

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 17026 N

Thema

Modifizierte Onsite Aluminierung von Stählen mit Randschichtglühmethoden und einem chromat- und halogenaktivatorfreien Slurry

Berichtszeitraum

01.01.2014 – 31.12.2016

Forschungsvereinigung

DECHEMA e.V.

Forschungsstelle(n)

DECHEMA-Forschungsinstitut

Frankfurt am Main, 04.04.2017

Ort, Datum

PD. Dr.-Ing. Mathias C. Galetz

Name und Unterschrift aller Projektleiter der Forschungsstelle(n)

Gefördert durch:



Bundesministerium
für Wirtschaft
und Energie

aufgrund eines Beschlusses
des Deutschen Bundestages

Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um ein neues, schnelles Verfahren zur Aluminium-Diffusionsschutzschichtbildung an Luft zu entwickeln und zu optimieren. Dabei wurde ein chromat- und phosphorfreier Schlicker verwendet und für unterschiedliche Pulver angepasst. Neben dem prinzipiellen Nachweis der Machbarkeit einer Diffusionsschichtzeugung durch Randschichtglühmethoden (Induktion, Heizmatte, Brenner) stand die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Pulver und des Substrates (Ferrit, Austenit, Nickelbasis) sowie von Zeit und Temperatur im Vordergrund. Zusätzlich wurden Versuche an Schweißnahtproben und Bauteilproben sowie Korrosionsuntersuchungen durchgeführt, was wichtig für die Anwendung des Verfahrens vor Ort in Anlagen ist. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mittels aller drei Randschichtmethoden konnten erfolgreich Diffusionsschichten an Luft ohne Verwendung von Schutzgas erzeugt werden. Bezüglich der Entbinderung konnte festgestellt werden, dass kein separater Ausheizungsschritt notwendig ist.
- Die Pulverpartikelgröße in Kombination mit dem jeweiligen Substrat zeigt, dass feines Pulver eher schlecht für dieses Verfahren geeignet ist. Die Zugabe weiterer Elemente (Cr, Ni, Co, Si) zur Ko-Diffusion zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Substrat, nicht jedes Element funktioniert auf jedem Substrat.
- Zeit und Temperatur müssen in Kombination betrachtet werden. Niedrige Temperaturen und kurze Zeiten führen zu einer aluminiumreicheren und spröderen Diffusionsschicht, welche jedoch nach Abkühlung keine Risse aufweist. Je länger die Wärmebehandlung erfolgt und je höher die Temperatur, desto höher ist der Anteil an der aluminiumärmeren, weniger spröden Aluminidphase.
- Auch auf einer Schweißnaht und an Bauteilproben wurden Beschichtungen erfolgreich appliziert.
- Vor allem bei ferritischen Materialien ist eine zeitnahe Beschichtung und Wärmebehandlung nach der Vorbehandlung notwendig, da es sonst zur Ausbildung störender Oxidschichten an der Oberfläche kommt
- Korrosionsuntersuchungen zeigten, dass die Schichten sowohl isotherm als auch thermozyklisch eingesetzt werden können. Aluminiumreiche Phasen wandeln dabei mit der Zeit in die aluminiumärmere um.

Das Ziel dieses Projekts, eine kostengünstige und einfache Methode zur Diffusionsschichtzeugung zu entwickeln, konnte somit erreicht werden.

Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des ursprünglichen Forschungsantrages

Wichtigstes Ziel dieses Vorhabens war es ein neues Beschichtungsverfahren zu entwickeln, mit dem eine Aluminiumdiffusionsschicht kostengünstig und einfach zu erzeugen ist. Dabei sollte ein umweltfreundlicher Schlicker verwendet werden. Dieses Ziel wurde in vollem Umfang erreicht. Mittels mehrerer Randschichtwärmebehandlungsmethoden konnten unter Verwendung eines chromat- und phosphorfreien Schlickers erfolgreich Diffusionsschichten auf unterschiedlichen Substraten erzeugt werden. Die Methoden sind vergleichsweise kostengünstig, da auf Schutzgas verzichtet werden kann und die Diffusion an Luft erfolgt. Zudem ist die Applikation der Beschichtungen vor Ort möglich. Dies spart einerseits Transportwege und -kosten ein. Andererseits kann die Beschichtung auch auf Schweißnähten, welche zur Installation der einzelnen Komponenten unumgänglich sind, aufgebracht werden. Die Eignung dieser Beschichtungsmethode für Schweißnähte zu untersuchen und nachzuweisen war ebenfalls ein formuliertes Ziel im Forschungsantrag. Im Antrag wurde vermutet, dass die verschiedenen Wärmebehandlungsmethoden einen großen Einfluss auf die resultierende Beschichtung haben, was entsprechend analysiert werden sollte. Hintergrund war die Überlegung, dass per Induktion die notwendige Wärme in der Oberfläche des Substrats eingebracht wird und in den anderen beiden Fällen die Beheizung von außen erfolgt. Die Ergebnisse zeigen diesbezüglich keinen Einfluss, Induktion und Brenner liefern äquivalente Beschichtungen. Per Heizmatte hingegen ist sehr wohl ein Unterschied festzustellen, die langsameren Aufheiz- und Abkühlraten führen zu längeren Diffusionszeiten, was sich in der Dicke und Phasenverteilung in der Beschichtung widerspiegelt.

Ein weiterer Aspekt der Forschungsziele beinhaltete die Analyse des Einflusses unterschiedlicher Partikelgrößen bzw. Pulver und der Zugabe weiterer Elemente. Letzteres ist einerseits für die Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung an das jeweilige Substrat interessant, andererseits aber auch für spezielle Anwendungen in aggressiven Atmosphären. Die durchgeführten Untersuchungen zeigen, dass:

- die Partikel bzw. Pulver einen Einfluss auf die Schichtausbildung haben. Dieser ist je nach Substratmaterial und Diffusionstemperatur mehr oder weniger ausgeprägt.
- Die Zugabe weiterer Diffusionselemente wie z.B. Nickel für die Anpassung des Ausdehnungskoeffizienten nicht zwangsweise erforderlich ist, da auf allen Grundwerkstoffen mittels Randschichtglühmethoden eine durchgehende und

rissfreie Beschichtung erzielt werden konnte.

- die Diffusion eines zweiten Elements bei allen Substraten möglich ist, wenngleich die zugegebenen Elemente unterschiedlich gut auf den jeweiligen Materialien mit eindiffundieren. Eine Anpassung der Beschichtungen für verschiedene Atmosphären ist somit prinzipiell möglich.

Verwendung der Zuwendung und Einsatz von Personal

Die Verwendung der Zuwendung und der Einsatz des Personals sind in der folgenden Tabelle dargestellt.

Arbeitsschritt	Verwendung der Zuwendung	
	Durchgeführte Arbeiten	Personal
Pulverauswahl	Auswahl verschiedener Pulver für die Untersuchungen: gewählt wurde feines und gröberes Al-Pulver, SiO ₂ -gekapselte Al-Pulvervarianten, eutektisches AlSi-Pulver, Mischungen aus Al- und weiteren Elementpulvern sowie aus Al- und intermetallischen Pulvern, so dass verschiedene Einflussparameter erfasst werden	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Probenpräparation	-Herstellung der Proben aus Rohmaterial -Probenvorbehandlung durch Glasperlenstrahlen und reinigen mit Aceton -Anpassung der Apparaturen auf die nötigen Atmosphären und Versuchsbedingungen	Technisches Personal, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Chemische Slurryzusammensetzung	-Anpassung der Schlickereigenschaften (Viskosität, etc.), so dass Schlicker spritzbar sind oder mit dem Pinsel aufgetragen werden können für die verschiedenen Pulvervarianten -Variation der Pulveranteile	Technisches Personal, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Randschichtglühprozess	-Untersuchung der drei Wärmebehandlungsmethoden Heizmatte, Brennerflamme und Induktion an den Werkstoffen P91, Alloy 800H und Alloy 602CA bei Temperaturen von 700 bis 1000°C -Beschichtung der Proben mit den Pulvervarianten	Technisches Personal, Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Charakterisierung der Schichteigenschaften	Herstellung von Querschliffen aller beschichteter Proben und anschließende Untersuchung mit Lichtmikroskopie, Rasterelektronenmikroskopie (inklusive EDX), Mikrosonden- und Härtemessungen	Technisches Personal, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Korrosionsuntersuchungen	-Auslegung der Prüfparameter und Durchführung der Versuche sowie anschließende Analyse der Ergebnisse -Isotherme Oxidationstests bei 1000°C -Thermozyklische Auslagerung in einer aggressiven Brennkammeratmosphäre	Technisches Personal, Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Proben für Feldversuche	Planung der Feldversuche, Beschaffung der Materialien, Beschichtung und Durchführung der Wärmebehandlungen und anschließende Analyse	Technisches Personal, Wissenschaftlicher Mitarbeiter, Firmen des projektbegleitenden Ausschusses
Transfer der Ergebnisse	-jeweils Poster auf dem jährlichen Stiftungstag des DFI -Poster auf derACHEMA 2015 -Poster auf der EFC-Konferenz 2015 -in Vorbereitung sind zwei wissenschaftliche Publikationen -genehmigte Präsentation bei der Sitzung des ProcessNet-Arbeitsausschusses Materials Engineering (AA-MATENG) im Juni 2017	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Ergebnisvorstellung / Projekttreffen	Insgesamt erfolgten 5 Sitzungen mit dem projektbegleitendem Ausschuss mit der Präsentation der erzielten Ergebnisse	Wissenschaftlicher Mitarbeiter
Zwischenbericht/ Schlussbericht	Auswertung und Zusammenfassung aller Ergebnisse, Erstellung der Zwischenberichte bzw. des Abschlussberichts	Wissenschaftlicher Mitarbeiter

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Insgesamt wurden knapp 400 Proben untersucht. Die gesamte Bearbeitung des Projektes oblag vollzeitlich einem wissenschaftlichen Mitarbeiter (33,7 PM). Auf Grund der Vielfältigkeit der Arbeiten mit Variation der Schlickerzusammensetzung für die Vielzahl der Pulver, Beschichtungsversuchen mit Variation der Prozessparameter, Untersuchung der Phasen und Schichtentwicklung, Hochtemperaturkorrosionsversuchen, Durchführung der Feldversuche, die Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten und

Zusammenstellung und Präsentation der Ergebnisse sowie Berichtverfassung war die Vollzeitstelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

Für die Arbeiten zur Probenerstellung, Umrüstung der vorhandenen Apparaturen, Anpassung der Schlicker, Beschichtung der Proben und Durchführung der Versuche, der Erstellung der Schliffe und die anschließenden analytischen Untersuchungen wurde jeweils anteilig ein Techniker eingesetzt. Die analytischen Untersuchungen umfassten den Einsatz des Lichtmikroskops, des Elektronenmikroskops (REM) und der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA). Aufgrund des umfangreichen Versuchsprogramms waren der Einsatz und die anteilige Finanzierung eines Technikers notwendig und angemessen.

Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU)

In diesem Projekt wurde die Basis für eine neuartige Beschichtungsvariante gelegt, so dass KMU aus verschiedenen Bereichen einen Nutzen ziehen können. An erster Stelle stehen Beschichter und professionelle Wärmebehandler, die ihr Produktportfolio mit dieser Methode erweitern können. Die prinzipiellen Einrichtungen wie Brenner, Induktionsanlagen oder Heizmatten sind in der Regel vorhanden. Auch das Sprühequipment, bestehend aus einem Kompressor und einer Spritzpistole zur gleichmäßigen Aufbringung des Schlickers, ist einfach zu besorgen oder bereits eingesetzte Technik. Was durch diese Unternehmen oder Anlagenbetreiber und -hersteller noch erfolgen muss, sind Anpassungen an den jeweiligen Anwendungsfall, das heißt die Optimierung des jeweiligen Systems Schlicker inklusive benötigter Diffusionsmetalle, Substrat und Wärmebehandlungsmethode. Dabei können sie auf die erzielten Ergebnisse dieses Projekts aufbauen, und der benötigte Aufwand hält sich sowohl finanziell als auch zeitlich im Rahmen weniger tausend Euro bzw. Monate. Die Vereinfachung der Prozesstechnik, da keine Schutzgasbehandlung mehr erforderlich ist, ermöglicht einerseits eine billigere Herstellung von Diffusionsschichten. Andererseits unter anderem auch wegen der Umweltfreundlichkeit des verwendeten Schlickers ist ebenfalls die Applikation direkt in Anlagen vor Ort gegeben. Dadurch ist auch die Beschichtung nach Schweißvorgängen wie z.B. bei Rohrverbindungen möglich, was diese Technik besonders vielversprechend erscheinen lässt.

Auch für Metallpulverhersteller, welche in der Regel ebenfalls den KMU zuordenbar sind, ergeben sich ein neuer Absatzmarkt und damit wirtschaftliche Vorteile.

Als letztes zu nennen sind Anlagenbetreiber, welche ebenfalls zu einem großen Teil als KMU agieren. Die entwickelte Beschichtungsmethode steht in Konkurrenz zu bestehenden, wesentlich teureren Beschichtungsverfahren wie z.B. Auftragsschweißen oder -spritzen.

Wirtschaftliches Potential besteht einerseits durch die Anwendung von günstigen Substraten, welche mit Hilfe der Diffusionsbeschichtung für höhere Temperaturen oder aggressive Atmosphären ertüchtigt werden können. Andererseits besteht auch die Möglichkeit, teuren Materialien wie z.B. Nickelbasislegierungen durch die Beschichtung zu einer längeren Lebensdauer zu verhelfen. Dadurch werden die Betriebszeiten zwischen den Wartungsintervallen erhöht, was effektiv die Betriebskosten senkt.

Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

In der folgenden Tabelle sind sowohl die bereits während der Projektlaufzeit erfolgten Maßnahmen zur Veröffentlichung der Ergebnisse und Inkenntnissetzung der Wirtschaft als auch die nach Projektende noch geplanten Maßnahmen aufgeführt:

Maßnahmen	Ziel	Rahmen	Zeitraum
Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses	Vorstellung und Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen; unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner	a) Kick-off-Meeting: Vorstellung des Projekts und Diskussion der geplanten Arbeiten b) Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen c) Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	07.10.2014, 24.03.2015, 19.11.2015, 14.06.2016, 13.12.2016
Publikation der Projektergebnisse im Internet; Schlussbericht	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen ggf. auch branchenübergreifend	Einstellen von Zusammenfassungen sowie des Schlussberichts auf der Homepage des DECHEMA-Forschungsinstituts Versand des Schlussberichts an PA-Mitglieder	Jährliche Aktualisierung der Projektinformation auf der DFI-Internetseite (Dez. 2014, 2015, 2016) sowie Einstellen und Versenden des Schlussberichts (Mai 2017);
Wissenschaftliche Publikationen in Fachzeitschriften oder sonstige gedruckte Veröffentlichungen	Vermitteln von wissenschaftlichen Erkenntnissen sowie Vermitteln der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und Fachleute national und international	Präsentation der Ergebnisse in Fachorganen und anwendungsbezogenen Zeitschriften wie "Materials and Corrosion", "Surface and Coatings Technology", "Materialwissenschaft und Werkstofftechnik"	Geplant sind zwei Veröffentlichungen, welche die Ergebnisse der unterschiedlichen Wärmebehandlungsmethoden und den Einfluss unterschiedlicher Substrate und Pulver auf den Beschichtungsprozess thematisieren
Ansprache potenziell interessierter Unternehmen außerhalb des PA; Vorträge, Poster und Präsentationen sowie Messeausstellungen in den Arbeitskreisen der Forschungsvereinigung, auf Fachtagungen und Messen	Einbindung interessierter Unternehmen, dadurch direkter Transfer in die Industrie; Zusammenarbeit in der Forschungslandschaft und Knowhow-Transfer in die Forschungslandschaft; Stärkung des Forschungsstandortes Deutschland	Präsentation der Ergebnisse auf öffentlichen Tagungen und Veranstaltungen und gezielte Ansprache potenziell interessierter Unternehmen auch außerhalb des PA Veröffentlichung der Ergebnisse in entsprechenden Arbeitskreisen wie z.B. ProcessNet	Jährlicher Stiftungstag des DFI, jeweils Dezember 2014, 2015, 2016; DecHEMA-Tag (Juni 2016); EFC-Workshop (Okt. 2015); MesseACHEMA (2015/2018) Sitzung des ProcessNet-Arbeitsausschusses Materials Engineering (AA-MATENG), Juni 2017;

	Information der Mitglieder der FV und anderer interessierter Fachleute; Nationaler und internationaler Ergebnistransfer im Rahmen von Tagungen und Messen;	oder GfKORR e.V.; Seminare und Kolloquien, wie z.B. die Stiftungstage des DFI; Internationale Tagungen; Ausstellungsstand auf der Messe ACHEMA	
Übernahme der Ergebnisse in Lehre und Weiterbildung	Weitergabe der Forschungsergebnisse an Studenten; Anleitung industrieller Fortbildungsteilnehmer zur Anwendung der Ergebnisse in der Praxis; Erarbeitung des erforderlichen Kenntnisstandes und Weiterbildung der Unternehmensmitarbeiter	Vorlesung PD Dr.-Ing. M. Galetz (Univ. Bayreuth) und Vorlesung Prof. M. Schütze (RWTH Aachen); Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltungen für Forschungs- und Industrieunternehmen Workshops in interessierten Unternehmen zur Beratung	Die Vorlesungen an den Universitäten finden fortlaufend statt, ebenso die Weiterbildungskurse am DFI und bei dem ´DECHEMA e.V. Sonstige Veranstaltungen bei Bedarf bzw. auf Anfrage
Übernahme der Ergebnisse in Arbeitsblätter, Normen Regelwerke	Sichern, Aktualisieren und Festlegen von Standards; Erarbeiten neuer europäischer und internationaler Normen	Diskussion der Ergebnisübernahme in Arbeitsblätter/Technische Regelwerke/Normen durch Mitarbeit in den entsprechenden Gremien	1-2 Jahre nach Abschluss des Vorhabens, bei Bedarf

Einschätzung zur Realisierbarkeit des Transferkonzeptes:

Mittels der umfassenden Maßnahmen, welche bereits erfolgten und noch geplant sind, ist die Realisierbarkeit des Transferkonzeptes gegeben. Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses wurden mittels Sitzungen oder den hierzu erstellten Protokollen auf dem Laufenden gehalten. Die ausführlichen Diskussionen, welche sich bei den Vorstellungen des Projektes bei Tagungen und Messen sowohl mit Industrievertretern als auch mit wissenschaftlichem Personal anderer Forschungseinrichtungen ergaben, zeigen die hohe Aktualität der Ergebnisse sowie das Interesse der Industrie und somit die Wirksamkeit des Transferkonzeptes. Eine Auflistung erfolgter und geplanter Veröffentlichungen ist im Folgenden dargestellt:

- **Poster:**

Einmal jährlich wurden im Rahmen des **Stiftungstags des DECHEMA-Forschungsinstituts** die Forschungsergebnisse in Vorträgen und Postern interessierten Industrievertretern vorgestellt:

A. Naji, X. Montero, M.C. Galetz, „In Situ Application of Slurry Coatings“, 3. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main (Germany), Dezember 2014

A. Naji, X. Montero, M.C. Galetz, „On-site slurry coatings for aggressive high temperature environments“, 4. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main (Germany), Dezember 2015

A. Naji, X. Montero, J.T. Bauer, M.C. Galetz, „On-site slurry coatings for aggressive high temperature environments“, 5. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstitut, Frankfurt am Main (Germany), Dezember 2016

Zusätzlich erfolgten Posterpräsentationen bei folgenden Veranstaltungen:

A. Naji, X. Montero, M.C. Galetz, „In Situ Application of Slurry Coatings“, AICHEM 2015, Frankfurt am Main (Germany), 15-19.06.2015

A. Naji, X. Montero, M.C. Galetz, „Investigations on environmentally friendly slurry coatings formed by onsite heating methods“, EFC-Workshop: Insight, mechanisms and modelling in high temperature corrosion, Frankfurt am Main (Germany), 28-30.10.2015

J.T. Bauer, X. Montero, M.C. Galetz, „Schlicker-Diffusionsbeschichtung“, 1. DECHEMA-Tag, Frankfurt am Main (Germany), 01.06.2016

Nach Ende der Projektlaufzeit sind folgende Transfermaßnahmen geplant:

- **Zeitschriftenbeiträge:**

Geplant sind zwei Veröffentlichungen, welche im einen Fall die Ergebnisse der unterschiedlichen Wärmebehandlungsmethoden bei Temperaturen zwischen 700-1000°C thematisieren und im anderen Fall den Einfluss unterschiedlicher Substrate und Pulver auf den Beschichtungsprozess erläutern.

- **Präsentation:**

Bereits genehmigter Vortrag bei der Sitzung des ProcessNet-Arbeitsausschusses Materials Engineering (AA-MATENG), 6-7. Juni 2017

- **Schlussbericht:**

Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internet-Seite des DECHEMA-Forschungsinstituts zur Verfügung gestellt. Zusätzlich wird er an die Mitglieder des projektbegleitenden Ausschusses versandt.

Angaben über gewerbliche Schutzrechte, sofern sie erworben wurden oder ihre Anmeldung beabsichtigt ist

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

Hinweis auf die Förderung

Das Forschungsvorhaben Nr. IGF 17026N **„Modifizierte Onsite Aluminierung von Stählen mit Randschichtglühmethoden und einem chromat- und halogenaktivatorfreien Slurry“** wurde vom Bundesministerium für Wirtschaft und Technologie (BMWi) über die AiF finanziert.

