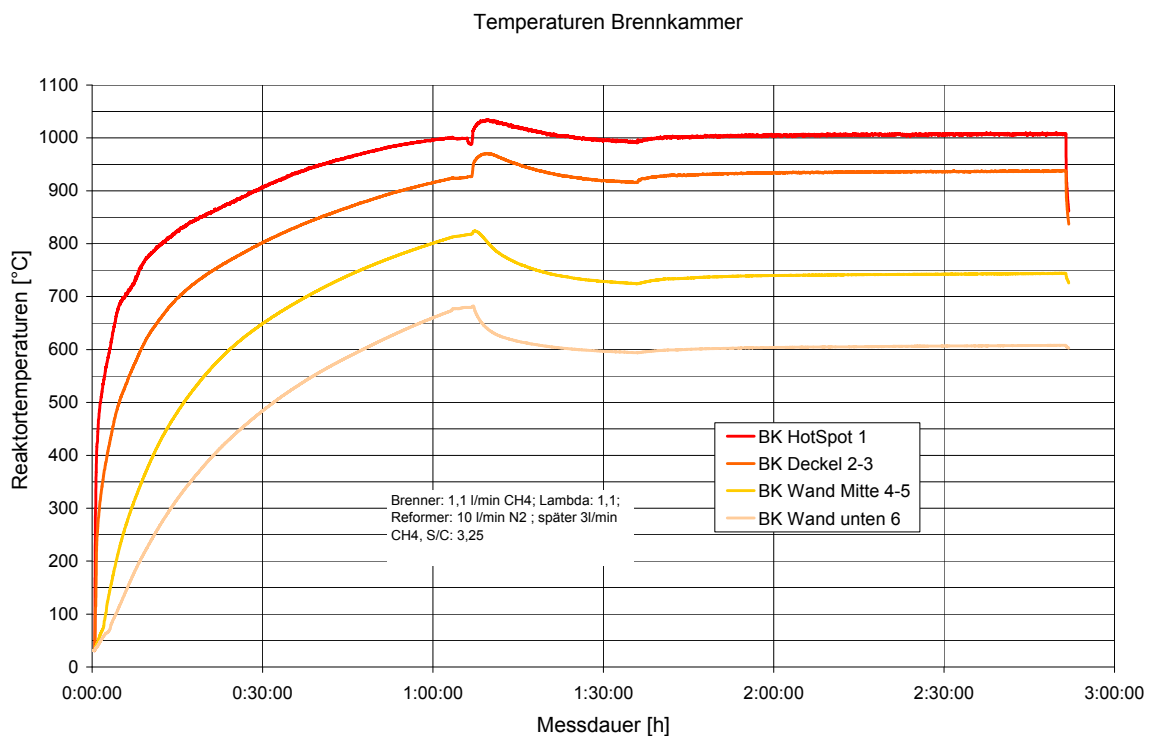


Abbildung 8: Aufheizszenario II: normales Anfahren auf 50 % Last

Die Temperaturverläufe dieser drei Betriebsweisen dienen als Datengrundlage für die durchzuführenden Simulationen, in denen zusätzlich drei Geometrieausprägungen der Reformierreaktors (Abbildung 9) berücksichtigt werden sollten.



Abbildung 9: Geometrievarianten

Auf diese Weise standen neun verschiedene Simulationenvarianten zur Verfügung, wobei jeweils die Ausgabe des zeitlichen Verlaufs der Wärmespannungen im Fokus stand. Im Endeffekt verliefen die Kernaussagen der Simulationsergebnisse identisch, so dass es sinnvoll erscheint, nur die Untersuchung einer Kombinationsvariante, nämlich die „aktuelle Bauteilgeometrie“ kombiniert mit dem Standard-„Aufheizszenario II“, am Schluss dieses Kapitels genau wiederzugeben und zu diskutieren.

Für eine Simulation der Wärmespannungen muss dem Simulationsprogramm vorgegeben werden, welche Art der Verformung berücksichtigt werden soll. Eine rein elastische Verformung des Bauteils ist bei Temperaturen oberhalb von 600 °C nicht mehr realitätsnah. Neben der dann allmählich eintretenden plastischen Verformung spielt bei hohen Temperaturen und Langzeitbelastung auch der Effekt des Kriechens eine Rolle. Da die plastische Verformung und das Kriechen Spannungsrelaxationen im Bauteil ermöglichen, sind die verbliebenen realen Bauteilspannungen geringer als eine rein elastisch berechnete Simulation ausgehen würde.

Theoretisch könnten die ermittelten lokalen Bauteilspannungsverläufe mit den lokalen (stark temperaturabhängigen) Langzeitfestigkeitsverläufen des Werkstoffs verglichen werden. Allerdings werden letztere Literaturwerte in der Regel unter günstigeren als den korrosiven thermozyklischen Brennkammerbedingungen erhoben. Deshalb wurde am DFI ein Modell erarbeitet, das einen Rückschluss auf die Langzeitfestigkeit zulässt.

Daneben kann unmittelbar drohendes Bauteilversagen bei einem Vergleich von der Kurzzeit-Zugfestigkeit eines Materials mit der simulierten Bauteilspannung sichtbar gemacht werden. Verlaufen diese Kurven eng zusammen, besteht Bedarf für eine Geometrieoptimierung, einen geringeren Temperatureintrag oder sogar einen Werkstoffwechsel. Übersteigt die Kurve der Bauteilspannung die der Kurzzeit-Zugfestigkeit, sollte von schnellem Materialversagen ausgegangen werden.

Um diese Zusammenhänge anhand des Reformierreaktors zu überprüfen, wurden in den beiden kritischen Geometriebereichen „Boden“ und „Deckel“ bei der aktuellen Geometrievariante jeweils der Maximalspannungsverlauf und der Verlauf der Durchschnittstemperatur berechnet.

Für den kritischen Deckelbereich wird dies in Verbindung mit dem Aufheizszenario II in Abbildung 10 dargestellt. Als beispielhafte Belastungsreferenz wird parallel der Kurzzeit-Zugfestigkeitsverlauf des Materials 2.4633 mit angegeben.

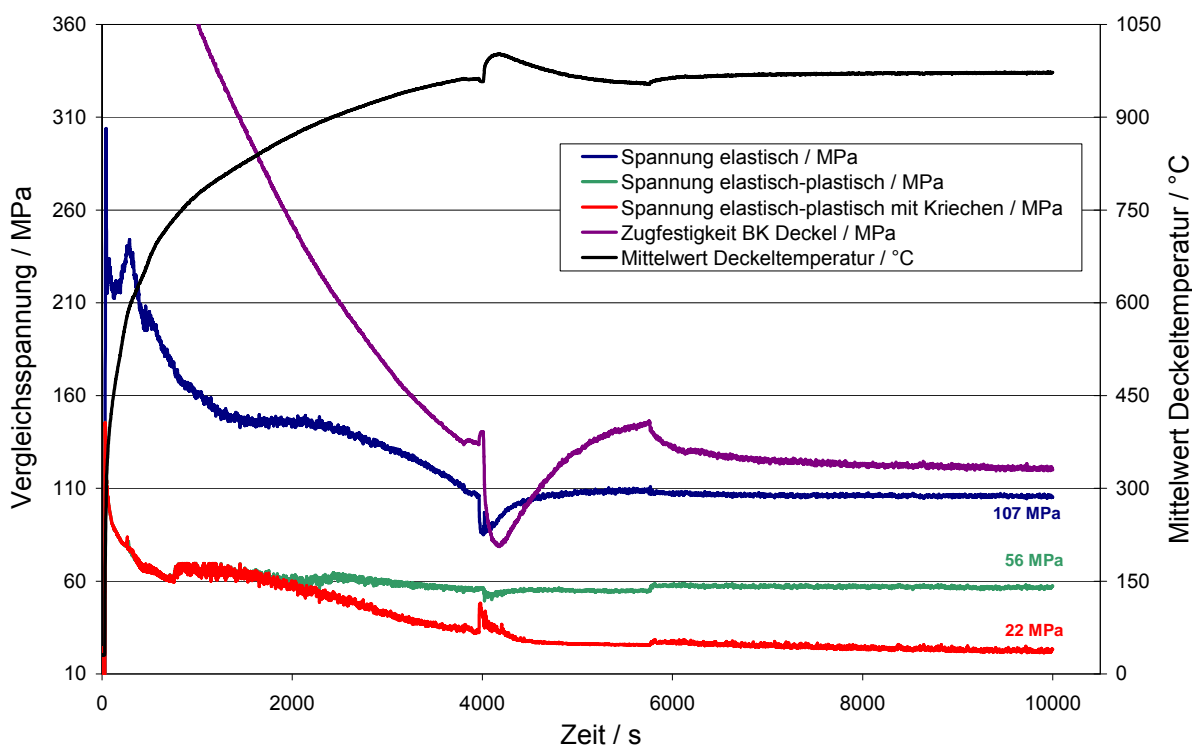


Abbildung 10: Verschiedene Simulationsergebnisse der maximalen Bauteilspannung im Deckelbereich während des Aufheizszenarios II (elastisch: blau; elastisch-plastisch: grün; elastisch-plastisch mit Krieeffekten: rot) sowie zum Vergleich die Kurzzeitfestigkeit des Werkstoffs 2.4633 (lila)

Man kann deutlich erkennen, dass ca. 4000 Sekunden nach Brennerstart beim Umschalten auf den Reformierungsbetrieb kurzzeitig die maximale Deckeltemperatur erreicht wird. Zu diesem Zeitpunkt ist die Kurzzeitfestigkeit des Werkstoffs (lila Kurve) am geringsten. Würde man nur elastisches Verformen ohne Möglichkeit zur Spannungsrelaxation unterstellen (blaue Kurve), so ließe die Simulation auf unmittelbares Bauteilversagen schließen. Die rote Kurve bildet hier durch das Zulassen von plastischer Verformung samt Kriechen eher die Realität ab, wenn auch erkennbar ist, dass das Material in dieser Momentaufnahme bei den hohen Temperaturen den Grenzen seiner mechanischen Belastbarkeit nahe kommt. Bei

Erreichen des stationären Zustands ab der 10000sten Sekunde ist allerdings wieder ein deutlicher Abstand zwischen ertragbarer und vorherrschender Bauteilbelastung zu sehen.

Zusammengefasst für die Belastungskomponente „Hochtemperatur“ lässt sich sagen, dass die hohen Spannungen kurz nach Brennerstart auf eine noch hohe Zugfestigkeit und die geringen Spannungen am Ende des Aufheizvorgangs auf eine mittlere Zugfestigkeit treffen. Diese Momente sind daher thermomechanisch weniger kritisch als die (kurze) Phase sehr hoher Temperatur und leicht erhöhter Bauteilspannung nach etwa 4000 Sekunden.

Die hohen Spannungen zu Beginn spielen allerdings sehr wohl in Zusammenhang mit den Belastungskomponenten „Korrosion“ und „Ermüdung“ eine Rolle. Korrodierte Oberflächenschichten platzen bei hohen Bauteilspannungen ab, wodurch sich der Materialquerschnitt nach Durchlaufen eines jeden Zyklus immer mehr reduziert. Da die auftretenden Kräfte gleich bleiben, steigt die Bauteilspannung nach dem Abplatzen jedes Mal leicht an, bis sie ausreicht, um zu einem Bauteilversagen zu führen. Die Simulation dieser Effekte kann die verwendete Simulationssoftware nicht abdecken. Die Untersuchung mit anderen Methoden wird in Kapitel 3.5 und 3.8 näher beschrieben.

3.2 Voruntersuchungen zu den Schweißverfahren Laserstrahlschweißen mit Zusatzwerkstoff sowie MSG-Schweißen → AP2, ifw

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Werkstoffbeschaffung und Bestimmung der mechanisch-technologischen Eigenschaften der Ausgangswerkstoffe	Die Ergebnisse aus der werkstofftechnischen Analyse entsprechen den normativen Anforderungen
Aufbau des Versuchsstandes	In die bestehende Anlagentechnik sind eine Spannvorrichtung, Drahtführung und eine Schutzgasdüse integriert worden
Entwicklung spezifischer Schutzgasdüsen-systeme für die unterschiedlichen Schweißprozesse	Zur Gewährleistung des Korrosionsschutz ist ein Prozessangepasste Schutzgasdüse entwickelt worden
Anpassung der Lichtbogenkennlinien für das MSG-Schweißen	Einsatz eines energiereduzierten Kurzlichtbogenprozesses der den Erfordernissen entsprechend über Spannungskorrekturen angepasst wurde
Charakterisierung der spezifischen Verbindungseigenschaften	hochwertige Schweißverbindungen durch angepasste Schweißprozessparameter und optimale Schutzgasführung
Vergleich und Bewertung der Ergebnisse aus den Vorversuchen	Mittels Laserstrahlschweißen und MSG-Schweißen hergestellte Nähte. Bruch im Schweißgut bei Nähten welche mittels MSG-Verfahren geschweißt wurden.

Bestimmung der werkstoffspezifischen Kenndaten

Die Generierung der werkstoffspezifischen Kenndaten erfolgte an zwei hochlegierten Cr-Ni-Stählen, sowie an einer Nickelbasislegierung (siehe Tabelle 1). Diese Analysen sind notwendig, um den Ausgangszustand als Vergleich und Referenz zur Auswertung der Schweißergebnisse heranziehen zu können. Mittels Querzugversuch nach DIN EN ISO 4136 wurden die relevanten Legierungen eingehend bezüglich ihrer mechanisch-technologischen Eigenschaften untersucht.

Kurzname	Werkstoffbezeichnung	Blechdicke
X15CrNiSi25-21	1.4841	2,0 mm
X10NiCrAlTi32-20	1.4958	1,2 mm
X10NiCrAlTi32-20	1.4958	2,4 mm
NiCr25FeAlY	2.4633	0,75 mm
NiCr25FeAlY	2.4633	2,0 mm

Tabelle 1: Übersicht verwendete Grundwerkstoffe

Auf Basis von metallographischen Schlibbildern erfolgte eine Qualifizierung der Mikrostruktur der Materialien. Für die Durchführung des Zugversuchs wurde bei Raumtemperatur im Bereich der elastischen Verformung eine Laststeigerungsrate von $20 \text{ N/mm}^2 \cdot \text{s}$ aufgebracht und im Bereich der plastischen Verformung wurde die Probe mit einer Zuggeschwindigkeit von 10 mm/min gezogen. Die geringen Zugkräfte sowie die niedrige Zuggeschwindigkeit stellen sicher, dass der Werkstoff statisch belastet wird. Aus der Analyse (siehe Abbildung 11) kann abgeleitet werden, dass alle Werkstoffe den normativen Anforderungen entsprechen. Alle Zugproben weisen ein duktils Bruchverhalten mit einer ausgeprägten Einschnürung auf. Bei den Werkstoffen 1.4958 und 2.4633 wurden vom Materialzulieferer zwei unterschiedliche Blechstärken geliefert, aufgrund der hohen Anzahl der zu generierenden Proben (siehe Tabelle 3). Da beide Werkstoffdicken die normativen Mindestanforderungen erfüllen, wurde davon ausgegangen, dass keine signifikanten Unterschiede für die Untersuchungen zu erwarten sind.

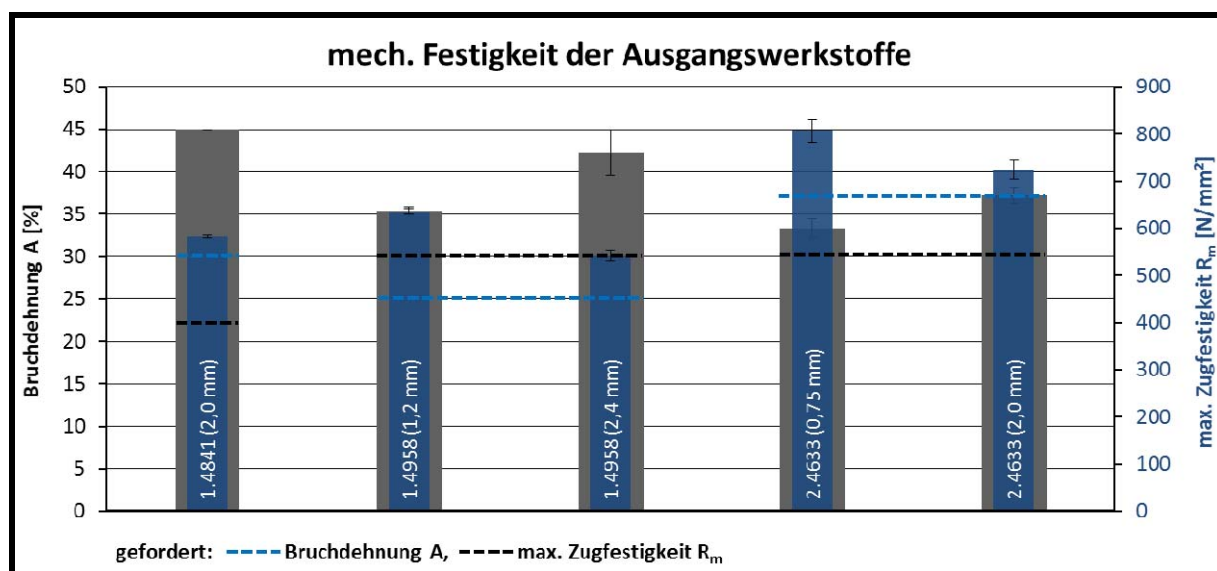


Abbildung 11: Zusammenfassung der mechanischen Kenndaten der Ausgangswerkstoffe

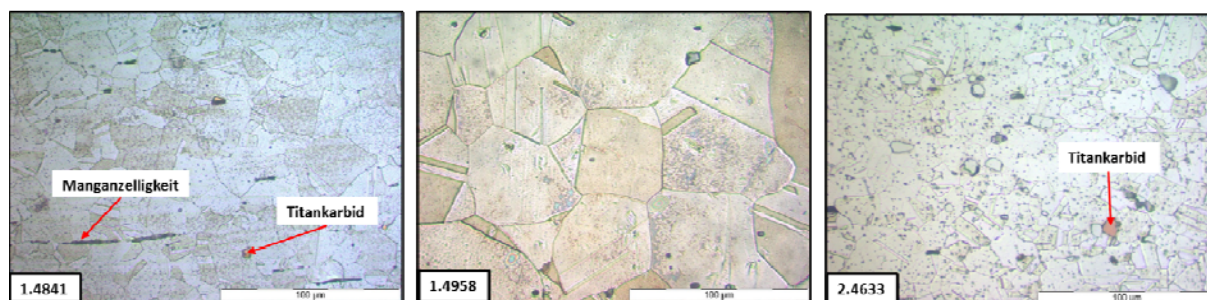


Abbildung 12: Schlibbilder der Grundwerkstoffe; V2A-Beize; M=500x

Anhand der angefertigten Schlibbilder (siehe Abbildung 12) ist bei allen Werkstoffen ein primär austenitisch erstarrtes Gefüge, mit Zwillingskorngrenze, vorhanden, welches gleichmäßig ausgebildet ist. Aufgrund des lösungsgeglühten Zustands des 1.4958 ist die Kornstruktur deutlich gröber im Vergleich zum 1.4841 und 2.4633. Beim hitzebeständigen X15CrNiSi25-21 (1.4841) und bei der Nickelbasislegierung NiCr25FeAlY (2.4633) liegen an den Korngrenzen Karbidausscheidungen vor. Diese tragen zur Steigerung der mechanischen Festigkeit bei.

Aufbau des spezifischen Versuchsstandes

Um das angestrebte Forschungsziel zu erreichen, musste für die Untersuchungen ein spezifischer Versuchstand aufgebaut werden, mit dem die Qualitätsanforderungen an die Fügeverbindung realisiert werden können und eine wirtschaftliche Ausführung der Schweißverbindung gestattet. Daraus ergaben sich folgende Anforderungen:

- schnelle und einfache Ausrichtung der Fügepartner zueinander
- Minimierung des Verzugs durch die Wärmeeinbringung
- Herstellung anlauffarbenfreier Nähte in Wurzel- und Decklage
- Aufbau einer Drahtführung welche in 5-Achsen verstellbar ist
- Nutzbarkeit des Versuchsaufbaus unabhängig von der Schweißtechnologie

Beim Laserschweißen (CO_2 -Slab-Laser, der Firma Rofin-Sinar, im Leistungsbereich von 0,25 kW bis 3,5 kW) sind die Anforderungen an die Positionierung auf Grund des sehr kleinen Fokusbereichs des Laserstrahls von ca. 250 μm hoch. Zur genauen Positionierung der Bleche zueinander und um den Verzug durch die Wärmeeinbringung zu minimieren erfolgte die Fertigung einer Spannvorrichtung (siehe Abbildung 13) welche der Werkstückgeometrie angepasst ist. Neben der Lagefixierung der Proben, ist für den Wurzelschutz eine Formiereinrichtung in die Vorrichtung integriert worden.

Der Verschluss der Kammer, in der der Gehalt an Sauerstoff mittels Verdrängungsspülung gesenkt wurde, erfolgte durch das Anlegen von Opferblechen. Das Formiergas - ein Stickstoff-Wasserstoff-Gemisch (95/5)- wurde über die Formiergasdüsen in die Kammer eingeleitet. Auf diese Weise wurde die Bildung von Oxidschichten, an der Wurzel, verhindert und die Oberflächenspannung reduziert. Aufgrund des geschlossenen Systems hat das Strömungsverhalten keinen Einfluss auf das Schweißergebnis. Das bedeutet das, ein optimaler Schutz des Keyhols, sowie der Nahtflanken gewährleistet ist. Jedoch ist darauf zu

achten, dass vor dem Schweißbeginn die Kammer ausreichend geflutet wird, siehe DVS Merkblatt 0937.

Mittels der Spannbacken wird eine gleichverteilte Kraft (Flächenpressung) auf die Probe ausgeübt. Dadurch konnten die maximal zulässige Spaltbreite, der Kantenversatz (siehe DVS Merkblatt 3203) eingehalten und der Wärmeverzug reduziert werden. Eine schnelle Abführung der Prozesswärme wurde durch die Verwendung von Cu-Einlagen realisiert. Zur besseren Bewertung des Schweißprozesses ist an der Stirn- und Längsseite eine temperaturbeständige Sichtscheibe eingesetzt worden.

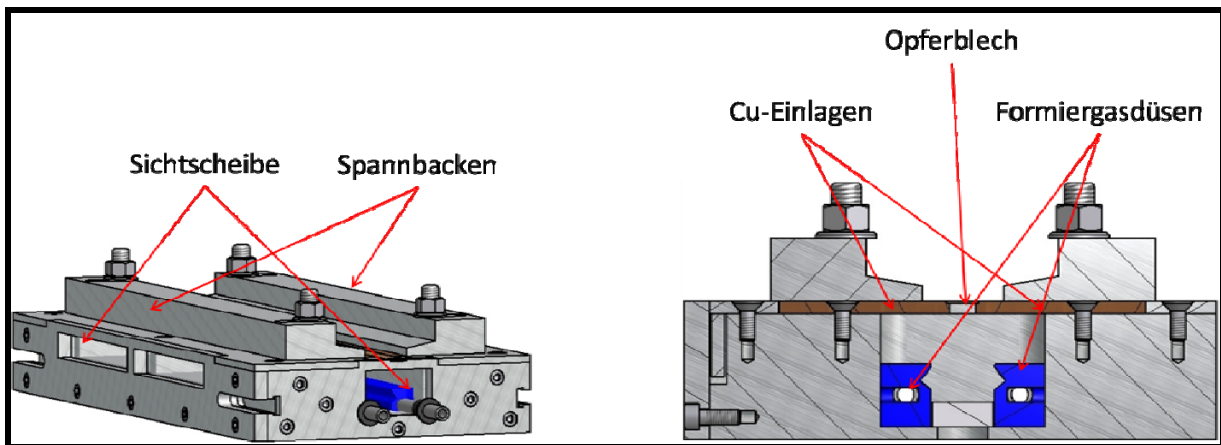


Abbildung 13: Spannvorrichtung, links: 3D-Darstellung, rechts: Schnittdarstellung

Für die Entwicklung der Schutzgasdüse wurde auf Erfahrungen aus dem IGF-Vorhaben 16118 BG/2 zurückgegriffen. In diesem wurden umfangreiche Voruntersuchungen zum Einfluss der Düsenform und des Gasgemisches auf das Schweißergebnis durchgeführt. Infolge dessen wurden folgende Anforderungen definiert:

- getrennte Zuführung der Schutz- und Arbeitsgase
- Gaszufuhr über ein Mehrkammersystem, so dass ein gleichmäßiger Gasstrom erreicht wird
- Crossjet mit Querströmkonzept, so dass der Gasstrom der Düse nicht beeinflusst wird
- Integration der Drahtzufuhr

Aus Abbildung 14 geht hervor das die Schutzgasdüse in vier Bereiche (Abbildung 14e) unterteilt ist, um die Schmelze und den umliegenden Bereich vor dem Zutritt von Umgebungssauerstoff zu schützen. Die Bereiche teilen sich wie folgt auf:

- Bereich 1 (grau) dient zum Schutz der Nahtflanken vor dem Zutritt des Luftsauerstoffs, die bereits vor dem Auftreffen des Laserstrahls durch Wärmeleitung erhitzt werden.

- Bereich 2 (rot) ist für die Zufuhr des Prozessgases zum Schweißprozess zuständig.
- Bereich 3 (blau) dient dem Schutz des Schweißgutes vor dem Zutritt von Sauerstoff, sowie der Gewährleistung einer kontrollierten Abkühlung.
- Bereich 4 (grün) bildet an beiden Flanken einen Gasvorhang aus.

Alle Kammern können unabhängig voneinander mit verschiedenen Gasen und Gasdrücken beaufschlagt werden. Dies hat den Vorteil, dass nur im Bereich des eigentlichen Schweißprozesses das teurere Prozessgas ($Ar - He - H_2$) verwendet werden muss. In den Bereichen 1, 3 und 4 wurde das kostengünstigere $Ar - He$ -Gemisch mit geringerem Gasdruck eingesetzt. Die Gasverteilung in der Düse, sowie die Zuführung zum Werkstoff sind ein wesentlicher Bestandteil bei einer Schutzgasdüse. Das Strömungsverhalten, der Gasdruck, sowie die Positionierung der Düse über der Naht beeinflussen das Ergebnis, wie auch die Strahl- und Prozessparameter. Jeder einzelne Bereich der Schutzgasdüse besteht aus zwei Zonen (siehe Abbildung 14d). Zur Homogenisierung der Gasströmung wird Zone 1 (lila) verwendet, die anschließende Zone (gelb) dient der Formung einer laminaren, auf die Wirkstelle gerichteten Strömung. Mittels selektivem Laserstrahlschmelzen lassen sich somit auf engstem Raum die Gaszuführung, eine Gasberuhigungs- und Laminarisierungszone in jedem einzelnen Bereich, fertigungstechnisch, realisieren. Speziell für das Laserschweißen ist zum Schutz der Optiken ein Crossjet (siehe Abbildung 14c) zwischen Optik und Düse zugeschaltet. Aufgrund der beengten Platzverhältnisse wurde ein quergeströmter Crossjet gewählt. Dieses Konzept sorgt für einen optimalen Abtransport von Schweißspritzern und Emissionsprodukten. Über eine Kupplung erfolgt die Verbindung zwischen Düse und Laserkopf. Um die Funktionsfähigkeit der entwickelten Schutzgasdüse zu überprüfen und später den Korrosionsschutz der Nahtraupe zu gewährleisten wurde zum Vergleich Schweißversuche mit einer konventionellen Standarddüse durchgeführt, siehe Tabelle 2. Aus dieser ist zu entnehmen, dass bei der Verwendung der Universaldüse die Topologie der Naht mangelhaft und die Oberfläche sehr rau ist. Die Anlauffarben werden hervorgerufen durch die ungenügende Schutzgasabdeckung, d.h. an den Rohrenden entstehen Turbulenzen und das Schweißgut kühlt unkontrolliert ab. Mittels Bürsten oder Beizen lassen sich die entstandenen Anlauffarben entfernen.

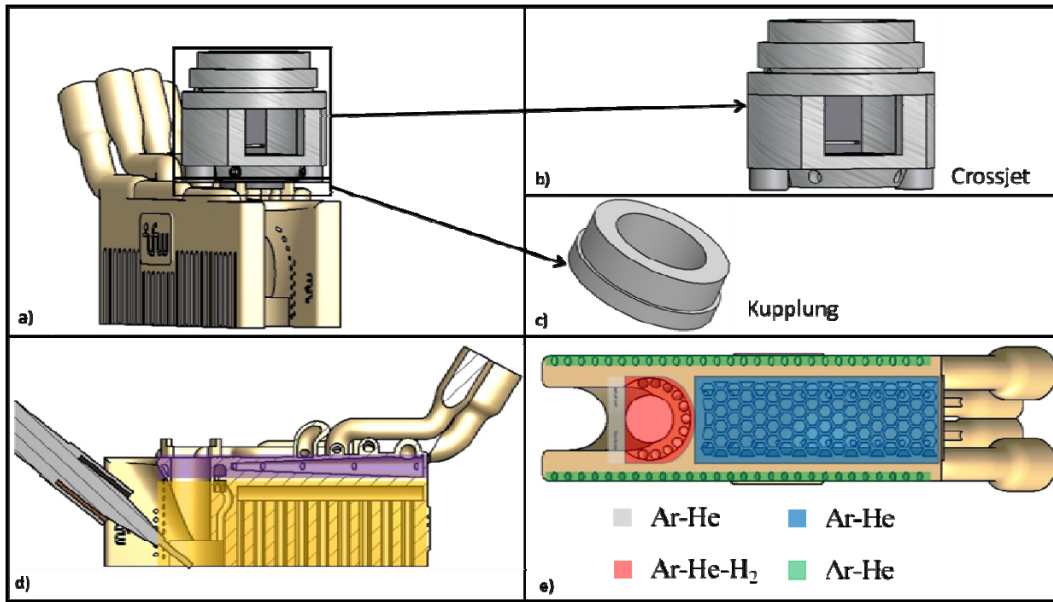


Abbildung 14: Schutzgasdüse mit Crossjet, a) Gesamtansicht, b) Crossjet, c) Steckverbindung Düse-Crossjet, d) Längsschnitt, e) Düsenaustrittsseite

	Universaldüse	Schutzgasdüse
Düsenkörper		
Oberraupe		
Überblick Schweißnaht		
Schweißgut		

Tabelle 2: Vergleich zwischen Schutzgaszuführung mit $Ar - He - H_2$ Gasmisch

Ein weiteres Indiz für eine Durchmischung des Schutzgases mit der umgebenden Atmosphäre ist anhand des Gefüges erkennbar. Bei einer konstanten Schutzgasatmosphäre steht dem Prozess, auf Grund der angepassten Strömungsverhältnisse, der im Prozessgas vorhandene Wasserstoff länger zur Verfügung, was anhand der gröberen Gefügestruktur sichtbar ist. Wird hingegen die Universaldüse eingesetzt, ist das Gefüge feinkörniger, zurückzuführen ist dies auf die geringe Dichte des Wasserstoffs. Dieser steht dem Prozess, bei unangepassten Strömungsverhältnissen, deutlich kürzer zur Verfügung als das im Prozessgas enthaltene Helium, welches eine kornverfeinernde Wirkung hat.

