

Schlussbericht

zu IGF-Vorhaben Nr. 18496 N

Thema

Untersuchung des Kriechverhaltens und der korrosiven Beständigkeit dünnwandiger alitierter austenitischer Stähle

Berichtszeitraum

01.12.2014 bis 31.12.2017

Forschungsvereinigung

Forschungskuratorium Maschinenbau e.V. - FKM


Forschungseinrichtung(en)

Oel-Waerme-Institut gGmbH
Dechema-Forschungsinstitut

Herzogenrath, 15.03.2018


Dr. rer. nat. Helen Ackermann

Frankfurt am Main, 14.03.2018


PD Dr. Mathias Galetz

Ort, Datum

Name und Unterschrift aller Projektleiterinnen und Projektleiter der
Forschungseinrichtung(en)

Gefördert durch:

Zusammenfassung

Im Forschungsvorhaben wurden Proben der Dicke 1 mm und 3 mm aus den austenitischen hitzebeständigen Stählen EN 1.4828 (X15CrNiSi20-12) und EN 1.4841 (X15CrNiSi25-21), deren Oxidationsbeständigkeit auf der Bildung einer Deckschicht aus Chromoxid basiert, im Pulverpackverfahren mit einer Aluminium-Diffusionsschicht beschichtet. Bauteile von Industrieöfen wurden erfolgreich mit dem Slurryverfahren beschichtet. Ziel war über die Beschichtung die Hitzebeständigkeit dieser Stähle für einen Einsatz bei 1000 °C zu erhöhen. Über die Variation des Aluminiumgehalts in der Pulvermischung wurden verschiedene Schichtdicken erzeugt. Bei Schichtdicken bis ca. 50 µm bestand die Beschichtung aus dem Aluminid FeAl, bei Schichtdicken ab ca. 80 µm bildete sich darüber eine obere Lage aus Fe₂Al₅. In der Interdiffusionszone unterhalb der Beschichtung führte die Anreicherung mit Aluminium auf Grund der gegebenen Phasengleichgewichte im Legierungssystem zu einem Mehrphasengefüge mit Ferrit als Hauptgefügebestandteil. Das Korrosions- und Kriechverhalten bei 1000 °C von beschichteten und nicht beschichteten Proben wurde vergleichend untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Auf den beschichteten Proben beider Werkstoffe bildete sich unter allen Versuchsbedingungen eine Deckschicht aus Aluminiumoxid. Eine dicke Beschichtung (≈100 µm) schützt besser als eine dünne (≤ 60 µm). Das Kriechverhalten wird bei niedrigen Lasten nicht beeinträchtigt. EN 1.4828 ist unter isothermer Exposition in Luft oder Abgas bei 1000 °C nicht beständig. Durch eine Alitierung ist bei mechanischer Zugspannung unter 4 MPa eine Lebensdauer von mind. 2000 h erreichbar. EN 1.4841 ist unter isothermer Exposition in Luft und Abgas bei 1000 °C bis mind. 2000 h beständig. Eine Alitierung wirkt bei Last unter 4 MPa nicht nachteilig. Bei thermozyklischer Belastung in Abgas war EN 1.4828 nicht und EN 1.4841 bis 800 Zyklen beständig. Beim alitierten EN 1.4828 wurde eine Lebensdauer von mind. 1000 Zyklen (3 mm Blech) nachgewiesen und beim EN 1.4841 eine Verlängerung von 800 auf 1500 Zyklen.

Im Feldversuch zeigte bei Thermozyklen zwischen 950 °C und 1050 °C ein beschichtetes Rohr aus 1.4841 höhere Formstabilität. Längere Standzeit wurde bei beschichteten Ofenankern und Brennerrohren festgestellt.

Das Ziel des Projektes wurde erreicht.

Gegenüberstellung der durchgeführten Arbeiten und des Ergebnisses mit den Zielen

Das Ziel des Forschungsvorhabens war, mit einer Aluminium-Diffusionsschicht die Hitzebeständigkeit der austenitischen Stähle 1.4828 und 1.4841 beim Einsatz in Luft oder Abgas unter Kriechbeanspruchung zu erhöhen sowie ihre Einsatzgrenze für Betriebszeiten, die 1000 h überschreiten, auf 1000 °C zu erweitern. Im Fokus sollten Anwendungen in Industrieöfen, Industriebrennern und Öl-Brennern und Blech der Wandstärke bis 3 mm stehen. Der schützende Effekt der Alitierung war für Beanspruchungen, die den Bedingungen im Betrieb nahe kommen, nachzuweisen.

Dafür war der Einfluss von Thermozyklen auf die Eigenschaften der Aluminiumoxidschicht sowie der Einfluss der Aluminium-Diffusionsschicht auf das Kriechverhalten von dünnwandigen Bauteilen zu untersuchen. Mit den Ergebnissen war zu bewerten, welche Lebensdauererlängerung für die beiden Werkstoffe bei den verschiedenen Beanspruchungen mit der Diffusionsbeschichtung gegenüber dem nicht beschichteten Zustand zu erreichen ist.

Im Folgenden sind die durchgeführten Arbeiten mit ihren Ergebnissen tabellarisch aufgeführt:

Durchgeführte Arbeit	Ergebnis
<i>Arbeitspakete 1 und 2:</i> Beschaffung der Werkstoffe und Probenfertigung	
Bleche und Rundstäbe wurden von Unternehmen des PA zur Verfügung gestellt. DFI: Gefügeuntersuchung und Mikroanalyse der Ausgangswerkstoffe, Herstellung der Proben verschiedener Geometrie OWI: Herstellung von Rundzugproben	Gefüge und Korngrößen der Bleche, Proben für die Beschichtung und die Versuche
<i>Arbeitspaket 3:</i> Parameterbestimmung für die Beschichtung, Beschichtung von Proben und Bauteilen, Schichtcharakterisierung	
DFI: Beschichtung der Proben für die Laborversuche mit dem Pulverpackverfahren, Beschichtung von Rohren und Ofenankern mit dem	Aufbau und Phasen in der Beschichtung, Abhängigkeit der Dicke der Beschichtung und der Interdiffusionszone von Beschichtungsparametern, Erzeugung

<p>Slurryverfahren, mikroskopische und mikroanalytische Untersuchung der erzeugten Schichten</p>	<p>zweier Schichtdicken: ca. 30 µm und ca. 100 µm mit dem Pulverpackverfahren. Bei fester Temperatur und Behandlungsdauer kann die Schichtdicke über den Al-Gehalt in der Pulvermischung eingestellt werden. Demonstration der erfolgreichen Beschichtung der Bauteile mit dem Slurryverfahren</p>
<p><i>Arbeitspaket 4 und 8:</i> Aufbau des Prüfstands für die thermozyklischen Versuche und Durchführung der Versuche, Versuche zur isothermen Oxidation an Luft</p>	
<p>OWI: Konzipierung und Fertigung eines Gebläse-Vormischbrenners für Erdgas für den Prüfstand, Aufbau des Prüfstandes, Ausstattung mit einer SPS und Programmierung der Steuerung, Durchführung eines thermozyklischen Versuchs der Gesamtdauer von 2000 h, Thermozyklus: 40 min Heizphase und 22 min Kühlphase und $T_{max} = 1000\text{ °C}$, $T_{min} = 200\text{ °C}$, -Unterbrechung des Versuches in 150h-Intervallen und Messung der Massenänderung, Fotodokumentation der Proben. Um alle vom DFI gelieferten Beschichtungsvarianten zu untersuchen und auch Proben mit längerer Expositionszeit zu erhalten, wurde der Versuch bis 2000 Thermozyklen, doppelt so lang wie im Antrag vorgesehen, verlängert.</p> <p>DFI: Isotherme Oxidationsversuche mit beschichteten und unbeschichteten Proben an Luft bei 1000 °C, nach 40, 200 und 1000h jeweils Messung der Massenänderung</p>	<p>Massenverlust in Abhängigkeit von Zykluszahl bzw. Expositionsdauer in h für verschiedene Beschichtungsdicken im Vergleich zu nicht beschichtetem Werkstoff. Bei den Proben des Werkstoffes 1.4828 wird die Oxidationsbeständigkeit durch die Beschichtung signifikant erhöht. Die unbeschichteten Proben des Werkstoffes zeigen Massenverlust von Anfang an, Temperaturwechsel führen bei den beschichteten Proben aus dem 1 mm-Blech zu Verformung. Für die Untersuchung der Al-Eindiffusion und der Schädigung in Arbeitspaket 10 stehen Proben mit verschiedenen Expositionsauern zur Verfügung.</p>
<p><i>Arbeitspaket 5 und 7:</i> IBN des Prüfstandes und Kriechversuche in synthetischem Abgas</p>	
<p>OWI: Aufbau der Begasungseinrichtung für die Erzeugung von synthetischem Abgas, Inbetriebnahme des Prüfstandes, Instandsetzungen (Erneuerung von Kontakten für die Stromversorgung der Heizelemente, Austausch von Schaltelementen in der</p>	<p>permanente Kriechdehnung bis 2000 h bei isothermer Exposition in Abgas für eine Last von 2 und 4 MPa, für 1000 h bei 6 MPa, Kurven der Massenänderung bei isothermer Exposition in synthetischem Abgas, tendenziell höhere Kriechgeschwindigkeit</p>

<p>speicherprogrammierbaren Steuerung), Durchführung eines Kriechversuches mit 16 Flachzugproben und 4 Rundproben bei 1000 °C bis 2000 h mit Unterbrechung nach 100 h, 250 h, 500 h und 1000 h, jeweils Messung der Kriechdehnung mit einem Profilometer und Fotodokumentation der Proben, zusätzlich Exposition von Proben ohne Last für die Bestimmung der Massenänderung</p>	<p>bei den beschichteten Proben bei kurzen Zeiten, langsamere Kriechgeschwindigkeit bei langen Zeiten</p>
<p><i>Arbeitspaket 6:</i> Raumtemperatur(RT)-Zug- und Hochtemperatur(HT)-Kriechversuche</p>	
<p>DFI: RT-Zugversuche an beschichteten und unbeschichteten Flachzugproben, RT-Zugversuche an bei 1000 °C an Luft ausgelagerten beschichteten und unbeschichteten Proben, kontinuierliche HT-Kriechversuche bei 1000 °C an unbeschichteten Proben und Proben mit zwei unterschiedlichen Schichtdicken bei Spannung 4 und 6 MPa</p>	<p>mechanische Kennwerte für RT, Einfluss der wachsenden Interdiffusionszone auf die Kennwerte. Durch die Beschichtung wird die RT-Zugfestigkeit herabgesetzt, Effekt der Wärmebehandlung ist eine weitere Absenkung. Im HT-Kriechversuch bei 6 MPa zeigt die Probe mit dickerer Beschichtung eine kürzere Standzeit als die unbeschichtete Probe.</p>
<p><i>Arbeitspaket 9:</i> Feldversuche, Betrieb von Bauteilen in Industrieöfen</p>	
<p>DFI und Unternehmen im PA: Einbau beschichteter Ofenanker aus 1.4841 in die Einlaufkammer eines Zementwerkes, Betrieb von beschichteten Flammenrohren in Ölbrennern für den Raumwärmemarkt, Versuche mit beschichteten Abgasführungsrohren aus 1.4841 eines Rekuperatorbrenners für den industriellen Einsatz</p>	<p>Die Standzeit der Ofenanker verlängerte sich durch die Beschichtung von 1 auf 2 Jahre. Mit einem beschichteten Flammenrohr wurden 280 Betriebsstunden ohne sichtbare Schädigung des Rohres erreicht. In den Versuchen zeigten die beschichteten Abgasführungsrohre eine geringere Formänderung gegenüber dem unbeschichteten Rohr.</p>
<p><i>Arbeitspaket 10:</i> metallographische Untersuchungen der Proben und Bauteile</p>	
<p>DFI: Anfertigung von ca.300 Querschliffen, Untersuchung der Schliffe im Lichtmikroskop und zum Teil im Rasterelektronenmikroskop,</p>	<p>Gefügebestandteile (Phasen) in der Beschichtung und in der Interdiffusionszone,</p>

<p>Messung von Konzentrationen und mit der Elektronenstrahlmikrosonde (Mikroanalyse), Auswertung der Daten</p> <p>OWI: Unterstützung des DFI bei der Auswertung der Mikroanalyse-Daten</p>	<p>Tiefe der Eindiffusion des Al, Identifikation der Oxiddeckschicht und der durch die Oxidation bedingten Schädigungsmechanismen.</p> <p>Die Ergebnisse der Mikroanalyse zeigen, dass mit der Wanderung von Aluminium und anderer Legierungselemente komplexe Phasenumwandlungen im Gefüge verbunden sind. Als Schädigungsmechanismus nach Versagen der Aluminiumoxid-Deckschicht wird die Bildung innerer Aluminiumoxide und –nitride festgestellt.</p>
---	---

Mittels der Ergebnisse aus den Arbeitspaketen konnten auch alle dem Forschungsvorhaben gesetzten Ziele erreicht werden. Insbesondere zeigte sich, dass durch eine Alitierung des 3mm-Blechs aus 1.4828 bei mechanischer Zugspannung unter 4 MPa und der Temperatur 1000 °C eine Lebensdauer von mind. 2000 h erreichbar ist. Beim 1.4841 zeigte sich in allen Feldversuchen, in den Laborversuchen deutlich nur bei der Temperaturwechselbelastung, eine Verbesserung durch die Beschichtung.

Verwendung der Zuwendung und Einsatz von Personal

FSt	Personenmonate wiss.-tech. Personal (A.1)				
	2014	2015	2016	2017	gesamt
Oel-Waerme-Institut GmbH	1,56	20,8	5,75	3,8	31,91
Dechema Institut	0,0	6,8	6,8	16,4	30
	Geräte (Einzelansatz B des Finanzierungsplans)				
Oel-Waerme-Institut GmbH	keine beantragt				
Dechema Institut	keine beantragt				
	Leistungen Dritter (Einzelansatz C des Finanzierungsplans)				
Oel-Waerme-Institut GmbH	keine beantragt				
Dechema Institut	keine beantragt				

Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Forschungsstelle 1, OWI:

Als wissenschaftlich-technisches Personal wurde ein Projektingenieur mit der Projektleitung und -bearbeitung betraut, den andere Projektingenieure und eine wissenschaftliche Hilfskraft zeitweise unterstützten. Der Einsatz des Personals ist gerechtfertigt durch die oben erläuterten Arbeiten der verschiedenen Arbeitspakete.

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

Forschungsstelle 2, DFI:

Die gesamte Bearbeitung des Projektes oblag einem wissenschaftlichen Mitarbeiter. Aufgrund der Vielfältigkeit der Arbeit mit Beschichtungsversuchen, Auswertung bzw. Beurteilung der Qualität der Schichten, Zug- und Oxidationsversuchen, metallographische Auswertung der thermozyklischen Versuche sowie Durchführung der Feldversuche war die Stelle des wissenschaftlichen Mitarbeiters notwendig und angemessen.

Nutzen für kleine und mittelständische Unternehmen (KMU)

Das Flammenrohr, welches aktuell aus Hochtemperatur-Nickellegierungen hergestellt wird, ist an zweiter Stelle hinter dem Feuerungsautomaten (Steuerung) die teuerste Komponente marktgängiger vormischender Ölbrenner. Ursache dafür ist unter anderem der hohe Rohstoffpreis für Nickel. Zur Kostenreduzierung und zur Schonung der Rohstoffressourcen ist eine preiswertere Werkstofflösung erstrebenswert. Die Forschungsergebnisse dienen der Erhöhung der Wirtschaftlichkeit von Thermoprozessanlagen und Brennern, indem als Werkstoff für Bauteile im Temperaturbereich um 1000 °C diffusionsbeschichtete, hitzebeständige austenitische Stähle eingesetzt werden können und trotzdem lange Betriebslebensdauern dieser Bauteile erreicht werden.

Zulieferer von Flammenrohren für Brennerhersteller sind in der Regel KMU. KMU dieser Branche können das Ergebnis des Forschungsvorhabens direkt in ihre Produktionsprozesse einfließen lassen.

Das Diffusionsbeschichtungsverfahren wird kommerziell von verschiedenen KMU angeboten (z.B. InnCoa GmbH), des Weiteren wurde mittels der Verwendung des Slurry-Verfahrens demonstriert, dass eine Beschichtung an Luft möglich ist. Dieses Verfahren ist besonders interessant, da es bei vielen Ofenherstellern direkt in einfachen Öfen durchgeführt werden kann.

Durch die Substitution von hochlegierten, kostenintensiven Ni-Basiswerkstoffen durch kostengünstige Austenite mit aufgebrachtener Korrosionsschutzbeschichtung ergeben sich bei der gegenwärtigen Rohstoffverknappung und den damit verbundenen hohen Rohstoffpreisen wirtschaftliche Vorteile sowohl für die Anlagenhersteller als auch für die Anlagenbetreiber und Zulieferer. Bei erfolgreicher Umsetzung in die Praxis wird die Wettbewerbsfähigkeit auch international verbessert. Die hitzebeständigen Stähle bieten zudem den Vorteil einer hohen Verfügbarkeit und sind daher vor allem für KMU, die in der Regel geringere Mengen verarbeiten, attraktiv.

Durch die Anwendung kostengünstiger Beschichtungstechniken, lassen sich bedarfsgerechte Korrosionsschutzmaßnahmen ergreifen, wodurch sich den Anlagenbetreibern ein erhebliches Kosteneinsparpotential eröffnet.

Sofern die erzielten Ergebnisse einen Ersatz von Nickelbasiswerkstoffen durch austenitische Stähle mit Aluminium-Diffusionsbeschichtung nahe legen, ist eine Umsetzung für die industrielle Anwendung zeitnah wahrscheinlich.

Die verschiedenen Verfahren zur Erzeugung von mit Al angereicherten Diffusionsschichten sind Stand der Technik. Mit den Ergebnissen des Forschungsprojekts sind die wichtigsten Eckpunkte für den Beschichtungsprozess erarbeitet und können auf die jeweiligen Beschichtungsanlagen übertragen werden. Hierfür entstehen keine außergewöhnlich hohen Kosten. Lediglich kurze Testreihen zur Optimierung der Parameter für die jeweiligen Anlagen sind durchzuführen. Für die Übertragung der Ergebnisse auf den Beschichtungsprozess für andere Werkstoffe sind weitere Untersuchungen notwendig. Deren Durchführung würde schätzungsweise einen Zeitraum von 6 Monaten in Anspruch nehmen.

Maßnahmen zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

In der folgenden Tabelle sind sowohl die bereits während der Projektlaufzeit erfolgten Maßnahme zum Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft als auch die nach Projektende noch geplanten Maßnahmen aufgeführt:

<i>Art des Transfers</i>	<i>Ziel</i>	<i>Zeitraum</i>
Information der Unternehmen des Projektbegleitenden Ausschusses (PA)		
Sitzungen des PA	a) unmittelbarer und kontinuierlicher Ergebnistransfer in die Wirtschaft b) Klärung von offenen Fragen und dem weiterem Vorgehen	13.02.2015, 10.09.2015, 10.02.2016, 15.09.2016, 13.12.2016, 13.2.2017, 06.09.2017
Verteilung des Protokolls und der Präsentationen der PA-Sitzungen an alle PA-Mitglieder	Übersichtliche Bereitstellung wichtiger Informationen für alle beteiligten Projekt-Partner aus beiden Forschungsvereinigungen.	fortlaufend
Ansprache potenziell interessierter Unternehmen außerhalb des PA		
Präsentation der Ergebnisse im wissenschaftlichen Beirat der FOGI , zu dem alle Mitgliedsunternehmen eingeladen sind	Einbindung interessierter Unternehmen aus der FV, dadurch direkter Transfer in die Industrie	12.02.2015, 09.09.2015, 11.02.2016, 16.09.2016, 14.02.2017, 07.09.2017, 18.02.2018
Präsentation der Ergebnisse am jährlichen Stiftungstag des DFI	Einbindung interessierter Unternehmen, dadurch direkter Transfer in die Industrie	09.12.2015, Poster, 07.12.2016, Poster 06.12.2017, Poster
Beschreibung des Projektes im Tätigkeitsbericht des OWI	Einbindung interessierter Unternehmen, dadurch direkter Transfer in die Industrie	Artikel im Tätigkeitsbericht 2014/15 verteilt im Dezember 2016
Forschungsbericht		
Für die FOGI wird ein ausführlicher Abschlussbericht erstellt und allen FOGI-Mitgliedern zu Verfügung gestellt.	Information aller Mitglieder der FOGI über die Forschungsergebnisse	kurzfristig nach Ende der Projektlaufzeit
Einstellung des Abschlussberichts auf der Homepage des DFI	Einbindung interessierter Unternehmen, dadurch direkter Transfer in die Industrie	kurzfristig nach Ende der Projektlaufzeit

Publikation der Projektergebnisse im Internet		
Einstellung von Beiträgen auf der Homepage des OWI	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen	Steckbrief am 11.3.15 ins Internet gestellt
Einstellung von Beiträgen auf der Homepage des DFI	Verbreitung der Ergebnisse an interessierte Unternehmen	Steckbrief seit Februar 2015; ergänzend wird immer das aktuelle Poster, welches zum DFI-Stiftungstag erstellt wird eingestellt (Dezember 2015 und 2016, 2017)
wissenschaftliche Publikationen		
z.B. Veröffentlichungen in thematisch von der FOGI gestalteten Ausgaben der Zeitschrift „Gaswärme international“ und in internationalen Zeitschriften wie „Corrosion Science“	Weitergabe der Ergebnisse an interessierte Unternehmen und Fachleute national und international	im vierten Quartal 2018
Vorträge oder Posterpräsentationen auf Fachtagungen	Diskussion und Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	<p>Vortrag bei EuroCorr 11.-15.09.2016, J.T. Bauer, H. Ackermann, M.C. Galetz: “Influence of aluminide coatings on the mechanical properties and corrosion resistance of thin-walled sheets”</p> <p>Vortrag bei ICMCTF, 24.-28.04.2017, J.T. Bauer, H. Ackermann, M.C. Galetz: “Aluminide Coatings on Thin-Walled Sheets – Mechanical Properties and Thermocyclic behaviour”</p> <p>Vortrag bei der Konferenz ECCO Creep & Fracture 2017 10.-14. Sept. 2017 in Düsseldorf und Paper im Tagungsband, H. Ackermann, D. Diarra, J. T. Bauer, M. C. Galetz: “Creep at low stresses of austenitic steels with and without aluminide coating”</p> <p>Jahrestreffen der Fachgruppe HTT der ProcessNet 6.März.2018, Poster</p>
Akademische Lehre		
Präsentation von Vorgehensweise und Forschungsergebnissen	Ausbildung von Studenten der RWTH Aachen sowie der Universität Bayreuth und von Promotionskandidaten	fortlaufend im internen Seminar des OWI sowie des DFI

Der Schwerpunkt des Transferkonzepts der im Forschungsvorhaben erarbeiteten Erkenntnisse basiert auf den Organen und Veranstaltungen der FOGI und deren Informationswegen. Über die Sitzungen des projektbegleitenden Ausschusses wurden die Ergebnisse bereits einem ausgewählten Kreis von Ofen- und Brennerherstellern bekannt. Darüber hinaus erfolgten während der Projektlaufzeit regelmäßige Präsentationen über das Projekt im wissenschaftlichen Beirat der FOGI, um alle FOGI-Mitglieder zu erreichen. Im Jahr 2018 wird der Schlussbericht des Projektes an alle FOGI-Mitgliedsfirmen verteilt. Die Umsetzung der derzeit noch ausstehenden Maßnahmen, die v.a. die Veröffentlichung betreffen, befindet sich in Vorbereitung. Die Zeitschrift „Gaswärme International“ wurde ausgewählt, da sie einen hohen Verbreitungsgrad der gewonnenen Erkenntnisse bei Industrieofen und Brennerherstellern sowie Anwendern in der Wärmebehandlungsbranche garantiert. Ein Fachbeitrag mit den Ergebnissen ist für das Jahr 2018 oder Anfang 2019 geplant. Da den Heften jeweils ein Schwerpunkt gesetzt wird, kann noch nicht vorausgesagt werden, in welchem Heft der Beitrag erscheinen wird.

Unternehmen, die nicht Mitglieder der FOGI sind, können über die Homepage der beteiligten Forschungsstellen Informationen über das Projekt finden: <http://www.owi-aachen.de/projekte/> und

http://dechema-dfi.de/hochtemperaturwerkstoffe_abgeschlossene_projekte.html.

Das OWI verfügt aus gemeinsamen Forschungs- und Industrieprojekten über zahlreiche Kontakte zu Brenner- und Werkstoffherstellern. Das DFI arbeitet mit Werkstoff- und Beschichtungsherstellern sowie deren Anwendern v.a. in der chemischen Industrie zusammen. Damit haben die beiden Forschungsstellen zusammen ein breites Netzwerk, durch das auch Firmen außerhalb der FOGI auf die erzielten Ergebnisse aufmerksam gemacht werden können.

Inhaltsverzeichnis

1.	Einleitung und Motivation	1
2.	Zielsetzung des Projektes	5
2.1	Theoretischer Hintergrund	5
2.2	Projektziel	6
3.	Untersuchte Werkstoffe und Probenherstellung	8
4.	Metallographische und mikroanalytische Untersuchungen	14
5.	Erzeugung und Optimierung der Diffusionsschichten	15
5.1	Pulverpackverfahren	15
5.2	Slurryverfahren	16
5.3	Gefügeveränderungen bei der Eindiffusion von Al in die Werkstoffe 1.4828 und 1.4841	17
5.4	Mikrogefüge direkt nach dem Beschichtungsprozess	21
5.5	Ergebnisse - Pulverpackverfahren	29
5.6	Ergebnisse - Slurryverfahren	35
6.	Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche	42
6.1	Isotherme Versuche an Luft	42
6.1.1	Beschreibung der Experimente	42
6.1.2	Ergebnisse der isothermen Oxidation in Luft	44
6.2	Oxidation ohne mechanische Last in Abgas	67
6.2.1	Beschreibung der isothermen Versuche	67
6.2.2	Beschreibung der thermozyklischen Versuche	68
6.2.3	Ergebnis der isothermen und thermozyklischen Versuche in Abgas	74
7.	Einfluss der Beschichtung auf mechanische Eigenschaften der Bleche	113
7.1	Verhalten im Zugversuch bei Raumtemperatur	113
7.1.1	Beschreibung der Experimente	113
7.1.2	Ergebnis	114
7.2	Verhalten im kontinuierlichen Kriechversuch an Luft	116
7.2.1	Beschreibung der Experimente	116
7.2.2	Ergebnis	117

7.3	Verhalten im unterbrochenen Kriechversuch in synthetischem Abgas	121
7.3.1	Beschreibung der Experimente	121
7.3.2	Ergebnis: Permanente Dehnung	127
7.3.3	Ergebnis: Deckschichten	135
7.3.4	Ergebnis: Mikrogefüge	143
7.4	Feldversuche	161
8.	Zusammenfassung	166
	Anhang A: Fotodokumentation der Kriechproben	167
	Anhang B: Berechnung von Masterkurven mit der Larson-Miller-Methode	180
	Literatur	183

1. Einleitung und Motivation

In Thermoprozessanlagen, im Apparatebau und in Brennern werden vielfach metallische Werkstoffe bei hohen Temperaturen eingesetzt. Überschreitet die Temperatur 500 °C, so werden die Reaktionen der Legierungen mit der umgebenden Atmosphäre und die Effekte von Kriechprozessen bedeutend. Das Forschungsprojekt hatte das Ziel, die Korrosionsbeständigkeit von austenitischen Stählen durch eine Diffusionsbeschichtung zu erhöhen. Dies sollte für dünnwandige Bauteile erfolgen, bei welchen der Einfluss der Diffusionszone auf die mechanischen Eigenschaften und hier vor allem die Kriechfestigkeit nicht mehr vernachlässigbar ist. Hierzu gibt es erst wenige Untersuchungen. Dünnwandige Bauteile, welche keine hohe Belastung erfahren, werden in verschiedensten Bereichen eingesetzt.

Typische Anwendungsfälle im Industrieofen- und -brennerbau sind z.B. Innenverkleidung, Schienen, Gestelle, Bajonettstifte für Ofenanker, Ofenrollen, Schieber, Diffusoren, Rekuperatoren, Strahlheiz-, Abgas-, Lüftungs- und Brennerrohre. **Tabelle 1** gibt einen Überblick über das Ergebnis einer Umfrage zum Einsatz von Werkstoffen im Industrieofen- und -brennerbau bei Ofentemperaturen oberhalb von 700 °C. Je nach Einsatzfall kommen als Werkstoffe überwiegend austenitische Stähle und Nickelbasislegierungen oder sogar Keramiken zum Einsatz. Typische Atmosphären für Ofen- und Brennerbauteile sind neben Luft, Stickstoff und Wasserstoff z.B. Abgas aus der Verbrennung von Erdgas mit Luftzahlen zwischen 0,6 und 1,4. Weiterhin ergab die Recherche bezüglich der Temperaturwechselbeanspruchung Haltezeiten von mehreren Stunden bis Wochen auf Maximaltemperatur, die durch die Abkühlung des Ofens bis auf unter 200 °C unterbrochen wird.

Für die drei hitzebeständigen Stähle 1.4828, 1.4841 und 1.4762 aus **Tabelle 1** stehen Werte der Zeitstandfestigkeit bis einschließlich 900 °C zur Verfügung, für 1.4841 zusätzlich die 1000 h-Zeitstandfestigkeit bei 1000 °C. Bei dem ferritischen Stahl 1.4762 liegt die Zeitstandfestigkeit jedoch auf Grund der geringen Kriechfestigkeit des raumzentrierten Kristallgitters um einen Faktor 5 niedriger als bei den austenitischen Stählen. Für Ofenbauteile, welche mechanische Belastungen sehen, sind ferritische Werkstoffe deswegen nicht für dauerhaften Einsatz geeignet.

Auf viele der Ofenbauteile aus **Tabelle 1** wirken nur sehr geringe mechanische Belastungen. Bei einem Leitzylinder beispielsweise, der am Deckel eines Schachtofens angebracht ist, resultiert aus dem Eigengewicht eine Zugspannung von 7,75 MPa/m. So dass bei einer Länge des Zylinders von 0,6 m die maximale Last lediglich 4,6 MPa beträgt.

Tabelle 1: Im Industrieofen- und -brennerbau angewendete Hochtemperaturwerkstoffe im Temperaturbereich bis 1000 °C Ofentemperatur

Bereich der Ofentemperatur	Komponente	Verwendetes Halbzeug	Werkstoffe
700 °C bis 800 °C	Inneneinbauten, Innenverkleidung, Schienen, Gestelle	Bleche der Dicke 1 mm bis 3 mm	Knetlegierungen: 1.4828, 1.4841, 1.4541, 1.4571, 1.4762 Gusslegierungen: 1.4848, 1.4855 2.4879
	Bajonettstifte und Klipse von Ofenankern	Draht vom Durchmesser 4 mm Blech der Dicke 1 mm	
	Strahlheizrohre, Ofenrollen	Blech der Dicke 7 mm, Gussrohre, Vollzylinder	
	Abgas ¹⁾ - und Luftführungsrohre, Brennerrohre, Drallschaufeln, Klappen	Bleche der Dicke 2 mm bis 10 mm	
	Schieber, Rekuperatoren	Blech der Dicke 10 mm, Gussteile	
> 800 °C bis 1000 °C	Diffusoren, Heizhauben	Bleche der Dicke 1 mm bis 3 mm	1.4828 1.4841 1.4762 Ni-Legierungen Keramik
	Strahlheizrohre, Ofenrollen	Blech der Dicke 7 mm, Gussrohre, Vollzylinder	
	Abgas ²⁾ und Luftführungsrohre, Rekuperatoren	Keramik	
	Brennerrohre, Brennerdüsen, Klappen, Schieber	Blech der Dicke 10 mm	

¹⁾ maximale Abgastemperatur 1100 °C

²⁾ maximale Abgastemperatur 1200 °C

Da sich entlang des Zylinders von der unteren Kante bis zum Deckel ein Temperaturgefälle einstellt, muss diese maximale Last von dem Material zudem bei einer niedrigeren Temperatur als im Ofeninneren ertragen werden. Bei den Werkstofftemperaturen nahe der Ofentemperatur liegt die resultierende Zugspannung schätzungsweise bei 2 bis 3 MPa. Ein weiteres Beispiel sind die

Bajonettstifte der Ofenanker, mit denen üblicherweise die Ofenzustellung aus Keramikfasermatten befestigt wird. Bei vorschriftsmäßiger Montage erfährt ein Stift bei Temperaturen nahe der Ofentemperatur Zugspannungen zwischen 0,5 und 1 MPa.

Bei den Industriebrennern kommt der Werkstoff 1.4841 bei Abgasführungsrohren für die Rekuperatoren zum Einsatz. Diese Rohre sind im Eintrittsbereich bei Brennerstillstand direkt der Wärmestrahlung mit einer Ofentemperatur von 1100 °C ausgesetzt.

Wenn die Zeitstandfestigkeiten von **Bild 1** zu Grunde gelegt werden, wären für die erwähnten Bauteile bei Verwendung der Stähle 1.4828 und 1.4841 bei einer Ofentemperatur von 900 °C Bauteillebensdauern von 8000 h bzw. sogar 100.000 h erreichbar. Dies entspricht nicht der Erfahrung, wonach die Bauteile in den Wärmebehandlungsöfen nach deutlich kürzeren Zeiten versagen.

Es muss berücksichtigt werden, dass die Zeitstandwerte üblicherweise durch Versuche in Luft ermittelt werden. Bei den meisten Wärmebehandlungsprozessen ist eine andere Ofenatmosphäre eingestellt. Insbesondere wasserhaltige Abgase stellen höhere Anforderungen an die Oxidations- und Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes als die Umgebungsluft.

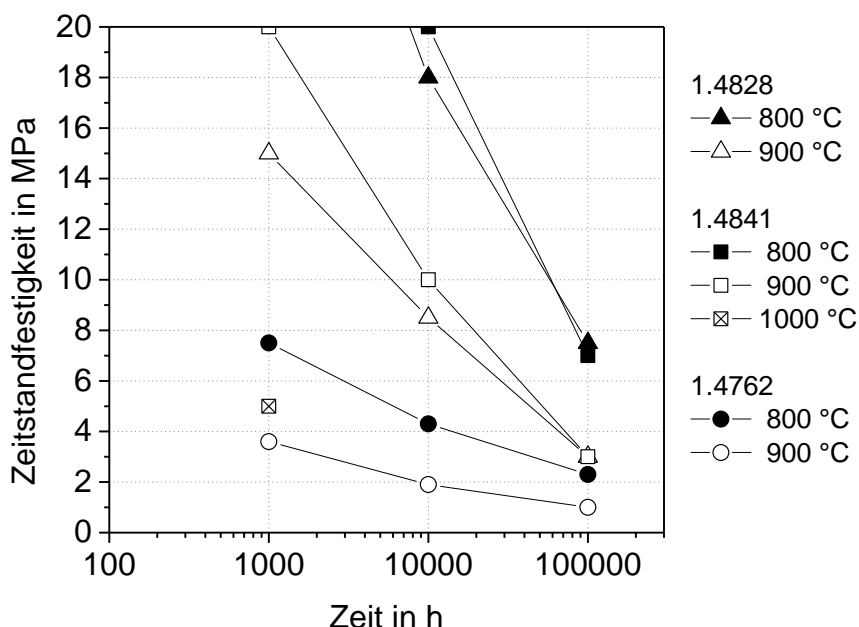


Bild 1: Zeitstandfestigkeit der hitzebeständigen Stähle 1.4828, 1.4841 und 1.4762 in Luft (Stahlschlüssel 2007, Werkstoffdatenblätter der Produkte Thermax 28 und Thermax 41 des Herstellers ThyssenKrupp)

Bei modernen Ölbrennern für Haushaltsheizkessel kommen teilvormischende Systeme für Luft und Brennstoff zum Einsatz, um niedrige Emissionswerte bei den Stickoxiden zu erreichen. Ein wesentliches Bauteil dieser Mischsysteme ist das Flammenrohr, in dem im Betrieb die Flamme stabilisiert wird. In den heute üblichen Kesseln müssen die Rohre Temperaturen von bis zu 950 °C standhalten. Eine thermozyklische Belastung ist die Regel. Je nach Auslegung der Feuerungsanlagen sind Taktzeiten von 5 bis 10 Minuten keine Seltenheit. Weiterhin liegt die Strömungsgeschwindigkeit der heißen Gase in den Rohren bei 3 m/s oder darüber. Die Rohre werden bevorzugt aus metallischen Hochtemperaturwerkstoffen hergestellt und zwar aus Blech mit der Wandstärke 1 mm. Am OWI ist die Beständigkeit von Flammenrohren aus den Nickelknetlegierungen 2.4851, 2.4633, 2.4663, Alloy 693 und Alloy 603 für eine höchste Betriebstemperatur von 1000 °C sowie aus den hitzebeständigen Stählen 1.4828 und 1.4835 für eine höchste Betriebstemperatur von 870 °C in einem Brennerprüfstand untersucht worden. Es ergab sich, dass unter diesen Bedingungen die Oxidationsbeständigkeit der beiden austenitischen Stähle nicht ausreicht, die geforderte lange Betriebszeit von 20.000 h zu erreichen [1]. Um Bauteillebensdauern von etwa 8 Jahren zu garantieren, werden deshalb die Flammrohre aktuell aus einer hochwertigen und teuren Nickellegierung hergestellt. Sie haben einen erheblichen Anteil an den Gesamtkosten der Brenner.

In dem Forschungsvorhaben HT-LifePLUS [2] wurde in einem Betriebsversuch die Kriechverformung eines Flammenrohres verfolgt. Dabei hat sich gezeigt, dass die Thermospannungen, die aus der stets inhomogenen Temperaturverteilung auf dem Rohr resultieren, in Kombination mit dem wiederkehrenden Abkühlen im intermittierenden Betrieb die Verformung des Rohres wesentlich bestimmt. Was die Oxidationsbeständigkeit der hier eingesetzten chromoxidbildenden Nickellegierungen betrifft, so führen die hohen Strömungsgeschwindigkeiten in Folge der Entstehung flüchtiger Oxidationsprodukte zu einem schnelleren Chromverlust als in ruhender Atmosphäre [3]. Daher muss eine Aussage über die Beständigkeit von Werkstoffen in dieser Anwendung durch Versuche mit hohen Strömungsgeschwindigkeiten abgesichert werden.

Neben der Ofenbaubranche würde von derartigen Untersuchungen auch der Automobilbereich profitieren, wo bei Abgassträngen dünne Bleche aus den gleichen Werkstoffen wie z.B. 1.4828 eingesetzt werden.

2. Zielsetzung des Projektes

2.1 Theoretischer Hintergrund

Im Hochtemperatur(HT)-Einsatz führen die Mechanismen der HT-Korrosion und die Kriechbeanspruchung zu einer zunehmenden Schädigung des Werkstoffes in Form von einer Abnahme des tragenden Querschnitts und damit zu einer begrenzten Werkstofflebensdauer. Um Oxidationsschutz zu erzielen werden bei den hitzebeständigen Stählen Chrom oder Aluminium als stabile Oxidbildner eingesetzt, da Eisen- und Nickeloxide keine dichten und langsam wachsenden Schichten ausbilden, so dass die Oxidation schnell fortschreiten kann. Im Fall einer Deckschicht aus Chromoxid wird jedoch durch Wasser, welches beispielsweise in Verbrennungsatmosphären immer vorhanden ist, die Chromverlustrate erhöht, da flüchtige Reaktionsprodukte entstehen. Dagegen sind aluminiumoxidbasierte Schutzschichten in feuchten Atmosphären wesentlich beständiger. So berichten Agüero et al. [4] von im Slurryverfahren beschichteten P92-Proben, welche in isothermen Oxidationsuntersuchungen bei 650 °C in reinem Wasserdampf nach 40.000 h keine Anzeichen innerer Oxidation zeigten, wogegen der Oxidationswiderstand des unbeschichteten Werkstoffes lediglich 16.000 h betrug. Positive Ergebnisse bezüglich Alitierung auf das Oxidationsverhalten fanden auch Dryepont et al. [5]. Sie untersuchten mit Aluminium beschichtete und unbeschichtete Proben bei 650 °C in Luft mit 10% H₂O. Die beschichteten Proben zeigten nach 800 h keine nennenswerte Massenzunahme, wohingegen die unbeschichteten eine deutliche Massenzunahme zeigten. Weiterhin sind Aluminiumoxidschichten insbesondere oberhalb von 700 °C dichter und stabiler als Chromoxidschichten.

Bei Verbrennungsatmosphären mit einer Luftzahl kleiner als 1 und hohem Kohlenstoffanteil ist zudem die Schädigung der Werkstoffe durch das Eindringen von Kohlenstoff möglich. Mit einer Diffusionsschicht alitierte Proben zeigten auch in solcher Atmosphäre eine sehr gute Beständigkeit (**Bild 2**) [6][7].

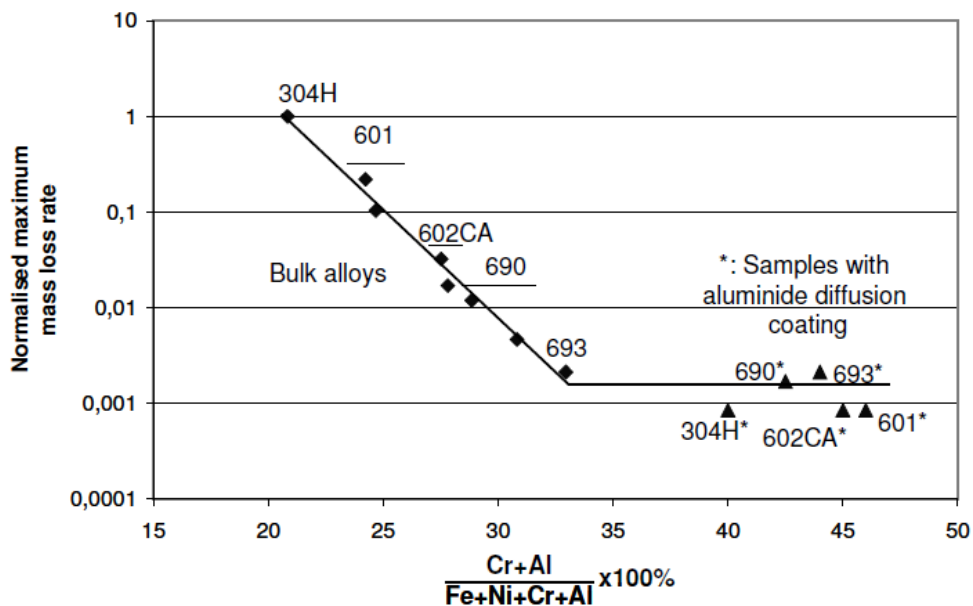


Bild 2: Masseverlustraten unbeschichteter und beschichteter (alittierter) Werkstoffe in einer CO- und CO₂-haltigen Atmosphäre bei 600 °C und 20 bar [7]

2.2 Projektziel

Die bisherigen Ausführungen zeigen, dass Aluminium bestens geeignet ist die Widerstandsfähigkeit gegen Hochtemperaturkorrosion eisen- und nickelhaltiger Materialien zu verbessern und die Beständigkeit von Legierungen neben Chrom auf Aluminium zu gründen. Eine Möglichkeit wäre Aluminium zuzulegieren. Allerdings kann Aluminium verglichen mit Chrom bei Stählen nur in niedriger Konzentration zugegeben werden. Aluminium bildet mit Eisen intermetallische Verbindungen, die bewirken, dass der Werkstoff seine für die Verarbeitbarkeit notwendige Umformbarkeit verliert und die Kriechfestigkeit leidet.

Eine geeignete Methode, die Vorteile eine Aluminiumoxiddeckschicht nutzbar zu machen, ist das Verfahren des Diffusionsbeschichtens. Beim Diffusionsbeschichten wird die Werkstoffrandzone mit den gewünschten Elementen, in diesem Fall Aluminium, angereichert. Heutzutage sind verschiedene Techniken etabliert, die bereits alle umfassend am Dechema-Forschungsinstitut untersucht wurden [8][9][10][11]. So können die einzudiffundierenden Elemente entweder über die Gasphase (Chemical Vapour Deposition) z.B. mittels des sogenannten Packzementierungsverfahrens oder über feste Partikel in Slurrybeschichtungen im Sprüh- oder Tauchverfahren zur Verfügung gestellt werden. Aluminium diffundiert während des Beschichtungsprozesses bei hohen Temperaturen in den Werkstoff ein und es bildet sich auf diese Weise je nach Prozessführung (Diffusionstemperatur und -zeit, Verhältnis Aktivator zu Aluminium) eine ca. 5-300 µm dicke, mit Aluminium angereicherte Zone, ohne dass sich dabei die Zusammensetzung des

Substratwerkstoffes im Innern ändert. Diffusionsschichten werden im großen Stil z.B. für Turbinenteile eingesetzt, eignen sich aber auch für Bauteile mit geringen Wandstärken, wo sie bisher nicht in größerem Ausmaß zur Anwendung kommen, da ihr Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften nicht ausreichend bekannt ist.

Das Ziel des Forschungsvorhabens ist, mit einer Aluminium-Diffusionsschicht die Hitzebeständigkeit der austenitischen Stähle 1.4828 und 1.4841 beim Einsatz bei 900 °C in Luft oder Abgas unter Kriechbeanspruchung zu erhöhen sowie ihre Einsatzgrenze für Betriebszeiten, die 1000 h überschreiten, auf 1000 °C zu erweitern. Hierzu erfolgte eine Bewertung unbeschichteter und beschichteter Werkstoffe unter Kriechbeanspruchung in aggressiver Atmosphäre. Der Schwerpunkt liegt auf Blech der Wandstärke 0,5 bis 3 mm und den Anwendungen in Industrieöfen, Industriebrennern und Öl-Brennern. Eine Übertragbarkeit zu Blechen für Abgasstränge ist ebenfalls gegeben. Der schützende Effekt der Alitierung ist für Beanspruchungen, die den Bedingungen im Betrieb nahe kommen, nachzuweisen. Es werden mechanische Zugbelastungen zwischen 2 MPa und 4 MPa und thermozyklische Beanspruchung berücksichtigt.

Die Umsetzung des Verfahrens sollte beispielhaft für Ofenanker, das Flammenrohr eines Ölbrenners und das Abgasführungsblech eines Rezirkulationsbrenners demonstriert werden, welche alle Wandstärken kleiner als 3 mm aufweisen.

Bisherige Untersuchung der *Wechselwirkung zwischen Korrosion und Kriechen* ergaben, dass eine korrosivere Atmosphäre immer einen ungünstigen Einfluss auf das Kriechverhalten des Werkstoffes hat und schließlich dessen Zeitstandfestigkeit herabsetzt [12][13][14][15].

Daher sollten im Rahmen des Forschungsvorhabens neben Korrosionsexperimenten an unbelasteten Proben auch solche mit mechanischer Belastung, die den Betriebsbedingungen angepasst ist, durchgeführt werden.

3. Untersuchte Werkstoffe und Probenherstellung

Die im Forschungsvorhaben untersuchten Werkstoffe waren die austenitischen hitzebeständigen Stähle EN 1.4828 und EN 1.4841. Es wurden von beiden Werkstoffen Bleche der Dicke 1 mm und 3 mm und Rundstahl mit dem Durchmesser 6 mm von den Unternehmen Honeywell Elster GmbH, MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG und Aichelin Holding GmbH, welche auch Mitglieder im projektbegleitenden Ausschuss waren, zur Verfügung gestellt. Von den 1 mm-Blechen liegen Zertifikate vor, siehe Anhang. Ausführungsart des dünnen Bleches aus 1.4828 war 2B: kaltgewalzt, wärmebehandelt, gebeizt und kalt nachgewalzt. Bei dem dünnen Blech aus 1.4841 war es die Ausführungsart 2C: kaltgewalzt, wärmebehandelt und nicht entzundert. Von den 3 mm Blechen sind keine Zertifikate verfügbar. Das Blech aus 1.4841 war nicht entzundert, das Blech aus 1.4828 dagegen blank gegläht, siehe **Bild 3**.

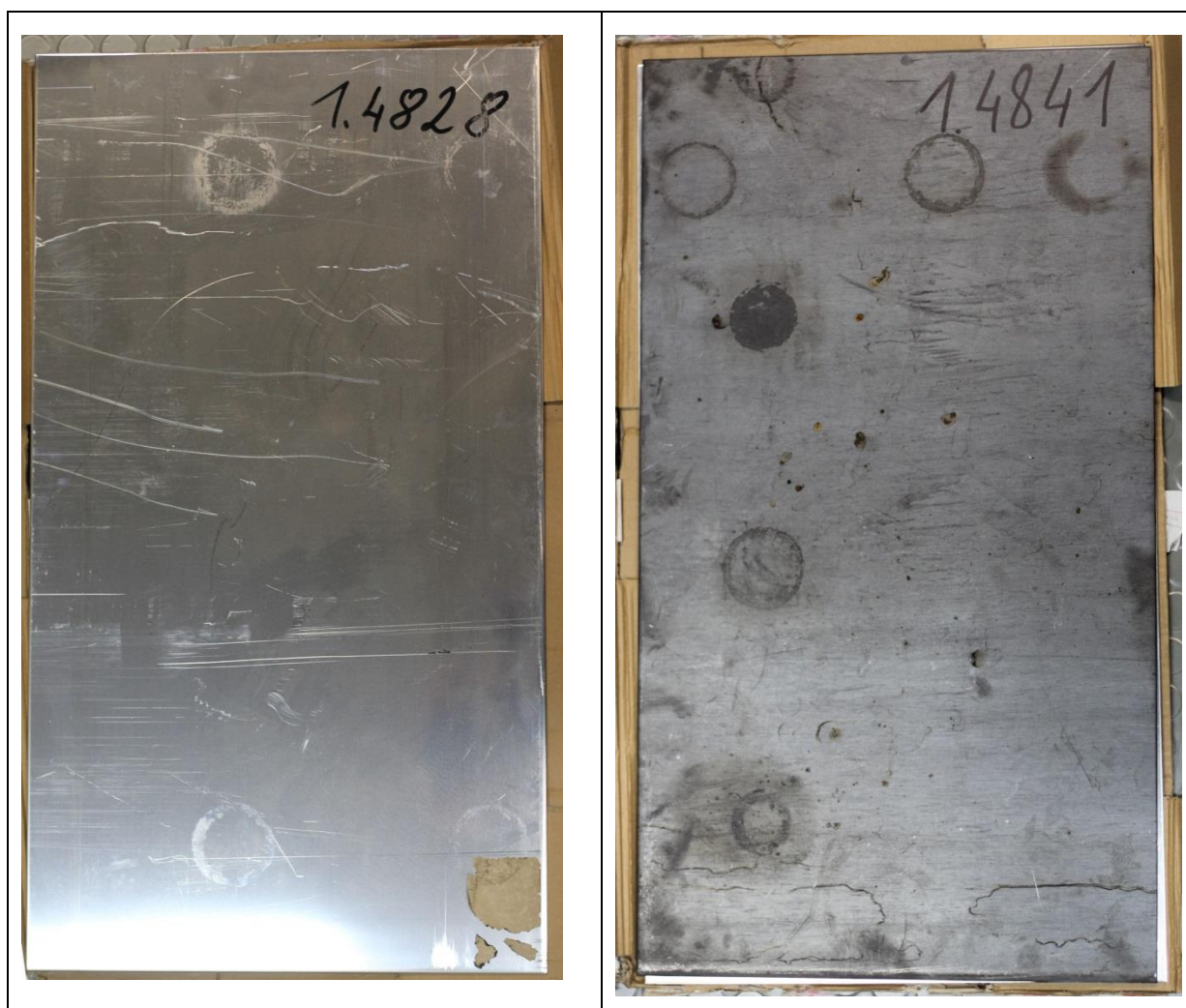


Bild 3: Bleche 420 x 710 x 3 mm aus 1.4828 und 1.4841

Da von den 3 mm Blechen keine Zertifikate vorlagen wurde die Zusammensetzung der Bleche am DFI mit der optischen Emissionsspektrometrie (Funkenspektralanalyse) bestimmt. Die Zusammensetzung der Bleche ist der **Tabelle 2** zu entnehmen. Die durch Funkenspektralanalyse ermittelte Zusammensetzung der verwendeten Rundmaterialien ist in **Tabelle 3** aufgeführt. Für die Feldversuche wurden 15 Anker aus 1.4841, Durchmesser 8mm (Feuerungsbau aus Bayern FAB GmbH & Co. KG), 3 Rohre aus 1.4841 mit 1 und 2mm Wandstärke (Honeywell Elster GmbH) sowie Rohre aus 1.4841, Alloy 601 und 602 mit einer Wandstärke von 1mm (MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG) zur Verfügung gestellt. Eine genaue Analyse der chemischen Zusammensetzung wurde an diesen Materialien nicht durchgeführt.

Tabelle 2: Chemische Zusammensetzung der Bleche der untersuchten Werkstoffe

Werkstoff	Dicke des Bleches mm	Masse-%							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
1.4828	1 ^(a)	0.053	1.83	0.94	0.027	0.001	19.10	11.06	0.045
	3 ^(b)	0.044	2.17	1.06	0.030	0.004	19.14	10.91	0.073
1.4841	1 ^(a)	0.054	1.70	1.42	0.027	0.001	24.14	19.09	0.055
	3 ^(b)	0.052	1.95	1.52	0.034	0.002	23.86	18.70	0.072

^(a)gemäß Zertifikat, ^(b)gemessen mit optischer Emissionsspektrometrie

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung der untersuchten Rundmaterialien

Werkstoff	Durchmesser mm	Masse-%							
		C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	N
1.4828	6 ^(a)	0.061	1.98	1.49	0.044	0.004	19.21	10.69	0.074
1.4841	6 ^(a)	0.040	2.47	1.62	0.038	0.003	24.03	19.43	0.101
	16 ^(b)	0.026	2.42	1.65	0.037	0.003	24.03	20.05	0.068

^(a)Rundmaterial OWI-Kriechversuche ^(b)Rundmaterial DFI-Kriechversuche

Für die isothermen und thermozyklischen Korrosionsversuche in Brennerabgasatmosphäre ohne Last wurden aus den Blechen rechteckige Plättchen entsprechend der Zeichnung in **Bild 4** mittels Erodieren gefertigt, die Löcher wurden gebohrt. Für die unterbrochenen Kriechversuche wurden aus den Blechen Flachzugproben mit den in **Bild 5** gezeigten Dimensionen mit Hilfe von

Funkenerosion hergestellt und aus dem Rundstahl Rundzugproben gemäß **Bild 6** gedreht. Für die isothermen Oxidationsversuche an Luft kam die in **Bild 7** und für die Zugversuche bei RT und die kontinuierlichen Kriechversuche die in **Bild 8** dargestellte Probengeometrie zum Einsatz. Die Herstellung erfolgte ebenfalls durch Erodieren und Bohren. Die Oberflächen der unbeschichteten Probenkörper wurden nicht weiter behandelt.

<p>Bild 4: Standardprobe für Versuche in synthetischem Abgas ohne Last</p>	<p>Bild 5: Flachzugprobe für die unterbrochenen Kriechversuche</p>

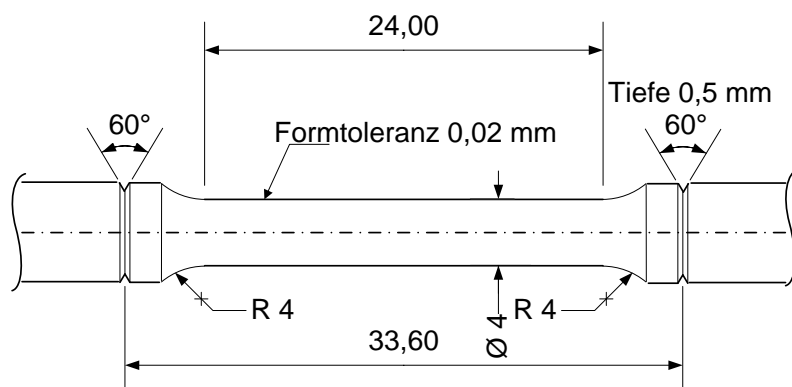


Bild 6:
Rundzugprobe für die unterbrochenen Kriechversuche

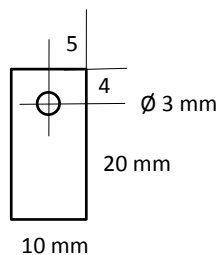


Bild 7: Probe für isotherme Oxidation an Luft

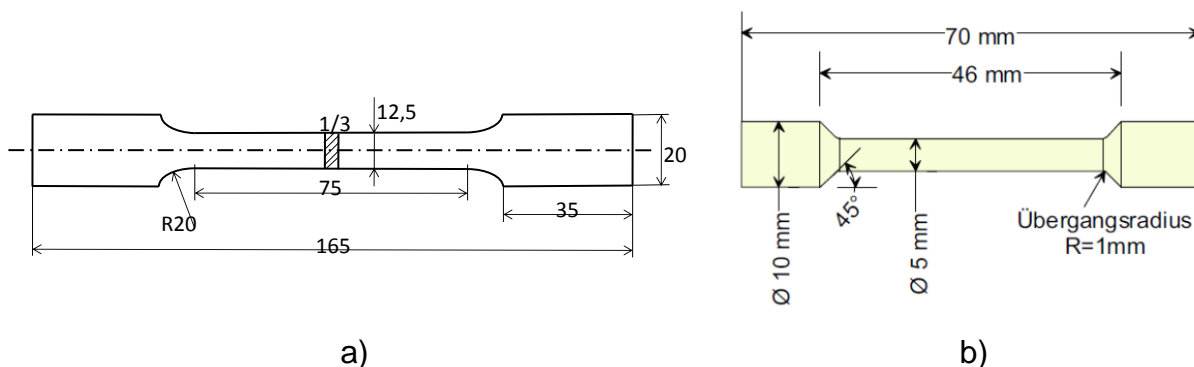


Bild 8: a) RT-Zugversuchspröbe, b) Rundzugprobe für die kontinuierlichen Kriechversuche

Die Ausgangsgefüge der Bleche wurden lichtmikroskopisch untersucht. Die Korngrößen der 1- und 3mm-Blechvarianten für den Werkstoff 1.4828 sind ähnlich groß ($\approx 16 \mu\text{m}$), jedoch zeigt das 1mm-Blech vor allem in der Blechmitte Reste einer Art Walztextur in Form von linienförmigen Seigerungen (**Bild 9**). Diese Seigerungen finden sich ebenfalls im 1mm-Blech des Werkstoffs 1.4841 (**Bild 10**). Bei den 3mm-Varianten sind die Seigerungen deutlich weniger ausgeprägt.

Die Korngröße des 1mm-Blechs des Werkstoff 1.4841 ist ähnlich zu der des Werkstoff 1.4828, die des 3mm-Blechs ist etwas kleiner ($\approx 13 \mu\text{m}$). Zusätzlich zeigt das 3mm-Blech des Werkstoff 1.4841 im Randbereich oxidische Einwölkungen bis in eine Tiefe von ca. $25 \mu\text{m}$ (**Bild 11**), wohingegen beim 1mm-Blech nur eine dünne Oxidschicht von ungefähr $1 \mu\text{m}$ am Probenrand zu erkennen ist.

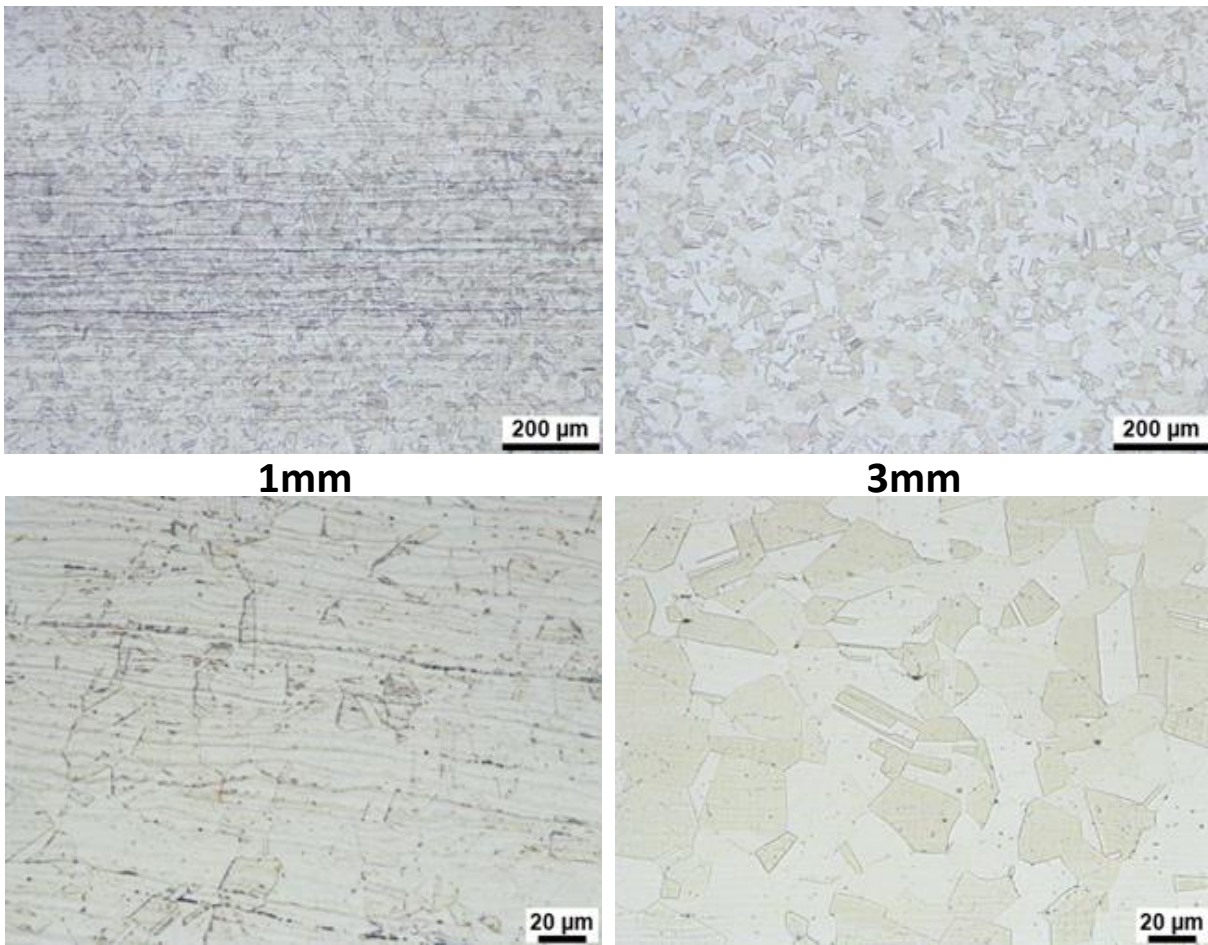


Bild 9: Gefüge (geätzt) der 1 und 3mm-Bleche des Werkstoffs 1.4828

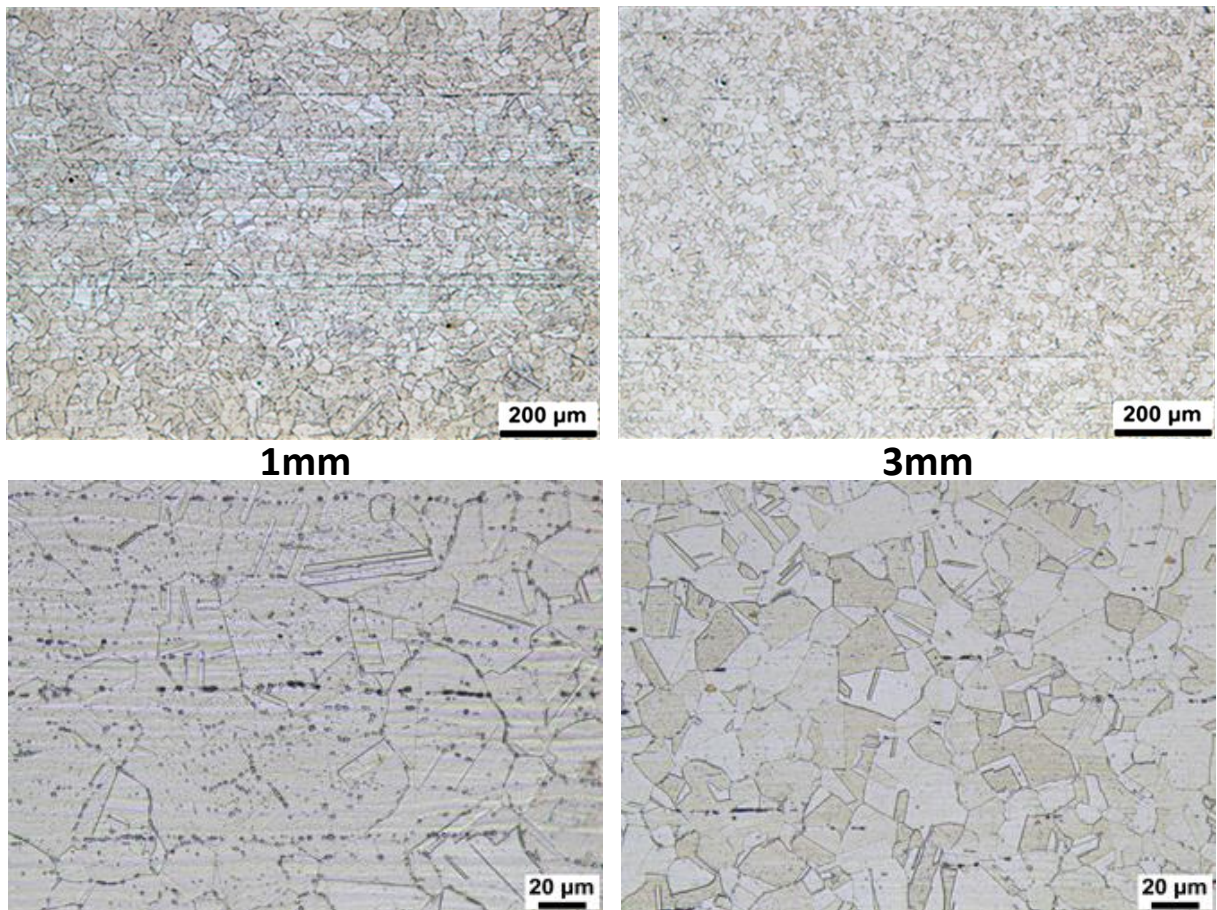


Bild 10: Gefüge (geätzt) der 1 und 3mm-Bleche des Werkstoffs 1.4841

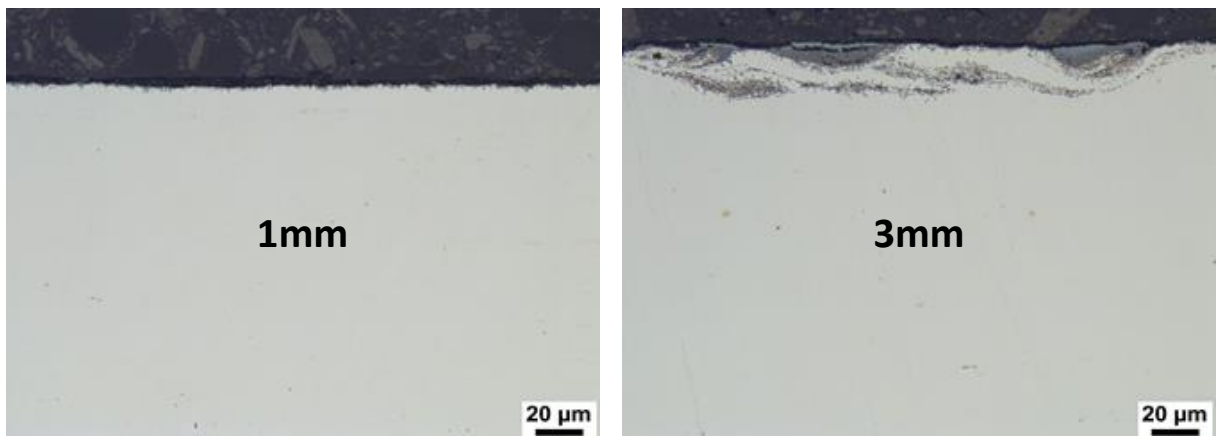


Bild 11: Querschliffaufnahmen des Randbereichs der 1 und 3mm-Bleche des Werkstoffs 1.4841

4. Metallographische und mikroanalytische Untersuchungen

Nach der Beschichtung oder nach den jeweiligen Auslagerungen wurden die Proben metallographisch und zum Teil mikroanalytisch untersucht. Folgende Arbeitsschritte fanden hierfür Anwendung:

- Aufnahmen mit der Stereolupe zur Dokumentation des äußeren Erscheinungsbilds.
- Trennen, Einbetten (heiß oder kalt), Schleifen und Polieren zur Erstellung von Querschliffen. Zum Teil wurden die Proben vor dem Einbetten galvanisch vernickelt um einen besseren Kontrast zwischen der Probe und dem Einbettmaterial zu erhalten und Kanteneffekte durch die Präparation zu vermindern. In wenigen Fällen kam zusätzlich eine V2A-Beize zur Sichtbarmachung von Korngrenzen zum Einsatz.
- Aufnahmen mit dem Lichtmikroskop (LM) mit verschiedenen Vergrößerungen zur Analyse des Gefüges und des Schichtaufbaus sowie der Schichtdicke.
- Bestimmung der Elementverteilung sowie quantitative Analyse der Elemente in Form von Linescans mittels Mikrosonde (Elektronenstrahlmikrosondenanalyse (ESMA)). Zum Einsatz kam das Gerät JEOL JXA-8100 mit wellenlängendispersiver Analyseeinheit (WDX).
- Punktanalysen der Zusammensetzung an Oberflächen der Proben im Rasterelektronenmikroskop (REM) von Philips (Modell XL40).

5. Erzeugung und Optimierung der Diffusionsschichten

Zur Erzeugung von Al-Diffusionsschichten gibt es unterschiedliche Methoden. Weit verbreitet sind das Pulverpackverfahren und das Slurryverfahren. In diesem Projekt lag das Hauptaugenmerk auf dem Pulverpackverfahren, welches entsprechend auch zur Erzeugung der Diffusionsbeschichtungen für die Laborproben zum Einsatz kam. Die Rohre und Anker für die Feldversuche waren jedoch mit den vorhandenen Pulverpacköfen am DFI aufgrund der großen Dimensionen nicht zu beschichten. Für diese Proben wurde deshalb auf das Slurryverfahren ausgewichen. Nachfolgend werden beide Methoden und die wesentlichen Ergebnisse bezüglich Optimierung vorgestellt.

5.1 Pulverpackverfahren

Beim Pulverpackverfahren werden die Proben in ein Pulvergemisch aus dem Beschichtungsmetall, einem Aktivator und einem inerten Füllstoff eingebettet. Anschließend erfolgt der Diffusionsprozess in inerter Atmosphäre im Ofen bei Temperaturen zwischen ca. 700 und 1200 °C mit Haltezeiten von ca. 0,5 bis 20 h. Die Diffusionszeit und -temperatur sowie die Menge an Aktivator sowie Beschichtungsmetall bestimmen die Beschichtungsdicke und die resultierende Phasenzusammensetzung der Beschichtung. Zusätzlich beeinflusst das Substratmaterial die resultierende Beschichtung, da die beteiligten Elemente in unterschiedlichen Mengen in den Phasen vorhanden sein können und die Diffusionskoeffizienten der Elemente jeweils unterschiedlich sind. Außerdem hat die Korngröße des Substratmaterials ebenfalls einen Einfluss, da die Festkörperdiffusion entlang Korngrenzen schneller verläuft. Pulverpacken ist ein CVD-Verfahren (chemical vapour deposition). Die dabei ablaufenden Prozesse sind in **Bild 12** dargestellt. Beim Aufheizen zerfällt der Aktivator und geht eine flüchtige Verbindung mit dem Beschichtungsmetall ein. Anschließend erfolgt der Gasphasentransport an die Oberfläche des Substrats. Dort spaltet sich das Molekül wieder auf und das Beschichtungsmetall diffundiert per Festkörperdiffusion in das Substrat ein. Das Aktivatorelement des Moleküls wird wieder freigesetzt und kann erneut freies Beschichtungsmetall zur Oberfläche bringen. Das Substrat ist schließlich außen mit dem Diffusionsmetall stark angereichert. Diese Beschichtungszone wird im Folgenden als Diffusionsschicht bezeichnet. Darunter findet sich die so genannte

Interdiffusionszone (IDZ), in welcher das Beschichtungselement nur lokal und in geringer Konzentration zu finden ist.

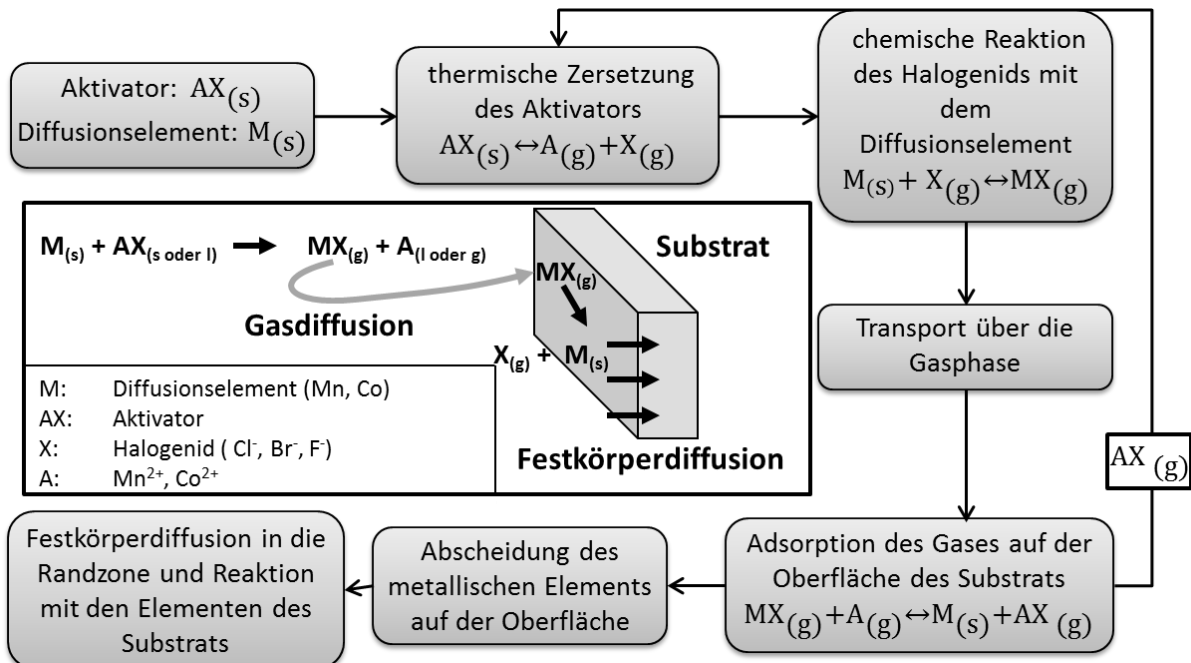


Bild 12: Schematische Darstellung des Pulverpackprozesses (nach [16])

5.2 Slurryverfahren

Für die Feldversuchsproben (Anker und Rohre) wurde zur Diffusionsschichterzeugung auf das Slurryverfahren zurückgegriffen. Dieses Verfahren ist grundverschieden zum Pulverpackverfahren, weswegen kurz der theoretische Hintergrund erläutert wird. Nach einer Vorbehandlung der Oberfläche (z.B. Sandstrahlen, Schleifen) wird das zu beschichtende Bauteil durch verschiedene Verfahren (Sprühen, Tauchen, Pinseln etc.) mit einem Schlicker, bestehend aus Diffusionsmetall, Lösemittel und Binder versehen. Nach der Applikation erfolgt ein Trocknungsschritt, wodurch man die so genannte „grüne“ Beschichtung erhält. Durch die anschließende Wärmebehandlung bei ungefähr 700-1100 °C in der Regel in Schutzgasatmosphäre wird die Diffusionsschicht erzeugt. Die inerte Atmosphäre verhindert den Zutritt von Sauerstoff und damit die Oxidation des Diffusionsmetalls sowie des Substrats, was sich negativ auf die Diffusion auswirkt. Beim Aufheizen wird zuerst der Binder entfernt. Im zweiten Schritt schmilzt das Diffusionsmetall und benetzt die Substratoberfläche. Es kommt zu einer exothermen Reaktion mit den Substratelementen (v.a. Fe, Ni und Cr) unter der Bildung von intermetallischen Phasen. Im letzten Schritt erfolgt die zeit- und temperaturabhängige

Festkörperdiffusion (Al einwärts, Substratelemente auswärts) mit Umwandlung aluminiumreicher in aluminiumärmere Phasen und Schichtdickenwachstum. Weitere Ausführungen zur Diffusionsschichterzeugung durch Slurrybeschichtung können z.B. [17][18][19] entnommen werden.