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung und Motivation	12
2	Stand der Technik – Al-Diffusionsbeschichtungen	13
3	Zielsetzung des Projektes	15
4	Werkstoffe	16
5	Experimentelles	17
5.1	Proben	17
5.2	Wärmebehandlungsmethoden	17
5.3	Schlicker und eingesetzte Pulver	18
5.4	Untersuchungen	19
5.4.1	Vergleich der Wärmebehandlungsmethoden	19
5.4.2	Einfluss des Substrates und der Beschichtungstemperatur	19
5.4.3	Einfluss Beschichtungsdauer	19
5.4.4	Beschichtung im Ofen vs. Beschichtung per Induktion an dicken Proben	19
5.4.5	Einfluss Al-Partikel	20
5.4.6	SiO ₂ -gekapseltes Pulver	21
5.4.7	Ko-Diffusion	21
5.5	Beschichtungsversuche an Bauteilen	22
5.5.1	Beschichtungsversuche an einer Schweißnaht	22
5.5.2	Beschichtung von Rohrstücken verschiedener Werkstoffe	23
5.5.3	Bauteilversuche bei professionellem Wärmebehandler	24
5.6	Korrosionsversuche	25
5.7	Analysemethoden	26
6	Darstellung der Ergebnisse und Diskussion	26
6.1	Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlungsmethode	26
6.2	Beschichtung mit Aluminiumpulver	28
6.2.1	Einfluss des Substrates und der Beschichtungstemperatur	28
6.2.2	Einfluss der Beschichtungsdauer	31
6.2.3	Beschichtung im Ofen vs. Beschichtung per Induktion an dicken Proben	34
6.2.4	Einfluss der Aluminiumpartikel	36
6.2.5	SiO ₂ -gekapselte Al-Pulver	40
6.3	Ko-Diffusion	41

6.4	Ergebnisse der Beschichtungsversuche an Bauteilen	45
6.4.1	Beschichtungsversuche an einer Schweißnaht	45
6.4.2	Beschichtung an Rohrstücken diverser Werkstoffe	48
6.4.3	Bauteilversuche durch professionellen Wärmebehandler	49
6.5	Korrosionsuntersuchungen	53
7	Zusammenfassung	56
8	Literaturverzeichnis	58

1 Einleitung und Motivation

Im chemischen Anlagen- und Apparatebau sowie bei Verbrennungsprozessen werden metallische Bauteile hohen Temperaturen und kritischen Prozessgasen ausgesetzt. In Kombination bewirkt das hohe Korrosionsraten. Ein etablierter Weg Bauteile hiervor zu schützen, ist die Erzeugung von Aluminiumdiffusionsschichten im Randbereich des Substrats – ein Vorgang welcher als Alitierung oder Aluminierung bezeichnet wird. Klassischer Weise werden diese Beschichtungen mit dem so genannten Packzementierverfahren hergestellt. Als Alternative wird in den letzten Jahren vermehrt auch das Slurryverfahren eingesetzt. Dabei wird ein aluminiumhaltiger Schlicker auf das Substrat aufgebracht. Da Aluminium (Al) sehr sauerstoffaffin ist und zudem die Prozesszeiten für das Aufheizen, Ausbrennen des Binders und die Diffusionsschichtentwicklung sehr lang sind, wird für diesen Prozess Schutzgas eingesetzt. Dieses verhindert die Oxidation der Al-Partikel und der Substratoberfläche. Nachteilig für beide Alitierprozesse ist, dass die Bauteile komplett erwärmt werden, wodurch eine Gefügeänderung eintreten kann. Zudem sind Schweißarbeiten, welche in großen Anlagen zur Verbindung der einzelnen Bauteile sehr verbreitet sind sehr kritisch, da einerseits das Al die Schweißseignung vieler Werkstoffe stark beeinträchtigt. Andererseits geht die Schutzwirkung der Aluminierung an den Schweißstellen verloren, da dort keine durchgehende Beschichtung mehr vorhanden ist.

Vor diesem Hintergrund ergibt sich die Motivation dieses Vorhabens – die Verwendung von Randschichtglühmethoden (Induktion, Brennerflamme, Heizmatte) zur schnellen Erzeugung einer Al-Diffusionsschicht an Luft. Hieraus ergeben sich folgende Vorteile:

- Verkürzung der Prozesszeiten und des Wärmeeintrags in das Substrat, wodurch nur eine geringe Beeinflussung des Grundgefüges erwartet wird.
- Durch die schnelle Aufheizung haben die Al-Partikel und das Substrat nur wenig Zeit zu oxidieren. Somit ist kein Schutzgas notwendig.
- Die prinzipielle Eignung der Verfahren zur Anwendung vor Ort in großtechnischen Anlagen erlaubt die Alitierung nach dem Einbau der Bauteile. Somit stellen Schweißnähte keine Schwachstellen mehr da. Zusätzlich sind auch Reparaturarbeiten vor Ort denkbar. Im Gegensatz zu Industrieschlickern, welche oft kritische Zusätze wie Chromate oder Phosphate beinhalten können, wird zur Anwendung vor Ort ein wasserbasierter, umweltfreundlicher Schlicker verwendet.

Die Untersuchung der prinzipiellen Möglichkeit der Al-Diffusionsschichterzeugung mit den unterschiedlichen Methoden sowie Zeit und Temperatureinfluss sind Hauptbestandteil dieses Projekts.

2 Stand der Technik – Al-Diffusionsbeschichtungen

Diffusionsschichten werden auf Bauteile appliziert, um ihre Beständigkeit bei hohen Temperaturen in aggressiven Atmosphären (oxidierend, sulfidierend, halogenhaltig etc.) zu erhöhen. Dabei werden vor allem Aluminium aber auch andere Metalle, welche eine stabile Oxidschicht ausbilden können, im Randbereich des Eisen- oder Nickelbasissubstrats angereichert [1,2,3,4,5,6].

Industriell erfolgt die Alitierung von Bauteilen meistens in aufwändigen CVD-Verfahren. Zum Beispiel wird beim Pulverpackverfahren das gesamte Bauteil in einer Pulvermischung, bestehend aus dem Diffusionselement, Aktivator und Füllstoff eingebettet und in einer inerten Atmosphäre wärmebehandelt. Während der Wärmebehandlung, welche bei hohen Temperaturen von ca. 800-1150°C erfolgt, wird das Aluminium mittels Halogenaktivatoren in die Gasphase überführt und an die Bauteiloberfläche transportiert. Dort scheidet sich Al ab und kann eindiffundieren. Bei großen zu beschichtenden Bauteilen müssen dazu große und komplexe Anlagen zur Verfügung stehen. Darüber hinaus entstehen durch jeden Beschichtungsprozess große Mengen zu entsorgender Abfallprodukte, welche nur zum Teil wieder aufgereinigt werden können. Nachteilig für dieses Verfahren ist außerdem, dass die Beschichtung vor dem Einbau aufgebracht werden muss. Nachfolgende Schweißvorgänge zerstören die Diffusionsschichten, und das Material ist in diesen Bereichen ungeschützt.

In den letzten Jahren hat sich zunehmend der Einsatz von Schlicker zur Erzeugung einer Diffusionsschicht etabliert. Nach einer Vorbehandlung der Oberfläche (Schleifen, Sandstrahlen etc.) wird das zu beschichtende Bauteil durch verschiedene Verfahren (Sprühen, Tauchen, Pinseln) mit einem Schlicker versehen und in einer inerten Atmosphäre wärmebehandelt. Neben Aluminium enthält der Schlicker im Falle der meisten industriellen Produkte chromat- und phosphorsäurehaltige Bestandteile für Binder und Lösungsmittel, wie z.B. den Produktbeschreibungen der Firmen Praxair Surface Technologies und Indestructible Paint zu entnehmen ist (<http://www.praxairsurfacetechologies.com>, <http://www.indestructible.co.uk>). Diese sind für Mensch und Umwelt als kritisch

einzustufen, und infolgedessen sind entsprechende Schutzmaßnahmen bei der Aufbringung zu ergreifen. Nach der Applikation erfolgt ein Trocknungsschritt, wodurch man die so genannte „grüne“ Beschichtung erhält (Bild 2.1). Die anschließende konventionelle Wärmebehandlung enthält einen Entbinderungsschritt bei Temperaturen von ca. 300-500°C und schließlich den Diffusionsprozess bei ungefähr 700-1100°C, jeweils unter Schutzgasatmosphäre oder Vakuum. Letzteres verhindert den Zutritt von Sauerstoff und damit die Oxidation des Aluminiums und eventueller weiterer Diffusionsmetalle sowie des Substrats, was sich alles negativ auf die Diffusion auswirkt. Die Vorbehandlung und Zusammensetzung des Substrats sowie die aufgebrachte Dicke des Schlickers [7,8] beeinflussen auch die entstehenden, aluminiumärmeren und -reicheren Phasen, welche unterschiedlich resistent gegen verschiedene Arten der Hochtemperaturkorrosion sind. Insbesondere neigen die aluminiumreichen Phasen in der Beschichtung aufgrund ihrer Sprödigkeit zur Rissbildung [9,10]. Die Diffusionsschichtausbildung beim Schlickerverfahren (Bild 2.2, [11,12]) ist grundsätzlich anders als beim Pulverpackverfahren. Bei Temperaturen über dem Schmelzpunkt wird das im Schlicker enthaltene Metall (Al) flüssig, benetzt die Oberfläche und reagiert exotherm [13,12] mit Elementen des Substrats (v.a. Fe und Ni) zu einer intermetallischen Phase. Durch die exotherme Reaktion wird die Oxidschicht weiterer Aluminiumpulverpartikel aufgebrochen und durch Auswärtsdiffusion die Elemente des Substrats nachgeliefert. Dieser Vorgang spielt sich innerhalb von Sekunden ab. Die folgende zeitabhängige und temperaturabhängige Festkörperdiffusion mit Einwärtsdiffusion von Al und Auswärtsdiffusion der Substratelemente bewirkt kontinuierlich eine Umwandlung aluminiumreicher Phasen in aluminiumärmere verbunden mit Schichtdickenwachstum. Unterschiedliche Legierungen zeigen aufgrund der verschiedenen Reaktivität der Elemente zueinander ein differierendes Diffusionsverhalten. Zusammenfassend lässt sich somit sagen, dass die letztendlich resultierende Beschichtung von der Vorbehandlung, dem Substrat, der Dicke des aufgebrachten Schlickers, der Entbinderung, der Diffusionstemperatur sowie der Diffusionszeit abhängig ist, was ein komplexes Zusammenspiel aller Parameter bedeutet.

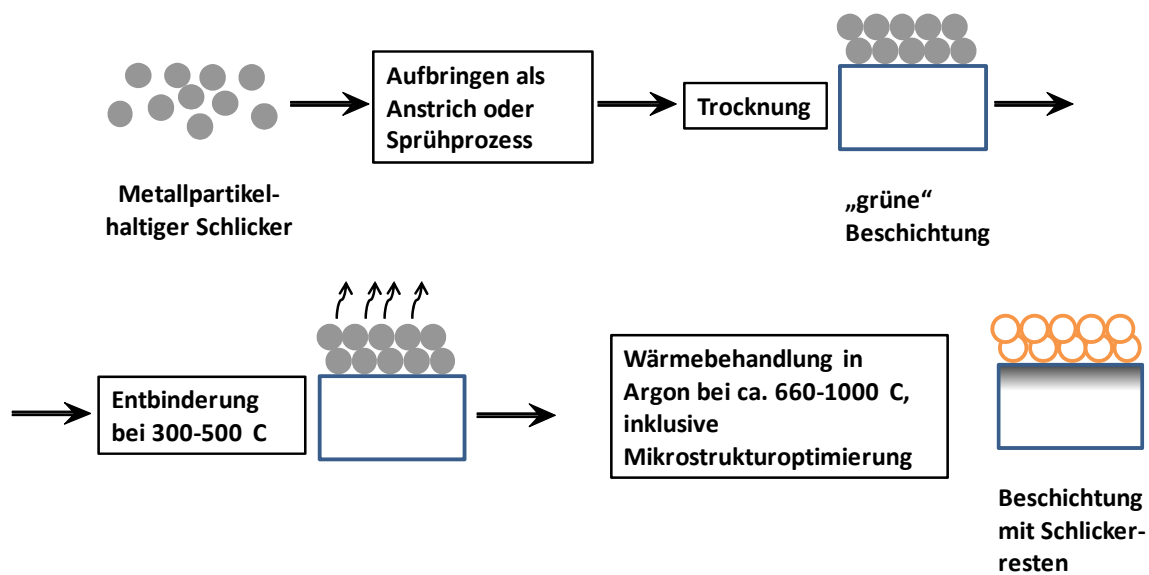


Bild 2.1: Schematische Darstellung der Diffusionsbeschichtung mittels Schlickerverfahren

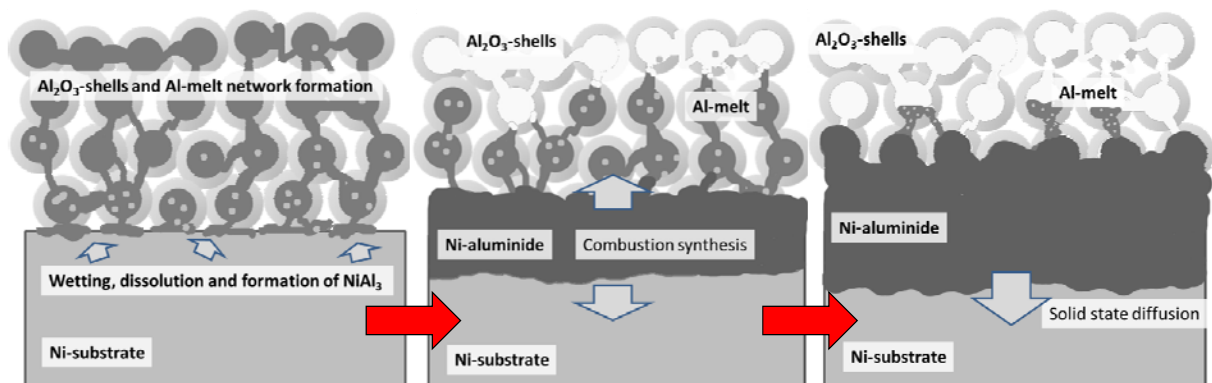


Bild 2.2: Diffusionsbeschichtungsentwicklung beim Schlickerverfahren [11]

3 Zielsetzung des Projektes

Die Zielsetzung des Projektes war die Entwicklung eines neuen Beschichtungsprozesses.

Dieser soll die Vorteile der Schlickerbeschichtung (einfaches Verfahren, schnelle

Diffusionsschichtausbildung) nutzen und erweitern, so dass:

- kein Schutzgas notwendig ist
- eine schnelle Wärmebehandlung erfolgen kann
- das Gefüge des Substrats möglichst wenig beeinflusst wird
- die prinzipielle Möglichkeit einer Beschichtung in Anlagen möglich wird

Hierzu mussten Untersuchungen durchgeführt werden um einige Fragestellungen zu klären:

- Kann der Entbinderungsschritt weggelassen werden oder welches ist die Minimalzeit zur Entbinderung?
- Optimierung der unterschiedlichen Randschichtglühmethoden; welche funktionieren und wie ist der Einfluss der jeweiligen Wärmebehandlungsmethode auf die resultierende Beschichtung? Kommt es aufgrund spröder Phasen zur Rissbildung?
- Für welche Substrate (Ferrite, Austenite, Nickelbasis) sind die Methoden geeignet und welche Parameter sind jeweils am besten?
- Wie ist der Einfluss unterschiedlicher Pulver?

Das Versuchsprogramm umfasste außerdem:

- Untersuchung des Ko-Diffusionsverhaltens für die verschiedenen Substrate. Ist diese Methode geeignet, zwei Elemente gleichzeitig in die Beschichtung einzubringen?
- Korrosionsuntersuchungen, um die prinzipielle Eignung der Beschichtungen gegen Korrosion bei verschiedenen Atmosphären zu prüfen. Kommt es aufgrund der schnellen Schichtausbildung zum Versagen der Beschichtungen? Welchen Einfluss hat die Auslagerungszeit auf die Beschichtung?

4 Werkstoffe

Je nach Einsatzgebiet und Einsatztemperatur kommen im chemischen Anlagenbau unterschiedliche Werkstoffe zur Anwendung. Im Kick-Off-Meeting wurden die folgenden drei klassischen Vertreter für Ferrite, Austenite und Nickel-Basislegierungen ausgewählt:

- 1.4903/P91/X10CrMoVNb9-1, ein ferritisch-martensitischer Werkstoff für Temperaturen bis ca. 650°C
- 1.4876/Alloy 800H/X10NiCrAlTi32-20, ein austenitischer Werkstoff für Temperaturen bis ca. 900°C
- 2.4633/Alloy 602CA/NiCr25FeAlY, ein Nickel-Basiswerkstoff für Temperaturen bis ca. 1200°C

Zusätzlich kamen im Rahmen der Feldversuche und für spezielle Untersuchungen noch weitere Werkstoffvarianten hinzu. Diese sind im Kapitel 5 und bei der Darstellung der Ergebnisse angegeben.

5 Experimentelles

5.1 Proben

Die Proben für die Laboruntersuchungen wurden aus den gewählten Materialien hergestellt. Als Geometrie wurden Plättchen der Abmessung 15mmx10mmx2mm festgelegt. Nach der Fertigung wurden die Proben glasperlengestrahlt sowie in Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Der Werkstoff P91 wurde in Form eines Rohres durch Vallourec zur Verfügung gestellt. Die beiden anderen Materialien waren in Form von Platten aus einem anderen AiF-Projekt vorhanden.

5.2 Wärmebehandlungsmethoden

Drei Randschichtwarmebehandlungsmethoden (Bild 5.1) wurden im Vergleich zu der sonst üblichen, konventionellen Wärmebehandlung im Ofen zur Erzeugung der Diffusionsschicht angewandt:

- Induktion: Zum Einsatz kam eine Induktionsanlage der Firma iew GmbH (Modell PLM 727-3). Die ersten Untersuchungen wurden mit einem runden Induktor durchgeführt. Später wurde auf einen Flachinduktor umgestellt, welcher besser für die gewählte Probenform geeignet ist. Mittels eines Pyrometers wurde die Temperatur überwacht und die Anlage gesteuert.
- Heizmatte: Verwendet wurde eine Anlage von Inpro Gesellschaft für Wärme-, Schweiß- und Steuerungstechnik mbH (Modell 1,5V 1TD). Zur Regelung wurde jeweils ein Thermoelement Typ S an der Probe appliziert. Um die Wärmeverluste zu minimieren, wurde die Heizmatte mit Erdalkalisilikatwolle (HT-Glaswolle) isoliert.
- Brenner: Benutzt wurde ein Propangasbrenner, die Temperaturüberwachung erfolgte mittels Pyrometer.

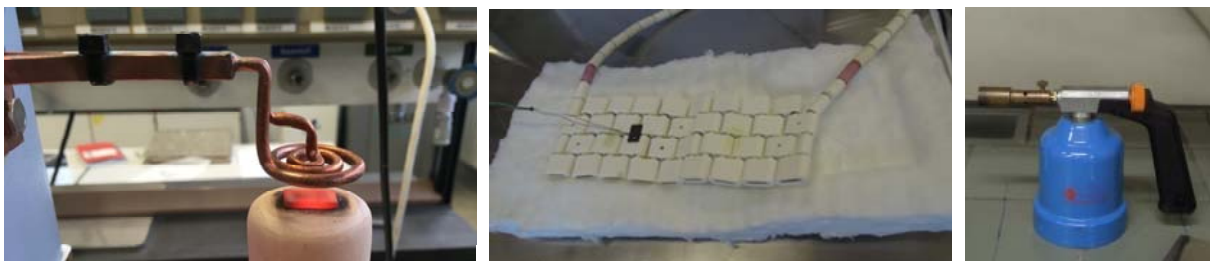


Bild 5.1: Angewandte Heizmethoden: Induktion mit Flachinduktor (links), Heizmatte (Mitte) und Propangasbrenner (rechts)

5.3 Schlicker und eingesetzte Pulver

Für alle hier vorgestellten Ergebnisse wurde der Schlicker im Spritzverfahren aufgebracht. Der Sprühvorgang erfolgte dreimal mit zwischenzeitlichem Trocknungsvorgang. Weniger Lagen führen zu schlechteren Beschichtungsergebnissen, da lokal zu wenig Pulver vorhanden ist. Die Auftragung per Pinsel führt zu sehr inhomogenen Schichtdicken, weswegen auf weitere Experimente verzichtet wurde. Der umweltfreundliche Schlicker zum Sprühen besteht aus Polyvinylalkohol, Wasser und dem jeweiligem Metallpulver. In Tabelle 5.1 sind die für die Diffusionsschlicker eingesetzten Pulver und ihre Korngrößen aufgelistet. Ebenso finden sich die Unternehmen, welche das jeweilige Pulver zur Verfügung gestellt haben. Im Vergleich zum „Standard“-Al-Pulver mit einer Korngröße von 5-20µm wurde auch ein sehr feines Pulver (2-5µm) untersucht, was theoretisch aufgrund der größeren, vorhandenen Oberfläche Sauerstoff in der oberen Lage besser abfangen kann und so das darunterliegende Al sowie den Grundwerkstoff vor Oxidation schützen kann. Ebenso wurden Untersuchungen mit eutektischem AlSi-Pulver (Schmelzpunkt 577°C, Korngröße 5-50µm) durchgeführt. Damit sollte theoretisch die Benetzung des Substrates durch das geschmolzene Metall und somit die Ausbildung der Aluminidschichten früher erfolgen. Die Wasserbasiertheit des Schlickersystems führt zu einer begrenzten Lagerzeit, da es in Verbindung mit Al zur Wasserstoffbildung kommt. Aus diesem Grund wurden auch Untersuchungen mit SiO₂-gekapselten Al-Pulvern durchgeführt und deren prinzipielle Einsetzbarkeit geprüft. Diese Pulver sind nicht kugel- sondern zylinderförmig mit Abmessungen von ca. 5-50µm Durchmesser und 2-5µm Höhe.

Für die Untersuchungen zum Ko-Diffusionsverhalten wurden Mischungen aus dem Al-Standardpulver und einem zweiten, entweder elementar oder als Intermetall vorliegendem Pulver verwendet. Näheres hierzu findet sich im nachfolgenden Unterkapitel 5.4.

Tabelle 5.1: Verwendete Pulver für die Spritzschlicker

Pulver	Korngröße	Unternehmen	Bemerkung
Al	5-20µm	Metal Powder Solutions GmbH	Standardpulver
Al	2-5µm	Sibthermochim	Feines Pulver
AlSi	25-50µm	Poudres Hermillon	Eutektisches Pulver
Al (Standart PCS 3500)	s. Text	Eckart	SiO ₂ -gekapselt
Al (Stapa IL Hydrolan 214)	s. Text	Eckart	SiO ₂ -gekapselt
Al (Stapa Hydroxal W)	s. Text	Eckart	SiO ₂ -gekapselt

5.4 Untersuchungen

5.4.1 Vergleich der Wärmebehandlungsmethoden

Die drei Wärmebehandlungsmethoden wurden beispielhaft an den Werkstoffen Alloy 800H und Alloy 602CA mit dem Al-Standardpulver getestet. Als Temperaturen wurden 700 und 1000°C gewählt. Die Haltezeit betrug jeweils 3min.

5.4.2 Einfluss des Substrates und der Beschichtungstemperatur

Die drei Werkstoffe wurden mit dem Al-Standardpulver bei 700, 800, 900 und 1000°C per Induktion behandelt. Die Haltezeit betrug jeweils 5min.

5.4.3 Einfluss Beschichtungsdauer

Am Werkstoff Alloy 602 CA wurde der Einfluss der Beschichtungsdauer mit dem Al-Standardpulver per Induktion untersucht. Die zwei Versuchstemperaturen waren 700 und 1000°C. Die Haltezeiten betragen 0, 1, 5, 10 und 60min.

