

DECHEMA e.V.

Name der Forschungsstelle

14489 BG

AiF-Vorhaben-Nr.

01.09.2005 bis 30.11.2007

Bewilligungszeitraum

Schlussbericht für den Zeitraum: 01.09.2005 bis 30.11.2007

(Forschungsstelle 1 von 2)

zu dem aus Haushaltsmitteln des BMWi über die



geförderten Forschungsvorhaben

**Optimierung der Korrosionsbeständigkeit
von Dampferzeugerwerkstoffen
durch Oberflächenmodifikation
mittels Diffusionsschichten
in einem neuentwickelten
Out-of-pack-Verfahren**

Frankfurt/M., den 31.03.2008

Ort, Datum

Unterschrift des Projektleiters

Ergebnisdarstellung der Arbeiten an Forschungsstelle 1 (DECHEMA)

Inhaltsverzeichnis

Einleitung und Aufgabenstellung	3
Stand der Forschung und Lösungsansätze	3
Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung	5
Pulverpack- und Out-of-pack-Diffusionsverfahren	5
Korrosionsversuche	9
Nachuntersuchungen	9
Versuchsergebnisse und -interpretation	10
Diffusion von Mangan	10
Alternative Methode zur Abscheidung von Mangan	18
Diffusion von Silizium	20
Kodiffusion von Mangan und Silizium	20
Korrosionsversuche	21
Schlussfolgerungen	28
Danksagung	28
Literatur	28

Einleitung und Aufgabenstellung

Moderne Dampferzeugerstähle sind hochentwickelte Werkstoffe, an die große Anforderungen hinsichtlich mechanischer Stabilität und Korrosionsbeständigkeit bei hohen Temperaturen gestellt werden. Ungünstigerweise entsteht hierbei eine Konfliktsituation, da die Optimierung der einen gleichzeitig eine Verschlechterung der anderen Eigenschaft bedingt. Ein Ausweg aus dieser Situation könnte in der Anwendung einer Randzonenbehandlung zur Optimierung der Korrosionsbeständigkeit sein, während der Werkstoff an sich auf eine maximale Festigkeit hin ausgelegt werden kann. Das Potential einer solchen Vorgehensweise sollte im Rahmen des vorliegenden Projektes ausgelotet werden.

Das Ziel der Arbeiten war die Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit von ferritisch-martensitischen Dampferzeugerstählen durch Eindiffusion des Elementes Mangan in die Werkstoffrandzone, wodurch in wasserdampfhaltigen Verbrennungsatmosphären die Abdampfung von Cr-Hydroxiden infolge der Bildung des Spinells MnCr_2O_4 unterdrückt werden soll. Alternativ bzw. als zusätzliche Maßnahme sollte die Eindiffusion von Silizium durch einen Barriereeffekt an der Grenze zum Grundwerkstoff das Schichtwachstum verlangsamen.

Stand der Forschung und Lösungsansätze

Ausgehend von der Notwendigkeit, die Umweltbelastung durch die in Rauchgasen von Kohlekraftwerken enthaltenen Schadstoffe und CO_2 -Emissionen sowie den Energieverbrauch vor dem Hintergrund einer Ressourcenverknappung zu senken, wurde die Effizienz von Kraftwerken in den letzten Jahren kontinuierlich verbessert. Wirkungsgrade von 43% für Braunkohlekraftwerke und bis zu 47% für Steinkohlekraftwerke erfordern überkritische Dampfparameter mit Temperaturen von 600 °C und darüber. Für die entsprechenden Komponenten des Dampferzeugers, d.h. die Hochdruck- und Zwischenüberhitzer müssen daher austenitische oder martensitische Cr-Stähle mit 9-11% Cr eingesetzt werden, die bei diesen Temperaturen die erforderliche Korrosionsbeständigkeit bei gleichzeitig hoher Kriechbeständigkeit aufweisen.

In werkstofftechnischer Hinsicht ist allen diesen Dampferzeugermaterialien gemeinsam, dass ihre Korrosionsbeständigkeit auf der Ausbildung einer schützenden Cr-Oxidschicht bzw. im Falle der martensitischen Stähle eines Fe-Cr-Oxid-Spinells beruht. Die Fähigkeit des Werkstoffs, diese Schutzschicht aufrecht zu erhalten und bei Beschädigungen - z.B. aufgrund von Abplatzungen infolge von Temperaturwechselbeanspruchung - wieder zu regenerieren, ermöglicht Standzeiten von über 10^5 Stunden. Insbesondere bei Temperaturen ab ca. 600 °C muss jedoch die Bildung von flüchtigem $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ berücksichtigt werden, die in wasserdampfhaltigen Atmosphären zwangsläufig auftritt. Bei Rauchgasen aus der Steinkohleverbrennung muss mit Wasserdampfgehalten von bis zu 10 Vol.-% gerechnet werden, bei der Verbrennung von Braunkohle oder Biomasse sind H_2O -Anteile von bis zu 25% möglich. Dies verschlechtert die Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe gegenüber einer Beaufschlagung mit trockenen Atmosphären signifikant.

Aufgrund der Nachdiffusion von Cr aus der Metallrandzone in die Oxidschicht erfolgt eine Cr-Verarmung, so dass vor allem bei den ferritischen 9% Cr-Stählen auch schon bei leicht erhöhten H_2O -gehalten in der Atmosphäre nach relativ kurzer Betriebsdauer

kein ausreichender Cr-Gehalt in der Metallrandzone mehr gegeben ist, worauf die Bildung schnell wachsender, nicht schützender Fe-reicher Oxide einsetzt. Dieser Vorgang wird als sogenannte break-away Oxidation bezeichnet. Durch die gebildeten, dicken Schichten ist einerseits der Wärmeübergang verschlechtert, andererseits besteht die Gefahr von Schichtabplatzungen. Diese haben wiederum eine verstärkte Oxidation zur Folge, so dass das Ende der Einsatzfähigkeit bald erreicht ist.

Einen Einfluss auf den Zeitpunkt des Auftretens von hoch Fe-haltigen Oxiden, die den Beginn der break-away Oxidation markieren, hat offensichtlich der Si-Gehalt der Legierung [Aif, 2002; Det, 2001]. Mit zunehmender Si-Konzentration wurde eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beobachtet, wobei sich Si-Gehalte von über 4% nachteilig auf die Zähigkeitseigenschaften auswirken. Es wird vermutet, dass sich Si in der Metallrandzone bzw. im untersten Bereich der Oxidschicht anreichert und einen Barriereeffekt bewirkt, so dass die durch Oxidation bedingte Auswärtsdiffusion von Cr verlangsamt wird.

Weiterhin wurde in früheren Untersuchungen an ferritischen Cr-Stählen die positive Wirkung des Legierungselements Mn festgestellt, wodurch die Bildung von MnCr_2O_4 -Spinellen stimuliert wird [Lan, 1983]. Es konnte beobachtet werden, dass die Abdampfung flüchtiger Cr-Spezies aus diesem Spinell mit signifikant niedrigeren Raten erfolgt. Obwohl also ein höherer Mn-Anteil im Stahlwerkstoff für dessen besseren Korrosionsschutz wünschenswert wäre, besteht das Problem, dass bei den im Anlagen- und Apparatebau Verwendung findenden ferritisch-martensitischen Stählen aus Gründen der Vermeidung spröder Phasen der Mn-Gehalt auf max. 4% beschränkt bleiben muss.

Daher sollte im Rahmen dieses Projekts eine Anreicherung von Si und Mn mittels Eindiffusion nur in der Werkstoffrandzone erfolgen. Hierbei wurde erwartet, dass die Gegenwart von Mn zur Ausbildung von Cr-Mn-Oxidspinellen führt, die eine hohe Resistenz gegen die Bildung flüchtiger Spezies besitzen, während die Anlagerung von Silizium bzw. die Bildung einer dünnen Siliziumoxidschicht an der Metallrandzone eine Diffusionsbarriere darstellt, die das Deckschichtwachstum signifikant verlangsamen kann. Durch die simultane Eindiffusion von Mn und Si sollte weiterhin eine positive Synergie beider Effekte bewirkt werden.

Durch diese gezielte Oberflächenmodifikationen, die sich auf eine Randzone von max. 100µm Tiefe beschränken, sollte eine deutliche Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit der Werkstoffe erreicht werden, ohne deren mechanische Eigenschaften in Mitleidenschaft zu ziehen.

Versuchsprogramm und Versuchsdurchführung

Pulverpack- und Out-of-pack-Diffusionsverfahren

Die Erzeugung der Diffusionsschichten wurde an den drei ferritisch-martensitischen Cr-Stählen P91, Nf616 und HCM12A vorgenommen, deren Zusammensetzung in Tabelle 1 gegeben ist. Der zunächst ebenfalls vorgesehene Werkstoff E911 war nicht erhältlich, so dass auf Untersuchungen mit dieser Legierung verzichtet werden musste. Hierbei handelt es sich um einen Experimentalwerkstoff, dessen industrielle Anwendung derzeit nicht zu erwarten ist. Aus den Werkstoffen wurden Proben in zwei unterschiedlichen Probengrößen gefertigt, die auf die optimalen Versuchsbedingungen der beiden beteiligten Forschungsstellen abgestimmt sind. Für die Arbeiten bei der *CeWOTec gGmbH* waren quadratische Proben mit 15 mm Kantenlänge und 3 mm Stärke erforderlich. Für die Experimente am KWI wurden quaderförmige Proben mit Abmessungen von 20 x 10 x 3 mm angefertigt. Diese Proben besitzen an einem Ende eine Bohrung mit 3 mm Durchmesser, um sie für das Out-of-pack-Verfahren über dem Pulverreservoir aufhängen zu können. Die längliche Probenform kann bei einem erwarteten Diffusionsgradient entlang der Probe für die späteren Analysen eine Aussage über die Wachstumsgeschwindigkeit der Diffusionsschicht ermöglichen. Zur Aktivierung der Oberflächen sowie zur Erzielung einer gleichmäßigen reproduzierbaren Topographie wurden die Proben auf beiden Quaderflächen mit SiC Papier bis zu einer Körnung von 800 grit geschliffen.

Tabelle 1: Werkstoffzusammensetzung der verwendeten Cr-Stähle in Gew.-%

	P91	HCM12A	Nf616 (P92)	E911
Fe	Basis	Basis	Basis	Basis
C	0,06-0,15	0,07-0,14	0,07-0,13	0,1-0,13
N	0,025-0,08	0,06	0,03-0,07	0,05-0,08
Si	0,18-0,56	<0,5	0,04	0,1-0,3
Cr	7,9-9,6	10,0-12,5	8,5-9,5	8,5-9,5
Al	<=0,05	<0,04	<0,04	0
Ni	<=0,43	0,28-0,34	0-0,4	0,2-0,4
Mn	0,25-0,6	0,54-0,63	0,3-0,6	0,3-0,6
Mo	0,8-1,1	0,25-0,6	0,3-0,6	0,9-1,1
V	0,16-0,25	0,15-0,30	0,15-0,25	0,15-0,25
Nb	0,05-0,11	0,09-0,10	0,04-0,09	0,06-0,1
W	0	1,5-2,5	1,5-2,0	0,9-1,1
andere				
Co	0,01			
P	<=0,025	<0,02	<0,02	
B		<0,005	<0,02	<0,006
Cu		0,3-1,7		

Prinzipiell beruhen das Pulverpack- wie auch das Out-of-pack-Diffusionsverfahren auf dem gleichen Mechanismus der Überführung von Metallhalogeniden in die Gasphase mit einer nachfolgenden Dissoziations- oder Austauschreaktion an der Oberfläche des

zu beschichtenden Werkstoffs, wobei das einzudiffundierende Element abgeschieden wird. Eine Prinzipskizze der Verfahren ist in Abbildung 1 dargestellt.

