

Entwicklung von Schutzschichten für den Hochtemperatur-Apparate und Anlagenbau in Kraftwerken (SUNASPO)

V. Rohr, T. Weber, M. Schütze

Email: weber@dechema.de

gefördert durch: EU (RTN Projekt N° HPRN-CT-2001-00201)

Laufzeit: 01.04.2002-31.03.2006



PROBLEMATIK

Eine Steigerung des Wirkungsgrades thermischer Kraftwerke beinhaltet eine Zunahme der maximalen Temperatur der Wärmetauscherrohre, die derzeit bei etwa 600°C liegt. Diese Steigerung wird bei den herkömmlich verwendeten ferritisch-martensitischen Stählen durch ihre mangelhafte Korrosionsbeständigkeit begrenzt, weil sich dicke Oxidschichten auf deren Oberflächen bilden. Austenitische Stähle sind mögliche Ersatzwerkstoffe bei höheren Temperaturen von bis zu 700 °C. Diese Werkstoffe bilden dünnere Oxidschichten, die aber häufig abplatzen. Die abgeplatzten Oxidpartikel führen dann zu Verstopfungen und zur Erosionsschädigung der Anlagen. Die Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe kann durch das Aufbringen einer Korrosionsschutzschicht deutlich verbessert werden. Der Pulverpackprozess ist eines der einfachsten und preiswertesten Beschichtungsverfahren. Jedoch erfordert dieser eine Temperaturbehandlung. Besonders für martensitische Stähle kann die Mikrostruktur des Stahls bei zu hohen Temperaturen während des Beschichtungsprozesses erheblich verändert werden. Da die Mikrostruktur die mechanischen Eigenschaften bestimmt, können diese durch den Beschichtungsprozess leiden. Als Folge ergibt sich die Notwendigkeit, den Pulverpackprozess für niedrige Temperaturen zu entwickeln.

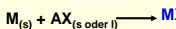
Experimentelles

Beschichtung

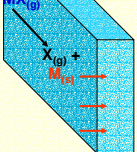
Das Pulverpack Alitierungsprozess ist ein sogenanntes in situ CVD Verfahren, in dem die zu beschichteten Teile (hier 20x9.5x3 mm Proben) in einem Aluminiumoxidtiegel mit einer Pulvermischung eingebettet werden. Diese besteht aus Aluminiumpulver, einem Aktivator (hier NH₄Cl), und einem inerten Füllmaterial (hier Al₂O₃). In einem mit Ar-10%H₂ (2 L/h) gespültem Rohröfen, wird der Tiegel auf Hochtemperatur gebracht. Diese Bedingungen ermöglichen die Bildung von gasförmigen Chloriden, die zum Transport von Aluminium aus dem Pulverpack bis zur Probenoberfläche führen.

Temperatur: 650-1200°C
Gas: Ar-10% H₂

Reaktion im Pulverpack



Gasdiffusion



M: Al, Si, Cr oder Ti
X: F, Cl, Br oder I
A: NH₄, Na oder Al

Prinzip des Pulverpack Alitierungsprozesses

Austenitischer Stahl 1.4910

(17Cr/13Ni): Zusammensetzung

Elemente	Fe	C	Si	Cr	N	Ni	Mn	Mo
Konzentration (Gew %)	Bal.	0.02	0.27	16.7	0.12	12.5	1.3	2.2

Versuchsparameter:

8 h, 950 °C
Pulverzusammensetzung in Gew%: 5 Al, 0.5 NH₄Cl, 94.5 Al₂O₃

Vernickelung

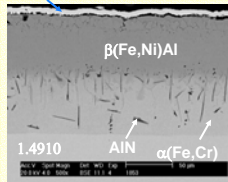
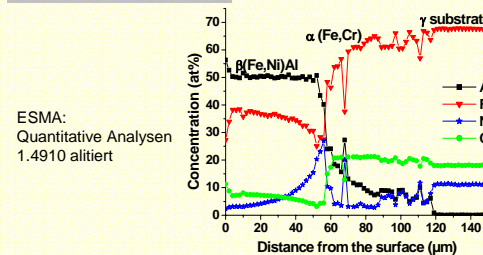
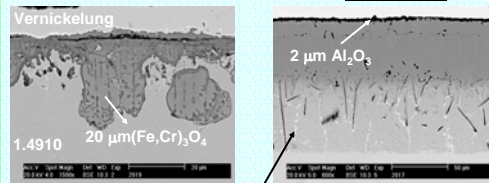