5.4.4 Beschichtung im Ofen vs. Beschichtung per Induktion an dicken Proben

Am Werkstoff Alloy 617 wurde an dicken Proben mit den Abmessungen 25mmx17mmx23mm der Unterschied bezüglich einer klassischen Wärmebehandlung im Ofen und einer Randschichtmethode (Induktion) bezüglich der Schichtausbildung und dem Einfluss auf den Grundwerkstoff untersucht. Hintergrund ist, dass bei den dünnen Standardproben ähnlich wie im Ofen immer die komplette Probe aufgrund der Wärmeleitung erhitzt wird (Bild 5.2). Bei großen Probenabmessungen stellt sich hingegen ein Temperaturgradient ein. Die Ofenproben wurden direkt bei der jeweiligen Expositionstemperatur (700 oder 940°C) eingesetzt und nach 60min wieder herausgeholt. Somit besteht zeitlich kein wesentlicher Unterschied bezüglich der Auslagerungszeit, da keine Aufheiz- und Abkühlzeit zusätzliche Diffusion oder eine Gefügeänderung bewirken können. Bei langen Expositionszeiten und induktivem Heizen wird ein größerer Abschnitt der Probe aufgrund der Wärmeleitung durchwärmt. Deshalb wurde im Fall der Induktion auch zusätzlich eine kurze Zeit (5min) getestet, wodurch vorteilhafterweise kein wesentlicher Wärmeeinfluss im Substrat besteht und entsprechend verglichen werden kann. Die Versuchsparameter sind in der folgenden Tabelle 5.2 zusammengefasst:

Tabelle 5.2: Gewählte Parameter zur Untersuchung des Einflusses der Heizart

Heizart	Temperatur [°C]	Zeit [min]
Ofen	700	60
Ofen	940	60
Induktion	700	60
Induktion	940	60
Induktion	700	5
Induktion	940	5

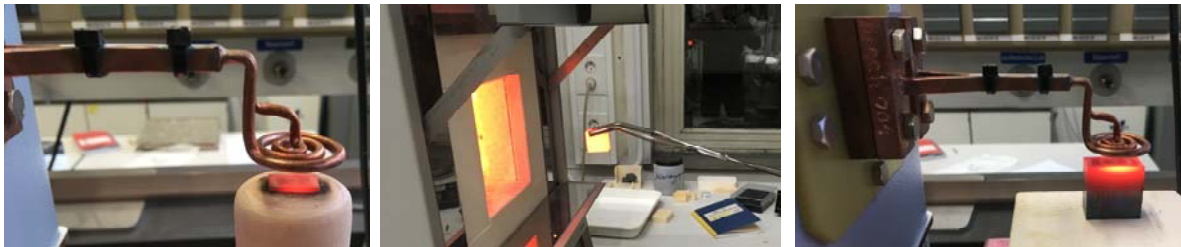


Bild 5.2: Gewählte Standardproben (links) werden ähnlich wie im Ofen (Mitte) komplett durchgeheizt. Bei dicken Bauteilproben stellt sich mittels Induktion ein zeitabhängiger Temperaturgradient ein (rechts).

5.4.5 Einfluss Al-Partikel

Das Beschichtungsverhalten des Al-Standardpulvers im Vergleich mit feinem Al-Pulver und eutektischem AlSi-Pulver wurde an den beiden Werkstoffen Alloy 602CA und P91 getestet. Die zugehörige Versuchsmatrix ist in Tabelle 5.3 dargestellt. Die zugehörige Haltezeit betrug in der Regel 5min, bei P91 in einem Fall nur 3min (feines Al-Pulver, 700°C).

Tabelle 5.3: Versuchsmatrix zur Untersuchung des Al-Partikel-Einflusses

		Pulver/Werkstoff					
		Al-Standard (5-25µm)		Al fein (2-5µm)		AlSi (eutektisch, 5-50µm)	
		602CA	P91	602CA	P91	602CA	P91
Temperatur [°C]	600	-	-	-	-	-	✓
	700	✓	✓	✓	✓(3min)	✓	✓
	800	✓	✓	✓	✓	✓	-
	900	✓	✓	✓	-	-	-
	1000	✓	✓	✓	-	-	✓

5.4.6 SiO₂-gekapseltes Pulver

Drei SiO₂-gekapselte Pulvervarianten der Firma Eckart Effect Pigments wurden getestet, „Standart PCS 3500“, „Stapa IL Hydrolan 214“ und „Stapa Hydroxal W“. Ersteres ist rieselfähiges Pulver, zweiteres agglomeriert leicht und letzteres ist pastenartig im Lieferzustand (Bild 5.3). Die Untersuchungen dienen dazu nachzuweisen, ob:

- diese Pulver in Kombination mit dem wasserbasierten Schlickersystem spritzfähig bleiben und somit prinzipiell eine lagerfähigere Schlickervariante ohne H₂-Entwicklung möglich ist.
- diese Pulver vergleichbare Ergebnisse wie ungekapselte Varianten bezüglich der resultierenden Beschichtung liefern.



Bild 5.3: SiO₂-gekapselte Pulvervarianten der Firma Eckart im Anlieferungszustand

5.4.7 Ko-Diffusion

Die Untersuchungen bezüglich der Ko-Diffusion von Al und einem zweiten Legierungselement wurden an allen drei Werkstoffen durchgeführt. Dabei wurden mehrere Varianten getestet:

- Einlagensystem vs. Mehrlagensystem (Bild 5.4): Beim Einlagensystem werden beide Diffusionspulver gemischt im Schlicker eingebracht und gespritzt. Beim Mehrlagensystem erfolgt die Aufbringung der unterschiedlichen Pulver schichtweise.
- Elementares Ko-Diffusionspulver vs. intermetallisches Ko-Diffusionspulver.

Die gewählte Diffusionstemperatur betrug immer 1000°C und die Haltezeit jeweils 5min.

Eine Übersicht der Untersuchungsvarianten zeigt die folgende Tabelle 5.4:

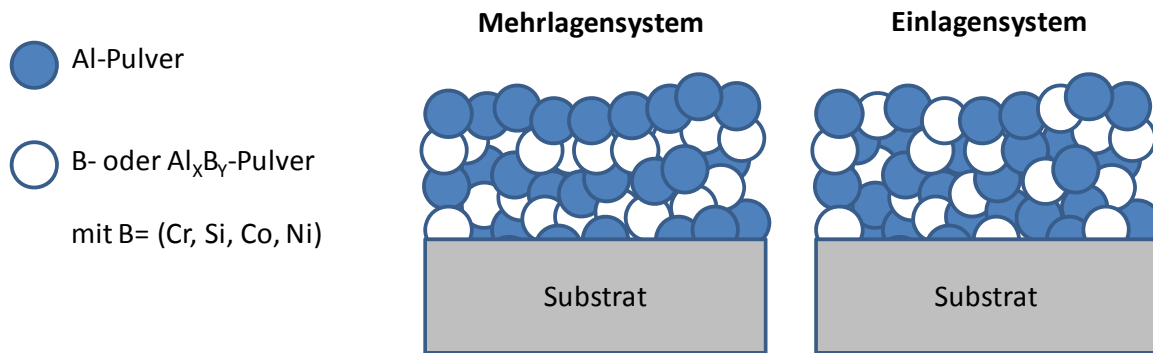


Bild 5.4: Mehrlagensystem vs. Einlagensystem

Tabelle 5.4: Untersuchungen zur Ko-Diffusion im Überblick

Substrat	Design	Schlicker	Wärmebehandlung	Methode
Alloy 602 Alloy 800 P91	Einlagig/ Mehrlagig	Co+Al Ni+Al Cr+Al Si+Al	1000°C/5min	Induktion
		CoAl+Al NiAl+Al CrAl+Al AlSi		

5.5 Beschichtungsversuche an Bauteilen

Bei den Bauteilversuchen wurden unterschiedliche Aspekte näher untersucht, welche im Folgenden vorgestellt werden. Die im projektbegleitenden Ausschuss beteiligten Unternehmen haben hierfür teilweise Werkstoffe zur Verfügung gestellt oder auch Dienstleistungen wie z.B. Vorbehandlungen oder Wärmebehandlungen durchgeführt. Dies ist bei den jeweiligen Punkten mit aufgeführt.

5.5.1 Beschichtungsversuche an einer Schweißnaht

Durch die Firma Eisenbau Krämer GmbH wurde ein unterpulvergeschweißtes P91-Rohrstück mit den Abmessungen $d_a=76,2\text{cm}$, 2,5cm Wandstärke und 60cm Länge zur Verfügung gestellt. Daraus wurden im Bereich der Schweißnaht Rohrbögen mit einer Länge von 20cm und einer Breite von 2cm herausgearbeitet. Die anhaftende Oxidschicht wurde mechanisch mittels Schleifen entfernt. Neben der Standardvorbehandlung des DFI (Glasperlenstrahlen) wurden auch industrielle Vorbehandlungen (Sandstrahlen und Kugelstrahlen) durch die Firma Vallourec Research Center Germany GmbH durchgeführt. Da sich im Laufe der Untersuchungen herausstellte, dass P91 auch bei RT sehr anfällig ist für eine

Oxidschichtausbildung, welche die Diffusion behindert, wurden zum Vergleich ein Teil der Proben zusätzlich mit einem Photolack versiegelt, welcher vor der Beschichtung wieder entfernt wurde. Die Beschichtungen wurden mit dem Al-Standardpulver durchgeführt, die Wärmebehandlung erfolgte induktiv bei 800°C im Labor. Dabei wurde die Probe alle 3min um 0,5cm weitergeschoben.

5.5.2 Beschichtung von Rohrstücken verschiedener Werkstoffe

Durch die Firma Vallourec Research Center Germany GmbH wurden verschiedene Rohrstücke der Werkstoffe T92, T24 und VM12 zur Verfügung gestellt. Diese wurden mit dem Standard-Al-Pulver mit 3 oder 6 Lagen beschichtet (Bild 5.5). Die Wärmebehandlung am DFI erfolgte per Heizmatte, die Diffusionstemperatur betrug 800°C und die Haltezeit 5min. Die Proben wurden anschließend bei Vallourec den werkstoffzugehörigen Normalisierungs(N)- und Temper(T)prozessen unterzogen (T24: 1000°C/20min und 760°C/60min; T92: 1060°C/20min und 770°C/60min; Heizrate jeweils 2K/min). Zusätzlich wurden mit Schlicker beschichtete T92- und T24-Proben direkt mit dem werkstoffzugehörigen NT-Prozess beschichtet. Damit sollte geprüft werden ob die Diffusionsbeschichtung zusammen mit dieser Wärmebehandlung in einem Schritt erfolgen kann.



Bild 5.5: Bauteilproben diverser Werkstoffe nach dem Besprühen mit Al-Standardpulver

5.5.3 Bauteilversuche bei professionellem Wärmebehandler

Durch die Firma Thermoprozess Wärmebehandlung GmbH wurden folgende Bauteilstücke per Heizmatte oder Induktion nach Aufbringen des Standard-Al-Pulverschlickers wärmebehandelt:

- Ein austenitisches Rohr mit $d_a=32,5\text{cm}$, Länge 100cm und einer Wandstärke von 1cm, welches von der Firma Thermoprozess Wärmebehandlung GmbH zur Verfügung gestellt wurde. In einem Vorversuch wurden an dem Rohr die Einstellungen für das induktive Heizen getestet, was zur Ausbildung einer Oxidschicht führte. Diese wurde mechanisch bestmöglich mit einer Bohrmaschine mit SiC-Grobreinigungsscheibe als Aufsatz entfernt, jedoch blieben immer noch spiralförmige Spuren und leichte Oxidrestspuren zurück, welche nicht endgültig entfernt werden konnten. Das Rohr wurde zweigeteilt und jeweils in verschiedenen Bereichen beschichtet. Ein Bereich wurde nur außen beschichtet, einer nur innen, einer innen und außen. Zusätzlich wurde der Bereich der Schweißnaht beschichtet, welcher zusätzlich mit einem Schwingschleifer (180grit-Schleifpapier) behandelt wurde. Ein Teilbereich des Rohres wurde vor dem Aufbringen des Schlickers mit 60%iger HCl geätzt. Die Wärmebehandlung erfolgte im einen Fall per Induktion, im anderen Fall per Heizmatte (Bild 5.6). Die Diffusionstemperatur betrug 800°C , die Haltezeit 30min.

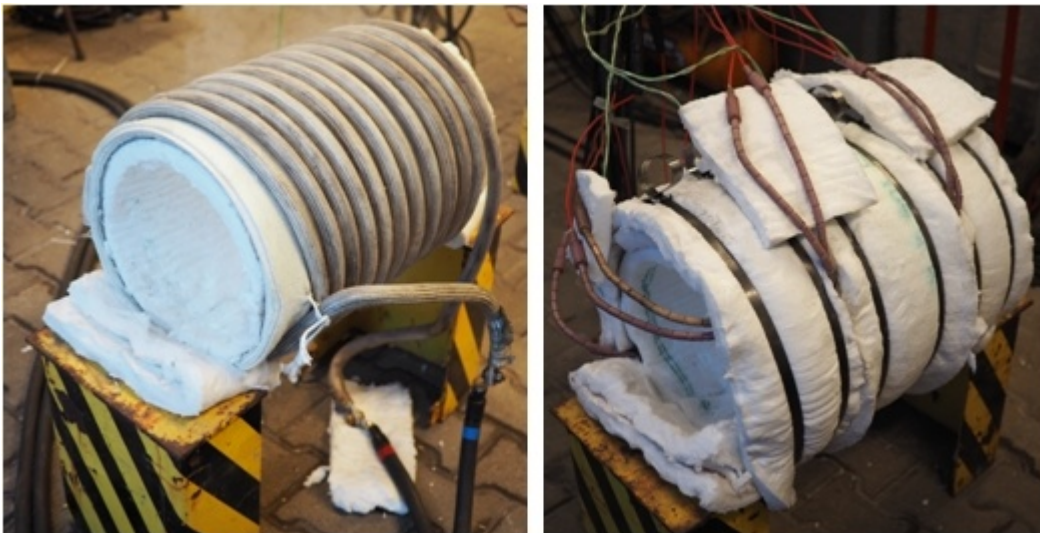


Bild 5.6: Bauteilversuche bei der Firma Thermoprozess: Induktives Heizen (links) und per Heizmatte (rechts) beschichtete Abschnitte eines austenitischen Rohres

- Ein Nickelbasisrohr (Alloy 690) mit $d_a=25\text{mm}$, Länge 300mm und einer Wandstärke von 2mm, welches von Air Liquide Global E&C Solution Germany GmbH zur Verfügung gestellt wurde. Das Rohr wurde in drei gleiche Abschnitte zerteilt und diese mittels Glasperlenstrahlen vorbehandelt. Ein Rohrabschnitt wurde nur innen,

einer nur außen und einer innen und außen beschichtet. Die Wärmebehandlung erfolgte per Heizmatte bei 800°C mit einer Haltezeit von 30min.

- Zur Untersuchung der prinzipiellen Eignung dieser Beschichtungsmethode für Reparaturen oder zur nachträglichen Beschichtung wurden von Air Liquide Global E&C Solution Germany GmbH mehrere austenitische Reformerrohrstücke, welche bereits mehrere Jahre in einer Anlage im Einsatz waren, zur Verfügung gestellt. Es wurden sowohl Teilstücke aus dem „kalten“ Bereich mit < 580°C Betriebstemperatur als auch solche aus dem heißen Bereich mit ca. 950-980°C getestet. Die Rohre hatten einen Außendurchmesser von 130mm und eine Wandstärke von 15mm. Aus den Rohrabschnitten wurden jeweils 80mm lange Stücke herausgetrennt, womit Versuche mit folgenden Parametern durchgeführt wurden (Tabelle 5.5):

Tabelle 5.5: Versuchsparameter für die Reformerrohre aus dem heißen und kalten Bereich

Vorbehandlung	Beschichtung
Glasperlenstrahlen	innen und außen
Schleifpapier und Glasperlenstrahlen	innen, außen, innen und außen
Abgedreht + Glasperlenstrahlen (Test der prinzipiellen Beschichtbarkeit des Werkstoffs)	außen

Alle Vorbehandlungen konnten die anhaftende Oxidschicht an der Rohraußenseite mit den am DFI zur Verfügung stehenden Mitteln nicht vollständig entfernen. Leistungsstärkere Strahlmethoden/Anlagen würden hier sicherlich zu besseren Ergebnissen führen. Die Wärmebehandlung erfolgte per Heizmatte bei 800°C für 30min.

5.6 Korrosionsversuche

Um einen möglichen Einfluss der Beschichtungsmethode (Induktion, Heizmatte, Brenner) auf das Korrosionsverhalten (Rissbildung, Al-Verarmung) der Beschichtung zu untersuchen wurden zwei Auslagerungsversuche durchgeführt:

- Isotherme Auslagerung an Luft für 140h bei 1000°C.
- Thermozyklische Auslagerung in einer aggressiven Brennkammeratmosphäre (51,6% N₂, 31,9% H₂O, 13,3% CO₂, 3,2% O₂) mit einer Haltezeit von 1h bei 1000°C und 1h bei RT im Wechsel und insgesamt 140 Zyklen.

Getestet wurde an den Werkstoffen Alloy 800 und Alloy 602CA. Die Beschichtung erfolgte mit dem Al-Standardpulver. Die Beschichtungstemperatur betrug 1100°C im Falle Induktion und Brenner und 1000°C bei der Heizmatte. Unbeschichtete Proben wurden zum Vergleich ebenfalls mit ausgelagert.

5.7 Analysemethoden

Für die Analyse der Proben kamen verschiedene Methoden zum Einsatz:

- Aufnahmen mit der Stereolupe zur Dokumentation des äußeren Erscheinungsbilds.
- Trennen, Schleifen und Polieren zur Erstellung von Querschliffen.
- Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop.
- Bestimmung der Elementverteilung in der Mikrosonde.
- Punktanalysen der Zusammensetzung im REM.

6 Darstellung der Ergebnisse und Diskussion

Die dargestellten Ergebnisse in diesem Kapitel sind themenspezifisch geordnet. Die Untersuchungen wurden teilweise zeitlich parallel durchgeführt.

6.1 Untersuchung des Einflusses der Wärmebehandlungsmethode

In Bild 6.1 und Bild 6.2 sind die Ergebnisse der drei Wärmebehandlungen für die beiden Werkstoffe Alloy 800H und Alloy 602CA für die Temperaturen 700 und 1000°C bei einer Haltezeit von 3min dargestellt. Prinzipiell lässt sich festhalten, dass alle drei Wärmebehandlungsmethoden funktionieren und somit im Vergleich zur Standardslurrywärmebehandlung sowohl der Entbinderungsschritt als auch das Schutzgas weggelassen werden kann. Die Ausbildung der Diffusionsbeschichtung ist in sehr kurzen Zeiten und bei relativ niedrigen Prozesstemperaturen möglich und es ist im Vergleich zum Packzementierverfahren keine lange Wärmebehandlungszeit notwendig. Bei einer niedrigen Beschichtungstemperatur von 700°C bilden sich für alle drei Wärmebehandlungen am Werkstoff Alloy 800H vergleichbare Beschichtungen aus, welche nahezu durchgängig aus einer spröden, aluminiumreichen Phase bestehen. Bei 1000°C Beschichtungstemperatur sind für das Induktions- und Flammverfahren nach dieser kurzen Wärmebehandlungszeit nur leichte Unterschiede zu 700°C zu erkennen. Zwischen Substrat und der Al-reichen Außenschicht findet sich eine dünne, aluminiumärmere, in den Aufnahmen bräunlich

erscheinende (Fe,Cr,Ni)Al-Schicht. Am äußersten Rand der Beschichtung ist nahezu reines Al in die Beschichtung (bestehend im äußern Bereich aus $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}_3$) eingewachsen, und im darüberliegenden, ursprünglichen Al-Pulver lassen sich zum Teil die Elemente des Grundwerkstoffs nachweisen (Bild 6.3). Die mittels Heizmatte behandelte Probe bei 1000°C zeigt hingegen einen breiten (Fe,Cr,Ni)Al-Bereich (Bild 6.1). Das ehemalige Al-Pulver ist überwiegend in die Beschichtung eingebaut und findet sich nicht als nahezu reines Al in der Beschichtung sondern lediglich als aluminiumreiche, intermetallische, im Bild gräulich erscheinende Phase. Dies ist auf die vergleichsweise langsamere Aufheiz- und Abkühlzeit zurückzuführen, wodurch die Diffusion der beteiligten Elemente und der Einbau des Aluminiums in die Beschichtung länger vonstatten gehen können.

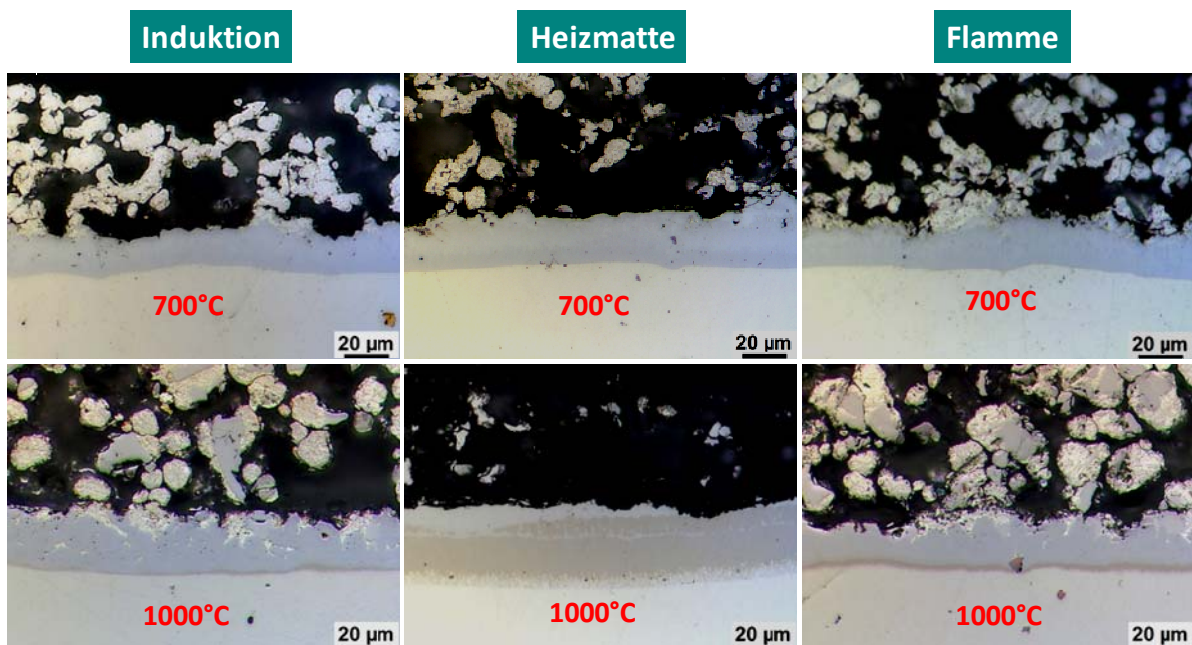


Bild 6.1: Vergleich der durch die drei Wärmebehandlungsmethoden resultierenden Beschichtungen am Werkstoff Alloy 800H bei 700°C und 1000°C

Für 700°C und 1000°C ergeben sich am Werkstoff Alloy 602CA mit allen drei Wärmebehandlungsmethoden ähnliche Schichtdicken. Bei 700°C und der Flammenbehandlung finden sich wiederum eingewachsene Al-Körner im Randbereich der Beschichtung. Bei 1000°C finden sich bei Induktions- und Flammenbehandlung erneut Elemente des Grundwerkstoffs in den über der Beschichtung liegenden Al-Pulverkörnern, was für starke Auswärtsdiffusion von Fe, Ni und Cr spricht. Während bei Flamme und Induktion bei beiden Temperaturen überwiegend eine aluminiumreiche, spröde Phase in der Beschichtung zu finden ist, zeigt sich bei der Heizmatte und 1000°C analog zum Werkstoff Alloy 800H überwiegend die aluminiumärmere Phase.

