

# Schlussbericht

zu dem IGF-Vorhaben

***Erweiterung des Einsatzbereiches von funktionalen Beschichtungen gegen Metal  
Dusting für reduzierend-oxidierend wirkende Wechselatmosphären***

der Forschungsstelle

DECHEMA Forschungsinstitut

Das IGF-Vorhaben 16898 N der Forschungsvereinigung DECHEMA e.V. wurde über die



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



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert.

Frankfurt/Main, 09.08.2016

PD Dr.-Ing. Mathias Galetz

---

Ort, Datum

---

Name und Unterschrift des  
Projektleiters  
an der (ggf. federführenden) Forschungsstelle

Abschlussbericht zum IGF-Vorhaben 16898N

**Erweiterung des Einsatzbereiches von  
funktionalen Beschichtungen gegen Metal  
Dusting für reduzierend-oxidierend wirkende  
Wechselatmosphären**

---

## Zusammenfassung

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 16898N war die Weiterentwicklung einer intermetallischen Nickel-Zinn-Beschichtung. Die in den vergangenen Jahren am DECHEMA-Forschungsinstitut entwickelte Beschichtung (IGF 15237 und IGF 16294) wurde hinsichtlich chemischer Beständigkeit unter temporär oxidativen Bedingungen bzw. erhöhtem Wasserdampfgehalt verbessert. Die Beschichtung sollte durch Modifizierung mit einem oxidschichtbildenden Element erfolgen.

Im Projekt wurden unter anderem die austenitischen Werkstoffe Alloy 800H (1.4876) und Alloy 600 (1.4816) als Grundwerkstoffe verwendet. Beide Legierungen sind kommerziell erwerblich und bieten sehr gute mechanische Eigenschaften bei hohen Temperaturen. Die Beständigkeit unter Metal Dusting Bedingungen kann jedoch trotz hoher Gehalte an Oxidbildnern als sehr gering eingestuft werden. Ein Schutz dieser Werkstoffe durch Beschichtungen, die einen Einsatz unter reduzierenden sowie oxidierenden Bedingungen ermöglichen, ist demnach für die Industrie von großem Interesse.

Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens der intermetallischen Nickel-Zinn-Beschichtung erfolgte im Projekt durch eine optimierte Pulverpackbeschichtung. Grundlage war die Herstellung der Nickel-Zinn-Beschichtung durch Zinn als Diffusionselement auf einem vernickelten Substrat. Die im Rahmen des Projekts entwickelte Beschichtungsmodifikation enthielt neben Zinn den Oxidbildner Aluminium. Aluminium bildet bei hohen Temperaturen auch bei sehr geringen Sauerstoffpartialdrücken eine Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche. Diese erfüllt zwei Funktionen: Zum einen separiert sie den Grundwerkstoff eines Bauteils von den stark korrosiven Metal Dusting Atmosphären und zum anderen bewirkt sie einen starken Abfall des Sauerstoffpartialdrucks durch die Schicht während oxidativer Bedingungen (z.B. Anfahr- und Abfahr-Prozesse von Anlagen). Die darunter liegende Ni-Sn-Phase wird dadurch vor Oxidation geschützt und bleibt in ihrer inhibierenden Wirkung gegenüber Metal Dusting stabil.

Die Ni-Sn-Al Beschichtung wurde hinsichtlich ihrer Beständigkeit unter Metal Dusting Bedingungen mit variierendem Wasserdampfgehalt bis je 1000 h getestet. Keine der ausgelagerten Proben zeigte Angriff durch Metal Dusting am Grundmaterial.

Die Beständigkeit der Beschichtung unter oxidativen Bedingungen wurde in Auslagerungstests an Luft bei 620°C und 750°C untersucht. Entsprechend den Erwartungen bildete das enthaltene Aluminium eine dünne Aluminiumoxidschicht an der Oberfläche und die darunterliegende Ni-Sn-Phase wurde vor Oxidation geschützt.

Neben der Modifizierung der Ni-Sn-Beschichtung mit Aluminium wurde parallel an einem alternativen Beschichtungskonzept auf Basis von Ni-Ge-Al gearbeitet. Entsprechende Beschichtungen konnten mittels zweier verschiedener Beschichtungsmethoden (Pulverpack-Beschichtung, Spritzverfahren) realisiert werden.

**„Das Ziel des Vorhabens wurde erreicht.“**

# Inhaltsverzeichnis

1.	Anlass für das Forschungsvorhaben	1
2.	Kenntnisstand	4
2.1.	Metal Dusting und mögliche Schutzkonzepte	4
3.	Experimentelles	9
3.1.	Werkstoffe	9
3.2.	Vorbehandlung	9
3.3.	Pulverpack-Beschichtung	9
3.4.	Metal Dusting Versuche mit variierendem Wasserdampfgehalt	11
3.5.	Hochtemperaturoxidationsversuche	11
3.6.	Nachuntersuchung	11
4.	Ergebnisse und Diskussion	13
4.1.	Realisierung des Beschichtungskonzepts Ni-Sn-Al	13
4.1.1	Ni-Sn-Al auf hochlegierten Stählen	13
4.1.2	Ni-Sn-Al auf dem Nickelbasiswerkstoff Alloy 600	17
4.2.	Auslagerungsversuche	18
4.2.1	Auslagerungen in Metal Dusting Atmosphäre mit erhöhten Wasserdampfgehalten	18
4.2.2	Oxidationsversuche an Luft	21
4.2.3	Auslagerung in Synthesegas-Anlage der Firma Linde AG	23
4.3	Entwicklung des Alternativkonzepts Ni-Ge-Al	24
4.3.1	Pulverpack-Beschichtungen	25
4.3.2	Auslagerungsversuche der Germanium-modifizierten Aluminide	27
4.3.3	Spritzbeschichtungen	29
5.	Zusammenfassung	31
6.	Ausblick	32
7.	Literaturverzeichnis	33
8.	Veröffentlichungen	35
9.	Förderhinweis	36

## 1. Anlass für das Forschungsvorhaben

In den vergangenen Jahren wurden am DECHEMA-Forschungsinstitut Beschichtungen entwickelt, die unter sehr harschen reduzierenden Aufkohlungsbedingungen bei hohen Temperaturen stabil sind (IGF 15237 und IGF 16294). Im Fokus stand dabei die Unterdrückung des so genannten Metal Dusting – Prozesses und der damit einhergehenden katalytischen Kohlenstoffabscheidung. Dabei wurde ein neuartiges Konzept verfolgt, dass aus dem Verständnis der katalytischen Abläufe resultierte. Materialien mit zusätzlichen katalytischen oder inhibierenden Fähigkeiten zu versehen, ob nun durch Veränderung des Designs, der Oberflächenstrukturierung oder der oberflächennahen chemischen Zusammensetzung folgt dem aktuellen weltweiten Trend der funktionalen Materialien. In den USA wurde 2011 der Workshop „Materials by Design“ eingeführt, worin neu erworbene theoretische Grundlagen in ‚funktionalen‘ Materialien umgesetzt werden sollen, vom Katalysator über elektrische Bauteile bis hin zum Farbpigment (1). Dieses Prinzip der Nutzung von theoretischen Grundlagen aus artverwandten Fachbereichen wird in diesem Fall für die Entwicklung von funktionalen Oberflächenmodifikationen für den Einsatz unter sehr aggressiven Hochtemperaturbedingungen genutzt. Die Funktion des Werkstoffs Stahl zur Führung des Gasstroms und der Wärmeübertragung wird erweitert um die gezielte Inhibierung der katalytischen Kohlenstoffabscheidung in stark reduzierenden Umgebungen.

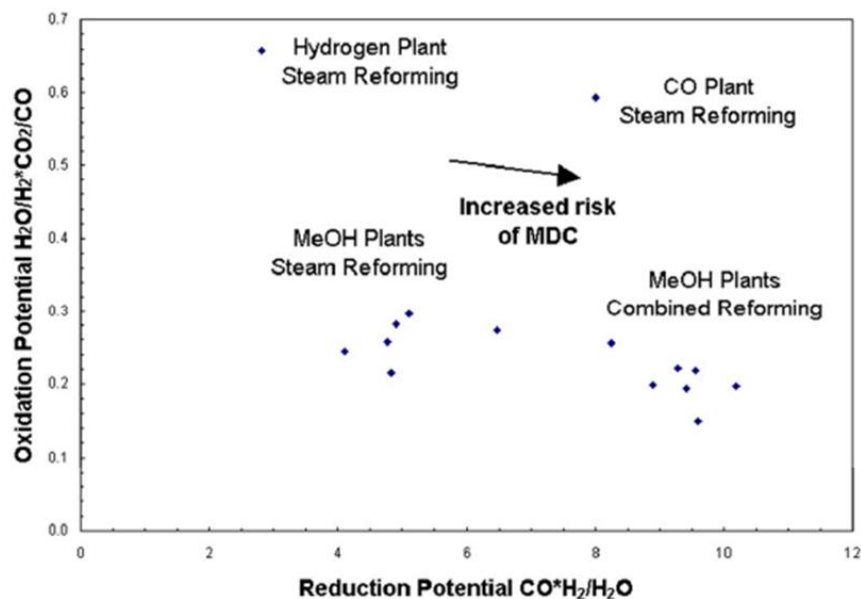


Abbildung 1: Aufbereitung verschiedener Reforming Prozesse unter dem Gesichtspunkt der Gefährdung durch Metal Dusting-Korrosion (MDC) (2).

Für nahezu jeden katalytisch ablaufenden Prozess existieren Inhibitoren, die ihn verlangsamen oder ganz unterdrücken. Zur Unterdrückung von Metal Dusting wurde am DECHEMA-Forschungsinstitut eine Nickel-Zinn Beschichtung entwickelt, die die katalytisch aktiven Metallzentren direkt blockiert ohne die Notwendigkeit einer räumlichen Trennung zwischen aggressiver Umgebung und Werkstoff, wie es für konventionelle Beschichtungen der Fall ist. Die Beschichtung bleibt in ihrer chemischen Zusammensetzung konstant ohne Ausbildung einer Oxidschicht (3)

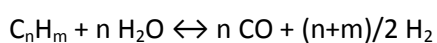
Diese Nickel-Zinn-Beschichtung wurde entwickelt und optimiert für den Einsatz unter stark reduzierenden Bedingungen mit Sauerstoffpartialdrücken unter  $10^{-17}$  bar. Dies sind die typischen Bedingungen für das Auftreten von Metal Dusting. Das Konzept wurde für eine große Bandbreite an Werkstoffen optimiert und bis je 3000 h erfolgreich erprobt (4). Sogar günstige, niedriglegierte Werkstoffe können mit dieser Beschichtung lange Auslagerungs- bzw. Betriebszeiten überstehen (4).

Im Verlauf dieser Projekte wurde vom projektbegleitenden Ausschuss immer wieder angemerkt, dass neben Anwendungen im stark reduzierenden Bereich auch Atmosphären mit höheren Sauerstoffpartialdrücken von hohem Interesse sind (2) (Abbildung 1). Der Steam Reformer-Prozess z.B. kann einen Wasserdampfgehalt von 50 vol% beinhalten (5, 6), was eine signifikante Erhöhung des Sauerstoffpartialdrucks im Vergleich zu den bisherigen Testbedingungen bedeutet. Die Wasserdampfreformierung erlangt als Wasserstoffquelle immer größere Bedeutung angesichts der angestrebten Energiewende der Bundesregierung. Laut einer Studie des Forschungszentrums Jülich wird in Zukunft die Reformierung als Hauptquelle für Wasserstoff in dezentralen Stromversorgungssystemen, wie z.B. Hausenergieanlagen und mobilen Brennstoffzellen dienen. Die Energieträger sind hierbei u.a. Biogas und Erdgas (Abbildung 2).

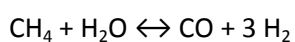
Die Gleichung G1 beschreibt die Umsetzung von leichten Kohlenwasserstoffen zu Wasserstoff und Kohlenmonoxid (Synthesegas). Analog ist in Gleichung G2 die Umsetzung von Methan zu Synthesegas gezeigt. Gekoppelt mit einer SOFC (Solid oxide fuel cell) kann der erzeugte Wasserstoff direkt zur Stromerzeugung genutzt werden. In diesem Fall wäre es im mobilen Anwendungsbereich nicht nötig Wasserstofftanks einzusetzen. Der Wasserstoff kann über die Reformierung direkt bereitgestellt werden.



Abbildung 2: Verwendung von kohlenstoffhaltigen Energieträgern anhand direkter Reformierung für die dezentrale Versorgung mit Wasserstoff.(7)



Steam Reforming leichter Kohlenwasserstoffe (G1)



Methan – Steam Reforming (G2)

Wie aus den Reaktionsgleichungen G1 und G2 entnommen werden kann, entsteht bei einer maximalen Umsetzung der Edukte trockenes Synthesegas als Produkt. Der Wasserdampf-partialdruck sinkt gegen null und damit einhergehend fällt auch der Sauerstoffpartialdruck. Dieses Synthesegas ist verantwortlich für den Metal Dusting-Angriff von eisen- bzw. nickelbasierten Werkstoffe. Konventionell wird die Reaktion mit einem Überschuss an Wasserdampf gefahren, um die Aufkohlung zu mindern. Dennoch tritt in diesen wasserdampfhaltigen Atmosphären Aufkohlung und Metal Dusting auf, wie die Gefährdungseinschätzung in Abbildung 1 zeigt.

In dem zitierten Vortrag (2) werden insbesondere die folgenden Bauteile als gefährdet genannt: Übergangsstücke am Reformer-Auslass, Reformer-Kappen, Prozessgas-Boiler-Einlass und Wärmetauscher. Dies sind alles recht kompakte und vergleichsweise kleine Bauteile, auf die die meisten Beschichtungsverfahren anwendbar sind.

Dem Steam Reforming – Prozess ist zumeist auch noch ein Kohlenmonoxid-Konverter angeschlossen (Gleichung G3), der bei maximal 450°C arbeitet. Zwischen diesen beiden Prozessen durchläuft das Gas den gesamten Metal Dusting-Temperaturbereich.



Daher ist es auch so entscheidend Einlässe-, Auslässe-, Übergangsstücke und Wärmetauscher gegen Metal Dusting zu schützen, da diese im Temperaturbereich mit maximaler Gefährdung liegen.

Der Kohlevergasungsprozess, welcher ebenfalls zur Erzeugung von Wasserstoff genutzt wird, wird auch mit einem Überschuss an Wasserdampf auf der Eduktseite gefahren, wodurch ein feuchtes Synthesegas auf der Produktseite vorliegt (5 – 15 vol% H<sub>2</sub>O) (8). Solche Bedingungen wurden bislang nicht in den Beschichtungsprojekten berücksichtigt.

Sauerstoff, so wie er in synthetischer Luft vorliegt schädigt die Nickel-Zinn-Schicht bei 620°C, der typischen Metal Dusting Temperatur, in kurzer Zeit. Sicherlich stellt synthetische Luft einen Extremfall dar, jedoch ist es erforderlich den funktionalen Aspekt der katalytischen Inhibierung von Aufkohlung und Metal Dusting durch die Nickel-Zinn-Schicht gegen Oxidation zu schützen.

Während der Diskussionen mit dem projektbegleitenden Ausschuss des vorrangegangenen Projekts wurde festgestellt, dass viele Anlagen unter oxidierenden Bedingungen angefahren werden, bevor sie mit Prozessgas gespült werden. In diesem Fall ist es tatsächlich Luftsauerstoff, gegenüber dem das Beschichtungskonzept eine geeignete Stabilität besitzen muss. Wie bereits erwähnt, wurde dies mit der Nickel-Zinn-Schicht nicht erreicht, da diese Bedingungen fern der Zielvorgabe der Beschichtung lagen.