Für die MSG-Technologie wurde die Düse (siehe Abbildung 15) geometrisch angepasst. Um die Prozesswärme besser abführen zu können, wurde zusätzlich eine Wasserkühlung vorgesehen. Der Aufbau der einzelnen Bereiche und Zonen entspricht dem der Schutzgasdüse für das Laserstrahlschweißen.

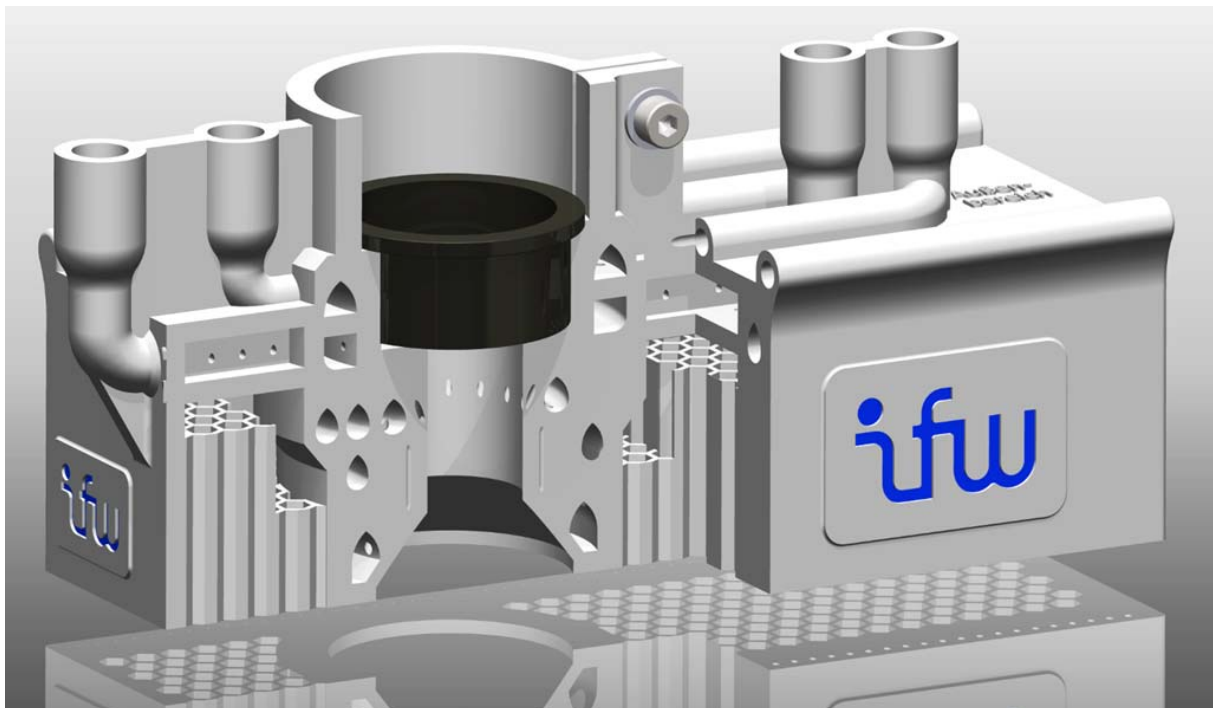


Abbildung 15: Modell der MSG-Schleppdüse mit Kühl- und Gaskanälen

Im Rahmen des Vorhabens wurde weiterhin das Laserstrahlschweißen mit Zusatzdraht ergänzt. Hierfür war es notwendig, eine Drahtzuführung in den Versuchstand zu integrieren. Um möglichst viele Freiheitsgrade bei der Zuführung des Kaltdrahts umzusetzen, wurde die Halterung so ausgelegt, dass neben den drei Achsen, zu exakter Drahtpositionierung, zwei weitere zur Verfügung stehen. In den Schweißuntersuchungen wurden der laterale und vertikale Anstellwinkel variiert. Die Konstruktion wurde so ausgelegt, dass das

Drahtfuhrsystem der Firma Dinse Typ DIX WDE 302 befestigt werden konnte und die Halterung (siehe Abbildung 16) für beide Schweißtechnologien kompatibel ist.

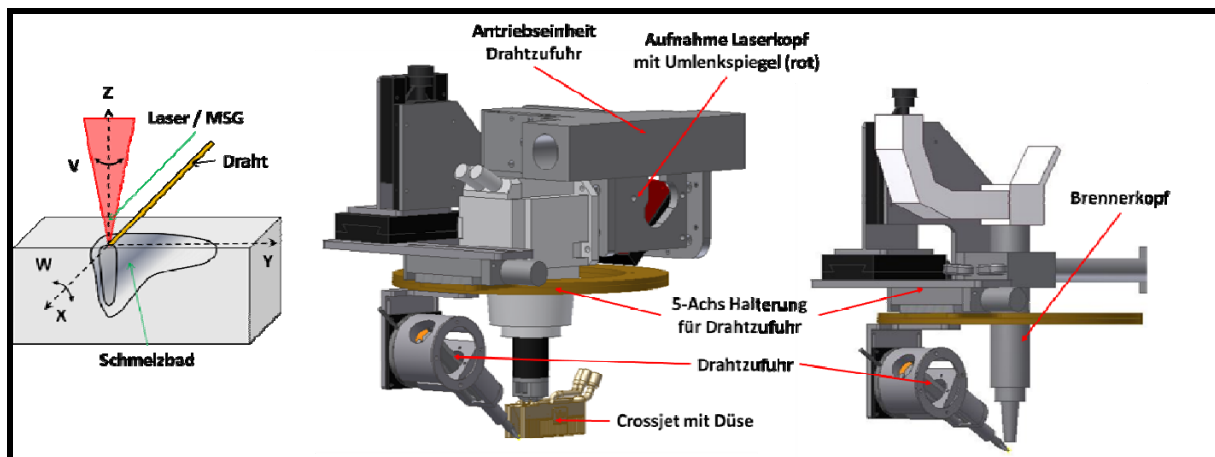


Abbildung 16: Halterung der Drahtzufuhr: links für das Laserstrahlschweißen, rechts für das MSG-Schweißen

Anpassung der Lichtbogenkennlinie

Für die Anpassung der Lichtbogenkennlinie wurde in den Versuchstand beim MSG-Schweißen ein hochdynamisches Schweißdatenerfassungssystem integriert. Mit diesem lassen sich die charakteristischen Strom-Spannungs-Zeitzyklen beim MSG-Schweißprozess mit geregelterm Kurzlichtbogen aufzeichnen (siehe Abbildung 17). Durch die Erfassung sämtlicher prozessrelevanter Eingangsgrößen kann die eingebrachte Wärme und Streckenenergie während des Schweißprozesses analysiert und im weiteren Verlauf angepasst werden. Ziel war es, möglichst verzugsarm und mit einer minimalen Nahtüberhöhung zu schweißen, was im Blechdickenbereich von 0,8 bis 2 mm beim MSG-Schweißen eine besondere Herausforderung darstellt. Zur Anwendung kam der MIG-Schweißprozess mit einem modifizierten Kurzlichtbogen. Dieser Lichtbogen hat eine im Vergleich zum konventionellen Kurzlichtbogen niedrigere Spannungskennlinie, was zu einer geringeren Wärmeeinbringung in das Bauteil führt und somit ein verzugsärmeres Schweißen ermöglicht. Dazu wurden bei den Versuchen gewisse Grundparameter wie Strom/Spannung, Drahtvorschubgeschwindigkeit, und Schweißgeschwindigkeit festgelegt und anschließend der Lichtbogen über die Spannungskorrektur entsprechend den Erfordernissen angepasst.

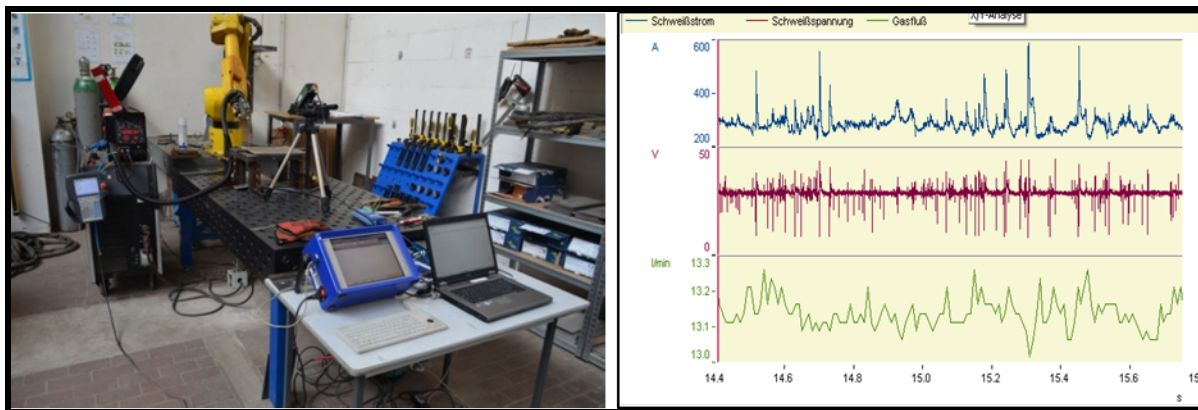


Abbildung 17: Versuchsstand MSG-Schweißen mit Roboter (links) und Aufzeichnung eines Schweißprozesses mittels HKS-System (rechts)

Charakterisierung und Bewertung der Verbindungseigenschaften

In Tabelle 3 ist die Probenmatrix dargestellt, die sich aus den beiden Fügeverfahren, den Grund- und Zusatzwerkstoffen sowie aus den Proben mit und ohne Werkstoff/Schicht-Kombination zusammensetzt.

		Werkstoff							
		1.4841	1.4841 +1.4842	1.4841 +2.4627	1.4958	1.4958 +2.4627	2.4633	2.4633 +2.4649	
Schweißverfahren	ungeschweißt	GW	x			x		x	
		GW; KT	x			x		x	
		GW-BS	x			x		x	
		GW-BS; KT	x			x		x	
	Laserstrahlschweißen	GW	x	x	x	x	x	x	x
		GW; KT	x	x	x	x	x	x	x
		GW-BS	x	x	x	x	x	x	x
		GW-BS; KT	x	x	x	x	x	x	x
	MSG-Schweißen	GW		x	x		x		x
		GW; KT		x	x		x		x
		GW-BS		x	x		x		x
		GW-BS; KT		x	x		x		x
GW=Grundwerkstoff, GW;KT=Grundwerkstoff nach Auslagerung, GW-BS=Grundwerkstoff beschichtet, GW-BS; KT=Grundwerkstoff beschichtet nach Auslagerung									

Tabelle 3: Probenmatrix, X=durchzuführende Versuche

Nach entsprechender Validierung ergab sich eine Anzahl von 56 verschiedenartigen Proben, welche zur Sicherung der statistischen Auswertung vierfach angefertigt wurden. Somit waren 224 Proben zu generieren.

Die Charakterisierung und Bewertung der Verbindungseigenschaften, der jeweiligen Füge-technologie, erfolgte an den unbeschichteten Proben. Hierzu wurde eine Standardfügeverbindung der Art Stumpfverbindung mit einer 200 mm langen I-Naht, hergestellt. Die Beurteilung der Proben erfolgte parallel zu den Experimenten mittels folgender Methoden:

- zerstörenden Werkstoffprüfung
 - metallographische Gefügeuntersuchung
 - Mikro- und Makroskopische Untersuchungen nach DIN EN 1321
 - Bruchflächenbewertung der zerstörten geprüften Zugproben mittels Rasterelektronenmikroskop
 - Querkzugversuch nach DIN EN ISO 4136
- zerstörungsfreien Werkstoffprüfung
 - Sichtprüfung nach EN ISO 13919 und DIN EN ISO 5817
 - Durchstrahlungsprüfung nach DIN EN 12517

Die Decklagen der Schweißnähte welche mittels Laserstrahlschweißen hergestellt wurden, weisen eine metallisch blanke Naht auf, die sehr gleichmäßig und feinschuppig ist. Unabhängig vom eingesetzten Werkstoff sind bei der Sichtprüfung keine Oberflächenporen, Bindefehler, ungenügender Wurzeleinbrand oder Wurzelkerben festgestellt worden. Somit konnte die grundsätzliche Eignung des Verfahrens nachgewiesen werden. Bei den ohne Zusatzdraht geschweißten Proben finden sich Anhaftungen von Schweißspritzern an der Nahtraupe und der Wurzel. Zurückzuführen sind diese Spritzeranhaftungen auf Prozessinstabilitäten und auf die Reflexion des austretenden Materials an der Innenwandung der Fomierkammer. Durch den Einsatz von Zusatzwerkstoff konnte der Schweißprozess stabilisiert und somit die Entstehung von Schweißspritzern minimiert werden. Des Weiteren wurde die Kammer mit Stahlwolle ausgekleidete. Diese diente als Absorber, d.h. das austretende Material bleibt an der Wolle haften. Die in der Spannvorrichtung integrierte Vorrichtung stellt unabhängig vom Schweißverfahren eine optimale Schutzgasabdeckung sicher. Beim MSG-Schweißen ist die Oberflächenqualität der Naht und somit die Korrosionsbeständigkeit durch die Bildung von chromgelben bis kobaltblauen Anlauffarben beeinträchtigt. Zurückzuführen sind diese auf eine deutlich höhere Wärmeeinbringung während des Prozesses in das Material. Bei keiner der bewerteten Proben sind äußere Nahtunregelmäßigkeiten erkennbar.

Anhand der Makro- und Mikroaufnahmen siehe Tabelle 4 und Tabelle 5 wurden Nahtunregelmäßigkeiten im Gefüge des Schweißgutes festgestellt. Bei keiner der Schweißnähte ist ein Nahtdurchhang oder Wurzeleinbrand sichtbar. Wurde dem Laserschweißprozess Zusatzwerkstoff, in Form von Kaltdraht, zugeführt erhöhte sich die horizontale Ausdehnung über den gesamten Nahtquerschnitt um bis zu 50%. Die für den Tiefschweißprozess charakteristische Säulenform des Querschnittes, welche durch das sich ausbildende Keyhole entsteht, bleibt erhalten. Beim MSG-Schweißverfahren liegen die Werte für die Naht- und Wurzelüberhöhung über den maximal zulässigen Werten nach DIN ISO 5817. Diese Überschreitung wirkt sich, im Hinblick auf den späteren Einsatz, eher positiv auf die Standfestigkeit auf. Mit steigendem Anteil an Legierungselementen im besonderen Nickel kommt es zu einer Nahtverbreiterung. Dieser Effekt ist auf eine höhere Schmelzbadviskosität zurückzuführen, welche mit steigendem Anteil an Nickel größer wird. Die Schliffbilder verdeutlichen das bei allen Werkstoffen eine sichere Kantenerfassung erfolgte und keine Mängel in der Wurzel Ausbildung aufgetreten sind.

X15CrNiSi25-21 (1.4841)					
Zusatzwerkstoff	Laserschweißen			MSG-Schweißen	
	-	X12CrNi25-20 (1.4842)	NiCr22Co12Mo9 (2.4627)	X12CrNi25-20 (1.4842)	NiCr22Co12Mo9 (2.4627)
Überblick Schweißnaht					
Schweißgut					
WEZ					
Parameter	P = 3500 W V _s =250 cm/min E=0,84 kJ/cm	P = 3500 W V _s =175 cm/min V _D =150 cm/min E=1,20 kJ/cm	P = 3500 W V _s =150 cm/min V _D =100 cm/min E=1,40 kJ/cm	I=113,7 A U=19,1 V V _s =57 cm/min V _D =380 cm/min E=2,03 kJ/cm	I=131,3 A U=19,4 V V _s =57 cm/min V _D =380 cm/min E=2,05 kJ/cm

Tabelle 4: Vergleich der Schweißtechnologien für den hitzebeständigen Werkstoff X15CrNiSi25-21

	X5CrNiAlTi31-20 (1.4958)			NiCr25FeAlY (2.4633)		
	Laserschweißen		MSG-Schweißen	Laserschweißen		MSG-Schweißen
Zusatzwerkstoff	-	NiCr22Co12Mo9 (2.4627)	NiCr22Co12Mo9 (2.4627)	-	NiCr25Fe10AlY (2.4649)	NiCr25Fe10AlY (2.4649)
Überblick schweißnaht						
Schweißgut						
WEZ						
Parameter	P = 3500 W V _s =300 cm/min E=0,70 kJ/cm	P = 3500 W V _s =225 cm/min V _D =125 cm/min E=0,93 kJ/cm	I=116,7 A U=18,4 V V _s =70 cm/min V _D =330 cm/min E=1,84 kJ/cm	P = 3500 W V _s =350 cm/min E=0,60 kJ/cm	P = 3500 W V _s =250 cm/min V _D =100 cm/min E=0,84 kJ/cm	I=99,6 A U=18,1 V V _s =60 cm/min V _D =440 cm/min E=1,80 kJ/cm

Tabelle 5: Vergleich der Schweißtechnologien für den warmfesten Werkstoff X5CrNiAlTi31-20 und die Nickelbasislegierung NiCr25FeAlY

Beim Laserschweißen ohne Zusatzwerkstoff traten in der Fügezone, beim 1.4841, 1.4958 und 2.4633 in einigen Proben Heißrisse, Poren sowie eine ausgeprägte vertikale Mittenzeile im Schweißgut auf. Aufgrund der minimalen Wärmeeinflusszone traten im Grenzbereich zum Grundwerkstoff Mikrorisse auf. Diese Risse entstehen bei großen Temperaturunterschieden entlang der Korngrenzen, vorwiegend an Dendritgrenzen. Wenn die Abkühlgeschwindigkeit der Schmelze zu hoch ist wird das Verformungsvermögen des erstarrenden Gefüges überschritten. Dendritische Gefügestrukturen (Tannenbaumform) weisen eine geringere mechanische Festigkeit auf. Durch die Verringerung der Streckenenergie konnten diese Nahtunregelmäßigkeiten auf ein Minimum gesenkt werden. Die ausgeprägte Mittenzeile, durch die sich treffenden Schmelzfronten ist für den Laserschweißprozess ohne Zusatzwerkstoff charakteristisch. Das bedeutet, dass aufgrund der hohen Abkühlgeschwindigkeiten die Durchmischung der Schmelze sehr gering ist.

Die Überhitzung der Schmelze im oberen Nahtbereich beim 1.4958 ist auf einen erhöhten Energieeintrag zurückzuführen. Dieses Problem konnte bis zur Beendigung des Vorhabens nicht gelöst werden. Wird hingegen Zusatzwerkstoff eingesetzt, konnten die inneren Nahtunregelmäßigkeiten beseitigt werden. Gründe liegen in einer langsameren Abkühlung der Schmelze. Dadurch kommt es bei der Erstarrung des Gefüges zur Verschiebung in einen Bereich, der für die Gefahr von Heißrissen und andere Nahtfehler unempfindlicher ist. Der zugeführte Draht nimmt einen Teil der eingestrahelten Energie, welche für das Aufschmelzen

benötigt wird, auf, was die Gefahr der Überhitzung der Schmelze massiv senkt. Hinzu kommt eine kornfeinende Wirkung im Schweißgut, wodurch sich ein Gefüge ausbildet, welches den Eigenschaften des Grundwerkstoffs am nächsten kommt. Durch das zusätzliche Pulsieren des Drahtes in der Schmelze konnte die vertikale Mittenzeile, auf Grund der besseren Durchmischung der Schmelze, gesenkt werden. Beim Pulsieren-des Drahtes schwingt das Schmelzbad im Rhythmus der Pulsfrequenz, wodurch die Spitzen der in die Schmelze hineinwachsenden Kristalle abgebrochen werden. Diese Bruchstücke dienen als Keime für die Entstehung neuer Kristalle. Das Gefüge in der Schweißnaht ist dadurch feinkörniger.

Beim MSG-Schweißen sowie beim Laserschweißen mit Zusatzwerkstoff kommt es infolge der größeren Wärmeeinbringung während des Schweißprozesses in das Werkstück zu einem veränderten Temperaturverhalten der Schmelze, im Vergleich zum Laserstrahlschweißen ohne Zusatzwerkstoff. Infolge der längeren Abkühlzeiten der Fügezone nimmt die Ausdehnung der Wärmeeinflusszone deutlich zu und es bildet sich eine größere Kornstruktur aus. In der Schweißnaht führt das veränderte Temperaturverhalten zu einer stärkeren verzweigten Dendritenstruktur.

Neben der Analyse des Gefüges wurden Zugversuche durchgeführt, um die Festigkeits- und Verformungskennwerte der einzelnen Nähte zu ermitteln. Hierzu wurden aus den Schweißproben Flachproben, entsprechend der Geometrie, herausgetrennt. Aus Abbildung 18 wird deutlich, dass sich die Bruchdehnung, unter Hinzunahme von Zusatzwerkstoff, um bis zu 20% verbessert. Zurückzuführen ist dies u.a. auf die veränderte Wärmeleitung während des Schweißprozesses und die damit verbundene Änderung der Gefügestruktur im Schweißgut und der Wärmeeinflusszone. Beim 1.4958 weisen das MSG-Verfahren und das Laserstrahlverfahren ohne Zusatzwerkstoff Defizite in der Bruchdehnung aus. Die normativen Grenzwerte konnten nicht erreicht werden. Durch die Verwendung von Zusatzwerkstoff wurde eine Steigerung der Dehnung, über den unteren Grenzwert erzielt. Zusätzlich wirkt sich die Kornverfeinerung (u.a. durch das Pulsieren des Drahtes) positiv auf die Zähigkeit aus und somit auf die Dehngrenze, festigkeitssteigernd ist es dagegen nicht. Der Einsatz des Nickelbasis-Zusatzwerkstoffes bringt bei den Festigkeits- und Dehnungswerten keine Vorteile, verbessert jedoch leicht die Korrosionsbeständigkeit. Bei allen drei Werkstoffen wurden die notwendigen minimalen Festigkeitswerte unabhängig vom Schweißverfahren erreicht. Nach der Optimierung der Schweißparameter, stellte sich die Schweißnaht, welche mit dem MSG-Verfahren hergestellt wurde als Schwachstelle dar. Der Bruch erfolgt, trotz Kennlinienanpassung, vorwiegend in der Fügezone. Dabei verläuft die Rissfront, überwiegend, entlang der Grenze zwischen Schweißgut und Wärmeeinflusszone.

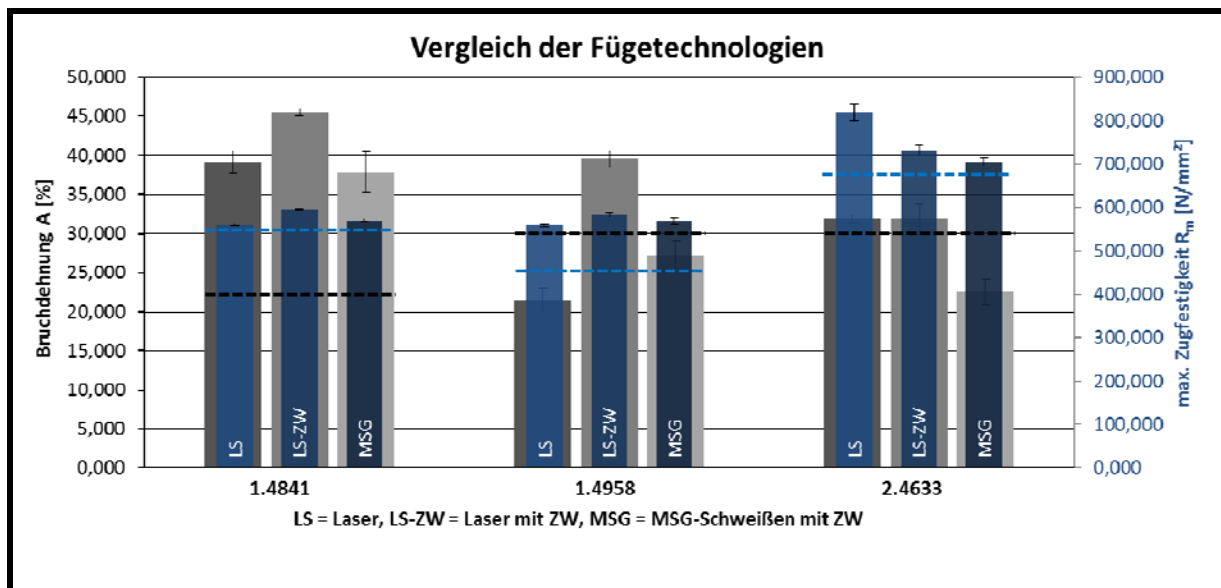


Abbildung 18: Vergleich der mechanischen Kennwerte nach Quersugversuch

Erfolgte der Bruch im Grundwerkstoff außerhalb der Schweißnaht ist die Bruchfläche glatt und steht unter 45° , was auf ein duktils Bruchverhalten (siehe Abbildung 19) hindeutet. Im Gegensatz dazu ist die Bruchkante, beim Bruch innerhalb des Schweißguts, unregelmäßig und die Brucheinschnürung reduziert. Die Ergebnisse korrelieren mit den metallographischen Befunden des Schweißgutes. Die erzielten Ergebnisse zeigen, dass zur Qualifizierung einer passenden Füge Technologie, für das Schweißen dünnwandiger Bauteilstrukturen für den Hochtemperaturbereich mit hoher Korrosionsbelastung, das Laserstrahlschweißen mit Zusatzwerkstoff am geeignetsten ist. Gründe hierfür liegen in der Gesamtheit aller betrachteten Bedingungen. Mittels Laserstrahlschweißen konnte unter Nutzung von Zusatzwerkstoff eine metallisch blanke Naht ohne jegliche Nahtunregelmäßigkeiten im Bereich der Fügezone und die besten Ergebnisse hinsichtlich der Bruchdehnung erzielt werden. In der vorgesehen Anwendung wird der Reformer durch einen starken korrosiven Angriff belastet, deshalb sollte die Wärmeeinflusszone möglichst klein gehalten werden.

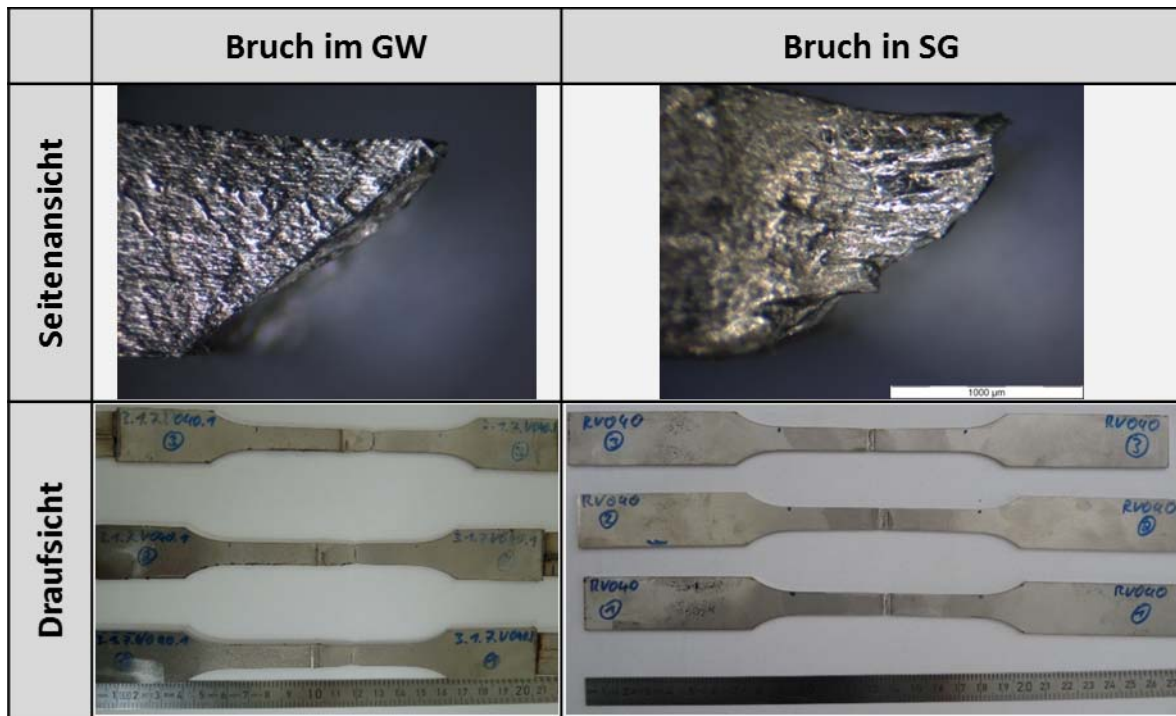


Abbildung 19: Bruchkantenanalyse

Im Fazit eignet sich das Laserschweißen mit Zusatzwerkstoff aufgrund des erreichten besseren Festigkeitsverhaltens für die Nahherstellung der Deckel-Rohr-Verbindung des Reformers.

3.3 Probengenerierung durch Ausschneiden sowie Herstellung der Schweißverbindungen für Hochtemperaturkorrosionstest; Aufbau einer Reaktorbrennkammer → AP3, ifw

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Ausschnitt der genormten Probenformen	Die Proben wurden mittels Laserstrahlschneiden ausgeschnitten, wodurch eine geringe thermische Beeinflussung der Probe garantiert werden kann
Schweißverbindungen mit Laser ohne ZW an 1.4958	Nach Anpassung der Prozessparameter konnten qualitätsgerechte Verbindungen hergestellt werden.
Schweißverbindungen Laserstrahlschweißen + ZW und MSG-Schweißen	Nach Anpassung der Prozessparameter konnten qualitativ hochwertige Verbindungen mittels Laserstrahlschweißen hergestellt werden.
Aufbau einer Reformerbrennkammer für den Einsatz im Reformersystem	Mittels Laserstrahlschweißen mit Zusatzwerkstoffes wurde je ein Reformersystem aus einer Standardverbindung und einer Mischverbindung gefertigt

Bestimmung der werkstoffspezifischen Kenndaten

Im Ergebnis der Voruntersuchungen und in Absprache mit dem projektbegleitenden Ausschuss wurde der Schwerpunkt der weiteren Untersuchungen auf das Laserschweißen mit Zusatzwerkstoff gelegt. Für die weiteren Untersuchungen wurden nach dem Schweißen definierte Proben nach DIN 895 mittels Laserstrahlschneiden angefertigt. Für die spätere Anwendung sind die Einflüsse der Auslagerung und der Diffusionsschicht auf die Fügeverbindung zu berücksichtigen, siehe Kapitel 3.5.