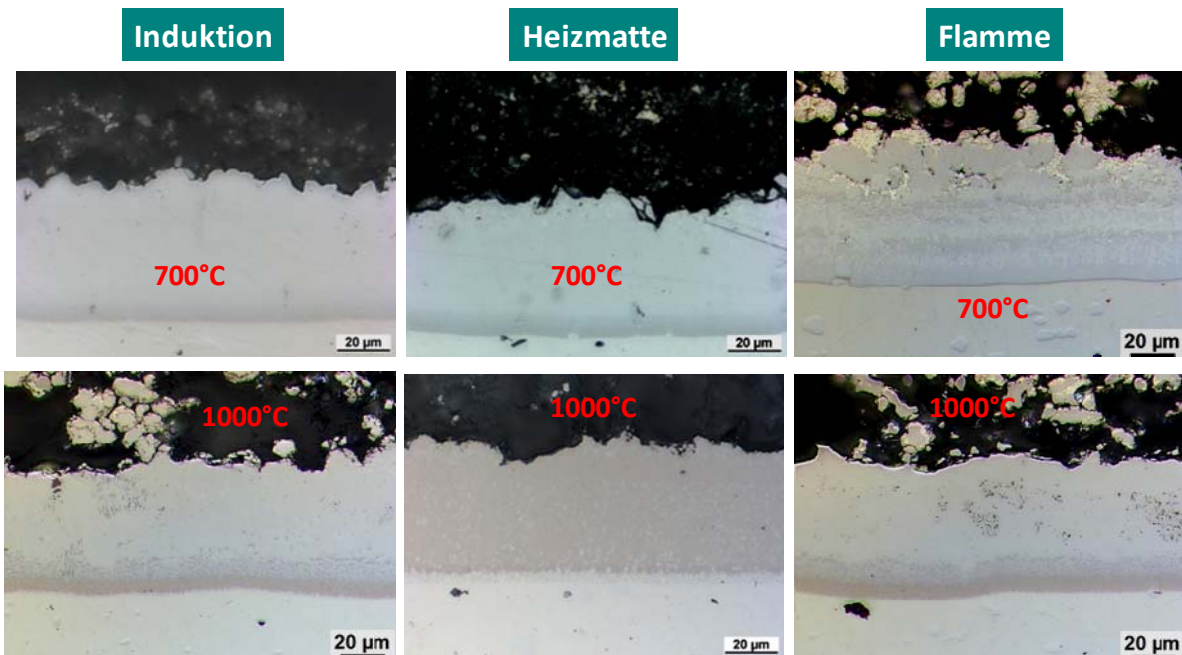


Bild 6.2: Vergleich der durch die drei Wärmebehandlungsmethoden resultierenden Beschichtungen am Werkstoff Alloy 602CA bei 700 und 1000°C

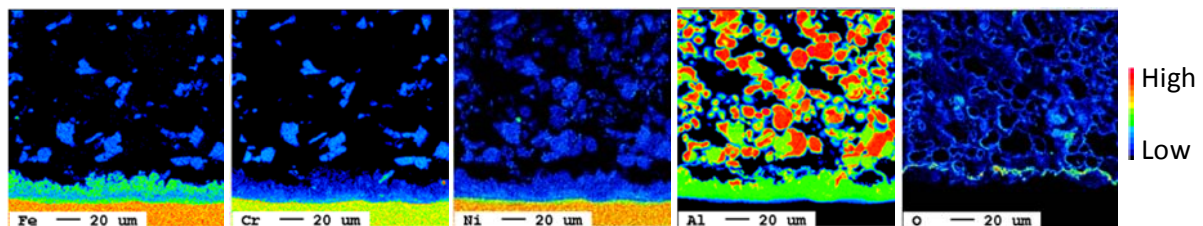


Bild 6.3: Elementverteilungsbild der induktiv bei 1000°C für 3min behandelten Alloy 800H-Probe

6.2 Beschichtung mit Aluminiumpulver

6.2.1 Einfluss des Substrates und der Beschichtungstemperatur

Alle drei Werkstoffe (P91/Alloy 800H/Alloy 602CA) sind beschichtbar, jedoch ist sowohl der Einfluss des Substrates als auch der Beschichtungstemperatur bei den drei Werkstoffen sehr ausgeprägt, was sich anhand Bild 6.4, welches die Querschliffaufnahmen nach der induktiven Beschichtung mit dem Al-Standardpulver und einer Haltezeit auf der jeweiligen Diffusionstemperatur von 5min zeigt, sehr gut nachvollziehen lässt.

P91 als ferritischer Werkstoff zeigt das beste Beschichtungsverhalten bei einer Temperatur von 800°C, was sich in einer quasi defektfreien Beschichtung widerspiegelt. Bei 700°C finden sich noch einzelne, lokale, unbeschichtete Bereiche, bei 900 und 1000°C hingegen finden sich sehr viele, ausgeprägte, unbeschichtete Bereiche. Letzteres ist auf die starke Oxidationsanfälligkeit des Werkstoffs zurückzuführen, wodurch beim Aufheizen lokal eine Oxidschicht gebildet wird, welche die Ausbildung einer bzw. Reaktion zu einer

intermetallischen Phase verhindert. Die Oxidationsanfälligkeit dieses Werkstoffs zeigt sich auch in Bild 6.5. Die zeitliche Nähe von Vorbehandlung (Glasperlenstrahlen) und darauffolgender Beschichtung und Wärmebehandlung ist bei diesem Werkstoff dringend erforderlich, da sich sonst, selbst nur bei Lagerung bei RT, eine Oxidschicht ausbildet, welche infolge die Diffusion behindert und lokal die Bildung der intermetallischen Phase behindert.

Der austenitische Werkstoff Alloy 800H bildet bei allen getesteten Temperaturen eine durchgehende Beschichtung aus. Bei 700°C ist diese jedoch noch sehr unregelmäßig bezüglich der Beschichtungsdicke. Bei 800°C finden sich, ähnlich zu der im vorherigen Abschnitt beschriebenen Probe, welche bei 1000°C für drei Minuten wärmebehandelt wurde, ein erhöhter Anteil an nahezu reinem Aluminium, welches am Rand der Beschichtung eingebaut wurde. Die resultierende Beschichtung bei 900°C ist ähnlich dick wie bei 800°C, jedoch sinkt der Anteil des reinen Al im äußeren Bereich der Beschichtung und es finden sich bereits darüberliegende Al-Pulverkörner, welche Elemente des Substrates beinhalten. Bei 1000°C ist die Auswärtsdiffusion der Elemente des Substrats Fe, Ni und Cr bereits so schnell, dass wiederum eine dünnere Beschichtung resultiert und die Al-Pulverkörner nicht in die Beschichtung eingebaut werden.

Der Nickelbasiswerkstoff Alloy 602CA ist bei allen Temperaturen sehr gut mit Al beschichtbar. Jedoch ergeben sich auch hier Unterschiede bezüglich der Beschichtungstemperatur. Bei 700°C ist die resultierende Beschichtungsdicke mit ungefähr 100µm deutlich niedriger als bei 800°C mit ca. 150µm. Höhere Temperaturen bewirken keine Erhöhung der Schichtdicke sondern tendenziell eher eine Erniedrigung. Teilweise lassen sich wiederum Elemente des Substrats im darüberliegenden, ursprünglichen Al-Pulver finden (Bild 6.6). Während bei 700 und 800°C fast ausschließlich eine aluminiumreiche intermetallische Sprödphase zu finden ist, steigt bei 900 und 1000°C sichtbar der in den Querschliffaufnahmen bräunlich erscheinende (Fe,Cr,Ni)Al-Anteil in der Nähe des Substrats. Ursächlich für das beschriebene Verhalten ist der hohe Nickelanteil der Legierung, da die exotherme Reaktion zwischen Al und Ni wesentlich heftiger als zwischen Fe und Al ist.

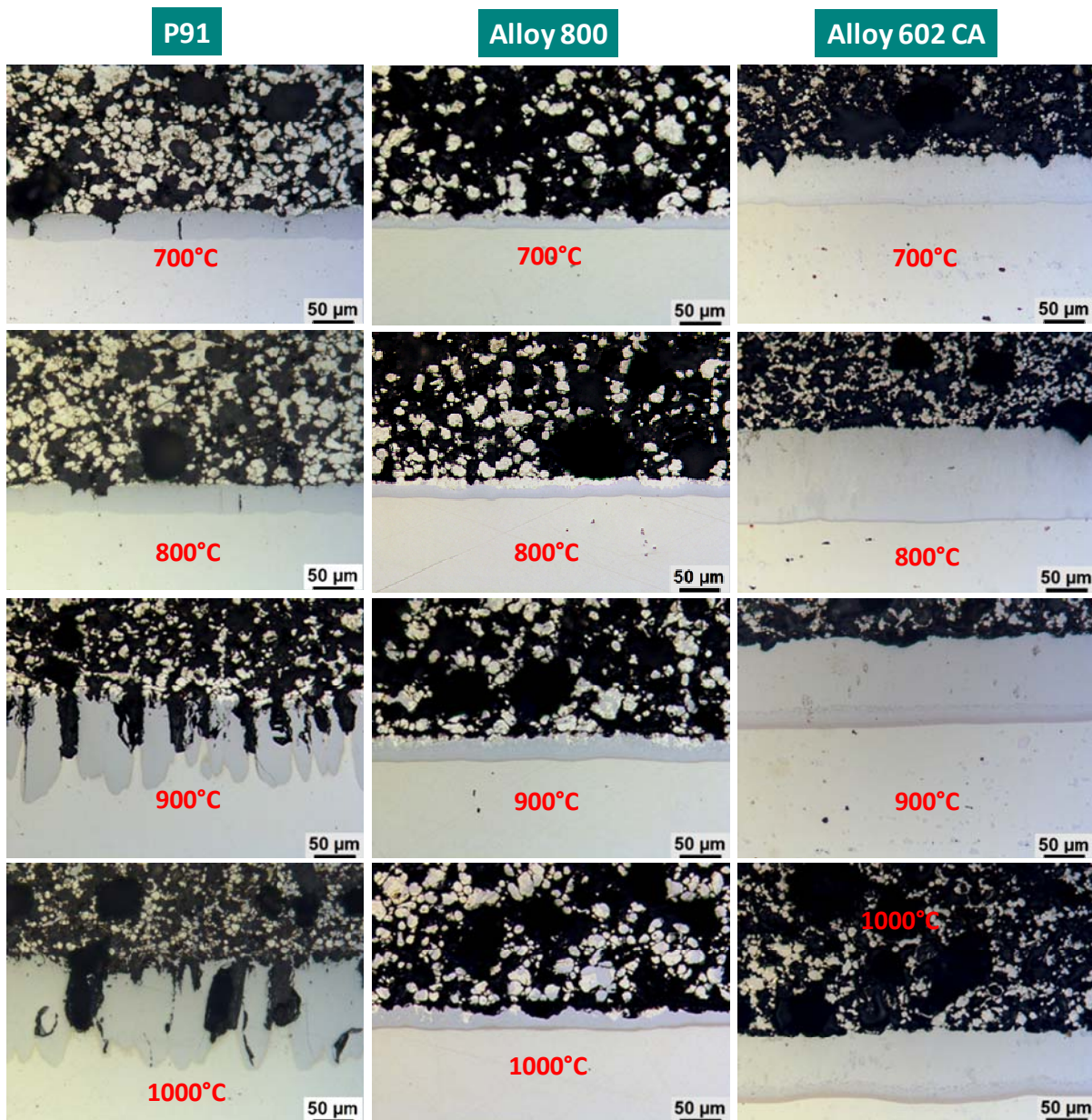


Bild 6.4: Vergleich der resultierenden Beschichtungen auf den drei Werkstoffen bei induktiver Heizung und Temperaturen von 700-1000°C

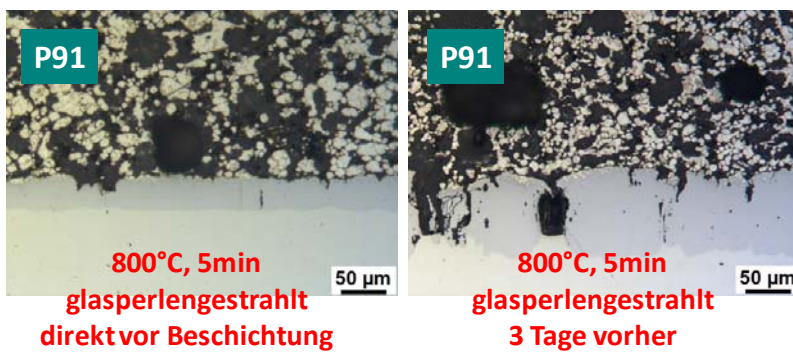


Bild 6.5: Nur eine zeitnahe Beschichtung nach der Oberflächenvorbereitung führt beim Werkstoff P91 zu durchgehender Beschichtung. Sich bildende Oxide führen sonst lokal zu unbeschichteten Bereichen

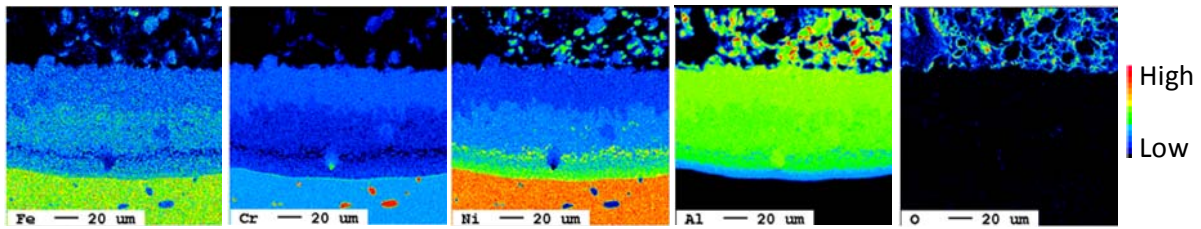


Bild 6.6: Elementverteilungsbild der induktiv bei 1000°C für 5min behandelten Alloy 602CA-Probe. In den ehemaligen Al-Pulverkörnern über der Beschichtung finden sich Elemente des Grundwerkstoffs

6.2.2 Einfluss der Beschichtungsdauer

Sowohl bei niedrigen (700°C, Bild 6.7) als auch bei hohen Temperaturen (1000°C, Bild 6.8) hat die Wärmebehandlungszeit einen erheblichen Einfluss auf die resultierende Beschichtung. Das alleinige Aufheizen per Induktion auf 700°C bewirkt noch keinerlei Ausbildung einer intermetallischen Schicht. Offensichtlich reicht die kurze Zeit über der Al-Schmelztemperatur noch nicht aus, um das auf den Partikeln anhaftende Aluminiumoxid aufzubrechen und eine Benetzung des Substrates zu erzielen und die daraus resultierende exotherme Reaktion zu starten. Nach einer Minute zeigen sich Bereiche, in welchen eine Reaktion stattgefunden hat. Nach fünf Minuten ist bereits eine durchgehende Diffusionsschicht erzeugt. Für 700°C lässt sich somit der Zeitraum einer durchgehenden Diffusionsschichtbildung auf den Bereich zwischen 1 und 5min einschränken. Zwischen 5 und 10min erfolgt eine weitere Zunahme der Schichtdicke in Verbindung mit Al-Verbrauch aus den darüberliegenden Al-Partikeln. 60min Beschichtungszeit wirken sich in keiner wesentlichen Schichtdickenänderung aus, das Aluminium der Schlickerschicht ist bereits nach 10min überwiegend aufgebraucht. Zwischen 5 und 60min breitet sich die substratnahe aluminiumärmere (Fe,Cr,Ni)Al-Schicht bis auf ca. 10µm aus, der überwiegende Teil der Diffusionsbeschichtung besteht jedoch weiterhin aus der spröden, aluminiumreichen Phase.

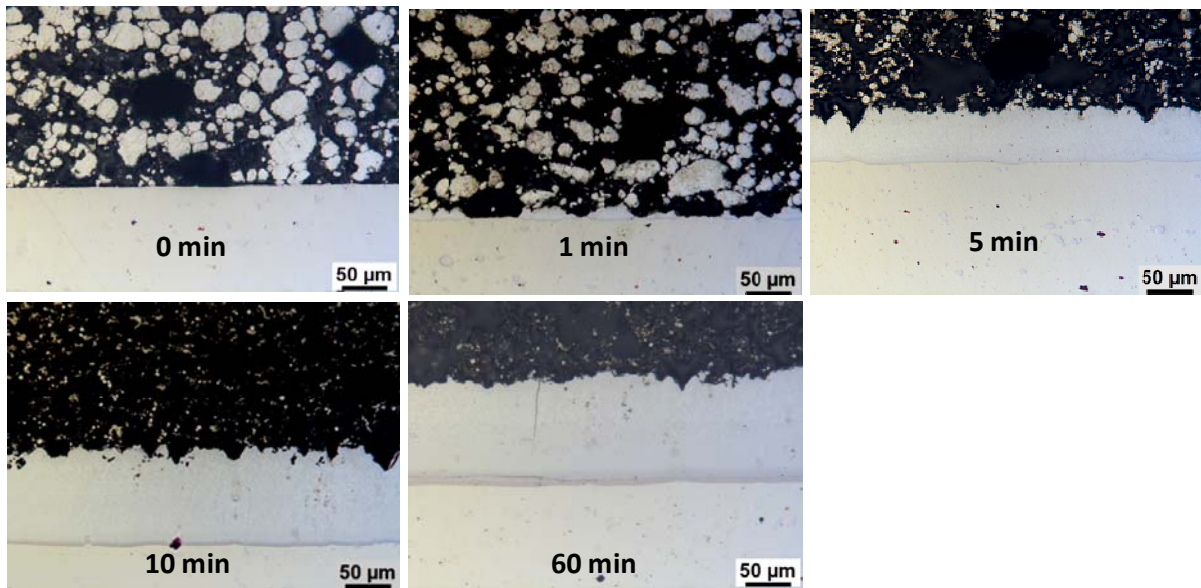


Bild 6.7: Querschliffaufnahmen Al-beschichteter 602CA-Proben bei 700°C mit Zeiten von 0-60min

Das alleinige Aufheizen auf 1000°C (Bild 6.8) reicht bereits aus, um eine durchgehende Beschichtung auf dem Grundwerkstoff zu bekommen. Die Beschichtung besteht fast ausschließlich aus einer spröden, aluminiumreichen Phase. Mit zunehmender Wärmebehandlungszeit ergeben sich eine breiter werdende, aluminiumärmere Schicht in Substratnähe und eine breiter werdende, aluminiumreiche Außenschicht. Somit haben längere Haltezeiten im Vergleich zu 700°C bei 1000°C durchaus einen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Beschichtung. Das Al bleibt folglich bei 1000°C verfügbar bis es entweder oxidiert oder eindiffundiert ist.

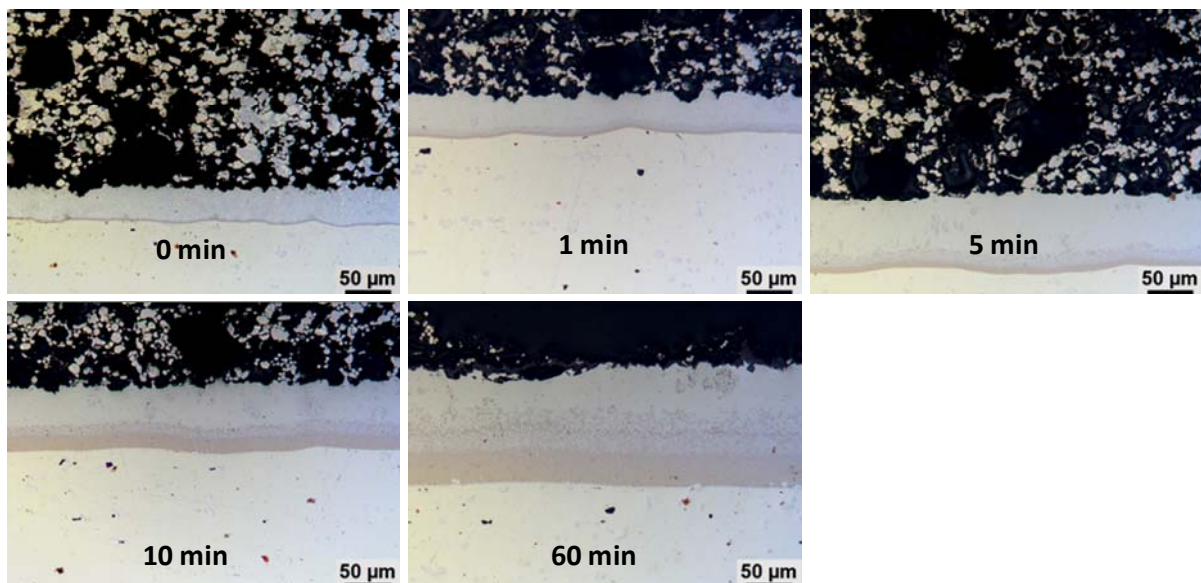


Bild 6.8: Querschliffaufnahmen Al-beschichteter 602CA-Proben bei 1000°C mit Zeiten von 0-60min

Die Elementverteilungsbilder für die 700°C-Reihe (Bild 6.9) bestätigen die Beobachtungen aus den Querschliffaufnahmen. Alleiniges Aufheizen führt noch zu keiner Reaktion zwischen

dem Aluminium und den Substrat. Nach 1min findet sich teilweise eine dünne Beschichtung. In Spuren sind die Elemente Fe und Ni in den darüberliegenden Al-Partikeln nachzuweisen. Längere Zeiten bewirken jedoch keine wesentliche, weitere Anhäufung der Substratelemente im Al-Pulver. Die Beschichtung wird dicker und im äußeren Sprödphasenbereich ist der Fe-Anteil etwas höher, während darunter der Ni-Anteil leicht erhöht ist. Diese leichte Entmischung ist auf die schnellere Fe-Auswärtsdiffusion im Vergleich zur Nickeldiffusion zurückzuführen.