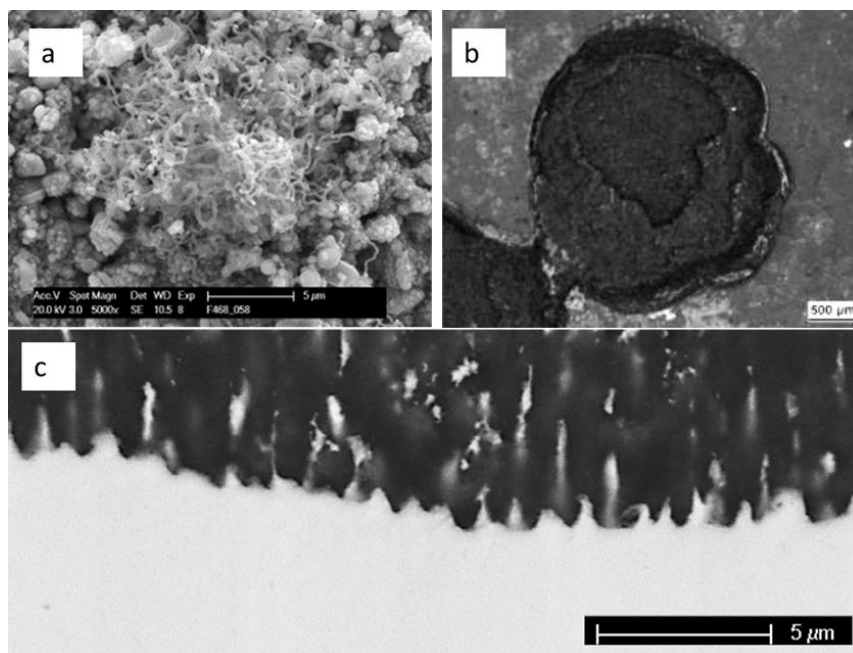
Der kritische Sauerstoffpartialdruck der intermetallischen Schichten beträgt laut der HSC 5.1-Software 10<sup>-17</sup> bar – Werte darüber schädigen die Beschichtung. Daher ist es nötig, den effektiven Sauerstoffpartialdruck, dem die intermetallische Beschichtung ausgesetzt ist, unter diesen Wert zu senken. Dies kann durch Oxidschichtbildner erreicht werden.

Aus dieser starken Erweiterung der Einsatzansprüche für An- und Abfahrprozesse, sowie Reformergasatmosphären und den daraus resultierenden Modifizierungsvarianten ergab sich die Notwendigkeit das Konzept der funktionalen Beschichtungen noch einmal mit den Teilnehmern aus den Unternehmen in dem vorliegenden Projektantrag neu zu formulieren.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1. Metal Dusting und mögliche Schutzkonzepte

Metal Dusting ist eine der gefährlichsten Formen der Hochtemperaturkorrosion und wird verursacht durch einen enormen Kohlenstoffeintrag in den Werkstoff, der zur Bildung von Graphit im Gefüge führt. Dieser Vorgang geht mit einer großen Volumenzunahme einher und verursacht demzufolge starke Spannungen im Werkstoff, die letztlich zum Zerfall in einen Staub aus Metallpartikeln, Zementit, Graphit und amorphem Coke führt. Betroffene Werkstoffe sind Eisen-, Nickel- und Cobalt-basierte Werkstoffe, da sie die Reaktion zur Bildung von Kohlenstoff aus der Gasphase katalysieren. Klassische Atmosphären, in denen eine hohe Gefahr für Metal Dusting besteht, enthalten große Mengen Kohlenmonoxid, Methan und/oder Kohlenwasserstoffe während der Sauerstoffpartialdruck sehr gering ist. Metal Dusting tritt im Temperaturbereich von 450-800°C auf, wobei bei 620°C ein Maximum beobachtet wird (9). Die besondere Eigenschaft dieser Atmosphären liegt darin, dass sie fern vom thermodynamischen Gleichgewicht liegen. Kohlenstoffaktivitäten größer eins ermöglichen dann eine kontinuierliche Kohlenstoffabscheidung. Der Vorgang des Metal Dusting kann nach der Initiierung demzufolge nicht mehr gestoppt werden. Eine Übersicht über verschiedene Formen des Metal Dusting bietet Abbildung 3.



**Abbildung 3: Formen des Metal Dusting: a) Kohlenstoff-Filamente auf einer nicht schützenden Oxidschicht b) lokaler Angriff in Form von Pitting c) Querschliff einer niedrig legierten Probe. Durch die Abwesenheit einer Oxidschicht wird der Werkstoff großflächig angegriffen und große Mengen Metall werden aus dem Werkstoff herausgelöst.**

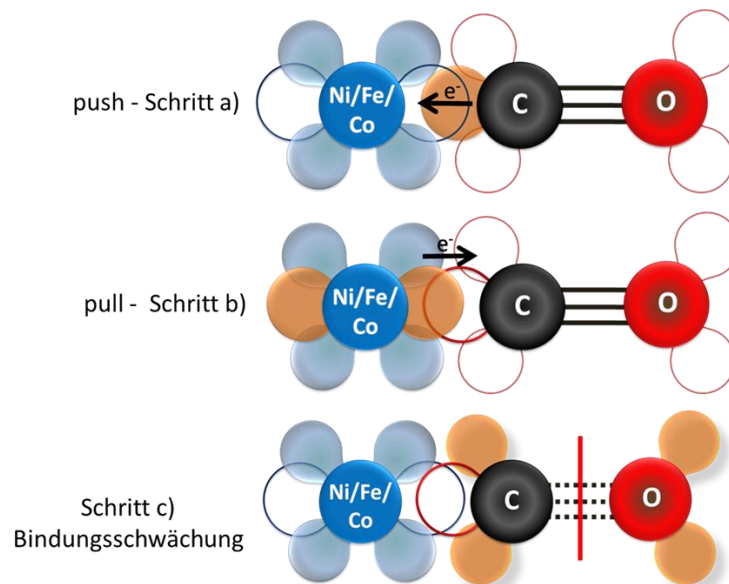
Der Korrosionsangriff durch Metal Dusting ist deshalb so gefährlich, da er selbst bei den hochlegierten kriechbeständigen Hochtemperaturlegierungen eine nicht zuverlässig reproduzierbare Inkubationszeit hat(10). Diese eingesetzten Werkstoffe enthalten große Anteile an Oxidschichtbildenden Elementen wie Chrom, Silizium und teilweise auch Aluminium. Diese Elemente bilden auch in sehr sauerstoffarmen Atmosphären Oxidschichten aus, die das Grundmaterial von der



korrosiven Atmosphäre separieren. Doch auch bei dieser Werkstoffklasse versagt der passive Schutz der Oxidschichten in Form von lokalem Pitting (Abbildung 3 b)(11). Nach dem Beginn des Pitting werden in sehr kurzer Zeit hohe Materialverluste erzielt, was für das Bauteil das Ende der Lebensdauer bedeutet.

Der Schwachpunkt der hochlegierten Werkstoffe liegt in der Aufrechterhaltung des Chromreservoirs (9). Mit der Ausbildung einer Chromoxidschicht an der Oberfläche geht die Bildung einer Verarmungszone unterhalb der Oxidschicht einher. Diese kann nur durch Nachdiffusion von Chrom aus dem Material Richtung Oberfläche kompensiert werden. Die Diffusionsgeschwindigkeit ist bei den vergleichsweise niedrigen, Metal Dusting relevanten Temperaturen jedoch nicht ausreichend. Bilden sich dann Defekte in der Oxidschicht z.B. durch thermozyklische Belastung, so kommt die chromverarmte Zone in direkten Kontakt mit der kohlenstoffhaltigen Atmosphäre. Dies löst dann durch Eisen oder Nickel in dieser Zone das Metal Dusting aus. Der Werkstoff hat nach Beginn dieses Prozesses nicht mehr die Möglichkeit eine Passivschicht zu bilden. Zusätzlich bindet Kohlenstoff Chrom auf den Diffusionspfaden in Form von Chromkarbiden, wodurch der Gehalt an diffusionsfähigem Chrom weiter absinkt.

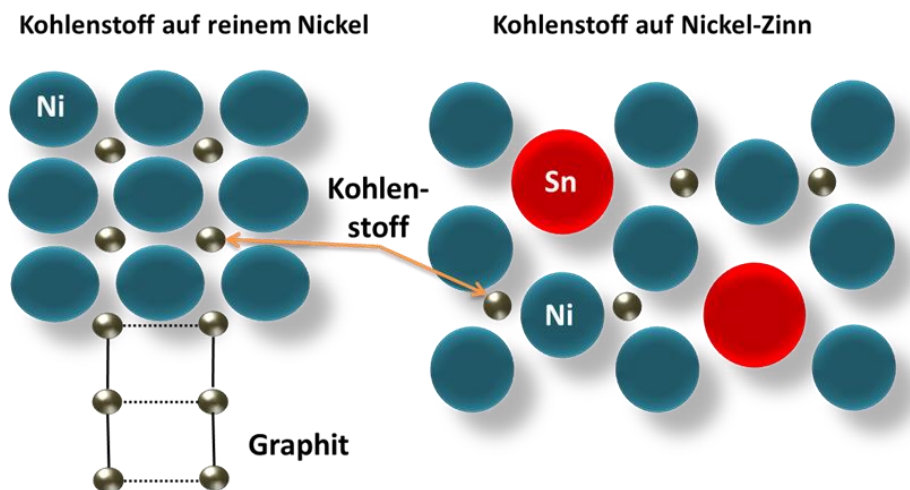
Eisen, Nickel und Kobalt sind die häufigsten Elemente, die den Metal Dusting-Mechanismus auslösen. Dies kann man anhand ihrer chemischen Bindung zu kohlenstoffhaltigen Gasspezies als auch ihrer Kristallstrukturen begründen (9). Eisen, Nickel und Kobalt sind in der Lage eine sogenannte Push-Pull-Bindung mit Kohlenmonoxid zu bilden (Abbildung 4). Dies bedeutet, dass Elektronendichte anhand mehrerer kleiner Teilschritte in ein antibindendes Molekülorbital des Kohlenmonoxids transferiert wird und dort die Bindung zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff schwächt. Diese Aktivierung des Bindungsbruches zwischen Sauerstoff und Kohlenstoff beschleunigt die Kohlenstoffabscheidung auf dem Werkstoff aus der übersättigten Atmosphäre. Der Prozess ist katalysiert.



**Abbildung 4:** Schema des Ablaufs der Katalyse des Dissoziationsprozesses von Kohlenmonoxid auf Nickel-, Eisen- oder Kobaltoberflächen. a) Während der Kohlenmonoxidadsorption wird Elektronendichte in ein freies Atomorbital am Metall übertragen (Geometrie und Energielevel müssen stimmen). b) Die überschüssige Elektronendichte am Metallatom wird aus einem anderen gefüllten Orbital zum Kohlenmonoxidmolekül zurücktransferiert, jedoch in das nächsthöhere Orbital, welches antibindend ist. Hierdurch wird die Bindung zwischen Kohlenstoff und Sauerstoff geschwächt. c) Es kommt zur Bindungsspaltung.

Dieser Bindungsbruch wird jedoch auch von anderen Übergangsmetallen der Nebengruppen III bis VII herbeigeführt. In diesen Fällen kann man aber nicht von Katalyse sprechen. Katalyse ist ein Vorgang bei dem der Katalysator am Ende wieder in seiner reaktiven Grundform vorliegt. Da die Bindung zwischen Eisen und Kohlenstoff bzw. Nickel und Kohlenstoff relativ schwach ist, kann der Kohlenstoff bei hohen Temperaturen relativ einfach in den Werkstoff diffundieren und dementsprechend das katalytisch aktive Zentrum an der Oberfläche wieder freigeben(12) .

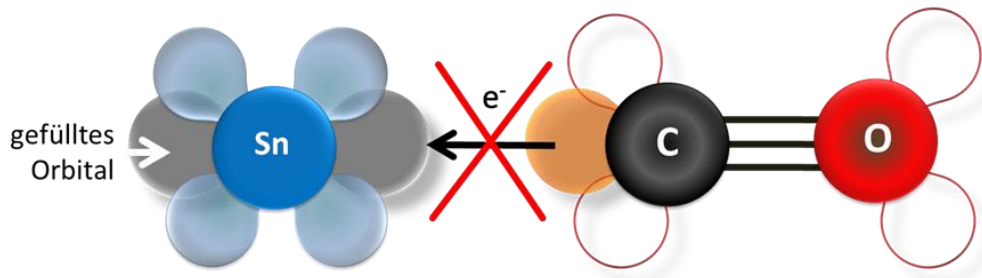
Die Kristallstruktur des Werkstoffes spielt im folgenden Teil des Metal Disting-Mechanismus eine entscheidende Rolle. In den Werkstoff diffundiert, kann der Kohlenstoff zunächst Karbide bilden, wobei Zementit ( $Fe_3C$ ) für ferritische Werkstoffe und Austeniten mit verhältnismäßig geringen Nickelgehalten entscheidend ist. Ist das Karbidgitter oder im Falle von Nickel das Nickelgitter übersättigt mit Kohlenstoff, wird dieser in Form von Graphit an Korngrenzen oder Defekten ausgeschieden. Es bildet sich Graphit, da sowohl das Nickel als auch das Zementitgitter eine epitaktische Vorlage für die Kristallisation des Kohlenstoffs bilden. Die Gitterparameter sind zwischen Graphit und Nickel bzw. Graphit und Zementit in Wachstumsrichtung sehr ähnlich (Abbildung 5).



**Abbildung 5:** Die epitaktische Beziehung die zwischen Nickel und Graphit oder Zementit und Graphit vorliegt (links), wird durch das sterisch anspruchsvolle Zinn zerstört (rechts). Es kann zu keinem epitaktischen Aufwachsen von Graphit mehr kommen.

Die Bildung von Graphit hat zur Folge, dass die Ausscheidung von Kohlenstoff in der Metallmatrix energetisch begünstigt ist, da Graphit die thermodynamisch stabilste Modifikation des Kohlenstoffs ist. Dieser Energiegewinn hält die Reaktion am Laufen und begründet schließlich den Zerfall des Werkstoffes zu Staub.

Funktionelle Beschichtungen setzen an beiden Schritten des Metal Disting-Mechanismus an: der katalytischen Aktivierung der Kohlenstoffabscheidung an der Oberfläche sowie der Kristallisation von Graphit im Inneren des Werkstoffes. Durch die Modifikation einer Oberfläche mit Zinn beispielsweise kann diese Wirkung erzielt werden. Zinn gehört zur selben Hauptgruppe wie Kohlenstoff und hat daher eine vergleichbare Orbitalstruktur. Demnach sollten ähnliche Orbitalüberlappungen mit Eisen und Nickel erfolgen. Dadurch würde das Reaktionszentrum mit Kohlenstoff blockiert und die Dissoziation kohlenstoffhaltiger Moleküle unterbunden (Abbildung 6).

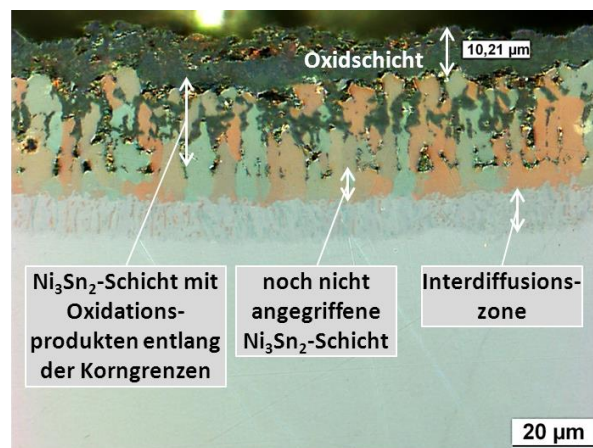


**Abbildung 6:** Schematische Darstellung der Inhibierung der Kohlenmonoxid-Dissoziation durch Zinn. Der in Abbildung 3 dargestellte erste Schritt zur Katalyse a) wird hier direkt verhindert, da keine Elektronendichte zum Zinn übertragen werden kann. Das entsprechende Orbital ist bereits gefüllt.