Aus Abbildung 20 ist zu entnehmen, dass die Bruchdehnung des 1.4958, bei gleichbleibender Zugfestigkeit, deutlich abnimmt, wenn eine Schweißnaht vorhanden ist. Beim Nickelbasiswerkstoff ist der Abfall der Zugfestigkeit mit 40% dominant. Dieser Abfall im Festigkeitsverhalten ist mit der Wärmeeinbringung beim Aufbringen der Diffusionsschicht zu erklären. Im Pulverpackverfahren treten Temperaturen bis zu 1000°C auf, die in der Folge zur Veränderung der Gefügestruktur führen. Die Unterschiede im Verformungsverhalten lassen sich, mit dem Werkstoffverhalten, infolge der unterschiedlichen Legierungsanteile erklären. Ein signifikanter Einfluss des Schweißprozesses auf die mechanische Festigkeit konnte in diesem Zusammenhang nicht festgestellt werden. Der Einfluss der Beschichtung der geschweißten Proben ist ähnlich den ungeschweißten Proben.

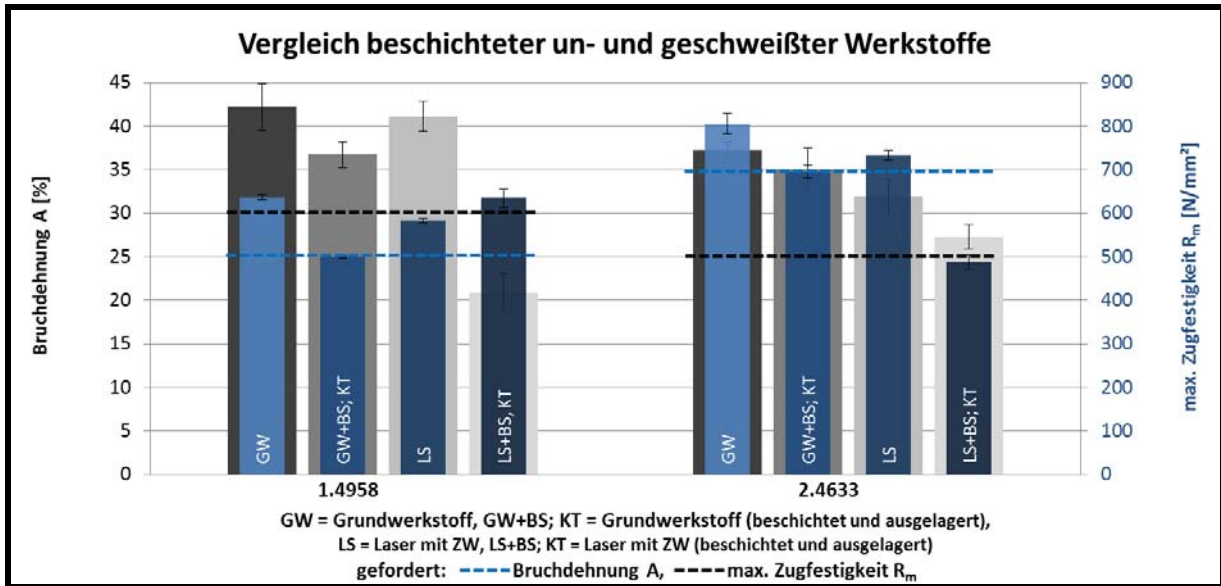


Abbildung 20: Einfluss der Beschichtung auf die mechanische Festigkeit der Schweißnaht

Für den Reformer wurden auf Basis der erzielten Ergebnisse und in Zusammenarbeit mit dem, projektbegleitenden Ausschuss die beiden Hochtemperaturwerkstoffe und zwei Verbindungen favorisiert. Diese waren eine Mischverbindung aus 2.4633 (Deckel) und 1.4958 (Rohr) sowie einer gleichartigen Verbindung aus 1.4958. In Abbildung 21 ist eine deutlich höhere Duktilität, jedoch ein Rückgang der Festigkeit im Vergleich zu Standardverbindungen erkennbar. Ein Bauteilversagen durch die Belastung beim Anfahren und Abkühlen der Brennstoffzelle ist nicht zu erwarten.

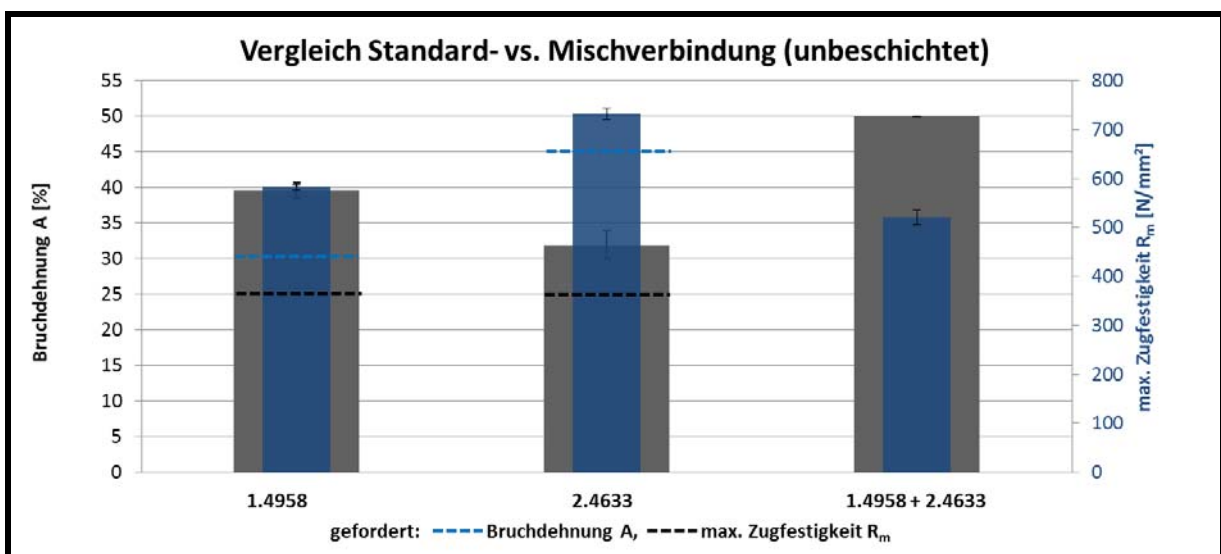


Abbildung 21: Einfluss der Mischverbindung auf die mechanische Festigkeit

Fertigung Reformerbrennkammer

Nach der Validierung der Deckelgeometrie (siehe Kapitel 3.1), Schweißtechnologie (siehe Kapitel 3.2) sowie der Werkstoffe und Beschichtung (siehe Kapitel 3.5) ist eine Brennkammer für den Realbetrieb in einem Reformersystem aufgebaut worden. Für die Kammer standen ein längsgeschweißtes Rohr aus 1.4958 und zwei Klöpperböden aus 1.4958 und 2.4633 zur Verfügung. Um die Ausrichtung zu vereinfachen und den folgenden Schweißprozess besser händeln zu können, wurden die Böden mit Heftpunkten (mittels Handschweißlaser) am Rohr befestigt. Für den eigentlichen Schweißvorgang wurde das Rohr in eine Drehachse gespannt. Mittels eines Rohrstopfens konnte die Verdrängungsspülung im Rohrinnenen realisiert und auf diese Weise die unzulässigen Anlauffarben vermieden werden. Die hergestellte Verbindung entspricht unter Berücksichtigung der Zielstellung den geforderten hohen Qualitätsanforderungen.

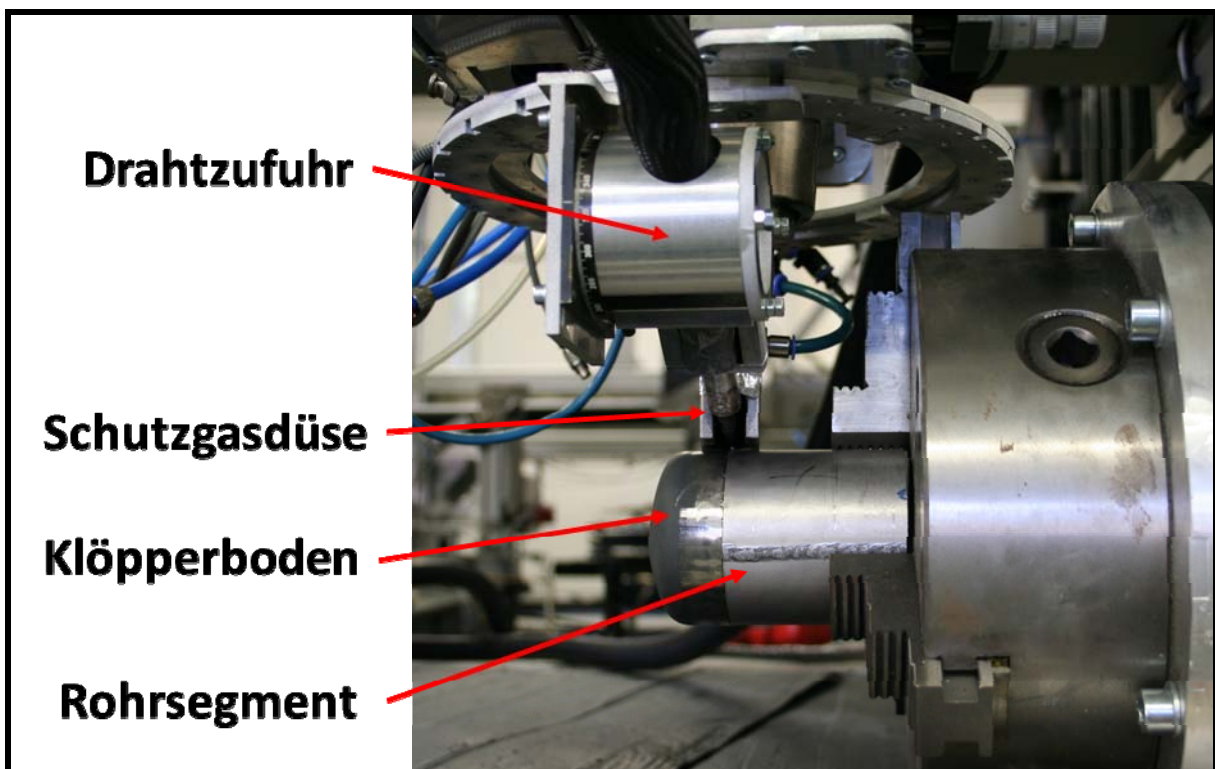


Abbildung 22: Schweißvorrichtung zur Herstellung der Reformerbrennkammer

3.4 Voruntersuchungen und Aufbringen von Diffusionsschichten auf Proben und Reformerbrennkammer → AP4, DFI

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Vor- und Zwischenuntersuchungen für die Aufbringung von Diffusionsschichten (Al, Al-Si)	Mittels des optimierten Beschichtungsdesigns wurden die Packzementierprozessparameter zur Entwicklung der β -FeAl und β -NiAl intermetallischen Phasen berechnet. Auf dieser Basis wurden Al- und Al/Si-Diffusionsschichten auf den Werkstoff 1.4958 und eine Al-Diffusionsschicht auf den Werkstoff 2.4633 aufgebracht
Entwicklung von Diffusionsschichten mit Aktivelementen	Auf Basis der Thermodynamischen Berechnungen wurden Ko-Diffusionsschichten mit Al/Hf entwickelt
Probenbeschichtungen für den Hochtemperaturkorrosionstest und die thermozyklischen- und isothermen Kriechversuche	Zugproben wurden für die Hochtemperaturauslagerung mit anschließenden Zugversuchen mit Al und Al/Si beschichtet. Bei den Zugproben handelte es sich dabei um Proben der Werkstoffe 1.4841, 1.4958 und 2.4633
Beschichtung einer Reformerbrennkammer für den späteren Einsatz im Reformersystem	Für den Einsatz im Realbetrieb wurde die Reformerbrennkammer, bestehend aus dem Werkstoff 1.4958, mit Aluminium beschichtet

Diffusionsschichten sind ein Oberflächenbehandlungskonzept zur Erhöhung der Beständigkeit eines Werkstoffs gegen Hochtemperaturkorrosion. Dabei wird ein Bauteil, bestehend aus einem metallischen Werkstoff, mit einem Oxidbildner beschichtet, in dem dessen Oberfläche mit dem Oxidbildner angereichert wird. Im bearbeiteten Projekt wurde die Oberfläche der untersuchten Werkstoffe mit Aluminium (Al) beschichtet und so ein Al-Reservoir in der Werkstoffoberfläche gebildet. Die Diffusionsschicht stellt Al zur Verfügung, das während der Auslagerung des beschichteten Bauteils bei hohen Temperaturen (ab 400°C) und aggressiven Atmosphären (z.B. oxidierenden Atmosphären) eine geschlossene Al_2O_3 -Schicht bildet. Diese Oxidschicht stellt eine Barriere zwischen dem Bauteil und der Atmosphäre dar, so dass weitere Oxidationsvorgänge verlangsamt ablaufen und der Werkstoff so geschützt ist. Daraus resultiert im Idealfall ein parabolisches Wachstum der Oxidschicht. Die Entwicklung von optimierten Al-Diffusionsschichten mittels Pulverpackverfahren ist das Hauptziel des Projekts, da Al_2O_3 den geeignetsten Schutz gegen die Bedingungen einer Brennkammeratmosphäre bietet [1]. Bei der Applizierung von Ko-diffusionsschichten wird das Bauteil mit zwei Oxidbildnern gleichzeitig beschichtet (Aluminium und ein weiteres Element). Dadurch soll einerseits die Bildung der gewünschten β -Aluminidphase (FeAl und NiAl) gefördert werden, wie im Beispiel der Al/Si-Ko-diffusion (Si:

Silizium), und die Beständigkeit z.B. gegen Schwefelangriff erhöht werden. Andererseits kann die Addition eines weiteren Elements zu Aluminium die Eigenschaften der Al-Diffusionsschicht hinsichtlich thermozyklischer Beanspruchung verbessert werden, wie im Beispiel der Addition des Aktivelements Hf (Hf: Hafnium).

Die Optimierung der Hochtemperatureigenschaften durch Oberflächenbehandlung hat sowohl technische als auch wirtschaftliche Vorteile. Einerseits wird die Korrosionsbeständigkeit eines Werkstoffs durch die Erhöhung des Al-Gehalts verbessert, andererseits sind aluminiumhaltige intermetallische Phasen spröde und besitzen sehr geringe Kriechfestigkeiten, so dass sich die mechanischen Eigenschaften des Werkstoffs verschlechtern. Eine Oberflächenbehandlung beeinflusst aber nur die Werkstoffrandzone. Somit wird die Korrosionsbeständigkeit verbessert und gleichzeitig eine negative Beeinflussung anderer Werkstoffeigenschaften verhindert, da nur ein geringer Teil des Werkstoffs beeinflusst wird.

Das Pulverpackverfahren ist eine kostengünstige, reproduzierbare Methode, bei der gleichmäßige Beschichtungen auf große Bauteile mit komplexen Geometrien aufgebracht werden können [2;3]. Daher wird es in der Industrie für die Entwicklung von Diffusionsbeschichtungen verwendet [4;5]. Dabei wird das zu beschichtende Bauteil in einem Pulvergemisch eingebettet, das aus dem Abscheidungselement (z.B. Al, Cr, Si), einem Aktivator (z.B. NH_4Cl , AlF_3) und einem inerten Füllstoff (z.B. Al_2O_3 , SiO_2), besteht. Im Allgemeinen wird das Beschichtungsverfahren in folgenden Prozessschritten unterteilt:

1. Bildung von Metallhalogeniden durch die Reaktion des Beschichtungselements (Al) mit dem Aktivator (NH_4Cl)
2. Transport des Metallhalogenids bis zur Substratoberfläche mittels Gasphasendiffusion
3. Dissoziation des Metallhalogenids und Abscheidung des Abscheidungselements an der Substratoberfläche
4. Diffusion des Beschichtungselements in den Werkstoff durch Festkörperdiffusion
5. Erneute Reaktion des freiwerdenden Aktivators mit dem Beschichtungselement im Pulverpack

In Abbildung 23 ist der Pulverpackprozess schematisch dargestellt.

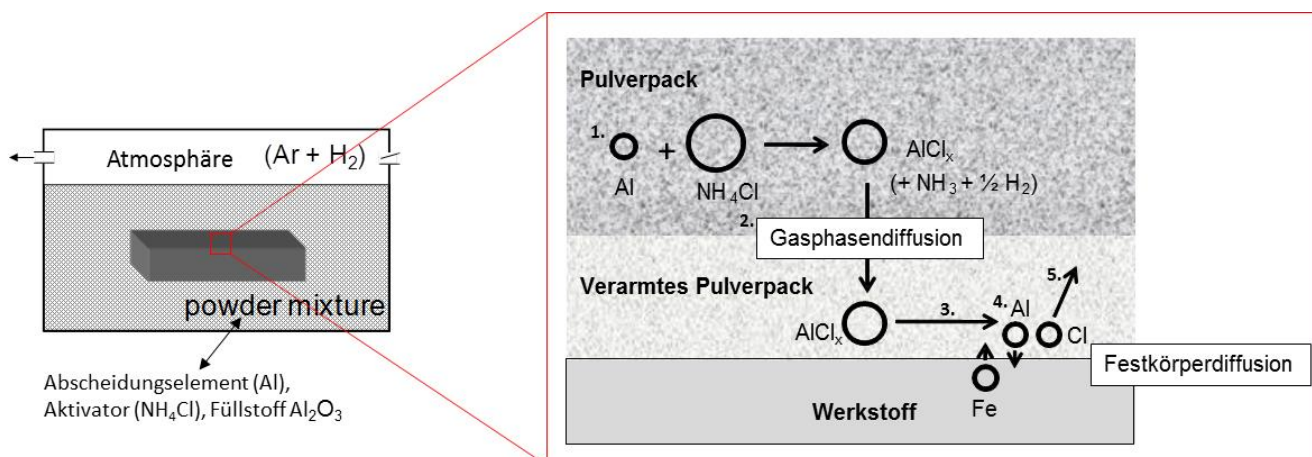


Abbildung 23: Schematische Darstellung des Pulverpackprozesses.

Die Prozessparameter (Prozesstemperatur, Prozessdauer, Pulverpackmischung), die für jeden Beschichtungsvorgang eingestellt werden, sind entscheidend für die Eigenschaften der resultierenden Diffusionsschicht. Dazu zählen die intermetallische Phasen aus denen die Diffusionsschicht besteht und die Diffusionsschichtdicke. Ziel ist es, bei jedem zu beschichtendem Werkstoff die Packprozessparameter zu berechnen, die bei der Alitierung des Werkstoffes die β -Aluminidphase ($FeAl$ bei der Alitierung eines Eisenbasiswerkstoffes und $NiAl$ bei der Alitierung eines Nickelbasiswerkstoffes) bilden. Dabei wird für einen Pulverpackprozess einerseits die Aluminiumaktivität im Pulverpack, abhängig von den Prozessparametern berechnet. Andererseits wird die Aluminiumaktivität aller möglichen intermetallischen Phasen, die aus dem Beschichtungsprozess gebildet werden könnten und sich aus dem Phasendiagramm ($Fe-Al$ -Phasendiagramm bei Beschichtung eines Eisenbasiswerkstoffes mit Al und $Ni-Al$ -Phasendiagramm bei Beschichtung eines Nickelbasiswerkstoffes mit Al) ergeben (Abbildung 24), berechnet. Die Pulverpackprozessparameter müssen so eingestellt werden, dass sich die Al -Aktivität im Pack mit der Al -Aktivität in der gewünschten intermetallischen Phase (β -Aluminidphase) decken. Die Aluminiumaktivität im Pulverpack ergibt sich aus der Summe der Partialdrücke der Aluminiumchloride, die sich im Pulverpack einstellen und mit der Werkstoffoberfläche reagieren und das Al durch Dissoziation abscheiden. Die Partialdrücke der Metallchloride (M_xCl_y , $M = Al, Si$ etc.; $Cl = Chlor$) und die Aktivität des Metalls können berechnet werden.

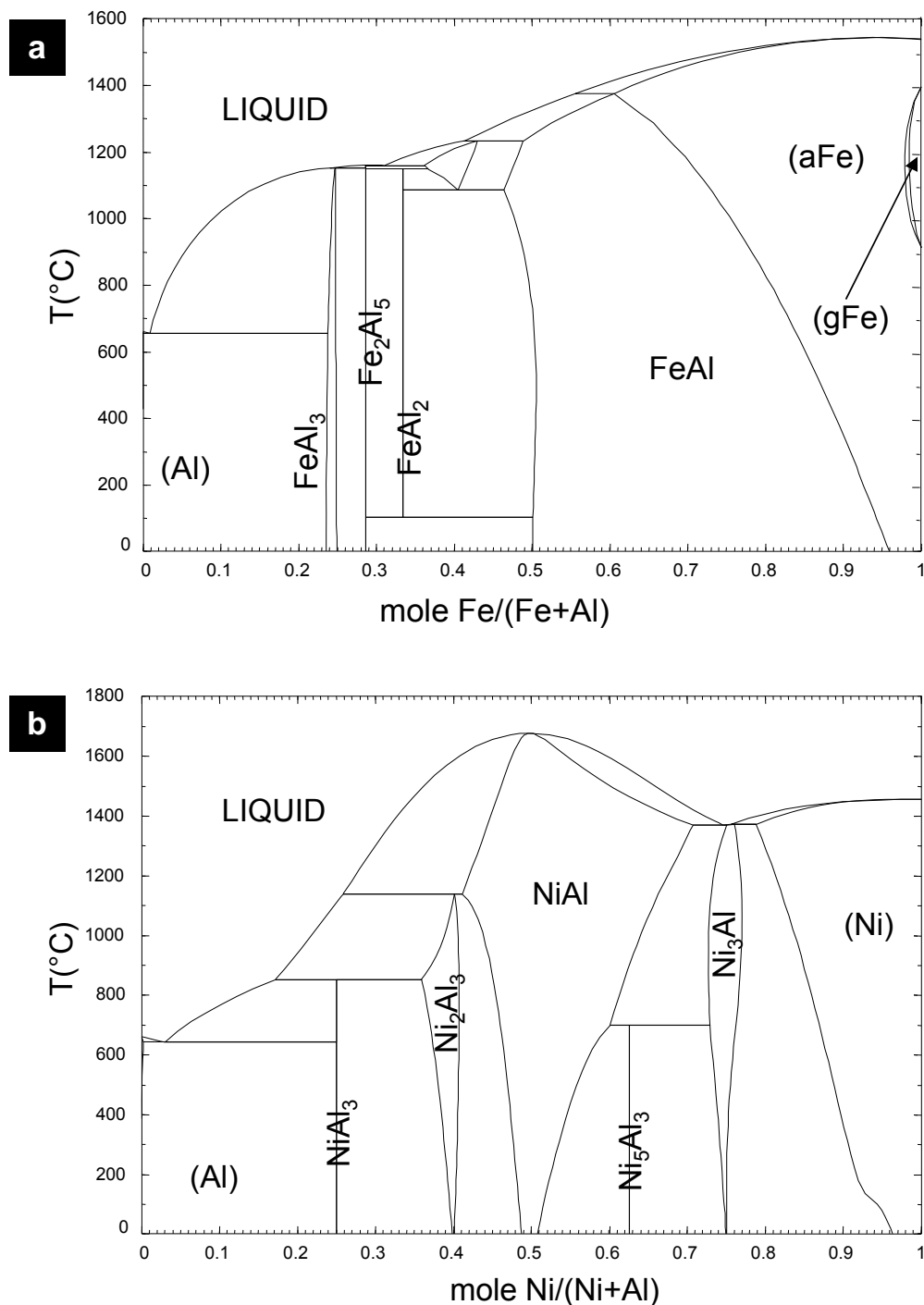


Abbildung 24: Das mittels des thermodynamischen Rechenprogramms FactSage® berechnete a) Fe-Al- und b) Ni-Al-Phasendiagramm.

Da in einem Festkörper zwischen den einzelnen Elementen chemische Bindungskräfte herrschen, entspricht die Al-Aktivität innerhalb einer intermetallischen Phase nicht dem Al-Molenbruch, sondern ändert sich mit der realen Konzentration. Abbildung 25 zeigt die berechneten Al-Aktivitäten als Funktion des Al-Molenbruchs innerhalb des Fe-Al- und Ni-Al-Phasendiagramms. Die Sprünge in den Aktivitätswerten entsprechen der

Phasenumwandlung im Phasendiagramm. Die grauen Flächen entsprechen den einzelnen Phasenbereichen innerhalb des Phasendiagramms. Sollte die Al-Aktivität des Pulverpack, die Al-Aktivität einer intermetallischen Phase überschreiten, so entsteht an der Oberfläche die nächst aluminiumreichere Phase.

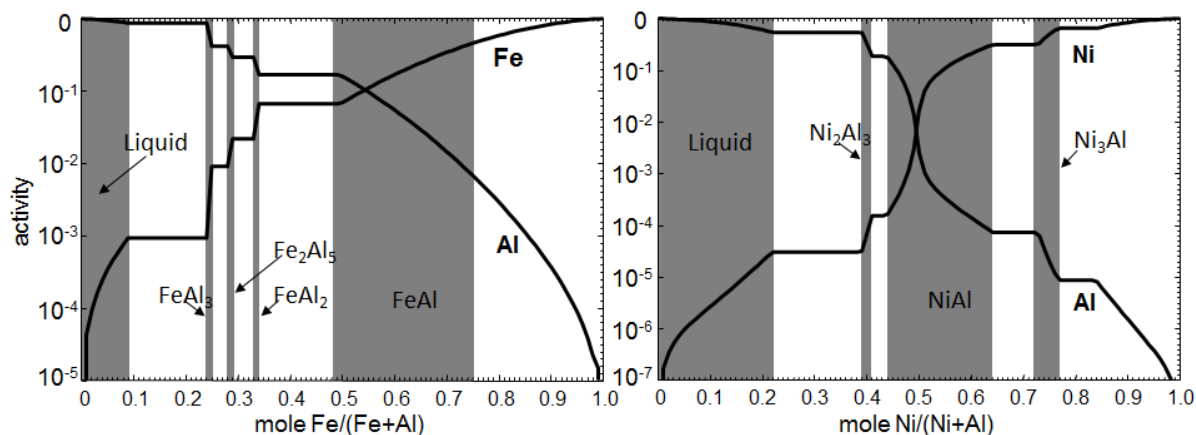


Abbildung 25: Mittels FactSage® berechnete Al-Aktivitäten im Fe-Al- und Ni-Al-Phasendiagramm.

So können bei einer Al-Beschichtung eines austenitischen Werkstoffs Eisenaluminidphasen und bei einer Al-Beschichtung eines Nickelbasiswerkstoffs Nickelaluminidphasen entstehen (Abbildung 24), die sich sowohl hinsichtlich ihrer korrosiven als auch in ihren mechanischen Eigenschaften unterscheiden. So sind die aluminiumreicheren Eisen- und Nickelaluminide (Fe_2Al_5 , Fe_3Al , NiAl_3) spröde – verglichen mit der β -FeAl- und β -NiAl-Phase – und die Diskrepanz ihrer thermischen Ausdehnungskoeffizienten zum Substrat (Fe oder Ni-Basis) ist stärker als im Falle der β -FeAl und NiAl-Phasen [6,7].

Daher fördern die aluminiumreicheren Eisenaluminide – vor allem bei Auslagerungsbedingungen mit zyklischem Temperaturwechsel – die Entstehung von Rissen innerhalb der Diffusionsschicht. Daher wurde in diesem Projekt ein Schichtdesign weiterentwickelt, welches den Zusammenhang zwischen den Pulverpackprozessparametern und den resultierenden Schichteigenschaften beschreibt und anhand von experimentellen Ergebnissen validiert wurde. Das im DECHEMA-Forschungsinstitut entwickelte Schichtdesign basiert auf thermodynamischen und kinetischen Betrachtungen des Pulverpackprozesses. Vorteil des Schichtdesigns ist, dass sowohl für die Berechnung als auch für die experimentelle Bestimmung der thermodynamischen und kinetischen Werte ausschließlich eine Datenbank des thermodynamischen Rechenprogramms FactSage® notwendig ist und die weiteren zugrundeliegenden Gleichungen analytisch gelöst werden

können. Dies macht das Schichtdesign auch für die industrielle Nutzung einfach anwendbar, autark und unabhängig.

β -FeAl- und β -NiAl-Diffusionsschichten mit Schichtdicken von unter 50 μ m wurden basierend auf dem Beschichtungsdesign optimiert und auf die Werkstoffe 1.4841, 1.4958 und 2.4633 appliziert (Tabelle 6).

Tabelle 6: Chemische Zusammensetzung der beschichteten und ausgelagerten Werkstoffe.

Werkstoff	Fe	Cr	Ni	Mn	Al	Si	C
1.4841	bal.	25	21	2	-	2	0.2
1.4958	bal.	21	31	1.5	0.4	0.07	0.05
2.4633	10	25	bal.	0.5	2	0.5	0.15

Für die optimierte Al-Beschichtung der austenitischen Werkstoffe 1.4841 und 1.4958 werden Proben dieser Werkstoffe in ein Pulvergemisch bestehend aus 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃ eingebettet und bei 1000°C 4 Stunden wärmebehandelt. Dabei entstanden β -FeAl-Schichten mit einer Dicke von 42 μ m (Werkstoff 1.4841) und 30 μ m (Werkstoff 1.4958) (Abbildung 26 und Abbildung 27). Die unterschiedlichen Schichtdicken resultieren aus den unterschiedlichen Diffusionseigenschaften der Werkstoffe 1.4841 und 1.4958. Werden die gleichen Packprozessparameter hingegen für die Beschichtung des Werkstoffs 2.4633 verwendet, so entsteht eine Diffusionsschicht, bestehend aus der aluminiumreicheren Ni₂Al₃-Phase. Aus den Berechnungen des Beschichtungsdesigns lässt sich schließen, dass zur Entwicklung der β -NiAl-Diffusionsschicht ein Aktivatorwechsel notwendig ist und es wurde beim Pulverpackprozess bei gleicher Prozesstemperatur und Prozessdauer das Pulvergemisch 3 Gew.% AlF₃, 97 Gew.% Al₂O₃ verwendet, da die Al-Aktivität des Pulverpacks geringer ist als bei der Verwendung des Pulvergemischs 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃, das zur Bildung der Ni₂Al₃-Phase führte.