5.3 Gefügeveränderungen bei der Eindiffusion von Al in die Werkstoffe 1.4828 und 1.4841

Die Werkstoffe 1.4828 und 1.4841 sind austenitische (Kristallstruktur: kubisch flächenzentriert) Fe-Ni-Cr-Hochtemperaturlegierungen. Aluminium gehört nicht zu ihren Legierungselementen. Neben den Hauptlegierungselementen Fe, Ni und Cr sind noch die Elemente Si und Mn in einer Menge von 1 bis 2 Masse-% zugegeben. Die Phasenstabilität ist daher weitgehend durch Fe, Ni und Cr bestimmt. In **Bild 13** sind die Phasengleichgewichte im Dreistoffsystem Fe-Ni-Cr in isothermen Schnitten für die Temperaturen 1000 °C und 850 °C gezeigt. Daraus geht hervor, dass bei beiden Werkstoffen die maximal mögliche Chromkonzentration so gewählt ist, dass die Legierungen oberhalb 850 °C einphasig austenitisch sind. Da sich die Zweiphasengebiete $\gamma+\alpha$ und $\gamma+\sigma$ bei niedrigeren Temperaturen weiter ausdehnen, können beim Einsatz der Legierungen bei Temperaturen unter ca. 800 °C Ferrit oder die sigma-Phase ausgeschieden werden.

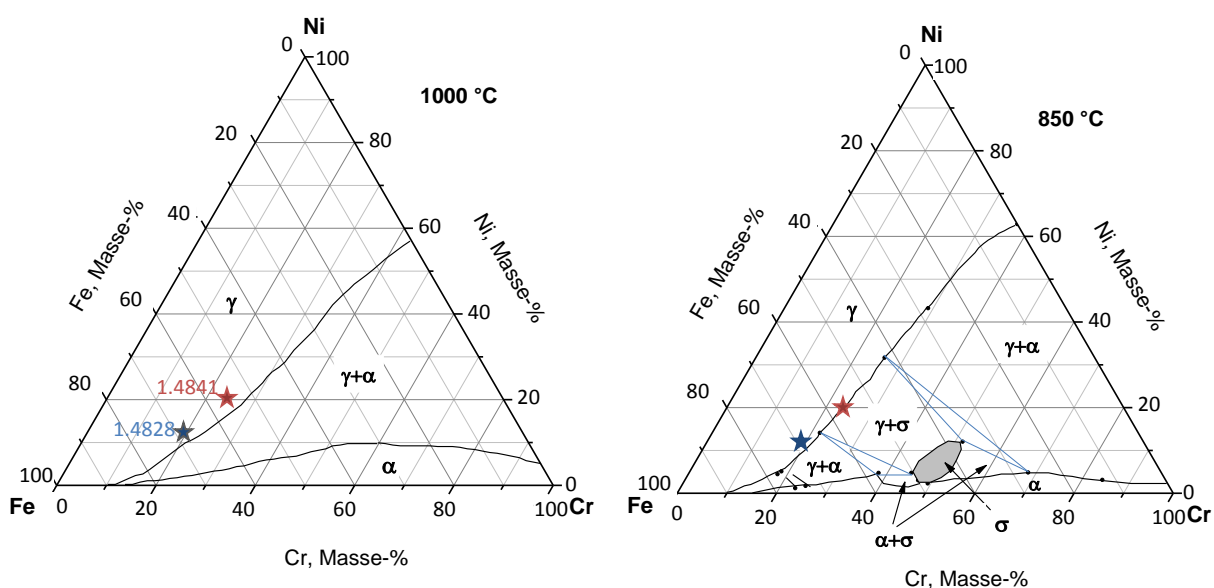
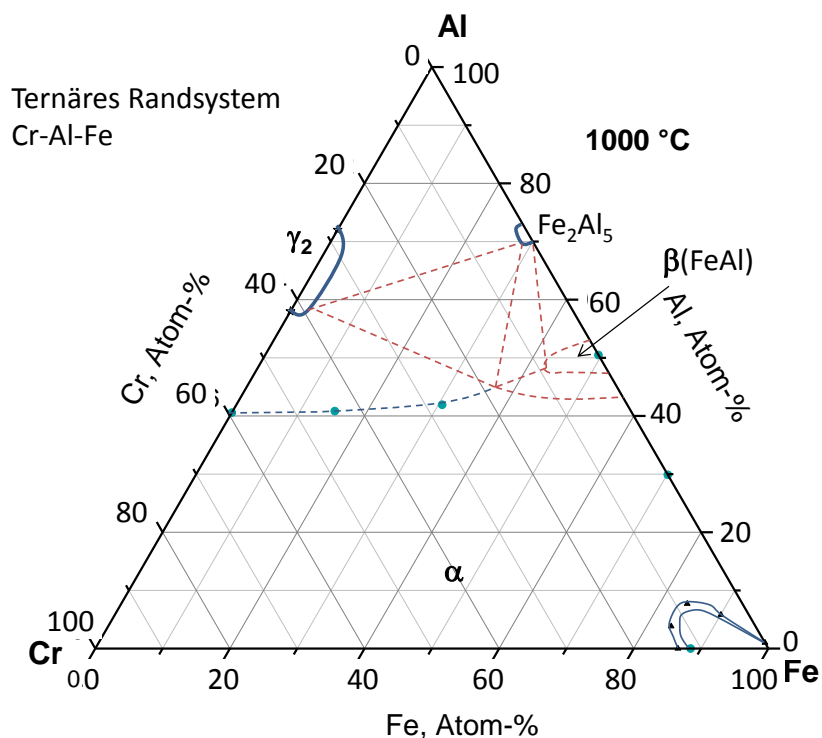


Bild 13: Phasengleichgewichte im Dreistoffsystem Fe-Ni-Cr bei 1000 °C und 850 °C. γ steht für Austenit und α für Ferrit. σ ist eine intermetallische Verbindung.

Die Zugabe von Aluminium führt auf das Vierstoffsystem Fe-Ni-Cr-Al. Aus den im Schrifttum berichteten Daten ([20][21][22][23][24]) können die Phasengleichgewichte der drei Randsysteme dieses Vierstoffsystems für 1000 °C und Al-Konzentrationen unter 50 Atom-% abgeleitet werden. Sie sind in **Bild 14** gezeigt.

Aluminium hat eine starke Affinität zu Fe und Ni und bildet mit diesen die intermetallische ferritische Verbindung β -FeAl bzw. β -NiAl. Die β -Phase ist eine Ordnungsphase des kubisch raumzentrierten Kristallgitters, bei der die Mitte der kubischen Einheitszelle mit einem Fe- oder Ni-Atom besetzt ist und die Ecken jeweils mit einem Al-Atom. Der Ferrit ist in den Randsystemen Cr-Al-Fe in einem ausgedehnten Gebiet stabil und kann bis zu 40 Atom-% Al lösen. Austenit tritt hier nicht auf. Das Stabilitätsgebiet des Ferrits ist in den beiden anderen Randsystemen, die Ni enthalten, wesentlich kleiner, da die Anwesenheit von Ni den Austenit stabilisiert. In diesem lösen sich in beiden Randsystemen maximal ca. 10 Atom-% Al. Bei höheren Al-Konzentrationen wird die β -Phase ausgeschieden. Neben dem Austenit, dem Ferrit und der β -Phase treten noch die intermetallischen Phasen Fe_2Al_5 und γ_2 auf. γ_2 ist eine Verbindung zwischen Cr und Al mit Zusammensetzungen zwischen Cr_2Al_3 und Cr_2Al_5 .



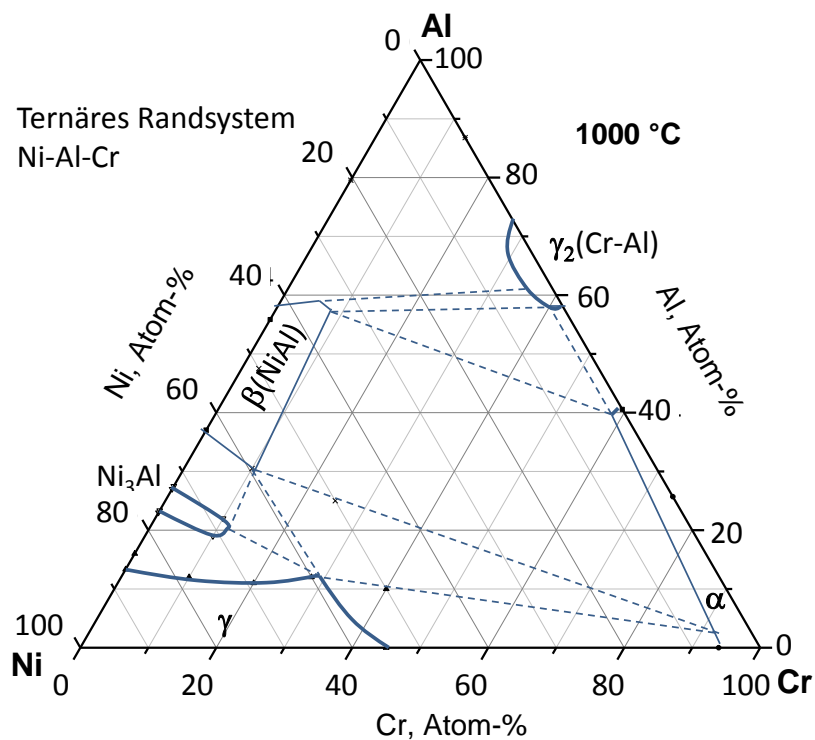


Bild 14: Phasengleichgewichte in den Dreistoffsystemen Cr-Al-Fe, Ni-Al-Cr und Fe-Al-Ni bei 1000 °C. Die gestrichelt eingetragenen Phasengrenzen folgen mit großer Wahrscheinlichkeit aus den gesicherten Phasengrenzen, welche als durchgezogene Linien eingezeichnet sind.

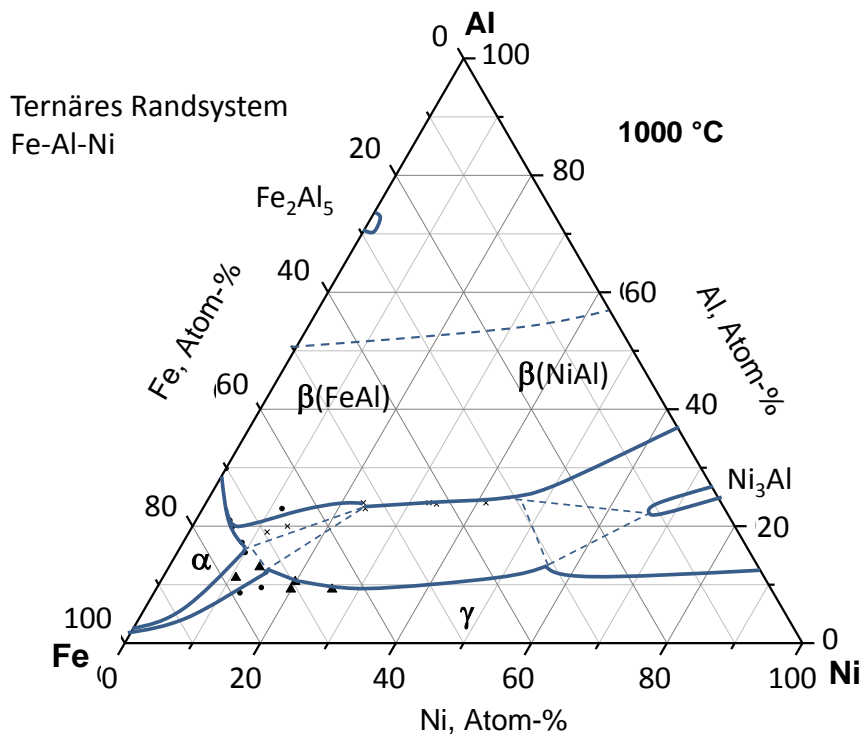


Bild 14: Fortsetzung

Für eine Al-Konzentration im Vierstoffsystem von 8.5 Atom-% können die Grenzen des $\alpha+\gamma$ -Zweiphasengebietes für 1000 °C mit Hilfe der isothermen Schnitte der Randsysteme relativ gut vorausgesagt werden. Aus diesen folgt, dass der Austenit mit steigendem Fe- oder Cr-Gehalt weniger Al lösen kann. Daher verschiebt sich die Grenze des γ -Phasengebietes mit steigender Al-Konzentration zu höherer Nickelkonzentration. Auch der Ferrit kann mit steigender Ni-Konzentration mehr Al lösen bis schließlich im Fe-Al-Ni-System eine Entmischung in $\beta+\alpha$ eintritt. Wie **Bild 15** verdeutlicht wird bei den Werkstoffen 1.4828 (blauer Stern) und 1.4841 (roter Stern) der Ferrit bei Zugabe von Al entstehen. Dabei kann der Anteil von Ferrit im Werkstoff sehr hoch werden, da die Phasengrenze des Ferritgebietes sehr nahe an die Legierungszusammensetzung heranrückt.

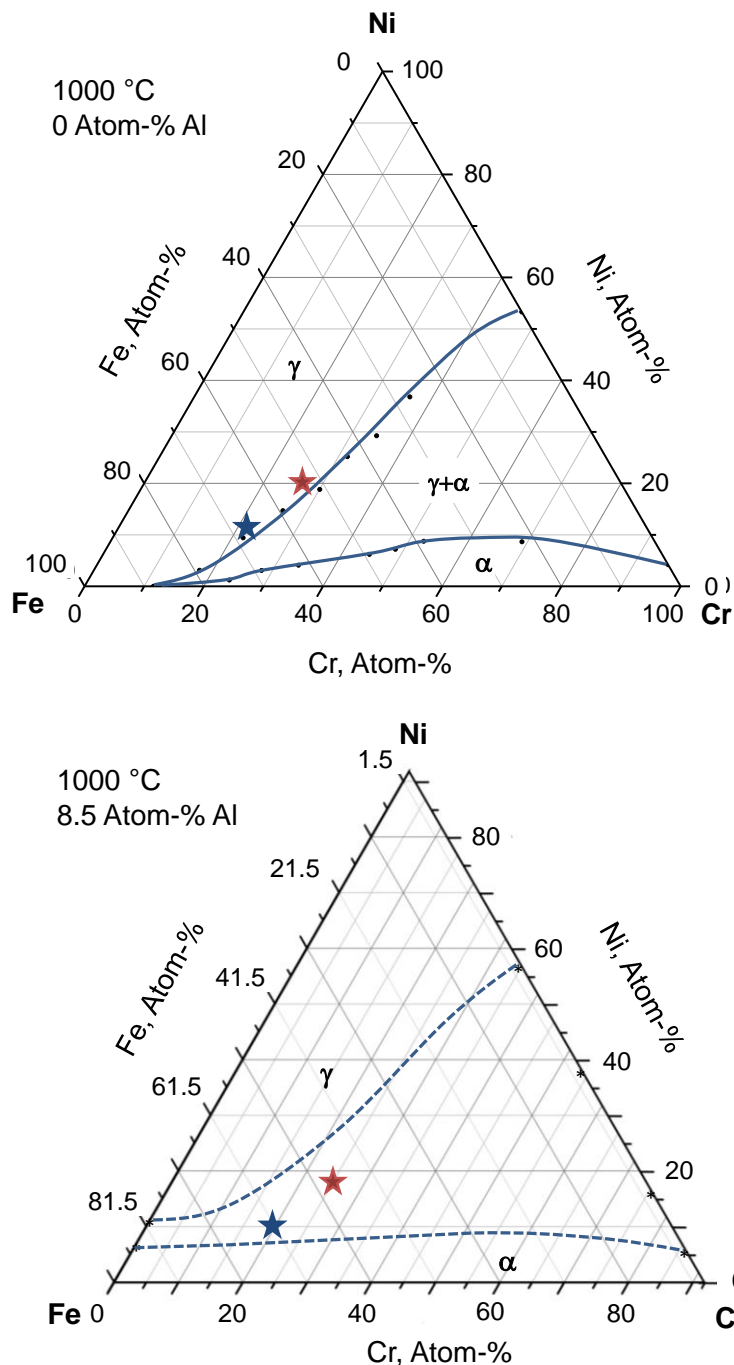


Bild 15: Phasengrenzen des Zweiphasengebietes in Schnitten konstanter Al-Konzentration des Vierstoffsystems Fe-Ni-Cr-Al bei 1000 °C. Die Phasengrenzen für 8.5 Atom-% Aluminium sind aus den isothermen Schnitten der Randsysteme hergeleitet.

5.4 Mikrogefüge direkt nach dem Beschichtungsprozess

Die Rückstreuelektronen(BSE)-Aufnahme einer beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffs 1.4828 mit Diffusionsschichtdicke von ca. 80 μm und die gemessenen Konzentrationsprofile der Elemente Fe, Cr, Ni, Si und Al zeigt das **Bild 16**. Mit der Mikrosonde wurde auf Grund der Kontamination des Schliffes stets eine relativ hohe Kohlenstoffkonzentration gemessen. Die Querschliffproben wurden mittels

Kohlenstoffbespinnerung leitfähig gemacht, damit überhaupt eine Analyse an den kalteingebetteten Proben möglich ist. Bei den in diesem Kapitel gezeigten Diagrammen wurden die Messwerte in Konzentrationen ohne den Kohlenstoff umgerechnet. In der BSE-Aufnahme in **Bild 16** sind drei Zonen zu erkennen. Die beiden obersten Schichten bilden die Diffusionsschicht. Die erste Schicht ist nicht homogen. Es lassen sich drei Phasen 1, 2 und 3 aufgrund unterschiedlicher Helligkeit unterscheiden. Die darunter liegende Schicht scheint jeweils aus einer einzigen weiteren Phase 4 zu bestehen. Die dritte Zone ist die Interdiffusionszone (IDZ) bestehend aus der Phase 5. Aus den gemessenen Konzentrationen folgen für die Phasen die in **Tabelle 4** aufgelisteten Zusammensetzungen. Die oberste Schicht besteht überwiegend aus Fe_2Al_5 (1), in welchem etwa gleiche Molanteile an Cr und Ni gelöst sind. Mit diesem Aluminid stehen ein Cr-armes Fe_2Al_5 (2) und ein chromreicher Ferrit (3) im Gleichgewicht. Ein Zweiphasengleichgewicht zwischen einem chromreichen Ferrit und Fe_2Al_5 sowie dem chromreichen Ferrit und $\beta(\text{FeAl})$ findet sich auch im System Cr-Al-Fe bei Al-Konzentration von ca. 60 %, siehe **Bild 14**. Die zweite Schicht (4) besteht aus $\beta(\text{FeAl})$. In der IDZ (5) ist Silizium angereichert. Da Silizium den Ferrit stabilisiert und die Nickelkonzentration niedriger ist als im austenitischen Grundwerkstoff, liegt mit hoher Wahrscheinlichkeit in der IDZ Ferrit vor.

Tabelle 4: Zusammensetzung der in **Bild 16** angeführten Phasen 1 bis 6.

Phase	Fe	Cr	Ni	Al	Si	Mn
1 $(\text{Fe},\text{Ni},\text{Cr})_2\text{Al}_5$	21.2	4.3	4.1	70	0.15	0.25
2 Fe_2Al_5	25.2	2.6	0.3	71.7	0.02	0.18
3 Ferrit (α)	20.0	18.8	0.7	58.8	1.2	0.5
4 $(\text{Fe},\text{Cr},\text{Ni})\text{Al}$	32.1	8.2	6.3	52.3	0.6	0.5
5 Ferrit	64.5	21.7	4.8	2.1	6.1	0.8
6 Austenit	65	20.6	10.1	0	3.4	0.9

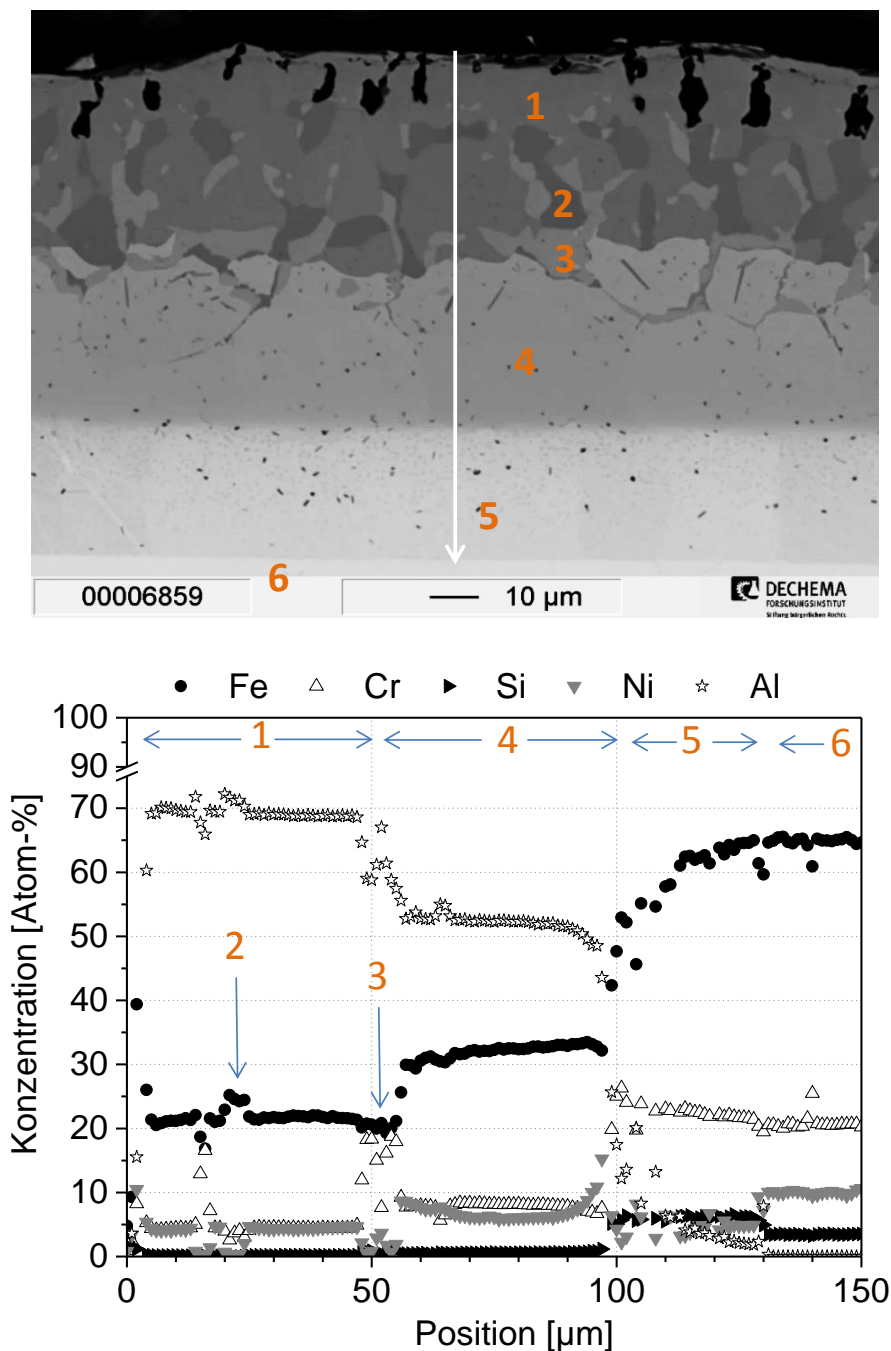


Bild 16: Oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme von Diffusionsschicht (100 µm) und IDZ einer 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4828. unten: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils.

Die Verhältnisse bei einer Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer Diffusionsschicht der Dicke 43 µm zeigt **Bild 17**. Die höchste erreichte Aluminiumkonzentration liegt bei 50 Atom-%. Unter diesen Bedingungen ist nur β -Aluminid stabil. Es schließt sich die IDZ an, die hier wie bei der dickeren Diffusionsschicht in **Bild 16** aus einem siliziumreichen Ferrit besteht. Jeweils an der Grenze zwischen β -Aluminid und Ferrit steigt die Nickelkonzentration im Aluminid deutlich an.

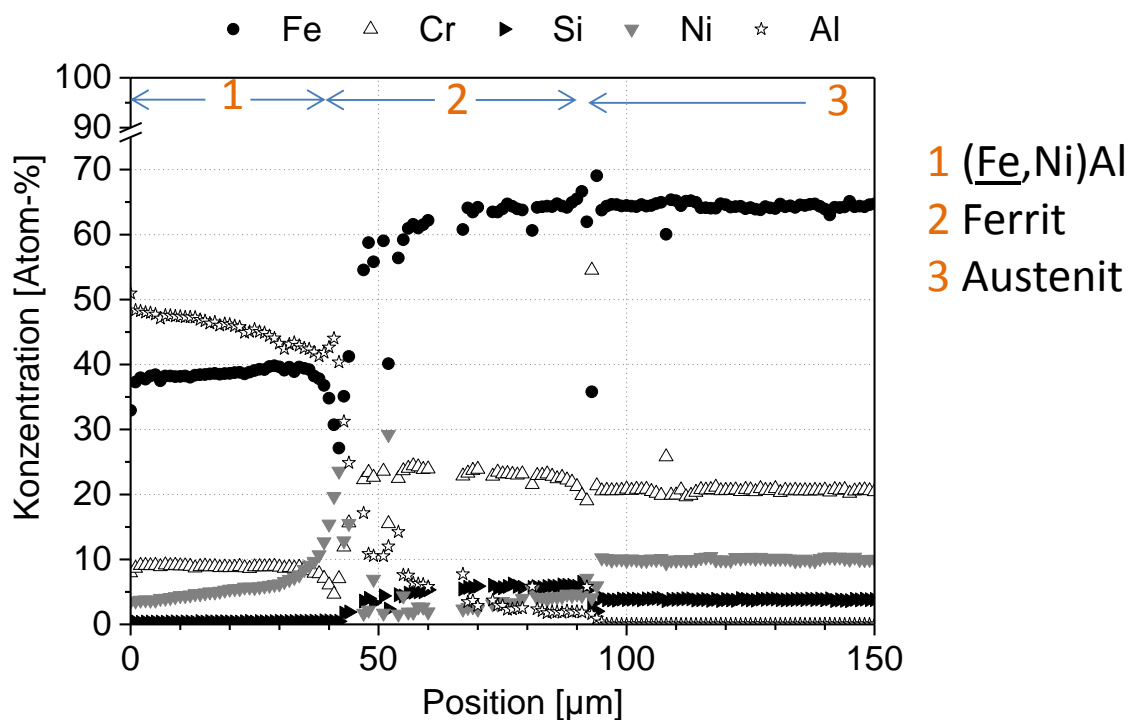
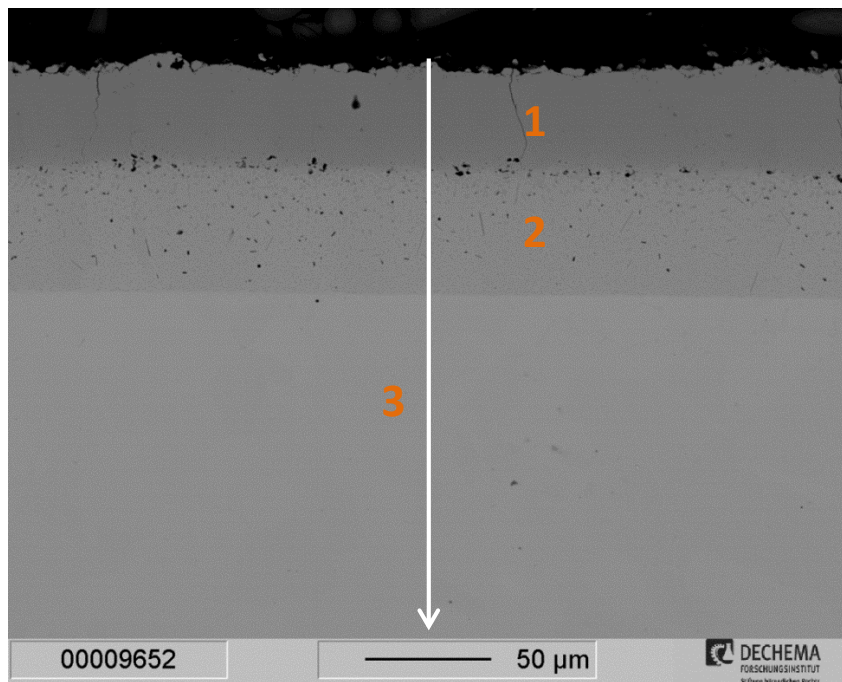


Bild 17: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme von Diffusionsschicht (43 μm) und IDZ einer 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828. unten: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils.

Die Rückstreuelektronen(BSE)-Aufnahme und die an gleicher Stelle aufgenommenen Elementverteilungsbilder einer beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit Diffusionsschichtdicke von ca. 87 μm zeigt das **Bild 18**.

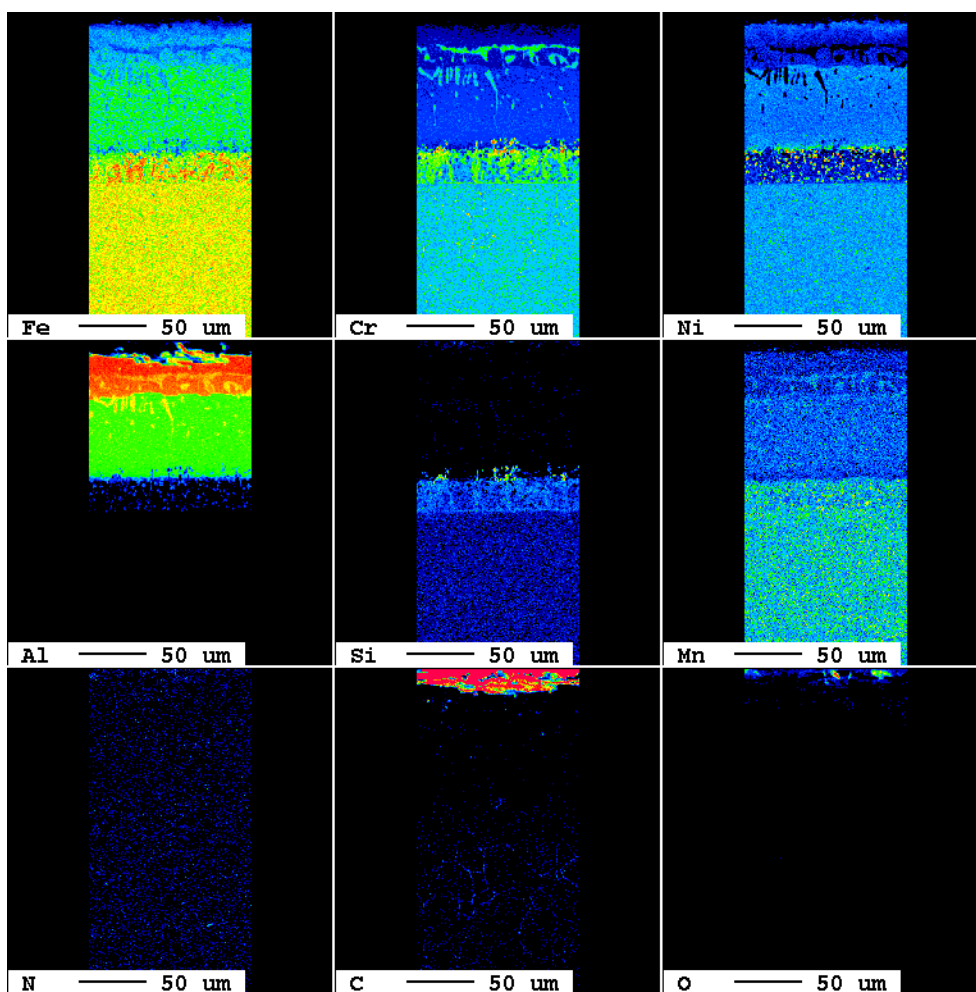
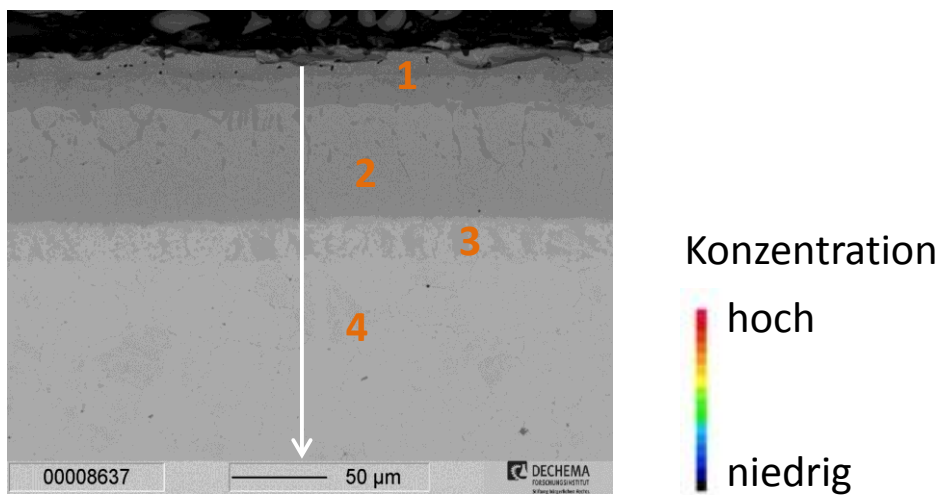


Bild 18: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme von Diffusionsschicht (87 μm) und IDZ einer 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841. unten: Elementverteilung

Es können vier Zonen unterschieden werden. In Zone 1 und 2 gibt es eine Majoritätsphase, in der eine weitere Phase mit höherer Cr-Konzentration ausgeschieden ist. Aus den Konzentrationsprofilen in **Bild 19** folgt, dass in Zone 1 die Majoritätsphase ein $(\underline{\text{Fe}},\text{Ni},\text{Cr})_2\text{Al}_5$ -Aluminid ist. In Zone 2 ist es β -Aluminid. In

Zone 3 liegt ein feines Gemenge von verschiedenen Phasen vor. Eine der Phasen ist wieder ein siliziumreicher Ferrit. Die anderen Phasen in Zone 3 können nicht identifiziert werden. Die innerste Zone 4 entspricht dem Grundwerkstoff.

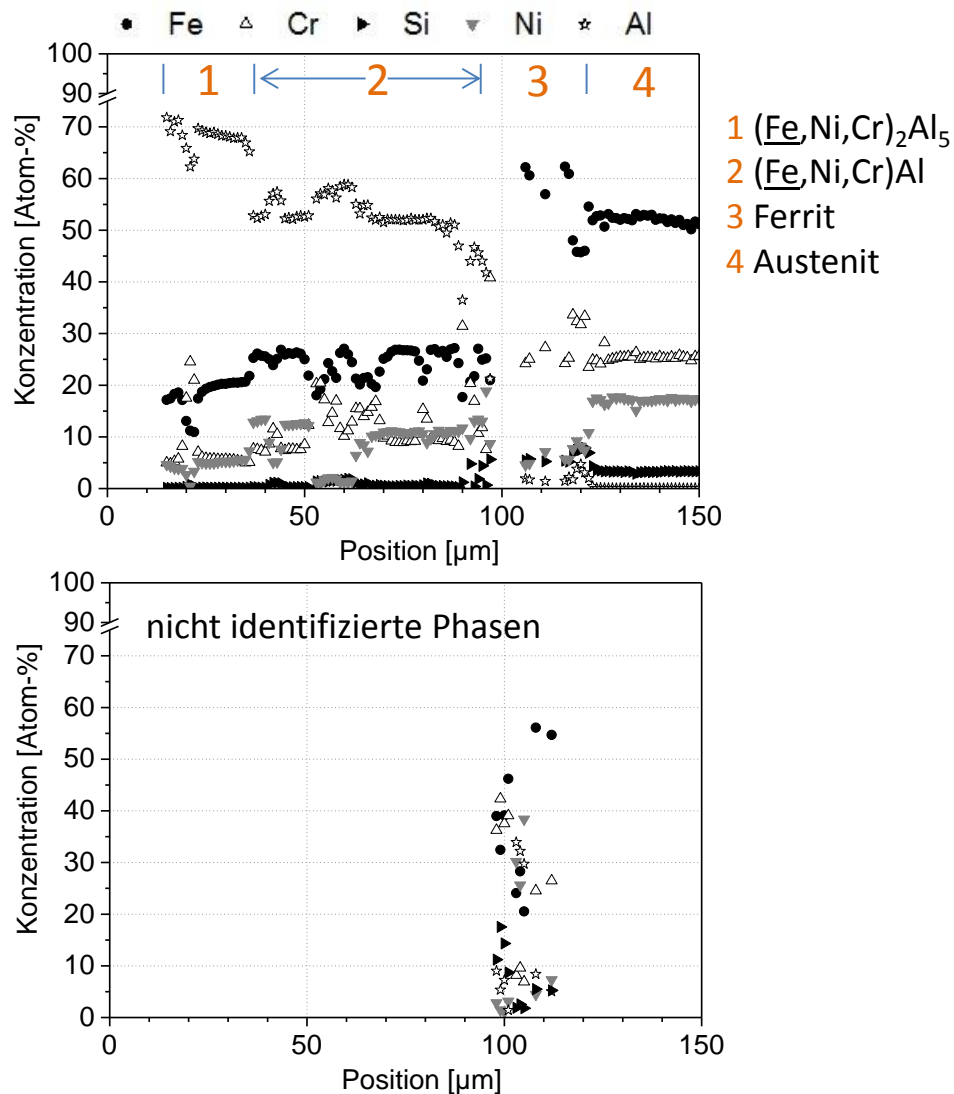


Bild 19: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils in **Bild 18**.

Bei einer dünneren Diffusionsschicht auf einer 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 werden drei Zonen beobachtet, siehe **Bild 20**. In Zone 1 ist die Majoritätsphase β -Aluminid und die Zone 2 besteht, wie die Zone 3 in **Bild 18**, aus Ferrit und weiteren Phasen, siehe **Bild 21**.

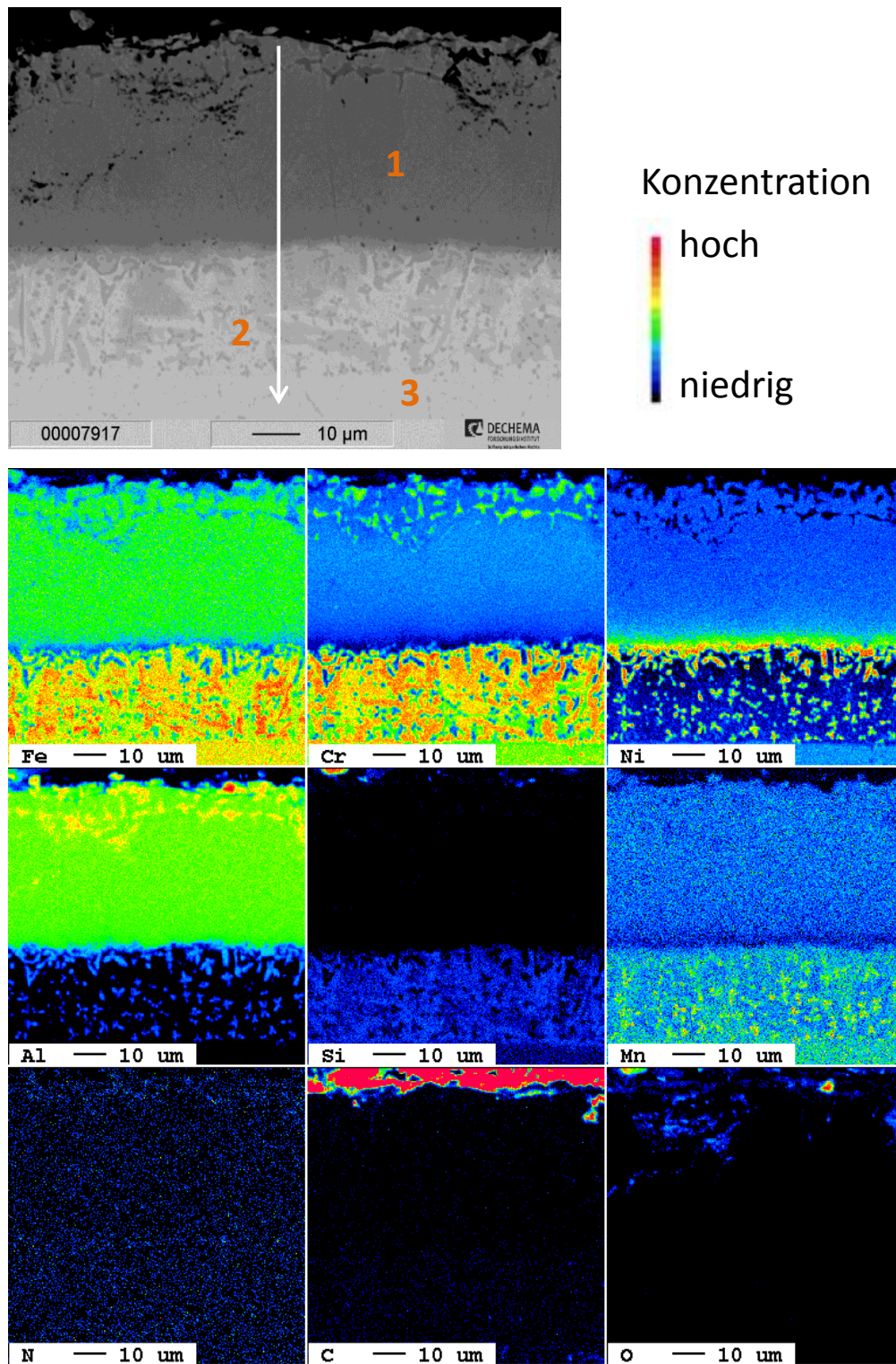


Bild 20: oben: Rückstreuerelektronen-Aufnahme von Diffusionsschicht (36 μm) und IDZ einer 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841. unten: Elementverteilung

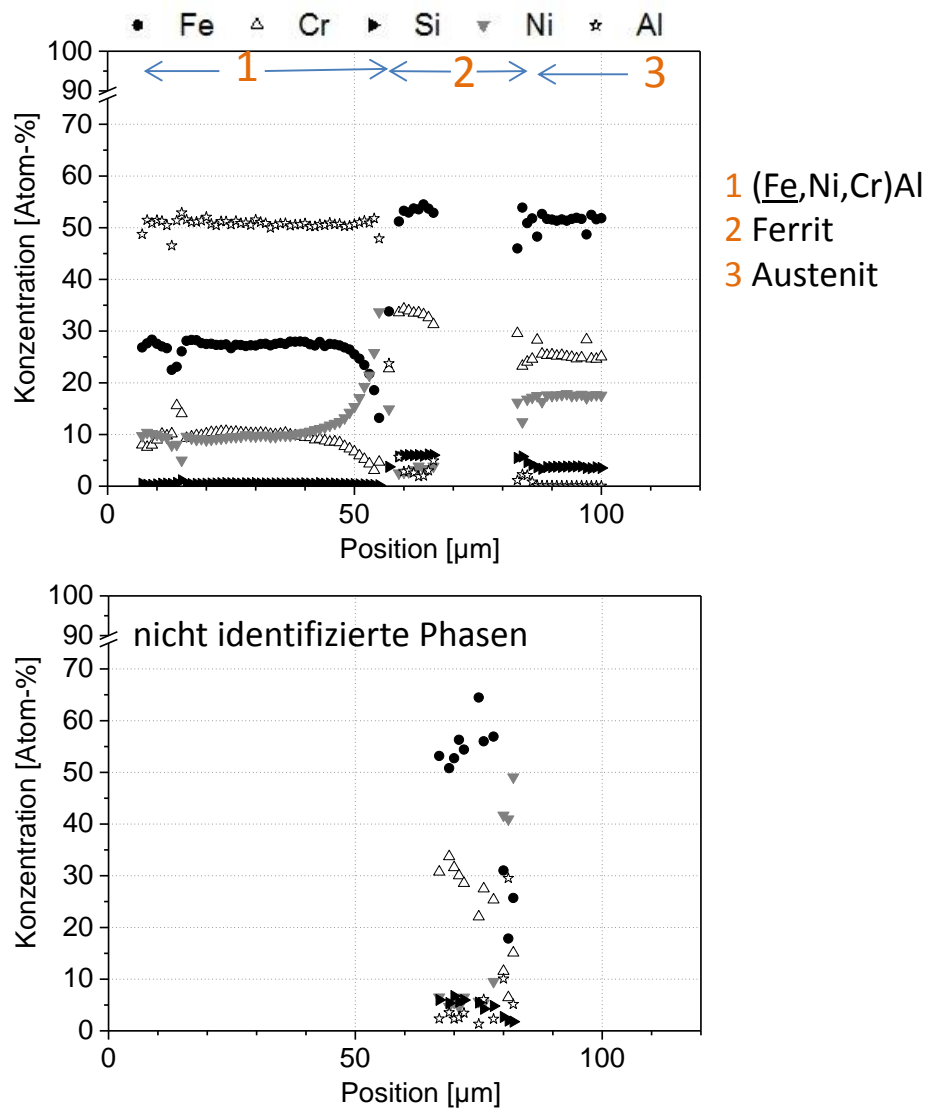


Bild 21: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils in **Bild 20**.

Den Ferrit im Bereich der IDZ haben Bangaru et al. [25] bei einem alitierten Stahl des Typs 310 SS, der dem 1.4841 weitgehend entspricht, bereits nachgewiesen. Mit Untersuchungen im Transmissionselektronenmikroskop konnten sie als weitere Phase ein β -Aluminid nachweisen. Es liegt ein sehr feines Mehrphasengefüge vor. Ursache dafür ist die Ausscheidung des β -Aluminid in einer Matrix aus dem ungeordneten α -Ferrit. Diese Ausscheidung wird bei den Fe-Basis-Superlegierungen vom Typ Fe-Al-Ni-Cr für die mechanische Verfestigung des Werkstoffes genutzt [26]. Es handelt sich um das α - β -Zweiphasengleichgewicht, das auch in dem Dreistoffsystem Fe-Al-Ni auftritt, siehe **Bild 14**.

5.5 Ergebnisse - Pulverpackverfahren

In diesem Projekt wurde als Beschichtungsmetall Aluminium verwendet. Als Aktivator diente Ammoniumchlorid (NH_4Cl), als Füllstoff kam Al_2O_3 zum Einsatz. Vor der Beschichtung wurden die Proben glasperlengestrahlt und mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Mit den beiden Materialien wurden erste Testreihen vor allem mit Variation der Diffusionszeit und dem Aluminiumgehalt der Pulvermischung durchgeführt. Da der Ausgangszustand der 1- und 3mm-Bleche unterschiedlich ist (siehe Kap. 3) wurden auch beide Blechstärken untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse werden exemplarisch an den 1mm-Proben des Werkstoffs 1.4828 erläutert.

In **Bild 22a** sind die erzielten Schichtdicken nach 0,5 und 1h Haltezeit bei einer Diffusionstemperatur von $1000\text{ }^\circ\text{C}$ dargestellt. Die Schichtdicke der IDZ ist unabhängig vom Al-Gehalt in der Pulvermischung, jedoch zeitabhängig. Längere Haltezeiten führen zu einer dickeren IDZ. Die Dicke der Diffusionsschicht (ohne IDZ) ist hingegen abhängig vom eingesetzten Al-Gehalt. Im Bereich zwischen 2 und 4 Gew.-% Al sind die erzielten Diffusionsschichtdicken für 0,5 h dicker als für 1 h. Ursächlich hierfür sind die unterschiedlichen Anteile an $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ und $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ in der Diffusionszone (**Bild 22b**). Bei niedrigem Al-Gehalt im Pulver bildet sich durchgängig die aluminiumärmere $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ -Schicht aus. Die Dicke dieser Schicht steigt für die 1h-Proben bis 4 Gew.-% Al kontinuierlich an, für die 0,5h-Proben bleibt sie ab ca. 3 Gew.-% konstant und es bildet sich außen vermehrt die Al-reiche $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ -Phase. Bei 4 Gew.-% Al bildet auch die 1h-Probe im äußeren Bereich diese Phase aus, die Zeit reicht nicht mehr für eine komplette Umwandlung in die Al-ärmere Phase aus. **Tabelle 5** zeigt vergleichend weitere Ergebnisse für 1mm-Proben des Werkstoffs 1.4828 mit Variation der Diffusionstemperatur ($1050\text{ }^\circ\text{C}$) oder des Aktivatorgehalts (0,5% NH_4Cl) bei Al-Gehalten von 2 oder 3 Gew.-%. Die Werte für $1000\text{ }^\circ\text{C}$, 1 Gew.-% Aktivator und 1 h Haltezeit sind zum Vergleich ebenfalls im oberen Teil der Tabelle mit angegeben. Eine Reduzierung des Aktivatorgehalts führt bei gleichem Al-Gehalt zu deutlich reduzierten Diffusionsdicken bei ähnlicher IDZ-Dicke. Bei $1050\text{ }^\circ\text{C}$ sind beide Schichtdicken deutlich erhöht im Vergleich zu $1000\text{ }^\circ\text{C}$. Da eine sehr ausgeprägte Interdiffusionszone bereits nach dem Beschichtungsprozess als nicht optimal angesehen wurde und mit niedrigem Aktivatorgehalt keine dicken Diffusionsschichten erzeugt werden konnten, wurde beschlossen alle Beschichtungen für die weitergehenden Untersuchungen mit

1 Gew.-% NH_4Cl bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Diffusionstemperatur und 1 h Haltezeit als konstante Parameter herzustellen. Die Schichtdickeneinstellung erfolgt über die Variation des Al-Gehalts.

Bei späteren Beschichtungsversuchen mit Proben anderer Größe und bei Variation der Probenanzahl im Tiegel stellte sich heraus, dass trotz gleichgewählter Pulver/Oberflächenverhältnisse andere Beschichtungsdicken resultieren. Dies ist exemplarisch in **Bild 23** für die beiden Werkstoffe und jeweils für die 1mm-Variante dargestellt. Zusätzlich ist auch immer ein Wert einer 3mm-Variante mit eingezeichnet, welche ebenfalls eine Abweichung im Vergleich zur 1mm-Variante zeigen. Das heißt, dass mittels entsprechender Vorversuche immer eine Optimierung bezogen auf die Probengröße und –geometrie für beide Werkstoffdicken stattfinden musste. Trägt man die erzielten Schichtdicken gegen die Massenzunahmen der Proben bezogen auf ihre Oberfläche auf ergibt sich ein linearer Zusammenhang für beide Werkstoffe, unabhängig von den Blechdicken, was beispielhaft für den Werkstoff 1.4841 in **Bild 24** dargestellt ist.

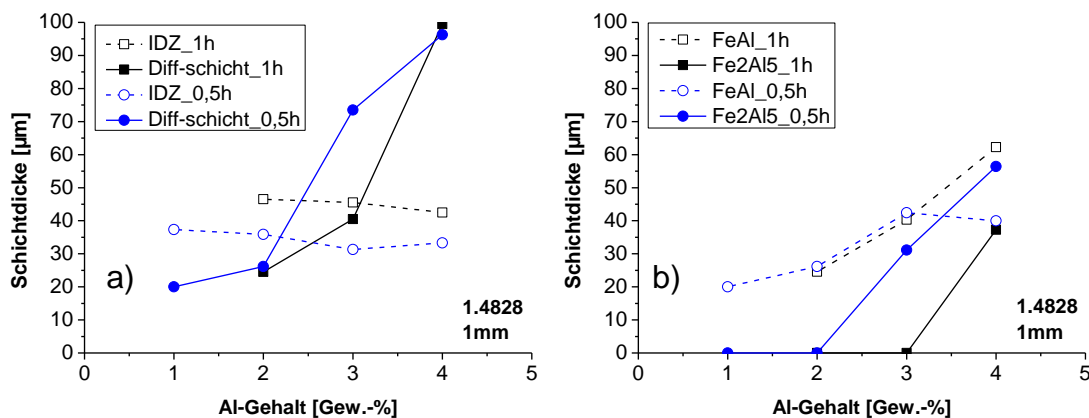


Bild 22: Erzielte Schichtdicken der IDZ und Diffusionsschicht in Abhängigkeit des Al-Gehalts in der Pulvermischung für 0,5 h und 1 h Haltezeit bei $1000\text{ }^\circ\text{C}$ Diffusionstemperatur am Werkstoff 1.4828, 1mm-Proben (a) und zugehörige FeAl-/Fe₂Al₅-Schichtdicke in der Diffusionszone (b)

Tabelle 5: Weitere Ergebnisse für 1.4828, 1mm, Variation des Aktivatorgehalts und der Diffusionstemperatur

Al-Gehalt (Gew.-%)	Aktivatorgehalt (Gew.-%)	Diffusionszeit (h)	Diffusions-Temperatur (°C)	Dicke der IDZ (µm)	Dicke der Diffusionsschicht (µm)
2	1	1	1000	46.5	24.5
3	1	1	1000	45.5	40.5
2	1	0.5	1000	35.9	26.2
3	1	0.5	1000	31.3	73.5
3	0.5	0.5	1000	37.5	25.5
2	1	0.5	1050	62.5	37.5
2	1	1	1050	78	41.5
3	1	1	1050	79	72.5

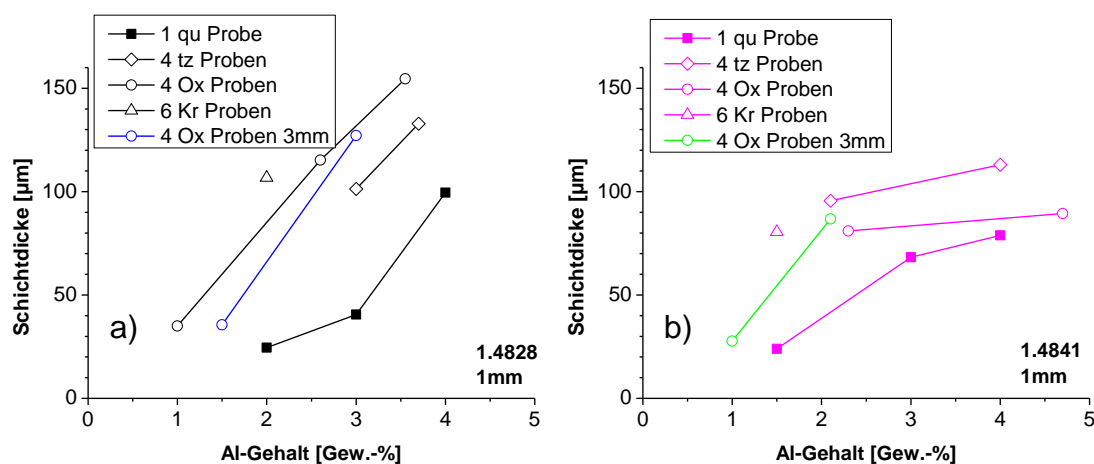


Bild 23: Erzielte Diffusionsschichtdicken in Abhängigkeit des Al-Gehalts in der Pulvermischung für verschiedene Probenformen und Anzahl im Tiegel (1h Haltezeit bei 1000 °C Diffusionstemperatur) am Werkstoff 1.4828, 1mm-Proben (a) und am Werkstoff 1.4841, 1mm-Proben (b); zusätzlich ist jeweils ein Ergebnis der 3mm-Probenvariante mit dargestellt. Abkürzungen: qu: quadratische, tz: thermozyklische, Ox: Oxidation (für isotherm Luft), Kr: Kriech

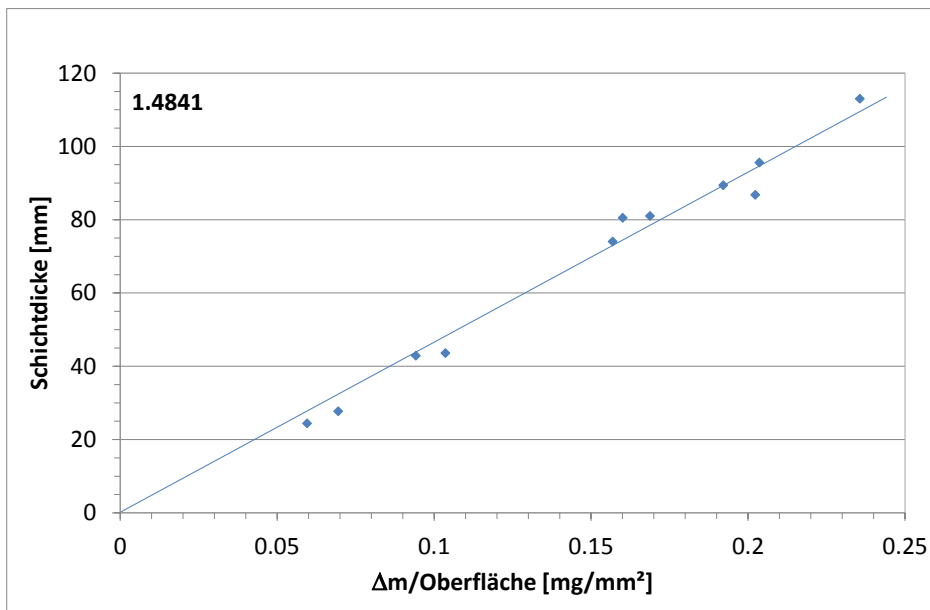


Bild 24: Erzielte Diffusionsschichtdicken vs. Massenänderung der Proben für den Werkstoff 1.4841

Querschliffaufnahmen resultierender Beschichtungen der beiden Werkstoffe sind in **Bild 25** und **Bild 26** dargestellt. Je nach verwendeter Probenform und vor allem dem Al-Gehalt im Pulver bilden sich Beschichtungen mit unterschiedlichen Anteilen an $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ und $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ aus, wobei sich letztere immer im äußeren Bereich der Beschichtung findet sofern sie vorhanden ist. **Bild 25** zeigt zusätzlich exemplarisch ESMA-Linescans durch zwei Beschichtungen, aus welchen die Phasenzusammensetzungen bestimmt wurden.

Zusätzlich zu den bisher genannten Aspekten sind noch einige Besonderheiten der Beschichtungen vor allem im Hinblick auf die durchgeführten weiteren Experimente und deren Ergebnisse zu berücksichtigen. So weisen die Proben im Eckbereich eine deutlich dickere Beschichtung auf als in der Probenmitte (**Bild 27**). Dies liegt daran, dass die Al-Eindiffusion in diesen Bereichen von zwei Seiten erfolgt. Die angegebenen Beschichtungsdicken beziehen sich auf die Messungen in Probenmitte und ohne IDZ. Einige Proben zeigen nach der Beschichtung zwar gleiche Schichtdicken, jedoch unterschiedliche Phasenanteile (**Bild 28**). Dies kann zu einem unterschiedlichen Verhalten der beiden Probenseiten in den nachfolgenden Experimenten führen. Wie in Kapitel 3 beschrieben finden sich bei den 1.4841-3mm-

Proben oxidische Einwülbungen im Ausgangszustand nahe an der Oberfläche. Diese Einwülbungen sind nach der Beschichtung in der Diffusionszone zu finden, was in **Bild 29** dargestellt ist. Je nach Stelle der Probe ist dieses Phänomen mehr oder weniger stark ausgeprägt.

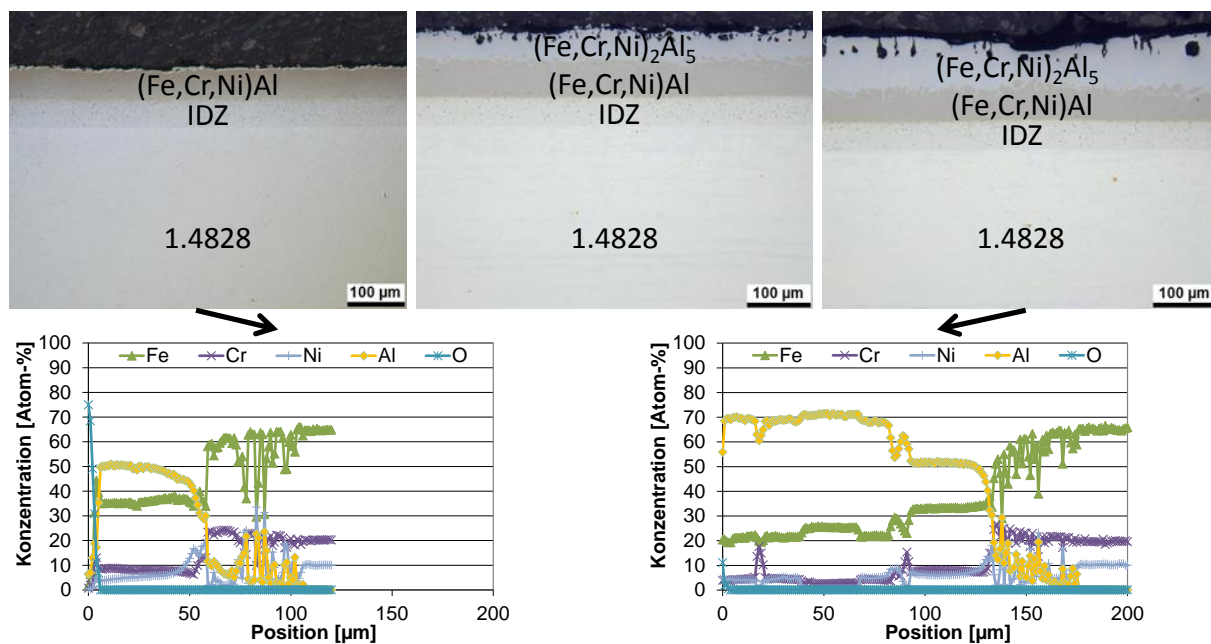


Bild 25: Querschliffaufnahmen resultierender Beschichtungen auf dem Werkstoff 1.4828 mit unterschiedlichen Anteilen an $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ und $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ (oben) sowie Linescans zur Ermittlung der Phasenzusammensetzung (unten)

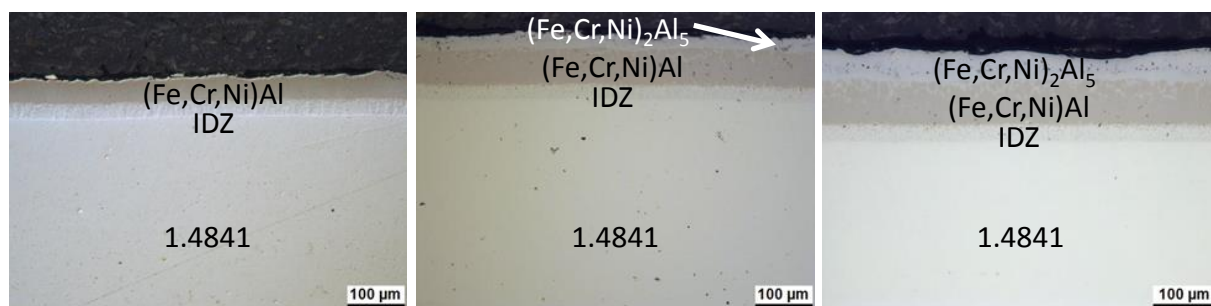


Bild 26: Querschliffaufnahmen resultierender Beschichtungen auf dem Werkstoff 1.4841 mit unterschiedlichen Anteilen an $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ und $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$

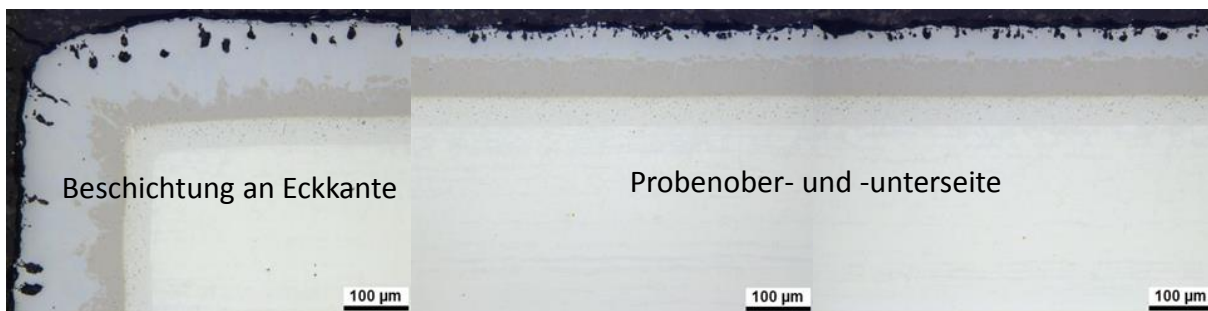


Bild 27: Querschliffaufnahmen einer thermozyklischen Probe nach Beschichtung; Die Probenober- und -unterseite zeigt gleichen Schichtaufbau und Schichtdicken; an der Eckkante erfolgt die Diffusion jedoch von zwei Seiten, was dort zu deutlich dickeren Beschichtungen führt → angegebene Dicken beziehen sich auf Probenmitten

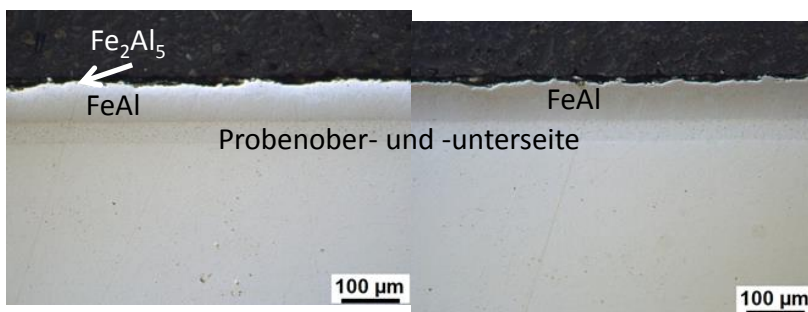


Bild 28: Querschliffaufnahmen einer Probe mit unterschiedlichen Phasenanteilen an $(\text{Fe,Cr,Ni})\text{Al}$ und $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ auf Probenober- und -unterseite aber gleicher Schichtdicke

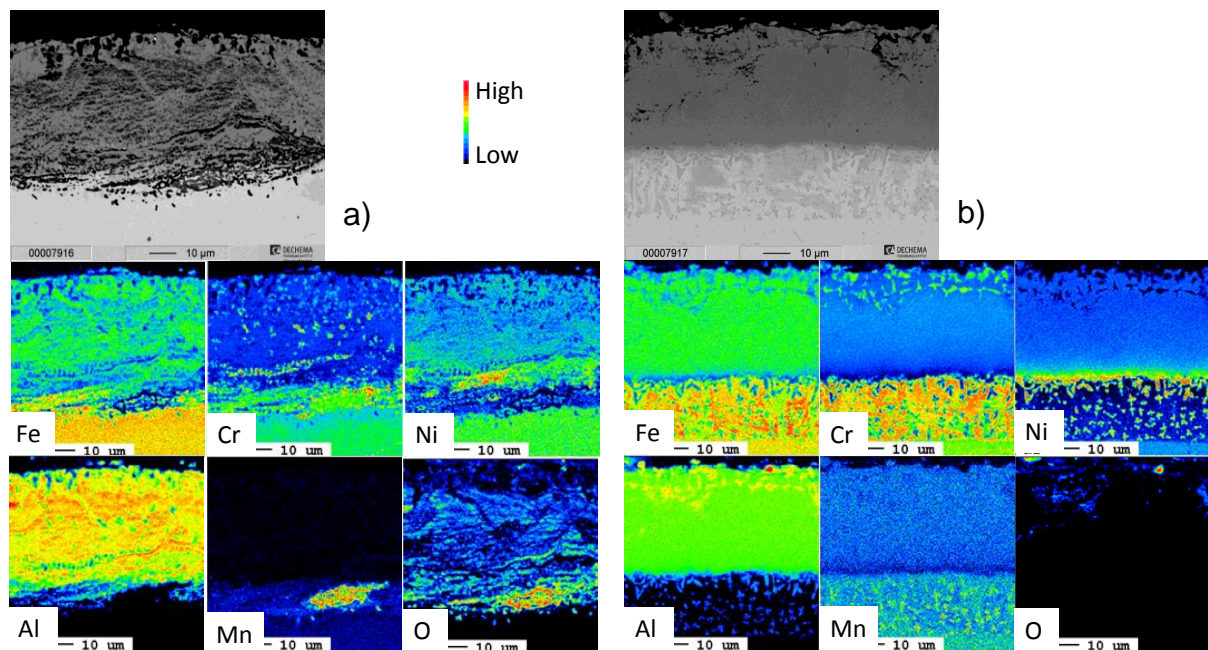


Bild 29: ESMA-Querschliffaufnahmen (BSE) und zugehörige Elementverteilungsbilder einer 1.4841-3mm-Probe mit viel (a) und wenigen (b) oxidischen Einwalmungen; die Beschichtung ist um die Einwalmungen herumgewachsen.

5.6 Ergebnisse - Slurryverfahren

Analog zu den Laborproben wurde Glasperlenstrahlen als Vorbehandlung für die Feldversuchsproben gewählt. Die Aufbringung des Schlickers erfolgte im Sprühverfahren (Anker und Außenseiten der Rohre). Der Sprühvorgang erfolgte dreimal mit zwischenzeitlichem Trocknungsvorgang. Der verwendete Schlicker besteht aus Polyvinylalkohol, Wasser und Al-Partikeln mit einer Korngröße von 5-20 µm, welches von der Metal Powder Solutions GmbH zur Verfügung gestellt wurde. Für die Beschichtung der Innenseiten der Rohre wurde der Schlicker geschüttet und das Rohr fortwährend gedreht.

Die Wärmebehandlung (1 h bei 1000 °C, analog zum Pulverpacken) der Anker erfolgte in einem Rohrofen mit Ar als Inertgas. Aufgrund der Abmessungen der Rohre mussten diese in einem Kammerofen ohne Schutzgasatmosphäre wärmebehandelt werden. Um den Erfolg der Beschichtung abzuschätzen wurden die verwendeten Legierungen in Vorversuchen untersucht (s. **Bild 30**). Das austenitische Material 1.4841 zeigte überwiegend durchgehende Beschichtungsbereiche, aber auch Abschnitte mit nur lokaler oder keiner Beschichtung. Die Nickelbasislegierungen zeigten durchgängige Beschichtungen.

Die Ergebnisse der Feldversuchsproben nach Beschichtung sind in **Bild 31** bis **Bild 34** dargestellt. Die Anker (Werkstoff 1.4841, Durchmesser 7,5 mm) der Firma Feuerungsbau aus Bayern FAB GmbH & Co. KG für Feuerfestauskleidung in einem Zementwerk zeigen sowohl nach Aufbringung des Schlickers (**Bild 31a**) als auch nach der Wärmebehandlung in Ar-Atmosphäre (nach Diffusion) (**Bild 31b**) eine durchgängige Beschichtung. Querschliffe, welche im Abstand von jeweils ca. 2 cm an einem Ankerarm entnommen wurden zeigen ebenfalls durchgängige Beschichtungen mit Schichtdicken zwischen ca. 60-120 μm (**Bild 31c**). Bei dickeren Beschichtungen bildet sich ähnlich zu den packzementierten Laborproben vermehrt die aluminiumreiche $(\text{Fe,Cr,Ni})_2\text{Al}_5$ -Phase im äußeren Rand der Beschichtung aus.