Die Elementverteilungsbilder bei 1000°C (Bild 6.10) bestätigen ebenfalls die Aussagen, welche bereits bei den Mikroskopaufnahmen beschrieben sind. Interessanterweise finden sich bereits nach dem alleinigen Aufheizen (0min) Elemente des Grundwerkstoffs im darüberliegenden Al-Pulver. Beim induktiven Heizen dieser dünnen Probekörper vergehen nur ca. 10s zwischen dem Erreichen von 700°C, wo noch keinerlei Diffusion und Reaktion stattgefunden hat und der Endtemperatur von 1000°C, bei welcher Fe und Ni schon mehr als 100µm oberhalb der sich ausbildenden Beschichtung in die Al-Partikel gewandert sind (Bild 6.8). Analog zu den 700°C-Proben finden sich bei 1000°C ebenfalls ein leicht erhöhter Fe-Anteil im äußeren Sprödphasenbereich und darunter eine Erhöhung des Ni-Anteils. Die aluminiumärmere Phase breitet sich mit zunehmender Wärmebehandlungszeit, wie bei der Interpretation der lichtmikroskopischen Aufnahmen erläutert, aus.

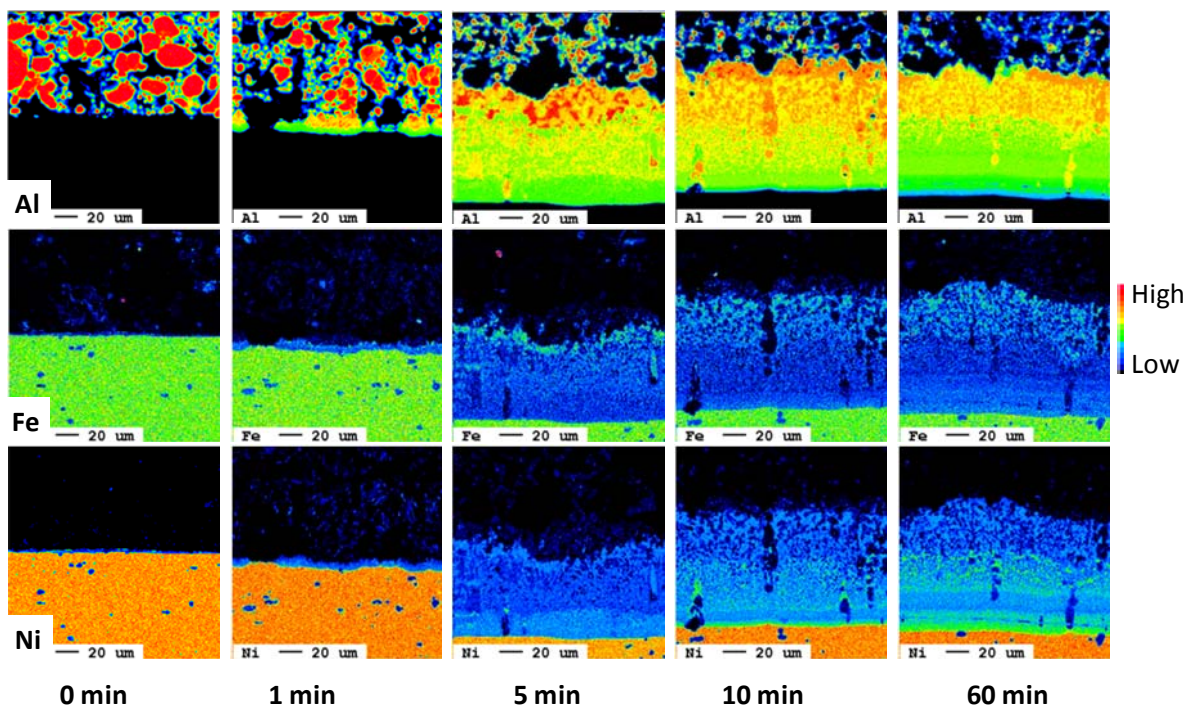


Bild 6.9: Verteilung der Elemente Al, Fe und Ni der 602CA-Proben bei 700°C mit Beschichtungszeiten von 0-60min

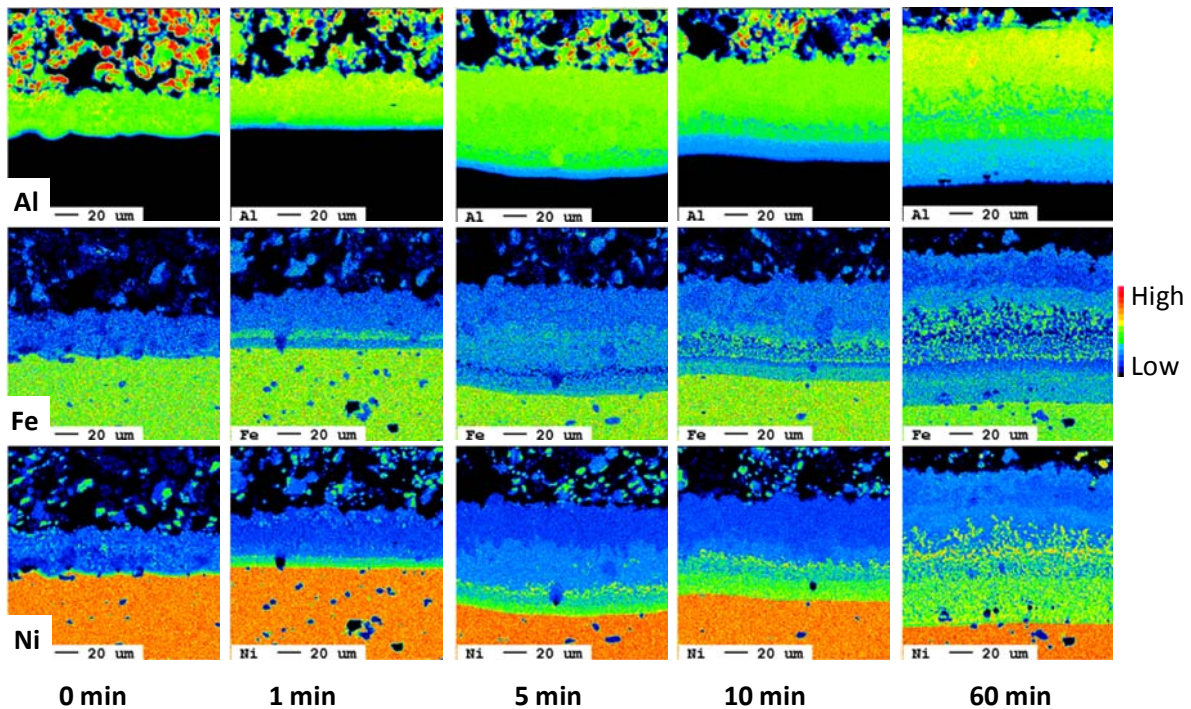


Bild 6.10: Verteilung der Elemente Al, Fe und Ni der 602CA-Proben bei 1000°C mit Beschichtungszeiten von 0-60min

6.2.3 Beschichtung im Ofen vs. Beschichtung per Induktion an dicken Proben

Am Werkstoff Alloy 617 wurde untersucht, inwiefern die Wärmebehandlungsart für die Beschichtung (Ofen mit kompletter Durchwärmung der dicken Probe bzw. Induktion mit Randschichtwärmung) einen Einfluss auf die resultierende Beschichtung und das Grundgefüge des Substrats hat. Hierzu sind in Bild 6.11 Querschliffaufnahmen der resultierenden Beschichtungen dargestellt. Nach induktivem Heizen für 5min bei 700°C ist eine durchgehende Beschichtung vorhanden, welche jedoch nahezu ausschließlich aus einer aluminiumreichen Sprödphase besteht. Beim Abkühlen kommt es aufgrund der unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten zur Rissbildung im Grenzbereich Beschichtung/Substrat. Durch eine Verlängerung der Haltezeit auf 60min wird einerseits die Beschichtungsdicke mehr als verdoppelt, andererseits bildet sich in Substratnähe die aluminiumärmere Phase aus. Insgesamt sind die Spannungen im Gesamtsystem jedoch noch so hoch, dass es großflächig zur Rissbildung zwischen Substrat und Beschichtung kommt. Die Probe, welche bei 700°C für 60min im Ofen behandelt wurde zeigt keine wesentlichen Unterschiede zur induktiv behandelten Probe. Bei 940°C ergibt sich ein anderes Bild – alle Zeiten und Wärmebehandlungsarten führen zu einer ähnlichen Schichtdicke. Nach 5min besteht der substratnahe Teil der Beschichtung bereits aus der aluminiumärmeren Phase. Es

kommt ebenfalls zur Rissbildung, jedoch in der Beschichtung zwischen Al-ärmerer und aluminiumreicherer Schicht. Nach 60min induktiver Wärmebehandlung ist die aluminiumärmere Schicht deutlich gewachsen, und es kommt zu keiner Rissbildung mehr. Bei der im Ofen behandelten Probe findet sich nur noch im äußeren Randbereich der Beschichtung die aluminiumreiche Sprödphase und ebenfalls erfolgt keinerlei Rissbildung. Somit lässt sich bezüglich der Beschichtungsentwicklung festhalten, dass bei hoher Temperatur und langen Haltezeiten mit induktivem Heizen aufgrund des starken Temperaturgradienten noch nicht so viel aluminiumreiche Phase in die aluminiumärmere Phase umgewandelt wird wie bei der Wärmebehandlung im Ofen. Sowohl niedrige Temperaturen als auch kurze Haltezeiten bewirken unabhängig von der Wärmebehandlungsart bei den dicken Proben hohe Spannungen im Gesamtsystem aufgrund unterschiedlicher Wärmeausdehnung und somit resultiert auch vermehrt Rissbildung.

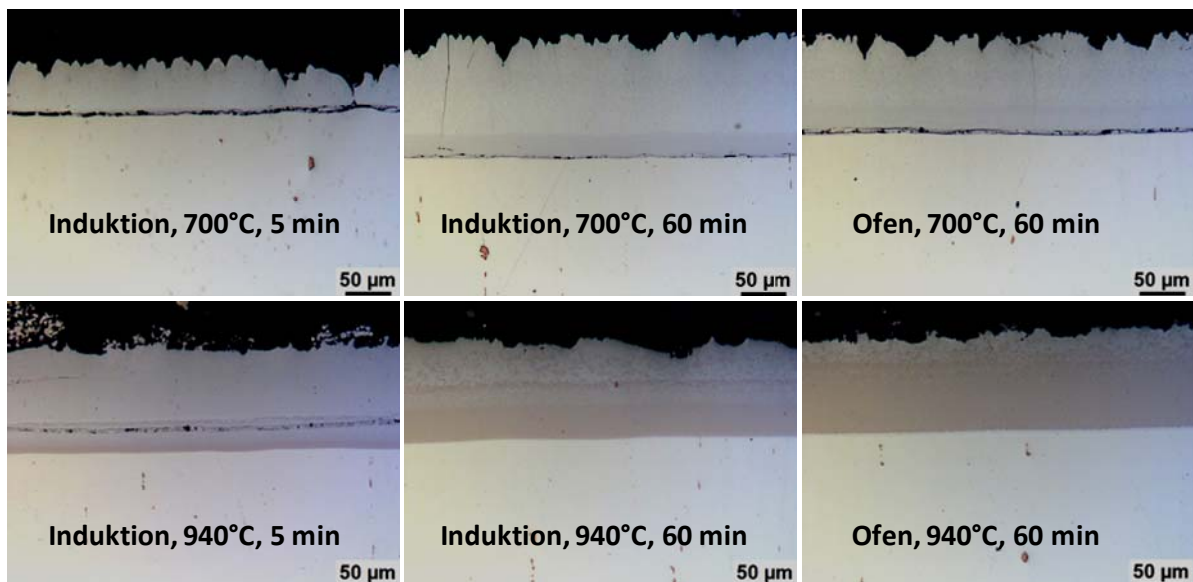


Bild 6.11: Querschliffaufnahmen der resultierenden Beschichtungen an dicken Alloy 617-Proben nach Induktion oder Ofenbehandlung

Um einen Einfluss der Wärmebehandlungsart auf das Grundgefüge des Werkstoffs sichtbar zu machen, wurden die eingebetteten Proben mit V2A-Beize behandelt. Diese greift besonders stark die Beschichtung an, weswegen diese in den nachfolgenden Aufnahmen (Bild 6.12) nicht mehr zu sehen ist. Aufgrund dieses bevorzugten Angriffs ist die Ätzung im beschichtungsnahen Bereich des Grundwerkstoffs auch weniger ausgeprägt als in anderen Bereichen der Probe. Bei allen Temperaturen, Zeiten und Wärmebehandlungsarten zeigt das Gefüge des Grundwerkstoffs in Beschichtungsnähe eine vergleichbare Ausprägung. Auch die Aufnahmen an den unbeschichteten Gegenseiten der Proben, beispielhaft sind die Proben „Induktion, 700°C 5min“, was den von der Wärmebehandlung unbeeinflussten Bereich und

somit dem Ausgangsgefüge des Grundwerkstoffs entspricht, und „Ofen, 940°C, 60min“ dargestellt, zeigen keine wesentlichen Unterschiede zu den Bereichen unterhalb der Beschichtung. Somit lässt sich festhalten, dass die Wärmebehandlung zur Beschichtungsausbildung, egal ob im Ofen oder per Induktion, bei einer Dauer bis zu 60min zumindest bei diesem Werkstoff keinerlei Einfluss auf das Grundgefüge hat.

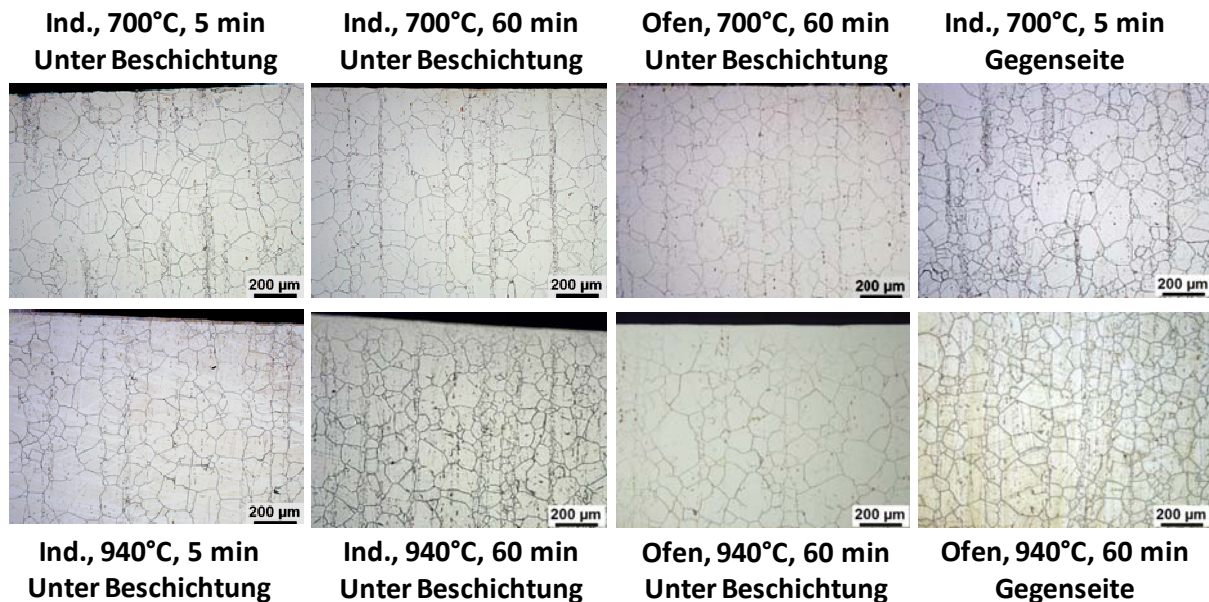


Bild 6.12: Geätzte Querschliffaufnahmen der Versuchsreihe direkt unterhalb der Beschichtung und exemplarisch zwei Aufnahmen an der weit entfernten Gegenseite ohne Beschichtung

6.2.4 Einfluss der Aluminiumpartikel

Das Beschichtungsverhalten des Standardaluminiumpulvers auf P91 und Alloy 602CA ist bereits ausführlich im Kapitel 6.2.1 beschrieben, weswegen hier an dieser Stelle nicht mehr explizit darauf eingegangen wird, sondern der Vergleich zu feinem Al-Pulver und eutektischem AlSi-Pulver im Vordergrund steht. Feines 2-5µm Pulver führt beim Werkstoff P91 sowohl bei 700 als auch bei 800°C zu keiner Beschichtung (Bild 6.13). Theoretisch sollte das feinere Pulver mit der größeren Oberfläche vermehrt Sauerstoff abfangen und so die Oxidation des Grundmaterials behindern, was bei diesem Werkstoff jedoch nicht funktionierte. Mit dem eutektischen AlSi-Pulver (Schmelzpunkt von 577°C) sollte die Benetzung der Probenoberfläche bereits bei niedrigeren Temperaturen erfolgen und somit die exotherme Reaktion zwischen Grundwerkstoff und dem Pulver früher starten. Dies ist für den oxidationsanfälligen Werkstoff P91 prinzipiell eine aussichtsreiche Variante. Bei 600°C erfolgt jedoch nur minimale, lokale Diffusion. Offenbar haben nur wenige Partikel die sie umgebende Al₂O₃-Hülle in den 5min Haltezeit aufbrechen können. Bei 700°C resultiert eine

im Vergleich zum Standardaluminiumpulver sehr ungleichmäßige Beschichtung. Auch 1000°C führen zu einer unregelmäßigen Beschichtungsbildung. Zusätzlich findet Diffusion der Substratelemente in die Al-Pulverkörner statt. Für P91 sind feines und AlSi-Pulver somit keine Alternativen, die besten Ergebnisse werden mit dem Al-Standardpulver erzielt.

Das feine Al-Pulver führt beim Werkstoff 602CA bei allen getesteten Temperaturen zu einer durchgehenden Diffusionsbeschichtung (Bild 6.14). Die erzielten Schichtdicken sind jedoch im Vergleich zum Al-Standardpulver deutlich niedriger. Beim feinen Pulver und 1000°C ist die aluminiumärmere (Fe,Ni,Cr)Al-Phase jedoch deutlich dicker ausgeprägt. Die Beschichtungstemperatur hat keinen wesentlichen Einfluss auf die resultierende Beschichtungsdicke. Ähnlich wie bei dem gröberen Standardpulver (Bild 6.6) findet man in den Elementverteilungsbildern des feinen Pulvers (Bild 6.15) Ni und Fe in den Al-Partikeln. Man sieht jedoch auch ein dichtes, zusammengewachsenes Oxidnetz, wohingegen bei den großen Körnern noch Freiräume zu finden sind. Das jeweils relativ kleine, flüssige Volumen der feinen Partikel kann vermutlich schon zu einem frühen Zeitpunkt die umgebende Oxidmatrix nicht mehr durchbrechen, weswegen die erzielten Schichtdicken relativ temperaturunabhängig sind und niedriger als beim gröberen Al-Standardpulver – das unverbrauchte Aluminium kann keinen Beitrag mehr zur Diffusionsschichtausbildung leisten. Mit AlSi-Pulver lässt sich dieser Werkstoff bei den getesteten Temperaturen von 700 und 800°C durchgängig beschichten. In beiden Fällen resultiert eine unregelmäßig ausgeprägte Diffusionsschicht mit ähnlichen Schichtdicken. Für 800°C ist diese deutlich niedriger als mit dem Al-Standardpulver. Ebenfalls bei 800°C finden sich im oberen Bereich eingewachsene AlSi-Pulverpartikel. Der Werkstoff Alloy 602CA ist somit prinzipiell mit allen hier untersuchten Pulvern beschichtbar. Die teureren Varianten feines Al-Pulver und eutektisches AlSi-Pulver bringen allerdings keine wesentlichen Vorteile bezüglich der resultierenden Beschichtungsqualität und -dicke.

