

**Entwicklung eines Schutzschichtsystems zur  
Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von  
Dampferzeugerwerkstoffen in  
wasserdampfhaltigen  
Hochtemperaturatmosphären**

---

## Zusammenfassung

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 17205N war die Entwicklung eines Schutzschichtsystems zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von Dampferzeugerwerkstoffen in wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären.

Die ferritisch-martensitischen Stähle sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften und ihres Preisvorteils besser als Dampferzeugerwerkstoffe geeignet als die bisher eingesetzten austenitischen Stähle oder Nickelbasislegierungen. Allerdings führt der geringere Chromgehalt in diesen Stählen durch die Abdampfungseffekte flüchtiger Chromspezies zu einem schnellen Versagen der schützenden Oxidschicht und damit auch des Bauteils.

Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens dieser Stähle erfolgte im Projekt durch eine optimierte Pulverpackbeschichtung. Als Diffusionselemente wurden Mangan und Chrom gewählt. Beide Elemente bilden bei hohen Temperaturen in oxidierenden Atmosphären einen Chrom-Mangan-Spinell, der aus thermodynamischer Sicht eine hohe Stabilität in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweist. Es wurden aber auch reine Chrombeschichtungen untersucht, da ein hoher Chromgehalt in der Metallrandzone zu einer signifikanten Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beitragen kann, ohne die mechanischen Eigenschaften des Bauteils zu verändern.

Die Beschichtungsversuche mit Chrom und Mangan führten zu einer Anreicherung beider Elemente in der Metallrandzone. Durch verschiedene Verfahrensweisen wurden unterschiedliche Diffusionsschichten mit Variation der Menge der Elemente und deren Diffusionstiefe erzielt.

Eine ebenfalls neu entwickelte Alternative, um die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen, liegt in einer Anreicherung der Metallrandzone mit reinem Chrom. Das Pulverpackverfahren mit Chrom als Diffusionselement und Manganchlorid als Aktivator führten zu einer tiefen Chrom-angereicherten Zone mit einem reinen Chromkarbid auf der Oberfläche.

Die erfolgreich sehr stark verbesserte Oxidationsbeständigkeit wurde in verschiedenen wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären gezeigt. Alle Beschichtungen führten zu einer Verbesserung des Oxidationsverhaltens im Vergleich zu den unbeschichteten Werkstoffen. Vor allem die reinen Chrombeschichtungen mit dem großen Reservoir an Chrom in der Diffusionszone und der Karbidschicht auf der Oberfläche zeigten in allen untersuchten Atmosphären eine signifikante Verbesserung des Oxidationsverhaltens. Es bildete sich ein dünnes schützendes Chromoxid auf der Oberfläche, welches den Werkstoff vor weiterer Korrosion schützt. Diese Schicht kann die Abdampfung des Chrom-Oxihydroxids nicht verhindern, allerdings dienen einerseits der hohe Chromgehalt der Karbidschicht und die darunter liegende angereicherte Randzone als Reservoir für Chrom, andererseits ist die Kinetik der Oxidation des Chromkarbids sehr langsam, was den Verlust durch die Neubildung des Oxids ebenfalls signifikant vermindert. Ein Durchbruch der Schicht ist erst deutlich jenseits der maximal untersuchten Prüfdauer von 4000 h zu erwarten. Damit verlängert sich die Standzeit eines beschichteten Bauteils um Größenordnungen, was die Beschichtung u.a. für Kraftwerksanwendungen oder Chemieanlagen sehr interessant macht.

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

## Gegenüberstellung der Ergebnisse mit den Zielsetzungen des Antrags

Im durchgeführten Forschungsprojekt wurde die Herstellung einer leistungsfähigen Diffusionsbeschichtung zur Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit von ferritisch-martensitischen Stählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären in Kraftwerksanlagen angestrebt. Dazu wurden folgende Lösungsansätze verfolgt:

1. Entwicklung eines Diffusionsprozesses mit Hilfe des Pulverpackverfahrens mit Optimierung der Parameter (Grundwerkstoff, Pulverzusammensetzung, Temperatur, Zeit) gestützt durch thermodynamische Berechnungen und Untersuchung von Synergieeffekten.

**Ergebnis:** Die Werkstoffrandzone konnte mit Chrom bzw. mit Chrom und Mangan in ausreichender Menge angereichert werden. Der Einfluss der Legierungselemente des Grundwerkstoffs und Pulverzusammensetzung auf das Diffusionsverhalten von Chrom wurde untersucht.

2. Nachweis der verbesserten Schutzwirkung beschichteter Proben in verschiedenen wasserdampfhaltigen Atmosphären (Laborversuche bei 650°C für 3000 h in N<sub>2</sub>-3,5% O<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>O [Feuerseite] und Ar-50% H<sub>2</sub>O [Dampfseite]; industrielle Versuche in Sattedampf bei 700°C für 4000 h).

**Ergebnis:** Die Beschichtungen verbesserten das Oxidationsverhalten ferritisch-martensitischer Stähle signifikant. Vor allem die reine Chrom-Beschichtung besitzt das Potential, die Standzeit der Bauteile in industriellen Anlagen massiv zu erhöhen.

## Plan zum Ergebnistransfer in die Wirtschaft

Vorbemerkung:

Die beteiligten Partner, das DECHEMA-Forschungsinstitut und der projektbegleitende Ausschuss (PA), ermöglichten die erfolgreiche Durchführung des Projekts. Das DECHEMA-Forschungsinstitut leistete die Entwicklungsarbeit und die Vertreter der klein- und mittelständischen Unternehmen des Ausschusses brachten ihr Know-how mit ein. Der Nutzen der Forschungsergebnisse liegt primär in den Fachgebieten Werkstoffe und Materialien für die Energieversorgungstechnik. Im Speziellen werden Werkstoffhersteller und Apparatebauer im Bereich Anlagen für die Energieerzeugung als Hauptnutzer angesprochen. Die Anlagenbetreiber profitieren durch längere Standzeiten und besserer Effizienz der Anlagen.

### Transfermaßnahmen während und nach Ende des Projektes

		Ziel	Rahmen	Datum/ Zeitraum
während der Laufzeit	Maßnahme A: projektbegleitender Ausschuss	Vorstellung und ausführliche Diskussion der neuen, praxisbezogenen Forschungsergebnisse mit einheimischen klein- und mittelständischen Unternehmen; unmittelbare Weitergabe der Ergebnisse an die interessierten Industriepartner	1. Kick-off-Meeting: Vorstellung des Projektes und Diskussion der geplanten Arbeiten	13.10.2011
			2. Vorstellung der erzielten Ergebnisse und Diskussion über das weitere Vorgehen	24.04.2012 10.10.2012 10.04.2013
			3. Abschlusspräsentation und Diskussion aller erzielten Ergebnisse	26.09.2013
	Maßnahme B: Präsentation im Internet	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	während der Laufzeit des Forschungsvorhabens wird der aktuelle Projektstatus auf der Internetseite der Forschungsstelle DECHEMA-Forschungsinstitut präsentiert	fortlaufend
	Maßnahme C: Präsentation auf dem 1. Stiftungstag des DFI	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	Präsentation der aktuellen Ergebnisse auf dem 1. Stiftungstag der Forschungsstelle DECHEMA-Forschungsinstitut	13.12.2013

Maßnahme <b>D</b> . ACHEMA 2012	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Ausstellungsstand auf der ACHEMA 2012, Zielgruppe: Apparatebau	18.-22.06.2012
Maßnahme <b>E</b> : Weiterbildungskurse und Lehrveranstaltungen	Vorstellung der Ergebnisse für die allgemeine Öffentlichkeit	Umsetzung der Ergebnisse bei den im Hause der Forschungsstelle durchgeführten Weiterbildungskursen und Lehrveranstaltungen für Forschungs- und Industrieunternehmen	III. Quartal 2013
Maßnahme <b>F</b> : Arbeitskreise	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Veröffentlichung der Ergebnisse in den entsprechenden Arbeitskreisen der DECHEMA e.V., der GfKORR e.V., der DGO e.V.	II. Quartal 2012
Maßnahme <b>G</b> : Veröffentlichung	Diskussion und Transfer der Ergebnisse in die Wirtschaft	Posterpräsentationen (HTCPM 2012, Les Embiez; EFC Workshop: Beyond Single Oxidants, Frankfurt; Gordon Research Conference, High Temp. Corrosion 2013, New London)	20.-25.05.2012 19.-21.09.2012 21.-26.07.2013
		Vorträge auf Fachtagungen (NACE Corrosion 2012, Salt Lake City; MTI EuroTAC Meeting 2012, Frankfurt; ICMCTF 2013, San Diego; Gordon Research Seminar, High Temp. Corrosion 2013, New London; EUROCORR 2013, Estoril)	11.-15.03.2012 27.03.2012 28.04.- 03.05.2013 20.-21.07.2013 01.-05.09.2013
		Zeitschriftenbeiträge: D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic-Martensitic Steels via Pack Cementation Process Oxidation of Metals 79 (5-6) (2013) 589-599 D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze Ferritic-Martensitic Steels: Improvement of the	

			Oxidation Behavior in Steam Environments via Diffusion Coatings Surface and Coatings Technology, Volume 237, 2013, Pages 23-29	
nach Abschluss des Vorhabens	Maßnahme H: Zeitschriftenbeitrag	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Präsentation der Ergebnisse in Fachorganen und anwendungsbezogenen Zeitschriften (Materials and Corrosion oder Advanced Engineering Materials)	I. Quartal 2014
	Maßnahme I: Schlussbericht	Ergebnistransfer in die Wirtschaft und für die allgemeine Öffentlichkeit	Der Schlussbericht wird der interessierten Öffentlichkeit in gebundener Form sowie auf der Internet-Seite des DECHEMA-Forschungsinstituts zur Verfügung gestellt.	I. Quartal 2014
	Maßnahme J: Ausschüsse	Ergebnistransfer in die Wirtschaft	Bericht im GfKorr-Arbeitskreis: Korrosionsschutz bei erhöhten Temperaturen	15.01.2014

Aussagen zur voraussichtlichen industriellen Nutzung der Forschungsergebnisse nach Projektende:

Die Steigerung des Wirkungsgrades bei unverminderter Zuverlässigkeit und Betriebsicherheit von Anlagen der Energieerzeugung hat einen ständig steigenden Stellenwert. Dies ist eine wichtige Voraussetzung für eine Stromerzeugung zu konkurrenzfähigen Bedingungen unter Beachtung von Regelungen und Vorgaben zur Reduzierung von Schadstoff- und CO<sub>2</sub>-Emissionen. Vor diesem Hintergrund sind die Anforderungen an die eingesetzten Werkstoffe äußerst hoch, wobei neben der Kriechfestigkeit die Korrosionsbeständigkeit ein zentraler Faktor ist. Die Bedeutung der Reduzierung des korrosionsbedingten Werkstoffabtrags steigt mit der Erhöhung der Betriebstemperaturen überproportional, so dass optimierte Werkstofflösungen eine Voraussetzung für lange Anlagenstandzeiten sind.

Bei einer direkten Umsetzung der Forschungsergebnisse möglichst unmittelbar nach Projektende sind die mittelständisch strukturierten Unternehmen des Apparatebaus und die Hersteller von Werkstoffen mit Oberflächenmodifikation in der Lage verbesserte Anlagenkomponenten anzubieten, die den gestiegenen Anforderungen an die Korrosionsbeständigkeit gerecht werden können. Diese Unternehmen können durch die Umsetzung der Projektergebnisse einen technologischen Vorsprung gegenüber Konkurrenzunternehmen aus Niedriglohnländern erzielen, woraus eine Steigerung ihrer Leistungs- und Wettbewerbsfähigkeit resultiert.

Die Anlagenbetreiber profitieren nicht nur durch die Erhöhung der Standzeiten der beschichteten Bauteile, sondern auch durch eine Erhöhung der Effizienz. Die Wärmeübertragung der Dampferzeuger wird vor allem durch die Schichtdicken der Korrosionsschichten bestimmt. Die Chrom-Beschichtungen führen in allen untersuchten Atmosphären zu Oxidschichten, die sehr dünn sind (1 µm) und damit ein sehr gutes Wärmeübertragungsverhalten aufweisen.

# Inhaltsverzeichnis

1.	Anlass für das Forschungsvorhaben	1
2.	Kenntnisstand	3
2.1.	Oxidationsverhalten von Chrom-Stählen	3
2.2.	Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit	4
2.3.	Ergebnisse der ersten Projektphase	6
3.	Experimentelles	9
3.1.	Werkstoffe	9
3.2.	Vorbehandlung	10
3.3.	Randentkohlung	10
3.4.	Pulverpack-Beschichtung	10
3.5.	Hochtemperaturoxidationsversuche	11
3.6.	Nachuntersuchung	12
4.	Ergebnisse und Diskussion	13
4.1.	Randentkohlung	13
4.2.	Beschichtungsversuche	14
4.2.1.	Ko-Diffusionsversuche mit Chrom und Mangan	14
4.2.2.	Ko-Diffusion von Chrom, Mangan und einem starken Karbidbildner	15
4.2.3.	Zwei-Stufen Prozess: 1. Mangan, 2. Chrom	17
4.2.4.	Diffusionsversuche mit Chrom	19
4.2.5.	Zwei-Stufen Prozess: 1. Chrom, 2. Mangan	22
4.2.6.	Übersicht über die Beschichtungsversuche	23
4.3.	Hochtemperaturoxidationsversuche	25
4.3.1.	Dampfseite	25
4.3.2.	Sattdampf	29
4.3.3.	Feuerseite	31
4.3.4.	Übersicht über die Oxidationsversuche	35
4.3.5.	Oxidationsmechanismus Chrom-beschichteter Stähle	37
5.	Zusammenfassung	38
6.	Ausblick	40
7.	Literaturverzeichnis	41
8.	Veröffentlichungen	43
9.	Förderhinweis	45

## 1. Anlass für das Forschungsvorhaben

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 17205N war die Entwicklung eines Schutzschichtsystems zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von Dampferzeugerwerkstoffen in wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären.

Der in Deutschland produzierte Strom entsteht zu 60% in fossilen Kraftwerken, die Braunkohle, Steinkohle, Erdgas oder Erdöl als Brennstoff nutzen. Diese Kraftwerke werden in den kommenden Jahrzehnten eine zentrale Stellung bei der Stromversorgung einnehmen, nicht zuletzt wegen des vereinbarten mittelfristigen Ausstiegs aus der Kernenergie. Vor allem der Energieträger Kohle wird, trotz der mit seiner Nutzung verbundenen CO<sub>2</sub>-Emissionen, aus Gründen der Versorgungssicherheit und Wirtschaftlichkeit einen großen Anteil behalten. Hinzu kommen Biomasse-Verbrennungsanlagen, die bei ähnlichen Bedingungen arbeiten. Eine optimierte Prozessführung und höhere Parameter im Dampfturbinen-Prozess führen zu einer Steigerung der Effizienz. Dies ermöglicht den Betrieb von wirtschaftlicheren, umweltschonenden fossilen Kraftwerken [1]. Moderne Kraftwerke arbeiten mit überkritischen Dampfparametern mit Temperaturen von bis zu 650°C und höher sowie Drücken von 300 bar. Die Siemens AG hat durch Kombination einer Gasturbine mit einer Dampfturbine im Kraftwerk Irsching (Irsching 4) bei einer Leistung von 578 MW einen Wirkungsgrad von 60 % erreicht [2]. Die Erhöhung des Wirkungsgrades führt bei gleichbleibender Stromerzeugung zu einer Ressourcenschonung der fossilen Energieträger und zu einer Reduktion der CO<sub>2</sub>-Emission.

Die korrosiven Bedingungen, die durch die Vergasungs- und Verbrennungsprozesse in den Kraftwerken herrschen, führen zu besonderen Anforderungen an die eingesetzten, vorzugsweise metallischen Komponenten. Eine große Bedeutung im Hinblick auf die Korrosion erlangt der Wassergehalt in den Verbrennungsgasen. Bei der Verbrennung von Braunkohle oder Biomasse kann der Wassergehalt auf bis zu 15% und höher steigen. Insbesondere bei chromhaltigen Werkstoffen führt der Wasserdampf zu beschleunigtem Versagen der schützenden oxidischen Deckschicht, die sich durch Reaktion des Chroms aus dem Werkstoff mit der Atmosphäre im Wärmetauscher bildet [3;4].

Als geeignete Materialien erweisen sich austenitische Stähle sowie Nickel-Basiswerkstoffe. Als kostengünstige Alternative sind insbesondere für den Temperaturbereich zwischen 600°C und 700°C nach wie vor die warmfesten ferritisch-martensitischen Chromstähle von großem Interesse. Die Tabelle 1 gibt einen Überblick über die wichtigsten thermischen und mechanischen Eigenschaften der Werkstoffe im Vergleich.



Tabelle 1: Vergleich zwischen Nickelbasislegierung, austenitischen und ferritisch-martensitischen Stähle

Eigenschaft	Nickelbasis- legierung	austenitischer Stahl	ferritisch- martensitischer Stahl	Quelle
	2.4663 Alloy 617	1.4910	1.4903 P91	
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/Km] bei 20°C	13,4	13	26	[5;6]
Wärmeleitfähigkeit $\lambda$ [W/Km] bei 600°C	22,5	22	30	[7;8]
thermischer Ausdehnungskoeffizient $\alpha$ [ $10^{-6}K^{-1}$ ] bei 600°C	14,0	18,4	12,6	[9;10]
Zeitstandfestigkeit $R_m/10^5h$ [N/mm <sup>2</sup> ] bei 600°C	190	141	90	[11;12]
Legierungszuschlag Rohblock [€/t]	5680	2950	665	[13;14]

Die 9% Cr-Stähle besitzen eine deutlich höhere Wärmeleitfähigkeit als die austenitischen Stähle oder Nickelbasislegierungen und weisen somit ein besseres Wärmeübertragungsverhalten im entsprechenden Temperaturbereich auf. Der thermische Ausdehnungskoeffizient ist bei dem ferritisch-martensitischen Stahl P91 im Temperaturbereich um 600°C am kleinsten. Die gute Wärmeleitfähigkeit und der geringere thermische Ausdehnungskoeffizient führen zu verminderter thermischer Beanspruchung bei Dampferzeugerrohren und steigern somit den Widerstand gegenüber thermischer Ermüdung. Bezogen auf den Anlagenbetrieb sind die Wärme- und Abkühlraten während der Anfahr- und Abfahrvorgänge und die Lastangleichungen weniger kritisch [15-17]. Ein weiterer Vorteil der 9% Cr-Stähle ist der günstigere Preis im Vergleich zu austenitischen Stählen und Nickelbasislegierungen.

Bezüglich der Oxidationsbeständigkeit lassen diese Stähle in trockener Umgebung lange Standzeiten erwarten. Kritisch erweisen sie sich bezüglich der Korrosionsbeständigkeit bei höheren Wasserdampfgehalten in der Verbrennungsatmosphäre der Feuerseite oder direkt auf der Dampfseite. Das Ziel des Vorhabens war daher die Entwicklung geeigneter Schutzschichten zur Verbesserung der Korrosionsbeständigkeit in wasserdampfhaltigen Umgebungen. Dies erfolgte durch Anreicherung von Legierungselementen in der Werkstoffrandzone über eine Diffusionsbehandlung.

## 2. Kenntnisstand

### 2.1. Oxidationsverhalten von Chrom-Stählen

Die Korrosionsbeständigkeit von Chrom enthaltenden Stählen in sauerstoffhaltigen Atmosphären beruht auf der Bildung einer Chrom-reichen Oxidschicht auf der Oberfläche des Werkstoffs. Diese dünne Schicht schützt die darunter liegenden Bereiche vor einem weiteren Angriff. Das für die Oxidschicht benötigte Chrom diffundiert entlang der Korngrenzen und führt zu einer Verringerung des Chromgehalts in der Metallrandzone. In einer Arbeit von Vossen et al. [18] wurde nachgewiesen, dass ein bestimmter Chromgehalt im Stahl nötig ist, damit sich diese dünne schützende Cr-reiche Oxidschicht bildet. Für einen ferritisch-martensitischen Stahl, z.B. den P91, liegt der kritische Chromgehalt bei ca. 7 Gew.% [18]. Sinkt der Chromgehalt in der Metallrandzone unter diesen Wert, verändert sich das Oxidationsverhalten grundlegend. Die Bildung von schnell wachsenden nicht schützenden Eisen-reichen Oxidschichten setzt ein, und im weiteren Verlauf kommt es zu einem Abplatzen der Schicht. Dieser Effekt wird in der Literatur als „breakaway“-Oxidation bezeichnet und wird vor allem dann ausgelöst, wenn die Oxidschicht durch mechanische Belastung beschädigt wird.

Untersuchungen [3;19-22] haben gezeigt, dass der „breakaway“-Effekt in wasserdampfhaltigen Atmosphären früher als in trockener Luft und ohne zusätzliche mechanische Beanspruchung auftritt.

In Abbildung 1 ist die Massenänderung bezogen auf die Grundfläche gegen die Zeit in h aufgetragen. Eine Probe aus dem Stahl P91 wurde bei 650°C in verschiedenen Atmosphären untersucht. In trockener Luft ist auch bei einer Oxidationszeit von 10.000 h keine signifikante Massenänderung nachweisbar. Zu Beginn hat sich eine dünne Chrom-Oxidschicht gebildet, die dann vor weiterer Oxidation schützt.

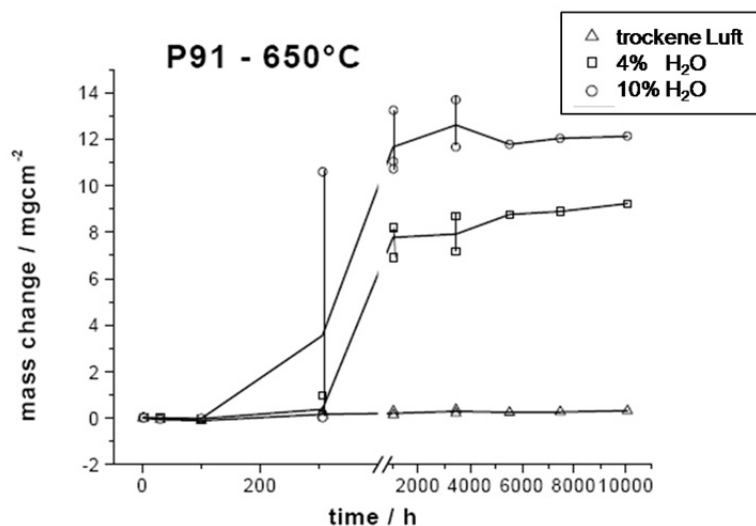


Abbildung 1: Massenänderung als Funktion der Zeit des Stahls P91 bei 650°C [3]

Bei Zugabe von 4% Wasserdampf in die synthetische Luft kommt es schon nach geringen Auslagerungszeiten von ca. 1000 h zu einem starken Oxidschichtwachstum. Durch eine weitere Erhöhung des Wassergehalts auf 10% verkürzt sich die Zeit bis zur „breakaway“-Oxidation weiter, Abbildung 1.

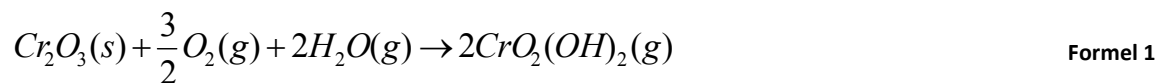
Um erklären zu können, warum sich das Oxidationsverhalten von Chromstählen durch Zugabe von Wasserdampf in die Atmosphäre verschlechtert, wurden Berechnungen mit Hilfe der CHEMSAGE-Software [20] durchgeführt (siehe Tabelle 2). Unter diesen Bedingungen gibt es eine Chrom-Sauerstoff-Wasserstoff-Verbindung  $\text{CrH}_2\text{O}_4$ , die einen Partialdruck über  $10^{-9}$  bar aufweist. Liegt der Partialdruck einer Komponente über diesem kritischen Wert, kann ein messbares Abdampfen der Spezies aus der Werkstoffoberfläche stattfinden [23].