Wie bereits erwähnt spielt die epitaktische Beziehung zwischen Nickel bzw. Zementit zu Graphit eine entscheidende Rolle im Metal Dusting Mechanismus. Zulegierung von Zinn bewirkt durch die Größe des Atoms eine starke Verzerrung des Kristallgitters. Da die intermetallische Nickel-Zinn-Phase keine epitaktischen Beziehungen zu Graphit hat, wird dadurch die Kristallisation von Graphit unterbunden (Abbildung 5).

Das Konzept der funktionellen Nickel-Zinn-Beschichtung konnte in zwei Projekten erfolgreich für die Werkstoffe 13CrMo44, P91, Alloy 800, 1.4541 und Alloy 600 umgesetzt werden (IGF 15237 und IGF 16294). Die Werkstoffe konnten in Auslagerungstests unter stark aufkohlenden Bedingungen bei 620°C und einem Sauerstoffpartialdruck von  $10^{-24}$  bar erfolgreich vor Metal Dusting geschützt werden.

Die Beschichtung wurde zusätzlich gezielt höheren Sauerstoffpartialdrücken bei 620°C ausgesetzt um Anfahr- und Abfahrprozesse von Anlagen zu simulieren. Es entstanden poröse Oxidationsprodukte, hauptsächlich Zinnoxid, sowohl auf als auch innerhalb der Beschichtung (Abbildung 7).



**Abbildung 7:** Querschliffansicht einer Ni-Sn beschichteten Alloy 800 Probe, die 140 h in synthetischer Luft bei 620°C ausgelagert wurde. Es haben sich eine über 10 µm dicke Oxidschicht sowie Oxidationsprodukte entlang der Korngrenzen gebildet.

Die Nickel-Zinn-Beschichtung ist demnach relativ empfindlich gegenüber Oxidation durch Sauerstoff. Thermodynamische Berechnungen ergaben, dass die Beschichtung ausschließlich unter reduzierenden Bedingungen mit einem Sauerstoffpartialdruck unter  $10^{-17}$  bar eingesetzt werden sollte.

Um die Beschichtung für Atmosphären mit höheren Sauerstoffpartialdrücken einsatzfähig zu machen muss eine Modifizierung mit Oxidbildnern erfolgen. Diese fangen durch Oxidschichtbildung einen Großteil des Sauerstoffs ab und bilden somit eine Barriere gegen weitere Einwärtsdiffusion von Sauerstoff zu Nickel-Zinn.

Neben Zinn gibt es weitere Elemente, die Potential zur katalytischen Inhibierung von Coking und Metal Dusting haben, wie beispielsweise Ge, Cu, Ga. Diese Elemente wurden beispielweise bislang nur für Katalysatoren untersucht, jedoch nicht im Hinblick auf Werkstoffoberflächen (13). Während der Projektlaufzeit wurde parallel am Ansatz einer alternativen Beschichtung zur Nickel-Zinn-Schicht gearbeitet.

### 3. Experimentelles

#### 3.1. Werkstoffe

In diesem Projekt wurden vier konventionelle warmfeste und gut verfügbare Werkstoffe untersucht, welche in Tabelle 1 dargestellt sind. Neben den drei Stählen wurde auch ein Nickelbasiswerkstoff ausgewählt um den Einfluss des Substrats auf die Beschichtung bewerten zu können.

Tabelle 1: im Rahmen des Projekts untersuchte Werkstoffe

Werkstoff	Alternative Bezeichnungen	
1.4541	X6CrNiTi 18-10	AISI 321
1.4876	X10NiCrAlTi 32-20	Alloy 800H
1.4841	X15CrNiSi 25-21	Alloy 314
2.4816	NiCr15Fe	Alloy 600

#### 3.2. Vorbehandlung

Die Werkstoffe wurden zu Proben mit den Maßen 15 x 10 x 3 mm<sup>3</sup> verarbeitet. Für die Beschichtungs- und Oxidationsversuche wurden die Proben nach ISO 21608: „Corrosion of metals and alloys — Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials“ vorbereitet (14). Dieser Prozess mit den Schritten Schleifen oder Sandstrahlen und der Reinigung der Proben im Ultraschallbad mit Ethanol führt nicht nur zu einer fett- und schmutzfreien Oberfläche, sondern auch zu einer Aktivierung der Oberfläche, da die Oxidschichten, die sich möglicherweise gebildet haben, entfernt werden. Die Flächen und Massen der Proben wurden bestimmt, um Massenänderungen der Proben durch die Auslagerungen quantifizieren zu können.

#### 3.3. Pulverpack-Beschichtung

Die Pulverpackbeschichtung gehört zu den chemischen Gasphasenabscheidungen. Der Prozess wird in einer inerten Gasatmosphäre (Ar/ 5% H<sub>2</sub>) bei hohen Temperaturen durchgeführt. Die Pulverpackmischung besteht aus einer inerten Füllsubstanz z.B. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einem Aktivator (NH<sub>4</sub>Cl) und den Metallen, die eindiffundieren sollen, z.B. Zinn, Germanium oder Aluminium oder eine Kombination aus mehreren Diffusionselementen (siehe Abbildung 8).

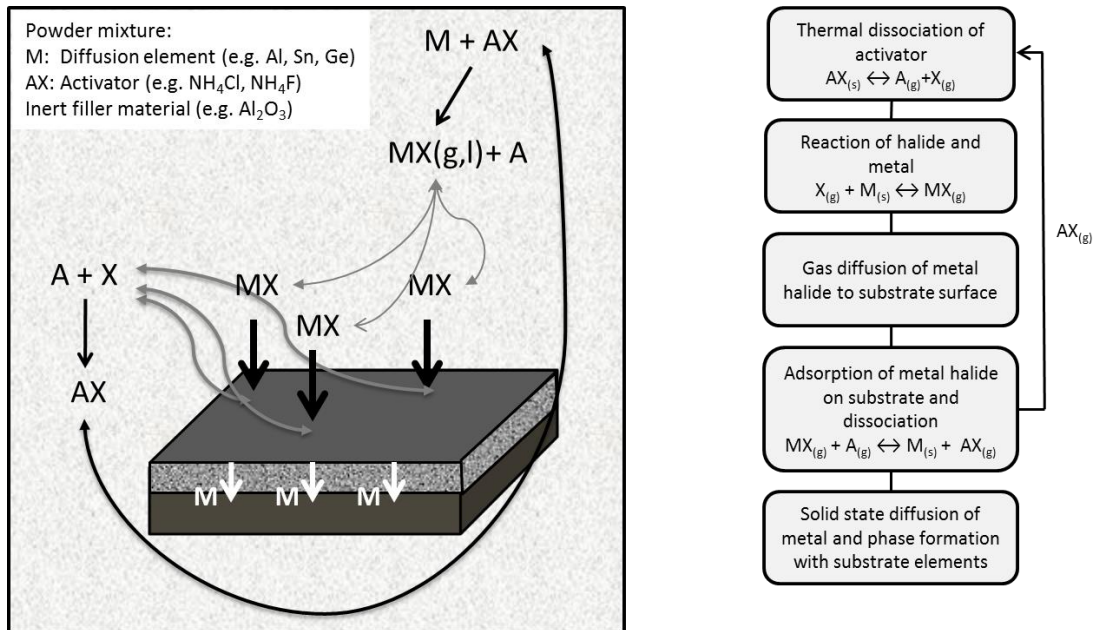


Abbildung 8: Prinzip des Pulverpackverfahrens

Bei der Wärmebehandlung wird der Aktivator thermisch zersetzt und reagiert mit dem Diffusionselement zu einem flüchtigen Halogenid (z.B. AlCl). Durch Gasphasendiffusion gelangt das Metallhalogenid zur Substratoberfläche, wo es adsorbiert und sich zersetzt. Das freiwerdende Metallatom reichert sich dann durch Festkörperdiffusion in der Substratoberfläche an und bildet bei Überschreiten der Löslichkeitsgrenze intermetallische Phasen mit den Substratelementen.

Je nach gewünschter Zusammensetzung und Schichtdicke der Beschichtung müssen die Parameter für den Diffusionsprozess sorgfältig optimiert werden. Temperatur, Zeit sowie die Komponenten und Konzentrationen der Pulverpackmischung bieten eine Vielzahl von Anpassungsmöglichkeiten. Manche Elemente diffundieren beispielsweise bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen z.B. Aluminium, andere wie z.B. Germanium benötigen Temperaturen über 1000°C zur Diffusion. Gerade bei der co-Diffusion, bei der mehrere Elemente in einem Packprozess in die Werkstoffoberfläche eingebracht werden sollen, sind die Partialdrücke der flüchtigen Metallhalogenide ein entscheidender Faktor. Die Halogenide der beiden Metalle sollten unter den Prozessparametern ähnliche Partialdrücke bilden, da sonst lediglich das Metall mit dem höheren Partialdruck des Halogenids abgeschieden wird. Um die Partialdrücke von bspw. Aluminiumhalogeniden, die generell relativ hoch liegen, abzusenken und denen eines anderen Metalls anzupassen, kann ein intermetallisches Aluminid (z.B. Cr<sub>56</sub>Al<sub>44</sub>) als Aluminiumquelle anstelle von metallischen Aluminium verwendet werden. Für die Bildung der Aluminiumhalogenide aus einem Aluminid muss zunächst die Bindungsenergie der intermetallischen Verbindung überwunden werden bis das Metall in die Gasphase übergehen kann. Durch die Verwendung der intermetallischen Verbindungen wird die Triebkraft für die Aluminiumabscheidung gesenkt, was mit einer Absenkung der Partialdrücke der Aluminiumhalogenide einhergeht. Dies ermöglicht die simultane Abscheidung mit einem größeren Element, wie z.B. Zinn.

### 3.4. Metal Dusting Versuche mit variierendem Wasserdampfgehalt

Um die Beständigkeit der entwickelten Beschichtungen unter aufkohlenden Bedingungen mit verschiedenen Wasserdampfgehalten nachzuweisen, wurden Hochtemperaturlagerungen bei 620°C in zwei verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Eine Übersicht über die Prozessparameter gibt Tabelle 2. Die Atmosphären orientieren sich an der in den vorangegangenen Projekten verwendeten Laboratmosphäre: 74 % H<sub>2</sub> – 24 % CO – 2 % H<sub>2</sub>O. Das Verhältnis zwischen Wasserstoff und Kohlenmonoxid ist in den Gaszusammensetzungen konstant, während der Wasserdampfgehalt 10 bzw. 50% beträgt.

**Tabelle 2: Bezeichnung und Zusammensetzung der Metal Dusting Atmosphären mit variierendem Wasserdampfgehalt sowie die Auslagerungsdauern in den entsprechenden Atmosphären.**

Bezeichnung	Zusammensetzung			Sauerstoffpartialdruck (bar)	Auslagerungsdauer (h)
	H <sub>2</sub> (vol%)	CO (vol%)	H <sub>2</sub> O (vol%)		
MD10	68	22	10	4,9 E-25	100, 1000
MD50	37,8	12,2	50	5,8 E-24	100, 1000

Die entwickelten Beschichtungen wurden zunächst einer Kurzeitlagerung von je 100 h in beiden Atmosphären unterzogen um ein erstes Screening für die Beständigkeit unter den Bedingungen zu erhalten. Beschichtungen, die die Kurzeitlagerungen ohne Schäden überstanden haben, wurden dann für 1000 h in den beiden Atmosphären MD10 und MD50 getestet. Bei der Diskussion der Ergebnisse werden die Kurzeitlagerungen nicht mehr berücksichtigt, sondern der Fokus auf die Versuche mit 1000 h Auslagerungszeit gelegt.

### 3.5. Hochtemperaturoxidationsversuche

Um die Beständigkeit der Beschichtungen hinsichtlich Oxidation beurteilen zu können, wurden Oxidationsversuche an Laborluft bei 620°C für 1000 h durchgeführt. Die Temperatur wurde identisch zu der Auslagerungstemperatur der Metal Dusting Versuche gewählt. Seitens des projektbegleitenden Ausschusses kam während der Projektlaufzeit das Interesse an Auslagerungen bei höheren Temperaturen auf. Daher wurden zusätzlich Versuche bei 750°C bis 1000 h durchgeführt.

### 3.6. Nachuntersuchung

Bei den Nachuntersuchungen wurden die beschichteten Proben metallographisch präpariert und untersucht. Hierzu gehörten Aufnahmen mit der Stereolupe, Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (ESMA). Die Aufnahmen mit der Stereolupe (Fa. Leica MZ16A) ermöglichen einen optischen Vergleich der Oberflächen vor, während und nach der Auslagerung. Durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Fa. Leica DM6000M) lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicke und den -aufbau ziehen. Das Rasterelektronenmikroskop (Philips XL40) mit dem BSE-Detektor (Back Scattered Electrons; Rückstreuungselektronen) erzeugt Materialkontrastbilder und ermöglicht Rückschlüsse auf die Verteilung

## Experimentelles

verschiedener Elemente im Bild. Mit der Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (JEOL JXA-8100) lassen sich Elementverteilungsbilder und Konzentrationsverläufe erstellen.



## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Realisierung des Beschichtungskonzepts Ni-Sn-Al

#### 4.1.1 Ni-Sn-Al auf hochlegierten Stählen

Aluminidbeschichtungen sind bekannt für ihre Fähigkeit selbst unter stark reduzierenden Bedingungen dichte Aluminiumoxidschichten zu bilden (15-17). Auch unter den relativ niedrigen Metal Dusting Temperaturen bildet Aluminium amorphes bzw. metastabiles Aluminiumoxid, welches ebenfalls als dicht und langsam wachsend beschrieben wird (18, 19).

In ersten Pack-Diffusionsversuchen wurden Zinn und Aluminium auf vernickeltem Alloy 800H simultan abgeschieden. Auf Grund der Atomgröße von Zinn und damit verbundenen langsamen Diffusion in der Gasphase verglichen mit Al-Chloriden sowie den prinzipiell hohen Partialdrücken der Aluminiumchloride wurde mit einem Überschuss an Zinn sowie sehr geringen Gehalten an Aluminium in der Pulverpackmischung gearbeitet. Eine Übersicht über die verwendeten Beschichtungsparameter gibt Tabelle 3. Als Beschichtungstemperatur wurden 800°C mit einer Beschichtungsdauer von 6 h gewählt, basierend auf den Ergebnissen der vorangegangenen IGF-Vorhaben zur Nickel-Zinn-Beschichtung.

**Tabelle 3: Prozessparameter für die co-Diffusion von Sn und Al**

Versuch Nr.	Pulverpackmischung	Prozesstemperatur	Beschichtungsdauer
1	88.5% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 10% Sn/ 0.5%Al /1% NH <sub>4</sub> Cl	800°C	6 h
2	88.75% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 10% Sn/ 0.25% Al /1% NH <sub>4</sub> Cl	800°C	6 h
3	88% Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / 10% Sn/ 1% Cr65Al44/ 1% NH <sub>4</sub> Cl	800°C	6 h

BSE-Aufnahmen sowie Elementverteilungsbilder der Beschichtungen, die aus den Versuchen mit metallischem Aluminium als Al-Quelle (Versuch Nr. 1 und 2) entstanden sind, zeigt Abbildung 9. In beiden Fällen war eine simultane Abscheidung von Sn und Al möglich und führte zu einer zweilagigen Beschichtung mit einer Al-reichen Phase am Substrat und einer darüber liegenden Sn-reichen Schicht. Bei der Beschichtung, bei der eine höhere Aluminiumkonzentration in der Pulvermischung verwendet wurde, wurden zahlreiche Aluminiumoxid-Partikel aus der Pulvermischung mit in die Beschichtung eingebaut, was für eine starke auswärts-gerichtete Reaktion spricht (Abbildung 9 a) und b). Die Beschichtung aus Versuch Nr. 2, in der der Al-Gehalt in der Pulvermischung noch weiter gesenkt wurde, zeigt dagegen ein sehr homogenes Bild ohne oxidische Einschlüsse (Abbildung 9 c) und d)).