Al-Standard, 5-25 μ m

Al fein, 2-5 μ m

AlSi, eutektisch, 5-50 μ m

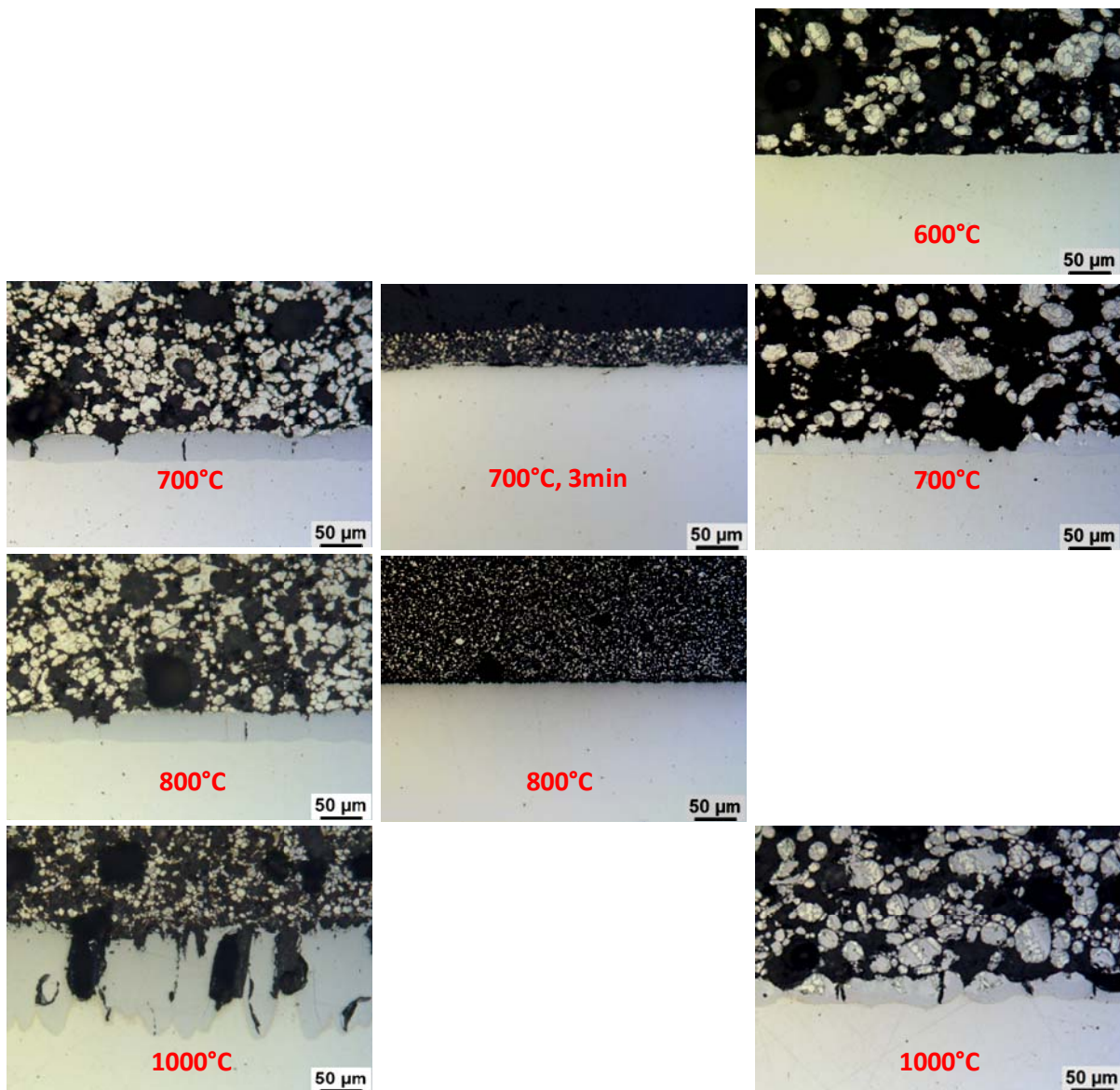


Bild 6.13: Querschliffaufnahmen der mit unterschiedlichen Pulvern bei diversen Temperaturen für 5min beschichteten P91-Proben

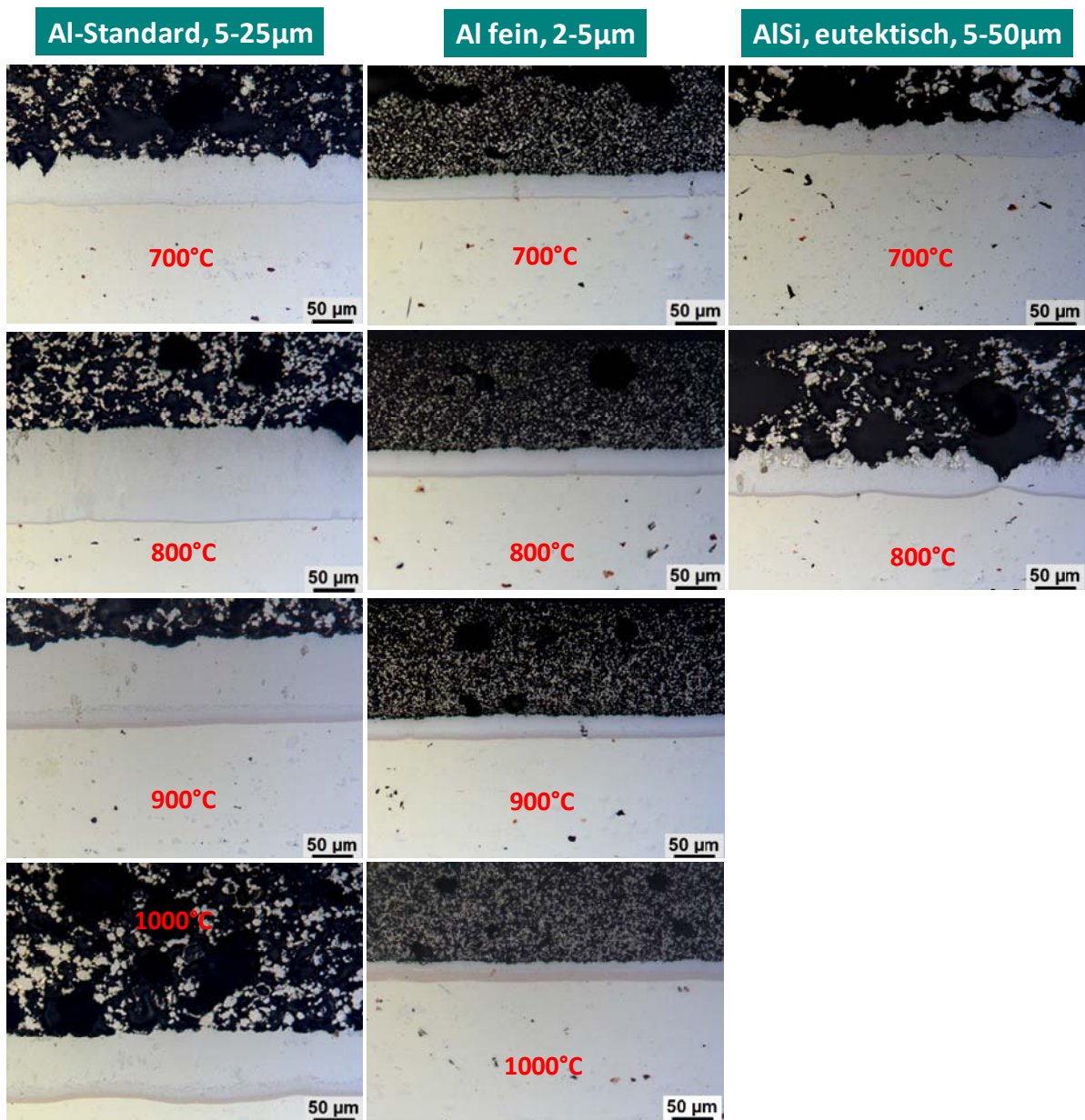


Bild 6.14: Querschliffaufnahmen der mit unterschiedlichen Pulvern bei diversen Temperaturen beschichteten Alloy 602CA-Proben

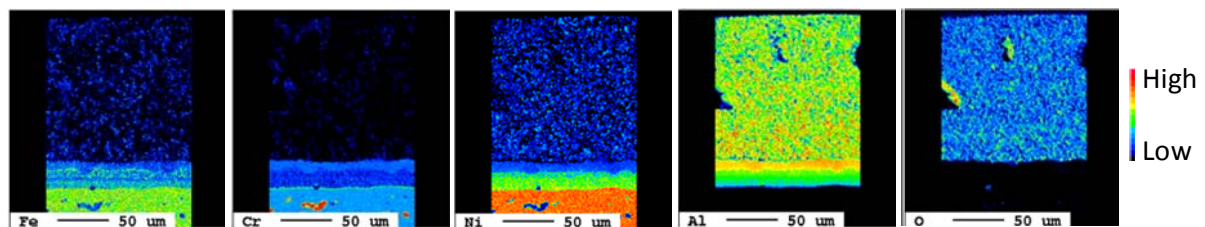


Bild 6.15: Elementverteilungsbild der mit feinem Pulver induktiv bei 1000°C für 5min behandelten Alloy 602CA-Probe. In den ehemaligen Al-Pulverkörnern über der Beschichtung finden sich Elemente des Grundwerkstoffs und das Pulver ist bereits stark oxidiert

6.2.5 SiO₂-gekapselte Al-Pulver

Die untersuchten SiO₂-gekapselten Pulver sind von der Pulverform alle sehr ähnlich. Im Vergleich zum Standard-Al-Pulver, welches eher eine runde Erscheinungsform aufweist, sind sie plättchen- bzw. zylinderförmig (Bild 6.16). Da Plättchen je nachdem, ob sie eher senkrecht oder waagrecht stehen, die Ablage der darüberliegenden Partikel beeinflussen, ergeben sich auch Bereiche, in welchen Lücken im Grünzustand zu finden sind. Interessanterweise zeigen die Pulver nach dreimaligem Sprühen auch generell unterschiedliche Grünbeschichtungsdicken, obwohl immer das selbe Verhältnis Wasser/Binder/Al-Pulver verwendet wurde. Das pulverförmige PCS 3500 und das agglomerierte Hydrolan ergeben eine Grünbeschichtungsdicke von ca. 200-300µm, wohingegen das pastenartige Hydroxal nur ca. 100µm aufweist. Die resultierenden Beschichtungen nach einer induktiven Wärmebehandlung bei 1000°C für 5min auf dem im allgemeinen sehr gut zu beschichtenden Material Alloy 602CA sind in Bild 6.17 dargestellt. Nur mit dem pastenartigen SiO₂-gekapselten Pulver Hydroxal ergibt sich eine Beschichtung, welche mit dem ungekapselten, reinen Standard-Al-Pulver vergleichbar ist. Interessanterweise besteht die Beschichtung überwiegend aus der weniger spröden, Al-ärmeren (Fe,Ni,Cr)Al-Phase. Die beiden anderen getesteten Varianten zeigen nur lokale Diffusion, und schon beim Aufheizen kam es zur großflächigen Ablösung der Al-Schicht. Als Ursache hierfür wurden zwei mögliche Mechanismen angenommen:

- Zu schnelles Aufheizen und dadurch keine Zeit zum Entbindern
- Die größere Grünzustandbeschichtungsdicke führt zur Ablösung beim Aufheizen

Infolgedessen wurden weitere Untersuchungen bei 700°C mit reduzierter Heizleistung auf 50% und bei 700 und 1000°C mit nur einmaligem oder zweimaligem Sprühen durchgeführt. Diese Versuche führten jedoch in allen Fällen ebenfalls nur zu lokaler Beschichtung, womit zusammenfassend festgestellt werden kann, dass:

- alternative Pulver prinzipiell möglich sind und zu vergleichbaren Ergebnissen führen können wie ungekapseltes Pulver, was am Beispiel Hydroxal zu sehen ist
- ein komplexes Zusammenspiel zwischen Aufheizrate/Entbinderung/Reaktion mit Grundwerkstoff/aufgebrachte Schichtdicke besteht
- eine weitere Optimierung mit diesen oder auch weiteren Pulvern prinzipiell möglich ist

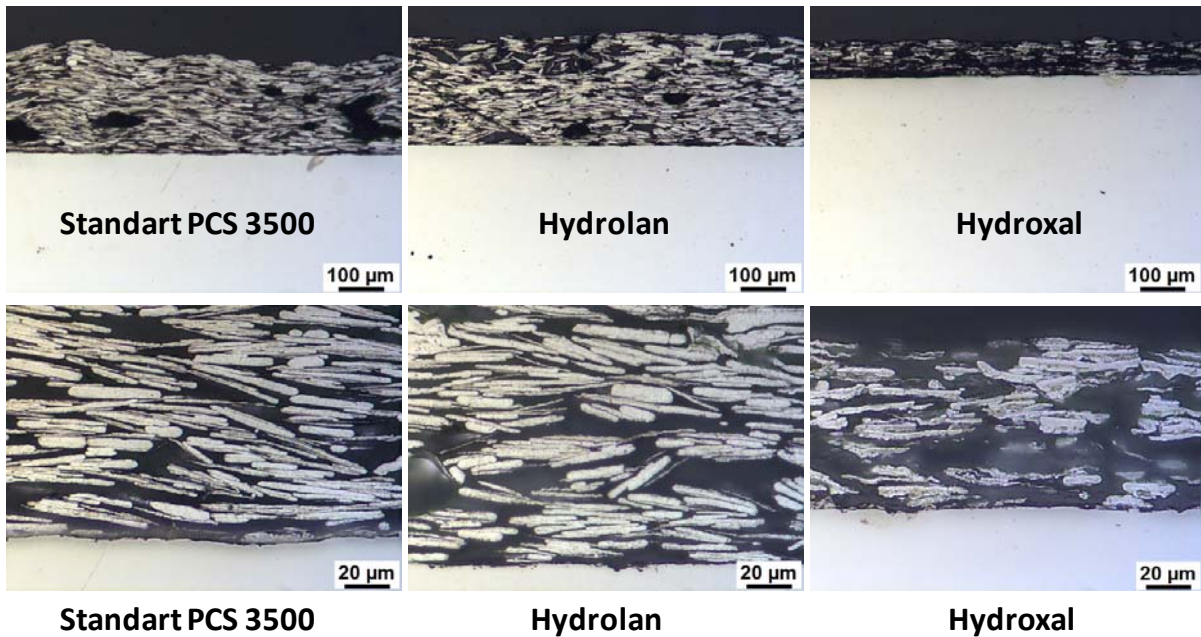


Bild 6.16: Die getesteten Pulver sind von der Körnerform sehr ähnlich, jedoch ist die erzielte Grünbeschichtungsdicke nach dreimaligen Sprühen sehr unterschiedlich

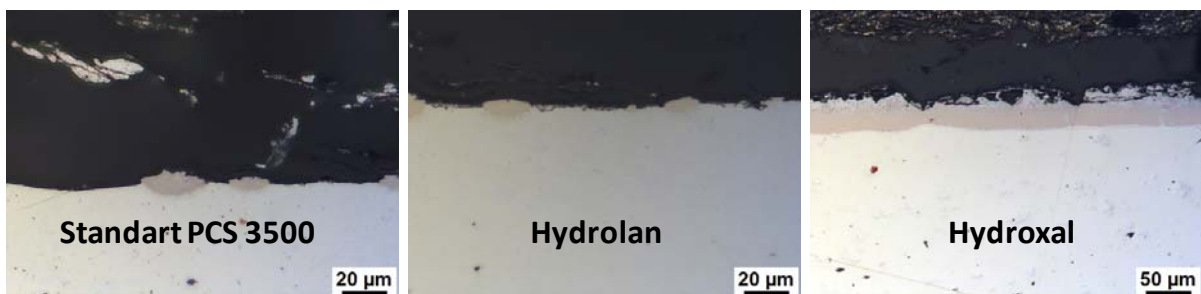


Bild 6.17: Resultierende Beschichtungen der drei untersuchten Pulver nach einer Wärmebehandlung bei 1000°C für 5min auf dem Werkstoff Alloy 602CA

6.3 Ko-Diffusion

Alle präsentierten Ergebnisse bezüglich Ko-Diffusion sind an Proben ermittelt, welche induktiv bei 1000°C mit 5min Haltezeit behandelt wurden. Wie sich erst zu einem späteren Zeitpunkt des Projektes herausstellte, sind 1000°C nicht die beste Wärmebehandlungstemperatur für die Werkstoffe, was bei der Betrachtung der Ergebnisse berücksichtigt werden muss. Das allgemeine Ziel dieser Versuchsreihe war es herauszufinden, ob die Diffusion zweier Elemente prinzipiell möglich ist und welche Elemente sich für welchen Werkstoff am ehesten zur Ko-Diffusion eignen. Durch die Beschichtung mit zwei Elementen kann für spezielle Anwendungen im Hochtemperaturbereich die Korrosionsbeständigkeit erhöht werden, was für zukünftige Forschungsprojekte interessant sein kann. Da die

Beschichtungen, wie in den vorherigen Kapiteln zu sehen, trotz der sehr kurzen Wärmebehandlungszeiten keine Risse aufweisen, steht der Aspekt der Anpassung des thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung an die Substrate nicht im Vordergrund.

Beschichtungsdesign

Sowohl beim Multilagenn- als auch beim Monolagensystem (s. Kapitel 5.4.7) findet bei der Verwendung von Al-Pulver und reinen Ko-Elementpulvern (Co/ Cr/ Ni) eine starke Reaktion zwischen den beiden Spezies statt, und es kommt in Folge zu keiner durchgehenden Diffusionsschichtausbildung. Bei der Verwendung von Al-Pulver und intermetallischen Ko-Elementpulvern (CoAl/ CrAl/ NiAl) stellte sich das Monolagensystem als die bessere Variante im Vergleich zum Multilagennsystem heraus. Deswegen ist dies die letztendlich verfolgte Route für die weiteren Untersuchungen.

Ko-Diffusion auf verschiedenen Substraten

Um die Beschichtungsqualität zu beurteilen, wurde ein statistischer Ansatz verwendet. Dabei wird die Schichtdicke an den Proben in 100µm-Abständen gemessen. Anschließend wird die Häufigkeit verschiedener Schichtdickenbereiche ermittelt und kumuliert aufgetragen. Mittels dieses Verfahrens sind die Beschichtungen gut zu vergleichen.

Die Ergebnisse für den Werkstoff P91 sind in Bild 6.18 dargestellt. Lediglich die Beschichtung mit eutektischem AlSi-Pulver führt zu einer nahezu durchgehenden Beschichtung. Auch die Schichtdickenschwankung ist von allen untersuchten Varianten am geringsten. Die anderen aufgetragenen Schlicker führten zu mindestens 20% bis ca. 35% unbeschichteten Bereichen, und die Schichtdicke ist jeweils sehr inhomogen.

Im Vergleich dazu zeigt der Werkstoff Alloy 800H (Bild 6.19) eine wesentlich gleichmäßigere Schichtdickenverteilung für alle verwendeten Schlicker. Zudem zeigt nur die Ko-Diffusion mit CrAl wenig beschichtete Bereiche (ca. 15% der Oberfläche), und alle Kurven liegen in einem engen Band bezüglich der Schichtdicken.

Auf Alloy 602CA sind die erzielten Schichtdicken etwas höher als bei Alloy 800H. Wiederum ist die Schichtdickenverteilung relativ gleichmäßig ausgeprägt. Nur die Beschichtung mit NiAl-Anteil weist ein abweichendes Verhalten auf. Hier sind bis zu ca. 37% der Oberfläche nicht oder nur sehr dünn beschichtet.

In Tabelle 6.1 ist noch einmal zusammenfassend dargestellt, welche Beschichtungen gut und welche eher schlecht auf den drei Werkstoffen funktioniert haben. Zusätzlich ist, sofern per

REM-EDX-Analyse gemessen, der Anteil an Ko-Diffusionselement mit angegeben. Dabei sticht kein Werkstoff hervor, bei allen finden sich Elemente, bei welchen relativ zu den anderen Werkstoffen mehr oder weniger vom Ko-Diffusionselement mit eindiffundiert ist. Die Angaben beziehen sich auf den Anteil in der/den äußeren, aluminiumreicheren Phase(n) der Beschichtung. Darunter findet sich in der Regel weniger oder kein Ko-Diffusionselementanteil mehr. Zu berücksichtigen ist dabei, dass einige zusätzlich diffundierte Elemente auch im Grundwerkstoff der Legierungen vorhanden sind. In diesen Fällen ist der Anteil dieses Elements in der Beschichtung jedoch grundsätzlich höher, als es bei einer Slurrybeschichtung mit reinem Al der Fall ist. Der absolute Anteil, welcher durch die Ko-Diffusion resultiert, ist somit geringer als der angegebene Wert. Bild 6.21 zeigt beispielhaft die ermittelten Werte für Chrom-Ko-Diffusion auf dem Werkstoff 602CA. In diesem Fall enthält der Grundwerkstoff bereits ca. 25%Cr. Mit einem reinen Al-Slurry stellt sich ein Cr-Gehalt von ca. 7-8% im äußeren Bereich der Beschichtung ein. Durch die Cr-Ko-Diffusion werden Werte von ungefähr 12% erreicht.

Als Quintessenz lässt sich festhalten, dass Ko-Diffusion auf allen Werkstoffen möglich ist, jedoch bessere und schlechtere Varianten existieren. Eine Erniedrigung der Temperatur könnte weitere Verbesserungen bringen. Die Ko-Diffusionselemente finden sich in der Regel am stärksten angereichert in der äußeren, intermetallischen Al-reicheren Zone.

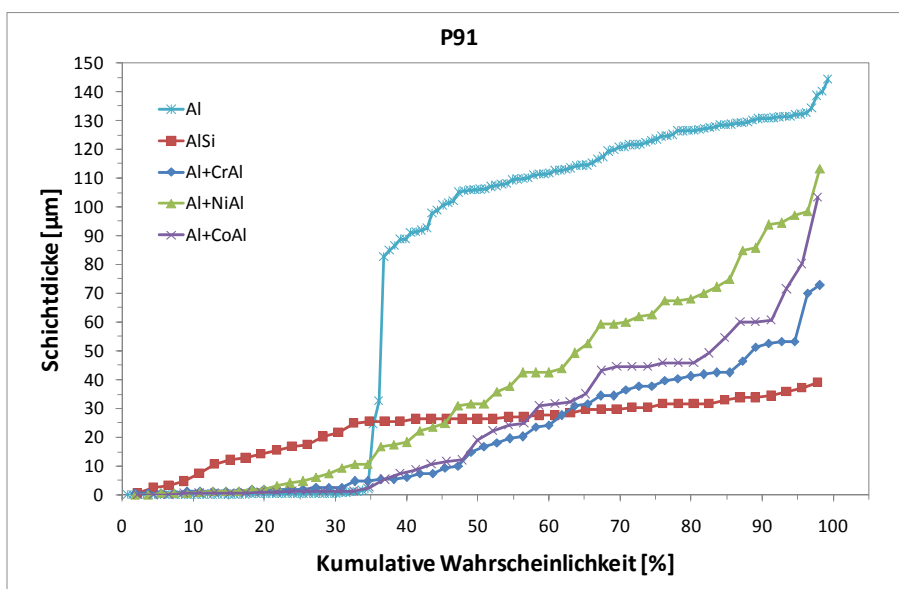


Bild 6.18: Kumulative Wahrscheinlichkeit vs. Schichtdicke für den Werkstoff P91 (1000°C, 5min)

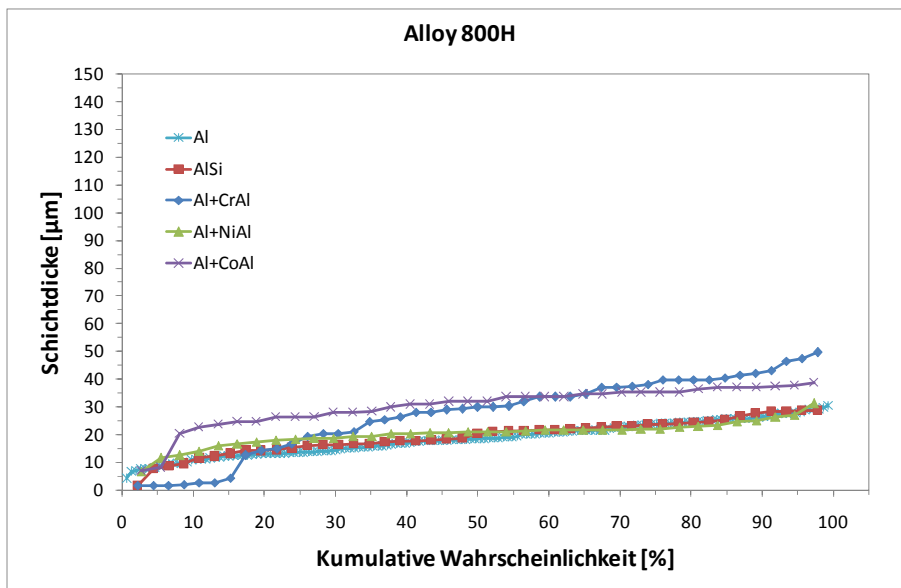


Bild 6.19: Kumulative Wahrscheinlichkeit vs. Schichtdicke für den Werkstoff Alloy 800H (1000°C, 5min)