**Tabelle 2: berechnete Partialdrücke für verschiedene Komponenten [20]**

Komponente	Partialdruck [bar]
$\text{N}_2$	$7,2 \cdot 10^{-1}$
$\text{O}_2$	$1,8 \cdot 10^{-1}$
$\text{H}_2\text{O}$	$9,2 \cdot 10^{-2}$
NO	$1,1 \cdot 10^{-5}$
HO	$2,1 \cdot 10^{-8}$
$\text{CrH}_2\text{O}_4$	$1,1 \cdot 10^{-9}$
$\text{HO}_2$	$3,0 \cdot 10^{-10}$
$\text{CrO}_3$	$9,8 \cdot 10^{-12}$
O	$5,2 \cdot 10^{-12}$
$\text{H}_2$	$1,6 \cdot 10^{-12}$

feste Phasen: Cr, Si,  $\text{Cr}_2\text{O}_3$   
 Atmosphäre: Luft mit 10%  $\text{H}_2\text{O}$   
 Parameter:  $T=650^\circ\text{C}$ ,  $p=1$  bar

Die Bildung der flüchtigen Phase läuft über die folgende Reaktion ab.



Das Chromoxid der schützenden Oxidschicht reagiert mit dem Sauerstoff und dem Wasser aus der Atmosphäre und bildet ein flüchtiges Chrom-Oxihydroxid. Um die schützende Oxidschicht zu erhalten, kommt es zu einer erhöhten Auswärtsdiffusion des Chroms und damit zu einer weiteren Verarmung der Werkstoffrandzone der Legierung an Cr.

Bei Stählen mit geringen Chromgehalten, wie dem P91, wird auf diese Weise die kritische Grenze für den Chromgehalt sehr schnell unterschritten, und es kommt zur Bildung der nicht schützenden Eisenreichen Oxide und der sogenannten „breakaway“-Oxidation (siehe Abbildung 1).

## 2.2. Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit

Eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit kann durch verschiedene Möglichkeiten erreicht werden. Bei Beschichtungen ist zu beachten, dass die mechanischen Eigenschaften des Substrats nicht signifikant verändert werden und die Schicht eine gute Haftung sowie ein hohes Reservoir an

schützenden Elementen besitzt, so dass sich im Falle einer Beschädigung der schützenden Phase eine neue Oxidschicht bilden kann. Dies kann durch Anreicherung von Legierungselementen in der Werkstoffrandzone über eine Diffusionsbehandlung erfolgen. Bereits erprobte und erfolgreich eingesetzte Schutzschichten basieren vor allem bei Nickelbasislegierungen auf der Anreicherung von Aluminium in der Oberfläche. Dieses Verfahren kann bei ferritisch-martensitischen Dampferzeugerwerkstoffen sein Potential nicht voll entfalten, da die Eisen-Aluminide alle einen deutlich höheren thermischen Ausdehnungskoeffizienten als die ferritisch-martensitischen Stähle besitzen [24]. Sie neigen daher sehr stark zur Rissbildung in der Diffusionsschicht [25]. Zudem kann sich aufgrund der niedrigen Einsatztemperaturen und damit der langsameren Diffusion keine reine Aluminiumoxidschicht in einer stabilen Kristallmodifikation bilden [26].

Um der Chrom-Abdampfung zu begegnen, wurden daher zwei andere Wege verfolgt, um die „breakaway“-Oxidation zu längeren Bauteilstandzeiten zu verschieben. Der erste ist eine Anreicherung der Werkstoffrandzone mit Chrom, dadurch wird die Bildung der flüchtigen Phase nicht verhindert, jedoch die Zeitdauer erhöht bis die kritischen Grenze von 7 Gew.% [18] erreicht wird, so dass die Bildung des nicht schützenden Eisenoxids erst nach sehr viel längeren Expositionszeiten stattfindet.

Ein positiver Effekt wird bei Deckschichtbildnern mit Chrom-reichen Oxiden wie den ferritisch-martensitischen Cr-Stählen auch durch eine Anreicherung von Mangan erwartet. Hierzu wurden thermodynamische Rechnungen mit der Software FactSage5.1 [27] durchgeführt. Die Berechnungen wurden mit synthetischer Luft sowie einer Sauerstoff-reduzierten Atmosphäre jeweils mit 10% H<sub>2</sub>O bei einem Druck von 1 bar durchgeführt. Die Ergebnisse sind in Abbildung 2 dargestellt. Die Kurven zeigen den Verlauf des Dampfdruckes des Chrom-Oxidhydroxids mit steigender Temperatur in Abhängigkeit von einer vorgegebenen festen Phase (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Quadrate, MnCr<sub>2</sub>O<sub>4</sub>-Dreiecke) sowie von der Sauerstoffkonzentration (20% O<sub>2</sub>-braun, 3,5% O<sub>2</sub>-gelb).

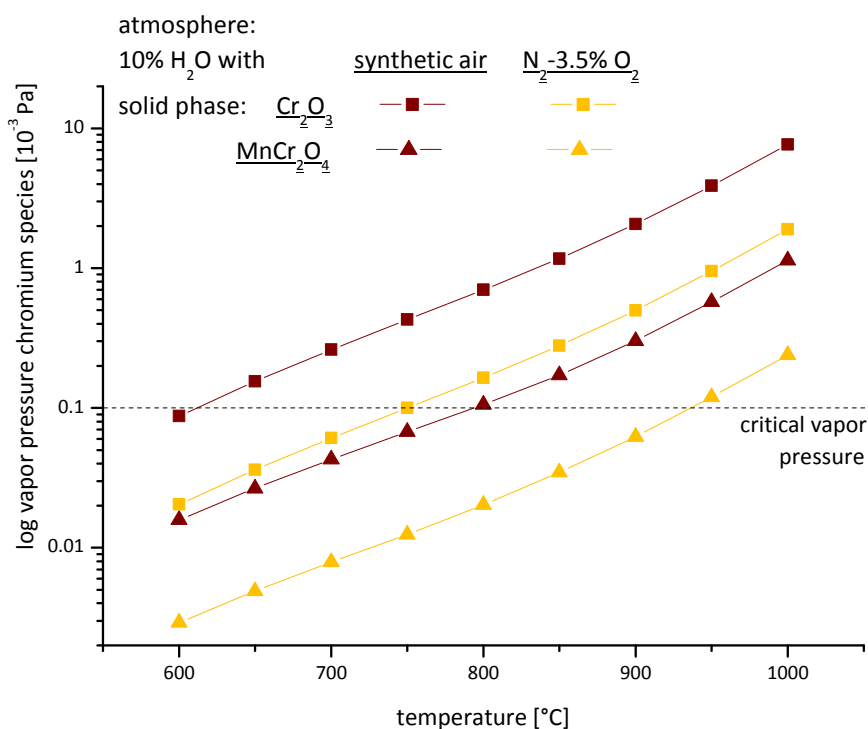


Abbildung 2: Dampfdruckkurve von CrO<sub>2</sub>(OH)<sub>2</sub> in Abhängigkeit von der Temperatur, der festen Phase und dem Sauerstoff-Gehalt [27]

Die Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks in der Atmosphäre (gelbe Kurven) verringert den Dampfdruck des Chrom-Oxihydroxids. Auch über dem thermodynamisch stabileren Chrom-Mangan-Spinell (Dreiecke) ist der Partialdruck der flüchtigen Phase bei gleichbleibender Temperatur niedriger als über dem reinen Chromoxid. Dadurch wird der kritische Dampfdruck von  $10^{-9}$  bar, der üblicherweise als kritisch für den Beginn einer messbaren Abdampfung von flüchtigen Spezies aus der Oberfläche fester Werkstoffe betrachtet [23] wird, erst bei ca. 800°C erreicht. Diese Berechnungen beinhalten nur die thermodynamische Seite einer Reaktion. In der Praxis spielt allerdings auch die Kinetik eine wichtige Rolle, das heißt wie schnell etwas reagiert bzw. diffundiert. Dieser Faktor muss in experimentellen Versuchen in wasserdampfhaltigen Atmosphären betrachtet werden.

### ***2.3. Ergebnisse der ersten Projektphase***

In der ersten Projektphase (IGF-Projekt mit der Vorhaben-Nr. 16125N) wurden Mangan und/ oder Chrom als Diffusionselement untersucht, die während der Oxidation den Spinell bilden sollen. Dazu wurden verschiedene Verfahren eingesetzt, das Sputterverfahren, die galvanische Abscheidung und das Pulverpackverfahren, welches auch in der zweiten Projektphase (IGF-Projekt mit der Vorhaben-Nr. 17205N) eingesetzt wurde.

Das Sputterverfahren, eine klassische physikalische Gasphasenabscheidung, hat den Vorteil, dass keine unerwünschten Reaktionen während der Beschichtung auftreten, da nur die gewünschten Elemente an die Substratoberfläche gelangen können. Allerdings zeigt sich, dass bei diesem Beschichtungsprozess die Oberflächenbeschaffenheit der zu beschichteten Bauteile von entscheidender Bedeutung ist. Kleinste Unebenheiten oder Verschmutzungen verringern das Haftvermögen der Schicht. Im anschließenden Diffusionsprozess muss eine sauerstofffreie Atmosphäre gewährleistet sein, sonst kommt es zur sofortigen Oxidation des Chroms an der Oberfläche.

Die ersten Oxidationsversuche mit beschichteten Proben haben das Potential einer Mangan-Chrom-Beschichtung, die über die physikalische Gasphasenabscheidung aufgebracht wurde, gezeigt. In Abbildung 3 sind die Ergebnisse nach der Untersuchung in einer simulierten Verbrennungsatmosphäre ( $N_2$ -1%  $O_2$ -10%  $H_2O$ ) bei 650°C nach 800 h dargestellt. Die unbeschichtete Seite ist von einer dicken zweiteiligen Oxidschicht bedeckt. Außen befindet sich das reine Eisenoxid, und darunter hat sich eine Fe-Cr-Mischoxidschicht gebildet. Dies ist der typische Schichtaufbau im „breakaway“-Oxidationsstadium. Der Chromgehalt unterhalb der Schicht ist stark vermindert. Die gesamte Oxidschicht ist nach 800 h ca. 50 µm dick, allerdings haben sich von dieser Seite der Probe im Verlauf des Versuchs schon große Abplatzungen gelöst. Die beschichtete Seite zeigt ein signifikant besseres Verhalten. Eine dünne (2-3 µm) Oxidschicht, die aus Chrom, Mangan und Eisen besteht, hat sich auf der Oberfläche gebildet. Ob diese Beschichtung einen Einfluss auf die Abdampfung der  $CrO_2(OH)_2$ -Phase hat, ist mit diesem Versuch nicht nachweisbar. Unterhalb der Schicht ist jedoch keine Chromverarmung nachweisbar, so dass auch für längere Zeiten eine schützende Oxidschicht gebildet und die Standzeit eines beschichteten Bauteils verlängert werden kann.

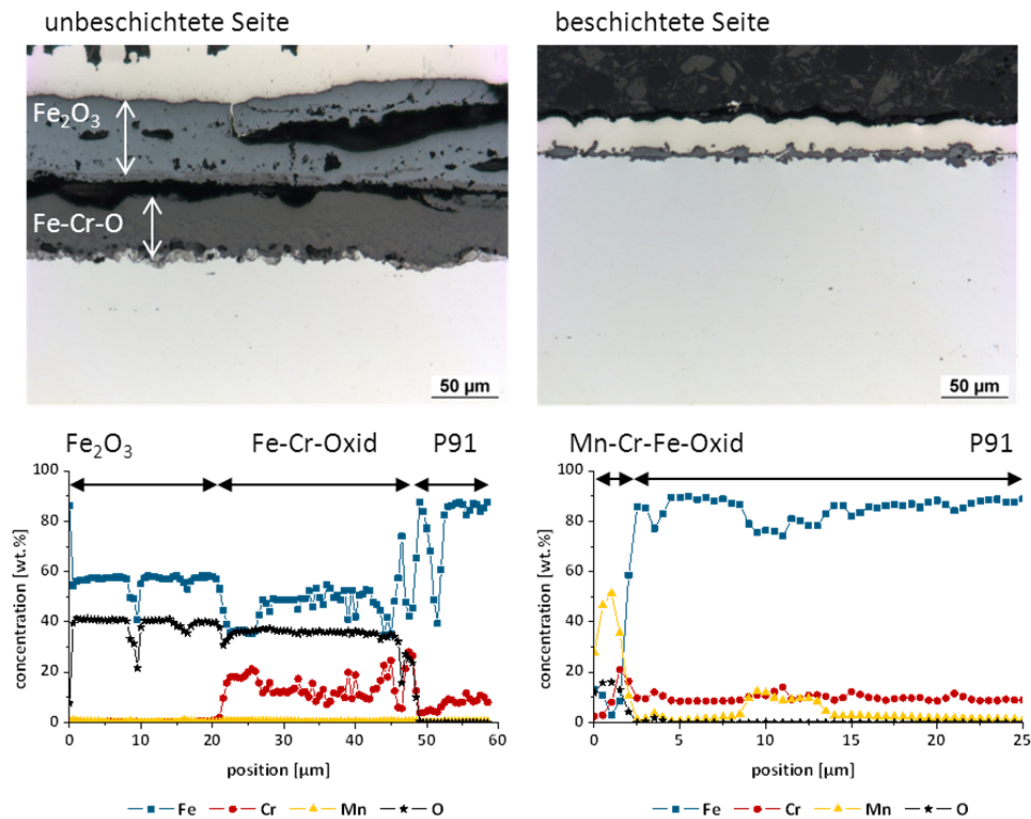
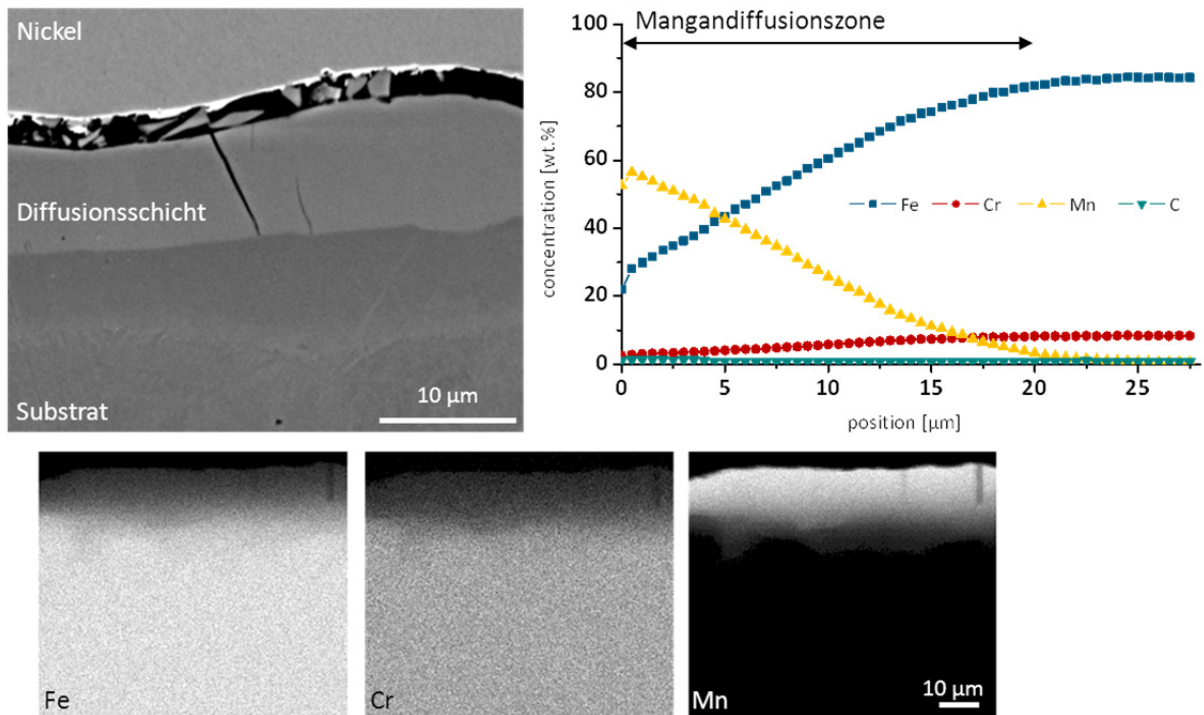


Abbildung 3: Vergleich zwischen unbeschichteter und beschichteter Probenseite (Sputtertechnik), oben: Lichtmikroskop, unten: Konzentrationsverlauf (Werkstoff: P91; Mn + Cr; Diffusion: 1000°C, 5 h, Oxidation:  $N_2-1\%O_2-10\%H_2O$ , 650°C, 800 h)

Die Beschichtungsversuche mit Hilfe der galvanischen Abscheidung führten nach Optimierung der Beschichtungsparameter ebenfalls zu einer homogenen Mangandiffusion. Allerdings wird durch die notwendige Zugabe von Sulfaten Schwefel in die Schicht eingebaut, so dass keine optimale Oxidationsbeständigkeit vorliegt. Daher wurde diese Beschichtungsmethode nicht weiter untersucht. Die großtechnische Umsetzung der Sputtertechnik und der galvanischen Abscheidung für die Beschichtung von Dampferzeugerrohren ist allerdings sehr schwierig zu bewältigen. Diese Versuche dienen als Grundlagenversuche zum Diffusions- und Oxidationsverhalten der ferritisch-martensitischen Stähle.

Als drittes Beschichtungsverfahren wurde im Vorgängerprojekt die Pulverpack-Beschichtung angewendet. Der große Vorteil ist, dass die Beschichtung und die Diffusion des gewünschten Elements in einem Prozessschritt ablaufen. Mit dem Verfahren konnten gleichmäßige Diffusionsschichten in den Stählen erzeugt werden. Nachgewiesen wurde, dass es trotz des Chlors in der Beschichtungsatmosphäre zu keinem korrosiven Angriff kommt. Ein Beispiel der reinen Manganbeschichtung mittels Pulverpackverfahren ist in Abbildung 4 dargestellt. Die Diffusionsschichtdicke direkt nach der Beschichtung liegt bei 15-18 µm und enthält bis zu 65 Gew.% Mangan. Die Schicht ist homogen über die Oberfläche verteilt, allerdings teilweise mit Rissen durchzogen. Diese entstehen aufgrund der unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten der gebildeten Schicht mit dem hohen Mangangehalt von 70% und des Grundwerkstoffs. In der Diffusionszone ist der Gehalt an Eisen und vor allem Chrom sehr gering, was gut im Konzentrationsverlauf und in den Elementverteilungsbildern erkennbar ist.



**Abbildung 4: Mangan beschichteter P91 (Pulverpackverfahren), oben: BSE-REM-Aufnahme, Konzentrationsverlauf, unten: Elementverteilungsbilder (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% MnCl<sub>2</sub>, T=1000°C, t=5 h, Ar/ 5% H<sub>2</sub>)**

Das Oxidationsverhalten einer reinen Mangan-Beschichtung ist nicht optimal, da der Chromgehalt in der Diffusionsschicht zu gering ist und damit kein Chrom-Mangan-Spinell gebildet werden kann. Allerdings verlangsamt das gebildete schnell wachsende Manganoxid auf der Oberfläche die Verarmung von Chrom im darunterliegenden Grundwerkstoff.

Die Untersuchungen haben gezeigt, dass die hergestellte Diffusionsschicht entweder aus Chrom und Mangan bestehen muss, um den Spinell während der Oxidation bilden zu können, oder dass eine signifikante Anreicherung mit Chrom in der Werkstoffrandzone erfolgen muss, um die Standzeit eines Bauteils zu verlängern. Beide Möglichkeiten wurden eingehend in der zweiten Projektphase mit der Vorhaben-Nr. 17205N (vorliegender Abschlussbericht) untersucht.

### 3. Experimentelles

Eine Übersicht über die verschiedenen Arbeitsschritte gibt Abbildung 5.

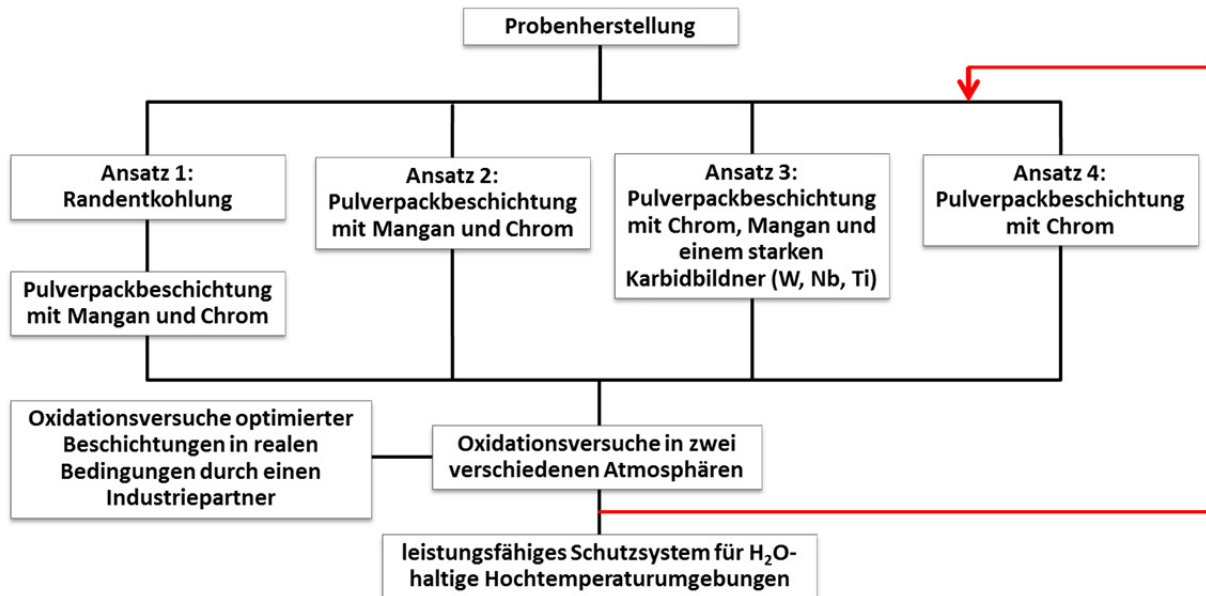


Abbildung 5: Arbeitsdiagramm des Forschungsprojekts

#### 3.1. Werkstoffe

In diesem Projekt wurden drei unterschiedliche Werkstoffe untersucht. Die chemischen Zusammensetzungen der einzelnen Stähle sind in Tabelle 3 aufgelistet. Hervorzuheben ist, dass der Stahl VM12 bis zu 12% Chrom enthält und gleichzeitig einen erhöhten Kobalt-Gehalt besitzt. Der Stahl P91 ist der einzige, der kein Wolfram besitzt, dafür aber einen höheren Molybdän-Gehalt.

