

***„Metal-Dusting-Beständigkeit metallischer  
Ofenbauwerkstoffe und Beeinflussung durch  
Sol-Gel-Schutzschichten“***

Vom Fachbereich Produktionstechnik  
der  
Universität Bremen

zur Erlangung des Grades  
Doktor- Ingenieur  
genehmigte

Dissertation

von  
Dipl.- Chem. Timo Hoja

Gutachter: Prof. Dr.-Ing. habil. Franz Hoffmann  
Prof. Dr.-Ing. habil. Olaf Keßler (Universität Rostock)

Tag der mündlichen Prüfung: 27.09.2021



## **Vorwort**

Die vorliegende Arbeit entstand überwiegend während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT (ehemals Stiftung Institut für Werkstofftechnik IWT Bremen). Der Großteil der Untersuchungen wurde im Rahmen des Projektes „Oberflächeneinfluss metallischer Ofenbauwerkstoffe auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten - Weiterentwicklung von Sol-Gel-Schutzschichten durchgeführt. Dieses IGF-Vorhaben 16475 N vom Forschungskuratorium Maschinenbau e.V. wurde über die AiF im Rahmen des Programms zur Förderung der Industriellen Gemeinschaftsforschung (IGF) vom Bundesministerium für Wirtschaft und Energie aufgrund eines Beschlusses des Deutschen Bundestages gefördert, wofür an dieser Stelle ausdrücklich gedankt sei.

Neben der finanziellen Förderung hat ein großer Personenkreis zur Entstehung dieser Arbeit beigetragen, von denen ich im Folgenden einige namentlich erwähnen möchte:

Meinem Doktorvater, Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. F. Hoffmann danke ich für seine Unterstützung und seinen fachlichen Rat.

Herrn Prof. Dr.-Ing. habil. O. Keßler danke ich für die wissenschaftliche Betreuung als Zweitgutachter.

Ein besonderer Dank gilt Herrn Dr.-Ing. A. Mehner für seine jederzeit gewährte Unterstützung, seine Hilfe bei technischen Fragen und für seine konstruktive Kritik.

Ebenfalls ein besonderer Dank gilt außerdem Frau Dr. rer. nat. H. Ackermann für Anregungen und Diskussionen. Die Gespräche mit ihr haben sich stets positiv auf den Fortgang der Arbeit ausgewirkt.

Allen ehemaligen Kolleginnen und Kollegen des IWT danke ich für die sehr gute und konstruktive Zusammenarbeit und das angenehme Arbeitsklima.

Meiner Familie danke ich, dass sie mich immer unterstützt hat.

Schließlich möchte ich mich bei meiner Frau Stefanie für die Liebe, Geduld und Unterstützung danken, die sie mir während der Erstellung dieser Arbeit gegeben hat.

## Inhaltsverzeichnis:

|       |  |    |
|-------|--|----|
| 1     | Einleitung und Zielsetzung .....   | 1  |
| 2     | Kenntnisstand.....   | 4  |
| 2.1   | Aufkohlen .....  | 4  |
| 2.2   | Metal-Dusting und dessen Mechanismen .....                                 | 6  |
| 2.2.1 | Grundlagen .....   | 6  |
| 2.2.2 | Mechanismus I, Zementit zerfall.....                                       | 9  |
| 2.2.3 | Mechanismus II, „interne Grafitbildung“ .....                              | 9  |
| 2.2.4 | Mechanismus III, „Aktive Korrosion durch Kohlenstoff und Sauerstoff“ ..... | 9  |
| 2.2.5 | Mechanismus IV, „Bildung von Nanostrukturen“ .....                         | 11 |
| 2.2.6 | Abtragungsgeschwindigkeiten.....   | 12 |
| 2.3   | Sol-Gel-Beschichtungsverfahren.....  | 17 |
| 2.3.1 | Sol-Herstellung.....   | 18 |
| 2.3.2 | Sol-Abscheidung .....  | 21 |
| 2.3.3 | Wärmebehandlung.....   | 23 |
| 2.3.4 | Sinterung und Kristallisation.....   | 23 |
| 3     | Gewählte Vorgehensweise.....   | 24 |
| 3.1   | Eingrenzung des Untersuchungsrahmens .....                                 | 24 |
| 3.1.1 | Werkstoffe .....   | 26 |
| 3.1.2 | Atmosphärische Bedingungen .....   | 27 |
| 3.1.3 | Probenvorbehandlung.....   | 28 |
| 3.1.4 | Gasdruck.....  | 28 |
| 3.1.5 | Temperatur.....  | 28 |
| 3.1.6 | Versuchsführung .....  | 29 |
| 3.2   | Werkstoffe und Oberflächenbehandlung .....                                 | 30 |
| 3.3   | Sol Systeme und Sol-Gel-Beschichtung.....                                  | 36 |
| 3.3.1 | Sol-Systeme.....   | 36 |
| 3.3.2 | ZrO <sub>2</sub> -Sol-System .....   | 37 |
| 3.3.3 | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sol-System.....                            | 37 |
| 3.3.4 | SiO <sub>2</sub> -Sol-System .....   | 38 |

|        |  |     |
|--------|--|-----|
| 3.3.5  | Solabscheidung.....  | 39  |
| 3.3.6  | Sol-Gel-Transformation .....   | 39  |
| 3.3.7  | Wärmebehandlung der Beschichtung .....   | 39  |
| 3.3.8  | Schichtmassenbelegung und Schichtdickenbestimmung.....   | 40  |
| 3.4    | Laborversuche zur Metal-Dusting-Beständigkeit.....   | 41  |
| 3.4.1  | Prüfstand und Versuchsbedingungen .....  | 41  |
| 3.4.2  | Durchgeführte Versuche .....   | 44  |
| 3.5    | Dokumentation der Metal-Dusting-Schäden.....   | 48  |
| 3.5.1  | Flächengittermethode und Auswertung auf der Grundlage einer<br>Sichtprüfung.....                                 | 48  |
| 3.5.2  | GDOES-Konzentrationsprofile zur Bewertung der Änderung der<br>chemischen Zusammensetzung in der Randschicht..... | 53  |
| 3.5.3  | Dokumentation der Sigma-Phase .....  | 54  |
| 3.6    | Experimentelle Randbedingungen des Feldversuchs .....  | 55  |
| 3.7    | Beschichtung eines Ofendeckels mit einer Sol-Gel-Schicht.....  | 60  |
| 3.8    | Untersuchungen von Schadensfällen.....   | 61  |
| 4      | Versuchsergebnisse .....   | 63  |
| 4.1    | Sol-Gel-Beschichtungen.....  | 63  |
| 4.2    | Laborversuche.....   | 65  |
| 4.2.1  | Werkstoff 1.4828 .....   | 66  |
| 4.2.2  | Werkstoff 1.4841 .....   | 71  |
| 4.2.3  | Werkstoff 1.4864 .....   | 74  |
| 4.2.4  | Werkstoff 2.4851 .....   | 76  |
| 4.2.5  | Werkstoff 2.4816 .....   | 81  |
| 4.2.6  | Werkstoffe Alloy 693 und Kanthal APM .....   | 84  |
| 4.2.7  | Gusslegierungen 1.4852, 2.4879 und ET 45 micro .....   | 87  |
| 4.2.8  | Mikroskopische Analyse.....  | 89  |
| 4.2.9  | Elementtiefenverteilung bei den Laborproben.....   | 94  |
| 4.2.10 | Einfluss der Sol-Gel-Beschichtung und der<br>Oberflächenbearbeitung.....   | 100 |
| 4.2.11 | Sigma-Phasen-Ausscheidung.....   | 103 |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 4.3   | Ergebnisse Feldversuch .....  | 107 |
| 4.3.1 | Werkstoff 1.4828 .....  | 107 |
| 4.3.2 | Werkstoff 1.4841 .....  | 114 |
| 4.3.3 | Werkstoff 2.4851 .....  | 120 |
| 4.4   | Analyse von industriellen Metal-Dusting-Schadensfällen .....              | 127 |
| 5     | Diskussion der Ergebnisse .....   | 130 |
| 5.1   | Werkstoffabhängige Metal-Dusting-Beständigkeit.....                       | 130 |
| 5.1.1 | Laborversuche .....   | 130 |
| 5.1.2 | Bewertung der Untersuchungsmethoden .....                                 | 134 |
| 5.1.3 | Sigma-Phasenversprödung.....  | 135 |
| 5.1.4 | Feldversuche.....   | 135 |
| 5.1.5 | Schadensfalluntersuchungen .....  | 137 |
| 5.2   | Oberflächeneinfluss auf die Metal-Dusting-Beständigkeit .....             | 139 |
| 5.2.1 | Laborversuche .....   | 139 |
| 5.3   | Wirksamkeit der Sol-Gel-Beschichtung .....                                | 144 |
| 5.3.1 | Laborversuche .....   | 144 |
| 5.3.2 | Bauteilbeschichtung .....   | 145 |
| 5.3.3 | Schichtdickeneinfluss – optimale Schichtdicke von Sol-Gel-Schichten ..... | 145 |
| 5.4   | Vergleich Laborversuch - Feldversuch .....                                | 147 |
| 6     | Zusammenfassung .....   | 153 |
| 7     | Ausblick .....  | 155 |
| 8     | Literaturverzeichnis .....  | 156 |

# 1 Einleitung und Zielsetzung

Metal-Dusting ist eine Form der Hochtemperaturkorrosion, die in der Petrochemie, in Industrieöfen mit aufkohlenden Atmosphären und mitunter in Anlagen der Energietechnik, wie in Gas- und Ölbrennern, anzutreffen ist. Unter den hitzebeständigen Werkstoffen sind Stähle hinsichtlich der Kosten, der Verarbeitbarkeit und der Verfügbarkeit allgemein anderen Werkstoffen, wie Sonderlegierungen oder auch keramischen Werkstoffen deutlich überlegen. Aus diesen Gründen werden überwiegend warmfeste Stähle für die oben genannten Industrien verwendet. Auf Grund von Metal-Dusting ist die Standzeit vieler metallischer Bauteile in Industrieöfen unter aufkohlenden Atmosphären auf etwa 1,5 Jahre beschränkt. Unter dem Aspekt der Wirtschaftlichkeit werden jedoch Lebensdauern von über 3 Jahren angestrebt.

Für gängige Eisen- und Nickelbasislegierungen wurden die Metal-Dusting-Mechanismen bereits vielerorts unter Laborbedingungen untersucht. Der Themenschwerpunkt der überwiegenden Zahl an Publikationen ist die werkstoffwissenschaftliche Analyse der Metal-Dusting-Mechanismen. Diese Untersuchungen liefern meist keine quantifizierbaren Aussagen zur Metal-Dusting-Beständigkeit kommerziell erhältlicher Werkstoffe und erlauben nur eine grobe Einteilung der Werkstoffe.

Darüber hinaus entsprechen die in der Literatur beschriebenen Versuchsbedingungen nur eingeschränkt den in der industriellen Praxis auftretenden Bedingungen in Aufkohlungsöfen. Im Industriebetrieb sind die Bedingungen häufig jedoch variabel und schwer zu definieren, weshalb sich ein von den Laborversuchen abweichendes Metal-Dusting-Verhalten zeigen kann. So zeigt die industrielle Erfahrung beispielsweise, dass Metal-Dusting in Industrieöfen bevorzugt im Bereich von Temperaturgradienten auftritt. Es existieren nur sehr wenige vergleichende quantitative Untersuchungen zur Metal-Dusting-Beständigkeit der im Industrieofenbau verwendeten metallischen Werkstoffe unter den typischen Einsatzbedingungen in Aufkohlungsöfen.

Zudem fand bei den bisherigen Untersuchungen der Einfluss des Oberflächenzustands, der in der Praxis variieren kann, nicht ausreichend Berücksichtigung. Die publizierten Untersuchungen erfolgten allerdings jeweils nur an wenigen Werkstoffen, was eine vergleichende Bewertung des Werkstoffeinflusses im Verhältnis zum Oberflächeneinfluss einschränkt. Außerdem wurden so gut wie keine typischen Lieferzustände (kalt- und warmgewalzt, gebeizt, gestrahlt, gebürstet, ...) oder fertigungsbedingten Oberflächenzustände untersucht.

Neben den gut untersuchten gängigen Eisen- und Nickelbasiswerkstoffen finden im industriellen Ofenbau auch weitere Werkstoffe wie Kanthal APM und Werkstoffentwicklungen wie Alloy 693 und ET 45 micro Anwendung, deren Metal-Dusting-Eigenschaften bisher nicht untersucht wurden. Die Konstrukteure von Industrieofenanlagen mussten

sich in der Vergangenheit allgemein auf die wenigen quantifizierbaren Angaben in den Datenblättern der Werkstoffhersteller verlassen, ohne eine Möglichkeit zu haben, diese Aussagen vergleichend bewerten zu können.

Die vorliegende Arbeit wurde im Rahmen einer Forschungsaufgabe, die von der Forschungsgemeinschaft Industrieofenbau e.V. (FOGI) über das Forschungskuratorium Maschinenbau e.V. (FKM) gestellt und gemeinsam an der OWI Science for Fuels gGmbH einem An-Institut der RWTH Aachen (ehemals OWI Oel-Waerme-Institut GmbH und dem Leibniz-Institut für Werkstofforientierte Technologien – IWT (ehemals Stiftung Institut für Werkstofftechnik IWT Bremen) bearbeitet wurde, durchgeführt. [IGF 14, Hoja 15]. Die werkstoffkundlichen Arbeiten, die Werkstoffanalysen erfolgten am IWT Bremen und die Auswertungen der Laborversuche an beiden Instituten. Die Versuchsanlage für die Durchführung der Laborversuche wurde am OWI aufgebaut [Kleing. 09] und daran erzeugte Ergebnisse zu Metal Dusting bereits vorher gemeinsam publiziert [Kleing. 10, Mehner 10].

Ziele der vorliegenden Arbeit waren die vergleichende Untersuchung und Aufklärung der Metal-Dusting-Mechanismen an einer Vielzahl technischer Werkstoffe und Oberflächenzustände sowie die Erforschung der Wirksamkeit einer oxidkeramischen Diffusionssperrschicht zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe.

Um diese Ziele zu erreichen wurden zuerst geeignete Werkstoffe für die geplanten Untersuchungen ausgewählt. Darunter befinden sich bei hohen Temperaturen warmfeste Eisen- und Nickelbasislegierungen sowie Gusslegierungen. Die Werkstoffauswahl wurde durch eine detaillierte Literaturrecherche und Fachgespräche mit den Entwicklungsabteilungen unterschiedlicher Industrieofenherstellern und Werkstofflieferanten festgelegt. Durch Eingangsuntersuchungen und Lieferzeugnisse wurden die Werkstoffe charakterisiert. Im Vordergrund der Charakterisierung lag der Oberflächenzustand der zur Verfügung stehenden Werkstoffe.

Um die Metal-Dusting-Mechanismen kommerziell erhältlicher metallischer Hochtemperaturwerkstoffe für den Industrieofenbau unter Berücksichtigung der technischen Oberflächenzustände zu untersuchen und zuverlässige und quantitative Daten zu deren Metal-Dusting Beständigkeit zu ermitteln, wurden zunächst umfangreiche Laborversuche an einem Versuchsstand des OWI der RWTH Aachen durchgeführt. In diesem Versuchsstand wurden alle Laborversuche unter vergleichbaren Bedingungen durchgeführt. Anhand der durch die Literaturrecherche erreichten Kenntnisse und durch erste Ergebnisse der Laborversuche zu der Metal-Dusting Beständigkeit wurde der Versuchsplan für die Sol-Gel-Beschichtungen aufgestellt, damit man zielführende Ergebnisse zu den Oxidkeramischen Diffusionssperrschichten erreichen konnte.

Ergänzend zu den Laborversuchen unter definierten Bedingungen wurden anschließend Feldversuche in einer Lohnhärterei durchgeführt, um die Metal-Dusting-Beständigkeit ausgewählter Werkstoffe und Oberflächenzustände sowie die Wirksamkeit einer Sol-Gel-Beschichtung als Schutz unter industriellen Praxisbedingungen mit wechselnden Behandlungsatmosphären zu untersuchen.

Die Metal-Dusting-Schäden an den behandelten Laborproben wurden umfangreich charakterisiert, um Rückschlüsse auf die Mechanismen zu deren Entstehung zu treffen. Neben Laborproben wurden die Schädigungen an durch Metal-Dusting ausgefallenen Ofenbauteilen untersucht und mit den Ergebnissen der Laborversuche und Feldversuche korreliert.

Abschließend ermöglichte die aufgeführte Vorgehensweise eine Bewertung und Einordnung zur Metal-Dusting Beständigkeit von Hochtemperaturwerkstoffen unter Berücksichtigung der Legierungszusammensetzung und Oberflächenzustand.

## 2 Kenntnisstand

### 2.1 Aufkohlen

Aufkohlungsverfahren ermöglichen das Einsatzhärten von Stählen, deren Kohlenstoffgehalt ursprünglich unter der Grenze, die zum Härten benötigt wird, liegt, in der Regel unter 0,25 % Kohlenstoff. Unter Einsatzhärten versteht man die nacheinander Durchführung der Prozesse Aufkohlen, Härten und Anlassen. Zu den Aufkohlungsmethoden zählen folgende Verfahren:

- Pulveraufkohlen
- Salzbadaufkohlen
- Gasaufkohlen
- Niederdruckaufkohlen
- Plasmaaufkohlen

Industrielle Relevanz haben fast ausschließlich nur das Aufkohlen in der Gasatmosphäre im leichten Überdruck oder im Vakuum (Niederdruck). Das Aufkohlen im Salzbad hat aufgrund von verschärften Auflagen zum Betreiben einer Behandlungsanlage in Deutschland nur noch eine geringe Bedeutung in der Praxis.

Zur Beschreibung des Vorgangs des Aufkohlens werden üblicherweise die die Fick'schen Gesetze verwendet. Der Übergang des Kohlenstoff in den Stahl kann durch das 1. Fick'sche Gesetz beschrieben werden:

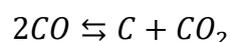
$$J_x = -D \frac{\partial c}{\partial x} \quad (1)$$

Es besagt, dass der Kohlenstoffmassenstrom in die Oberfläche proportional zum Kohlenstoffgradienten in der Oberfläche ist, dabei ist der Diffusionskoeffizient ein Proportionalitätsfaktor. Das 2. Fick'sche Gesetz (2) beschreibt einen ungehinderten eindimensionalen Transport des Kohlenstoffs in den Werkstoff.

$$\frac{\partial c}{\partial t} = D \frac{\partial^2 c}{\partial x^2} \quad (2)$$

Bei einer Festlegung von geeigneten Randbedingungen drückt das 2. Fick'sche Gesetz die zeitlich und örtlich variable Kohlenstoffkonzentration im Werkstück aus.

Die Gasaufkohlung erfolgt in Gasgemischen, wie CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> und H<sub>2</sub>. Diese Gase dienen als Kohlenstoffspender. Im Gas stellt sich eine Kohlenstoffaktivität  $a_c$  entsprechend der Partialdrücke der einzelnen Gaskomponenten ein [Wyss 90]. Im Zusammenhang mit dem Boudouard-Gleichgewicht ergibt sich folgendes:



$$\lg a_c = \lg \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} + \frac{8817}{T} - 9,071 \quad (3)$$

Es stellt sich auch eine Aktivität für den im Stahl gelösten Kohlenstoff ein, die von der Temperatur und dem Kohlenstoffgehalt abhängig ist. Im Gleichgewicht ist die Kohlenstoffaktivität der Aufkohlungsatmosphäre und der Stahloberfläche gleich. Der Kohlenstoff wird in seiner chemischen Wirksamkeit nach außen durch benachbarte Eisenatome behindert.

Der Zusammenhang zwischen der Kohlenstoffaktivität im Stahl und dessen Konzentration in Massenprozent kann wie folgt angenähert werden [Wyss 90]:

$$\lg a_C = \frac{2300}{T} - 2,21 + 0,15x(\%C) + \lg(\%C) \quad (4)$$

Als praxisorientierte Regelgröße verwendet man beim Gasaufkohlen den C-Pegel des Aufkohlungsmediums. Der C-Pegel entspricht dem Kohlenstoffgehalt, den eine dünne Reineisenfolie in der Atmosphäre annimmt. Der Zusammenhang zwischen der Aktivität des Kohlenstoffs und dem C-Pegel kann aus (4) hergeleitet werden [Wyss 90]. Für den Kohlenstoffübergang im Gas ergibt sich aus (1):

$$J_x = \beta(C_P - C_R) \quad (5)$$

Dabei steht  $\beta$  für die Kohlenstoffübergangszahl. Sie beschreibt wieviel Kohlenstoff pro Sekunde in einen Abschnitt von einem Quadratzentimeter an der Oberfläche eindringt. Dabei ist die Kohlenstoffübergangszahl abhängig von der Aufkohlungsatmosphäre. Löst man das zweite Fick'sche Gesetz (2) für die Gasaufkohlung unter bestimmten Randbedingungen [Grabke 90], ergibt sich für den Kohlenstoffgehalt in Abhängigkeit des Abstandes von der Oberfläche und der Aufkohlungsdauer:

$$C(x, t) = C_K + (C_P - C_K) \left[ 1 - \operatorname{erf} \left( \frac{x}{2\sqrt{Dt}} \right) \right] \quad (6)$$

Wobei erf für das Gauß'sche Fehlerintegral steht. Die Formel (6) setzt voraus, dass der Randkohlenstoffgehalt von Beginn an dem C-Pegel entspricht. Die Annäherung des C-Pegels an den Randkohlenstoffgehalt in Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten und der Kohlenstoffübergangszahl kann berücksichtigt werden, wenn  $x$  durch  $(x + D/\beta)$  ersetzt wird [Wünnin. 68]

Die Legierungszusammensetzung eines Stahls hat einen Einfluss auf den Randkohlenstoffgehalt, der sich in einer Atmosphäre mit einem bestimmten C-Pegel einstellt. Durch die Legierungselemente verändert sich die Kohlenstoffaktivität. Elemente, die Karbide bilden, erniedrigen die Aktivität, andere erhöhen sie. Diese Änderung der Kohlenstoffaktivität eines Stahls kann durch den Legierungsfaktor ausgedrückt werden (6):

$$f = C_L/C_P \quad (7)$$

$f$  steht für den Gleichgewichtskohlenstoffgehalt, den ein Stahl in einem Medium mit  $C_p = 1,00\%$  annimmt [Wyss 90]. Mit der folgenden Näherungsgleichung [Neuman 68] kann der Legierungsfaktor berechnet werden:

$$\lg \frac{C_p}{C_L} = 0,062 x (\%Si) + 0,014 x (\%Ni) - 0,016 x (\%Mn) - 0,057 x (\%Cr) - 0,015 x (\%Mo) - 0,102 x (\%V) - 0,014 x (\%Al) - 0,006 x (\%Cu) \quad (8)$$

Der C-Pegel in einer Gasatmosphäre kann neben dem Messen einer Reineisenfolie in der aufkohlenden Atmosphäre auch über das Messen der Partialdrücke von  $CO_2$ ,  $CO$  und/oder Sauerstoff berechnet werden.

Neben dem für die industrielle Praxis wichtigen Prozess des Einsatzhärtens, können durch eine aufkohlungsirksame Atmosphäre nicht erwünschte Reaktionen auftreten. Darunter fallen Korrosionsvorgänge, innere Carbiddbildung und Metal-Dusting.

