

Entwicklung von Beschichtungssystemen für Kolbenböden von Großdieselmotoren

T. Weber¹, D. Schlager², A. Flamang³, M. Zumdick⁴, M. Schütze¹
¹DECHEMA e.V., ²Sulzer-Wärtsilä AG, ³Flamm-Metallspritz GmbH, ⁴Fraunhofer IFAM
 E-Mail: weber@dechema.de
 gefördert durch: DBU
 Laufzeit: 01.09.2003 - 30.08.2005



Projektziel

Große und sehr große Seeschiffe, die im weltweiten Liniendienst eingesetzt werden, werden von 2-Takt Großdieselmotoren mit bis zu 12 Zylindern und Leistungen bis fast 75 000 kW angetrieben. Diese Maschinen operieren mit hohen Wirkungsgraden von nahezu 50%. Die eingesetzten Brennstoffe sind Schweröle mit Schwefelgehalten von bis zu 4% und Gehalten an Natrium und Vanadium von bis zu 70mg/kg bzw. 350mg/kg. Erschwerend kommt hinzu, daß die Brennstoffqualitäten je nach Hafen weltweit stark variieren können. Wegen der Korrosivität dieses Brennstoffes ist es notwendig, die mit den Verbrennungsgasen in Kontakt kommenden Bauteile sorgfältig zu kühlen. Aufgrund neuer internationaler Konventionen zur Senkung der NOx-Emissionen von Schiffsmotoren wäre eine Erhöhung der Verbrennungstemperaturen wünschenswert. Um dieses Ziel zu erreichen, soll ein Beschichtungssystem für die Kolbenböden entwickelt werden, das höhere Brennraumtemperaturen unter Beibehaltung der Standzeiten erlaubt.

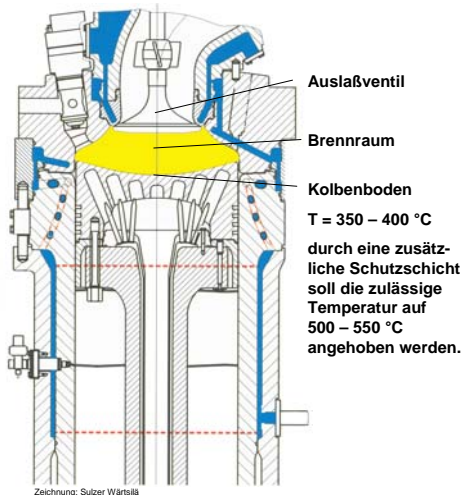


Photo: Sulzer Wärtsilä

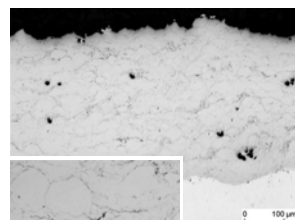
Korrosionsproblematik

Die Kolben besitzen einen Durchmesser von bis zu 900mm und werden aus dem Werkstoff 16CrMo44 (1%Cr, 0,4%Mo) gefertigt. Derzeit wird die erforderliche Standzeit durch Begrenzung der Oberflächentemperatur des Kolbenbodens auf 350-400°C erreicht. Um eine höhere Brennraumtemperatur zu ermöglichen, soll die zulässige Kolbenbodentemperatur auf etwa 500-550°C angehoben werden. Hierdurch würde der Kolbenwerkstoff einer verstärkten Korrosionsbelastung mit der Folge einer nicht mehr akzeptablen Verringerung der Standzeiten unterliegen. Kritisch ist die Bildung von Natriumvanadylvanadaten, die in mehreren Modifikationen mit Schmelzpunkten bis hinunter zu 535°C vorliegen können. Die Ausbildung schützender Oxidfilme wird dadurch verhindert, daß Metalloxide in V₂O₅-Belägen aufgelöst werden und somit eine fortlaufende Werkstoffabzehrung initiiert wird. Der hohe Schwefelgehalt des Schweröls führt zur Entstehung von SO₂ und SO₃ im Verbrennungsgas. Dies führt zur Bildung von Metallsulfiden, die den Werkstoff bevorzugt über einen Korngrenzenangriff schädigen, wodurch die Korrosionsraten zusätzlich erhöht werden.