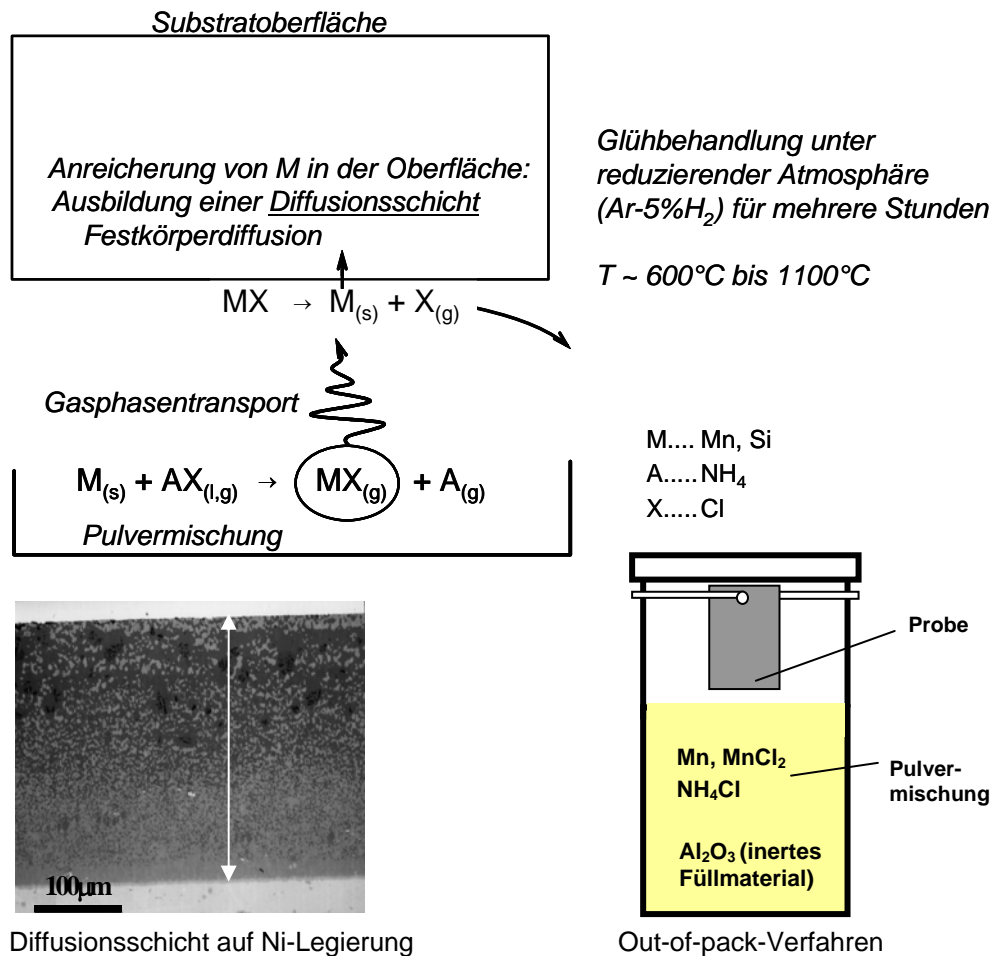


Abbildung 1: Pulverpack- bzw. Out-of-pack-Diffusionsverfahren

Für eine Abschätzung der optimalen Zusammensetzungen der Diffusionspulver lassen sich thermodynamische Berechnungen mit dem Programm HSC 5.0 [Out, 2002] durchführen. Zunächst wird angestrebt, reine Mangandiffusionsschichten in der Randzone der Cr-Stähle zu erzielen. Für die Berechnungen wurden folgende Ausgangssubstanzen vorgegeben: reines Manganpulver, Ammoniumchlorid als Aktivator und Aluminiumoxid als inertes Füllmaterial. Für eine Zusammensetzung von beispielsweise 30% Mn, 5% NH_4Cl und 65% Al_2O_3 (jeweils Gew.-%) ergeben die Berechnungen, dass ab 600°C eine genügend hohe Manganchloridkonzentration in der Gasphase vorliegt, wie in Abbildung 2 dargestellt wird. In der Berechnung muss hierbei Al_2O_3 als inerte Phase, die nicht an der Reaktion teilnimmt, betrachtet werden, da diese Berechnungen reine thermodynamische Gleichgewichtsbetrachtungen sind und kinetische Aspekte nicht berücksichtigen werden können. Diffusionsbehandlungen wurden mit verschiedenen Pulvermischungen sowohl im Pulverpack- als auch im Out-of-pack-Verfahren durchgeführt. Eine Übersicht der unterschiedlichen Pulverzusammensetzungen und Versuchsparameter ist in den Tabellen 2 bis 4 gegeben.

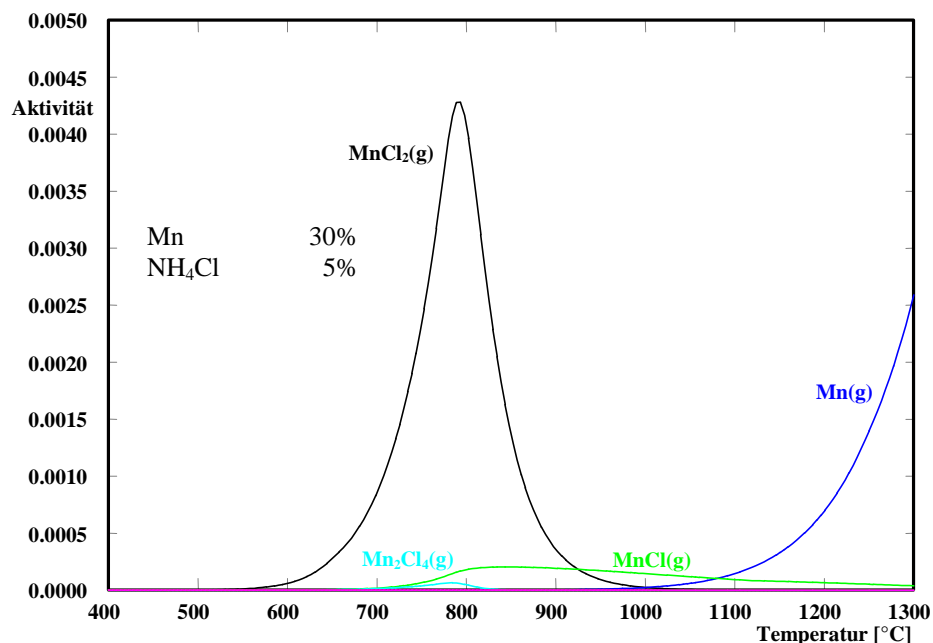


Abbildung 2: Bildung von Manganchloriden für ein Diffusionspulver aus 30% Mn, 5 % NH₄Cl in Al₂O₃ (Gew.-%) in Abhängigkeit von der Temperatur

Tabelle 2: Versuchsmatrix für Pulverpack-Diffusionsexperimente

Werkstoff	Behandlung	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Zusammensetzung	Probe
Nf616	pack	650	3	40MnCl ₂	470_013
Nf616	pack	650	3	30MnCl ₂ /1NH ₄ Cl	470_015
Nf616	pack	900	3	30MnCl ₂ /1NH ₄ Cl	470_017
HCM12A	pack	1050	7	5MnCl ₂	470_019
HCM12A	pack	1050	3	10MnCl ₂	470_021
Nf616	pack	1050	7	5Mn5MnCl ₂	470_040

Tabelle 3: Versuchsmatrix für Out-of-pack-Diffusionsbehandlungen

Werkstoff	Behandlung	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Zusammensetzung	Probe
P91	out-of-pack	650	1.5	30Mn5NH ₄ Cl	470_004
P91	out-of-pack	600	3	10Mn30NH ₄ Cl	470_005
P91	out-of-pack	600	3	30Mn10NH ₄ Cl	470_006
HCM12A	out-of-pack	600	3	20Mn20NH ₄ Cl	470_007
P91	out-of-pack	600	3	20Mn20NH ₄ Cl	470_008
HCM12A	out-of-pack	500	3	20Mn20NH ₄ Cl	470_009
NF616	out-of-pack	650	3	40MnCl ₂	470_012
NF616	out-of-pack	650	3	30MnCl ₂ /1NH ₄ Cl	470_014
Nf616	out-of-pack	900	3	30MnCl ₂ /1NH ₄ Cl	470_016
HCM12A	out-of-pack	1050	7	5MnCl ₂	470_018
HCM12A	out-of-pack	1050	3	5MnCl ₂	470_020
Nf616	out-of-pack	1050	4	100MnCl ₂	470_021
Nf616	out-of-pack	1050	4	100MnCl ₂ /Mn	470_022

Tabelle 4: Versuchsmatrix für Out-of-pack-Mn-Si-Kodiffusionsbehandlungen

Werkstoff	Behandlung	Temperatur (°C)	Zeit (h)	Zusammensetzung	Probe
P91	out-of-pack	500	4	17Si/17Mn/26NH ₄ Cl	470_010
HCM12A	out-of-pack	600	3	17Si/17Mn/26NH ₄ Cl	470_011

Die Eindiffusionsversuche wurden bei niedrigen Temperaturen begonnen, da die eingesetzten Substrate bei Temperaturen über 650°C ihre für die guten Festigkeitseigenschaften unabdingbare ferritisch-martensitische Struktur verlieren würden. Allerdings sind bei diesen niedrigen Temperaturen die Eindiffusionsvorgänge stark verlangsamt. Aus diesem Grund wurden auch Versuche bei höheren Temperaturen von bis zu 1050°C durchgeführt, wobei allerdings das ferritisch-martensitische Gefüge aufgelöst wird. Daher wurde für die Diffusionsbehandlungen ein Klapprohrofen installiert, der ein rasches Abkühlen der Proben ermöglicht, wodurch die Martensitbildung wieder herbeigeführt wird. Die Kombination von Diffusions- und Wärmebehandlung wäre ein Verfahren, das auch in der Praxis für diese Werkstoffe eingerichtet werden könnte. Die Ofenapparatur ist in Abbildung 3 dargestellt.

Nach der Platzierung der Proben im Tiegel in der Pulvermischung bzw. in einer Aufhängung über dem Pulver innerhalb des Quarzglasrohres werden die Flansche luftdicht verschlossen und der Reaktionsraum wird mehrmals evakuiert und anschließend mit Argon geflutet. Nach der dritten Evakuierung wird die Prozessatmosphäre bestehend aus Ar-5%H₂ (Vol.-%) eingeleitet. Dieser Gasstrom wird über eine Trockenpatrone geführt. Um im Ofen und im Pulver vorhandene Restfeuchtigkeit auszutreiben, wird vor die eigentliche Diffusionsbehandlung eine Trocknungsphase von etwa 10h bei 150°C vorgeschaltet. Während der Diffusionsbehandlung wird der Volumenstrom auf maximal 1 l/h eingestellt, um während des Prozesses gebildete Chloride nicht aus dem Reaktionsraum zu transportieren.

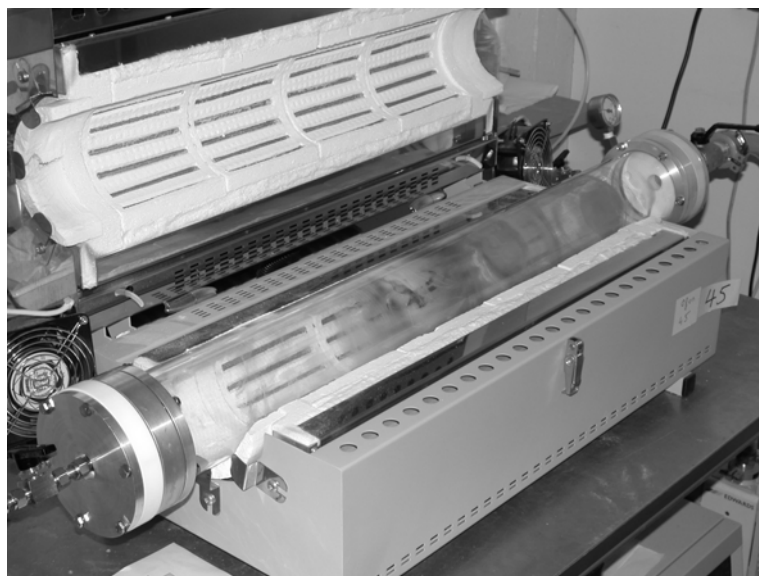


Abbildung 3: Klapprohrofen für die Diffusionsversuche

Korrosionsversuche

Korrosionsversuche wurden in einem Quarzglas-Rohrofen durchgeführt. Die Proben werden in Aluminiumoxidtiegel innerhalb dieses Quarzglasrohres platziert, das mittels luftdichter Flansche gegen die Atmosphäre abgeschlossen ist. Die für die Korrosionsversuche ausgewählten Atmosphären können über elektronische geregelte Durchflussbegrenzer aus in Druckflaschen bereitgestellten technischen Gasen gemischt werden. Der benötigte Feuchtegehalt wird mit Hilfe eines Membranverdampfers und einer bis zum Eintritt in den Ofen beheizten Gasleitung erzielt. Die Aufheizrate betrug maximal 10K/min, nach der gewünschten Versuchsdauer erfolgt nach Abschaltung der Stromzufuhr ein freies Abkühlen.

Nachuntersuchungen

Die behandelten Proben wurden zur Nachuntersuchung galvanisch vernickelt, in leitendes Einbettmittel eingebettet und im metallographischen Querschliff präpariert. Die galvanische Vernickelung dient dazu, verbesserte Kontraste bzw. Randschärfen zu erhalten, da die Proben mehrfache Schleif- und Polierstufen durchlaufen müssen. Mittels Mikrosonde (ESMA – Elektronenstrahl-Mikroanalytik) können Elementverteilungsbilder aufgenommen werden, die als Nachweis für die Eindiffusion für Mangan bzw. Silizium dienen und ggf. Hinweise auf möglicherweise während des Diffusionsprozesses gebildete Phasen geben können.

Weiterhin wurden die Zusammensetzungen der während der Korrosionsversuche gebildeten Schichten analysiert.

Versuchsergebnisse und -interpretation

Diffusion von Mangan

Diffusionsbehandlungen, die unterhalb der Martensitumwandlungstemperatur ($<650^{\circ}\text{C}$) durchgeführt wurden, zeigten keine Eindiffusion von Mangan in die Werkstoffrandzone. Stattdessen bilden sich an der Oberfläche dünne Lagen von Mn-reichen Oxiden aus. Auch eine Variation der Verhältnisse von Aktivator und Mangan konnte hier keine Abhilfe schaffen. Bei hohen Aktivatorgehalten kam es dagegen zu einer Eindiffusion von Stickstoff in die Probenrandzone, wie die Elementverteilungsbilder in Abb. 4 zeigen. Die hohe Stickstoffaktivität resultiert aus der Zersetzung des Aktivators NH_4Cl bei Temperaturen oberhalb von 350°C .