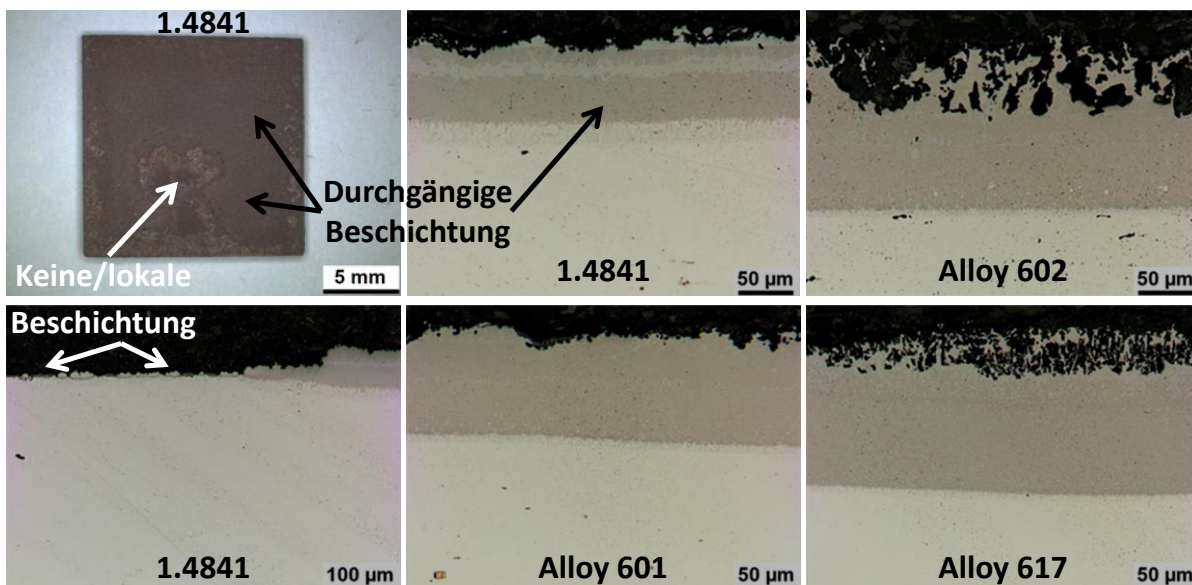


Bild 30: Querschliffaufnahmen der Vorversuchsproben der Firma MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG zur Ermittlung der Beschichtbarkeit der Legierungen mittels Slurryverfahren an Luft

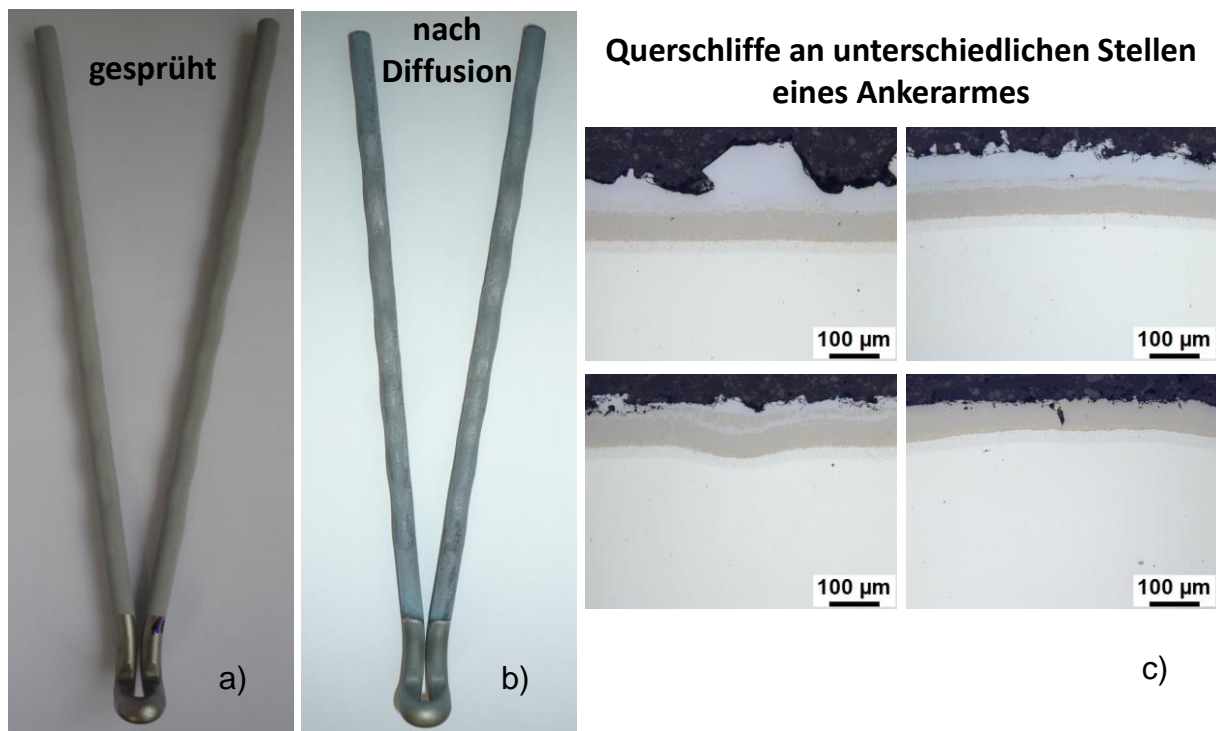


Bild 31: Anker (Werkstoff 1.4841) der Firma Feuerungsbau aus Bayern FAB GmbH & Co. KG für Feuerfestauskleidung in einem Zementwerk nach Aufbringung des Schlickers (a) nach der Wärmebehandlung in Ar-Atmosphäre (b) und Querschliffaufnahmen an verschiedenen Stellen eines Ankerarmes

Bild 32 zeigt das Abgasführungsrohr aus dem Werkstoff 1.4841 der Firma Honeywell Elster GmbH nach der Wärmebehandlung an Luft. Im Bereich des Auslasses auf der Innenrohrseite (**Bild 32a**) ist die Beschichtung nicht optimal aufgrund Nasenbildung des Schlickers während der Beschichtung mittels Schüttung des Schlickers. **Bild 32b** zeigt den Bereich welcher abgeklebt war für spätere Anschweißung des Rohres an die Halterung – auch dieser Bereich ist nicht optimal beschichtet. Insgesamt ist das Rohr überwiegend durchgängig beschichtet inklusive Schweißnaht (**Bild 32c**), es zeigt jedoch auch lokal unbeschichtete Bereiche, was aufgrund der durchgeführten Vorversuche (s. **Bild 30**) zu erwarten war.

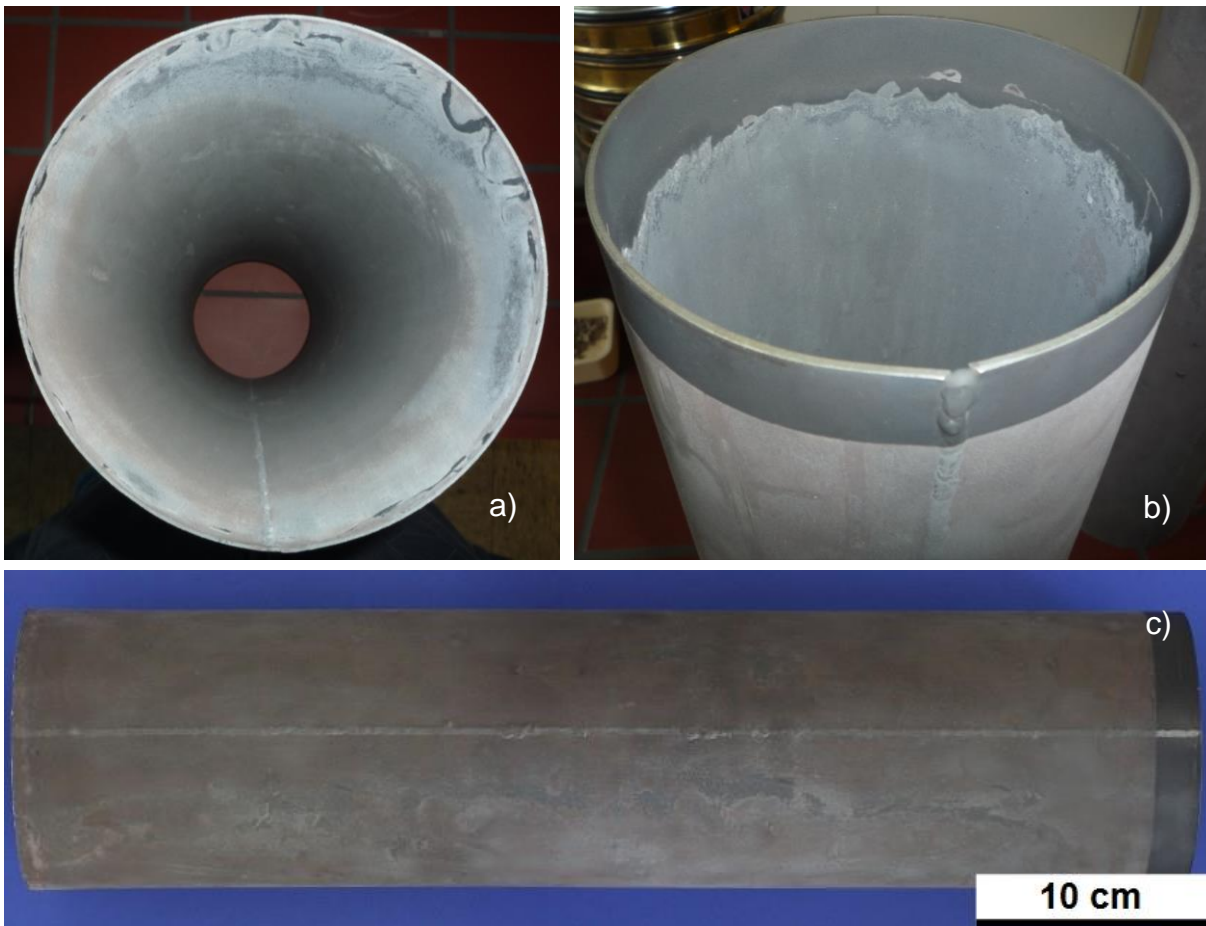


Bild 32: Abgasführungsrohr (Werkstoff 1.4841) der Firma Honeywell Elster GmbH nach der Wärmebehandlung an Luft; im Bereich des Auslasses (a) ist die Beschichtung nicht optimal aufgrund Nasenbildung des Slurrys während der Beschichtung; b) zeigt den Bereich welcher abgeklebt war für spätere Anschweißung; das Rohr ist überwiegend durchgängig beschichtet inklusive Schweißnaht, zeigt jedoch lokal unbeschichtete Bereiche c)

In **Bild 33** sind die Flammrohre der Firma MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG nach Aufbringung des Schlickers (**Bild 33a**) und nach der Wärmebehandlung (**Bild 33b**), jeweils in der Außenansicht dargestellt. Alle Rohre zeigen äußerlich überwiegend eine durchgehende Beschichtung, nur vereinzelt sind unbeschichtete Bereiche zu vermuten. Das heißt, dass die Beschichtung an Luft auch an großen Bauteilen mittels Slurryverfahren funktioniert. Das austenitische Rohr zeigt nach der Diffusionsbeschichtung eine rötliche Färbung, was auf schnell auswärts diffundiertes Eisen in der Beschichtung hinweist. In **Bild 34a** sind die zugehörigen Innenbeschichtungen derselben Flammrohre nach Aufbringung mittels Schüttung des Schlickers gezeigt. Es ist eine durchgängige Bedeckung der Oberfläche erkennbar. Nach der Wärmebehandlung kam es bei zwei Proben zu einer

Schichtablösung im Bereich der Wölbung (beispielhaft **Bild 34b**), bei den anderen Proben nicht (beispielhaft **Bild 34c**). Dies ist vermutlich auf unterschiedliche Dicke des Schlickers in diesen Bereichen zurückzuführen, was beim Aufheizen aufgrund der Kombination aus Schwerkraft, Haftung und Viskosität des Schlickers zum Teil zur Ablösung des Schlickers führte. Insgesamt zeigen die Rohre an beiden Enden bereits eine deutlich bessere Beschichtung mit keinen oder nur wenig Fehlstellen im Vergleich zu den ersten Versuchen an den Rohren der Firma Honeywell Elster GmbH. Dies ist im Wesentlichen auf eine verfeinerte Schütttechnik, genaueres Abkleben und Anpassung der Drehgeschwindigkeit der Rohre zurückzuführen. Prinzipiell ist durch eine geeignete Prozessführung auch eine durchgehende Beschichtung im Bereich der Wölbungen möglich, was zum Teil schon gelang. Die entscheidenden Parameter sind jedoch jeweils für den verwendeten Schlicker und die Probenform zu optimieren.

Die Proben wurden zu den jeweiligen Firmen zurückgesendet und von diesen für die Felduntersuchungen eingebaut.

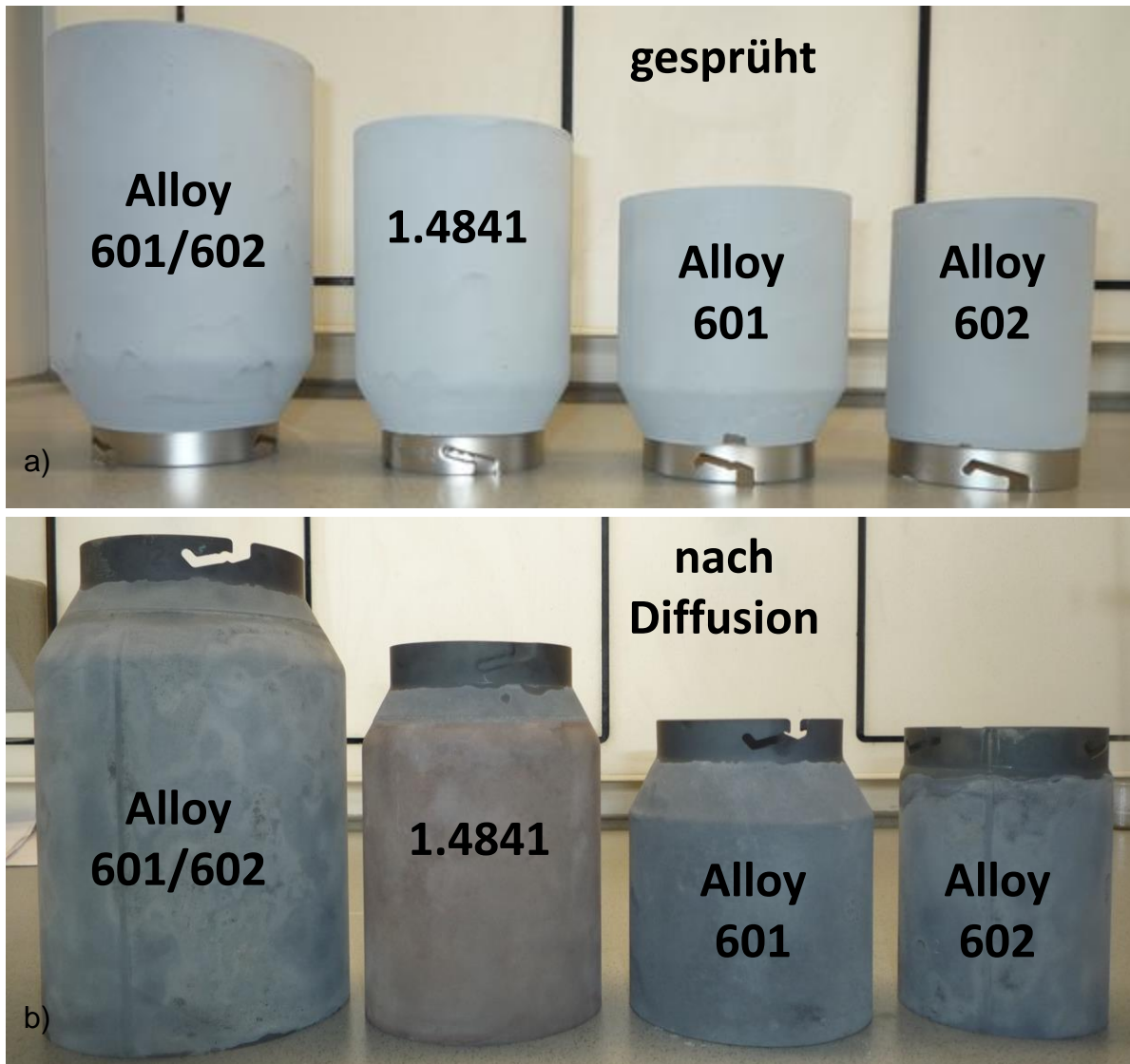


Bild 33: Flammrohre der Firma MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG nach Aufbringung des Schlickers (a) und nach der Wärmebehandlung (b); das austenitische Rohr zeigt nach der Diffusionsbeschichtung eine rötliche Färbung, was auf schnell auswärts diffundiertes Eisen in der Beschichtung hinweist

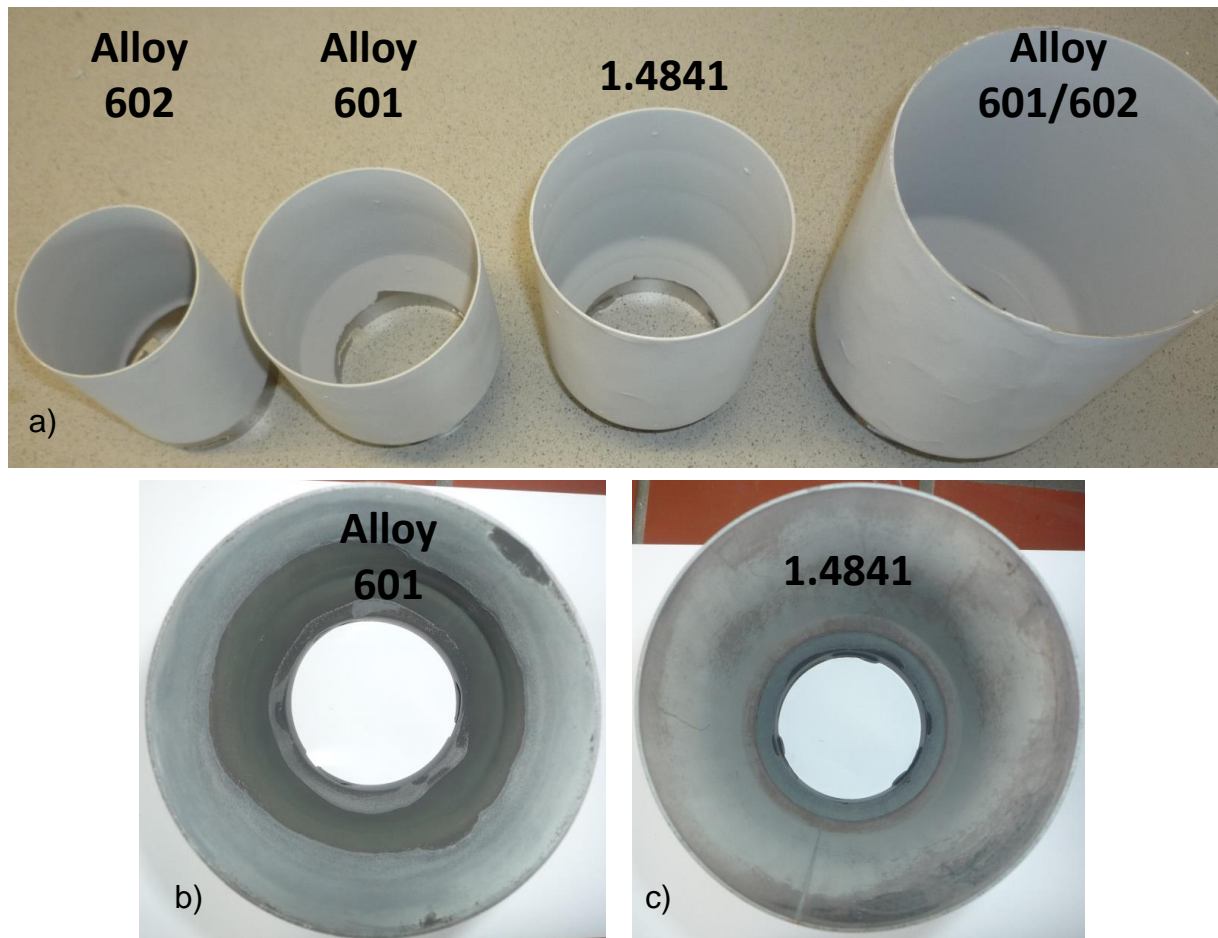


Bild 34: Innenbeschichtung der Flammrohre der Firma MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG nach Aufbringung des Schlickers (a) und nach der Wärmebehandlung bei welcher es zum Teil zu einer Schichtablösung im Bereich der Wölbung kam (b) und zum Teil nicht (c)

6. Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

6.1 Isotherme Versuche an Luft

6.1.1 Beschreibung der Experimente

Für die isothermen Versuche an Luft wurden die Proben (s. **Tabelle 6** Probengeometrie s. Kap. 3) in einem Kammerofen bei 1000°C ausgelagert. Die Proben wurden an Keramikstäbchen in separaten, geschlitzten Tiegeln aufgehängt. Die Probenentnahme erfolgte im Falle der beschichteten Proben nach 40, 200 und 1000 h. Von diesen Proben wurden jeweils Querschliffe angefertigt um die Eindiffusion des Aluminiums nachvollziehen zu können. Außerdem wurde ein Querschliff des Ausgangszustands untersucht um die Ausgangsschichtdicken zu erhalten. Von den unbeschichteten Proben wurden Querschliffe nach 1000 h erstellt. Zusätzlich wurde von allen Proben der Verlauf der Massenänderung dokumentiert.

Tabelle 6: Isotherm in Luft bei 1000°C ausgelagerte Proben

Probennummer (DFI) F669_	Auslagerungs- dauer (h)	Werkstoff	Blechstärke (mm)	Ausgangs- schichtdicke ohne IDZ (μm)	Ausgangs- dicke IDZ (μm)
200	0	1.4828	1	115	47
201	40	1.4828	1	115	47
202	200	1.4828	1	115	47
203	1000	1.4828	1	115	47
208	0	1.4828	3	127	44
209	40	1.4828	3	127	44
210	200	1.4828	3	127	44
211	1000	1.4828	3	127	44
216	0	1.4841	1	89	24
217	40	1.4841	1	89	24
218	200	1.4841	1	89	24
219	1000	1.4841	1	89	24
223	0	1.4841	3	87	28
220	40	1.4841	3	87	28
221	200	1.4841	3	87	28
222	1000	1.4841	3	87	28
235	0	1.4828	1	35	49
232	40	1.4828	1	35	49
233	200	1.4828	1	35	49
234	1000	1.4828	1	35	49
237	0	1.4828	3	36	50
236	40	1.4828	3	36	50
238	200	1.4828	3	36	50
239	1000	1.4828	3	36	50
242	0	1.4841	1	36	22
240	40	1.4841	1	36	22
241	200	1.4841	1	36	22
243	1000	1.4841	1	36	22
247	0	1.4841	3	28	29
244	40	1.4841	3	28	29
245	200	1.4841	3	28	29
246	1000	1.4841	3	28	29
264	1000	1.4828	1	-	-
265	1000	1.4828	3	-	-
266	1000	1.4841	1	-	-
267	1000	1.4841	3	-	-

6.1.2 Ergebnisse der isothermen Oxidation in Luft

Die Massenänderungskurven für die beiden Werkstoffe sind in **Bild 35** dargestellt.

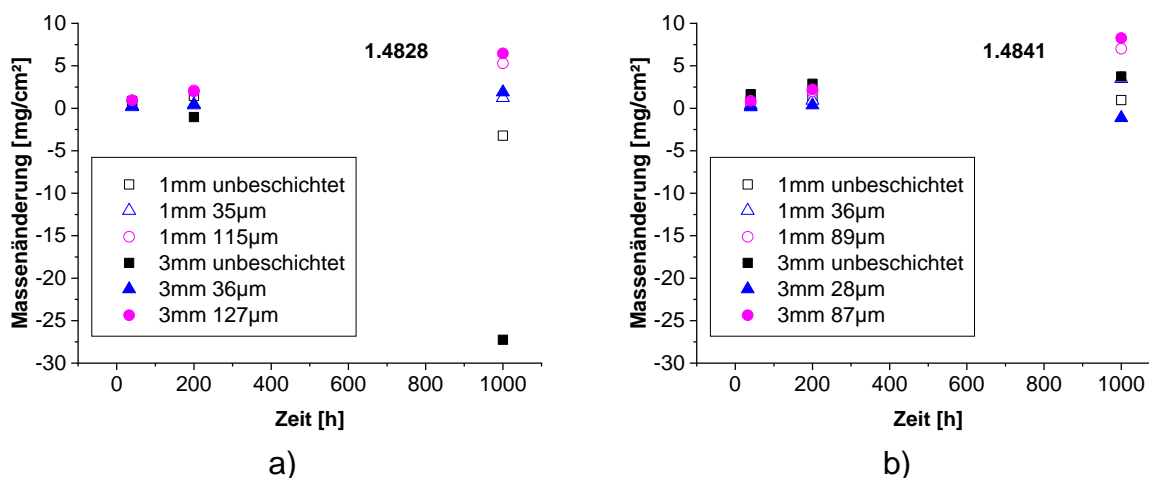


Bild 35: Massenänderungskurven für die Werkstoffe 1.4828 (a) und 1.4841 (b) bei isothermer Auslagerung an Luft bei 1000°C

Unbeschichtet zeigt der Werkstoff 1.4828 einen Massenverlust, welcher im Falle der 3mm-Proben nach 1000 h sehr stark ausfällt. Die beschichteten Proben zeigen eine leichte Massenzunahme, was auf langsames Oxidschichtwachstum hinweist. Der Werkstoff 1.4841 zeigt auch im unbeschichteten Zustand nur eine leichte Massenzunahme, das heißt, dass zumindest für diesen Zeitraum und in Luftatmosphäre eine Beschichtung bezüglich der Massenänderung keinen nennenswerten Vorteil bietet.

Anhand der metallographischen Schlitze der Proben und der daran durchgeführten Mikroanalysen können noch weitere Schlussfolgerungen gezogen werden. So zeigt der Werkstoff 1.4828 großflächige Abplatzungen und die Ausbildung einer dicken, mehrlagige nicht fest haftenden Oxidschicht (**Bild 36**). Aus den Konzentrationsprofilen folgt, dass die oberste Schicht aus Fe_2O_3 besteht. Darunter befindet sich ein Mischoxid vom Typ $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ oder vom Typ eines Spinells (Fe_2CrO_4). An der Grenze zum Grundwerkstoff entspricht die Zusammensetzung dem Chromoxid Cr_2O_3 . Unter der Oxidschicht ist ein oxidativer Angriff als durchgehende Zone und entlang der Korngrenzen zu erkennen. Wie aus den Konzentrationsprofilen abzulesen ist, wird bei dieser inneren Oxidation das Silizium selektiv oxidiert. Die Tiefe dieser Zone innerer Oxidation beträgt nach 1000 h ca. $60 \mu\text{m}/\text{Seite}$. Die Bildung des Eisenoxids und des Mischoxids an der Probenoberfläche weist darauf hin, dass die darunter liegende Chromoxidschicht

nicht schützend ist. Das Konzentrationsprofil des Chroms im Grundwerkstoff zeigt, dass Chrom dort nur sehr geringfügig verarmt ist. Dies lässt sich so interpretieren, dass alle Elemente des Grundwerkstoffs bei der Oxidation gleichmäßig verbraucht werden. Insgesamt zeigt der Werkstoff durch die Oxidation einen Dickenverlust von ungefähr 90-130µm nach 1000 h ($\approx 55 \mu\text{m}/\text{Seite}$).

Der Werkstoff 1.4841 (**Bild 37**) zeigt kleinflächigere Abplatzungen und die Ausbildung einer dünnen Oxideckschicht, welche von einem zerklüfteten offensichtlich leicht abplatzenden Oxid bedeckt ist. Aus den gemessenen Konzentrationen folgt, dass die Deckschicht aus Cr_2O_3 besteht und das darüber befindliche Oxid wahrscheinlich der Spinell Fe_2CrO_4 ist. Die Chromoxidschicht hat den Grundwerkstoff innerhalb der Versuchsdauer vor der Oxidation der Legierungselemente Fe und Ni geschützt hat. Allerdings ist der Sauerstoffpartialdruck unter der Chromoxidschicht noch hoch genug, so dass sich das stabilere Siliziumoxid als inneres Oxid entlang der Korngrenzen gebildet hat. Die selektive Oxidation des Siliziums ist typisch für diesen Werkstoff [27]. Die Bildung und Ausheilung dieser Chromoxidschicht, führt zu der Chromverarmungszone von ca. 100 µm. Der Dickenverlust beträgt ungefähr 23-33 µm nach 1000 h ($\approx 28 \mu\text{m}/\text{Seite}$) plus eine stark geschädigte Zone von ca. 93 µm/Seite. Die Massenänderungskurven sind somit nur bedingt aussagekräftig.

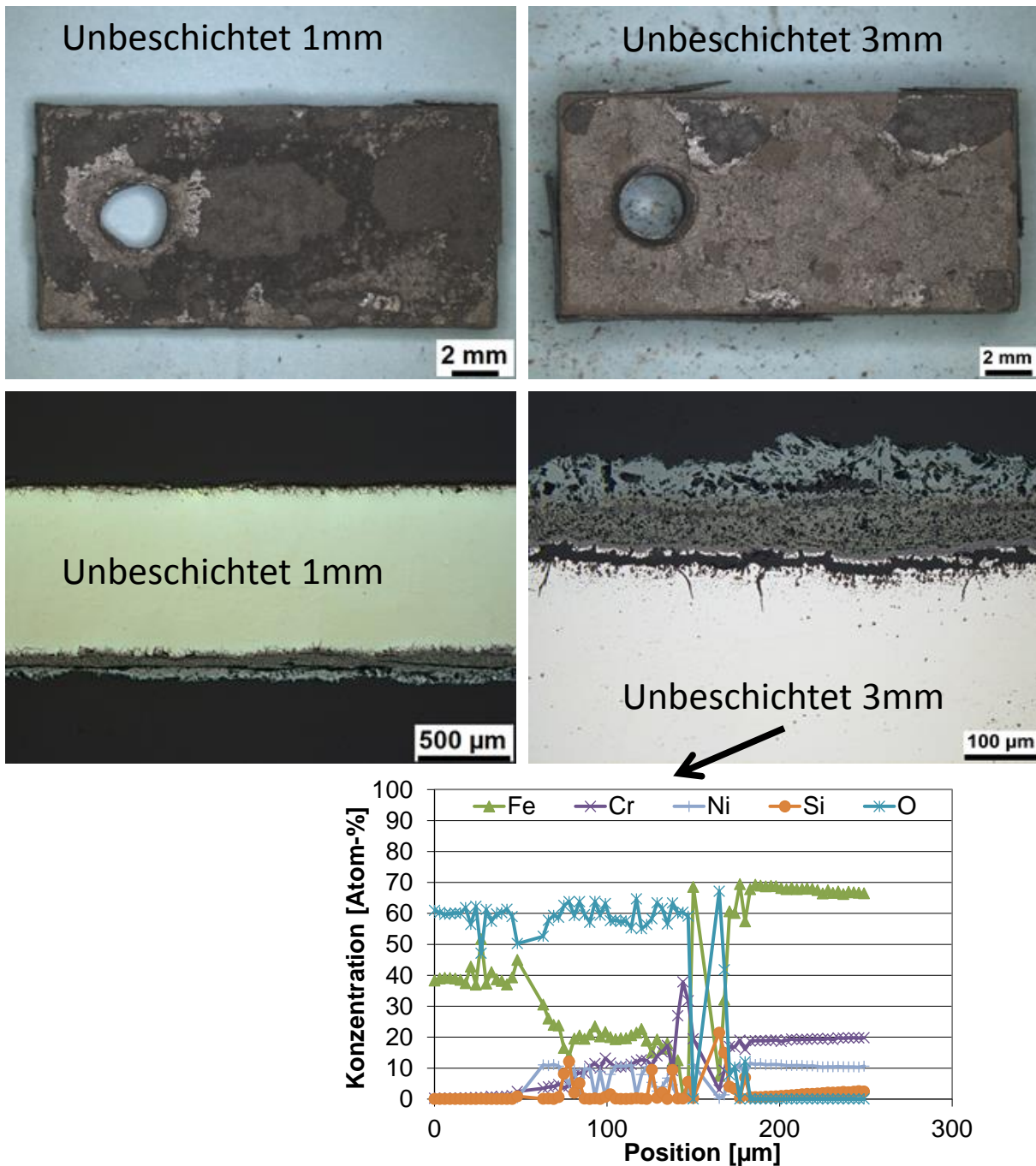


Bild 36: Aufnahmen unbeschichteter Proben des Werkstoffs 1.4828 nach Auslagerung bei 1000°C für 1000 h sowie ein Linescan mit der Elementverteilung (3mm-Probe)

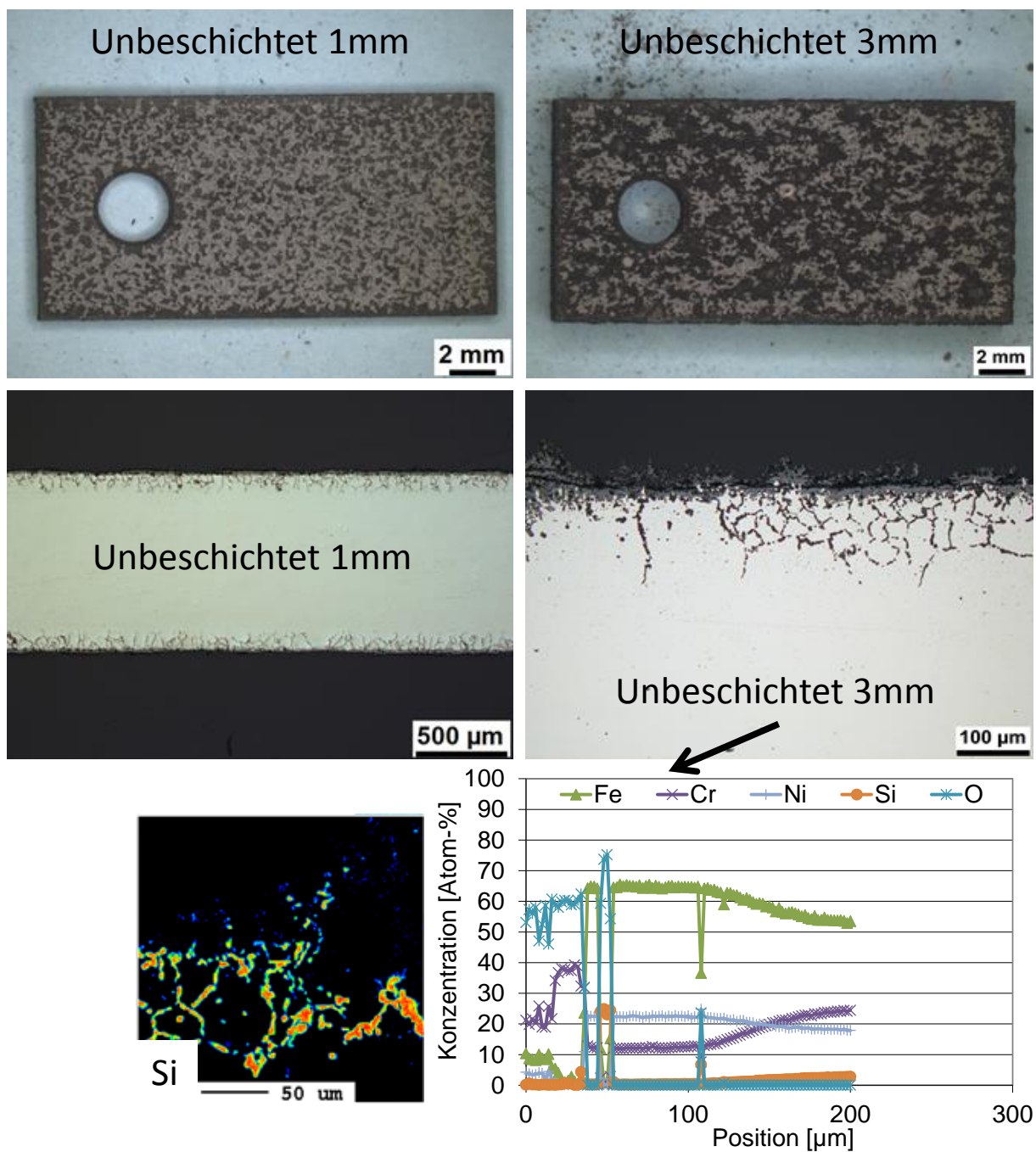


Bild 37: Aufnahmen unbeschichteter Proben des Werkstoffs 1.4841 nach Auslagerung bei 1000°C für 1000 h; zudem ein Linescan mit der Elementverteilung (3mm-Probe) sowie das zugehörige Elementverteilungsbild für Si.

Für die beschichteten Proben lässt sich die Eindringtiefe des Aluminiums und damit die Dicke der IDZ gut mittels mikroskopischer Aufnahmen ermitteln (**Bild 38** links). Ein Vergleich mit dem zugehörigen Linescan zeigt, dass lediglich der Abfall der Aluminiumkonzentration von ca. 6 auf 0 Atom-% in manchen Fällen nicht erfasst wird. Dies entspricht einem Bereich von ca. 20 μm (**Bild 38** rechts). Die mittels

Mikroskopie ermittelten Werte der IDZ in Abhängigkeit der Zeit und Beschichtungsdicke sind in **Bild 39** dargestellt. Dickere Beschichtungen führen zur Ausbildung einer breiteren IDZ. Dies ist auf die unterschiedlichen Konzentrationsgradienten zurückzuführen. Bei den dünnen 1mm-Blechen sind beim Werkstoff 1.4828 weniger Messwerte aufgeführt. Dies liegt daran, dass bei diesem Werkstoff die Al-Eindiffusion sehr schnell verläuft und nach relativ kurzen Zeiten über dem gesamten Querschnitt der Probe Aluminium nachzuweisen ist. Ansonsten führen ähnliche Schichtdicken auch zu ähnlichen Eindringtiefen des Al bei den 1mm- und 3mm-Blechen. Der Werkstoff 1.4841 zeigt deutlich geringere Al-Eindiffusion als der Werkstoff 1.4828, was auf die unterschiedliche chemische Zusammensetzung und daraus resultierend unterschiedliche Diffusionsgeschwindigkeiten zurückzuführen ist. Die 89 μm -Linie ist gestrichelt dargestellt, da es bei diesen Proben zu sehr starker Kirkendallporenbildung und Schichtablösung kam. Dadurch wurde weniger Al nachgeliefert und der Verlauf dieser Kurve ist nicht als repräsentativ zu erachten.

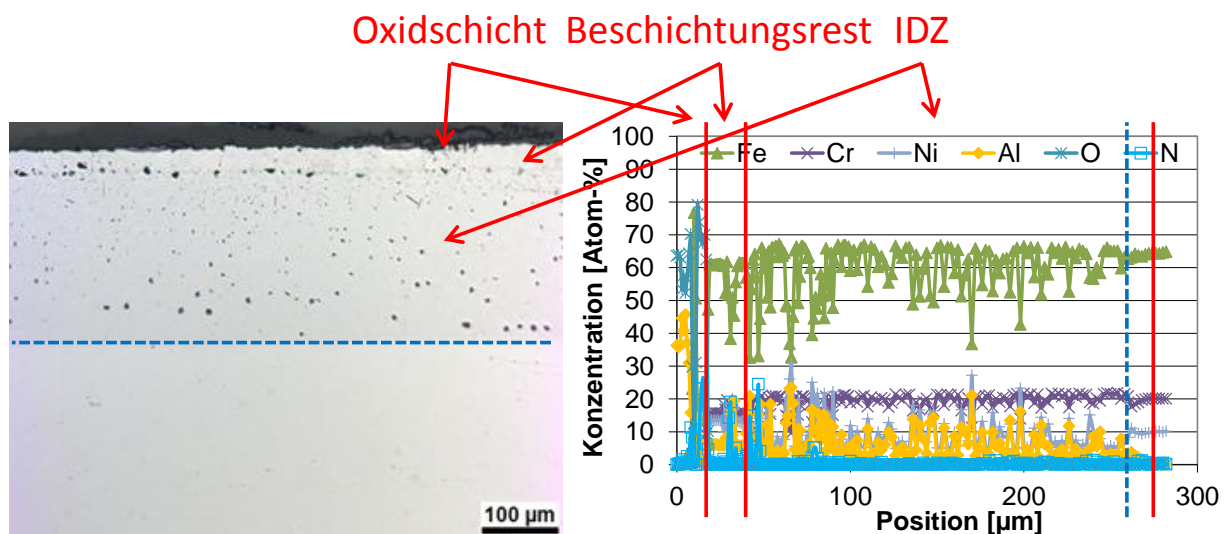


Bild 38: Die Eindringtiefe des Aluminiums und damit die Dicke der IDZ ist sehr gut optisch mittels mikroskopischer Querschliffaufnahmen zu ermitteln (links). Maximal der Abfall von ca. 6 auf 0 Atom-%, welcher in einem Bereich bis ca. 20 μm liegt wird mit dieser Methode nicht erfasst. Dies entspricht dem Bereich der gestrichelten blauen Linie bis zur äußersten rechten, roten Linie im Linescan (rechts).

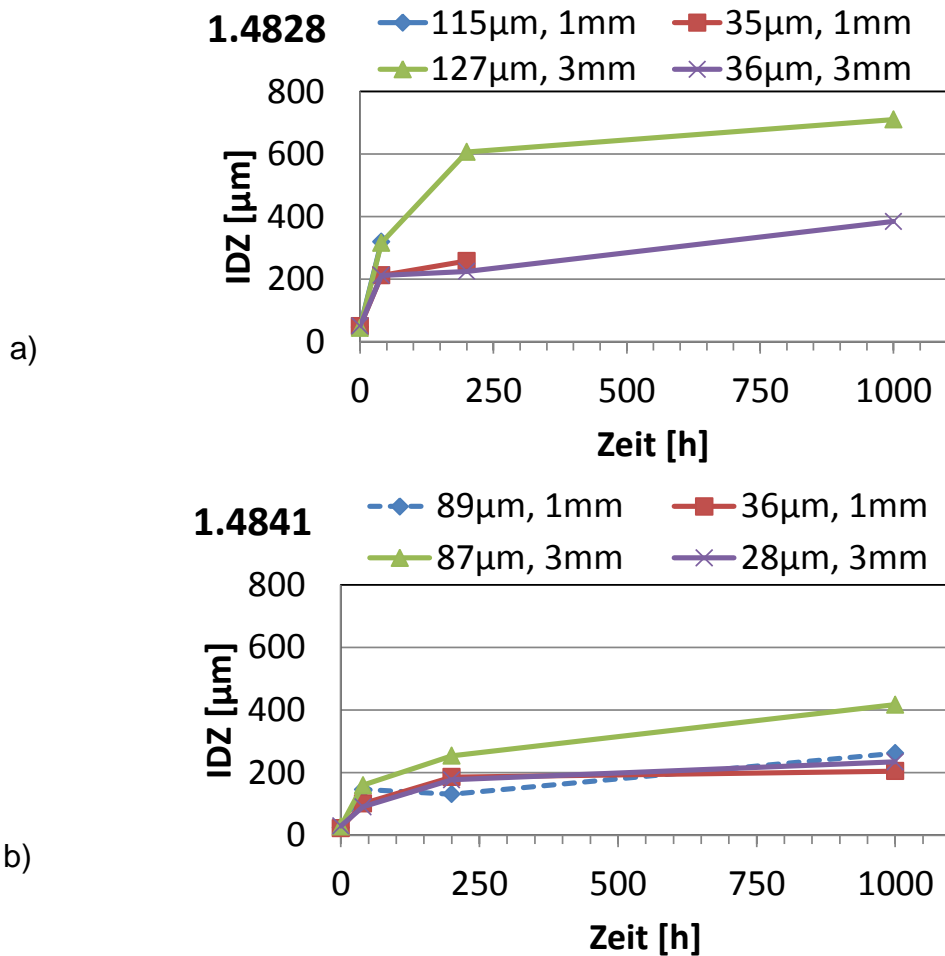


Bild 39: Mit dem Mikroskop ermittelte Dicken der IDZs bezogen auf die Zeit der bei 1000°C an Luft ausgelagerten Proben: a) Werkstoff 1.4828, b) Werkstoff 1.4841 bei verschiedenen Beschichtungsdicken

Lichtmikroskopischen Übersichtsbilder von Querschliffen der 1mm- und 3mm-Proben des Werkstoffes 1.4828 mit der Ausgangsschichtdicke von 35 µm respektive 36 µm zeigt **Bild 40**. Die Veränderung im Gefüge und bei den Phasen durch die Wanderung der Elemente wird im Folgenden exemplarisch für das 3mm-Blech des Werkstoffes 1.4828 beschrieben.

Auf dem 1mm-Blech des Werkstoffes lässt sich bereits nach 40h Kirkendallporenbildung unter der Beschichtung feststellen. Nach 200 h sind die Poren linienhaft unter der Beschichtung angeordnet und teilweise miteinander verbunden. Bei dem 3mm-Blech ist die Porenbilder schwächer ausgeprägt.

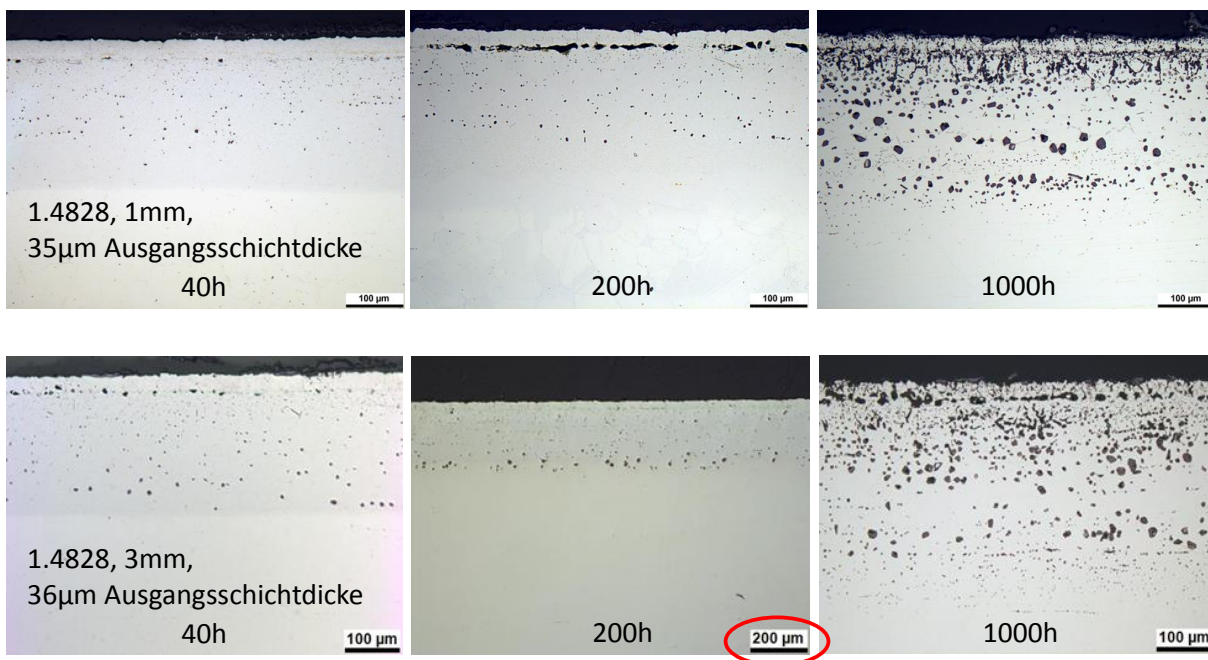


Bild 40: Querschliffaufnahmen isotherm an Luft bei 1000°C ausgelagerter Proben nach 40, 200 und 1000h (von links nach rechts), Werkstoff 1.4828, oben: 1mm-Blech, Ausgangsschichtdicke 35 µm, unten: 3mm-Blech, Ausgangsschichtdicke 36 µm

Die Elementverteilung und die im Tiefenprofil gemessenen Konzentrationen nach 40 h isothermer Oxidation an Luft sind für die 3mm-Probe in **Bild 41** und **Bild 42** gezeigt. Auf der Probe hat sich eine Deckschicht aus Al_2O_3 gebildet, das sich höchstwahrscheinlich bei der Präparation des Schliffes von der Oberfläche abgelöst hat. Die ursprüngliche Diffusionsschicht aus $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ (siehe Bild 14 in Kapitel 5) ist nicht mehr vorhanden. Es ist an der Oberfläche eine Zone zu erkennen, welche zufolge der Elementverteilungsbilder aus einer nickelreicheren Phase besteht, in die die darunter befindliche chromreichere Phase eingelagert ist.

Aus dem Phasendiagramm Bild 15 in Kapitel 5 folgt, dass die nickelreiche Phase der Austenit (γ) und die chromreiche Phase der Ferrit (α) ist. Die Zone des Ferrits reicht bis in eine Tiefe von 260 µm, wo er an den austenitischen Grundwerkstoff grenzt. An dieser Phasengrenze sind ca. 3-% Al im Austenit gelöst. Die Al-Konzentration fällt von hier auf einer Länge von 10 µm auf null ab.

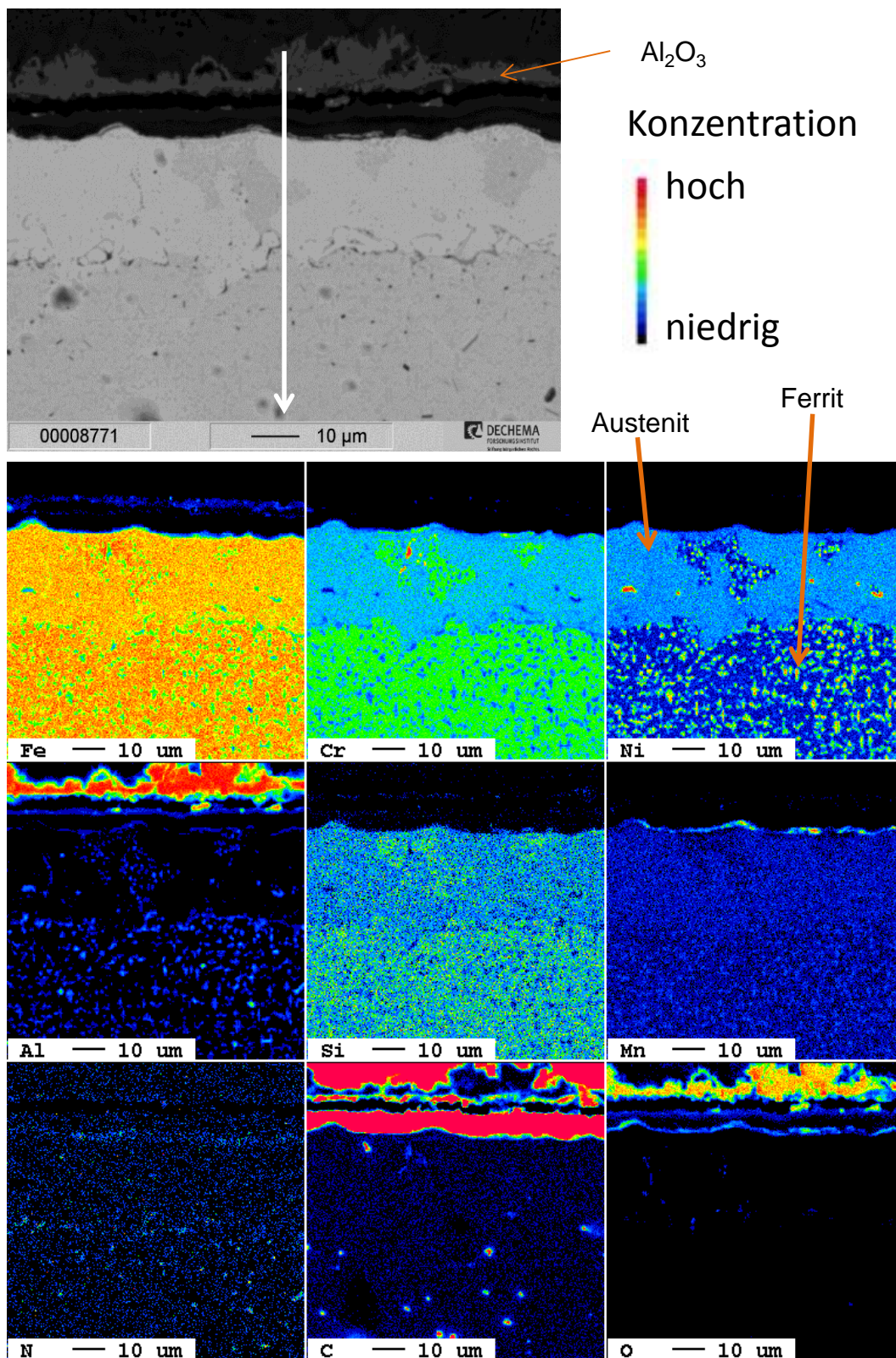


Bild 41: oben: Rückstreuелеktronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 36 μm dicken Diffusionsschicht nach 40 h isothermer Auslagerung an Luft bei 1000 $^{\circ}C$. unten: Elementverteilung

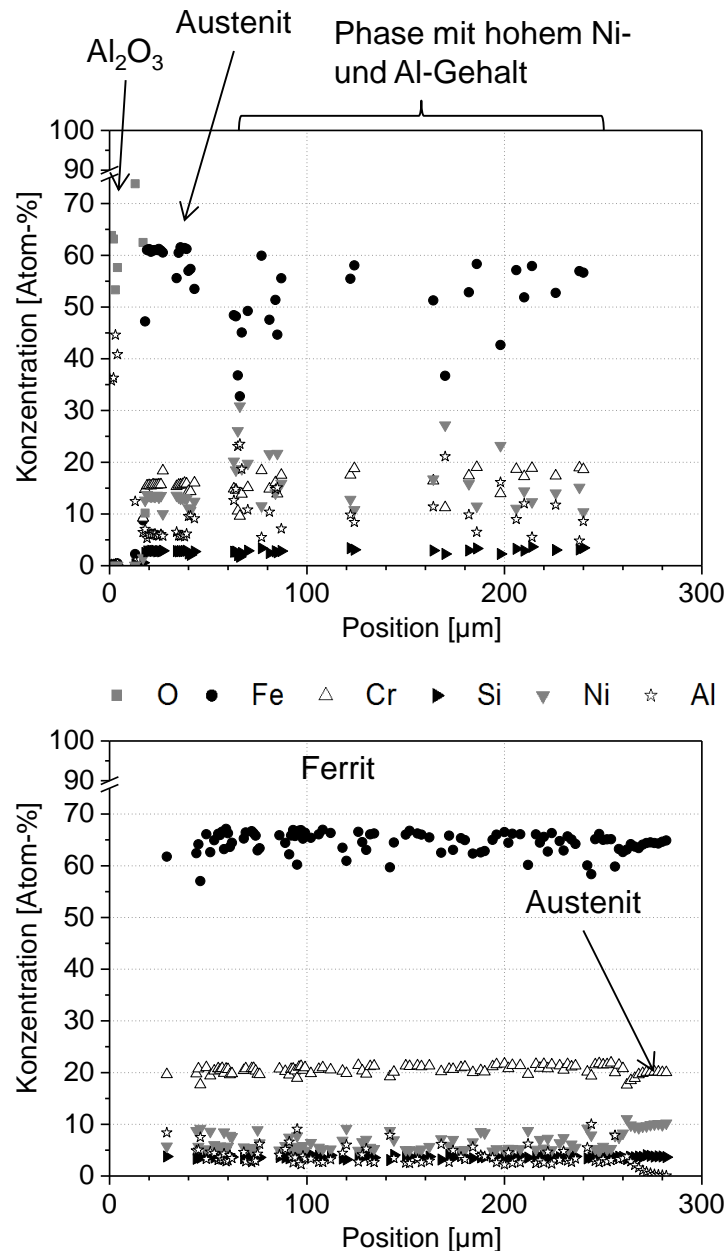


Bild 42: Konzentrationen der verschiedenen Phasen gemessen entlang des Pfeils in **Bild 41**

In den Elementverteilungsbildern ist festzustellen, dass der Ferrit in ein feines Mehrphasengefüge entmischt ist. Es kann sich um eine oder mehrere Phasen handeln. Die ausgeschiedenen Phasen wurden punktwise in dem Tiefenprofil detektiert. Sie enthalten tendenzielle mehr Ni und Al als der Ferrit. Im Randsystem Fe-Al-Ni gibt es eine Mischungslücke zwischen dem Ferrit und seiner Ordnungsphase, dem β -Aluminid, siehe Kapitel 5. Diese Mischungslücke dehnt sich zu tiefen Temperaturen in Richtung hoher Nickelkonzentration aus. Eine entsprechende Mischungslücke ist daher auch in dem Vielstoffsystem, das hier in der IDZ vorliegt, sehr wahrscheinlich.

Der Austenit ist direkt an der Oberfläche und im Probeninneren zu finden. Der oberflächennahe Austenit hat eine niedrigere Cr-Konzentration als der Austenit im Inneren. Wahrscheinlich bewirkt eine Chromverarmung in der Oberflächenzone, dass hier der Austenit stabiler als der Ferrit ist. Im Austenit an der Oberfläche beträgt die Al-Konzentration 5.9 Atom-%. Im Mittel wird im Bereich des Ferrits eine Al-Konzentration von 8.4 Atom-% gemessen. Der Ferrit im Entmischungsgefüge hat eine Al-Konzentration von ca. 3 Atom-% und eine Cr-Konzentration von 20 %.

Wie aus **Bild 43** hervorgeht, ist nach 200 h die Deckschicht aus Al_2O_3 noch vorhanden. Ihre schützende Wirkung hat jedoch nachgelassen, da AlN im Probeninnern detektiert wird. Die Zone des oberflächennahen Austenits hat sich erweitert und die Zone des Ferrits ist schmaler als nach 40 h. Die Al-Konzentration in der oberflächennahen Austenitzone beträgt 4.2 Atom-%. In der darunterliegenden Ferritzone ist die mittlere Al-Konzentration 5.2 Atom-%. Die Eindringtiefe des Al liegt nahe oberhalb 260 μm .

Nach 1000 h ist keine Oxiddeckschicht auf der Probe zu finden, siehe **Bild 44**. In dem Metall ist kein Aluminium mehr gelöst, da es in inneren Al-Nitrid und Al-Oxid gebunden ist, siehe Elementverteilung in **Bild 44** und Konzentrationstiefenprofile in **Bild 45**. Ferrit ist keiner mehr vorhanden. Die metallische Matrix besteht aus Austenit. Die ausgedehnte Chromverarmungszone im Austenit in **Bild 45** macht außerdem deutlich, dass Chrom an der Oberfläche oxidiert wird, aber keine fest haftende Chromoxidschicht entsteht.

Auch in den lichtoptischen Aufnahmen in **Bild 40** ist die Ausscheidung erster Aluminiumnitride nach 200 h und deren Zunahme in Anzahl und Größe mit zunehmender Auslagerungszeit zu erkennen.

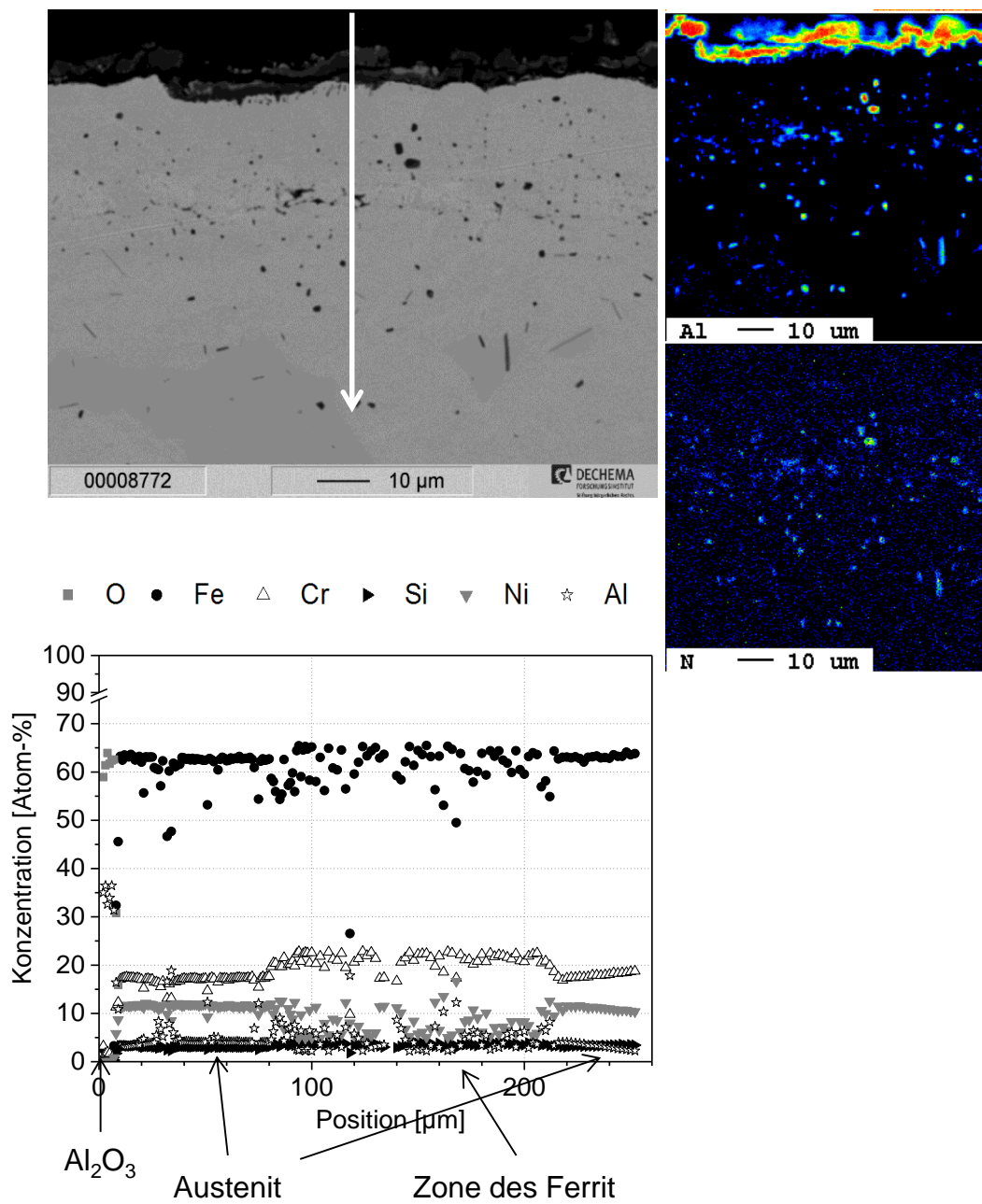


Bild 43: oben: Rückstreuелеktronen-Aufnahme und Verteilungsbilder für Al und N des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 36 μm dicken Diffusionsschicht nach 200 h isothermer Auslagerung an Luft bei 1000 °C. Bedeutung der Farben, siehe **Bild 41** unten: Konzentrationstiefenprofile gemessen entlang des Pfeils

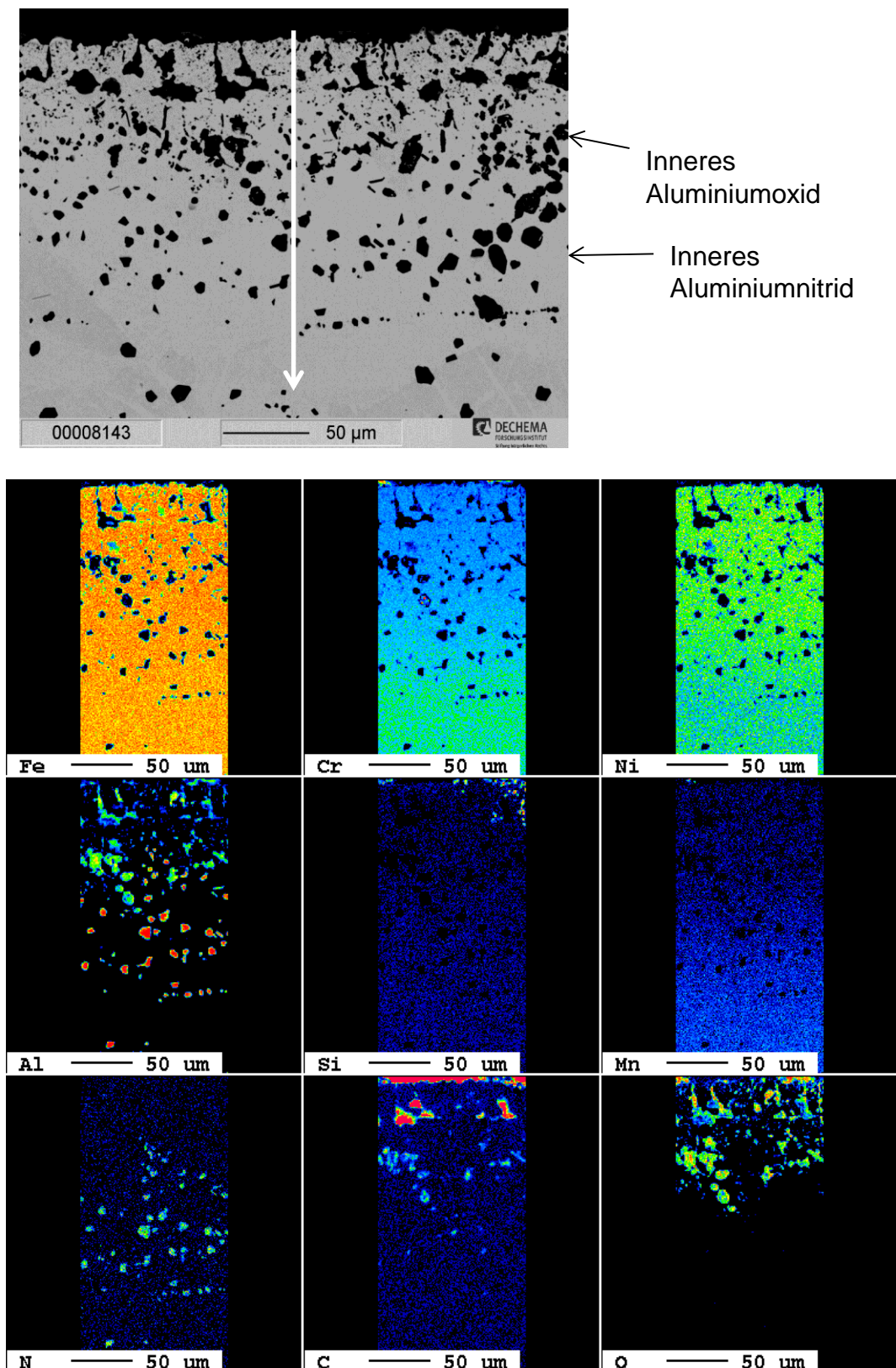


Bild 44: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 36 μm dicken Diffusionsschicht nach 1000 h isothermer Auslagerung an Luft bei 1000 °C, unten: Elementverteilung, Bedeutung der Farben, siehe **Bild 41**

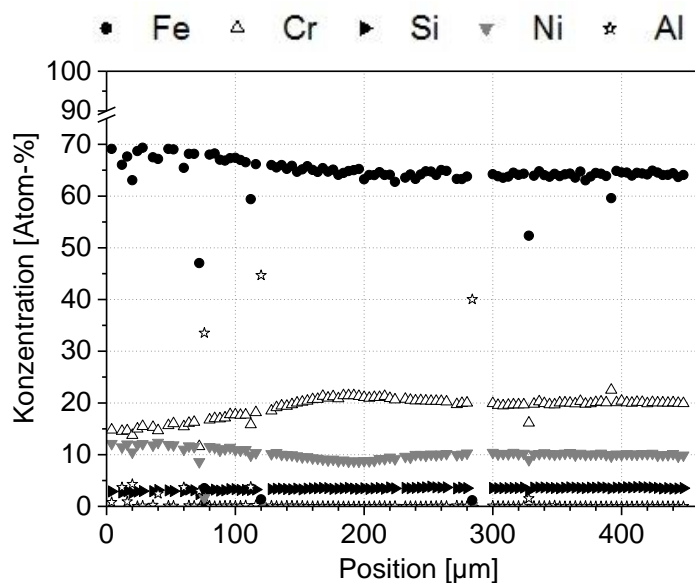


Bild 45: Konzentrationsstiefenprofile gemessen entlang des Pfeils in **Bild 44**

Die lichtoptischen Aufnahmen der 1mm-Proben mit der dickeren Beschichtung von 115 µm zeigt **Bild 46**. Hier ist die Porenbildung schwächer ausgeprägt als bei der dünneren Beschichtung von 35 µm. Die Poren sind nicht miteinander verbunden. Der Werkstoff bildet zudem eine durchgehende Al-Oxidschicht an der Oberfläche aus und es finden sich wenige Nitride. Es ist bis zu der Auslagerungszeit von 1000 h Aluminid im Bereich der ehemaligen Diffusionsschicht vorhanden. Dies belegen die Elementverteilungsbilder in **Bild 47** und die Konzentrationsprofile in **Bild 48**. In dem Aluminid ist jedoch Ni soweit angereichert, dass sich das Konzentrationsverhältnis zwischen Fe und Ni gegenüber der Ausgangsschicht umgekehrt hat. Hier spiegelt sich die höhere Affinität des Ni zu Al wieder.

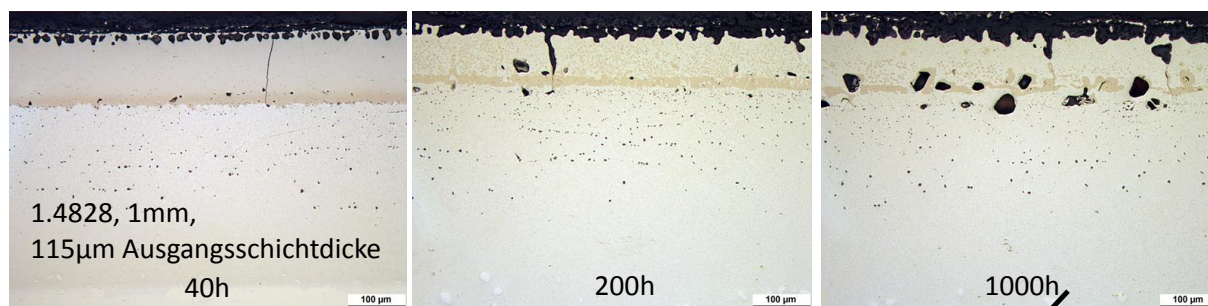


Bild 46: Querschliffaufnahmen isotherm an Luft bei 1000°C ausgelagerter Proben nach 40, 200 und 1000h (von links nach rechts), Werkstoff 1.4828, 1mm-Blech, 115µm-Ausgangsschichtdicke

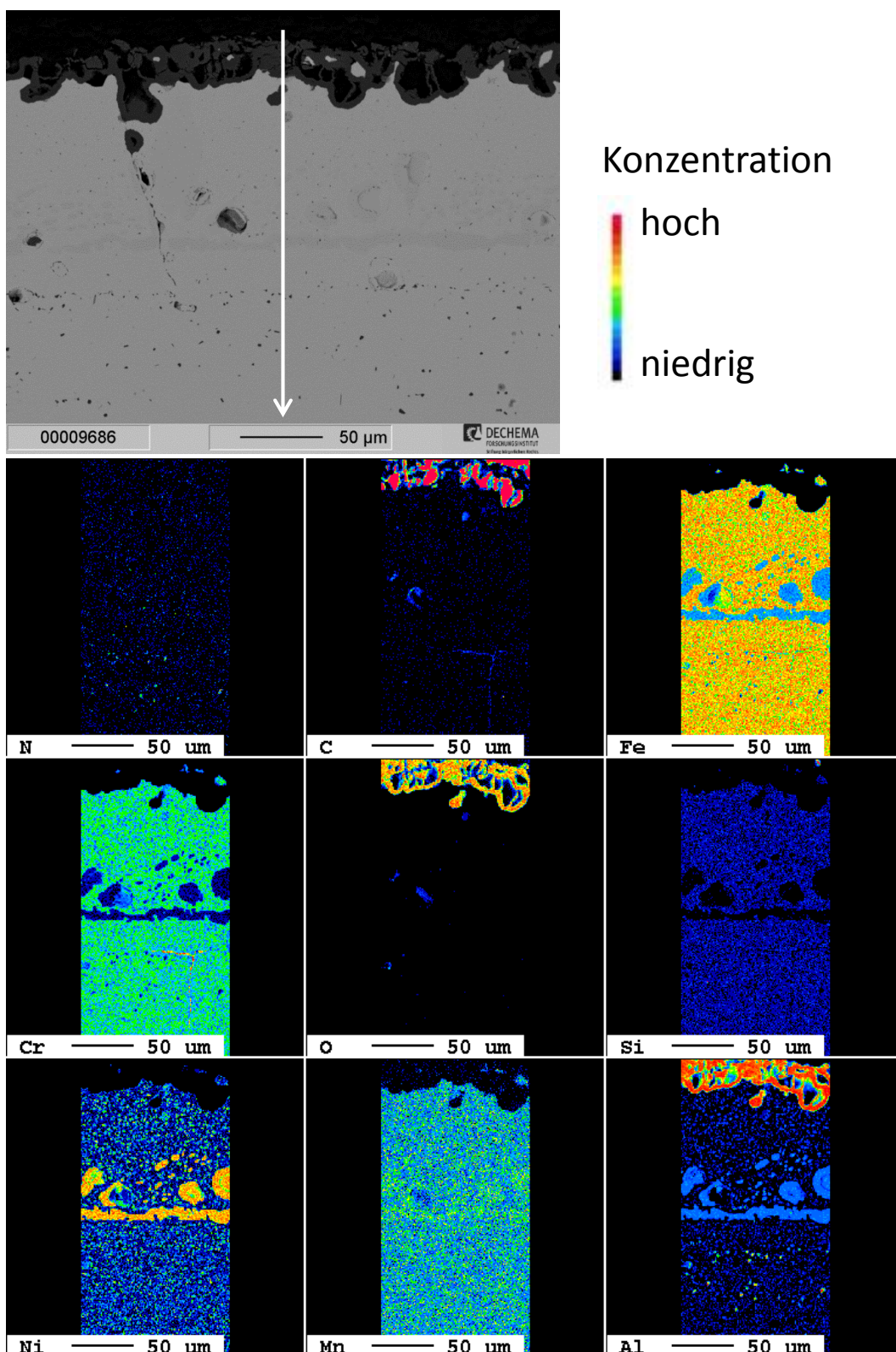


Bild 47: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 115 μm dicken Diffusionsschicht nach 1000 h isothermer Auslagerung an Luft bei 1000 °C, unten: Elementverteilung

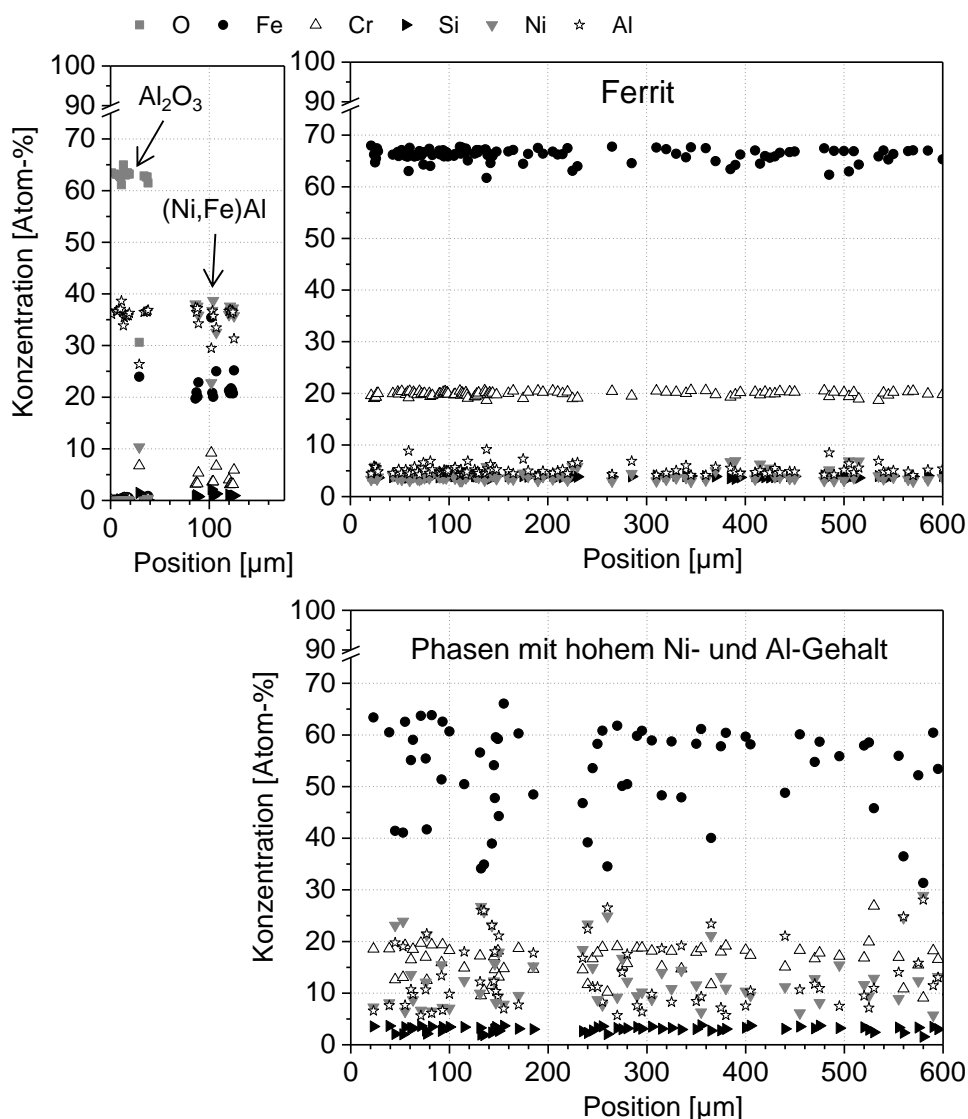


Bild 48: Konzentrationen in den verschiedenen Phasen gemessen entlang des Pfeils in **Bild 47**

Es wird in der gesamten Probe, das heißt bis zu ihrer Mitte bei 500 μm , der Ferrit mit den Entmischungsphasen beobachtet. Die Ferritzone reicht damit tiefer und das Al ist tiefer eindiffundiert als bei der vergleichbaren 3 mm dicken Probe mit der 36 μm dicken Diffusionsschicht. Dies ist verständlich, da der die Diffusion antreibende Al-Konzentrationsgradient in der Probe mit der dickeren Diffusionsschicht größer ist. Die mittlere Aluminiumkonzentration im Ferrit ist in der Probe mit der 115 μm Diffusionsschicht mit 9.4 Atom-% auch wesentlich höher als in der vergleichbaren Probe mit der 36 μm Diffusionsschicht, wo sie 5.2 Atom-% beträgt. Die Al-Konzentration im Ferrit liegt bei 5 Atom-%.

