

# Untersuchungen zur Langzeitoxidationsbeständigkeit moderner 9% Cr-Stähle für den Hochtemperaturanlagen- und - apparatebau

A. Donchev, D. Rensch, M. Schorr, M. Schütze

Kontakt: 069/7564 -386/ -361

gefördert durch die AiF

Laufzeit: 1.7.1998 - 30.11.2001

## Ausgangssituation und Forschungsziele

In neuerer Zeit haben weltweit beträchtliche Entwicklungsarbeiten zur Optimierung der ferritisch-martensitischen 9% Cr-Stähle stattgefunden. Bezüglich der Oxidations- bzw. Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe liegt allerdings bisher nur eine sehr begrenzte Zahl von Erkenntnissen vor, insbesondere wenn es sich um die Langzeitoxidationsbeständigkeit handelt. Im einzelnen bestehen unter dem Blickwinkel des Oxidationsverhaltens Defizite in den Kenntnissen zum quantitativen Einfluß von Wasserdampf in der Prozeßumgebung, zur Rolle von Silizium als Legierungselement in diesen Werkstoffen und zu den Mechanismen des Breakaway-Effektes. Der Anlaß für das vorliegende Projekt ist, daß ein dringender Bedarf nach Klärung dieser offenen Fragen besteht, um das Potential dieser Werkstoffgruppe auch oxidationsseitig ausschöpfen zu können und bestehende Unsicherheiten zum Langzeitoxidationsverhalten dieser

Tabelle 1: Zusammensetzung der untersuchten Legierungen (Gew.-%)

Werkstoffe	Si	W	Mo	Cr	Mn	V	Ni
E911	0.24	1	0.92	8.7	0.5	0.2	0.23
P91	0.4	0	0.93	9	0.55	0.22	0.36
Nf616	0.04	1.84	0.47	8.96	0.46	0.2	0.06
Var1	0.02	1.78	0.49	8.65	0.51	0.2	0.01
Var2	0.11	1.75	0.48	8.55	0.51	0.2	0.01
Var3	0.25	1.68	0.48	8.62	0.51	0.2	0.01
Var4	0.44	1.72	0.5	8.84	0.52	0.2	0.01
Var5	0.57	1.72	0.51	8.98	0.53	0.21	0.01
Var6	0.78	1.74	0.5	8.88	0.52	0.2	0.01

## Experimentelles

Die im Vorhaben zu untersuchenden Werkstoffe sind in Tabelle 1 aufgeführt. Es handelt sich hierbei um die modernen, kommerziellen 9%Cr-Stähle P91, Nf616 und E911 sowie um 6 auf dem Nf616 basierende Varianten, die im wesentlichen im Siliziumgehalt modifiziert wurden. Um die entscheidenden Mechanismen bezüglich des Wasserdampfeinflusses, der Rolle der Legierungselemente Si und W sowie des Breakaway-Effektes aufzuklären, wurden folgende Versuche durchgeführt:

- isotherme Auslagerung bei 650°C
- zyklische Auslagerung bei 650°C
- Atmosphäre: synth. Luft mit 0, 4 und 10 Vol.-% H<sub>2</sub>O
- Dauer: 0,5 h bis 2 h und 100 h bis 10000 h

Die mikrostrukturelle und analytische Charakterisierung der Proben erfolgt mittels:

- Thermogravimetrie (TGA)
- Metallographie
- Elektronenstrahlmikroskopie (ESMA)
- Rasterelektronenmikroskopie (REM)
- Transmissionselektronenmikroskopie (TEM)
- Rasterkraftmikroskopie (AFM)
- Schallemission (AE)

Die Charakterisierung der Proben erfolgt dabei jeweils als Funktion der Oxidationszeit und des Wasserdampfgehaltes in der Atmosphäre. Neben der quantitativen Beschreibung des Verlaufs der Chromverarmung in der Metallrandzone wurden in situ Röntgenfeinstrukturmessungen sowie Schallemissionsmessungen bei Oxidationstemperatur zur Untersuchung des Aufbaus von Deckschichtwachstumsspannungen und potentiellen Spannungsabbauvorgängen über Mikrorißbildung in den Schichten durchgeführt.

## Ergebnisse

Die Abbildungen 1 bis 3 zeigen die diskontinuierlich gemessenen Massenänderungen als Funktion der Oxidationszeit.