## 2.2 Metal-Dusting und dessen Mechanismen

### 2.2.1 Grundlagen

Phänomenologisch lässt sich Metal-Dusting als ein Zerfall von Metallen und Legierungen in einen Staub aus Metallpartikeln und graphitischem Kohlenstoff beschreiben. Dieser Vorgang findet in stark aufkohlenden Atmosphären mit einer Kohlenstoffaktivität  $a_c \gg 1$  bei Temperaturen zwischen ca.  $500\text{ °C}$  und  $850\text{ °C}$  statt. Ursache hierfür ist die Bildung von Graphit, wenn die Kohlenstofflöslichkeitsgrenze des Werkstoffs überschritten wird. Der Mechanismus der Werkstoffzerstörung lässt sich abhängig vom Werkstofftyp in verschiedene Schritte unterteilen. Bei Eisen und niedrig legierten Stählen entsteht als Zwischenprodukt metastabiler Zementit. Der Angriff kann durch Bildung von relativ großen Grübchen beginnen, erfolgt dann allerdings gleichmäßig auf der gesamten Oberfläche, so dass ein einheitlicher Abtrag beobachtet wird. Bei hoch legierten Stählen und Nickelbasislegierungen setzt Metal-Dusting lokal ein, an Stellen, wo die schützende Oxidschicht Defekte aufweist. Zuerst bilden sich innere Karbide und bei Temperaturen von ca.  $600\text{ °C}$  wird um die Angriffsstellen ein Saum aus feinen Ausscheidungen beobachtet. Weiterhin breitet sich der lokale Angriff aus und es entstehen die für Metal-Dusting typischen Grübchen. Es werden Kohlenstoffsäulen beobachtet, welche aus den Grübchen senkrecht zur Oberfläche wachsen. Bei den industriellen Anwendungen werden diese Abscheidungen oft mit den Gasströmen abgetragen [Grabke 02].

Metal-Dusting wird an Fe, Ni- und Co-Basislegierungen beobachtet [Bürgel 11], wobei sich die jeweiligen Korrosionsmechanismen teilweise unterscheiden.

Notwendige Randbedingungen für Auftreten von Metal-Dusting unter technisch relevanten Korrosionsraten sind

- 1) **Kohlenstoffaktivitäten** ( $a_c$ ) der Prozessatmosphäre von knapp unter eins bis weit über eins sowie
- 2) eine bezüglich der Kohlenstoffabspaltung der Aufkohlungsreaktion **katalytisch aktive Oberfläche** sowie
- 3) **Temperaturen** im Bereich von 350 °C bis 900 °C [Bürgel 11, Chun 00].

In einem Werkstoff, der sich im Austausch mit der Atmosphäre befindet, stellt sich eine bestimmte Randkohlenstoffkonzentration ein, die von der Zusammensetzung des Werkstoffs abhängig ist. Im thermodynamischen Gleichgewicht sind die Kohlenstoffaktivität des Werkstoffs und die der Atmosphäre gleich. Ist  $a_c (Atmo) \gg 1$  kann der mit dieser Atmosphäre in Kontakt stehende Werkstoff kein Gleichgewicht erreichen und die Triebkraft für das Eindringen von Kohlenstoff besteht fortlaufend. Für Kohlenstoffaktivitäten knapp  $>1$  kann je nach Legierungssystem ein Gleichgewicht möglich sein, da Phasen wie beispielsweise  $Fe_3C$  Kohlenstoffaktivitäten  $>1$  aufweisen können [Szakál. 02].

Insbesondere bei niedrigeren Temperaturen ist die selektive katalytische Aktivität der Werkstoffoberflächen für die Kohlenstoffabspaltung aus den kohlenstoffhaltigen Molekülen der Atmosphäre von Bedeutung. Ni, Co, Fe und deren Oxide sind gute Katalysatoren [Olsson 74, Turkdo. 74, Smalle 02], insbesondere sind bei Anwesenheit von CO  $Fe_2O_3$ ,  $Fe_3O_4$  und Fe aktiv. Als wenig katalytisch aktiv gelten Cr und Al bzw. deren Oxide. Nahezu keine Abspaltung von Kohlenstoff haben beispielsweise  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$  oder Cu gezeigt [Hochma 69].

Diffusionsprozesse sind bei vielen Hochtemperaturkorrosionsvorgängen der geschwindigkeitsbestimmte Prozess. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten  $D$  wird von der Art des Diffusionsmechanismus bestimmt. Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten für interstitielle Diffusion ist beispielhaft in der Formel (9) wiedergegeben:

$$D = D_0 e^{-\frac{Q_{iD}}{RT}} \quad (9)$$

$D$ : Diffusionskoeffizient;  $D_0$ : temperaturabhängiger Vorfaktor;

$Q_{iD}$ : Aktivierungsenergie der interstitiellen Diffusion;

$R$ : Universelle Gaskonstante;  $T$ : Temperatur

Für alle Diffusionsmechanismen steigt der Diffusionskoeffizient mit zunehmender Temperatur an, so dass auch eine Zunahme der Hochtemperaturkorrosionsraten zu erwarten ist. Neben der Diffusionsgeschwindigkeit spielt für die Metal-Dusting-

Hochtemperaturkorrosion aber auch die Kohlenstoffaktivität der Atmosphäre eine große Rolle. Der Verlauf der Kohlenstoffaktivität für die Atmosphäre 20 Vol.-% CO und 80 Vol.-% H<sub>2</sub> ist in Abbildung 1 dargestellt. Im Temperaturbereich von etwa 700 °C bis 1200 °C nimmt die Kohlenstoffaktivität mit zunehmender Temperatur ab. Bei etwa 750 °C wird eine Kohlenstoffaktivität von  $a_c \approx 1$  erreicht. Zwischen 750 °C und 600 °C bleibt die Kohlenstoffaktivität durch das Ausfällen von Kohlenstoff bei  $a_c \approx 1$ . Für Temperaturen unterhalb von 600 °C fällt die Kohlenstoffaktivität im thermodynamischen Gleichgewicht entlang der gestrichelten Linie auf Grund der Bildung von Syntheseprodukten wie Methan oder höheren Kohlenwasserstoffen. Aus kinetischen Gründen wird das thermodynamische Gleichgewicht in der Praxis jedoch kaum erreicht. Deshalb stellen sich für Temperaturen unter 600 °C Kohlenstoffaktivitäten weit oberhalb von 1 ein und nicht die durch die gestrichelte Linie in Abbildung 1 dargestellte Gleichgewichtskohlenstoffaktivität. In der Regel ist die Atmosphäre bei diesen Temperaturänderungen nicht im Gleichgewicht. Gemäß der Definition von Szakálos ist entgegen den Definitionen früherer Arbeiten, wo stets angegeben wird, dass Metal-Dusting ausschließlich bei  $a_c \gg 1$  auftritt, Metal-Dusting bei Atmosphären mit  $a_c < 1$  möglich. In neueren Untersuchungen von Szakálos et al. wird eine Einteilung der beobachteten Korrosionserscheinungsformen des Metal-Dustings in die folgenden drei Mechanismen vorgeschlagen [Szakál. 04].

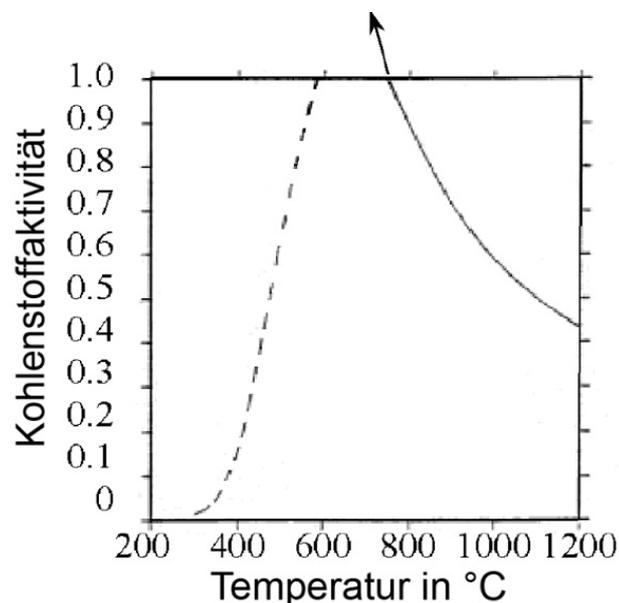


Abbildung 1: Verlauf der Kohlenstoffaktivität im thermodynamischen Gleichgewicht über der Temperatur für eine Atmosphäre aus 20 Vol.-% CO und 80 Vol.% H<sub>2</sub> [Szakál. 04].

### 2.2.2 Mechanismus I, Zementitzerfall

Bei reinem Eisen beziehungsweise einem Stahl, der in den betrachteten Metal-Dusting-Atmosphären und Temperaturintervallen keine passivierende Oxidschicht bildet, kann es in den Anfangsstadien bei einer ausreichend hohen Aktivität von  $a_c > 1$  zur Bildung einer Zementitschicht  $Fe_3C$  kommen. Sinkt auf Grund einer Grafitschichtbildung auf der Zementitoberfläche die Kohlenstoffaktivität auf nahezu eins, zerfällt der metastabile Zementit in Ferrit und Kohlenstoff.

### 2.2.3 Mechanismus II, „interne Grafitbildung“

Bei diesem Mechanismus wachsen nach Übersättigung des Werkstoffs mit Kohlenstoff Grafitlamellen in den Werkstoff hinein. Diese Lamellen können zu einer Trennung von Werkstoffbereichen und somit zu einer Auflösung des Werkstoffs führen. Hier sind insbesondere Werkstoffe betroffen, die unter Metal-Dusting-Bedingungen keine oder in vernachlässigbarem Maßstab Oxide und Karbide (wie reines Ni oder Co) bilden beziehungsweise Werkstoffbereiche, die bereits an den Oxid- beziehungsweise Karbidbildnern, wie beispielsweise Cr oder Al, verarmt sind.

### 2.2.4 Mechanismus III, „Aktive Korrosion durch Kohlenstoff und Sauerstoff“

Bei hochchromlegierten Stählen und Nickelbasislegierungen werden verschiedene Metal-Dusting-Mechanismen diskutiert. Gemäß Grabke et al. führt der eindringende Kohlenstoff zunächst zu der Bildung von Chromkarbiden bzw. Karbiden anderer Legierungselemente und Zementit ( $Fe_3C$ ) und dessen anschließendem Zerfall [Grabke 95, Grabke 03]. Als Folge des Zementitzerfalls kommt es zur Bildung interner Grafitausscheidungen gemäß Mechanismus II. Die mit der Coke-Bildung fortgetragenen metallhaltigen Partikel würden erst in diesem Stadium oxidiert werden.

Alternativ zu der von Szakálos vorgeschlagenen aktiven Korrosion durch Kohlenstoff und Sauerstoff (Mechanismus III) wird von zahlreichen anderen Autoren für hochchromlegierte Stähle und Nickelbasislegierungen ein anderer Metal-Dusting-Mechanismus diskutiert [de Bru. 01, Baker 01, Strauß 99]. Rasterelektronenmikroskopische Rückstreubilder (REM-BSE) an der Korrosionsfront zeigen eine helle Zone; siehe Abbildung 2. Diese helle Zone wurde als chromverarmter und mit Kohlenstoff übersättigter Bereich ohne Karbide identifiziert, der mit darüber liegenden Oxiden (beispielsweise  $Cr_2O_3$  oder dem Spinell  $(Cr, Fe)_3O_4$ ) in Kontakt steht. Es wird davon ausgegangen, dass durch die Bildung dieser Oxide und dem damit einhergehenden Verbrauch an freiem gelöstem Chrom die weiß erscheinende Zone entsteht. Diese Korrosionsfront bewegt sich fortlaufend weiter in das Werkstoffvolumen hinein, wobei Kohlenstoff ständig in Richtung des Werkstoffinneren und Cr ständig in Richtung der Oxide wandert. Die treibenden Kräfte für die kontinuierliche Aufkohlung und die Chromverarmung des Sub-

strats sind die Aktivitätsgefälle von C und Cr. Da in Abbildung 2 Grafitlamellen im Bereich der weißen Zone existieren, muss die Kohlenstoffaktivität hier mindestens  $a_c = 1$  sein, in Richtung des Werkstoffinneren nimmt sie ab. Damit es eine C-Diffusion in den weißen Saum geben kann, muss die Atmosphäre eine höhere Kohlenstoffaktivität aufweisen. Die Cr-Konzentration nimmt vom Werkstoffinneren in Richtung der weißen Zone und der Oxide kontinuierlich ab. An der inneren Grenzfläche des weißen Saums ist die Chromkonzentration erreicht, die der Grenze der Stabilität der Chromkarbide entspricht. Daher lösen sich hier die Karbide auf und Kohlenstoff wird freigesetzt, der tiefer in den Werkstoff wandern kann. Für diesen Mechanismus ist jedoch keine Grafitbildung notwendig und er kann bei Kohlenstoffaktivitäten von  $a_c < 1$  stattfinden. Falls jedoch  $a_c \geq 1$  und Grafitbildung vorliegen, kann der Korrosionsprozess zum einen auf Grund der großen Diffusionsraten an den Oberflächen des Graphits beschleunigt werden und zum anderen dadurch, dass die Grafitlamellen Oberflächenbereiche fragmentieren.

Die Korrosionsmechanismen I bis III können flächig oder auf Grund von Defekten in einer Oxidschicht lokal auftreten, so dass es zu einem lokalen Angriff in Form von Pittings kommt. Diese lochfraßartigen Defekte können sehr dicht aneinander liegen, so dass die einzelnen Pits früh ineinander wachsen und somit makroskopisch das Erscheinungsbild eines flächigen Abtrags zeigen. In der Abbildung 3 ist im unteren Teil der Querschnitt eines solchen Pits dargestellt. Oberhalb des Pits wächst eine Säule aus Coke, Oxiden und metallischen Partikeln.

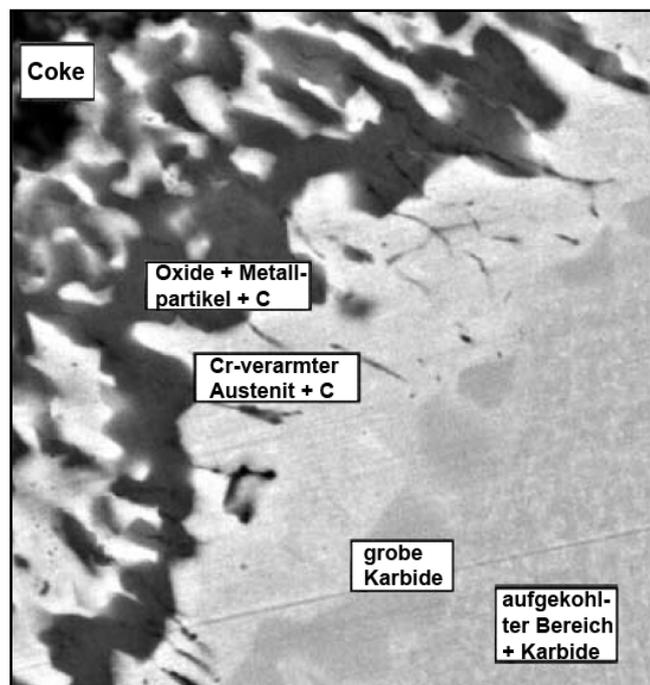


Abbildung 2: REM-BSE-Aufnahme einer Metal-Dusting-Korrosionsfront in einem ungeätzten Querschliff. Zustand nach 1000 h bei 650 °C in einer an CO-reichen Atmosphäre, Werkstoff AISI 304L [Szakál. 04]

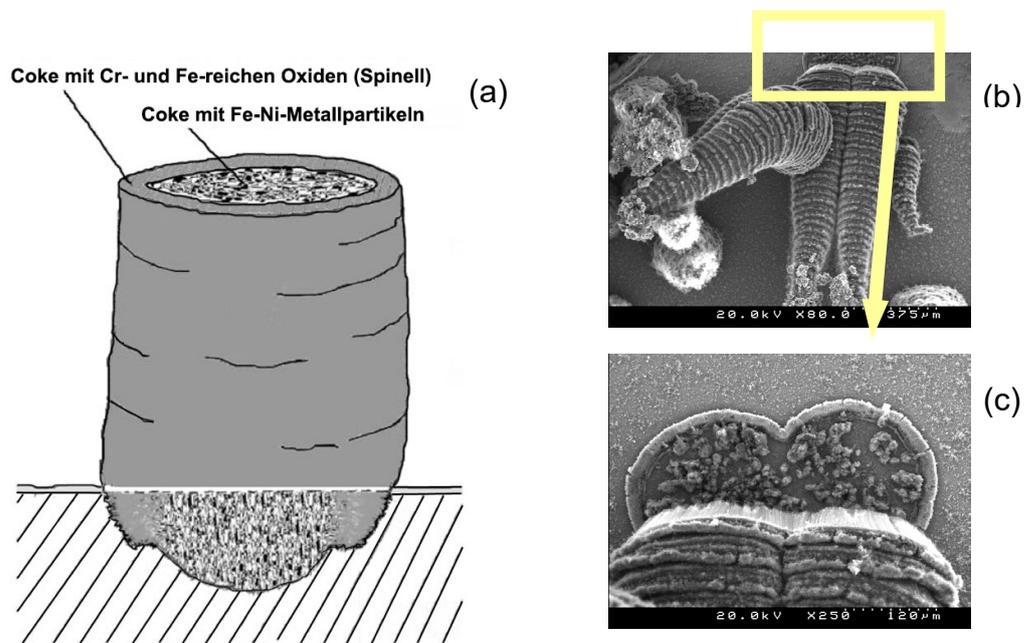


Abbildung 3: a) Schematische Darstellung einer Metal-Dusting-Erscheinungsform auf einem Edelstahl AISI 304L. Unterhalb der Werkstoffoberfläche zeigt ein Querschnitt den Aufbau des Pits, oberhalb der Werkstoffoberfläche besteht eine Säule, die außen eine höhere Dichte als innen aufweist und aus Kohlenstoff und Spinellen besteht, innerhalb der Säule werden Kohlenstoff geringerer Dichte und metallische Partikel vorgefunden [Szakál. 02]. b) c) Metal-Dusting-Erscheinungsform an Alloy 800H nach Exposition in 68 Vol.-% CO, 31 Vol.-% H<sub>2</sub> und 1 Vol.-% H<sub>2</sub>O bei 680 °C [Zhang 06]

### 2.2.5 Mechanismus IV, „Bildung von Nanostrukturen“

In die metallischen Partikel der Korrosionsprodukte können bei  $a_c \geq 1$  ebenfalls Graphitlamellen hineinwachsen, wodurch sie weiter zerteilt werden. Ist eine kritische Größe erreicht, werden die Partikel nicht weiter fragmentiert und es kann, ausgehend von diesen Partikeln, die Bildung von Kohlenstoffnanostrukturen einsetzen. Diese Nanostrukturen können sowohl Nanoröhrchen als auch Nanostäbchen sein, deren Außendurchmesser in etwa den Partikeldurchmessern entsprechen. Die Wachstumsmechanismen sind vielfältig. So können beispielsweise aus der Atmosphäre stammende Kohlenstoffatome entlang der Partikeloberfläche wandern und sich dort anlagern, wo die Nanofaser mit dem Partikel in Kontakt steht und somit das Partikel forttragen oder das Partikel haftet an der Werkstoffoberfläche und die Nanofaser wächst auf dem Partikel, das an der Wurzel der Faser verbleibt.

## 2.2.6 Abtragungsgeschwindigkeiten

Neben den oben beschriebenen Metal-Dusting-Mechanismen hängt die Korrosionsgeschwindigkeit im stationären Prozess von folgenden drei Teilschritten ab [Grabke 86]:

- 1) Antransport der Gasmoleküle zur Werkstoffoberfläche
- 2) Reaktion der Moleküle an der Werkstoffoberfläche
- 3) Diffusion der Kohlenstoffatome im Werkstoff

In Abbildung 4 sind die Metallabtragungsgeschwindigkeiten der Legierungen 1.4848, 1.4862 (Zusammensetzung vergleichbar der von 1.4864), 2.4816 und 2.4851 nach einer diskontinuierlichen Auslagerung in einer Atmosphäre aus 24 % CO - 74 % H<sub>2</sub> - 2 % H<sub>2</sub>O bei 650 °C wiedergegeben [Klöwer 98a]. Sie wurden aus dem Metallgehalt des gebildeten Coke bestimmt. Wie aus Abbildung 4 ersichtlich ist, weist der Gusswerkstoff 1.4848 bereits nach wenigen Stunden eine sehr hohe Abtragsrate auf. Bei den Blechwerkstoffen 2.4816 und 2.4851 ist die Metallabtragungsgeschwindigkeit am Anfang der Auslagerung klein und nimmt mit der Auslagerungsdauer in degressiver Weise zu.

Abbildung 5 gibt die Massenänderung der Legierungen 1.4828, 1.4848 und 2.4816 nach Auslagerung in dem selben H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O Gemisch nach 6 Tage bei 500 °C ( $a_c = 466$ ), 600 °C ( $a_c = 41,5$ ) und nach 7 Tage bei 650 °C ( $a_c = 15$ ) wieder. Der linke Balken repräsentiert jeweils die Masse des abgeschiedenen Cokes, der von der Oberfläche entfernt wurde und der rechte Balken die verbleibende Änderung der Probenmasse durch Oxidation, Aufkohlung und den Materialverlust infolge des Metal-Dusting-Angriffs. Bei 500 °C erleiden alle drei Werkstoffe eine Massenabnahme bedingt durch die für das Metal-Dusting typische Grübchenbildung. Bei den höheren Temperaturen überwiegt die Massenzunahme durch Oxidation.

Sowohl die in Abbildung 5 wiedergegebene Massenänderung als auch die Metallverlusten aus Abbildung 4 geben keine technisch verwertbare Auskunft über den Schädigungszustand der Proben. Technisch wichtig ist die Angabe darüber, in welcher Zeit der lokale Werkstoffabtrag zu einer kritischen Reduzierung der Wandstärke oder zu Löchern führt. Ein Verfahren zur Gewinnung solcher Abtragsraten, wurde von *Grabke et al.* durchgeführt [Grabke03a]. Aus Querschliffen wurde die maximale Tiefe der Metal-Dusting-Grübchen bestimmt und diese Tiefe als Metallabtrag in mm/a angegeben. Die Abbildung 6 zeigt die Ergebnisse der Untersuchungen für die geschweißten Blechwerkstoffe 2.4816 und 2.4851 nach 2604 h und 6025 h Auslagerung in einem H<sub>2</sub>-24 %CO-2%H<sub>2</sub>O Gemisch bei 600 °C und 650 °C. Im Gegensatz zu dem Verlauf der Metallabtragsraten in Abbildung 4 nimmt die Abtragsrate hier mit der Auslagerungszeit ab.