In **Bild 49** sind die lichtoptischen Querschliffaufnahmen der Proben des Werkstoffs 1.4828 mit 1000 h Auslagerungszeit für beide Blechdicken und unterschiedliche Diffusionsschichtdicken gegenübergestellt.

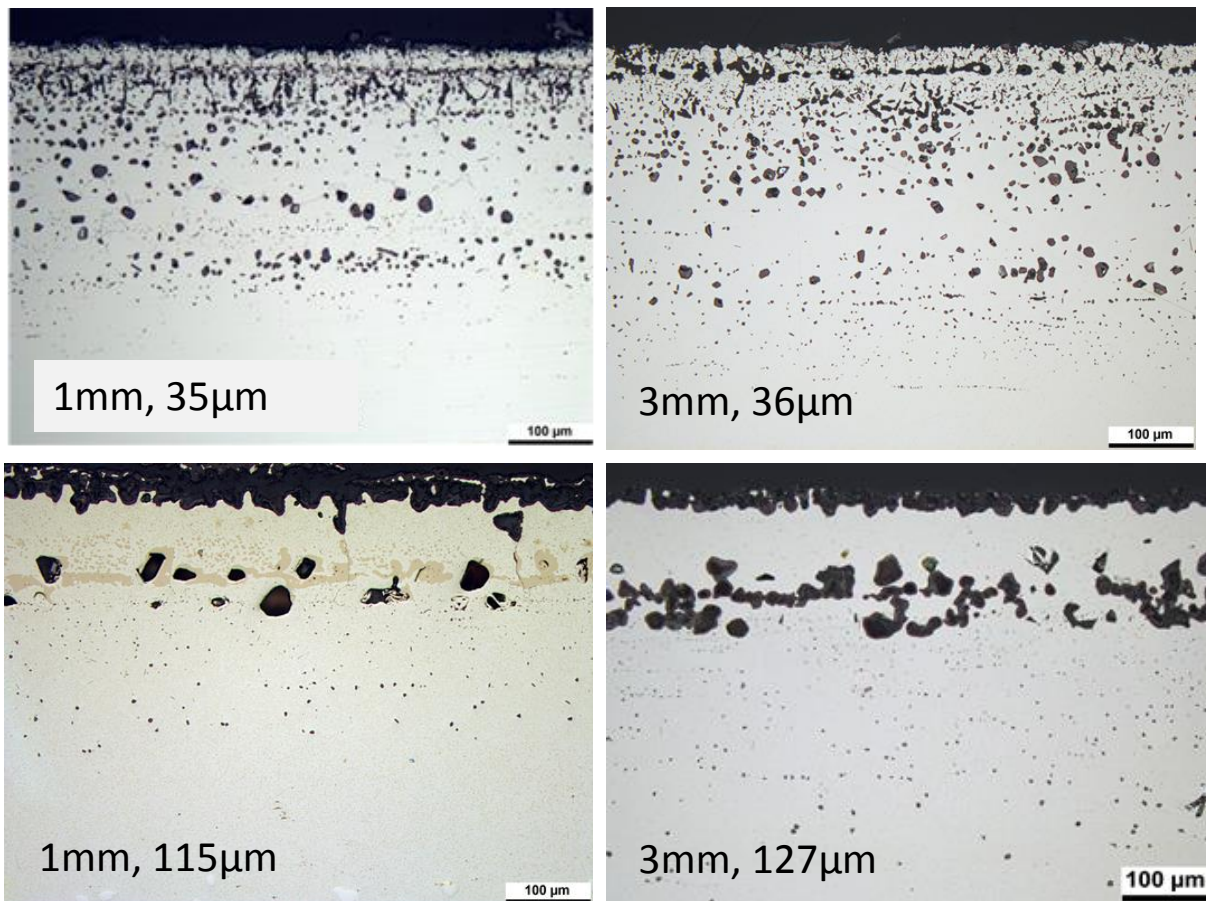


Bild 49: Querschliffaufnahmen isotherm an Luft bei 1000°C ausgelagerter Proben nach 1000h, Werkstoff 1.4828, 1 und 3mm-Blech, dünne und dicke Ausgangsschichten

Bei der mit einer 127 µm dicken Diffusionsschicht beschichteten Probe aus dem 3 mm Blech blieb die Deckschicht aus Al_2O_3 bis 1000 h schützend, wie aus **Bild 50** und **Bild 51** ersichtlich ist. In einem Abstand von 78 µm zur Oberfläche finden sich Poren, an deren Innenwand sich Aluminiumoxid gebildet hat. Es finden sich außerdem kleine Al-Nitrid-Ausscheidungen im Innern der Probe. Reste vom Aluminid liegen nicht mehr vor. Es gibt eine oberflächennahe ca. 170 µm dicke Austenitzone, an die sich eine Ferritzone anschließt, die bis in eine Tiefe von 800 µm reicht. Der sich daran anschließende austenitische Grundwerkstoff enthält noch ca. 4 Atom-% Aluminium. Die Aluminiumkonzentration ist in einer Tiefe von 980 µm auf null gesunken. Die Tiefe der IDZ ist damit etwas größer als in **Bild 39** angegeben. Die mittlere Aluminiumkonzentration im oberflächennahen Austenitzone beträgt 4.7 Atom-%, die in der Ferritzone 5.7 Atom-%.

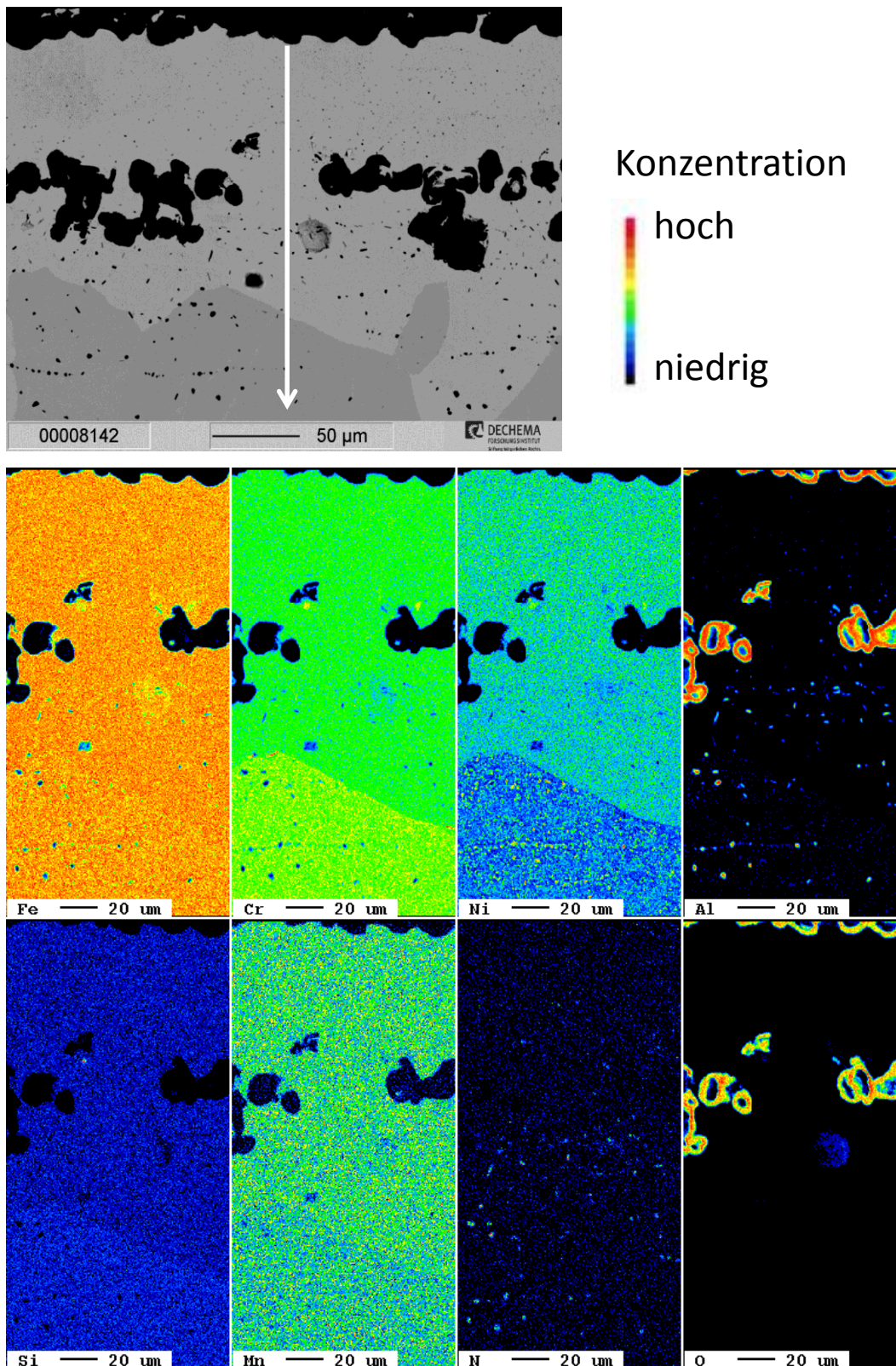


Bild 50: oben: Rückstreuелеktronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 127 μm dicken Diffusionsschicht nach 1000 h isothermer Auslagerung an Luft bei 1000 °C, unten: Elementverteilung

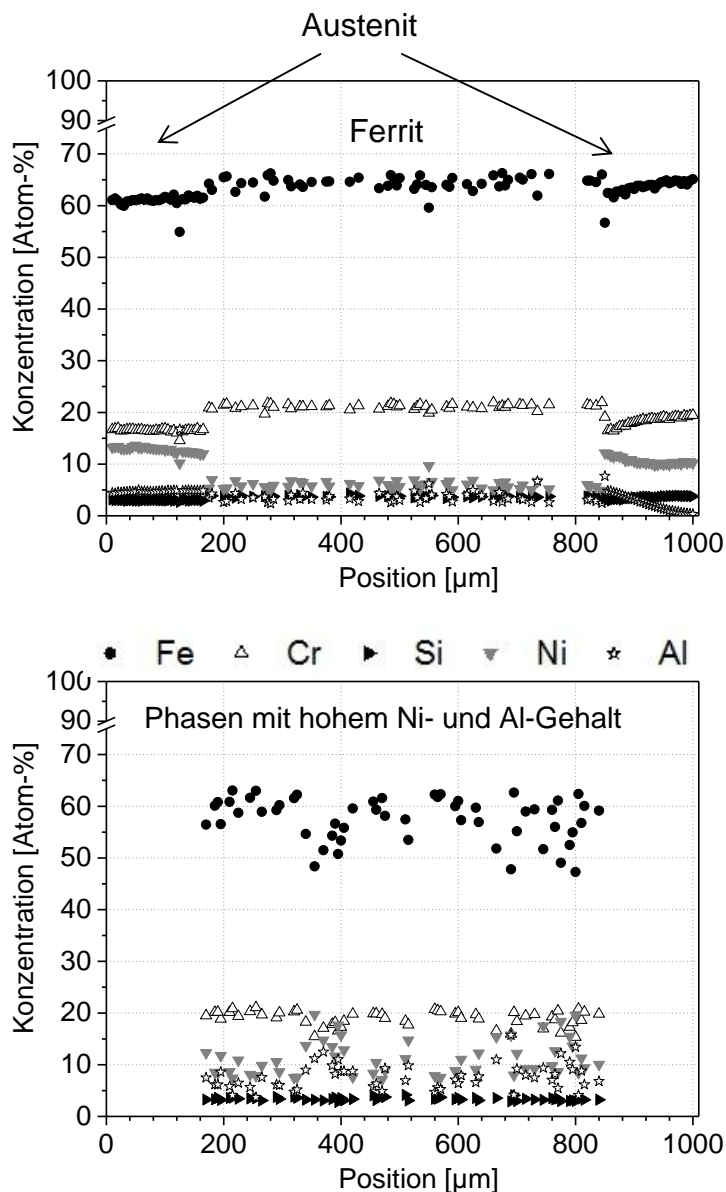


Bild 51: Konzentrationen der verschiedenen Phasen gemessen entlang des Pfeils in **Bild 50**

Für beide Blechstärken ist bei der dicken Beschichtung nach 1000 h nur geringe Nitrierung festzustellen.

Es folgt, dass unter den gewählten Bedingungen (isotherm bei 1000°C an Luft) die dicke Beschichtung für den Werkstoff 1.4828 von Vorteil ist. Dabei ist aber zu beachten, dass beim 3mm-Blech mehr Kirkendallporen entstehen und auf Grund der starken Eindiffusion des Al in das Substrat, die Beschichtung stärker an Aluminium verarmt.

Mit einer dicken 89 μm -Beschichtung auf den Blechen des Werkstoffs 1.4841 zeigt sich wiederum ein ganz anderes Verhalten, es bildeten sich beim 1mm-Blech (**Bild 52**) extrem viele Kirkendallporen, welche unter der Beschichtung linienhaft aneinander gereiht sind und zur großflächigen Ablösung der Beschichtung führen. Die Kirkendallporenbildung ist bei einer dicken, 87 μm -Beschichtung auf dem 3mm-Blech des Werkstoffs 1.4841 (**Bild 53**) zur Anfangszeit im Vergleich zum 1mm-Blech nur gering ausgeprägt. Nach 1000h ist die ehemalige Beschichtung jedoch an Al aufgrund der Eindiffusion stark verarmt und in den Poren finden sich Aluminium- und Chromoxid. Die äußere Deckschicht besteht aus Aluminiumoxid.

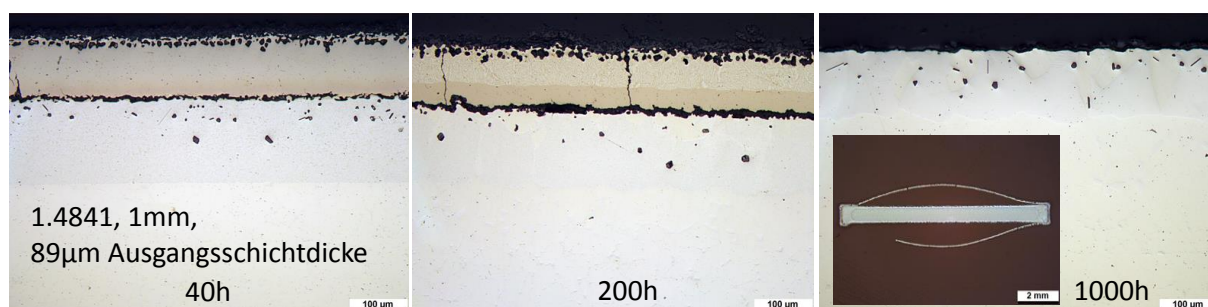


Bild 52: Querschliffaufnahmen isotherm an Luft bei 1000°C ausgelagerter Proben nach 40, 200 und 1000h (von links nach rechts), Werkstoff 1.4841, 1mm-Blech, 89 μm -Ausgangsschichtdicke

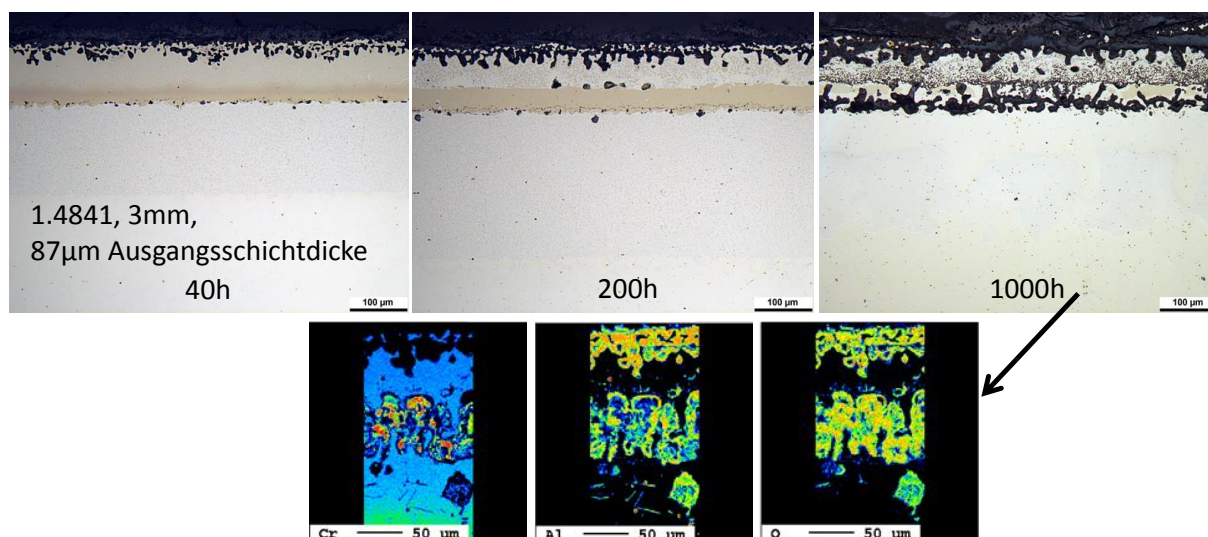


Bild 53: Querschliffaufnahmen isotherm an Luft bei 1000°C ausgelagerter Proben nach 40, 200 und 1000h (von links nach rechts), Werkstoff 1.4841, 3mm-Blech, 87 μm -Ausgangsschichtdicke sowie die zugehörigen Elementverteilungsbilder für Cr, Al und O nach 1000h (unten)

Wie **Bild 54** verdeutlicht, führt eine dünne Beschichtung beim 1mm-Blech des Werkstoffs 1.4841 nach Auslagerung zu Kirkendallporenbildung und Nitrierung, jedoch deutlich weniger als beim Werkstoff 1.4828. Im Falle der dünnen

Beschichtung auf dem 3mm-Blech des Werkstoffs 1.4841 ist keine Beschichtung mehr zu erkennen. Der Korrosionsangriff ähnelt stark dem der nicht beschichteten Proben.

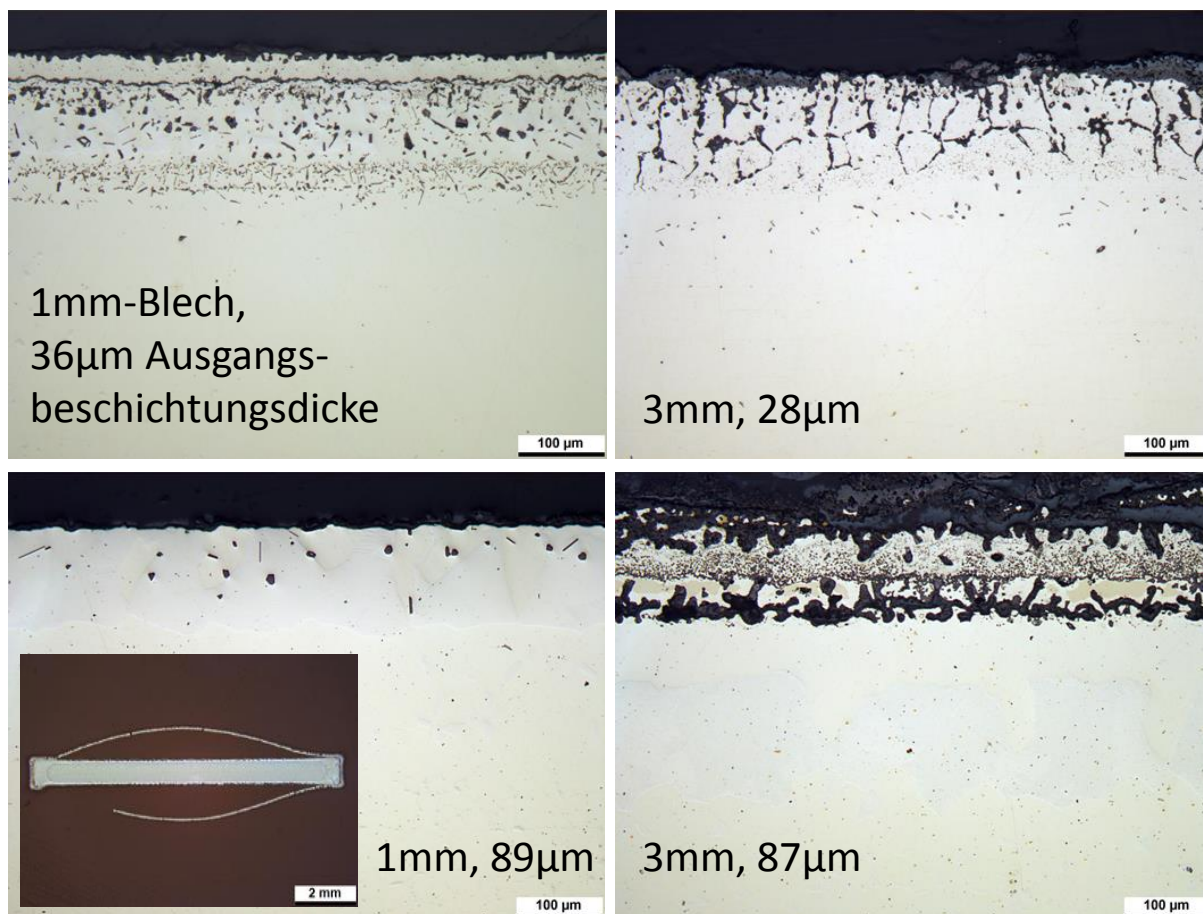


Bild 54: Querschliffaufnahmen isotherm an Luft bei 1000°C ausgelagerter Proben nach 1000h, Werkstoff 1.4841, 1 und 3mm-Blech, dünne und dicke Ausgangsschichten

Auf Grund des höheren Ni- und Cr-Gehaltes im Werkstoff 1.4841 entstehen bei der Auslagerung Phasen etwas anderer Zusammensetzung und mit anderen Phasenanteilen als beim Werkstoff 1.4828. Außerdem lösen sich die Aluminide, aus dem die Diffusionsschicht besteht langsamer auf. So ist bei der 1mm-Probe mit gleicher Diffusionsschichtdicke und Auslagerungsdauer von 40 h, **Bild 55** und **Bild 56**, anders als bei der vergleichbaren Probe des 1.4828 (**Bild 41**) noch Aluminid vorhanden. Der Ferrit in der IDZ hat mit 30 Atom-% einen deutlich höheren Cr-Gehalt, aber mit 1.5 Atom-% einen niedrigeren Al-Gehalt. Auch bei 1.4841 liegt in der Ferritzone ein feines Entmischungsgefüge vor. Al ist bis auf eine Tiefe von 180 µm eindiffundiert. Der oberflächennahe Austenit hat eine Al-Konzentration von 5.6 Atom-%. Die mittlere Al-Konzentration in der Ferritzone beträgt 4 Atom-%. Im Aluminid hat sich bereits nach 40 h Ni angereichert.

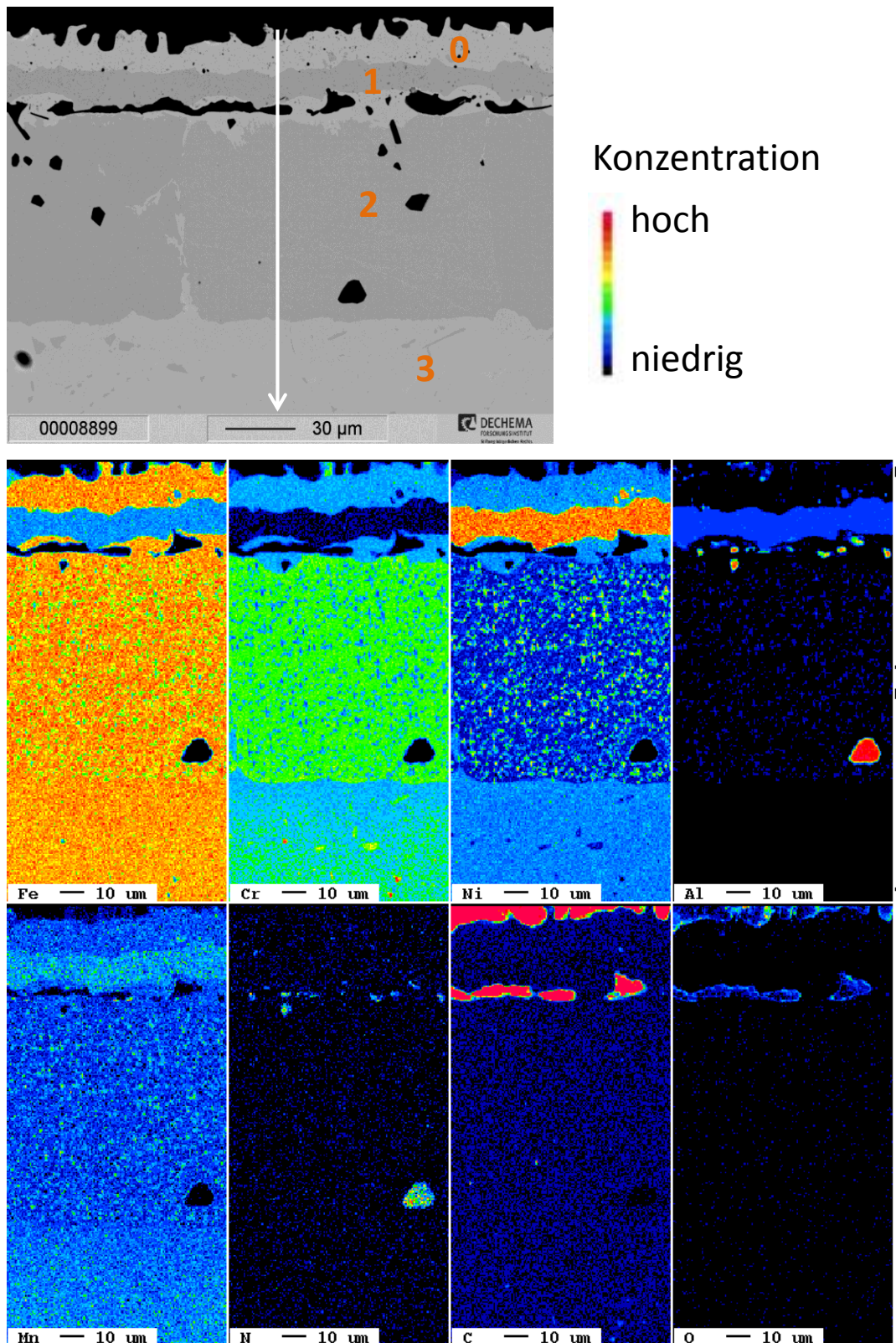


Bild 55: oben: Rückstreuелектронен-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit einer ursprünglich 36 µm dicken Diffusionsschicht nach 40 h isothermer Auslagerung an Luft bei 1000 °C, unten: Elementverteilung

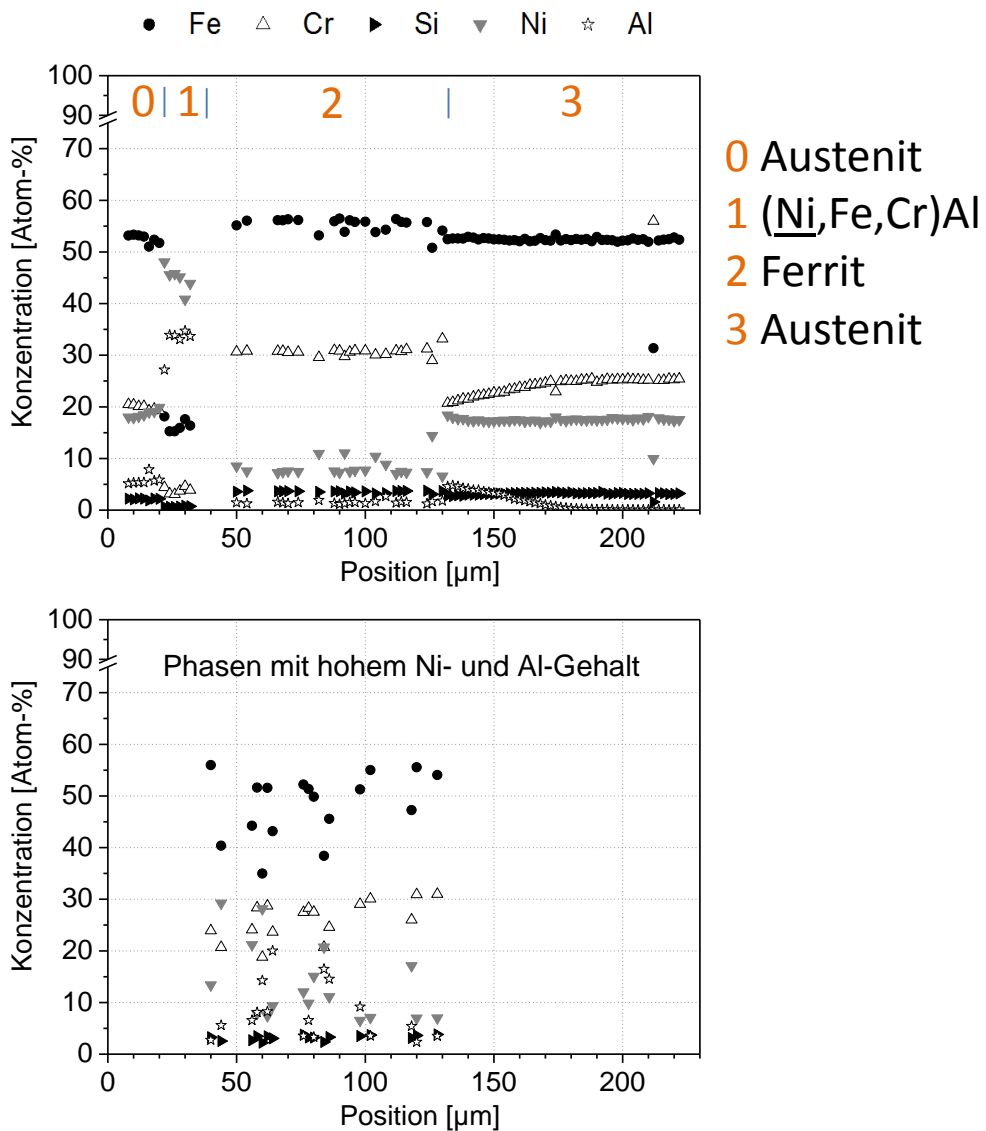


Bild 56: Konzentrationen in den verschiedenen Phasen gemessen entlang des Pfeils in **Bild 55**

Zusammenfassend lässt sich für die durchgeführten Untersuchungen bezüglich isothermer Auslagerung an Luft bei 1000°C folgendes feststellen:

- Der Werkstoff 1.4828 erleidet im unbeschichteten Zustand starken Dickenverlust durch die Korrosion. Der Werkstoff 1.4841 zeigt nach 1000h Korrosionserscheinungen in Form von selektiver Oxidation von Silizium entlang der Korngrenzen und einer Chromverarmungszone.
- Die Dicke der sich im zeitlichen Verlauf ausbildenden IDZ ist abhängig von der Anfangsbeschichtungsdicke. Der Werkstoff 1.4828 zeigt eine deutlich stärkere Eindiffusion als der Werkstoff 1.4841.
- Bei 1.4828 sind dicke Beschichtungen besser als dünne. Die Verbesserung durch Beschichtung bei den 3mm-Blechen ist begrenzt. Eine stärkere/tiefere Eindiffusion sorgt für schnelle Aluminium-Verarmung der Schicht.
- Bei 1.4841 zeigen die dünnen 1mm-Proben jeweils eine sehr starke Neigung zur Kirkendallporosität, je dicker die Schicht, desto ausgeprägter. Die 3mm-Proben zeigen kaum Kirkendallporosität.
- Beschichtete Proben zeigen verbesserte Beständigkeit im Vergleich zu unbeschichteten Proben, jedoch ist die Nitrierung der Proben bei Oxidation an Luft auf lange Zeit betrachtet als ungünstig anzusehen. Der Werkstoff 1.4828 ist deutlich anfälliger für Nitrierung als 1.4841.

6. Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

6.2 Oxidation ohne mechanische Last in Abgas

6.2.1 Beschreibung der isothermen Versuche

Die in **Tabelle 7** gelisteten Proben wurden in den in Abschnitt 7.2 beschriebenen Kriechversuchen zusammen mit den Zugproben bei 1000 °C in synthetischem Abgas exponiert. Die Versuchsanordnung und -bedingungen sind in Abschnitt 7.2.1 beschrieben. Die Proben waren an einem 1 mm dicken Draht aus einer Nickelbasis-Hochtemperaturlegierung in der in **Bild 57** gezeigten Weise aufgehängt. Bei jeder Unterbrechung und am Ende der Versuche wurden die Proben gewogen und fotografiert.

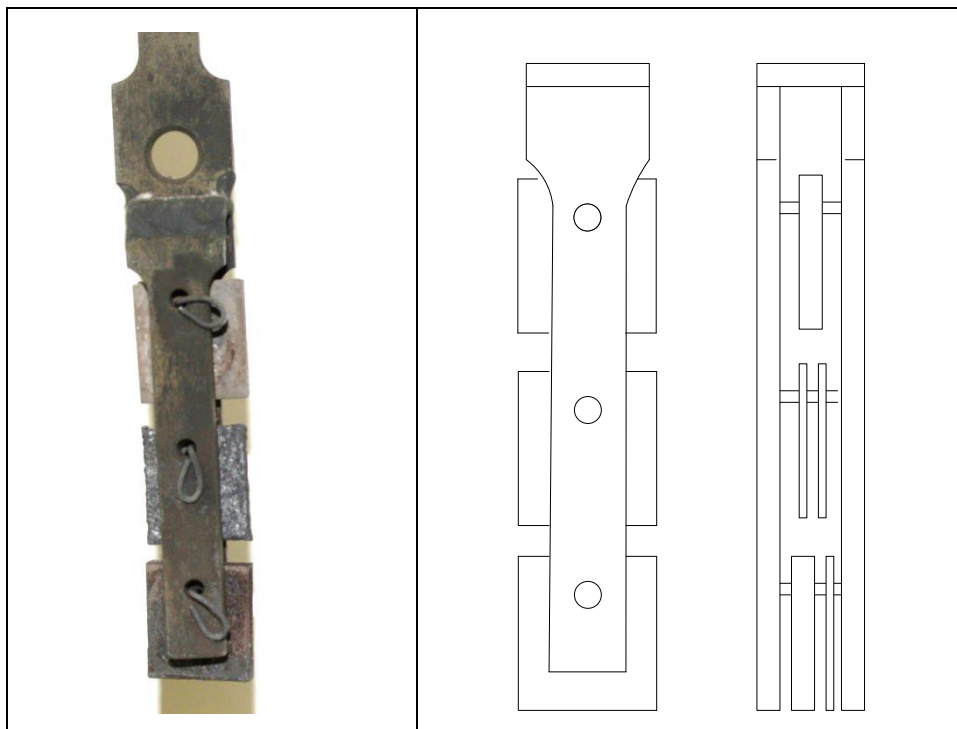


Bild 57: Aufhängung der Standardproben bei der isothermen Oxidation in synthetischem Abgas, rechts Foto, links Skizze von zwei Seitenansichten

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Tabelle 7: Isotherm in synthetischem Abgas bei 1000 °C exponierte Proben

Werkstoff	Typ	Dicke	Beschichtung	Expositionsdauer	Probe - Bezeichnung	
					DFI	OWI
1.4828	Standard	1 mm	keine	2008 h	272	Z28-1-0-05
1.4828	Standard	1 mm	keine	985 h	273	Z28-1-0-06
1.4828	Standard	1 mm	65 µm	2008 h	094	Z28-1-65-03
1.4828	Standard	1 mm	100 µm	985 h	049	Z28-1-100-03
1.4828	Standard	1 mm	133 µm	2008 h	057	Z28-1-133-03
1.4828	Flachzugprobe	1 mm	105 µm	1002 h	198	K28-1-b-05
1.4828	Standard	3 mm	keine	2008 h	276	Z28-3-0-03
1.4828	Standard	3 mm	keine	985 h	277	Z28-3-0-04
1.4828	Standard	3 mm	40 µm	985 h	140	Z28-3-40-03
1.4828	Standard	3 mm	51 µm	3011 h	087	Z28-3-51-03
1.4828	Standard	3 mm	65 µm	2008 h	169	Z28-3-65-03
1.4828	Flachzugprobe	3 mm	105 µm	1002 h	105	K28-3-b-05
1.4841	Standard	1 mm	keine	2008 h	282	Z41-1-0-05
1.4841	Standard	1 mm	keine	985 h	283	Z41-1-0-06
1.4841	Standard	1 mm	55 µm	2008 h	099	Z41-1-55-03
1.4841	Standard	1 mm	70 µm	985 h	082	Z41-1-70-03
1.4841	Standard	1 mm	100 µm	2008 h	054	Z41-1-100-03
1.4841	Standard	1 mm	113 µm	985 h	062	Z41-1-113-03
1.4841	Flachzugprobe	1 mm	81 µm	1002 h	193	K41-1-b-05
1.4841	Standard	3 mm	keine	2008 h	286	Z41-3-0-03
1.4841	Standard	3 mm	keine	985	287	Z41-3-0-04
1.4841	Standard	3 mm	43 µm	2008 h	069	Z41-3-43-03
1.4841	Standard	3 mm	67 µm	2008 h	172	Z41-3-67-03
1.4841	Flachzugprobe	3 mm	81 µm	1002 h	187	K41-3-b-05

6.2.2 Beschreibung der thermozyklischen Versuche

Bei diesem Versuch werden die Werkstoffproben in einem Abgas aus einer Verbrennung geprüft. Eine wesentliche Versuchsbedingung war ein hoher Gasvolumenstrom. Der Prüfstand für die thermozyklischen Versuche wurde entsprechend der Skizze in **Bild 58** konzipiert und aufgebaut. Der hohe Gasvolumenstrom wird im Prüfstand durch die direkte Begasung mit einem Brenner erzeugt. Eine besondere Herausforderung bestand darin, dass ein Brenner mit einer ungewöhnlich

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

niedrigen Leistung von weniger als 7 kW benötigt wurde, mit dem außerdem der relativ hohe Druckverlust des Rohres mit den Proben zu überwinden war. Für diese speziellen Anforderungen musste ein individueller Brenner konzipiert und gebaut werden. Es wurde als Brennstoff Erdgas gewählt, da dieses in der Regel auch für die Befuerung von Industrieöfen verwendet wird.

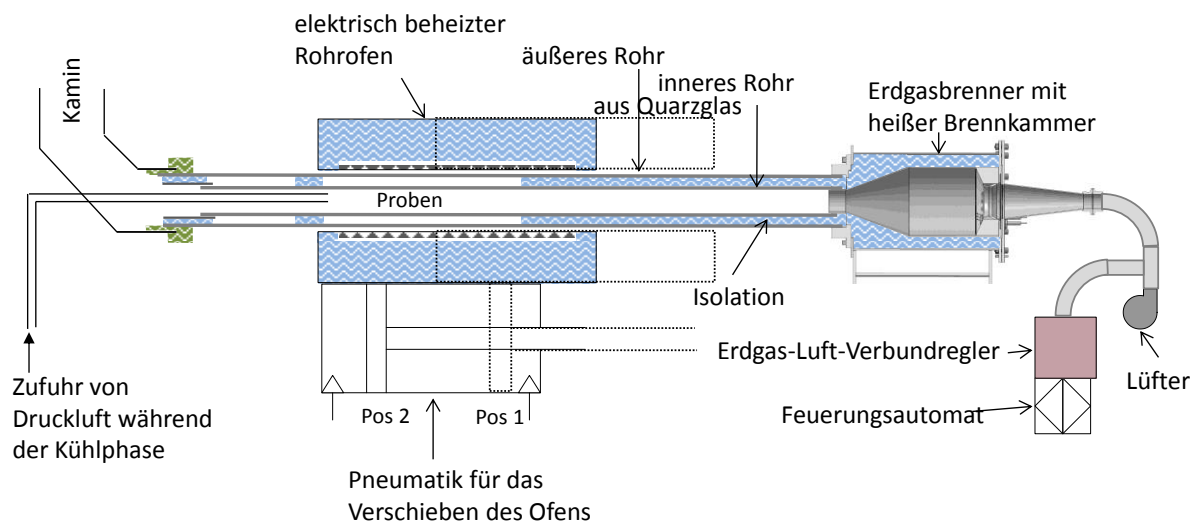


Bild 58: Skizze (oben) und Foto (unten, mit aufgeklappten Rohrofen) des Prüfstands für die thermozyklischen Versuche

Bei dem Brenner handelt es sich um einen Gebläse-Vormischbrenner, bei dem mit Hilfe eines Metallgeflechts ein homogenes Brennstoff-Luft-Gemisch und ein dichter gleichmäßiger Flamment Teppich erreicht werden. Das Brennstoff-Luft-Gemisch strömt durch das Metallgeflecht, über dem die Flamme gezündet wird. Für den Brenner wurde eine Brennkammer konzipiert und gefertigt. Als Gebläse wird ein durch Pulsweitenmodulation gesteuerter Lüfter verwendet. Das heiße Abgas des Brenners strömt durch das innere Quarzrohr. Durch Zuheizen mit dem elektrisch beheizten Rohrofen konnte die in der Heizphase eines Zyklusses vorgesehene Probentemperatur von 1000 °C erreicht werden.

In der Heizphase betrug die Brennerleistung 6 kW. Das Verbrennungsluftverhältnis war 1.85. Dafür ergeben sich rechnerisch folgende Konzentrationen in Volumen-% im Abgas:

CO ₂	H ₂ O	O ₂	N ₂
5,4	10,5	9,0	Rest

Der Gasvolumenstrom lag zwischen 7 m/s bei 200 °C und 19 m/s bei 1000 °C.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Die Werkstoffproben für die thermozyklischen Versuche hatten die Dimension 18 x 20 x 1 mm oder 18 x 20 x 3 mm. Für diese Proben wurde der in **Bild 59** gezeigte Probenhalter konzipiert und aus Quarzglas gefertigt. Die Proben sind auf Keramikröhrchen geschoben. Falls sie durch die Oxidation auf den Keramikröhrchen festbacken, könnten sie bei Versuchsunterbrechung dennoch einzeln entnommen werden.

Der Probenhalter befindet sich während des Versuchs in einem Rohr aus Quarzglas mit Innendurchmesser 49 mm und Außendurchmesser 55 mm (Länge 1550 mm), welches zentrisch in einem größeren Quarzrohr (Innendurchmesser 92 mm, Außendurchmesser 105 mm, Länge 1650 mm) positioniert ist. Das Innenrohr mit dem kleinen Querschnitt sorgt dafür, dass die gewünschte hohe Strömungsgeschwindigkeit erreicht wird. Das **Bild 60** zeigt eine Fotoaufnahme der Proben im Probenhalter bei einem Versuch am Ende einer Kühlphase. An den zwei im Foto gekennzeichneten Orten wurde die Temperatur im Probenbereich mit zwei Thermoelementen, welche jeweils in einem Metall- später einem Keramikrohr verlegt waren, gemessen.

Der Prüfstand ist mit einer speicherprogrammierbaren Steuerung (SPS) und einem Computer ausgestattet. Ein Steuerungsprogramm wurde erstellt, das einen automatischen Betrieb mit einer Reihe von flexiblen Parametern ermöglicht und welches den Betriebszustand visualisiert.

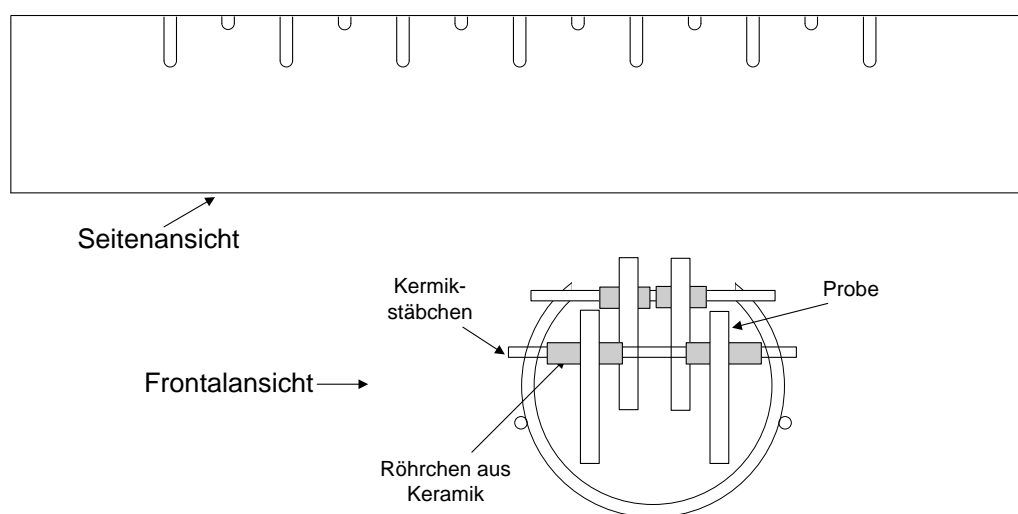


Bild 59: Probenhalter für die thermozyklischen Versuche

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

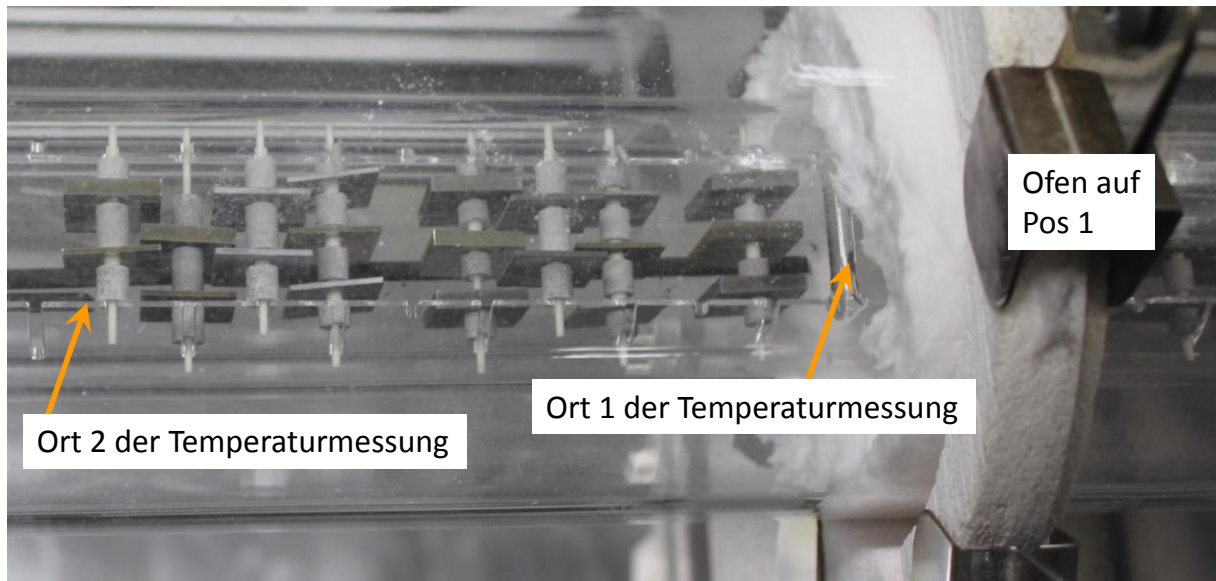


Bild 60: Proben im Probenhalter am Ende der Kühlphase eines Zyklus

Ein Thermozyklus bestand aus einer 40 min langen Heizphase und einer 21 min langen Kühlphase. Der Ablauf eines Thermozyklus ist in **Bild 61** beschrieben.

Wie das Diagramm in **Bild 62** zeigt betrug der Temperaturunterschied zwischen Ort 1 und Ort 2 in der Haltezeit der Heizphase maximal 20 °C.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

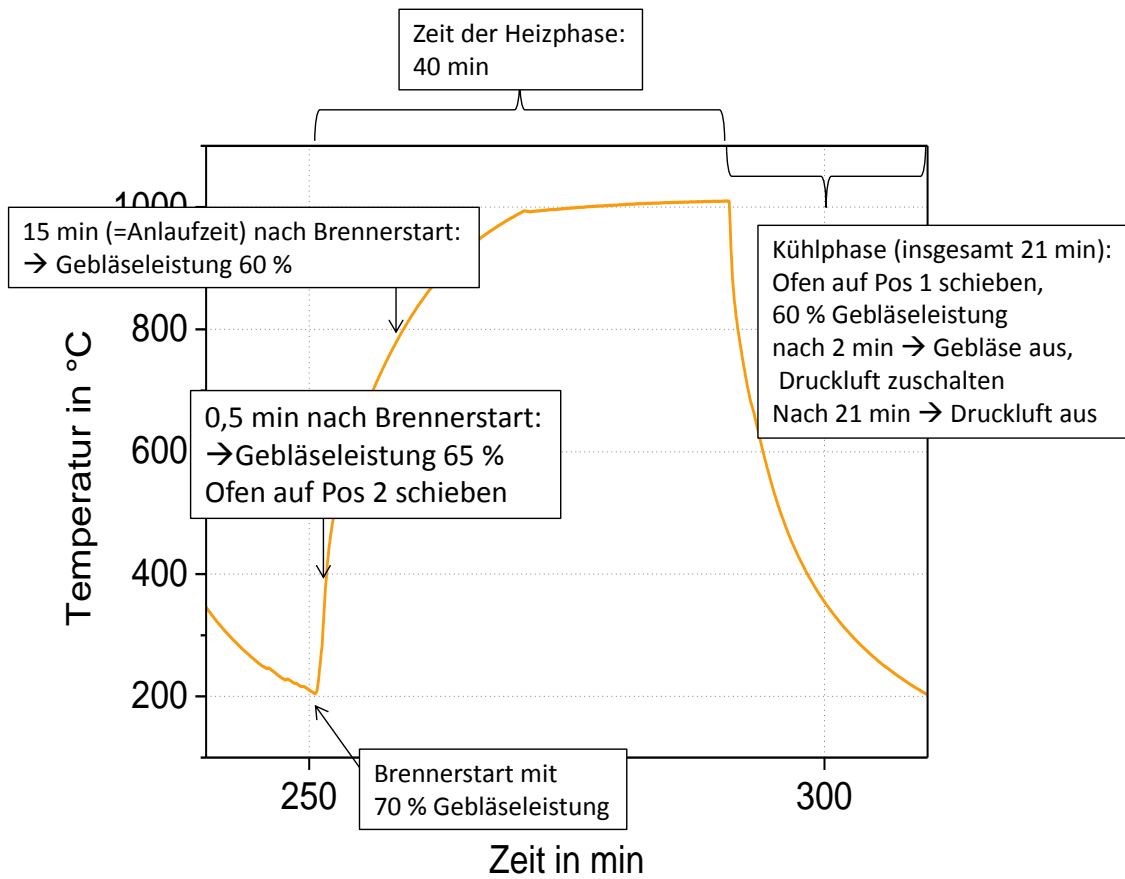


Bild 61: Ablauf eines Temperaturzyklus und Temperaturprofil am Probenort

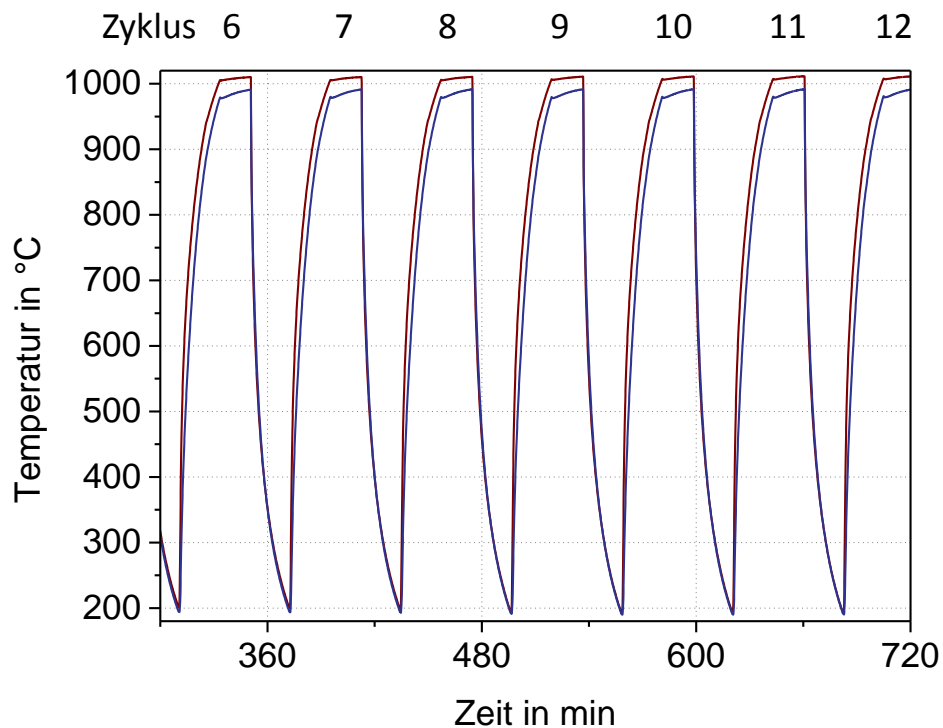


Bild 62: Temperaturprofile gemessen am Ort 1 (rot) und Ort 2 (blau) im Bereich der Proben

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Es wurde ein Versuch von 2000 h Gesamtdauer durchgeführt. Es konnten ein Reihe von Beschichtungsvarianten getestet werden (siehe **Tabelle 8** und **Tabelle 9**). Es wurden stets zwei gleichartig beschichtete Proben gleichzeitig exponiert. Die Probenpaare wurden entweder auf dasselben Keramikstäbchen oder auf zwei benachbarten Keramikstäbchen gehängt. Der Versuch wurde in regelmäßigen Intervallen unterbrochen, um die Massenänderung der Proben zu bestimmen und ihren Zustand mittels Fotoaufnahmen zu dokumentieren.

Tabelle 8: Thermozyklisch exponierte Proben des Werkstoffes 1.4828. Alle Proben waren vom Typ Standard

Werkstoff	Dicke	Beschichtung	Expositionsdauer Zyklenzahl	Probe - Bezeichnung	
				DFI	OWI
1.4828	1 mm	keine	400	270	Z28-1-0-03
1.4828	1 mm	keine	400	271	Z28-1-0-04
1.4828	1 mm	keine	700	268	Z28-1-0-01
1.4828	1 mm	keine	700	269	Z28-1-0-02
1.4828	1 mm	65 µm	1000	92	Z28-1-65-01
1.4828	1 mm	65 µm	1000	93	Z28-1-65-02
1.4828	1 mm	100 µm	1844	047	Z28-1-100-01
1.4828	1 mm	100 µm	1844	048	Z28-1-100-02
1.4828	1 mm	133 µm	1000	055	Z28-1-133-01
1.4828	1 mm	133 µm	1000	056	Z28-1-133-02
1.4828	3 mm	keine	1000	274	Z28-3-0-01
1.4828	3 mm	keine	1000	275	Z28-3-0-02
1.4828	3 mm	40 µm	1000	138	Z28-3-40-01
1.4828	3 mm	40 µm	1000	139	Z28-3-40-02
1.4828	3 mm	51 µm	1000	085	Z28-3-51-01
1.4828	3 mm	51 µm	1000	086	Z28-3-51-02
1.4828	3 mm	65 µm	844	167	Z28-3-65-01
1.4828	3 mm	65 µm	844	168	Z28-3-65-02

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Tabelle 9: Thermozyklisch exponierte Proben des Werkstoffes 1.4841. Alle Proben waren vom Typ Standard

Werkstoff	Dicke	Beschichtung	Expositionsdauer Zyklenzahl	Probe - Bezeichnung	
				DFI	OWI
1.4841	1 mm	keine	2000	278	Z41-1-0-01
1.4841	1 mm	keine	2000	279	Z41-1-0-02
1.4841	1 mm	keine	1000	280	Z41-1-0-03
1.4841	1 mm	keine	1000	281	Z41-1-0-04
1.4841	1 mm	55 µm	1150	097	Z41-1-55-01
1.4841	1 mm	55 µm	1150	098	Z41-1-55-02
1.4841	1 mm	70 µm	1000	080	Z41-1-70-01
1.4841	1 mm	70 µm	1000	081	Z41-1-70-02
1.4841	1 mm	100 µm	1000	052	Z41-1-100-01
1.4841	1 mm	100 µm	1000	053	Z41-1-100-02
1.4841	1 mm	113 µm	1000	060	Z41-1-113-01
1.4841	1 mm	113 µm	1000	061	Z41-1-113-02
1.4841	3 mm	keine	2000	284	Z41-3-0-01
1.4841	3 mm	keine	2000	285	Z41-3-0-02
1.4841	3 mm	43 µm	2000	067	Z41-3-43-01
1.4841	3 mm	43 µm	2000	068	Z41-3-43-02
1.4841	3 mm	67 µm	1000	170	Z41-3-67-01
1.4841	3 mm	67 µm	1000	171	Z41-3-67-02

6.2.3 Ergebnis der isothermen und thermozyklischen Versuche in Abgas

Bild 63 zeigt die Massenänderung der thermozyklisch belasteten Proben im Vergleich zu den isotherm in synthetischem Abgas exponierte Proben des Werkstoffes **1.4828**.

Die nicht beschichteten Proben zeigen von Anfang einen Massenverlust. Der Massenverlust ist im thermozyklischen Versuch ausgeprägter als bei der isothermen Exposition. Bei der isothermen Exposition in Abgas ist der Massenverlust größer als bei dem entsprechenden Versuch in Luft (siehe Bild 35 in Kapitel 6.1.2). Wie bereits beim Verhalten in Luft ist beim 3mm-Blech der Verlust größer als beim 1mm-Blech. Wegen der starken Abzehrung wurden die nicht beschichteten 1mm-Proben nach

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

400 beziehungsweise 700 Zyklen nicht weiter exponiert und die 3mm-Proben nur bis 1000 Zyklen.

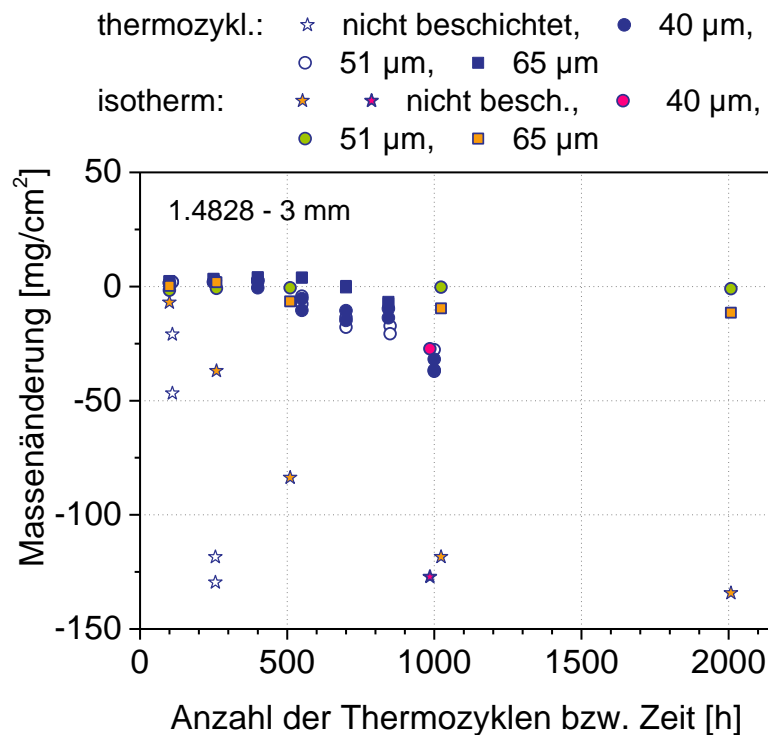
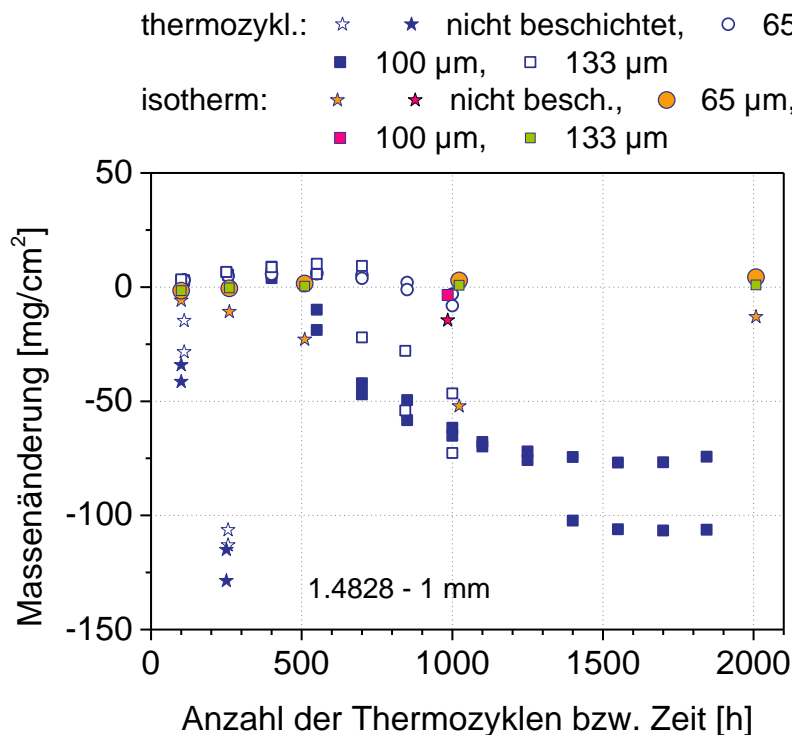


Bild 63: Massenänderung der Proben aus dem Werkstoff 1.4828 während der thermozyklischen und der isothermen Exposition in Abgasatmosphäre

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Im thermozyklischen Versuch nimmt bis zum Zyklus 500 die Masse aller beschichteten Proben geringfügig zu. Danach zeigen Sie bis auf die Probe des 1mm-Blech mit der 65 μm dicken Beschichtung eine Massenabnahme.

Mit zunehmender Massenabnahme nimmt der Unterschied in der Masse bei den Probenpaaren zu. Dies lässt sich damit erklären, dass die Massenabnahme überwiegend durch das Abplatzen der oberflächlich gebildeten Oxide (break-away) bedingt ist, welches selbst unter anderem von zufälligen Faktoren abhängt.

Bild 64 zeigt für den Werkstoff **1.4841** die Massenänderung der thermozyklisch belasteten Proben im Vergleich zu den isotherm in synthetischem Abgas exponierten Proben.

Die isotherm belasteten Proben, beschichtet oder unbeschichtet zeigen, wie schon in Luft, keine Massenabnahme.

Im thermozyklischen Versuch beginnt break-away-Korrosion bei den 1 mm dicken unbeschichteten Proben nach 700 Zyklen. Von den beschichteten Probe, zeigt die mit der dünneren Beschichtung (55 μm) nach 800 Zyklen Massenabnahme. Bei den 3 mm dicken unbeschichteten Proben setzt Break-away-Korrosion nach 1000 Zyklen ein. Die lange exponierte Probe mit der 43 μm dicken Beschichtung zeigt Massenabnahme nach 1500 Zyklen.

In **Bild 65** sind die Abtragsraten der nicht beschichteten Proben nach der isothermen Auslagerung in Luft und Abgas sowie der thermozyklischen Auslagerung in Abgas über der Zeit aufgetragen. Beim Werkstoff 1.4841 wurde der Bereich der inneren Oxidation des Siliziums zu der Abtragtiefe hinzugerechnet. Seine Abtragskurven verlaufen für alle Auslagerungsbedingungen fast gleich. Dabei ist aber zu beachten, dass im Fall der thermozyklischen Versuche eine echte Dickenabnahme vorliegt, während bei den anderen Versuchen der Bereich der Oxidation des Siliziums an den Korngrenzen als Dickenabnahme gewertet wurde. Das Abflachen der Kurve weist auf einen diffusionsgesteuerten Korrosionsprozess und eine Schutzwirkung der gebildeten Oxiddeckschicht hin. Beim Werkstoff 1.4828 ist bei den isothermen Versuchen am Anfang ein flacherer Anstieg des Abtrags als bei dem thermozyklischen Versuch zu verzeichnen. Später beschleunigt sich jedoch der Abtrag. Der Werkstoff ist daher bei allen drei Bedingungen als nicht beständig zu bewerten.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

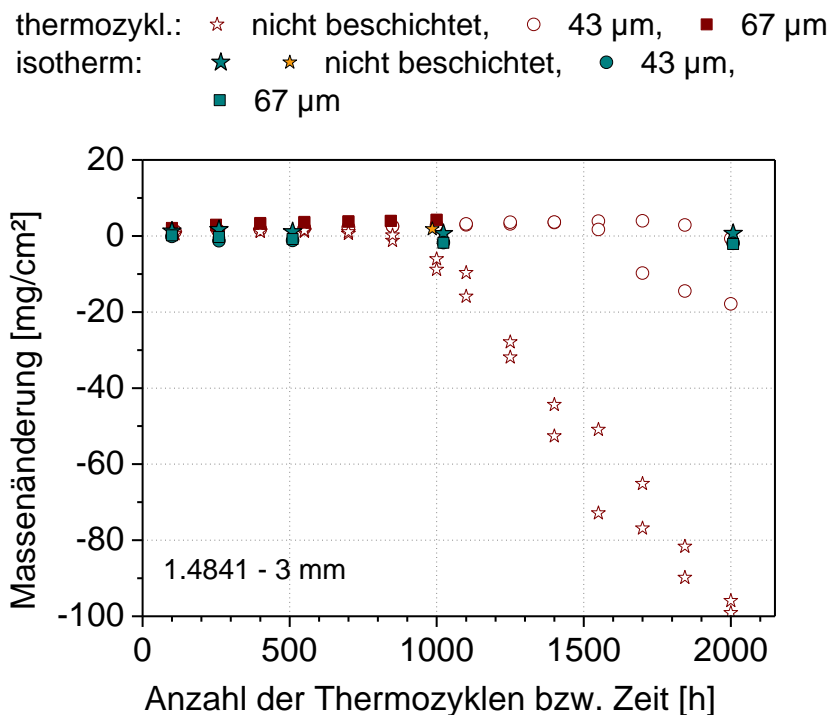
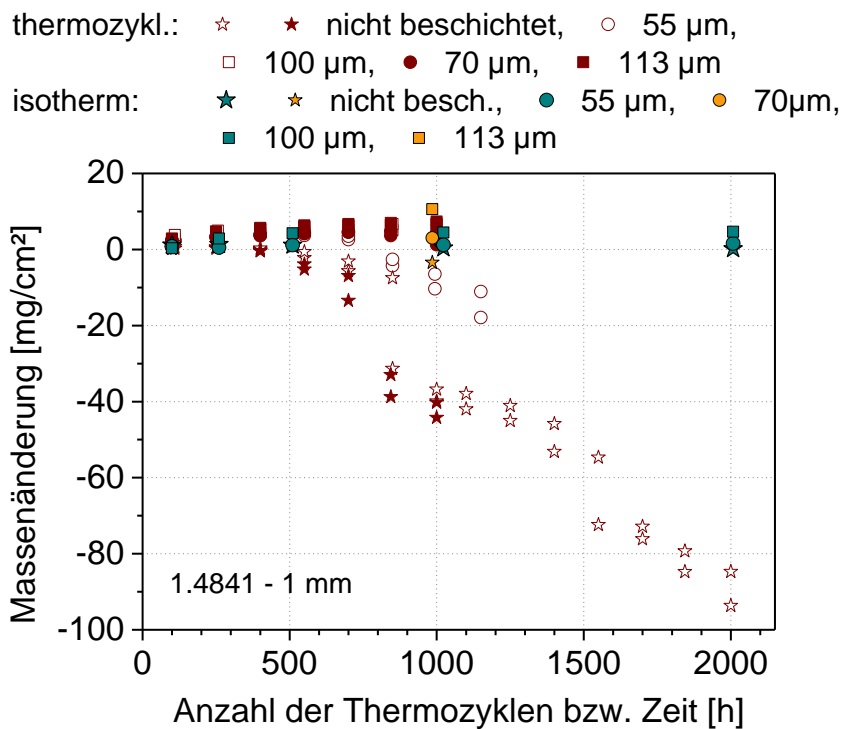


Bild 64: Massenänderung der Proben aus dem Werkstoff 1.4841 während der thermozyklischen und der isothermen Exposition in Abgasatmosphäre

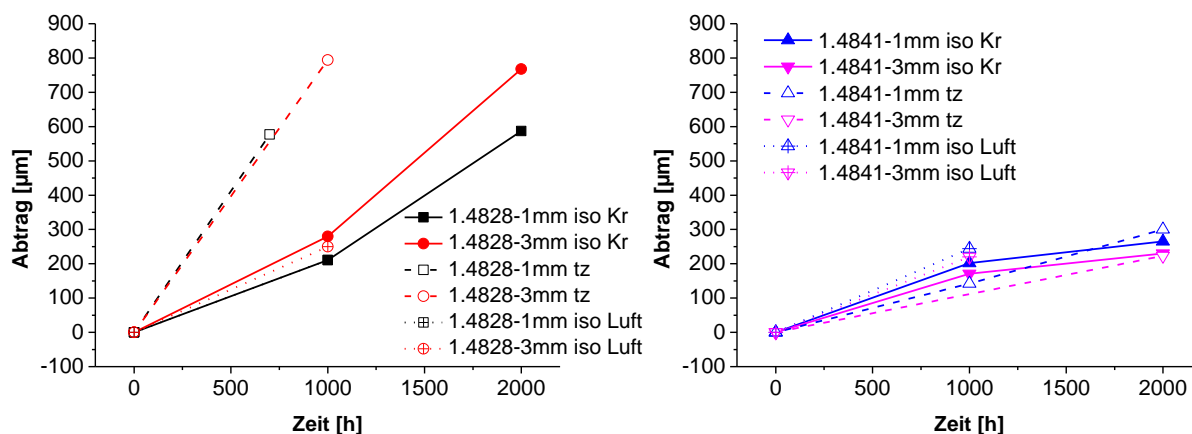


Bild 65: Abtragsraten der beiden Werkstoffe und Blechdicken in unterschiedlichen Auslagerungsbedingungen (iso: isotherm, Kr: synthetische Abgasatmosphäre, tz: thermozyklisch in Abgas)

Auffällig ist, dass alle beschichteten 1mm-Proben nach 600 oder 1000 Zyklen eine Wölbung aufweisen. Diese Wölbung wird bei den nicht beschichteten Proben und den isotherm exponierten Proben nicht beobachtet. Um zu prüfen, ob die Richtung der Wölbung von den Bedingungen im Versuch abhängt, wurden die nach 500 Zyklen noch wenig gewölbten Proben um 180 ° (Drehachse vertikal) gedreht im Probenhalter eingehängt. Danach änderte sich die Richtung der Wölbung nicht, wurde aber ausgeprägter.

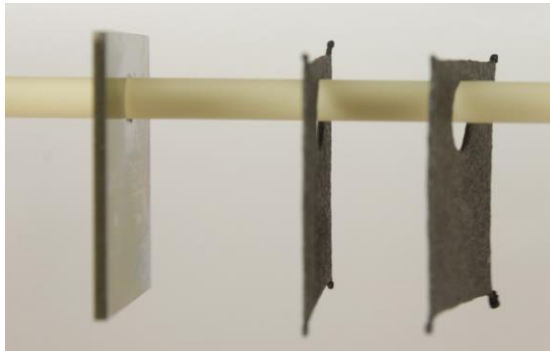
Fotoaufnahme von Proben des Werkstoffes 1.4828 mit vergleichbarer Expositionsdauer, auf denen die Wölbung der zyklisch belasteten Proben zu sehen ist, zeigt **Bild 66**. Bei der Probe mit der 65 µm dicken Beschichtung scheint mit der Wölbung auch eine Volumenzunahme verbunden zu sein.

Bei den Proben aus dem 3 mm dicken Blech ist zu beobachten, dass auch sie expandieren, siehe **Bild 67**.

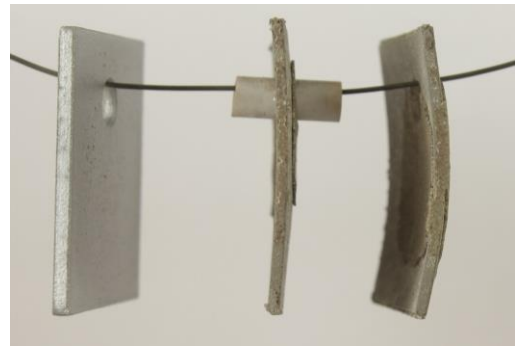
Auch beim Werkstoff 1.4841 wird bei den beschichteten Proben der 1 mm Bleche nach thermozyklischer Exposition das Wölben beobachtet, siehe **Bild 68**, wobei hier die gleichzeitige Expansion deutlich ist. Die beschichteten Proben der 3 mm Bleche zeigen keine Wölbung und keine Volumenzunahme, siehe **Bild 69**.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Die Wölbung und die Volumenzunahme sind, sofern sie auftreten, bei den Proben mit der dünneren Beschichtung am stärksten ausgeprägt.