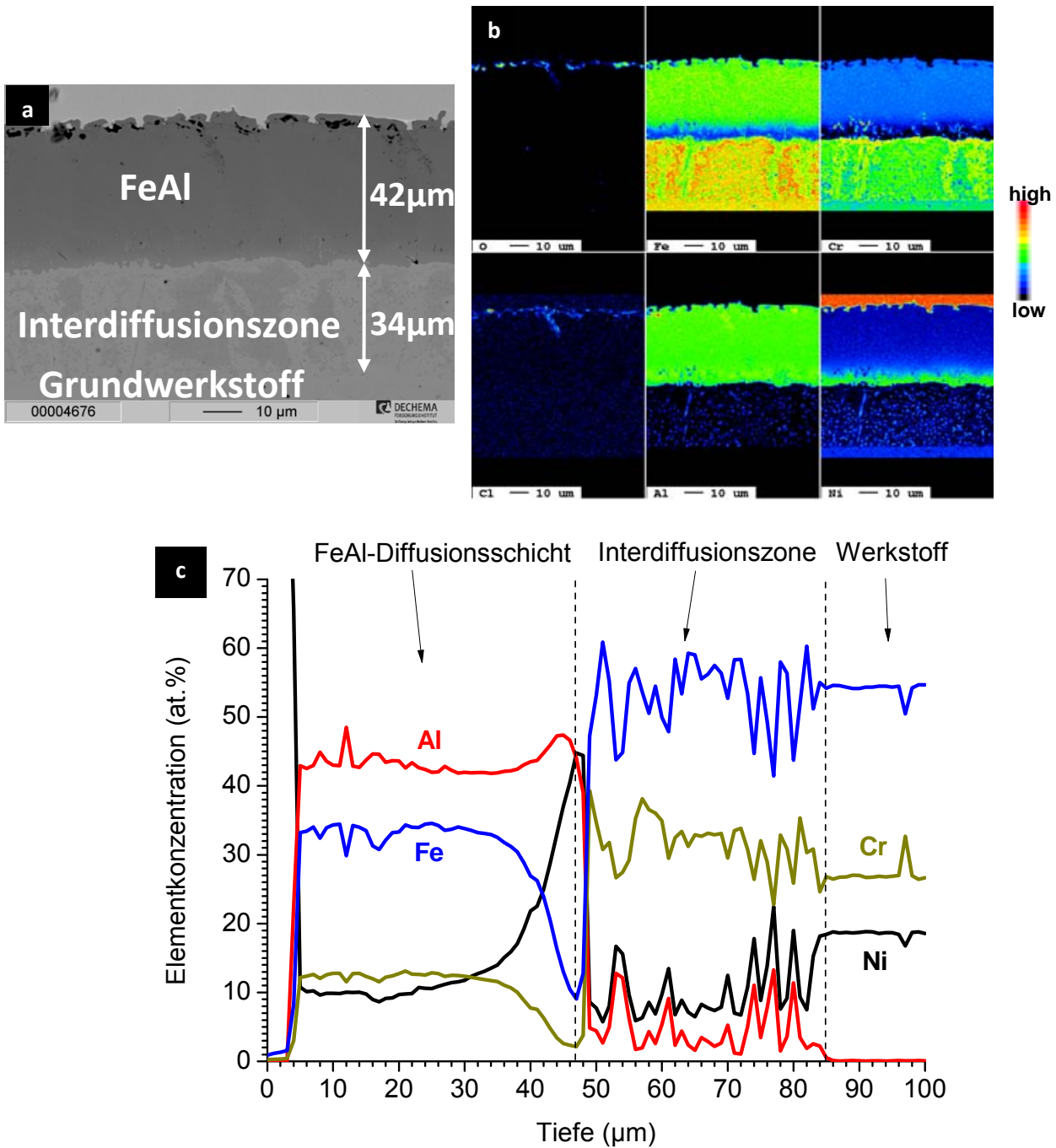


Abbildung 26: a) BSE1-Bild (, b) ESMA2-Elementverteilungsbild und c) ESMA-Linienscan durch die Mitte des Querschliffs einer mit Al beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4841 (Pulverzusammensetzung: 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃; T = 1000°C; t = 4h).

¹ BSE: Backscattered electrons, deutsch Rückstreuelektronen.

² ESMA: Elektronenstrahlmikroanalyse.

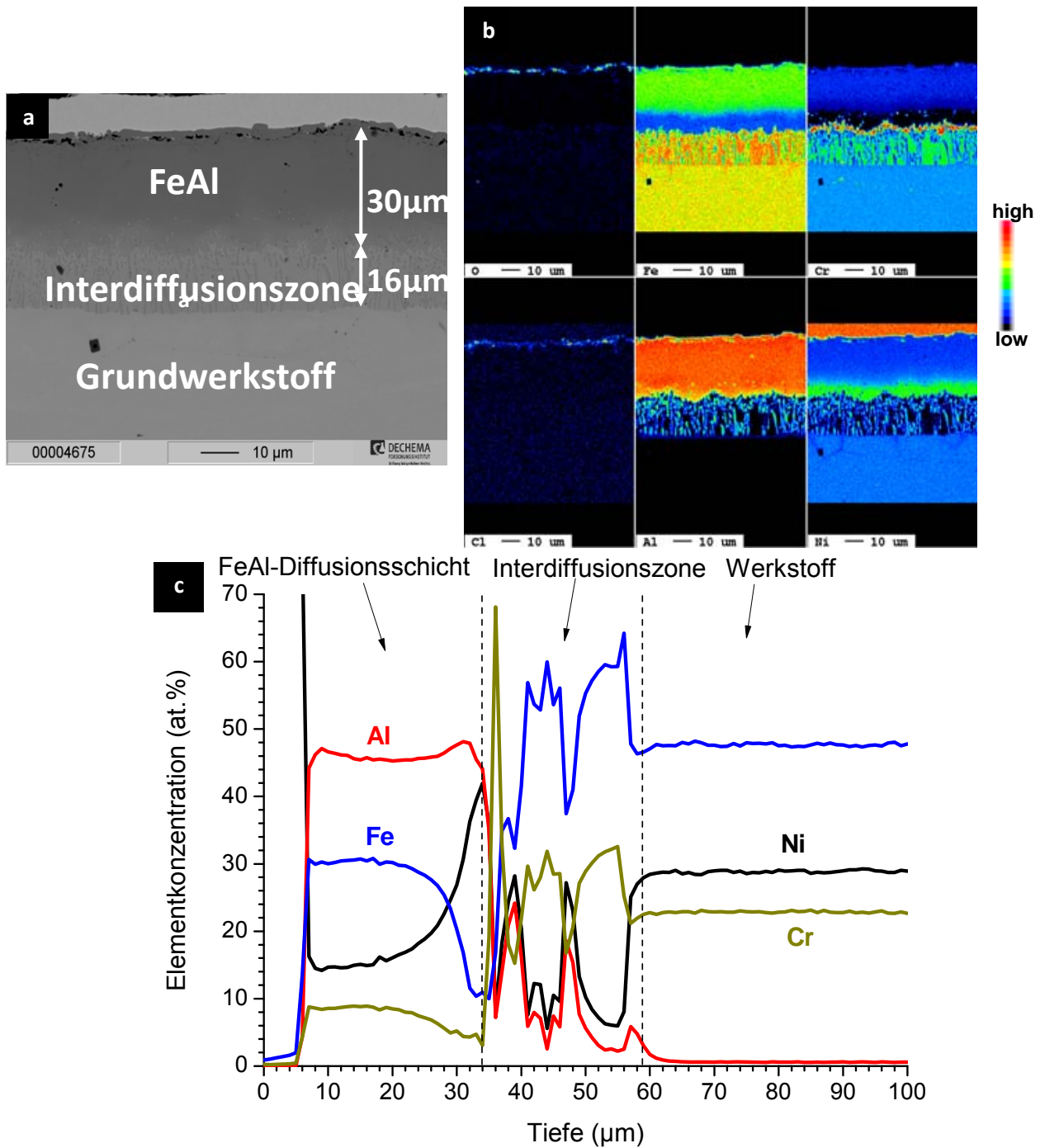


Abbildung 27: a) BSE-Bild, b) ESMA-Elementverteilungsbild und c) ESMA-Linienscan durch die Mitte des Querschliffs einer mit Al beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4958 (Pulverzusammensetzung: 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃; T = 1000°C; t = 4h).

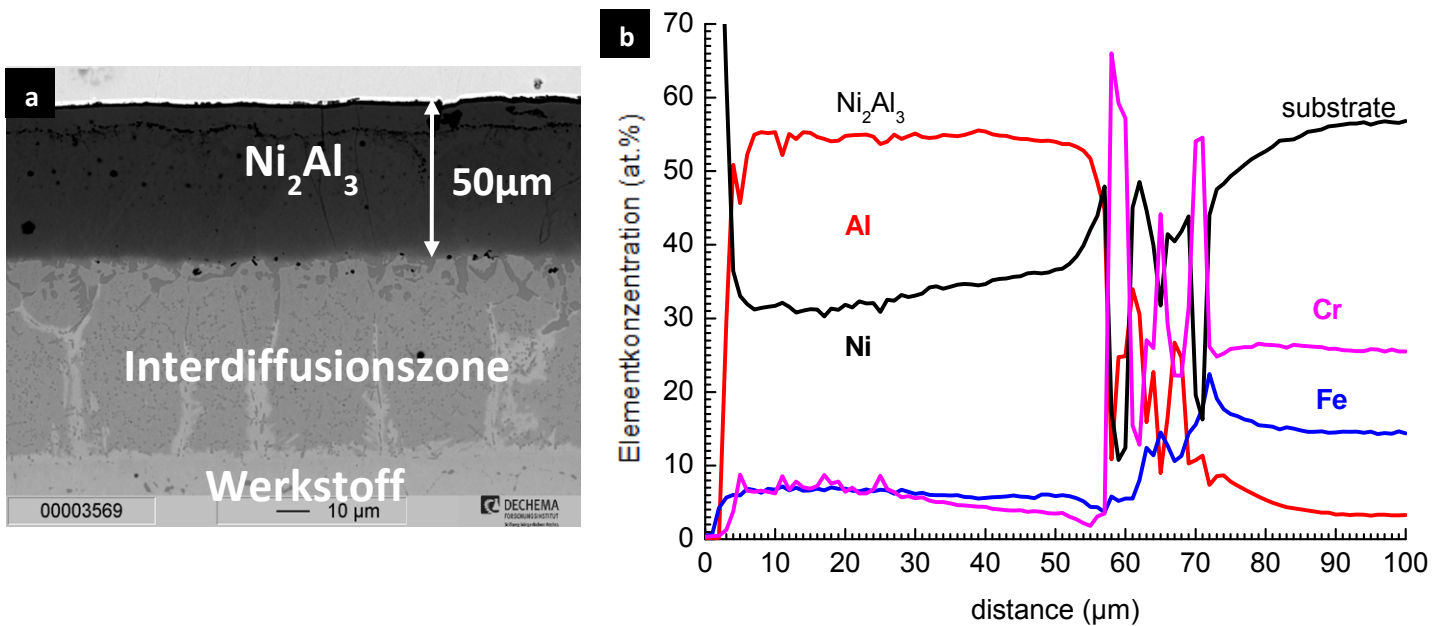


Abbildung 28: a) BSE-Bild, b) ESMA-Linienscan durch die Mitte des Querschliffs einer mit Al beschichteten Probe des Werkstoffs 2.4633. (Pulverzusammensetzung: 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH_4Cl , 98 Gew.% Al_2O_3 ; $T = 1000^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$).

Grund hierfür ist, dass das Aluminiumhalogenid AlF_3 schon in Pulverform vorliegt und während der Wärmebehandlung ausschließlich schwerdissoziierende das AlF_3 -Gas entsteht, während jedoch bei der Verwendung von Al neben einem Aktivator (NH_4Cl oder NH_4F) verschiedene Aluminiumhalogenide entstehen (Al_xY , $x = 1,2,3$; $\text{Y} = \text{Cl}, \text{F}$), die unterschiedlich gut zur Al-Abscheidung beitragen. Die Aluminiumaktivität im Pack bei Verwendung des Pulvergemischs 3 Gew.% AlF_3 , 97 Gew.% Al_2O_3 deckt sich mit der Al-Aktivität der β -NiAl-Phase, so dass diese Phase bei der Pulverpackbeschichtung des Werkstoffs 2.4633 bei einer Prozesstemperatur von 1000°C und einer Prozessdauer von 4 Stunden bei oben genannter Pulvermischung entsteht (Abbildung 29).

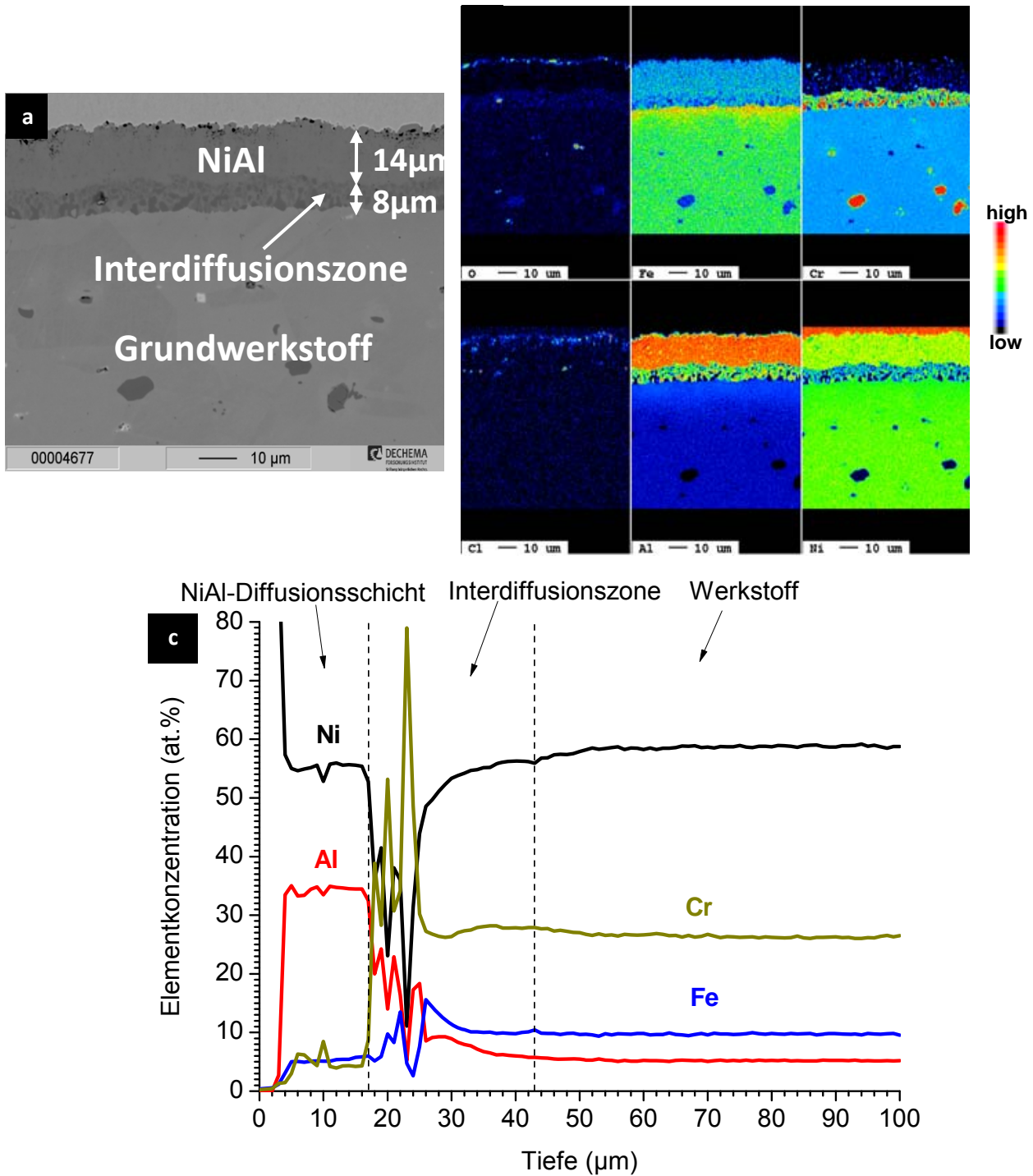


Abbildung 29: a) BSE-Bild, b) ESMA-Elementverteilungsbild und c) ESMA-Linienscan durch die Mitte des Querschliffs einer mit Al beschichteten Probe des Werkstoffs 2.4633 (Pulverzusammensetzung: 3 Gew.% AlF_3 , 97 Gew.% Al_2O_3 ; $T = 1000^\circ\text{C}$; $t = 4\text{h}$).

Auch die Optimierung der Al- und Al/Si-Diffusionsschichten basiert auf dem während des Projekts weiterentwickelten Beschichtungsdesigns, für das die thermodynamischen Berechnungen des Rechenprogramms FactSage® verwendet werden, um sowohl bei der Entwicklung der Al- als auch der Al/Si-Diffusionsschichten den Einfluss der Pulverpackprozessparameter (Prozesstemperatur und Packmischung) auf die resultierenden intermetallischen Phasen der Diffusionsschicht zu bestimmen. In Abbildung 30 sind die Metallchlorid-Partialdrücke für (a) Al und für (b) Al/Si als Abscheidungselemente berechnet.

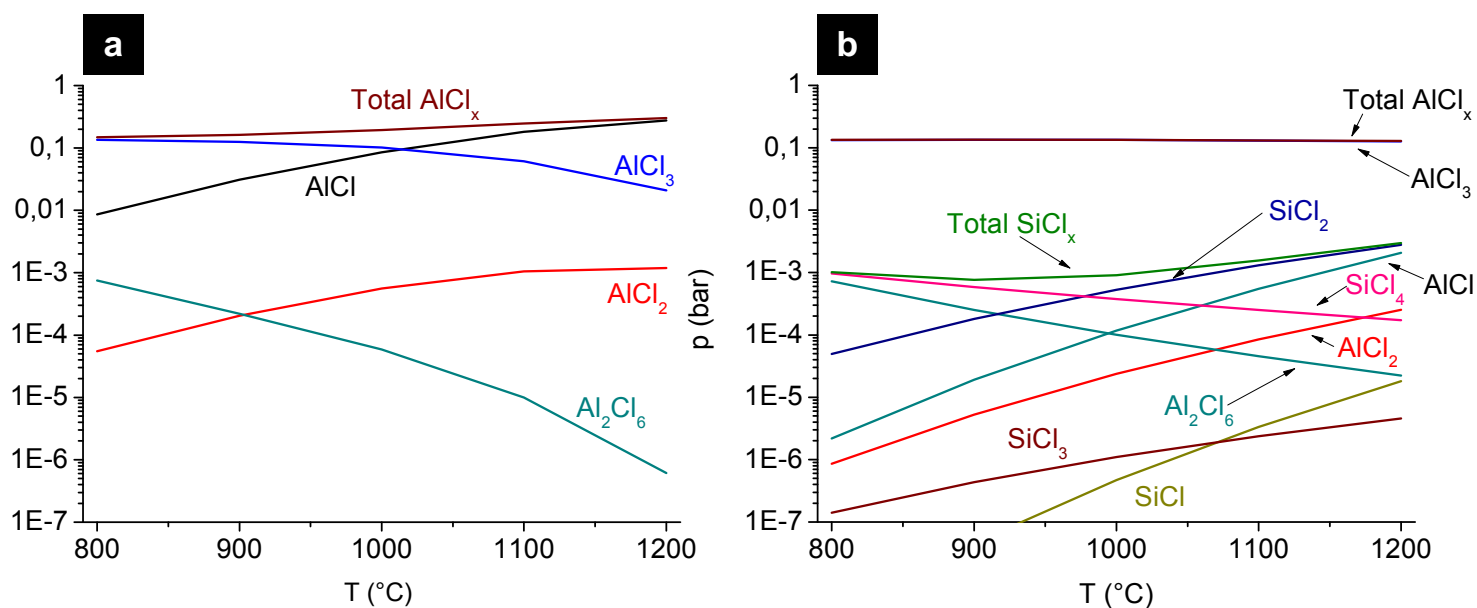


Abbildung 30: Mittels FactSage® berechnete Partialdrücke der Al- und Si-Chloride als Funktion der Temperatur für die a) Al-Pulverpackmischung (1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃) und die Al/Si-Pulverpackmischung (10 Gew.% Si, 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 88 Gew.% Al₂O₃).

Die Zugabe eines zweiten Elements (Si) zum Hauptabscheidungselement (Al) reduziert den Partialdruck des Hauptabscheidungselements [8]. Abbildung 31 zeigt die Summe der Aluminiumchloridpartialdrücke für einen Al und einen Al/Si Pulverpack. Hierin ist zu sehen wie die Summe der Aluminiumchloridpartialdrücke durch die Zugabe von Si zum Al Pulverpack verringert wird, da der Aktivator (NH₄Cl) nun mit zwei Abscheidungselementen, anstelle eines Einzelnen reagiert.

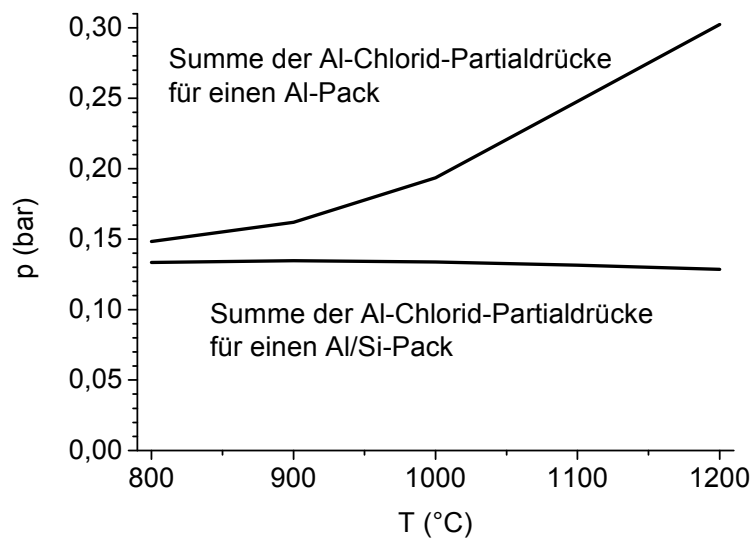


Abbildung 31: Vergleich der mittels FactSage® berechneten Al-Chlorid-Partialdrücke für einen Al- und einen Al/Si-Pulverpack als Funktion der Temperatur.

Abbildung 32 zeigt den Querschliff einer mit Al und einer mit Al/Si beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4541 bei 1000°C für 4 Stunden, aufgenommen mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM, englisch SEM) (Al-Pulverpackmischung: 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃; Al/Si-Pulverpackmischung: 1 Gew.% Al, 10 Gew.% Si, 1 Gew.% NH₄Cl, 88 Gew.% Al₂O₃). Die Konzentration der Elemente Al und Si wurde entlang der roten Linie mittels Elektronenstrahlmikroanalyse (ESMA, englisch EPMA) aufgenommen und gegen die Tiefe aufgetragen. Es ist ersichtlich, dass der Si-Gehalt in der Al/Si-Beschichtung höher liegt (siehe Vergrößerung der Abbildung 32b), während die Schichtdicke der Al-Beschichtung kleiner ist. Grund dafür ist, dass die Summe der Partialdrücke der aluminiumtragenden Chloride durch die Zugabe von Si reduziert wird, wie es die thermodynamischen Berechnungen vorhersagen.

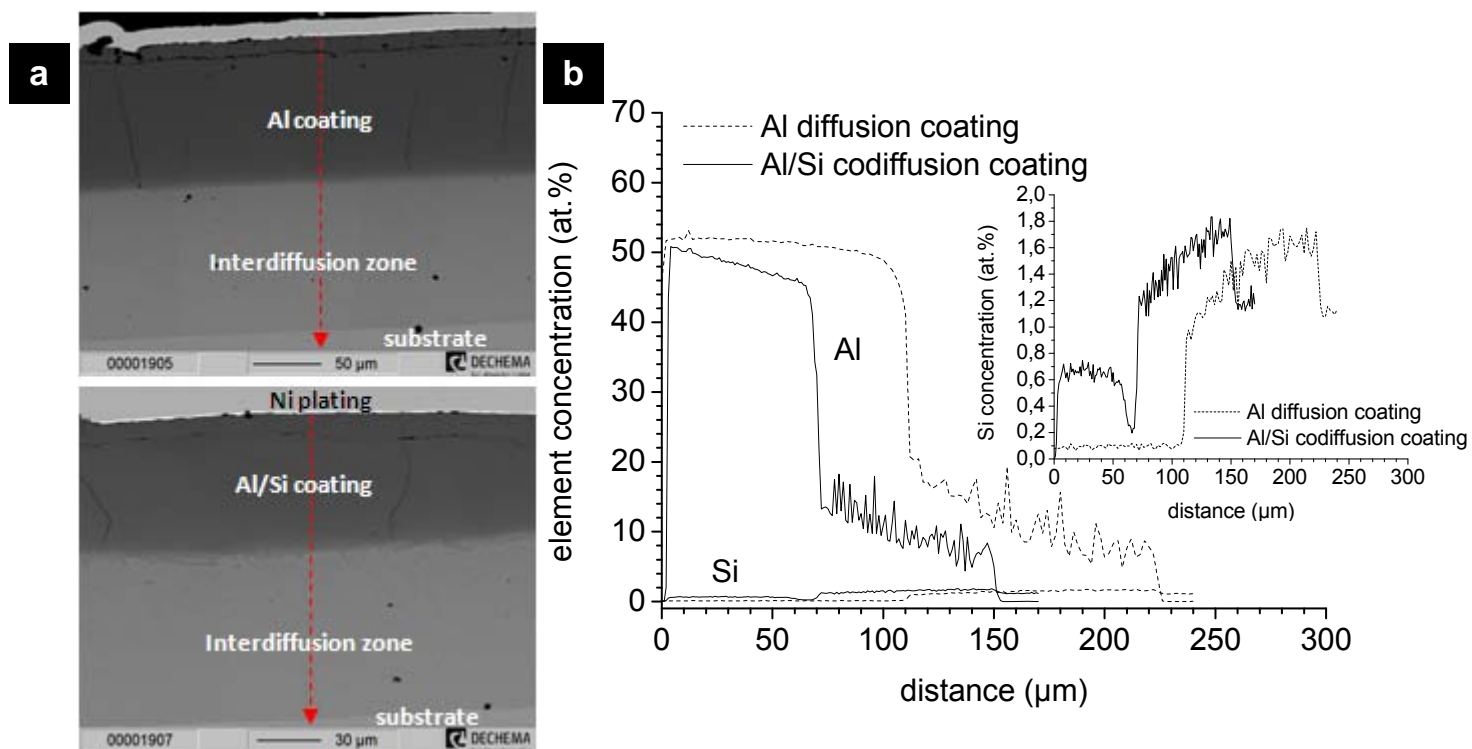
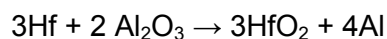


Abbildung 32: a) REM-Bild und b) ESMA Linienscan durch die Mitte des Querschnitts einer mit Al und Al/Si beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4541 ($T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{h}$).

Das Al_2O_3 in der Pulverpackmischung liegt als inerte Komponente vor, die das Sintern der Aluminiumpartikel in der Pulverpackmischung während der Wärmebehandlung verhindern soll. Eine Verwendung von metallischen Aktivelementen (Y, Ce und Hf) hat jedoch Einfluss auf den Al_2O_3 -Füller im Pulverpack, da diese Elemente thermodynamisch stabiler als Al_2O_3 oder zumindest vergleichbar stabil sind. Das bedeutet, dass die metallischen Aktivelemente während des Packbeschichtungsprozesses bei hoher Temperatur Al_2O_3 reduzieren können. Dadurch wird metallisches Al aus Al_2O_3 freigesetzt und trägt zu der Al-Chloridbildung im Pulverpack bei. Die thermodynamischen Berechnungen in Abbildung 33 zeigen, dass Aluminiumchloride sogar in einem Pack, bestehend nur aus Hf als Abscheidungselement, NH_4Cl und Al_2O_3 , gebildet werden, verursacht durch folgende Reaktion:



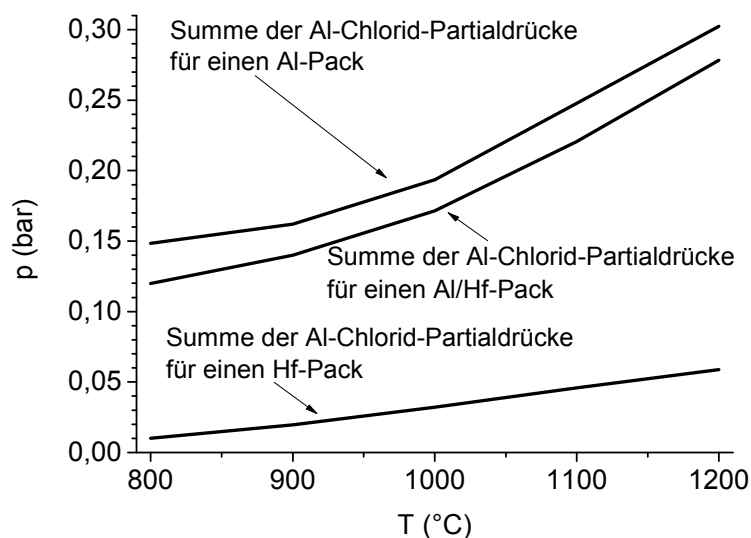


Abbildung 33: Vergleich der mittels FactSage® berechneten Al-Chlorid-Partialdrücke für einen Al-, Al/Hf und Hf-Pulverpack (mit NH₄Cl und Al₂O₃) als Funktion der Temperatur.

Vergleichbar mit der Si-Ko-diffusion zeigen die thermodynamischen Berechnungen (Abbildung 33), dass auch der Zusatz von Hf zur Al-Pulverpackmischung den Gesamtpartialdruck der Al-Chloride verringert. Die Al-Chlorid-Partialdruckerniedrigung und die Bildung einer Al-Diffusionsschicht mit einem Pack, der ausschließlich Hf als Abscheidungselement beinhaltet, wurden durch Beschichtungstests an dem Werkstoff 1.4958 nachgewiesen. Dabei wurden Proben dieses Werkstoffs mit einem Pack, bestehend aus Hf als Abscheidungselement und einem Pack mit Al und Hf als Abscheidungselemente (Abbildung 34) (Al-Pack: 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃; Al/Hf-Pack: 1 Gew.% Al, 3 Gew.% Hf, 1 Gew.% NH₄Cl, 95 Gew.% Al₂O₃), beschichtet. In beiden Fällen wurde Al abgeschieden, während die Al-Diffusionsschichtdicke resultierend aus dem Al/Hf-Pack, wie erwartet, höher ist. Zusätzlich wird die Hf-Abscheidung im Falle der Hf-Monoelementabscheidung im Vergleich zum Al/Hf-Pack höher, was sich mit den thermodynamischen Berechnung deckt.