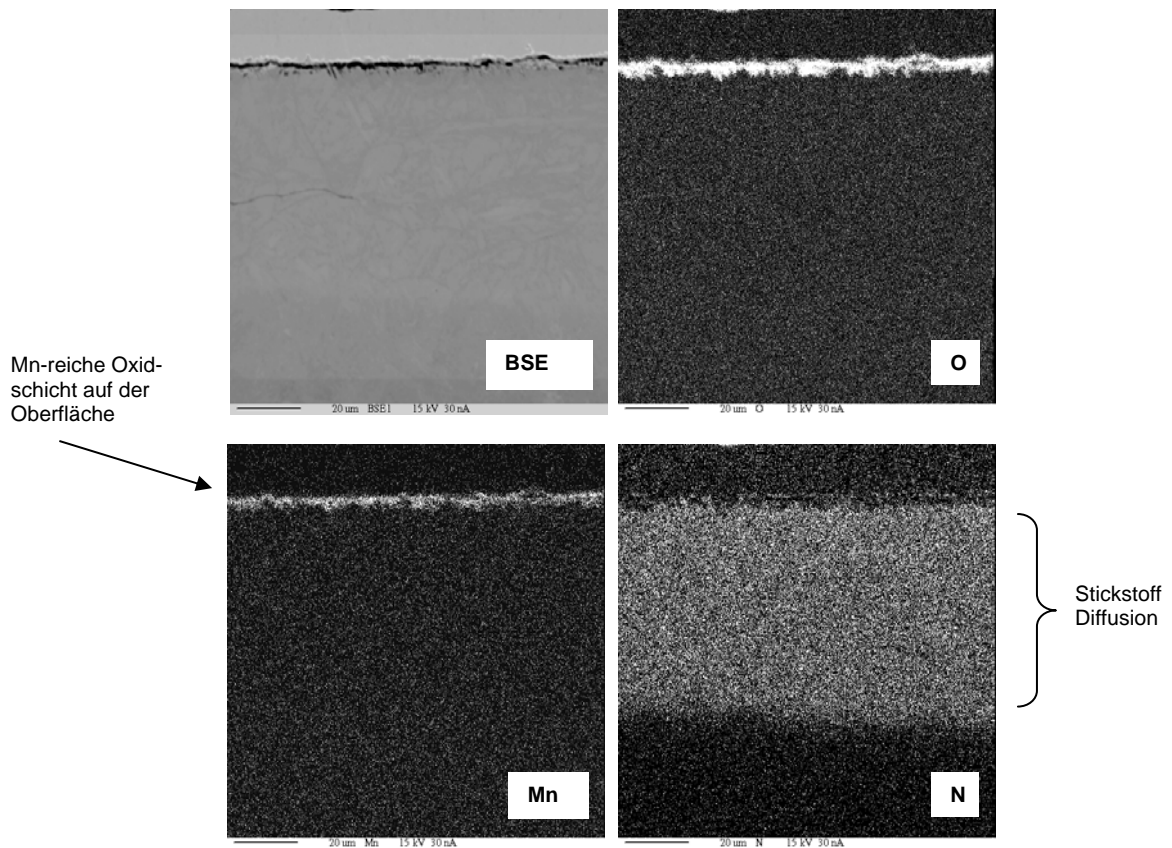


Abbildung 4: ESMA-Elementverteilungsbilder einer mit Pulver der Zusammensetzung 20%Mn, 20% NH_4Cl in Al_2O_3 bei 600°C für 3h out-of-pack diffundierten Probe aus P91 (F470_008)

Um den Einfluss des Stickstoffs aus dem Aktivator zu vermeiden, wurde die Diffusionspulvermischung dahingehend modifiziert, dass MnCl_2 anstelle von Mn und NH_4Cl verwendet wurde. Mit einer Pulvermischung von 40% MnCl_2 in Al_2O_3 wurden Diffusionsversuche sowohl out-of-pack als auch im Pulverpack durchgeführt.

Bei den out-of-pack-Versuchen ergab sich keine Eindiffusion, an der Probenoberfläche trat lokal eine einwärts gerichtete Oxidation auf (Abbildung 5).

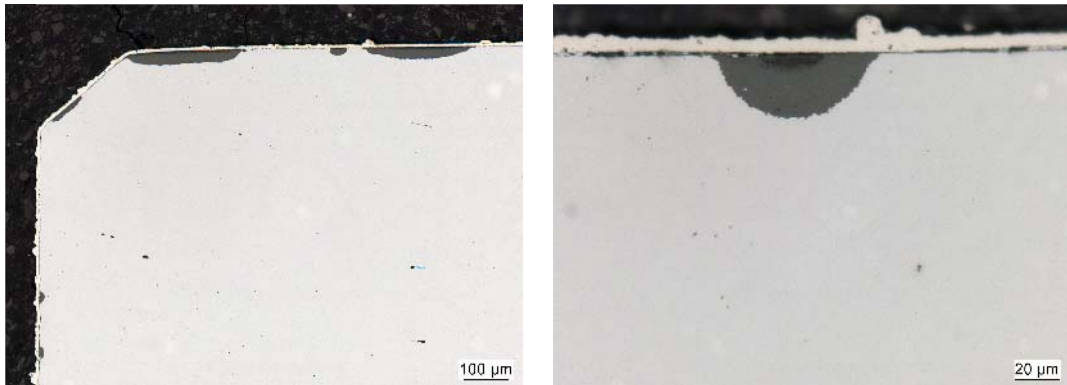


Abbildung 5: Querschliff einer mit Pulver der Zusammensetzung 40%MnCl₂ in Al₂O₃ bei 650°C für 3h out-of-pack diffundierten Probe aus Nf616 (F470_012)

Um zu prüfen ob evt. die Aktivität der Mn-Chloride in der Gasphase über dem Pulver zu gering ist, wurde ein Diffusionsversuch unter ansonsten identischen Bedingungen im Pulverpack durchgeführt. Wie aus Abbildung 6 zu entnehmen ist, kam es hier zu einer verstärkten Oxidation entlang der Korngrenzen.

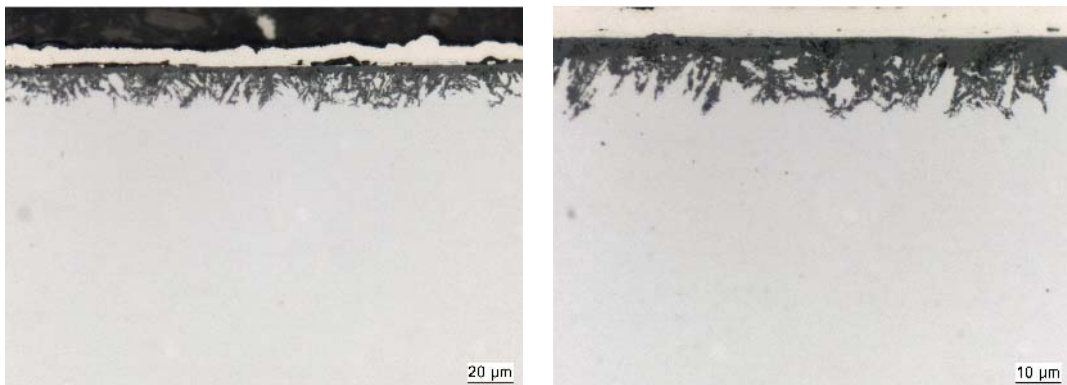


Abbildung 6: Querschliff einer mit Pulver der Zusammensetzung 40%MnCl₂ in Al₂O₃ bei 650°C für 3h im Pulverpack diffundierten Probe aus Nf616 (F470_013)

Die Erscheinungsform dieser nach innen gerichteten Oxidation weist auf einen chlorin-duzierten Angriff hin.

Weiterhin wurden Diffusionspulvermischungen mit einer Kombination von MnCl₂ und geringen Mengen NH₄Cl verwendet; hier konnte dieser Angriff auch bei den mittels out-of-pack Verfahren diffundierten Proben beobachtet werden. Elementverteilungsbilder einer solchen Probe sind in Abbildung 7 gezeigt. An der Oberfläche findet sich eine durchgehende, wenige µm dicke Mn-Cr-Oxidschicht. Direkt unterhalb hat eine Anreicherung von Eisen in einer durchgehenden, ebenfalls wenige µm starken Zone stattgefunden. Mangan ist in ungleichmäßiger Verteilung bis zu einer Tiefe von etwa 15µm in der Oberfläche nachweisbar. An diesen Stellen ist Chrom deutlich angereichert, während bei Eisen eine starke Verarmung vorliegt. Weiterhin finden sich lokal Anreiche-

rungen von Chlor, die mit den Konzentrationsmaxima von Mangan zusammenfallen, wobei berücksichtigt werden muss, dass während des Schleifens und Polierens auch Chloride herausgelöst worden sein können. Unterhalb dieses Schichtaufbaus liegt eine geringe Anreicherung von Stickstoff bis zu einer Tiefe von etwa 25µm vor.

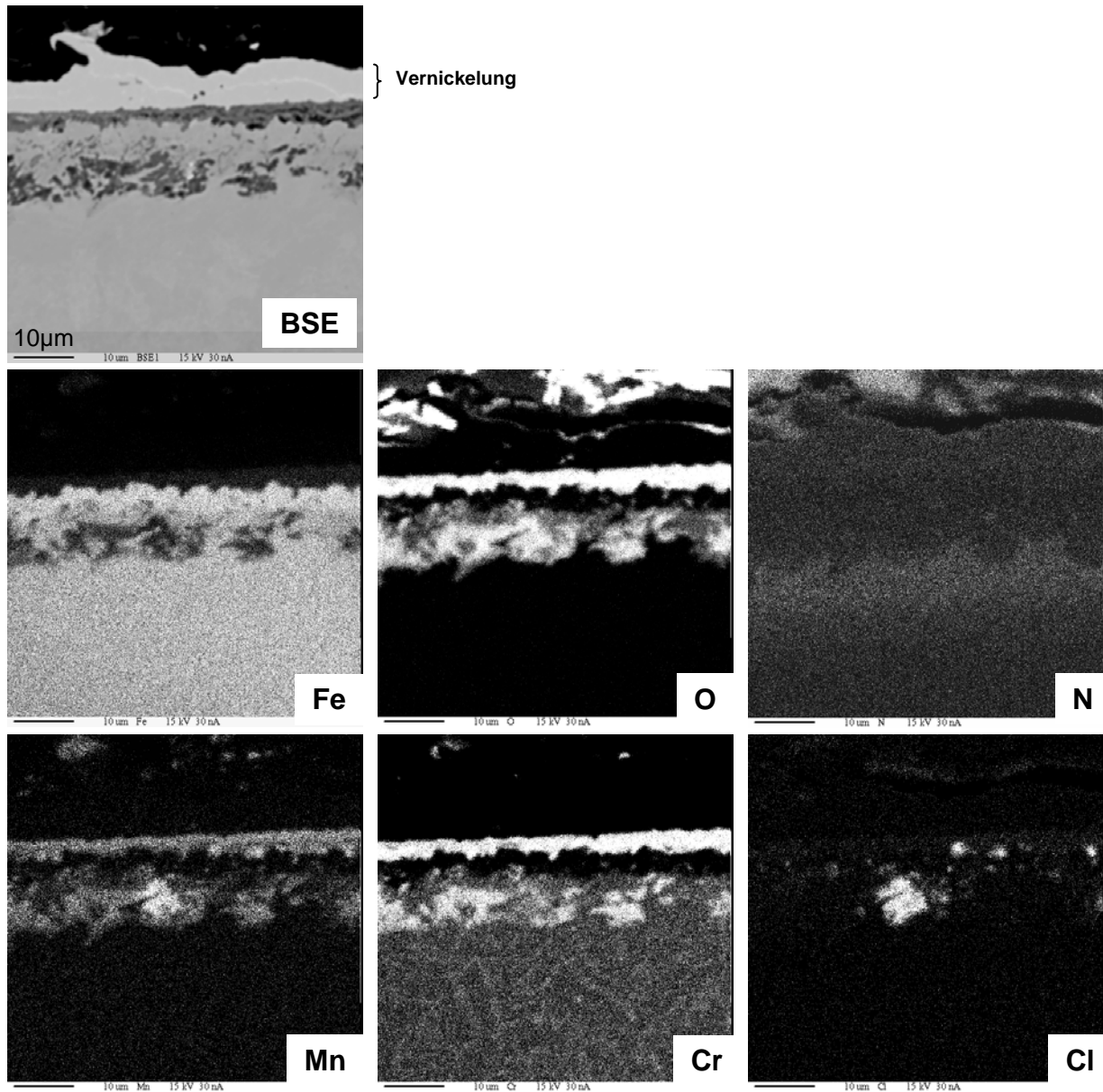


Abbildung 7: ESMA-Elementverteilungsbilder einer mit Pulver der Zusammensetzung 30%MnCl₂, 1%NH₄Cl in Al₂O₃ bei 650°C für 3h out-of-pack diffundierten Probe aus Nf616 (F470_014)

Für die Ausbildung dieser Schichtzusammensetzung kann folgender Mechanismus angenommen werden. Auf die Oberfläche der Probe gelangt gasförmiges MnCl₂, das dort dissoziiert oder möglicherweise mit Eisen bzw. Chrom eine Austauschreaktion eingeht, wobei Chlor freigesetzt wird. Dieses Chlor diffundiert in den Werkstoff ein und führt zur Bildung von flüchtigen Metallchloriden. Hiermit lassen sich die tiefliegenden Fe-

Verarmungen erklären. Die flüchtigen Eisenchloride sind nach außen diffundiert und wurden dabei nicht oxidiert, da der dafür erforderliche Sauerstoffpartialdruck im System zu niedrig gewesen ist. Im Gegensatz dazu wurden die flüchtigen Chromchloride an der Werkstoffoberfläche aufoxidiert, wobei die durchgehende oxidische Schicht mit der direkt darunter vorhandenen Chromverarmung entstanden ist. Hierbei ist zu vermuten, dass der Mechanismus der aktivierten Oxidation mitgewirkt hat, wobei das bei der Aufoxidation freigesetzte Chlor zurück in den Werkstoff diffundiert und dort erneut für die Bildung von Metallchloriden zur Verfügung steht. Durch die Abdampfung von Metallchloriden entstehen innerhalb der Werkstoffrandzone Diffusionswege, die vermutlich auch die Eindiffusion von Manganchloriden ermöglichen, wie die Elementverteilungsbilder von Mangan und Chlor nahelegen. Aufgrund der hohen Sauerstoffaffinität von Mangan und in nur wenig geringerem Maße von Chrom konnte im inneren der Randzone eine Oxidbildung stattfinden. Zur Erläuterung der thermodynamischen Situation sind in Abbildung 8 die Stabilitätsdiagramme für die Oxide und Chloride von Chrom, Eisen und Mangan im System Sauerstoff und Chlor bei 650°C dargestellt.