Zyklus Nr. 550: nicht beschichtet



Zyklus Nr. 1000: 133 μm



Zyklus Nr. 1000: 65 μm



Isotherm 1023 h: 65 μm



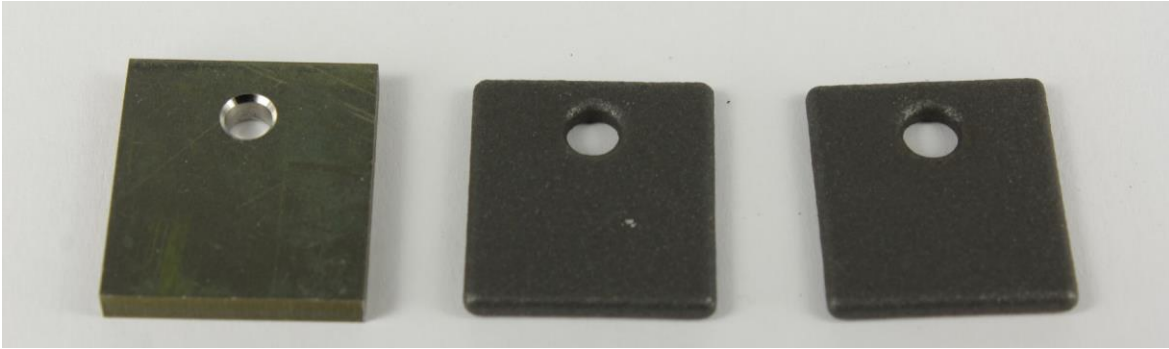
Zyklus Nr. 1000: 100 μm



Isotherm 1023 h: 100 μm

Bild 66: Verformung der beschichteten Proben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4828 im thermozyklischen Versuch im Vergleich zu den nicht beschichteten Proben und den Proben im isothermen Versuch in Abgasatmosphäre

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche



Zyklus Nr. 1000: nicht beschichtet



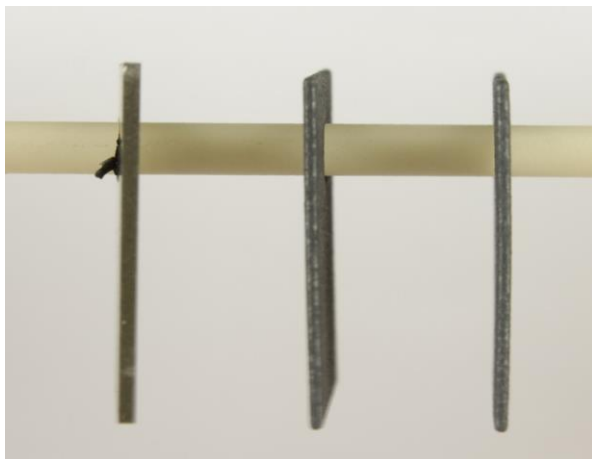
Zyklus Nr. 1000: 51 μm



Zyklus Nr. 844: 65 μm

Bild 67: Beschichtete Proben aus dem 3 mm Blech des Werkstoffes 1.4828 im thermozyklischen Versuch im Vergleich zu den nicht beschichteten Proben und den Proben im isothermen Versuch in Abgasatmosphäre

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche



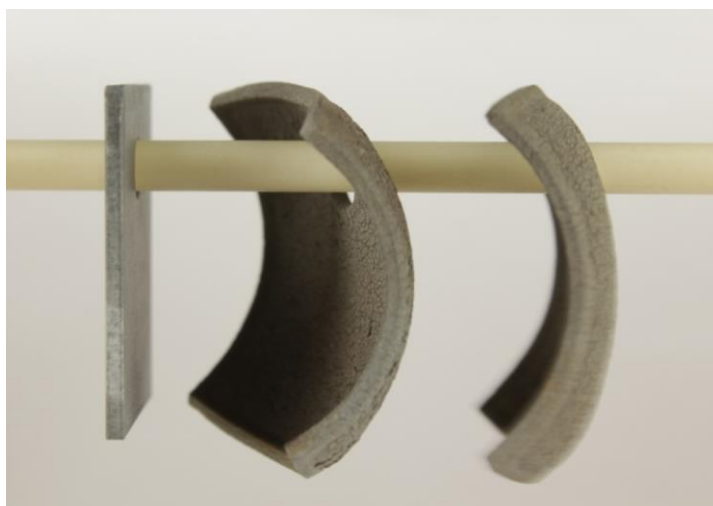
Zyklus Nr. 2000: nicht beschichtet



Isotherm 985 h: 55 μm



Zyklus Nr. 1150: 55 μm



Zyklus Nr. 1000: 70 μm



Isotherm 985 h: 70 μm

Bild 68: Beschichtete Proben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4841 im thermozyklischen Versuch im Vergleich zu den nicht beschichteten Proben und den Proben im isothermen Versuch in Abgasatmosphäre

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche



Zyklus Nr. 1000: 100 μm



Zyklus Nr. 1000: 113 μm



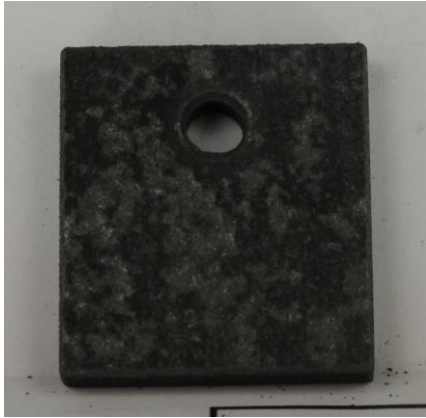
Isotherm 1023 h: 100 μm



Isotherm 985 h: 113 μm

Bild 68: Fortsetzung

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche



Zyklus Nr. 2000: nicht beschichtet



Isotherm 2008 h: nicht beschichtet



Zyklus Nr. 2000: 43 µm



Isotherm 2008 h: 43 µm



Zyklus Nr. 1000: 67 µm



Isotherm 2008 h: 67 µm

Bild 69: Beschichtete Proben aus dem 3 mm Blech des Werkstoffes 1.4841 im thermozyklischen Versuch im Vergleich zu den nicht beschichteten Proben und den Proben im isothermen Versuch in Abgasatmosphäre

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Von den ausgelagerten Proben wurden wiederum Querschliffe angefertigt. Zuerst werden die unbeschichteten Proben unter isothermer und thermozyklischer Auslagerungsbedingung betrachtet.

Die lichtoptischen Aufnahmen der Schliffe im Vergleich nach isothermer Auslagerung in Abgas zeigt das **Bild 70**. Das Erscheinungsbild ist ähnlich dem der in Luft ausgelagerten Proben. Die Ergebnisse der Mikroanalyse der 3mm-Proben zeigen **Bild 71** bis **Bild 85**. Die Oxidschicht auf der Probe aus 1.4828 besteht aus nichtschützendem $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ unter dem die Legierungselemente in Mischoxiden oxidiert sind. Chrom und Silizium werden etwas stärker durch die Korrosionsreaktion aufgezehrt. Die Chromkonzentration an der Grenze Oxid-Metall liegt unterhalb von 20 Atom-%. Der Werkstoff 1.4841 bildet dagegen eine Chromoxidschicht, die zwar nicht vor der selektiven Oxidation des Siliziums schützt, jedoch die Oxidation der anderen Elemente verhindert. Die Chromverarmung reicht relativ tief (120 μm). Die Chromkonzentration an der Grenze zum Oxid liegt oberhalb von 20 Atom-% und reicht offensichtlich für die Bildung von Chromoxid noch aus.

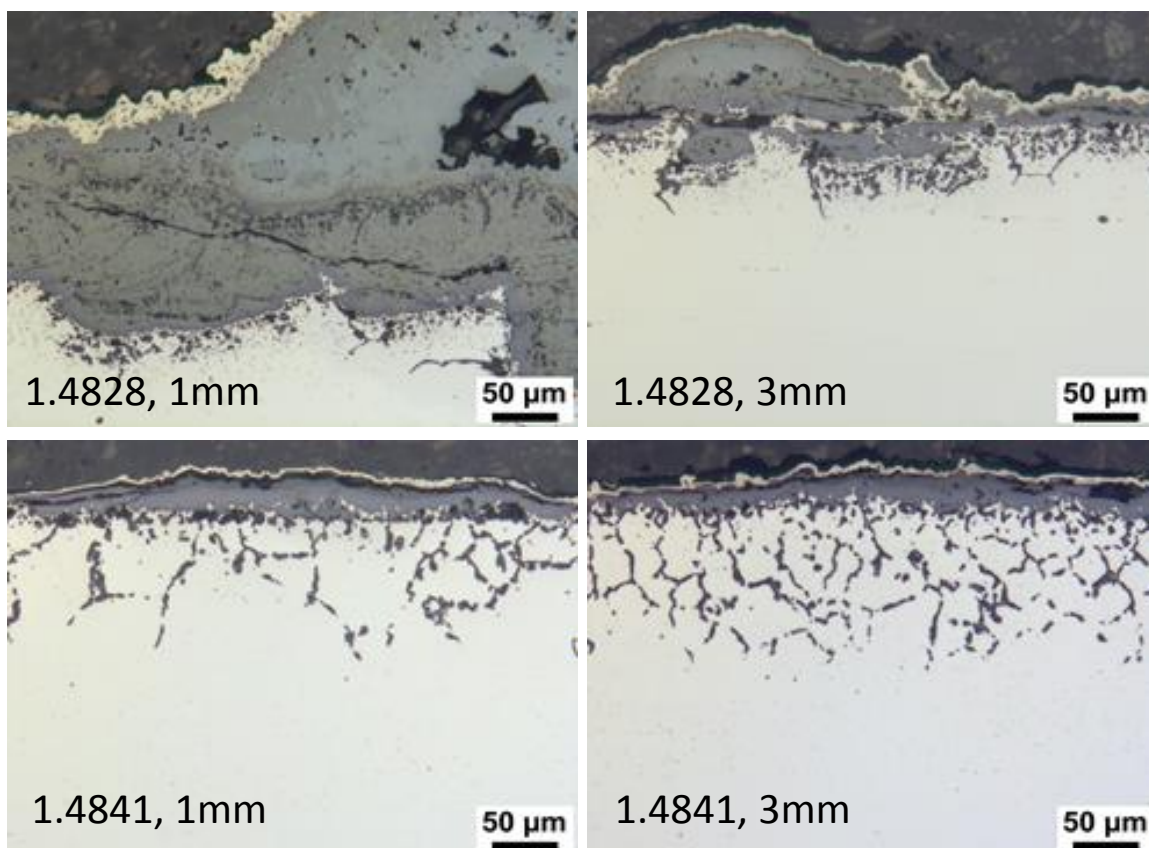


Bild 70: Querschliffe der unbeschichteten Proben nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 2008h

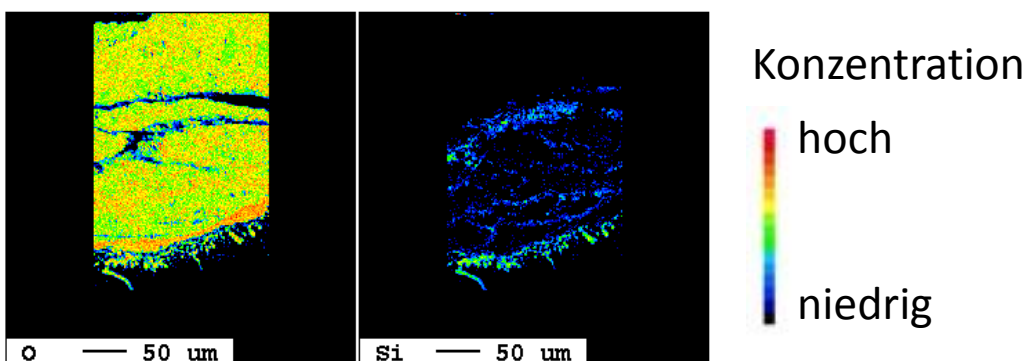
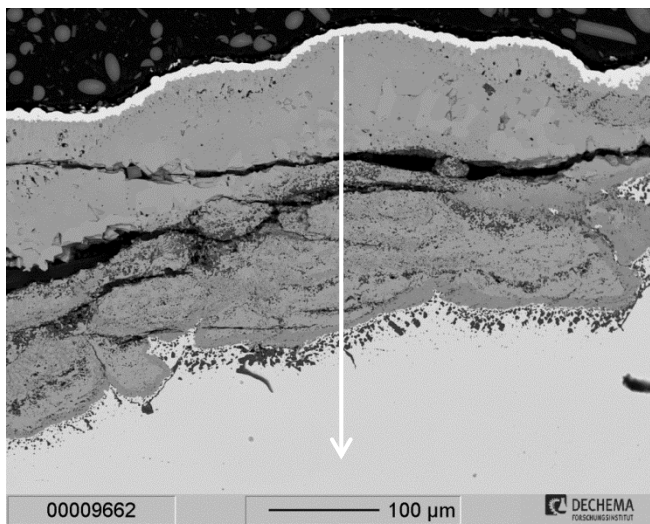


Bild 71: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der unbeschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 2008h, unten: Verteilung der Elemente Sauerstoff und Silizium

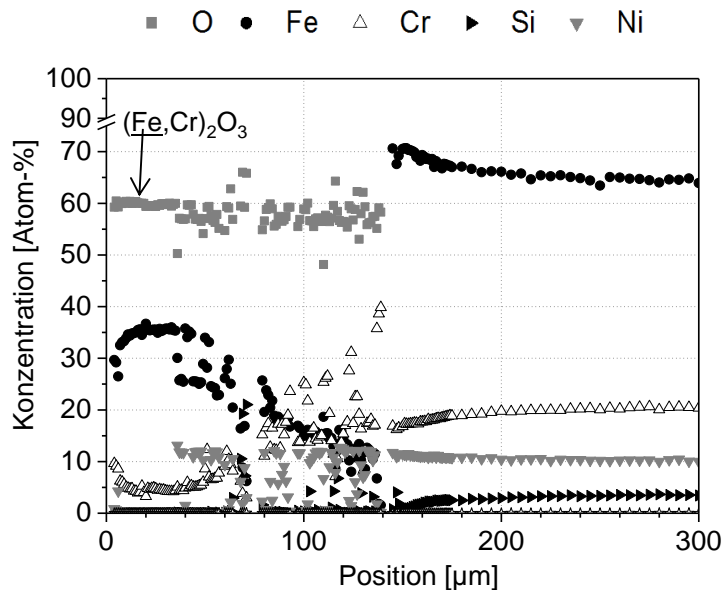


Bild 72: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils in **Bild 71**

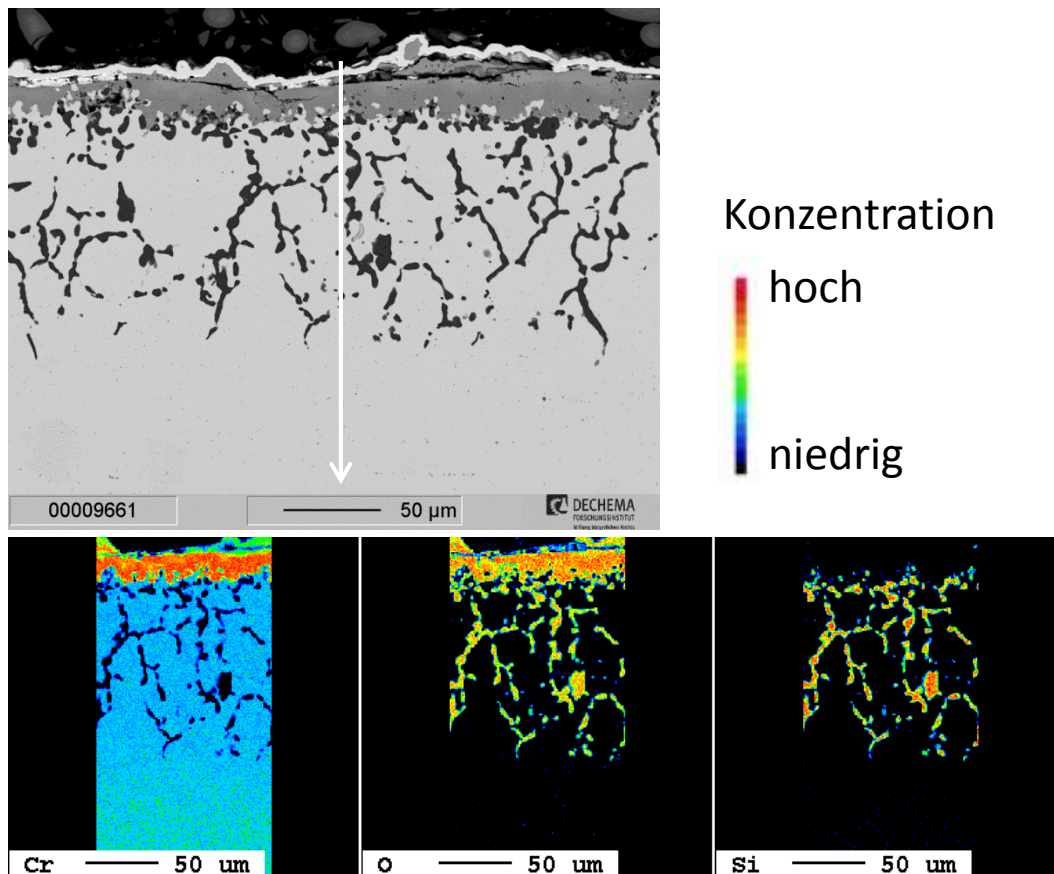


Bild 73: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der unbeschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 2008h, unten: Verteilung der Elemente Chrom, Sauerstoff und Silizium

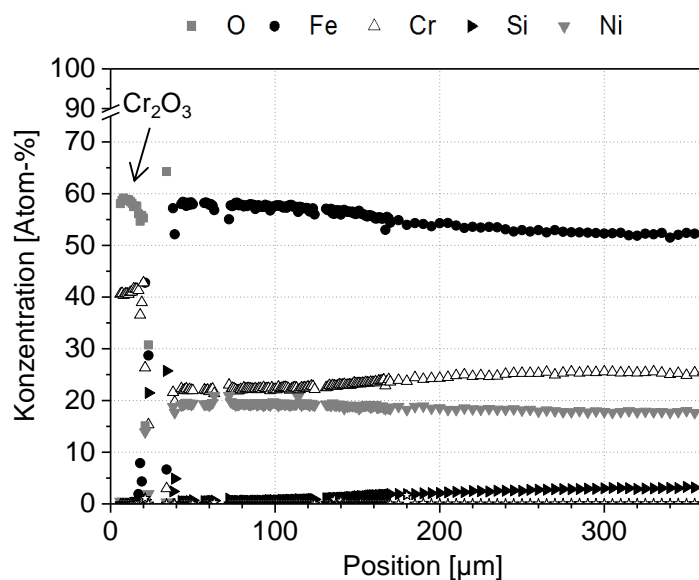


Bild 74: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils in **Bild 73**

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Die lichtoptischen Aufnahmen der Schliffe im Vergleich nach thermozyklischer Auslagerung in Abgas zeigt das **Bild 75**, die Ergebnisse der Mikroanalyse der 3mm-Proben von 1.4841 zeigt **Bild 76**. Auf der Probe hat sich eine Fe_2O_3 -Schicht gebildet und das darunter liegende Substrat ist oxidiert. Die Oxidation des Siliziums entlang der Korngrenzen reicht nicht so tief, wie nach der isothermen Auslagerung. Dies ist dadurch bedingt, dass alle Legierungselemente oxidiert werden und die Oxide flächig abplatzen. Das Cr-Konzentrationsprofil fällt zur Grenze Metall-Oxide stark bis unterhalb von 20 Atom-%. Es folgt, dass auch bei dem Werkstoff 1.4841 bei 1000 °C in Abgas bei Cr-Konzentration von ca. 20 Atom-% kein Chromoxid mehr gebildet werden kann und der Werkstoff in diesem Zustand nicht mehr oxidationsbeständig ist.

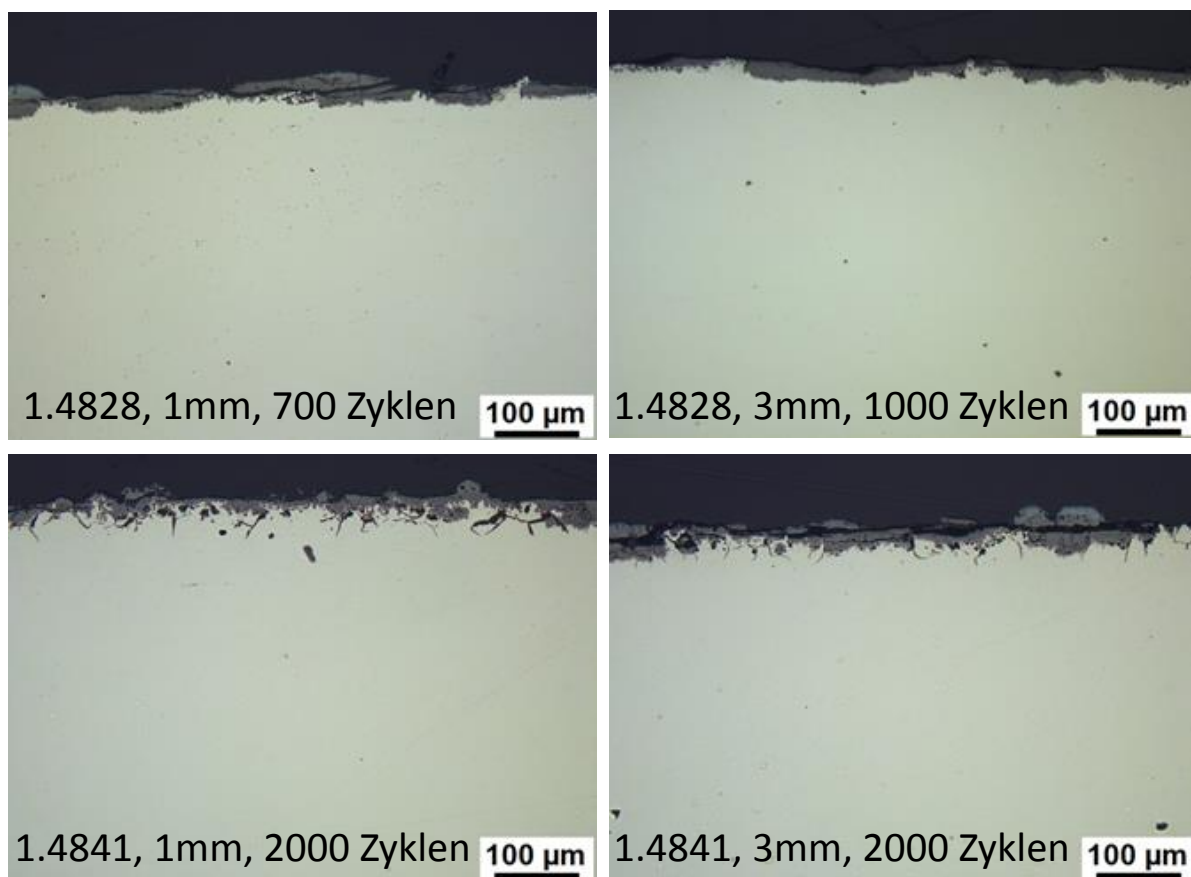


Bild 75: Querschliffe der unbeschichteten Proben nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

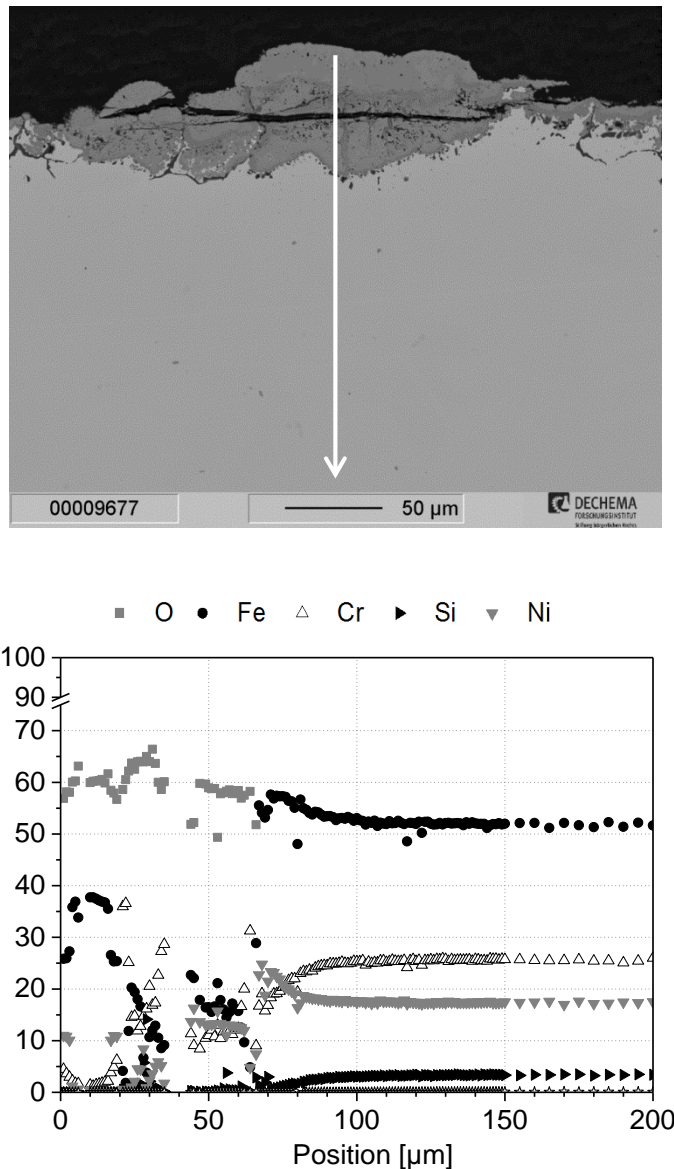


Bild 76: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der unbeschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 2008h, unten: Konzentrationsprofile gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Folgenden werden exemplarisch die Ergebnisse der metallographischen und mikroanalytischen Untersuchungen der beschichteten Proben unter isothermer Beanspruchung bei 1000°C in Abgas dargestellt.

Aus den lichtoptischen Aufnahmen der Schlitze der Proben des Werkstoffes 1.4828

Bild 77 folgt:

- Bei gleicher Dicke der Diffusionsschicht sinkt bei dem 3mm-Blech die Al-Konzentration in der Diffusionsschicht durch die Verteilung des Aluminiums im Werkstoff stärker ab als im 1mm-Blech. Die Aluminide lösen sich schneller auf. Für die Bildung der schützenden Aluminiumoxidschicht steht damit weniger Aluminium zur Verfügung.
- Die dickeren Beschichtungen bieten beim 1mm-Blech bis 2000 h einen Schutz, während die dünne Beschichtung von 65 µm nach dieser Zeit nicht mehr vorhanden ist.

Die Mikroanalyse, **Bild 78** und, zeigt ähnliche Verhältnisse wie bei der vergleichbaren Probe, die für 200 h in Luft ausgelagert wurde (6.1.2, Bild 48). Wie bei letzterer befinden sich im Innern der Probe nur sehr wenige sehr kleine AlN-Ausscheidungen.

Die mittlere Al-Konzentration in der Ferritzone der Probe von **Bild 79** beträgt 6 Atom-%, die des Ferrits liegt bei 3 Atom-%. Bei der 1mm-Probe mit Diffusionsschichtdicke 133 µm wurde in der Ferritzone eine mittlere Al-Konzentration von 7 Atom-% und im Ferrit 4.7 Atom-% gemessen.

Die Elementverteilungsbilder der 3mm-Probe mit der Diffusionsschicht 65 µm, **Bild 80**, zeigen, dass sich an der Oberfläche der Probe eine Chromoxidschicht gebildet hat, die jedoch die innere Oxidation und Nitrierung des in die Probe eindiffundierten Al nicht verhindert hat. Da Stickstoff eine höhere Wanderungsgeschwindigkeit hat als Sauerstoff dehnt sich die Zone der Nitrierung in größere Tiefe aus. Die Konzentrationstiefenprofile der Elemente zeigen, dass Al vollständig in den inneren Korrosionsprodukten gebunden und in der metallischen Matrix nicht mehr vorhanden ist. Die Profile von Cr und Ni lassen erahnen, dass in der ersten Zeit der Auslagerung eine Ferritzone mit hohem Cr- und niedrigem Ni-Gehalt vorhanden war, die sich auf Grund des Verlustes des Al in Austenit umgewandelt hat. Die Bildung von Chromoxid an der Probenoberfläche führte zu der tiefreichenden Chromverarmungszone.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

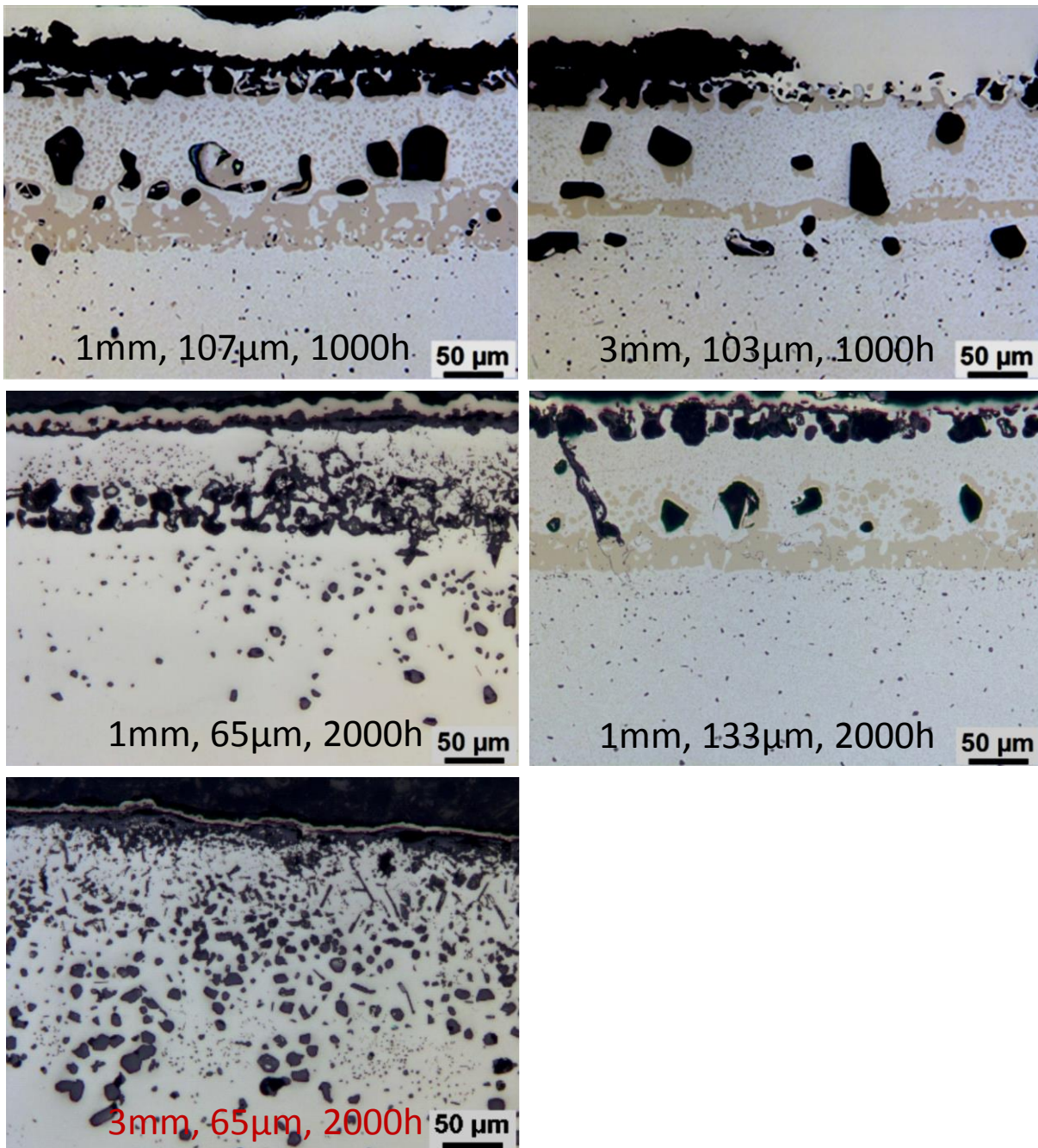


Bild 77: Querschliffe beschichteter Proben des Werkstoffs 1.4828 nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blech- und Beschichtungsdicke sowie die Auslagerungszeit finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

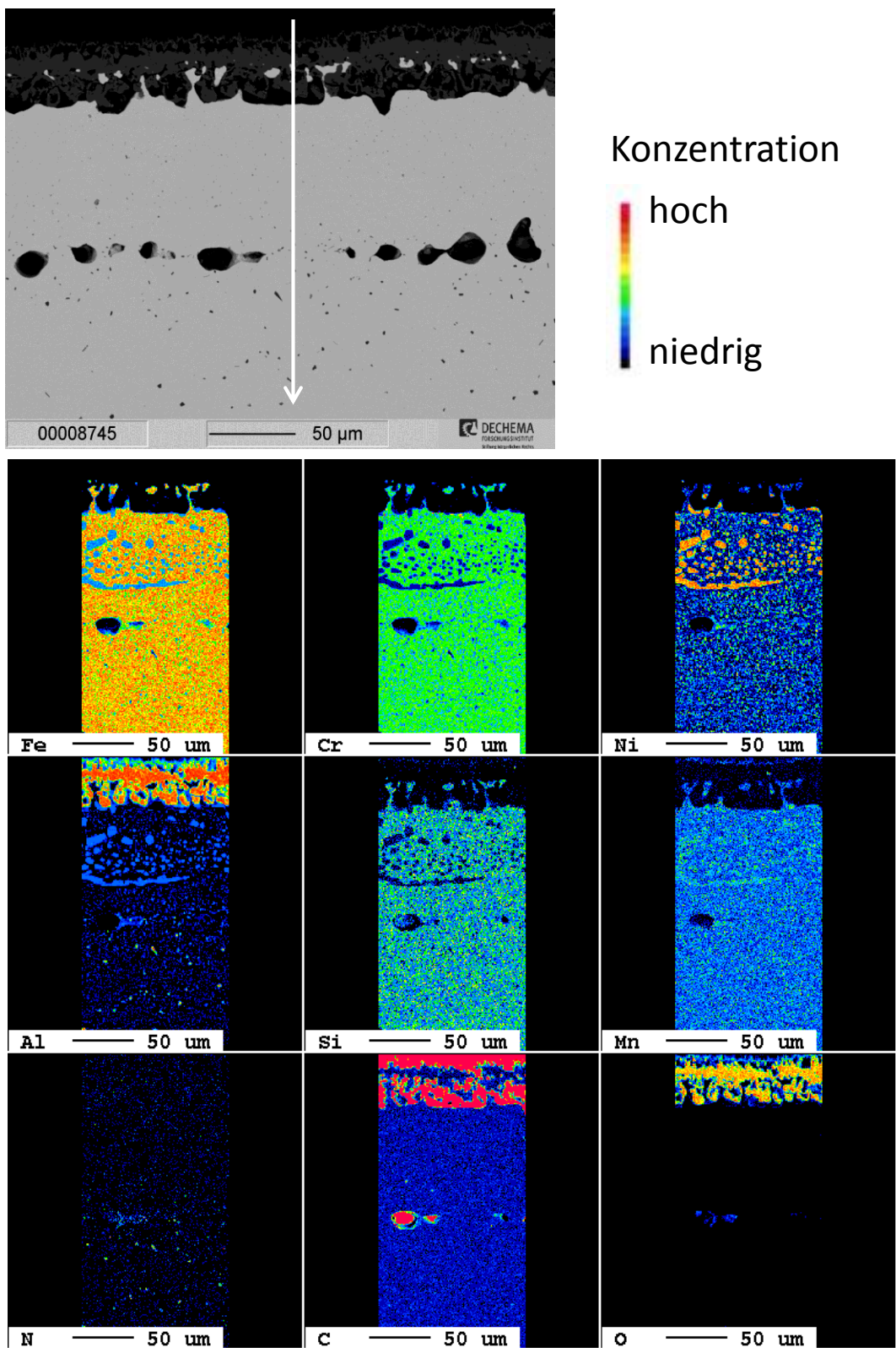


Bild 78: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 100 μm dicken Diffusionsschicht nach „1000 h“ (985 h) isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre, unten: Elementverteilung

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

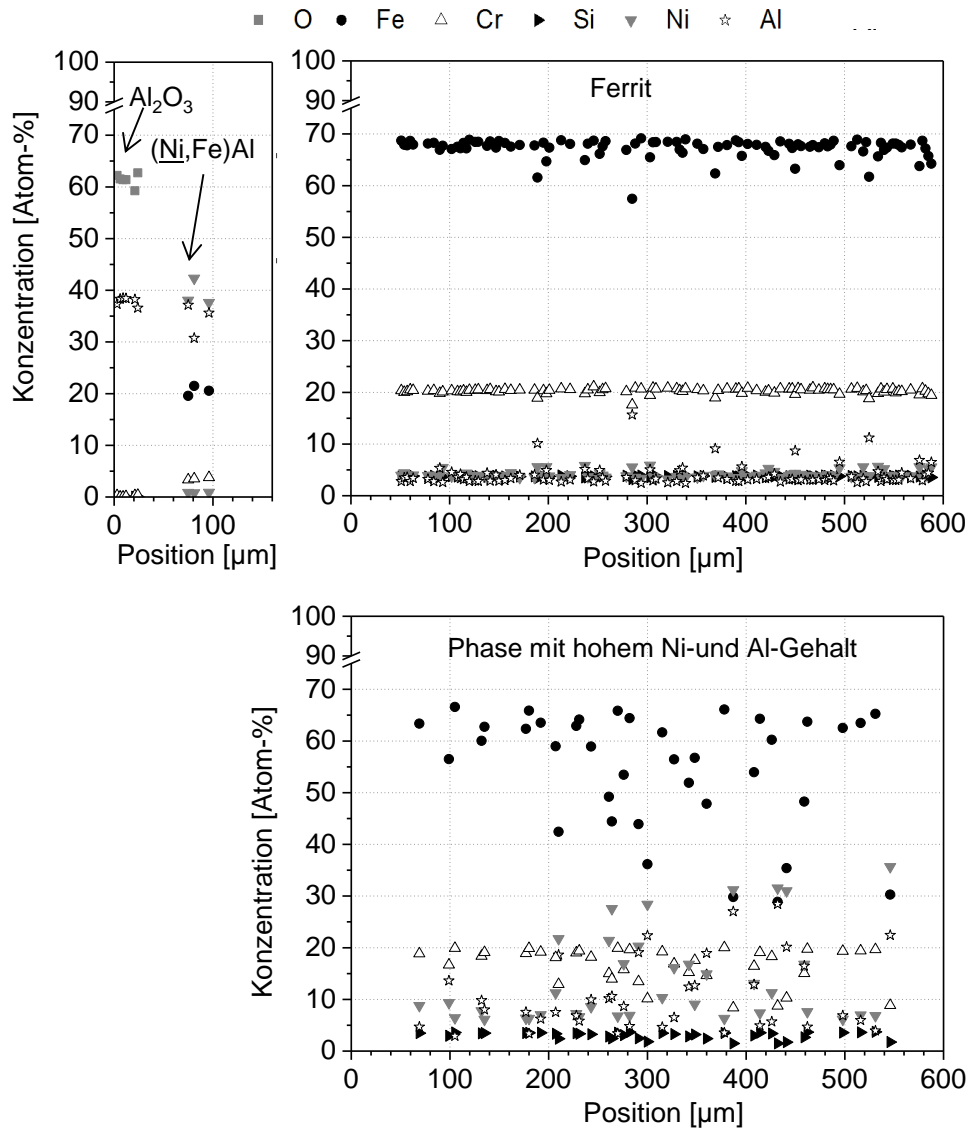


Bild 79: Konzentrationen in den verschiedenen Phasen gemessen entlang des Pfeils in Bild 78

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

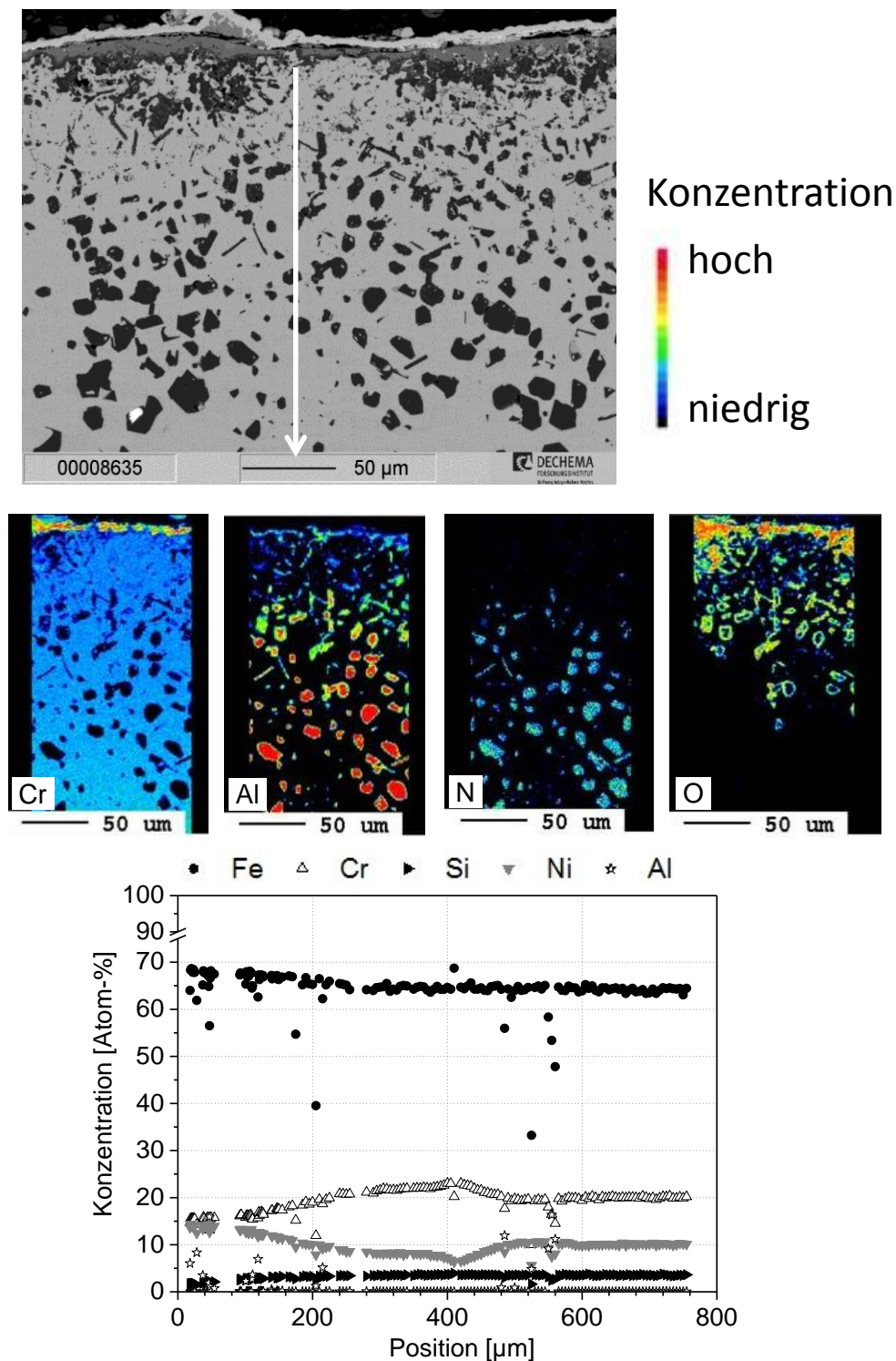


Bild 80: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs einer beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 65 μm dicken Diffusionsschicht nach 2008 h isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre, Mitte: Elementverteilung, unten: Konzentrationstiefenprofile gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Aus den lichtoptischen Aufnahmen der Schlitze der isotherm in Abgas exponierten Proben des Werkstoffes 1.4841 **Bild 77** folgt:

- Auch bei der dünnsten Diffusionsschicht von 67 μm sind nach 2000 h noch Reste von Aluminid vorhanden. Allerdings hat ein innerer Angriff im Beschichtungsbereich bereits stattgefunden.
- Der Grundwerkstoff ist bei den dickeren Diffusionsssschichten nicht durch Bildung innerer Nitride oder Oxide angegriffen.
- Bei dem 1mm-Blech scheinen Diffusionsschichtdicken zwischen 80 μm und 100 μm vorteilhaft. Bei der dünneren und der dickeren Schicht sind in der Nähe des Aluminids Kirkendallporen entstanden.
- Bei dem 3mm-Blech wird bei den vorliegenden Diffusionsschichtdicken Porenbildung beobachtet.

Die Mikroanalyse, **Bild 82**, zeigt, dass bei dem 1mm-Blech mit 81 μm Diffusionschicht das Al nach 1000 h gerade bis zur Mitte der Probe eindiffundiert ist. Al_2O_3 bedeckt die Probenoberfläche in einer Dicke von ca. 15 μm . Die oberen Bereiche der Oxidschicht weisen Poren auf. Es wird eine Ferritzone beobachtet, in der wie beim Werkstoff 1.4828 eine Entmischung vorliegt. In der Ferritzone findet sich hier eine Austenitinsel. Die Probe befindet sich in dem Stadium der Rückumwandlung des Ferrit in den Austenit. Die mittlere Al-Konzentration in der Ferritzone beträgt 4.2 Atom-%. Der Ferrit enthält um die 1.5 Atom-% Al, der oberflächennahe Austenit 5.2 Atom-%.

Bei der 100 μm dicken Diffusionsschicht, **Bild 83**, ist nach 2000 h die Aluminiumoxid-Deckschicht ca. 20 μm dick. Es haben sich aber innere Aluminiumoxide gebildet. In der Probenmitte wird eine Al-Konzentration von 2 Atom-% gemessen. Es gibt eine 180 μm breite Ferritzone mit einer mittleren Al-Konzentration von 3.5 % Atom-% und 1.3 Atom-% Al im Ferrit. Der oberflächennahe Austenit enthält 4.9 Atom-% Al.

Bei der 3mm-Probe mit Diffusionsschicht 67 μm zeigt das **Bild 84**, dass Mischoxide an der Oberfläche entstanden sind und ein innerer Korrosionsangriff in Form von Bildung erster Al-Nitride begonnen hat. Die Ferritzone hat eine mittlere Al-Konzentration von 2.4 Atom-% und der angrenzende Austenit 3.5 Atom-%. Die Cr-Konzentration an der Oberfläche liegt bei 20 Atom-% und ist damit für die Bildung von reinem Chromoxid zu niedrig.

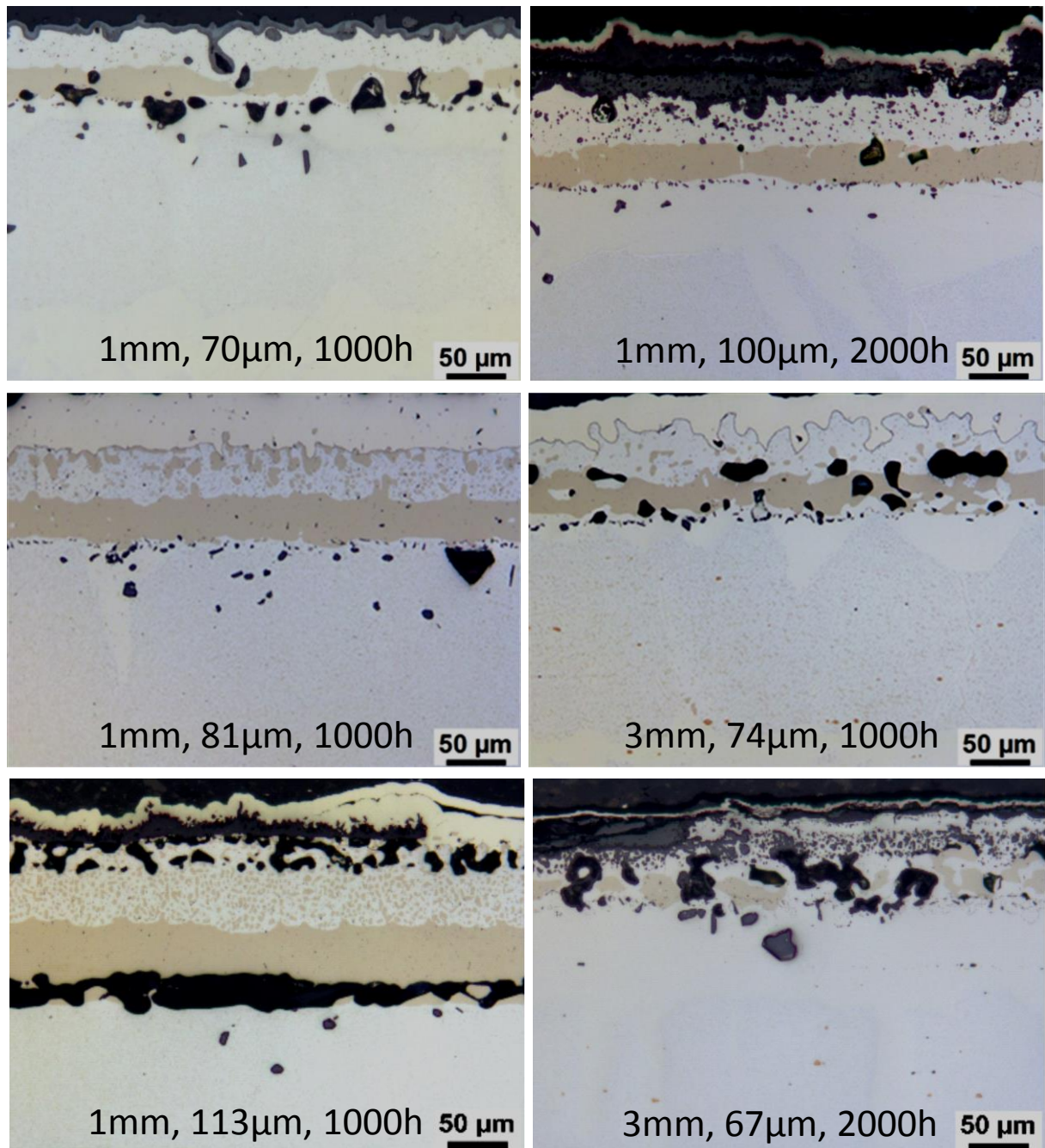


Bild 81: Querschliffe beschichteter Proben des Werkstoffs 1.4841 nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blech- und Beschichtungsdicke sowie die Auslagerungszeit finden sich im jeweiligen Bild angegeben. Bei den Proben mit Schichtdicke 81 µm und 74 µm ist im gezeigten Bereich die Oxidschicht vor der Schliffpräparation abgeplatzt.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

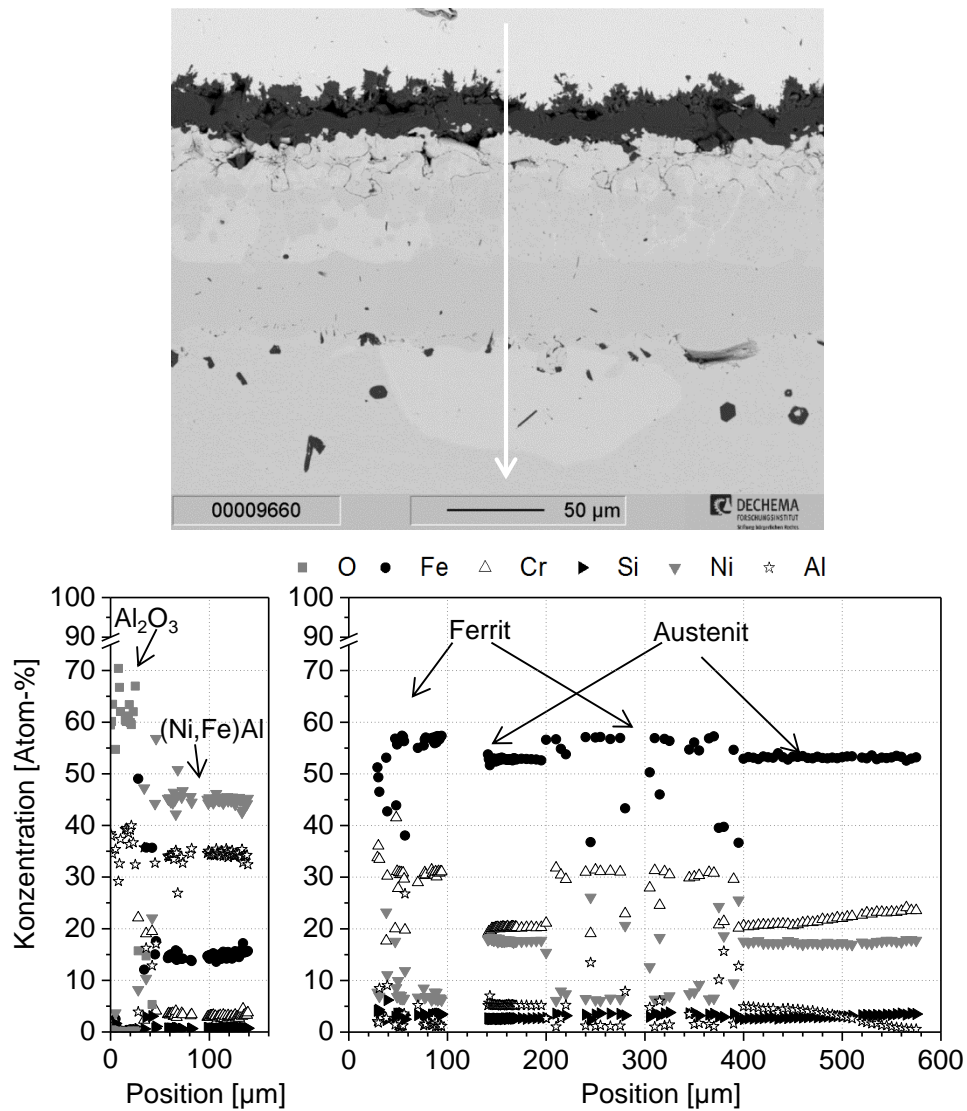


Bild 82: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit einer ursprünglich 81 μm dicken Diffusionsschicht nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 1000 h, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

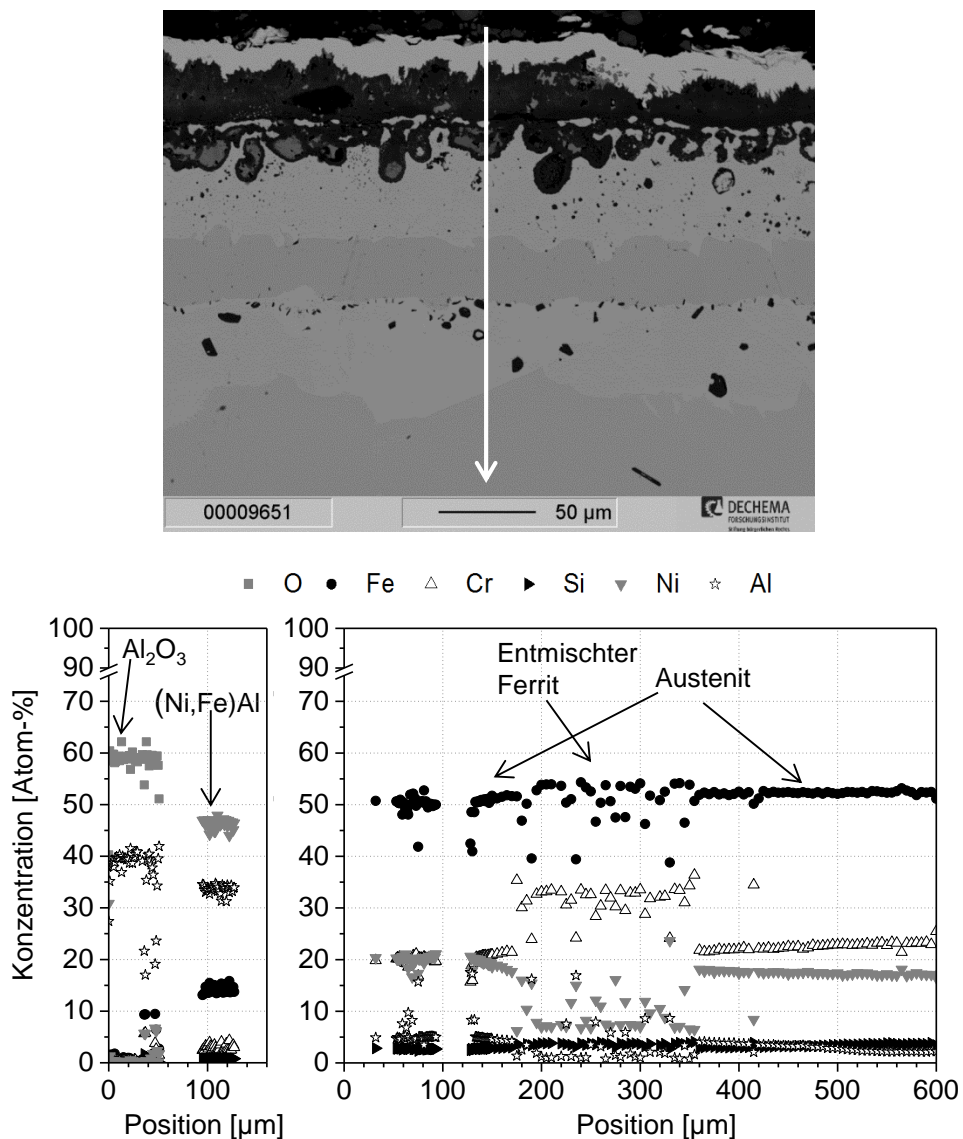


Bild 83: oben: Rückstreuungselektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit einer ursprünglich 100 μm dicken Diffusionsschicht nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 2008 h, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

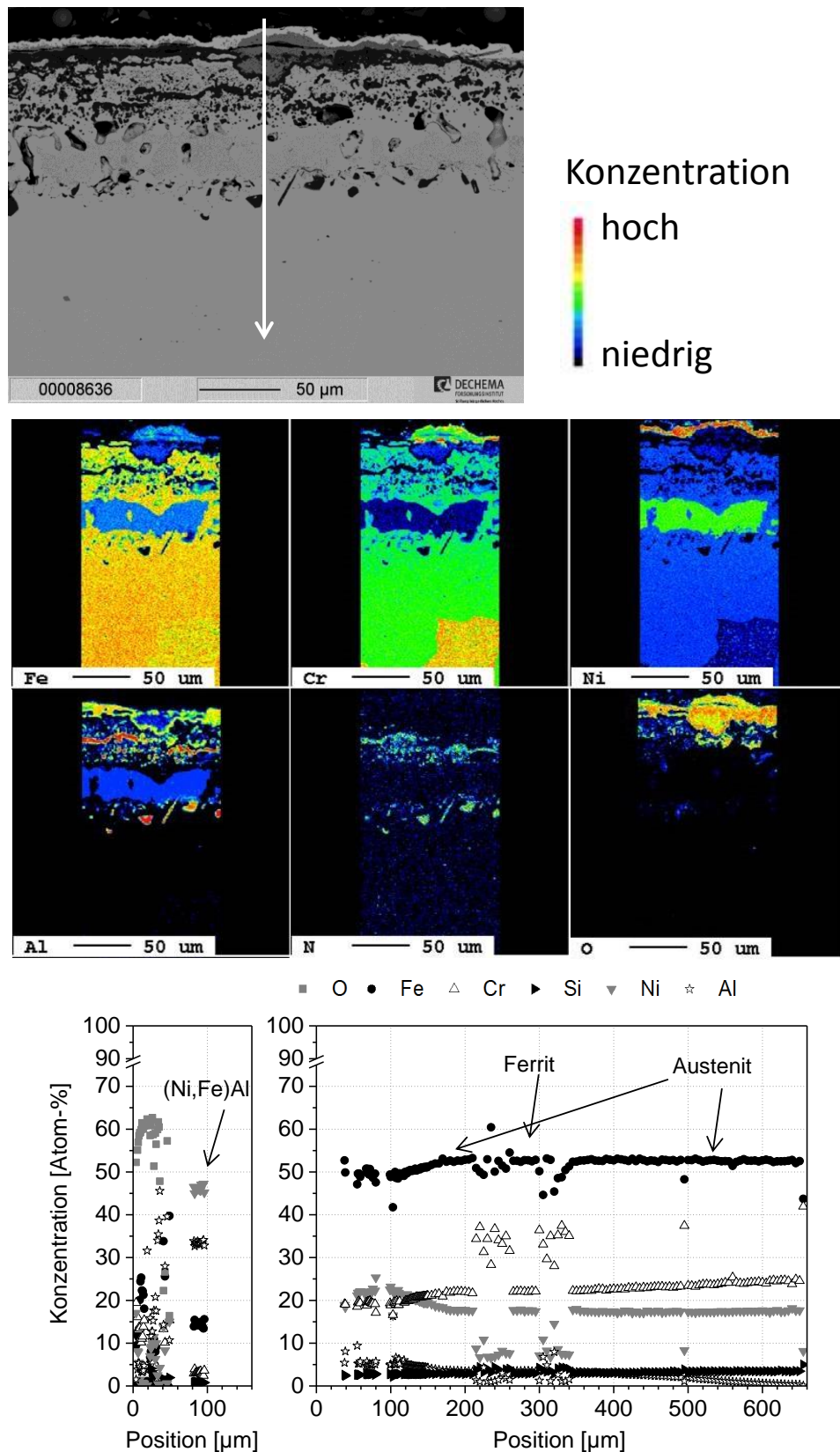


Bild 84: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme und Elementverteilung des oberflächennahen Bereichs der 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit einer ursprünglich 67 μm dicken Diffusionsschicht nach isothermer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 2008 h, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Vergleicht man die isotherm an Luft in Abgasatmosphäre exponierten beschichteten Proben, so lässt sich feststellen, dass bei 1.4828 ein innerer Korrosionsangriff bei der 3mm-Probe mit der 127 μm dicken Diffusionsschicht nach 1000 h Exposition in Luft beobachtet wurde, während die 3mm-Probe mit der 103 μm dicken Diffusionsschicht nach gleichlanger Exposition in Abgas nicht angegriffen war.

Im Fall des Werkstoffes 1.4841 trat bei der in Luft exponierten 1mm-Probe mit einer 89 μm dicken Diffusionsschicht ausgeprägte Porenbildung und als Folge davon eine Ablösung der Schicht auf. In Abgas war bei einer 81 μm dicken Diffusionsschicht keine Porenbildung festzustellen. Die gleiche Diffusionsschicht wirkte auch auf einer 3mm-Probe in Luft weniger schützend als in Abgas.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Nachgehend sind die Ergebnisse der Schliiffanalyse der beschichteten Proben, welche thermozyklisch belastet wurden dargestellt.

Nach 1000 Zyklen ist auf den 1mm-Proben des Werkstoffes 1.4828 in **Bild 85** noch die Beschichtung vorhanden. Sie ist allerdings von zahlreichen senkrecht zur Oberfläche verlaufenden Rissen durchzogen. Die dünnere Beschichtung ist an vielen Stellen abgeplatzt. Nach längerer Belastung ist kein Rest der Beschichtung mehr vorhanden. Wie **Bild 86** für eine Probe nach 1844 Zyklen zeigt, ist das Al vollständig in Nitriden abgebunden und der Werkstoff wird durch die Bildung von Mischoxiden aufgezehrt.

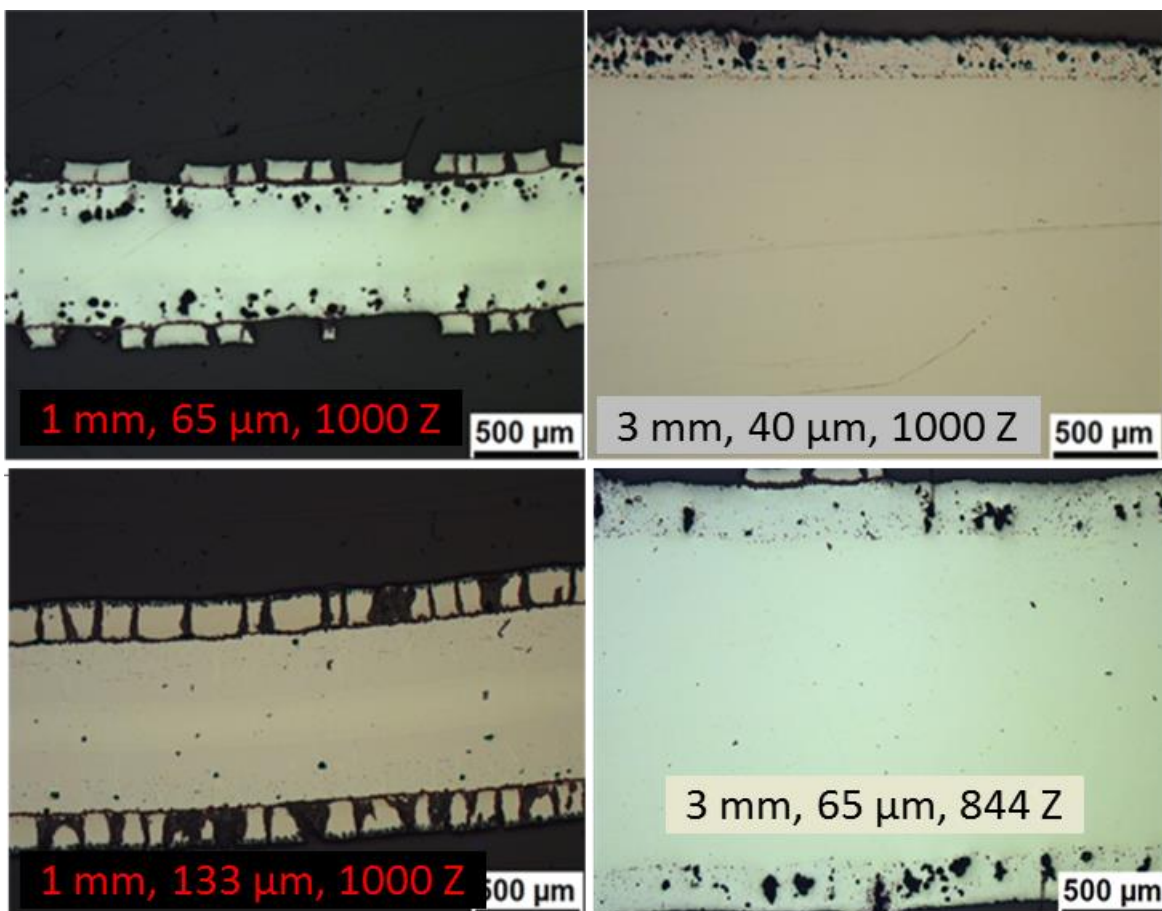


Bild 85: Querschliffe beschichteter Proben des Werkstoffes 1.4828 nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blech- und Beschichtungsdicke sowie die Zyklenzahl (Zyklusdauer = 1 h) finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

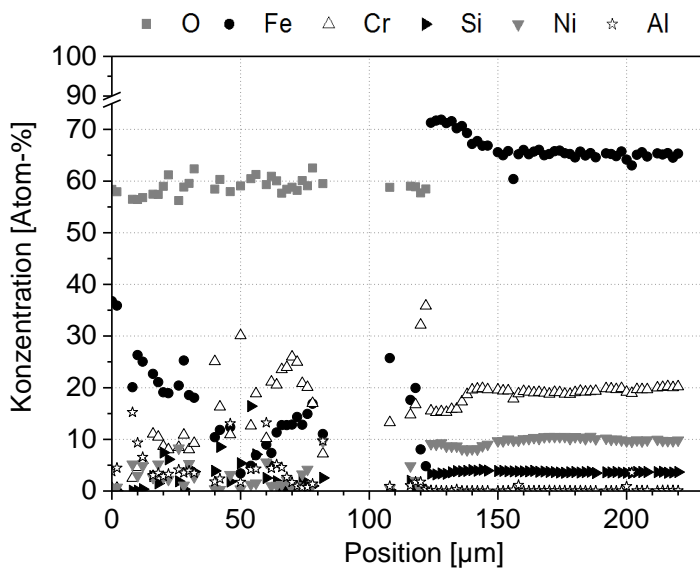
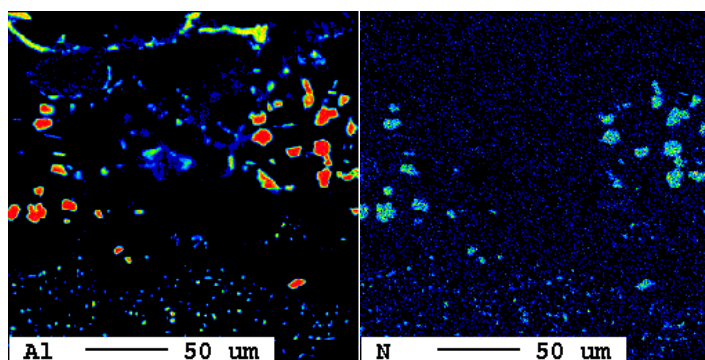
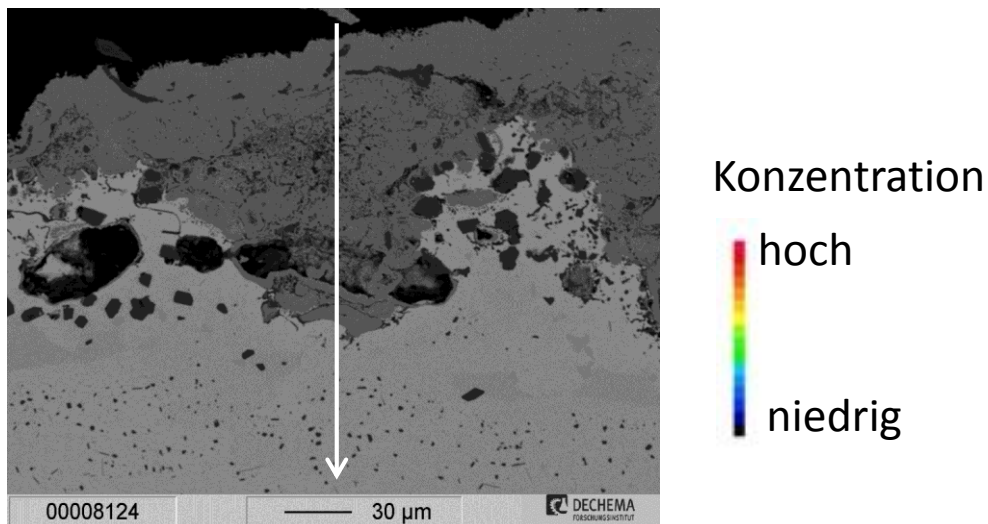


Bild 86: oben: Rückstreuелеktronen-Aufnahme und Elementverteilung des oberflächennahen Bereichs der 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 100 μm dicken Diffusionsschicht nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 1844 Zyklen, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

In den in **Bild 85** gezeigten Bereichen der 3mm-Proben ist die Beschichtung fast vollständig abgeplatzt.

Bild 87 zeigt die Mikroanalyseergebnisse der 3mm-Probe mit der ursprünglich 65 µm dicken Diffusionsschicht. Es ist ein Bruchstück der Beschichtung zu sehen, das nicht mehr auf dem Substrat haftet. Es ist rundherum von Aluminiumoxid bedeckt ist. Das Oxid verhinderte das weitere Abwandern des Aluminiums in das Substrat. Daher ist die Al-Konzentration mit 15 Atom-% im Beschichtungsbruchstück sehr hoch. Im Substrat folgt auf eine Schicht aus Mischoxiden und stark an Cr verarmtem Austenit ein Ferrit mit Al-Konzentration zwischen 1.5 und 3 Atom-%. Der Ferrit erstreckt sich bis in eine Tiefe von 300 µm, wonach wieder Austenit vorliegt, der nur an der Grenze zum Ferrit mit Al angereichert ist. In der Ferritzone liegt kein Entmischungsgefüge vor.

Das Abplatzen der Beschichtung ist bei den gewölbten 1mm-Proben nicht stärker ausgeprägt ist als bei den 3mm-Proben. Daher kann die Verbiegung der Probe nicht primäre Ursache für das Abplatzen sein.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

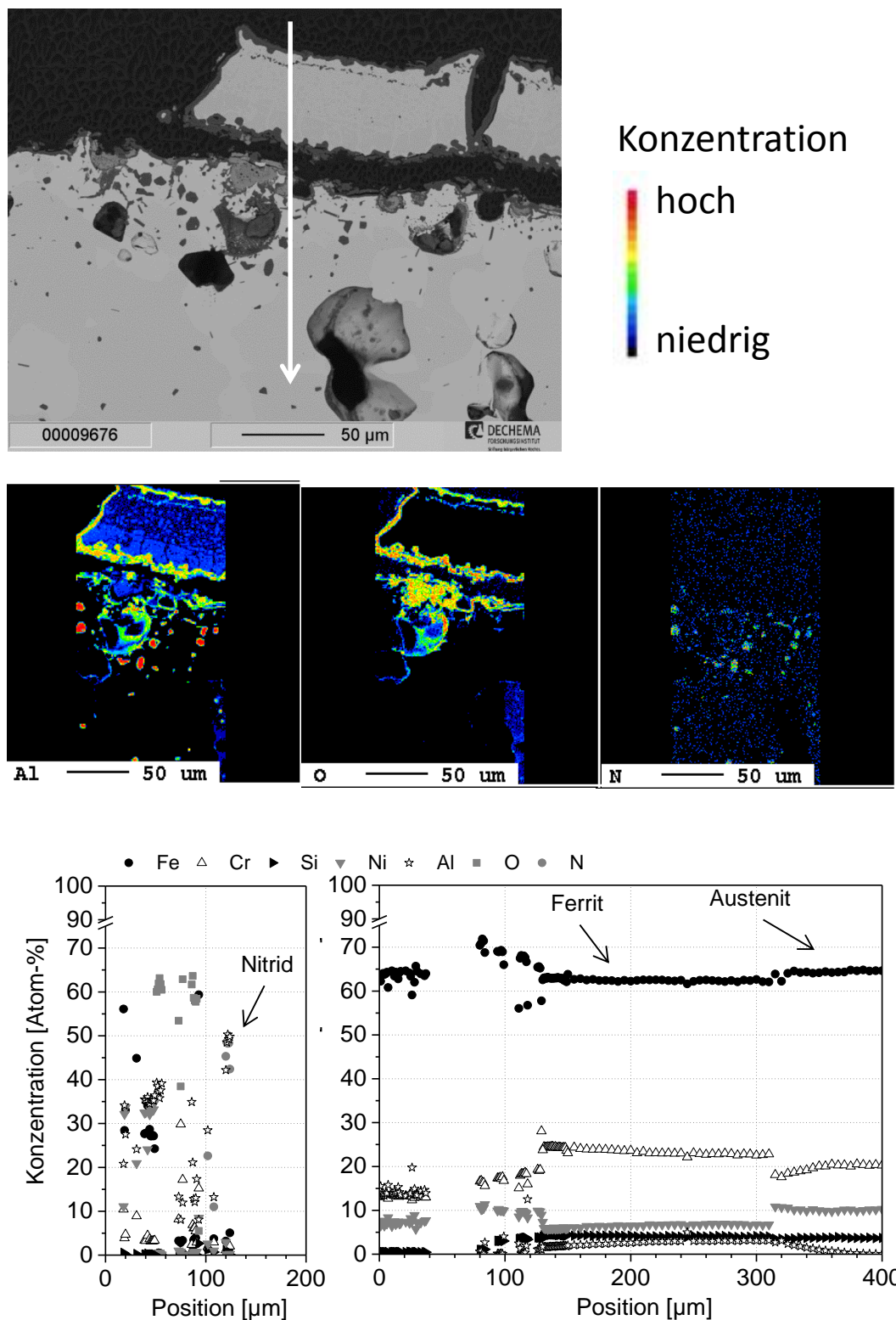


Bild 87: oben: Rückstreuungselektronen-Aufnahme und Elementverteilung des oberflächennahen Bereichs der 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit einer ursprünglich 65 μm dicken Diffusionsschicht nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 844 Zyklen, Mitte: Elementverteilung, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Es folgen die lichtoptischen Aufnahmen der Querschliffe einiger beschichteten Proben des Werkstoffes 1.4841 nach thermozyklischer Belastung in Abgasatmosphäre.