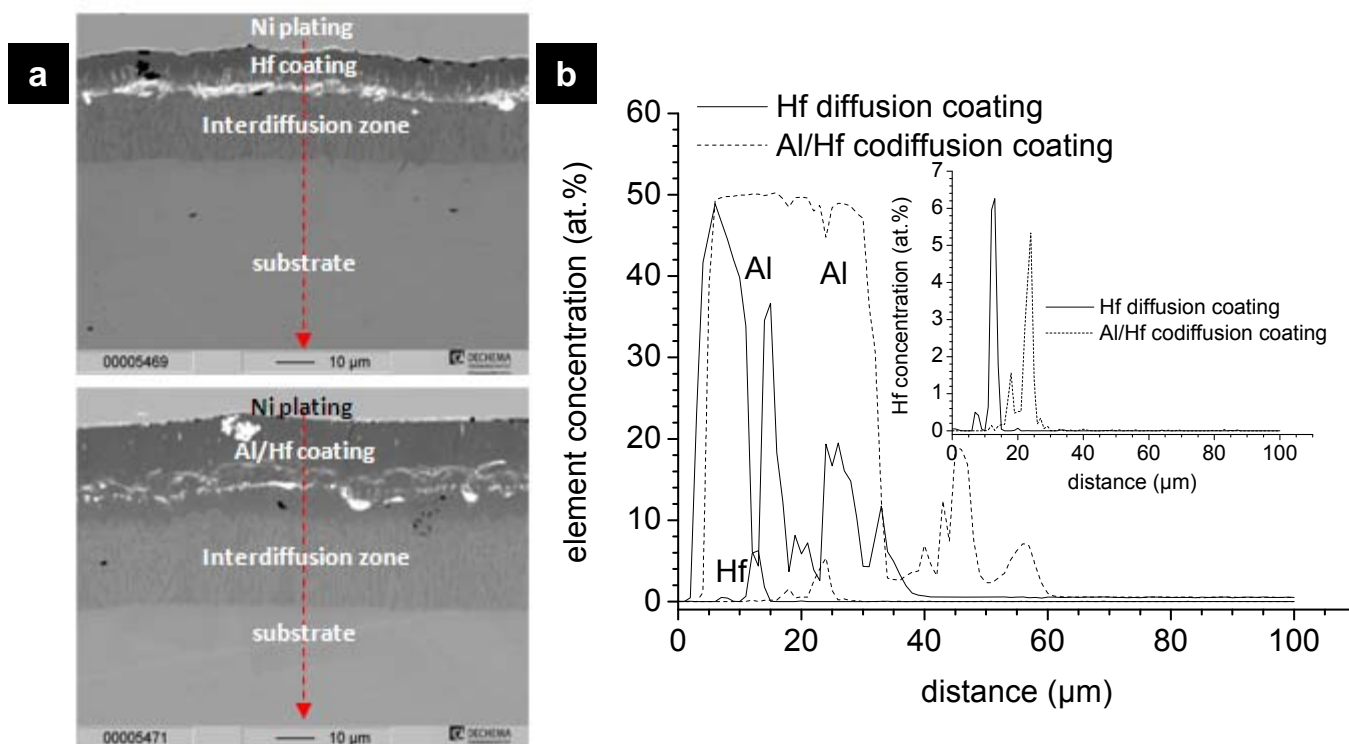


Abbildung 34: a) BSE-Bild und b) ESMA Linienscan durch die Mitte des Querschnitts einer mit Hf und Al/Hf beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4958 ($T = 1000^{\circ}\text{C}$, $t = 4\text{h}$).

Für die mechanischen Untersuchungen des ifw wurden Zug- und Kriechproben am DFI mit Al beschichtet. Tabelle 7 zeigt die auf den verschiedenen Behandlungen (Beschichtung/Auslagerung/Zugversuch) und Probensorten beruhende Probenmatrix.

Tabelle 7: Probenmatrix.

	Werkstoff und Beschichtung								
	1.4841			1.4958			2.4633		
	Auslagerung + Zugversuch		Zugversuch	Auslagerung + Zugversuch		Zugversuch	Auslagerung + Zugversuch		Zugversuch
	Unbeschichtet	Beschichtet	Beschichtet	Unbeschichtet	Beschichtet	Beschichtet	Unbeschichtet	Beschichtet	Beschichtet
Ungeschweißt	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Laser	X	X	X	X	X	X	X	X	X
Laser + Zusatz	X	X	X	X	X	X	X	X	X
MIG	X	X	X	X	X	X	X	X	X

Beruhend auf den Auslagerungs- als auch den Zugversuchen stellte sich die Werkstoff/Schicht/Schweißnaht-Kombination, bestehend aus dem Werkstoff 1.4958, einer Al-Diffusionsschicht und einer Laserschweißnaht mit Zusatzwerkstoff (NiCr22Co12Mo9), am geeignetsten heraus. Daher wurden Kriechproben mit diesen Parametern hergestellt sowie eine Brennkammer (Abbildung 35)

Die Zug- und Kriechproben (Abbildung 36) wurden vorher sandgestrahlt und mit Aceton im Schallbad gereinigt. Die Proben wurden im Pulverpackverfahren 4 Stunden bei 1000°C beschichtet. Die Al-Pulverpackmischung besteht aus 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl, 98 Gew.% Al₂O₃, während die Al/Si-Pulverpackmischung aus 1 Gew.% Al, 10 Gew.% Si, 1 Gew.% NH₄Cl, 88 Gew.% Al₂O₃ besteht.

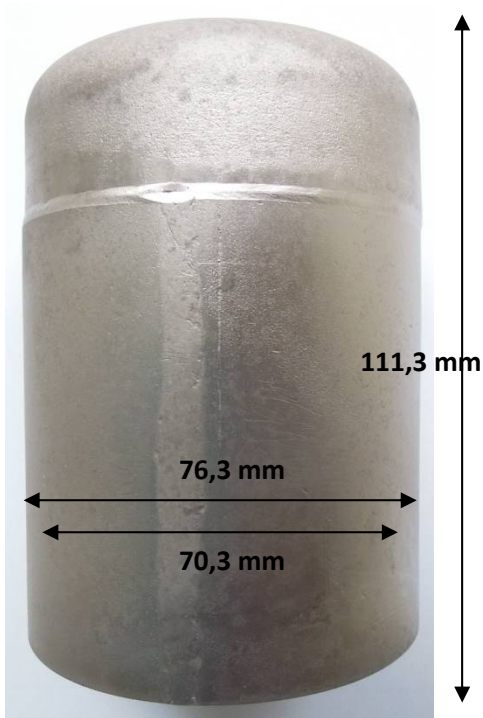
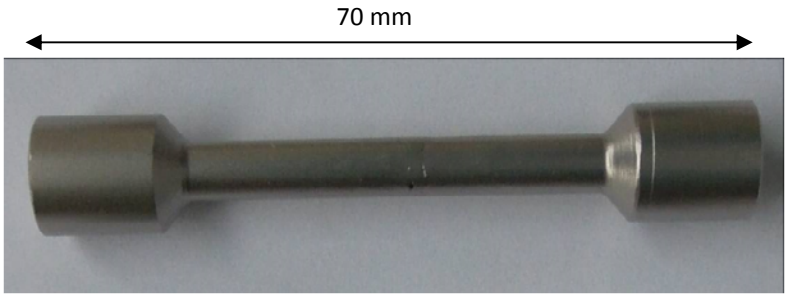


Abbildung 35: Foto einer beschichteten Brennkammer.



a)



b)

Abbildung 36: Foto einer a) Zug- und b) Kriechprobe mit jeweils einer Schweißnaht in der Mitte.

3.5 Thermozyklische Probenauslagerung mit anschließenden Zugversuchen zur Festlegung der geeignetsten Proben für die Kriechversuche → AP5, DFI und ifw

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Thermozyklischer Hochtemperaturkorrosionstest DFI	Die verschiedenen Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombinationen wurden in einer Brennkammeratmosphäre (51.6% N ₂ , 31.9% H ₂ O, 13.3% CO ₂ , 3.2% O ₂) bei 1000°C, 1000 Stunden zyklisch ausgelagert (250 Zyklen)
Nachuntersuchung zur Identifikation der Korrosionsmechanismen DFI	Metallografische (Lichtmikroskop) und mikroanalytische Untersuchungen (REM, ESMA) wurden an Proben aller Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombinationen durchgeführt
Durchführung der Zugversuche ifw	Die Zugversuche wurde als Auswahlhilfe für die beste Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombination eingesetzt
Gefügeuntersuchungen ifw	Die Gefügeuntersuchung wurde als Auswahlhilfe für die beste Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombination eingesetzt
Bewertung und Ranking durch Gegenüberstellung DFI	Auf Basis der Ergebnisse der metallografischen und mikroanalytischen Untersuchungen wurden die verschiedenen Werkstoff-Schweißnaht-Schicht-Kombinationen unter den drei Aspekten Mechanik, Korrosion und Wirtschaftlichkeit verglichen und die geeignetste Kombination für den Bau einer Reformerbrennkammer ausgewählt
Neuaufbau gleichartiger Proben wie die "beste Probe" für die Kriechversuche ifw	Nach der Bewertung der Werkstoffe, dem Fügeverfahren und dem Beschichtungssystem wurden gleichartige Proben hergestellt

DFI:

Zugproben der in Tabelle 7 angegebenen Probenmatrix wurden mit den verschiedenen Werkstoff-, Diffusionsschicht- und Schweißnahtkombinationen in einer Brennkammeratmosphäre (51.6% N₂, 31.9% H₂O, 13.3% CO₂, 3.2% O₂) bei 1000°C 1000 Stunden zyklisch ausgelagert (250 Zyklen). Dafür wurde ein Versuchsstand zur Simulation realitätsnaher Bedingungen, wie sie in Reaktoren, Wärmeübertragern und Brennern vorkommen, gemäß der ISO-Norm 13573:2012 aufgebaut. Die zu untersuchenden Zugproben haben die Abmessungen 150×20×2 mm³ (Abbildung 36 a). Die Zugproben befinden sich in einem Quarzglasrohr, das mit einem synthetischen Brennerkammergas

durchströmt wird. Ein in seiner Position beweglicher, elektrisch beheizter Ofen ($T = 1000^{\circ}\text{C}$) erlaubt programmgesteuert die Darstellung von Heiz und Abkühlperioden. Die Haltezeit bei 1000°C dauert 4 Stunden, während die Haltezeit bei Raumtemperatur 1 Stunden dauert. Die Aufheizzeit beträgt 20 Minuten, während die Abkühlzeit 50 Minuten beträgt. In Abbildung 37 ist der Versuchsstand schematisch dargestellt.

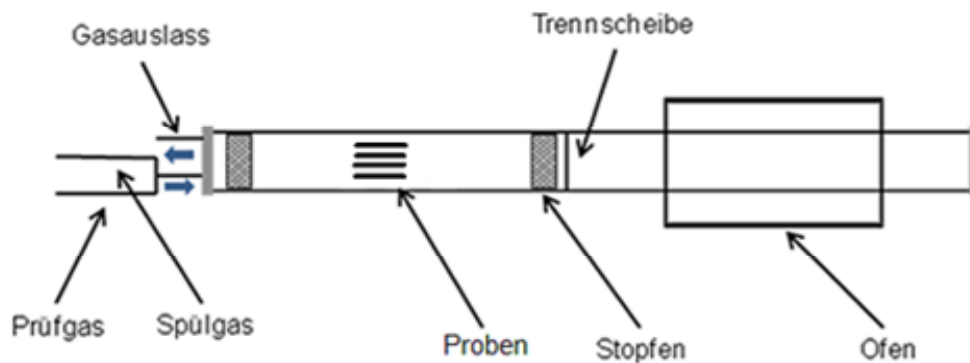


Abbildung 37: Schematische Darstellung des Versuchsstands für die thermozyklischen Auslagerungsversuche.

Abbildung 38 vergleicht die Massenänderungskinetik der Werkstoffe während der thermozyklischen Auslagerung. Ein Vergleich der Massenänderungskinetik der Al-beschichteten Proben der austenitischen Werkstoffe 1.4841 und 1.4958 mit den unbeschichteten Proben zeigt, dass die Al-Beschichtung einen signifikanten Unterschied in der Massenänderungskinetik ausmacht. Während die beschichteten Werkstoffe eine parabolische Massenänderungskinetik zeigen, werden bei den unbeschichteten Proben starke Massenabnahmen gemessen, was auf das Auftreten von Oxidschichtabplatzungen (aufgrund des zyklischen Betriebs) und Abdampfung der eigentlich schützenden Cr_2O_3 -Oxidschicht. Bei unbeschichteten Werkstoffen mit einem niedrigen Al- und genügend hohen Cr-Gehalt wird bevorzugt Cr_2O_3 in oxidierender Atmosphäre als Oxidschicht gebildet, da reagiert es bei den hohen Auslagerungstemperaturen zu gasförmigen, metastabilen Verbindungen. Cr_2O_3 entwickelt messbare Dampfdrücke und aufgrund der in der Brennkammer enthaltenen Kombination aus Sauerstoff und Wasserstoff wird flüchtiges Chrom(oxy)hydroxid gebildet.

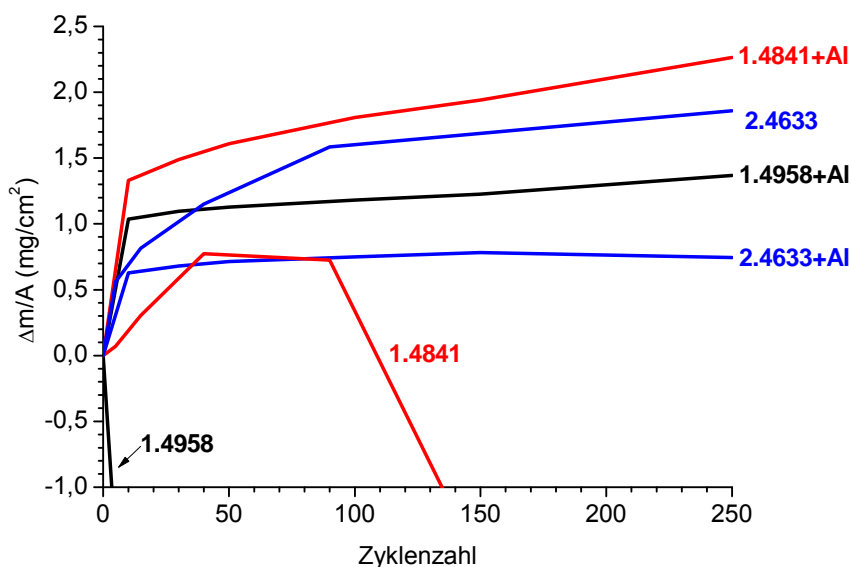


Abbildung 38: Massenänderungskinetik der bei 1000°C in einer Brennkammeratmosphäre ausgelagerten Zugproben .

Die Auslagerungsversuche mit Proben des Werkstoffs 2.4633 dienten zum Vergleich. Hier ist sowohl beim Al-beschichteten als auch beim unbeschichteten Werkstoff eine parabolische Massenänderungskinetik zu sehen. Die Schweißnaht in der Zugprobenmitte hat keinen sichtbaren Einfluss auf die Massenänderungskinetik der Werkstoffe. Dies hängt damit zusammen, dass die Oberfläche der Schweißnaht, gemessen an der Gesamtoberfläche der Zugproben, nur einen geringen, zu vernachlässigenden Teil ausmacht. Massenänderungskinetikkurven alleine sind für eine Auswertung und einen Vergleich der getesteten Werkstoff/Schweißnaht/Schicht-Kombinationen nicht ausreichend. Daher wurden im Anschluss an die Auslagerungsversuche metallografische und mikroanalytische Untersuchungen an den Proben vorgenommen.

Der zweite Arbeitsschritt beinhaltete die metallografische und mikroanalytischen Nachuntersuchungen der ausgelagerten Proben. Diese zeigen, dass die Diffusionsschichten die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der Werkstoffe deutlich verbesserten.

Beim unbeschichteten Werkstoff 1.4841 besteht die Oxidschicht aus Cr_2O_3 , wie in Abbildung 39 zu sehen ist. Im Werkstoffinneren tritt Korngrenzenoxidation auf, was die mechanischen Eigenschaften deutlich verschlechtert. Bei der Al-beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4841 ist eine deckende Al_2O_3 -Schicht (10µm Dicke) zu sehen. Die ESMA-Elementverteilungsbilder (Abbildung 39 d) und der ESMA-Linienscan (Abbildung 39 f) zeigen eine Al-Verarmung unterhalb der Al_2O_3 -Schicht, da während der Auslagerung das Al zur Bildung der Al_2O_3 -Schicht aus der Diffusionsschicht zur Werkstoffoberfläche auswärts

diffundiert. 15µm unterhalb der Oxidschicht befindet ein kleines Al-„Restreservoir“, das zur Bildung des Al₂O₃ zur Verfügung steht.

Bei der unbeschichteten Probe des Werkstoffs 1.4958 ist anhand des BSE- und des ESMA-Elementverteilungsbild zu sehen (Abbildung 40 a,c), dass sich eine Eisenoxidschicht mit einer darunterliegenden Chromoxidschicht bildet. Auch hier tritt Korngrenzenoxidation auf. Die ESMA-Linienscans zeigen, dass es sich bei der Eisenoxidschicht um Fe₃O₄ handelt (Abbildung 40 e). Ähnlich zum Al-beschichteten Werkstoff 1.4841, bildet sich auch beim Al-beschichteten Werkstoff 1.4958 eine deckende Al₂O₃-Schicht, welche im Vergleich zur Al₂O₃-Schicht des beschichteten Werkstoffs 1.4841 dünner ist (4µm) (Abbildung 40 b,d). Unter der schützenden Al₂O₃-Schicht befindet sich auch hier eine aluminiumverarmte Zone von ca. 12µm. Das Al-„Restreservoir“ hat eine Dicke von 25µm mit einer Al-Konzentration von 33 at.%, welches weiterhin zum Schutz des Werkstoffs dienen kann (Abbildung 40 f).

Die unbeschichtete Probe des Werkstoffs 2.4633 bildet eine Cr₂O₃-Schicht und darunterliegend eine nichtgeschlossene Al₂O₃-Schicht (Abbildung 41 a,c,e). Beim Al-beschichteten Werkstoff bildet sich eine geschlossene Al₂O₃-Schicht, darunterliegend ein Al-Reservoir (120µm). Bei einer Tiefe von 140 µm bildet sich eine Chromcarbid-Zone (Abbildung 41 a,c,e).

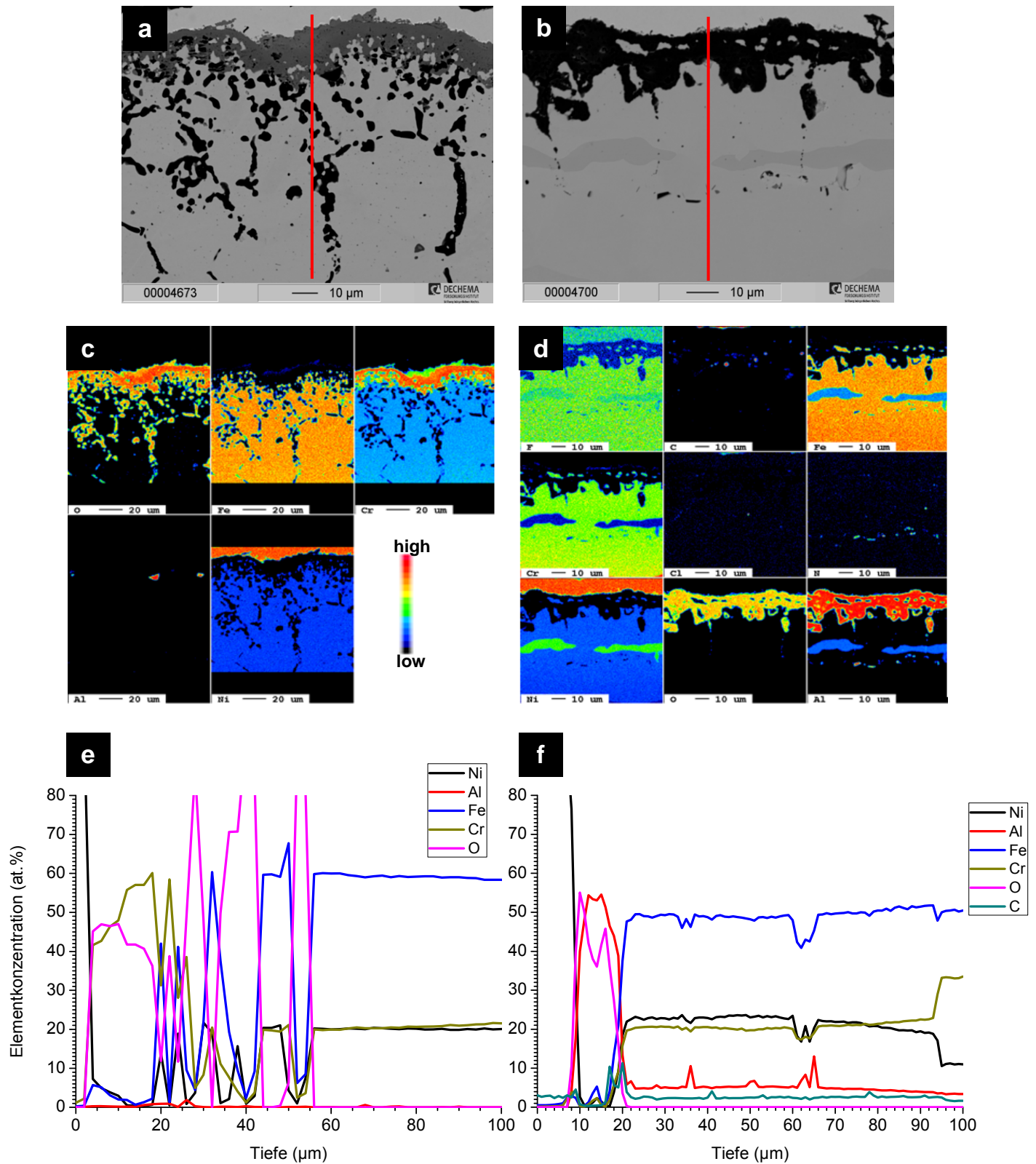


Abbildung 39: a), b) BSE-Bild c), d) ESMA-Elementverteilungsbild und e), f) ESMA-Linienscan einer a, c, e) unbeschichteten und b, d, f) mit Al beschichteten Probe des Werkstoffs 1.4841 nach 250 Zyklen bei 1000°C in einer Brennkammeratmosphäre.

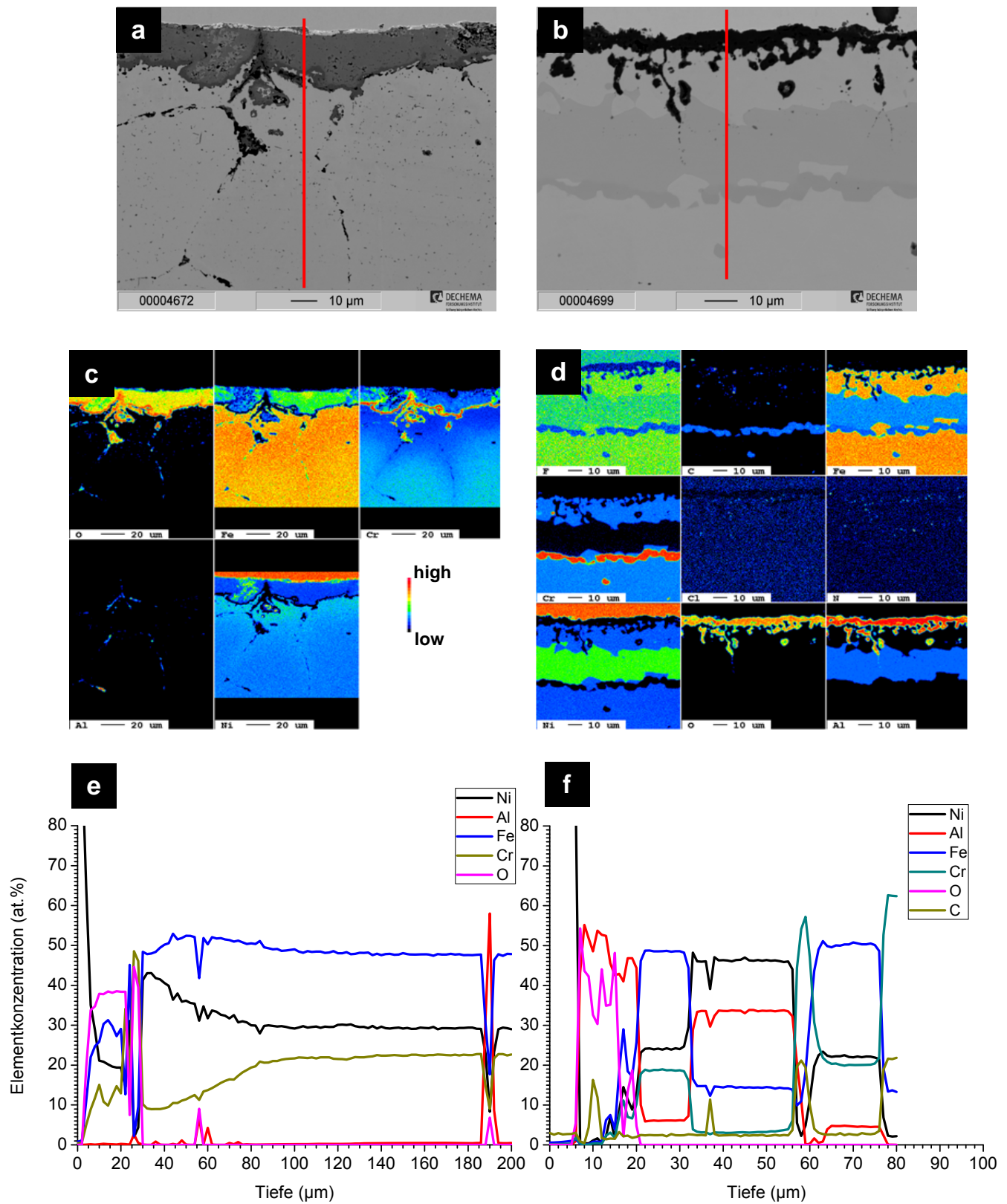


Abbildung 40: a), b) BSE-Bild c), d) ESMA-Elementverteilungsbild und e), f) ESMA-Linienscan einer a, c, e) unbeschichteten und mit Al beschichteten Probe des Werkstoffes 1.4958 nach 250 Zyklen bei 1000°C in einer Brennkammeratmosphäre.

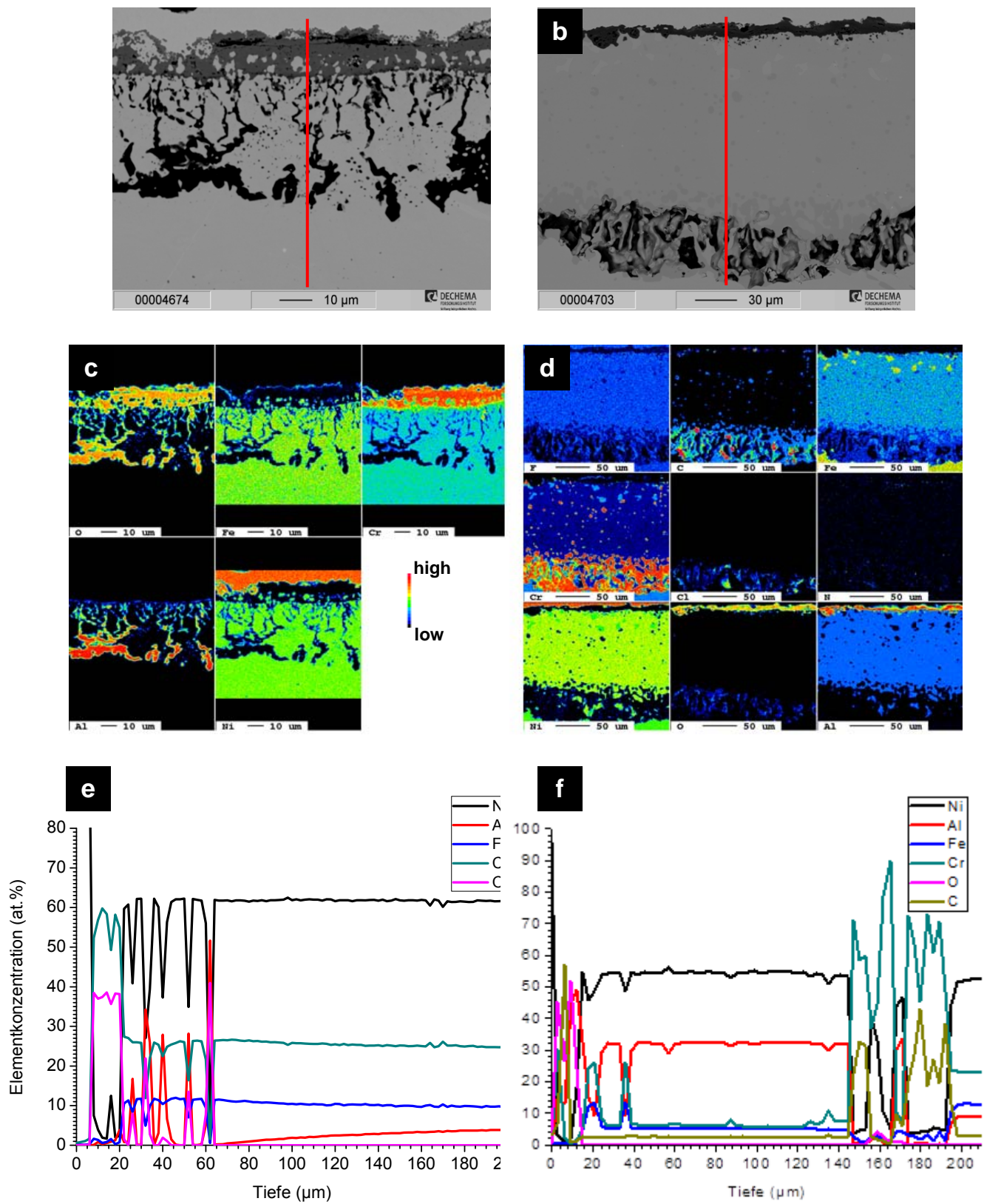


Abbildung 41: a), b) BSE-Bild c), d) ESMA-Elementverteilungsbild und e), f) ESMA-Linienscan einer a, c, e) unbeschichteten und mit Al beschichteten Probe des Werkstoffes 2.4633 nach 250 Zyklen bei 1000°C in einer Brennkammeratmosphäre.

Zum Vergleich der Al- und Al/Hf-Diffusionsschichten wurden Proben des Werkstoffs 1.4958 mit einer Al- und einer Al/Hf-Schicht beschichtet und in einer Brennkammeratmosphäre (51.6% N₂, 31.9% H₂O, 13.3% CO₂, 3.2% O₂) für 140 Stunden bei 1000°C thermozyklisch (140 Zyklen) ausgelagert. Die Massenänderungskinetik (Abbildung 42) zeigt, dass bei der Al-beschichteten Probe nach 10 Zyklen eine Massenabnahme zu beobachten ist, was auf das Auftreten von Abplatzungen hinweist. Bei der Al/Hf-beschichteten Probe ist hingegen ein parabolisches Oxidschichtwachstum zu beobachten. Die lichtmikroskopischen Bilder der Querschliffe zeigen, dass bei der Al-beschichteten Probe Oxidation entlang von Rissen in der Schicht aufgetreten ist, während bei der Al/Hf-beschichteten Probe sich eine deckende Oxidschicht gebildet hat.