Tabelle 3: chemische Zusammensetzung der untersuchten Stähle

	P91	P92	VM12
Cr	7,9-9,6	8,5-9,5	11,0-12,0
Ni	<=0,43	0-0,4	0,1-0,4
Mo	0,8-1,1	0,3-0,6	0,2-0,4
W	0	1,5-2,0	1,3-1,7
Si	0,18-0,56	0,04	0,4-0,6
Mn	0,25-0,6	0,3-0,6	0,54-0,63
Co	0,01		1,4-1,8
C	0,06-0,15	0,07-0,13	0,1-0,14
V			0,2-0,3
DIN-Bezeichnung	1.4903		1.4915
	X10CrMoVNb91		X12CrCoWMoVNb12-2-2



### **3.2. Vorbehandlung**

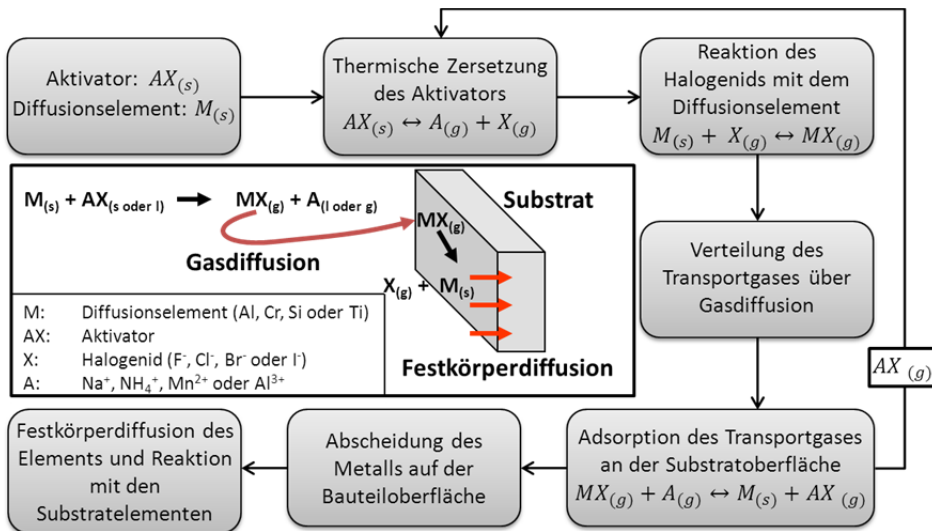
Die Werkstoffe P91 und P92 wurden zu Proben mit den Maßen 20 x 10 x 3 mm<sup>3</sup> verarbeitet. Da es den Werkstoff VM12 nur als Rohr gibt, wurden zur Probenherstellung Abschnitte aus dem Rohr geschnitten. Für die Beschichtungs- und Oxidationsversuche wurden die Proben nach ISO 21608: „Corrosion of metals and alloys — Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials“ vorbereitet [28]. Dieser Prozess mit den Schritten Schleifen oder Sandstrahlen und der Reinigung der Proben im Ultraschallbad mit Ethanol führt nicht nur zu einer fett- und schmutzfreien Oberfläche, sondern auch zu einer Aktivierung der Oberfläche, da die Oxidschichten, die sich möglicherweise gebildet haben, entfernt werden. Die Massen und Flächen der Proben wurden bestimmt, um Veränderungen durch die Beschichtung bzw. durch die Oxidation nachweisen zu können.

### **3.3. Randentkohlung**

Die Randentkohlung ist eine thermochemische diffusionsgesteuerte Behandlung zur Entfernung des Kohlenstoffs beim Erwärmen im entsprechenden Medium. Das Ziel besteht darin, den Kohlenstoffgehalt in der Randzone bis in eine Tiefe von 100-200 µm stark abzusenken, um eine tiefere Eindiffusion von Chrom und von anderen starken Karbidbildner zu ermöglichen. Die Entkohlung der ferritisch-martensitischen Stähle muss in einer reduzierenden Atmosphäre bei Temperaturen von 800 - 1000°C durchgeführt werden, da es sonst zur Oxidation der Oberfläche kommen kann und somit keine Diffusionsbeschichtung möglich wäre. Aus der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten bekannt. Fast et al. haben die Entkohlung von Eisen-Silizium-Legierungen mit Wasserstoff untersucht [29]. Am besten eignet sich nach dieser Untersuchung mit Wasserdampf (1-2%) angefeuchteter Wasserstoff, um den Kohlenstoff in der Randzone zu verringern. Der verringerte Kohlenstoff-Gehalt in der Randzone soll die Bildung von Karbiden im anschließenden Diffusionsprozess verhindern.

### **3.4. Pulverpack-Beschichtung**

Die Pulverpackbeschichtung gehört zu den chemischen Gasphasenabscheidungen. Der Prozess wird in einer inerten Gasatmosphäre (Ar/ 5% H<sub>2</sub>) durchgeführt. Die Pulverpackmischung besteht aus einer inerten Füllsubstanz, in diesem Fall Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, einem Aktivator und den Substanzen, die eindiffundieren sollen, z.B. Mangan oder Chrom oder eine Kombination aus beiden Substanzen (siehe Abbildung 6).



**Abbildung 6: Prinzip des Pulverpackverfahrens**

Das Metall zur Beschichtung der Probe wird durch den thermisch zersetzten Aktivator in eine flüchtige intermediäre Verbindung gebracht, in diesem Fall in sein Halogenid, und so durch die inerte Füllsubstanz über Gasdiffusion zur Probenoberfläche transportiert. Dort dissoziiert das Halogenid in die Beschichtungssubstanz und das Halogen-Anion. Das Anion rekombiniert mit metallischen Elementen aus dem Pulver, und so kann die Reaktion erneut ablaufen. Die Beschichtungssubstanz wechselwirkt mit der Probenoberfläche, wird adsorbiert und diffundiert in die Metallrandzone über Festkörperdiffusion ein.

Die nötige Temperatur für den Diffusionsprozess variiert je nach gewünschtem Effekt. Manche Elemente diffundieren bereits bei verhältnismäßig niedrigen Temperaturen, z.B. Aluminium, andere, wie z.B. Mangan, benötigen höhere Temperaturen (1000-1050°C) zur Einwärtsdiffusion in Stahl. Die Anpassung der Pulverpackparameter Zeit, Temperatur und Pulverpackmischung ermöglicht eine genaue Einstellung der Diffusionsschichten.

Eine andere Möglichkeit, die Chromkarbidbildung im Laufe des Beschichtungsvorgangs zu verhindern, ist das gleichzeitige Einbringen eines stärkeren Karbidbildners als Chrom. Als starke Karbidbildner kommen beispielsweise Niob, Titan oder Wolfram in Frage [30]. Aus stöchiometrischer Sicht sind die oben genannten Metalle ebenfalls vorteilhafter als Chrom, da sie Karbide in Form von MeC bilden. Chrom bildet dagegen vorzugsweise die Formen  $Me_{23}C_6$  und  $Me_7C_3$ . Das bedeutet, um die gleiche Menge Kohlenstoff fest zu binden, werden von W, Nb oder Ti deutlich geringere Mengen benötigt.

### 3.5. Hochtemperaturoxidationsversuche

Um die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit nachzuweisen, wurden Hochtemperaturoxidationsversuche bei 650°C in zwei verschiedenen Atmosphären mit unbeschichteten und beschichteten Proben durchgeführt. Eine Atmosphäre ist Stickstoff mit 3,5% Sauerstoff und 10% Wasser, welches die Feuerseite des Dampferzeugers vereinfacht widerspiegelt, und die andere ist Argon mit 50% Wasser. Diese Gasatmosphäre führt bei den ferritisch-martensitischen Stählen zu ähnlichen Korrosionsraten, wie bei einer reinen Wasserdampfkorrosion [31].

Der schematische Versuchsaufbau ist in Abbildung 7 dargestellt. Die Gase werden über Durchflussmesser reguliert und in einem Doppelwandgefäß, welches über einen Thermostat temperiert ist, mit der benötigten Wassermenge beaufschlagt. Im Ofen hängt jede Probe in einem eigenen Tiegel. Dies ermöglicht die Auswertung der Brutto- und Nettomassen. Das Abgas wird vom Wasser befreit und anschließend nach außen geleitet.

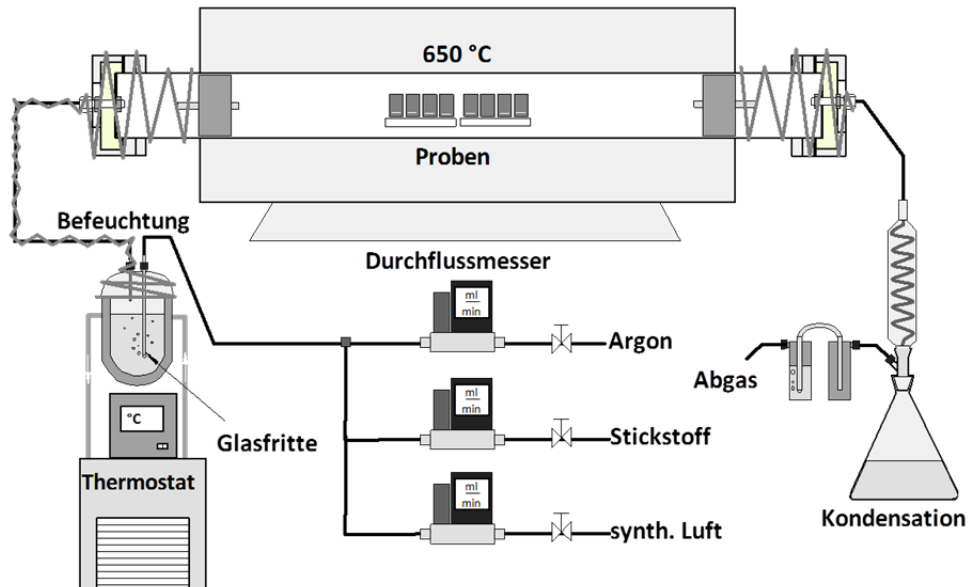


Abbildung 7: schematischer Versuchsaufbau

Im Verlauf des Projekts hat sich die Möglichkeit ergeben, beschichtete Proben bei einem der Industriepartner, der Firma Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH in Duisburg, zu untersuchen. Die Versuche wurden bei 700 °C in Satttdampf bei 1 bar für 4000 h Laufzeit durchgeführt. Die genaue Anordnung und Durchführung unterliegen der Vertraulichkeit und sind nicht näher bekannt.

### 3.6. Nachuntersuchung

Als erster Schritt der Nachuntersuchungen wurden die Proben mit der Röntgenbeugung (XRD) hinsichtlich der vorhandenen Phasen untersucht. Die XRD-Messungen wurden mit dem D8 Gerät der Firma Bruker mit einer Kupfer-Kathode und dem Lynxeye-Halbleiter Detektor durchgeführt.

Die metallographische Untersuchung besteht aus Aufnahmen mit der Stereolupe, Lichtmikroskopie (LM), Rasterelektronenmikroskopie (REM) und Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (ESMA).

Die Aufnahmen mit der Stereolupe (Fa. Leica MZ16A) ermöglichen einen optischen Vergleich der Oberflächen zwischen verschiedenen Grundwerkstoffen und verschiedenen Beschichtungsparametern. Durch die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Fa. Leica DM6000M) lassen sich Rückschlüsse auf die Schichtdicke und den -aufbau ziehen. Das Rasterelektronenmikroskop (Philips XL40) mit dem BSE-Detektor (Back Scattered Electrons; Rückstreuielektronen) erzeugt Materialkontrastbilder und ermöglicht Rückschlüsse auf die Verteilung verschiedener Elemente im Bild. Mit der Elektronenstrahlmikrosonden-Analyse (JEOL JXA-8100) lassen sich Elementverteilungsbilder und Konzentrationsverläufe über eine WDX-Analyse (wellenlängendispersive Analyse) erstellen.

## 4. Ergebnisse und Diskussion

### 4.1. Randentkohlung

Die Randentkohlung dient der Kohlenstoffentfernung aus der Werkstoffrandzone, um während der Beschichtung die Karbidbildung zu vermeiden. Die Ergebnisse der verschiedenen Versuche sind in Abbildung 8 dargestellt. Die beiden ersten Versuche wurden in reinem Wasserstoff bei verschiedenen Temperaturen, 900 und 1000°C, für zwei verschiedene Zeiten, 4 und 24 h, durchgeführt. Für den ersten Versuch zeigt sich im Randbereich eine Veränderung der Mikrostruktur, aber keine Randentkohlung. Im geätzten Querschliff unten links sind vorhandene Karbide gut erkennbar. Eine Kohlenstoffverarmung konnte nicht erzielt werden, daher wurde ein weiterer Versuch bei 1000°C durchgeführt, um die Bedingungen für eine Randentkohlung zu verschärfen. Dieser Versuch für 24 h führte, wie zu erwarten war, zu einer starken Vergrößerung der Körner des ferritisch-martensitischen Stahls P91, erkennbar in der Makroaufnahme oben in der Mitte. Allerdings sind auch hier Karbide in der Werkstoffrandzone erkennbar, die zeigen, dass trotz der hohen Temperatur keine Entkohlung stattgefunden hat. Die gewünschte Reaktion des Kohlenstoffs im Werkstoff mit dem Wasserstoff zu  $\text{CH}_4$  findet nicht statt. In der Literatur [29] wird für eine Fe-Si-Legierung der positive Effekt von befeuchtetem Wasserstoff durch eine Reaktion zu CO-Molekülen für die Randentkohlung beschrieben. Die dritte Spalte zeigt die Ergebnisse für den P91 nach einem solchen Versuch in befeuchtetem Wasserstoff mit 2% Wassergehalt bei 900°C für 2 Stunden. Die Makroaufnahme zeigt ein ähnliches Bild, wie der Versuch bei 900°C in reinem Wasserstoff. Die Oberfläche ist leicht verfärbt, es ist aber keine signifikante Kornvergrößerung erkennbar. Im Querschliff unten rechts zeigt sich der Einfluss des Wassergehalts auf die Reaktion. Das Chrom der Legierung reagiert bei 900°C mit dem vorhandenen Sauerstoff und bildet eine  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Deckschicht auf der Oberfläche, welche jede weitere mögliche Reaktion des Kohlenstoffs mit dem Wasserstoff oder dem Wasser verhindert, so dass auch in diesem Fall keine Randentkohlung erzielt werden konnte.

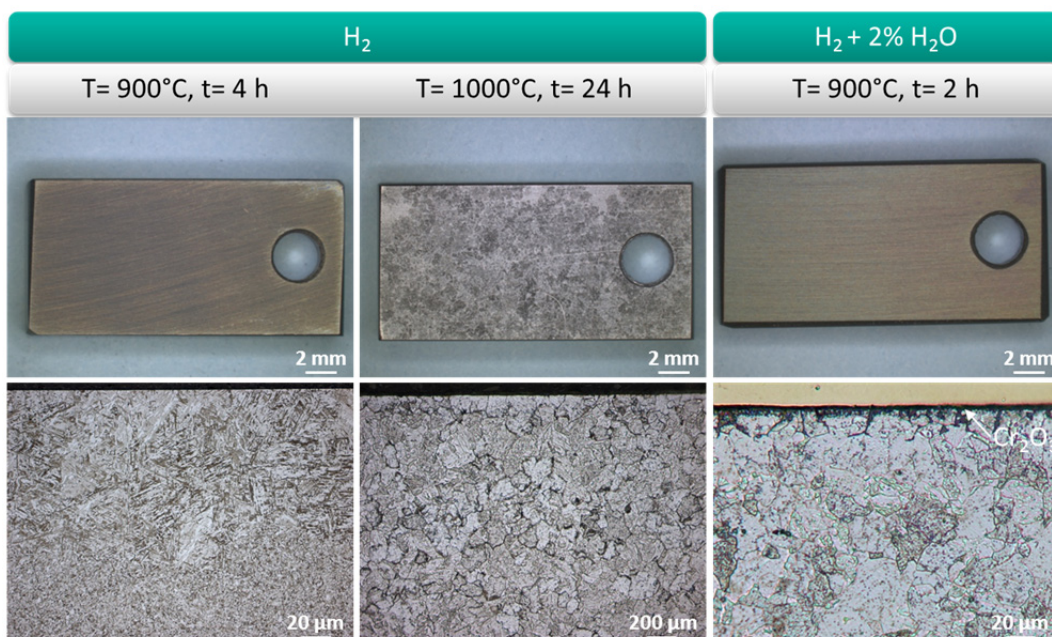


Abbildung 8: „Randentkohlung“ des P91 mit den jeweiligen Versuchsparametern, oben: Makroaufnahmen, unten: Querschliff nach Ätzung

Die durchgeführten Randentkohlungsversuche waren bei den 9% Cr-Stählen in den reduzierenden Atmosphären nicht erfolgreich. Es hat sich im Verlauf des Projekts allerdings gezeigt, dass die Karbide auf der Oberfläche einen sehr positiven Effekt auf das Oxidationsverhalten haben, so dass keine weiteren Versuche durchgeführt wurden, eine Randentkohlung der chromhaltigen Stähle zu erzielen.

## **4.2. Beschichtungsversuche**

In beiden Projekten (IGF-Nr. 16125N und 17205N) wurden verschiedene Beschichtungen untersucht. Im ersten Projekt wurde das Augenmerk auf eine reine Mangananreicherung mit verschiedenen Verfahren gelegt. Die Ergebnisse aus diesem Projekt sind im „Kenntnisstand“ in Kapitel 2.3 zusammenfassend dargestellt.

Im Folgenden werden die Ergebnisse des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 17205N an Hand der Pulverpackversuche mit Chrom und Mangan, starken Karbidbildnern, sowie reinem Chrom beschrieben.

### **4.2.1. Ko-Diffusionsversuche mit Chrom und Mangan**

Die simultane Abscheidung wurde mit einer Pulverpackmischung aus Mangan, Chrom, Manganchlorid und Aluminiumoxid hergestellt. Der Versuch wurde bei 1050°C für 2h in Argon/Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt.

In Abbildung 9 sind die Ergebnisse der Mikrosondenanalyse der simultanen Abscheidung von Mangan und Chrom dargestellt. Bei Ko-Diffusionsversuchen teilen sich die Diffusionselemente das vorhandene Halogenid, so dass das „aktivere“ Element einen größeren Einfluss auf die sich bildende Diffusionsschicht hat. Die Mangandiffusionsschicht ist im Materialkontrastbild oben links gut erkennbar. Sie erreicht nach den 2 Stunden Versuchszeit eine Tiefe von ca. 20 µm mit einem maximalen Mangan Gehalt von 50 Gew.%. Diese Schicht ist homogen über die Oberfläche verteilt. In unregelmäßigen Abständen sind dunklere Bereiche im BSE-Bild sichtbar, dies sind Chrom-Mangan-Mischkarbide. Der Konzentrationsverlauf rechts und die Elementverteilungsbilder unten sind an einer Stelle aufgenommen, die einen höheren Anteil der Karbide aufweist. Im Konzentrationsverlauf ist der hohe Chromgehalt (40 Gew.%) der gebildeten Karbide nachweisbar, allerdings enthält die darunter liegende Diffusionszone nur etwas mehr als die 9% Cr des Grundwerkstoffs P91. Die unregelmäßige Verteilung der Karbide auf der Oberfläche führt höchstwahrscheinlich zu einer inhomogenen Oxidschichtbildung während der Hochtemperatur-Auslagerung.

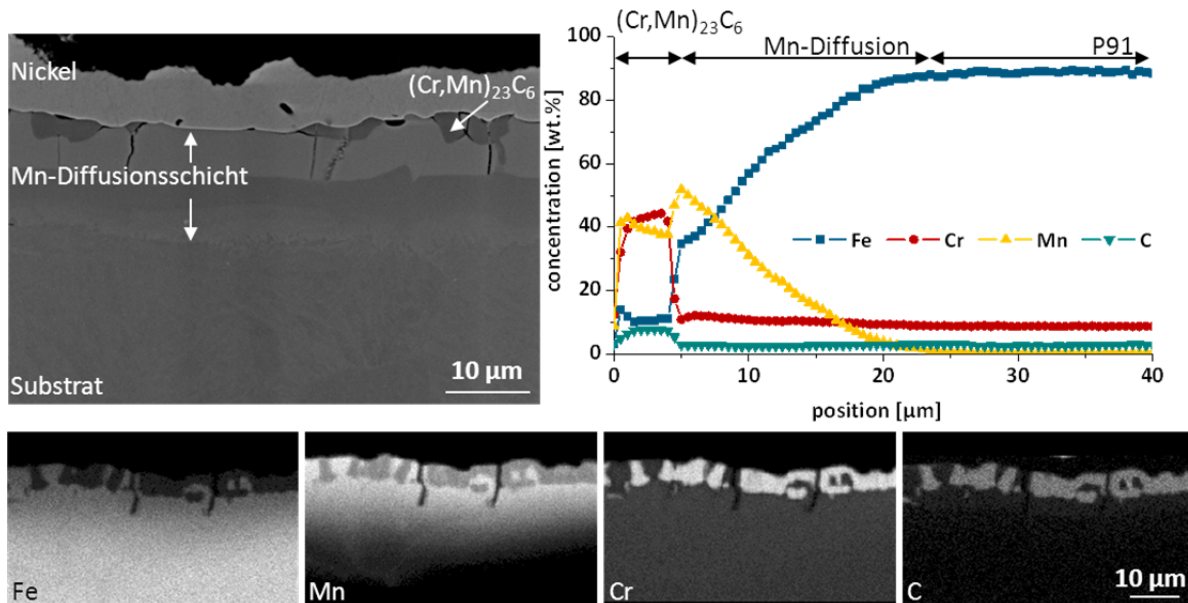


Abbildung 9: Mikrosondenanalyse einer pulverpackbeschichteten Probe, Ko-Diffusion von Chrom und Mangan (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Mn, 5% Cr, 2% MnCl<sub>2</sub>, T=1050°C, t = 2 h, Ar/ 5% H<sub>2</sub>)

Zur Vermeidung dieser Karbidbildung wurden neben der Methode der Randentkohlung (siehe Kapitel 4.1) eine simultane Beschichtung von Chrom, Mangan und einem starken Karbidbildner angewandt.

#### 4.2.2. Ko-Diffusion von Chrom, Mangan und einem starken Karbidbildner

Der Pulvermischung wird zusätzlich zu Chrom und Mangan ein starker Karbidbildner zugesetzt, der den auswärtsdiffundierenden Kohlenstoff binden soll. In Frage kommen dafür Wolfram, Niob oder Titan. Die Auslegung dieser Pulvermischungen kann mit Hilfe thermodynamischer Berechnungen erfolgen. Die Ergebnisse dieser Berechnungen mit der Software FactSage 5.1 [27] sind in Abbildung 10 dargestellt. Im linken Diagramm sind die Partialdrücke für eine Pulvermischung mit Chrom, Mangan und Wolfram aufgetragen. Der berechnete Partialdruck des Wolframchlorids ist sehr niedrig, was zu einer geringen Aktivität während des Pulverpackprozesses führt. Auf die Werte für die Mangan- und Chromchloride hat die Zugabe von Wolfram kaum einen Einfluss, so dass ähnliche Ergebnisse wie bei der Ko-Diffusion von Chrom und Mangan ohne Wolfram zu erwarten sind. Dies hat sich im Verlauf des Projekts bestätigt, so dass im Rahmen dieses Abschlussberichts dazu keine weiteren Ergebnisse präsentiert werden. Auch die Zugabe von Niob hat keinen Einfluss auf das Diffusionsverhalten von Chrom und Mangan, da die Partialdrücke der möglichen Niobchloride ebenfalls sehr gering sind.

Die thermodynamische Berechnung mit Titan, Chrom und Mangan führt zu einem anderen Ergebnis. Im rechten Diagramm in der Abbildung 10 sind die Partialdrücke von den möglichen Titan-, Mangan- und Chromchloriden dargestellt. Die Dampfdrücke der verschiedenen Titanchloride liegen oberhalb der Chromchloride. Dies deutet auf eine höhere Aktivität während der Pulverpackbeschichtung hin, so dass ein Einfluss von Titan im Pulver auf die Diffusion von Mangan und Chrom zu erwarten ist.