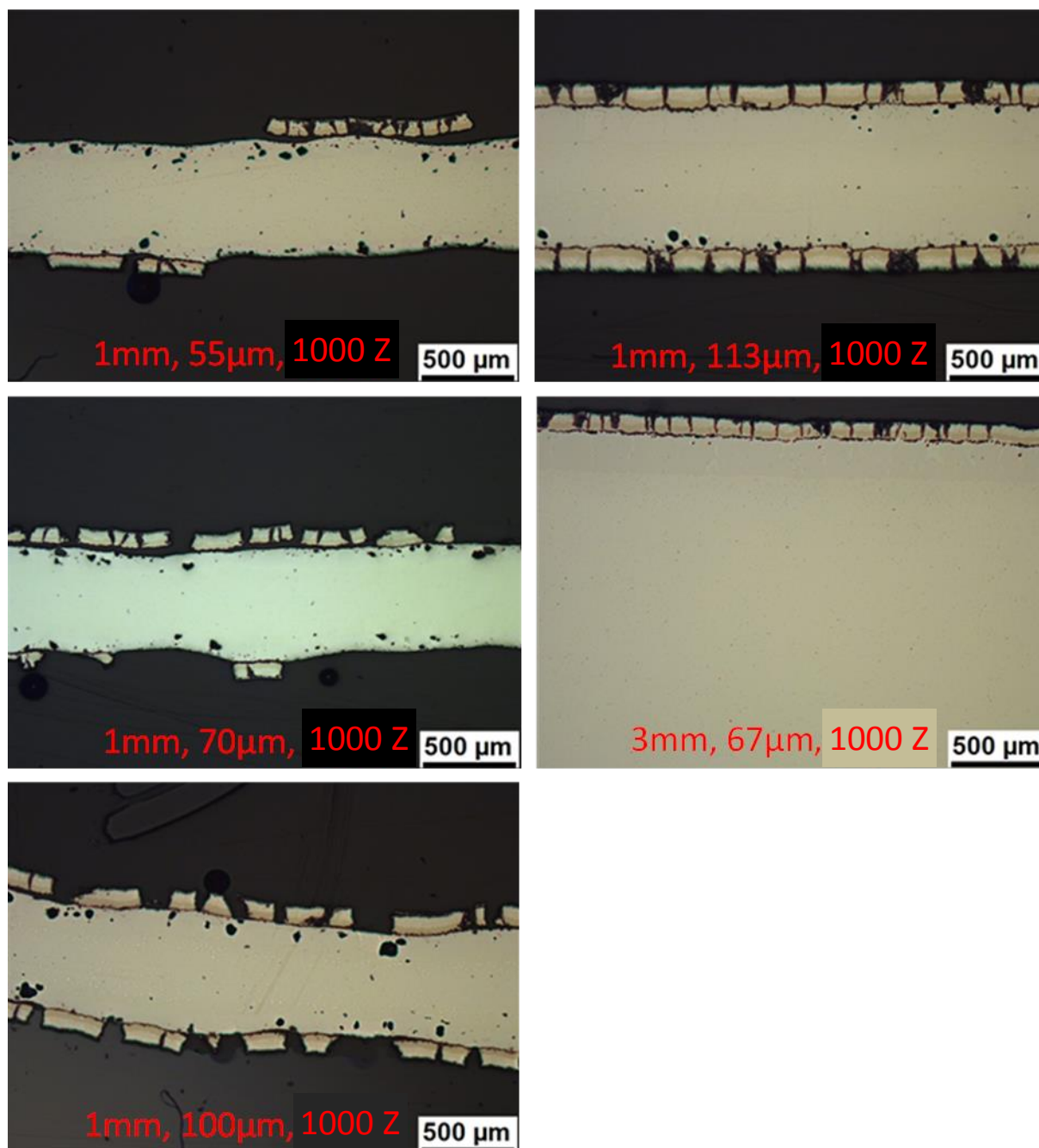


Bild 88: Querschliffe beschichteter Proben des Werkstoffes 1.4841 nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blech- und Beschichtungsdicke sowie die Zyklenzahl als Stunden finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

Auch beim 1.4841 liegen bei allen Proben mit Al_2O_3 gefüllte Risse in der Beschichtung und eine mit diesem Oxid gefüllte Zone zwischen Beschichtung und

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Substrat vor. Die 1mm-Proben zeigen, dass mit zunehmender Diffusionsschichtdicke die Beschichtung fester auf dem Substrat haftet. Bei der 3mm-Probe hat sich die relativ dünne Beschichtung (67 μm) dagegen noch nicht abgelöst.

Die Mikroanalyse der 1mm-Probe mit der 100 μm dicken Diffusionsschicht, **Bild 89**, zeigt, dass die mit Al_2O_3 gefüllte Zone zwischen Substrat durch die Oxidation an den Wänden vorher vorhandener Poren entsteht. Diese Poren sind teilweise noch nicht ganz mit Oxid gefüllt, was sich in der hohen Konzentration von Kohlenstoff zeigt, der sich während der Schliffpräparation in den Poren abgelagert hat. Die Al-Konzentration in der Beschichtung ist hoch, während sie im Substrat darunter mit 3 Atom-% im Ferrit sehr niedrig ist. Nach Abplatzen der Beschichtung steht dem Substrat daher nur noch ein sehr geringes Aluminiumreservoir für die Aufrechterhaltung der Al_2O_3 -Deckschicht zur Verfügung.

Bild 90 zeigt die Elementverteilung in der 3mm-Probe mit der 67 μm dicken Diffusionsschicht an einer Stelle, wo noch ein Austausch zwischen Beschichtung und Substrat stattfinden kann. Daher hat der Ferrit im Substrat an der Grenze zur Beschichtung hier mit 5 Atom-% eine höhere Al-Konzentration als in der Probe von **Bild 89**. Bei den beschichteten Proben des Werkstoffes 1.4841 liegt wie beim 1.4828 nach der thermozyklischen Belastung keine mit der Auflösung der Mikrosonde sichtbare Entmischung in der Ferritzone vor. Es wird angenommen, dass die Zeit bei hoher Temperatur nicht lang genug für den Entmischungsprozess bzw. das Wachsen der Ausscheidungen ist.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

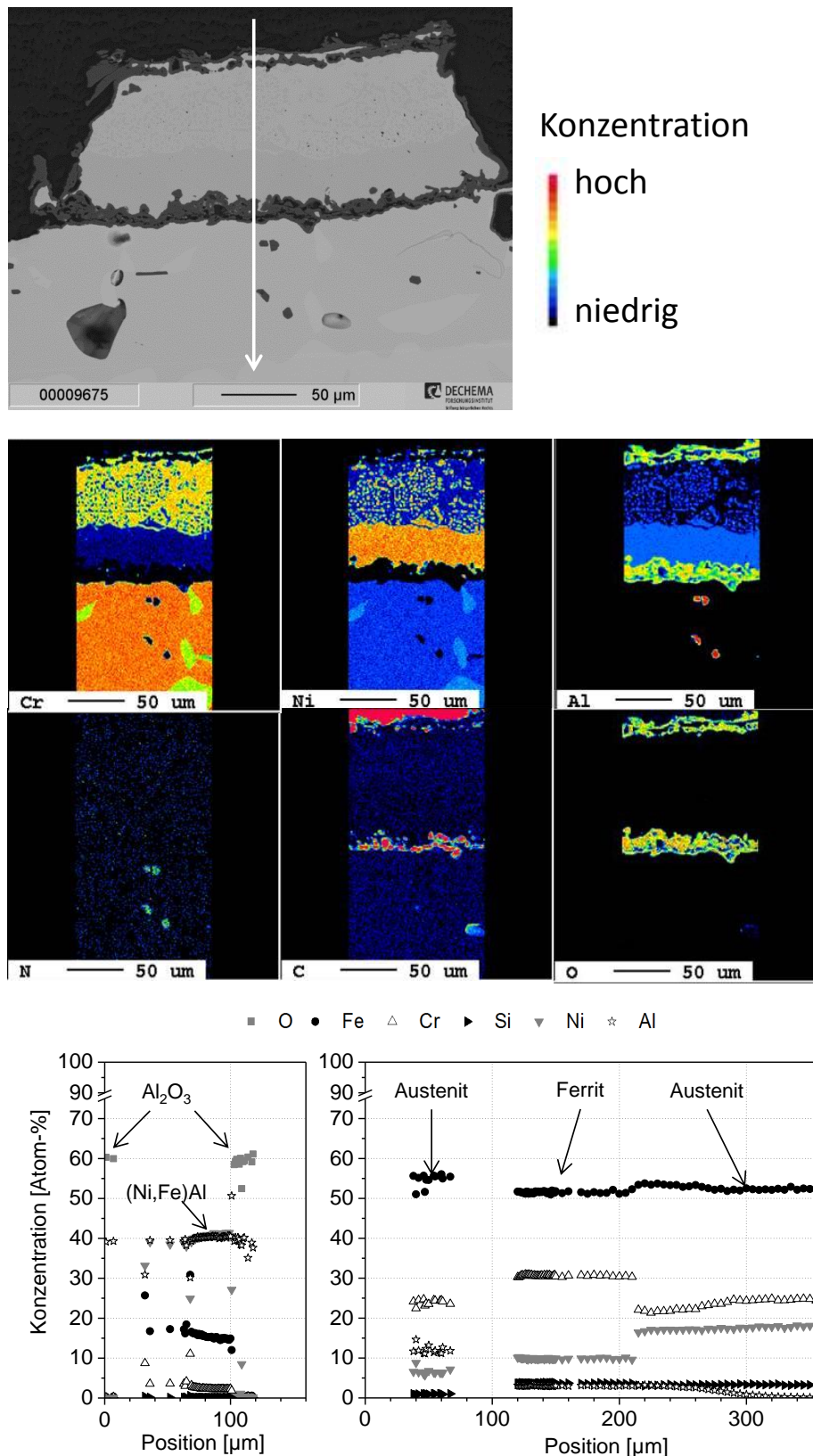


Bild 89: oben: Rückstreuerelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit einer ursprünglich 100 μm dicken Diffusionsschicht nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 1000 Zyklen, Mitte: Elementverteilung, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

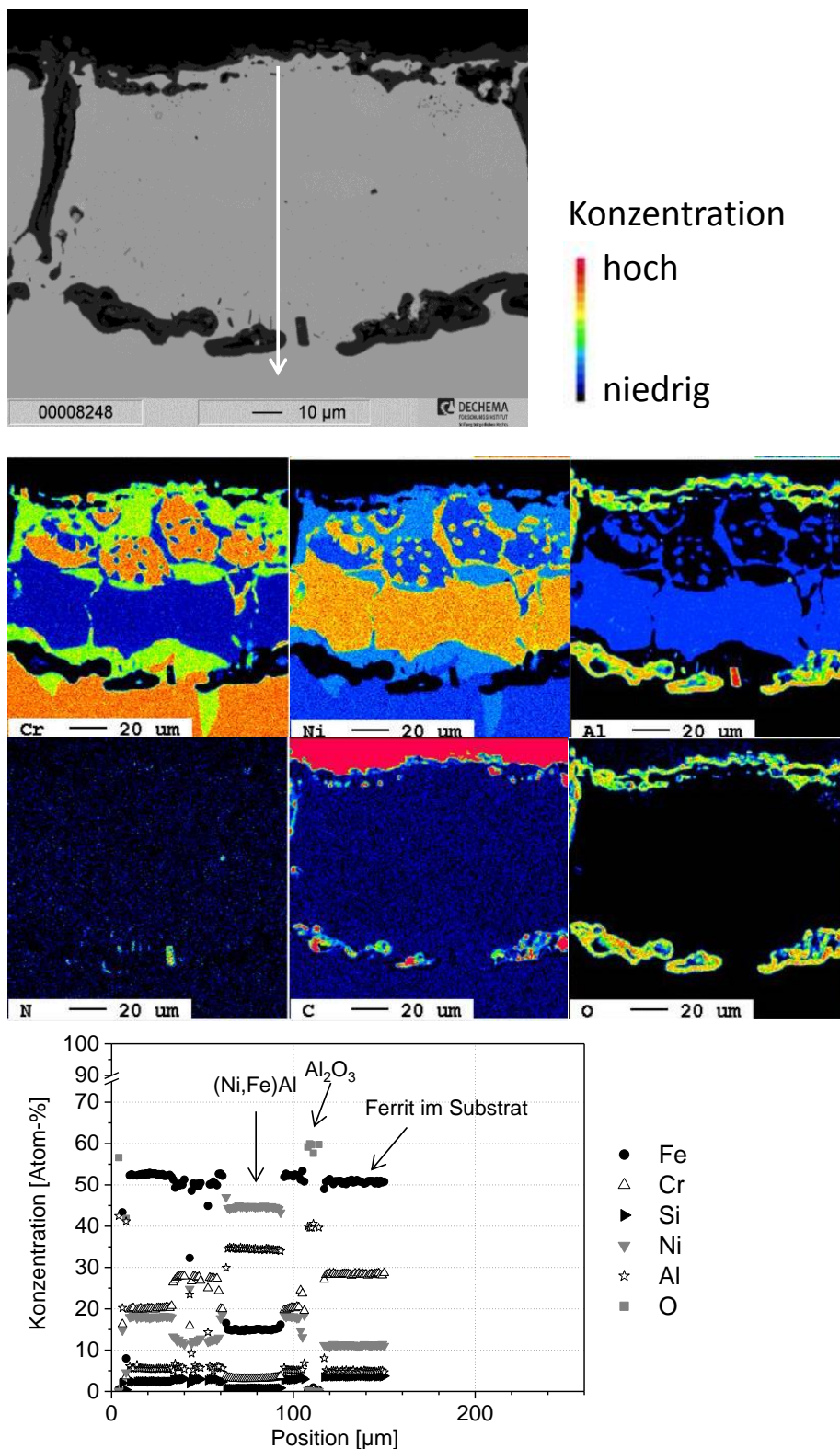


Bild 90: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 mit einer ursprünglich 67 μm dicken Diffusionsschicht nach thermozyklischer Auslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre für 1000 Zyklen, Mitte: Elementverteilung, unten: Konzentrationen gemessen entlang des Pfeils

Überlegungen zur Degradation der Beschichtung bei thermozyklischer Beanspruchung

Wie in **Fehler! Verweisquelle konnte nicht gefunden werden.** zu sehen sind die Risse in der Beschichtung, die senkrecht zur Oberfläche verlaufen, mit Al_2O_3 gefüllt. An der Oberfläche ist ebenfalls Al-Oxid zu finden sowie im Bereich zwischen Beschichtung und ursprünglichem Substrat. Die Aluminiumkonzentration nimmt in den Beschichtungsresten von außen nach innen hin zu, was gegensätzlich zur Ausgangssituation nach der Beschichtung ist. Diese Sachverhalte lassen sich mit dem in **Bild 92** dargestellten Modell zur Degradation der Beschichtung erklären: Die unterschiedlichen Diffusionskoeffizienten der beteiligten Elemente in den verschiedenen Phasen führen zur Kirkendallporenbildung zwischen Beschichtung und Substrat. Aufgrund des hohen Porenanteils sowie der sinkenden Konzentrationsgradienten der Elemente verlangsamt sich mit der Zeit der Al-Verlust der Beschichtung durch die Eindiffusion in das Substrat.

Die Risse in der Beschichtung werden durch laterale Diffusion des Al in der Beschichtung und anschließender Al-Oxidbildung geschlossen. Hieraus resultiert der geringere Al-Gehalt im äußeren Bereich der Beschichtung, das Al wird bei der Deckschichtbildung und Rissheilung verbraucht. Der äußerst geringe Ausdehnungskoeffizient von Al_2O_3 führt dazu, dass die geschlossenen Rissbereiche optimale Ausgangspunkte für weiteres Aufreißen der Beschichtung an diesen vorgeschädigten Bereichen sind und die Risse mit jedem Zyklus tiefer wandern bis sie schließlich die Kirkendallporositätszone erreichen und der Sauerstoff auch hier Zutritt erhält. Ab diesem Zeitpunkt werden diese Poren nach und nach durch Al-Oxidbildung geschlossen. Solange es nicht zur Ablösung der Beschichtung kommt, ist die Schutzwirkung des Substratmaterials gegeben. Bei starker Kirkendallporenbildung ist jedoch die Haftung der Beschichtung an das Grundmaterial gering, was die Schichtablösung deutlich begünstigt.

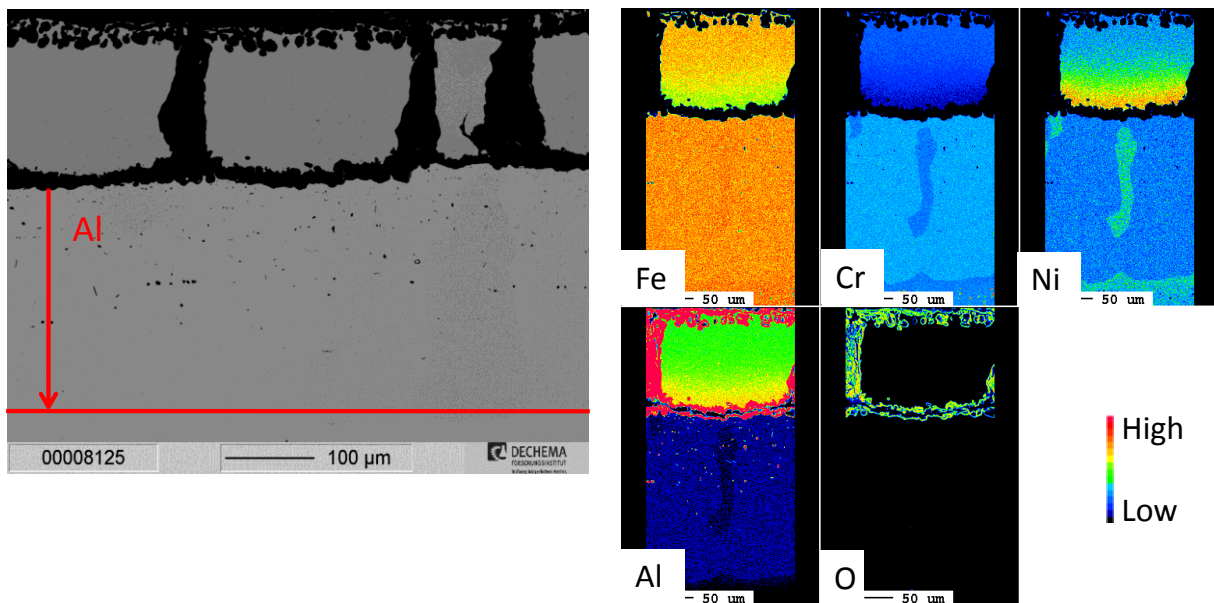


Bild 91: ESMA-Aufnahme einer beschichteten Probe nach thermozyklischer Auslagerung (1.4828, 1mm, 1000Zyklen)

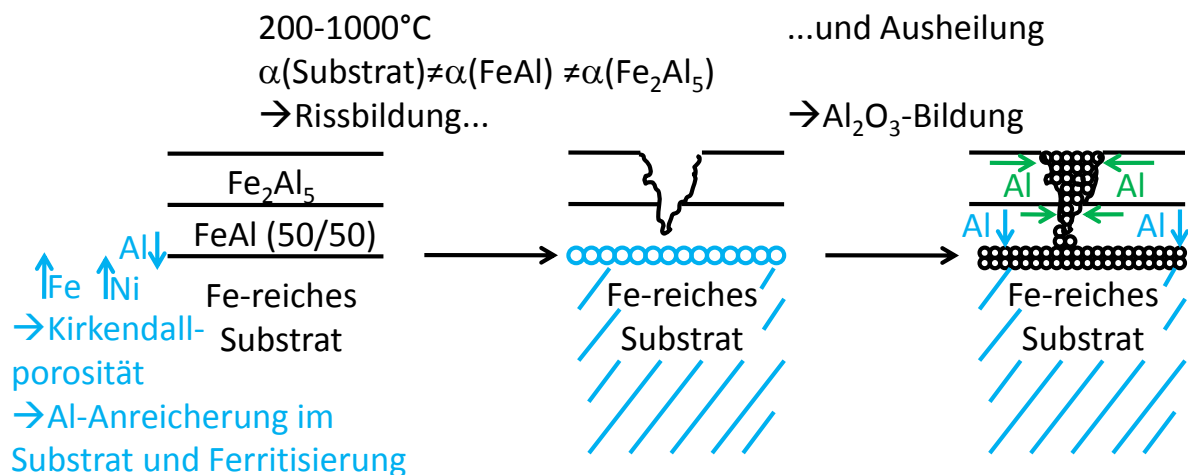


Bild 92: Modell des Degradationsmechanismus der Beschichtungen bei thermozyklischer Belastung

Überlegungen zur Rissbildung in der Diffusionsschicht und der Schichtablösung sowie Ausbuckelung und Verformung der Proben

Bei den in **Bild 87**, **Bild 89** und **Bild 90** gezeigten Proben besteht die praktisch abgetrennte Diffusionsschicht aus zwei Lagen, einem Al-reichen Austenit und darunter (Ni,Fe)Al. Diese Situation, dargestellt in **Bild 93**, liegt vor, wenn die ersten Risse in der Diffusionsschicht entstehen. Nimmt man an, dass sich bei hoher

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Temperatur auf Grund des Kriechens ein spannungsfreier Zustand eingestellt hat, so werden sich, da der Ferrit einen kleineren Ausdehnungskoeffizienten hat, beim Abkühlen im Austenit in der Mitte der Proben und im Austenit in der Diffusionsschicht Zugspannungen einstellen. Unter dieser Zugspannung scheint die Diffusionsschicht aufzureißen. Die Risse breiten sich folgerichtig senkrecht zur Zugspannung, also senkrecht zur Oberfläche, aus. Die Risse sollten auch bei kurzzeitig isotherm ausgelagerten beschichteten Proben bei der einmaligen Abkühlung auf Raumtemperatur entstehen. Tatsächlich finden sich solche Risse in den Proben 1.4828/1mm/115µm/40hLuft (Bild 46) und 1.4841/1mm/89µm/200hLuft (Bild 52). Auf Makroaufnahmen der thermozyklisch belasteten Proben wird bereits nach 256 Zyklen, was einer Zeit von 77 h bei höchster Temperatur von 1000 °C entspricht, ein dichtes Netzwerk von Rissen beobachtet, siehe **Bild 94**. Das Auswölben der 1 mm dünnen beschichteten Proben wird nach ca. 600 Zyklen bzw. 180 h auf höchster Temperatur beobachtet. Dann ist die Ferritzone beidseitig je ca. 200 µm stark. Ist sie auf den gegenüberliegenden Seiten unterschiedlich dick, so kann bei der Abkühlung, wie in **Bild 95** gezeigt, ein Biegemoment auf die Probe wirken und sich diese in der beobachteten Weise wölben.

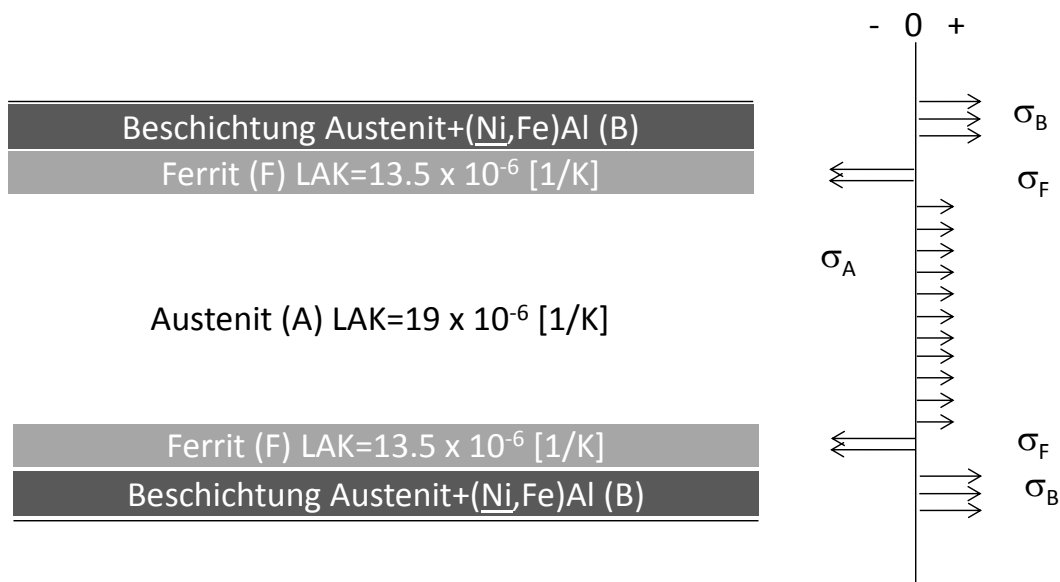


Bild 93: Zonen mit den verschiedenen Phasen bei einer beschichteten Probe und die Spannungen, die bei der Abkühlung der bei hohen Temperaturen als spannungsfrei angenommenen Probe entstehen. Für Ferrit und Austenit ist der lineare Ausdehnungskoeffizient zwischen 20°C und 1000°C angegeben.

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

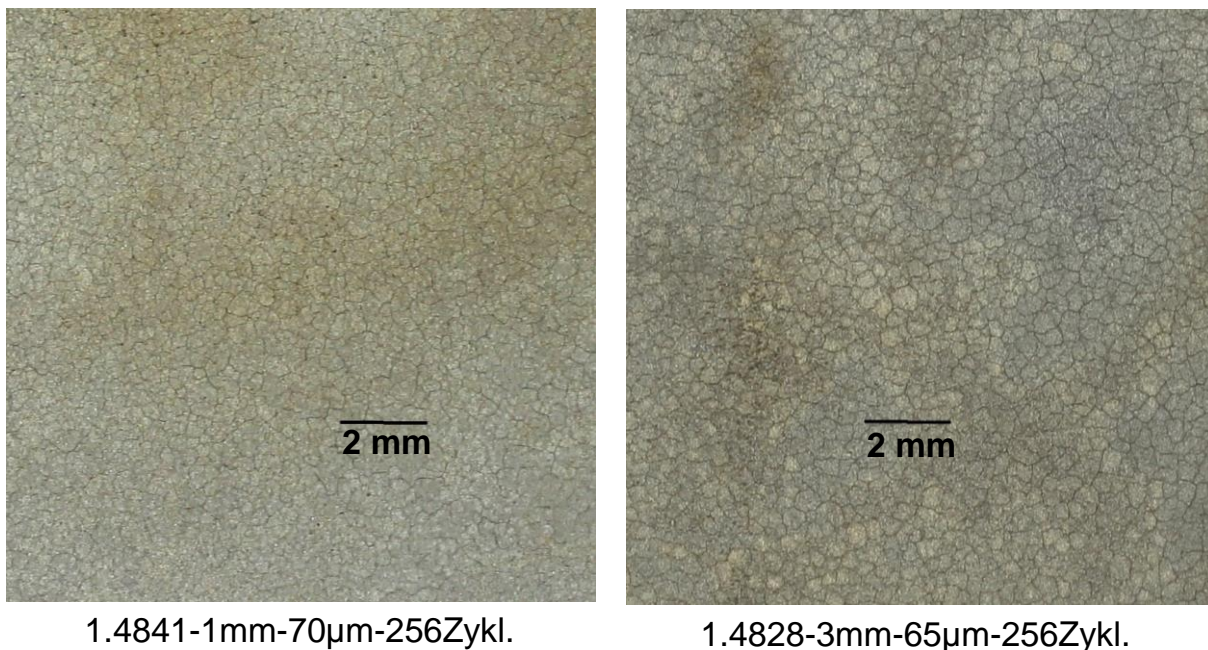


Bild 94: Netzwerk von Rissen in der Beschichtung nach thermozyklischer Exposition

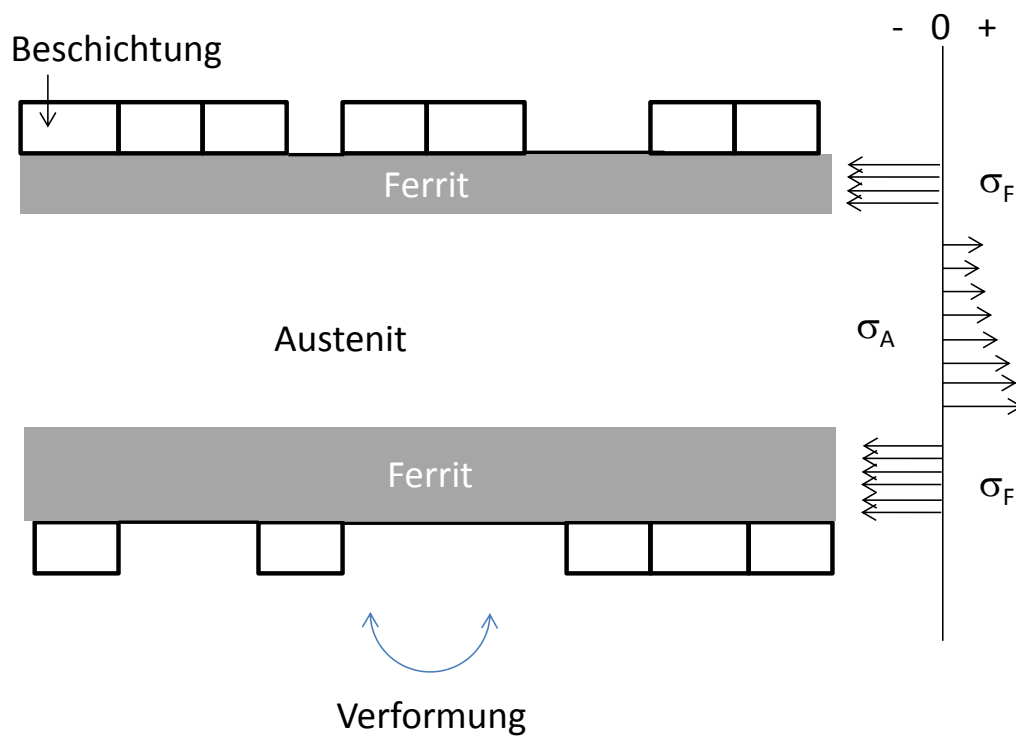


Bild 95: Zonen mit den verschiedenen Phasen bei einer beschichteten Probe mit gerissener Diffusionsschicht und die Spannungen, die bei der Abkühlung der bei hohen Temperaturen als spannungsfrei angenommenen Probe entstehen

6 Einfluss der Beschichtung auf das Oxidationsverhalten der Bleche

Die in **Bild 67** bei der 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 mit ursprünglich 65 µm dicker Diffusionsschicht beobachtete Verformung kann entstehen, wenn beim Abkühlen die Ferritzone der Zugspannung folgt, die auf sie durch den Austenit im Kern der Probe ausgeübt wird. Wenn das in die Probe eindiffundierte Al zu Aluminiumnitrid reagiert, kann das Volumen der Probe wegen der geringen Dichte des Nitrids (3.9 g/cm³) signifikant zunehmen.

7. Einfluss der Beschichtung auf mechanische Eigenschaften der Bleche

Eine korrosivere Atmosphäre hat immer einen ungünstigen Einfluss auf das Kriechverhalten eines Werkstoffes und setzt schließlich dessen Zeitstandfestigkeit herab. Daher wurden im Forschungsvorhaben neben Korrosionsexperimenten an unbelasteten Proben auch solche mit mechanischer Belastung, die den Betriebsbedingungen angepasst ist, durchgeführt.

7.1 Verhalten im Zugversuch bei Raumtemperatur

7.1.1 Beschreibung der Experimente

Um den Einfluss der Beschichtungen auf die mechanischen Eigenschaften bei Raumtemperatur zu erfassen wurden Zugversuche in verschiedenen Zuständen durchgeführt:

- unbeschichtet
- unbeschichtet nach Wärmebehandlung wie sie im Packzementierprozess erfolgt
- nach Beschichtung
- nach Beschichtung und anschließender isothermer Auslagerung an Luft bei 1000°C für 40h

Die Durchführung der Versuche erfolgte in Anlehnung an DIN EN ISO 6892-1. In der Regel wurden jeweils 3 Proben pro Zustand, Werkstoff und Blechdicke untersucht. Bei den beschichteten Proben gab es zum Teil Probleme mit der Haftung der Spannbacken, weswegen bei diesen Untersuchungen manchmal weniger gültige Versuche zustande kamen. Die Problematik wurde durch die eigene Herstellung von Spannbacken mit einer speziellen, im Packzementierverfahren hergestellten Chromierschicht und anschließender Härtung des Grundwerkstoffs im Laufe des Projekts in den Griff bekommen. Die Versuche nach Beschichtung und anschließender isothermer Auslagerung an Luft bei 1000°C für 40 h wurden nur an den 3mm-Blechen durchgeführt.

7.1.2 Ergebnis

Exemplarische Zugversuchskurven für die verschiedenen Werkstoffe, Blechdicken und Behandlungszustände sind in **Bild 96** dargestellt. Im Ausgangszustand werden die höchsten Zugfestigkeiten (R_m) und Bruchdehnungen (A) erzielt. Eine Wärmebehandlung von 1h bei 1000°C in reinem Al_2O_3 -Pulver (entspricht der Wärmebehandlung des Packzementierprozesses, nur ohne Beschichtungsmetall und Aktivator) führt zu einem leichten Abfall der Streckgrenze R_{p02} sowie R_m und A . Durch die Al-Beschichtung werden diese Kennwerte weiter herabgesetzt. Der Abfall ist im Fall der dünnen 1mm-Bleche jedoch deutlich mehr ausgeprägt als bei den 3mm-Blechen. Eine zusätzliche Auslagerung an Luft für 40h bei 1000°C nach der Beschichtung führt zu einem noch stärkeren Abfall von R_m und A sowie einem Anstieg von R_{p02} . Die Werkstoffe verspröden und die Kurven zeigen einen „zappeligen“ Verlauf, welcher bei 1.4828 stärker ausgeprägt ist als bei 1.4841 und auf Rissbildung in der Beschichtung zurückzuführen ist (s. **Bild 97**). Bei 1.4841 ist der Rückgang der Duktilität geringer ausgeprägt als bei 1.4828. Dies lässt sich mit den unterschiedlichen Eindringtiefen des Al in das Substratmaterial (s. Kapitel 6) erklären. In **Tabelle 10** sind die Mittelwerte der in den Zugversuchen bestimmten Kennwerte für die verschiedenen Werkstoffe, Blechdicken und Behandlungszustände aufgeführt. Diese bestätigen die Ergebnisse der Diagramme. Zusätzlich ist auch noch die Brucheinschnürung Z angegeben, welche an den Proben ermittelt wurde. Diese verhält sich analog zur Bruchdehnung und bestätigt ebenfalls den versprödenden Charakter durch die Aluminisierung. Zu beachten ist, dass diese Aussagen nur für Raumtemperatur gelten. Bei höheren Temperaturen sollten die Beschichtungen deutlich duktiler sein. Für die Interpretation z.B. thermozyklischer Versuche sind diese Ergebnisse zu berücksichtigen.

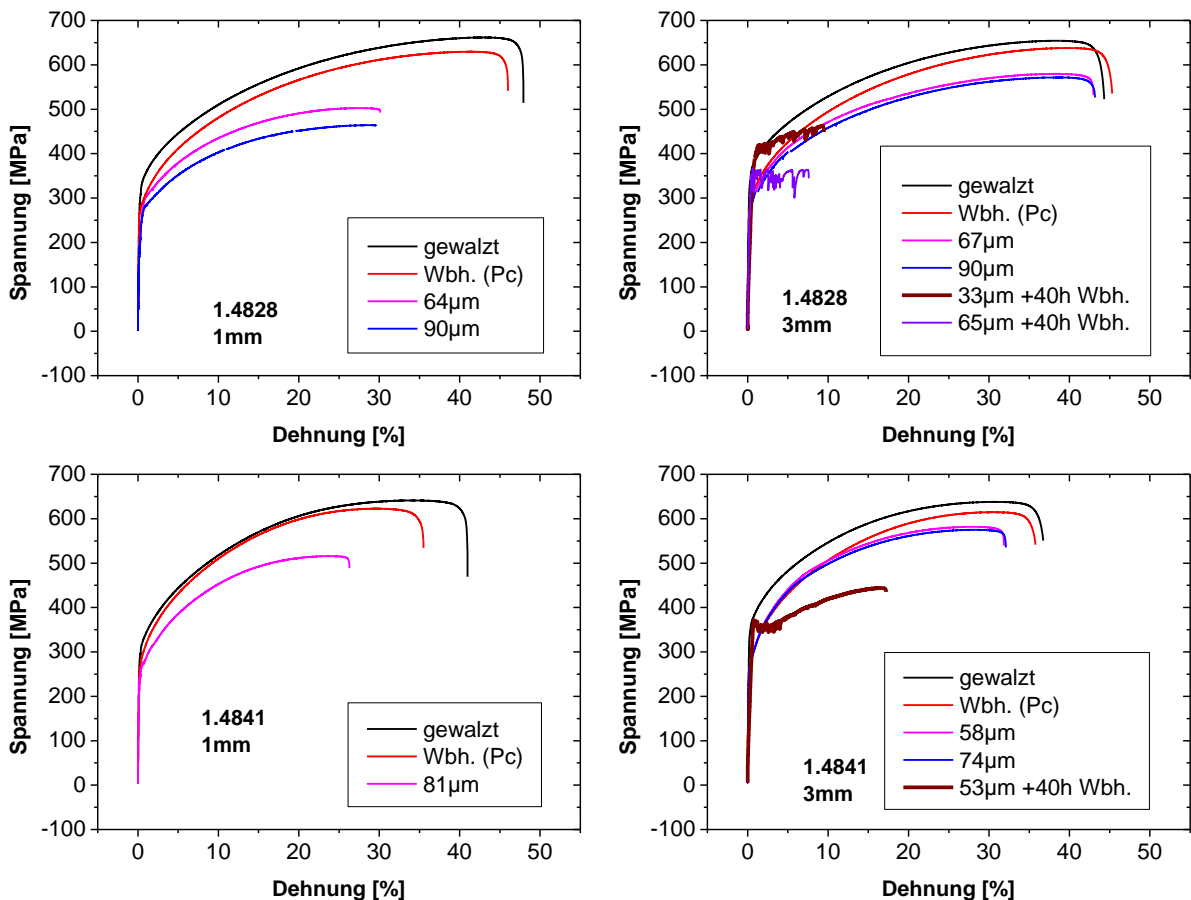
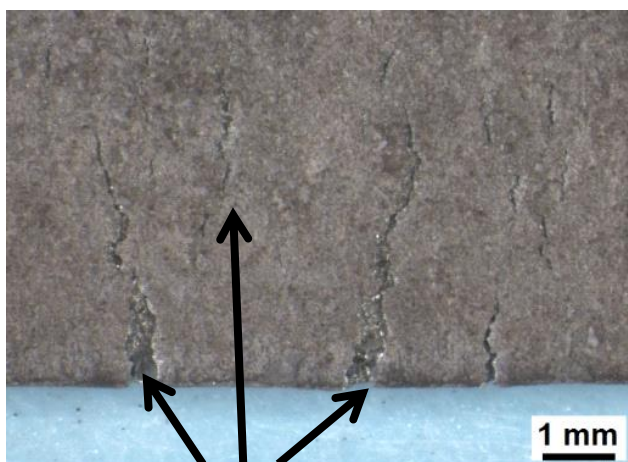


Bild 96: Exemplarische Zugversuchskurven für die verschiedenen Werkstoffe, Blechdicken und Zustände (Abkürzungen: Wbh.=Wärmebehandlung, Pc= Packzementierung; die Schichtdickenangabe bezieht sich immer auf den Zustand nach der Beschichtung)



Rissbildung in Beschichtung

Bild 97: Rissbildung in der Beschichtung bei den zusätzlich für 40h isotherm ausgelagerten Proben, was das „Zappeln“ der Kurven erklärt

Tabelle 10: Mittelwerte der in den Zugversuchen bestimmten Kennwerte für die verschiedenen Werkstoffe, Blechdicken und Zustände (Abkürzungen: Wbh.=Wärmebehandlung, Pc= Packzementierung; die Schichtdickenangabe bezieht sich immer auf den Zustand nach der Beschichtung)

Zustand	Werkstoff	Dicke [mm]	Schichtdicke [μm]	Rp02 [MPa]	Rm [MPa]	A [%]	Z [%]
Ausgangszustand	1.4828	"1"	0	306.9	662.5	58.4	73.1
nach Wbh. (Pc)	1.4828	"1"	0	273.7	640.3	53.0	47.5
beschichtet	1.4828	"1"	64	222.4	502.7	36.5	30.3
beschichtet	1.4828	"1"	90	211.4	460.7	38.1	30.3
Ausgangszustand	1.4828	"3"	0	334.5	650.1	54.9	67.8
nach Wbh. (Pc)	1.4828	"3"	0	281.4	638.7	50.6	53.0
beschichtet	1.4828	"3"	67	254.7	578.9	46.5	43.8
beschichtet	1.4828	"3"	90	269.2	572.7	47.8	50.2
beschichtet +40h Wbh.	1.4828	"3"	33	210.1	455.4	11.6	21.5
beschichtet +40h Wbh.	1.4828	"3"	65	329.6	377.7	11.6	13.2
Ausgangszustand	1.4841	"1"	0	296.8	641.5	49.5	70.5
nach Wbh. (Pc)	1.4841	"1"	0	265.5	620.4	42.1	44.3
beschichtet	1.4841	"1"	81	254.5	516.2	33.6	27.2
Ausgangszustand	1.4841	"3"	0	347.6	636.3	46.8	64.1
nach Wbh. (Pc)	1.4841	"3"	0	270.9	616.3	41.0	44.4
beschichtet	1.4841	"3"	58	267.7	583.8	37.1	38.5
beschichtet	1.4841	"3"	74	266.3	574.5	37.8	38.1
beschichtet +40h Wbh.	1.4841	"3"	53	195.0	438.7	19.9	17.3

7.2 Verhalten im kontinuierlichen Kriechversuch an Luft

7.2.1 Beschreibung der Experimente

Das Kriechverhalten an Luft wurde mittels der in **Bild 98** dargestellten Maschinen erfasst. Im Gegensatz zu den Versuchen in Abgasatmosphäre ist jeweils nur eine Probe im Ofen, bei welcher die Längenänderung kontinuierlich erfasst wird. Hierzu übertragen Keramikstangen, welche an der Probeneinspannung angebracht sind die Längenänderung an einen Messtaster, welcher außerhalb des Ofens angebracht ist und sein Signal an den PC übermittelt. Die erforderliche Last wird über einen Hebel aufgebracht. Zum Einsatz kamen Rundproben, welche aus Stangenmaterial des Werkstoffs 1.4841 gefertigt wurden. Die verwendete Probengeometrie sind in Bild 8 b) (Kapitel 3) dargestellt.

Die Versuche wurden alle bei 1000°C durchgeführt. Nach 1000h wurden die Versuche jeweils beendet sofern nicht schon vorher ein Bruch erfolgte. Dies geschah zur besseren Vergleichbarkeit mit 1000h-Proben aus anderen Versuchen. Die weiteren Testparameter finden sich in **Tabelle 11**. Ziel war es den Einfluss der Schichtdicke auf das Kriechverhalten zu untersuchen.

Tabelle 11: Testparameter für die Kriechversuche an Luft

Schichtdicke [μm]	Last [MPa]
Unbeschichtet	6
28	6
84	6
84	4



Bild 98: Verwendete Kriechapparaturen

7.2.2 Ergebnis

Die erzielten Kriechkurven sind vergleichend in **Bild 99** dargestellt. Eine dünne Beschichtung von 28 μm führt zu keiner wesentlichen Veränderung bezüglich des Zeit-Dehnungsverhaltens bis 1000h bei 6 MPa Last. Eine dickere Beschichtung von 84 μm führt zu einer deutlich höheren Kriechrate, was in einer höheren Dehnung bei kürzerer Zeit resultiert. Zudem kommt es vorzeitig zum Bruchversagen nach 848 h.

Reduziert man die Last auf 4 MPa, was eher dem Anwendungsfall der Bleche entspricht, erzielt man eine deutlich geringere Kriechrate.

Die Resultate der Kriechkurven spiegeln sich auch passend in den mikroskopischen Untersuchungen wider (**Bild 100**). So zeigt die mit 84 μm beschichtete und 6 MPa belastete, gebrochene Probe den höchsten Porenanteil von 4,2%, gefolgt von der unbeschichteten Probe mit 3,1%. Die dünn beschichtete Probe (28 μm) besitzt einen geringeren Porenanteil von 2,3%, was zu der Lage der Kurve im Diagramm leicht unterhalb der unbeschichteten Probe passt. Die mit 4 MPa belastete, 84 μm dick beschichtete Probe zeigt lediglich 0,2% Porenanteil in der Probe, was stimmig zu der deutlich geringeren Kriechrate im Diagramm ist. Die Last (4 oder 6 MPa) bei einer dickeren Beschichtung von 84 μm zeigt bezüglich des Eindiffusionsverhaltens von Al keine erkennbaren Unterschiede. In der Nähe der Beschichtung sind bei beiden Proben nicht verbundene Kirkendallporen zu finden sowie eine gut 300 μm dicke IDZ, welche als eine durchgehende, chromreiche, ferritische Schicht auftritt.

Besonders interessant ist der Vergleich der unter Last geprüften Proben mit einer unbelasteten 3mm-Blechprobe nach 1000h, was exemplarisch für die 4MPa-Probe in **Bild 101** dargestellt ist. Die unbelastete Probe zeigt ein deutlich schlechteres Erscheinungsbild bezüglich der Beschichtung mit verbundenen Kirkendallporen und einem hohen Schichtverbrauch. Unterhalb der ehemaligen Beschichtung sind nur sehr geringe Al-Gehalte im Werkstoff nachzuweisen. Dieses wurde vermutlich schon wieder für die intensive Oxidbildung im Randbereich verbraucht. Im Querschliff erkennt man unter der ehemaligen Beschichtung einen Bereich mit anderer Struktur als im Grundwerkstoff darunter. Mutmaßlich sieht man hier Reste der ehemals ferritischen Zone, welche aufgrund des hohen Al-Verbrauchs nach außen wieder zurück in Austenit umgewandelt ist. Diese Beobachtungen sprechen dafür, dass eine gewisse Last sich positiv auf das Oxidationsverhalten der Proben auswirkt. Eine mögliche Erklärung liegt in den geänderten Diffusionsbedingungen. Durch die Verzerrung des Gitters ändern sich die Atomabstände und Bindungskräfte der Atome untereinander. Dies führt vor allem senkrecht zur Lastrichtung zu geänderten Diffusionskoeffizienten der beteiligten Elemente. Zudem führt das Kriechen unter höherer mechanischer Last allgemein zu einem höheren Verbrauch an Al nach außen, da mehr Mikrorisse in der Oxideckschicht geschlossen werden müssen. Das daraus folgende niedrigere Angebot an Aluminium in der Beschichtung bewirkt einen

flacheren Konzentrationsgradienten, welcher wiederum die Neigung zur Kirkendallporosität abschwächen und somit das bessere Verhalten der 4MPa-Probe bewirken könnte. Da allerdings unterschiedliche Ausgangszustände vorlagen (Blech / Rundmaterial) könnte auch ein Gefügeeﬀekt vorhanden oder zusätzlich überlagert sein. Es bietet sich an diese Thematik (positiver Lasteinfluss ja/nein) in zukünftigen Untersuchungen genauer zu betrachten, so dass eindeutige Aussagen getroffen werden können.

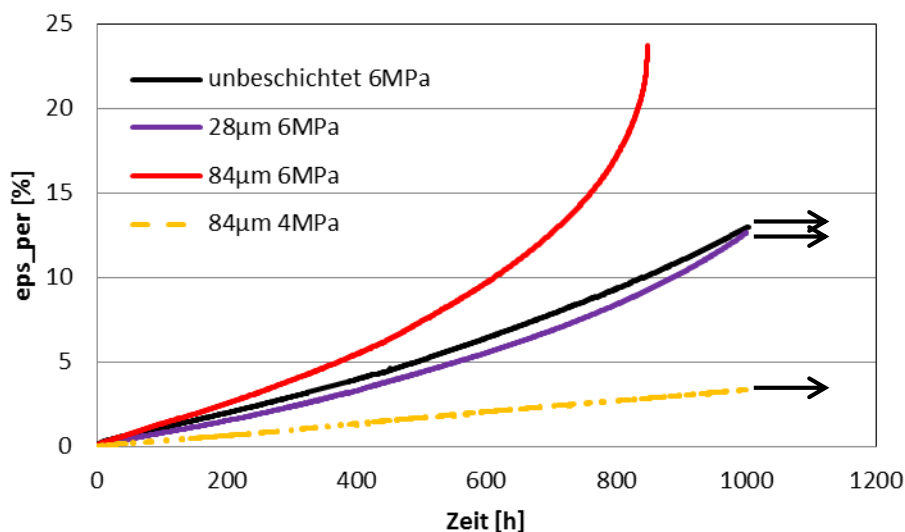


Bild 99: An Luft ermittelte Kriechkurven (Zeit – permanente Dehnung) für eine Probe aus dem Werkstoff 1.4841. Zur besseren Vergleichbarkeit mit anderen Versuchsergebnissen wurden die Versuche nach 1000h jeweils beendet, sofern die Probe nicht vorher gebrochen ist.

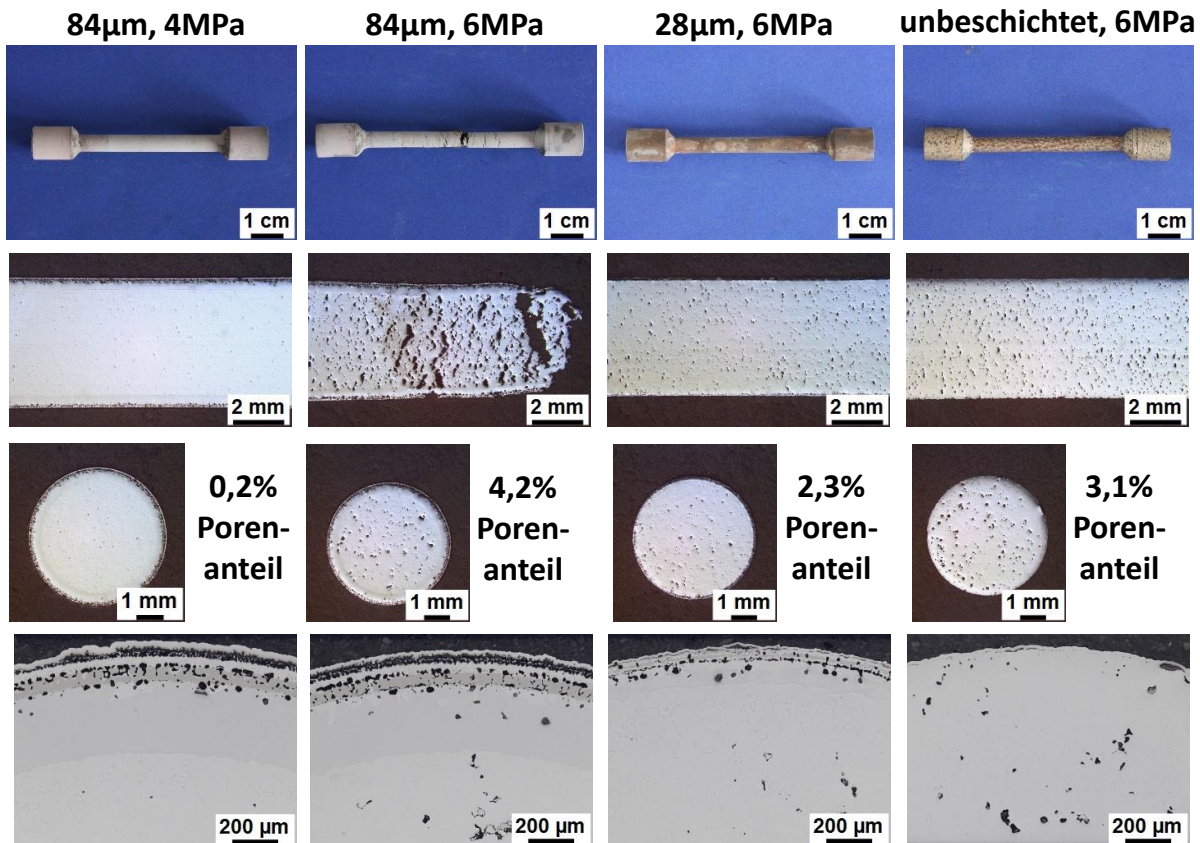


Bild 100: Mikroskopische Aufnahmen der an Luft geprüften Kriechproben des Werkstoffes 1.4841

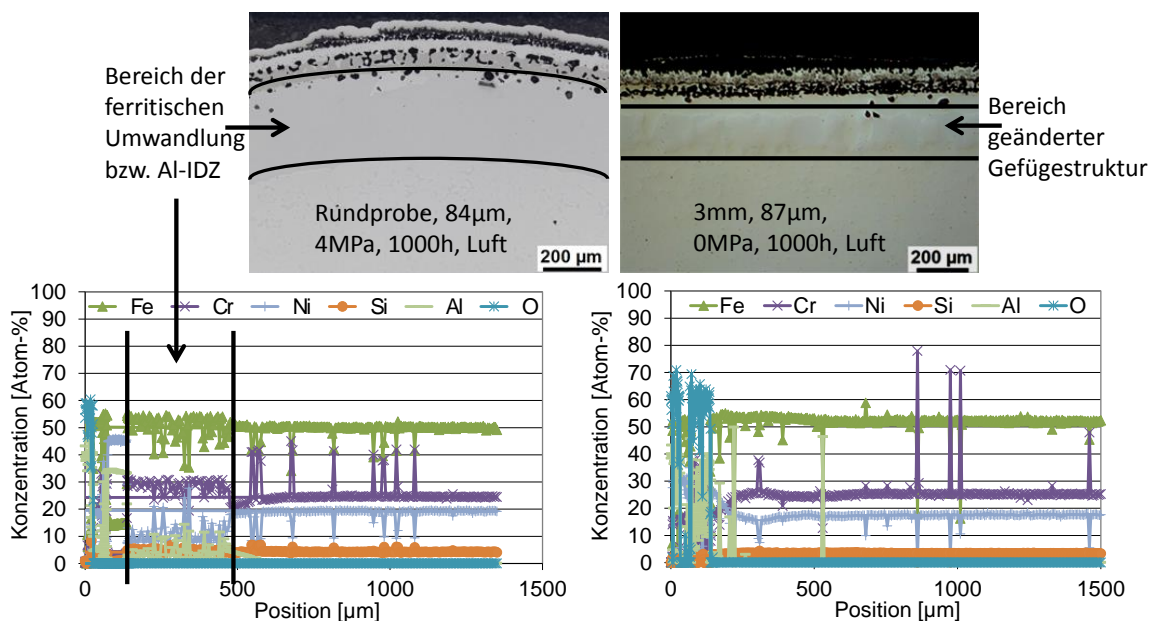


Bild 101: Unterschiedliche Erscheinungsformen des Gefügeaufbaus am Werkstoff 1.4841 nach 1000h Auslagerung an Luft unter Kriechbeanspruchung einer Rundprobe (links) und ohne Last einer Blechprobe (rechts); die zugehörigen Linescans finden sich jeweils unterhalb der Querschliffbilder

7.3 Verhalten im unterbrochenen Kriechversuch in synthetischem Abgas

7.3.1 Beschreibung der Experimente

Am OWI durchgeführte Simulationen für ein Flammenrohr eines Ölbrenners zeigten, dass im heißen Bereich des Flammenrohres die Spannungen bis zu 4 MPa betragen [29]. Die Belastung von Ofenankern liegt bei ca. 2 MPa. Bei dem unterbrochenen Kriechversuch wurden die Proben daher mit den Spannungen 2 MPa und 4 MPa belastet. Jeweils eine beschichtete und eine nicht beschichtete Probe derselben Art wurde mit dem gleichen Gewicht belastet in den Ofen gehängt. Da die beschichteten Proben stets einen größeren Querschnitt hatten, ergaben sich bei diesen etwas kleinere Zugspannungen.

Der unterbrochene Kriechversuch mit insgesamt 16 Flachzugproben und 4 Rundzugproben wurde bei 1000 °C durchgeführt. Die Gesamtdauer des Versuchs betrug 2008 h, unterbrochen wurde nach 100 h, 260 h, 510 h und 1023 h. Um den Einfluss der Unterbrechungen abzuschätzen wurden im letzten Intervall vier Proben neu eingesetzt und insgesamt 985 h ohne Unterbrechung getestet. Vier stark korrodierte unbeschichtete Proben des Werkstoffs 1.4828 wurden zu diesem Zweck im letzten Intervall nicht exponiert, so dass diese vier Plätze im Versuchsofen neu besetzt werden konnten. Da keine eindeutigen und systematischen Effekte der Beschichtung auf das Kriechverhalten festzustellen waren, wurde noch ein nicht unterbrochener Versuch mit 8 Proben bei der höheren Last von 6 MPa mit einer Versuchsdauer von 1002 h durchgeführt.

Um die untersuchten Chargen der Werkstoffe bezüglich ihrer Kriecheigenschaften einzuordnen wurden, wie im Anhang B beschrieben, mit Hilfe der Larson-Miller-Methode [28] und mit Daten aus Werkstoffblättern für die Versuche der Bereich ermittelt, in dem die Bruchzeit t_f und die Zeitdehngrenze $t_{1\%}$ liegen sollten. Die Werte sind in der **Tabelle 12** gelistet. Demnach *war bei den Versuchen mit der höchsten* Last von 6 MPa bei der Legierung 1.4828 mit einem Bruch der Proben zu rechnen.

Tabelle 12: Aus Masterkurven abgeleitete Bruchzeit und Zeitdehngrenze für die Bedingungen im Versuch (T=1273 K)

Werkstoff	Last	Versuchsdauer	Zeit bis 1 % Dehnung		Bruchzeit	
			min.	max.	min.	max.
1.4828	2 MPa	2008 h	2010 h	4970 h	2010 h	43520 h
	4 MPa	2008 h	191 h	432 h	191 h	4140 h
	6 MPa	1498 h	45 h	102 h	45 h	1070 h
1.4841	2 MPa	2008 h	2160 h	62480 h	3790 h	128820 h
	4 MPa	2008 h	176 h	4140 h	330 h	10240 h
	6 MPa	1498 h	46 h	891 h	77 h	2410 h

Eine CAD Darstellung des Laborofens, der für die Versuche am OWI verwendet wurde, zeigt **Bild 102**. Der Ofen ist in der Mitte mit Vakuumformteilen aus Hochtemperaturwolle für die thermische Isolation zugestellt. Dabei handelt es sich um zwei Halbschalen mit den Heizwendeln für die elektrische Beheizung des Ofens und kreisförmige Scheiben, die den Ofenraum nach oben und unten isolieren. Die Temperatur im Ofen wurde über ein Thermoelement vom Typ N, das genau in der Mitte des Probenraumes positioniert war, geregelt.

Die Proben werden mit Hilfe von Stangen aus Nicrofer® 6025 HT in den Ofen eingehängt und mit einem Gewicht belastet, wie in **Bild 102** gezeigt. Es können 20 Proben gleichzeitig eingehängt werden. Für das Einsetzen und Entnehmen der Proben kann der Ofen oben über einen Flansch geöffnet werden. Zum Abnehmen und Anhängen der Gewichte ist der Topf unten abnehmbar. Die Gasdichtigkeit des Ofens wird über Flachdichtungen aus Graphit hergestellt. Der Ofen wurde auch von außen mit Steinwolle matten thermisch isoliert, um Energieverluste weiter zu reduzieren.

Das synthetische Abgas wurde aus technischem Stickstoff, technischem Kohlendioxid und Druckluft in einer Begasungseinrichtung erzeugt. Die Zusammensetzung des synthetischen Abgases ist in **Tabelle 13** angegeben, sie entspricht der Zusammensetzung des Rauchgases bei der Verbrennung von Erdgas mit Luftüberschuss bei einer Luftzahl von 1,85. Die Begasungseinrichtung ist mit einem Sättiger ausgestattet. Im Sättiger wurde der Stickstoffvolumenstrom in geeigneter Weise befeuchtet, so dass sich im Gasgemisch ein Wassergehalt

entsprechen **Tabelle 13** ergab. Das Fließbild der Begasungseinrichtung zeigt **Bild 103** und **Bild 104** ein Foto des Prüfstandes.

Tabelle 13: Zusammensetzung des synthetischen Abgases

Gaskomponente		Volumen- anteil in in %	Begasungs- komponente	Volumenstrom bei 20 °C und 1 bar in l/h
Stickstoff	N ₂	73,8	Stickstoff	47,2
Sauerstoff	O ₂	9	Druckluft	50,6
Kohlendioxid	CO ₂	5,4	Kohlendioxid	6,3
Wasser	H ₂ O	11,8		

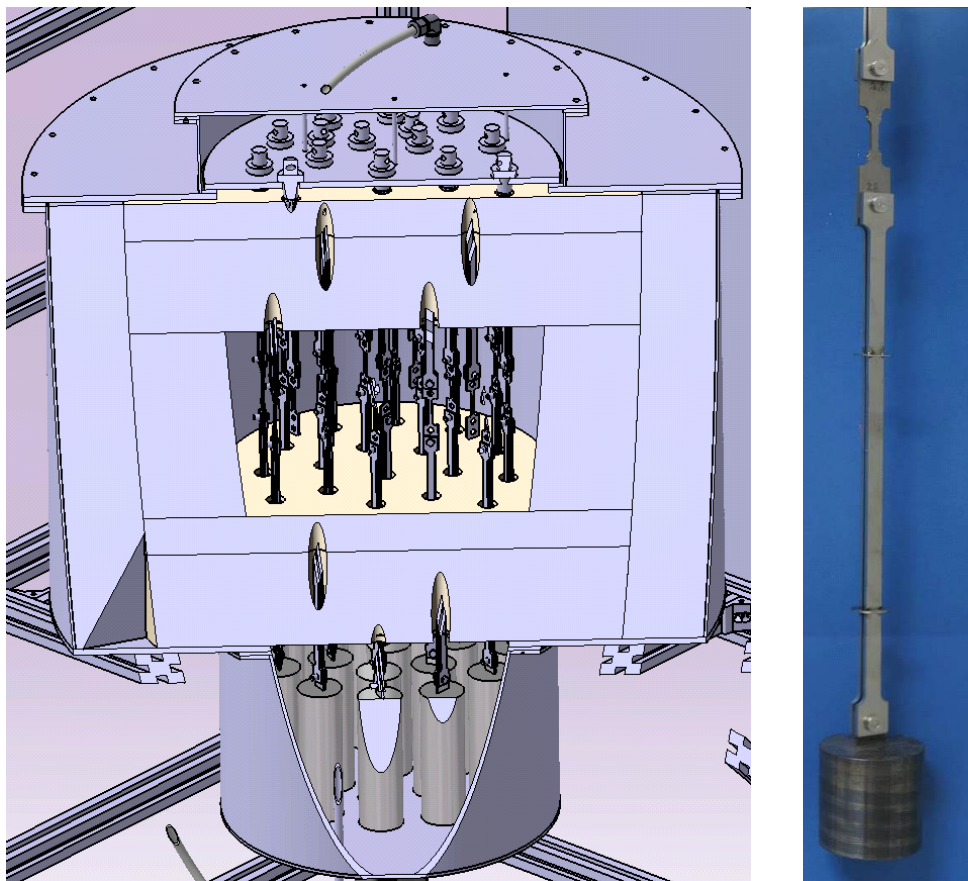


Bild 102: links: CAD-Zeichnung des Laborofens mit Einblick ins Ofeninnere rechts: Flachzugprobe in der Probenaufhängung mit Gewicht

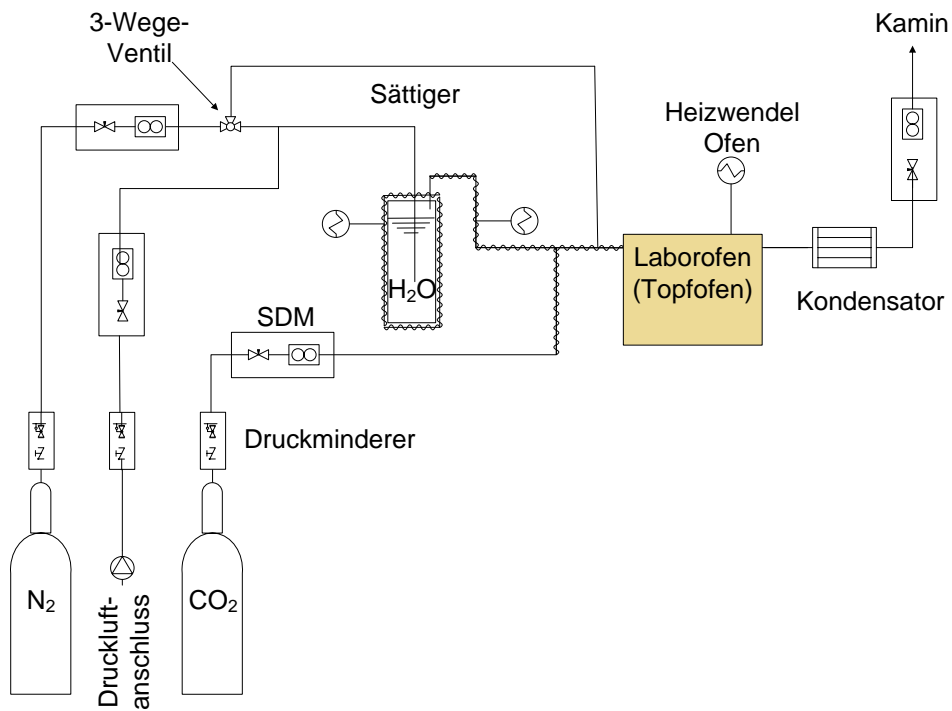


Bild 103: Fließbild der Begasungseinrichtung des Laborofens



Bild 104: Prüfstand mit Laborofen und Begasungseinrichtung im Betrieb

Während des Aufheizens und nach Abschalten der Heizwendeln wurde der Ofen jeweils mit 70 Nl/h trockenem Stickstoff begast. Nach Erreichen der Expositionstemperatur wurden die Volumenströme entsprechend **Tabelle 13** eingestellt und der Stickstoff durch den Sättiger geleitet.

Der Aufheizvorgang bis zum Erreichen der Versuchstemperatur dauerte 5 Stunden. Nach Abschalten der Heizwendeln kühlte der Ofen in ca. 7 Stunden auf 440 °C und in weiteren 48 h auf Raumtemperatur ab.

Bei den planmäßigen Unterbrechung des Kriechversuches bei 100 h, 260 h, 510 h, 1023 h und 2008 h beim letzten Intervall nach 1002 h wurden die Proben entnommen und die Dehnung durch Messung des Abstandes zwischen den Kerben in den Schultern der Zugproben bestimmt. Für die Messungen wurde ein optisches Profilometer verwendet. In dem Versuchsintervall zwischen 260 und 510 h kam es zu einer ungeplanten Unterbrechung und im Versuchsintervall zwischen 510 h und 1023 h zu insgesamt 4 ungeplanten Unterbrechungen. Die Flachzugproben mit Expositionsdauer 985 h und 1002 h wurden ohne Unterbrechung exponiert und die Dehnung jeweils allein am Ende der Expositionsdauer gemessen.

Darüber hinaus wurde der Zustand aller Proben photographisch dokumentiert.

Alle Kriechproben sind mit resultierender Last und Expositionsdauer in **Tabelle 14** und **Tabelle 15** aufgelistet.

Tabelle 14: Flachzugproben im Kriechversuch bei 1000 °C in synthetischem Abgas

Werkstoff	Dicke	Beschichtung	Querschnitt	Zugspannung	Expositions-dauer	Probe Bezeichnung
1.4828	1 mm	keine	4,24 mm ²	2,03 MPa	1023 h	K28-1-0-01
		107 µm	5,52 mm ²	1,56 MPa	2008 h	K28-1-b-01
		107 µm	5,56 mm ²	1,54 MPa	985 h	K28-1-b-03
		keine	4,25 mm ²	4,03 MPa	1023 h	K28-1-0-02
		107 µm	5,71 mm ²	3,00 MPa	2008 h	K28-1-b-02
		keine	4,26 mm ²	6,04 MPa	1002 h	K28-1-0-04
	3 mm	107 µm	5,59 mm ²	4,61 MPa	1002 h	K28-1-b-04
		keine	12,57 mm ²	2,05 MPa	1023 h	K28-3-0-01
		103 µm	14,08 mm ²	1,83 MPa	2008 h	K28-3-b-01
		keine	12,61 mm ²	4,08 MPa	2008 h	K28-3-0-02
		103 µm	14,22 mm ²	3,62 MPa	2008 h	K28-3-b-02
		keine	12,75 mm ²	5,98 MPa	1002 h	K28-3-0-04
1.4841	1 mm	103 µm	14,14 mm ²	5,49 MPa	1002 h	K28-3-b-04
		keine	4,34 mm ²	1,98 MPa	2008 h	K41-1-0-01
		81 µm	5,27 mm ²	1,63 MPa	2008 h	K41-1-b-01
		keine	4,3 mm ²	3,99 MPa	2008 h	K41-1-0-02
		81 µm	5,26 mm ²	3,26 MPa	2008 h	K41-1-b-02
		81 µm	5,3 mm ²	3,24 MPa	985 h	K41-1-b-03
		keine	4,3 mm ²	5,98 MPa	1002 h	K41-1-0-04
	3 mm	81 µm	5,26 mm ²	4,89 MPa	1002 h	K41-1-b-04
		keine	12,84 mm ²	2,00 MPa	2008 h	K41-3-0-01
		74 µm	14,09 mm ²	1,83 MPa	2008 h	K41-3-b-01
		74 µm	14,24 mm ²	1,81 MPa	985 h	K41-3-b-03
		keine	12,87 mm ²	4,00 MPa	2008 h	K41-3-0-02
		74 µm	14,31 mm ²	3,60 MPa	2008 h	K41-3-b-02
		keine	12,89 mm ²	5,92 MPa	1002 h	K41-3-0-04
74 µm	14,21 mm ²	5,46 MPa	1002 h	K41-3-b-04		

Tabelle 15: Rundzugproben im Kriechversuch bei 1000 °C in synthetischem Abgas

Werkstoff	Beschichtung	Querschnitt	Zugspannung	Expositions-dauer	Probe Bezeichnung
1.4828	keine	12,63 mm ²	2,39 MPa	1498 h	R28-4-0-01
	55 µm	13,07 mm ²	2,16 MPa	1498 h	R28-4-55-01
1.4841	keine	12,57 mm ²	4,62 MPa	1498 h	R41-4-0-01
	55 µm	12,98 mm ²	4,47 MPa	1498 h	R41-4-55-01

7.3.2 Ergebnis: Permanente Dehnung

Im Anhang A dieses Berichtes sind die Fotoaufnahmen der Flachzugproben aus den Kriechversuchen zusammengestellt.

Um das in den Kriechversuchen beobachtete Verhalten der Chargen der Werkstoffe 1.4828 und 1.4841 einordnen zu können, wurden, wie im Anhang B beschrieben, mit Hilfe der Larson-Miller-Methode und Zeitstanddaten aus Werkstoffblättern der Werkstoffhersteller die Bruchzeit t_f und die 1%-Zeitdehngrenze $t_{1\%}$ für die niedrigen Lasten der Kriechversuche extrapoliert. Der damit erhaltene Bereich für die 1%-Zeitdehngrenze bei 4 MPa ist in den entsprechenden Diagrammen eingetragen.

Die gemessene permanente Dehnung der Flachzugproben aus dem Werkstoff 1.4828 ist in **Bild 105** bis **Bild 108** über der Expositionszeit wie üblich doppelt logarithmisch aufgetragen. Der letzte dargestellte Wert bei den nicht beschichteten Proben ist die Dehnung bei 510 h. Auf den unbeschichteten Proben von 1.4828 entstehen voluminöse Oxide und die Probe wird von den Kanten her aufgezehrt. Dies hat zur Folge, dass bei den Flachzugproben bereits nach 510 h die Kerben für die Messung der Prüflänge nicht mehr scharf waren. Die Messung der Prüflänge war bei den späteren Intervallen nicht mehr möglich. Es ließ sich aber visuell feststellen, dass die Proben sich vergleichbar oder weniger stark dehnten als die beschichteten Proben. Es lässt sich vermuten, dass die dicke Oxidschicht hier einen wesentlichen Einfluss auf das Kriechverhalten hat.

Die Ergebnisse für die Rundzugprobe sind in **Bild 109** gezeigt.