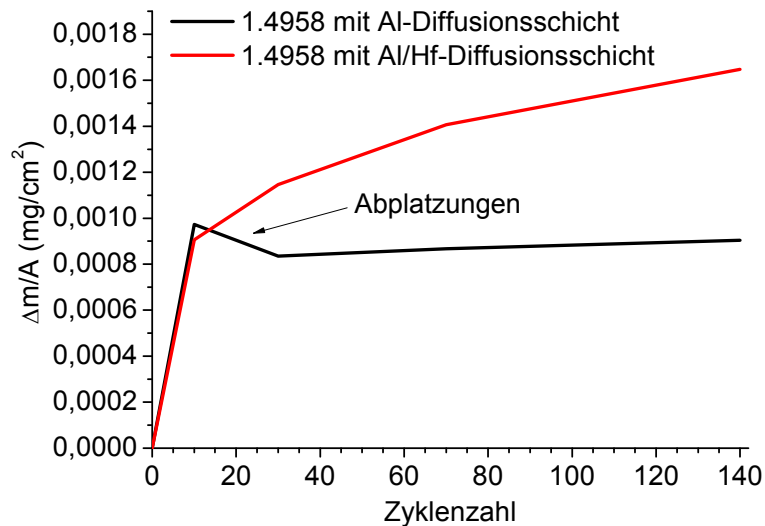


Abbildung 42: Massenänderungskinetik der bei 1000°C in einer Brennkammeratmosphäre ausgelagerten Proben des Werkstoffs 1.4958 mit einer Al- und einer Al/Hf-Diffusionsschicht.

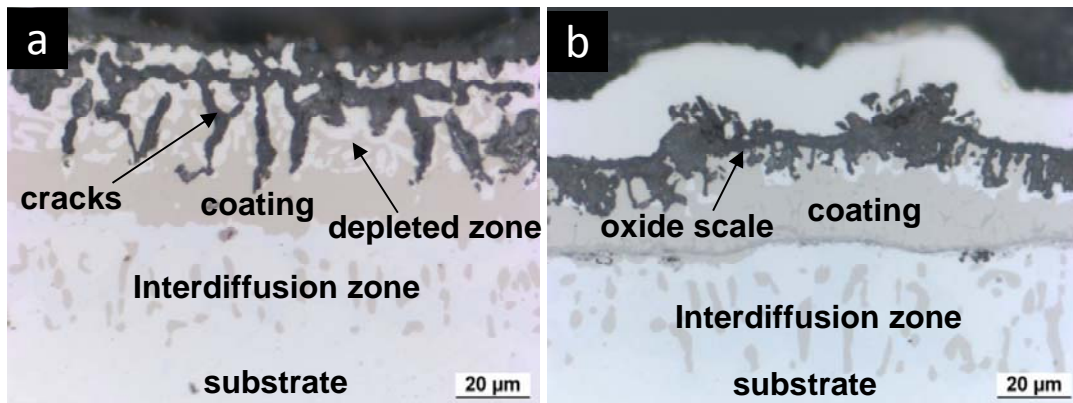


Abbildung 43: Probenquerschliffe der bei 1000°C in einer Brennkammeratmosphäre (3% O₂, 52% N₂, 32% H₂O, 13% CO₂) ausgelagerten Proben des Werkstoffs 1.4958 mit einer a) Al- und einer b) Al/Hf-Diffusionsschicht.

ifw:

Auf Basis der in den Kapitel 3.2-3.4 dargestellten Ergebnisse wurden die Proben für die thermozyklische Auslagerung mit und ohne Werkstoff/Schicht-Kombination, als auch für die Kriechversuche, hergestellt. Zunächst erfolgte die Untersuchung der ungeschweißten Proben. Die unterschiedlichen Schädigungspotenziale konnten anhand einer ersten Gegenüberstellung zur Tauglichkeit der Grundwerkstoffe und der Werkstoff/Schicht-Kombination für die Hochtemperaturanwendung durchgeführt werden. Aus den Zugversuchen (siehe Abbildung 44) ging hervor, dass die unbeschichteten Werkstoffe nach den Korrosionstests an mechanischer Festigkeit verlieren. Durch das Aufbringen der Beschichtung und den damit verbunden Wechselwirkungsmechanismen im Werkstoff kommt es zu einer Abnahme der Bruchdehnung um bis zu 15%. Die Steigerung der Zugfestigkeit ist minimal. Nach der Beschichtung wurden diese Proben ebenfalls einem Hochtemperaturkorrosionstest unterzogen und zeigten anschließend einen signifikanten Anstieg der Bruchdehnung um bis zu 15% bei den Werkstoffen 1.4958 und 2.4633. Der Grund dafür, konnte bis zum Abschluss des Projektes nicht abschließend geklärt werden, hängt jedoch sicher mit den Alterungsprozessen in der Aluminidschicht der Randzone zusammen.

Anhand des Vergleichs mit und ohne Werkstoff/Schicht-Kombination sind nur beim 1.4851 signifikante Unterschiede im Festigkeitsverhalten festzustellen. Die Festigkeitssteigerung und der Abfall der Bruchdehnung sind durch verschiedene Gefügestrukturen über den gesamten Querschnitt erklärbar.

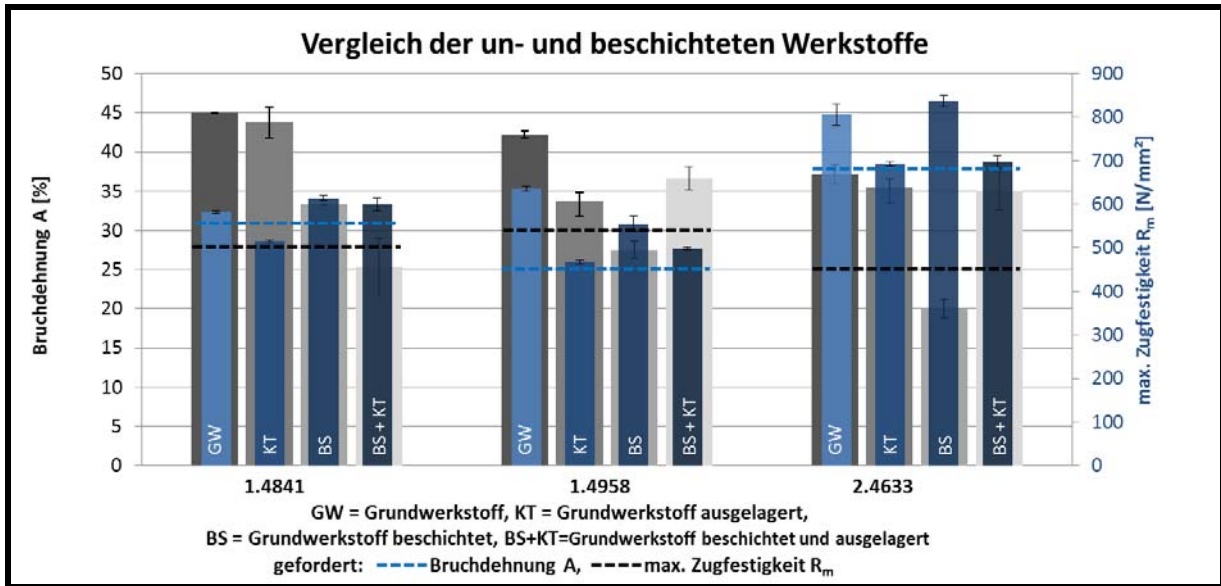


Abbildung 44: Vergleich der mechanischen Kennwerte der un- und beschichteten Werkstoffe

ifw:

Entsprechend der Bruchkantenanalyse (siehe Tabelle 8) ergibt sich für den unbeschichteten Werkstoff ein Sprödbbruchverhalten infolge eines sehr grobkörnigen Gefüges. Durch den thermozyklischen Betrieb und den daraus resultierenden Korrosionsangriff, welcher primär über die Korngrenzen erfolgt, kommt es zu Abplatzungen. Zurückzuführen sind diese auf die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Grundwerkstoff und der Chromoxidschicht. Das Cracken der Oberfläche führt zur Abnahme der mechanischen Festigkeit.

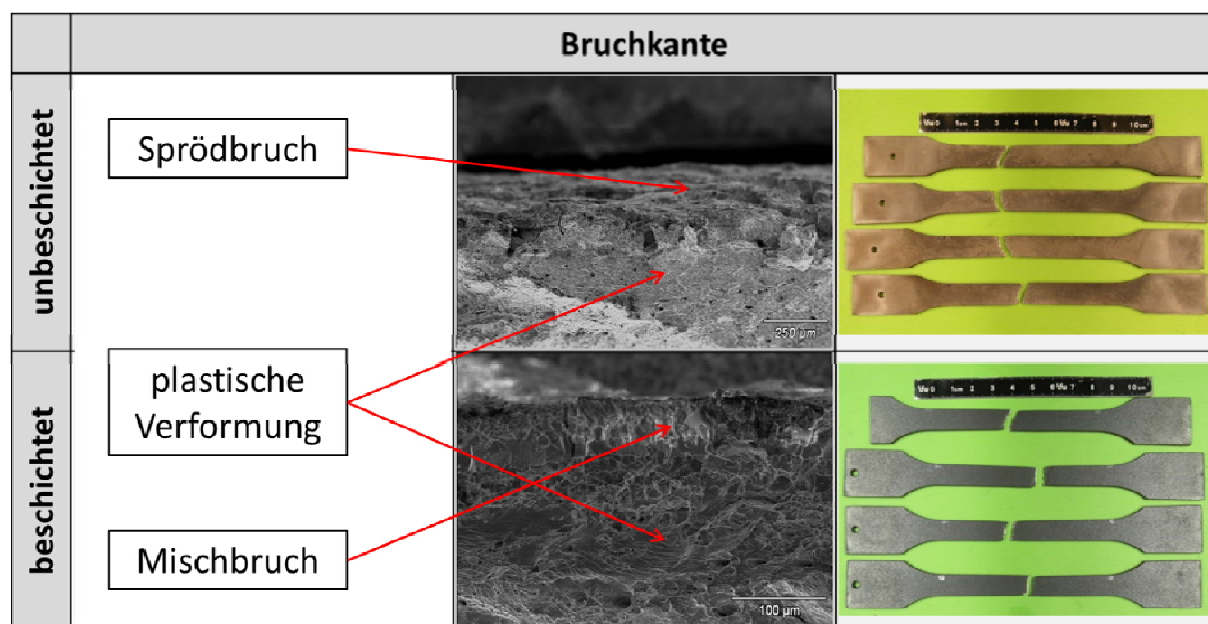


Tabelle 8: Bruchkantenanalyse des un- und beschichteten Werkstoffs

Tabelle 9 zeigt eine deutlich Rissbildung (Korngrenzenoxidation) bei allen unbeschichteten Werkstoffen. Beim ausgelagerten 1.4841 sind innerhalb des Werkstoffes Inhomogenitäten mit örtlich veränderter Legierungszusammensetzung zu erkennen, welche die Lebensdauer des Bauteils bei dynamischer Belastung verkürzen. Nach dem Aufbringen der Al-Diffusionsschicht findet der Korrosionsangriff nur äußerlich statt bis das Al-Reservoir aufgebraucht ist. Durch die hohen Temperaturen während des Beschichtungsprozesses kommt es im Oberflächenbereich zum Kornwachstum und Umwandlung der Walzstruktur im Aluminid, was die Abnahme der Bruchdehnung erklärt. Die Schädigung der Werkstoffoberfläche, nach der thermozyklischen Auslagerung, ist bei 1.4958 massiver als beim hitzebeständigen 1.4851. Nach dem Aufbringen einer Al-Beschichtung konnte die Widerstandsfähigkeit soweit gesteigert, das ein Rest des Al-Reservoirs nach der

Auslagerung, noch vorhanden war. Bei der Nickelbasislegierung wurde die interne Oxidation durch die Beschichtung minimiert.

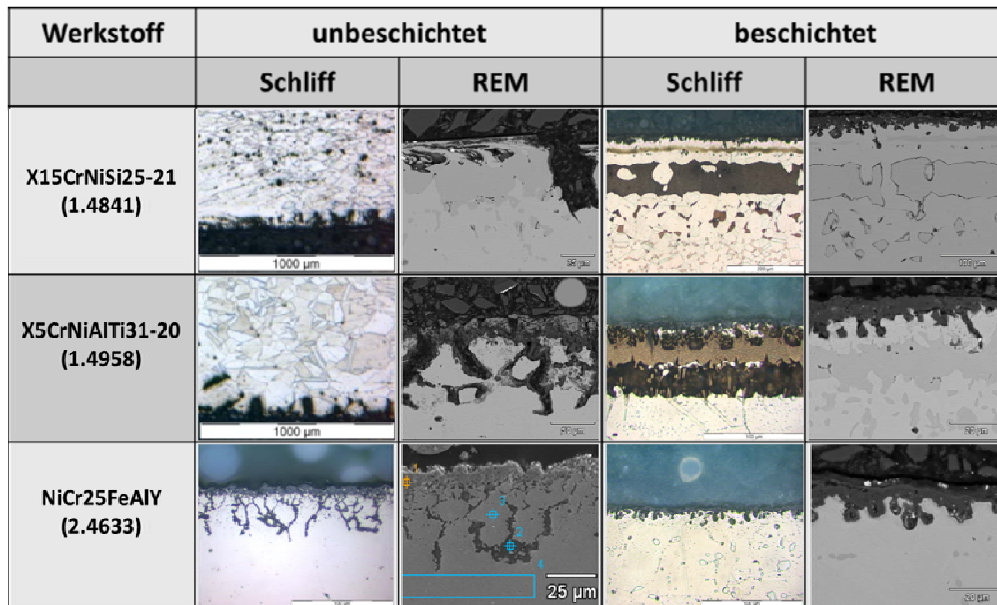


Tabelle 9: Querschliffe un- und beschichtete Proben nach der Auslagerung

Zusammenfassend bedeutet dies unter Beachtung der Ergebnisse aus den Schweißuntersuchungen, dass die Beschichtung des Werkstoffes notwendig ist, um die Lebensdauer deutlich zu steigern. In früheren Langzeituntersuchungen stellte die Schweißnaht eine der Schwachstellen der Reformerbrennkammer dar. Durch den Einsatz des Laserstrahlschweißens mit Zusatzwerkstoff konnte die Gefahr des Versagens der Naht, unter zyklischer Temperaturbelastung deutlich gesenkt werden. Anhand des Vergleichs der geschweißten beschichteten Verbindungen wird der Einsatz des 1.4958 oder der Nickelbasislegierung vorgesehen. Jedoch sollte der Kostenfaktor für die einzelnen Werkstoffe und den Beschichtungsprozess berücksichtigt werden.

DFI:

Auf Basis der Ergebnisse der metallografischen und mikroanalytischen Untersuchungen wurden die verschiedenen Werkstoff/Schweißnaht/Schicht-Kombinationen unter den drei Aspekten Mechanik, Korrosion und Wirtschaftlichkeit verglichen und die geeignetste Kombination für den Bau einer Reformerbrennkammer ausgewählt. Es wurde entschieden die Brennkammer ausschließlich mit Al zu beschichten, da bereits Al die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe deutlich verbesserte und deutlich günstiger als Hf ist.

3.6 Parallele Durchführung von Kriechversuchen unter isothermer und thermozyklischer Prozessführung an der geeignetsten geschweißten, beschichteten Probe → AP6, DFI

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Aufbau der Versuchsapparatur für die Kriechversuche; Erstellung des Messplans	Die Versuchsapparatur wurde aufgebaut. Mögliche Aufheiz- und Abkühlkurven wurden eingestellt und getestet
Isothermer Kriechversuch mit 4 verschiedenen Gewichten	Konnte wegen Verzögerungen im Projektverlauf und Sanierungsarbeiten am DFI nicht durchgeführt werden. Stattdessen wurde ein theoretisches Modell zur Lebensdauervorhersage entwickelt.
Thermozyklischer Kriechversuch mit 4 verschiedenen Gewichten	

Um die wirkenden Schädigungsmechanismen an den Bauteilen zu simulieren wurde ein Zeitstandversuchsstand aufgebaut. Dabei sollen in einer Brennkammeratmosphäre (51.6% N₂, 31.9% H₂O, 13.3% CO₂, 3.2% O₂) zunächst einmal in einem Kriechversuch und parallel dazu in einem Kriechversuch mit zyklischem Temperaturverlauf Kriechproben bei 1000°C unter vier verschiedenen Belastungen jeweils getestet werden. Der „isotherme“ Kriechversuch soll als Vergleich dienen, um die Auswirkungen des zyklischen Temperaturverlaufs, so wie er im Realbetrieb vorkommt, zu beobachten.

Im Zeitstandversuch wird eine Probe statisch unter konstanter, hoher Temperatur belastet und dabei die Dehnung über der Beanspruchungszeit gemessen. Die gemessene Dehnung zeigt dabei einen charakteristischen Verlauf, der als Kriechkurve bezeichnet wird. Als Ergebnis sollte im Zeitstandversuch die Zeitdehngrenze ermittelt werden.

Die zu untersuchende Probe wird in eine Einspannvorrichtung eingespannt und befindet sich in einem Quarzglasrohr, das vom Brennkammerngas durchströmt wird. Im thermozyklischen Kriechversuch werden durch einen ausklappbaren elektrisch beheizten Ofen programmgesteuert die Heiz und Abkühlperioden dargestellt. Abbildung 45 zeigt den Versuchsstand und den schematischen Aufbau. Die Vorrichtung ist an einen Wegmesser gekoppelt. Dieser besteht aus einem Stift, der sich je nach Ausdehnung oder Komprimierung der Kriechprobe verschiebt. Diese Verschiebung wird durch den Sensor gemessen.

Die Kriechproben sollten sowohl im isothermen- als auch im thermozyklischen Kriechofen bei vier Lasten ausgelagert werden, um den Verlauf der Zeitdehngrenze in Abhängigkeit der Zeit zu bestimmen. Die Zeitdehngrenze ist die bei bestimmter Prüftemperatur ertragbare Spannung, die nach einer bestimmten Beanspruchungsdauer zu einer festgelegten plastischen Dehnung führt. Die Beanspruchungsdauern bei vier verschiedenen Spannungen sollen ermittelt werden. Die festgelegte plastische Dehnung beträgt 1%.

Durch einen Vergleich des Zeitdehngrenzverlaufs für den isothermen und thermozyklischen Kriechversuch, können die Auswirkungen der Thermozyklen auf den Schädigungsmechanismus ermittelt werden.

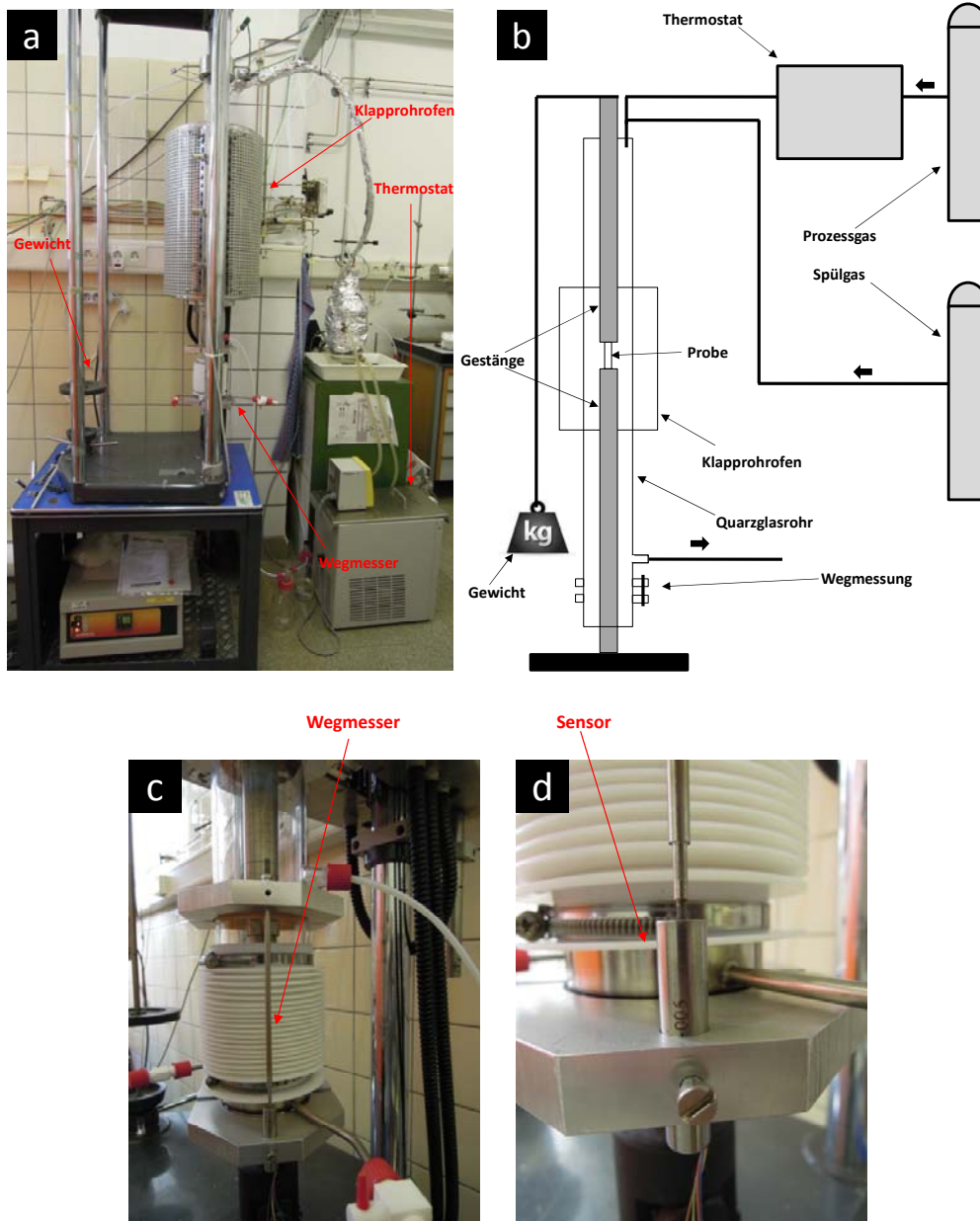


Abbildung 45: a) Foto des Zeitstandversuchsstands, b) schematischer Aufbau, c) Foto des Wegmessers des Versuchsstands und d) dessen Vergrößerung.

Zum Abschluss wurde der Temperaturverlauf für zwei Aufheizgeschwindigkeiten (10 und 25°C/min) und Abkühlvarianten der Proben für verschiedene Betriebszenarien gemessen (Abbildung 46). Die Aufheizgeschwindigkeit von Raumtemperatur auf 1000°C beim zugeklappten heißen Ofen beträgt 15 Minuten.

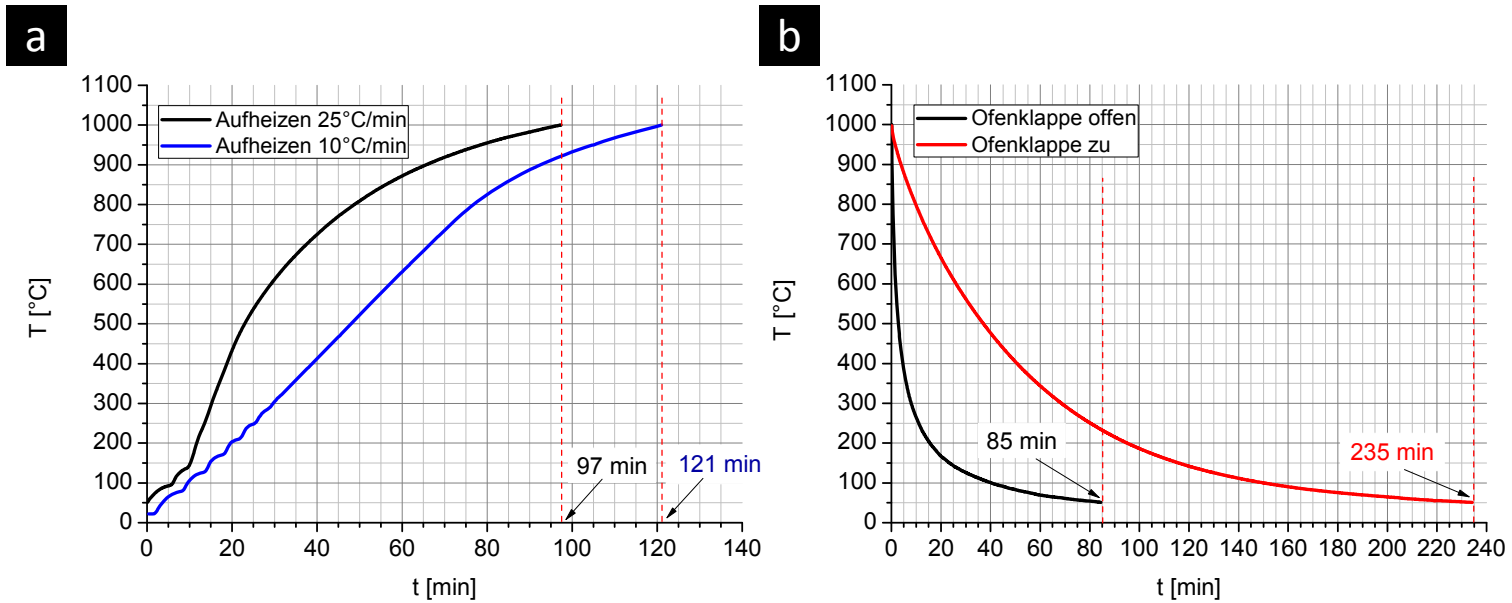


Abbildung 46: a) Aufheiz- und b) Abkühlkurven für verschiedene Betriebsformen des Ofens des Zeitstandversuchs.

3.7 Durchführung eines zyklischen Langzeitversuchs mit der beschichteten Brennkammer im realen System parallel zu den Probenversuchen → AP7, ZBT

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Austausch der Brennkammer im System	Es erfolgte ein Brennkammerneubau nach Ergebnissen der Werkstoffvalidierung
Peripherieanschluss und Inbetriebnahme des Reformersystems	Umsetzung erfolgt
Durchführung des Zyklentests bis zum Versagen bzw. maximal 12 Monate oder 1500 Zyklen	Umsetzung erfolgt in einem Zeitraum von 9 Monaten mit insgesamt 1300 Thermozyklen

Für die Durchführung des thermozyklischen Langzeitversuchs musste die bisher speziell zur Temperaturerfassung modifizierte Brennkammer ausgetauscht werden. Nach den Ergebnissen der Werkstoffvalidierung wurde aus dem Material 1.4958 mit Hilfe des Fügeverfahrens „Laserschweißen mit Zusatzwerkstoff“ eine neue Brennkammer hergestellt und mit optimierten Beschichtungsparametern alitiert.

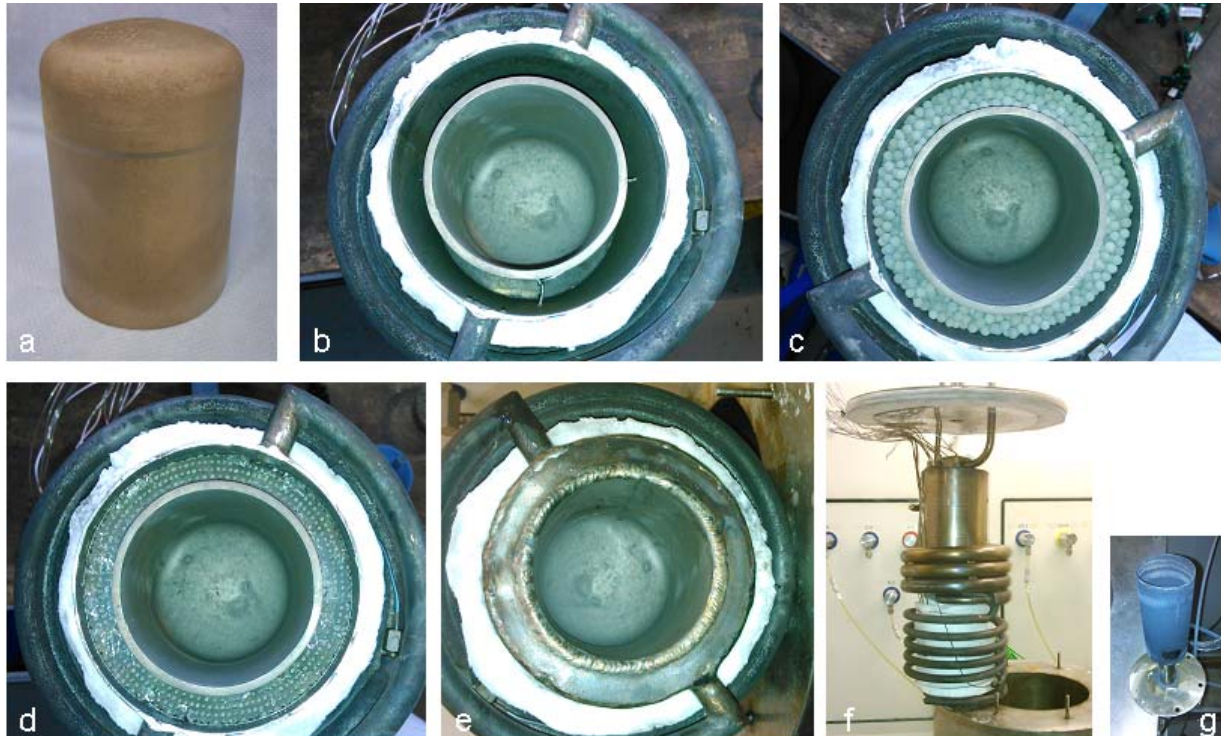


Abbildung 47: Zusammenbau des neuen Reformers: a) unbeschichtete Brennkammer, b) beschichtete Brennkammer bereits eingesetzt in Reaktor, c) Katalysatorfüllung des Reaktorringspalts, d) Siebboden zur Strömungsverteilung, e) Reaktorboden verschweißt, f) Gesamtsystem außerhalb Isolationshülle, g) Systembrenner

In Abbildung 47 werden die Schritte des Zusammenbaus anhand der Fotos erläutert. Auf Foto a) ist zunächst die unbeschichtete Brennkammer zu erkennen, während auf den folgenden Bildern schrittweise der Einbau der beschichteten Kammer dargestellt wird. Das auf Bild f) dargestellte Reformersystem wurde schließlich in seine Isolationshülle eingebracht und mit Hilfe der Teststandsperipherie initialisiert (Abbildung 48).