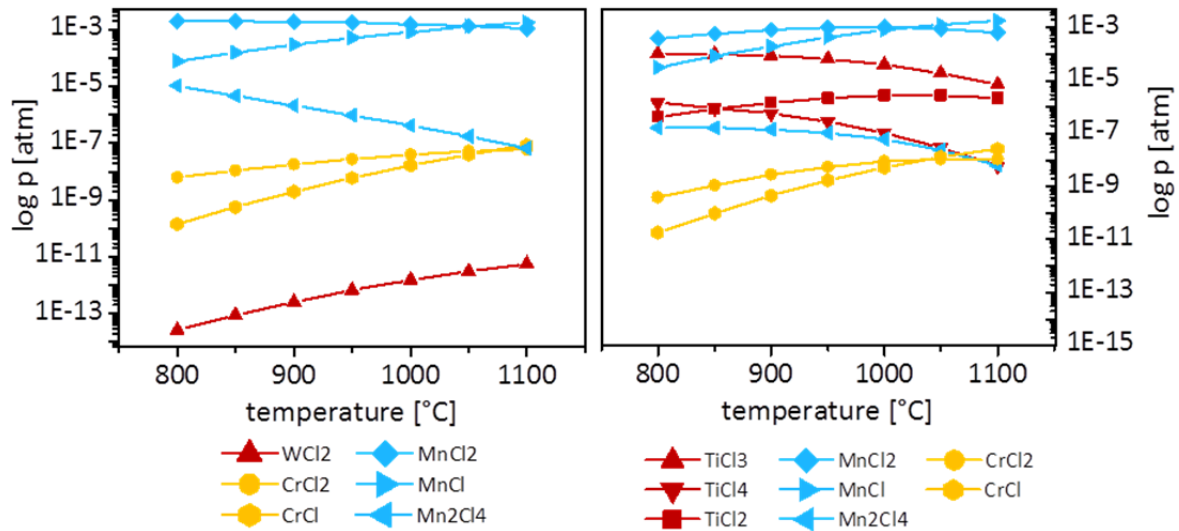


Abbildung 10: Partialdrücke der möglichen Chloride (Parameter: Chrom, Mangan, Wolfram bzw. Titan und Manganchlorid (Aktivator), Normaldruck) [27]

Die Beschichtung mit Chrom, Mangan und Titan erfolgte auf dem Werkstoff P91 bei 1050°C für 2 h in einer reduzierenden Argon-Wasserstoff-Atmosphäre. Im BSE-Bild in Abbildung 11, oben links ist eine dünne Karbidschicht erkennbar; allerdings ist unterhalb dieser keine Diffusionszone sichtbar. Sowohl im Konzentrationsverlauf als auch in den Elementverteilungsbildern ist aber eine Diffusionszone mit erhöhtem Mangananteil (5 Gew.%) vorhanden. Der Chromgehalt ist in dieser Zone unverändert bei 9 Gew.%. Dieses Beschichtungsergebnis bestätigt die Überlegungen auf Basis der thermodynamischen Berechnungen. Es hat eine Diffusion von Mangan und Titan stattgefunden, allerdings verhindert die gebildete Titankarbid-Schicht auf der Oberfläche eine stärkere Eindiffusion von Mangan und Chrom.

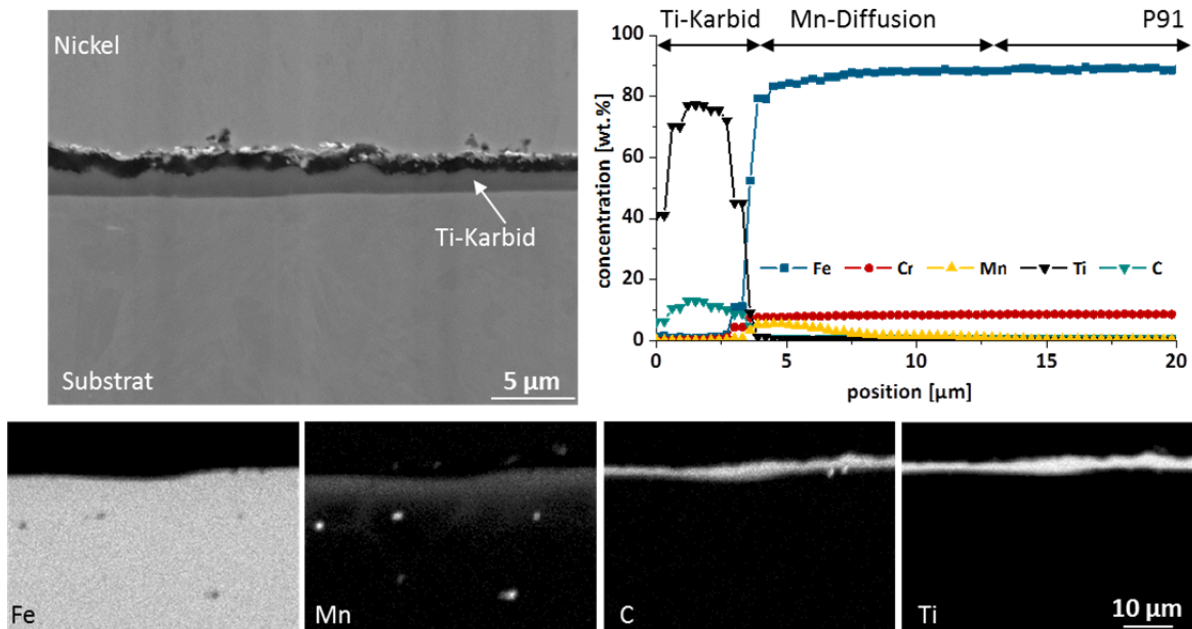


Abbildung 11: Mikrosondenanalyse einer pulverpackbeschichteten Probe, Ko-Diffusion von Titan, Chrom und Mangan (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 10% Ti, 5% Mn, 5% Cr, 2%  $MnCl_2$ ,  $T=1050^\circ C$ ,  $t=2$  h, Ar/ 5%  $H_2$ )

Mit Titan als starkem Karbidbildner konnte mittels Pulverpackbeschichtung eine Bildung von Chromkarbid verhindert werden, allerdings haben nur eine geringe Diffusion von Mangan und keine Anreicherung von Chrom stattgefunden. Aufgrund des sehr schnellen Wachstums von Titanoxid bei

den Einsatztemperaturen >600°C ist eine Verbesserung des Oxidationsverhaltens in wasserdampfhaltigen Atmosphären nicht zu erwarten.

Eine andere Möglichkeit, zwei Elemente in der Werkstoffrandzone anzureichern, ist ein mehrstufigerer Pulverpackprozess.

**4.2.3. Zwei-Stufen Prozess: 1. Mangan, 2. Chrom**

Eine zwei-stufige Beschichtung hat den Nachteil, dass die Proben zweimal beschichtet und damit auch zweimal bei der hohen Temperatur von 1050°C behandelt werden. Zwischen den einzelnen Diffusionselementen findet jedoch keine Konkurrenzreaktion zur Halogenidbildung statt, so dass theoretisch eine signifikante Diffusion beider Elemente stattfinden kann.

Die Pulverpackmischungen bestanden jeweils aus Mangan bzw. Chrom mit Manganchlorid und Aluminiumoxid. Beide Versuche wurden bei 1050°C für 2h in Argon/ 5% Wasserstoff-Atmosphäre durchgeführt.

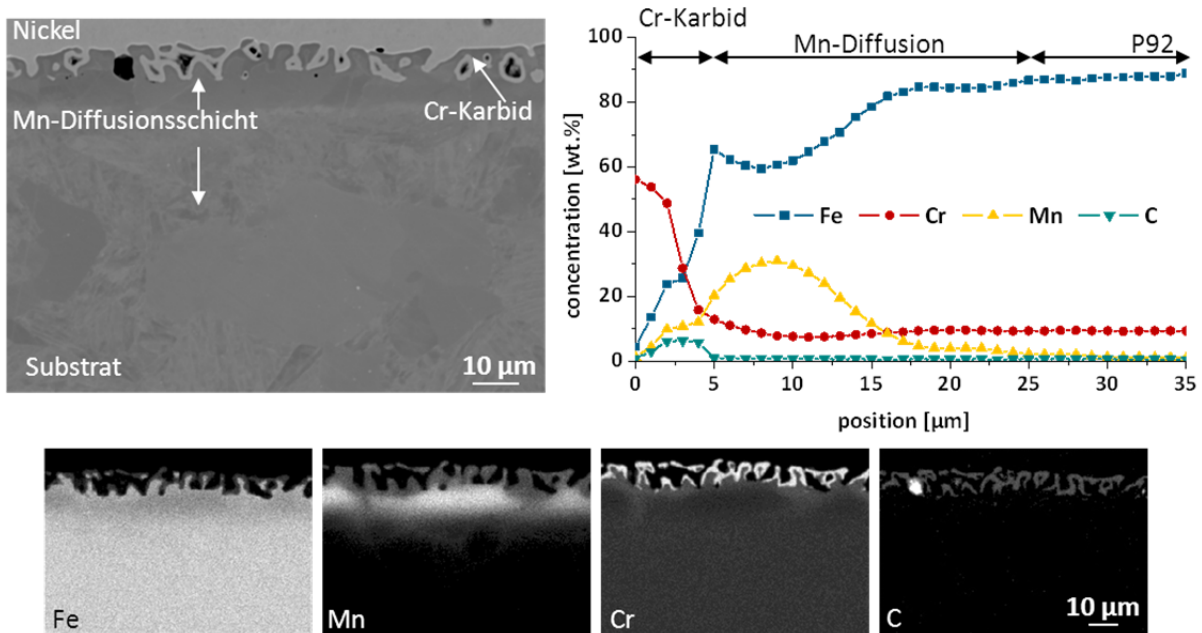
Die Ergebnisse der Massenveränderungen einer Probe des Werkstoffs P92 (Tabelle 4) zeigen nach der Manganbeschichtung eine Massenzunahme von 30,9 mg, pro Fläche ergibt das einen Wert von 5,17 mg/cm<sup>2</sup>. Dies sind Werte, bei denen die Diffusionsschicht nach dem ersten Schritt der reinen Manganbeschichtung der Schicht aus Kapitel 2.3, Abbildung 4 gleicht. Im zweiten Schritt, nach der reinen Chrom-Beschichtung nimmt die Masse derselben Probe allerdings ab, was darauf zurückzuführen ist, dass aus der im ersten Schritt gebildeten Diffusionsschicht etwas herausgelöst wird. In Summe nimmt die Masse der Probe durch beide Beschichtungsprozesse leicht zu.

**Tabelle 4: Massenveränderungen einer Probe während der 2-Stufen Pulverpackbeschichtung 1. Mangan, 2. Chrom**

	1. Schritt		2. Schritt	Summe	
Werkstoff	$\Delta m_{Mn} [mg]$	$\frac{\Delta m_{Mn}}{A_0} \left[ \frac{mg}{cm^2} \right]$	$\Delta m_{Cr} [mg]$	$\Delta m_{Mn+Cr} [mg]$	$\frac{\Delta m_{Mn+Cr}}{A_0} \left[ \frac{mg}{cm^2} \right]$
P92	30,91	5,17	-16,41	14,50	0,47

Im Querschliff der beschichteten Probe (Abbildung 12) ist der korrosive Angriff durch den zweiten Schritt der Pulverpackbeschichtung erkennbar. Die gebildete Mangandiffusionsschicht reicht bis in eine Tiefe von 30 µm mit einem maximalen Gehalt von 30 Gew.%. Im Konzentrationsverlauf der Elemente oben rechts ist der Verlust von Mangan erkennbar. Der Mangangehalt hat unterhalb der Chromkarbid-Schicht sein Maximum, sowohl nach innen als auch nach außen ist ein Diffusionsprofil erkennbar. Die Chromanreicherung des zweiten Prozessschritts ist im Elementverteilungsbild gut erkennbar. An der Oberfläche hat sich Chromkarbid gebildet, und unterhalb ist eine Anreicherung von Chrom erkennbar.





**Abbildung 12:** Mikrosondenanalyse einer pulverpackbeschichteten Probe, 2-stufige Abscheidung: 1. Mangan, 2. Chrom (Werkstoff: P92; Pulvermischung: 5% Mn bzw. 5% Cr, 2% MnCl<sub>2</sub>, T=1050°C, t=2 h, Ar/ 5% H<sub>2</sub>)

Es ist mit dieser Beschichtung möglich, Mangan und Chrom in der Werkstoffrandzone anzureichern, aber nach dem zweiten Prozessschritt konnte ein Verlust von Mangan nachgewiesen werden. Diese Verarmung ist nur durch eine Reaktion des Mangans mit dem Chlor aus dem Aktivator möglich. Vor dem zweiten Prozessschritt liegt Mangan gelöst in der Werkstoffrandzone vor, Chrom und Manganchlorid befinden sich in der Pulvermischung. Durch die thermische Zersetzung des Aktivators bilden sich verschiedene Chromchloride, die durch die Gasphasendiffusion zur Oberfläche des Werkstücks gelangen. Durch die Adsorption auf der Oberfläche bilden sich metallisches Chrom, das in den Werkstoff diffundieren kann, und gasförmiges Chlor, das entweder mit Chrom aus der Pulvermischung oder mit Mangan aus der Werkstoffrandzone reagieren kann. Dazu wurden ebenfalls thermodynamische Berechnungen mit der Software FactSage 5.1 durchgeführt [27]. Die Ergebnisse sind im Diagramm in Abbildung 13 dargestellt. Als Parameter für die Berechnung wurden Chrom, Mangan und Manganchlorid als feste Phase vorgegeben. Die Partialdrücke der Manganchloride sind im Temperaturbereich immer höher als die Partialdrücke der Chromchloride. Freies Chlor reagiert also eher mit vorhandenem Mangan als mit Chrom, was den Verlust von Mangan im zweiten Beschichtungsschritt mit Chrom erklärt, so dass keine homogene Beschichtung mit dieser Prozessführung möglich ist.

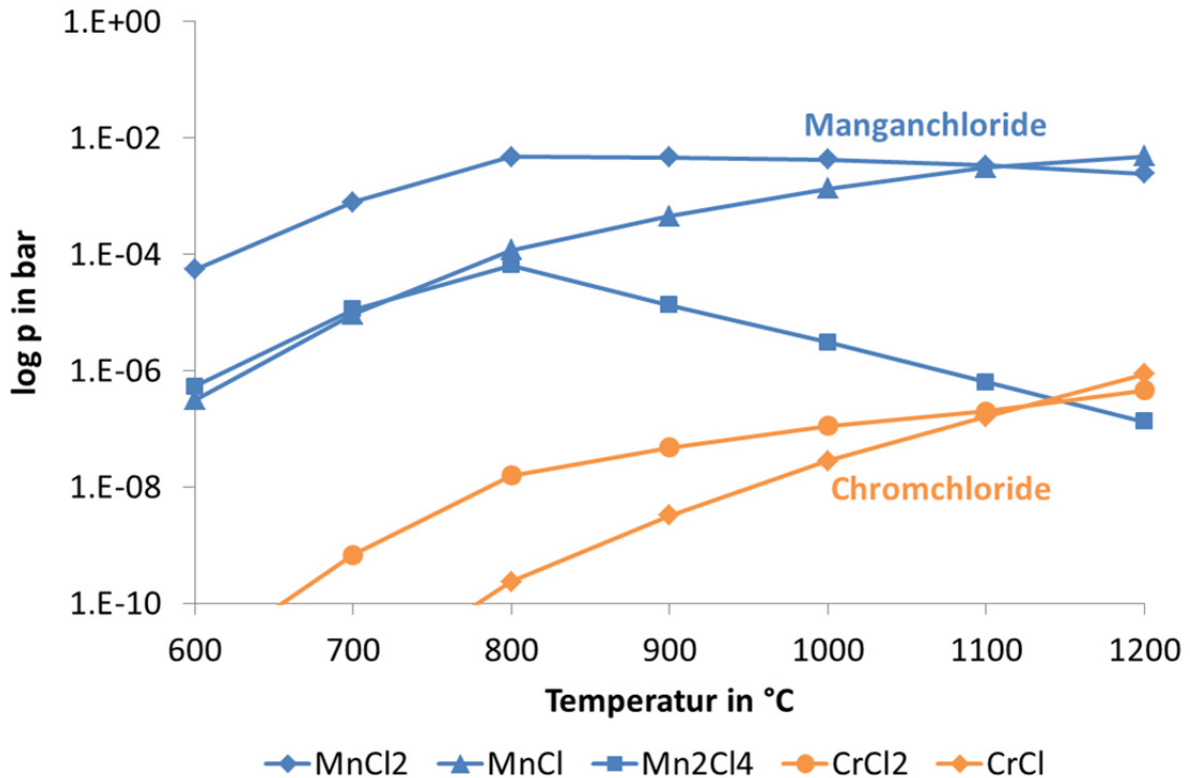


Abbildung 13: Partialdrücke der Chrom- und Manganchloride (Parameter: Chrom, Mangan und Manganchlorid (Aktivator), Normaldruck) [27]

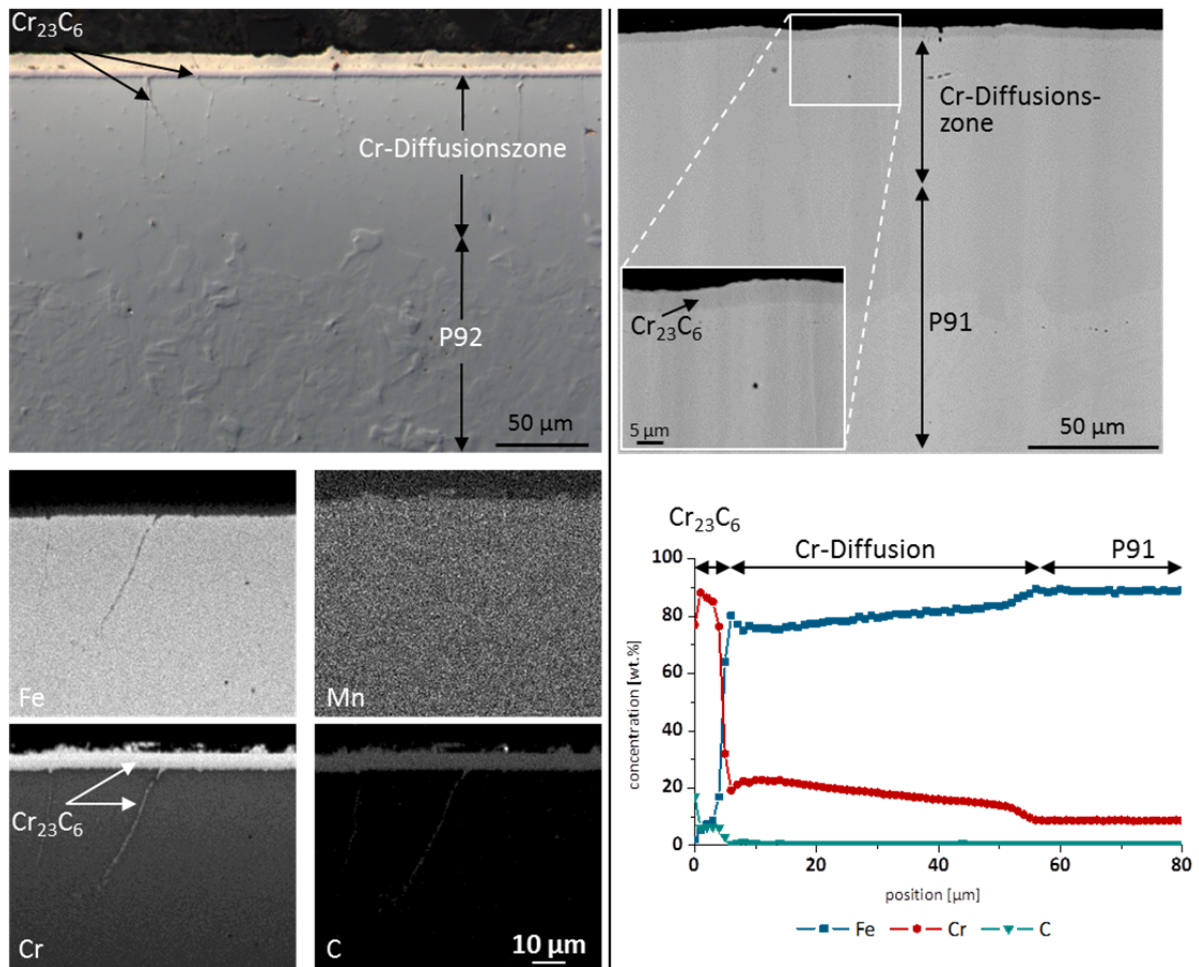
Der beschriebene Beschichtungsprozess führt zu einer Anreicherung mit Chrom und Mangan, allerdings wird ein Teil der Mangandiffusionszone im zweiten Prozessschritt aufgrund der hohen Aktivität der Chloride aufgelöst. Ein 2-Stufen Prozess zuerst mit Chrom und anschließend mit Mangan würde aus thermodynamischer Sicht besser funktionieren. Diese Beschichtung wird im weiteren Verlauf dieses Schlussberichts beschrieben.

#### 4.2.4. Diffusionsversuche mit Chrom

Die reine Chrombeschichtung auf ferritisch-martensitischen Stählen wurde im Schlussbericht der ersten Projektphase (IGF-Projekt mit der Vorhaben-Nr. 16125N) beschrieben. In der zweiten Projektphase erfolgte eine Justierung der Parameter hinsichtlich optimaler Schichteigenschaften für verschiedene Werkstoffe. Die Pulverpackbeschichtungen mit einer Pulvermischung bestehend aus Chrom und Manganchlorid führen zu einer homogenen Chromkarbiddeckschicht und einer Chromreichen Diffusionszone. Sowohl die Tiefe der Reservoirphase als auch die Konzentration von Chrom richten sich nach Temperatur, Zeit und Substratwerkstoff.

In Abbildung 14 sind die Ergebnisse zweier verschiedener Beschichtungen vergleichend dargestellt. Die linke Seite zeigt einen beschichteten P92. Die Pulvermischung enthielt 10% Cr und 5 % MnCl<sub>2</sub> als Aktivator. Die gebildete Chromkarbiddeckschicht ist circa 5 µm dick, und die Cr-Reservoirphase darunter reicht bis in eine Tiefe von 75 µm. In der Chrom-Diffusionszone haben sich große ferritische Körner gebildet, da Chrom ein starker Ferritbildner ist und den Phasenbereich des Ferrits erweitert [32]. Dieser Aspekt wird allerdings keinen Einfluss auf die mechanischen Eigenschaften des Grundwerkstoffs haben, da die größeren Körner nur in der Randzone vorhanden sind. Auch entlang der Korngrenzen haben sich aufgrund des schnelleren Diffusionspfades Chromkarbid-

Ausscheidungen gebildet [33]. Für den P91 (rechts) wurde der Versuch mit einem niedrigerem Chrom-Gehalt in der Pulvermischung durchgeführt. Trotzdem ergibt sich der gleiche Schichtaufbau mit einem Karbid. Die gebildete Karbidschicht enthält ca. 80 Gew.% Cr und ist 5 µm dick. Die Chromreservoirphase darunter ist jedoch aufgrund der Pulvermischung mit nur 5% Cr und 5% MnCl<sub>2</sub> weniger dick und erreicht nur 55 µm Tiefe mit rund 20 Gew.% Chrom. Es ergibt sich generell für die verschiedenen Werkstoffe mit verschiedenen Pulvermischungen immer der gleiche Schichtaufbau, allerdings unterscheiden sich die Konzentration und die Diffusionstiefe. Dazu wurde im Verlauf des Projekts eine Parameterstudie durchgeführt.