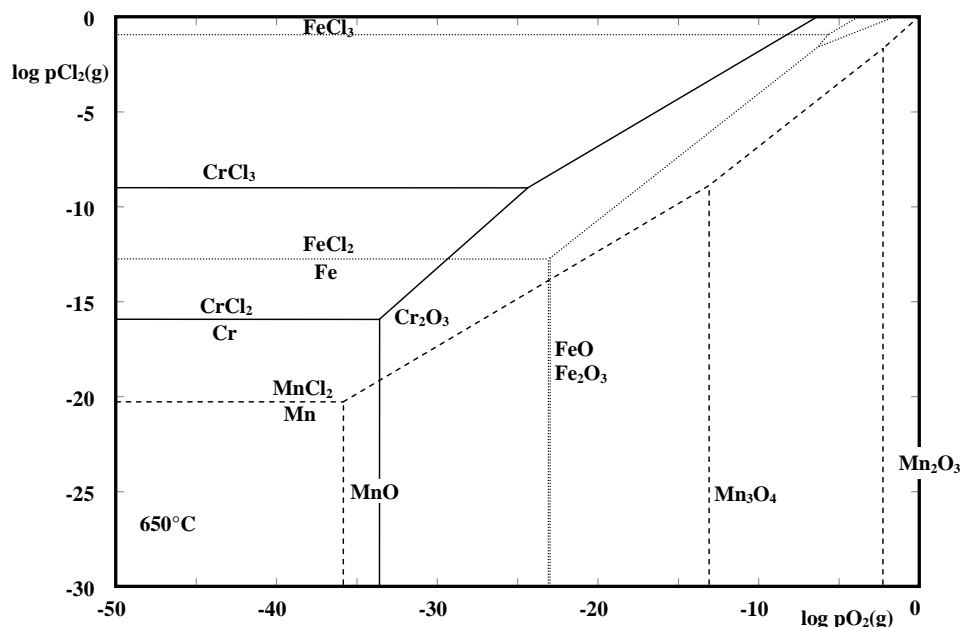


Abbildung 8: Phasenstabilitätsdiagramm für Oxide und Chloride von Cr, Fe und Mn im System O₂-Cl₂ bei 650°C berechnet mit HSC 5.0

Der Einfluss der Temperatur auf dieses Verhalten wird aus Abbildung 9 deutlich, die ESMA-Aufnahmen einer Probe aus demselben Werkstoff nach einem bei 900°C durchgeführten Diffusionsversuch bei sonst identischen Parametern darstellt.

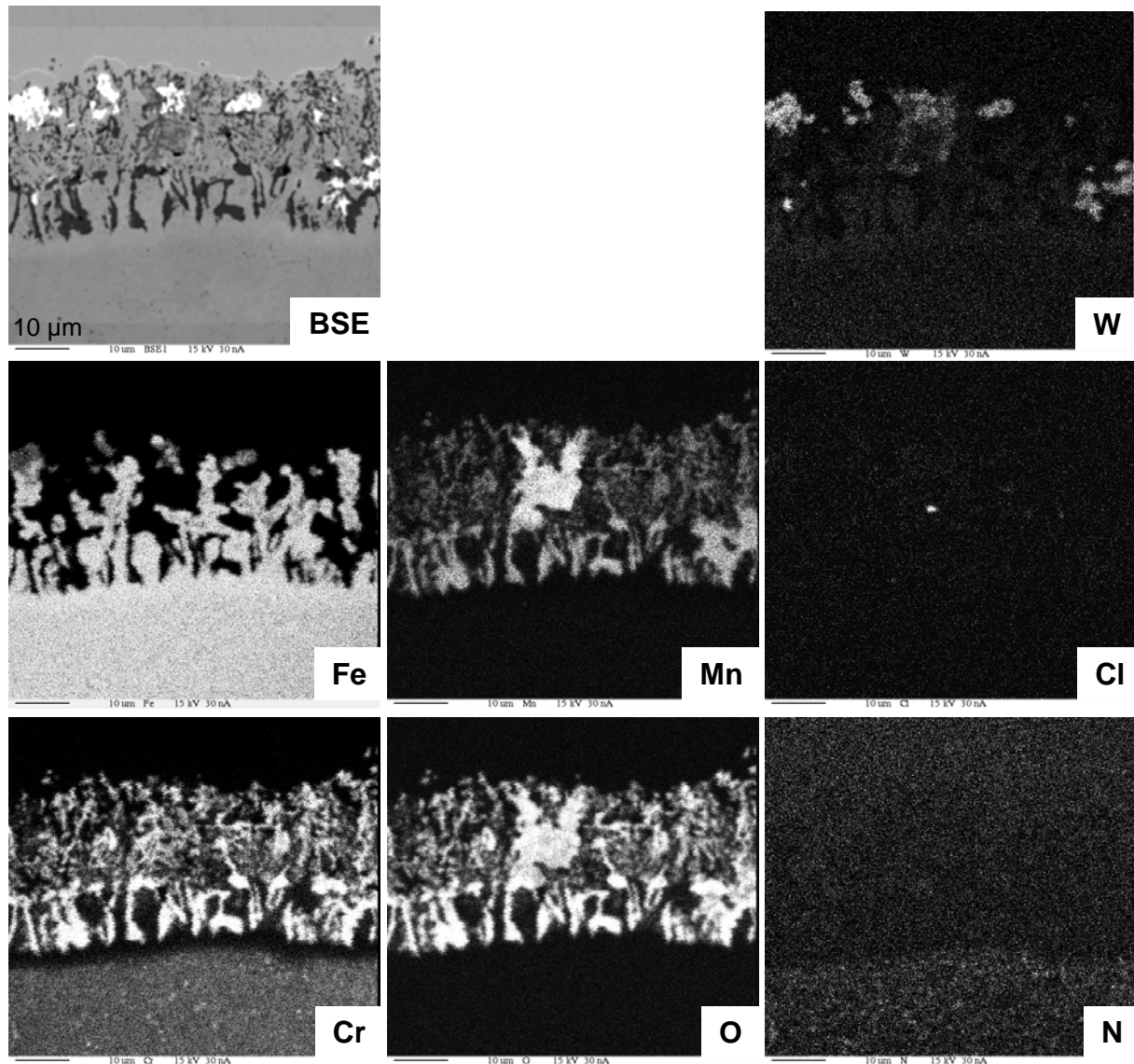


Abbildung 9: ESMA-Elementverteilungsbilder einer mit Pulver der Zusammensetzung 30%MnCl₂, 1%NH₄Cl in Al₂O₃ bei 900°C für 3h out-of-pack diffundierten Probe aus Nf616 (F470_016)

Eine durchgehende Oxidlage ist hier nicht mehr vorhanden und der gesamte Schichtaufbau hat eine Dicke von etwa 30µm. Eine deutliche Chromverarmung ist an der unteren Grenze der Oxide zu erkennen, die vermutlich wiederum aus der Bildung und Aufoxidation flüchtiger Chromchloride resultiert. Mangan ist zusammen mit Chrom zu Chrom-Mangan-Oxidspinellen oxidiert. Da Chromchloride bei noch niedrigeren Chlorpartialdrücken gebildet werden können als Eisenchloride, ist die Zone der Chromverarmung am weitesten in das Werkstoffinnere fortgeschritten. Es ist zu vermuten, dass Fe-Cr-Oxide zur Stabilisierung der stengelartig stehengebliebenen Fe-reichen Phasen beigetragen haben. Auffällig ist die lokale Anreicherung von Wolfram in der Schicht, das als starker Karbidbildner üblicherweise im Werkstoff fein dispers vorhanden sein

sollte. Es kann angenommen werden, dass auch hier eine Bildung und Aufoxidation von flüchtigen Wolframchloriden stattgefunden hat, was aus thermodynamischen Gesichtspunkten möglich erscheint.

Die Resultate einer weiterer Temperaturerhöhung und der Verwendung von reinem Mn-Chloridpulver sind in Abbildung 10 gegeben.

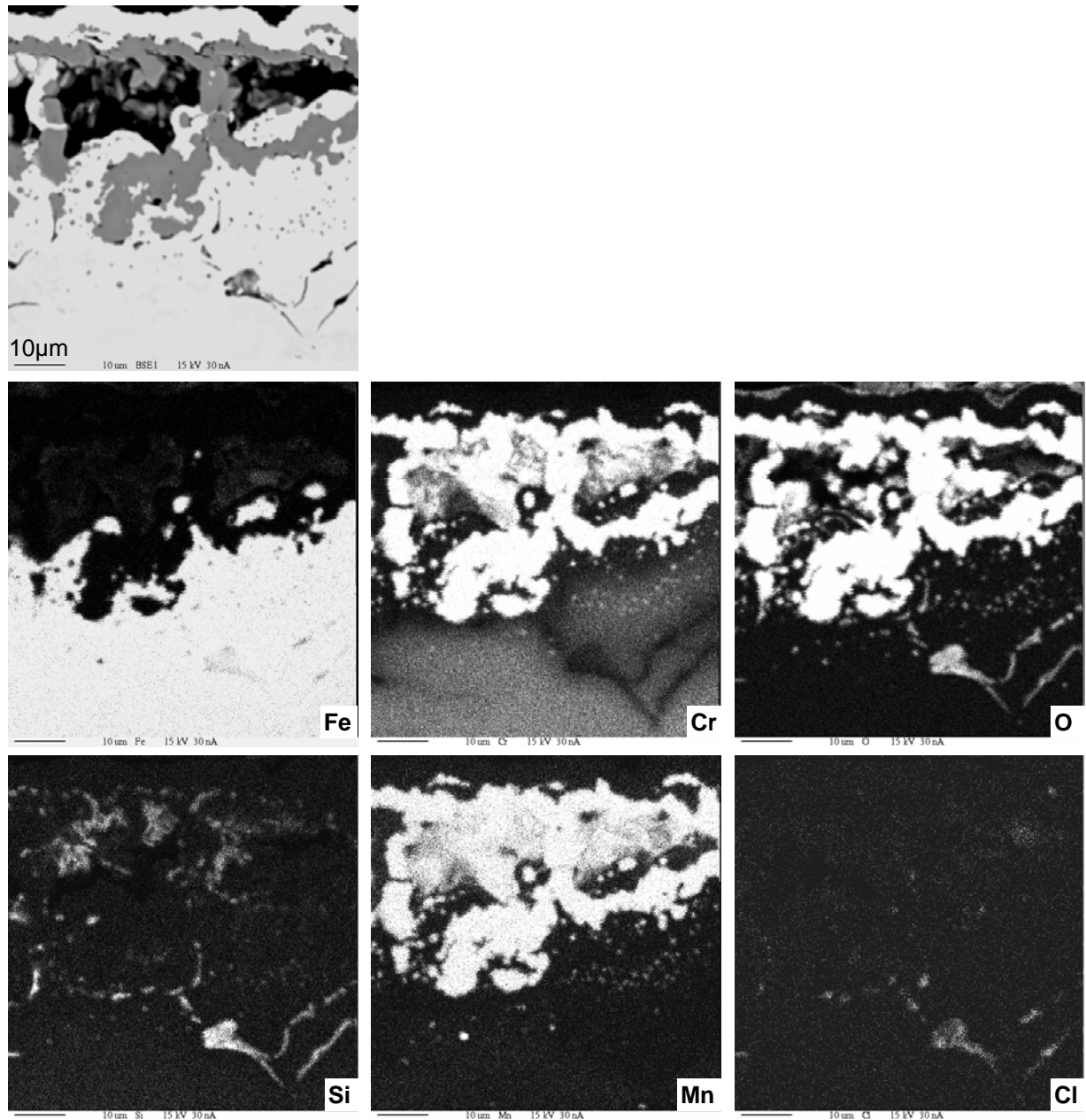


Abbildung 10: ESMA-Elementverteilungsbilder einer mit MnCl₂-Pulver bei 1050°C für 4h out-of-pack diffundierten Probe aus Nf616 (F470_022)

Hier ist die Chloraktivität so hoch, dass ein Angriff bis zu einer Tiefe von etwa 50 μm stattfinden konnte. Es hat sich eine Struktur aus voluminösen Chrom-Mangan-Oxid-spinellen, die zahlreiche Poren umschließen, gebildet. Die Elementverteilungsbilder

deuten darauf hin, dass hier sogar die Bildung und spätere Oxidation von flüchtigen Siliziumchloriden erfolgen konnte.

Diese Befunde ergaben sich im wesentlichen unabhängig von dem Werkstoff, der der Diffusionsbehandlung unterzogen wurde. Zum Vergleich ist ein Querschliff einer Probe aus dem 12% Cr-Stahl HCM12A in Abbildung 11 gezeigt.