Abbildung 48: Reformersystem in Isolationshülle und Teststandsumgebung

Das initialisierte System war damit für den knapp neunmonatigen thermozyklischen Dauertest bereit. Es wurden Thermozyklen angestrebt, die eine möglichst schnelle Aufheizung bis 1000 °C Materialtemperatur am Brennkammerdeckel realisieren, aber auch eine rapide Abkühlung auf 50 °C gewährleisten konnten. Auf diese Weise sollte eine beschleunigte Bauteilalterung abgebildet werden. Diese Vorgehensweise fusst hauptsächlich darauf, dass die Hauptschädigung des Materials eine Folge der besonders beim Aufheizvorgang auftretenden hohen Bauteilspannungen ist. Diese Bauteilspannungen bewirken das Auf- und Abplatzen der schützenden Oxidschicht an der Oberfläche, so dass pro Zyklus eine neue Schutzschicht gebildet werden muss. Über die Zeit erschöpft dieser Vorgang das Reservoir an Aluminium im Werkstoff und die Aliterschicht kann nicht mehr aufrecht erhalten werden. Im Anschluss daran wird der Grundwerkstoff angegriffen, wodurch mit jedem Zyklus die Materialstärke im Zuge von noch großvolumigeren Abplatzungen abnimmt. Die herrschenden Kräfte aber bleiben gleich, so dass mit den geringen

Querschnitten die Bauteilspannungen immer mehr zunehmen bis sie irgendwann die Zugfestigkeit des Werkstoffs überschreiten und es zu einem Bauteilversagen kommt.

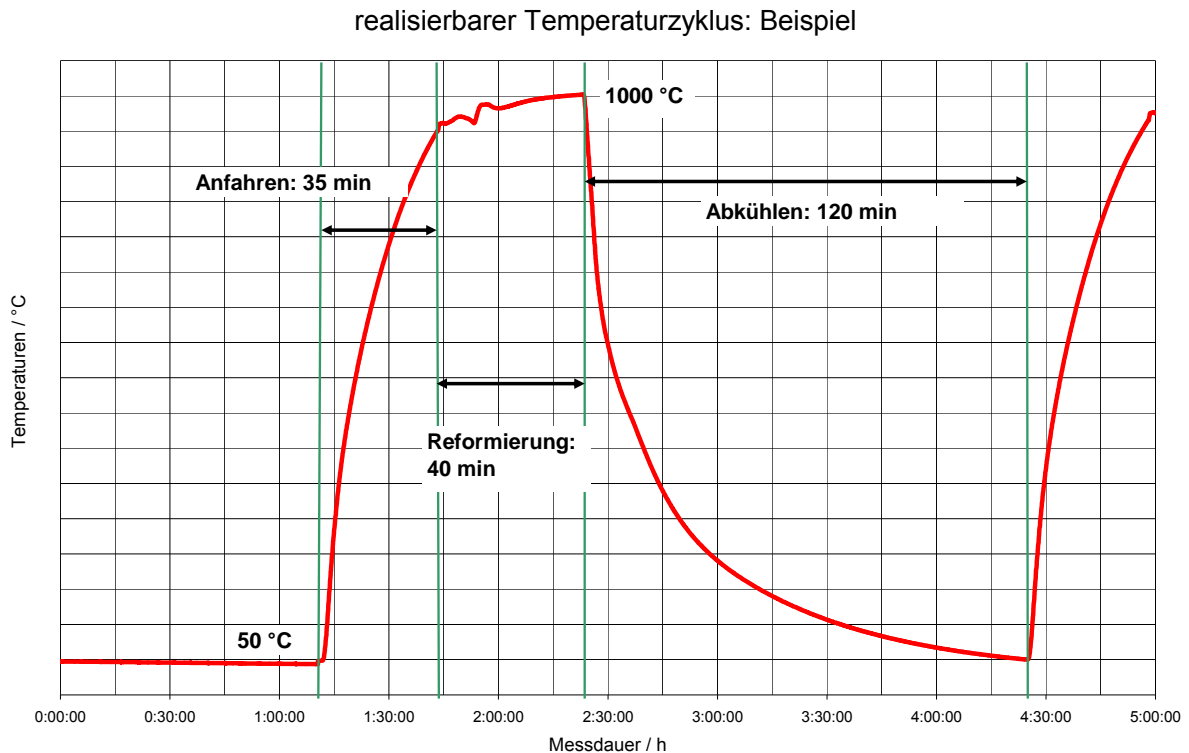


Abbildung 49: Beschreibung des wiederkehrenden Temperaturzyklus während des Dauertests

Diese Phänomene spielen im stationären Betrieb bei konstanter Temperatur keine große Rolle. Hier wird die Zugfestigkeit primär durch zeitabhängige Kriecheffekte herabgesetzt. Dies geschieht aber wesentlich langsamer als durch den Materialabtrag bei thermozyklischer Betriebsweise. Somit eignet sich für die beschleunigte Alterung ein thermozyklischer Test besonders gut.

Die im Langzeitversuch erhobene Anzahl an Thermozyklen bildet die Basis für eine Lebensdauerabschätzung des realen Systems. Dessen gesamte Betriebsdauer lässt sich dann abhängig von der Anzahl der real auftretenden Anfahrvorgänge grob hochrechnen. Eine genauere Betrachtung erfolgt in Kapitel 3.8.

3.8 Lebensdauerabschätzung des Bauteils durch Vergleich von Simulation und Realität → AP8, ZBT und DFI

<u>Angestrebte Ziele</u>	<u>Umsetzung</u>
Nachuntersuchung der Kriechproben und Begutachtung Brennkammer nach dem Einsatz	Die Brennkammer wurde metallografisch und mikroanalytisch nachuntersucht
Bewertung der Ergebnisse und Lebensdauerabschätzung	Zur Lebensdauerabschätzung wurden die Ergebnisse aus der gemessenen Massenkinetik und den metallografischen und mikroanalytischen Untersuchungen mit der simulierten Bauteilspannung kombiniert
Fazit und Abschlussbericht	Liegt vor

Nach etwa 1300 Thermozyklen in knapp neun Monaten konnte am ZBT festgestellt werden, dass das getestete Reformersystem immer noch die gleiche Dichtigkeit aufwies wie zu Beginn der Tests. Abbildung 50 zeigt einen Blick in das Brennkammerinnere.

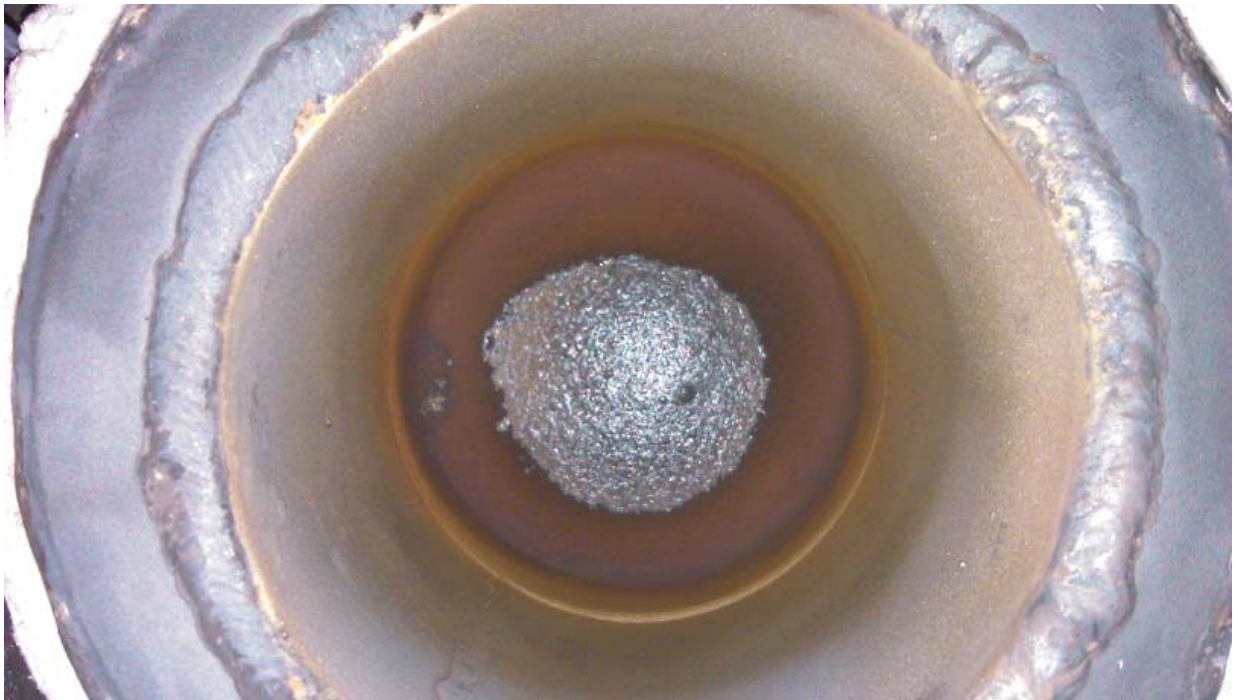


Abbildung 50: Innere der Brennkammer nach dem Dauertest mit 1300 Thermozyklen

Im ersten Arbeitsschritt des letzten Arbeitspakets wurde die im realen Betrieb eingesetzte Brennkammer zur Identifikation der Korrosionsmechanismen untersucht. Die Brennkammer besteht aus dem Werkstoff 1.4958 und ist mit einer Laserschweißnaht mit Zusatzwerkstoff

(NiCr22Co12Mo9) geschweißt. Vor dem Einsatz wurde die Brennkammer mit einer optimierten Al-Diffusionsschicht beschichtet.

Die makroskopischen Aufnahmen der Brennkammer nach 1300 Zyklen (4800 Stunden) zeigen eine Zunahme der Degradation hin zur Deckelmitte, an der Abplatzungen aufgetreten sind (Abbildung 51).

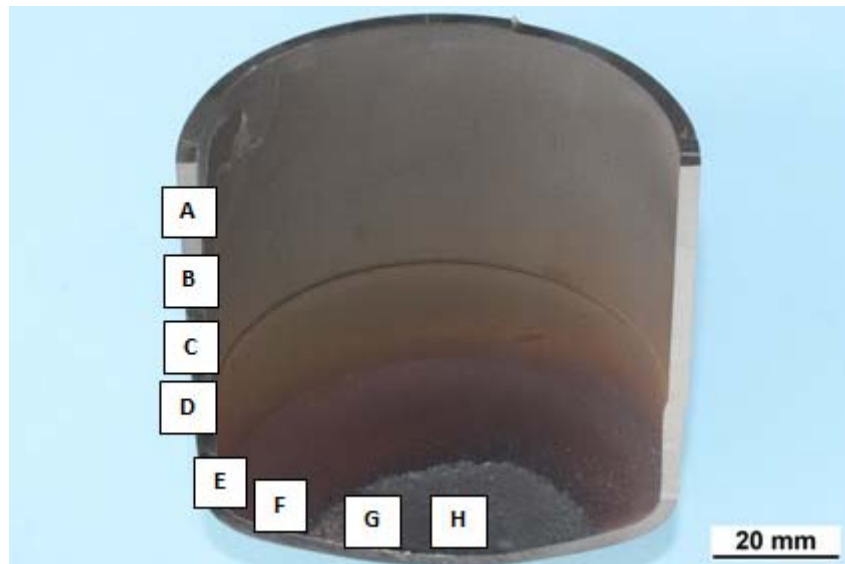
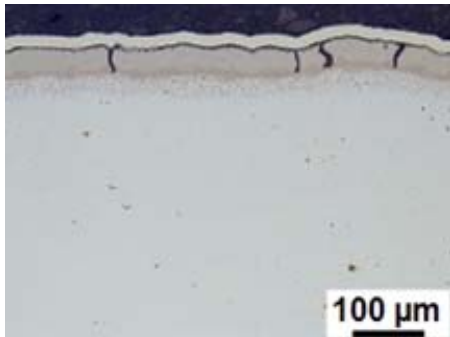


Abbildung 51: Makroskopische Aufnahme der geteilten, beschichteten Brennkammer nach dem Realbetrieb (1300 Zyklen).

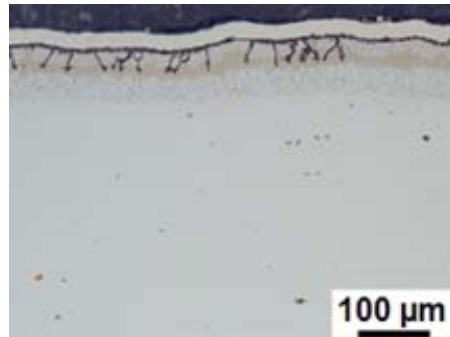
Auch die lichtmikroskopischen Untersuchungen der Querschliffe der Brennkammerabschnitte A bis H zeigen eine ungleichmäßige Korrosion des Bauteils aufgrund ungleichmäßiger Flammbeaufschlagung (Abbildung 51). Bei den Brennkammerabschnitten A bis F ist eine Al-Diffusionsschicht noch erhalten, jedoch gilt folgendes für die Diffusionsschicht und Rissbildung: Im Brennkammerabschnitt A ist die Diffusionsschicht (Diffusionsschichtdicke entspricht Al-Reservoir-Gehalt) am größten und sie weist die wenigsten Risse auf. Bei den Abschnitten B, C und D bleibt sowohl die Schichtdicke als auch die Rissdichte konstant. An den Stellen E und F nimmt die Diffusionsschichtdicke ab, während die Diffusionsschicht an den Stellen G und H (Deckelmitte) vollkommen aufgebraucht ist (Abbildung 52).

a



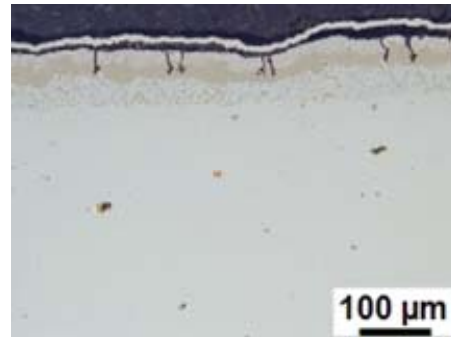
Bereich A
durchschnittliche Alitierung mit
oxidierten Rissen

b



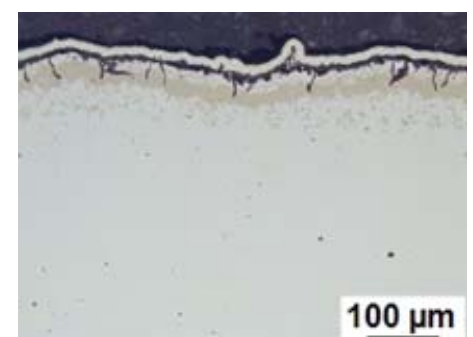
Bereich B

c

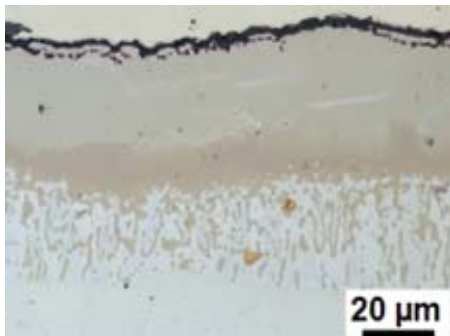


Bereich C

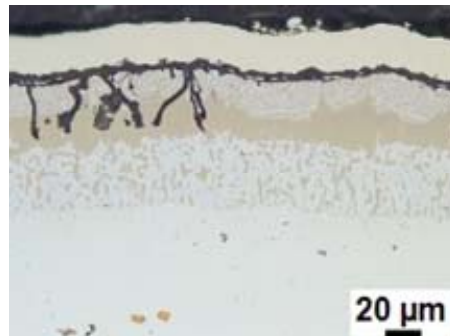
d



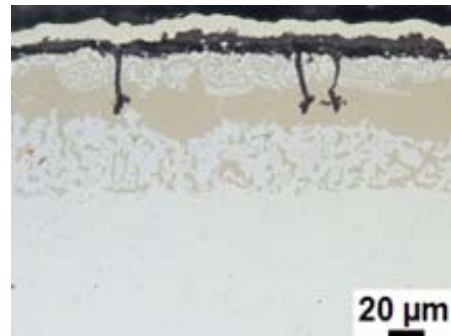
Bereich D



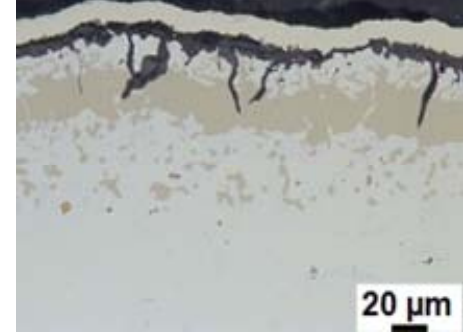
Bereich A
Oxidschichtdicke ca. 2-5 µm



Bereich B



Bereich C



Bereich D

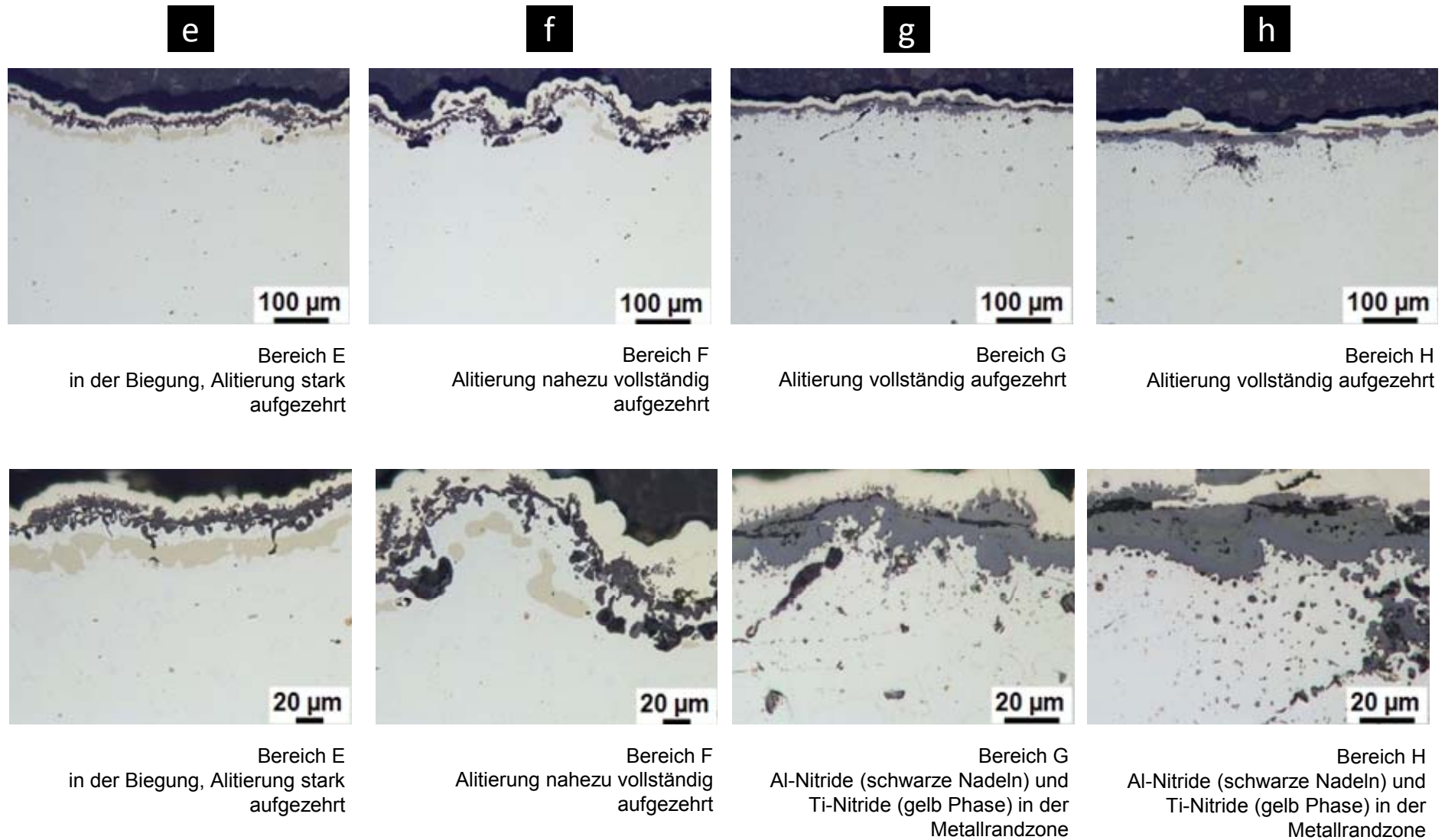


Abbildung 52: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschliffe der Brennkammerabschnitte.

Zur Bearbeitung eines Lebensdauermodells wurden zunächst die Massenkinetikkurven der thermozyklischen Probenauslagerung (250 Zyklen) des Werkstoffs 1.4958 (ohne und mit Beschichtung herangezogen → Abbildung 38, Abbildung 53b). Wie dort zu sehen, ist der Materialabtrag bei der Laborauslagerung am unbeschichteten Werkstoff linear, während bei den Massenkinetikkurven des beschichteten Werkstoffs bei der Laborauslagerung ein parabolischer Massenzuwachs zu sehen ist.

In Abbildung 53a) wurde die Massenkinetikkurven des beschichteten (blaue Linie) und unbeschichteten Werkstoffs 1.4958 (rote Linie) entsprechend extrapoliert. Dabei wurde die Massenänderung pro Flächeneinheit in einen relativen Materialabtrag umgeformt. Als weiterer Messpunkt wurde der Materialabtrag an der Brennkammer im Realbetrieb herangezogen (der größte Materialabtrag von ca. 17,5 % befindet sich in der Brennkammerdeckelmitte). Es ist durch die Extrapolation der roten Linie erkennbar, dass ein unbeschichteter Werkstoff 1.4958 rechnerisch nur 1073 Zyklen halten würde, bevor die komplette Materialstärke abgetragen worden wäre.

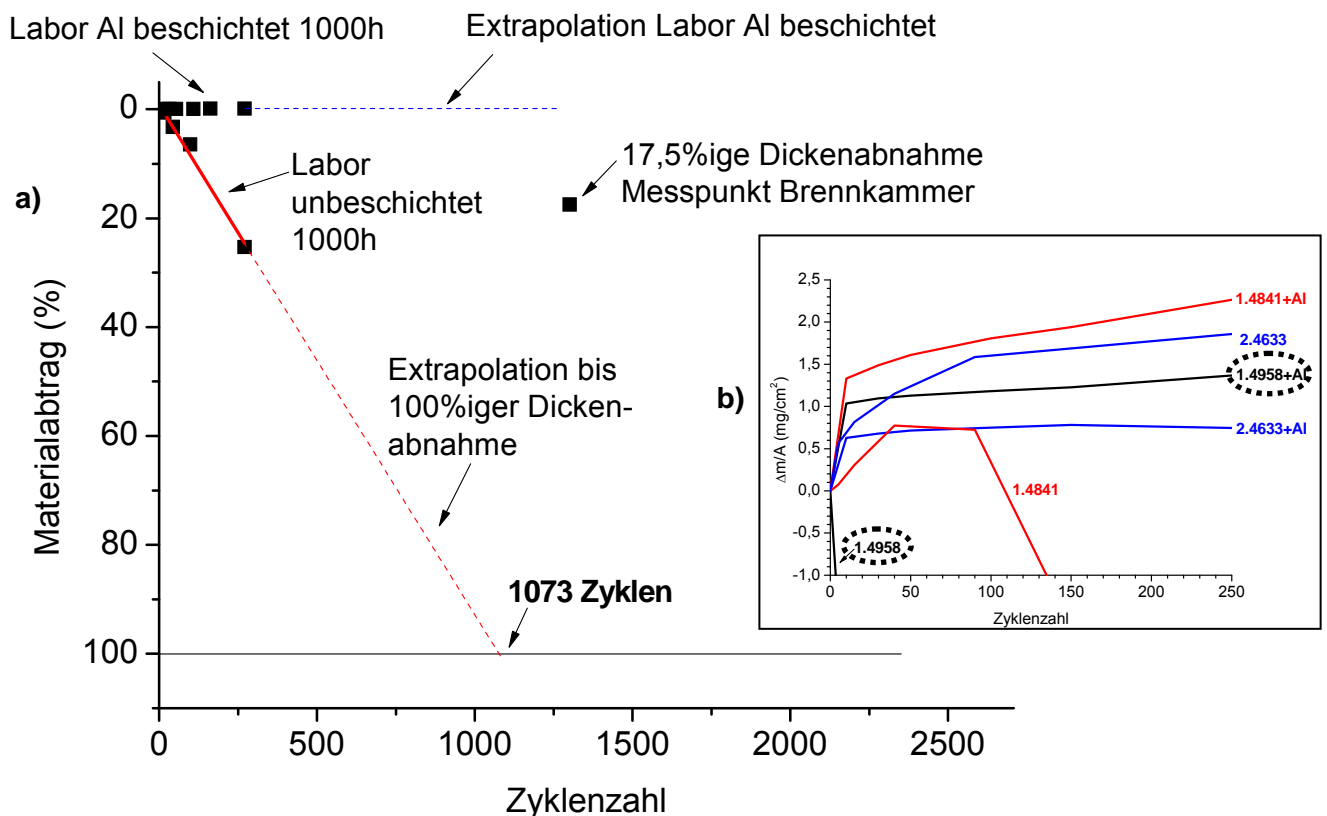


Abbildung 53: In Materialabtrag umgeformte Massenänderungskurve aus den thermozyklischen Auslagerungen der Zugproben (Abbildung 38)

Die metallografischen Untersuchungen an der Brennkammerdeckelmitte zeigen, dass die Diffusionsschicht im Laufe der 1300 Zyklen aufgebraucht wurde (Abbildung 52).

Ab dem zunächst noch unbekanntem Zeitpunkt des endgültigen Aufbrauchs der Diffusionsschicht gilt für die ursprünglich beschichtete Deckelmitte die Massenänderungskinetik eines unbeschichteten Werkstoffs. Ab dem 1300sten Zyklus gilt sie auf jeden Fall. Daher wurde für die Kurve des beschichteten Werkstoffs ab dem 1300sten Zyklus eine lineare Extrapolation mit der gleichen Steigung der Extrapolationskurve des Materialabtrags des unbeschichteten Werkstoffs, vorgenommen (Abbildung 54, schräge blaue Linie). Es ist durch die Extrapolation der blauen Linie erkennbar, dass der beschichtete Werkstoff 1.4958 rechnerisch 2206 Zyklen halten würde, bevor die komplette Materialstärke abgetragen worden wäre.

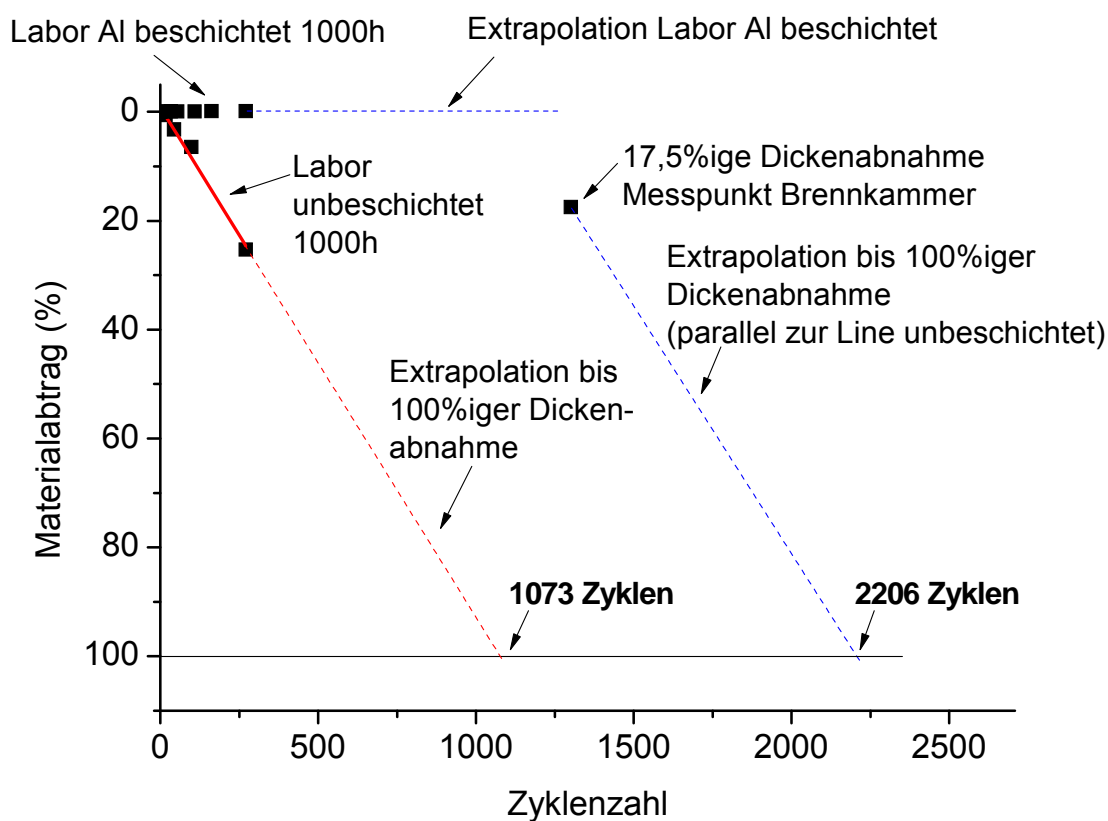


Abbildung 54: Materialabtragskurven aus den thermozyklischen Auslagerungsversuchen der Zugproben und der Messpunkt des Materialabtrags der Brennkammerdeckelmitte nach dem Realbetrieb.

Die Kurve des beschichteten 1.4958 kann auch zeitlich zurück verlängert werden, wobei sie sich dann mit der Kurve der parabolische Extrapolation der Laborauslagerungen der

beschichteten Zugproben (0 bis 250 Zyklen) schneidet. Das ist genau der Zeitpunkt, an dem der Schutz des Grundwerkstoffs durch das Auflösen der Diffusionsschicht wegfällt (Schnittpunkt beider blauen gestrichelten Linien, Abbildung 55) und die Massenkinetik des Werkstoffs die einer unbeschichteten Probe entspricht (nach rechnerisch 1133 Zyklen).