Abb. 2:
1.4910 alitiert REM Aufnahme



Versuchsparameter: 700 °C, 300 h

Makroskopische Aufnahmen



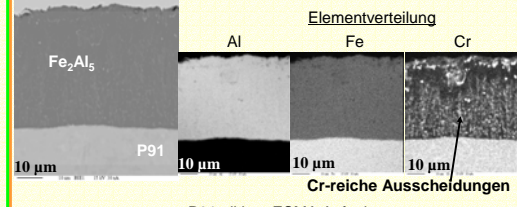
Mo, Si Reiche Ausscheidungen
REM Aufnahmen

Ferritisch-martensitischer Stahl (P91): Zusammensetzung

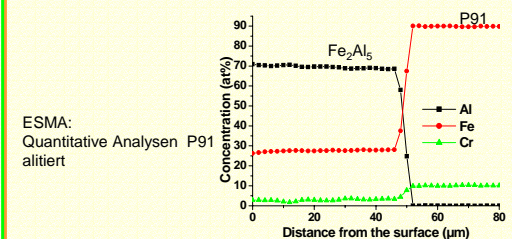
Elemente	Fe	C	Si	Cr	Mn	Nb	V	Mo
Konzentration (Gew %)	Bal.	0.01	0.35	9	0.45	0.08	0.2	0.95

Versuchsparameter:

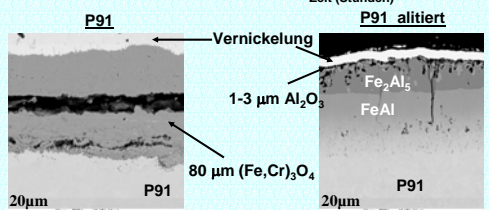
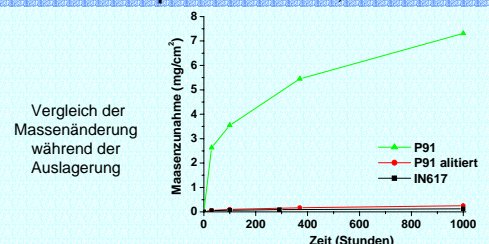
6 h bei niedriger Temperatur: 650 °C
Pulverzusammensetzung in Gew%: 10 Al, 1 NH₄Cl, 79 Al₂O₃



P91 alitiert, ESMA Aufnahmen



Versuchsparameter: 650 °C, 1000 h



ESMA Aufnahmen

Korrosion in simulierter Kohleverbrennungsatmosphäre

Die Korrosionsversuche wurden in simulierter Kohleverbrennungsatmosphäre durchgeführt. Diese besteht aus N₂-14%CO₂-10%H₂O-1%O₂-0.1%SO₂-0.01% HCl.

Für beide Stähle wurde die Korrosionsbeständigkeit der beschichteten und unbeschichteten Oberflächen verglichen. Als Referenz diente der Nickelbasiswerkstoff IN617.

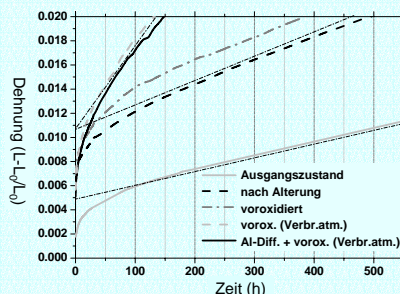
Vor der Präparation metallographischer Schläffe werden die Proben galvanisch vernickelt, um die Oxidschichten während des Trennens nicht zu beschädigen.

Kriechversuche

Kriechversuche wurden in Laborluft bei 650°C unter einer konstanten Last von 120 MPa durchgeführt. Die Kriechproben wurden nach den entsprechenden DIN-EN Normen gefertigt. Die Proben aus dem Werkstoff P92 wurden dem Versuch in folgenden Vorbehandlungszuständen unterzogen:

- Ausgangszustand
- nach Alterung bei 650°C für 1000h
- voroxidiert in Ar-50%H₂ bei 650°C für 1000°C
- vorkorrodiert in obiger simulierter Kohleverbrennungsatmosphäre bei 650°C für 1000h
- mit Al-Diffusionsschicht und in gleicher Weise vorkorrodiert

Basierend auf den Versuchsergebnissen wurde ein hypothetischer Verlauf der Kriechfestigkeit entwickelt. Es wird vermutet, dass sich bereits nach relativ kurzen Zeiten eine Überlegenheit des diffusionsbeschichteten Werkstoffes einstellt, da der unbeschichtete Werkstoff einer fortgesetzten korrosionsbedingten Querschnittsverminderung ausgesetzt ist. Im Gegensatz dazu ist die Diffusionsschicht im wesentlichen nur einer Degradation infolge der Interdiffusion mit dem Substrat ausgesetzt.



T = 650°C

Last: 120 MPa