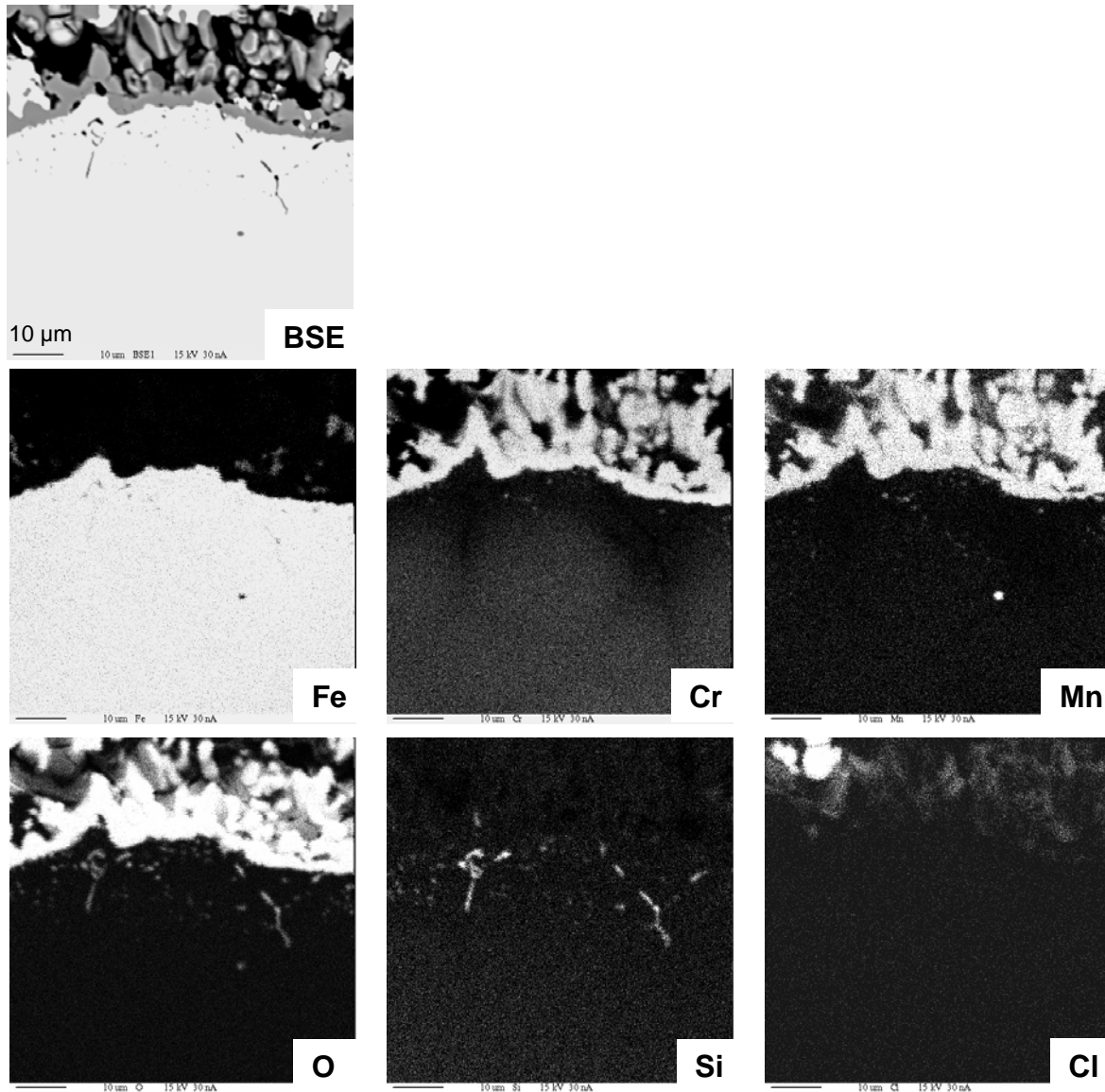


Abbildung 11: ESMA-Elementverteilungsbilder einer mit Pulver der Zusammensetzung 5%MnCl₂ in Al₂O₃ bei 1050°C für 7h out-of-pack diffundierten Probe aus HCM12A (F470_018)

Hier zeigt sich auch, dass die Konzentration des Manganchlorids im Diffusionspulver lediglich einen Einfluss auf das Ausmaß, nicht jedoch auf die prinzipielle Erscheinungsform des Angriffes hat.

Aus diesen Ergebnissen musste letztlich geschlossen werden, dass sowohl die Chloraktivität als auch die Sauerstoffaktivität im Diffusionsprozess zu hoch sind. Daher

wurde eine Diffusionspulvermischung der Zusammensetzung 5% Mn, 5 % MnCl₂ in Al₂O₃ für eine Pulverpackdiffusion verwendet, wodurch nach einer Glühbehandlung von 7h bei 1050°C eine Eindiffusion von Mangan auf einer Tiefe von bis zu 20 µm erzielt werden konnte. Elementverteilungsbilder dieser Schicht zeigt Abb. 12.

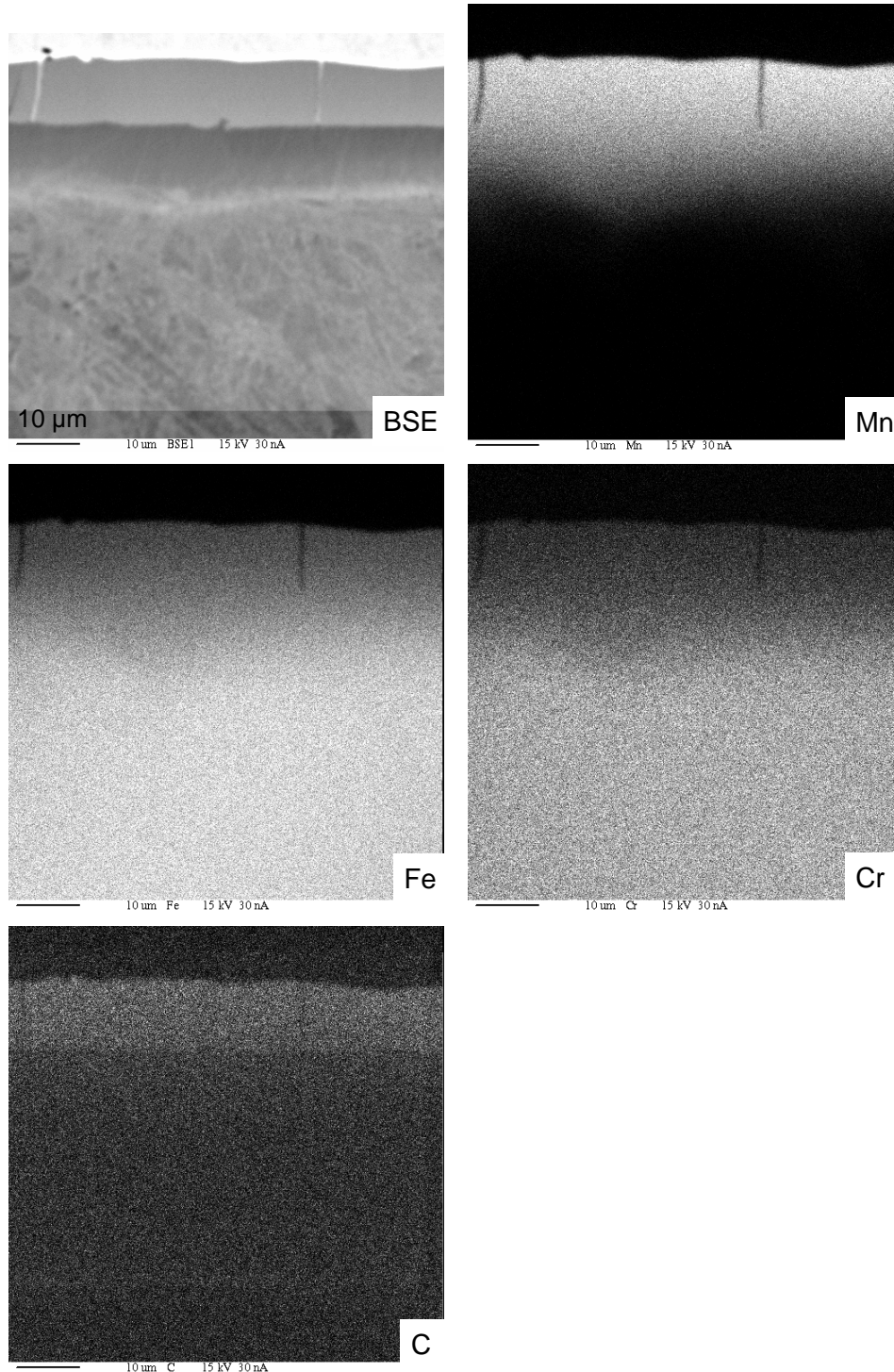


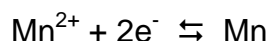
Abbildung 12: ESMA-Elementverteilungsbilder einer mit Pulver der Zusammensetzung 5%Mn, 5%MnCl₂ in Al₂O₃ bei 1050°C für 7h im Pulverpack diffundierten Probe aus Nf616 (F470_040)

Die Eindiffusion von Mn ist gleichmäßig erfolgt, wobei die Konzentration nach innen stetig abnimmt. Ein Konzentrationsplateau, das auf die Bildung einer separaten Phase hindeutet, kann nicht beobachtet werden. Mittels EDX durchgeführte Punktmessungen ergaben maximale Mn-Konzentrationen von 65 Gew.-% (68 At.-%) in dem im BSE-Bild hell erscheinenden Bereich an der Probenoberfläche. Hier ist der Cr-Gehalt auf unter 3% abgesunken. Gemäß dem ternären Eisen-Chrom-Mangan-Phasendiagramm ist zur Bildung der σ -Phase ein Cr-Gehalt von mindestens 5% erforderlich [Lee, 1993]. Gleichzeitig ist in diesem Bereich eine deutliche Kohlenstoffanreicherung festzustellen. Die Ursache hierfür könnte in der $\gamma - \alpha$ Phasenumwandlung des Eisens liegen. Das hier in genügender Menge vorhandene Mangan stabilisiert die γ -Phase, die eine deutlich höhere Löslichkeit für Kohlenstoff (max. 2%) als die α -Phase (max. 0,2%) besitzt. Bei den vorliegenden Diffusionstemperaturen ist Kohlenstoff nach Auflösung der ferritisch-martensitischen Struktur mobil genug, so dass es zu der beobachteten Anreicherung kommen kann.

Alternative Methode zur Abscheidung von Mangan

Aufgrund der schwer zu realisierenden Bedingungen, die für die Abscheidung von Mn mittels eines Halogen-aktivierten Prozesses erforderlich sind, wurde untersucht, ob die Abscheidung auch galvanisch aus einer Lösung erfolgen kann.

Das Standard-Redoxpotential für die Reaktion



liegt in wässrigen Lösungen bei $-1,18 \text{ V vs. NHE}$ und somit im Bereich der Wasserstoffentwicklung. Lediglich an Quecksilberelektroden ist die Überspannung der Wasserstoffentwicklung ausreichend hoch, um Mangan mit guten Ausbeuten abzuscheiden [Bar, 1973].

In organischen aprotischen Lösungsmitteln kann das Problem der parallel ablaufenden Wasserstoffentwicklung vermieden werden. Deshalb wurde die Abscheidung von Mangan auf Chromstahl in getrocknetem Acetonitril (Wassergehalt $< 0,001\%$; Fluka) untersucht. Die zu beschichtende Probe wurde mit Aluminium-Suspension ($0,1 \mu\text{m}$; Struers) poliert und anschließend mit Aceton entfettet. Als Leitsalz wurde Tetrabutylammonium-hexafluorophosphat ($0,1 \text{ M}$; Fluka) verwendet. Die Elektrolyse erfolgte in einer ungeteilten Zelle in Schutzgasatmosphäre (Stickstoff) mit Drei-Elektroden-Anordnung (Pt-Folie als Gegenelektrode; Ag-Draht als Quasi-Referenz-Elektrode). Bei diesen Versuchen konnte bis zu einem Haltepotential von $-2,4 \text{ V vs. Ag/Ag}^{+}$ (für fünf Minuten) kein Mangan abgeschieden werden. Außerdem ist eine Beschichtung unter sauerstoff- und wasserfreien Bedingungen sehr aufwändig. Deshalb wurde dieser Ansatz nicht weiterverfolgt.

Gong und Zangari berichten über die Abscheidung von Mangan auf Edelstahl aus wässriger Mangan(II)-sulfat-Lösung und charakterisieren die Eigenschaften der gebildeten Schichten [Gon, 2002]. Um die unerwünschte Fällung von Manganhydroxid und die damit verbundene Verringerung der Stromausbeute der Manganabscheidung zu vermeiden, wurde der pH-Wert an der Kathode durch Zugabe von Ammoniumhydroxid stabilisiert. Unter diesen Bedingungen verläuft die Abscheidung des Mangan auf der Kathode parallel zur Wasserstoffentwicklung. Die höchsten Stromausbeuten für die Manganabscheidung (ca. 60%) bei galvanostatischer Polarisierung berichten die Auto-

ren für eine Stromdichte von 65 mA/cm^2 . Es konnten Schichtdicken von ca. $10 \mu\text{m}$ erzielt werden.

Die Übertragbarkeit dieses Ansatzes auf die Beschichtung von 9%-igem Chromstahl mit Mangan wurde experimentell überprüft. Die galvanostatische Abscheidung erfolgte aus einer belüfteten $0,59 \text{ M MnSO}_4 / 1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung in einer ungeteilten Zelle bei Stromdichten von 1 bis 32 mA/cm^2 . Wesentlich höhere Stromdichten konnten mit der vorhandenen, analytischen Ausrüstung nicht realisiert werden.