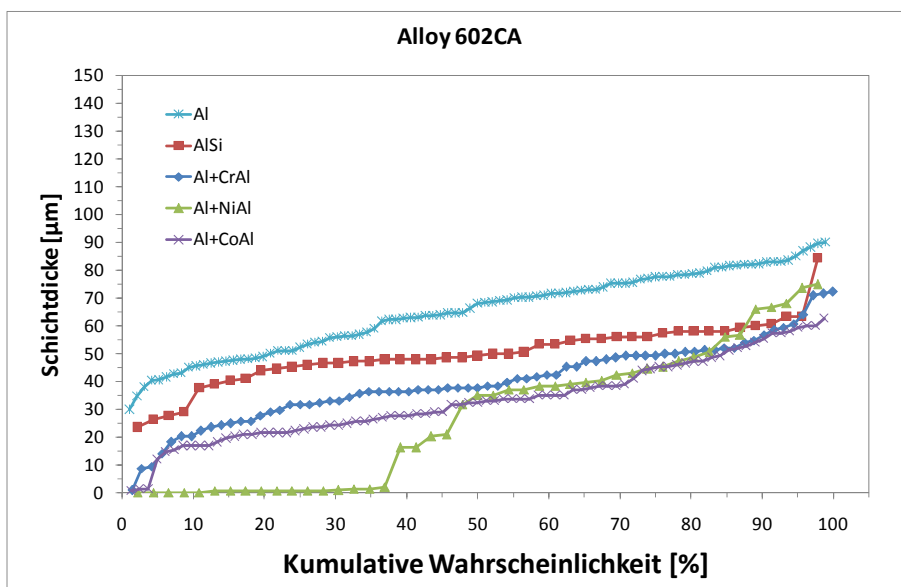


Bild 6.20: Kumulative Wahrscheinlichkeit vs. Schichtdicke für den Werkstoff Alloy 602CA (1000°C, 5min)

Tabelle 6.1: Zusammenfassende Darstellung der Beschichtungsergebnisse und At%-Anteil des Ko-Diffusionselements in der äußeren Phase der Beschichtung, sofern im REM per EDX analysiert

	AlSi ₁₂	Al + CoAl	Al+Cr ₈₀ Al ₂₀	Al+Ni ₃ Al
P91	≈10%Si			≈1%Ni
Alloy 800H	≈10%Si	≈10%Co	≈11%Cr	≈15%Ni
Alloy 602CA	≈6%Si	≈4%Co	≈12%Cr	≈36%Ni

Inhomogene Beschichtung mit <80% Oberflächenbedeckung

Gute Beschichtung ohne Lücken

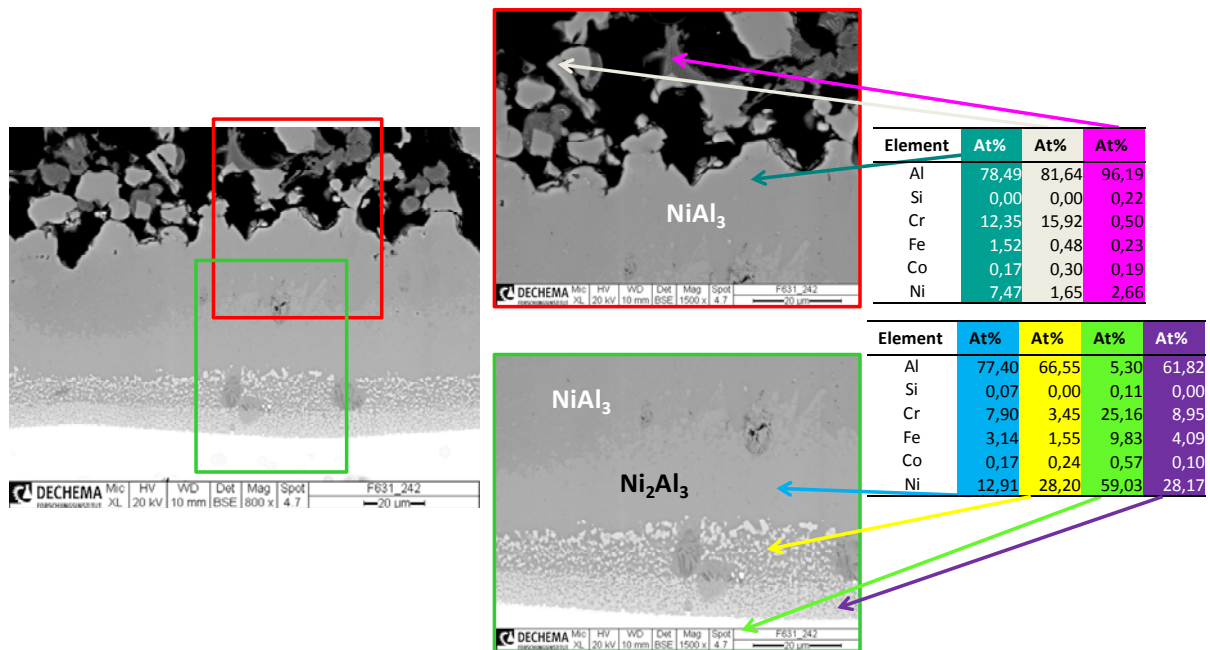


Bild 6.21: Exemplarische Darstellung der Ermittlung des Ko-Diffusionselementanteils (hier Cr) in einer Beschichtung auf dem Werkstoff Alloy 602CA per REM-EDX-Messungen

6.4 Ergebnisse der Beschichtungsversuche an Bauteilen

6.4.1 Beschichtungsversuche an einer Schweißnaht

Die Schweißung des Rohres bei Eisenbau Krämer wurde mit artgleichem Schweißwerkstoff durchgeführt. Das resultierende Gefüge (Bild 6.22) ist im Schweißnahtbereich, der Wärmeeinflusszone und dem Grundwerkstoff vergleichbar, weshalb prinzipiell keine großen Unterschiede im Beschichtungsverhalten zu erwarten sind. In Bild 6.23 sind die resultierenden Beschichtungen nach unterschiedlicher Vorbehandlung dargestellt. Das am DFI angewandte Glasperlenstrahlen in Kombination mit zeitnaher Beschichtung und Wärmebehandlung führt zu einer durchgehenden Beschichtung auf dem Grundwerkstoff. Auch im Bereich der Schweißnaht kommt es zur Ausbildung einer quasi durchgehenden Beschichtung, die Schicht ist sogar etwas dicker. Dies ist vermutlich auf die Versuchsbedingungen zurückzuführen. Die Wärmebehandlung erfolgte schrittweise und der Abstand der Spule zum Rohrbogen war im Bereich der Schweißnaht geringer als bei den Bereichen des Grundwerkstoffs, wodurch vermutlich lokal ein etwas schnellerer Wärmeeintrag erfolgte. Zwischen der jeweiligen Vorbehandlung durch Vallourec und der Beschichtung sowie Wärmebehandlung war jeweils ein größerer Zeitraum. Wie bereits in Kapitel 6.2.1 beschrieben, ist dies für diesen Werkstoff sehr kritisch, da er zur Oxidschichtbildung neigt. Dies spiegelt sich auch in den Ergebnissen wider. Das Sandstrahlen mit Beschichtung und Wärmebehandlung nach zwei Wochen führt zu lokalen Bereichen, in

welchen keine Beschichtungsausbildung erfolgt. Im Falle des Kugelstrahlens findet sich sogar nur lokale Beschichtung, große Bereiche bleiben unbeschichtet. Eine zusätzliche Behandlung der Oberfläche mit Photolack nach der Vorbehandlung und eine zeitnähere Beschichtung nach vier Tagen führen im Falle des Sandstrahlens zu keiner wesentlichen Verbesserung der resultierenden Beschichtung. Im Falle des Kugelstrahlens findet jedoch deutlich mehr Diffusion statt und es finden sich lediglich lokale Bereiche ohne Beschichtung. Das Beschichtungsergebnis ist ähnlich zu der sandgestrahlten Probe. Insgesamt verdeutlichen die Untersuchungen die Bedeutung einer zeitnahen Beschichtung nach der Vorbehandlung bei diesem Werkstoff.

Ein Einfluss des Beschichtungsvorgangs auf das Gefüge des Werkstoffs ist mittels lichtmikroskopischer Aufnahmen (Bild 6.24) nicht zu erkennen. Jedoch ändert sich unmittelbar unterhalb der Beschichtung die Härte – sie sinkt um ungefähr 100HV1 (Tabelle 6.2) im Vergleich zu einer unbeschichteten Probe (Ausgangszustand) und auch im Vergleich zur unbeschichteten Gegenseite. Im Vergleich zu dem in Kapitel 5.4.4 untersuchten Werkstoff Alloy 617 zeigt P91 somit einen begrenzten Einfluss durch die Beschichtung im Bereich der Durchwärmung auf das unmittelbar darunterliegende Grundgefüge. Mit zunehmender Entfernung von der Beschichtung steigen die Härtewerte nach und nach an, bis sie die Werte des Ausgangszustands erreichen (Bild 6.25).

Tabelle 6.2: Gemittelte Härtewerte (HV1, jeweils drei Messungen) in verschiedenen Bereichen des Gefüges am Werkstoff P91

Härtevergleich (HV1)	Grundwerkstoff	Schweißgut
Unbeschichtet	422	418
Direkt unter Beschichtung	321	309
Unter unbeschichteter Oberfläche (Gegenseite)	425	427



Bild 6.22: Gefügeaufnahmen im Bereich der Schweißnaht und des Grundwerkstoffs



Bild 6.23: Querschliffaufnahmen induktiv behandelter, geschweißter P91-Rohrbogenstücke mit unterschiedlicher Vorbehandlung



Bild 6.24: Gefügeaufnahmen des Schweißnahtbereichs nach der Beschichtung

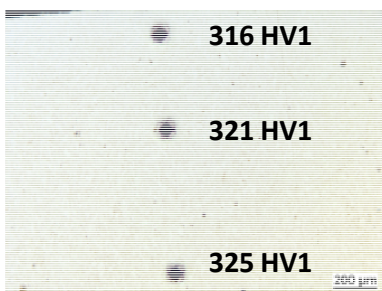


Bild 6.25: Gemessene Härtewerte im Grundwerkstoff unterhalb der Beschichtung

6.4.2 Beschichtung an Rohrstücken diverser Werkstoffe

Das Bild 6.26 zeigt die Versuchsreihe am Werkstoff T92 mit unterschiedlichen Vorbehandlungen, welche bei Vallourec durchgeführt wurden. Sandstrahlen bringt eine leichte Verbesserung der Beschichtungsbildung im Vergleich zum as received-Zustand, wohingegen Kugelstrahlen zu einer Verschlechterung führt. Zu berücksichtigen ist, dass zwischen Vorbehandlung und Beschichtung und Wärmebehandlung insgesamt mehrere Wochen vergingen. Das heißt der Werkstoff, welcher wie bereits mehrfach berichtet, sehr oxidationsanfällig ist, konnte wiederum leichte Oxidschichten an der Oberfläche ausbilden. Die verwendete Erwärmungseinrichtung mit Heizmatte im Labor war für die sehr dicken Probenbauteile auch nur begrenzt geeignet. Eine relativ schnelle Erwärmung mit 16K/min konnte nur bis ca. 400°C erfolgen. Im nachfolgenden, äußerst kritischen Temperaturbereich bis zum Aufschmelzen des Aluminiums sank die Heizrate bis auf ca. 5-6K/min ab. Eine Erklärung für das schlechte Abschneiden der Kugelstrahlenvorbehandlung ist, dass diese mehr Verformung einbringt und somit mehr Versetzungen und Fehlstellen verursacht. Dies ist zwar ebenfalls der Diffusion förderlich, jedoch kann vor deren Start die Oxidation verstärkt werden. Im Vergleich zum unbehandelten Grundzustand und dem Sandstrahlen bilden sich beim Kugelstrahlen sehr tiefe Löcher und Ausbuchtungen an der Oberfläche (Bild 6.27), wodurch die Benetzung durch den Schlicker stark behindert wird. Die Diffusion findet dann v.a. in den „Berg“-Bereichen statt, wohingegen in den Tälern verstärkt Oxidation zu finden ist. Dies ist sehr schön bei den von Vallourec direkt im Ofen mit dem NT-Prozess beschichteten Proben zu sehen (Bild 6.28). Die sehr geringe Heizrate und lange Ofenbehandlung lässt das Oxid in den Tälern sehr schnell wachsen. Trotz alledem lässt sich festhalten, dass mit Sandstrahlen und zeitnaher Beschichtung sowie Wärmebehandlung eine durchgehende Beschichtung zu erwarten ist. Die weiteren Ergebnisse für die Werkstoffe VM12 und T24 sind vergleichbar und hier nicht weiter dargestellt.

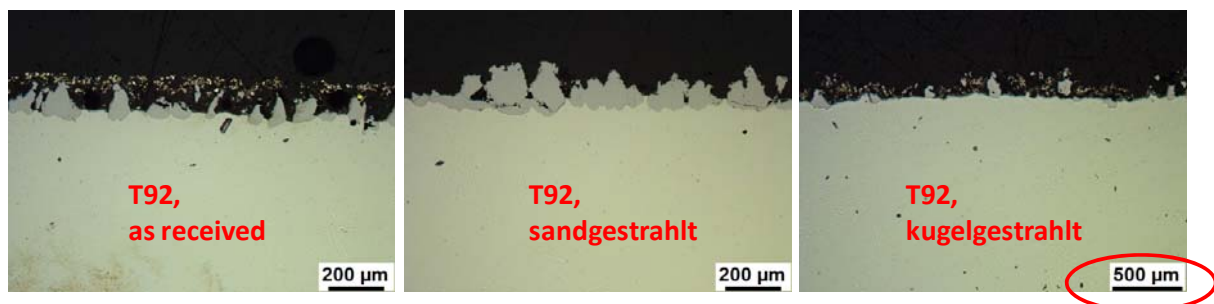


Bild 6.26: Querschliffaufnahmen nach Beschichtung und anschließendem NT-Prozess des Werkstoffs T92 mit unterschiedlichen Vorbehandlungen

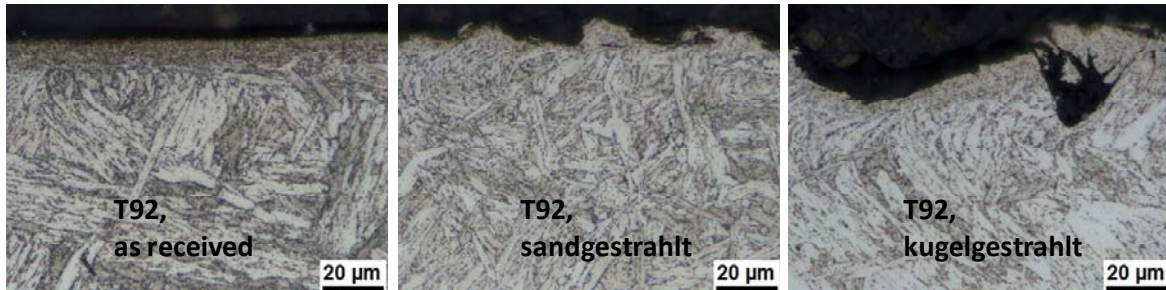


Bild 6.27: Geätzte Querschliffaufnahmen der T92-Proben mit unterschiedlicher Vorbehandlung

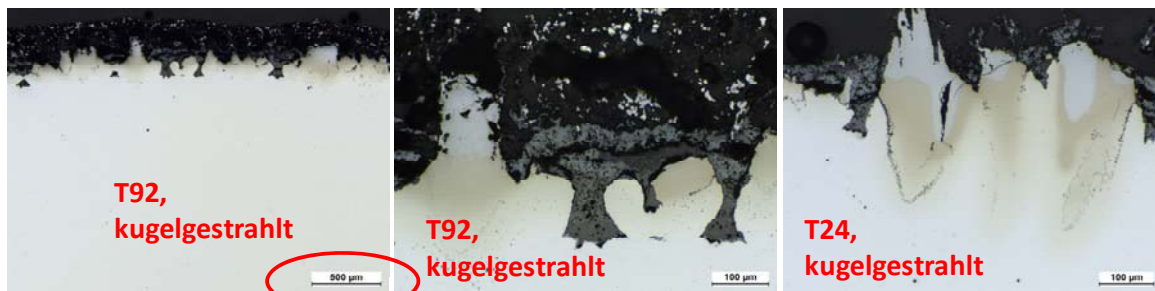


Bild 6.28: Querschliffaufnahmen kugelgestrahlter Materialien nach der Beschichtung im NT-Prozess

6.4.3 Bauteilversuche durch professionellen Wärmebehandler

Beschichtungsversuche an großem austenitischen Rohr per Induktion und Heizmatte

Wie in Kapitel 5.5.3 beschrieben, hatte das von Thermoprozess zur Verfügung gestellte Rohr im Lieferzustand eine dicke Oxidschicht. Diese wurde mechanisch bestmöglich entfernt, es resultierte jedoch keine perfekte, blanke Oberfläche. Aufgrund der Abmessungen des Rohres konnte auch die am DFI übliche Vorbehandlung des Glasperlenstrahlens nicht angewandt werden. Mittels Funkenemissionsspektroskopie konnte das Rohr als Alloy 800 identifiziert werden.

Eine Auswahl von Querschliffaufnahmen induktiv oder per Heizmatte behandelter Bereiche ist in Bild 6.29 dargestellt. Folgende Punkte lassen sich als Ergebnis festhalten:

- Induktion oder Heizmatte als Wärmebehandlung führt zu vergleichbaren Ergebnissen
- Innen- oder Außenbeschichtung liefert ähnliche Ergebnisse
- Die einfache Vorbehandlung mit einer SiC-Grobreinigungsscheibe führt lediglich zu lokaler Diffusion
- Nachfolgendes Ätzen führt zu keiner Verbesserung

- Nachbehandlung mit Schwingschleifer (180grit-Schleifpapier), getestet im Schweißnahtbereich, führt zu teilweise durchgehenden Beschichtungen, an Fehlstellen findet sich Oxidschicht an der Oberfläche

Als Quintessenz lässt sich somit festhalten, dass auch große Bauteile mit den gewählten Verfahren beschichtbar sind, jedoch die Vorbehandlung eine entscheidende Rolle spielt. Mit industriellem Sandstrahlen und somit der kompletten Entfernung der Oxidschicht ist eine durchgehende Beschichtung auf dem gewählten Werkstoff sicherlich möglich.

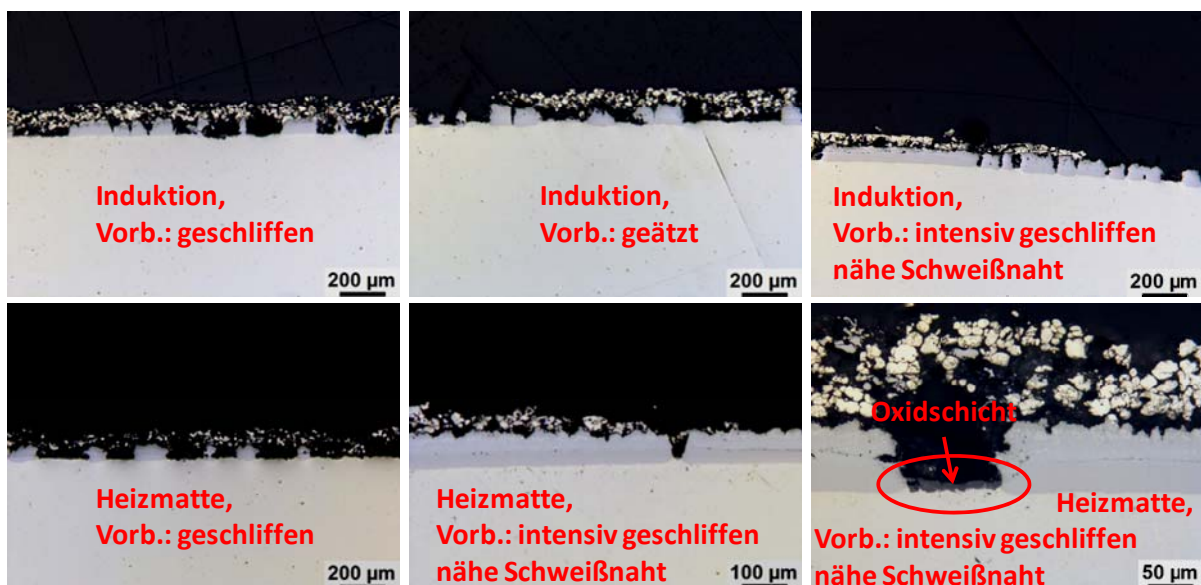


Bild 6.29: Querschliffaufnahmen repräsentativer Bereiche unterschiedlicher Vorbehandlung und Wärmebehandlung (Induktion, Heizmatte) an einem großen Alloy 800-Rohr

Beschichtungsversuche an Reformerrohren

Ziel dieser Untersuchungen war es herauszufinden, ob eine nachträgliche Beschichtung bereits im Einsatz befindlicher Bauteile prinzipiell möglich ist. Getestet wurde an Rohrbereichen, welche unter heißen und solche, welche unter „kalten“ Bedingungen im Einsatz waren. Die Entfernung der an der Außenseite des Rohres anhaftenden Oxidschicht gelang mit den am DFI zur Verfügung stehenden Mitteln nur begrenzt. In großem Maße blieben sichtbar Oxidschichtreste stehen. Deswegen wurde in Teilbereichen diese Oxidschicht durch Abdrehen entfernt, um die prinzipielle Beschichtbarkeit des Werkstoffs zu prüfen. Die Rohrinne für beide Temperaturbereiche des Rohres war optisch gesehen relativ blank. Die Rohrstücke wurden durch Air Liquide bereitgestellt.

Eine Auswahl an Querschliffaufnahmen zu den mit Heizmatte wärmebehandelten Proben sind in Bild 6.30 (heißer Bereich) und Bild 6.31 (kalter Bereich) dargestellt. An den

Rohrstücken, welche im heißen Bereich eingesetzt waren, lässt sich an der Außenseite des Rohres eine tiefgehende Schädigung des Werkstoffs mit Oxidbildung erkennen. Trotzdem ist in Bereichen, in welchen durch das Schleifen und/oder Sandstrahlen der Grundwerkstoff freiliegend an die Oberfläche kam, lokale Diffusionsschichtbildung zu erkennen. An der Innenseite des Rohres ist die Schädigung des Werkstoffs durch Oxidbildung nicht so tiefgehend ausgeprägt und die anhaftenden Oxidschichten konnten durch die Vorbehandlung zum Teil entfernt werden. In diesen Bereichen erfolgte folgeschlüssig auch Diffusion. Die prinzipielle Beschichtbarkeit an der Außen- und Innenseite des Rohres ist gegeben, was sich durch durchgehende Beschichtungsausbildung bei den abgedrehten Bereichen widerspiegelt. Durch Einsatz einer entsprechenden Vorbehandlung, welche auch tiefergehende, angegriffene Bereiche des Werkstoffs entfernt, ist somit die prinzipielle Möglichkeit der Beschichtung im heißen Temperaturbereich gegeben.