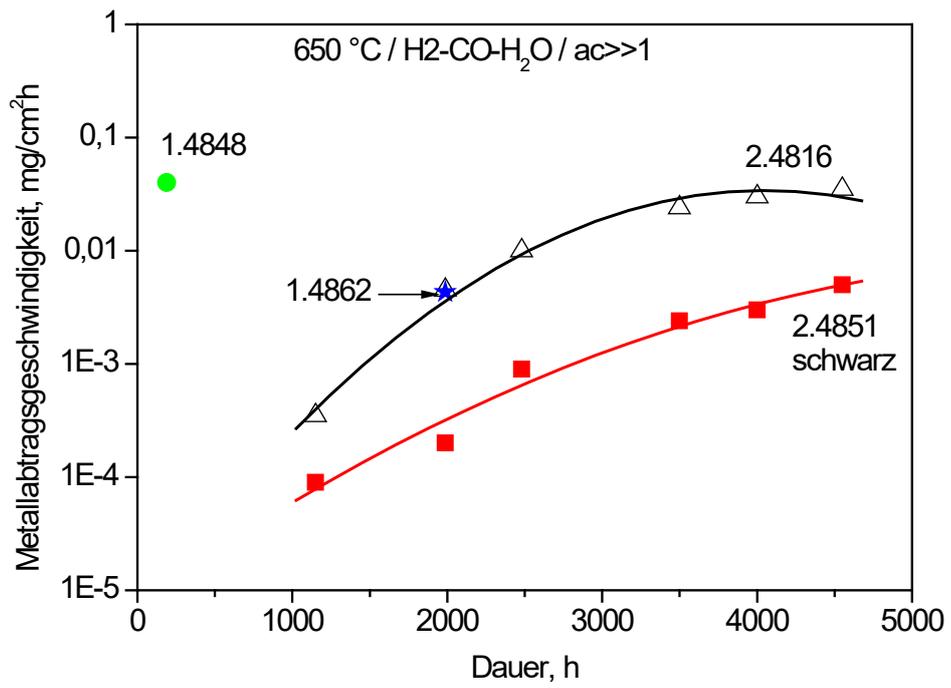


Abbildung 4: Metallabtraggeschwindigkeiten verschiedener Legierungen unter Metal-Dusting Bedingungen (24 % CO-74 % H<sub>2</sub>- 2 % H<sub>2</sub>O) bei 650 °C [Klöwer 98a]

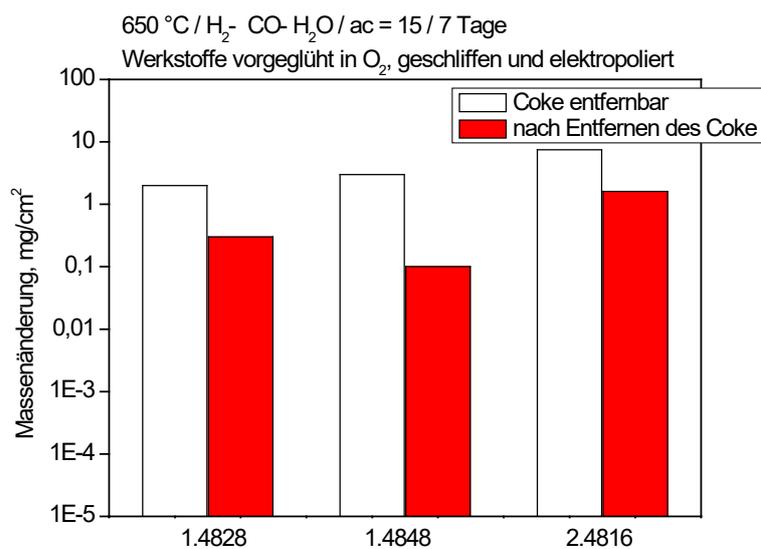
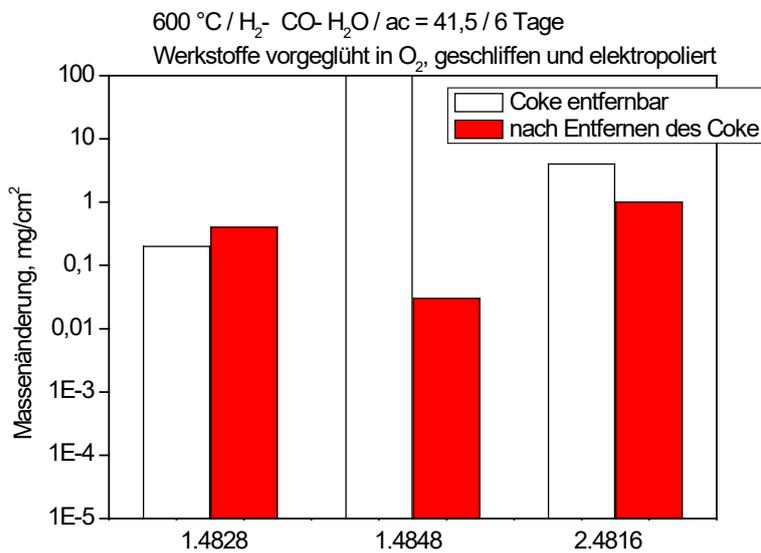
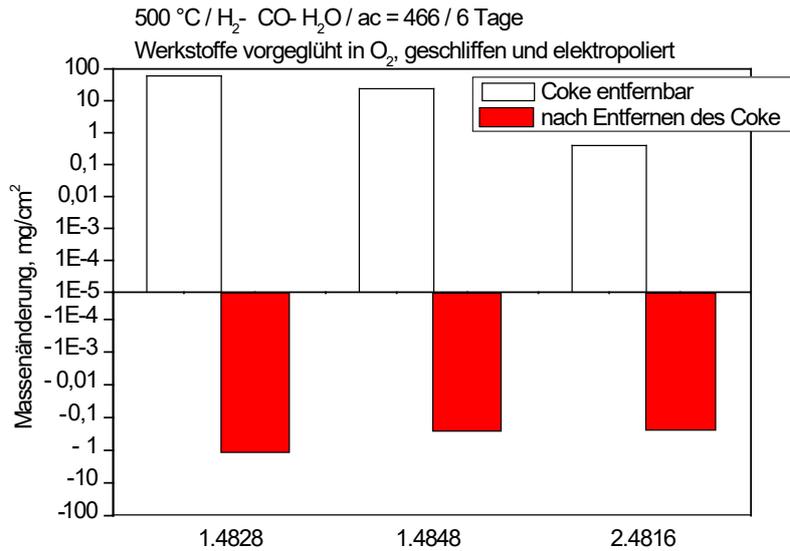


Abbildung 5: Massenänderung der Werkstoffe 1.4828, 1.4848 und 2.4816 nach Auslagerung in einem H<sub>2</sub>-CO-H<sub>2</sub>O Gemisch für 6 Tage bei 500 °C (ac = 466), 600 °C (ac = 41,5) und 7 Tage bei 650 °C (ac = 15) [Grabke 93]:

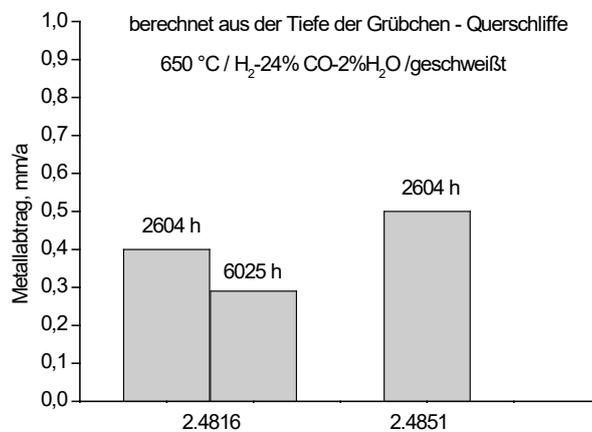
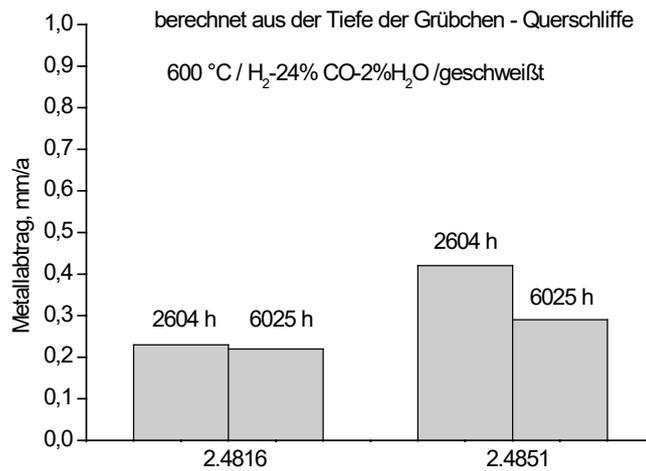


Abbildung 6: Metallabtrag auf den geschweißten Werkstoffen 2.4816 und 2.4851 nach 2604 h und 6025 h in einer H<sub>2</sub>-24%CO-2%H<sub>2</sub>O Atmosphäre bei 600 °C (oben) und 650 °C (unten) [Grabke 03a]

Um die Metal-Dusting-Beständigkeit eines Werkstoffs quantifizieren zu können, wurde von Parks et al. ein Chromäquivalent definiert, das den Cr-Gehalt einfach und den Al- und Si-Gehalt jeweils dreifach gewichtet [Parks 97].

$$\text{CrÄquivalent} = \text{Cr}\% + 3 * (\text{Si}\% + \text{Al}\%) \quad (10)$$

(Werte sind in Masse-% einzusetzen)

Für zahlreiche austenitische Ni- und FeNiCr-Legierungen wurde von Baker et al. [Baker 02] die Beständigkeit gegenüber Metal-Dusting anhand der Massenabnahme und der maximalen Pit-Tiefe von exponierten Proben bestimmt und ebenfalls als zahlenmäßige Wirksumme ausgedrückt:

$$(Ni\%+Co\%)+72,4Si\%+43,4Al\%+41,3Ti\%+10,2Cr\%+6,2(Mo\%+W\%)- \quad (11)$$

$$1,3Fe\%$$

[Baker 02] (Werte sind in Masse-% einzusetzen)

$$(Ni\%+Co\%) + 30,9Ti\%+30Al\%+23,7Si\%+4,8(Mo\%+W\%)+3Cr\%- \quad (12)$$

$$1,9Fe\%$$

[Baker 02] (Werte sind in Masse-% einzusetzen)

Dem stationären Korrosionsprozess kann eine Inkubationszeit vorangehen. Die Inkubationszeit des Metal-Dusting hängt vom Prozessgasdruck ab und verkürzt sich bei steigendem Druck [Hochma. 76, Maier 00]. Der Metal-Dusting-Angriff setzte bei hochchromlegierten Stählen und einem Druck von 20 bar nahezu sofort ein [Levi 01], bei Atmosphärendruck erst nach einigen hundert Stunden [Szakál. 02]. Ebenso gibt es Randbedingungen, bei denen die Werkstoffe unter technisch relevanten Zeitmaßstäben nahezu keine Metal-Dusting-Korrosion zeigen. Langfristig kann kein bekannter metallischer Hochtemperaturwerkstoff einen dauerhaften Schutz gegen Metal-Dusting bieten [Szakál 02].

Bei den Unterschieden der Inkubationszeit ist insbesondere die Oberflächenbeschaffenheit vor Beginn der Exposition ausschlaggebend [Maier 00], so kann der Zeitpunkt des Beginns der Korrosion beispielsweise durch eine Voroxidation hinausgezögert werden [Grabke 03a]. Die Korrosionsraten nach Ablauf dieser Inkubationsphase reichen von Bruchteilen eines Millimeters pro Jahr bei Nickelbasislegierungen [Klöwer 98, Grabke 03a], über 2 mm/a für hochlegierte austenitische Chrom-Nickelstähle und bis zu 4 mm/a [Szakál. 04] bzw. 50 mm/a für niedrig legierte ferritische Stähle [Camp. 45].

Einige Autoren haben auch den Einfluss unterschiedlicher Oberflächenzustände auf das Metal-Dusting-Verhalten untersucht [Grabke 03b, Hänsel 03, Klöwer 98a], wobei bei den dort untersuchten Werkstoffen und Oberflächenzuständen meist nur ein geringer Einfluss des Oberflächenzustands auf die Metal-Dusting-Beständigkeit beobachtet wurde, mit Ausnahme geschliffener Oberflächen, bei denen allgemein eine höhere Metal-Dusting-Beständigkeit beobachtet wurde, was auf Umformprozesse in der Randzone beim Schleifen zurückgeführt wird. Die plastische Verformung der Randzone beim Schleifen führt zu einer erhöhten Versetzungsdichte und damit auch zu einer erhöhten Chromdiffusion. Darüber hinaus kann sich über Rekristallisation auch die mittlere Korn-

größe in der umgeformten Randzone verringern, was ebenfalls die Chromdiffusion in der Randzone erhöht und zu einer Beschleunigung und Intensivierung der Passivierung durch Chromoxidschichtbildung an der Oberfläche führt, wodurch sich die Metal-Dusting-Beständigkeit erhöht [Hänsel 03].

Aufgrund der von Grabke durch eine Oxidschicht erzielten Verbesserung der Metal-Dusting-Beständigkeit wäre auch eine andere Form einer Beschichtung, z. B. mittels Sol-Gel-Verfahren aufgebrauchte oxidkeramische Schichten, als Diffusionssperrschicht zwischen Ofenatmosphäre und Werkstoff zur Verlängerung der Metal-Dusting-Inkubationsphase denkbar.

### **2.3 Sol-Gel-Beschichtungsverfahren**

Das Sol-Gel-Beschichtungsverfahren bietet viele Vorteile. So ist der Beschichtungsaufwand vergleichbar mit einer Lackierung, so dass sich das Sol-Gel-Beschichtungsverfahren gut automatisieren und auf industriellen Maßstab skalieren lässt. Im Unterschied zu organischen Lacken sind die oxidkeramischen Sol-Gel-Schichten aber hochtemperaturbeständig und chemisch inert. Auf Grund der hohen Sinteraktivität der Sol-Gel-Schichten können bereits bei Einbrenntemperaturen von 600 °C gasdichte Schichten erzeugt werden [Mehner 99].

Sol-Gel-Verfahren sind nasschemische Verfahren zur Abscheidung keramischer und keramisch-organischer Beschichtungen auf metallischen und nicht-metallischen Substraten. Für die Schichtabscheidung werden metallorganische Polymer-Lösungen verwendet. Das flüssige Sol wird ähnlich wie ein Lack auf das zu beschichtende Substrat abgeschieden. Durch Verdunsten des organischen Lösungsmittels wandelt sich der zunächst flüssige Sol-Film in eine feste, kunststoffartige Gel-Schicht um. Diese wird anschließend einer Wärmebehandlung unter Luft unterzogen, wobei die organischen Restbestandteile der Gel-Schicht ausgebrannt werden. Ab 500 °C wandelt sich die amorphe, anorganische und mikroporöse Schicht durch Sinterung und Kristallisation in eine dünne nanokristalline Keramik-Schicht um. Die Schichtabscheidung gliedert sich in die in Abbildung 7 dargestellten Prozessschritte:

- Sol-Herstellung,
- Sol-Abscheidung,
- Gel-Schichtbildung durch Sol-Gel-Transformation und
- Wärmebehandlung unter Luft (Pyrolyse, Sinterung und Kristallisation).

Auf Grund der relativ geringen Beschichtungskosten ist das Sol-Gel-Verfahren wirtschaftlich attraktiv. Allerdings halten die dünnen Sol-Gel-Schichten allgemein keinen hohen Verschleißbeanspruchungen stand, so dass sich die Beschichtung nur in nicht bzw. nur gering abrasiv beanspruchten Bereichen einsetzen lässt.

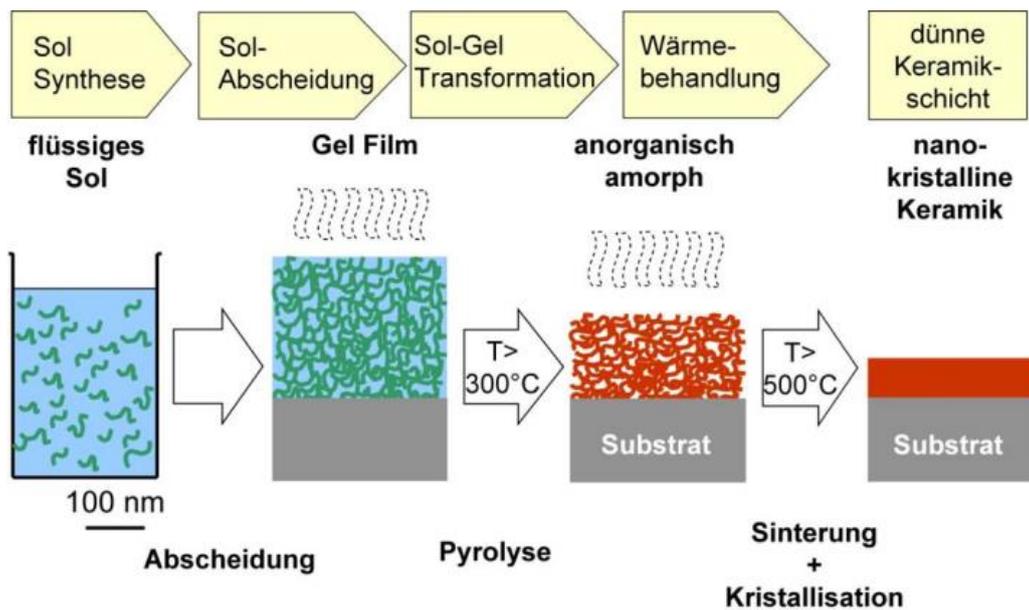


Abbildung 7: Schematische Darstellung der Sol-Gel-Prozessschritte

### 2.3.1 Sol-Herstellung

Das Ausgangsprodukt für die Sol-Herstellung zur Abscheidung oxidkeramischer Schichten sind allgemein Metallalkoholate [Brinke 90]. Diese bestehen aus einem zentralen Metallatom, wie Aluminium, Zirkon, Titan oder Silizium, an das über Sauerstoffatome Alkyl-Gruppen gebunden sind. Abbildung 8 zeigt typische Metallalkoholate für die Sol-Herstellung: Zirkon-tetra-n-propylat, kurz ZTP,  $\text{Zr}(\text{O}^n\text{C}_3\text{H}_7)_4$ , Aluminium-tri-sek-butylat, kurz ATSB,  $\text{Al}(\text{O}^{\text{sek}}\text{C}_4\text{H}_9)_3$  sowie Tetra-ethoxy-ortho-silan, kurz TEOS  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_4$ .

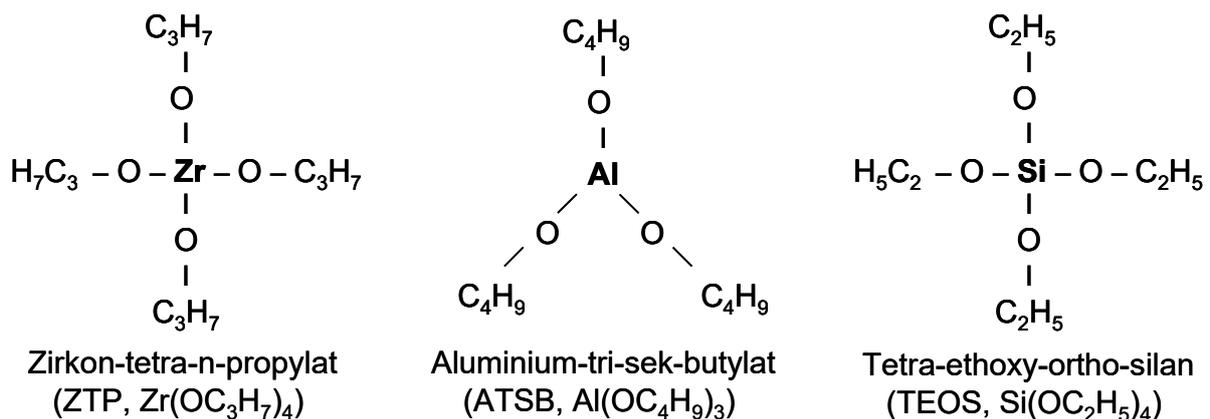
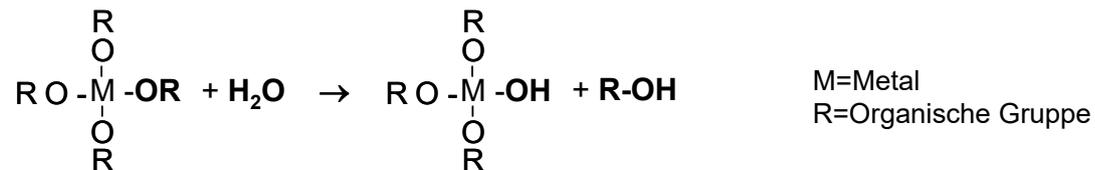


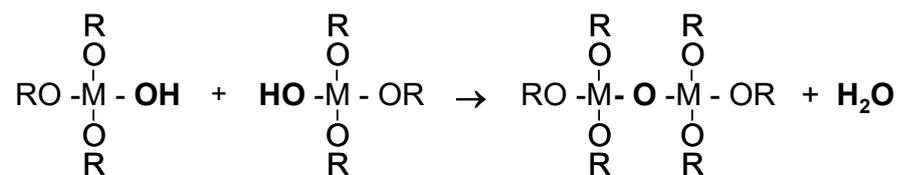
Abbildung 8 Metallalkoholate als Ausgangsprodukte für die Sol-Herstellung

Die Metallalkoholate werden zunächst in organischen Lösungsmitteln, meist Alkohole wie Ethanol, 1- oder 2-Propanol, gelöst. Durch eine kontrollierte Zugabe von Wasser kommt es gemäß Reaktionsgleichung 1 zur partiellen Hydrolyse, bei der Alkoholatgruppen teilweise durch OH-Gruppen ersetzt werden. Durch nachfolgende Kondensations-

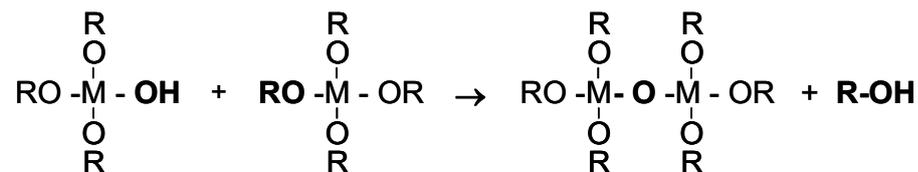
reaktionen findet die Vernetzung statt. Bei der Wasserkondensation gemäß Reaktion 2 reagieren zwei hydrolysierte Metallalkoholate unter Abspaltung von Wasser miteinander. Bei der Alkoholkondensation gemäß Reaktion 3 vernetzt ein Metallalkoholat mit einem hydrolysierten Metallalkoholat. Durch mehrfache Reaktion entstehen mehr oder weniger verzweigte Ketten, so dass Metallalkoholat-Polymere mit einer Größe von 1 bis 100 nm entstehen [Brinke 90]. Die Abbildung 9 zeigt den schematischen Ablauf der Sol-Herstellung.



Reaktion 1: **Hydrolysereaktion eines vierwertigen Metallalkoholats**



Reaktion 2: **Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Wasser**



Reaktion 3: **Kondensationsreaktion unter Abspaltung von Alkohol (R-OH)**

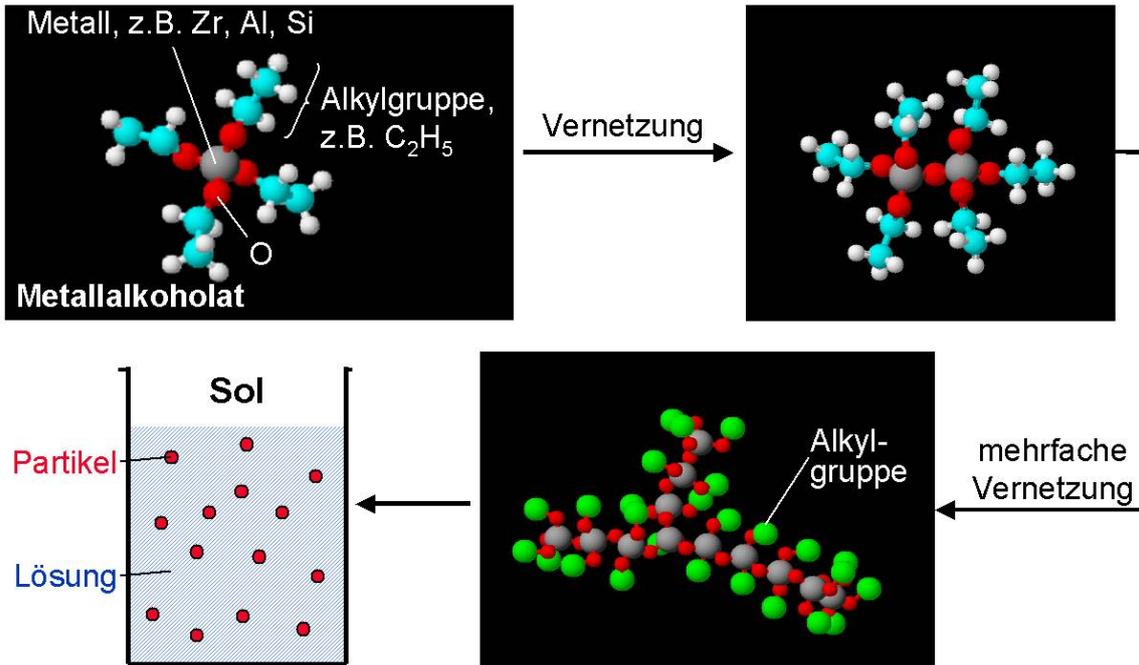


Abbildung 9: Metallalkoholat-Polymer, entstanden durch mehrfache Hydrolyse- und Kondensreaktion gemäß der Reaktionsgleichungen 1 bis 3

Mit den Sol-Systemen auf der Basis von Metallalkoholaten können oxidkeramische Schichten mit Schichtdicken im Submikrometerbereich abgeschieden werden. Für die Abscheidung dickerer Sol-Gel-Schichten mit Schichtdicken im Bereich von 1 bis 20  $\mu\text{m}$  werden organisch-anorganische Sole auf der Basis von Organosilanen eingesetzt [Schmid 84, Schmid 88]. Zu den einfachsten Organosilanen gehört das Methyl-triethoxy-silan, kurz MTES:  $(\text{CH}_3)\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ . Gemäß der MTES-Strukturformel in Abbildung 10 ist im Vergleich zum TEOS-Molekül in Abbildung 8 eine Methylgruppe ( $-\text{CH}_3$ ) direkt an das Siliziumatom gebunden. Diese Methylgruppe wird nicht durch Hydrolyse und Kondensation abgespalten und verbleibt als organischer Rest im Polymeren Netzwerk, so dass sich der Vernetzungsgrad der Alkoholat-Polymeren reduziert. Andererseits führt die relativ hohe thermische Stabilität der „carbidgehen“ Si-C-Bindung dazu, dass beim Einbrennen bis etwa 300 °C der duktile Charakter der Gel-Schicht erhalten bleibt, so dass mechanische Spannungen, die bei der Schichtwärmebehandlung entstehen, abgebaut werden. Aufgrund dieser erhöhten Relaxationsvorgänge beim Einbrennen lassen sich mit Sol-Systemen auf der Basis von Organosilanen Sol-Gel-Schichten bis 20  $\mu\text{m}$  rissfrei abscheiden. Bei den reinen Metallalkoholat-Sol-Systemen ist die rissfrei abscheidbare Schichtdicke dagegen auf einige 100 nm beschränkt.