Abbildung 13 zeigt eine chronopotentiometrische Messung während einer Abscheidung bei einer Stromdichte von $3,2 \text{ mA/cm}^2$. Das Elektrodenpotential oszilliert aufgrund der Gasblasenrührung, die von dem an der Kathode gleichzeitig gebildeten Wasserstoff herrührt. An der Anode ist bei den untersuchten Stromdichten neben einer starken Gasentwicklung (Sauerstoff) auch die Bildung einer schwarzen Manganoxidschicht, von der stetig Partikel abplatzen, zu beobachten. Um zu verhindern, dass das Manganoxid zur Kathode gelangt und dort die Manganabscheidung beeinträchtigt, sollte mit einer geteilten Zelle gearbeitet werden.

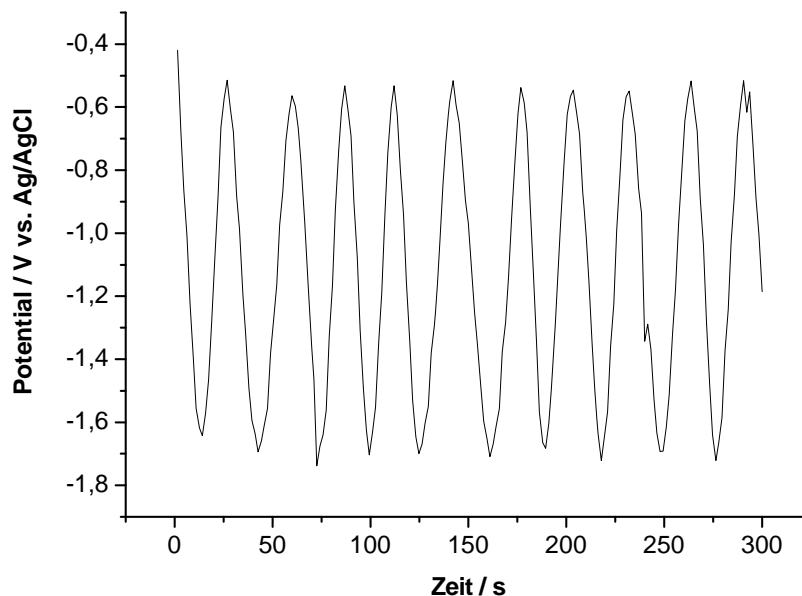


Abbildung 13: Chronopotentiometrische Messung der Manganabscheidung auf 9% Chromstahl aus belüfteter $0,59 \text{ M MnSO}_4 / 1 \text{ M (NH}_4)_2\text{SO}_4$ -Lösung bei einer Stromdichte von $3,2 \text{ mA/cm}^2$ (bei Raumtemperatur)

Die gebildete Manganschicht zeigt eine blaue (Interferenz-)Färbung, sodass davon auszugehen ist, dass die Schicht sehr dünn ist. Messungen mit der Elektronenstrahlmikroskopie bestätigen, dass es sich um Mangan handelt. Die in Abbildung 14 in einer lichtmikroskopischen Aufnahme gezeigte Schicht ist relativ inhomogen und weist helle, häufig kreisförmige Bereiche auf. Dabei handelt es sich vermutlich um Bereiche, an denen während der Elektrokristallisation des Mangans Wasserstoff-Gasblasen anhafteten und eine Schichtbildung verhinderten. Vereinzelt sind auch bräunliche Partikel zu sehen, bei denen es sich vermutlich um Manganoxide handelt, die ursprünglich an der Anode gebildet wurden.

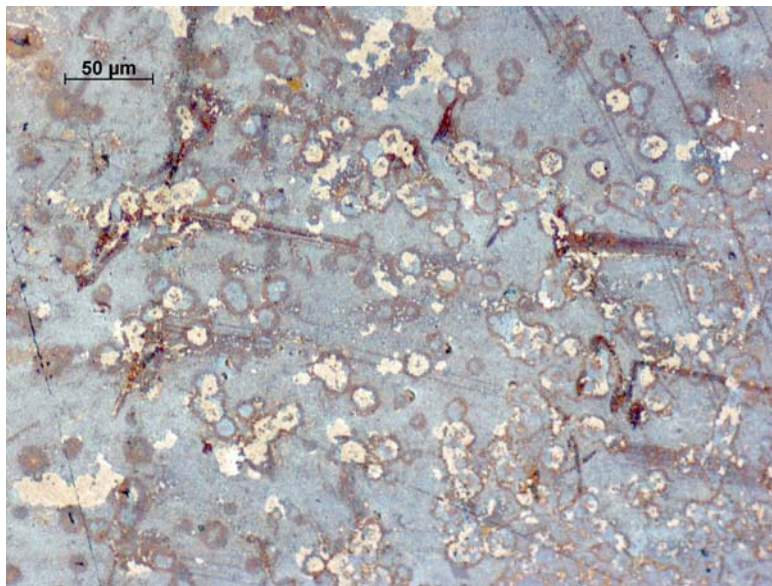


Abbildung 14: Lichtmikroskopische Aufnahme einer galvanostatisch hergestellten Mangan-Schicht auf 9% Chromstahl

Diffusion von Silizium

Infolge der unerwarteten Schwierigkeiten bei der Herstellung von Mangan-Diffusionsschichten, die mit einem hohen Zeitaufwand verbunden waren, konnte die Entwicklung und Herstellung von Silizium-Diffusionsschichten an Forschungsstelle 1 nicht in Angriff genommen werden. Daher wurde an Forschungsstelle 2 abweichend vom vorgesehenen Arbeitsplan mit der Diffusion von Silizium im CVD-Verfahren begonnen.

Kodiffusion von Mangan und Silizium

An Forschungsstelle sind Experimente zur Erzeugung von Mn/Si Kodiffusionsschichten durchgeführt worden. Ausgehend von einer Pulvermischung mit gleichen Anteilen an Mangan und Silizium und Ammoniumchlorid als Aktivator wurden die Experimente bei Temperaturen zwischen 500 und 600°C durchgeführt. Ein Querschliff einer bei 600°C für 3h diffundierten Probe aus HCM12A ist in Abbildung 15 gezeigt.

Auf der Werkstoffoberfläche bilden sich chromreiche Oxide, in denen höhere Gehalte an Mn und etwas niedrigere Gehalte an Si vorhanden sind. Unterhalb ist eine Diffusionszone erkennbar, die sich gleichmäßig bis zu einer Tiefe von 80μm erstreckt. Allerdings handelt es sich hier wiederum um eine aus der Zersetzung des Aktivators resultierende Stickstoff-Anreicherung.

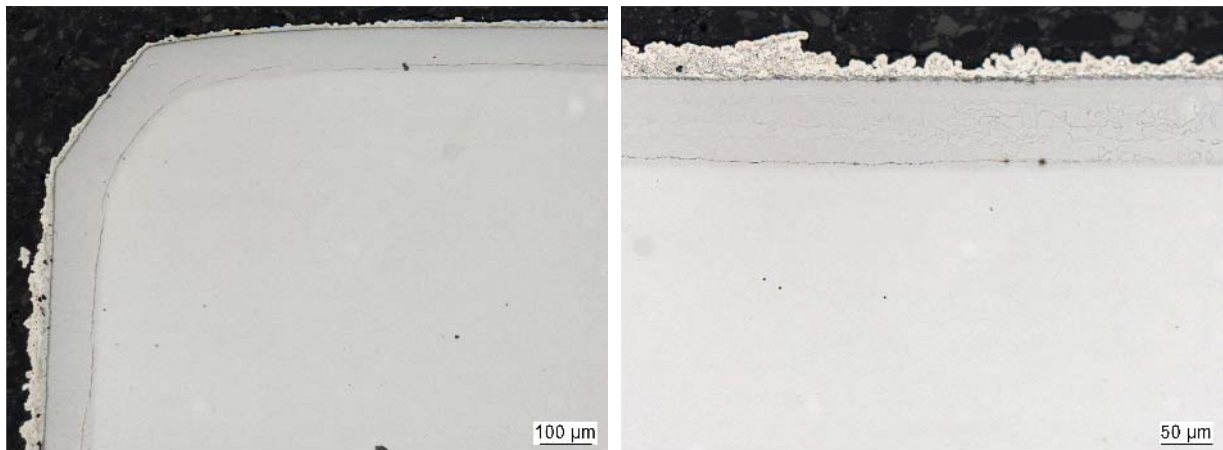


Abbildung 15: Querschliff einer mit Pulver der Zusammensetzung 17%Mn, 17%Si, 26%NH₄Cl in Al₂O₃ bei 600°C für 3h out-of-pack diffundierten Probe aus HCM12A (F470_011)

Korrosionsversuche

Aufgrund der notwendig gewordenen umfangreichen Untersuchungen zur Herstellung der Diffusionsschichten, standen Proben für die Korrosionsversuche erst gegen Ende der Projektlaufzeit zur Verfügung. Daher wurden Kurzzeitversuche durchgeführt, von denen erste Aussagen zur Wirksamkeit der applizierten Schichten erhofft wurden. Die in Tabelle 5 aufgeführten Proben wurden in einer Atmosphäre aus synthetischer Luft mit 10% Wasserdampf bei 650°C für 100h ausgelagert, im metallographischen Querschliff präpariert sowie mittels optischer Mikroskopie und ESMA untersucht.

Tabelle 5: Versuchsmatrix für die Korrosionsversuche und Korrosionsprodukte

Werkstoff	Behandlung	Schicht	Korrosionsprodukte	Probe
HCM12A		ohne Beschichtung	dünne Oxidschicht (~0,4µm)	470_033
HCM12A	CVD	Mn-Diffusion	gleichmäßige Oxidschicht (~3µm)	470_034
Nf616		ohne Beschichtung	dicke Oxidschicht (~110µm)	470_035
P91		ohne Beschichtung	dicke Oxidschicht (~35µm)	470_036
P91	CVD	Si-Diffusion	dicke Oxidschicht (~40µm)	470_037
NF616	CVD	Si-Diffusion	dicke Oxidschicht (~40µm)	470_038
HCM12A	CVD	Si-Diffusion	dicke Oxidschicht (~35µm)	470_039
NF616	Pack	Mn-Diffusion	dicke Oxidschicht (~120µm)	470_038

- Unbeschichtete Werkstoffe

Bei der Auslagerung der unbeschichteten Werkstoffe wird der Einfluss des kritischen Chromgehalts in der Legierung unmittelbar deutlich. Die beiden 9% Chrom enthaltenden Werkstoffe bilden voluminöse Oxidschichten aus, die zahlreiche Spalten und Poren aufweisen. Die entsprechenden Querschliffe sind in Abbildung 16 dargestellt.

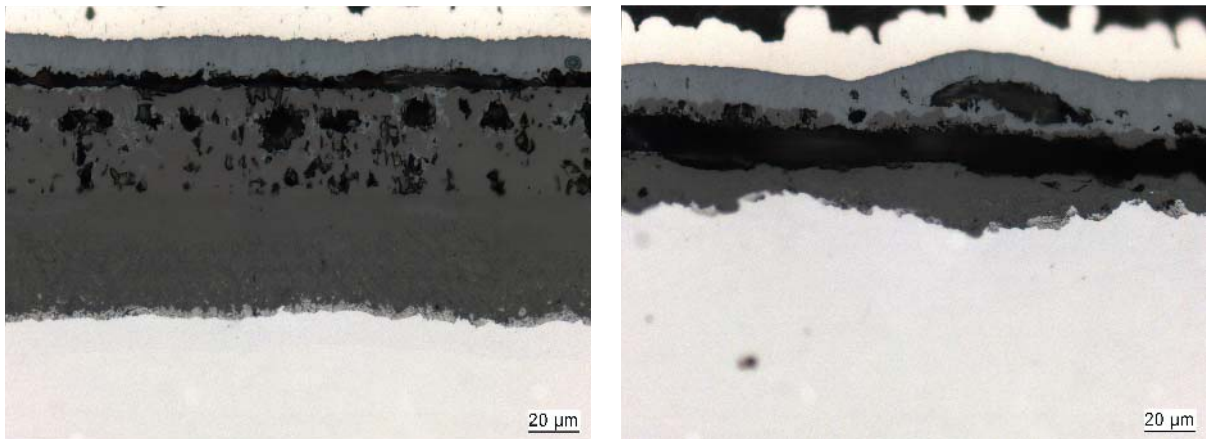


Abbildung 16: Querschliffe der unbeschichteten Werkstoffe nach Auslagerung in Luft mit 10% Wasserdampf, 650°C, 100h, NfF616 (links) und P91 (rechts), (F470_035, F740_036)

Elementverteilungsbilder, die in Abbildung 17 für den Werkstoff P91 gegeben sind, zeigen den für diese Materialien typischen Deckschichtaufbau mit einer Chromoxidreichen Schicht auf dem Substrat und einer darüber liegenden Eisenoxidschicht.