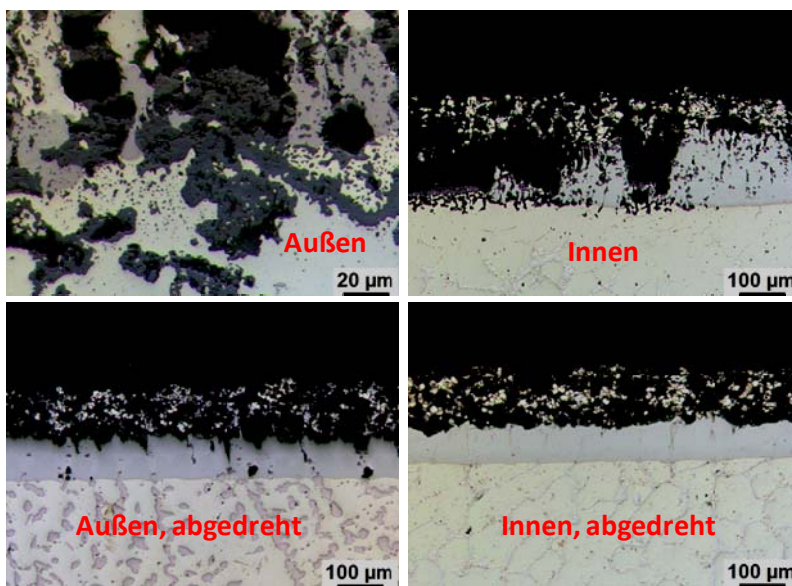


Bild 6.30: Querschliffaufnahmen ausgewählter Bereiche der Beschichtungsversuche an im Betrieb gewesenen Reformerrohren (heißer Bereich)

Im Bereich des Rohres, welcher nur relativ niedrige Temperaturen gesehen hat, findet sich zum Teil ebenfalls tiefergehender Angriff des Substratmaterials im Außenbereich. Die Vorbehandlung mit alleinigem Glasperlenstrahlen kann diese Bereiche nicht ausreichend entfernen, weswegen lokal auch keine Beschichtung erfolgt. Durch zusätzliches, vorangestelltes Schleifen für ca. 5min der Proben erfolgte ein größerer Abtrag, was sich in kleineren Restoxidbereichen auswirkt, welche jedoch nach wie vor die Ausbildung einer durchgehenden Al-Diffusionsbeschichtung verhindern. Um unter realen Bedingungen eine lückenlose Beschichtung zu erzielen, ist somit eine industrielle Vorbehandlung mittels

Sandstrahlen oder ähnlichem mit zeitnaher Aufbringung des Schlickers und nachfolgender Wärmebehandlung unerlässlich. Interessanterweise ist die Beschichtung der Innenseite des nur im kalten Bereich angewandten Rohres selbst mit der vergleichsweise wenig abtragenden Methode des Glasperlenstrahlens möglich. Der Werkstoff ist in diesem Bereich nur wenig angegriffen, und zusätzliches Schleifen führt zu keinerlei wesentlichen Änderung des Beschichtungsergebnisses. Im abgedrehten Zustand ist auch dieser Teil des Rohres ohne Probleme zu beschichten, was nicht näher dargestellt ist.

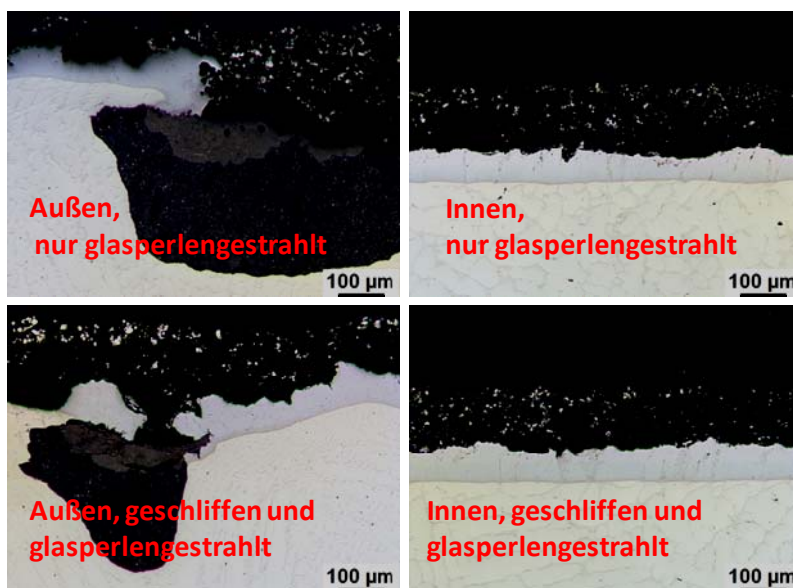


Bild 6.31: Querschliffaufnahmen ausgewählter Bereiche der Beschichtungsversuche an im Betrieb gewesenen Reformerrohren (kalter Bereich)

Ni-Basis-Rohr (Alloy 690)

In Bild 6.32 sind die Querschliffaufnahmen der von Air Liquide zur Verfügung gestellten Ni-Basis-Rohre nach der Beschichtung dargestellt. Mittels Heizmatte wird nur von außen geheizt. Durch die Wärmeleitung des Grundmaterials wird auch die Gegenseite erhitzt und es kommt ebenso zur Schichtausbildung. Dabei macht es keinen Unterschied, ob das Rohr nur innen, nur außen oder innen und außen beschichtet wird. Sowohl die inneren als auch die äußeren Schichten sind durchwegs vergleichbar. Auffällig ist, dass die äußeren Beschichtungen eine sehr homogene Schichtdicke aufweisen, wohingegen die Innenbeschichtungen eine gezackte Kontur aufweisen. Eine mögliche Ursache hierfür ist, dass mittels der verwendeten Glasperlenstrahlapparatur eine homogene Vorbehandlung auf der Rohrinneinnenseite schwierig ist, da z.B. nur flachere Winkel eingestellt werden können.

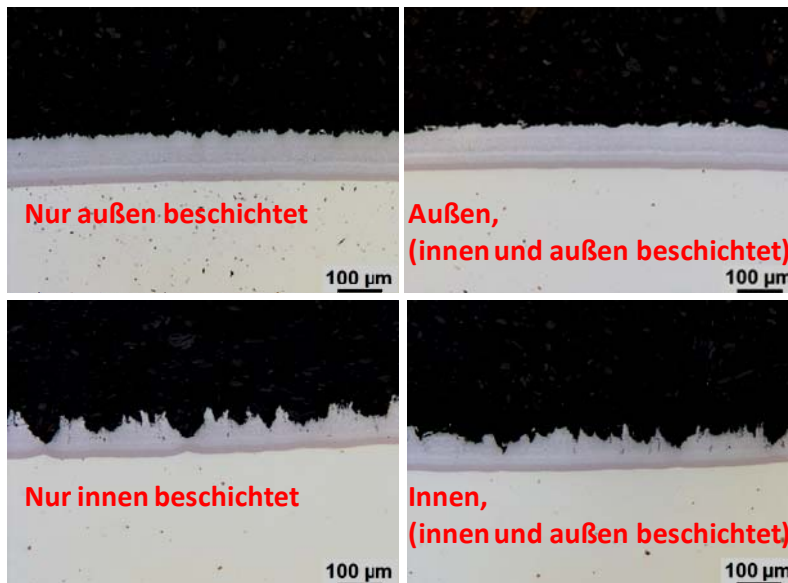


Bild 6.32: Querschliffaufnahmen der mit Heizmatte wärmebehandelten Proben

6.5 Korrosionsuntersuchungen

Im Ausgangszustand nach der Beschichtung (s. Bild 6.1 und Bild 6.2) bestehen die induktiv und per Flamme erzeugten Diffusionsschichten überwiegend aus der spröden, Al-reichen Phase. Nach 140h isothermer Auslagerung bei 1000°C an Luft (Bild 6.33) ist diese bei beiden Werkstoffen umgewandelt in die aluminiumärmere (Fe,Ni,Cr)Al-Phase. Beim Werkstoff Alloy 800H ist im äußeren Bereich der Beschichtung bei allen Proben eine ca. 10µm dicke Verarmungszone zu erkennen, die Beschichtung selbst zeigt jedoch noch keinerlei korrosiven Angriff. Beim Werkstoff Alloy 602CA ist keine Verarmungszone zu erkennen und die Beschichtung ist ebenfalls nicht angegriffen.

Die Beschichtungen nach thermozyklischer Belastung (Bild 6.34), welche insgesamt für die selbe Zeit bei 1000°C ausgelagert waren, zeigen jeweils die selben Ausprägungen wie im Falle isothermer Beanspruchung. Der einzige Unterschied ist, dass in den Beschichtungen auf dem Werkstoff Alloy 800H zum Teil senkrechte Risse zu erkennen sind. Diese sind offenbar ausgeheilt und haben das Substratmaterial noch nicht erreicht. Die Rissbildung hat ihre Ursache in den unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der Beschichtung und des Substrats. Bei dem austenitischen Werkstoff ist dieser Unterschied wesentlich höher als beim Nickelbasiswerkstoff. Letzterer zeigt noch keine Rissbildung, da die resultierende Spannung offensichtlich zu niedrig ist.

Die unbeschichteten Proben zeigen für beide Belastungsarten jeweils einen ähnlichen Angriff (Bild 6.35). Der Werkstoff Alloy 800H bildet eine ca. 5µm dicke Oxidschicht aus. Darunter

findet sich Korngrenzenangriff bis in eine Tiefe von ungefähr 20-40µm. Die Oxidschicht ist nicht durchgehend und platzt lokal immer wieder ab, wodurch der darunterliegende Werkstoff weiter angegriffen wird. Der Werkstoff Alloy 602CA zeigt nur lokale Oxidschichtausbildung. Der Angriff erfolgt ebenfalls über die Korngrenzen bis zu einer Tiefe von ca. 20-30µm.

Somit bleibt festzuhalten, dass die Beschichtung bei beiden Werkstoffen einen sehr positiven Einfluss hat. Der Grundwerkstoff ist noch nicht angegriffen, und es ist in allen Fällen noch ein großes Aluminiumreservoir vorhanden.

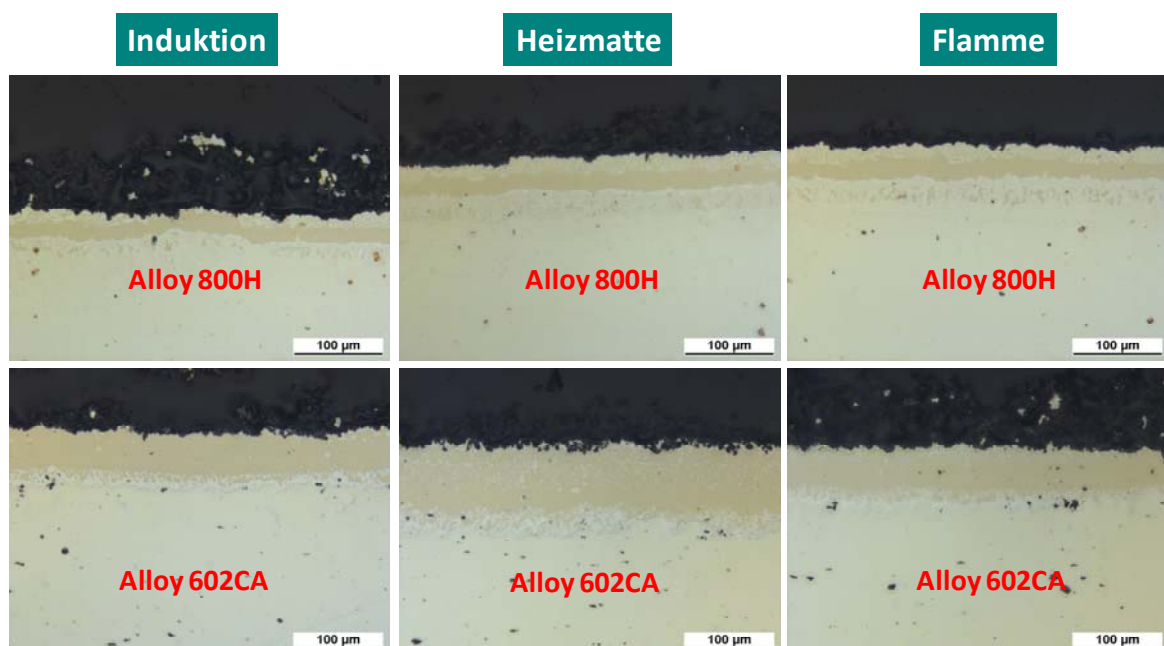


Bild 6.33: Querschliffaufnahmen mit unterschiedlichen Heizmethoden erzeugter Diffusionsschichten und anschließend isotherm an Luft für 140h bei 1000°C ausgelagerter Proben, Werkstoffe Alloy 800H und 602CA

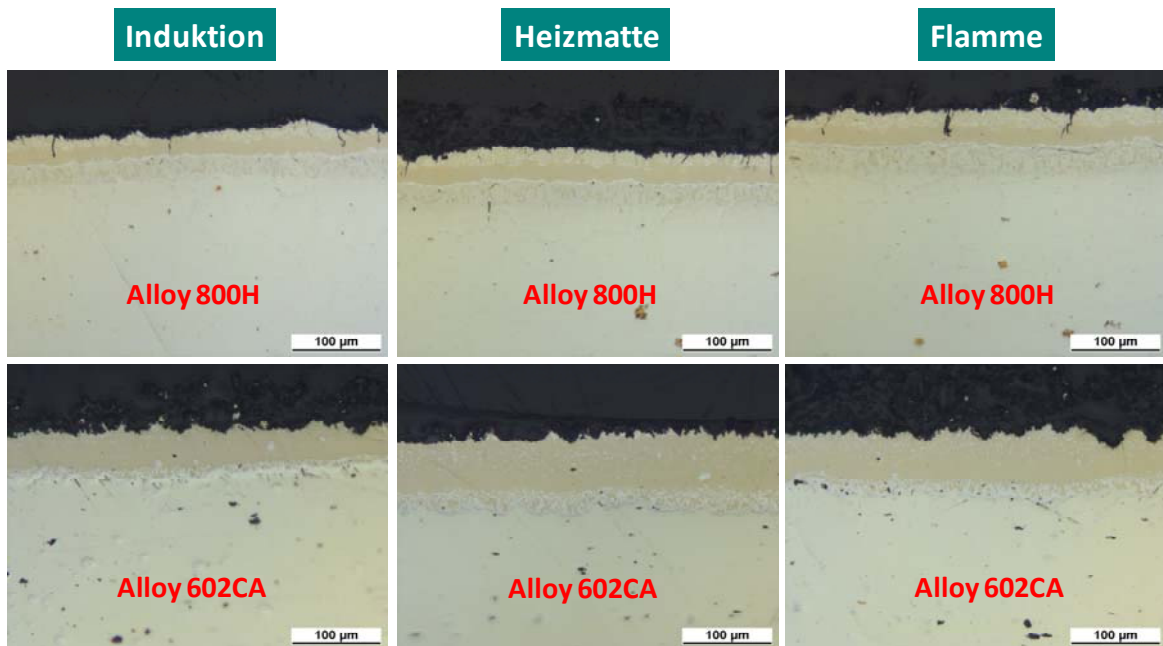


Bild 6.34: Querschliffaufnahmen mit unterschiedlichen Heizmethoden erzeugter Diffusionsschichten und anschließend für 140 Zyklen in Brenneratmosphäre bei 1000°C ausgelagerter Proben, Werkstoffe Alloy 800H und 602CA

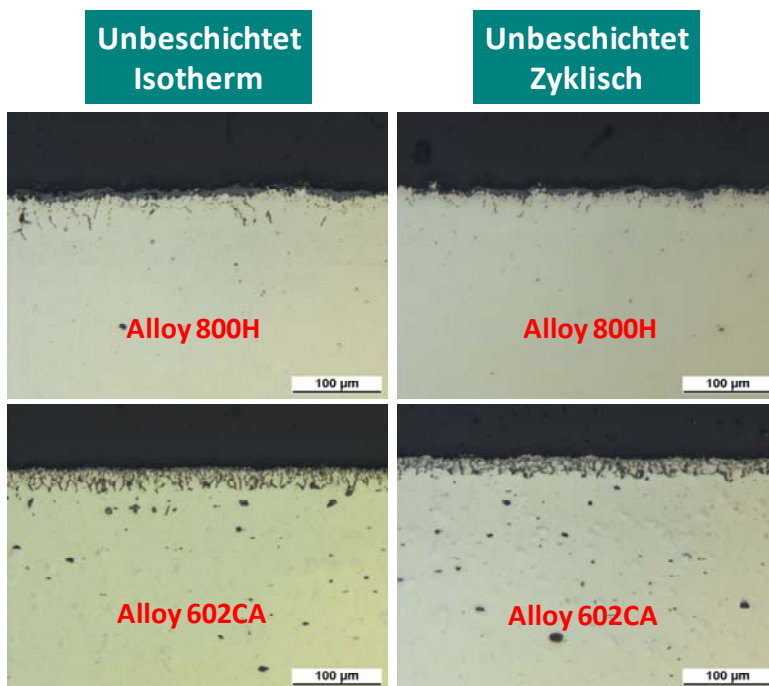


Bild 6.35: Querschliffaufnahmen unbeschichteter Proben isotherm oder zyklisch ausgelagert, Werkstoffe Alloy 800H und 602CA

7 Zusammenfassung

In diesem Projekt wurden umfangreiche Untersuchungen durchgeführt, um ein neues, schnelles Verfahren zur Aluminium-Diffusionsschutzschichtbildung an Luft zu entwickeln und zu optimieren. Dabei wurde ein chromat- und phosphorfreier Schlicker verwendet und für unterschiedliche Pulver angepasst. Neben dem prinzipiellen Nachweis der Machbarkeit einer Diffusionsschichtzeugung durch Randschichtglühmethoden (Induktion, Heizmatte, Brenner) stand die Untersuchung des Einflusses unterschiedlicher Pulver und des Substrates (Ferrit, Austenit, Nickelbasis) sowie von Zeit und Temperatur im Vordergrund. Zusätzlich wurden Versuche an Schweißnahtproben und Bauteilproben sowie Korrosionsuntersuchungen durchgeführt, was wichtig für die Anwendung des Verfahrens vor Ort in Anlagen ist. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- Mittels aller drei Randschichtmethoden konnten erfolgreich Diffusionsschichten an Luft ohne Verwendung von Schutzgas erzeugt werden. Bezüglich der Entbinderung konnte festgestellt werden, dass kein separater Ausheizungsschritt notwendig ist.
- Die Pulverpartikelgröße in Kombination mit dem jeweiligen Substrat zeigt, dass feines Pulver eher schlecht für dieses Verfahren geeignet ist – es resultieren dünnere oder nur lokale Beschichtungen.
- Die Zugabe weiterer Elemente (Cr, Ni, Co, Si) zur Ko-Diffusion zeigt eine ausgeprägte Abhängigkeit vom Substrat, nicht jedes Element funktioniert auf jedem Substrat. Im äußeren Bereich der Beschichtung konnten in den meisten Fällen ca. 4-15% des Ko-Diffusionselements nachgewiesen werden.
- Zeit und Temperatur müssen in Kombination betrachtet werden. Niedrige Temperaturen und kurze Zeiten führen zu einer aluminiumreicheren und spröderen Diffusionsschicht, welche jedoch nach Abkühlung keine Risse aufweist. Je länger die Wärmebehandlung erfolgt und je höher die Temperatur, desto höher ist der Anteil an der aluminiumärmeren, weniger spröden Aluminidphase.
- Bei 700°C reicht alleiniges Aufheizen noch nicht aus, um eine Beschichtung zu erzeugen. Hierfür sind Zeiten zwischen 1-5min notwendig. Bei 1000°C reicht zumindest beim untersuchten Werkstoff Alloy 602CA das alleinige Hochheizen aus, um eine durchgehende Beschichtung zu bekommen. Nach 5-10min ist die Schichtbildung abgeschlossen, und es erfolgt keine weitere Dickenzunahme.

- Auch auf einer Schweißnaht und an Bauteilproben wurden Beschichtungen erfolgreich appliziert. Vor allem bei ferritischen Materialien ist jedoch eine zeitnahe Beschichtung und Wärmebehandlung nach der Vorbehandlung notwendig, da es sonst zur Ausbildung störender Oxidschichten an der Oberfläche kommt
- Korrosionsuntersuchungen zeigten, dass die Schichten sowohl isotherm als auch thermozyklisch eingesetzt werden können. Aluminiumreiche Phasen wandeln dabei mit der Zeit in die aluminiumärmere (Fe/Cr/Ni)Al-Phase um.

8 Literaturverzeichnis

- [1] Bürgel, R., Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. (2001).
- [2] Rosado, C. and Schütze, M., Protective behaviour of newly developed coatings against metal dusting. 103-153 (2007).
- [3] Weber, T., Bender, R. and Schütze, M., Hochtemperaturkorrosion in chlorhaltiger Verbrennungsatmosphäre - Schutzkonzepte für metallische Werkstoffe. 581-598 (2004).
- [4] Weber, T. and Schütze, M., Diffusion coatings for corrosion protection of high temperature structural materials. *Defect and Diffusion Forum*, **237-240** (2), 922-927 (2005).
- [5] Nicholls, J.R., Long, K.A. and Simms, N.J., Diffusion Coatings. (4.05), 2532-2555 (2010).
- [6] Agüero, A., Gutman, E.M. and González, V., Deposition process of slurry iron aluminide coatings. *Materials at High Temperatures*, **25** (4), 257-265 (2008).
- [7] Rasmussen, A.J., Agüero, A., Gutierrez, M. and Östergaard, M.J.L., Microstructures of thin and thick slurry aluminide coatings on Inconel 690. *Surface and Coatings Technology*, **202** (8), 1479-1485 (2008).
- [8] Montero, X., Demler, I., Kuznetsov, V. and Galetz, M.C., Factors governing slurry aluminization of steels. *Surface and Coatings Technology*, **309**, 179-186 (2017).
- [9] Xiang, Z.D., Burnell-Gray, J.S. and Datta, P.K., Aluminide coating formation on nickel-base superalloys by pack cementation process. *Journal of Materials Science*, **36** (23), 5673-5682 (2001).
- [10] Perez, F.J., Hierro, M.P., Trilleros, J.A., Carpintero, M.C., Sanchez, L., Brossard, J.M. and Bolivar, F.J., Iron aluminide coatings on ferritic steels by CVD-FBR technology. *Intermetallics*, **14**, 811-817 (2006).
- [11] Galetz, M.C., Montero, X., Mollard, M., Günthner, M., Pedraza, F. and Schütze, M., The role of combustion synthesis in the formation of slurry aluminization. *Intermetallics*, **44**, 8-17 (2014).
- [12] Bonnet, G., Mollard, M., Rannou, B., Balmain, J., Pedraza, F., Montero, X., Galetz, M. and Schütze, M., Initial Aluminizing Steps of Pure Nickel from Al Micro-Particles. *Defect and Diffusion Forum*, **323-325**, 381-386 (2012).
- [13] Zhu, P., Li, J.C.M. and Liu, C.T., Reaction mechanism of combustion synthesis of NiAl. *Materials Science and Engineering A*, **329-331**, 57-68 (2002).