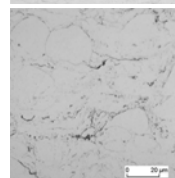
Lösungskonzept



Um die Korrosionsbeständigkeit bei erhöhten Temperaturen zu verbessern, soll ein Schichtsystem zur Applikation auf dem Kolbenboden entwickelt werden. Die intermetallische Phase TiAl ist in der Lage, thermodynamisch äußerst stabile Oxide zu bilden. Aufgrund der ähnlichen thermischen Ausdehnungskoeffizienten zwischen TiAl und dem ferritisch-martensitischen Grundwerkstoff wird eine gute Haftung der TiAl-Schicht auch bei Temperaturwechselbeanspruchung erwartet. Als Applikationsmethode wird das Hochgeschwindigkeitsflammspritzen (HVOF) angewendet. Eine zusätzliche Sicherheit wird durch eine Diffusionsschicht erreicht, die in einem vorhergehenden Prozeß in die Randzone des Werkstoffs eingebracht wird. Als Diffusionselemente werden Aluminium mit Titan bzw. Silizium eingesetzt, wobei jeweils eine Kodiffusion erfolgt. Die Proben besitzen Abmessungen von 50x50 mm und sind mit einer Mulde versehen, um während der Korrosionsversuche künstliche Aschebeläge deponieren zu können.



Mittels HVOF-Verfahren thermisch gespritzte TiAl-Schicht auf 16CrMo44



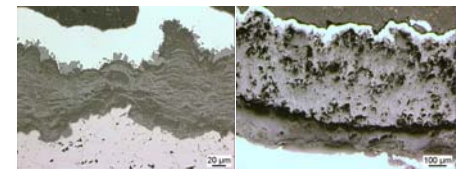
An den Grenzen zwischen den Spritzpartikeln finden sich dünne Oxidhäute und vereinzelte Poren



Probenform und Anordnung der Proben im Versuchsofen

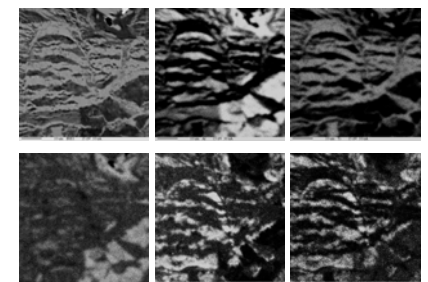
Korrosionsversuche

Für die Korrosionsversuche werden die Proben mit einer künstlichen Asche, bestehend aus Na₂CO₃, V₂O₅ und CaSO₄ · ½H₂O im Massenverhältnis 2:8:1,5 bedeckt und in einem Rohofen in synthetischer Luft mit 10%H₂O (5l/h) bei 600°C ausgelagert. Zu Versuchsbeginn wird für 30min eine Temperatur von 650°C eingestellt, um die Asche anzuschmelzen. Nach einer Versuchsdauer von mehreren hundert Stunden werden die Proben präpariert und metallographisch untersucht. Der Querschliff läßt erkennen, dass nach einer Versuchsdauer von 650h die Spritzschicht teilweise bereits völlig durchoxidiert ist. Die Bildung einer durchgehenden schützenden Oxidschicht konnte offenbar nicht erfolgen.



Korrosionsangriff auf eine HVOF-TiAl-Spritzschicht nach 650h bei 600°C unter einer synthetischen Aschemischung. Teilweise ist die Schicht vollständig durchkorrodiert.

Die durch Elektronenstrahl-Mikroanalyse ermittelten Elementverteilungsbilder weisen Titanoxide an der Schichtoberfläche nach. Die für einen wirksamen Korrosionsschutz notwendige durchgehende Oxidschicht an der Metallrandzone hat sich nicht ausgebildet. Vanadium und Natrium sind innerhalb der gesamten Korrosionsschicht nahezu gleichmäßig verteilt. Detailanalysen weisen nach, dass beides vorwiegend mit Aluminium vergesellschaftet ist.



Elementverteilungsbilder: BSE, Al (o.m.), Ti (o.r.), O, V, Na (u.v.l.n.r.)

Das Sauerstoffverteilungsbild korreliert mit der Aluminiumverteilung. Dies läßt vermuten daß der Sauerstoffpartialdruck bereits unter dem Bildungspartialdruck für die Titanoxidbildung gelegen hat.

Ergebnis

Aufgrund der Bildung von Aluminiumvanadaten konnte mit dem gewählten Schichtsystem die erwünschte Korrosionsschutzwirkung nicht erzielt werden. Chrombasierte Schichtsysteme haben sich mittlerweile als vielversprechende Alternative erwiesen. Bei diesen Schichten war auch nach einer Versuchsdauer von 1000h nur ein geringer Abtrag zu verzeichnen und die Schutzfunktion noch vollständig vorhanden. Praxisversuche an Kolben, die in Großdieselmotoren eingesetzt werden, befinden sich derzeit in Vorbereitung.