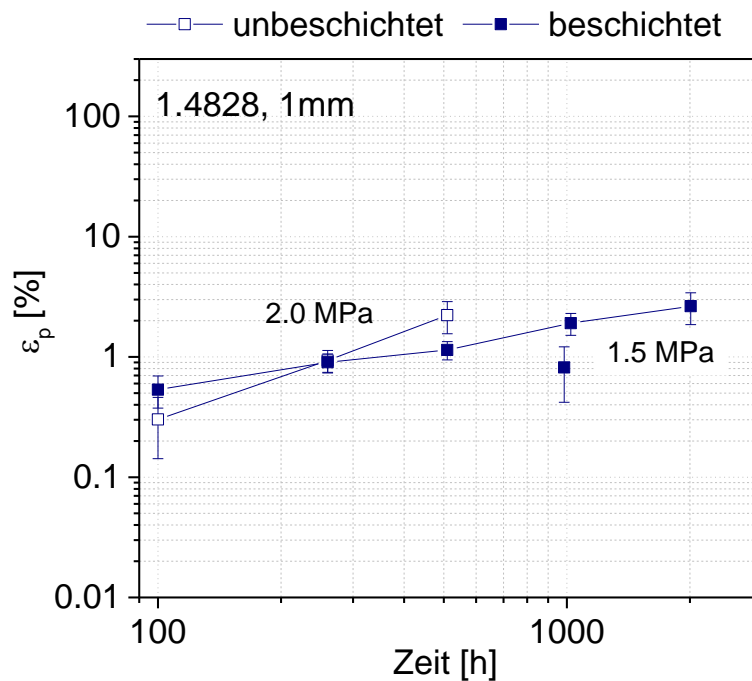


Bild 105: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 2 MPa bei den unbeschichteten und 1,5 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4828

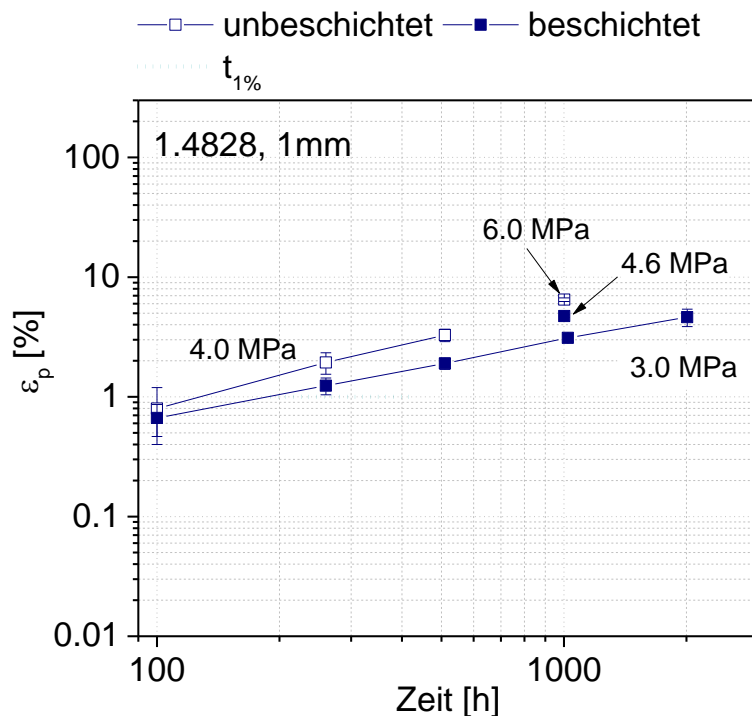


Bild 106: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 4 und 6 MPa bei den unbeschichteten und 3 und 4,6 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 1 m Blech des Werkstoffes 1.4828

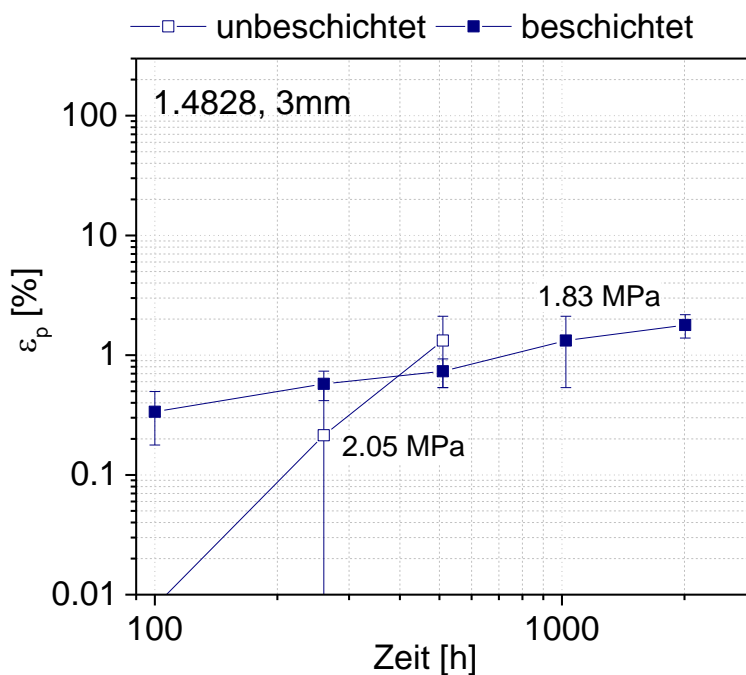


Bild 107: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 4 und 6 MPa bei den unbeschichteten und 3 und 4,6 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 3 m Blech des Werkstoffes 1.4828

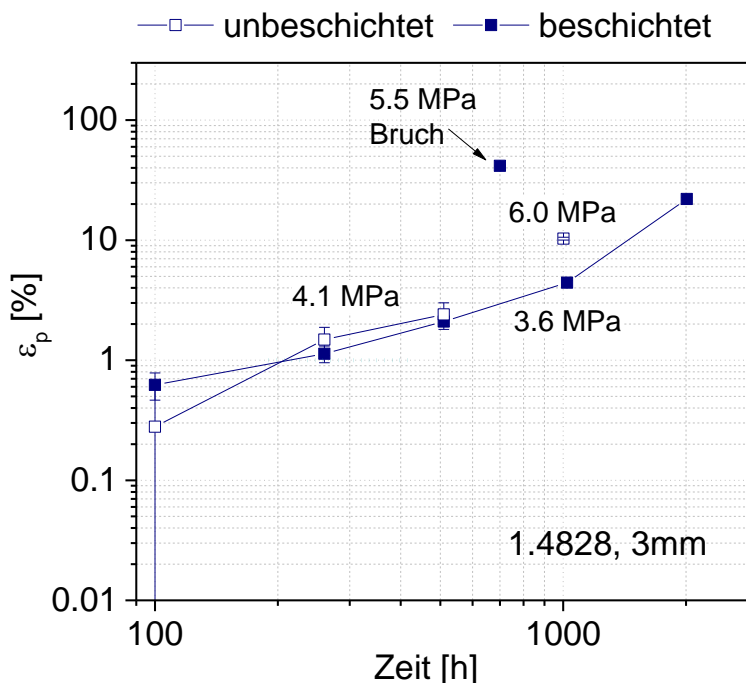


Bild 108: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 4 und 6 MPa bei den unbeschichteten und 3,6 und 5.5 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 3 m Blech des Werkstoffes 1.4828

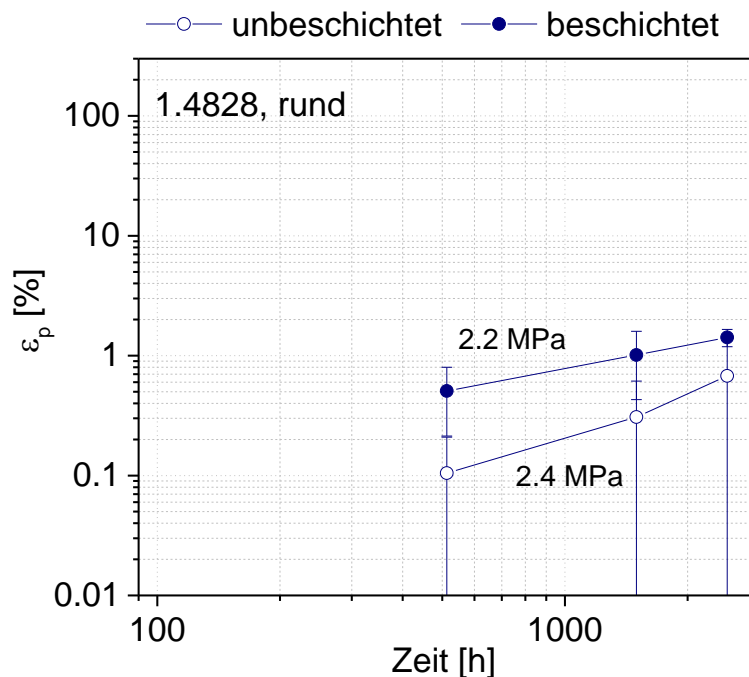


Bild 109: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 2,4 MPa bei den unbeschichteten und 2,2 MPa bei den beschichteten Rundproben mit \varnothing 4 mm des Werkstoffes 1.4828

Es lässt sich zunächst feststellen, dass die unbeschichteten Flachzugproben bei der kleinen Spannung von 2 MPa sehr viel schneller die 1 % Dehnung erreichen als mit Hilfe der Extrapolation vorausgesagt. Dort wurde als kürzeste Zeit 2000 h vorausgesagt. Bei 4 MPa liegt die Zeit bis zum Erreichen der 1 % Dehnung knapp unterhalb bzw. nahe dem unteren extrapolierten Wert von 190 h. Das schnellere Kriechen bei der niedrigen Spannung deutet möglicherweise auf einen Wechsel der involvierten Kriechmechanismen hin. Die Rundzugprobe kriecht langsamer als die 3 mm Flachzugprobe, die einen vergleichbaren Querschnitt aufweist. Dies könnte auf unterschiedliche Ausgangszustände des Gefüges hinweisen.

Wegen des Einflusses der Korngröße des Ausgangszustandes auf das Kriechen, ist zur Beurteilung des Einflusses der Beschichtung der Vergleich nur zwischen Proben desselben Blechs zulässig.

Bei der Probe, die im Kriechversuch unter 1,5 MPa Last ohne Unterbrechung für 985h exponiert war, war die Dehnung kleiner als bei der vergleichbaren Probe, die mit Unterbrechungen exponiert wurde. Diese Tendenz war auch bei den weiter unten beschriebenen Proben des Werkstoffes 1.4841 festzustellen. Daher ist es sehr wahrscheinlich, dass es bei einer Unterbrechung des Kriechversuches und dem

damit verbundene Abkühlen und Wiederaufheizen der Proben zu einem zusätzlichen Kriechen der Proben kommt.

Bis auf die 1 mm-Probe mit 3 MPa Last zeigen die beschichteten Proben eine höhere Kriechdehnung nach dem ersten Intervall (nach 100 h bzw. 500 h bei der Rundzugprobe). Bei den Flachzugproben ist die Kriechgeschwindigkeit danach so niedrig, dass die Kriechdehnung nach dem dritten Intervall (500 h) gleich oder kleiner als die Kriechdehnung der unbeschichteten Probe ist.

Bei der beschichteten Proben K28-3-b-02 des 3 mm Blechs mit der Last von 3,6 MPa steigt im letzten Expositionsintervall die Kriechgeschwindigkeit deutlich an. Die Dehnung betrug zuletzt 22 %. Es zeigen sich Risse in der Beschichtung, siehe (Anhang A, Bild 6). Die beschichtete Probe K28-3-b-04 mit der Last von 5,5 MPa brach nach 700 h (Bruchdehnung 40 %), während die entsprechende unbeschichtete Probe mit der Last von 6 MPa intakt blieb. Die gebrochenen Probe K28-3-b-04 weist Risse in der Beschichtung auf (Anhang A, Bild 9).

Die gemessene permanente Dehnung der Flachzugproben aus dem Werkstoff 1.4841 zeigen die Diagramme in **Bild 110** bis **Bild 113**. Die Dehnung der Rundzugproben zeigt **Bild 114**

Die Flachzugproben aus dem 1 mm Blech kriechen deutlich langsamer als die Proben aus dem 3 mm Blech. Dies ist auf die größeren Körner im Ausgangszustand beim 1 mm Blech zurückzuführen, siehe Kapitel 4.

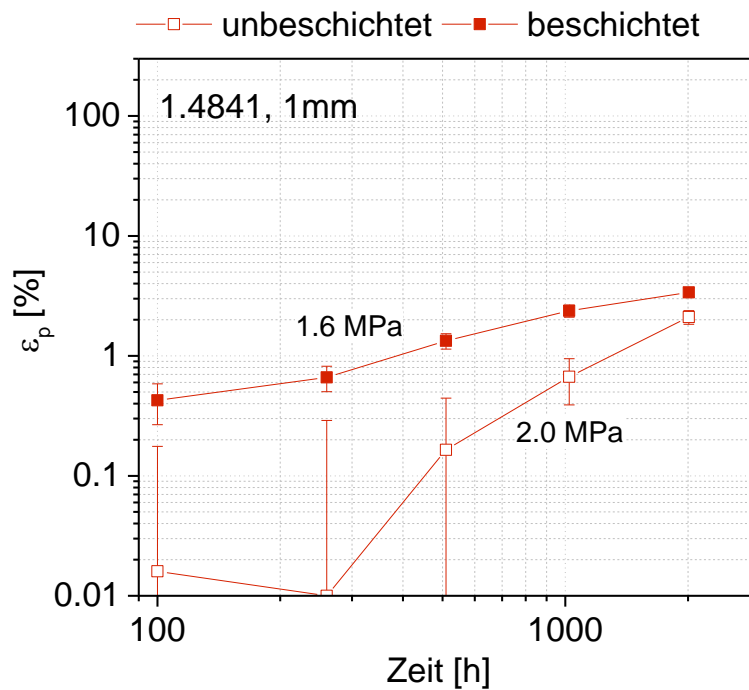


Bild 110: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 2 MPa bei den unbeschichteten und 1.6 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4841

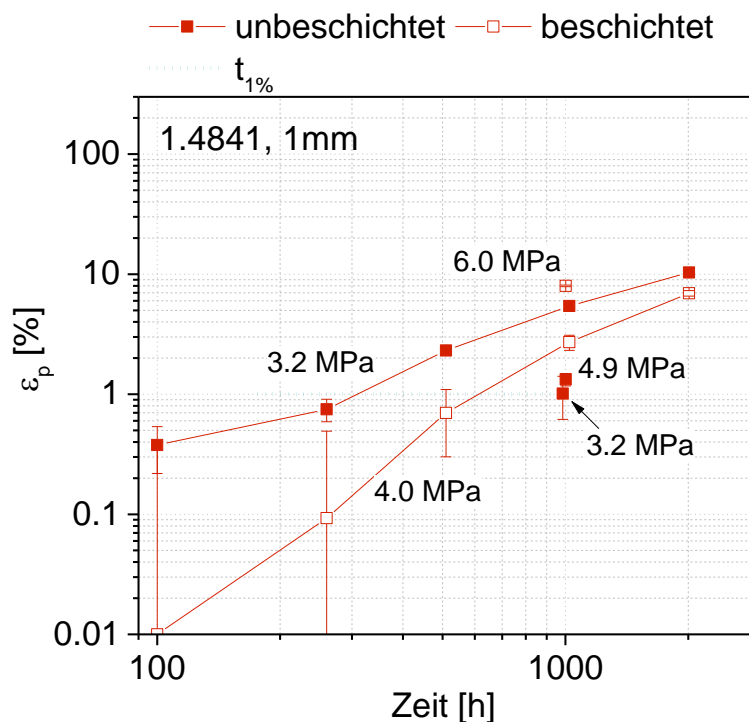


Bild 111: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 4 und 6 MPa bei den unbeschichteten und 3.2 und 4.9 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4841

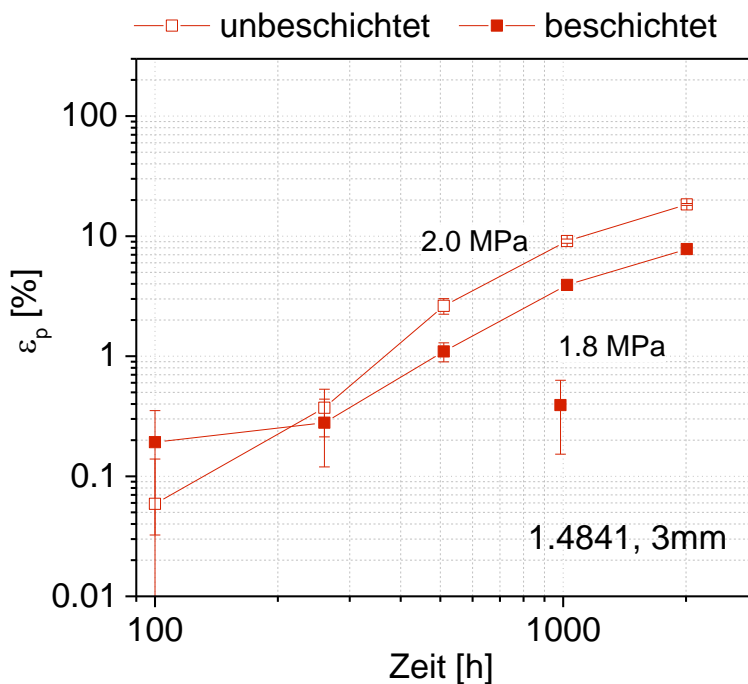


Bild 112: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 2 bei den unbeschichteten und 3.2 und 4.9 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4841

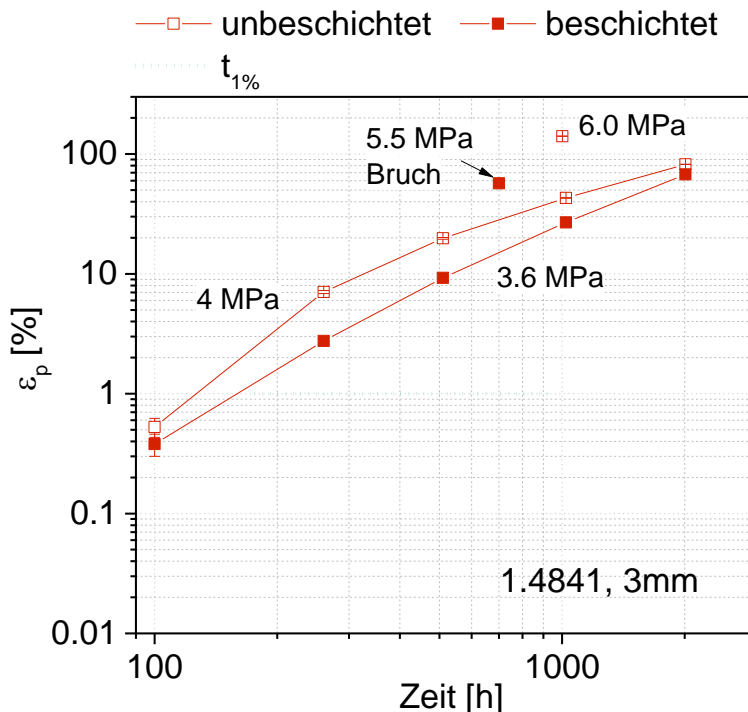


Bild 113: Permanente Dehnung gemessen im Kriechversuch mit der Last von 4 und 6 MPa bei den unbeschichteten und 3.2 und 4.9 MPa bei den beschichteten Flachzugproben aus dem 1 mm Blech des Werkstoffes 1.4841

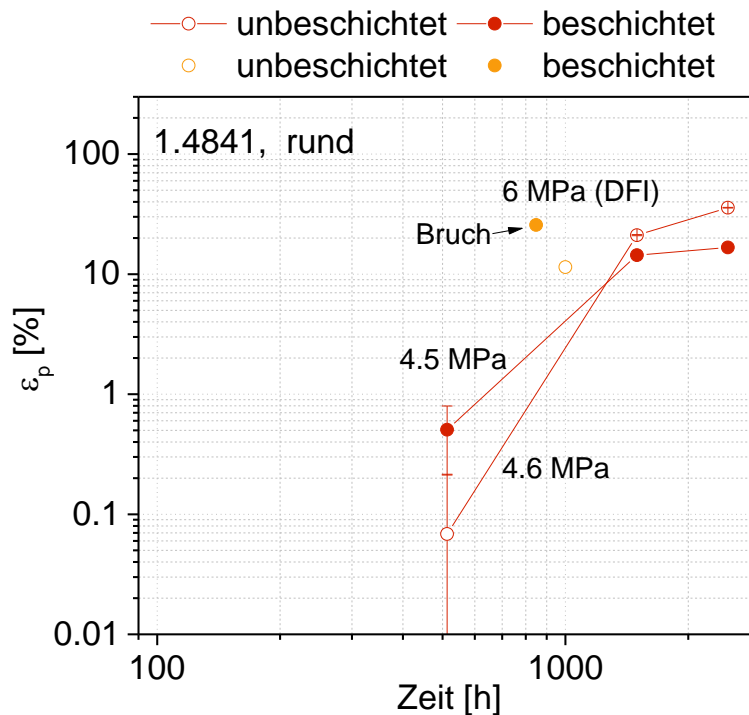


Bild 114: Permanente Dehnung gemessen bei den unbeschichteten und beschichteten Rundproben aus dem Werkstoffe 1.4841 im unterbrochenen Kriechversuch mit der Last von ≈ 4.6 MPa im Vergleich zu der Dehnung der Proben in dem kontinuierlichen Kriechversuch an Luft, der am DFI durchgeführt wurde.

Bei den Flachzugproben des Werkstoffes 1.4841 blieben die Kanten der unbeschichteten Proben bis zum Ende des Kriechversuchs bei 2008 h scharf, so die Dehnung nach allen Versuchsintervallen gemessen werden konnte.

Bis auf die 3 mm Probe mit der Last 3,6 MPa zeigen alle beschichteten Proben nach dem ersten Expositionsintervall eine größere Dehnung als die nicht beschichteten Proben. Danach kriechen sie mit niedrigerer Geschwindigkeit, so dass nach dem letzten Kriechintervall die Dehnung der beschichteten Probe etwa gleich oder geringer als die Dehnung der unbeschichteten Probe ist.

Wie beim Werkstoff 1.4828 weisen die beschichteten Proben, die für 985 h ohne Unterbrechung exponiert wurden, eine kleinere Dehnung auf als die jeweils vergleichbare Probe, die mit Unterbrechung exponiert wurde.

Auch bei dem Werkstoff 1.4841 waren es eine Probe des 3 mm Bleches, die im letzten Expositionsintervall Risse in der Beschichtung bei einer Dehnung von 68 % zeigte: K41-3-b-02 mit der Last von 3.6 MPa (Anhang A, Bild 8) Die Probe K41-3-b-

04 mit der Last von 5,5 MPa brach nach 700 h (Bruchdehnung 57 %) (Anhang A, Bild 10).

Als Tendenz lässt sich festhalten, dass im unterbrochenen Kriechversuch die Beschichtung der Proben ein schnelleres anfängliches Kriechen bewirkt, später aber die Kriechgeschwindigkeit verringert hat. Bei beschichteten Proben, die eine Dehnung von mehr als 20 % erfahren hatten, zeigten sich Risse in der Beschichtung.

7.3.3 Ergebnis: Deckschichten

Die Oxidschicht, welche auf den nicht beschichteten Proben der Werkstoffe 1.4828 und 1.4841 entsteht, erscheint bei visueller Betrachtung grau.

Die Oxidschicht auf den beschichteten Proben zeigte bei beiden Werkstoffen zu Anfang eine weiße oder rosa-weiße Farbe. Diese Schicht löst sich bei längerer Exposition ab und darunter entsteht eine graue oder rot-braune Schicht.

Die Oxidschichten an der Probenoberfläche wurden an zehn repräsentativen Flachzugproben mit der energiedispersiven Röntgenspektrometrie (EDX) im Rasterelektronenmikroskop in Draufsicht analysiert. Dabei wurden im Prüfbereich der Proben an bis zu fünf Stellen „Punktanalysen“ durchgeführt. Bei diesen Analysen werden allerdings Signale von einem ausgedehnten Gebiet detektiert, da der Elektronenstrahl einen Bereich von ca. 1 μm in der Tiefe und lateral anregt.

Die gemessenen Röntgenspektren wurden mit einer Analysesoftware in Elementkonzentrationen umgerechnet. Der Fehler bei der Berechnung der Konzentrationen kann schätzungsweise maximal 5 Atom-% betragen. In **Bild 115** und **Bild 116** sind für die verschiedenen Proben die aus den Röntgenspektren erhaltenen Konzentrationen typischer Stellen in Diagrammen wiedergegeben. Die Konzentrationen lassen auf die am jeweiligen „Punkt“ erfassten Phasen rückschließen. Bei Aluminiumoxid Al_2O_3 oder Chromoxid Cr_2O_3 hat Sauerstoff den Anteil 60 Atom-% und das Metall den Anteil 40 Atom-%. Bei einem Spinell des Typs A_2BO_4 , wobei die Plätze A und B von mehreren verschiedenen Metallen eingenommen werden können, ist der Sauerstoffanteil 57 Atom-%. Die niedrigste Sauerstoffkonzentration von 50 Atom-% liegt bei den Oxiden FeO (Wüstit) oder NiO vor. Wurden bei einer Analyse weniger als 45 Atom-% beobachtet, so ist davon

auszugehen, dass neben dem Oxid auch das darunterliegende metallische Substrat vom Elektronenstrahl angeregt wurde.

In **Tabelle 16** sind die mit den gemessenen Konzentrationen vereinbaren Phasen angegeben. Auf allen beschichteten Proben bildet sich als Deckschicht Al_2O_3 . Diese Schicht platzt möglicherweise erst durch den Temperaturabfall bei den Versuchsunterbrechungen ab. Fehlt die oxidische Deckschicht so wird bei den Analysen die Beschichtung detektiert, die aus dem Aluminid $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ besteht. Bei den Proben K28-3-b-02 und K41-3-b-02 ist augenscheinlich die Beschichtung selbst aufgerissen und der metallische Werkstoff darunter war der korrosiven Atmosphäre ausgesetzt. In Folge davon bildete sich FeO (Stelle 1 bei K28-3-b-02) oder Spinell (Stelle 3 bei K41-3-b-02).

Auf dem nicht beschichteten Werkstoff 1.4828 bildet sich voluminöse nicht schützender Spinell auf dem Werkstoff 1.4841 dagegen eine schützende Deckschicht aus Cr_2O_3 .

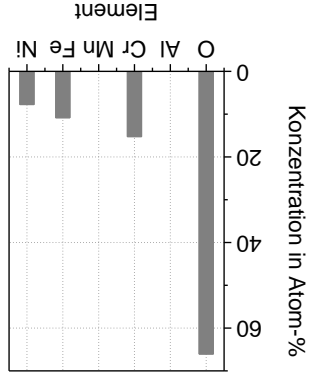
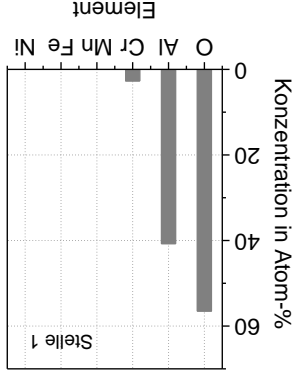
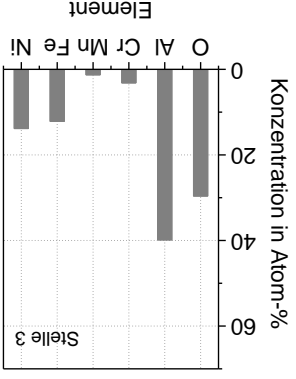
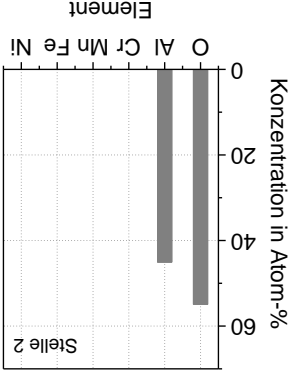


Bild 115: Fotos der Prüflänge von Flachzugproben des Werkstoffes **1.4828** nach Kriechversuchen und Elementkonzentrationen in der Oberflächenezone bestimmt mit EDX-Analyse in Draufsicht an einer oder mehreren Stellen.



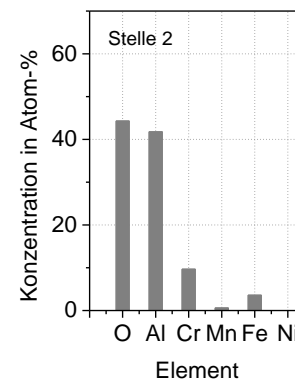
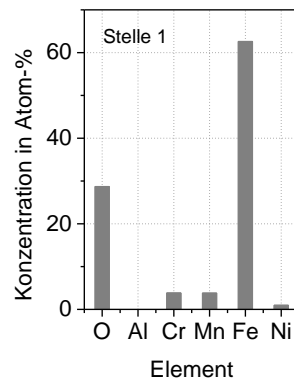
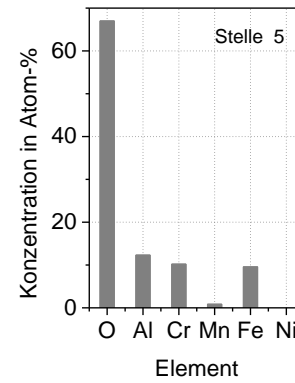
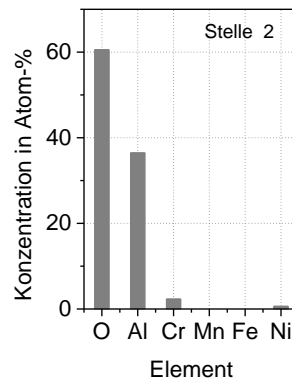
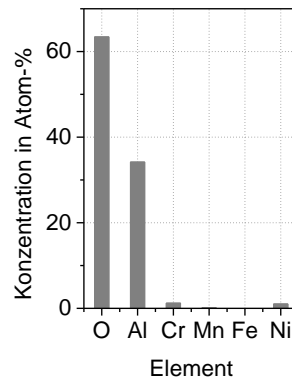


Bild 115

Fortsetzung

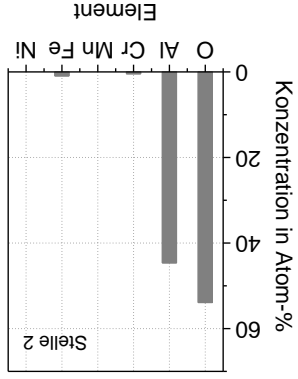
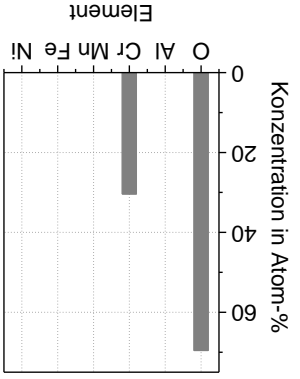


Bild 116: Fotos der Prüflinge von Flachzugproben des Werkstoffes **1.4841** nach Kriechversuchen und Elementkonzentrationen in der Oberflächenzone bestimmt mit EDX-Analyse in Draufsicht an einer oder mehreren Stellen.

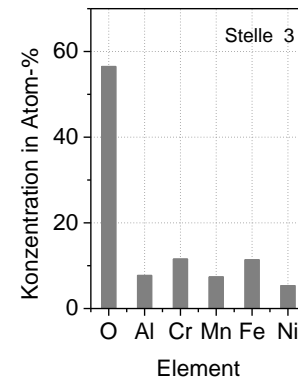
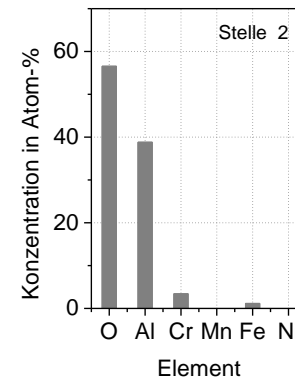
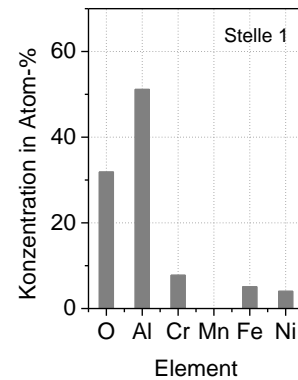
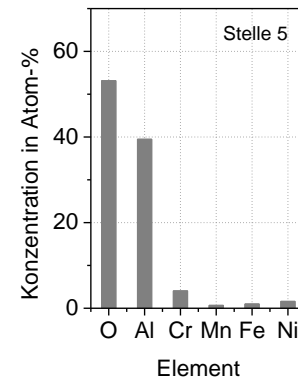
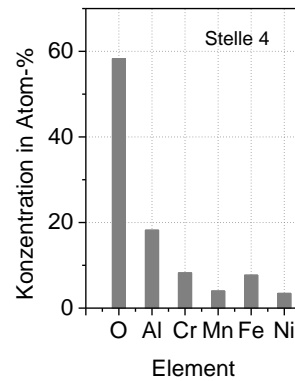
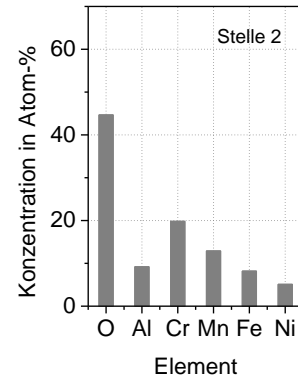
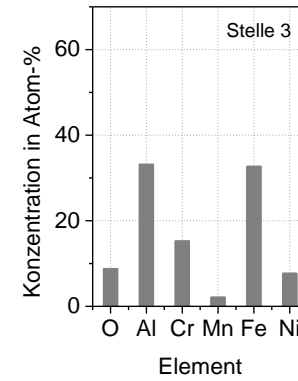
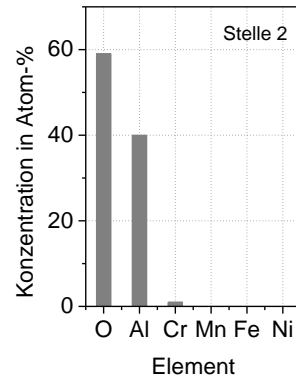
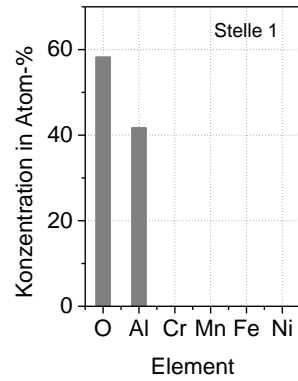


Bild 116

Fortsetzung

Tabelle 16: Flachzugproben aus den Kriechversuchen, bei denen die Oxide an der Oberfläche mit EDX in Draufsicht analysiert wurden

Werkstoff	Probe	Expositions-dauer	Aussehen	Interpretation der mit EDX gemessenen Elementkonzentrationen
1.4828	K28-3-0-02 nicht beschichtet	2008 h	grau	Spinell vom Typ $(\text{Ni,Fe})\text{Ni}_{1/2}\text{Cr}_{3/2}\text{O}_4$
	K28-1-b-03	985 h	rosa, grau	Stelle 1: Al_2O_3 + gelöstem Cr Stelle 2: Al_2O_3 Stelle 3: Al_2O_3 + $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ (=Beschichtung)
	K28-1-b-02	2008 h	grünlich- weiß, grau	Al_2O_3
	K28-3-b-01	2008 h	grau, braun	Stelle 2: Al_2O_3 + gelöstem Cr Stelle 5: Al_2O_3 + $\text{Fe}(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_4$
	K28-3-b-02	2008 h	braun, grau- schwarz	Stelle 1: FeO + metallisches Substrat Stelle 2: Al_2O_3 + Beschichtung + AlN ?
1.4841	K41-1-0-02 nicht beschichtet	2008 h	grau	Cr_2O_3
	K41-1-b-03	985 h	weiß, grau	Stelle 1: Al_2O_3 + gelöstem Cr Stelle 2: Al_2O_3
	K41-3-b-03	985 h	weiß-rosa, grau	Stelle 1 und 2: Al_2O_3 Stelle 3: Beschichtung (= $(\text{Fe,Ni})\text{Al}$ + Cr- reiche Phase)
	K41-1-b-01	2008 h	grau, braun	Stelle 2: Cr_2O_3 + Substrat Stelle 4: Al_2O_3 + Spinell Stelle 5: Al_2O_3
	K41-3-b-02	2008 h	braun, grau	Stelle 1: Al_2O_3 + Beschichtung + AlN ? Stelle 2: Al_2O_3 Stelle 3: Spinelle

7.3.4 Ergebnis: Mikrogefüge

Im Folgenden werden exemplarisch die Analysen von Quer- und zum Teil auch Längsschliffen der Kriechproben vorgestellt.

Bild 117 zeigt die lichtoptischen Aufnahmen der Schliffe der unbeschichteten Blechproben des Werkstoffes 1.4828 nach „1000 h“ Belastung mit „6 MPa“ (genaue Zeit und Spannung siehe **Tabelle 14**) bei 1000 °C. Das Erscheinungsbild der Oxide stimmt mit dem der unbelasteten Proben (**Bild 70**) überein. Die über den Querschnitt verteilten Kriechporen sind in der 3mm-Probe zahlreicher. Letztere hat eine Kriechdehnung von 42 % gezeigt gegenüber 6.5 % bei der 1mm-Probe. Von den breiten Seiten her hat es jeweils einen stärkeren Materialverlust durch Oxidation gegen als an den schmalen Kanten.

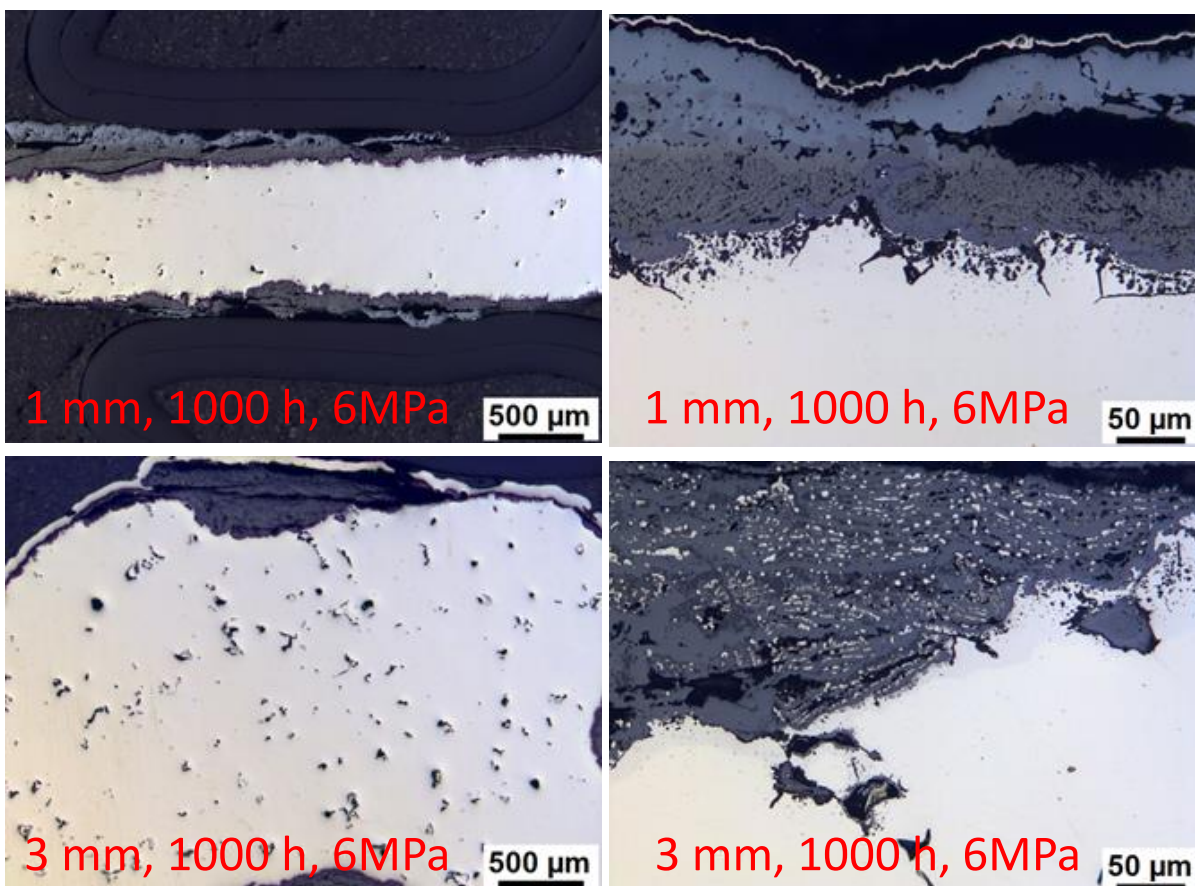


Bild 117: Querschliffbilder unbeschichteter Proben des Werkstoffes 1.4828 nach Kriechauslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blechdicke sowie die Auslagerungszeit und Last finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

Auch beim Werkstoff 1.4841 zeigt die 3 mm-Probe die größere Kriechdehnung (141 %) im Vergleich zur 1mm-Probe (8 %). Die ausgedehnten Kriechporen in der 3 mm-Probe sind an den Innenwänden oxidiert. Ansonsten erscheint der Korrosionsangriff an der Oberfläche ähnlich dem der unbelasteten Proben (**Bild 70**).

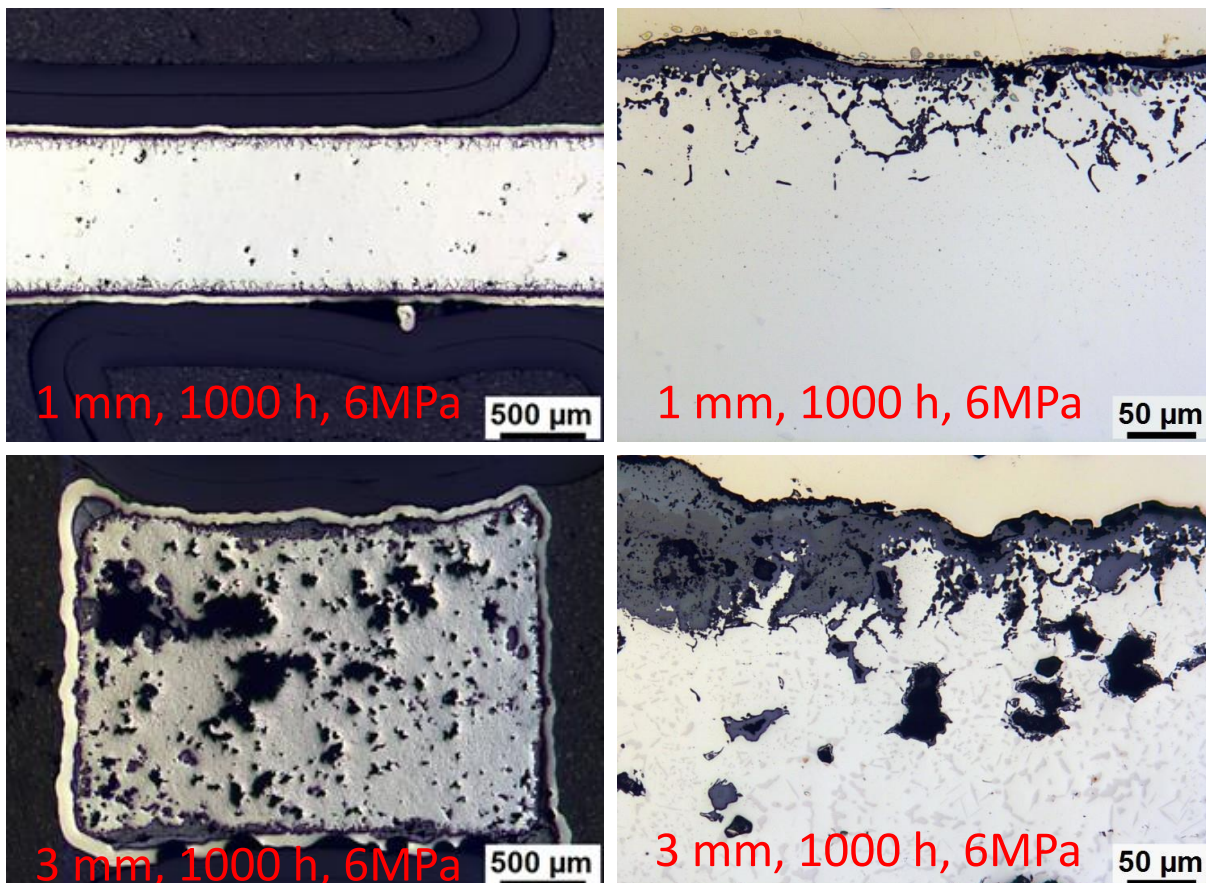


Bild 118: Querschliffbilder unbeschichteter Proben des Werkstoffs 1.4841 nach Kriechauslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blechdicke sowie die Auslagerungszeit und Last finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

Bild 119 zeigt die unbeschichteten Flachzugproben für eine Belastungszeit von „2000 h“ (2008 h) im Vergleich hinsichtlich Blechdicke und Last. Kriechporen werden bei den 3mm-Proben unter der Last von 4 MPa festgestellt. Bezüglich des Korrosionsangriffs ist für den Werkstoff 1.4841 bei den lichtoptischen Aufnahmen bei gleicher Blechdicke kein Unterschied zwischen der mit hoher und niedriger Spannung belasteten Probe auszumachen.

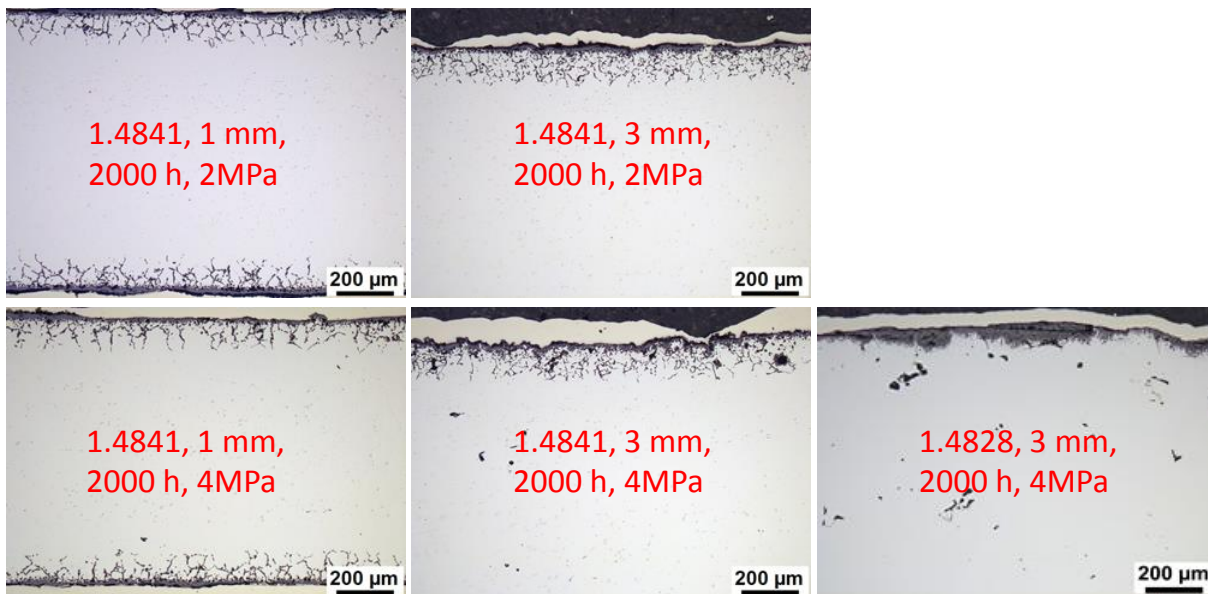


Bild 119: Querschliffbilder unbeschichteter Proben beider Werkstoffe nach Kriechauslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blechdicke sowie die Auslagerungszeit und Last finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

Gegenüber der nicht belasteten unbeschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828, **Bild 72**, wird die obere Oxidschicht aus $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ bei der Kriechprobe, **Bild 120**, nicht beobachtet. Möglicherweise ist sie hier abgeplatzt. Bei beiden Proben sinkt die Chromkonzentration in einem engen Bereich dicht unterhalb der Oxidschicht auf unter 16 Atom-% ab. Das heißt es findet so gut wie keine selektive Oxidation des Chroms statt sondern die Legierungselemente werden gleichmäßig durch die Oxidation abgetragen.

Die 3mm-Flachzuprobe des Werkstoffes 1.4841 aus dem Kriechversuch mit 4 MPa, siehe **Bild 121**, zeigt wie die mechanisch nicht belastete Probe, **Bild 73** und **74**, eine Chromoxidschicht an der Probenoberfläche und einen ausgedehnten Bereich einer Chromverarmung im Substrat unterhalb der Oxidschicht. An der Grenze zum Oxid beträgt die Chromkonzentration im Austenit bei der mechanisch nicht belasteten Probe 22 Atom-%, dagegen nur noch 19 Atom-% bei der Kriechprobe. Damit ist die Korrosion bei der Kriechprobe gegen über der mechanisch nicht belasteten Probe weiter fortgeschritten.

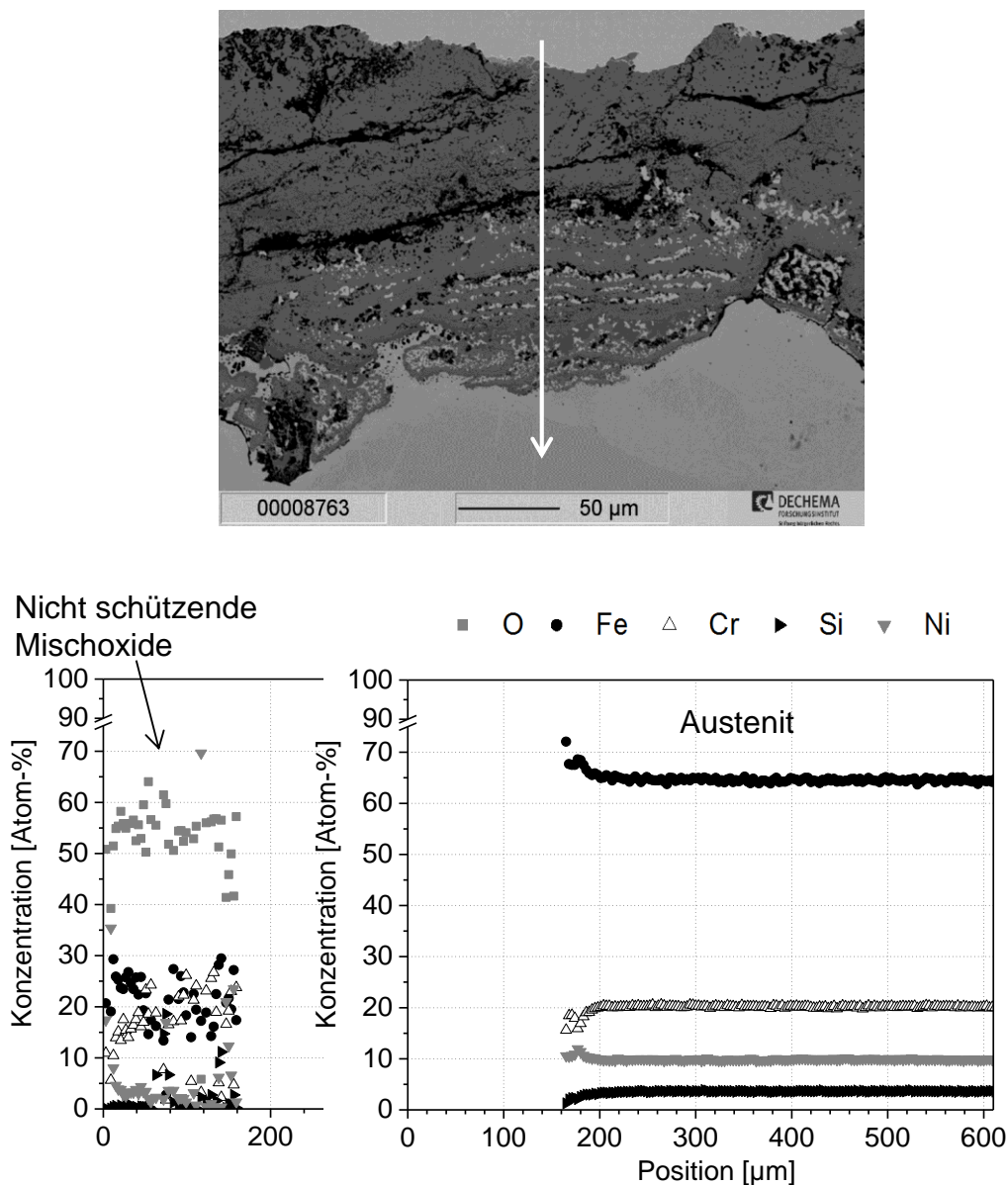


Bild 120: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der unbeschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, unten: Konzentrationen in den Oxiden und im Substrat gemessen entlang des Pfeils

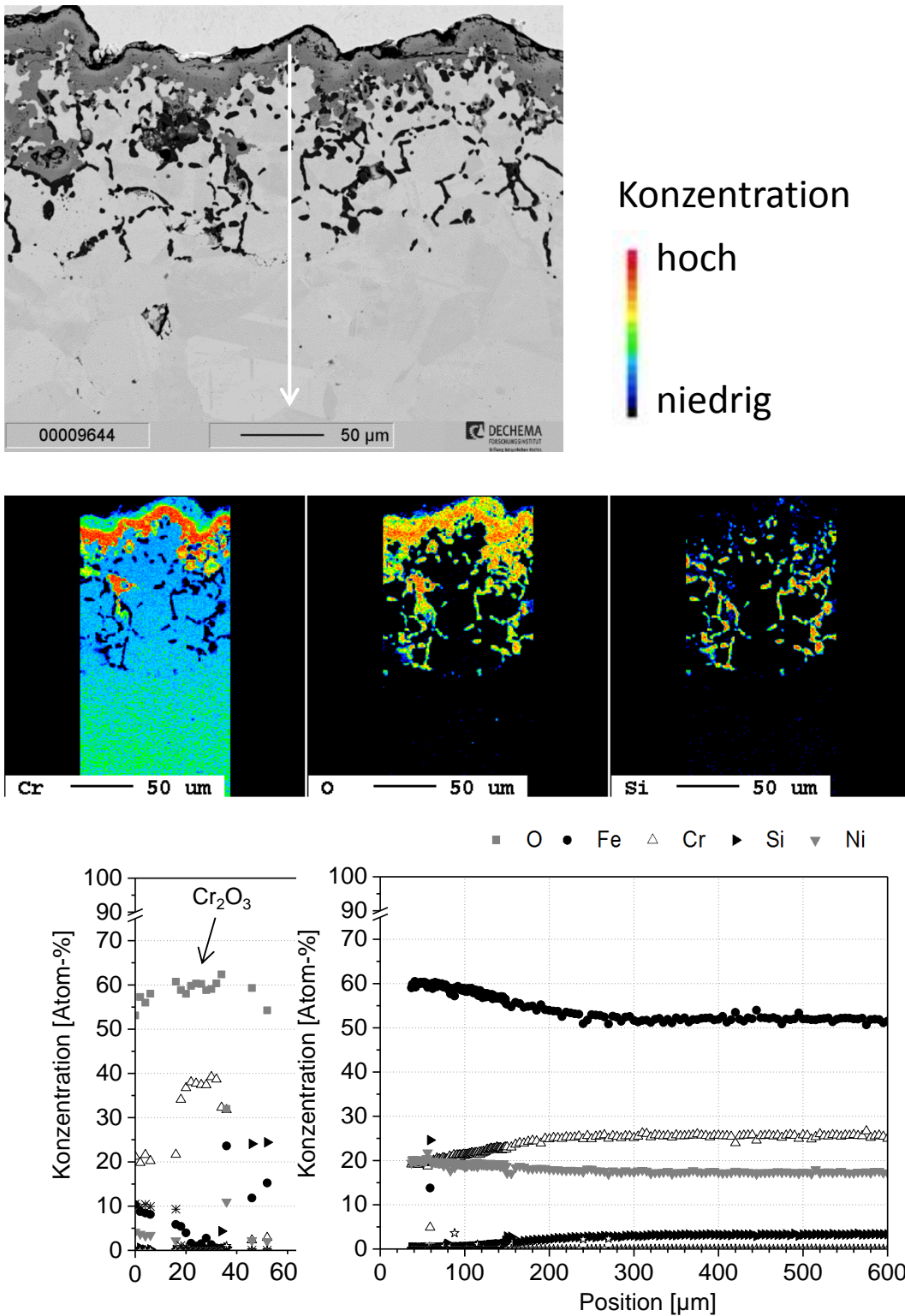


Bild 121: oben: Rückstreuerelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der unbeschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, Mitte: Elementverteilung, unten: Konzentrationen in den Oxiden und im Substrat gemessen entlang des Pfeils

Bei den beschichteten Flachzugproben des Werkstoffs 1.4828 war die Dicke der Beschichtung bei beiden Blechdicken praktisch gleich (107 μm und 103 μm). Vergleicht man die Schliffe der 1mm-Proben mit 2 MPa Belastung nach 1000 h und 2000 h Exposition, siehe **Bild 122** oben, so fallen die Risse in der Beschichtung bei der 2000h-Probe auf. Wie die Elementverteilungsbilder, siehe **Bild 123**, belegen war über die Risse Sauerstoffzutritt bis zu der Zone des Aluminids gegeben. Es hat sich Aluminiumoxid in diesem Bereich gebildet und die Beschichtung ist vom Substrat abgelöst. Wie am Ende von Kapitel 6.2 dargelegt, können Risse in der Beschichtung auf Grund thermischer Spannungen beim Abkühlen entstehen, wenn die Beschichtung zum Zeitpunkt der Abkühlung aus einem Austenit und dem (Ni,Fe)Al besteht und sich darunter eine Zone aus Ferrit befindet. Die 1mm-Probe mit 1000 h Exposition in **Bild 122** und die korrespondierende mechanisch nicht belastete Probe in **Bild 78** haben während ihrer Exposition keine Abkühlungen erfahren. Sie zeigen keine Risse. Alle Proben aus dem unterbrochenen Kriechversuch mit 2000 h (2008 h) Exposition wurden dagegen innerhalb der 2000 h mehrfach abgekühlt. Offensichtlich waren die ungünstigen Bedingungen für die Rissbildung bei der Probe mit 2 MPa Last gegeben, jedoch nicht bei der Probe mit 4 MPa Last. In dieser Probe findet sich im Bereich der Beschichtung zuletzt neben dem Aluminid nur der entmischte Ferrit, siehe **Bild 124**.

So wie bei den 1mm-Proben ohne mechanische Last, **Bild 77**, sind bei den beschichteten Flachzugproben an der Oberfläche unter der Al_2O_3 -Schicht zahlreiche Kirkendallporen entstanden sowie bevorzugt in der Nähe des Restaluminids. Die Probe mit Last 6 MPa zeigt mehr Poren, als die Probe mit der Last 2 MPa. Die Probe mit 2 MPa Last scheint dagegen weniger Kirkendallporen aufzuweisen als die Probe ohne mechanische Last.

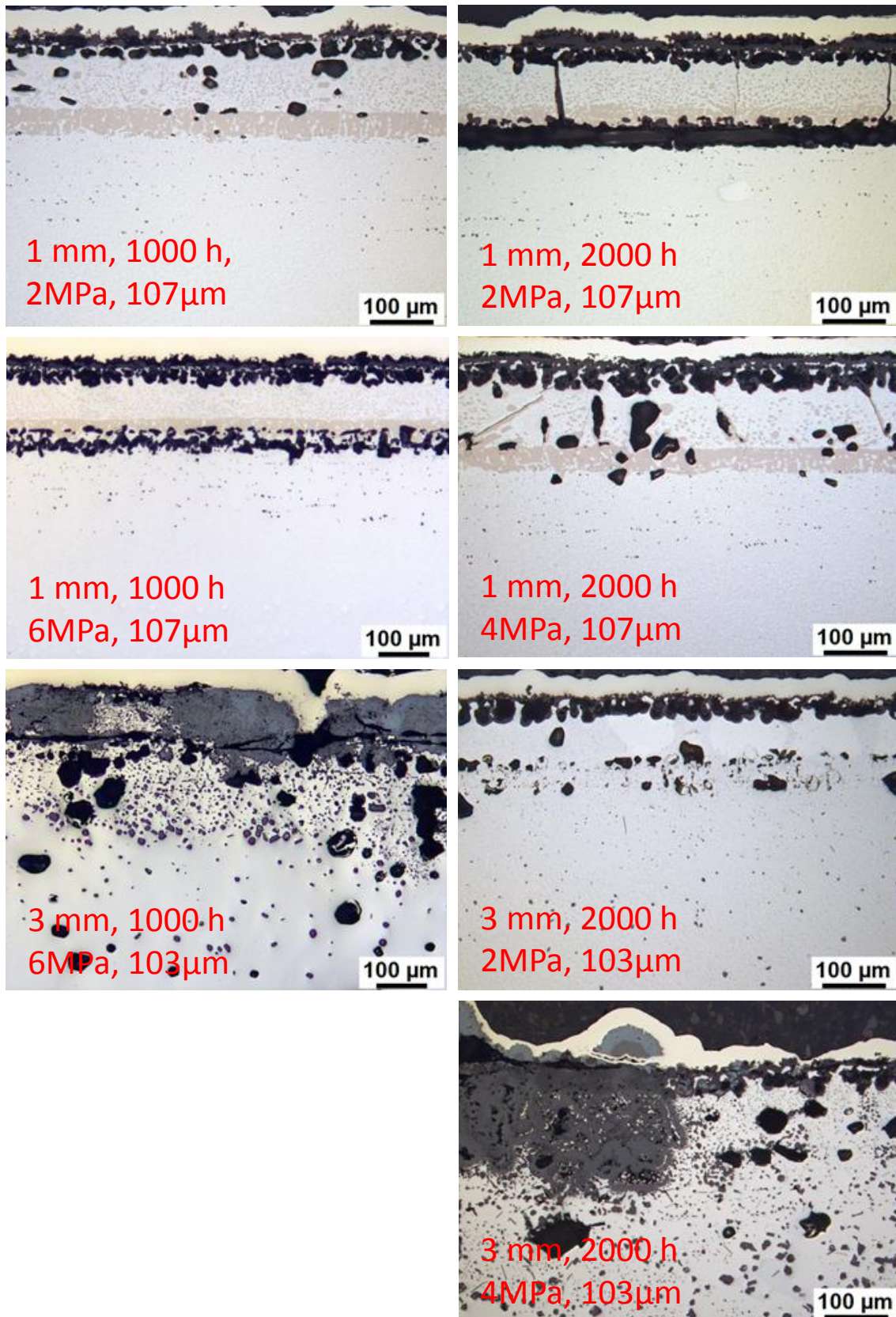


Bild 122: Schliffbilder beschichteter Proben des Werkstoffs 1.4828 nach Kriechauslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blech- und Beschichtungsdicke sowie die Auslagerungszeit und Last finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

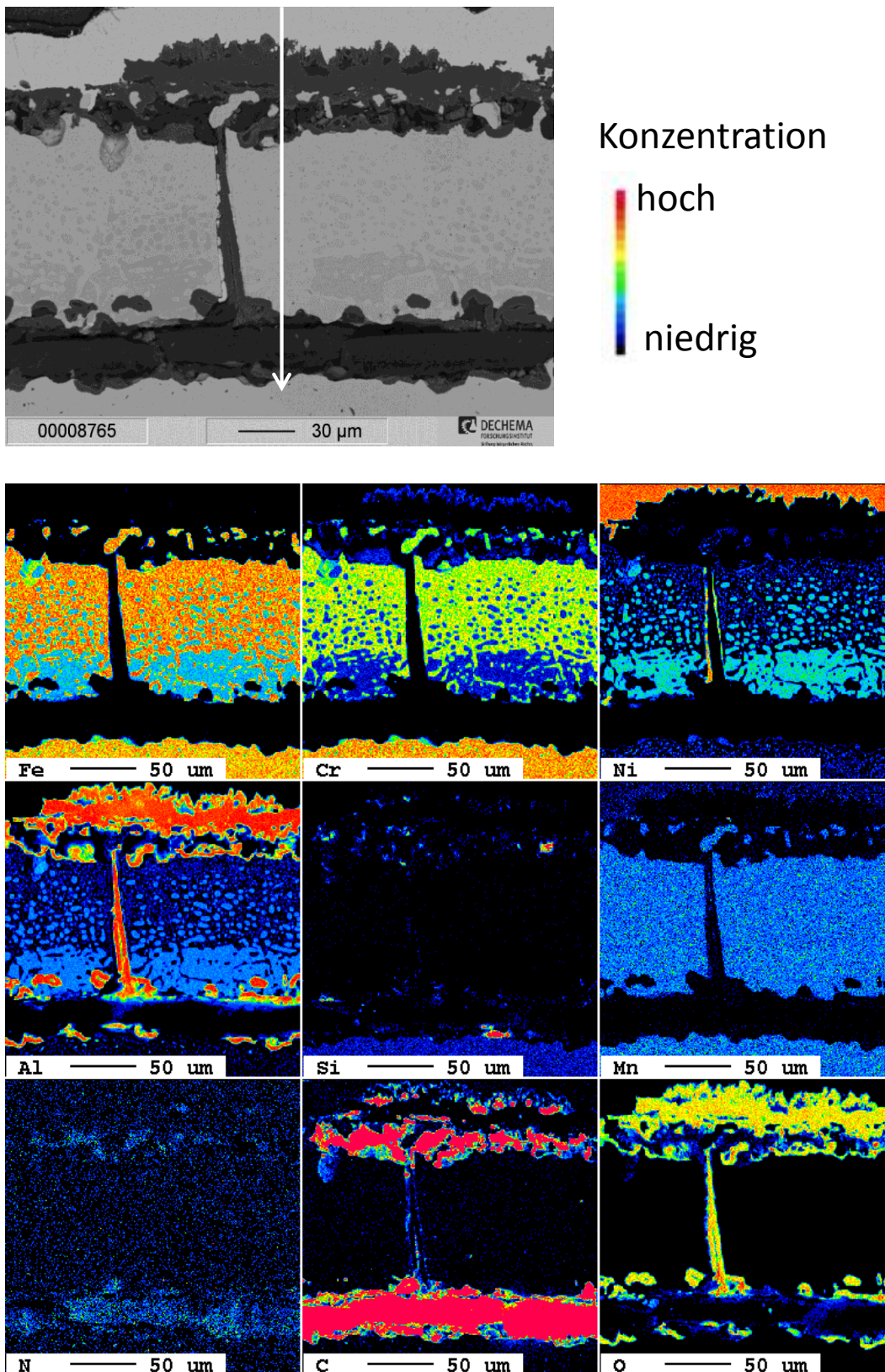


Bild 123: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 2 MPa, unten: Elementverteilung

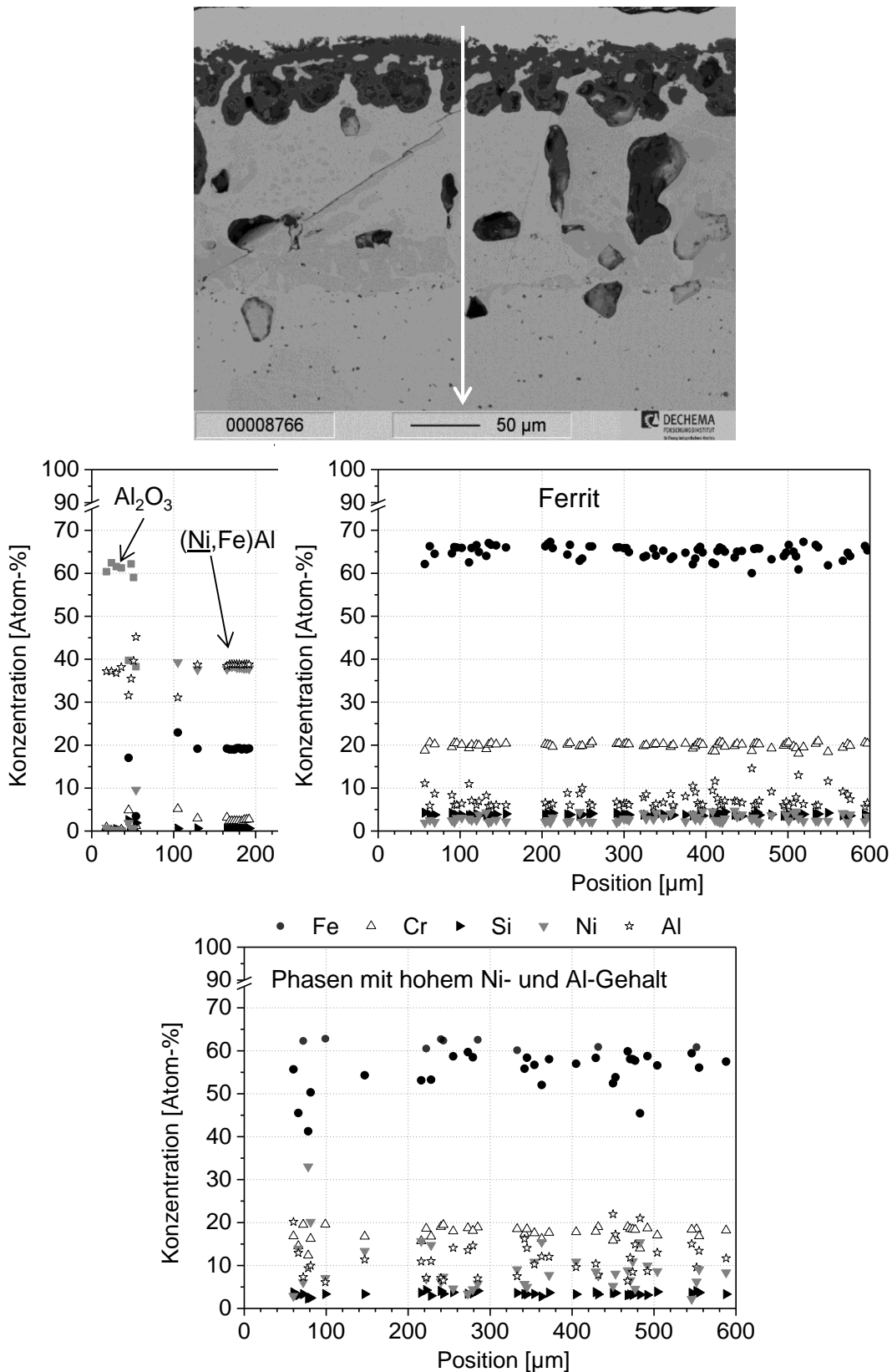


Bild 124: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, darunter: Konzentrationen im Bereich der Beschichtung und im Substrat gemessen entlang des Pfeils

Bei der 3mm-Flachzugprobe mit Last 2 MPa ist die Al_2O_3 -Schicht noch intakt. Es sind Kirkendallporen unter der Oxidschicht und im Bereich der Beschichtung darunter zu beobachten. Die 3mm-Flachzugprobe mit Last „6 MPa“ ist gebrochen und bei der Probe mit Last 4 MPa ist die Beschichtung aufgerissen. Daher wird der Werkstoff nicht mehr durch eine Al_2O_3 -Schicht geschützt. Die Atmosphäre hat Zutritt zum Grundwerkstoff. Es bildeten sich Metalloxide und –nitride. In **Bild 125** und **Bild 126** ist zu sehen, dass sich der Ferrit bei zunehmendem Al-Verbrauch von der Oberfläche und dem Werkstoffinneren her in den Austenit zurückumwandelt.

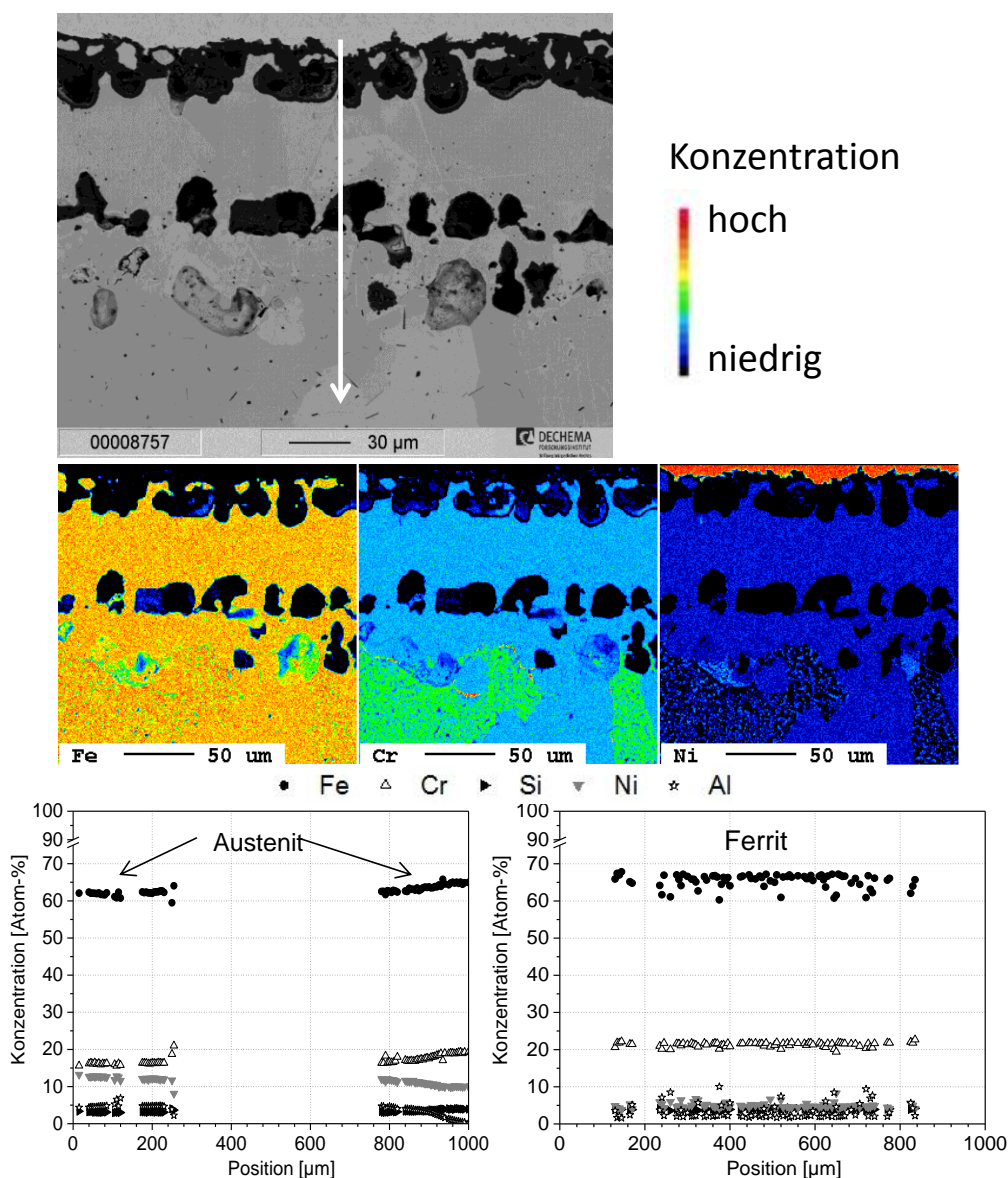


Bild 125: oben: Rückstreuungsaufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 2 MPa, Mitte: Elementverteilung, unten: Konzentrationen im Bereich der Beschichtung und im Substrat gemessen entlang des Pfeils. Es wurden auch die Ni- und Al-reichen Phasen beobachtet. Die Messwerte sind hier nicht gezeigt.

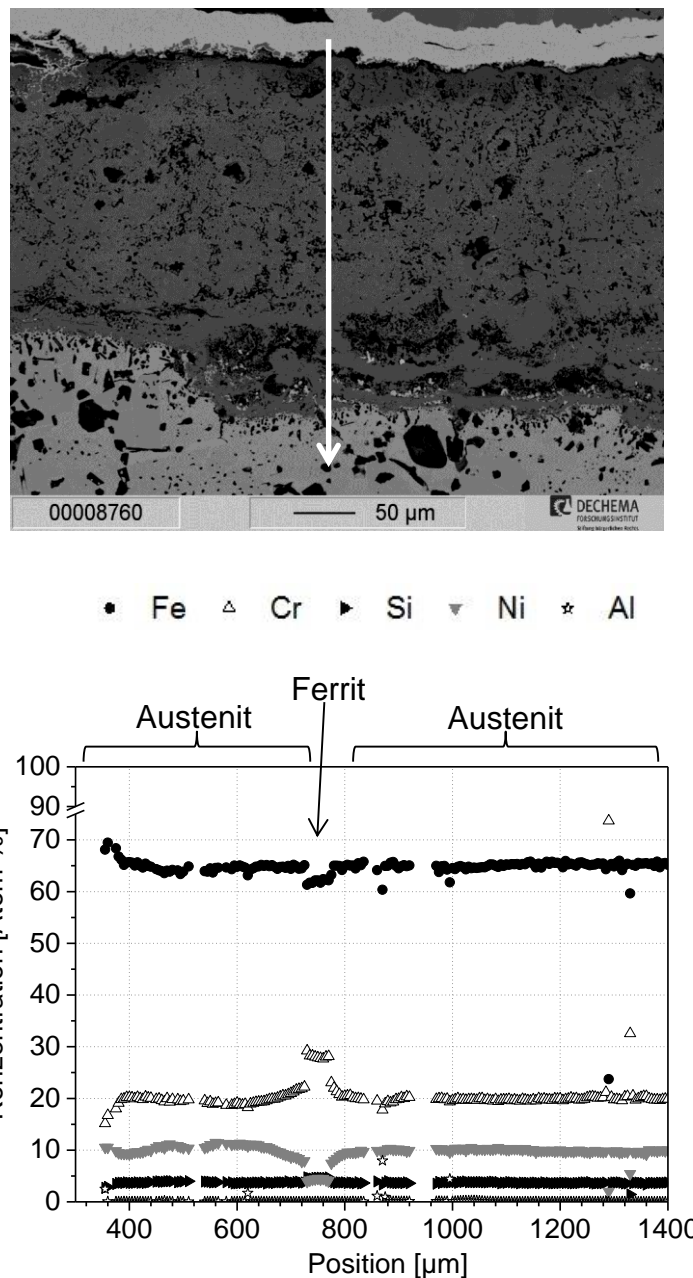


Bild 126: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4828 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, unten: Konzentrationen im Substrat gemessen entlang des Pfeils

Bei den beschichteten 1mm- und 3mm-Proben aus dem Werkstoff 1.4828 wird im Bereich der Ferritzone das Entmischungsgefüge beobachtet. Von einem reinen Ferrit erwartet man eine geringere Kriechfestigkeit als vom reinen Austenit. Wie die Kriechdehnung der Proben zeigt, **Bild 105** bis **Bild 108**, hat das mehrphasige Gefüge in der Ferritzone offensichtlich eine dem Austenit vergleichbare oder sogar

höhere Warmfestigkeit. Die Probe von **Bild 126**, bei der der Ferrit vollständig in Austenit zurück umgewandelt ist, hat im letzten Versuchsintervall einen Anstieg der Kriechgeschwindigkeit gezeigt. Daher ist anzunehmen, dass die Auflösung der Ferritzone eher zu einer Abnahme der Kriechfestigkeit führt.