**Abbildung 14:** Mit Chrom beschichteter P92 (links) und P91 (rechts) (Pulvermischung: Cr, MnCl<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>; T=1050°C, t=2 h, Ar/ 5% H<sub>2</sub>)

Die drei Werkstoffe P91, P92 und VM12 wurden bei der gleichen Temperatur (T=1050°C) für die gleiche Zeit (t=2 h) in reduzierender Argon-Wasserstoff-Atmosphäre beschichtet. Die Konzentration des Diffusionselements und des Aktivators wurden variiert, um den Einfluss auf die resultierende Chromdiffusionszone zu untersuchen. Die beschichteten Proben wurden metallografisch präpariert und anschließend in der Mikrosonde analysiert. Der Konzentrationsverlauf von Chrom wurde in at.% in Abhängigkeit von der Tiefe aufgetragen, von dieser Kurve wurde der Gehalt an Chrom im Substratwerkstoff subtrahiert, so dass nur noch die tatsächlich eindiffundierte Menge an Chrom übrig bleibt. Die Fläche unter diesem Konzentrationsverlauf ist ein Maß für die Chromdiffusionsmenge des jeweiligen Beschichtungsprozesses. In Abbildung 15 sind die resultierenden Werte in µm·at.% in Abhängigkeit vom Werkstoff und verschiedenen Pulverpackmischungen aufgetragen. Der P91 (blaue Säule) zeigt eine große Abhängigkeit von einer

Variation der Pulvermischung. Der Vergleich zwischen Nr. 1 und 2 zeigt, dass die Chromdiffusionsmenge entgegen der Erwartung für eine höhere Menge an Chrom in der Pulvermischung bei gleichem Aktivatorgehalt kleiner ist. Der Vergleich zwischen Nr. 3 und 4 ergibt hingegen das erwartete Verhalten, mit höherem Chromgehalt in der Pulvermischung steigt auch die Diffusionsmenge. In den P92 (grüne Säule), der etwas höher legiert ist, diffundiert in allen Pulvermischungen etwas weniger Chrom im Vergleich zum P91. Der Anteil der Legierungselemente beeinflusst die Aufnahme von Chrom während der Beschichtung. Je höher dabei der Chromgehalt im Pulver bei gleicher Aktivator-Menge, umso höher ist auch die Diffusionsmenge in den Werkstoff. Der Vergleich zwischen Nr. 2 und Nr. 4 zeigt das erwartete Verhalten, je höher die Manganchlorid-Menge bei gleicher Chromkonzentration, umso höher ist auch die Menge an diffundiertem Chrom. Steigt die Menge an Aktivator über einen kritischen Gehalt, kann es allerdings im Verlauf der Beschichtung zu einem korrosiven Angriff durch das Chlor in der Atmosphäre kommen.

Der höchstlegierte Stahl in dieser Untersuchung, der VM12, zeigt nur eine sehr geringe Abhängigkeit von den untersuchten Pulvermischungen. Dies ist von Vorteil, da in diesem Fall kleine Schwankungen im Prozess zu sehr ähnlichen Diffusionsschichten führen, so dass der Prozess auch im industriellen Maßstab robust sein wird.

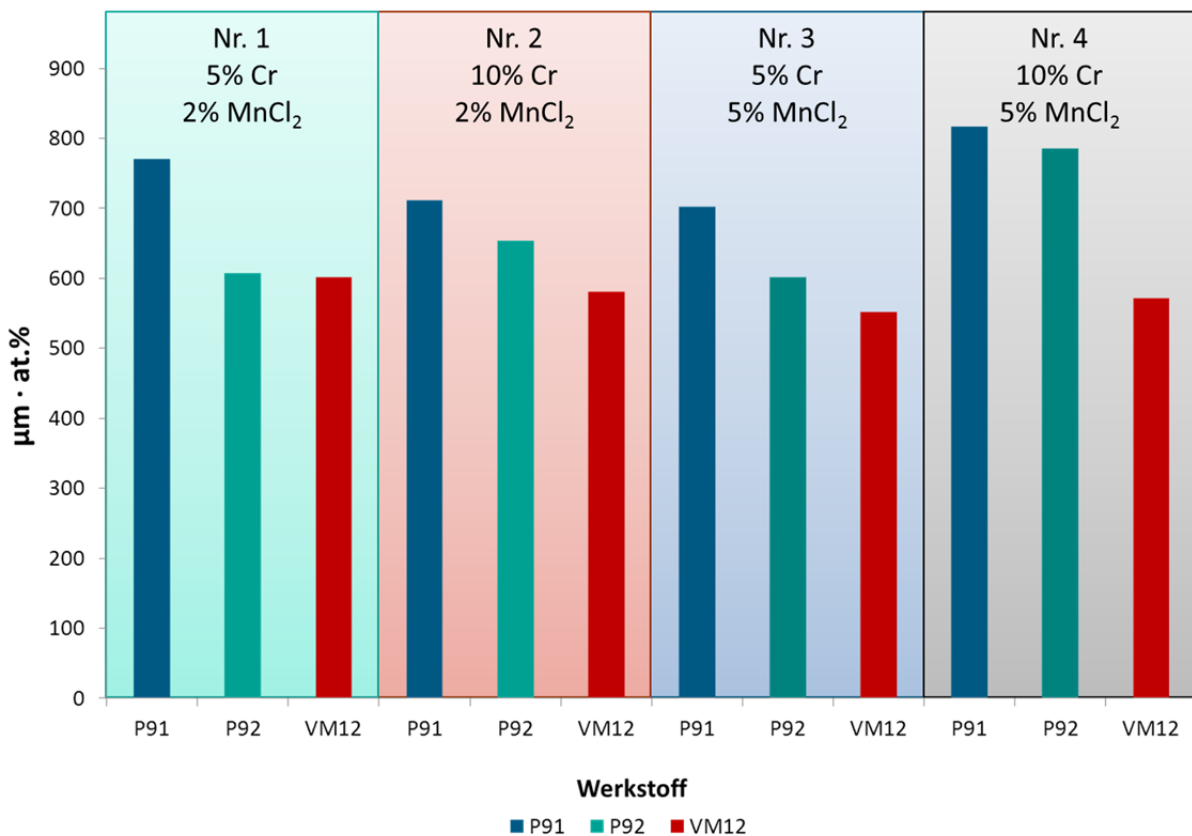


Abbildung 15: „Chromdiffusionsmenge“ in Abhängigkeit vom Substratwerkstoff und der Pulvermischung (T=1050°C, t =2 h, Ar/ 5% H<sub>2</sub>)

Diese Studie belegt die Abhängigkeit der Chrom-Diffusionsmenge von dem Legierungsgehalt des Substratwerkstoffs und der Pulvermischung. Für den Fall der Chromdiffusion in ferritisch-martensitischen Stählen gilt: der Diffusionskoeffizient ist umso geringer, je höher der Werkstoff legiert ist; umso geringer ist dann auch die Diffusionsmenge. Die Abhängigkeit von der Pulvermischung nimmt mit dem Legierungsgehalt ab, so dass bei Schwankungen im Prozess die gleichen Diffusionsschichten entstehen können.

Die Verwendung von Chrom und Manganchlorid als Aktivator führt zwar nicht zur Diffusion von Mangan in die Werkstoffrandzone, allerdings hat sich eine homogene Chrom-Reservoir-Phase unter einer dünnen Chromkarbidschicht gebildet.

Eine zusätzliche Anreicherung mit Mangan erfolgt durch einen zweiten Prozessschritt.

#### 4.2.5. Zwei-Stufen Prozess: 1. Chrom, 2. Mangan

Die zweistufige Beschichtung mit Mangan und Chrom hat nicht zur optimalen Schicht geführt, da die gebildete Mangandiffusionszone im Verlauf der Chrombeschichtung aufgrund der höheren Aktivität der Manganchloride aufgelöst wurde (siehe Kapitel 4.2.3.). In Tabelle 5 sind die Massenveränderungen nach der Chrom- und der anschließenden Manganbeschichtung aufgetragen. Beide Schritte führen zu einer signifikanten Erhöhung der Probenmasse und weisen damit auf ein erfolgreiches Diffusionsverhalten hin.

**Tabelle 5: Massenveränderungen einer Probe während der 2-Stufen Pulverpackbeschichtung 1. Chrom, 2. Mangan**

	1. Schritt		2. Schritt	Summe	
Werkstoff	$\Delta m_{Cr} [mg]$	$\frac{\Delta m_{Cr}}{A_0} \left[ \frac{mg}{cm^2} \right]$	$\Delta m_{Mn} [mg]$	$\Delta m_{Cr+Mn} [mg]$	$\frac{\Delta m_{Cr+Mn}}{A_0} \left[ \frac{mg}{cm^2} \right]$
P91	38,29	6,46	47,13	85,42	14,4

Die Ergebnisse der Mikrosondenanalyse nach der 2-stufigen Beschichtung sind in Abbildung 16 dargestellt. Die Chromkarbid-Schicht auf der Oberfläche hat sich während des 2. Prozessschritts aufgelöst. Die Oberfläche ist von einer stark angereicherten, 15 µm dicken Manganzone bedeckt. Im Elementverteilungsbild von Mangan sind Risse in der Schicht erkennbar, diese haben sich wie bei der reinen Manganbeschichtung durch die Unterschiede der thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen Schicht und Substrat beim Abkühlen gebildet. Unterhalb der reinen Mn-Diffusionszone befindet sich der Bereich, der nach dem 1. Schritt das Chromreservoir war. Die Mangandiffusion in diesen großen ferritischen Körnern ist sehr schnell, so dass sich über die komplette Tiefe Mangan mit ca. 10 Gew.% angereichert hat. Die Tiefe dieser Reservoir-Phase hat sich im Vergleich zur reinen Chrombeschichtung von ca. 55 µm auf 90 µm erhöht. Durch die Prozesstemperatur im 2. Schritt kann auch das Chrom weiter in das Material eindiffundieren. In der angereicherten Zone sind Mangan und Chrom homogen verteilt.

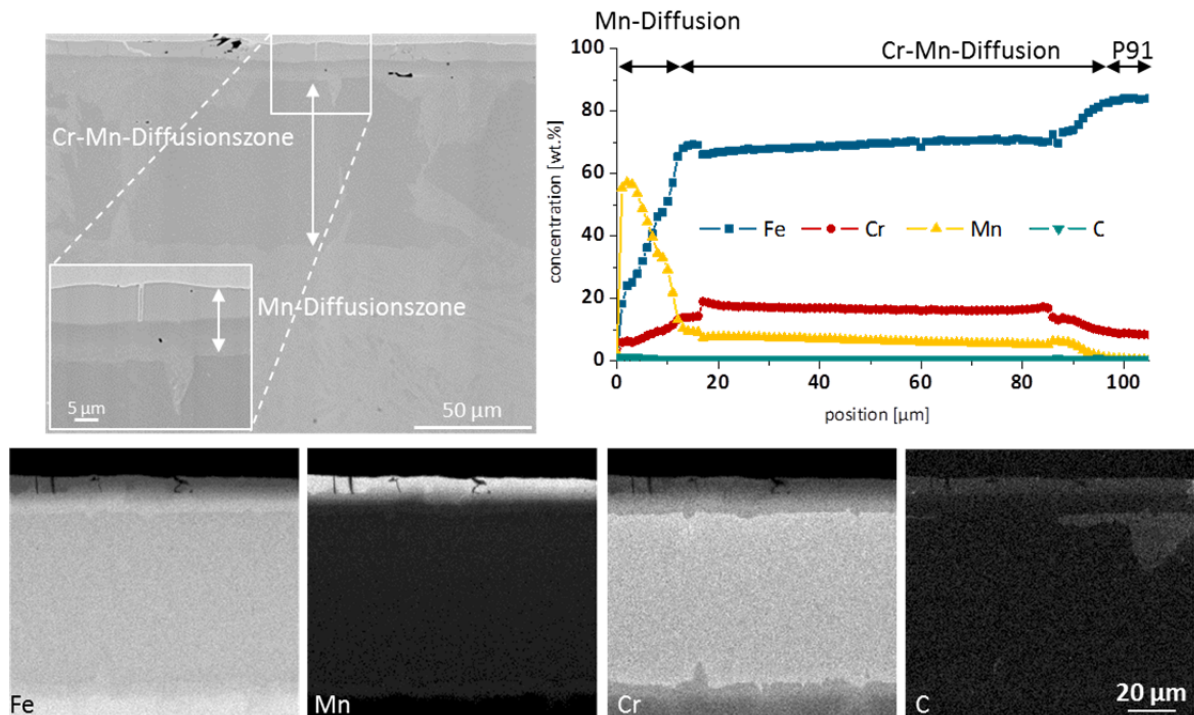


Abbildung 16: Mikrosondenanalyse einer pulverpackbeschichteten Probe, 2-stufige Abscheidung: 1. Chrom, 2. Mangan (Werkstoff: P91; Pulvermischung: 5% Cr bzw. 5% Mn, 5% MnCl<sub>2</sub>, T=1050°C, t =2 h, Ar/ 5% H<sub>2</sub>)

#### 4.2.6. Übersicht über die Beschichtungsversuche

Die Abbildung 17 zeigt eine Übersicht über die in diesem Projekt erfolgten Beschichtungsversuche mit den resultierenden Ergebnissen. Die hergestellten Diffusionsschichten sind im Aufbau bei den drei untersuchten Werkstoffen vergleichbar. Die Übersicht gibt eine kurze Zusammenfassung der Ergebnisse. Die hergestellten Schichten wurden, wie im Anschluss beschrieben, in verschiedenen Hochtemperaturoxidationsversuchen untersucht.

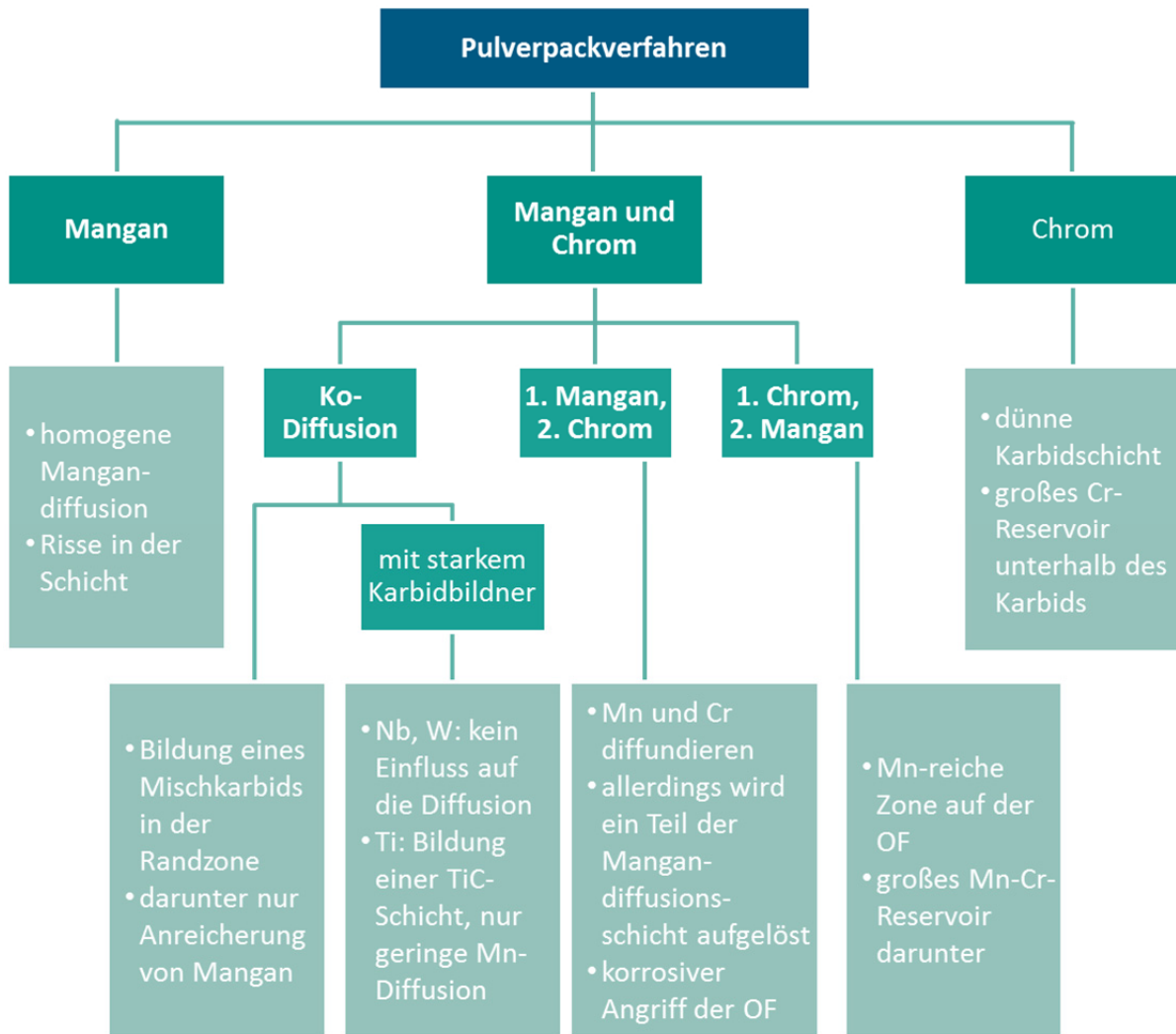


Abbildung 17: Übersicht über die durchgeführten Beschichtungsversuche

### 4.3. Hochtemperaturoxidationsversuche

Die Hochtemperaturoxidationsversuche dienen der Untersuchung der Oxidationsbeständigkeit der beschichteten ferritisch-martensitischen Stähle und dem Nachweis der Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit. Die Auslagerungen erfolgten in drei verschiedenen Atmosphären.

#### 4.3.1. Dampfseite

Die Dampfseite des Wärmetauschers wurde im Laborversuch durch die Atmosphäre Argon mit 50% Wasser dargestellt. Diese Gasatmosphäre führt bei den ferritisch-martensitischen Stählen zu ähnlichen Korrosionsraten, wie sie bei einer reinen Wasserdampfkorrosion beobachtet werden [31]. Die beschichteten sowie unbeschichteten Proben wurden vor den Versuchen gewogen und einzeln in Tiegeln aufgehängt, so dass die Brutto- und Netto-Massen bestimmt werden können, gemäß der Messmethode nach ISO 21608:2012 [28].

In Abbildung 18 sind die Massenänderungen und die Oxidschichtdicken nach 3000 h Versuchszeit bei 650°C dargestellt. Das Substratmaterial aller vier Proben war P91. Auf den ersten Blick ist die Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit durch die Beschichtungen erkennbar. Sowohl die Massenänderungen als auch die Oxidschichtdicken sind bei allen beschichteten Proben signifikant verringert. Der unbeschichtete P91 zeigte während des Versuchs ein hohes Maß an Abplatzungen, was zu dem großen Unterschied zwischen Brutto- und Netto-Masse führt. Die beiden Chrom- und Mangan-beschichteten Proben weisen nach dem Versuch ähnliche Werte für beide Parameter auf. Die geringste Massenänderung und Oxidschichtdicke zeigt der Chrom-beschichtete P91. Um den genauen Oxidationsmechanismus bestimmen zu können, wurden die Proben im Anschluss an die Oxidationsversuche metallografisch untersucht.

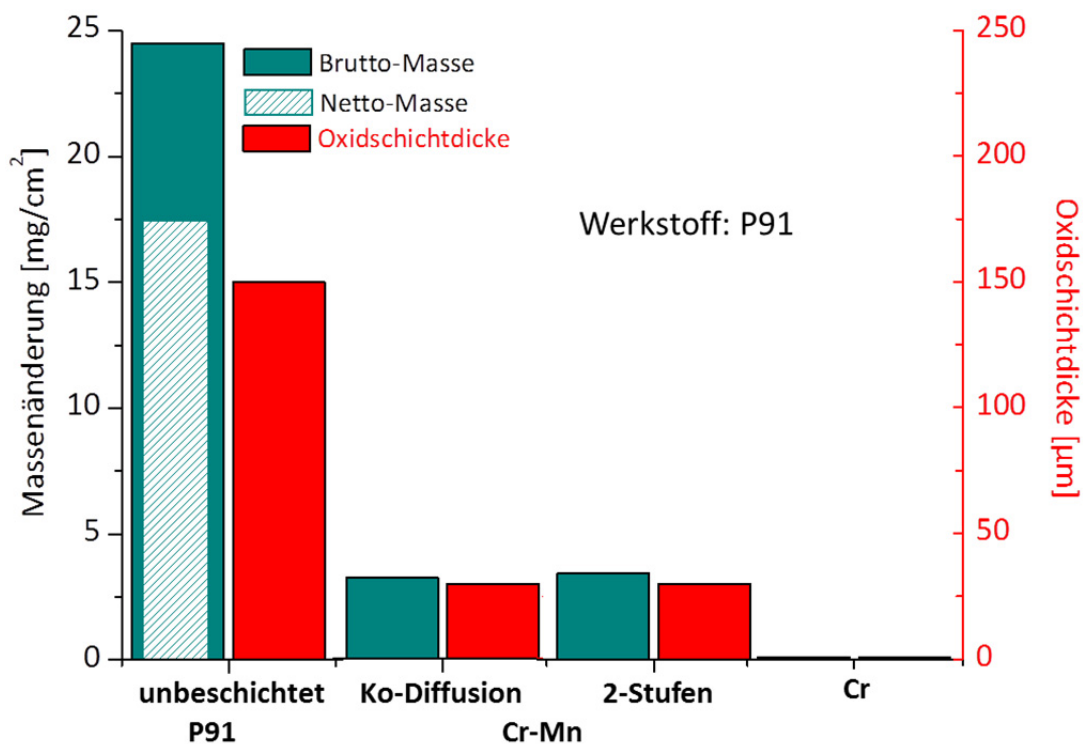


Abbildung 18: Brutto- bzw. Netto-Masse und Oxidschichtdicke untersuchter Proben (Material: P91) nach 3000 h bei 650°C in Ar/50% H<sub>2</sub>O



### Unbeschichteter P91

Der unbeschichtete P91 zeigt nach der Oxidation den typischen Schichtaufbau der „breakaway“-Oxidation (Abbildung 19). Das äußerste Oxid ist ein reines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , welches sowohl im Konzentrationsverlauf als auch in den Elementverteilungsbildern oben rechts gut erkennbar ist. Das innere Oxid ist ein Chrom-reicheres Eisenoxid, in dem die Konzentration an Chrom stark schwankt. Unterhalb der ca. 150  $\mu\text{m}$  dicken Oxidschicht ist die typische Chromverarmung nachweisbar. Der Chromgehalt liegt bei ca. 4 Gew.%, so dass sich kein schützendes Chromoxid mehr bilden kann. In das innere Oxid ist teilweise das Legierungselement Molybdän mit eingearbeitet, welches das Oxidationsverhalten in dieser Atmosphäre aber kaum beeinflusst.