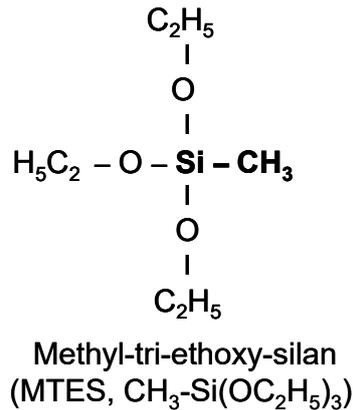


Abbildung 10: Strukturformel von MTES

### 2.3.2 Sol-Abscheidung

Für die Sol-Abscheidung stehen prinzipiell alle Methoden der Lackiertechnik zur Verfügung. Qualitativ hochwertige Schichten werden dabei durch eine möglichst gleichmäßige und dünne Abscheidung erreicht, da es beim Überschreiten einer kritischen Schichtdicke zu Rissbildung bei der nachfolgenden Wärmebehandlung kommt. Abbildung 11 zeigt beispielhaft die für diese Arbeit relevanten Verfahren Tauch- und Flutbeschichtung.

Beim Tauchbeschichten wird das Substrat in das Sol getaucht und anschließend mit einer konstanten Geschwindigkeit, der Dip- bzw. Extraktionsgeschwindigkeit  $v_{\text{Dip}}$ , wieder herausgezogen, wobei zunächst ein flüssiger Sol-Film adhäsiv auf der Substratoberfläche haftet.

Beim Flutbeschichten wird das zu beschichtende Bauteil mit dem flüssigen Sol befüllt beziehungsweise in einen mit dem Sol gefüllten Behälter eingetaucht. Anschließend wird das Sol mit einer definierten Geschwindigkeit aus dem Bauteil oder dem Eintauchgefäß herausgelassen, z. B. mit Hilfe einer Pumpe.

Über die Dip- beziehungsweise Ablauf-Geschwindigkeit können Schichtdicke bzw. Schichtmassenbelegung eingestellt werden. Mit zunehmender Dip-Geschwindigkeit steigt die abgeschiedene Schichtdicke, wie dies beispielhaft für ein ZTP-Sol zur Abscheidung von Sol-Gel-ZrO<sub>2</sub>-Beschichtungen in Abbildung 12 dargestellt ist.

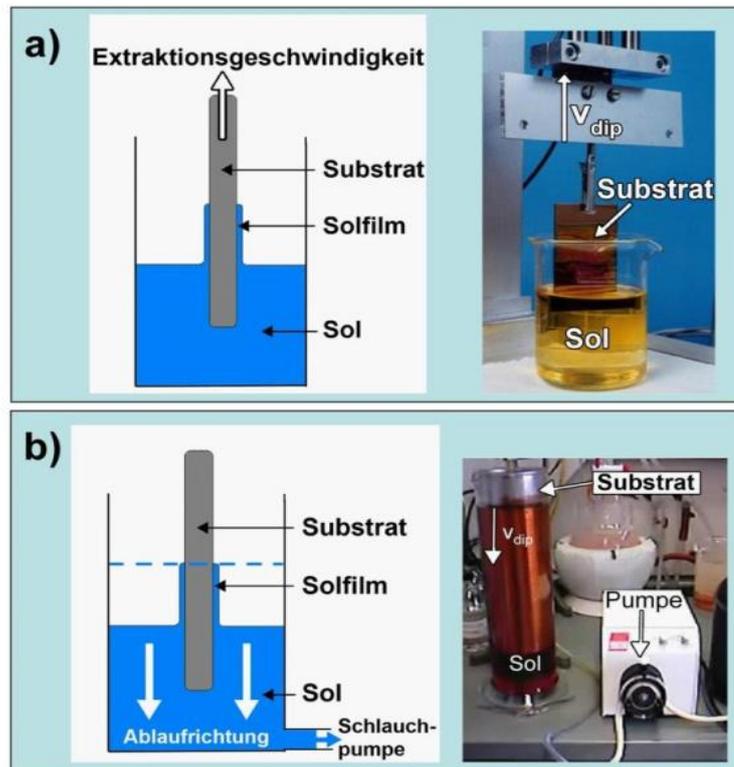


Abbildung 11: a) Tauchbeschichtungsverfahren (Dip-Coating);  
b) Flutbeschichtungsverfahren (Drain-Coating)

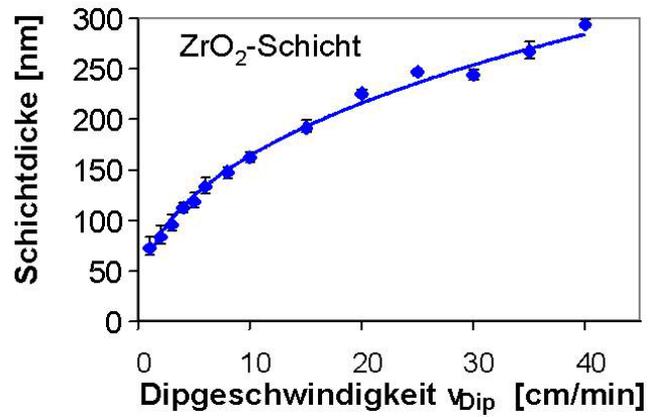


Abbildung 12: Abgeschiedene Schichtdicke von Sol-Gel-ZrO<sub>2</sub>-Schichten in Abhängigkeit der Dip-Geschwindigkeit. Wärmebehandlung 300 °C 4 h.

### 2.3.3 Wärmebehandlung

Durch eine nachfolgende Wärmebehandlung wird die kunststoffartige Gel-Schicht in einen anorganischen Zustand überführt, indem die organischen Bestandteile ausgebrannt werden. Diese Gel-Pyrolyse ist bis 350 °C weitgehend abgeschlossen. Es entsteht zunächst ein amorpher, anorganischer und im Allgemeinen nanoporöser Werkstoffzustand [Brinke 90]. Die Wärmebehandlung muss nicht notwendigerweise bis zur vollständigen Oxidation aller organischen Bestandteile erfolgen. Abhängig vom Anwendungsfall kann es sinnvoll sein, durch ein partielles Ausbrennen den duktilen Charakter des Gel-Zustandes zu bewahren.

### 2.3.4 Sinterung und Kristallisation

Nach dem Ausbrennen der organischen Bestandteile liegt zunächst ein nanoporöser amorpher Werkstoffzustand vor. Bereits ab 500 °C findet eine Verdichtung der Sol-Gel-Schichten durch Sinterprozesse statt. Die Sintertemperatur von Sol-Gel-Beschichtungen ist im Vergleich zu gewöhnlicher Sinterkeramik niedrig, da die große innere Oberfläche des nanoporösen Werkstoffzustandes eine hohe Sinteraktivität zur Folge hat. Ebenfalls ab 500 °C beginnen Keimbildung und Kristallisation, so dass sich der amorphe glasartige Zustand in einen kristallinen keramischen Zustand umwandelt [Mehner 97].

### **3 Gewählte Vorgehensweise**

Zur Festlegung der Untersuchungswerkstoffe und der Versuchsbedingungen für alle durchgeführten Labor- und Feldversuche wurde zunächst eine umfangreiche Auswertung bisher publizierter Metal-Dusting-Untersuchungen durchgeführt. Anschließend wurden Metal-Dusting-Versuche an unterschiedlichen Werkstoffen und Oberflächenzuständen unter definierten Laborbedingungen durchgeführt. Zeitgleich wurde das Metal-Dusting-Verhalten ausgewählter Werkstoffe in Feldversuchen unter industriellen Bedingungen und ein realer Schadensfall aus der Praxis untersucht. Sowohl in den Laborversuchen als auch unter praktischen Bedingungen wurde zusätzlich zu den unterschiedlichen Oberflächenbeschaffenheiten die Eignung von durch das Sol-Gel-Verfahren aufgetragenen Beschichtungen bezüglich ihres Einflusses auf die Metal-Dusting-Beständigkeit untersucht.

#### **3.1 Eingrenzung des Untersuchungsrahmens**

Das Aufkohlen von Stählen wird allgemein in Öfen mit geregelter C-Pegel durchgeführt. Für die Herstellung solcher Öfen und den darin enthaltenen Funktionsbauteilen werden hochtemperaturbeständige Stähle und Nickelbasislegierungen eingesetzt. Diese metallischen Ofenkomponenten korrodieren überwiegend im Bereich von Durchführungen und der Ofenwandisolation. Aus den Randbedingungen unter denen Metal-Dusting auftritt kann auf den Korrosionsmechanismus geschlossen werden. Metal-Dusting tritt nur auf, wenn die Kohlenstoffaktivität der Atmosphäre Werte  $\gg 1$  erreicht. Da die betroffenen Ofenbauteile gekühlt werden oder über sie Wärme nach außen abgeführt wird, ist ihre Temperatur niedriger als die Ofentemperatur. Bei niedriger Temperatur steigt die Kohlenstoffaktivität bei den verwendeten Aufkohlungsatmosphären an. Daher tritt Metal-Dusting häufig nur an lokal begrenzten kühleren Bereichen der betroffenen Ofenkomponenten auf.

Es existieren nur sehr wenige vergleichende quantitative Untersuchungen zur Metal-Dusting-Beständigkeit der im Industrieofenbau verwendeten metallischen Werkstoffe unter den typischen Einsatzbedingungen in Aufkohlungsöfen. Von sechzig ausgewerteten wissenschaftlichen Publikationen zum Thema Metal-Dusting in

Tabelle 1 beschäftigen sich nur fünf mit einem direkten Vergleich der Metal-Dusting-Beständigkeit kommerziell erhältlicher Hochtemperaturwerkstoffe.

Im Folgenden werden die Versuchsbedingungen der in der Literatur durchgeführten Laboruntersuchungen zum Aufkohlungs- und Metal-Dusting-Verhalten verschiedener Ofenwerkstoffe sowie Untersuchungsergebnisse von unter industriellen Betriebsbedingungen aufgetretenen Werkstoffschäden durch Aufkohlung und Metal-Dusting zusammengefasst:

Tabelle 1: Übersicht der Themenschwerpunkte der wichtigsten Metal-Dusting-Publikationen der letzten 20 Jahre

| Metal-Dusting Themen                                | Publikationen (seit 1990)   |
|---|---|
| Rein-Fe, niedrig legierte Stähle                    | [Zhang 07a] [Grabke 98] [Pippel 98] [Schmid 01]<br>[Schnei. 03] [Schnei 07]   |
| Cr-Stähle (ferritisch)                              | [Chun 04] [Dampc 09] [Szakál. 03]   |
| Cr-Ni-Stähle (austenitisch)                         | [Chun 05] [Chun 07] [Coreno 03] [Forset. 98] [Hän-<br>sel 03] [Lin 04] [Nishiy. 04] [Norton 81] [Pippel 98] [Ste-<br>ven. 04] [Szakál. 02] [Paz 93] |
| Fe-Basiswerkstoffe (sonstige<br>Fe-Al, Fe-Ni, usw.) | [Zhang 08] [Motin 07] [Schnei. 03] [Schnei. 05]<br>[Szakál. 03]   |
| Rein-Ni   | [Zhang 07b] [Pippel 98] [Schmid 01]   |
| Ni-Basiswerkstoffe                                  | [Gabrie. 07] [Grabke 03a] [Hänsel 03] [Klöwer 98a]<br>[Klöwer 98b] [Pippel 98] [Röhner. 07] [Strauß 99]<br>[Szakál. 06] [Voisey 05] [Paz 93]        |
| Theorie - Thermodynamik                             | [Alshev. 05] [Schnei. 07]   |
| MD-Mechanismen                                      | [Grabke 03b] [Pippel 03] [Röhner. 07] [Steven. 04]<br>[Szakál. 02] [Szakál. 03] [Szakál. 06] [Paz 93]   |
| Analyse von MD-<br>Schadensfällen                   | [Dampc 09] [Grabke 03a]   |
| Einfluss Sigma-Phase                                | [Coreno 03]   |
| Einfluss Oberflächenzustand,<br>Schweißnähte        | [Grabke 03b] [Hänsel 03] [Klöwer 98a] [Klöwer 98b]<br>[Voisey 05] [Grabke 98]   |
| MD-Korrosionsraten, Werkstoff-<br>vergleiche        | [Hänsel 03] [Klöwer 98a] [Klöwer 98b] [Strauß 99]<br>[Parks 97] [Baker 02]  |

### 3.1.1 Werkstoffe

Die in den ausgewerteten Publikationen untersuchten Werkstoffe sind in Tabelle 2 mit ihrer jeweiligen Legierungszusammensetzung gegenübergestellt. Neben gängigen Knetlegierungen wurden auch Gusswerkstoffe betrachtet, sodass neben der chemischen Zusammensetzung auch herstellungsbedingte Unterschiede im Gefüge berücksichtigt wurden.

Tabelle 2: Die überwiegend in den Aufkohlungsöfen/Industrieöfen verwendeten metallischen Werkstoffe und ihre Zusammensetzungstoleranzen

| <b>Knetlegierungen (Angaben in Masse-%)</b>              |           |              |                  |                  |            |                |  |
|--|-----------|--------------|------------------|------------------|------------|----------------|--|
| <b>Bezeichnung nach Werkstoffnummer und DIN EN 10095</b> | <b>Fe</b> | <b>Ni</b>    | <b>Cr</b>        | <b>C</b>         | <b>Mn</b>  | <b>Si</b>      | <b>sonstige</b>  |
| <b>1.4828</b><br>X15CrNiSi20-12                          | Rest      | <b>11-13</b> | <b>19-21</b>     | <b>≤ 0,2</b>     | <b>≤ 2</b> | <b>1,5-2,5</b> | <b>≤ 0,045 P</b><br><b>≤ 0,015 S</b>   |
| <b>1.4841</b><br>X15CrNiSi25-21                          | Rest      | <b>19-22</b> | <b>24-26</b>     | <b>≤ 0,2</b>     | <b>≤ 2</b> | <b>1,5-2,5</b> | <b>≤ 0,045 P</b><br><b>≤ 0,015 S</b><br><b>0,05 SE</b>                                       |
| <b>1.4864</b><br>X12NiCrSi35-16                          | Rest      | <b>33-37</b> | <b>15-17</b>     | <b>≤ 0,15</b>    | <b>≤ 2</b> | <b>1-2</b>     | <b>≤ 0,045 P</b><br><b>≤ 0,015 S</b>   |
| <b>2.4851</b><br>NiCr23Fe                                | Rest      | <b>58-63</b> | <b>19,5-22,5</b> | <b>≤ 0,10</b>    | <b>≤ 1</b> | <b>≤ 0,50</b>  | <b>≤ 0,03 P</b><br><b>≤ 0,03 S</b><br><b>1 –1,70 Al</b>                                      |
| <b>2.4816</b><br>NiCr23Fe                                | Rest      | <b>72</b>    | <b>14-17</b>     | <b>0,025-0,1</b> | <b>≤ 1</b> | <b>≤ 0,50</b>  | <b>≤ 0,02 P</b><br><b>≤ 0,015 S</b><br><b>≤ 0,3 Ti</b><br><b>≤ 0,3 Al</b><br><b>≤ 0,5 Cu</b> |

| <b>Gusswerkstoffe (Angaben in Masse-%)</b> |            |              |                |                  |                 |                |  |
|--|------------|--------------|----------------|------------------|-----------------|----------------|--|
| <b>Bezeichnung</b>                         | <b>Fe</b>  | <b>Ni</b>    | <b>Cr</b>      | <b>C</b>         | <b>Mn</b>       | <b>Si</b>      | <b>sonstige</b>  |
| <b>1.4832</b><br>GX25CrNiSi20-14           | Rest       | <b>13-15</b> | <b>19-21</b>   | <b>0,15-0,35</b> | <b>≤ 2</b>      | <b>0,5-2,5</b> | <b>≤ 0,04 P</b><br><b>≤ 0,03 S</b><br><b>≤ 0,5 Mo</b>                      |
| <b>1.4848</b><br>GX40VrNiSi25-20           | Rest       | <b>19-22</b> | <b>24-27</b>   | <b>0,3-0,5</b>   | <b>≤ 2</b>      | <b>1-2,5</b>   | <b>≤ 0,04 P</b><br><b>≤ 0,03 S</b><br><b>≤ 0,5 Mo</b>                      |
| <b>1.4855</b><br>GX40CrNiSiNb24-24         | Rest       | <b>23-25</b> | <b>23-25</b>   | <b>0,3-0,5</b>   | <b>≤ 2</b>      | <b>1-2,5</b>   | <b>≤ 0,04 P</b><br><b>≤ 0,03 S</b><br><b>0,8–1,8 Nb</b><br><b>≤ 0,5 Mo</b> |
| <b>1.4865</b><br>GX40NiCrSi38-19           | Rest       | <b>36-39</b> | <b>18-21</b>   | <b>0,3-0,5</b>   | <b>bis 2</b>    | <b>1-2,5</b>   | <b>≤ 0,04 P</b><br><b>≤ 0,03 S</b><br><b>≤ 0,5 Mo</b>                      |
| <b>1.4858</b><br>NiCr21Mo                  | Rest       | <b>38-46</b> | <b>19,5-23</b> | <b>&lt; 0,02</b> | <b>&lt; 1</b>   | <b>&lt; 1</b>  | <b>1,5-3 Cu</b><br><b>0,1-0,2 N</b><br><b>2,5-3,5 Mo</b>                   |
| <b>2.4832</b><br>SG-NiCr19MoSi             | <b>2-4</b> | Rest         | <b>18-22</b>   | <b>&lt; 0,05</b> | <b>&lt; 0,5</b> | <b>0,7–1,1</b> | <b>≤ 1 Co</b><br><b>≤ 0,05 Al</b><br><b>≤ 0,5 Ti</b><br><b>7-9 Mo</b>      |

### 3.1.2 Atmosphärische Bedingungen

Die in den Laboranlagen und in den industriellen Öfen eingestellten Gasatmosphären sind typischerweise Wasserstoff H<sub>2</sub> und Kohlenstoffmonoxid CO [Baker 04, Gabriele 03, Gabriele 04, Grabke 98b] oder Wasserstoff H<sub>2</sub> und Methan CH<sub>4</sub>- Mischungen [Klöwer 98, Foret 98, Norton 81]. Im ersten Fall können außerdem noch Kohlenstoffdioxid CO<sub>2</sub> und (oder) Wasserdampf H<sub>2</sub>O beigemischt sein [Grabke 93-96, Pippel 98, Grabke 98a, Klöwer 98a, Strauß 99, Maier 00, Grabke 02, Grabke 03a-b, Toh 03]. Im Rahmen einer Metal-Dusting Studie an dem Gusswerkstoff 1.4848 wurden dem CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O Gemisch 10 ppm Schwefelwasserstoff H<sub>2</sub>S zugegeben, um dessen Einfluss zu untersuchen. Seltener kamen CH<sub>4</sub>-Ar Gemische [Martin. 98] oder H<sub>2</sub>-C<sub>3</sub>H<sub>6</sub> Gemische [Harper 95] als Gasatmosphären zum Einsatz.

Die Aufkohlungsbedingungen ( $a_c < 1$ ) sind bei Kohlenstoffaktivitäten in der Gasatmosphäre von  $a_c = 0,3$  [Norton 81] und  $a_c = 0,8$  [Norton 81, Klöwer 98] gegeben. Die Voraussetzung für Metal-Dusting liegt vor, wenn  $a_c \gg 1$ . In den im Schrifttum recherchierten Arbeiten lag die Kohlenstoffaktivität typischerweise zwischen 3 und 50 [Grabke 94-95, Toh 03]. Weiterhin wurden von *Gräfen* auch Untersuchungen mit einer Kohlenstoffaktivität  $a_c = 466$  durchgeführt [Grabke 03c]. Die atmosphärischen Bedingungen werden durch Gasströme mit einem Volumenstrom zwischen ca. 0,1 l/h [Gabrie 04] und 25 l/h [Maier 00] eingestellt.

### 3.1.3 Probenvorbereitung

In einigen Studien wurden die Werkstoffe zwecks Sensibilisierung gegenüber dem Aufkohlungsangriff vor den Auslagerungsversuchen vorgeglüht. Dies erfolgte in trockenem Wasserstoff [Grabke 93-95, Grabke 98a] oder Ar-H<sub>2</sub>- Gemischen [Toh03]. Bei den Versuchen von *Grabke et al.* [Grabke 93] wurden die Proben vor dieser Wärmebehandlung geschliffen und elektroliert.

### 3.1.4 Gasdruck

Bei den meisten unter Laborbedingungen durchgeführten Studien fand die Aufkohlung bzw. die Metal-Dusting-Experimente unter atmosphärischem Druck statt. Untersuchungen von Metal-Dusting bei Fe-Cr-Ni- Legierungen unter einem Druck von 1,5 bar wurden von *Maier et al.* durchgeführt [Maier 00].

### 3.1.5 Temperatur

Typische Temperaturen, bei denen Metal-Dusting auftritt, liegen im Bereich zwischen ca. 500 °C und 850 °C, [Grabke 93-95, Grabke 03a, Klöwer 98a, Maier 00, Baker 04]. *Pippel et al.* haben Untersuchungen zur Bestimmung des Mikromechanismus von Metal-Dusting auf Eisen- und Nickelbasislegierungen bei 400 °C durchgeführt [Pippel 98]. Höhere Temperaturen zwischen 800 °C und 1100 °C lagen bei Untersuchungen unter aufkohlenden Bedingungen ( $a_c < 1$ ) vor [Norton 81, Klöwer 98].

Temperaturgradienten wie sie beim Anfahren oder Abschalten im diskontinuierlichen Betrieb während der Aufheiz- und Abkühlphase im zyklischen Betrieb auftreten, beeinflussen ebenfalls das Metal-Dusting. In einer Untersuchung der Einflussfaktoren, welche beim Metal-Dusting von Fe-Cr-Ni-Legierungen mitwirken, beschreiben *Maier et al.* eine diskontinuierliche Versuchsdurchführung bei welcher die Proben mit 200 K/h auf 560 °C aufgeheizt wurden [Maier 00].

### 3.1.6 Versuchsführung

Man kann zwischen kontinuierlichen, diskontinuierlichen und zyklischen Versuchen unterscheiden. Untersuchungen bei kontinuierlichem Betrieb der Laboranlage wurden von [Martin. 98, Forset. 98] durchgeführt. Bei der diskontinuierlichen Versuchsführung werden die Werkstoffproben nach bestimmten Intervallen aus dem Betrieb herausgenommen, um die Korrosionsprodukte (Coke) zu entfernen [Grabk93-95, Maier00].