Bei den beschichteten Flachzugproben des Werkstoffs 1.4841 betrug die Dicke der Beschichtung bei den 1mm-Proben 74 μm , bei den 3mm-Proben 81 μm . Die Gegenüberstellung der lichtoptischen Aufnahmen der Schlifffbilder der Proben in **Bild 127** zeigt, dass mit steigender Last die Menge des Restaluminids abnimmt, die Ferritzone bzw. IDZ schmaler ist und mehr Kirkendallporen im Bereich der Beschichtung entstehen. Die 3mm-Probe mit gleicher mechanischer Last („2 MPa“) und derselben Expositionsdauer (2008 h) zeigt einen kompletten Verbrauch des Aluminids und eine schmalere IDZ gegenüber der entsprechenden 1mm-Probe. Ursache ist wohl die tiefere Eindiffusion des Aluminiums zu Beginn der Exposition, die schließlich zu einer schlechteren Verfügbarkeit und einem schnelleren Verbrauch desselben bei der Ausheilung der Al_2O_3 -Deckschicht führt.

Die Mikroanalysen der Flachzugproben des Werkstoffs 1.4841, siehe **Bild 128** bis **Bild 132**, zeigen, dass mit fortschreitender Zeit oder größerer Last sich die Ferritzone durch den Verbrauch des Aluminiums in Austenit zurück umwandelt. Der Ferrit löst sich beim dem 3mm-Blech nach kürzerer Zeit auf. Das Verschwinden des Ferrits ist auch beim Werkstoff 1.4841 mit einem Anstieg der Kriechgeschwindigkeit und dem Aufreißen der Beschichtung und der Al_2O_3 -Deckschicht verbunden.

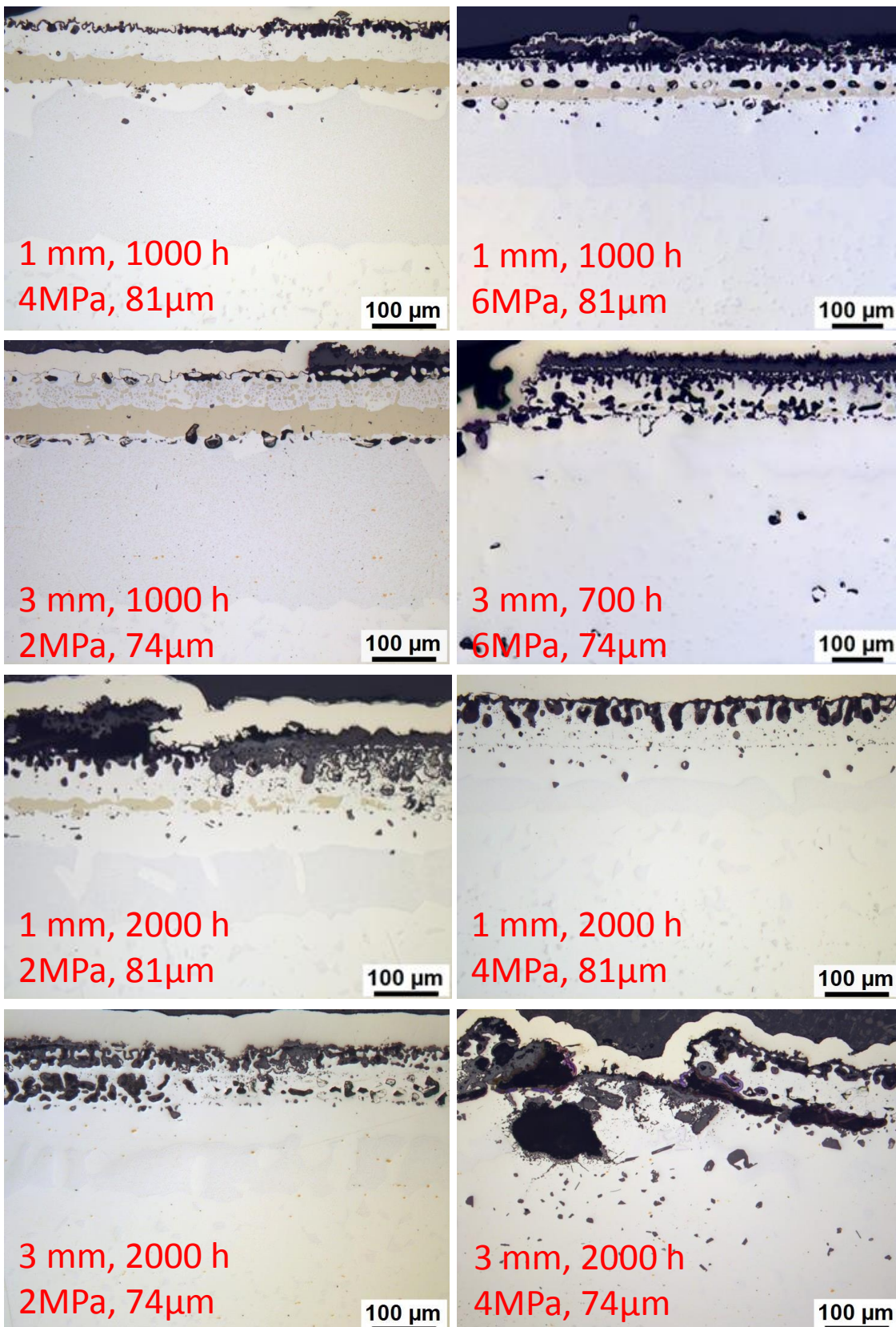


Bild 127: Schliffbilder beschichteter Proben des Werkstoffs 1.4841 nach Kriechauslagerung bei 1000°C in Abgasatmosphäre. Die Blech- und Beschichtungsdicke sowie die Auslagerungszeit und Last finden sich im jeweiligen Bild angegeben.

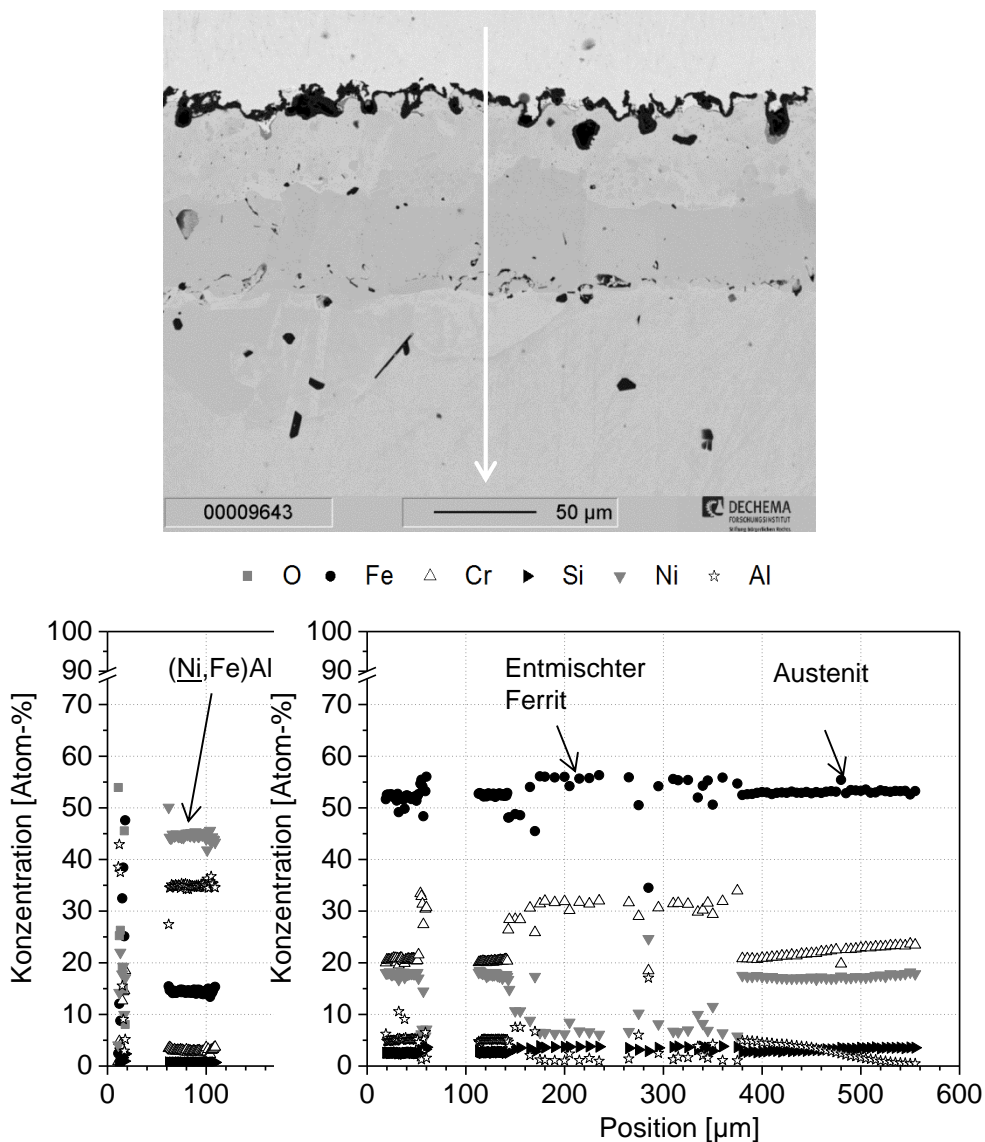
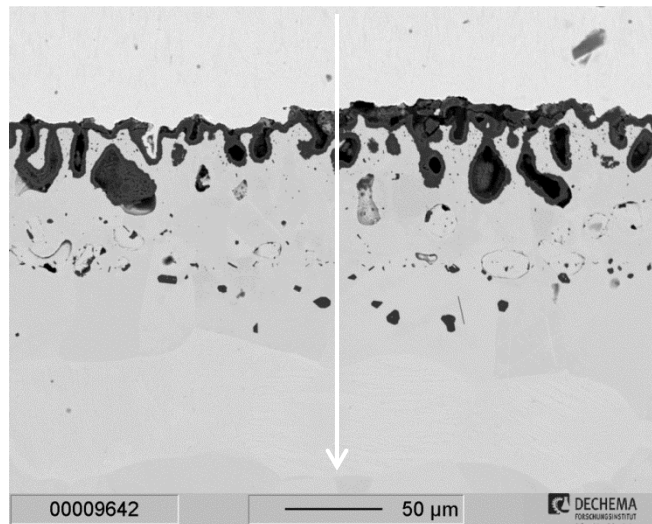


Bild 128: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach 985 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, unten: Konzentrationen in der Beschichtung und im Substrat gemessen entlang des Pfeils



• Fe △ Cr ► Si ▼ Ni ☆ Al

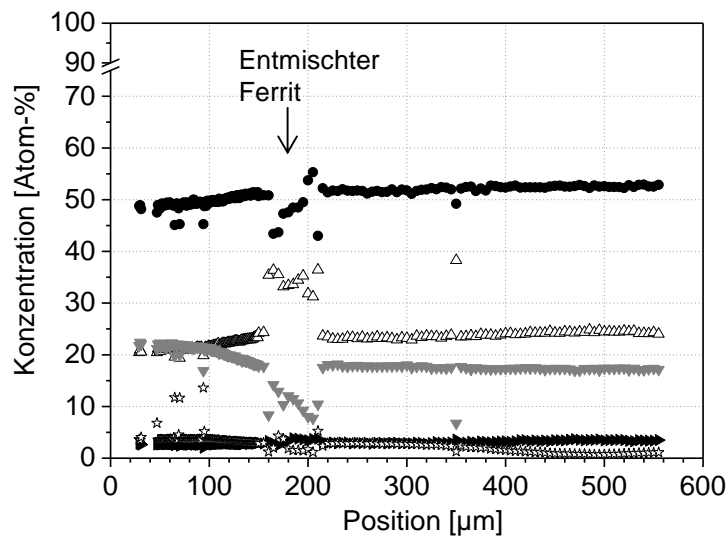


Bild 129: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, unten: Konzentrationen im Substrat gemessen entlang des Pfeils

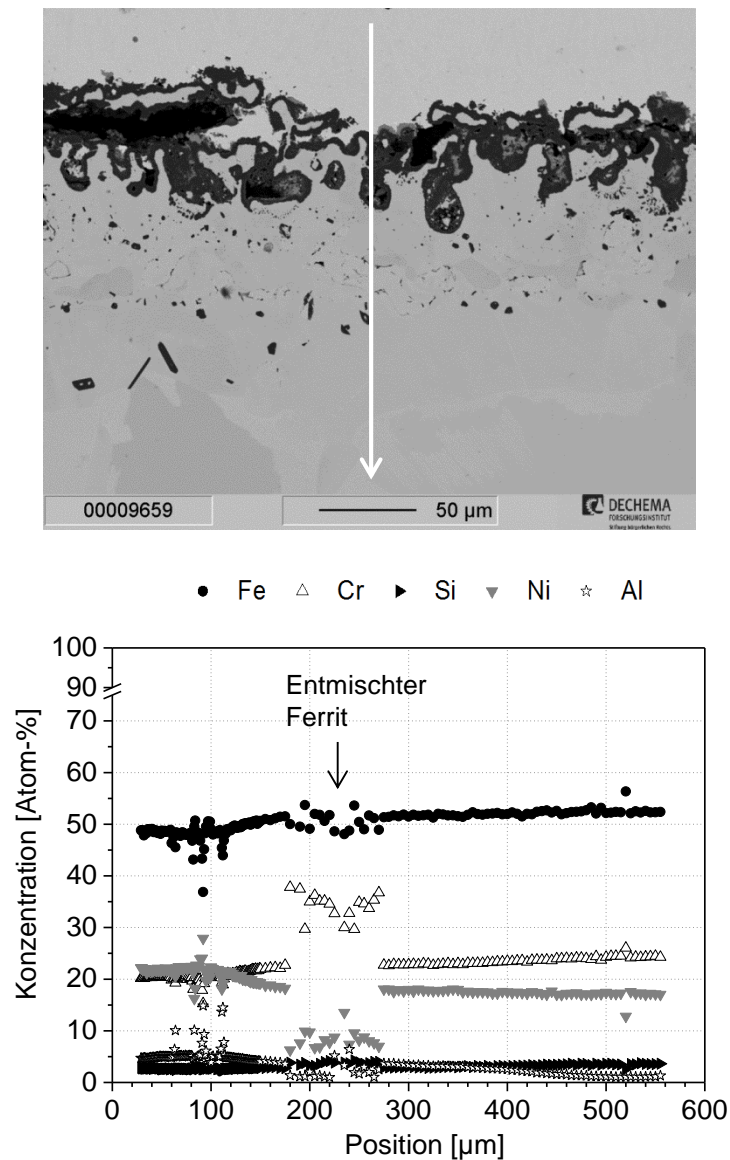


Bild 130: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 1mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 2 MPa, unten: Konzentrationen im Substrat gemessen entlang des Pfeils

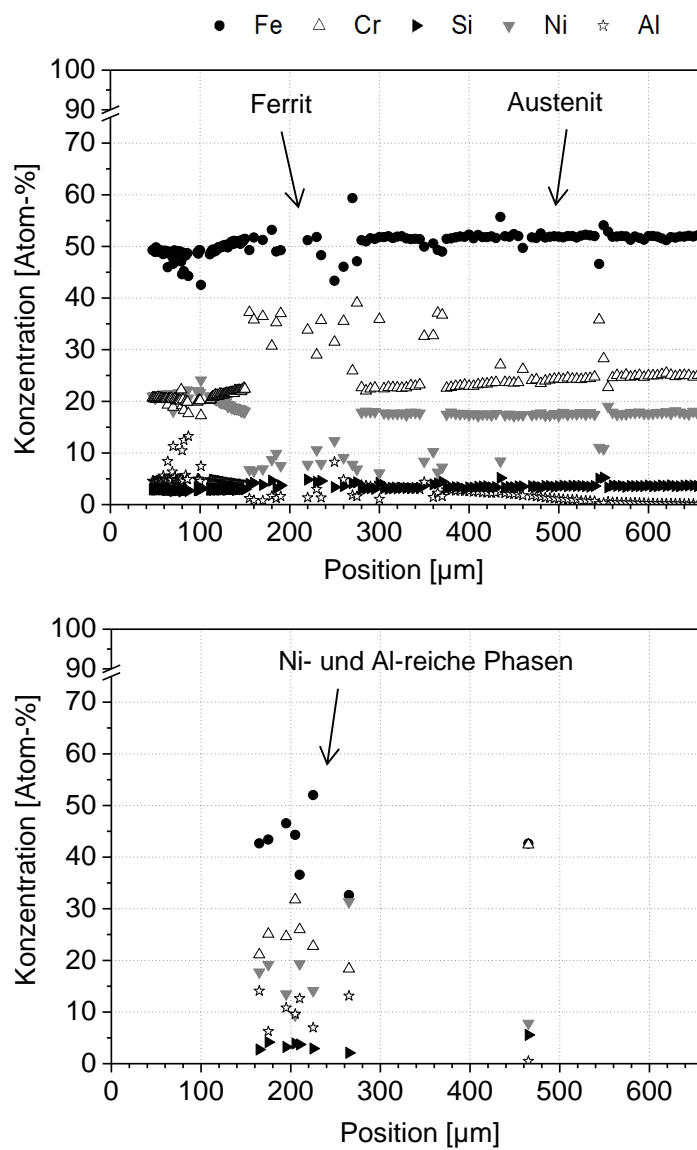
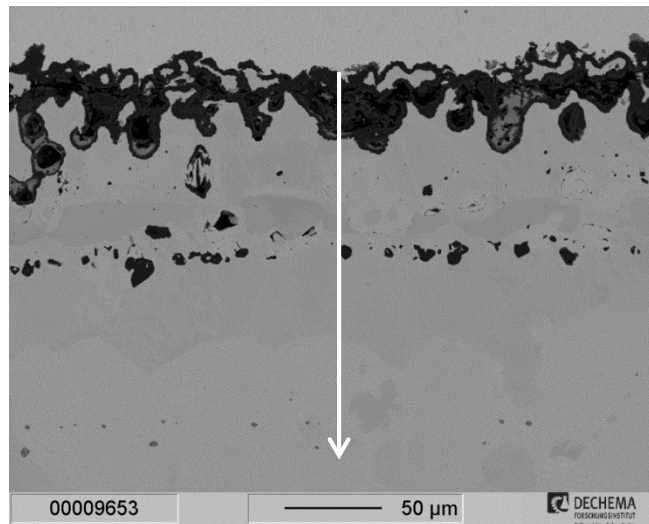


Bild 131: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 2 MPa, unten: Konzentrationen im Substrat gemessen entlang des Pfeils

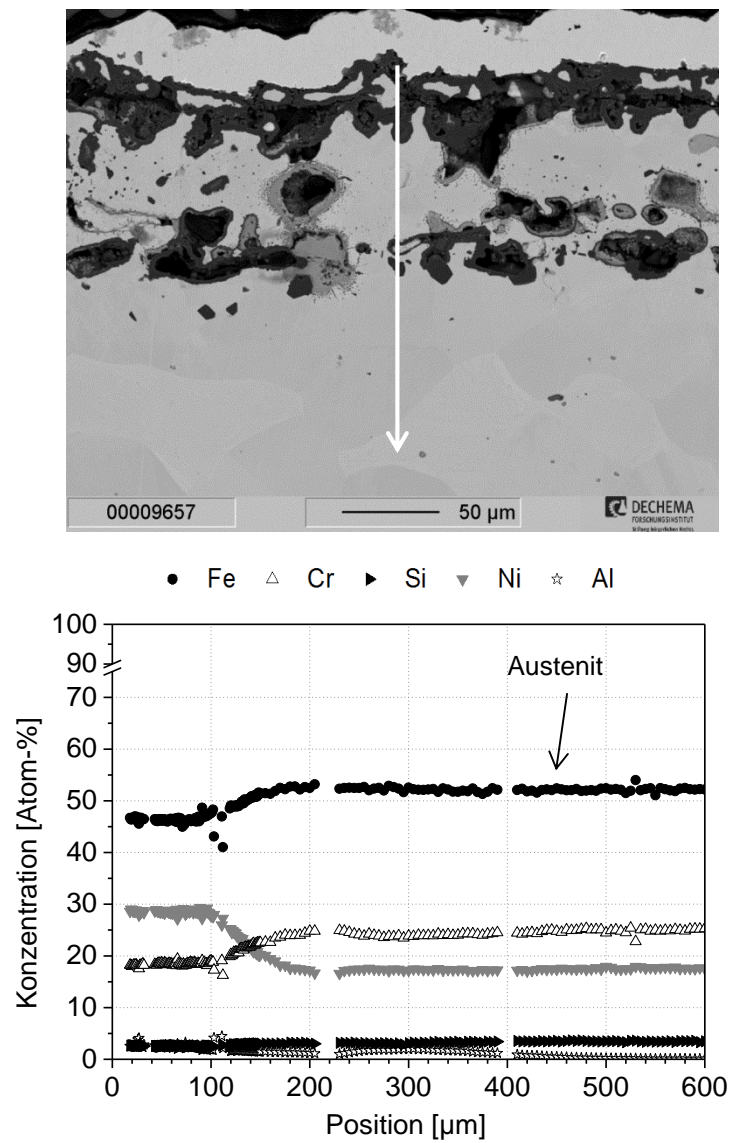


Bild 132: oben: Rückstreuelektronen-Aufnahme des oberflächennahen Bereichs der beschichteten 3mm-Probe des Werkstoffes 1.4841 nach 2008 h im unterbrochenen Kriechversuch in Abgasatmosphäre bei 1000°C unter der Last 4 MPa, unten: Konzentrationen im Substrat gemessen entlang des Pfeils

7.4 Feldversuche

Im Rahmen dieses Projektes wurden auch diverse Feldversuche durchgeführt. Nachfolgend werden sie kurz beschrieben und die Ergebnisse erläutert. Die Beschichtung der Proben erfolgte im Slurryverfahren. Diesbezügliche Ergebnisse sind bereits in Kapitel 5.2. ausgeführt und werden hier nicht wiederholt.

Abgasführungsrohre bei der Firma Honeywell Elster GmbH

Untersucht wurden drei Abgasführungsrohre in einer Rekuperatorbrennertestanlage. Die Testparameter finden sich in der folgenden **Tabelle 17**:

Tabelle 17: Testparameter der Abgasführungsrohre

Werkstoff	Blechstärke [mm]	Beschichtung	Atmosphäre	Auslagerungszeit (h)
1.4841	1	Slurry Al (3x) /Luft 1000°C	Abgasatmosphäre (N ₂ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ O)	718h Pendeltest (900-1000°C) und 230h Pendeltest (950-1050°C)
1.4841	2	Slurry Al (3x) /Luft 1000°C	Abgasatmosphäre (N ₂ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ O)	730h Pendeltest (950-1050°C)
1.4841	1	-	Abgasatmosphäre (N ₂ , CO ₂ , O ₂ , H ₂ O)	220h Pendeltest (900-1000°C)

Die Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Das unbeschichtete 1mm-Rohr wies nach 220 h Pendeltest zwischen 900 und 1000 °C eine starke Formänderung auf und war nicht demontierbar. Verzunderung spielte keine Rolle.

-Das beschichtete 1mm-Rohr zeigte nach 718h Pendeltest bei 900-1000°C nur eine geringe Formänderung und ebenfalls keine Verzunderung. Um eine Schädigung des Rohres in absehbaren Zeiten zu erzielen wurde die Versuchstemperatur auf 950-1050°C für den Pendeltest erhöht. Nach weiteren 230h unter den geänderten Versuchsbedingungen zeigte es in Folge eine stärkere Formänderung, war aber noch demontierbar und es war ebenfalls keine Verzunderung erkennbar.

-Das beschichtete 2mm-Rohr wurde von Beginn an im Pendeltest bei 950-1050°C betrieben. Nach 180h war nur eine geringe Formänderung feststellbar und keine Verzunderung. Nach 730h zeigte es in Folge eine starke Formänderung, war aber noch demontierbar und es war ebenfalls keine Verzunderung erkennbar.

Somit ist allgemein zu folgern, dass unter den gewählten Versuchsbedingungen die Beschichtung einen deutlichen Vorteil gebracht hat bezüglich einer Einsatztemperatur bis 1000°C, bei 1050°C ist die Einsatzzeit jedoch begrenzt. Entscheidend ist in allen Fällen die starke Verformung des Rohres (**Bild 133**) und nicht der korrosive Angriff.

Die Rohre wurden nach den Tests weitergehend analysiert. Das beschichtete 1mm-Rohr zeigte dabei ca. 9 cm vom oberen Rand entfernt eine Zone mit Schichtablösung, ähnlich zu den thermozyklischen Untersuchungen. Das obere, heiße Ende des Rohres ist magnetisch, was auf die teilweise Umwandlung in Ferrit zurückzuführen ist. Weiter nach unten gehend nimmt dieser Effekt mehr und mehr ab bis er nicht mehr nachzuweisen ist. Die Querschliffanalysen bestätigen diese Befunde. Eine Auswahl von Aufnahmen der drei Proben ist in **Bild 134**, **Bild 135** und **Bild 136** dargestellt. So finden sich ferritische Al-Eindiffusionszonen, teilweise Schichtablösung, unterschiedlicher Schichtverbrauch und Kirkendallporen, welche mit Aluminiumoxid gefüllt sind. Diese Phänomene sind je nach Abstand zur Oberkante des Bleches sowie abhängig von Außen- oder Innenseite mehr oder weniger stark ausgeprägt. Das unbeschichtete Rohr zeigt ebenfalls ein ähnliches Erscheinungsbild wie in den Labortestreihen mit dicker Oxidschichtbildung und darunterliegenden, ca. 50µm tiefen Angriff entlang der Korngrenzen. Das beschichtete 2mm-Rohr bestätigt im Wesentlichen die Befunde des 1mm-Rohres, zeigt jedoch keine Zone mit Schichtablösung.

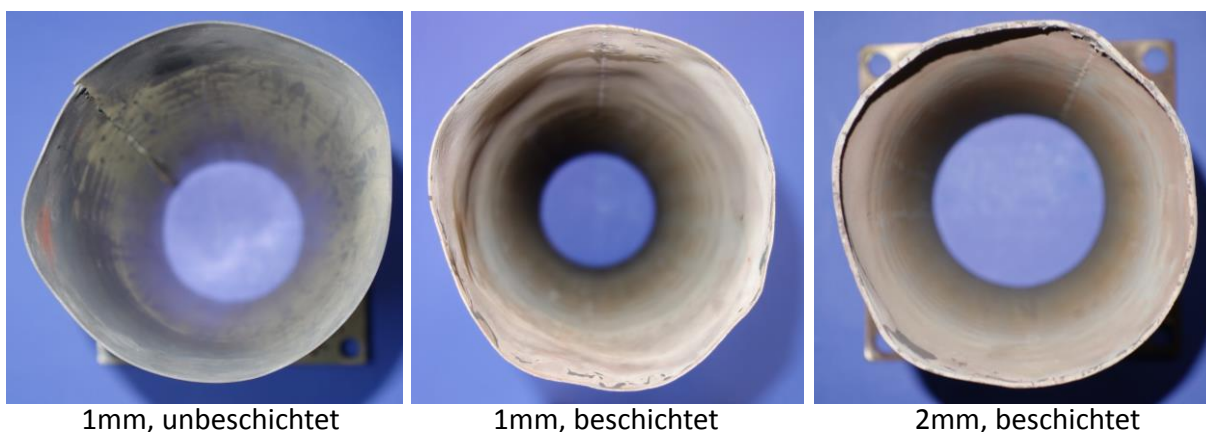


Bild 133: Alle Rohre zeigen nach den Testläufen starke Verformung im oberen, heißen Bereich

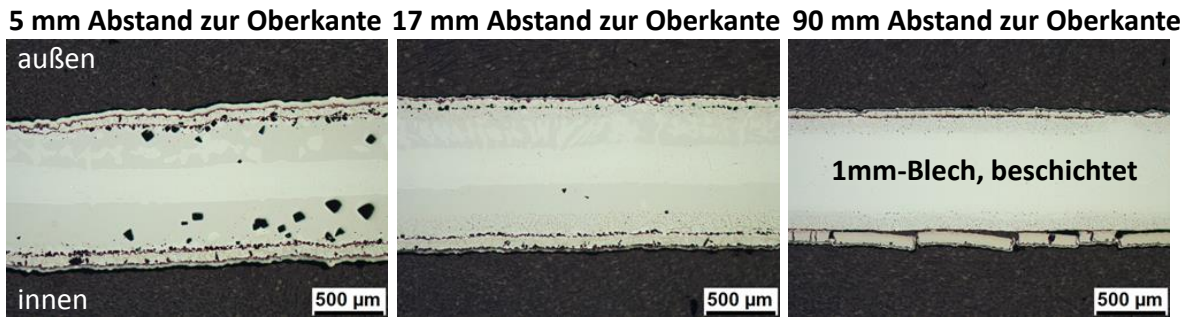


Bild 134: Querschliffe des beschichteten 1mm-Blechs in verschiedenen Abständen zur Oberkante

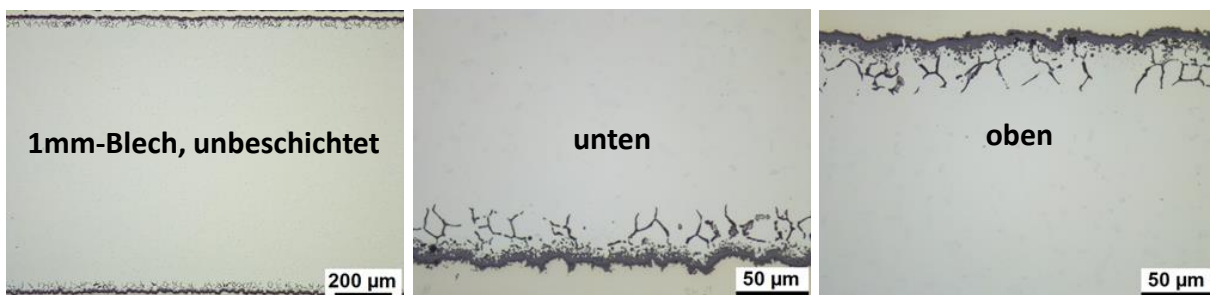


Bild 135: Querschliffe des unbeschichteten 1mm-Blechs

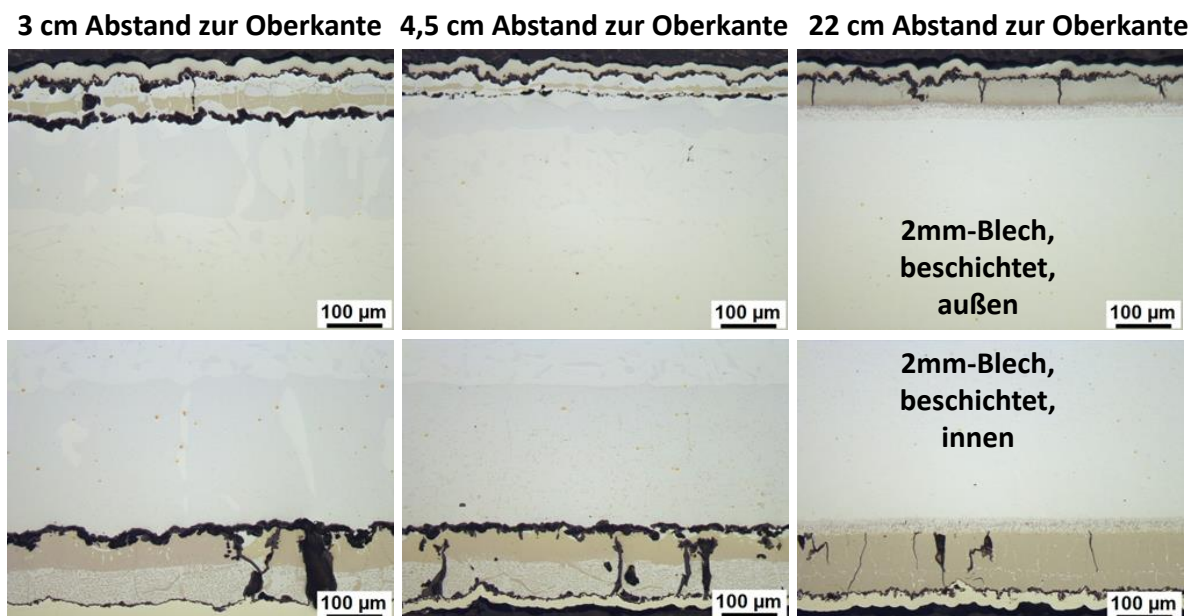


Bild 136: Querschliffe des beschichteten 2mm-Blechs in verschiedenen Abständen zur Oberkante

Flammrohre der Firma MEKU Energie Systeme GmbH & Co. KG

Die 4 beschichteten Flammrohre kamen bei unterschiedlichen Kunden bzw. in verschiedenen Anlagen zum Einsatz. Dabei kam es bedauerlicherweise zu Fehlbedienung. So wurde ein Testrohr falsch montiert und fiel im Laufe der Zeit ab. Wie viele Zyklen von maximal 300 das Rohr gesehen hat ist nicht nachvollziehbar, die Schlifffanalyse zeigt jedoch, dass noch keine sichtbare Änderung der Diffusionsschicht auftrat.

Ein zweites Rohr wurde von einem anderen Kunden fälschlicherweise entsorgt und nicht wie abgesprochen zurückgesendet.

Die zwei restlichen Rohre befinden sich derzeit noch im Einsatz. Eines der beiden Rohre ist beispielhaft in **Bild 137** dargestellt und zeigt nach 640 Starts und 282h Betriebszeit noch keinerlei Verformung oder Korrosionserscheinungen und die Beschichtung ist noch komplett erhalten. Unbeschichtete Rohre mit denselben Betriebsbedingungen würden jedoch nach dieser Belastung auch noch keine wesentliche Schädigung zeigen. Deshalb laufen diese beiden Versuche noch weiter und die Ergebnisse werden den Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses nachgereicht.



Bild 137: Eingebautes, beschichtetes Flammrohr in Testanlage nach 640 Starts und 282 h Betriebszeit. Es ist noch keinerlei Schädigung sichtbar.

Anker für Feuerfestauskleidung in einem Zementwerk eingebaut durch die Firma Feuerungsbau aus Bayern FAB GmbH & Co. KG

Die 14 beschichteten Anker wurden in einem Zementwerk in der Einlaufkammer angeschweißt (**Bild 138**) und dienen als Stütze für das anschließend aufgebrachte Feuerfestmaterial. Normalerweise treten in diesem Bereich nach einem Jahr Schäden auf, so dass ein Austausch erfolgt. Dies war im vorliegenden Fall jedoch nicht notwendig, weshalb beschlossen wurde die Anker erst nach einem zweiten Jahr auszubauen. Der Termin liegt allerdings erst nach Ende der Projektlaufzeit, weshalb diese Ergebnisse ebenfalls dem projektbegleitenden Ausschuss nachgereicht werden.



Bild 138: Eingebaute Anker in der Einlaufkammer eines Zementwerks

8. Zusammenfassung

Im Forschungsvorhaben wurden Proben der Dicke 1 mm und 3 mm aus den austenitischen hitzebeständigen Stählen EN 1.4828 (X15CrNiSi20-12) und EN 1.4841 (X15CrNiSi25-21), deren Oxidationsbeständigkeit auf der Bildung einer Deckschicht aus Chromoxid basiert, im Pulverpackverfahren mit einer Aluminium-Diffusionsschicht beschichtet. Bauteile von Industrieöfen wurden erfolgreich mit dem Slurryverfahren beschichtet. Ziel war über die Beschichtung die Hitzebeständigkeit dieser Stähle für einen Einsatz bei 1000 °C zu erhöhen. Über die Variation des Aluminiumgehalts in der Pulvermischung wurden verschiedene Schichtdicken erzeugt. Bei Schichtdicken bis ca. 50 µm bestand die Beschichtung aus dem Aluminid FeAl, bei Schichtdicken ab ca. 80 µm bildete sich darüber eine obere Lage aus Fe₂Al₅. In der Interdiffusionszone unterhalb der Beschichtung führte die Anreicherung mit Aluminium auf Grund der gegebenen Phasengleichgewichte im Legierungssystem zu einem Mehrphasengefüge mit Ferrit als Hauptgefügebestandteil. Das Korrosions- und Kriechverhalten bei 1000 °C von beschichteten und nicht beschichteten Proben wurde vergleichend untersucht. Die wichtigsten Ergebnisse lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Auf den beschichteten Proben beider Werkstoffe bildete sich unter allen Versuchsbedingungen eine Deckschicht aus Aluminiumoxid. Eine dicke Beschichtung (≈100 µm) schützt besser als eine dünne (≤ 60 µm). Das Kriechverhalten wird bei niedrigen Lasten nicht beeinträchtigt. EN 1.4828 ist unter isothermer Exposition in Luft oder Abgas bei 1000 °C nicht beständig. Durch eine Alitierung ist bei mechanischer Zugspannung unter 4 MPa eine Lebensdauer von mind. 2000 h erreichbar. EN 1.4841 ist unter isothermer Exposition in Luft und Abgas bei 1000 °C bis mind. 2000 h beständig. Eine Alitierung wirkt bei Last unter 4 MPa nicht nachteilig. Bei thermozyklischer Belastung in Abgas war EN 1.4828 nicht und EN 1.4841 bis 800 Zyklen beständig. Beim alitierten EN 1.4828 wurde eine Lebensdauer von mind. 1000 Zyklen (3 mm Blech) nachgewiesen und beim EN 1.4841 eine Verlängerung von 800 auf 1500 Zyklen.

Im Feldversuch zeigte bei Thermozyklen zwischen 950 °C und 1050 °C ein beschichtetes Rohr aus 1.4841 höhere Formstabilität. Längere Standzeit wurde bei beschichteten Ofenankern und Brennerrohren festgestellt.

Das Ziel des Projektes konnte somit erreicht werden.

Anhang A: Fotodokumentation der Kriechproben

Bild bis **Bild 148** zeigen Fotos der Prüflänge der nicht beschichteten und beschichteten Flachzugproben, **Bild 149** und **Bild 150** Fotos der Rundzugproben aufgenommen bei den Unterbrechungen beziehungsweise am Ende des Kriechversuchs. In **Bild 151** und **Bild 152** sind beschichtete Proben aus nicht unterbrochenen Kriechversuchen mit einer Expositionszeit von ca. 1000 h gegenübergestellt.



Bild 139:
Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **1 mm Blech** des Werkstoffes **1.4828** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:
nicht beschichtete Proben,
Last **2,03 MPa**

rechts:
beschichtete Proben,
Last **1,56 MPa**

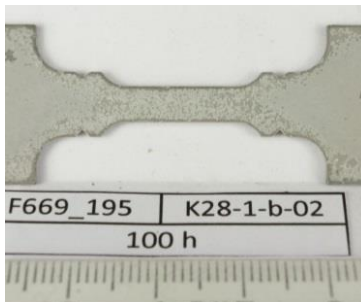
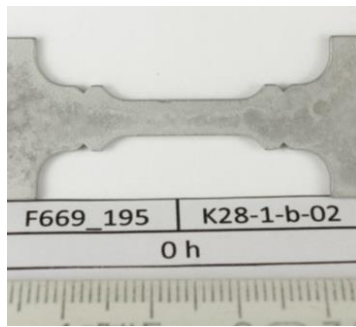
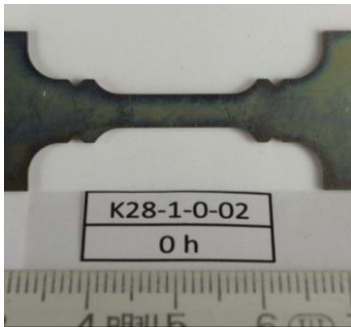


Bild 140:

Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **1 mm Blech** des Werkstoffes **1.4828** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:

nicht beschichtete Proben,
Last **4,03 MPa**

rechts:

beschichtete Proben,
Last **3,00 MPa**



Bild 141:
Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **1 mm Blech** des Werkstoffes **1.4841** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:
nicht beschichtete Proben,
Last **1,98 MPa**

rechts:
beschichtete Proben,
Last **1,63 MPa**

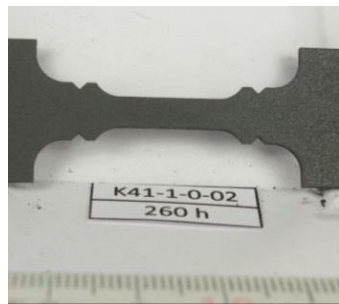
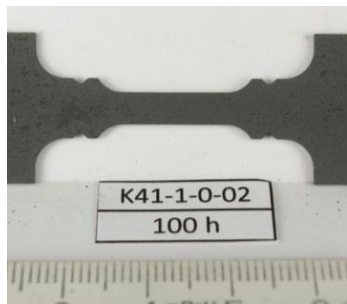


Bild 142:

Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **1 mm Blech** des Werkstoffes **1.4841** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:

nicht beschichtete Proben,
Last **3,99 MPa**

rechts:

beschichtete Proben,
Last **3,26 MPa**

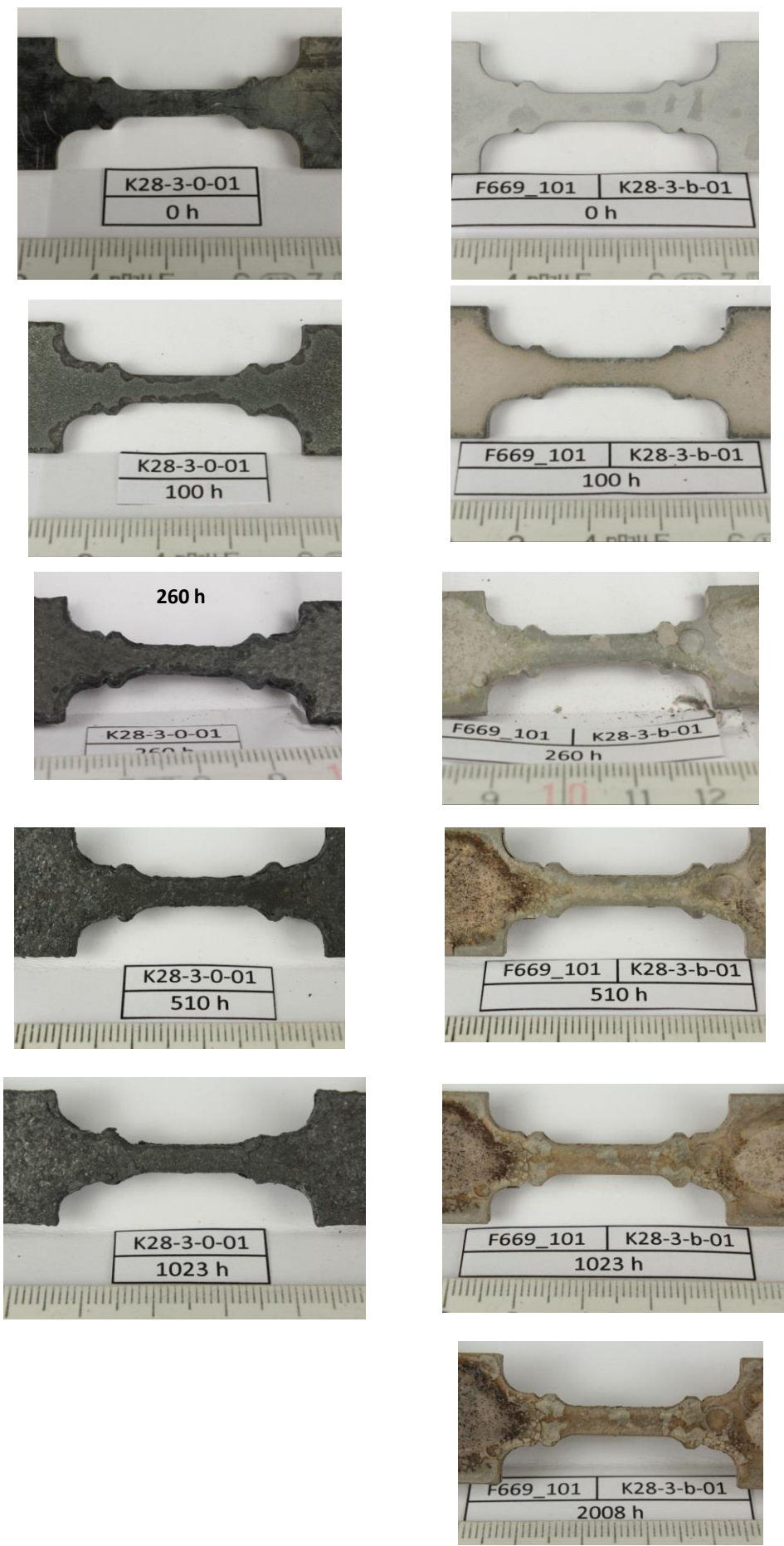


Bild 143:
Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **3 mm Blech** des Werkstoffes **1.4828** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:
nicht beschichtete Proben,
Last **2,05 MPa**

rechts:
beschichtete Proben,
Last **1,83 MPa**



Bild 144:

Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **3 mm Blech** des Werkstoffes **1.4828** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:

nicht beschichtete Proben,
Last **4,08 MPa**

rechts:

beschichtete Proben,
Last **3,62 MPa**

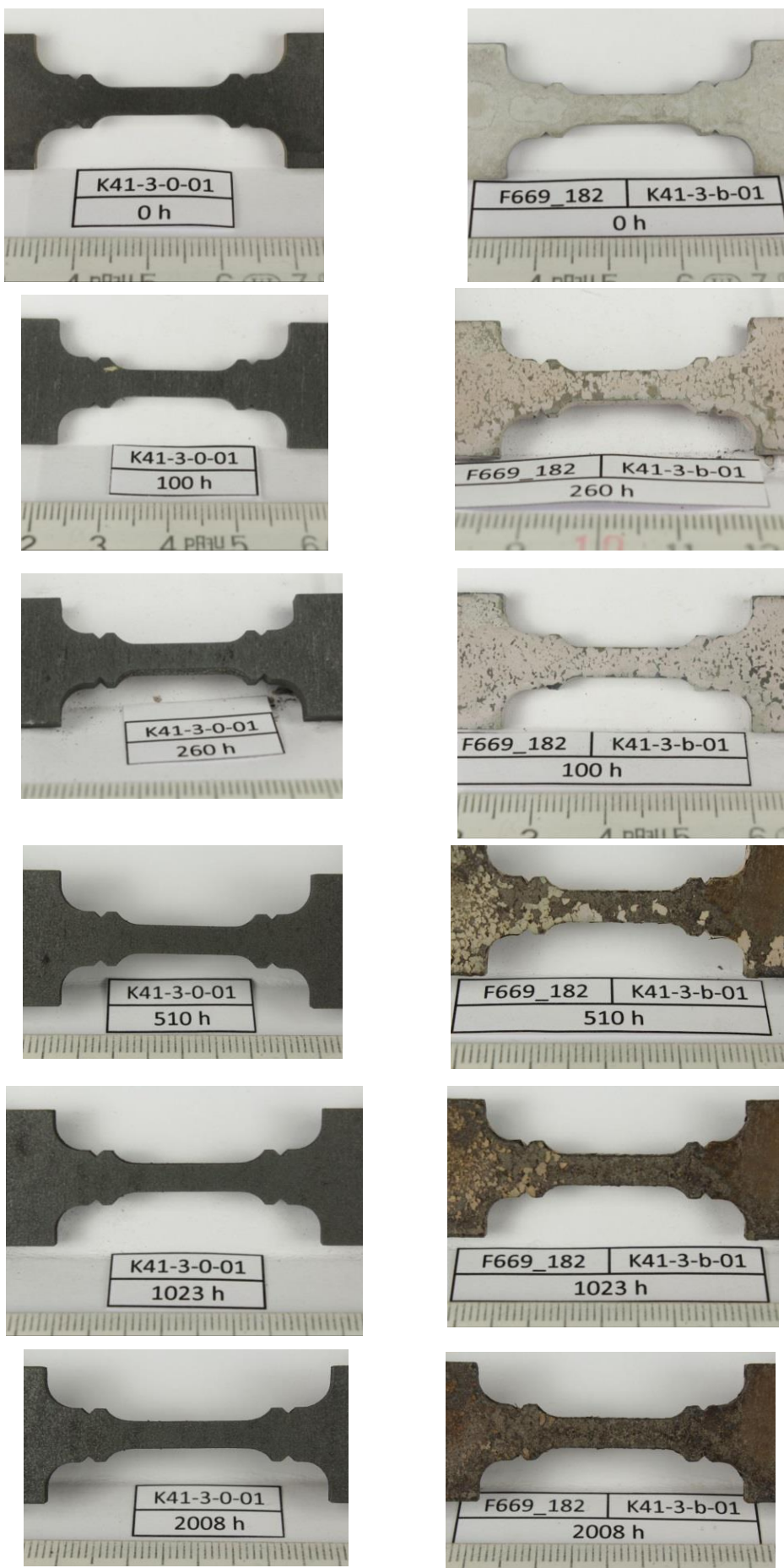


Bild 145:
Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **3 mm Blech** des Werkstoffes **1.4841** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:
nicht beschichtete Proben,
Last **2,00 MPa**

rechts:
beschichtete Proben,
Last **1,83 MPa**



Bild 146:

Fotos der Prüflänge der Flachzugproben aus dem **3 mm Blech** des Werkstoffes **1.4841** im unterbrochenen Kriechversuch bei **1000 °C** unter vergleichbarer Last

links:

nicht beschichtete Proben,
Last **4,00 MPa**

rechts:

beschichtete Proben,
Last **3,60 MPa**

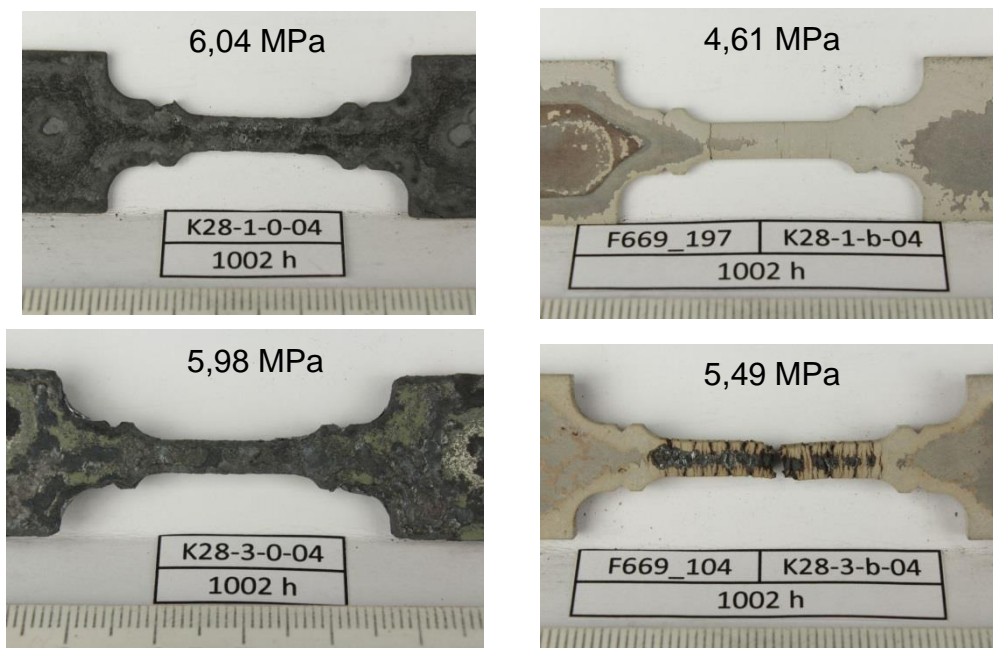


Bild 147: Fotos der Prüflänge der Flachzugproben des Werkstoffes **1.4828** im nicht unterbrochenen Kriechversuch bei 1000 °C unter vergleichbarer Last; **oben:** Proben aus 1 mm Blech und **unten:** aus 1 mm Blech; **links:** nicht beschichtete Proben; **rechts:** beschichtete Proben

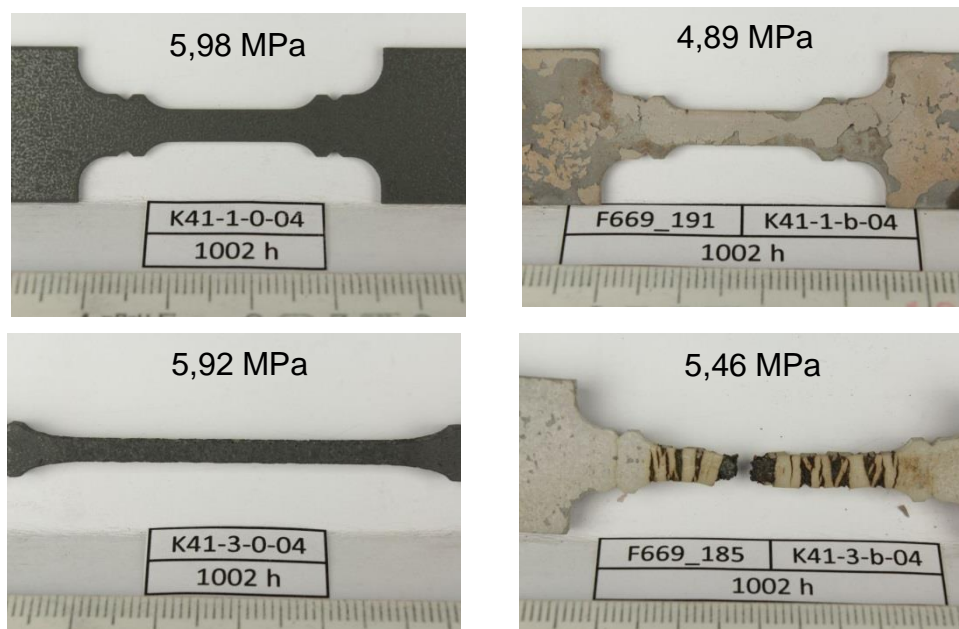


Bild 148: Fotos der Prüflänge der Flachzugproben des Werkstoffes **1.4841** im nicht unterbrochenen Kriechversuch bei 1000 °C unter vergleichbarer Last; **oben:** Proben aus 1 mm Blech und **unten:** aus 1 mm Blech; **links:** nicht beschichtete Proben; **rechts:** beschichtete Proben



Bild 149: Fotos der Prüflänge der Rundzugproben des Werkstoffes **1.4828** im unterbrochenen Kriechversuch bei 1000 °C unter vergleichbarer Last; **links:** nicht beschichtete Proben, Last **2,39 MPa**; **rechts:** beschichtete Proben, Last **2,16 MPa**

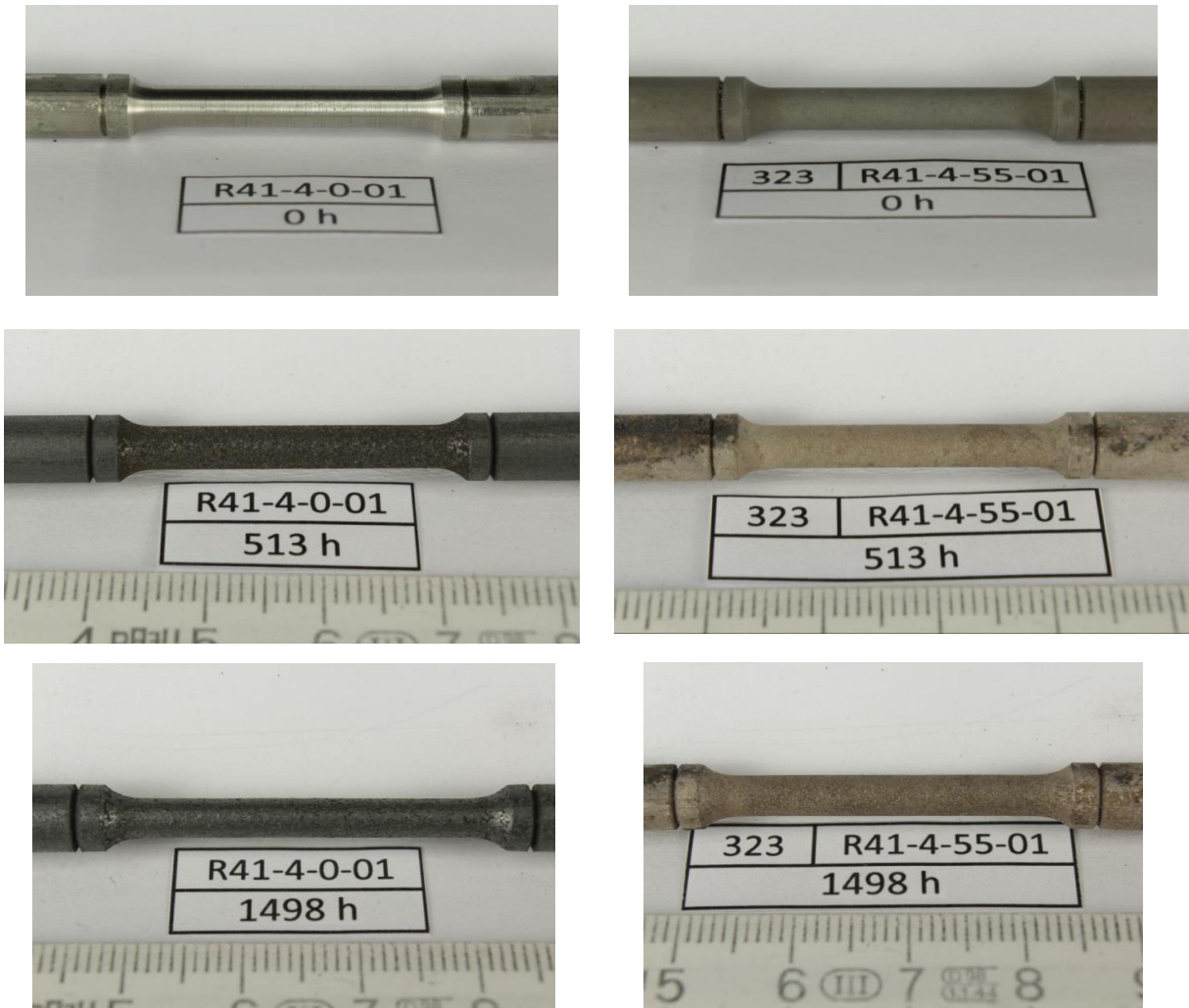


Bild 150: Fotos der Prüflänge der Rundzugproben des Werkstoffes **1.4841** im unterbrochenen Kriechversuch bei 1000 °C unter vergleichbarer Last; **links:** nicht beschichtete Proben, Last **4,62 MPa**; **rechts:** beschichtete Proben, Last **4,47 MPa**

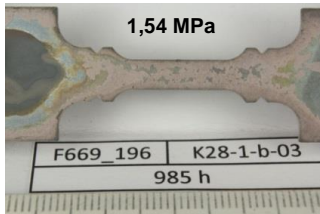


Bild 151:

Fotos der Prüflänge der beschichteten Flachzugproben des Werkstoffes 1.4828 nach einer Expositionszeit von ca. 1000 h im nicht unterbrochenem Kriechversuch bei 1000 °C; **links:** Proben aus 1 mm Blech; **rechts:** Proben aus 3 mm Blech

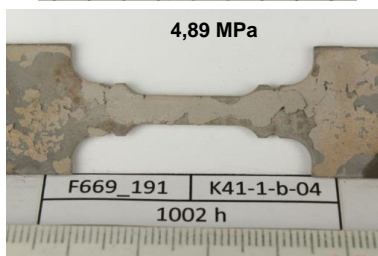
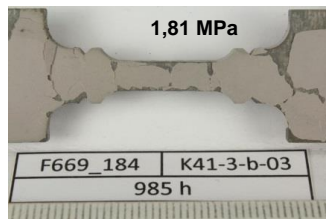
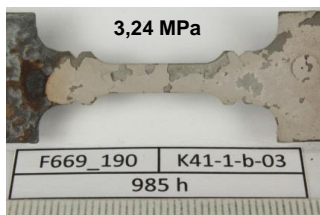
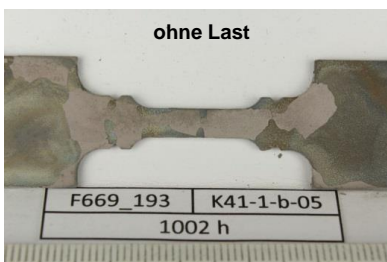


Bild 152:

Fotos der Prüflänge der beschichteten Flachzugproben des Werkstoffes 1.4841 nach einer Expositionszeit von ca. 1000 h im nicht unterbrochenem Kriechversuch bei 1000 °C **links:** Proben aus 1 mm Blech; **rechts:** Proben aus 3 mm Blech

Anhang B: Berechnung von Masterkurven mit der Larson-Miller-Methode

Larson und Miller haben gezeigt, dass sich die Temperaturabhängigkeit der Bruchzeiten $t=t_f$ und Zeitdehngrenzen $t=t_{1\%}$ vieler metallischer Werkstoffe durch die folgende Formel beschreiben lässt:

$$T \cdot (\log_{10} t + C) = P_{LM} = f(\sigma) \quad (A1)$$

Wenn der Larson-Miller-Parameter P_{LM} für Paare von Temperatur und Bruchzeit für verschiedene Spannungen σ ausgewertet wird, dann liegen die Spannungen aufgetragen über diesem Parameter auf einer Masterkurve [29].

Mit den in Werkstoffblättern [30][31] veröffentlichten Zeitstandfestigkeiten (R_{km} creep rupture strength) und Zeitdehngrenzen für die permanente Dehnung von 1 % (R_{A1} creep deformation strength) wurden mit $C=15$ für die beiden Werkstoffe 1.4828 und 1.4841 die in **Bild** und **Bild 154** gezeigten Geraden erhalten.

Für die in den Kriechversuchen aufgebrachten Lasten ergeben sich die in **Tabelle 18** aufgeführten oberen und unteren Grenzen für die Bruchzeit und die 1%-Zeitdehngrenzen. Bei der kleinsten Last liegen für beide Zeitstandwerte diese Grenzen sehr weit auseinander. Der Bereich der Zeitdehngrenzen ist für 4 MPa und 6 MPa dagegen tendenziell enger. Es wurden daher nur diese Zeitdehngrenzen in den Diagrammen eingetragen.

Tabelle 18: Flachzugproben im Kriechversuch bei 1000 °C in synthetischem Abgas

Werkstoff	Bruchzeit Zeitdehn- grenze	2 MPa	4 MPa	6 MPa
1.4828	t_f	2010 h – 43500 h	190 h – 4100 h	45 h – 1067 h
	$t_{1\%}$	2010 h – 5000 h	190 h – 430 h	45 h – 102 h
1.4841	t_f	3780 h – 128800 h	330 h – 10238 h	77 h – 2409 h
	$t_{1\%}$	2150 h – 11440 h	176 h – 935 h	46 h – 226 h

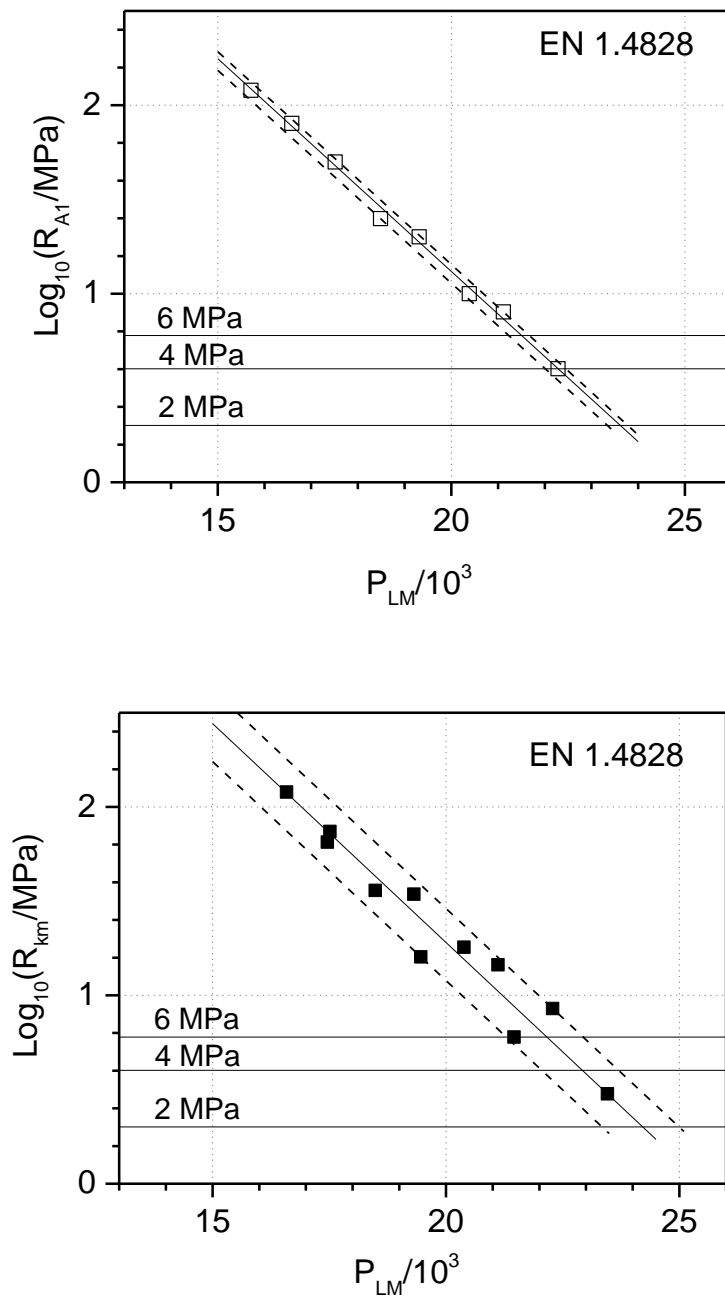


Bild 153: Masterkurve der Zeitdehngrenze für 1% Dehnung (oben) und Zeitstandfestigkeit (unten) erhalten mit den Daten aus den Werkstoffblättern der Legierung 1.4828

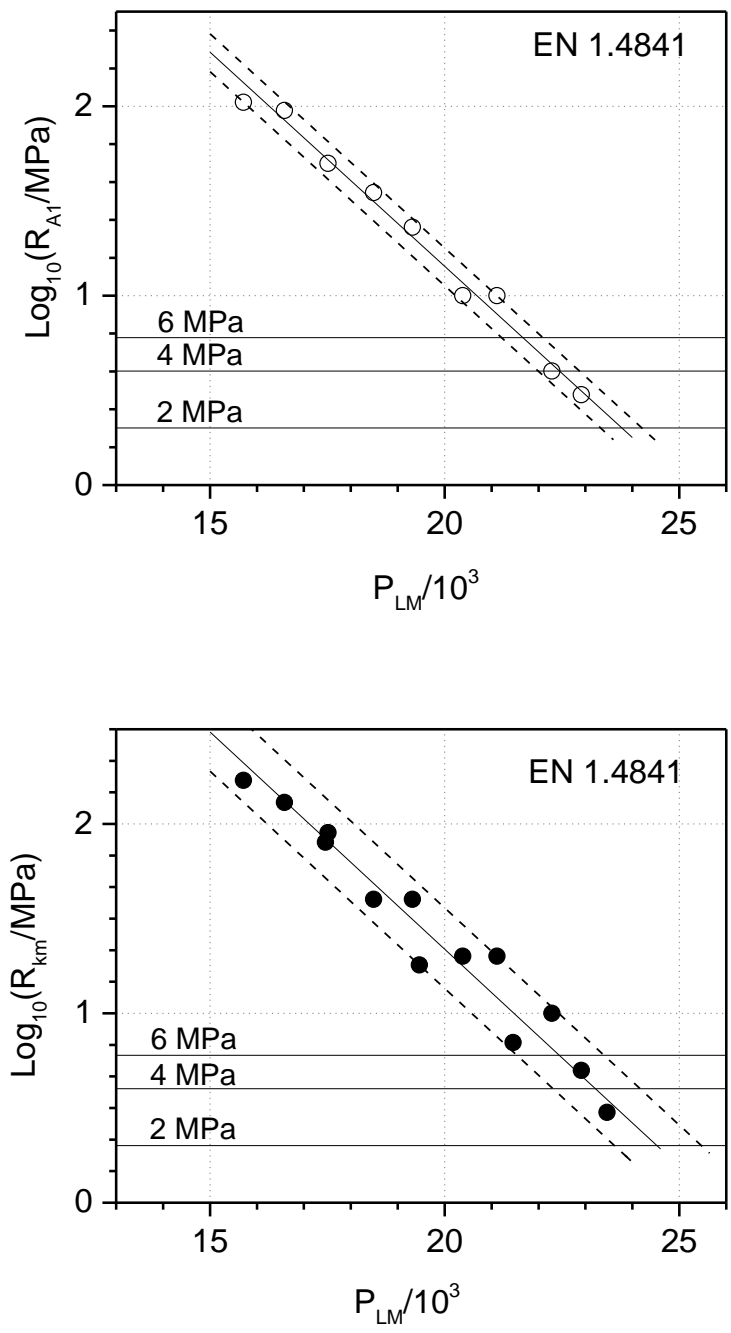


Bild 154: Masterkurve der Zeitdehngrenze für 1% Dehnung (oben) und Zeitstandfestigkeit (unten) erhalten mit den Daten aus den Werkstoffblättern der Legierung 1.4841

Literatur

- [1] G. Teneva-Kosseva, M. Kleingries, H. Ackermann, K. Lucka, H. Köhne, Untersuchungen zur Beständigkeit metallischer Werkstoffe bei der Hochtemperaturanwendung in Low-NO_x-Rezirkulationsbrennern für Heizöl EL, 5. Aachener Ölwärme-Kolloquium, **2006**, ISBN-10:3-8322-5451-X
- [2] R. Pillai, H. Ackermann, K. Lucka, Lebensdauerbewertungsverfahren für korrosiv, thermisch und mechanisch beanspruchte Bauteile bis 1200 °C - HT-LifePLUS, Teilvorhaben: Korrosion in Abgasatmosphäre unter mechanischer Belastung; Lebensdauerbewertung für Flammenrohre und Strahlheizrohre, Förderkennzeichen BMWi 16IN0664, Herzogenrath, **2012**. – Forschungsbericht
- [3] M. Stanislawski, Verdampfung von Werkstoffen beim Betrieb von Hochtemperaturbrennstoffzellen (SOFC), Dissertation, Aachen **2006**
- [4] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J. P. Banks, Cyclic oxidation and mechanical behaviour of slurry aluminide coatings for steam turbine components, *Surface & Coatings Technology* **2007**, 201, S. 6253-6260
- [5] S. Dryepondt, Y. Zhang, B.A. Pint, Creep and corrosion testing of aluminide coatings on ferritic–martensitic substrates, *Surface & Coatings Technology* **2006**, 201, S. 3880-3884
- [6] G. T. Bayer, Aluminizing alloys to increase service life in heat-treating and furnace applications, *Industrial Heating* **1996**, 5, S. 57-60
- [7] C. Hermse, H. v. Wortel, Applicability of coatings to control metal dusting, *NACE Corrosion* **2009**, Paper No. 09150, S. 1-8
- [8] D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze, Improved oxidation resistance of ferritic-martensitic steels in water vapour containing environments via diffusion coatings, *Materials at High Temperatures* **2012**, 29 (3), S. 159-165
- [9] A. Najji, M. Schütze, Development of diffusion coatings to optimise the high temperature corrosion resistance of fuel cell reformer materials, *Defect and Diffusion Forum* **2012**, 323-325, S. 245-251

- [10] X. Montero, M.C. Galetz, M. Schütze, Low-activity aluminide coatings for superalloys using a slurry process free of halide activators and chromates, *Surface & Coatings Technology* **2013**, 222, S. 9-14
- [11] X. Montero, M.C. Galetz, M. Schütze, V. Kolarik, M. Mollard, B. Rannou, B. Bouchaud, G. Bonnet, F. Pedraza, Multipurpose TBC System Based in Alumina Foam Top Coat and Aluminium Rich Diffusion Layer Produced by Micro-Scaled Aluminium Slurries, 8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials, Conference Proceeding, **2012**, S. 1-8
- [12] G. Wenzel, Wechselwirkung zwischen Hochtemperaturkorrosion und Kriechverformung alitierter Stähle in gleichzeitig sulfidierender und oxidierender Atmosphäre“, Dissertation Universität Erlangen-Nürnberg, **1993**
- [13] A. Holdinghausen: Einfluss der Zunderung auf das Zeitstandverhalten hitzebeständiger Stähle, Dissertation, TH Darmstadt, **1994**
- [14] M.F. Stroosnijder, V. Guttman, J.H.W. de Wit, Corrosion and creep behaviour of Alloy 800 H in sulphidizing/oxidizing/carburizing environments at 700 °C - Part I: Corrosion behaviour in the stress free and the stressed state, *Materials and Corrosion* **1990**, 41, S. 503-507
- [15] M.F. Stroosnijder, V. Guttman, J.H.W. de Wit, Corrosion and creep behaviour of Alloy 800 H in sulphidizing/oxidizing/carburizing environments at 700 °C - Part II: Creep behaviour, *Materials and Corrosion* **1990**, 41, S. 508-513
- [16] Schmidt, D.; Mathias Galetz, M.; Schütze, M.: Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic-Martensitic Steels via Pack Cementation Process, *Oxidation of Metals*, **2013**, Vol. 79, Issue 5-6, S. 589-599
- [17] 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*, **2012**, Vol. 323-325, S. 381-386
- [18] Montero, X.; Demler, I.; Kuznetsov, V. and Galetz, M.C.: Factors governing slurry aluminization of steels. *Surface and Coatings Technology*, **2017**, Vol. 309, S. 179-186
- [19] 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*, **2014**, Vol. 44, S. 8-17

- [20] Chuang, Y.-A.; Chang, Y. A.; A thermodynamic analysis and calculation of the Fe-Ni-Cr phase diagram, Metallurgical Transactions, **1987**, Vol. 18A, S. 733-745
- [21] Hao, S. M.; Takayama, T.; Ishida, K.; Nishizawa, T.: Miscibility gap in Fe-Ni-Al and Fe-Ni-Al-Co systems; Metallurgical Transactions, **1984**, Vol. 15A, S. 1819-1828
- [22] Grushko, B.; Kowalski, W.; Pavlyuchkov, D.; Przepiórzynski, B.; Surowiec, M.: A contribution to the Al-Ni-Cr phase diagram, Journal of alloys and compounds, **2008**, Vol. 460, S. 299-304
- [23] Dupin, N.; Ansara, I.; Sundman, B.: Thermodynamic re-assessment of the ternary system Al-Cr-Ni, Calphad, **2001**, Vol. 25, S. 279-298
- [24] Rivlin, V.G., Raynor, G. V.: 3: Critical evaluation of constitution of aluminium-chromium-iron system, International Metals Review, **1980**, Vol. 15, S. 139-157
- [25] Bangaru, N.V.; Krutenat, R.C.: Diffusion coatings of steels: Formation mechanism and microstructure of aluminized heat-resistant stainless steels, J. Vac. Sci. Technol., **1984**, Vol. B2, S. 806-815
- [26] Stalybrass C, Sauthof G.: Ferritic Fe-Al-Ni-Cr alloys with coherent precipitates for high temperature applications. Mater Sci Eng A, **2004**; Vol 387, S.985-990.
- [27] Ledjeff, K.; Rahmel, A.; Schorr, M.: Oxidation und Aufkohlung hochlegierter Werkstoffe für Crackrohre, Teil 1: Das Oxidationsverhalten in Luft, Werkstoffe und Korrosion, **1979**, Vol. 30, S. 767-784
- [28] Pillai, R.: „Modelle zur Prognose der kriech- und oxidationsbedingten Lebensdauer thermisch belasteter Bauteile“, RWTH-Aachen, Dissertation **2014**
- [29] Dieter, G. E.: Mechanical Metallurgy, McGraw-Hill, **1986**, Seiten 461-465
- [30] <http://www.thyssenkrupp.at/files/rohre/Werkstoffdatenblaetter/1.4828.pdf>
aufgerufen am 17.07.2017
- [31] Werkstoffdatenblatt von ThyssenKrupp Materials International, aufgerufen im Internet im Januar 2007