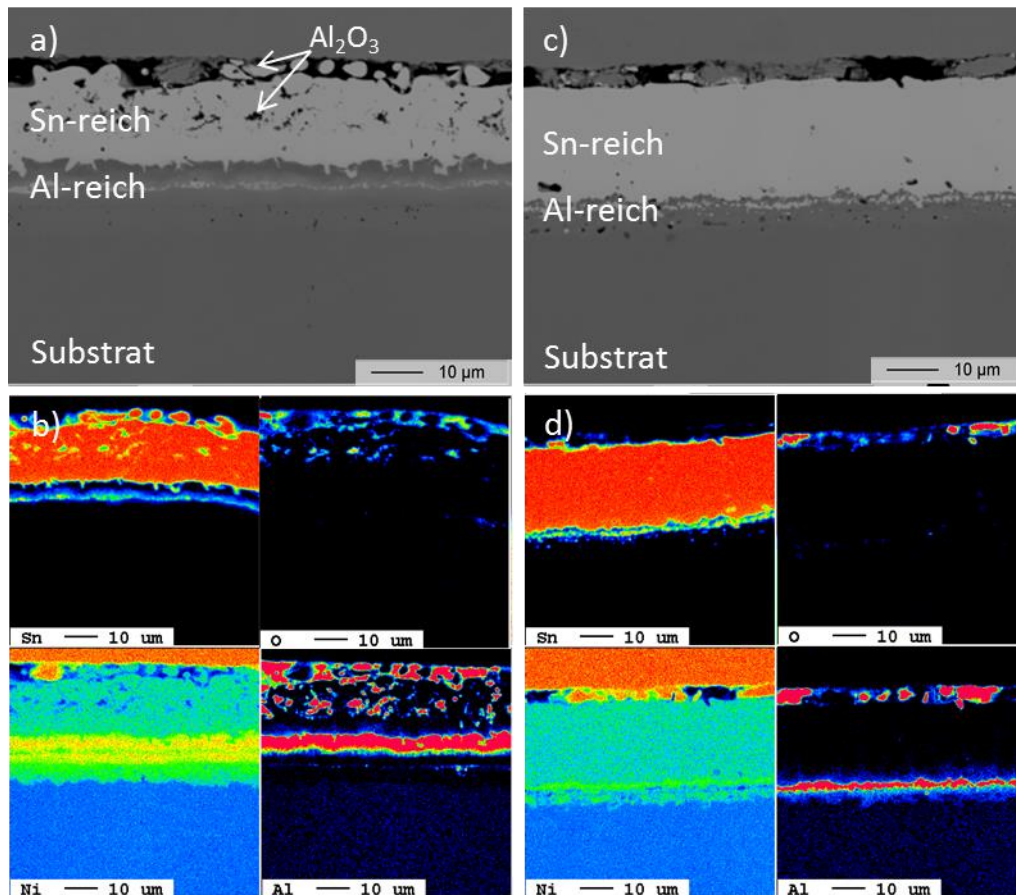


Abbildung 9: BSE-Aufnahmen (a und c) und Elementverteilungsbilder (b und d) je eines Querschliffs der Beschichtungen aus Versuch 1 und 2.

Beide Versuche zeigen, dass Aluminium zeitlich zuerst in das Nickel-Reservoir diffundiert und erst danach das Zinn, sodass als Resultat eine zweistufige Beschichtung vorliegt mit einer Nickelaluminid-Schicht am Substrat und der Nickel-Zinn-Schicht darüber. Daraus kann man entnehmen, dass die Aktivität von Aluminium noch weiter gemindert werden muss. Eine Möglichkeit war der Einsatz von intermetallischem Cr56Al44 Pulver als Aluminiumquelle. Dieses Pulver ist einphasig und besteht aus der intermetallischen Phase  $Al_8Cr_5$ . Wie bereits in Kapitel 3.3 beschrieben muss bei der Bildung der Aluminiumhalogenide aus einem Aluminid zunächst die Bindungsenergie der intermetallischen Verbindung überwunden werden bis das Metall in die Gasphase übergehen kann. Dies resultiert dann in einer Absenkung der Aktivität der Aluminiumhalogenide und ermöglicht die simultane Abscheidung mit einem größeren Element, wie z.B. Zinn.

In Tabelle 4 sind die Partialdrücke der wichtigsten Aluminiumchloride für die drei Beschichtungsversuche bei 800°C aufgelistet, die mittels des thermodynamischen Rechenprogramms Factsage ermittelt wurden.

Tabelle 4: Partialdrücke ausgewählter Chloride der drei Beschichtungsversuche bei 800°C

Spezies	Versuch 1 (0,5% Al)	Versuch 2 (0,25% Al)	Versuch 3 (1% Al <sub>8</sub> Cr <sub>5</sub> )
AlCl	2,0 E-2	7,8 E-9	7,2 E-3
AlCl <sub>2</sub>	1,3 E-4	7,0 E-8	7,2 E-3
AlCl <sub>3</sub>	3,2 E-1	2,4 E-1	1,1 E-1
$\Sigma \text{Al}_x\text{Cl}_y$	<b>3,4 E-1</b>	<b>2,4E-1</b>	<b>1,2 E-1</b>
CrCl			5,4 E-11
CrCl <sub>2</sub>			8,9E-10

Bei Vergleich der Summen der Partialdrücke der verschiedenen Aluminiumchloride wird deutlich, dass durch die Senkung der Aluminiummenge im Pulver von Versuch 1 zu Versuch 2 die Aluminiumaktivität gesenkt werden kann. Durch den Wechsel zu dem intermetallischen Chromaluminid lässt sich dagegen die Aluminiumaktivität noch einmal um den Faktor 2 verringern. Zusätzlich sind in Tabelle 4 für den Versuch mit dem intermetallischen Pulver die Partialdrücke der Chromchloride gezeigt. Diese sind extrem niedrig, sodass davon ausgegangen werden kann, dass kein Chrom beim Beschichtungsprozess abgeschieden wird.

Das Ergebnis des Beschichtungsversuchs Nr. 3 sowie quantitative Messungen der Elementkonzentrationen sind in Abbildung 10 gezeigt. Die weitere Verringerung der Aluminiumaktivität beim Beschichtungsprozess hat dazu geführt, dass die Aluminium-reiche Phase NiAl an der Oberfläche und nicht wie bei den anderen Versuchen am Substrat gebildet wurde. Darunter befindet sich die intermetallische Nickel-Zinn-Phase mit der gewünschten Zusammensetzung Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub>. Da die quantitativen Elementkonzentrationsmessungen lediglich über die chemische Zusammensetzung Hinweise auf die entstandenen Phasen geben, wurde die Bildung der intermetallischen Kristallphasen NiAl und Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> zusätzlich mittels XRD-Messung bestätigt (nicht gezeigt).

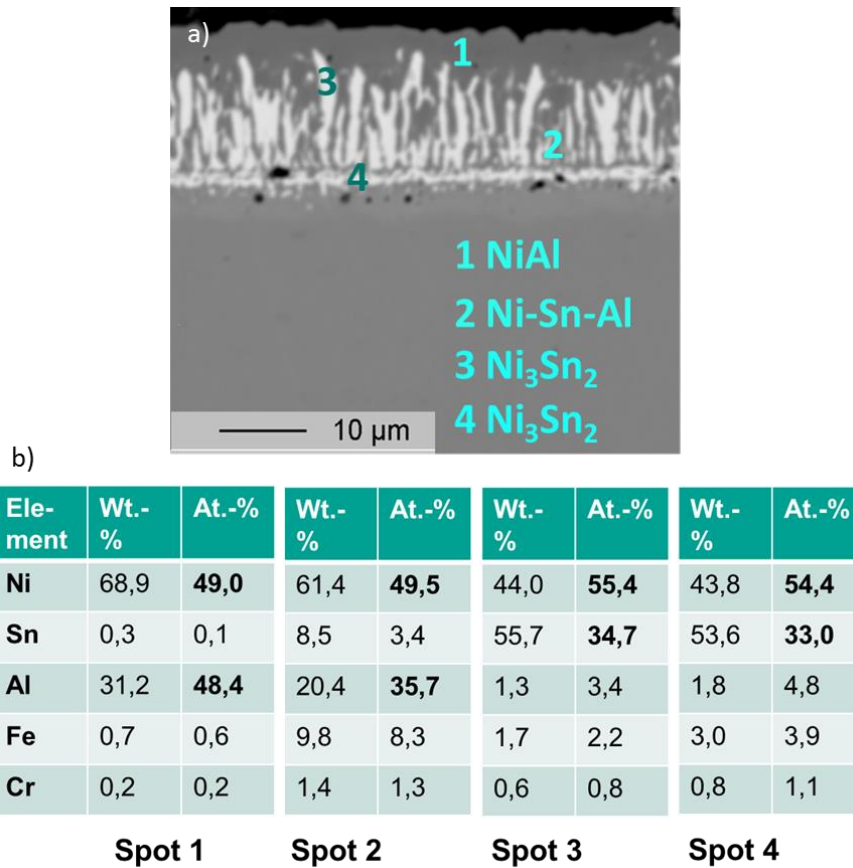
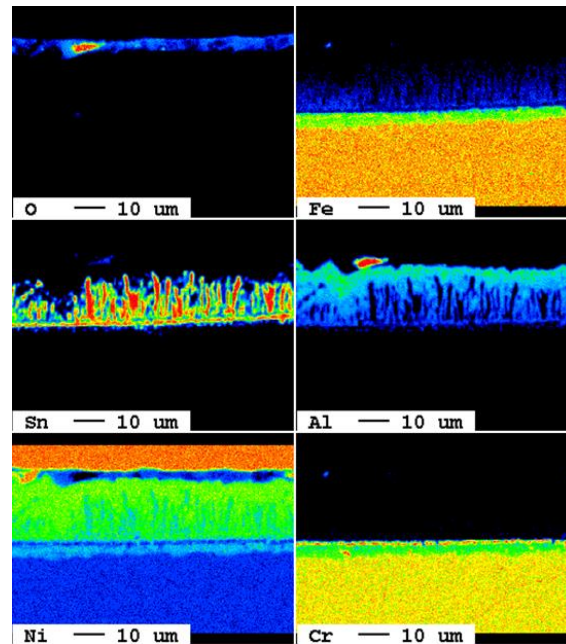


Abbildung 10: BSE-Aufnahme eines Querschliffs der Beschichtung aus Versuch 3 mit Alloy 800H (a). Quantitative Elementkonzentrationsmessungen an vier verschiedenen Stellen in der Beschichtung (b).

Beschichtungsversuche mit den Parametern aus Versuch 3 wurden zusätzlich auf den beiden weiteren Stählen 1.4541 und 1.4841 durchgeführt. Da auf alle Stähle durch den Vorvernickelungsschritt ein identisches Nickelreservoir aufgebracht wurde, zeigen die Ergebnisse dieser Beschichtungsversuche die gleichen intermetallischen Phasen wie auf Alloy 800H. Elementverteilungsbilder einer Ni-Sn-Al-beschichteten 1.4841-Probe zeigt Abbildung 11.

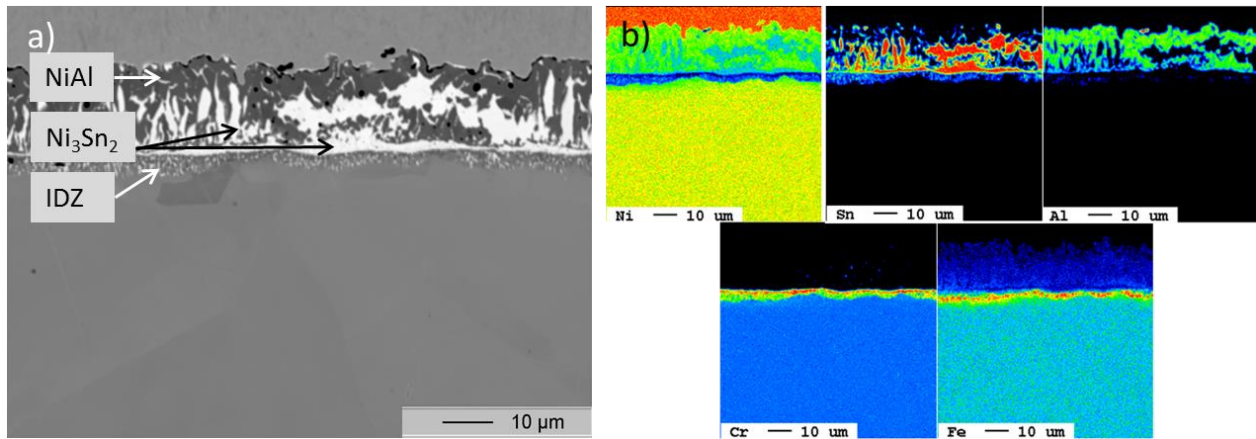


**Abbildung 11: Elementverteilungsbilder einer Ni-Sn-Al beschichteten Probe (Parameter Versuch Nr. 3) auf 1.4841**

Der deutlich höhere Eisengehalt und damit verbundene niedrigere Nickelgehalt in 1.4841 im Vergleich zu Alloy 800H lässt sich durch die Färbung im Substrat erkennen. Durch diese Konzentrationsunterschiede resultiert eine leichte Auswärtsdiffusion von Eisen in die Beschichtung, was im Elementverteilungsbild von Eisen zu erkennen ist. Entgegen gerichtete Diffusion von Beschichtungselementen ins Substrat sowie von Substratelementen in die Beschichtung ist für die Haftung der Beschichtung von enormen Vorteil. Verlaufen die Diffusionsprozesse stark in eine Richtung, so bilden sich sog. Kirkendall-Poren, welche in den zuletzt gezeigten Beschichtungen unterdrückt werden konnte.

#### **4.1.2 Ni-Sn-Al auf dem Nickelbasiswerkstoff Alloy 600**

Um den Beschichtungsprozess für die Anwendbarkeit im industriellen Maßstab weiter zu optimieren, wurden Beschichtungsversuche auf dem Ni-Basis-Werkstoff Alloy 600 durchgeführt. Hierbei wurde im Gegensatz zu den Beschichtungen auf Eisenbasis-Werkstoffen auf den Vorvernichelungsschritt verzichtet, da Alloy 600 72 % Nickel enthält. Die Beschichtungsparameter waren analog zu Versuch 3 aus Kapitel 4.1.1. Das Beschichtungsergebnis ist in Abbildung 12 dargestellt.



**Abbildung 12: BSE-Aufnahme (a) und Elementverteilungsbilder (b) der Beschichtung durch co-Diffusion von Sn und Al bei 800°C auf Alloy 600 ohne vorangegangenen Vernickelungsschritt.**

Die Untersuchungen an der Beschichtung auf Alloy 600 zeigen, dass die Herstellung einer kombinierten Beschichtung aus NiAl und Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> auch ohne Vernickelungsschritt möglich ist, vorausgesetzt das Substrat hat einen ausreichend hohen Nickelgehalt. Im Vergleich zu den Beschichtungen aus dem vorangegangenen Kapitel zeigt die vorliegende Beschichtung eine etwas rauere Oberfläche sowie eine ausgeprägtere Interdiffusionszone. Sowohl die Bildungsenthalpie von NiAl (-61,8 kJ/mol (20)) als auch von Ni<sub>3</sub>Sn<sub>2</sub> (-30,3 kJ/mol (21)) ist stark negativ und somit ist die Reaktion von Aluminium bzw. Zinn mit Nickel begünstigt. Die Interdiffusionszone besteht vorrangig aus den Legierungselementen Chrom und Eisen, welche bei der Auswärtsdiffusion von Nickel verbleiben. Dies ist besonders deutlich in den Elementverteilungsbildern in Abbildung 12 b) erkennbar. Durch den Verbleib von Eisen und Chrom wird die intermetallische  $\delta$ -Phase gebildet, die in diesen Zusammenhang eine Diffusionssperre für die Beschichtungselemente darstellen kann. Dieser Vorgang wird auch von der Literatur für die Bildung von Aluminid-Beschichtungen auf Ni-Basis-Superlegierungen beschrieben (22). Das Vorhandensein einer Diffusionssperre ist für die Lebensdauer der Beschichtung ein entscheidender Faktor, da die Beschichtungselemente nicht durch Einwärtsdiffusion in den Grundwerkstoff verarmen.