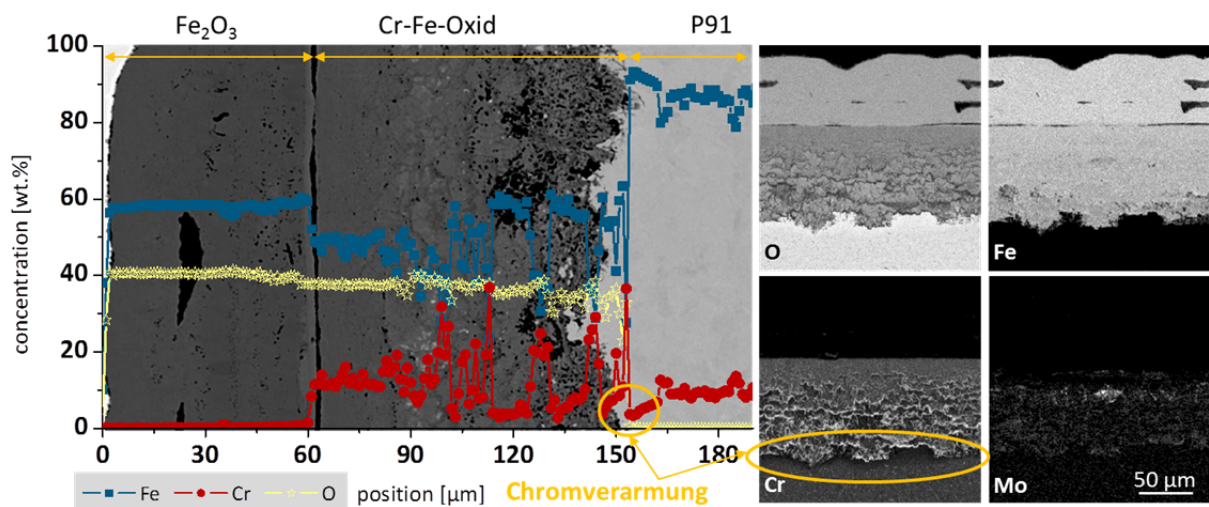


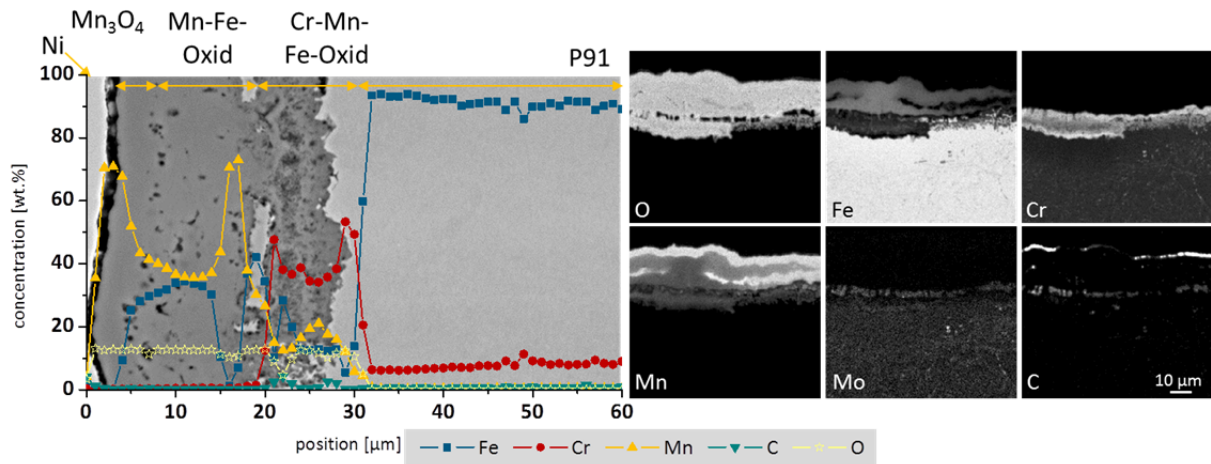
Abbildung 19: Mikrosondenanalyse des unbeschichteten P91 nach der Oxidation in Ar/50%  $\text{H}_2\text{O}$  für 3000 h bei 650°C

Ein Bauteil aus dem P91 mit solch einem Oxidationsverhalten in dieser Atmosphäre hätte ein sehr schlechtes Wärmeübertragungsverhalten. Die schnelle Oxidation würde zusätzlich die Bauteillebensdauer begrenzen, so dass eine Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit notwendig ist.

### Ko-Diffusion mit Chrom und Mangan

Die Beschichtung mit Chrom und Mangan in einem Prozessschritt resultiert, wie in Abbildung 9 dargestellt, in der Bildung eines Mischkarbids in der Randzone mit darunter liegender Anreicherung von Mangan. Das Ergebnis des Oxidationsversuchs in Argon mit 50% Wasser bei 650°C für 3000 h ist für diese Beschichtung in Abbildung 20 gezeigt. Die gesamte Oxidschicht ist ca. 30  $\mu\text{m}$  dick und damit deutlich dünner als die des unbeschichteten P91. Im Elementverteilungsbild von Mangan ist erkennbar, dass das äußerste Oxid ein reines Manganoxid und zwar  $\text{Mn}_3\text{O}_4$  (Nachweis über XRD-Phasenanalyse) ist. Darunter befindet sich ein Mn-Fe-Mischoxid, welches allerdings kein Chrom enthält. Die innerste Oxidschicht ist ca. 10  $\mu\text{m}$  dick und besteht aus einem Cr-Mn-Fe-Oxid. Die hellen Phasen innerhalb der Oxidschicht sind Reste des während der Beschichtung gebildeten Cr-Mn-Karbids. Unterhalb der Oxide ist keine signifikante Chromverarmung nachweisbar. Trotz des Vorhandenseins von Chrom und Mangan in der Randzone konnte durch diese Oxidation kein Chrom-Mangan-Spinell gebildet werden. Durch Untersuchungen mit Pulvermischungen aus reinem Chrom und Mangan, die bei verschiedenen Temperaturen in synthetischer Luft oxidiert wurden [34], konnte gezeigt werden, dass eine signifikante Spinell-Bildung erst bei Temperaturen zwischen 700 und 750°C

beginnt. Das heißt die Temperatur von 650°C ist nicht ausreichend, um den Spinell aus Chrom und Mangan zu bilden, stattdessen bilden sich die einzelnen Oxide [34].



**Abbildung 20:** Mikrosondenanalyse des simultan mit Chrom und Mangan beschichteten P91 nach der Oxidation in Ar/50% H<sub>2</sub>O für 3000 h bei 650°C

Das Oxidationsverhalten dieser Beschichtung ist nicht optimal, aber das gebildete Manganoxid auf der Oberfläche verhindert das Abdampfen des Chrom-Oxihydroxids. Durch die Ko-Diffusionsbeschichtung von Chrom und Mangan konnte unterhalb der Karbidschicht kaum Chrom angereichert werden. Der Chromgehalt unterhalb der Oxidschicht ist daher nach dem Laborversuch auf die 9 Gew.% des Substratwerkstoffs abgesunken, so dass keine Beständigkeit der Oxidschicht für längere Versuchszeiten gewährleistet werden kann.

### **Zwei-Stufen Prozess: 1. Chrom, 2. Mangan**

Die Beschichtung im zwei-stufigem Verfahren mit Chrom und Mangan führt zu einer Mn-reichen Zone auf der Oberfläche mit darunterliegendem großem Mn-Cr-Reservoir (Abbildung 16). Die Oxidation in der Dampfphase führt ebenfalls zu einer 30 µm dicken Oxidschicht (Abbildung 21). Im Vergleich zu der Oxidschicht der simultanen Beschichtung ist diese homogener und ärmer an Poren. Der prinzipielle Aufbau ist allerdings der Gleiche. Im Konzentrationsverlauf ist erkennbar, dass auf der Oberfläche ein dünnes Mn-Oxid mit steigendem Eisen-Gehalt nach innen liegt. Nach ca. 15 µm beginnt auch der Chromgehalt des Mischoxids anzusteigen bei gleichzeitigem sinkendem Mangan- und Eisen-Gehalt. Das Mn-Fe-Oxid auf der Oberfläche verhindert eine signifikante Abdampfung der flüchtigen Chromspezies. Das Interessante an dieser Beschichtung ist das große Reservoir an Chrom und Mangan, welches sich nach der Beschichtung in der Werkstoffrandzone gebildet hat. Diese Diffusionszone ist auch nach der Oxidation vorhanden, so dass auch für sehr viel längere Versuchszeiten ein gutes Oxidationsverhalten voraussagbar ist. Selbst wenn die Oxidschicht durch äußere Einflüsse zerstört wird, ist der Chrom- und Mangangehalt in der Randzone so hoch, dass sich wieder ein schützendes Mischoxid bilden sollte.

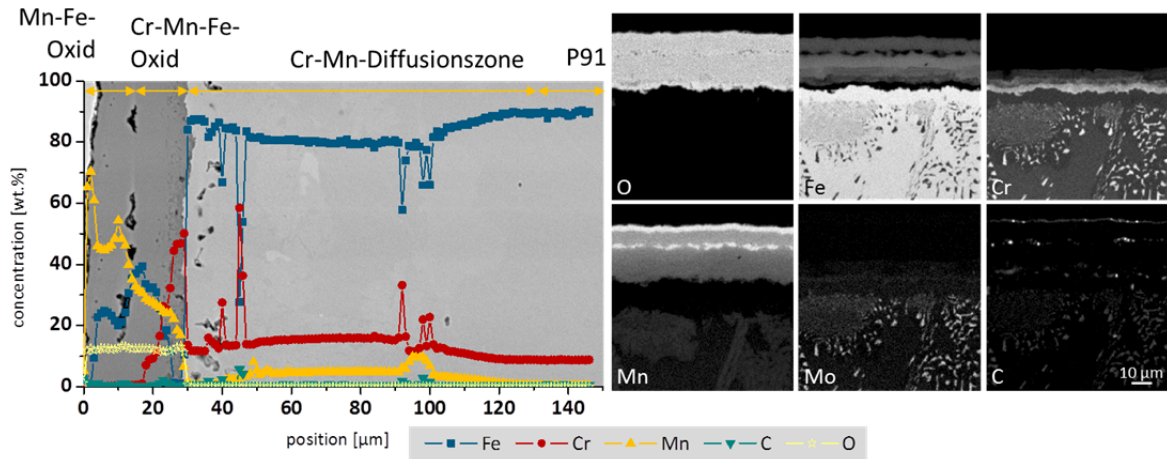


Abbildung 21: Mikrosondenanalyse des im 2-stufigen Prozess mit Chrom- und Mangan-beschichteten P91 nach der Oxidation in Ar/50% H<sub>2</sub>O für 3000 h bei 650°C

### Reine Chrombeschichtung

Durch die reine Chrombeschichtung hat sich eine große Chrom-Reservoir-Phase unter einer dünnen Chromkarbidschicht ( $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ ) gebildet (Abbildung 14). Nach der Oxidation in Argon mit 50% Wasser bei 650°C für 3000 h hat sich auf der Oberfläche ein dünnes Chromoxid gebildet, erkennbar im Rückstreuелеlektronenbild, das dem Konzentrationsverlauf hinterlegt ist. Unterhalb der Oxidschicht ist auch nach der Oxidation das Chromkarbid vorhanden, erkennbar in den Elementverteilungsbildern von Chrom und Kohlenstoff (rechts). Auch entlang der Ferrit-Korngrenzen hat sich durch die Oxidation weiteres Karbid gebildet. Das Molybdän-Verteilungsbild zeigt eine Anreicherung an den gleichen Stellen. Molybdän ist während der Oxidation zu den Korngrenzen diffundiert und bildet dort mit Chrom zusammen ein Mischkarbid. Im Konzentrationsverlauf links zeigt die rote Kurve die Chromkonzentration. Die Chrom-Diffusionszone unterhalb der Karbidschicht mit rund 18 Gew.% ist auch nach der Oxidation erkennbar und reicht bis in eine Tiefe von 60 µm.

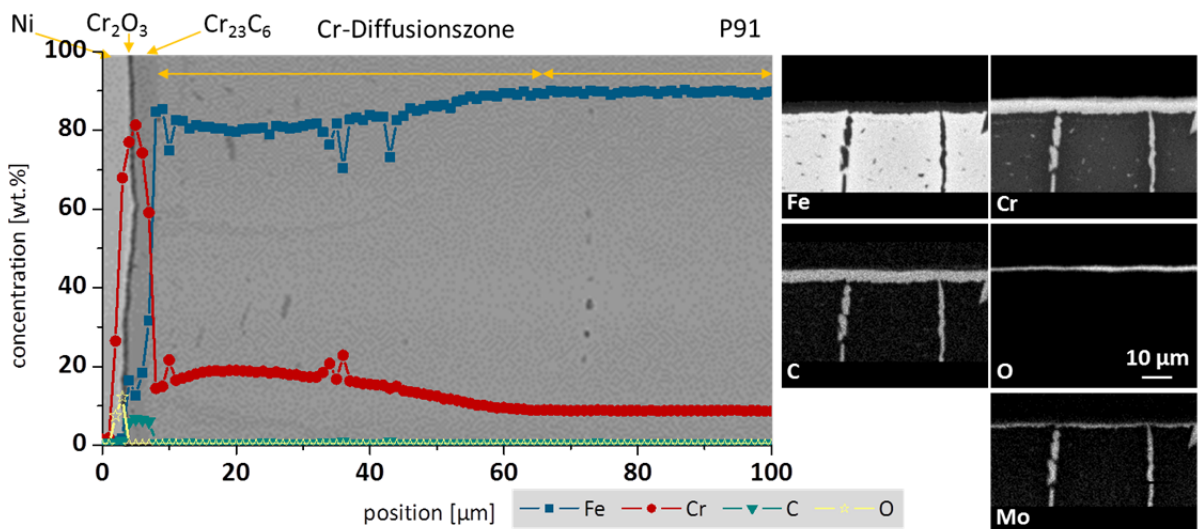


Abbildung 22: Mikrosondenanalyse des Chrom-beschichteten P91 nach der Oxidation in Ar/50% H<sub>2</sub>O für 3000 h bei 650°C  
Dieses Oxidationsergebnis zeigt eine signifikante Verbesserung des Chrom-beschichteten P91 in der Dampf-atmosphäre. Zwar kann durch das Vorhandensein von Chromoxid auf der Oberfläche eine Abdampfung des Chrom-Oxidhydroxids nicht verhindert werden, aber durch den hohen Chromgehalt

in der Karbidschicht und der Reservoir-Phase ist ein Versagen eines beschichteten Bauteils erst für sehr lange Standzeiten zu erwarten.

#### 4.3.2. Sattdampf

Die Hochtemperaturoxidationsversuche in Sattdampf wurden durch einen industriellen Partner (Firma Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH in Duisburg) durchgeführt. Dabei ist zu beachten, dass die Versuchsdauer bei 4000 h und vor allem die Temperatur bei 700°C lagen, also 50°C höher im Vergleich zu den Laborversuchen. Die Massenänderungen wurden nur vor und nach dem Versuch aufgenommen. Im Diagramm in Abbildung 23 sind die Werte für die beiden unbeschichteten Substratwerkstoffe P91 sowie VM12 und verschiedene Beschichtungen im Vergleich aufgetragen. Zu beachten ist, dass diesmal die Netto-Massen angegeben sind, da die gebildeten Abplatzungen während des Versuchs nicht aufgefangen wurden. Im Vergleich zum unbeschichteten P91 zeigt der VM12 ein sehr gutes Verhalten. Die Massenzunahme und die Oxidschichtdicke sind weitaus geringer. Direkt daneben sind die Werte für den mit Chrom und Mangan in der Ko-Diffusionsprozessführung beschichteten P91 zu sehen. Sowohl die Netto-Massenzunahme als auch die Oxidschichtdicke sind sehr hoch und zeigen, dass diese Beschichtung für 700°C keine optimalen Oxidationseigenschaften aufweist. Im Gegensatz dazu weisen beide Chrom-beschichteten Substratwerkstoffe ein exzellentes Oxidationsverhalten auf. Im weiteren Verlauf wird der VM12 im unbeschichteten und beschichteten Zustand verglichen.

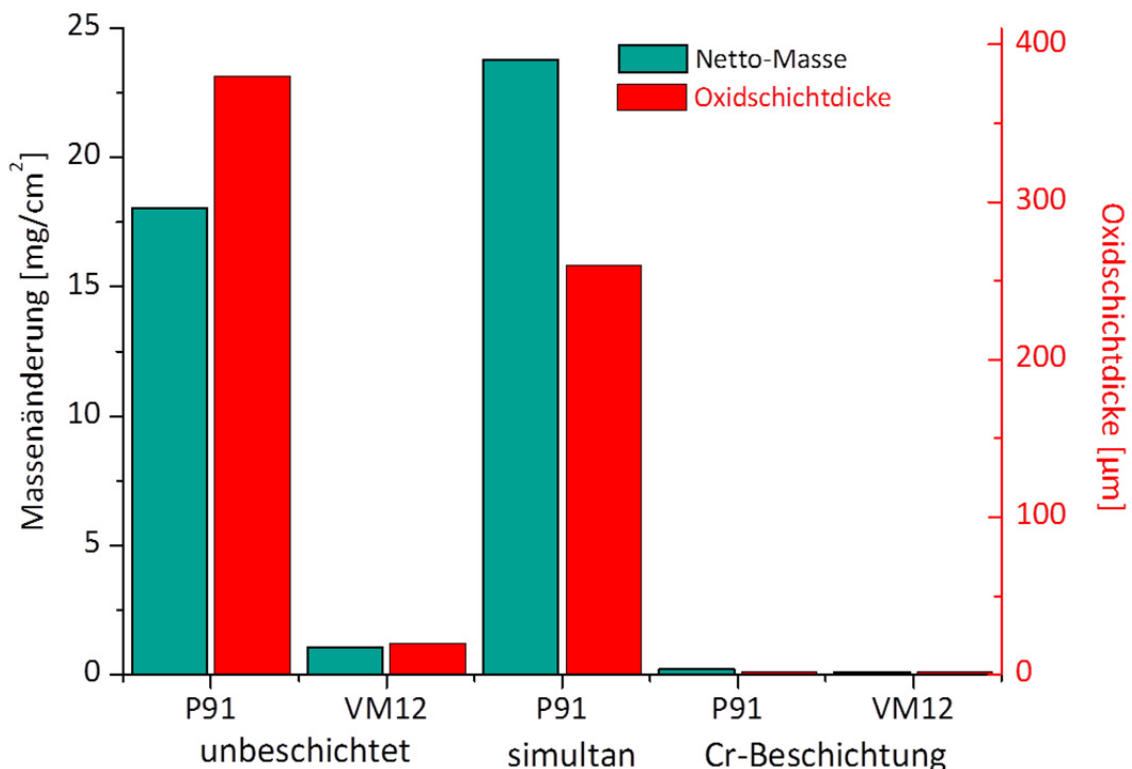
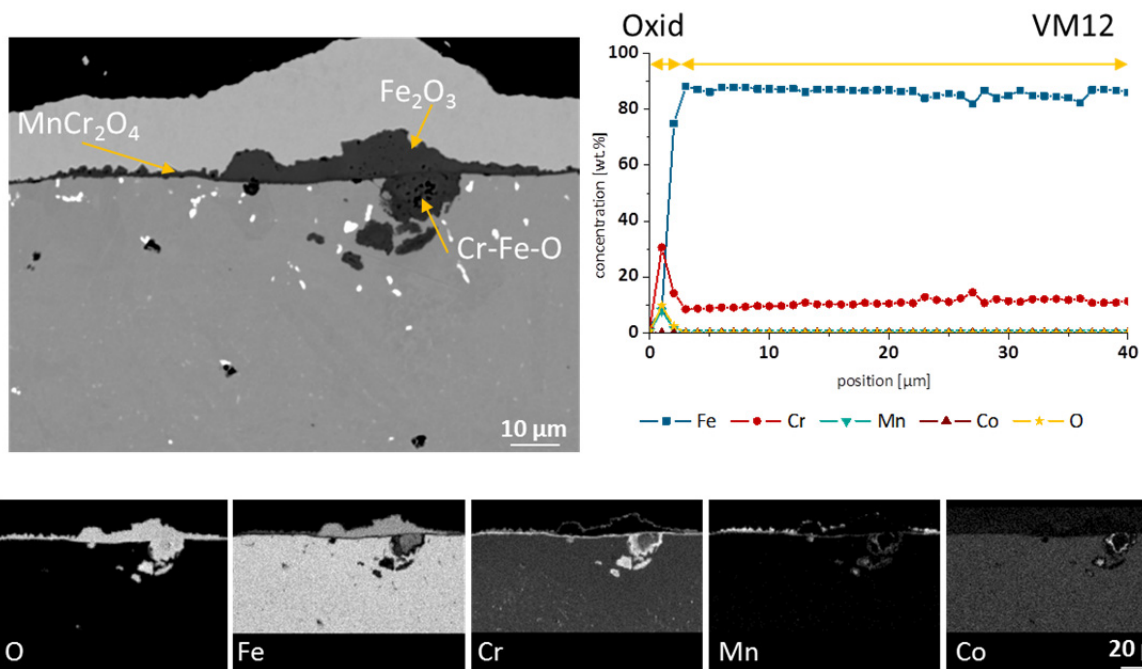


Abbildung 23: Brutto-Masse und Oxidschichtdicke untersuchter Proben (Material: P91 und VM12) nach 4000 h bei 700°C in industriellem Sattdampf

#### **Unbeschichteter VM12**

Im Rückstreuелеktronenbild in Abbildung 24 ist die gebildete Oxidschicht auf dem VM12 nach dem Hochtemperaturversuch für 4000 h in industriellem Sattdampf bei 700°C erkennbar. Der größte Teil

der Oberfläche ist mit einer dünnen schützenden Oxidschicht bedeckt. Diese besteht aus Chrom und Mangan. Mit der XRD-Phasenanalyse konnte nachgewiesen werden, dass es sich dabei teilweise um den Chrom-Mangan-Spinell handelt. Die Temperatur von 700°C und die Legierungszusammensetzung führen zur Bildung der schützenden Spinell-Phase. Es gibt allerdings Bereiche mit beginnender „breakaway“-Oxidation. Dort haben sich dicke Aufwachsungen gebildet. In den Elementverteilungsbildern ist an diesen Stellen der typische Schicht-Aufbau vorhanden. Das äußere Oxid ist ein reines  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ . Darunter nimmt der Chrom-Gehalt im Oxid zu. Im Inneren gibt es noch Bereiche, an denen ein reines Chromoxid vorliegt. Der Konzentrationsverlauf oben rechts wurde an einer Stelle mit schützender Oxidschicht aufgenommen. Unterhalb dieser Schicht ist der Chrom-Gehalt leicht verringert, da Chrom nach außen diffundieren musste, um das Oxid auf der Oberfläche zu bilden.



**Abbildung 24:** Mikrosondenanalyse des unbeschichteten VM12 nach der Oxidation in industriellem Sattdampf bei 700°C nach 4000 h

Das Oxidationsverhalten des VM12 in dieser industriellen Sattdampf-Atmosphäre ist dem ersten Anschein nach befriedigend, aber die beginnende „breakaway“-Oxidation deutet auf ein baldiges Versagen der Oxidschicht hin. Eine Verbesserung des Verhaltens durch eine Beschichtung kann wie im Folgenden gezeigt, die Lebensdauer eines Bauteils signifikant erhöhen.

### **Reine Chrombeschichtung**

Die reine Chrombeschichtung resultiert auch beim VM12 in einem großen Chrom-Reservoir in der Metallrandzone und einer Chromkarbidschicht auf der Oberfläche (siehe Kapitel 4.2.4). Der Querschliff nach der industriellen Auslagerung bei der Firma Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH in Duisburg zeigt eine sehr dünne, schützende Oxidschicht auf dem Chromkarbid (Abbildung 25). Der Oxidationsmechanismus der Cr-Beschichtung ist der gleiche, wie in der Dampf-atmosphäre, die mit den Laborversuchen nachgestellt wurde. Allerdings konnte in diesem Fall auch die Bildung des Chrom-Mangan-Spinells auf der Oberfläche mit Hilfe der XRD nachgewiesen werden. Im Elementverteilungsbild von Mangan ist eine Anreicherung an der Oberfläche erkennbar. Die

Temperatur von 700°C reicht auch in diesem Fall, so dass das Mangan aus der Legierung durch die Karbidschicht diffundiert und an der Oberfläche zusammen mit dem Chrom den Spinell bildet. Die Bildung von Mischkarbiden unterhalb der  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Schicht und entlang der Korngrenzen ist auch hier ähnlich wie bei den Ergebnissen der Labor-Dampf-Atmosphäre. Im Rückstreuelektronenbild sind diese Karbide etwas heller als das reine Chrom-Karbid, und in den Elementverteilungsbildern ist an diesen Stellen eine Anreicherung mit Wolfram nachweisbar (nicht dargestellt). Im Konzentrationsverlauf ist unterhalb der Karbidschicht keine Chromverarmung nachweisbar, der Chromgehalt ist leicht erhöht im Vergleich zum Substratwerkstoff. Die Reservoir-Wirkung der Diffusionszone hat auch nach der Oxidationszeit von 4000 h Bestand.