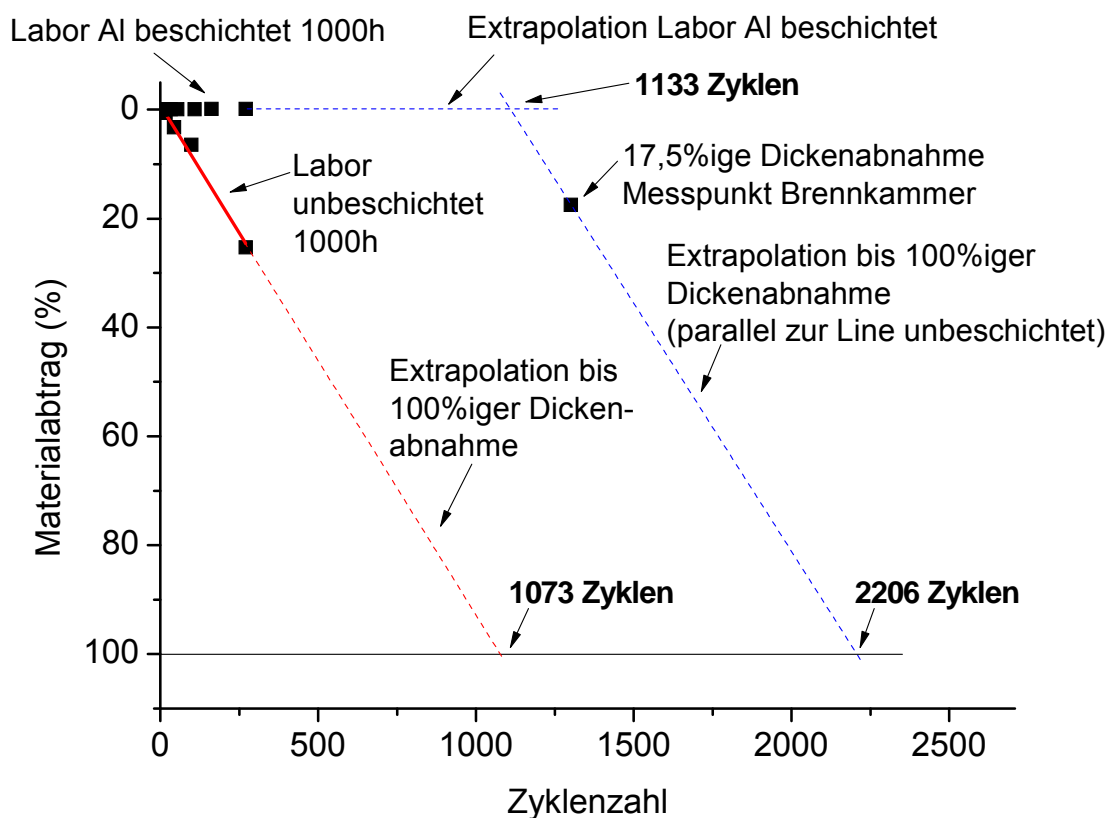


Abbildung 55: Materialabtragskurven aus den thermozyklischen Auslagerungsversuchen der Zugproben und der Messpunkt des Materialabtrags der Brennkammerdeckelmitte nach dem Realbetrieb.

Als wichtiges Fazit bleibt also festzuhalten, dass die ermittelten Fakten für eine Verdoppelung (1073 zu 2206 Zyklen) der Lebensdauer eines Bauteils sprechen, wenn es denn eine Diffusionsbeschichtung erfährt. In einer anderen Betrachtung kann man sagen, dass ein beschichtetes Bauteil ungefähr erst dann seinen Schutz verliert (1133 Zyklen), wenn ein unbeschichtetes Bauteil bereits einen 100 prozentigen Materialverlust erfahren hat (1073 Zyklen).

In der Realität würde ein Materialversagen deutlich früher auftreten als bei 100 % Materialabtrag, da neben der Korrosionsdegradation auch mechanische Spannungen das Bauteil beanspruchen. Die Spannungsrichtung ist parallel zur Brennkammerwand, was bedeutet dass die am Bauteil auftretende mechanische Spannung mit Abnahme der Wandstärke steigt.

$$\sigma = \frac{F}{A} = \frac{F}{l \cdot s}$$

Gleichung 1

mit der Spannung σ , der Kraft F , der Querschnittsfläche A , die in ein Produkt aus der Länge l und der Wandstärke s umgeschrieben werden kann

Letztendlich tritt bei konstanter Geometrie und identischem Zyklusverlauf das Materialversagen durch die Zunahme der Bauteilspannung (durch gleichbleibender Kraft bei abnehmender Wandstärke) bis zum Übertreffen der ertragbaren Bauteilspannung (Zeitstandfestigkeit) ein. Zeitstandfestigkeitswerte sind in der Literatur zu finden. Beim vorliegenden Lastfall wurde der Zeitstandfestigkeitswert bei 1000 °C für 1000 h herangezogen (Abbildung 56), welcher bedeutet, dass es bei einer Spannung von 12 MPa bei einer Temperatur von 1000 °C 1000 h bis zum Bruch dauert.

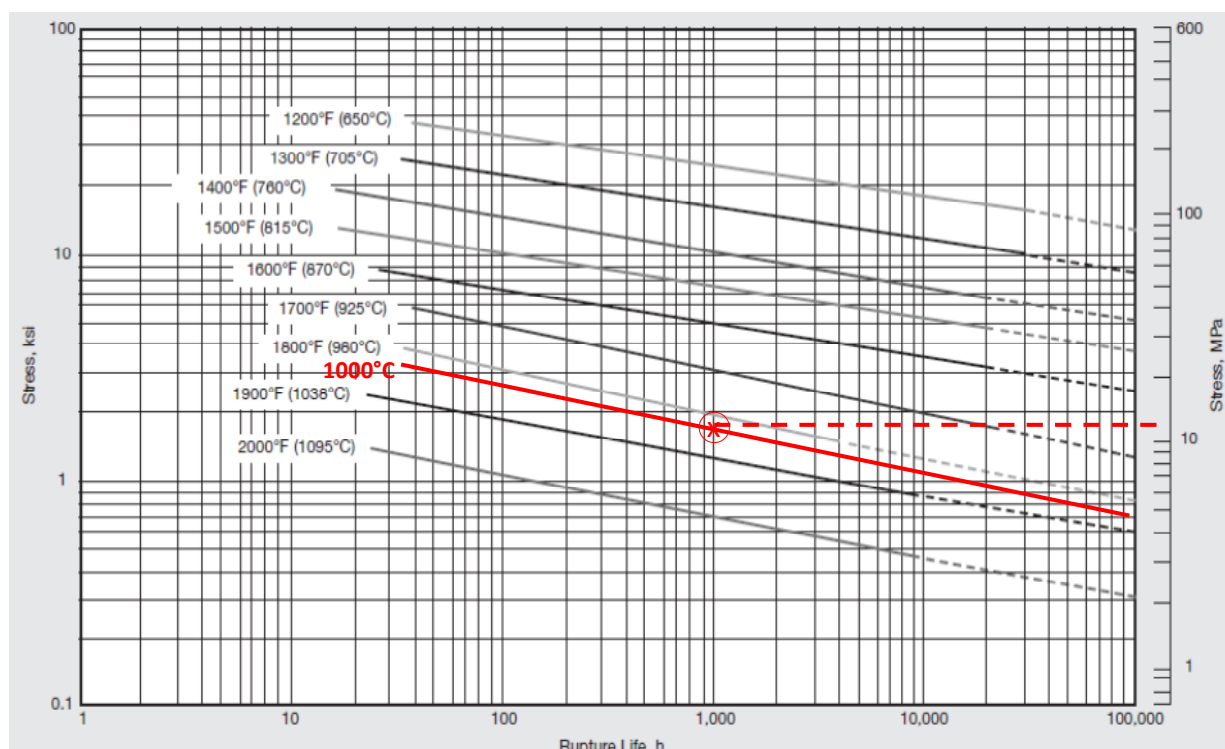


Abbildung 56: Gemessene Zeitstandfestigkeiten für den Werkstoff 1.4958 in Abhängigkeit der Temperatur [11].

Es ist also die Zeit bzw. die Zyklenzahl von Interesse, bei der die Querschnittsfläche so stark abnimmt und zu einer Zunahme der Bauteilspannung führt, dass es zu einem Bauteilversagen kommt.

Die am ZBT berechnete, während eines Aufheizvorgangs über mehrere Minuten konstante Deckelspannung (das Spannungsmaximum nach 4000 Sekunden ist nur ein kurzer Peak) beträgt 6 MPa.

Diese anfänglichen 6 MPa müssten sich durch die Wandstärkenabnahme auf das Doppelte erhöhen bis es zum Materialversagen bei 12 MPa käme. Die Auftragung der Spannungszunahme gegen die Zyklenzahl (Abbildung 57) zeigt, dass diese Verdopplung, also die Zunahme von 100 %, für das unbeschichtete Bauteil nach ca. 500 Zyklen erreicht wird.

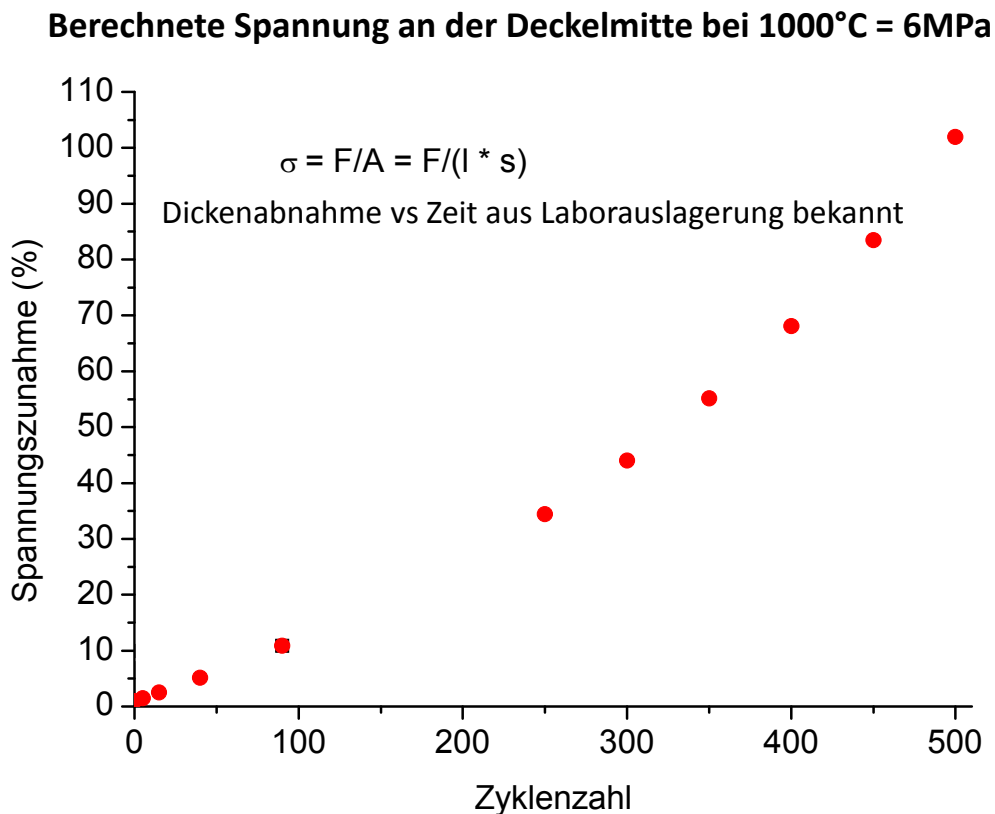


Abbildung 57: Die über die Wandstärkenabnahme berechnete Spannungszunahme für das unbeschichtete Bauteil an der Brennkammerdeckelmitte als Funktion der Zyklenzahl während der Auslagerung.

Die Einbeziehung der mechanischen Spannungen in die Lebensdauerbetrachtung und ihre Zunahme durch die Abnahme der Wandstärke zeigt, dass ein Bauteilversagen rein rechnerisch für ein unbeschichtetes Bauteil nach 537 Zyklen auftreten würde, während dieser Fall für ein beschichtetes Bauteil erst nach 1670 Zyklen vorläge (Abbildung 58).

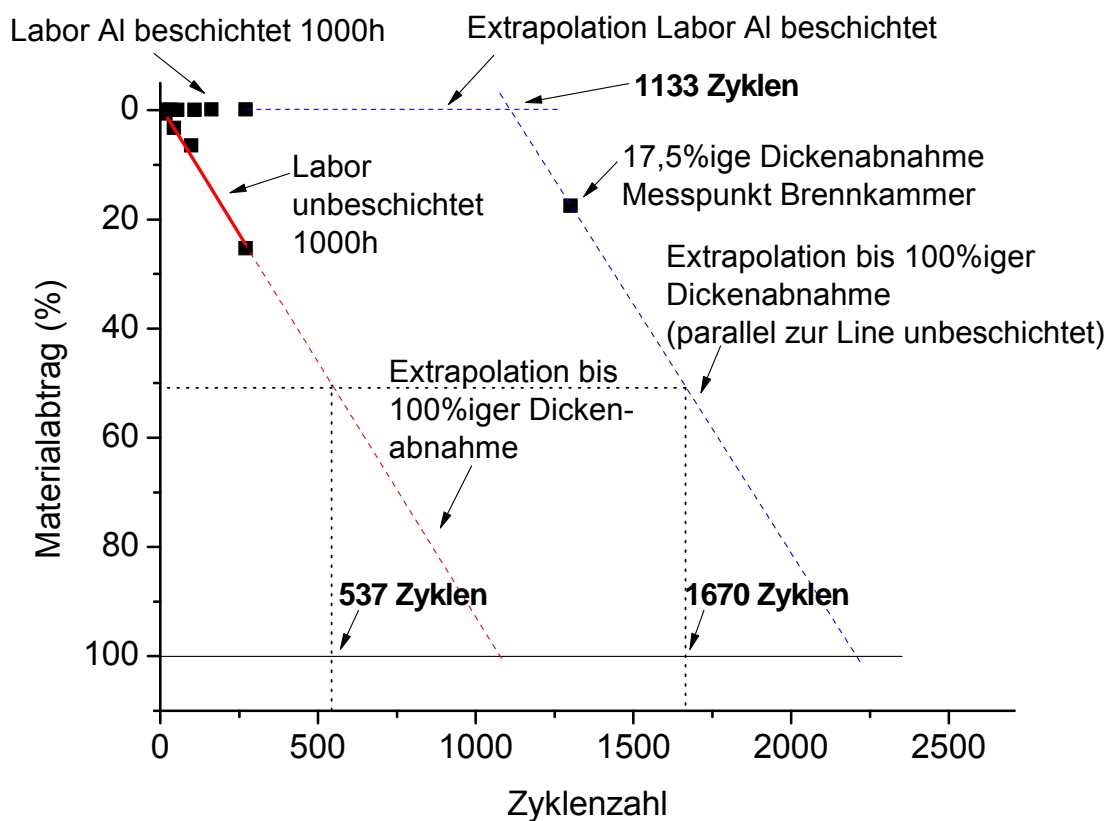


Abbildung 58: Materialabtragskurven aus den thermozyklischen Auslagerungsversuchen der Zugproben und der Messpunkt des Materialabtrags der Brennkammerdeckelmitte nach dem Realbetrieb mit Bauteilversagen durch mechanisches Versagen.

Dies bedeutet eine Verdreifachung der Bauteillebensdauer nur durch Verwendung einer Alitierschicht!

Mit diesem Hauptergebnis des Forschungsvorhabens endet der Berichtsteil über angestrebte und erreichte Ziele. Anhand der detailliert vorgestellten Vorgehensweise sollte es auch anderen Anwendern möglich sein, eine Lebensdauerabschätzung von Bauteilen vorzunehmen, soweit es sich um vergleichbare Werkstoffe und Betriebsbedingungen handelt. Auch sollten die herrschenden Bauteilspannungen bekannt sein.

4 Plan zum Ergebnistransfer

4.1 Durchgeführte und noch geplante Transfermaßnahmen

Maßnahme	Rahmen / Details	Ziel	Zeitraum
Einbeziehung von Anregungen und Vorschlägen aus der Industrie	Projektbegleitender Ausschuss (PbA)	Effiziente Gestaltung des Forschungsvorhabens um Industrieinteressen zu berücksichtigen	1. Tagung am 12.07.12 2. Tagung am 12.09.13 3. Tagung am 06.03.14 Abschlußtagung am 25.02.15
Ansprache potentiell interessierter Unternehmen	Messeauftritte, Nutzung von bestehenden Industriekontakten	Einladung weiterer Firmen mit Querschnittsinteressen in den PbA	Eintritt der Firma "elcore GmbH" in den PbA am 06.09.13
Weiterbildung	Ausbildung zum Internationalen Schweißfachmann und Schweißfachingenieur	Vermittlung neuer im Projektverlauf erarbeiteter Verfahrensweisen	laufend
	Ausbildung zur Laserstrahlfachkraft am ifw		laufend
Auftritte auf Fachkonferenzen / Messen durch Poster und Vorträge / Diskussionen mit Industrievertretern	Praxisseminar Lasermaterialbearbeitung	Wissenstransfer in die Industrie und Forschung	Vortrag, 29.04.2015
	AIF Brennstoffzellen-Allianz-Workshop		Poster oder Vortrag am 06.-07 Mai 2014 am ZBT
	Große Schweißtechnische Tagung im Rahmen des DVS Congresses		Poster oder Vortrag am 19.-20 Mai 2015 am ZBT
	ifw Jena Kolloquium		Vortrag, 30.06.2014
	Investigation on joining and materials for highly stressed fuel processor components in fuel cell systems, Poster		25. bis 27.09.2012
	Materials Science Engineering, Darmstadt		27. und 28.3.2012
	EuroTAC		11. bis 15.3.2012
	NACE		19. bis 21.9.2012
	EFC Workshop		Dezember 2012, 2013 und 2014
	Stiftungstag		29.4. bis 3.5.2013
	ICMCTF		16. bis 18.6.2014
	SMT28		6.2012 und 6.2015
	ACHEMA		25. bis 31.7.2015
	Gordon Research Conference		Vorträge oder Poster je nach Themenausrichtung der
Hannover Messe Industrie			
Vortrag Jenaer Lasertagung			
Fachzeitschriften	Werkstoffe in der Fertigung	Bekanntmachung der Forschungsaktivitäten, Vorstellung der Ergebnisse	Artikel je nach aktueller Themenausrichtung der Zeitschriften nach Projektende im Anschluss an die zwölfmonatigen Dauertests
	HZwei Fachzeitschrift für Wasserstoff, Brennstoffzelle & Elektromobilität		
	Journal of Power Sources		
	Materials Testing		
	Materials and Corrosion		
	Corrosion Engineering – Science and Technology		
Der Praktiker			
Online-Veröffentlichung	Informationsdienst Wissenschaft (idw)	Schnelle und umfassende Informationsverbreitung durch das Internet	26.07.12 http://www.idw-online.de/de/news489837
	Internetseite des ifw	aktuelle Berichte aus der Forschung	bereits erfolgt für 2013
	Internetseite des ZBT		erfolgt nach Projektabschluss
Printmedien	Internetseite des KWI	aktuelle Berichte aus der Forschung	erfolgt nach Projektabschluss
	Forschungsbericht ifw		bereits erfolgt für 2013
	Forschungsbericht ZBT		erfolgt nach Projektabschluss
Veröffentlichung Abschlussbericht	Abschlussbericht	Mitteilung der Forschungsergebnisse und des Projektverlaufs	erfolgt nach Projektabschluss

5 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU

5.1 Wissenschaftlich-technischer Nutzen

Die Erkenntnisse über die auftretenden komplexen Schadensmechanismen und deren Beherrschung lassen sich für alle dünnwandigen Stahlkonstruktionen mit einer zyklischen, durch Beaufschlagung mit aggressiven Medien gekennzeichneten Hochtemperaturbetriebsweise verwenden. Dazu gehören neben den im Fokus stehenden Reformersystemen auch Anwendungen wie Standheizungen, Abgasstrangkomponenten und Hochtemperaturwärmeübertrager, die im Rahmen des allgemeinen Trends zur Wirkungsgradsteigerung durch Downsizing und Prozessintensivierung eine permanent steigende Werkstoffbelastung erfahren. In Zukunft werden bei Produkten dieser Art vermehrt Fragen nach Ausfallsicherheit und Bauteillebensdauer in den Vordergrund treten, nicht zuletzt auch aus Produkthaftungs- und Gewährleistungsgründen. Die Ergebnisse dieses Forschungsvorhabens haben die speziellen Betriebsbedingungen und Materialanforderungen transparent gemacht.

In diesem Forschungsvorhaben wurde außerdem die Erkenntnis gestützt, dass für eine Bauteillebensdauerabschätzung das kombinierte Auftreten der herrschenden Schädigungsmechanismen berücksichtigt werden muss. Werkstoff-Langzeitfestigkeitswerte wurden nicht unter zyklischer und korrosiver Belastung ermittelt, weshalb sie nicht zur Berechnung herangezogen werden können. Hier ist vielmehr der korrosiv und thermozyklisch bedingte Materialabtrag zu berücksichtigen, welcher die Materialstärke mit steigender Zyklenzahl stetig abnehmen lässt und somit zu einem Anstieg der Bauteilspannungen führt. Diese speziellen Materialkennwerte können für ähnlich gelagerte Anwendungen übernommen werden. So wie in diesem Forschungsvorhaben anhand spezieller Computersimulationen die herrschende zeitabhängige Bauteilspannung pro Zyklus ermittelt werden konnte, kann das auch bei anderen Bauteilgeometrien durchgeführt werden. Damit entstehen den Anwendern Auslegungsvorteile bei Bauteilgeometrie und Materialauswahl. Bauteillebensdauern können anhand der ermittelten herrschenden und ertragbaren Spannungen grob abgeschätzt werden, so dass unterdimensionierte Bauteile erst gar nicht in den Feldtest gelangen und so Zeitverzögerungen vermieden werden.

Für alle beteiligten Forschungsstellen weist der in diesem Forschungsvorhaben generierte Wissenszuwachs einen erheblichen Beitrag zum weiteren Kompetenzaufbau auf, der für weitere Forschungsvorhaben eine wesentliche Grundlage darstellt.

5.2 Nutzen für Fachgebiete und Wirtschaftszweige

Durch den Ergebnistransfer dieses Forschungsvorhabens werden insbesondere Unternehmen der Zulieferindustrie für Reformersysteme, aber auch für andere Hochtemperaturbauteile in weiteren Fachgebieten und Wirtschaftszweigen durch innovatives KnowHow gestärkt. Durch die in diesem Vorhaben gewonnenen Ergebnisse wie z.B. der stark lebensdauererweiternde Einfluss einer Aliterschicht kann gerade im internationalen Vergleich ein wichtiger, grundlegender Wettbewerbsvorsprung aufgebaut werden. Viele Zulieferer profitieren von einem aufstrebenden neuen Technologiezweig sowohl im eigenen Land als auch im Export.

Aktuell müssen Brennstoffzellensysteme in Feldtests ihre Praxistauglichkeit beweisen, mit denen der Markteintritt, z.B. als Brennstoffzellen-Heizgeräte mit netzgekoppelter Kraft-Wärme-Nutzung oder als autarke Energieversorgungssysteme für vielfältige Anwendungsfälle vorbereitet wird. Auf die Ergebnisse „warten“ die Systemhersteller und ihre Zulieferunternehmen. Sie sind in den projektbegleitenden Ausschuss einbezogen oder Kooperationspartner der beteiligten Forschungsstellen oder anderer kompetenter Forschungseinrichtungen, die sich mit der Weiterentwicklung der Brennstoffzellentechnologie befassen. Für die Systemintegratoren ist die Auswahl von geeigneten Werkstoffen sowie Beschichtungs- und Fügeverfahren von wirtschaftlich hohem Interesse, da ein Versagen des Reformersystems einen Ausfall des gesamten Brennstoffzellensystems und hohe Folgekosten für die Unternehmen bedeuten würde. Für die sicherheitstechnische Bewertung von Reformersystemen und die Minimierung der kostenintensiven sicherheitstechnischen Ausstattung stellen die gewonnenen Forschungsergebnisse einen erheblichen wirtschaftlichen Vorteil dar.

Die Weiterentwicklung der Beschichtungstechnik könnte zukünftig Anwendungsfelder eröffnen, die vorher aufgrund der Korrosionsproblematik gar nicht denkbar waren. Es sind Kostenvorteile vorstellbar, wenn durch gezielte Beschichtung spezieller Bauteilbereiche, die in Kontakt mit aggressiven Medien stehen, auf z.B. Nickelbasiswerkstoffe verzichtet werden kann. Vor dem Hintergrund hoher und tendenziell noch ansteigender Preise für Nickel und Chrom wäre das eine wirtschaftlich interessante Alternative, zumal im vorliegenden Fall bei Verwendung der Pulverpackdiffusionsmethode keine aufwendigen Apparaturen benötigt werden.

Folgende Rechnung vergleicht die Kosten des Pulverpackens mit den Werkstoffpreisen:

1) Pulverkosten

Zur Beschichtung eines 1 m^2 großen Fläche wird folgendes Pulvervolumen benötigt:

$$1\text{m} \times 1\text{m} \times 0,005\text{m} = 5 \times 10^{-3} \text{m}^3 \text{ Pulverpackvolumen}$$

$$1\text{kg Pulver hat } 2,45 \times 10^{-3} \text{m}^3$$

→ Die Pulvermasse m_{Pulver} mit einem Volumen von $5 \times 10^{-3} \text{m}^3$ beträgt 2,05kg

Die Preise für die chemischen Elemente/Verbindungen sind:

Pulver	Al	NH ₄ Cl	Al ₂ O ₃
Preis in €/kg	50,67 €	48,10 €	41,40 €

Für eine Pulverpackmischung, die sich aus 1 Gew.% Al, 1 Gew.% NH₄Cl und 98 Gew.% Al₂O₃ zusammensetzt, lässt sich folgender Preis berechnen:

$$0,0205 \times 50,67 \text{ € (Al)} + 0,0205 \times 48,10 \text{ € (NH}_4\text{Cl)} + 2,009 \times 41,40 \text{ € (Al}_2\text{O}_3) = \mathbf{85,2 \text{ €}}$$

2) Gaskosten

Preis Ar/5H₂: 15 € /1000l; Gasstrom pro Packversuch: 2l × 20h = 40l

→ **Gaskosten: 0,6 €**

3) Stromkosten

Strompreis: 0,22 €/kWh; Ofenleistung: 4,6kWh

$$\mathbf{\text{Stromverbrauch: } 4\text{h} \times 0,22 \text{ €/kWh} \times 4,6\text{kWh} = 4,05 \text{ €}}$$

4) Gesamtkosten

$$85,2 \text{ €} + 0,6 \text{ €} + 4,05 \text{ €} = \mathbf{89,85 \text{ €/m}^2}$$

Werkstoffpreise

1.4958: **288 €/m²**

2.4633: **557 €/m²**

Die Preisdifferenz zwischen dem Nickelbasiswerkstoff 2.4633 und dem austenitischen Werkstoff 1.4958 ist um den Faktor 3 höher als die Pulverpackkosten. Bei der Kostenrechnung des Pulverpackverfahren sind keine Personalkosten mit einbezogen, da diese stark Länderabhängig sind. Jedoch muss berücksichtigt werden, dass im Falle einer Schichtbehandlung im größeren Maße die Strom- und Materialkosten sinken.

Durch die Umsetzung der Forschungsergebnisse für die Werkstoff- und Bauteilbeschichtung bei Zulieferunternehmen als KMU erhalten auch diese die Möglichkeit des ökonomischen und wettbewerblichen Vorteils.

Weiterhin sind im Rahmen des Projektes gefügte Werkstoff-Schicht-Systeme auf ihre Festigkeit und Haltbarkeit getestet worden. Diese Untersuchung berücksichtigte die gegenseitige Beeinflussung der Kernkomponenten Werkstoff, Fügetechnik und Beschichtung bei Bauteilherstellung und im späteren Einsatz. Dies ist bereits ein sehr praxisnaher Schritt, welcher weitere Entwicklungszeiten in Anwenderunternehmen deutlich verkürzt.

Die Projektergebnisse bieten für alle eingangs erwähnten Anwendungsbereiche mit filigranen Konstruktionen unter zyklischer Hochtemperaturbelastung nutzbare Erkenntnisse, die sich über die KMU auch in anderen Industriezweigen wie z.B. der Automobilzulieferindustrie umsetzen lassen. Auch die im projektbegleitenden Ausschuss vertretenden Stahlhersteller haben als erstes Glied in der Wertschöpfungskette ein großes Interesse daran, sich neue Marktpotentiale zu erschließen und ihr Portfolio entsprechend der gewonnenen Erkenntnisse zu erweitern.

Durchführende Forschungsstellen

Forschungsstelle 1:

Zentrum für BrennstoffzellenTechnik GmbH

Carl-Benz-Straße 201

D-47057 Duisburg

Leiter: Prof. Dr. A. Heinzl

Projektleiter: Dipl.-Ing O. Pasdag / Dipl.-Ing. M. Steffen

Forschungsstelle 2:

Günter-Köhler-Institut für Fügetechnik und Werkstoffprüfung (g)GmbH

Otto-Schott-Straße 13

D-07745 Jena

Leiter: Dr. Ing. S. Sändig

Projektleiter:

Forschungsstelle 3:

Dechema Forschungsinstitut (DFI)

Theodor-Heuss-Allee 25

D-60486 Frankfurt am Main

Leiter: Prof. Dr.-Ing. M. Schütze

Projektleiter: Dr. Mathias Galetz

6 Förderhinweis

Das in diesem Schlussbericht geschilderte Forschungsvorhaben Nr. 16881 BG der Forschungsvereinigung DECHEMA wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung und -entwicklung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

7 Literaturverzeichnis

- [1] Schlussbericht IGF-Projekt 16118 BG
- [2] Z.D. Xiang, P.K. Datta, *Materials Science and Technology* 19 (2003), pp. 935-942.
- [3] B. Rammer, T. Weber, M. Schütze, *Corrosion Engineering, Science and Technology* 44 (2009), pp. 227-233.
- [4] T.L. Hu, H.L. Huang, D. Gan, T.Y. Lee, *Surface and Coatings Technology* 201 (2006), pp. 3502–3509.
- [5] Z.D. Xiang, J.S. Burnell-Gray, P.K. Satta, *Journal of Material Science* 36 (2001), pp. 5673-5682.
- [6] V. Rohr, M. Schütze, *Materials Science Forum* (2004), 4, 401.
- [7] B. A. Pint, Y. Zhang, P. F. Tortorelli, J. A. Haynes, I. G. Wright, *Materials at High Temperature* (2001), 18, 185.
- [8] R. Bianco, R.A. Rapp, *Pack cementation diffusion coatings (Book)*, K.H. Stern, *Metallurgical and Ceramic Protective Coatings*, Chapman & Hall, London. 1996.
- [9] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, W. J. Quadackers, *Oxidation of Metals*. (2008), 69, 143.
- [10] E. J. Opila, D. L. Myers, N. S. Jacobson, I. M. B. Nielsen, D. F. Johnson, J. K. Olminky, M. D. Allendorf, *Journal of Physical Chemistry* (2007), 111, 1971.
- [11] Special Metals: Incoloy alloy 800H & 800HT