## **4.2. Auslagerungsversuche**

Im folgenden Kapitel werden die Ergebnisse der Auslagerungsversuche in Metal Dusting Atmosphäre sowie an Luft präsentiert. Getestet wurden die optimierten Beschichtungen, die in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellt wurden, jeweils auf Alloy 800H und Alloy 600. Sofern sich die Ergebnisse zwischen den Legierungen nicht stark voneinander unterscheiden, werden die Ergebnisse von Alloy 600 diskutiert. Im Falle von Unterschieden werden entsprechend beide Legierungen miteinander verglichen.

### **4.2.1 Auslagerungen in Metal Dusting Atmosphäre mit erhöhten Wasserdampfgehalten**

Die erste optische Inspektion aller Proben nach 1000 h Auslagerung in den Atmosphären MD10 und MD50 ergab keinerlei Anzeichen von Metal Dusting. Eine Ni-Sn-Al-beschichtete Probe vor und nach der Auslagerung in MD 50 zeigt Abbildung 13. Die dunkle Verfärbung nach der Auslagerung deutet auf die gewünschte Oxidbildung an der Oberfläche hin.

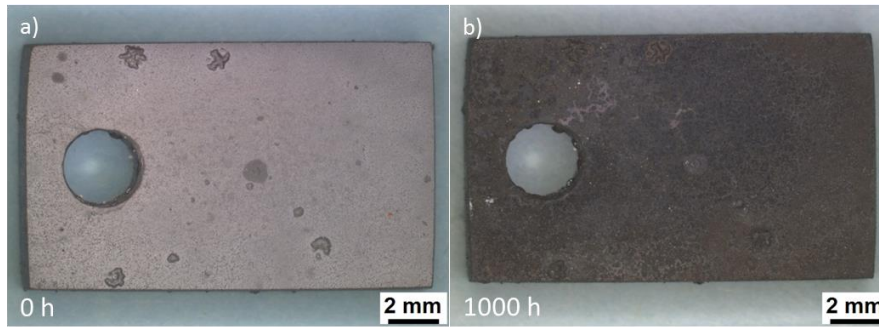


Abbildung 13: Ni-Sn-Al-beschichtete Probe vor (a) und nach (b) 1000 h Auslagerung in MD50 Atmosphäre.

Die Massenänderungen der Ni-Sn-Al-Beschichtung auf Alloy 800H und Alloy 600 während der Auslagerung in den beiden Atmosphären MD10 und MD50 (vgl. Kapitel 3.4) sind in Abbildung 14 dargestellt. Insgesamt kann man die Massenzunahme aller Proben als sehr gering einstufen. Beim Auftreten von Metal Dusting wird gewöhnlich eine Massenabnahme verzeichnet, welche speziell für die hier verwendeten Werkstoffe in der Größenordnung 10-100 mg/cm<sup>2</sup> unter vergleichbaren Bedingungen liegen würde (23). Die leichte Massenzunahme der untersuchten Proben kann durch die Bildung von langsam wachsenden Oxiden auf der Beschichtung erklärt werden. Generell lassen sich folgende Trends ableiten: Die Proben aus der MD10 Auslagerung zeigen im Vergleich zu denen aus MD50 eine kleinere Massenzunahme. Dies kann durch den geringeren Sauerstoffpartialdruck erklärt werden, wodurch das Oxidwachstum geringer ausfällt als bei MD50. Zusätzlich zeigt die Ni-Sn-Al-Beschichtung auf Alloy 600, welche ohne vorangegangenen Vernickelungsschritt erzeugt wurde (vgl. Kapitel 4.1.2), eine geringere Massenzunahme als die entsprechende Beschichtung auf Alloy 800H.

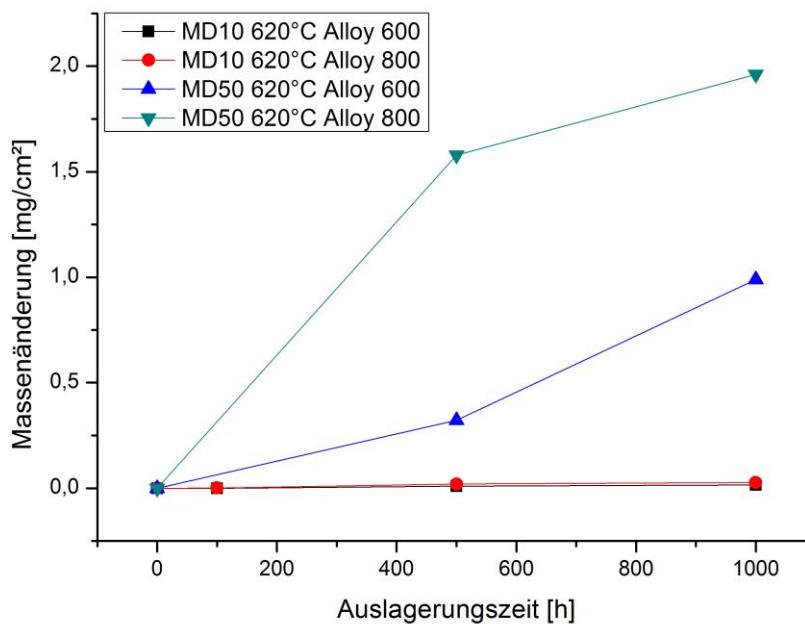
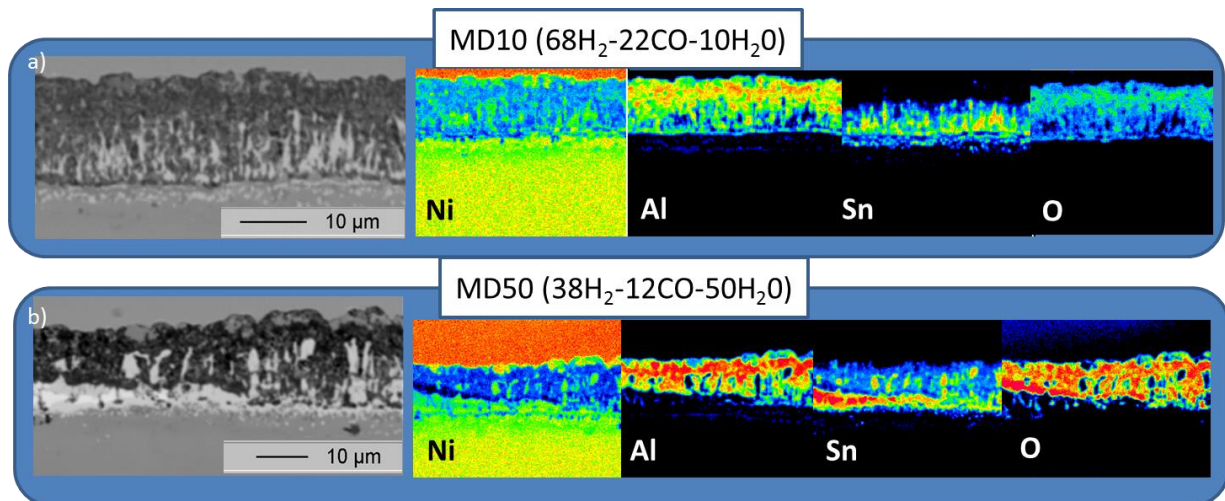


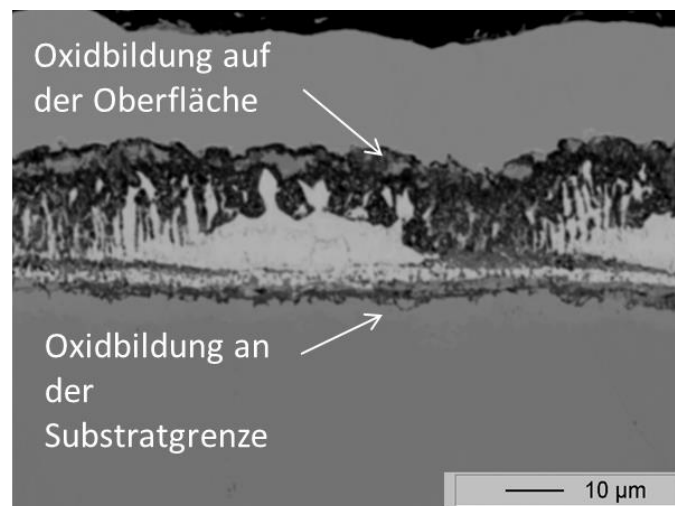
Abbildung 14: Massenänderung  $\Delta m/A$  der Ni-Sn-Al-beschichteten Proben bei der Auslagerung in den beiden Metal Dusting Atmosphären in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit.



**Abbildung 15:** BSE-Aufnahmen und Elementverteilungsbilder von Ni-Sn-Al-beschichteten Proben auf Alloy 600 nach 1000 h bei 620°C in MD10 (a) bzw. MD50 (b) Atmosphäre.

BSE-Aufnahmen und Elementverteilungsbilder der beiden beschichteten Alloy 600 Proben sind in Abbildung 15 dargestellt. Die lamellare Mikrostruktur der Beschichtung ist noch erkennbar und es erfolgte keine signifikante Diffusion der Beschichtungselemente in den Grundwerkstoff. Beide Proben weisen Aluminiumoxidbildung annähernd durch die gesamte, ehemalige NiAl-Phase auf. Da Aluminiumoxid fast keine Löslichkeit für Kohlenstoff besitzt (24), ist die Anreicherung von Kohlenstoff und die damit verbundene Kristallisation von Graphit unterhalb der Beschichtung sehr unwahrscheinlich.

Die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase ist während der Auslagerung chemisch stabil geblieben und auch der Grundwerkstoff ist unverändert. Die Wirksamkeit des kombinierten Schutzkonzepts der Ni-Sn-Al-Beschichtung auch bei erhöhten Wasserdampfgehalten konnte hiermit erfolgreich bestätigt werden.



**Abbildung 16:** Ni-Sn-Al-Beschichtung auf Alloy 800H nach 1000 h bei 620°C in MD50 Atmosphäre.

Die Erklärung für die höheren Massenzunahmen der Alloy 800H Proben im Vergleich zu den Alloy 600 Proben liefert Abbildung 16. Neben der Oxidation des Aluminiums im äußeren Teil der Beschichtung, erfolgte zusätzlich die Bildung von Chromoxid an der Grenze zum Substrat, welche einen zusätzlichen Beitrag zur Massenzunahme liefert. Durch den Beschichtungsprozess mit vorangegangenen



Vernickelungsschritt liegt an der Grenze zum Substrat eine Schwachstelle vor, welche wie im vorliegenden Fall eine innere Oxidbildung zur Folge haben kann. Die Bildung von inneren Oxiden führt zu einer Volumenzunahme und kann dadurch mechanische Spannungen und Defekte verursachen, die Auswirkungen auf die Beständigkeit der Beschichtung haben können. Im vorliegenden Fall war die Bildung von Chromoxid, welches auf den meisten hochlegierten Werkstoffen als schützende Oxidschicht fungiert, für den Schutz vor Metal Dusting nicht nachteilig. Jedoch wäre eine Weiterentwicklung der Beschichtungsverfahren zur Vermeidung solcher Schwachstellen für die Zukunft sinnvoll, wie am Beispiel der Ni-Sn-Al-Beschichtung auf Alloy 600 gezeigt werden konnte.

### **4.2.2 Oxidationsversuche an Luft**

Eine große Herausforderung des vorliegenden Projektes war die Modifizierung der Ni-Sn-Beschichtung mit dem Oxidbildner Aluminium um die Oxidationsbeständigkeit der Ni-Sn-Phase zu verbessern. Die in Kapitel 4.1.1 und 4.1.2 vorgestellten modifizierten Beschichtungen wurden dafür an Luft bei zwei verschiedenen Temperaturen für je 1000 h ausgelagert. Die Massenänderungen der Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit zeigt die Auftragung in Abbildung 17.

Alle Proben zeigen das erwartete parabolische Massenänderungsverhalten. Zu Beginn der Auslagerung bildet sich relativ schnell Aluminiumoxid. Dessen Wachstumsgeschwindigkeit nimmt mit zunehmendem Bedeckungsgrad und Schichtdicke ab, bis im Idealfall eine konstante Wachstumsgeschwindigkeit erreicht wird, welche primär von der Diffusion der Oxidelemente durch die Oxidschicht bestimmt wird. Da die Wachstumsgeschwindigkeit der Oxidschicht temperaturabhängig ist, ergeben sich die beobachteten höheren Massenzunahmen bei höherer Temperatur. Bei allen Proben kann jedoch die Massenzunahme als sehr gering eingestuft werden.

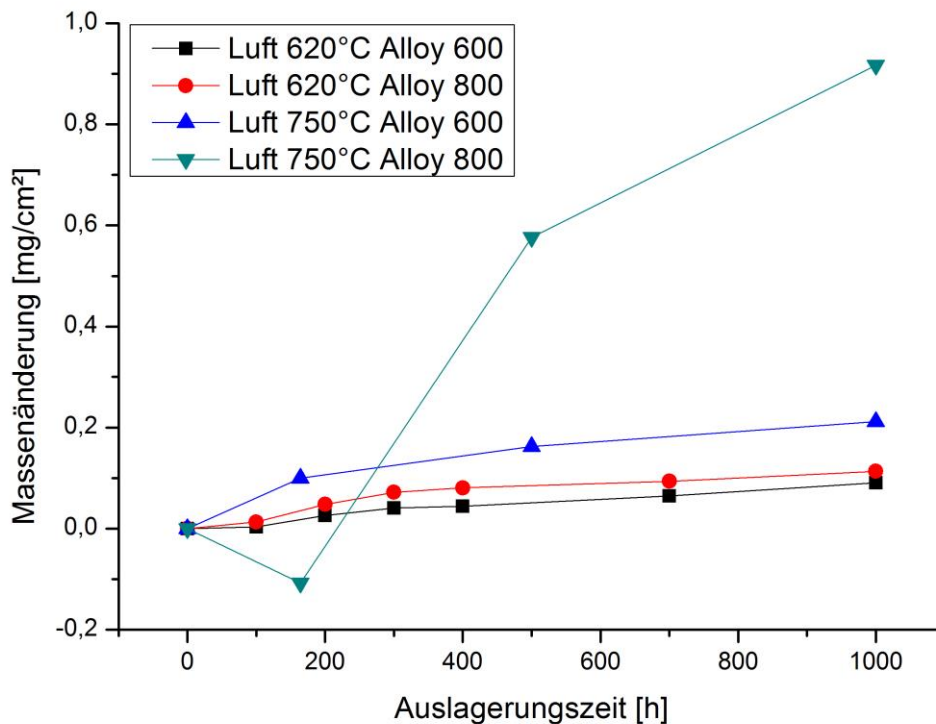


Abbildung 17: Massenänderung  $\Delta m/A$  der Ni-Sn-Al-beschichteten Proben in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit bei Auslagerung an Luft bei 620°C bzw. 750°C.