Weiterhin werden auch Ergebnisse aus zyklischen Versuchen in der Literatur beschrieben. *Klöwer* berichtet über Untersuchungen zur Aufkohlung von Nickelbasislegierungen im zyklischen Betrieb mit 24 h Zyklen, bestehend aus 1,5 h Aufheizen, 16 h Aufkohlung und 6,5 h Abkühlen [Klö98]. Bei Harper et al. ist die Dauer eines Betriebszyklus ebenfalls 24 h einschließlich 4 h Oxidation zur Werkstoffsensibilisierung [Harper 95]. Das an die Oxidation anschließende Aufheizen dauerte 2 h, gefolgt von dem Aufkohlen (16 h) und der Abkühlphase (2 h). Wesentlich kürzere Betriebszyklen von 1,25 h wurden von [Toh03] gewählt.

### 3.2 Werkstoffe und Oberflächenbehandlung

Es wurden die in Tabelle 3 aufgeführten Werkstoffe untersucht. In Tabelle 4 ist die Legierungszusammensetzung der geprüften Werkstoffe aufgelistet. Diese wurde entweder funktspektrometrisch gemessen oder dem Lieferzertifikat entnommen.

Bei den Werkstoffen 1.4841, 1.4828, 1.4864, 2.4816 und 2.4851 handelt es sich um die gängigen Eisen- und Nickelbasisknetlegierungen, die auch bereits in anderen Publikationen untersucht wurden (vgl. Tabelle 2). Die hitzebeständigen Stähle 1.4841 und 1.4828 sind vergleichsweise kostengünstig und werden häufig im Industrieofenbau verwendet. Die Werkstoffe 2.4816 und 1.4864 besitzen laut Literatur für die jeweilige Werkstoffgruppe, Eisenbasis- und Nickelbasisknetlegierungen, eine geringe Beständigkeit gegenüber Metal-Dusting. Diese Werkstoffe wurden daher als Referenz in den jeweiligen Versuchszyklen mit exponiert. Über die Standard-Legierungen hinaus wurden die Werkstoffneuentwicklung Alloy 693 und der pulvermetallurgisch hergestellte Werkstoff Kanthal APM untersucht, da diese Werkstoffe aufgrund des hohen Aluminiumgehaltes eine hohe Metal-Dusting Beständigkeit aufweisen sollten.

Die Bleche der Knetlegierungen werden jeweils in einer bestimmten Ausführungsart geliefert. Die Ausführungsarten sind in der Norm DIN EN 10095:1999-05 beschrieben und werden als industrieller Standard angesehen. Die Ausführungsart der verschiedenen geprüften Werkstoffe ist in der Tabelle 3 angegeben.

Für die Versuche wurden Proben mit einem Format von ca. 20 mm x 70 / 75 mm aus den Blechen bei den Werkstoffen 1.4828 (Band), 1.4841, 1.4864, 2.4851 (Band), 2.4816 und Alloy 693 mittels Wasserstrahlschneiden und bei den Werkstoffen 1.4828 (Blech) und 2.4851 (Blech) mittels Laserstrahlschneiden herausgetrennt. Die Kanthal APM Proben wurden aus einem Rohr mit einer Bandsäge heraus getrennt. Um an einer Probe zwei verschiedene Oberflächenzustände gleichzeitig zu testen, wurden beide Seitenflächen jeweils unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen unterzogen. Die umlaufenden kleinen Seitenflächen wurden bei allen Proben zunächst nicht bearbeitet.

Gusslegierungen kommen im Ofenbau unter anderem bei Strahlheizrohren zum Einsatz und sind in dieser Form der Hochtemperaturkorrosion ausgesetzt. Am häufigsten werden dafür die Legierungen 1.4852 und 2.4879 verwendet. Daher wurden diese beiden Legierungen und außerdem der Werkstoff ET 45 in das Versuchsprogramm aufgenommen.

Für die Proben aus den Gusswerkstoffen standen zwei Arten von Probenkörpern zur Verfügung. Zu einem Gussbirnen, die üblicherweise für eine Werkstoffanalyse gegossen werden. Sie hatten einen Durchmesser von etwa 30 mm und eine Höhe von etwa 4,5 cm. Aus diesen Probekörpern wurden pro Werkstoff jeweils 5 Proben mit einem Trennschleifverfahren herausgetrennt, siehe Abbildung 13.



Abbildung 13: links: Geometrie des Ausgangsmaterials der Gussproben. Mitte: Aus dem Gusskörper getrennte Werkstoffproben. Rechts: Verbleibender Rest des Gusszylinders

Zu anderem wurden Probekörper aus Schleudergussrohren herausgetrennt. Bei den Gusswerkstoffproben sollte der Zustand einer Seitenfläche dem typischen Oberflächenzustand entsprechen, wie er bei Strahlheizrohren im Einsatz vorliegt: Die Außenseite dieser Rohre wird gewöhnlich nach dem Guss nicht weiter bearbeitet, während im Inneren der Schleudergussrohre die Gusshaut meist durch Tiefbohren entfernt wird. Bei der Probenherstellung wurden vom Lieferanten aus einem Gussrohr die Proben so herausgetrennt, dass auf einer Seite der Proben die originale Außenseite des Rohres mit Gusshaut gegeben war. Auf der gegenüberliegenden Seite wurde die Oberfläche gefräst. Die durch Fräsen bearbeitete Fläche ist mit der durch Tiefbohren hergestellten Oberfläche vergleichbar. Darüber hinaus musste an den Probenenden die Probendicke bis auf ein für den Probenhalter geeignetes Maß herunter gefräst werden. Die Probe hatte dadurch eine abgestufte Form. Die größte Probendicke lag bei 8 mm. In Abbildung 14 ist rechts eine Probe eines Gusswerkstoffes mit der rauen originalen Gussoberfläche zu erkennen.

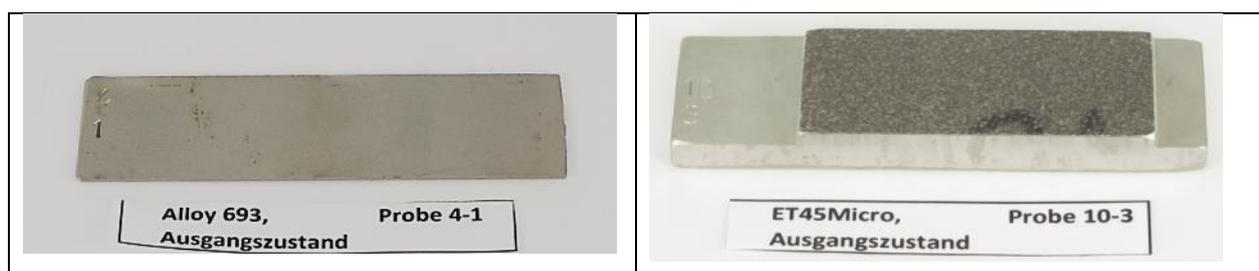


Abbildung 14: Beispiele für Proben im Ausgangszustand: Alloy 693 in 1 mm Dicke und im Vergleich dazu die präparierten ET 45 micro Gussproben mit der originalen Gusshaut

Die Tabelle 5 gibt einen Überblick über die verschiedenen getesteten Oberflächenzustände. Tabelle 6 zeigt alle untersuchten Legierungs-/Oberflächen-Kombinationen. Tabelle 7 zeigt die Ergebnisse der Rauheitsmessungen der einzelnen definierten Oberflächenzustände. Die Rautiefen und der Mittenrauwert wurden in Längs- und Querrichtung mit einem Tastschnitt-Messgerät vom Typ Hommel-Tester T4000 bestimmt.

Tabelle 3: Werkstoffe und Halbzeug, aus dem für die Arbeit die Proben gefertigt wurden

| Werkstoff<br>Bezeichnung                            | Produkt         |                  |  |                                |
|---|-----------------|------------------|--|--------------------------------|
| <b>Knetlegierungen</b>                              |                 |                  |  |                                |
|   |                 | Kurz-<br>zeichen | Ausführungsart                                     | Oberflächen-<br>beschaffenheit |
| nach DIN EN 10095:1999-05                           |                 |                  |  |                                |
| 1.4828 - X15CrNiSi20-12 <sup>1)</sup>               | Blech<br>5mm    | 2E               | kaltgewalzt, wärmebehandelt, mechanisch entzündert | rau und stumpf                 |
|   | Band<br>1 mm    | 2R               | kaltgewalzt, blankgeglüht                          | glatt, blank, reflektierend    |
| 1.4841 - X15CrNiSi25-21 <sup>1)</sup>               | Blech<br>5 mm   | 1C               | warmgewalzt, wärmebehandelt, nicht entzündert      | mit Walzzunder bedeckt         |
| 1.4864 - X12NiCrSi36-16 <sup>1)</sup>               | Blech<br>5,5 mm | 1E               | warmgewalzt, wärmebehandelt, mechanisch entzündert | zunderfrei                     |
| 2.4851 - NiCr23Fe <sup>1)</sup>                     | Blech<br>5 mm   | 1E               | warmgewalzt, lösungsgeglüht, mechanisch entzündert | zunderfrei                     |
|   | Band<br>1 mm    | 2R               | kaltgewalzt, blankgeglüht                          | glatt, blank, reflektierend    |
| 2.4816 – NiCr15Fe <sup>1)</sup>                     | Blech<br>5 mm   | 1D               | warmgewalzt, wärmebehandelt, gebeizt               | zunderfrei                     |
| Alloy 693 <sup>3)</sup> – NiCr29Al3 <sup>4)</sup>   | Band<br>1 mm    | -                | kaltgewalzt, lösungsgeglüht, geschliffen           |                                |
| <b>Gusslegierungen</b>                              |                 |                  |  |                                |
| 1.4852 - GX40NiCrSiNb35-26 <sup>2)</sup>            | Rohr            |                  |  | Gusshaut                       |
| 2.4879 – G-NiCr28W <sup>2)</sup>                    | Rohr            |                  |  | Gusshaut                       |
| ET 45 micro - GX45NiCrSiNb45-35 <sup>3)</sup>       | Rohr            |                  |  | Gusshaut                       |
| <b>Pulvermetallurgischer Werkstoff</b>              |                 |                  |  |                                |
|   |                 |                  | Ausführungsart                                     |                                |
| Kanthal APM <sup>3)</sup> - FeCr21Al6 <sup>4)</sup> | Rohr            |                  | gebeizt, oxidiert                                  |                                |

1) nach Norm DIN EN 10095:1999-05, <sup>2)</sup> nach Norm DIN EN 10295:2003-01, <sup>3)</sup> Bezeichnung des Herstellers, <sup>4)</sup> Kurzname in Anlehnung an DIN EN 10095

Tabelle 4: Die Legierungszusammensetzung der untersuchten Werkstoffe in Ma.-% wurde funken-spektrometrisch (S-OES) ermittelt. Bei den mit \* gekennzeichneten Werkstoffen wurde die Legierungszusammensetzung dem Lieferzeugnis entnommen.

| Werkstoff                              | Halbzeug | Legierungszusammensetzung |      |       |       |       |      |      |
|--|----------|---------------------------|------|-------|-------|-------|------|------|
|  |          | C                         | Si   | Cr    | Ni    | Mn    | Al   | Fe   |
|  |          | Masse-%                   |      |       |       |       |      |      |
| <b>Knetlegierungen</b>                 |          |                           |      |       |       |       |      |      |
| 1.4828                                 | Band     | 0,05                      | 2,0  | 18,4  | 10,2  | n. a. | 0,01 | 67,5 |
| 1.4828 *                               | Blech    | 0,04                      | 1,51 | 19,27 | 11,33 | 1.31  | 0,01 | Rest |
| 1.4841                                 | Blech    | 0,05                      | 1,74 | 24,0  | 19,7  | n. a. | 0,01 | 52,1 |
| 1.4864                                 | Blech    | 0,05                      | 1,25 | 18,9  | 34,8  | n. a. | 0,15 | 42,6 |
| 2.4851                                 | Band     | 0,05                      | 0,21 | 23,4  | 59,5  | n. a. | 1,23 | 14,5 |
| 2.4851 *                               | Blech    | 0,05                      | 0,2  | 23,1  | 59,4  | 0,7   | 1,40 | 14,3 |
| 2.4816                                 | Blech    | 0,03                      | 0,29 | 15,9  | 74,5  | n. a. | 0,03 | 8,65 |
| Alloy 693                              | Band     | 0,02                      | 0,09 | 29,7  | 60,2  | 0,19  | 2,89 | 5,31 |
| <b>Gusslegierungen</b>                 |          |                           |      |       |       |       |      |      |
| 1.4852                                 | Rohr     | 0,38                      | 0,97 | 24,79 | 34,4  | n. a. | n.a. | Rest |
| 2.4879                                 | Rohr     | 0,45                      | 1,02 | 29,0  | 60,2  | 0,32  | n.a. | Rest |
| ET 45<br>micro                         | Rohr     | 0,45                      | 1,60 | 35,0  | 45,5  | 1,1   | n.a. | 15,8 |
| <b>Pulvermetallurgischer Werkstoff</b> |          |                           |      |       |       |       |      |      |
| FeCrAl                                 | Rohr     | 0,07                      | 0,32 | 21,2  | 0,17  | n. a. | 5,8  | Rest |

Tabelle 5: Die untersuchten Lieferzustände und Oberflächenbearbeitungen

| Produkt                | Lieferausführung      | Oberflächenbearbeitung |
|------------------------|-----------------------|------------------------|
| <b>Knetlegierungen</b> |                       |                        |
| Band                   | blankgeglüht          |                        |
| Blech                  | mechanisch entzündert | Schleifen              |
|                        | nicht entzündert      | Fräsen                 |
|                        | gebeizt               | Kugelstrahlen          |
|                        | geschliffen           | Sandstrahlen           |
| <b>Gusslegierungen</b> |                       |                        |
| Rohr                   | Gusshaut              | Fräsen                 |

Tabelle 6: Auflistung der bei den jeweiligen Legierungen untersuchten Oberflächenzustände

| Oberfläche                             | Beschichtung | 1.4828 | 1.4841 | 1.4864 | 2.4851 | 2.4816 | alloy 693 | 1.4852 | 2.4879 | ET45Micro | Kanthal APM |
|--|--------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|-----------|-------------|
| mechan. entzündert<br>Lieferzustand    |              | X      |        | X      | X      |        |           |        |        |           |             |
| nicht entzündert,<br>Lieferzustand     |              |        | X      |        |        |        |           |        |        |           |             |
| gebeizt,<br>Lieferzustand              |              |        |        |        |        | X      |           |        |        |           |             |
| gebeizt, voroxidiert,<br>Lieferzustand |              |        |        |        |        |        |           |        |        |           | X           |
| geschliffen,<br>Lieferzustand          |              |        |        |        |        |        | X         |        |        |           |             |
| Gusshaut außen                         |              |        |        |        |        |        |           | X      | X      | X         |             |
| blankgeglüht                           |              | X      |        |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| geschliffen                            |              | X      | X      | X      | X      | X      |           |        |        |           |             |
| gefräst                                |              | X      | X      | X      | X      | X      |           | X      | X      | X         |             |
| kugelgestrahlt                         |              | X      | X      |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| sandgestrahlt                          |              |        | X      |        |        | X      |           |        |        |           | X           |
| mechan. entzündert<br>Lieferzustand    | ZrO2 250     | X      |        |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| mechan. entzündert<br>Lieferzustand    | ZrO2 500     | X      |        |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| mechan. entzündert<br>Lieferzustand    | Al2O3 200    | X      |        |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| mechan. entzündert<br>Lieferzustand    | SiO2 300     | X      |        |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| geschliffen                            | ZrO2 500     | X      |        |        |        |        |           |        |        |           |             |
| geschliffen                            | ZrO2 250     | X      | X      |        | X      | X      |           |        |        |           |             |
| geschliffen                            | ZrO2 500     | X      | X      | X      | X      | X      |           |        |        |           |             |
| geschliffen                            | Al2O3 200    | X      | X      |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| geschliffen                            | SiO2 300     | X      | X      |        | X      |        |           |        |        |           |             |
| sandgestrahlt                          | ZrO2 250     |        | X      |        |        |        |           |        |        |           |             |
| sandgestrahlt                          | ZrO2 500     |        | X      |        |        |        |           |        |        |           |             |
| sandgestrahlt                          | Al2O3 200    |        | X      |        |        |        |           |        |        |           |             |
| sandgestrahlt                          | SiO2 300     |        | X      |        |        |        |           |        |        |           |             |

Tabelle 7: gemittelte Rautiefen der einzelnen Werkstoffe mit den eingestellten Oberflächen

| Werkstoff | Oberfläche            | gemittelte Rautiefe R <sub>z</sub> [µm] |       | Mittenrauhwert R <sub>a</sub> [µm] |      |
|-----------|-----------------------|---|-------|------------------------------------|------|
|           |                       | längs                                   | quer  | längs                              | quer |
| 1.4828    | mechanisch entzündert | 17,81                                   | 17,58 | 3,40                               | 3,48 |
|           | geschliffen           | 1,26                                    | 3,37  | 0,23                               | 0,42 |
|           | kugelgestrahlt        | 21,61                                   | 22,63 | 3,91                               | 4,15 |
|           | sandgestrahlt         | 13,10                                   | 12,80 | 2,23                               | 2,19 |
|           | gefräst               | 12,29                                   | 5,39  | 2,85                               | 1,47 |
| 1.4841    | Nicht entzündert      | 3,32                                    | 3,61  | 0,44                               | 0,50 |
|           | geschliffen           | 2,53                                    | 4,53  | 0,26                               | 0,59 |
|           | kugelgestrahlt        | 19,75                                   | 20,26 | 3,58                               | 3,56 |
|           | sandgestrahlt         | 13,23                                   | 12,60 | 2,07                               | 2,05 |
|           | gefräst               | 9,90                                    | 3,13  | 2,26                               | 0,81 |
| 2.4851    | mechanisch entzündert | 19,08                                   | 16,80 | 3,70                               | 3,02 |
|           | geschliffen           | 2,38                                    | 6,63  | 0,41                               | 0,81 |
|           | kugelgestrahlt        | 20,49                                   | 17,96 | 3,96                               | 3,30 |
|           | sandgestrahlt         | 13,85                                   | 13,10 | 1,99                               | 2,01 |
|           | gefräst               | 10,48                                   | 4,45  | 2,65                               | 1,23 |

### 3.3 Sol Systeme und Sol-Gel-Beschichtung

In Untersuchungen von Vetterlein aus dem Jahre 2005 hatte sich eine effektive Reduktion der Aufkohlung unlegierter und niedrig legierter Stähle durch die Aufbringung einer Sol-Gel-Schicht gezeigt [Vetter 06]. Die Schutzwirkung der Sol-Gel-Schicht gegen Aufkohlung beruht hauptsächlich auf einer Diffusionssperrwirkung gegen das Eindringen von Kohlenstoff. Hinzu kommt eine Passivierung der Metalloberfläche durch die chemisch inerten Schichten, so dass auch der katalytisch induzierte Zerfall der Kohlenstoffspender aus der Atmosphäre behindert wird, was ebenfalls den Kohlenstoffübergang reduziert. In der vorliegenden Arbeit wurde daher der Einfluss unterschiedlicher Sol-Gel-Beschichtungen auf die Metal-Dusting-Beständigkeit der untersuchten Werkstoffe getestet.

#### 3.3.1 Sol-Systeme

Für die Untersuchungen wurden drei unterschiedliche Solssysteme verwendet:  $ZrO_2$  [Mehner 99],  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$ . Der Tabelle 8 ist zu entnehmen, bei welchem Werkstoff und auf welchem Oberflächenzustand welche Beschichtung appliziert wurde. Beschichtet wurden nur die Proben aus den Blechen der Knetlegierungen.

Bei  $ZrO_2$ -beschichteten Proben wurden die zwei unterschiedlichen Schichtdicken  $250 \pm 50$  nm (2-fach Beschichtung) und  $500 \pm 100$  nm (4-fach Beschichtung) ausgeführt, wobei die angegebene Unsicherheiten zum einen prozessbedingt zum anderen aber auch auf die Messunsicherheit bei der über Kalottenschliffe ermittelten Schichtdicke zurückzuführen ist.

Tabelle 8: Varianten der beschichteten Proben aus den Blechen

| Werkstoff         | Oberfläche            | Beschichtung  |
|-------------------|-----------------------|---|
| 1.4828,<br>2.4851 | mechanisch entzündert | $ZrO_2$ (250 nm und 500 nm)<br>$Al_2O_3$<br>$SiO_2$ |
|                   | geschliffen           |   |
| 1.4841            | sandgestrahlt         | $ZrO_2$ (250 nm und 500 nm)<br>$Al_2O_3$<br>$SiO_2$ |
|                   | geschliffen           |   |
| 1.4864,<br>2.4816 | geschliffen           | $ZrO_2$ (500 nm)                                    |

Im Folgenden werden die Ausgangsprodukte, Solrezepturen und Eigenschaften der Schichten näher erläutert.

### 3.3.2 ZrO<sub>2</sub>-Sol-System

Bei dem eingesetzten Sol handelt es sich um eine Weiterentwicklung typischer Zirkonalkoholat-Sole, wie sie in der Literatur beschrieben sind [Izumi 89]. Dieses Sol-System hatte sich in vorherigen Untersuchungen bewährt und wird in dieser Arbeit als Benchmark für die Langzeitversuche eingesetzt. Der Vorteil dieses Sol-Systems, ist die leichte Herstellung, eine gute Stabilität und die daraus folgende lange Haltbarkeit. Als Edukte dienen: Zirkoniumtetrapropylat (ZTP), Acetylaceton (AcAc), 2-Propanol, Polyethylenglycol (PEG) und Wasser. Hier wurden für die Laborversuche zwei Varianten des ZrO<sub>2</sub>-Systems [Mehner 99] verwendet. Es wurden einmal zwei Schichtlagen nacheinander aufgebracht und einmal vier Schichtlagen. Der Unterschied der Anzahl der Schichtlagen, hat einen Einfluss auf die Schichtdicke. Eine dickere Schicht hat den Vorteil, dass kleinere Defekte, die während des Beschichtungsprozesses auftreten könnten, überdeckt werden. Die Schicht ist dadurch dichter und somit beständiger gegenüber Diffusionsprozessen. Eine dickere Schicht ist aufgrund der höheren Spannungen in der Schicht anfälliger für Risse bei Temperaturwechsel. In Tabelle 9 ist das verwendete Rezept für das Sol dargestellt.

Tabelle 9: Zusammensetzung des ZrO<sub>2</sub>-Sols zur Applikation von ZrO<sub>2</sub>-Schichten: Die Molverhältnisse für ZTP : AcAc : Wasser : 2-Propanol : PEG400 sind blau und die sich ergebenden Volumina bzw. Massen der einzelnen Komponenten für die Herstellung von 150 ml Sol sind gelb hinterlegt.

| ZrO <sub>2</sub> -Sol | ZTP         | AcAc        | Wasser     | 2-Propanol  | Gesamt     | PEG 400         |
|-----------------------|-------------|-------------|------------|-------------|------------|-----------------|
| <b>g/mol</b>          | 327,6       | 100,12      | 18,02      | 60,1        |            | ≈ 400           |
| <b>mol</b>            | <b>1</b>    | <b>1</b>    | <b>3</b>   | <b>10</b>   |            | <b>5 Gew.-%</b> |
| <b>Ergebnis ml:</b>   | <b>49,1</b> | <b>11,2</b> | <b>5,9</b> | <b>83,8</b> | <b>150</b> |                 |
| <b>Ergebnis g:</b>    | 51,2        | 11,0        | <b>5,9</b> | 65,8        | 133,9      | <b>7,04</b>     |

### 3.3.3 Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sol-System

Der Vorteil dieses Sol-Systems ist, dass die Sol-Gel-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten bei geringen Schichtdicken (ca. 50 nm pro Schichtlage), eine hohe Dichte aufweisen und sich somit ebenfalls wie die Sol-Gel-ZrO<sub>2</sub>-Schichten als Diffusionssperrschichten eignen. Ein weiterer Vorteil ist die hohe thermische Stabilität, die bei 900 °C liegt. Als Edukte für dieses System werden folgende Chemikalien verwendet: Aluminium-tri-sec-butoxid (ATSB), AcAc, Salpetersäure, PEG und Propanol. Die Herstellung des Sols, dauert insgesamt zwei Tage, da die Zugabe der einzelnen Chemikalien thermisch kontrolliert ablaufen muss. Die Haltbarkeit dieses Sols beträgt ca. 2 Wochen. Es wurden vier Schichtlagen

auf die Werkstoffproben aufgebracht. In Tabelle 10 ist das Rezept des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sols, welches für die Laborversuche verwendet wurde, aufgeführt.