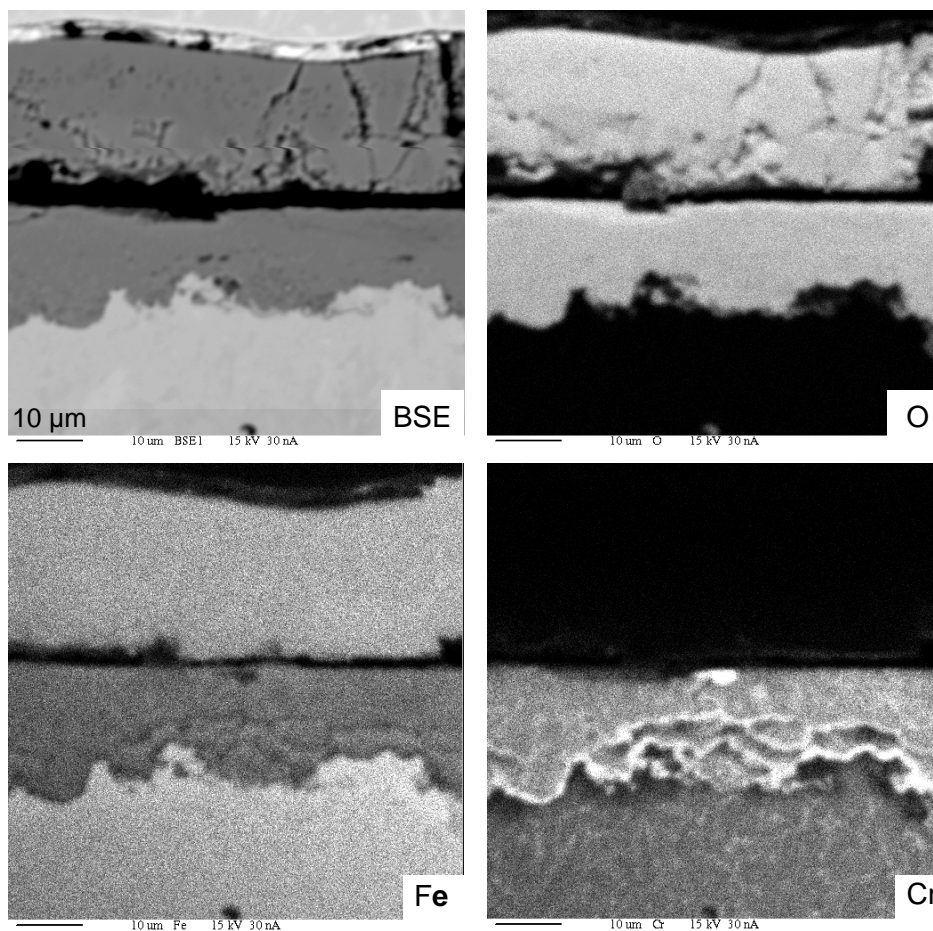


Abbildung 17: Elementverteilungsbilder des Werkstoffs P91 aus Abb. 16, rechts

Die mit der hohen Schichtdicke einhergehenden mechanischen Spannungen führen bei Überschreiten einer kritischen Spannung zu einer Delamination zwischen diesen beiden Oxidschichten. Der Werkstoff HCM12A besitzt dagegen eine so hohe Chrom-Aktivität, dass die exklusive Ausbildung einer etwa 0,4 µm dünnen Chromoxidschicht ermöglicht wird, wie Abbildung 18 zeigt.

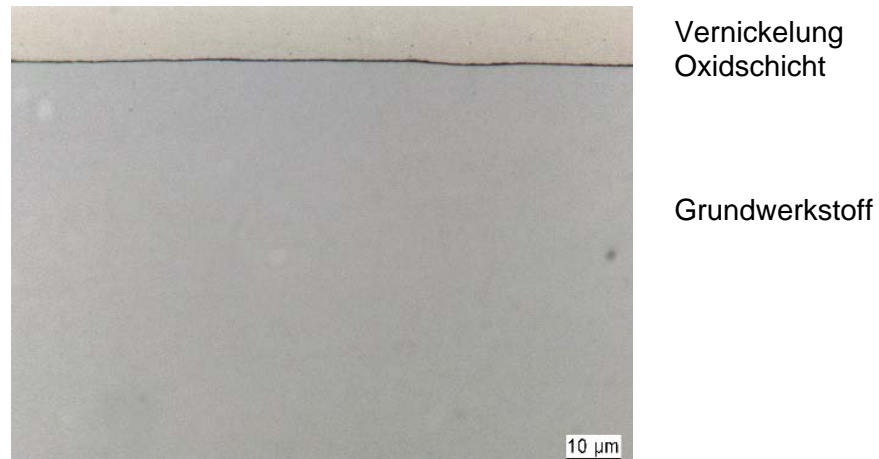


Abbildung 18: Querschliff des unbeschichteten Werkstoffs HCM12A nach Auslagerung in Luft mit 10% Wasserdampf bei 650°C, 100h (F470_033)

Es ist jedoch anzunehmen, dass diese geringe Dicke der Oxidschicht auch durch die Bildung und Abdampfung von flüchtigen Chromhydroxiden verursacht wird.

- Beschichtete Werkstoffe

Die Querschliffe von mit Silizium diffundierten Proben aus den Werkstoffen Nf616 und P91 nach der Auslagerung sind in Abbildung 19 gezeigt. Die Schichtdicken haben insbesondere im Fall des Werkstoffs Nf616 deutlich abgenommen. Die Struktur der Schicht mit außen liegenden Eisenoxiden über einer Chrom-reichen Oxidschicht ist prinzipiell erhalten geblieben, allerdings wurde keine Spaltbildung festgestellt.

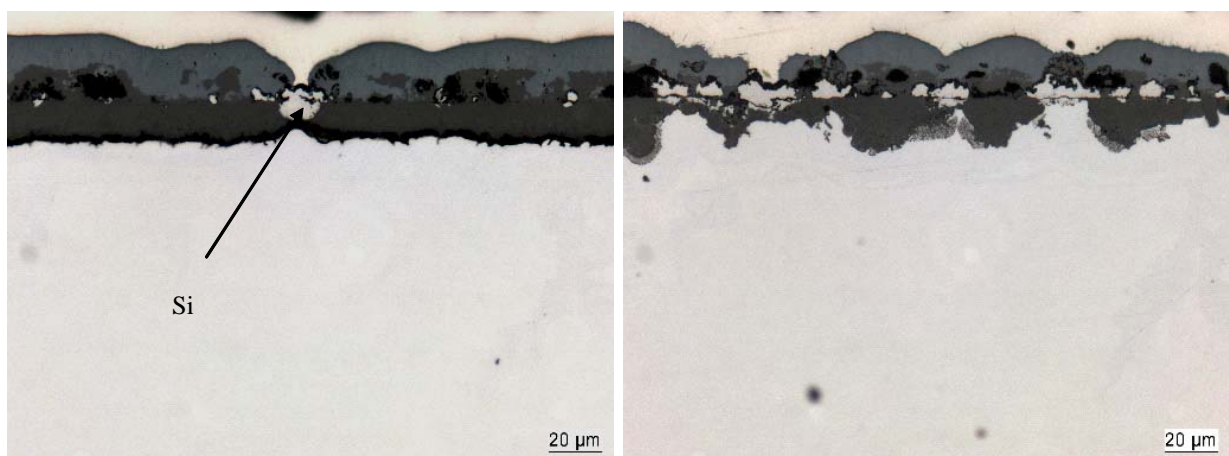


Abbildung 19: Querschliffe der mit Si diffundierten Werkstoffe nach Auslagerung in Luft mit 10% Wasserdampf, 650°C, 100h, Nf616 (links) und P91 (rechts)

Wie die in Abbildung 20 für den Werkstoff P91 dargestellten Elementverteilungsbilder zeigen, ist Silizium in Form von metallischen Partikeln auf der Werkstoffoberfläche vorhanden.

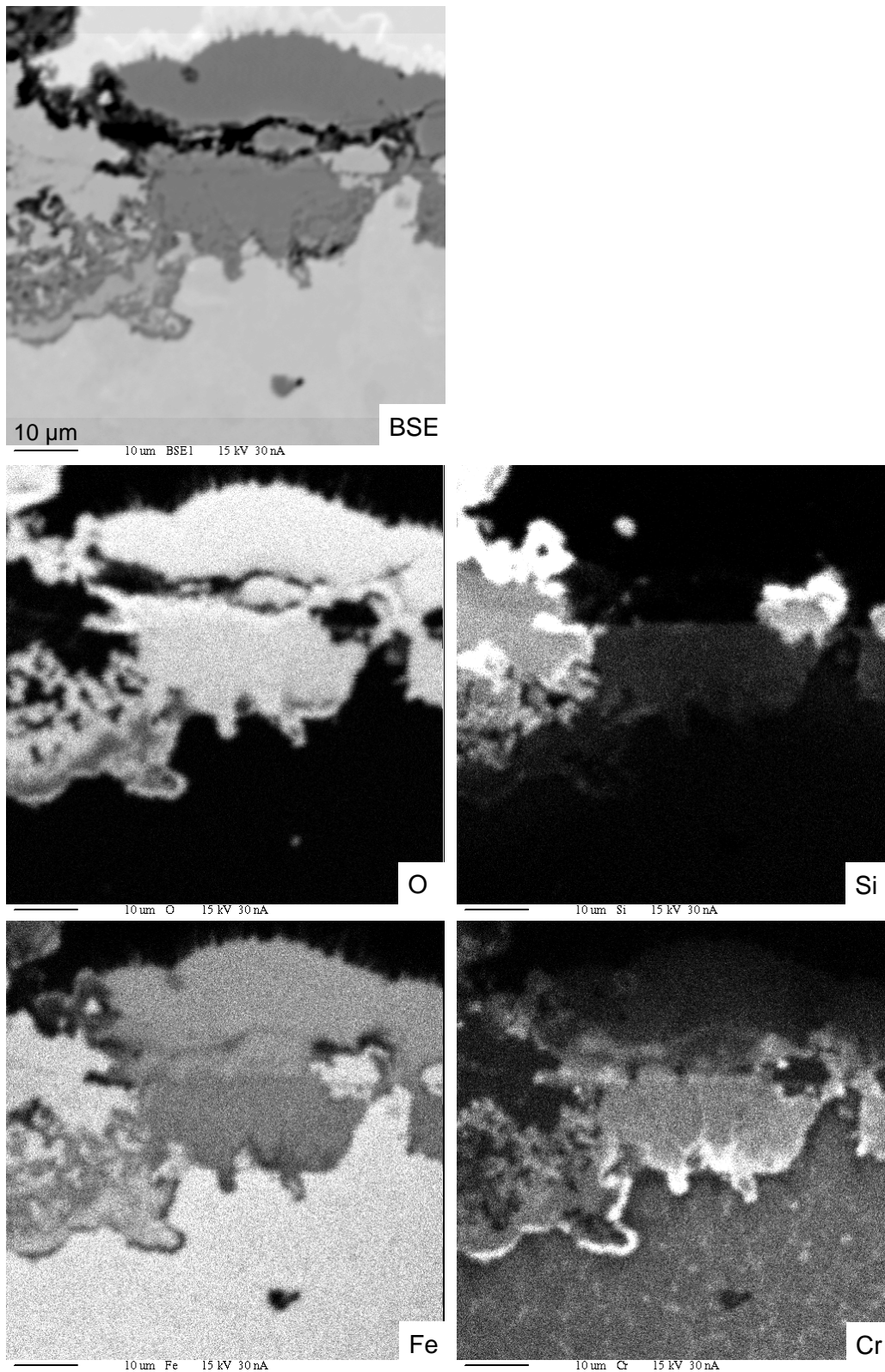


Abbildung 20: Elementverteilungsbilder des Werkstoffs P91 aus Abb. 19, rechts

Weiterhin ist in diesen Partikeln eine starke Eisenanreicherung zu finden, wobei die Bildung von Eisensilizidphasen vermutet werden kann. An diesen Stellen ist die Korrosionsschicht systematisch dünner. Offenbar konnten diese Partikel bzw. die darauf entstandenen äußerst dünnen und stabilen Oxidschichten eine Barrierewirkung gegen eindringenden Sauerstoff entfalten und die Oxidation des darunter liegenden Substrates verringern oder teilweise verhindern. Die Elementverteilungsbilder zeigen weiterhin, dass auch außerhalb dieser Partikel Silizium in einer dünnen Oberflächenschicht von etwa 10µm Tiefe nachweisbar ist. Diese Siliziumanreicherung kann als ursächlich dafür angesehen werden, dass die Oxidschichten insgesamt eine geringere Dicke im Vergleich zu den unbeschichteten Werkstoffen aufweisen.

Für den mit Silizium diffundierten Werkstoff HCM12A ergibt sich nach der Auslagerung ein sehr ähnliches Erscheinungsbild, so dass auf dessen Darstellung verzichtet werden kann.

Bei den Mangandiffusionsschichten auf dem Werkstoff Nf616 mit 9% Chrom wuchsen voluminöse Schichten von etwa 120µm Dicke auf (Abb. 21).