Ähnlich wie bei den Ergebnissen der Auslagerungen in Metal Dusting Atmosphäre zeigen die direkt in die Substratoberfläche von Alloy 600 gepackten Proben eine geringere Massenzunahme als die entsprechenden Alloy 800H Proben mit Vorvernickelung. Vor allem die Alloy 800H Probe, welche bei 750°C ausgelagert wurde, zeigt deutlich größere Massenzunahmen als die drei Vergleichsproben. Der Ursprung liegt auch hier im Vorvernickelungsschritt der Alloy 800H Proben, wodurch eine Schwachstelle im Beschichtungssystem gebildet werden kann. Abbildung 18 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der beiden Proben, welche bei 750 °C ausgelagert wurden. Beide weisen die erwünschte Aluminiumoxidbildung an der Oberfläche auf. An der Alloy 800H Probe (a) ist zusätzlich Oxidation entlang der Substratgrenze aufgetreten, welche in der größeren Massenzunahme resultiert.

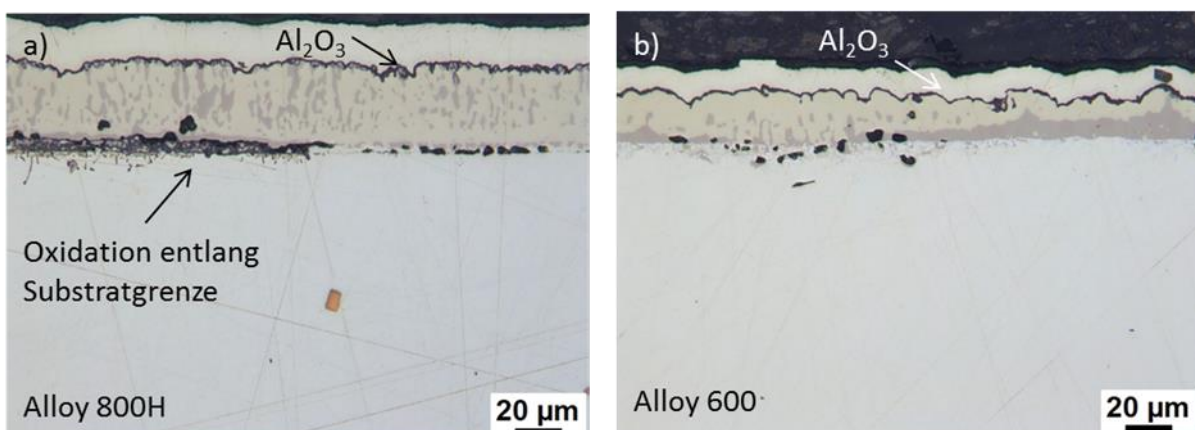
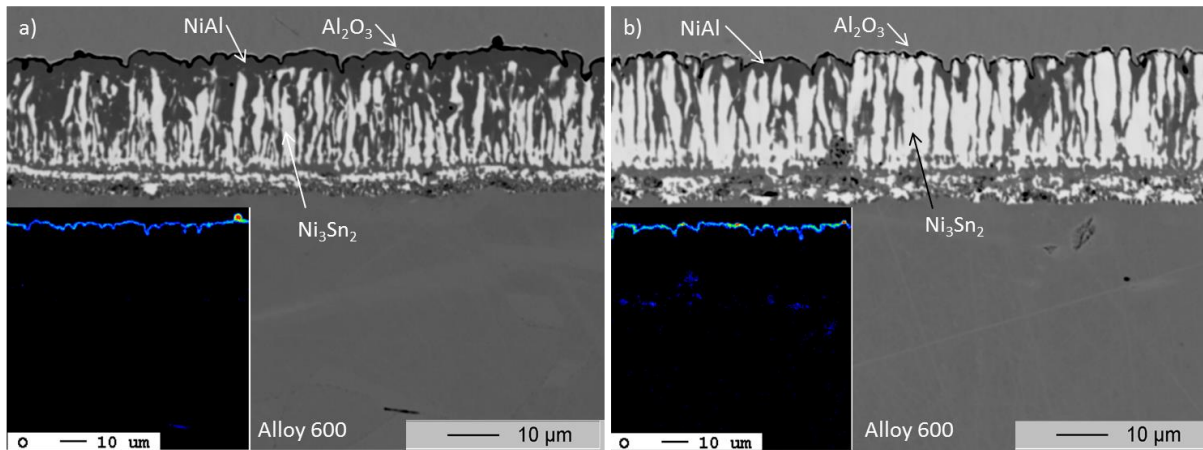


Abbildung 18: Ni-Sn-Al-beschichtete Proben nach 1000 h Auslagerung an Luft bei 750°C.

Exemplarisch sind in Abbildung 19 BSE-Aufnahmen und die dazugehörige Sauerstoffverteilung von zwei Stellen der Alloy 600 Probe, welche bei 620°C ausgelagert wurde, gezeigt. Die Mikrostruktur ist im Vergleich zum neu beschichteten Zustand (vgl. Kapitel 4.1.2) unverändert. Manche Stellen in der Beschichtung zeigen eine leichte Variation in der Mikrostruktur, bei der die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase bis an die Oberfläche reicht (b). Trotzdem konnte sie durch die Bildung einer geschlossenen Aluminiumoxidschicht aus der umliegenden NiAl-Phase vor Oxidation geschützt werden, indes kann hier die Prognose für eine dauerhafte Beständigkeit weit über die getesteten 1000 h Auslagerungszeit abgegeben werden.



**Abbildung 19:** BSE-Aufnahmen und Sauerstoffverteilung von zwei verschiedenen Stellen derselben Ni-Sn-Al-beschichteten Alloy 600 Probe. Trotz leichter Variation in der Mikrostruktur durch den Packprozess wurde eine durchgehende Aluminiumoxidschicht gebildet und somit die darunter liegende  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase vor Oxidation geschützt.

#### **4.2.3 Auslagerung in Synthesegas-Anlage der Firma Linde AG**

In Zusammenarbeit mit Herrn Köpf (Senior Principal Engineer) der Firma Linde AG Engineering Division wurde eine Probengeometrie entwickelt, die eine Auslagerung im gewünschten Temperaturbereich von ca. 620°C in der Synthesegas-Produktionsanlage Leuna (Linde AG) ermöglicht. Es wurden Probestäbe beschichtet und in die Anlage eingebaut. Abbildung 20 zeigt die Anlage in Leuna (a), sowie beschichtete Teststäbe (b), welche in einem Probestutzen eingebaut wurden (c). Die Proben waren bis zum Ende der Projektlaufzeit in Betrieb (ca. 12 Monate). Daher stehen die Ergebnisse der Auslagerung von beschichteten Proben in der Synthesegas-Anlage noch aus. Die Ergebnisse sind von großer Bedeutung, da sie Auskünfte der Performance der Beschichtung unter Realbedingungen in einer großen Chemieanlage liefern.

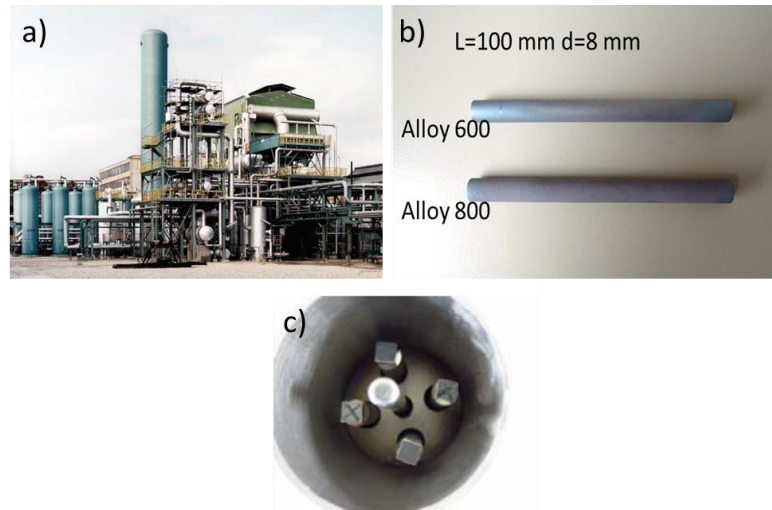


Abbildung 20: Synthesegas-Anlage der Firma Linde AG in Leuna (a), beschichtete Probestäbe auf Alloy 600 und Alloy 800 (b) sowie in Probestutzen eingebaute Teststäbe (c).

### ***4.3 Entwicklung des Alternativkonzepts Ni-Ge-Al***

Wie im Kenntnisstand dargestellt, ist ein geeigneter Kandidat für eine Alternativbeschichtung die Modifikation mit Germanium. Germanium liegt in der gleichen Hauptgruppe des Periodensystems wie Zinn und sollte ausgehend von seiner Orbitalstruktur ähnlich gute Eigenschaften gegen Kohlenstoff aufweisen. Die Stabilität von intermetallischen Nickel-Germanium-Verbindungen gegenüber Sauerstoff muss noch untersucht werden. Es wird jedoch erwartet, dass diese Phasen ebenfalls bei höheren Sauerstoffpartialdrücken nicht stabil sind. Analog zu dem in Kapitel 4.1 entwickelten Beschichtungssystem soll das Alternativkonzept neben dem Element Germanium ebenfalls den Oxidschicht-Bildner Aluminium enthalten. Eine Phase hat besonders großes Potential sowohl inert gegenüber aufkohlenden Bedingungen zu sein als auch eine schützende Oxidschicht unter oxidierenden Bedingungen bilden zu können. Wie dem ternären Phasendiagramm von Al-Ge-Ni bei 497 °C in Abbildung 21 zu entnehmen ist, sind Germanium und Aluminium in der  $\text{Ni}_3\text{Ge}$  bzw.  $\text{Ni}_3\text{Al}$  Phase unbegrenzt miteinander mischbar und daher austauschbar.

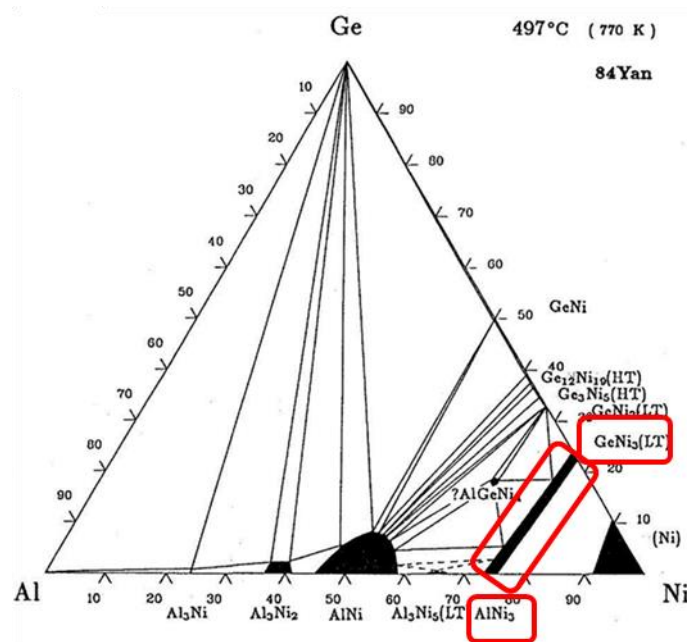


Abbildung 21: Ternäres Phasendiagramm für Al-Ge-Ni bei 497 °C (25)

Die  $Ni_3(Ge,Al)$  Phase hat einen sehr hohen Schmelzpunkt von 1385 °C für  $Ni_3Al$  (26) und 1132 °C für  $Ni_3Ge$  (27) und bietet sich daher als Beschichtung für den Hochtemperatureinsatz an. Im Gegensatz zu dem Ni-Sn-Al Beschichtungskonzept aus Kapitel 4.1 sind hierbei das inhibierende Element (Germanium) sowie das Oxidschicht-bildende Element (Aluminium) in der gleichen Phase vertreten.

Die Parameter zur Erzeugung dieser Beschichtung werden in Kapitel 4.3.1 beschrieben. Erste Kurzzeit-Auslagerungstests in reduzierender und oxidierender Atmosphäre wurden ebenfalls durchgeführt. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.3.2.

Neben der Realisierung der Ni-Ge-Al-Beschichtung mittels Pulverpackverfahren wurde auch an einer Applizierung als Spritzbeschichtung gearbeitet. Die Ergebnisse finden sich in Kapitel 4.3.3.

#### **4.3.1 Pulverpack-Beschichtungen**

Die Erzeugung der  $Ni_3(Ge,Al)$ -Phase erfolgte in einem zweistufigen Prozess auf vernickeltem Alloy 600. Der Vernickelungsschritt war notwendig, da bei der Beschichtung ein reines Nickelreservoir für die Einwärtsdiffusion von Ge und Al vorliegen sollte, weil andere Legierungselemente die Bildung der  $Ni_3(Ge,Al)$ -Phase behindern könnten. Die Parameter für die Herstellung der Beschichtung sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5: Beschichtungsparameter zur Erzeugung der  $\text{Ni}_3(\text{Ge},\text{Al})$ -Phase in einem zweistufigen Pulverpackprozess.

Beschichtung	Pulverpackmischung		Temperatur	Beschichtungsdauer
$\text{Ni}_3(\text{Ge},\text{Al})$	Schritt 1	1% Al/ 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$ / 98% $\text{Al}_2\text{O}_3$	1000 [°C]	4 [h]
	Schritt 2	5% Ge/ 1% $\text{NH}_4\text{Cl}$ / 94 % $\text{Al}_2\text{O}_3$	1050 [°C]	2 [h]

Während des ersten Packprozesses bei 1000°C für 4 h wurde Aluminium in die Substratoberfläche eindiffundiert. Ein Querschnitt der reinen Aluminidbeschichtung nach dem ersten Packprozess ist in Abbildung 22 dargestellt. Die sehr homogene Beschichtung besteht aus der intermetallischen NiAl-Phase mit darunter liegender Interdiffusionszone (IDZ), welche den Übergang zum Substrat darstellt.

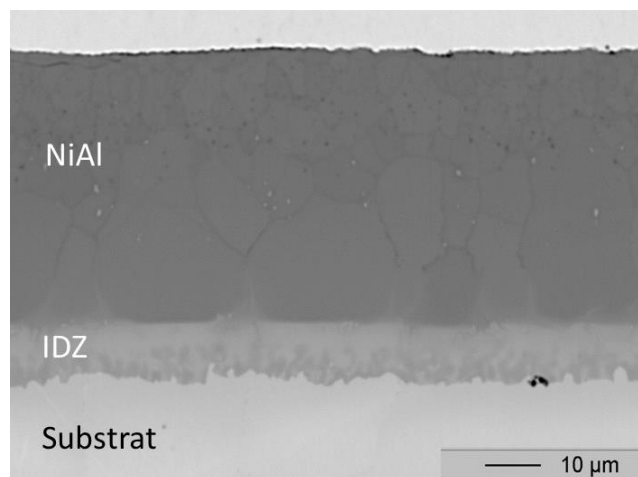
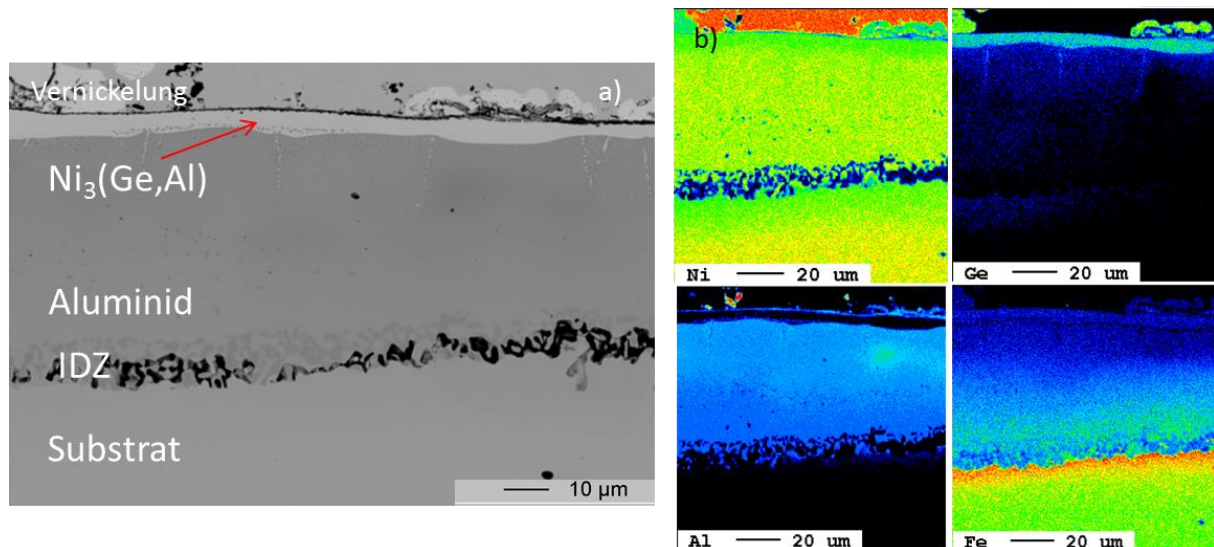


Abbildung 22: BSE-Aufnahme eines Querschliffs nach dem ersten Beschichtungsschritt mit Aluminium.