Tabelle 10: Zusammensetzung des Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Sols zur Applikation von Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Schichten: Die Molverhältnisse für ATSB : AcAc : HNO<sub>3</sub> : 2-Propanol : PEG400 sind blau und die sich ergebenden Volumina der einzelnen Komponenten für die Herstellung von 150 ml Sol sind gelb hinterlegt.

| Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -Sol | ATSB   | AcAc   | HNO <sub>3</sub> | 2-Propanol | Gesamt | PEG      |
|-------------------------------------|--------|--------|------------------|------------|--------|----------|
| g/mol                               | 246,33 | 100,12 | 63,01            | 60,10      |        | ≈ 400    |
| mol                                 | 1      | 1      | 1                | 20         |        | 5 Gew.-% |
| Ergebnis ml:                        | 19,6   | 7,9    | 5,5              | 117,1      | 150 ml | 5,6      |
| Ergebnis g:                         | 18,8   | 7,7    | 7,6              | 117,1      |        |          |

### 3.3.4 SiO<sub>2</sub>-Sol-System

Als dritte Sol-Variante wurde ein Sol verwendet, mit dem organisch modifizierte SiO<sub>2</sub>-Schichten mit kovalent gebundenen organischen Restgruppen (-Si-CH<sub>3</sub>) abgeschieden werden können. Mit diesen organisch modifizierten Sol-Systemen lassen sich aufgrund der erhöhten Duktilität der Schichten im Gelzustand relativ hohe Schichtdicken bis ca. 4 µm defektfrei abscheiden. Als Edukte werden hier Tetraäthylorthosilicat (TEOS), Methyltriethoxysilan (MTES), Essigsäure und Ethanol verwendet. Die Haltbarkeit des Sols beträgt ca. zwei Wochen. Durch mehrfaches Beschichten können Schichtdicken über 10 µm erreicht werden. Durch die erhöhte Schichtdicke sollte ein verbesserter Schutz gegen die Aufkohlung der Werkstoffproben im Laborversuch erreicht werden. Das verwendete Sol-Rezept, mit denen die Proben für die Laborversuche beschichtet wurden, ist in Tabelle 11 aufgeführt. Es wurden für die Laborversuche die Proben viermal nacheinander beschichtet und eine Schichtdicke von ca. 1 µm angestrebt

Tabelle 11: Zusammensetzung des SiO<sub>2</sub>-Sols zur Applikation von SiO<sub>x</sub>C<sub>y</sub>H<sub>z</sub>-Schichten: Die Molverhältnisse für TEOS : MTES : Essigsäure : Wasser : PVP : Ethanol sind blau und die sich ergebenden Volumina bzw. Massen der einzelnen Komponenten für die Herstellung von 150 ml Sol sind gelb hinterlegt.

| SiO <sub>2</sub> -Sol | TEOS  | MTES   | Essigsäure | Wasser | PVP   | Ethanol | Gesamt |
|-----------------------|-------|--------|------------|--------|-------|---------|--------|
| g/mol                 | 208,3 | 178,30 | 60,96      | 18,02  | 111,1 | 46,07   |        |
| mol                   | 0,4   | 0,6    | 1          | 1      | 0,25  | 5       |        |
| Ergebnis ml:          | 23,3  | 31,2   | 16,3       | 4,70   | --    | 74,6    | 150 ml |
| Ergebnis g:           | 21,7  | 27,9   | 15,9       | 4,70   | 7,24  | 60,0    |        |

### 3.3.5 Solabscheidung

Alle Probenbeschichtungen wurden durch Tauchbeschichtung bzw. das Dip-Coating-Verfahren abgeschieden. Die Extraktionsgeschwindigkeiten wurden je nach verwendetem Solsystem von 5 cm/min bis 20 cm/min variiert. Die länglichen Probenkörper wurden bezüglich der Längsachse in waagerechter Position und bezüglich der Querachse hochkant eingetaucht. Nach dem Abscheiden einer ersten Schichtlage und deren Wärmebehandlung, siehe Abschnitt 3.3.7, wurde eine zweite Schicht appliziert. Dabei war beim Tauchvorgang der Probenkörper um 180° um die Längsachse gegenüber dem ersten Durchgang gedreht. Auf diese Weise wurde auf beiden Seiten der Probe der mittlere Bereich mit zwei Schichtlagen überzogen, außerhalb dieses Bereichs blieb ein Streifen von etwa 5 mm einfachbeschichtet, da die Halterungen nicht mit eintauchten. Bei den Metal-Dusting-Versuchen erfahren die Proben über die gesamte Länge einen Temperaturgradienten, deshalb ist es notwendig eine identische Schicht über der gesamten Länge zu erzeugen. Dieser mittlere Bereich ging auch nur in die Auswertung der Metal-Dusting-Beständigkeit ein.

### 3.3.6 Sol-Gel-Transformation

Bei Trocknung des zunächst flüssigen Sol-Films, die bereits unmittelbar nach der Schichtabscheidung bei Raumtemperatur einsetzt, findet eine Umwandlung des flüssigen Sol-Films in einen festen, kunststoffartigen Gel-Film statt. Durch den Lösungsmittelentzug beim Trocknungsprozess steigt die Konzentration der Metallalkoholatpolymere stark an, sodass diese verstärkt über Kondensationsreaktionen vernetzen, was zur Gel-Bildung führt. Die Sol-Gel-Transformation lässt sich durch Erhöhung der Temperatur bis etwa 120 °C beschleunigen.

### 3.3.7 Wärmebehandlung der Beschichtung

Durch eine anschließende Wärmebehandlung wird der kunststoffartige Gel-Film in einen anorganischen Zustand überführt, indem die organischen Gruppen gemäß der chemischen Verbrennungsreaktionen in Abbildung 15 ausgebrannt werden. Es entsteht ein amorpher, anorganischer, im Allgemeinen nanoporöser Werkstoffzustand. Die Wärmebehandlung muss nicht bis zur vollständigen Oxidation aller organischen Bestandteile erfolgen. Abhängig vom Anwendungsgebiet kann es sinnvoll sein, durch ein unvollständiges Ausbrennen den duktilen Charakter des Gel-Zustandes zu bewahren.

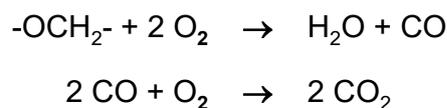


Abbildung 15: Chemische Reaktionen beim Einbrennvorgang einer Sol-Gel-Schicht

Die Einbrenntemperatur betrug bei allen verwendeten Sol-Gel-Systemen 700 °C. Diese Temperatur entspricht der maximalen Einsatztemperatur im Laborversuch. Diese Temperatur wurde gewählt, um mögliche nachträgliche Sinterungseffekte an der Schicht, während der Laborversuche ausschließen zu können.

### 3.3.8 Schichtmassenbelegung und Schichtdickenbestimmung

Alle Proben wurden vor und nach der Beschichtung mit einer Hochpräzisions-Waage (max. Genauigkeit von  $\pm 0,01$  mg) gewogen. Die Waage ist auf einem Granittisch platziert, um äußere Schwingungseinflüsse zu unterdrücken. Jede Messung wurde 3-fach wiederholt. Die maximale Abweichung zwischen den einzelnen Messungen lag allgemein unter  $\pm 0,03$  mg. Die Schichtmassenbelegung  $\mu$  ( $\mu\text{g cm}^{-2}$ ) wurde aus der gemessenen Massenzunahme und der beschichteten Gesamtfläche berechnet. Durch die Verwendung dünner Substrate mit geringer Masse steigt die Genauigkeit der Messung, da das Verhältnis aus Schicht- zu Substratmasse ansteigt. Die Schichtdicke  $\rho$  berechnet sich gemäß  $\rho = \mu / d$  aus der gemessenen Schichtmassenbelegung  $\mu$  und der Schichtdicke  $d$ .

Zur Überprüfung der Ergebnisse aus der Schichtdickenbestimmung über die Schichtmassenbelegung  $d = \mu / \rho$  wurden an ausgewählten Schichten Kalottenschliffe (Europäische Norm ENV 1072-2) erstellt. In Abbildung 16 ist das Verfahren zur Schichtdickenbestimmung über Kalottenschliffe dargestellt.

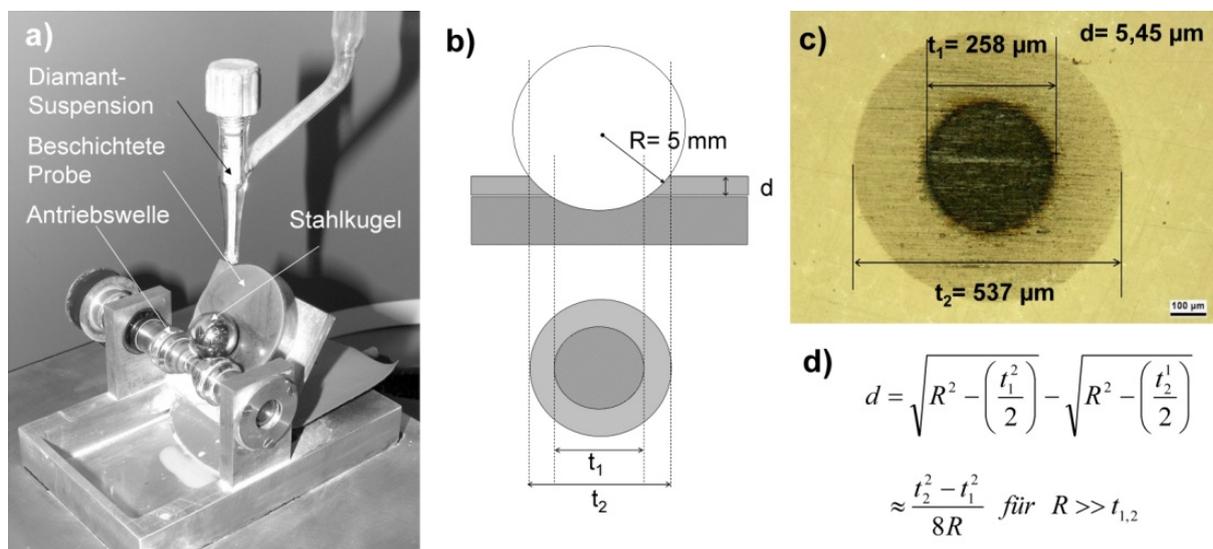


Abbildung 16: Kalottenschleifgerät (a), Schematische Darstellung des Kalottenschliffprinzips (b), lichtmikroskopisches Kalottenschliffbild einer Sol-Gel-SiO<sub>2</sub>-Schicht mit einer Schichtdicke von 5,5  $\mu\text{m}$  (c) sowie die Gleichung (bzw. die Näherungsformel für  $R \gg t_1, t_2$ ) zur Berechnung der Schichtdicke  $d$  aus den gemessenen Kalottendurchmessern  $t_1$  und  $t_2$  (d).

### 3.4 Laborversuche zur Metal-Dusting-Beständigkeit

#### 3.4.1 Prüfstand und Versuchsbedingungen

Der Prüfstand, der vom OWI aufgebaut und bedient wurde für die Metal-Dusting Laborversuche bestand aus einem Rohrofen mit einem für Metal-Dusting typischen graduellen Temperaturverlauf [IGF 14, Kleing 10]. Da die benötigte Atmosphäre brennbar ist, ist ein Sicherheitskonzept für den Umgang mit brennbaren und explosiven Gasen notwendig. Der Versuchsaufbau besteht aus einer Begasungseinrichtung sowie einem Klapprohrofen mit einem Quarzglasrohr, in dem sich die Probenhalter befinden. In Abbildung 18 ist eine Foto der Anlage und in Abbildung 18 ist das Fließbild des Versuchstands dargestellt.

Die aufkohlende Atmosphäre wird durch die Spaltung von Methanol in Stickstoff erzeugt. Das Methanol wird über eine Kolbenhubpumpe aus einem Tank zur Zweistoffdüse gefördert, wo es mittels Stickstoff versprüht wird. Das Sprühbild ist in Abbildung 17 zu sehen. Die Spaltung des Methanols geschieht teilweise in der Vorverdampfungsstrecke. Hier wurde mit einem Heizband eine Temperatur von 680 °C eingeregelt. Die im Rohrofen eingeregelt Temperatur betrug bei allen Versuchen 900 °C.

Der Spaltprozess resultiert in einem Trägergas bestehend zu 20 Volumen-% aus CO, 40 Volumen-% aus H<sub>2</sub> und 40 Volumen-% aus N<sub>2</sub>. Als Kohlenstoffspendergas (Fettungsgas) wurde Propan eingeleitet. Der Tabelle 12 sind die vorgegebenen Gasvolumenströme und Massenströme zu entnehmen. Die Volumenströme der Komponenten wurden so gewählt, dass sich beim Trägergas ein Gesamtvolumenstrom von 250 Standardliter pro Stunde (Standardliter bei 0 °C und 1 bar) ergibt. Der Volumenanteil von Propan im Trägergas-Spendergas-Gemisch beträgt 0,366 %.

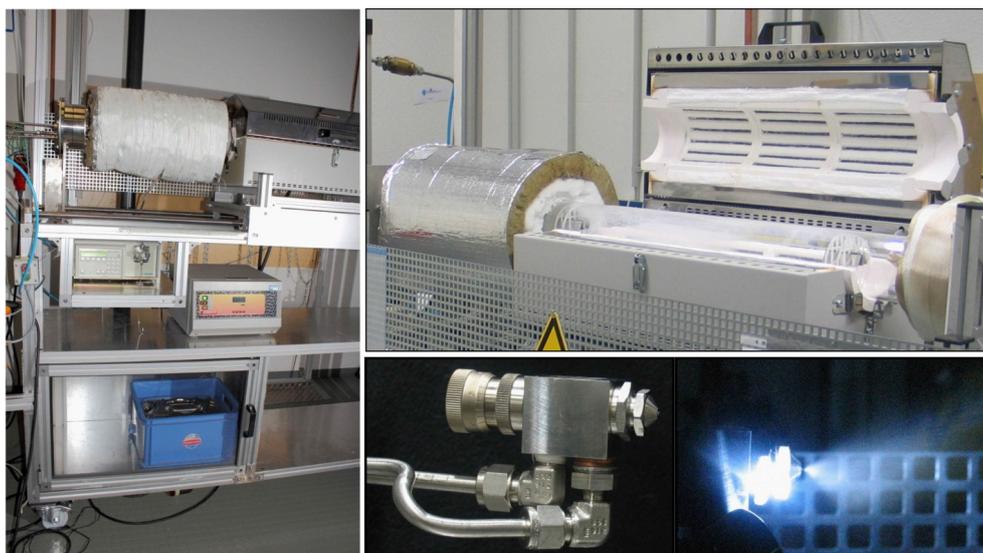


Abbildung 17: Der vom OWI konstruierte, aufgebaute Prüfstand, in dem die Laborversuche durchgeführt wurden.

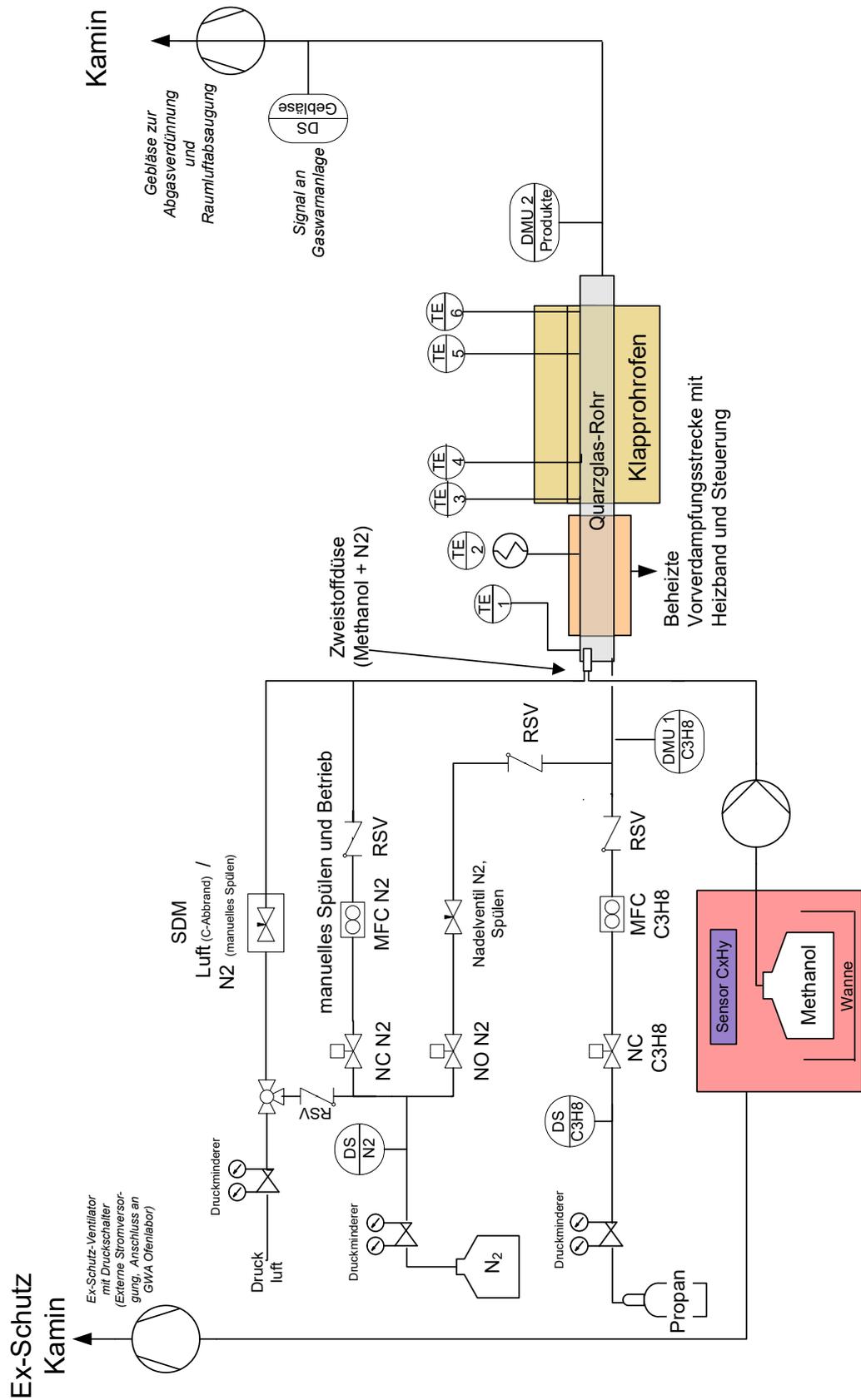


Abbildung 18: Fließbild mit den Rohrleitungen und der Instrumentierung des Versuchszustandes [IGF 14]

Tabelle 12: Komponenten der Versuchsatmosphäre

| Ausgangskomponenten des Trägergases |                               | Menge                    |
|-------------------------------------|-------------------------------|--------------------------|
| Stickstoff                          | N <sub>2</sub>                | 100 l/h<br>= 1666 ml/min |
| Methanol (flüssig)                  | CH <sub>3</sub> OH            | 1,5 ml/min               |
| <b>Kohlenstoffspendergas</b>        |                               |                          |
| Propan                              | C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> | 15,3 ml/min              |

Im Ofenrohr wurden im Ofeneingang und -ausgang Proben in Gestellen aus Quarzglas exponiert, siehe Abbildung 19. In beiden Probenhaltern waren auf je elf Plätzen Werkstoffproben und auf der 12. Position als Blindprobe ein Blechstreifenpaar aus dem Werkstoff Alloy 693 und 2.4633 (NiCr25FeAlY), in das zwei Mantelthermoelemente vom Typ K im Abstand von 55 mm eingeklemmt waren, eingesetzt. Die Thermoelemente mussten häufig erneuert werden, da das Material der Ummantelung ebenfalls durch Metal-Dusting abgezehrt wurde.

Gemäß der Literatur und in vorigen Versuchen [Kleing.10] wurde festgestellt, dass der Metal-Dusting-Angriff bei Temperaturen zwischen 570 und 680 °C am schnellsten verläuft, daher wurden die Probenhalter im Ofen so positioniert und die Wärmeisolation so gestaltet, dass sich über die Probenlänge ein Temperaturgradient in diesem Bereich einstellte.

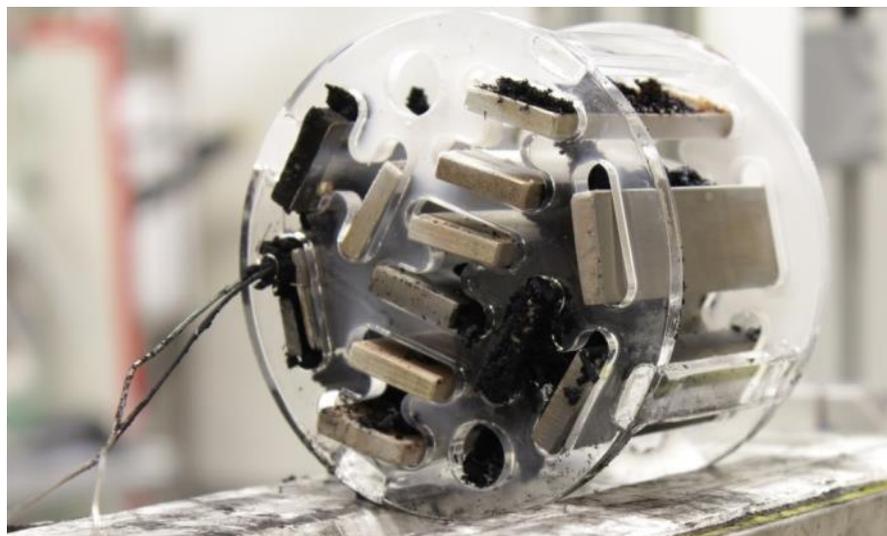


Abbildung 19: Bestückter Probenhalter mit zwei Thermoelementen zur Überwachung des Temperaturgefälles über die Probenlänge, hier nach Versuch 2-1-03 aus dem Ofenausgang

In den vorigen Versuchen, die im Folgenden als MD I bezeichnet werden, wurde zunächst der Prüfstand eingefahren und durch Variation der Ofenatmosphäre und -temperatur die Versuchsbedingungen eingegrenzt. Dabei wurden Proben exponiert, um

den Einfluss der Versuchsbedingungen auf den Beginn und die Ausprägung des Metal-Dustings einzuschätzen und für die die in dieser Arbeit untersuchten Proben geeignete Versuchsbedingungen einzustellen. Diese Ergebnisse der MD I Versuche [Kleing. 10] werden später zum Vergleich der Hauptversuche MD II herangezogen.

#### 3.4.2 Durchgeführte Versuche

Für die Versuchsdauer pro Probe wurde für die Hauptversuche (MD II) eine Versuchsdauer von 3000 h vorgesehen.

Während der Exposition scheidet sich im Bereich der Probenhalter Kohlenstoff ab, auch wenn die Proben keinen Metal-Dusting-Angriff erleiden. Besonders ausgeprägt war die Kohlenstoffabscheidung immer dann, wenn die Proben einen Metal-Dusting-Angriff zeigten. Die Kohlenstoffschicht, die im Fall eines Angriffs abgeschieden wird, lässt sich mit Lösungsmitteln nicht und mechanisch nur mit hohem Kraftaufwand entfernen. Dies hat zur Folge, dass die Schädigung der darunter liegenden Werkstoffoberfläche nicht sichtbar ist oder aber durch mechanische Einwirkung verfälscht wird.

In der Praxis kommen zum Beispiel bei Entnahme des Behandlungsguts und Neubeladung der Öfen diese mit Luft in Kontakt. Dann werden vorhandene kohlenstoffhaltige Ablagerungen zu flüchtigen Kohlendioxid oxidiert und brennen ab. Daher war die Entfernung der Ablagerungen durch „Abbrennen“ eine Möglichkeit, die realen Praxisbedingungen nachzustellen und gleichzeitig das Problem der fest anhaftenden Kohlenstoffabscheidungen zu lösen.

