

Korrosionsbeständige Schutzschichten für den Hochtemperatureinsatz in reduzierenden, sulfidierenden Atmosphären

T. Weber, M. Schütze
 E-mail: weber@dechema.de
 gefördert durch Aif, Laufzeit 1.8.2000-31.7.2002



Ausgangssituation und Forschungsziel

Verschiedene Prozesse im Bereich der Raffinerie-, der Energietechnik und der Reststoffverwertung sind durch hochgradig reduzierende sulfidierende Atmosphären gekennzeichnet. Auch hochlegierte Stähle können den daraus erwachsenden hohen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit nicht gerecht werden.

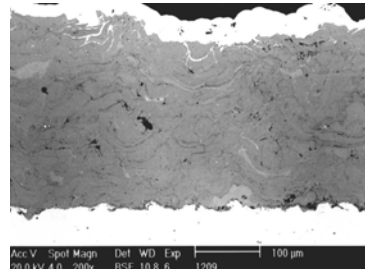
Die intermetallische Phase TiAl hat sich in solchen Atmosphären als beständig erwiesen und kann daher als Korrosionsschutzschicht für herkömmliche Apparatebauteile eingesetzt werden. Eine solche Schutzschicht läßt sich sowohl durch thermische Spritzverfahren wie z.B. APS (Atmosphärisches Plasma-Spritzen) oder HVOF (Hochgeschwindigkeitsflammspritzen) als auch mittels Diffusionsverfahren (Pulverpackdiffusionsprozess) aufbringen. Reine Al-Diffusionsschichten wurden zum Vergleich eingesetzt.

Die mittels der o.g. Methoden beschichteten Proben aus den Werkstoffen 1.4742 und 1.4876 wurden folgenden Versuchsbedingungen ausgesetzt:

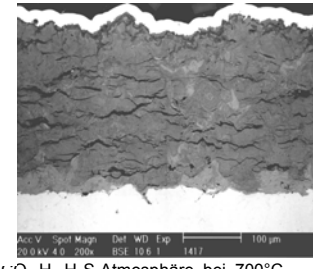
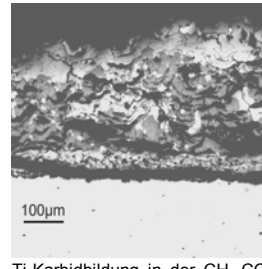
Atmosphären: Ar-5% H_2 -1% H_2S ,
 CH_4 -1%CO-1% CO_2 -10% H_2 -7% H_2S
 Temperatur: 700°C, isotherm
 Dauer: bis 1000h, diskontinuierlich

Die CH_4 -basierte Atmosphäre wurde einem industriellen Prozeß zur Verarbeitung von Raffinerierückständen nachgebildet.

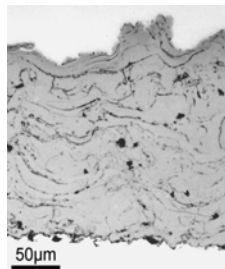
Thermisch gespritzte Schichten



TiAl-Spritzschicht, Ausgangszustand



Ti-Karbidbildung in der CH_4 - CO - CO_2 - H_2 - H_2S -Atmosphäre bei 700°C, APS-gespritzte Schicht (links), HVOF-Schicht (rechts)



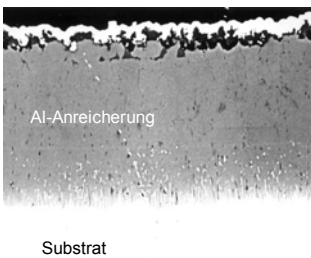
nach 1000h Sulfidierung in Ar- H_2 - H_2S , 700°C

Ergebnisse

Die thermisch gespritzten Schichten weisen in der Modellatmosphäre (Ar- H_2 - H_2S) eine sehr gute Beständigkeit auf. Problematisch ist die bei Spritzschichten typischerweise auftretende Porosität, die bei der nachgebildeten, hoch C-haltigen Prozeßatmosphäre zu einer Aufkonzentration von C in Spalten und Poren führt, was eine schnell ablaufende, den Schichtverbund zerstörende Ti-Karbidbildung zur Folge hat.