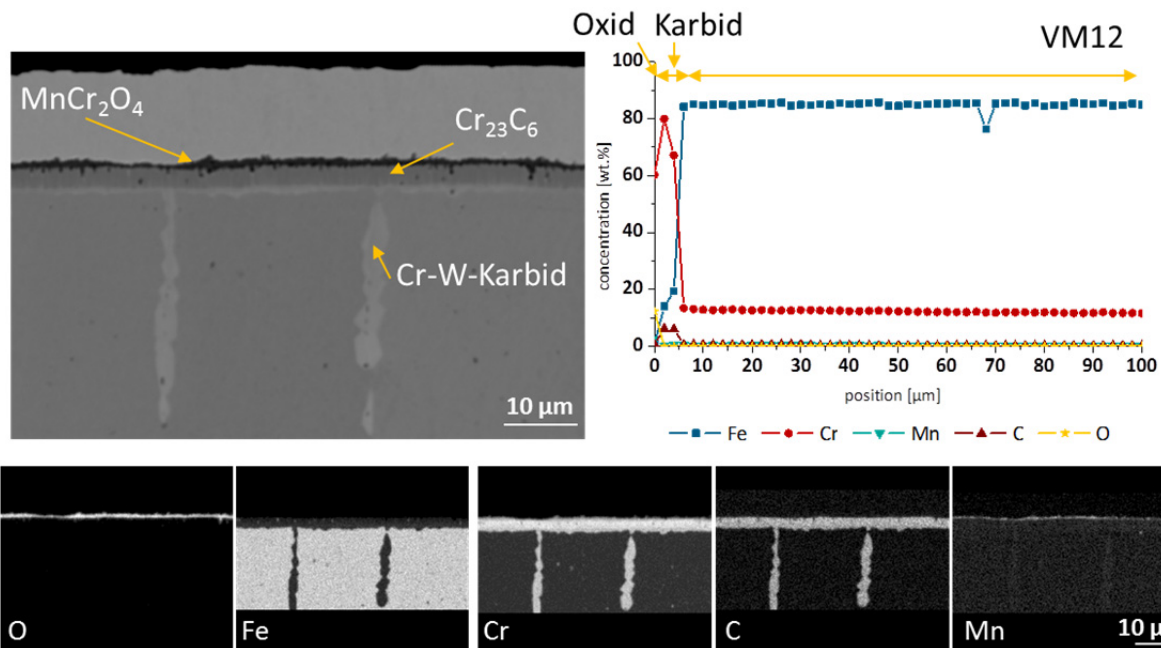


Abbildung 25: Mikrosondenanalyse des Cr-beschichteten VM12 nach der Oxidation in industriellem Sattedampf bei 700°C nach 4000 h

Für die Dampfseite des Wärmetauschers hat sich gezeigt, dass die Chrom-Beschichtung zu einer signifikanten Verbesserung des Oxidationsverhaltens der ferritisch-martensitischen Stähle führt. Die höhere Temperatur von 700°C im Industrieversuch vermindert die Oxidationsbeständigkeit der Chrom-Beschichtung nicht.

Um ein komplettes Bild des Oxidationsverhaltens im Wärmetauscher zu bekommen, wurden im Labor Hochtemperaturversuche mit Atmosphären durchgeführt, die den Bedingungen auf der Feuerseite ähneln.

#### 4.3.3. Feuerseite

Die Feuerseite wurde durch eine Atmosphäre aus Stickstoff mit 3,5% Sauerstoff und 10% Wasser widerspiegelt. Im Diagramm in Abbildung 26 sind die Massenveränderungen über der Versuchszeit aufgetragen. Zu beachten ist, dass die y-Achse unterbrochen ist, um die kleinen Massenveränderungen besser darstellen zu können. Die offenen Symbole zeigen die unbeschichteten Werkstoffe P91, P92 und VM12. Die geschlossenen Symbole zeigen verschiedene Beschichtungen, farblich an die unbeschichteten Werkstoffe angepasst.

Die 9%igen Chromstähle zeigen eine sehr hohe Brutto-Massenzunahme. Der P92 liegt etwas oberhalb des P91. Der unbeschichtete VM12 weist nach der Versuchszeit eine deutlich geringere Massenzunahme auf. Der Verlauf deutet auf eine sehr schnelle Oxidation zu Beginn der Versuche hin, die Bildung einer Oxidschicht, danach flacht die Kurve stark ab. Im oberen Teil des Diagramms liegen auch die Kurven für zwei der beschichteten Proben. Beide sind mit Chrom und Mangan beschichtet. Einer ist der P91 in der simultanen Versuchsdurchführung (Ko-Diffusion) und der andere der P92 mit der 2-stufigen Prozessführung (1. Cr, 2. Mn). Beide Beschichtungen führen unabhängig vom Grundwerkstoff zum gleichen Verlauf der Kurven, vergleichbar mit den Ergebnissen der Labor-Dampf-Versuche (siehe Abbildung 18). Unterhalb der Achsenunterbrechung sind die Chrom-beschichteten Werkstoffe aufgetragen. Alle vier Proben zeigen eine sehr geringe Massenzunahme und damit ein sehr gutes Oxidationsverhalten. Zum Vergleich verschiedener Packmischungen sind hier jeweils die Ergebnisse des chromierten P91 und VM12 mit gleichem Chromgehalt aber unterschiedlichem Aktivatorgehalt dargestellt. Der P91, der mit einer Pulvermischung mit 5% Cr und 5% MnCl<sub>2</sub> beschichtet wurde, zeigt eine etwas höhere Massenzunahme als der, der mit dem geringeren Aktivatorgehalt beschichtet wurde. Beim Chrom-beschichteten VM12 (gelbe Kurven) ist keine Abhängigkeit von verschiedenen Pulvermischungen erkennbar. Schon in Kapitel 4.2.4 konnte gezeigt werden, dass verschiedene Pulvermischungen bei der Beschichtung des VM12 keine großen Änderungen im Diffusionsverhalten von Chrom hervorrufen, so dass auch das Oxidationsverhalten gleich sein sollte. Dieser Aspekt konnte mit den Versuchen in N<sub>2</sub>-3,5% O<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>O bei 650°C bestätigt werden.

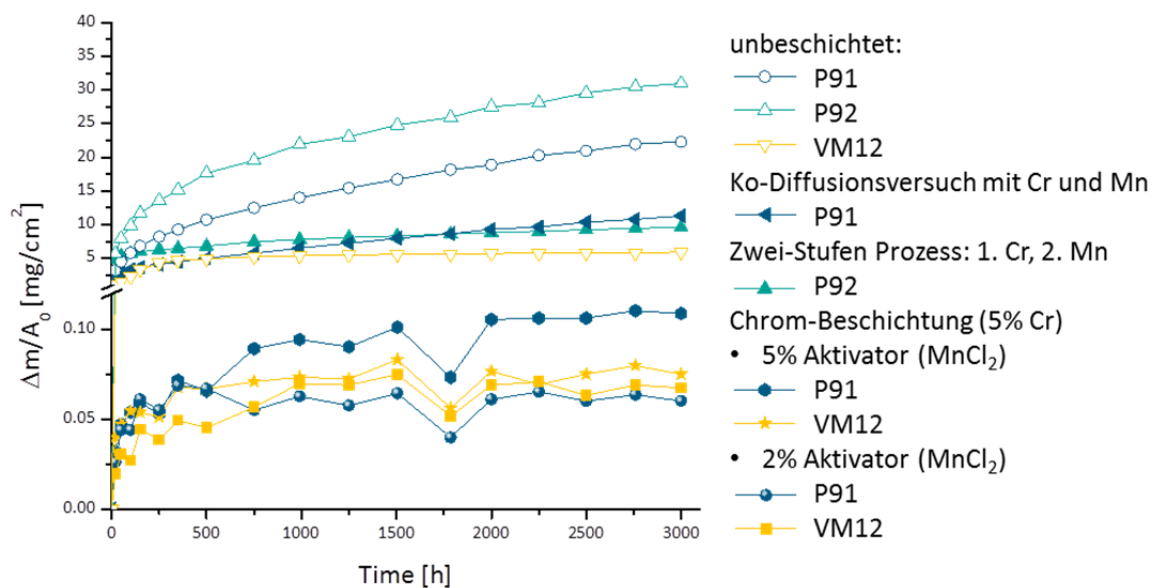


Abbildung 26: Brutto-Massenzunahme in Abhängigkeit von der Versuchszeit verschiedener Werkstoffe und Beschichtungen in N<sub>2</sub>-3,5% O<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>O bei 650°C

Eine genaue Analyse des Oxidationsverhaltens ermöglichen die metallografischen Nachuntersuchungen.

### Unbeschichtete Werkstoffe

Die Querschliffe der unbeschichteten Proben in Abbildung 27 zeigen deutliche Unterschiede im Oxidschichtaufbau zwischen den 9% Cr-Stählen P91 und P92 und dem VM12. Der P91 und der P92 weisen den typischen „breakaway“-Aufbau auf: Außen das dicke Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> und darunter ein Chrom-

reicherer Oxid. Das Oxid ist auf dem P91 160  $\mu\text{m}$  dick und auf dem P92 270  $\mu\text{m}$ . Solch ein Oxidationsverhalten ist nicht akzeptabel. Die Schicht auf dem VM12 ist dagegen mit 25  $\mu\text{m}$  deutlich dünner, wobei es Bereiche mit einer deutlich tieferen Einwärtsoxidation (bis 75  $\mu\text{m}$ ) gibt. Diese Probe wurde mit Hilfe der Mikrosondenanalyse noch genauer untersucht.

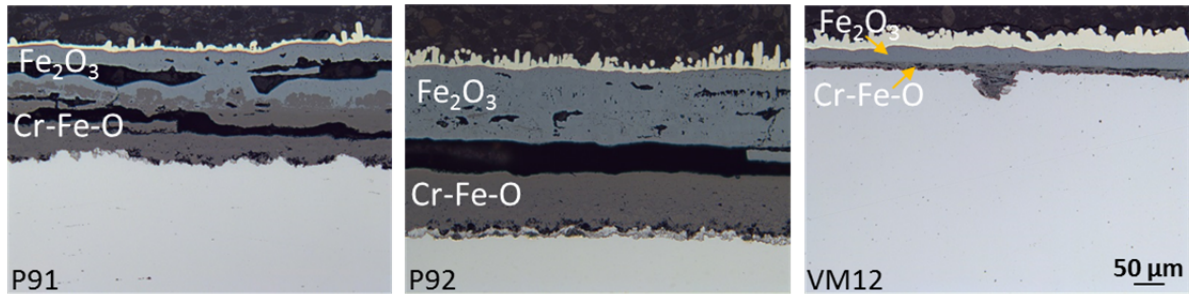


Abbildung 27: Querschliffe der unbeschichteten Proben im Vergleich nach der Oxidation in  $\text{N}_2\text{-}3,5\% \text{O}_2\text{-}10\% \text{H}_2\text{O}$  bei  $650^\circ\text{C}$  für 3000 h

Die Analysen des unbeschichteten VM12 sind in Abbildung 28 dargestellt. Auch hier besteht die äußere Oxidschicht aus reinem  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , allerdings ist die in diesem Fall deutlich kompakter im Vergleich zum P91 und P92. Darunter befindet sich das Chrom-reichere Oxid mit etwas Mangan und Kobalt, allerdings sind beide nur in sehr geringem Maße in der Schicht vorhanden. Es hat sich kein Chrom-Mangan-Spinell auf der Oberfläche gebildet. Unterhalb der Oxidschichten ist die typische Chromverarmungszone erkennbar.

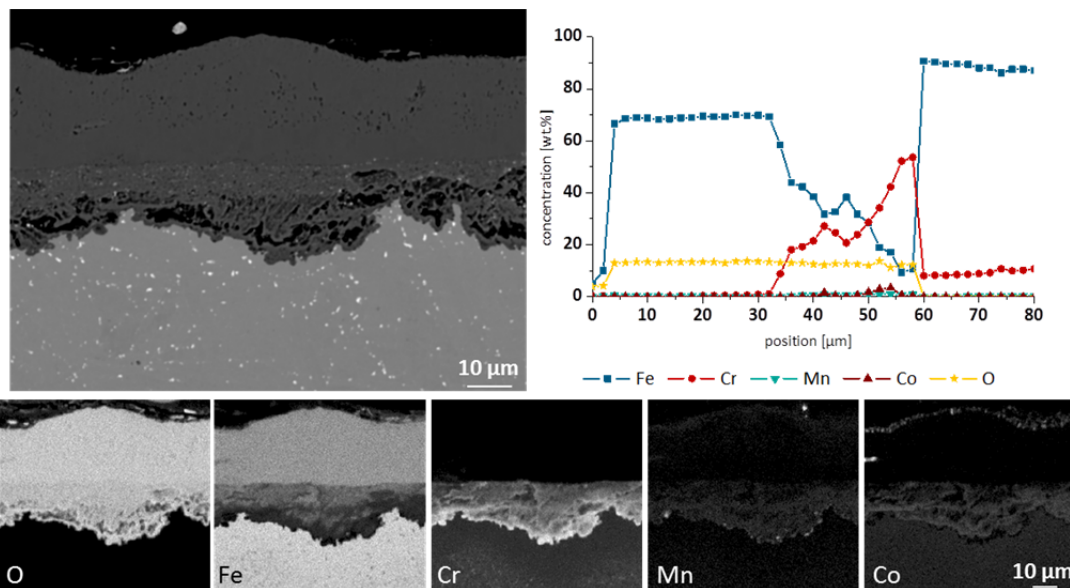


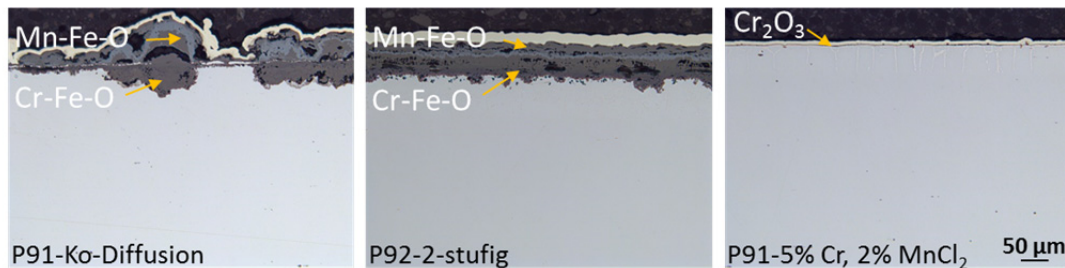
Abbildung 28: Mikrosondenanalyse des unbeschichteten VM12 nach der Oxidation in  $\text{N}_2\text{-}3,5\% \text{O}_2\text{-}10\% \text{H}_2\text{O}$  bei  $650^\circ\text{C}$  für 3000 h

Der unbeschichtete VM12 zeigt demnach bei  $700^\circ\text{C}$  im Industriedampf ein weitaus besseres Oxidationsverhalten als bei  $650^\circ\text{C}$  in  $\text{N}_2\text{-}3,5\% \text{O}_2\text{-}10\% \text{H}_2\text{O}$ . Sowohl die Diffusion von Chrom und Mangan, als auch die Bildung des schützenden Spinells funktioniert bei der niedrigeren Temperatur sehr viel langsamer.



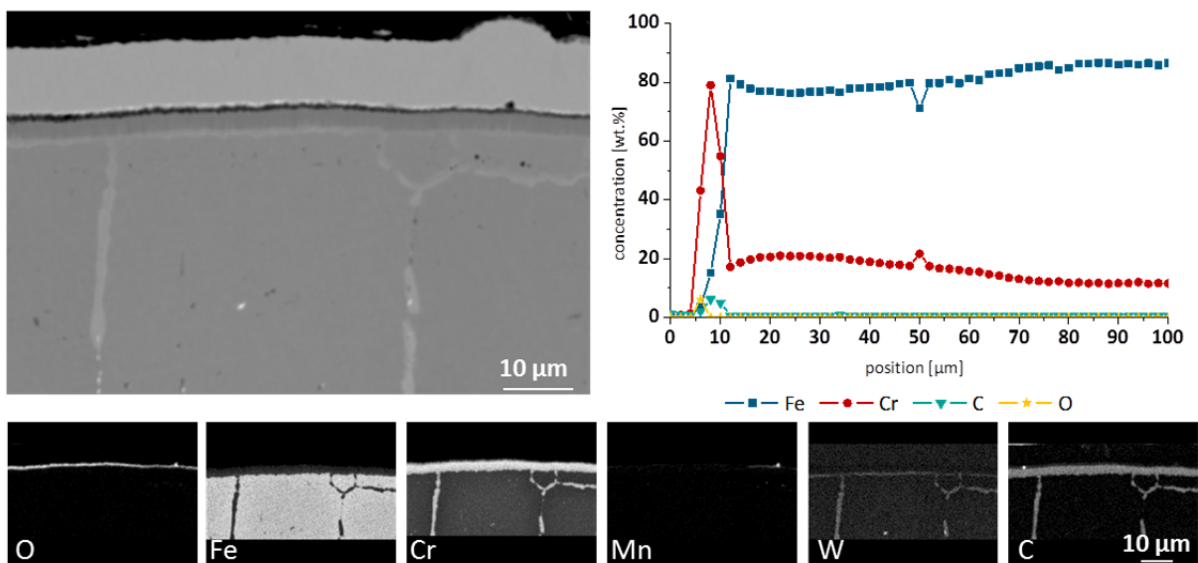
**Beschichtete Werkstoffe**

In Abbildung 29 sind die Querschliffe der beschichteten 9% Cr-Stähle im Vergleich aufgetragen. Der simultan beschichtete P91 ist teilweise von einer dünnen Oxidschicht, größtenteils aber von einer 140 µm dicken Oxidschicht bedeckt. Auf dem 2-Stufen beschichteten P92 mit der gleichen Massenzunahme hat sich eine sehr viel gleichmäßigere 60 µm dicke Oxidschicht gebildet. Der mit dem geringen Aktivatorgehalt Chrom-beschichtete P91 zeigt ein sehr gutes Oxidationsverhalten. Die dünne Oxidschicht auf dem Karbid ist erkennbar. Auch die Karbide entlang der Korngrenzen sind lichtmikroskopisch sichtbar. Der Cr-beschichtete VM12 wurde noch eingehender untersucht.



**Abbildung 29: Querschliffe beschichteter Proben im Vergleich nach der Oxidation in N<sub>2</sub>-3,5% O<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>O bei 650°C für 3000 h**

Der Cr-beschichtete VM12 zeigt für die Feuerseiten-Simulation denselben verbesserten Oxidationsschutz, wie die Chrom-beschichteten Proben in den anderen Atmosphären. Die dünne, schützende Oxidschicht ist im Sauerstoffverteilungsbild gut erkennbar. Die Cr<sub>23</sub>C<sub>6</sub>-Schicht darunter ist ebenfalls vorhanden. Unterhalb und entlang der Korngrenzen hat sich ein Mischkarbid aus Chrom und Wolfram gebildet. Im Vergleich zu den Ergebnissen in der industriellen Sattampf-atmosphäre bei 700°C ist hier kein Mangan auf der Oberfläche vorhanden. Die Temperatur reicht nicht aus, so dass das Mangan nicht in ausreichender Menge auswärts diffundieren kann. Im Konzentrationsverlauf vom Chrom ist immer noch eine große Reservoir-Phase vorhanden, so dass sehr viel längere Auslagerungszeiten möglich sind, bevor ein Versagen eintritt.



**Abbildung 30: Mikrosondenanalyse des Cr-beschichteten VM12 (geringer Aktivatorgehalt) nach der Oxidation in N<sub>2</sub>-3,5% O<sub>2</sub>-10% H<sub>2</sub>O bei 650°C für 3000 h**

Die Hochtemperaturversuche in Stickstoff mit 3,5% Sauerstoff und 10% Wasser zeigen das außergewöhnlich gute Oxidationsverhalten der Chrom-beschichteten ferritisch-martensitischen Stähle.

#### **4.3.4. Übersicht über die Oxidationsversuche**

Die Abbildung 31 zeigt eine Übersicht über die in diesem Projekt erfolgten Hochtemperaturoxidationsversuche mit den wichtigsten resultierenden Ergebnissen. Die Übersicht dient als kurze Zusammenfassung. Die farbliche Einteilung gibt eine Einschätzung des Oxidationsverhaltens wieder. Die 9% Cr-Stähle weisen in allen drei Atmosphären ein katastrophales Oxidationsverhalten auf, so dass ein Einsatz dieser Stähle unter den untersuchten Bedingungen nicht möglich ist. Der VM12 im unbeschichteten Zustand zeigt in den untersuchten Atmosphären ein besseres Verhalten, allerdings setzt lokal bereits „breakaway“-Oxidation ein, so dass ein Versagen der Oxidschicht vorhersehbar ist. Die mit Chrom und Mangan beschichteten Werkstoffe, egal ob simultan abgeschieden oder im 2-stufigem Prozess, zeigen eine erhöhte Beständigkeit in den untersuchten Atmosphären, wobei die 2-Stufen Beschichtung den Vorteil des großen Chrom-Reservoirs unterhalb der Oxidschicht besitzt. Am besten eignet sich allerdings unabhängig vom Grundwerkstoff und von der untersuchten Atmosphäre die reine Chrombeschichtung. Der Oxidationsmechanismus dieser Beschichtung wird in Kapitel 4.3.5 erläutert.

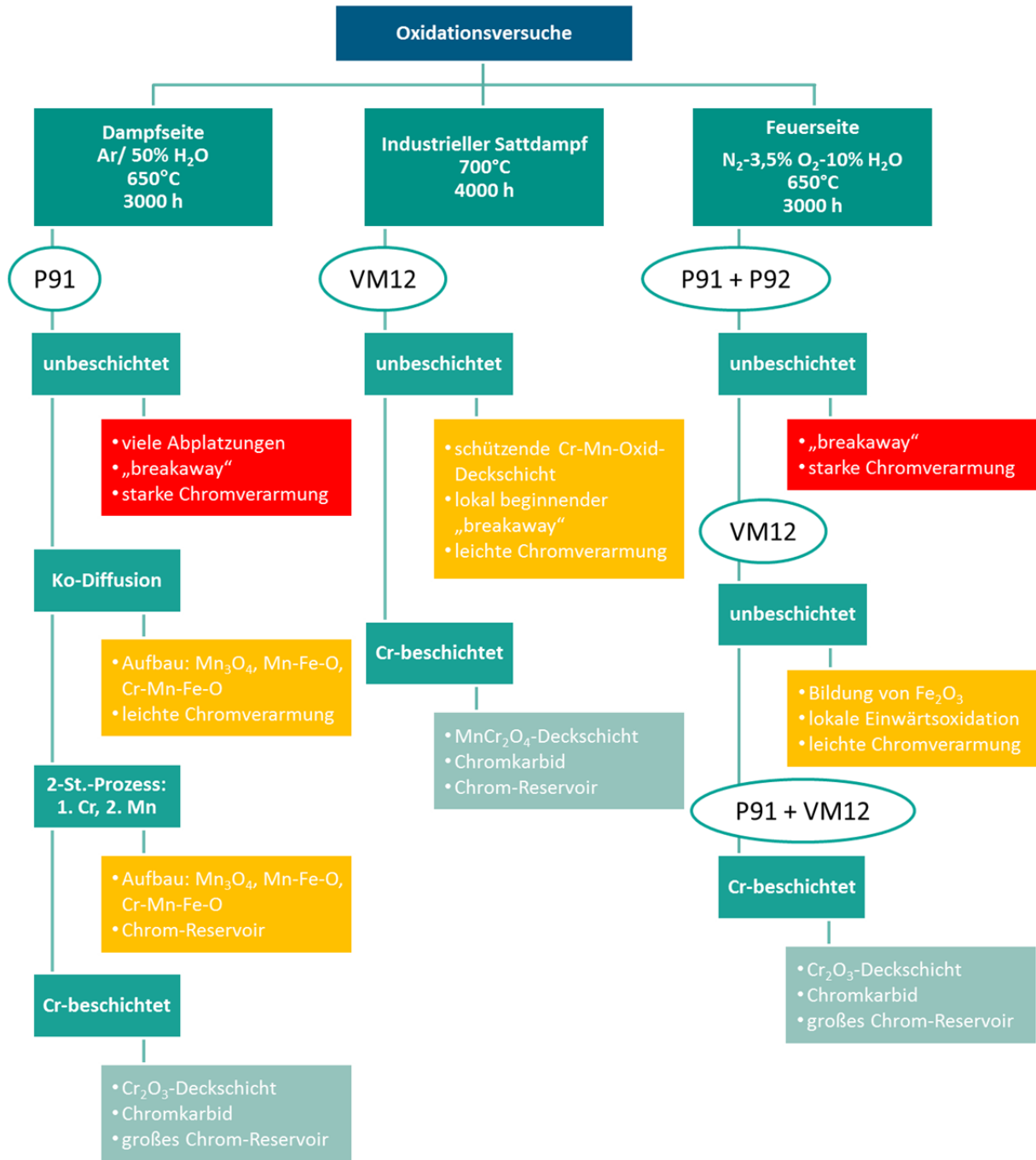


Abbildung 31: Übersicht über die durchgeführten Hochtemperaturoxidationsversuche

#### 4.3.5. Oxidationsmechanismus Chrom-beschichteter Stähle

Der Oxidationsmechanismus ist schematisch in Abbildung 32 dargestellt. Der Ausgangswerkstoff wird durch die Pulverpackbeschichtung mittels Diffusion mit einem großen Chrom-Reservoir angereichert. Auf der Oberfläche bildet sich eine dünne, sehr homogene  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Deckschicht, die ca. 80 Gew.% Chrom enthält. Durch die Oxidation bei hohen Temperaturen, egal ob in trockener oder feuchter Atmosphäre, bildet sich aufgrund der Oxidation des Karbids eine sehr dünne, schützende Chromoxiddeckschicht. In wasserdampfhaltigen Atmosphären kommt es zu den bekannten Abdampfungseffekten durch die Bildung des flüchtigen Chrom-Oxihydroxids und parallel zur Neubildung von Chromoxid. Nach sehr langen Oxidationszeiten hat sich unterhalb der reinen  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Schicht ein Mischkarbid aus Chrom und je nach Legierungselementen des Werkstoffs Molybdän oder Wolfram gebildet. Der Grund beruht auf der weiteren Oxidation des Chromkarbids, bei dem Chromoxid immer wieder neu gebildet wird. Der überschüssige Kohlenstoff diffundiert nicht durch die Oxidschicht nach aussen, sondern nach innen und reagiert dort mit den starken Karbidbildner wie Chrom, Wolfram oder Molybdän. Diese Bindung des Kohlenstoffs im Werkstoff wurde durch Grundlagenversuche an reinen  $\text{Cr}_{23}\text{C}_6$ -Proben belegt [unveröffentlichte Daten].