Es wurden zwei Versuchsvarianten (A und B in Tabelle 13) mit regelmäßigen Abbrennzyklen durchgeführt. Für das Abbrennen wurde nach Abschalten der Methanol und Propanzufuhr der Ofen zuerst mit Stickstoff gespült, die Ofentemperatur auf 600 °C abgesenkt und dann mit trockener Luft für die in der Tabelle 13 angegebene Dauer gespült. Die Temperatur der Blindprobe stieg während des Abbrennens in einigen Fällen auf Temperaturen bis 600 °C an. Nach der Reaktion lagen die Temperaturen der Blindprobe zwischen 400 °C und 500 °C.

Auf Grund der begrenzten Zahl der Probenplätze und da noch nicht alle Werkstoffe zu Beginn der Versuche verfügbar waren, waren im Versuch A Proben des Werkstoffs 1.4841 und der Gusslegierungen noch nicht vertreten. Diese wurden im Versuch B unter gleichen Bedingungen exponiert.

Die Versuche C und D wurde ohne Abbrennzyklen durchgeführt, um den Einfluss des Abbrennens zu untersuchen. Bei Proben, bei denen der anhaftende Kohlenstoff die Dokumentation der Proben am Ende dieser Versuche behinderte, wurden dieser durch Abbrennen in einem Muffelofen bei 500 °C unter Umgebungsluft entfernt.

Bei Versuch E wurde ein zyklisches Spülen mit befeuchteter Druckluft eingeführt, um die Sauerstoffzufuhr bei der Beladung und Entladung des Ofens in der industriellen Praxis nachzustellen. Um dieses Begasungskonzept durchführen zu können, wurde der Versuchsaufbau um einen Sättiger in einem Bypass der Druckluftzuführung erweitert.

Der Prozess verlief wie folgt:

- Abschalten der Methanol- und Propanzufuhr,
- Spülen mit erhöhtem Stickstoffvolumenstrom (ca. 25 min),
- Abschalten der Heizung der Vorverdampfungsstrecke und des Ofens,
- Spülen mit Luft (mindestens 6 min),
- Anschalten der Heizung der Vorverdampfungsstrecke und des Ofens,
- Spülen mit Stickstoff,
- Fortsetzen des Versuchs mit Methanol und Propan, wenn die Ofentemperatur von 900 °C wieder erreicht ist.

Der zeitliche Abstand zwischen den Zyklen betrug an Werktagen 6 h und 16 h sowie 64 h an Wochenenden.

Zur Verstärkung des Effekts, wurde im zweiten Abschnitt des Versuchs E beim Spülen mit Luft auch der Klapprohfen in Strömungsrichtung verschoben, um eine schnellere und stärkere Abkühlung der Proben im Ofeneingang zu erzielen. Wie den Temperaturmessungen in Abbildung 20 zu entnehmen ist, betrug der Temperaturabsenkung bei Versuch E 1 ca. 70 K mit 520 °C und bei E 2 ca. 200 K mit 400 °C als tiefste Temperatur.

Tabelle 13: Details zu den Laborversuchen. Nach jeder Unterbrechung der Versuche wurden die Proben visuell untersucht und der Zustand photographisch dokumentiert.

| Versuch | Versuchsabschnitt | Laufzeit | Unterbrechung bei Versuchszeit | Abtrennen Dauer    | 1.4828 | 1.4841 | 1.4864 | 2.4851 | 2.4816 | All0y 693 | 1.4852 | 2.4879 | ET 45 micro | Kanthal APM |   |
|---------|-------------------|----------|--------------------------------|--------------------|--------|--------|--------|--------|--------|-----------|--------|--------|-------------|-------------|---|
|         |                   |          |                                |                    |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
| 0       | 1                 | 233 h    | 233 h                          | 4 h                | X      |        | X      | X      | X      |           |        |        |             |             |   |
| A       | 1                 | 322 h    | 1024 h                         | 17 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
|         | 2                 | 298 h    |                                | 22 h               | X      |        | X      | X      | X      | X         |        |        |             |             | X |
|         | 3                 | 404 h    |                                | 21 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
|         | 4                 | 333 h    | 2001 h                         | 21 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
|         | 5                 | 310 h    |                                | 24 h               | X      |        | X      | X      | X      | X         |        |        |             |             | X |
|         | 6                 | 334 h    |                                | 21 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
|         | 7                 | 385 h    | 3003 h                         | 19 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
|         | 8                 | 308 h    |                                | 22 h               | X      |        | X      | X      | X      | X         |        |        |             |             | X |
|         | 9                 | 308 h    |                                | 20 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
| B       | 1                 | 363 h    | 1000 h                         | 21 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
|         | 2                 | 290 h    |                                | 19 h               | X      | X      | X      | X      | X      |           | X      | X      | X           | X           |   |
|         | 3                 | 347 h    |                                | 21 h               |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
| C       | 1                 | 687 h    | 1017 h                         | 6 h <sup>(a)</sup> | X      | X      |        | X      |        | X         | X      | X      | X           | X           |   |
|         | 2                 | 330 h    |                                |                    |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
| D       | 1                 | 1000 h   | 1000 h                         | 6 h <sup>(b)</sup> | X      | X      | X      | X      | X      |           | X      | X      | X           |             |   |
|         |                   |          |                                | Zyklen             |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |
| E       | 1                 | 471 h    | 991 h                          | 35 <sup>(c)</sup>  | X      | X      |        | X      |        | X         | X      | X      | X           | X           |   |
|         | 2                 | 520 h    |                                | 30 <sup>(d)</sup>  |        |        |        |        |        |           |        |        |             |             |   |

(a) Die Kohlenstoffablagerungen wurden nur bei den Proben des Werkstoffes 1.4828 in einem Muffelofen bei 500 °C unter Umgebungsluft abgebrannt.

(b) Die Kohlenstoffablagerungen wurden bei allen Proben in einem Muffelofen bei 500 °C unter Umgebungsluft abgebrannt.

(c) Zyklen mit Spülen mit Luft, siehe Text

(d) Zyklen mit Spülen mit Luft und Verschieben des Ofens, siehe Text

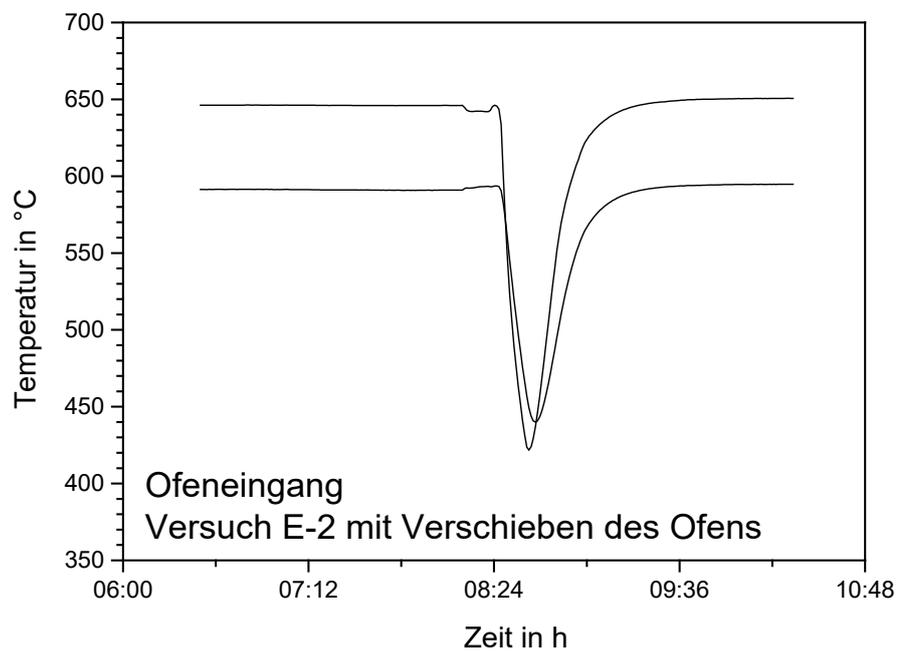
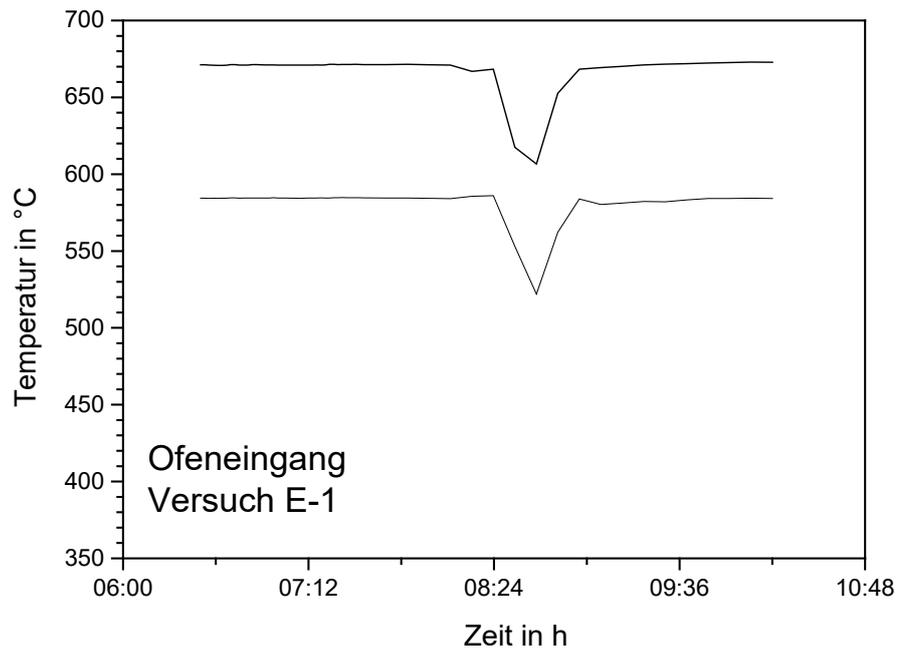


Abbildung 20: Temperaturverlauf an der Blindprobe während eines Zyklus oben im Abschnitt 1 des Versuches E, in dem der Ofen und die Vorheizstrecke bei jedem Zyklus abgeschaltet wurden, unten im Abschnitt 2, in dem bei jedem Zyklus der Ofen zusätzlich verschoben wurde.

### 3.5 Dokumentation der Metal-Dusting-Schäden

In der Metal-Dusting-Literatur wird häufig die Massenänderung pro Flächeneinheit für die Quantifizierung des Metal-Dusting-Angriffs herangezogen. Massenänderungen sind allerdings wenig aussagekräftig, da im Anfangsstadium durch Kohlenstoffablagerung, Aufkohlung und Oxidation zunächst eine Massenzunahme erfolgt. Eine Zersetzung der Randzone und damit eine messbare Massenabnahme erfolgen erst im späteren Verlauf des Metal-Dusting-Angriffs. Dieser Widerspruch zeigt sich auch in der Literatur. Einige Autoren korrelieren den Metal-Dusting-Angriff mit einer Massenzunahme [Voisey 2005] während andere ihn mit einer Massenabnahme korrelieren. Eine Massenänderung allein sagt deshalb zunächst wenig über die tatsächliche Schädigung der Werkstoffoberfläche aus.

Im Gegensatz zur Massenänderung stellen Kenngrößen, wie die mittlere Pitting-Tiefe, der mittlere Pitting-Durchmesser und die Pitting-Zahl pro Fläche ein direktes Maß für die Schädigung der Oberfläche dar. Diese Quantifizierungsmethoden können bei flächenhaftem Metal-Dusting allerdings nicht angewendet werden. Ein weiteres Problem ist die Gewichtung der verschiedenen Pitting-Kennwerte für die Beurteilung des Gesamtangriffs. Darüber hinaus ist die Auswertung zeitaufwändig und teilweise schwer automatisierbar, wie beispielsweise die Bestimmung der mittleren Pitting-Tiefe.

Häufig werden auch metallografische Schliffe zur Charakterisierung des Metal-Dusting-Angriffs ausgewertet, was relativ teuer und zeitaufwändig ist. Eine Quantifizierung der beobachteten Veränderungen der Randzone ist allgemein schwierig, besonders wenn unterschiedliche Werkstoffgruppen mit unterschiedlichem Gefüge verglichen werden sollen.

Bisher gibt es keine allgemein gültigen (genormten) Kenngrößen für die Quantifizierung von Metal-Dusting-Angriffen. Deshalb wurden in dieser Arbeit verschiedene Quantifizierungsmethoden erprobt. Im Folgenden werden eine optische Auswertung der Oberflächenschäden mittels einer Flächengittermethode und die Auswertung von Kohlenstoffprofilen zur Quantifizierung der Kohlenstoffaufnahme vorgestellt.

#### 3.5.1 Flächengittermethode und Auswertung auf der Grundlage einer Sichtprüfung

Alle Proben wurden zunächst am OWI im Ausgangszustand fotografiert, vermessen und gewogen. Anhand der Fotos konnten so Oberflächenschäden im Lieferzustand festgehalten werden, wie in Abbildung 21 zu sehen. Bei Unsicherheiten in der Interpretation der Oberflächeneffekte nach der Exposition konnten die Makrobilder zur Klärung herangezogen werden, um festzustellen, ob echte Pits vorliegen oder es sich um eine Unregelmäßigkeit der Oberfläche aus dem Ausgangszustand handelt.



Abbildung 21: Fotografie der Probe 8-1 aus 2.4816, gebeizt, Ausgangszustand

Anfangs wurden die Versuche alle 1000 h für eine Sichtprobe unterbrochen und die Proben zur Dokumentation entnommen. Später wurden die Abstände kürzer gewählt, um flexibler Proben einsetzen und bei einer Metal-Dusting-Schädigung entnehmen zu können. Die am OWI durchgeführte Dokumentation bestand aus der Bestimmung der Massenänderung, der Makrodokumentation durch Fotos und lichtmikroskopische Untersuchungen, siehe beispielhaft Abbildung 22 und Abbildung 23.

Wegen der Größe der Proben ist es technisch nicht möglich, ein Gesamtbild der Proben aufzunehmen, das eine ausreichende Auflösung und gleichzeitig über die gesamte Oberfläche der Probe auch eine ausreichende Schärfe hat. Für die Quantifizierung des Korrosionsangriffs wurden daher zusammengesetzte Bilder verwendet. Von Proben mit einem Metal-Dusting-Angriff wurden flächendeckend Mikroskopieaufnahmen in 50-facher Vergrößerung erstellt. Diese Aufnahmen wurden mittels eines Bildbearbeitungsprogramms zu einer Collage zusammengesetzt, wie in Abbildung 24 demonstriert ist.

Bei ausgewählten Proben wurden die Metal-Dusting-Schäden über eine Flächengitterauswertung quantifiziert. Wie in Abbildung 25 zu sehen, wurde auf die Oberfläche der Probe ein 1x1 mm-Gitternetz gelegt und die Pits ausgezählt sowie die Anzahl der bedeckten Viertel eines Rasterkästchens aufgenommen. Mit Hilfe dieser Methode kann die Verteilung des Korrosionsangriffs auf der Fläche sehr genau ermittelt werden.



Abbildung 22: Fotografie der Probe 8-1 aus 2.4816, gebeizt, nach 1024 h Expositionszeit mit einem Metal-Dusting Schadensbild

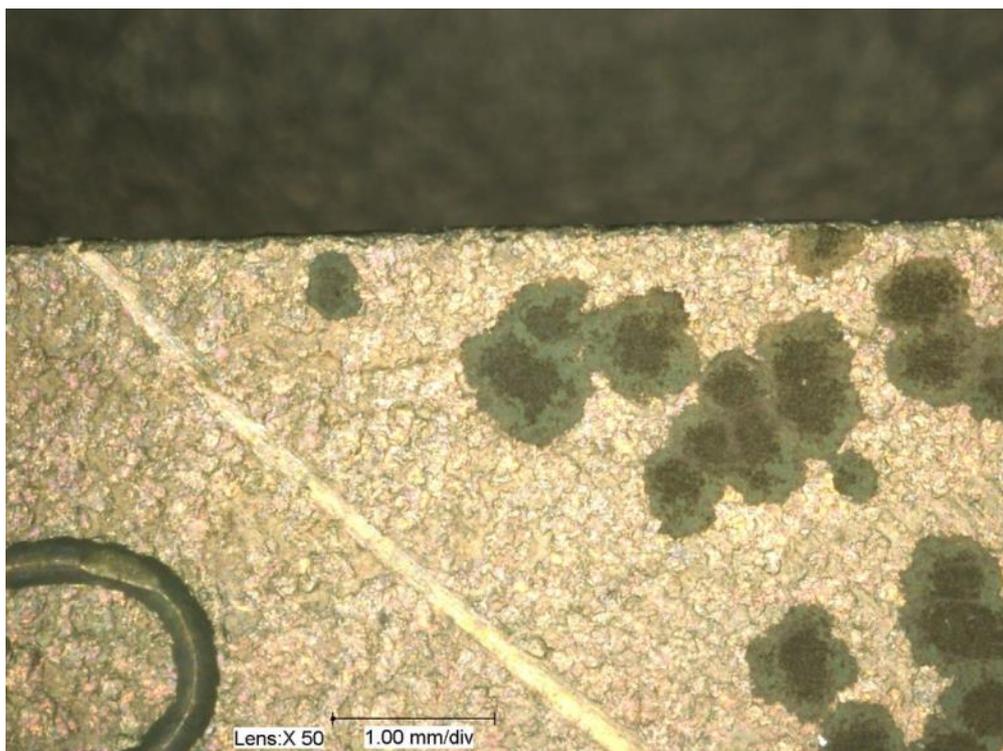


Abbildung 23: Probe 8-1 aus 2.4816, gebeizt, nach 1024 h Expositionszeit, lichtmikroskopische Aufnahme in 50-facher Vergrößerung

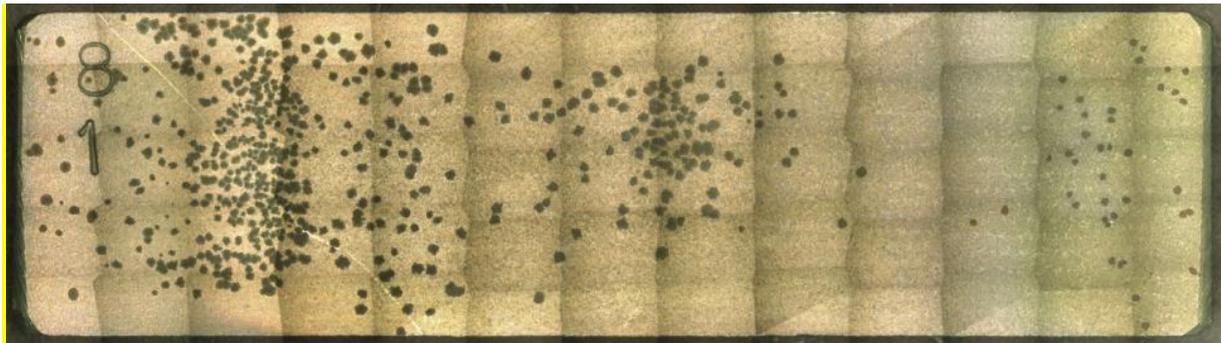


Abbildung 24: Probe 8-1 aus 2.4816, gebeizt, nach 1024 h Expositionszeit, Collage aus Mikroskopieaufnahmen (Vergrößerung 50x)

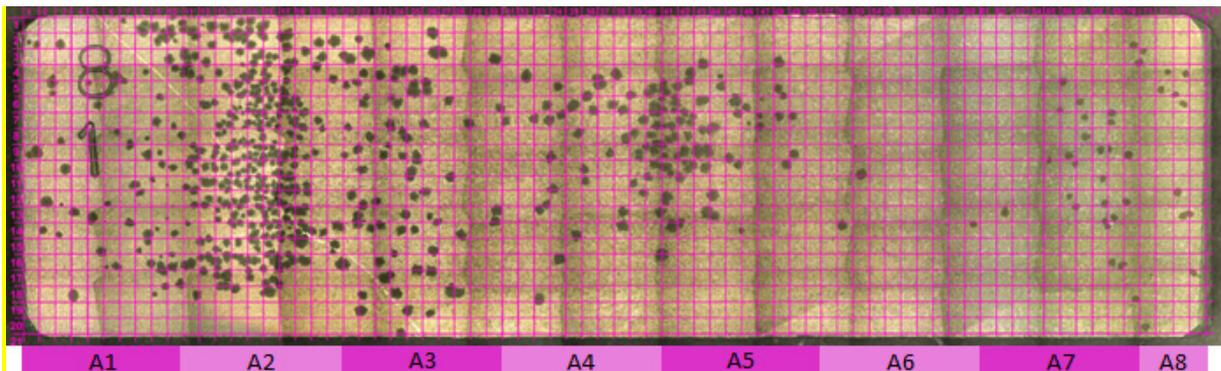


Abbildung 25: Probe 8-1 aus 2.4816, gebeizt, nach 1024 h Expositionszeit, Unterteilung der Probenoberfläche in Abschnitte, jeweils 10 mm breit

Der Korrosionsangriff bestand bei den meisten Proben aus wenigen Pits. Eine Auswertung der Verteilung und Häufigkeit bezüglich der Fläche war daher nicht sinnvoll. Für die Bewertung der Metal-Dusting-Angriffe wurde deshalb auf eine Klassifizierung über den optischen Gesamteindruck zurückgegriffen. Unterteilt wurde in die folgenden vier Kategorien, die mit Beispielbildern in den folgenden Abbildungen dargestellt sind:

- kein Angriff, Abbildung 26
- 1–5 Pits, Abbildung 27
- zahlreiche kleine Pits bis  $\varnothing = 1$  mm oder mehr als 10 große Pits mit  $\varnothing > 1$  mm, Abbildung 28 und Abbildung 29
- flächiger Angriff und/oder Pits sehr groß und tief, Abbildung 30



Abbildung 26: Beispiel für Kategorie „kein Angriff“: 2.4851, Probe 1-1: Lieferausführung (= mechanisch entzundert) nach 3003 h im Versuch A



Abbildung 27: Beispiel für Kategorie „1-5 Pits“: 1.4828, Probe 2-4: Lieferausführung = (mechanisch entzündert) mit Beschichtung (200 nm) aus  $\text{Al}_2\text{O}_3$  nach 991 h im Versuch E



Abbildung 28: Beispiel für Kategorie „zahlreiche kleine Pits bis  $\text{Ø}=1$  mm“: 2.4816, Probe 8-10: Oberfläche sandgestrahlt nach 637 h im Versuch B

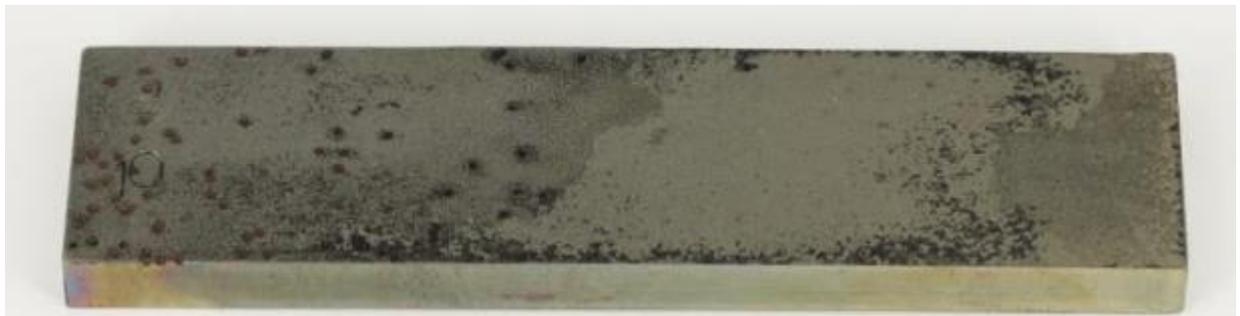


Abbildung 29: Beispiel für Kategorie „mehr als 10 große Pits mit  $\text{Ø} > 1$  mm“: 1.4828, Probe 2-10: Lieferausführung (= mechanisch entzündert) mit 250 nm  $\text{ZrO}_2$ -Beschichtung nach 1017 h im Versuch C (OWI)



2.4816, Probe 8-2: Lieferausführung (= gebeizt) nach 3003 h im Versuch A



2.4816, Probe 8-1: Lieferausführung (= gebeizt) nach 3003 h im Versuch A

Abbildung 30: Beispiel für Kategorie „flächiger Angriff und/oder Pits sehr groß und tief“

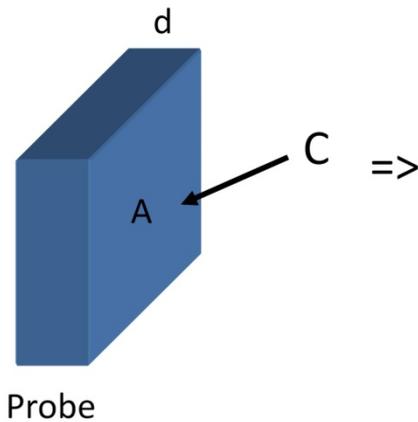
Durch Verschiebung des optischen Fokus am Lichtmikroskop mit einer am Mikroskop befindlichen Mikrometerschraube konnte die Pit-Tiefe grob (Unsicherheit bis 50  $\mu\text{m}$ ) ermittelt werden. Bei den jeweils auffälligsten und scheinbar tiefsten Pits je Probeseite wurde die maximale Pit-Tiefe bestimmt.