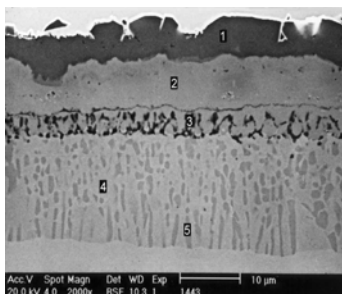
Die Al-Diffusionsschichten, die sowohl unter rein sulfidierenden Bedingungen als auch in rein aufkohlenden Atmosphären beständig waren, können einer kombinierten aufkohlenden sulfidierenden Belastung nicht standhalten. Die sich ausbildenden nadeligen Al-Oxid-Sulfid Formationen können die Eindiffusion von C nicht verhindern. Die entlang der Korngrenzen verlaufende Cr-Karbidbildung mit folgender Cr-Sulfidierung führt zu Abplatzungen und zerstört die Schutzwirkung. Bei den Ti-Al-Kodiffusionsschichten tritt das nadelartige Korrosionsprodukt nicht auf.

Al-Diffusionsschichten



Al-Diffusionsschicht auf 1.4876, Ausgangszustand

TiAl-Kodiffusionsschichten



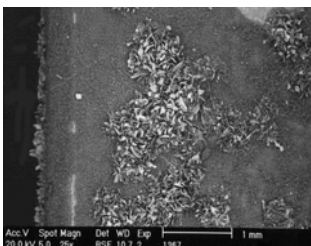
TiAl-Kodiffusionsschicht auf 1.4876, Ausgangszustand

Elementare Zusammensetzung der markierten Bereiche (At.%)

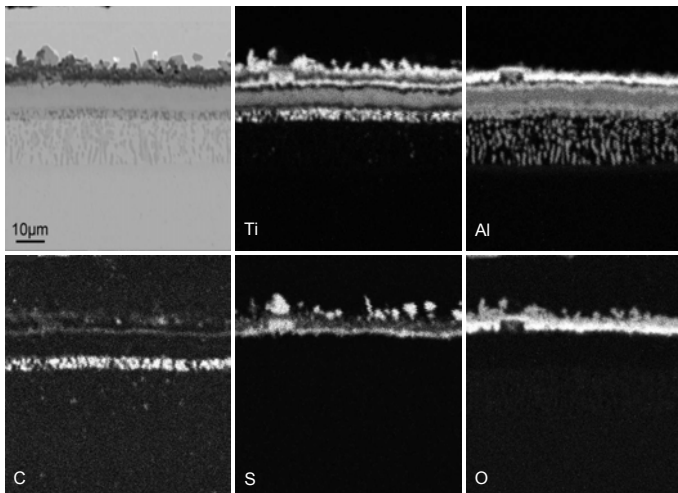
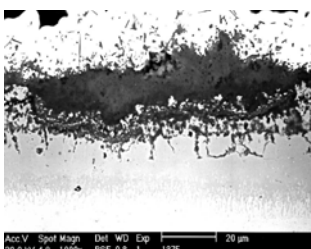
Bereich	Al	Ti	Cr	Fe	Ni	Si
1	43	34	2	14	7	
2	36	8	2	12	42	
3	~ TiC					
4	5	1	30	52	11	1
5	27	1	15	27	29	1

Stattdessen bilden sich voneinander getrennte, kompakte Lagen aus Al- und Ti-Oxiden und langsam wachsenden Ti-Sulfiden aus. Die sich an der Oberfläche befindenden Fe-Sulfide sind in ihrem Wachstum durch die Barrierewirkung der darunterliegenden Schichten stark gehemmt. Abplatzungen treten auch an kritischen Stellen wie den Probenkanten praktisch nicht auf.

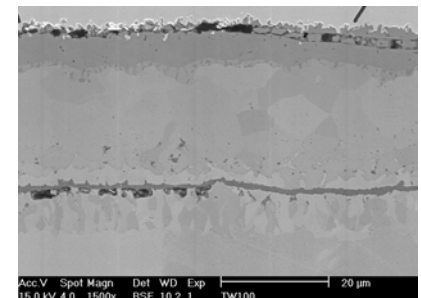
Es hat sich herausgestellt, daß sich Ti-Al-Kodiffusionsschichten auf austenitischen und Ni-Basis-Werkstoffen herstellen lassen. Auf ferritischen Materialien kann eine nennenswerte Eindiffusion aufgrund der prompten TiC-Bildung direkt an der Werkstückoberfläche nicht erfolgen.



nach 300h in CH_4 - CO - CO_2 - H_2 - H_2S , 700°C, Oberfläche (oben) und Querschliff (unten)



nach 1000h in CH_4 - CO - CO_2 - H_2 - H_2S , 700°C, Querschliff und Elementverteilungsbilder, Korrosion erfolgte innerhalb einer Randzone von max. 15µm Dicke, gute Schutzwirkung aufgrund einer durchgehenden Oxidlage



TiAl-Kodiffusionsschicht auf 2.4816 (oben) und 1.4742 (unten), jeweils Ausgangszustand