Im zweiten Beschichtungsschritt wurde die NiAl-Beschichtung mit Germanium angereichert. Zur Bildung der  $\text{Ni}_3(\text{Ge},\text{Al})$ -Phase war eine Beschichtungstemperatur von 1050 °C notwendig. Das Beschichtungsergebnis ist in Abbildung 23 dargestellt.



**Abbildung 23:** Ni-Ge-Al-Beschichtung nach zweistufigem Pulverpackprozess. BSE-Aufnahme eines Querschliffs (a) und entsprechende Elementverteilungsbilder (b).

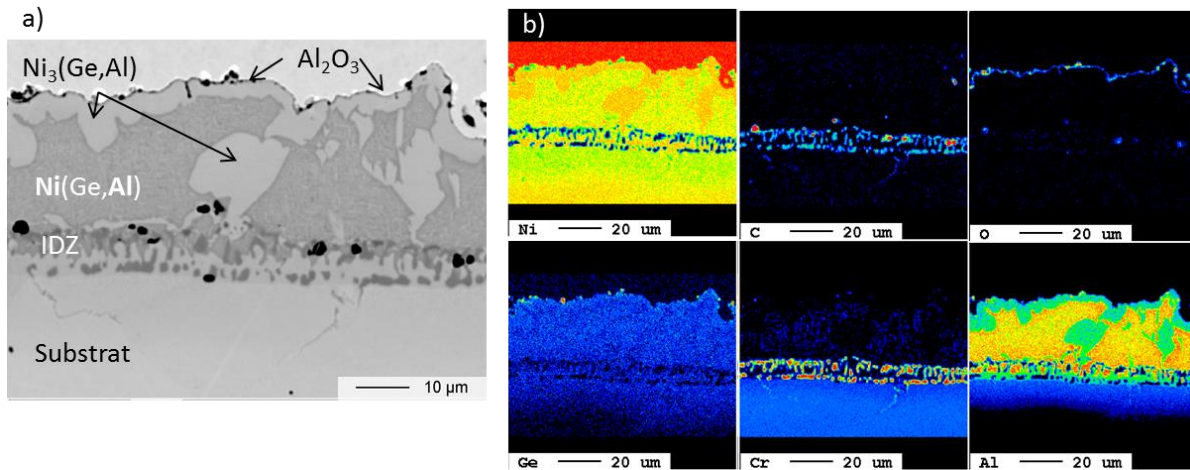
An der Oberfläche konnte eine 3-8 µm dicke  $\text{Ni}_3(\text{Ge,Al})$ -Schicht erzeugt werden. Der Gehalt an Germanium in der äußeren Schicht beträgt 28 at.-% bzw. 37 gew.-%. Der Aluminiumgehalt liegt bei 11 at.-% bzw. 5 gew.-%. Darunter befinden sich ca. 50 µm der NiAl-Phase, in der sich durch die Wärmebehandlung bei den Beschichtungsschritten bis zu 9 gew.-% Eisen aus dem Grundmaterial gelöst haben. Die  $\text{Ni}_3(\text{Ge,Al})$ -Phase an der Oberfläche vereint den Ansatz der katalytischen Inhibierung hinsichtlich Coking und Metal Dusting mit der Fähigkeit auch unter niedrigen Partialdrücken eine Oxidschicht auszubilden. Des Weiteren kann die darunter liegende Aluminid-Phase als Aluminium-Reservoir betrachtet werden, wenn durch Oxidschichtbildung an der Oberfläche Aluminium verbraucht wird.

#### **4.3.2 Auslagerungsversuche der Germanium-modifizierten Aluminide**

Die Ni-Ge-Al-Beschichtung, welche im vorherigen Kapitel präsentiert wurde, wurde ersten Kurzzeit-Auslagerungen von je 100 Stunden unterzogen. Um die Resistenz dieses Beschichtungssystems hinsichtlich Metal Dusting zu untersuchen, wurde eine Auslagerung in der MD10 Atmosphäre, die in Kapitel 3.4 vorgestellt wurde, bei 620°C durchgeführt. Die Resistenz gegenüber Sauerstoff wurde analog zu den Hochtemperaturoxidationsversuchen (Kapitel 3.5) an Luft bei 620°C untersucht.

Die Ergebnisse der Auslagerung einer Ni-Ge-Al-beschichteten Probe, welche 100 h in MD 10 Atmosphäre ausgelagert wurde, sind in Abbildung 24 dargestellt. Zunächst ist festzuhalten, dass die Probe keinerlei Anzeichen von Metal Dusting aufweist. Weder in Form von losem Kohlenstoff auf der Oberfläche noch in Form von Aufkohlung des Werkstoffs. Durch die Auslagerung hat sich an der Oberfläche der Beschichtung erwartungsgemäß eine dünne Aluminiumoxidschicht gebildet. Diese separiert in erster Linie den Grundwerkstoff von der korrosiven Atmosphäre. Innerhalb der Beschichtung hat sich die  $\text{Ni}_3(\text{Ge,Al})$ -Phase durch Diffusion weiter ausgebreitet (helle Bereiche in Abbildung 24 a)). Germanium war im frisch beschichteten Zustand lediglich in der äußeren  $\text{Ni}_3(\text{Ge,Al})$ -Phase vertreten und hat sich während der Auslagerung im darunter liegenden Aluminid gelöst. Der Vergleich mit dem ternären Phasendiagramm Ni-Ge-Al (Abbildung 21) zeigt eine Löslichkeit von Ge in NiAl von bis zu 10 at.-%. Die große Differenz in der Germaniumkonzentration zwischen  $\text{Ni}_3(\text{Ge,Al})$  (37

gew.-%) und NiAl (0 gew.-%) liefert die Triebkraft für die Diffusion und ermöglicht die Bildung von Ni(Ge,Al) bei den hohen Auslagerungstemperaturen. In der vorliegenden Probe liegt die Germaniumkonzentration in den beiden Phasen bei 6 bzw. 4 gew.-%.



**Abbildung 24:** Querschliff einer Ni-Ge-Al beschichteten Probe nach 100 h bei 620°C in 68% $H_2$ -22% $CO$ -10% $H_2O$  Atmosphäre. BSE-Aufnahme (a) und Elementverteilungsbilder (b).

In den Elementverteilungsbildern von Kohlenstoff und Chrom ist eine Anreicherung beider Elemente in der Interdiffusionszone erkennbar. Dies kann mit der Bildung von Chromkarbiden erklärt werden, welche sich im Temperaturbereich von 450-800°C bilden und somit bei den Metal Dusting relevanten Auslagerungstemperaturen stabil sind. Wichtig zu erwähnen ist, dass der Kohlenstoff nicht aus der übersättigten Gasatmosphäre stammt, sondern bereits vorher im Kristallgitter gelöst war.

Die Ergebnisse der Oxidationsauslagerung einer Ni-Ge-Al-beschichteten Probe zeigt Abbildung 25. In der BSE-Aufnahme des Querschliffs (a) ist die Mikrostruktur der Beschichtung nach der Auslagerung erkennbar. Die entstandenen Phasen sind identisch zu denen, die während der Auslagerung der Beschichtung in Metal Dusting Atmosphäre gebildet wurden, da die gleiche Temperatur und Auslagerungsdauer verwendet wurde. Ein quantitatives Linienprofil, welches entlang des Pfeils in Abbildung 25a) gemessen wurde, ist in Abbildung 25 c) gezeigt. Vornehmlich Germanium hat sich durch Einwärtsdiffusion in NiAl gelöst, was in der Bildung von Ni(Ge,Al) resultierte. Der Germaniumgehalt in der äußeren Ni<sub>3</sub>(Ge,Al)-Phase beträgt ca. 8 gew.-% bzw. 5 at.-% sowie 5 gew.-% und 4 at.-% in der Ni(Ge,Al) Phase. Aluminium hat an der Oberfläche eine geschlossene Oxidschicht gebildet, was deutlich im Elementverteilungsbild von Sauerstoff erkennbar ist (b). Die Sauerstoffanreicherungen in der Interdiffusionszone können auf die Bildung von Poren zurückgeführt werden.



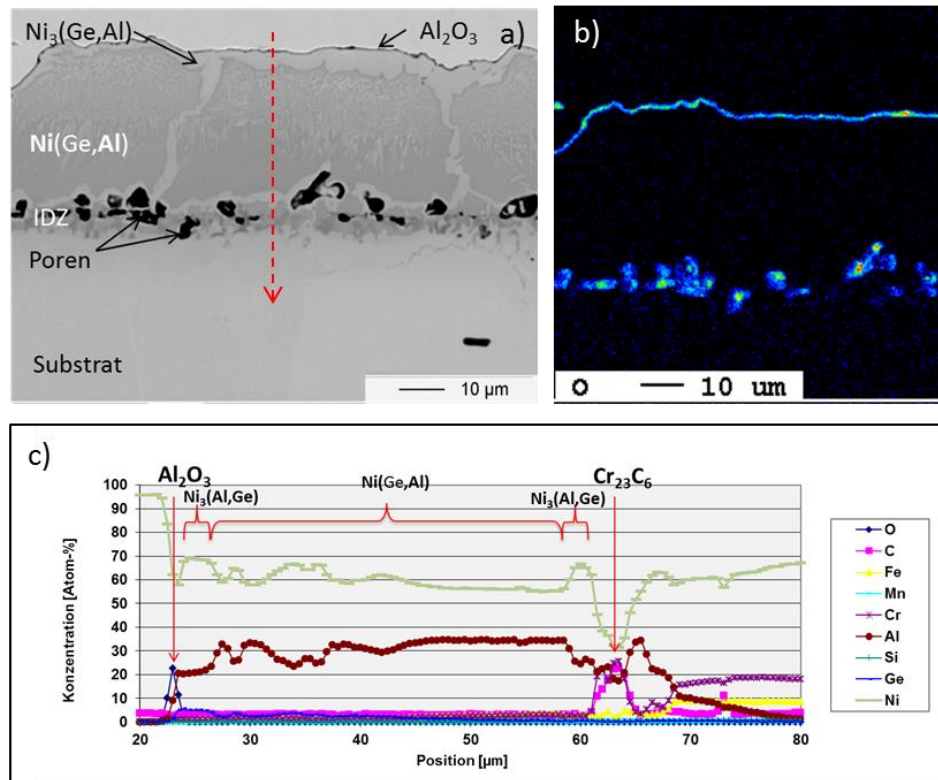


Abbildung 25: Ni-Ge-Al beschichtete Probe nach Auslagerung in Luft bei 620°C für 100 h. BSE-Aufnahme (a), Elementverteilungsbild von Sauerstoff (b) sowie quantitatives Linienprofil (c) entlang des gestrichelten Pfeils in (a).

Die Ergebnisse beider Kurzzeittests zeigten, dass die  $Ni_3(Ge,Al)$ -Phase prinzipiell geeignet ist um den Werkstoff vor Metal Dusting zu schützen. Auch die Bildung der  $Ni(Ge,Al)$ -Phase während der Auslagerung entspricht dem kombinierten Beschichtungskonzept. Der Einbau des Oxidbildners Aluminium führte sowohl in der oxidierenden als auch stark aufkohlenden Atmosphäre zur Ausbildung einer geschlossenen Oxidschicht, die als Barriere dient und somit Germanium vor Oxidation schützt.

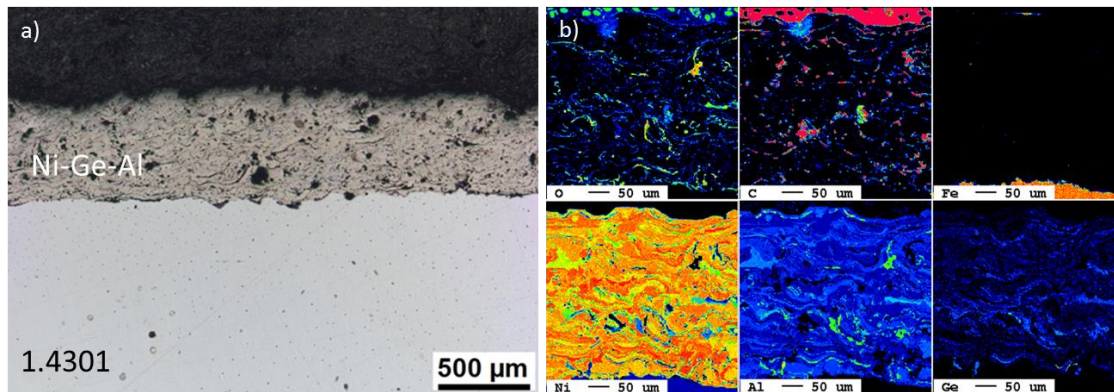
#### 4.3.3 Spritzbeschichtungen

Spritzbeschichtungen auf der Basis von Ni-Ge-Al wurden in Zusammenarbeit mit dem KMU JB Industriemontagen GmbH (97517 Rannungen) entwickelt. Die Spezifikationen an den Spritzdraht wie Durchmesser und Zusammensetzung wurden festgelegt. Ein Spritzdraht mit der Zusammensetzung 75 gew.-% Nickel, 20 gew.-% Aluminium und 5 gew.-% Germanium konnte durch Unterstützung der Firma Carbo-Weld Schweißmaterialien GmbH (41352 Korschenbroich) gefertigt werden. Das Verhältnis von Germanium zu Aluminium wurde bewusst nicht höher gewählt, da Germanium ein vergleichsweise teurer Rohstoff ist. Dies ist im Hinblick auf wirtschaftliche Anwendbarkeit dieser Beschichtung ein nicht unerheblicher Faktor.

Die Ni-Ge-Al-Beschichtung wurde von Jürgen Berthold auf dem austenitischen Stahl 1.4301 per HVOF (Hochgeschwindigkeits-Flammspritzverfahren) appliziert. Der Vorteil des HVOF im Vergleich zum Flammspritzverfahren liegt in der geringeren Porosität der entstehenden Beschichtungen, was für Beschichtungen zum Metal Dusting Schutz von entscheidender Bedeutung ist. Ein weiterer Vorteil dieses Verfahrens im Vergleich zum Pulverpack-Verfahren ist, dass die Wärmeeinbringung in den Grundwerkstoff minimal ist und somit das Substratgefüge kaum beeinflusst wird. Die Haftung der

Beschichtung erfolgt bei diesem Beschichtungsverfahren durch mechanische Verzahnung mit dem Substrat.

Abbildung 26 zeigt eine lichtmikroskopische Aufnahme sowie Elementverteilungsbilder eines Querschliffs einer Ni-Ge-Al-beschichteten Probe.