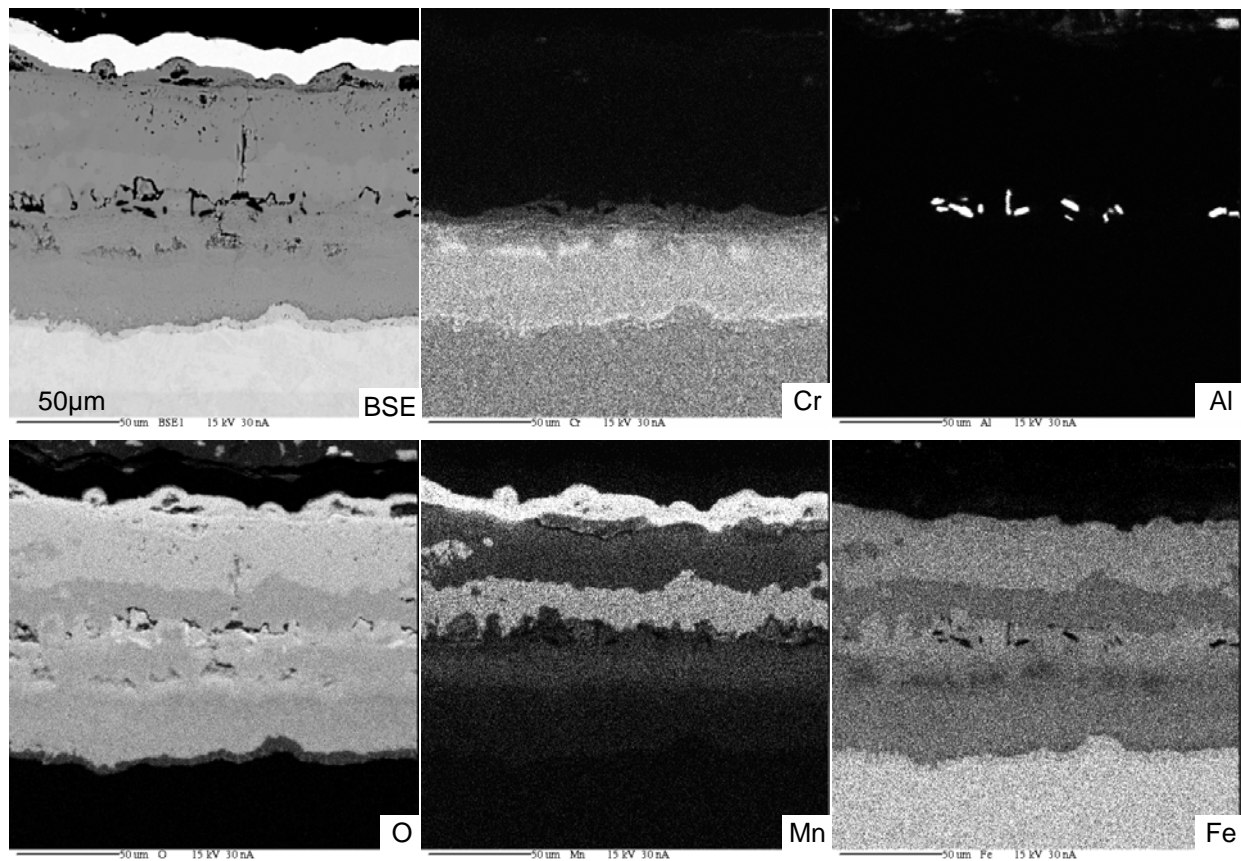


Abbildung 21: Querschliff und Elementverteilungsbilder des mit Mn diffundierten Werkstoffs NF616 nach Auslagerung in Luft mit 10% Wasserdampf, 650°C, 100h

In der Mitte dieser Schicht befindet sich eine Zone erhöhter Porosität mit stellenweise vorhandenen Aluminiumoxidpartikeln. Diese sind ein Indiz für die ursprüngliche Probenoberfläche, da sie aus dem Diffusionspulver stammen und während des Diffusionsvorgangs an der Schichtoberfläche eingeschlossen worden sind. Unterhalb dieser

Zone erstreckt sich ein Gebiet chromreicher Oxide bis zur Werkstoffrandzone. Mangan kann hier im oberen Bereich auf einer Tiefe von etwa 20µm in geringen Konzentrationen nachgewiesen werden. Eine deutliche Mangananreicherung ist jedoch erst oberhalb der porösen Zone auf einer Tiefe von ebenfalls etwa 20µm feststellbar, in diesem Bereich ist Chrom nicht mehr nachzuweisen. Dies bedeutet, dass Mangan anstatt der erwarteten Bildung von Chrom-Mangan-Oxidspinellen bevorzugt Verbindungen mit Eisen eingegangen ist, möglicherweise in Form von $MnFe_2O_4$ -Spinellen. Darüber befindet sich eine Zone mit Fe-reichen Oxiden bei deutlich verringertem Mn-Gehalt. Auffällig ist eine dünne durchgehende Schicht von reinem Mn-Oxid unmittelbar auf der Oberfläche der Probe. Vermutlich handelt es sich hier um Mn_2O_3 .

Offenbar ist die Aktivität von Mn bereits so hoch, dass die Bildung einer reinen Manganoxidschicht möglich wird. Für die Bildung von Cr-Mn-Spinelloxiden bzw. für die Anreicherung von Mn an der Metallrandzone muss die Mn-Aktivität vermutlich erniedrigt werden.

Einen Querschliff einer Probe des mit Mn diffusionsbehandelten Werkstoffs HCM12A zeigt Abbildung 22. Hier hat sich eine etwa 4µm dicke, fest haftende Oxidschicht ausgebildet.



Abbildung 22: Querschliff des mit Mn diffundierten Werkstoffs HCM12A nach Auslagerung in Luft mit 10% Wasserdampf, 650°C, 100h

An dieser Oxidschicht ist Eisen nicht beteiligt und sie zeigt somit die erhoffte Zusammensetzung aus Chrom und Mangan. Allerdings weisen die Elementverteilungsbilder in Abb. 23 darauf hin, dass außen wiederum reines Mn-Oxid vorliegt. Eine Chromanreicherung ist direkt an der Metallrandzone vorhanden, wobei es sich hier vermutlich um Cr-Mn-O-Spinelle handelt. Dieser Schichtaufbau könnte gemäß thermodynamischer Berechnungen jedoch durchaus das Potential haben, eine Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit zu bewirken, da flüchtige Spezies wie $CrO_2(OH)_2$ und weitere Cr-Hydroxide um mehrere Größenordnungen höhere Dampfdrücke aufweisen, als flüchtige Mn-Oxide bzw. Mn-Hydroxide. Dies bedeutet, dass die außen liegende Mn-Oxidschicht durch Abdampfungsprozesse praktisch nicht beeinflusst würde, während die innenliegenden Cr-reichen Phasen der Oxidschicht vor dem Zutritt der Wasserdampf-haltigen Atmosphäre geschützt wären.

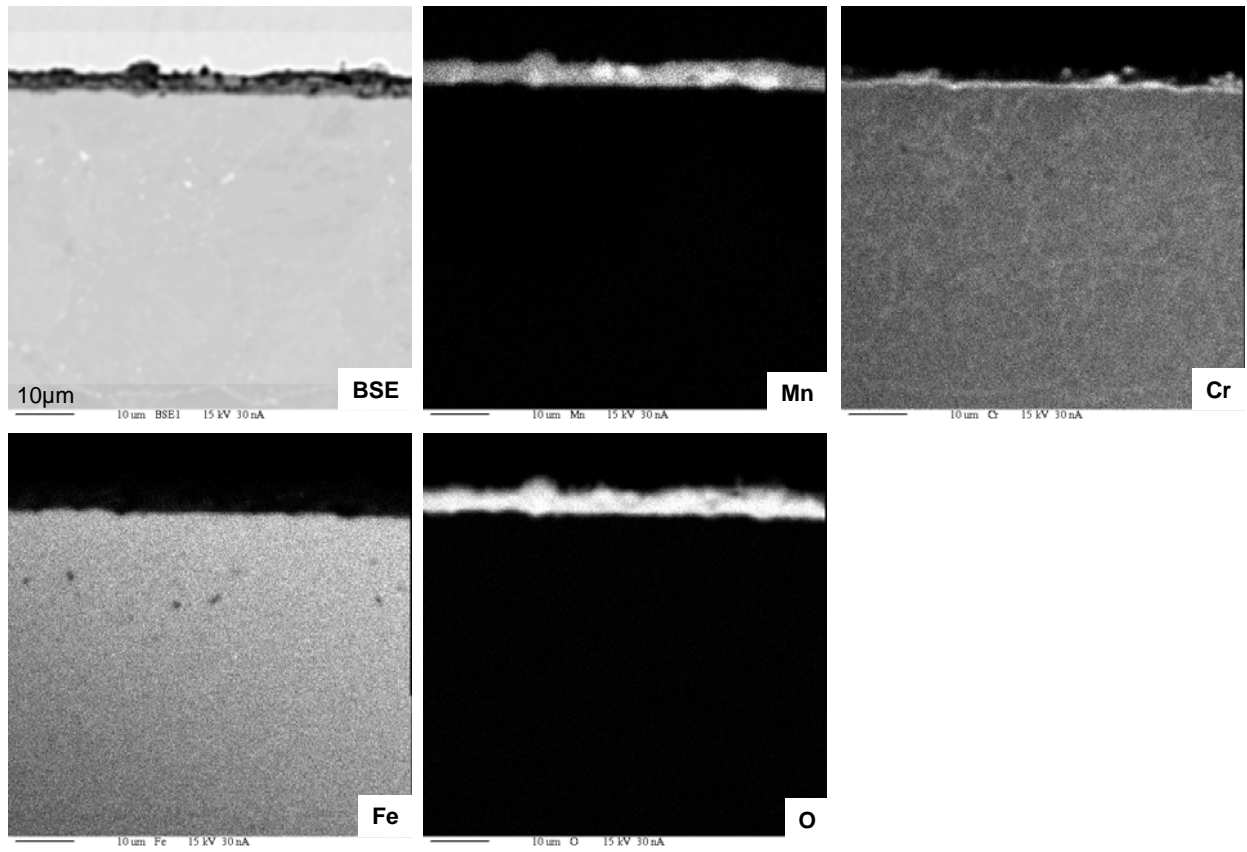


Abbildung 23: Elementverteilungsbilder des Werkstoffs HCM12A aus Abb. 22

Schlussfolgerungen

Die Untersuchungen haben ergeben, dass eine Eindiffusion von Mangan in die Oberflächenzone von Dampferzeugerstählen mit Hilfe eines Pulverpackprozesses technisch möglich ist. Aufgrund der überaus hohen Sensibilität des Prozesses gegenüber geringsten Restsauerstoffgehalten im System ist der apparative Aufwand hierfür jedoch erheblich. Demgegenüber ist bei der Eindiffusion von Aluminium über einen analogen Prozess eine deutlich höhere Toleranz gegenüber verbliebenem Sauerstoff zu verzeichnen.

Wie Korrosionsuntersuchungen zeigen, ist die Konzentration des eindiffundierten Mangans in der Randzone bislang zu hoch. Durch hohe Mangangehalte wird im äußeren Bereich des Werkstoffs vermutlich ein austenitisches Gitter stabilisiert und Chrom, das als Ferritstabilisator wirkt, in den Werkstoff zurückgedrängt. Unter Korrosionsbelastung führt einerseits die hohe Manganaktivität zur Ausbildung einer reinen Mn-Oxidschicht auf der Oberfläche, andererseits verhindert die geringe Cr-Konzentration im Randbereich die Bildung des erwünschten Cr-Mn-Oxidspinells zugunsten eines vergleichsweise schnell wachsenden Fe-Mn-Oxidspinells. Der Vergleich zwischen dem diffusionsbehandelten 9% Chromstahl mit höheren Mn-Gehalten und dem 12% Chromstahl mit geringeren Mn-Gehalten zeigt, dass die wesentliche Voraussetzung für einen wirksamen Korrosionsschutz nach wie vor ein ausreichend hoher Cr-Gehalt an der Werkstoffoberfläche ist. Folglich muss der Diffusionsprozess so gesteuert werden, dass der Chromgehalt an der Werkstoffoberfläche genügend hoch bleibt, damit anstatt der Fe-Mn-Oxidspinelle die erwünschten Cr-Mn-Oxidspinelle gebildet werden. Hierbei mag der geringere Chromgehalt der 9% Chromstähle problematisch sein, da mit der Möglichkeit gerechnet werden muss, dass die Bildung der Fe-Mn-Oxidspinelle thermodynamisch nicht vermieden werden kann. Hier könnte ggf. eine Kodiffusion von Chrom und Mangan hilfreich sein. Dieser Ansatz könnte im Rahmen eines weiteren Projekts verfolgt werden.

Danksagung

Dieses Projekt wurde aus den Mitteln des Bundesministeriums für Wirtschaft und Technologie über die Arbeitsgemeinschaft industrieller Forschungsvereinigungen "Otto von Guericke" e.V. unter AiF-Nr. 14489 BG gefördert, wofür die Autoren vielmals danken.

Literatur

- Aif, 2002 Abschlussbericht zum AiF-Vorhaben Nr. 11581N/1: Untersuchungen zur Lanzeitoxidationsbeständigkeit moderner 9% Cr-Stähle für den Hochtemperaturanlagen und -apparatebau
- Bar, 1973 Encyclopedia of Electrochemistry of the Elements, A. J. Bard (Ed.), Vol. 1, Kapitel I-6, Dekker, New York (1973)
- Det, 2001 F. Dettenwanger, M. Schorr, J. Ellrich, T. Weber, M. Schütze, The influence of Si, W and water vapour on the oxidation behaviour of 9% Cr steels, CORROSION2001, paper 01151, NACE, Houston, Tx., 2001

- Gon, 2002 J. Gong, G. Zangari, Electrodeposition and Characterization of Manganese Coatings, J. Electrochem. Soc., Vol. 149, C209-C217 (2002)
- Lan, 1983 H. Lange, Zur Beständigkeit von Chromoxid-Deckschichten in wasserdampfhaltigen Atmosphären bei hohen Temperaturen, Dissertation RWTH Aachen, Fakultät für Bergbau und Hüttenwesen, 1983
- Lee, 1993 A Thermodynamic Evaluation of the Cr-Mn and Fe-Cr-Mn Systems, Metall. Trans. A, 24A, Sept. 1993, 1919-1993
- Out, 2002 HSC Chemistry, Outokumpu Research Oy, Finland, 2002