- Die Kurven zeigen für jede Legierung den Einfluß des Wasserdampfgehalts auf das Oxidationsverhalten. Dabei wird mit zunehmendem Wasserdampfgehalt das Oxidationsverhalten der 3 konventionellen Werkstoffe signifikant verschlechtert. Das Abdampfen Cr-haltiger Spezies bewirkt die Massenabnahme, die ab 0.2 mg/cm<sup>2</sup> kritisch wird.
- Das Oxidationsverhalten der 9% Cr-Stähle wird entscheidend vom Si-Gehalt dieser Legierungen mitbestimmt. Der Si-Effekt scheint ab einem Gehalt von 0.4% zu wirken und den Zeitpunkt des Breakaway zu verzögern.
- Die Legierungen zeigen nach 10000 h noch keine Breakaway-Oxidation in trockener Luft, wohingegen der Breakaway-Effekt in feuchter Luft wesentlich früher eintritt.
- Es werden 2 verschiedene Oxidformen beobachtet  
a) dünne Cr-reiche Schichten, die schützend wirken.  
b) dicke Fe-reiche und Cr-Fe-reiche Schichten.
- In einigen Fällen konnte durch eine auswärts gerichtete Diffusion von Chrom aus dem Grundmaterial eine "Repassivierung" beobachtet werden, d.h. es bildeten sich Cr-reiche Schichten unterhalb der Fe-Oxidsschichten.
- Der kritische Wert für die Cr-Abnahme, ab dem Breakaway auftritt, liegt bei 5.5 - 6.5%.

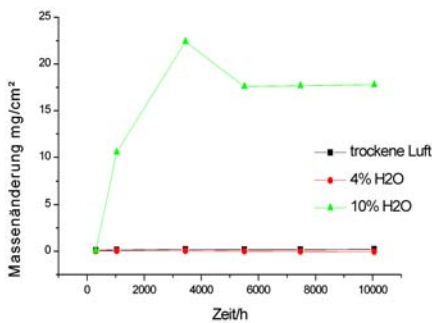


Abb.1: Massenänderung-Zeit-Kurven für E911

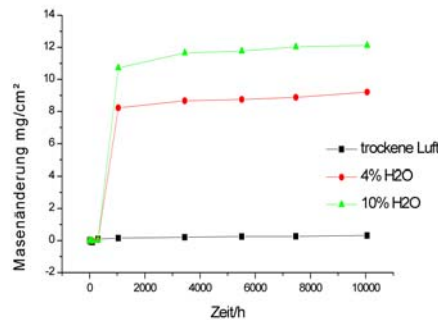


Abb.2: Massenänderung-Zeit-Kurven für P91

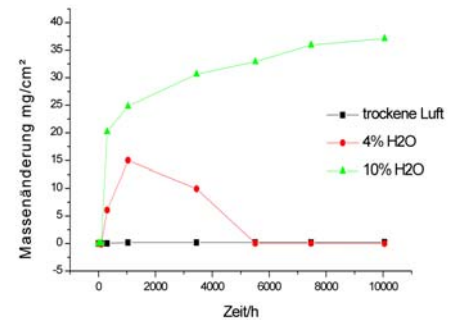


Abb.3: Massenänderung-Zeit-Kurven für Nf616

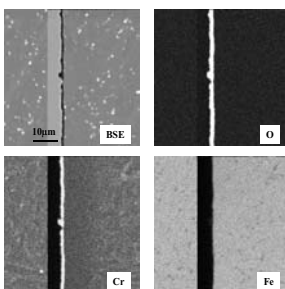


Abb.4: Oxidschichtaufbau auf Nf616 nach 10000 h in trockener Luft.

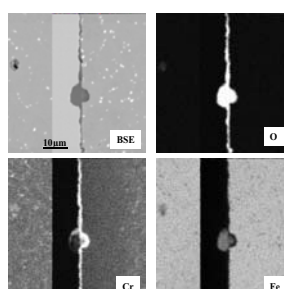


Abb.5: Oxidschichtaufbau auf Nf616 nach 10000 h in 4% H<sub>2</sub>O.

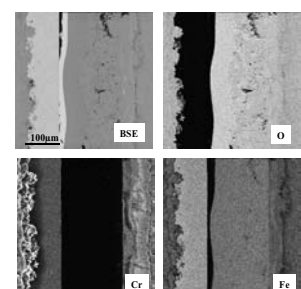


Abb.6: Oxidschichtaufbau auf Nf616 nach 10000 h in 10% H<sub>2</sub>O.