Die größten Vorteile dieser Beschichtung sind einerseits das große Chrom-Reservoir in der Metallrandzone, was die Zeit bis zum Eintreten der „breakaway“-Oxidation zu sehr langen Versuchszeiten verschiebt. Zum anderen besitzt das Chromkarbid unter der Oxidschicht der Oberfläche eine sehr langsame Oxidationskinetik, was den Verlust durch die Neubildung des Oxids ebenfalls signifikant vermindert.

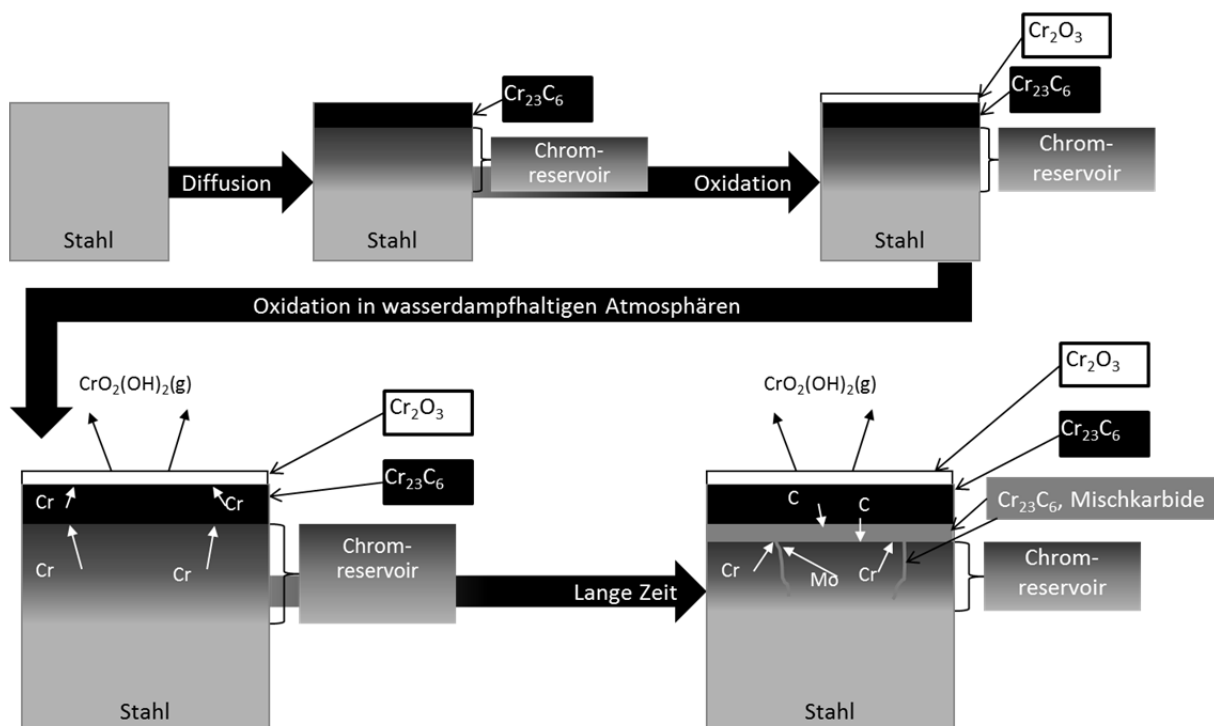


Abbildung 32: Schema des Oxidationsmechanismus Cr-beschichteter Stähle

## 5. Zusammenfassung

Das Ziel des IGF-Projekts mit der Vorhaben-Nr. 17205N war die Entwicklung eines Schutzschichtsystems zur Erhöhung der Oxidationsbeständigkeit von Dampferzeugerwerkstoffen in wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären.

Die ferritisch-martensitischen Stähle sind aufgrund ihrer physikalischen Eigenschaften und ihres Preisvorteils besser als Dampferzeugerwerkstoffe geeignet als die bisher eingesetzten austenitischen Stähle oder Nickelbasislegierungen. Allerdings führt der geringere Chromgehalt in diesen Stählen durch die Abdampfungseffekte flüchtiger Chromspezies zu einem schnellen Versagen der schützenden Oxidschicht und damit auch des Bauteils.

Die Verbesserung des Oxidationsverhaltens dieser Stähle erfolgte im Projekt durch eine optimierte Pulverpackbeschichtung, die zu einer Anreicherung der Metallrandzone mit den gewünschten Elementen führt. Der untersuchte Pulverpackprozess ist eine einfache Gasphasenabscheidung, die auch großtechnisch umsetzbar ist. Als Diffusionselemente wurden Mangan und Chrom gewählt. Beide Elemente bilden bei hohen Temperaturen in oxidierenden Atmosphären einen Chrom-Mangan-Spinell, der aus thermodynamischer Sicht eine hohe Stabilität in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweist. Es wurden aber auch reine Chrombeschichtungen untersucht, da ein hoher Chromgehalt in der Metallrandzone zu einer signifikanten Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit beitragen kann, ohne die mechanischen Eigenschaften des Bauteils zu verändern.

Beschichtungsversuche mit Chrom und Mangan sind durch verschiedene Verfahrensweisen möglich. Die Ko-Diffusion von Chrom und Mangan führte zu einer relativ inhomogenen Mischkarbid-Schicht auf der Oberfläche mit darunterliegender Mangandiffusionszone. Eine andere Möglichkeit, beide Elemente in der Randzone anzureichern, ist ein zwei-stufiger Prozess. Die Beschichtung, bei der zuerst Mangan und dann Chrom aufgebracht wurde, resultierte in einer Diffusionszone, die aus beiden Elementen bestand. Durch die höhere Aktivität der Manganchloride im Vergleich zu den Chromchloriden wurde allerdings ein Teil der im 1. Schritt gebildeten Mangandiffusionsschicht wieder aufgelöst, und es erfolgte ein korrosiver Angriff der Oberfläche. Dies verschlechterte die Oxidationsbeständigkeit erheblich. Wurde allerdings zuerst mit Chrom und dann mit Mangan beschichtet, bildete sich eine homogene Diffusionszone mit einem hohen Gehalt beider Elemente, wobei die Oberfläche aus einer sehr Mn-reichen Zone besteht.

Eine ebenfalls neu entwickelte Alternative, um die Oxidationsbeständigkeit zu erhöhen, liegt in einer Anreicherung der Metallrandzone mit reinem Chrom. Das Pulverpackverfahren mit Chrom als Diffusionselement und Manganchlorid als Aktivator resultierte in einer tiefen Chrom-angereicherten Zone mit einem reinen Chromkarbid auf der Oberfläche. Da zu Beginn nicht bekannt war, wie gut die Oxidationsbeständigkeit des Chromkarbids ist, wurden im Verlauf des Projekts Versuche unternommen, dieses zu unterdrücken. Eine Möglichkeit dazu ist die Entkohlung der Randzone. Um eine Oxidation der Oberfläche zu vermeiden, wurden reduzierende Atmosphären ausgewählt, die aus der Literatur eine Randentkohlung ermöglichen. Es hat sich aber im Verlauf gezeigt, dass eine Entkohlung des P91 mit diesen Verfahren nicht möglich ist und die mechanischen Eigenschaften durch die hohen Temperaturen und die langen Haltezeiten, die nötig wären, signifikant verschlechtert werden. Eine weitere Möglichkeit die Chromkarbidbildung zu vermeiden ist die gleichzeitige Beschichtung mit einem stärkeren Karbidbildner. Dazu wurden Pulverpackversuche mit

Chrom, Mangan und Niob, Wolfram oder Titan durchgeführt. Niob und Wolfram hatten aufgrund ihrer hohen Stabilität gegen die Halogenide keinen Einfluss auf das Diffusionsverhalten, da sie nicht mit dem Chlor reagierten. Titan führte dagegen zu einer homogenen Titankarbid-Schicht auf der Oberfläche, die allerdings die weitere Diffusion von Chrom und Mangan stark behindert, so dass auch dieses Verfahren nicht geeignet ist. Es hat sich im Verlauf des Projekts allerdings gezeigt, dass die Karbide auf der Oberfläche einen sehr positiven Effekt auf das Oxidationsverhalten haben, so dass diese Versuche für die Entwicklung eines optimalen Schutzsystems für die Dampferzeugerwerkstoffe keine Rolle spielen.

Die erfolgreich sehr stark verbesserte Oxidationsbeständigkeit wurde in verschiedenen wasserdampfhaltigen Hochtemperaturatmosphären gezeigt. Im Labor wurden Versuche bei 650°C für 3000 h in zwei verschiedenen Atmosphären mit unbeschichteten und beschichteten Proben durchgeführt. Eine Atmosphäre ist Stickstoff mit 3,5% Sauerstoff und 10% Wasser, welches die Feuerseite des Dampferzeugers widerspiegelt, und die andere ist Argon mit 50% Wasser, welche bei den ferritisch-martensitischen Stählen zu ähnlichen Korrosionsraten wie bei einer reinen Wasserdampfkorrosion führt. Durch einen Industriepartner (Firma Salzgitter Mannesmann Forschung GmbH in Duisburg) war es möglich, die Oxidationsbeständigkeit in industriellem Sattedampf bei 700°C für 4000 h zu testen.

Alle Beschichtungen führten zu einer Verbesserung des Oxidationsverhaltens im Vergleich zu den unbeschichteten Werkstoffen. Die Chrom-Mangan-Beschichtungen zeigten zwar ein schnelles Oxidschichtwachstum, da sich auf der Oberfläche das schnell wachsende Mn-Fe-Oxid bildete, allerdings wurde die Werkstoffrandzone nicht mehr an Chrom verarmt, so dass längere Standzeiten erwartet werden können.

Vor allem die reinen Chrombeschichtungen mit dem großen Reservoir an Chrom in der Diffusionszone und der Karbidschicht auf der Oberfläche zeigten in allen untersuchten Atmosphären eine signifikante Verbesserung des Oxidationsverhaltens. Es bildete sich ein dünnes schützendes Chromoxid auf der Oberfläche, welches den Werkstoff vor weiterer Korrosion schützt. Diese Schicht kann die Abdampfung des Chrom-Oxidhydroxids nicht verhindern, allerdings dienen einerseits der hohe Chromgehalt der Karbidschicht und die darunter liegende angereicherte Randzone als Reservoir für Chrom, andererseits ist die Kinetik der Oxidation des Chromkarbids sehr langsam, was den Verlust durch die Neubildung des Oxids ebenfalls signifikant vermindert. Ein Durchbruch der Schicht ist erst deutlich jenseits der maximal untersuchten Prüfdauer von 4000 h zu erwarten. Damit verlängert sich die Standzeit eines beschichteten Bauteils um Größenordnungen, was die Beschichtung u.a. für Kraftwerksanwendungen oder Chemieanlagen sehr interessant macht.

Diese Beschichtung ist eine sehr vielversprechende Methode, die Oxidationsbeständigkeit ferritisch-martensitischer Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären zu erhöhen, da einerseits keine Fremdelemente in die Metallrandzone eingebracht werden und andererseits eine großtechnische Umsetzung der Pulverpackbeschichtung für verschiedene Werkstoffe möglich ist.

## **6. Ausblick**

Das Projekt hat gezeigt, dass vor allem die mit Chrom beschichteten Werkstoffe ein signifikant besseres Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweisen, als die unbeschichteten Substratwerkstoffe. Als nächster Schritt müssen die Beschichtungen in industriellen Anlagen unter realen Bedingungen getestet werden, um deren Beständigkeit gegen andere Bestandteile der Atmosphäre zu untersuchen. Gleichzeitig sind Hochtemperaturversuche zur Prüfung der mechanischen Festigkeit im Hinblick auf die Vorgaben der Industrie notwendig. Nach einer positiven Beurteilung müssen die Beschichtungsparameter auf eine großtechnische Durchführung angepasst werden.

## 7. Literaturverzeichnis

1. U. Milles, "Effiziente Kraftwerke," FIZ Karlsruhe GmbH, basisEnergie17, 2004.
2. Siemens AG, "<http://www.siemens.com/press/de/materials/energy/2011-05-irsching4.php>," 2011.
3. M. Schütze, M. Schorr, D. Rensch, A. Donchev, and J. Vossen, "The role of alloy composition, environment and stresses for the oxidation resistance of modern 9% Cr steels for fossil power stations," *Materials Research*, vol. 7, no. 1, S. 111-123, 2004.
4. "AiF-Vorhaben, IGF-Nr. 11581/1, Schlussbericht," Frankfurt/ Main, 2002.
5. "VDI-Wärmeatlas," Springer Verlag, Berlin, 10. Auflage, 2006.
6. "Werkstoffdatenblatt: Nicrofer 5520Co - alloy 617," ThyssenKrupp VDM, 2005.
7. "VDI-Wärmeatlas," Springer Verlag, Berlin, 10. Auflage, 2006.
8. "Werkstoffdatenblatt: Nicrofer 5520Co - alloy 617," ThyssenKrupp VDM, 2005.
9. "VDI-Wärmeatlas," Springer Verlag, Berlin, 10. Auflage, 2006.
10. "Werkstoffdatenblatt: Nicrofer 5520Co - alloy 617," ThyssenKrupp VDM, 2005.
11. C. Wegst and M. Wegst, *Stahlschlüssel 2007*, 21. vollständig neu bearbeitete und erweiterte Auflage ed. Marbach: Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 2007.
12. "Werkstoffdatenblatt: Nicrofer 5520Co - alloy 617," ThyssenKrupp VDM, 2005.
13. [www.dew-stahl.com](http://www.dew-stahl.com), "DEUTSCHE EDELSTAHLWERKE GmbH," 2010.
14. [www.specialmetals.com](http://www.specialmetals.com), "Special Metals A PCC Company," 2010.
15. "Werkstoffdatenblatt: Nicrofer 5520Co - alloy 617," ThyssenKrupp VDM, 2005.
16. P. J. Ennis and W. J. Quadackers, "High Chromium Martensitic Steels - Microstructure, Properties and Potential for Further Development," *VGB PowerTech*, vol. 8, S. 87-90, 2001.
17. P. Huczowski, "Effect of geometry and composition of Cr steels on oxide scale properties relevant for interconnector applications in Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs)." Universitätsbibliothek, 2005.
18. J. P. T. Vossen, P. Gawenda, K. Rahts, M. Röhrig, M. Schorr, and M. Schütze, "Limits of the Oxidation Resistance of Several Heat-resistant Steels under Isothermal and Cyclic Oxidation as well as under Creep in Air at 650°C," *Materials at High Temperatures*, vol. 14, S. 387-401, 1997.
19. "AiF-Vorhaben, IGF-Nr. 11581/1, Schlussbericht," Frankfurt/ Main, 2002.
20. F. Dettenwanger, M. Schorr, J. Ellrich, T. Weber, and M. Schütze, "The Influence of Si, W and Water Vapour on the Oxidation Behaviour of 9Cr Steels", proceedings of CORROSION 2001 Houston, TX: NACE, (2001), S. 1-8.



21. H. Nickel, Y. Wouters, M. Thiele, and W. J. Quadackers, "The Effect of Water Vapor on the Oxidation Behaviour of 9%Cr Steels in Simulated Combustion Gases," *Anal Bioanal Chem*, vol. 361, no. 6-7, S. 540-544, 1998.
22. W. J. Quadackers, M. Thiele, P. J. Ennis, H. Teichmann, and W. Schwarz, "Application Limits of Ferritic and Austenitic Materials in Steam and Simulated Combustion Gas of Advanced Fossil Fuel Fired Power Plants," in *Proceedings of Eurocorr 1997, Trondheim 1997*, S. 35.
23. N. Birks and F. S. Pettit, "Environmental effects during application of materials at temperatures above 1200 °C," *Mater. Sci. Eng. A*, vol. 143, S. 187-196, 1991.
24. Y. S. Touloukian, R. K. Kirby, R. E. Taylor, and P. D. Desai, *Thermal expansion of metallic elements and alloy*. New York: Plenum Publishing Corporation, 1970.
25. A. Agüero, R. Muelas, A. Pastor, and S. Osgerby, "Long exposure steam oxidation testing and mechanical properties of slurry aluminide coatings for steam turbine components," *Surface and Coatings Technology*, vol. 200, no. 5-6, S. 1219-1224, 2005.
26. R. Prescott and M. J. Graham, "The Oxidation of Iron-Aluminum Alloys," *Oxid. Met.*, vol. 38, no. 1/2, S. 73-87, 1992.
27. C. W. Bale, P. Chartrand, S. A. Degterov, G. Eriksson, K. Hack, R. B. Mahfoud, J. Melan, A. D. Pelton, and S. Petersen, "FactSage Thermochemical Software and Databases," *Calphad*, vol. 26, no. 2, S. 189-228, 2002.
28. "International Standard: Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials," ISO TC156 WG 13 (High Temperature Corrosion), ISO 21608:2012, 2012.
29. J. D. Fast and H. A. C. M. Bruning, "Entkohlung und Entstickung von Eisen-Silicium-Legierungen," *Ztschr. Elektrochem.*, vol. 63, no. 7, S. 765-770, 1959.
30. W. Andreoni and C. M. Varma, "Binding and dissociation of CO on transition-metal surfaces," *Phys. Rev. B*, vol. 23, no. 2, S. 437-444, 1981.
31. P. J. Ennis, Y. Wouters, and W. J. Quadackers, "The effects of Oxidation on the Service Life of 9-12 % Chromium Steels," in *Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation Conference Proceedings 27-29 April 1998*. R. Viswanathan and J. Nutting, Eds. San Sebastian, Spain: 1998, S. 457-467.
32. G. Spur and T. Stöferle, *Handbuch der Fertigungstechnik.-4: Wärmebehandeln*, 4 ed Hanser Verlag, 1987.
33. N. Birks, G. H. Meier, and F. S. Pettit, *Introduction to the High-Temperature Oxidation of Metals*, 2. ed. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
34. D. Schmidt, M. Galetz, and M. Schütze, "Improved oxidation resistance of ferritic-martensitic steels in water vapour containing environments via diffusion coatings," *Materials at High Temperatures*, vol. 29, no. 3, S. 159-165, 2012.

## 8. Veröffentlichungen

### Vorträge

- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze; *“Improvement of the Oxidation Behavior of Ferritic-Martensitic Steels in Water Vapor Containing Environments”*, NACE Corrosion 2012, Salt Lake City, Utah, 11.-15.03.2012
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze; *“Improvement of the Oxidation Behavior of Ferritic-Martensitic Steels in Water Vapor Containing Environments”*, MTI EuroTAC Meeting 2012, Frankfurt, 27.03.2012
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze, *“Ferritic-Martensitic Steels: Improvement of the Oxidation Behavior in Steam Environments via Diffusion Coatings”*, 40th ICMCTF (International Conference on Metallurgical Coatings and Thin Films), San Diego/ USA, 29. April - 03. Mai 2013
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze, *“Mass Change Kinetics of Pure Oxides Investigated in Water Vapor-Containing Environments”*, Gordon Research Seminar, High Temperature Corrosion, Degradation of Materials in High Temperature Aggressive Environments: Understanding Fundamentals to Guide Alloy and Coating Design, Colby-Sawyer College, New London, NH, USA, 20.-21. Juli 2013
- M.C. Galetz, D. Schmidt, *“Development of chromium diffusion coatings and the improvement of oxidation behaviour in water vapour containing environments”*, EUROCORR 2013, Estoril, Portugal, 1.-5. September 2013

### Poster

- D. Schmidt, M. Schütze; *“Improvement of Oxidation Behavior of Ferritic-Martensitic Steels in Water Vapor Containing Environments”*, DECHEMA-Jahreskolloquium, Dezember 2011, Frankfurt am Main
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze; *“Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic-Martensitic Steels via Pack Cementation Process”*, HTCPM 2012, Les Embiez, 20.-25.05.2012
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze; *“Ferritic-Martensitic Steels: Improvement of their Oxidation Behavior in Water Vapor Containing Environments”*, EFC Workshop: Beyond Single Oxidants, Frankfurt/ Main, 19.-21. September 2012
- D. Schmidt, M. Schütze; *“Improvement of Oxidation Behavior of Ferritic-Martensitic Steels in Water Vapor Containing Environments”*, 1.Stiftungstag des DECHEMA-Forschungsinstituts, Dezember 2012, Frankfurt am Main
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze; *“Mass Change Kinetics of Pure Oxides and Oxidation Protection of Ferritic-Martensitic Steels in H<sub>2</sub>O-Containing Environments”*, Gordon Research Conference, High Temperature Corrosion, Solution for Energy Issues and Future Role in High Temperature Processes, Colby-Sawyer College, New London, NH, USA, 21.-26. Juli 2013

## Zeitschriften

- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze, *“Deposition of Manganese and Cobalt on Ferritic-Martensitic Steels via Pack Cementation Process”*, Oxidation of Metals 79 (5-6) (2013) 589-599
- D. Schmidt, M.C. Galetz, M. Schütze, *“Ferritic-Martensitic Steels: Improvement of the Oxidation Behavior in Steam Environments via Diffusion Coatings”*, Surface and Coatings Technology, Volume 237, 2013, Pages 23-29

## Schutzrechte

Es wurden keine gewerblichen Schutzrechte aus dem Projekt erworben.

## **9. Förderhinweis**

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