**Abbildung 26:** Lichtmikroskopische Aufnahme (a) sowie Elementverteilungsbilder (b) einer Ni-Ge-Al Spritzbeschichtung auf austenitischem 1.4301 .

Die Beschichtung hat eine Dicke von ca. 600-700 µm und weist die für Spritzbeschichtungen typische Lagenstruktur auf. Quantitative Elementkonzentrationsmessungen haben ergeben, dass innerhalb der Beschichtung leichte Variationen der Konzentrationen vorliegen. Demnach liegt die Nickelkonzentration zwischen 60-85 gew.-%, die Aluminiumkonzentration bei 10-25 gew.-% sowie die Germaniumkonzentration bei 3-12 gew.-%. Am Elementverteilungsbild von Sauerstoff (Abbildung 26 b) lässt sich erkennen, dass Teile der Beschichtungselemente, vornehmlich Aluminium, bereits bei der Applikation der Beschichtung oxidiert wurden und in Form von oxidischen Einschlüssen in die Beschichtung eingebaut wurden.

Wie bereits erwähnt, enthalten Spritzbeschichtungen immer eine gewisse Porosität. Auch an dieser Beschichtung lässt sich ein geringer Grad der Porosität in der Elementverteilung von Kohlenstoff erkennen. Für die Beständigkeit der Beschichtung unter Metal Dusting Bedingungen ist in diesem Fall entscheidend, dass keine offene Porosität vorliegt, sondern die vorhandenen Poren isoliert voneinander liegen. Das korrosive Gas findet dann keinen Zugang zum Grundmaterial.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Herstellung einer Ni-Ge-Al-Beschichtung mittels Flamspritzverfahren auf austenitischen Werkstoffen möglich ist. Die Elementkombination mit der vorliegenden Zusammensetzung hat hohes Potential für den Einsatz unter Metal Dusting Bedingungen sowie sauerstoffreicheren Atmosphären. Bei den gezeigten Ergebnissen handelt es sich um erste Beschichtungsversuche, die im Rahmen der Entwicklung des Alternativkonzepts Ni-Ge-Al durchgeführt wurden. Für die Zukunft sind Auslagerungstests der Beschichtung sinnvoll um das Verhalten unter Metal Dusting Bedingungen einschätzen zu können und den Beschichtungsprozess weiter zu optimieren.

## 5. Zusammenfassung

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 16898N war die Erweiterung des Einsatzbereichs von funktionellen Beschichtungen gegen Metal Dusting für reduzierend-oxidierend wirkende Wechselatmosphären.

Das Projekt basiert auf einem funktionellen Beschichtungsansatz, der in der Vergangenheit am DECHEMA-Forschungsinstitut entwickelt wurde und unter sehr stark reduzierenden Aufkohlungsbedingungen bei hohen Temperaturen stabil ist (IGF 15237 und IGF 16294). Die Modifizierung einer Nickeloberfläche mit dem Element Zinn führte zur Bildung der intermetallischen  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase, welche die u.a. von Nickel katalysierte Kohlenstoffabscheidung inhibierte. Auslagerungsversuche an Luft zeigten, dass die Beschichtung nur eine sehr begrenzte Resistenz gegen Oxidation aufweist. In nahezu jeder großtechnischen Anlage kommt es temporär zu oxidativen Bedingungen, sei es durch Sauerstoffeinbrüche oder während An- und Abfahrprozessen. Zudem können bspw. Steam-Reformer Prozesse bis zu 50 % Wasserdampf enthalten, was eine signifikante Erhöhung der Sauerstoffpartialdrucks im Vergleich zu den bisherigen Testbedingungen bedeutet. Für diese Anwendungsfälle sollte die intermetallische Ni-Sn-Beschichtung weiter modifiziert werden, sodass ein temporärer Einsatz bei erhöhten Sauerstoffpartialdrücken ermöglicht wird.

Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens der Ni-Sn-Beschichtung erfolgte im Projekt durch die Modifizierung mit dem Oxidbildner Aluminium, welches in der Lage ist dichte Aluminiumoxidschichten zu bilden und somit die intermetallische Ni-Sn-Phase vor Oxidation schützt. Das daraus resultierende kombinierte Beschichtungskonzept wurde mit einem optimierten Pulverpackprozess auf drei austenitischen, vorvernickelten Stählen sowie einem Ni-Basis-Werkstoff realisiert. Der untersuchte Pulverpackprozess ist eine einfache Gasphasenabscheidung, die auch großtechnisch umsetzbar ist. Co-Diffusion mit den Elementen Zinn und Aluminium führte zu einer zweiphasigen Beschichtung, welche aus der Aluminiumoxid-bildenden Phase NiAl an der Oberfläche und der darunter liegenden funktionellen  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase besteht.

Das kombinierte Beschichtungskonzept wurde auf seine Beständigkeit unter Metal Dusting Bedingungen mit verschiedenen Wasserdampfgehalten getestet. Im untersuchten Versuchszeitraum von je 1000 h zeigte keine der Proben Anzeichen von Metal Dusting. Weitere Analyse der Proben zeigte, dass die an der Oberfläche befindliche NiAl-Phase annähernd vollständig oxidiert vorlag. Die darunter liegende  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase wurde durch die Auslagerung nicht in ihrer inhibierenden Wirkung beeinträchtigt.

Die Oxidationsbeständigkeit der Beschichtung wurde in Oxidationsversuchen bis 1000 h bei 620°C bzw. 750°C getestet. In allen Fällen bildeten die Proben eine sehr dünne, geschlossene Aluminiumoxidschicht aus. In einem Fall wurde eine Variation der Beschichtung hervorgerufen durch den Herstellungsprozess beobachtet, bei der die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase bis an die Oberfläche reichte und so die Gefahr der Oxidation bestand. Die Analyse der Probe ergab, dass das umliegende Aluminiumreservoir der NiAl-Phase in der Lage war auch in diesem Fall eine geschlossene Aluminiumoxidschicht auszubilden und somit die  $\text{Ni}_3\text{Sn}_2$ -Phase zu schützen.

Neben der Modifizierung der Ni-Sn-Beschichtung mit Aluminium, wurde zusätzlich ein alternativer Ansatz auf der Basis von Ni-Ge-Al verfolgt. Im Gegensatz zu dem Ni-Sn-Al Beschichtungskonzept war hierbei das inhibierende Element (Germanium) sowie das Oxidschicht-bildende Element (Aluminium)

in der gleichen Phase  $\text{Ni}_3(\text{Ge,Al})$  vertreten. In ersten Kurzzeit-Auslagerungsversuchen in einer Metal Dusting Atmosphäre sowie an Luft konnte auch hier die Beständigkeit der alternativen Beschichtung gezeigt werden. In beiden Atmosphären bildete sich eine geschlossene Aluminiumoxidschicht aus, die als Barriere dient und somit Germanium vor Oxidation bzw. den Grundwerkstoff vor dem Angriff durch Metal Dusting schützen kann.

Neben der Pulverpackbeschichtung wurde eine Ni-Ge-Al-Beschichtung in Zusammenarbeit mit einem Industriepartner (JB Industriemontagen GmbH, Rannungen) mittels Hochgeschwindigkeitsflammspritzen appliziert. Die entstandenen Beschichtungen wiesen eine geringe Porosität auf, was für eine Anwendung unter Metal Dusting Atmosphären von entscheidender Bedeutung ist.

Alle getesteten Beschichtungen waren in der Lage die Grundmaterialien, welche sehr anfällig für Metal Dusting sind, vor Metal Dusting zu schützen. Die Ni-Sn-Al-Beschichtung zeigte zwar eine ausgeprägtere Oxidation als erwartet, jedoch war die Beschichtung trotzdem in der Lage die Bildung von Kohlenstoff aus der übersättigten Atmosphäre und damit den Beginn des Metal Dusting zu verhindern. Besonders hervorzuheben ist das Verhalten der Ni-Sn-Al-Beschichtung in den Hochtemperaturoxidationsversuchen. Trotz des sehr hohen Sauerstoffpartialdrucks konnte die Ausbildung einer sehr dünnen Oxidschicht auch bei der höheren Auslagerungstemperatur von  $750^\circ\text{C}$  erreicht werden. Dieses Beschichtungskonzept ist demnach gut geeignet um hochtemperaturbeständige, Metal Dusting anfällige Werkstoffe vor dem Angriff durch Kohlenstoff zu schützen und erlaubt zusätzlich den Einsatz bei höheren Sauerstoffpartialdrücken hervorgerufen durch hohe Dampfgehalte oder bei An- und Abfahrprozessen.

## 6. Ausblick

Das Projekt hat gezeigt, dass das kombinierte Beschichtungskonzept geeignet ist um die getesteten Werkstoffe vor dem Angriff von Metal Dusting zu schützen. Durch die Modifikation mit dem Oxidbildner Aluminium konnte die Oxidationsbeständigkeit deutlich erhöht werden, was den Einsatz bei höheren Sauerstoffpartialdrücken ermöglicht. Auch An- und Abfahrprozesse von Anlagen könnten bei Einsatz der Beschichtung an Luft durchgeführt werden.

Die Realisierung des kombinierten Beschichtungskonzepts ist sowohl mit dem Pulverpack-Verfahren als auch mit dem Spritzverfahren möglich. Beide Verfahren sind großtechnisch umsetzbar. Die Beschichtungsparameter müssten im nächsten Schritt für eine großtechnische Durchführung angepasst werden.

## 7. Literaturverzeichnis

1. R.Seshadri, S.L.Brock, A.Ramirez, M.A.Subramanian, and M.E.Thompson. Advances in the development and growth of functional materials: Toward the paradigm of materials by design. *MRS Bull.* 37:682-690 (2012).
2. D.Ulber, J.Bohle, C.Beyer, and U.Wolf. Metal Dusting Corrosion in Steam Reforming Plants. In *Steam Reforming Technology User Conference, Labuan / Malaysia, 2007*.
3. C.Geers and M.Schütze. Behavior of nickel-tin coated high temperature materials exposed under metal dusting conditions. In *Proceedings of Corrosion 2011, NACE, Houston, Texas, 2011*.
4. C.Geers and M.Schütze. Lifetime Extension of Alloys for Metal Dusting Applications. In *Eurocorr 2011, Stockholm, 2011*.
5. F.W.Hohmann. Improve steam reformer performance. *Hydrocarbon Processing.* 75:71-74 (1996).
6. J.R.H.Ross. Metal catalysed methanation and steam reforming. In G.C.Bond and G.Webb (eds.), *Catalysis, The Royal Society of Chemistry, 1985*, pp. 1-45.
7. . Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress - Tagungsband. In D.Stolten, B.Emons, and T.Grube (eds.), *Der 4.Deutsche Wasserstoff Congress, Forschungszentrum Jülich, 2008*.
8. J.H.DeVan, P.F.Tortorelli, R.R.Judkins, and I.G.Wright. Carbon Formation and Metal Dusting in Coal Gasification Hot-Gas Cleanup Systems. *Materials & Components in Fossil Energy Applications.* 118:1-5 (1995).
9. D.J.Young, J.Zhang, C.Geers, and M.Schütze. Recent Advances in Understanding Metal Dusting: A Review. *Mater Corros.* 62:7-28 (2011).
10. H.J.Grabke, R.Krajak, and E.M.Müller-Lorenz. Metal dusting of high temperature alloys. *Mater Corros.* 44:89-97 (1993).
11. C.H.Toh, P.R.Munroe, D.J.Young, and K.Foger. High temperature carbon corrosion in solid oxide fuel cells. *Mater High Temp.* 20:129-136 (2003).
12. W.Andreoni and C.M.Varma. Binding and dissociation of CO on transition-metal surfaces. *Phys Rev B.* 23:437-444 (1981).
13. I.Ul-Haque. Mono and Bi-Metallic Catalysts. In *University of New South Wales, 1990*.
14. . International Standard: Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials. In *ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), 2012*.
15. C.G.M.Hermse and H.van Wortel. Applicability of coatings to control metal dusting. In *NACE Corrosion 2009, 2009*.

16. V.Rohr and M.Schütze. Diffusion coatings for heat exchanger materials. *Surface Engineering*. 20:266-274 (2004).
17. X.Montero, M.C.Galetz, and M.Schütze. Low-activity aluminide coatings for superalloys using a slurry process free of halide activators and chromates. *Surf Coat Technol*. 222:9-14 (2013).
18. M.W.Brumm and H.J.Grabke. Oxidation behaviour of NiAl - I. Phase transformations in the alumina scale during oxidation of NiAl and NiAl-Cr alloys. *Corros Sci*. 33:1677-1690 (1992).
19. A.Agüero, M.Gutiérrez, L.Korcakova, T.Nguyen, B.Hinnemann, and S.Saadi. Metal Dusting Protective Coatings. A Literature Review. *Oxid Met*. 76:23-42 (2011).
20. P.Nash and O.Kleppa. Composition dependence of the enthalpies of formation of NiAl. *J Alloys and Comp*. 321:228-231 (2001).
21. P.Nash and A.Nash. The Ni-Sn (Nickel-Tin) system. *Journal of Phase Equilibria*. 6:350-359 (1985).
22. G.W.Goward and D.H.Boone. Mechanisms of formation of diffusion aluminide coatings on nickel-base superalloys. *Oxid Met*. 3:475-494 (1971).
23. H.J.Grabke. Metal dusting. *Mater Corros*. 54:736-746 (2003).
24. I.Wolf and H.J.Grabke. A study on the solubility and distribution of carbon in oxides. *Solid State Communications*. 54:5-10 (1985).
25. P.Villars, A.Prince, and H.Okamoto. *Handbook of Ternary Alloy Phase Diagrams*, ASM International, USA, 1997.
26. K.Hilpert, D.Kobertz, V.Venugopal, M.Miller, H.Gerads, F.J.Bremer, and H.Nickel. Phase diagram studies on the Al-Ni system. *Zeitschrift für Naturforschung A*. 42a:1327-1332 (1987).
27. A.Nash and P.Nash. The Ge-Ni (Germanium-Nickel) system. *Bulletin of Alloy Phase Diagrams*. 8:255-264 (1987).

## 8. Veröffentlichungen

### Vorträge

- M. Schütze, S. Madloch, C. Geers, M.C. Galetz; „*New Project on Metal Dusting and Coking Protection in Reducing and Oxidizing Environments*“, NACE Corrosion 2014, San Antonio/ USA, 09.-13.03.2014
- S. Madloch, M.C. Galetz, M. Schütze; „*Metal Dusting Protection by a Novel Coating, Providing a Classical Oxide Barrier as well as Catalytic Inhibition*“, EUROCORR 2014, Pisa/ Italien, 09.09.-12.09-2014
- S. Madloch, M.C. Galetz, M. Schütze; „*Neuartige Beschichtung zum Schutz vor Metal Dusting durch Kombination von klassischer Oxidbarriere und katalytischer Inhibierung*“, 3. Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts 2014, Frankfurt am Main/ Deutschland, 10.12.2014
- S. Madloch, M.C. Galetz, M. Schütze; „*Metal Dusting - Prevention by Combination of Two Protection Systems, Oxide Barrier and Catalytic Inhibition*“, ICMCTF 2016, San Diego/ USA, 25.4.-29.4.2016

### Poster

- Posterpreis der GfKORR 2014: S. Madloch, M.C. Galetz, M. Schütze; „*Metal Dusting Protection by a Novel Coating - combining Oxide Barrier with Catalytic Inhibition*“, GfKORR Jahrestagung 2014, Frankfurt am Main/Deutschland, 04.11.-06.11.2014

### Zeitschriften

- S. Madloch, M.C. Galetz, C. Geers, M. Schütze, „*Development of a metal dusting resistant functional coating by Sn and Al pack cementation*“, Surface and Coatings Technology 299 (2016), 29-36

### Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

## **9. Förderhinweis**

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