### 3.5.2 GDOES-Konzentrationsprofile zur Bewertung der Änderung der chemischen Zusammensetzung in der Randschicht

Für Chrom-Stähle und Chrom-Nickel-Stähle sowie Nickelbasiswerkstoffe stellen die Aufkohlung und die Chromverarmung der Metallphase die ersten entscheidenden Prozesse dar, die zu einem späteren Metal-Dusting-Angriff führen [Pippel 98, Steven. 04, Szakál. 02]. Durch Glimmentladungsspektroskopie (GDOES) lassen sich das Eindringen von Kohlenstoff und die Entchromung der Randschicht auswerten. Obwohl diese Methode kein direktes Maß für die Schädigung der Oberfläche liefert, bietet sie zumindest im Anfangsstadium des Metal-Dusting-Angriffs eine Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Werkstoffen.

Um die Kohlenstoffaufnahme der untersuchten Werkstoffe vergleichen zu können wurde nicht die Aufkohlungstiefe bestimmt, sondern durch Integration die gesamte Kohlenstoffmenge in der Einheit  $\mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Abbildung 31 zeigt zur Verdeutlichung das Vorgehen zur Bestimmung des Kohlenstoffgehaltes. Die Formel 13 zeigt das Integral, welches verwendet wurde um die aufgenommene Kohlenstoffmenge zu berechnen.

### A) Vorgang beim Versuch



### B) Messung

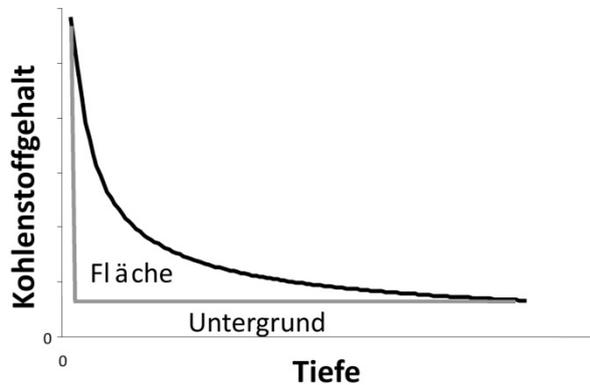


Abbildung 31: Vorgehensweise zur Berechnung des Kohlenstoffgehaltes der Werkstoffproben

A) Diffusion von Kohlenstoff in die Probe während des Versuches

B) GDOES- Messung des Tiefenprofils von Kohlenstoff

$$\mu_c = \rho \int \frac{m_c(x)}{M_0} \cdot dx \rightarrow \frac{g}{cm^3} \cdot cm \rightarrow \frac{g}{cm^2} \rightarrow \frac{\mu g}{cm^2} \quad (13)$$

#### 3.5.3 Dokumentation der Sigma-Phase

In den durchgeführten Metal-Dusting-Langzeitversuchen, wurden nach 500 h eine Werkstoffprobe aus 1.4841 und nach 1500 h Proben aus 1.4841, 1.4848 und 1.4855 metallografisch bezüglich der Sigma-Phasenausscheidung untersucht. Die metallografischen Schlitte wurden jeweils an Probenbereichen entnommen, die sich während der Metal-Dusting-Experimente jeweils auf einer Temperatur von 800 °C befanden. Zur metallografischen Untersuchung der Sigma-Phase wurden zwei Farbätzungen angewendet, zu einem die Ätzung nach Bloech und Wedl I und zum anderen die Ätzung nach Groesbeck. Bei der Farbätzung nach Bloech und Wedl I erscheinen die Sigma-Phase weiß, die Karbide weiß und der Austenit blau-braun. Um eine Verwechslung der Karbide mit der Sigma-Phase zu vermeiden, wurde zusätzlich eine Ätzung mit V2A-Beize zum Vergleich durchgeführt, bei der die Karbide hervorgehoben wurden. Die Karbide erscheinen im Schliff schwarz.

Bei der Ätzung nach Groesbeck werden die Sigma-Phase, die Karbide und der Delta-Ferrit angeätzt. Dabei wird die Sigma-Phase mäßig angeätzt und erscheint grünlich im Schliff, der Delta-Ferrit wird schwach angeätzt und erscheint gelblich.

### 3.6 Experimentelle Randbedingungen des Feldversuchs

Für eine Überprüfung der Metal-Dusting-Ergebnisse aus den Laborversuchen wurden bei der Lohnhärterei Tandler in Bremen Feldversuche in einem Schachtofen unter realen industriellen Wärmebehandlungsbedingungen durchgeführt. In diesem Schachtofen werden ausschließlich Aufkohlungsprozesse gefahren. Abbildung 32 zeigt den Schachtofen mit geöffnetem Deckel.



Abbildung 32: Schacht- bzw. Topföfen der Härterei Tandler, in dem die Feldversuche durchgeführt wurden

In den Deckel des Schachtofens ist ein Leitzylinder mit Ventilator zur Umwälzung der Prozessgasatmosphäre integriert. Der Leitzylinder sorgt für die Homogenisierung der Temperaturen und der Atmosphäre über die gesamte Charge. Der Ofendeckel schließt während der Wärmebehandlung die Ofenretorte gasdicht ab. Ofendeckel und Retorte werden in der Regel aus 1.4841 (X15CrNiSi25-21) in der nicht entzündeten Ausführung gefertigt. Die Härterei Tandler betreibt diese Schachtöfen im Schichtbetrieb, so dass die Öfen 24 Stunden an 7 Tagen in der Woche durchgehend laufen, bzw. auf Temperatur gehalten werden. Die Standzeit eines Ofens beträgt ca. 2-3 Jahre, danach müssen Retorte und Deckel erneuert bzw. wiederaufbereitet werden. Das Schadensbild, beim Ausfall der Schachtöfen ist meist Lochfraß am oberen Rand der Retorte und im Bereich des Leitzylinders. Als Hauptschädigungsmechanismus wird Metal-Dusting vermutet. Die Feldversuche sollen diese Vermutung überprüfen. Zu Beginn der Feldversuche war der Ofendeckel bereits ca. eineinhalb Jahre im Einsatz. Der Ofen zeigte nur eine leichte thermisch bedingte Verzunderung im Bereich der Deckelaußenwand, so dass ein einwandfreier Betrieb des Schachtofens gewährleistet war.

Auf der Basis der Metal-Dusting-Ergebnisse aus den Laborversuchen in Abschnitt 5.2 wurden die in Tabelle 14 dargestellten Werkstoffe/Oberflächenzustände bzw. Sol-Gel-Beschichtungen für den Feldversuch ausgewählt.

Tabelle 14: Werkstoffauswahl und die dazugehörigen Oberflächenzustände für die Feldversuche

| Werkstoff<br>Bezeichnung | Pro-<br>dukt  | Oberflächenbehandlung |                       |  |   |   |
|--------------------------|---------------|-----------------------|-----------------------|--|---|---|
| <b>Knetlegierungen</b>   |               |                       |                       |  |   |   |
|                          |               | sandge-<br>strahlt    | ge-<br>schlif-<br>fen | geschliffen<br>und be-<br>schichtet<br>(500 nm<br>ZrO <sub>2</sub> ) | warmge-<br>walzt, wär-<br>mebehand-<br>elt, nicht<br>entzündert | warmge-<br>walzt, lö-<br>sungsge-<br>glüht, me-<br>chanisch<br>entzündert |
| 1.4828 - X15CrNiSi20-12  | Blech<br>5 mm | <b>X</b>              | <b>X</b>              | <b>X</b>   |   | <b>X</b>  |
| 1.4841 - X15CrNiSi25-21  | Blech<br>5 mm | <b>X</b>              | <b>X</b>              | <b>X</b>   | <b>X</b>  |   |
| 2.4851 - NiCr23Fe        | Blech<br>5 mm | <b>X</b>              | <b>X</b>              | <b>X</b>   |   | <b>X</b>  |

Erfahrungen der Härterei Tandler zeigen, dass die Deckel der Topföfen im Randbereich zur Retortenwand am schnellsten angegriffen werden. Aus diesem Grund wurden die Prüfproben im Randbereich der Deckel zur Retortenwand positioniert, indem die in Abbildung 33 dargestellten einzelnen Prüfprobenbleche auf einen gebogenen Blechstreifen angeschweißt wurden. Dieser Blechstreifen wurde wiederum durch Schweißen direkt an der Deckelaußenwand befestigt.

Die Proben für die Feldversuche sind beispielhaft für die Knetlegierung 1.4841 (X15CrNiSi25-21) in Abbildung 33 gezeigt. Das Material für die Feldversuche kam aus den gleichen Lieferchargen wie für die Laborversuche. Aufgrund unterschiedlicher Abmessungen der Bleche konnten nicht für alle Werkstoffe die gewünschte Probenlänge von 500 mm erreicht werden. Es wurde daher eine Mindestlänge von 300 mm festgelegt. Diese Probenlänge deckt den Bereich des Deckels, der sich während des Aufkohlungsprozesses im Ofeninneren befindet, ab. Die Probenbreite betrug jeweils ca. 30 mm.

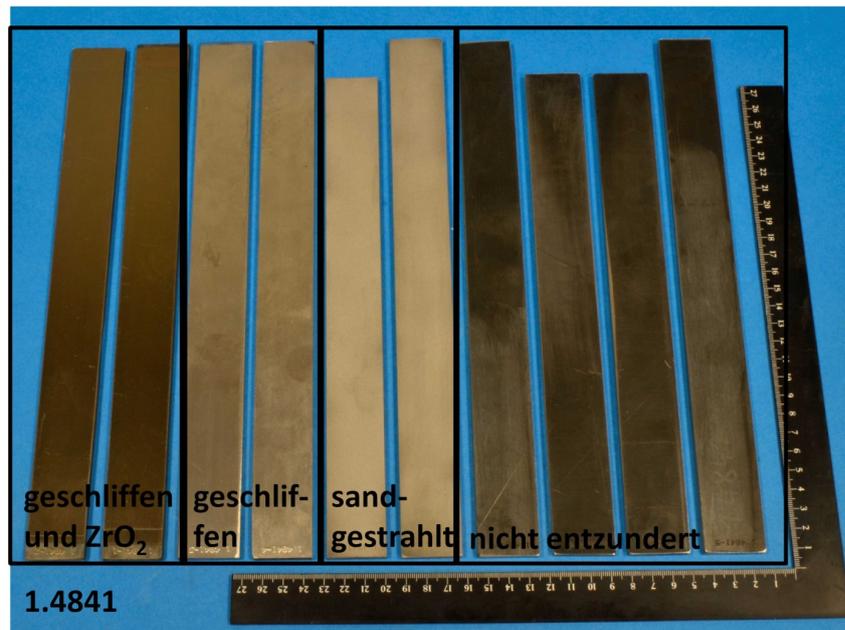
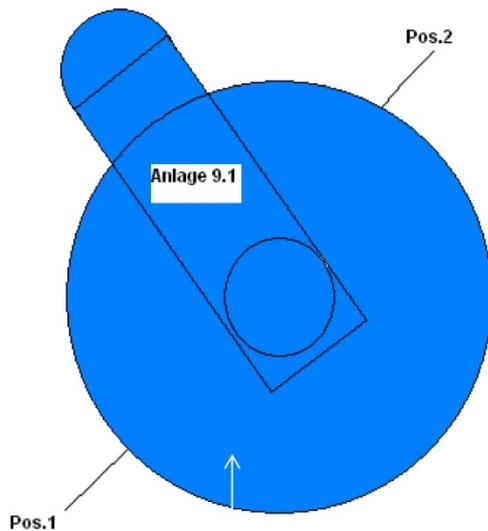


Abbildung 33: Proben für den Feldversuch aus der Knetlegierung 1.4841 mit vier unterschiedlichen Oberflächenbehandlungen

Die Proben wurden in zwei Gruppen aufgeteilt, weil aus bautechnischen Gründen nicht alle Proben nebeneinander an der Deckelaußenwand angebracht werden konnten. Abbildung 34 zeigt eine Gruppe am Ofendeckel. In Abbildung 35 ist dargestellt, wie die Proben in den Gruppen aufgereiht waren. Gleiche Oberflächenzustände wurden direkt nebeneinander angeordnet, so dass auftretende Unregelmäßigkeiten in der Ofenatmosphäre, die in den Randzonen im Ofenraum auftreten können, keinen großen Einfluss haben bei der Auswertung und dem Vergleich der unterschiedlichen Werkstoffe mit gleichem Oberflächenzustand.



Abbildung 34: Anbringung der Proben an der Position 1 am Deckel des Schachtofens (hier nach ca. 3000 h Einsatz) (IWT)



Position 1:

| Pos.1    |          |          | geschliffen |          |          | Lieferzustand |          |          | sandgestrahlt |          |          |
|----------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------------|----------|----------|---------------|----------|----------|
| ZrO2x4   |          |          |             |          |          |               |          |          |               |          |          |
| 2.4851-1 | 1.4841-1 | 1.4828-1 | 2.4851-3    | 1.4841-3 | 1.4828-2 | 2.4851-5      | 1.4841-5 | 1.4828-4 | 2.4851-6      | 1.4841-0 | 1.4828-6 |

Position 2:

| ZrO2x4   |          |          | geschliffen |          |          | sandgestrahlt |          |          | Lieferzustand |          |          |
|----------|----------|----------|-------------|----------|----------|---------------|----------|----------|---------------|----------|----------|
| 1.4828-8 | 2.4851-2 | 1.4841-2 | 1.4841-4    | 1.4828-3 | 2.4851-4 | 1.4841-9      | 1.4828-7 | 1.4828-5 | 1.4841-8      | 1.4841-7 | 1.4841-6 |

Abbildung 35: Anordnung der Blechstreifen der verschiedenen Werkstoffe in zwei Gruppen und Positionen der beiden Gruppen am Ofendeckel

Der Feldversuch wurde unter industriellen Wärmebehandlungsbedingungen durchgeführt. Nach Anbringen der Proben, wurden alle mit dem Ofen durchgeführten Aufkohlungsprozesse inklusive der dafür benötigten Zeit dokumentiert. Durch die Positionierung am Ofendeckel erfuhren die Proben den gleichen Temperaturwechsel wie der Deckel. Vor und nach jeder Wärmebehandlung wurde der warme Ofen im Durchschnitt 5 Minuten geöffnet, um die Charge herauszunehmen und die nächste Charge an Probenmaterial hineinzuhängen. Falls keine direkt folgende Charge vorhanden war, wurde der Ofendeckel dennoch geschlossen, damit der Ofen nicht abkühlte.

Abbildung 36 zeigt einen typischen Gasaufkohlungsprozess mit Verlauf der Ofentemperatur  $T(t)$  und des Kohlenstoffpegels  $C_P(t)$ , wie er in dem von Tandler bereitgestellten Ofen während der Versuchszeit durchgeführt wurde. Entsprechend der vom Kunden gewünschten Aufkohlungstiefe und dem behandelten Werkstoff wurden die jeweiligen Aufkohlungszeiten und -temperaturen der verschiedenen Prozesschargen variiert.

Die Versuchsdauer, nach der Metal-Dusting auftreten würde, war vor Beginn nicht abzuschätzen. Es wurde vermutet, dass es erst nach einem Jahr zu Schädigungen kommt, da die früheren eingesetzten Ofendeckel nach diesem Zeitraum erste korrosive Schädigungen zeigten. Während des manuellen Öffnens des Ofens, konnten die Proben nach jedem Prozess kurz begutachtet werden. Der Zustand der Proben wurde regelmäßig von den zuständigen Beschäftigten der Härterei dokumentiert.

In Tabelle 15 sind die Daten zum Feldversuch aufgeführt. Der Feldversuch wurde nach 137 Tagen beendet.

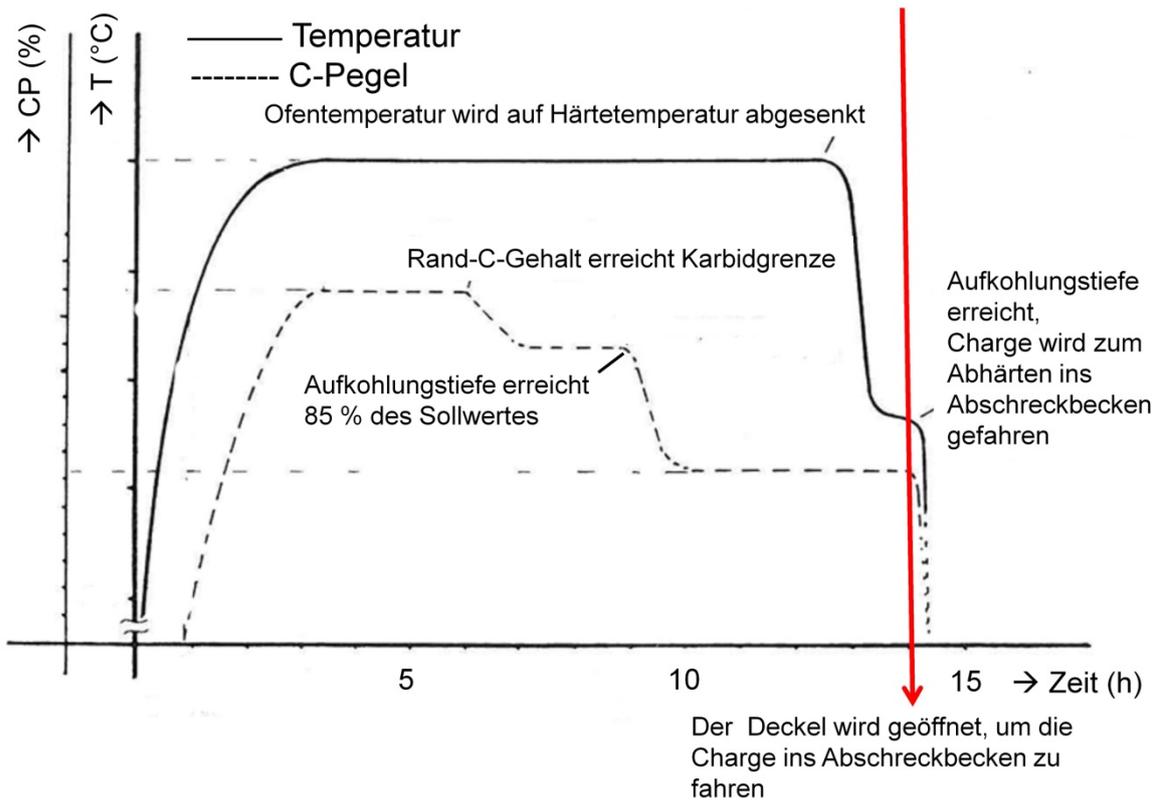


Abbildung 36: Prozessverlauf einer typischen Gasaufkohlung, die während der Feldversuche an dem Topfofen der Härterei Tandler durchgeführt wurden.

Tabelle 15: Informationen über den Feldversuch

| Schachtofen                      | Anlage 9.1        |
|----------------------------------|-------------------|
| Expositionszeit                  | 3312 h (137 Tage) |
| Ofen unter Aufkohlungsatmosphäre | 2011 h (84 Tage)  |
| mittlere Dauer einer Charge      | 17,6 h            |
| Chargenanzahl                    | 115               |

Die Ergebnisse des Feldversuches wurden ausgewertet, indem metallografische Schlifffestungen erstellt und an ausgesuchten Stellen Elementverläufe mit der Glimmentladungsspektroskopie gemessen wurden. Bei den erstellten Schlifffestungen wurden die Bereiche mit dem stärksten Abtrag genauer betrachtet.

### 3.7 Beschichtung eines Ofendeckels mit einer Sol-Gel-Schicht

Die Härterei Tandler wechselte während der Versuchslaufzeit einen Deckel, bei einem ihrer Schachtofen aus. In dieser Anlage laufen vergleichbare Prozesse wie beim Ofen der für die Feldversuche verwendet wurde. Um die Wirkung einer Sol-Gel-Beschichtung an einem realen Ofenbauteil unter industriellen Bedingungen zu untersuchen, wurde eine Hälfte der Deckelaußenwand beschichtet. Da für die Beschichtung eines großen Bauteils entsprechend eine große Menge an Sol-Flüssigkeit benötigt wurde, wurde aufgrund der guten Verarbeitbarkeit und Verfügbarkeit das  $ZrO_2$ -System gewählt. Die Außenwand aus dem Werkstoff 1.4841 war nicht entzündert. Um die Haftung der Sol-Gel-Schicht zu verbessern, wurde die zu beschichtende Fläche vor der Beschichtung mit einem Winkelschleifer blank geschrubbt. Abbildung 37 zeigt den Beschichtungsvorgang des Deckels.



Abbildung 37: Sol-Gel-Beschichtungsvorgang mit anschließender Wärmebehandlung eines Ofendeckels.

Während der Beschichtung wurde der Deckel von einem Kran hochgehoben, um die zu beschichtete Fläche zugänglich zu machen. Die Außenwand konnte aufgrund der Abmessungen nicht mit dem Dip-Coating-Verfahren beschichtet werden. Die Beschichtung wurde deshalb, durch Anspritzen der Außenwand mit dem Sol realisiert. Dafür wurde eine Schlauchpumpe und für das Auffangen des überschüssigen Sols wurde eine große Wanne verwendet. Nach der Beschichtung wurde die Schicht eingebrannt. Dafür wurde der Deckel vorsichtig auf den Schachtofen gesetzt, der gerade entladen worden war. Die Restwärme (ca.  $670\text{ °C}$ ) reichte für das Erwärmen der Schicht. Nach einer Stunde wurde der Deckel wieder abgehoben. Die Abkühlung erfolgte bei Umgebungstemperatur in der Härterei-halle (ca.  $23\text{ °C}$ ). Der Beschichtungsprozess wurde insgesamt zweimal durchgeführt. Der Deckel wurde über 11 Monate während des Einsatzes beobachtet. In diesem Zeitraum wurden ca. 300 Aufkohlungsprozesse gefahren.

### 3.8 Untersuchungen von Schadensfällen

In der Industrie aufgetretene Schadensfälle eröffnen die Möglichkeit, Schädigungen unter Labor- und Industriebedingungen zu vergleichen und die anhand von Laborversuche aufgestellten Theorien der Schadensmechanismen zu überprüfen.

Für die Untersuchungen stand eine Methanol-Begasungslanze aus dem Nickelbasiswerkstoff 2.4816 (Alloy 600) aus einem Aufkohlungssofen zur Verfügung. Diese Begasungslanze zeigte einen starken Metal-Dusting-Angriff, wie er typischer Weise in der industriellen Praxis an derartigen Bauteilen auftritt. Die Abbildung 38 zeigt die Methanol-lanze im angelieferten und im zersägten Zustand, sowie die Ergebnisse der optischen Emissionsspektroskopie (OES) zur Bestimmung der Legierungszusammensetzung.

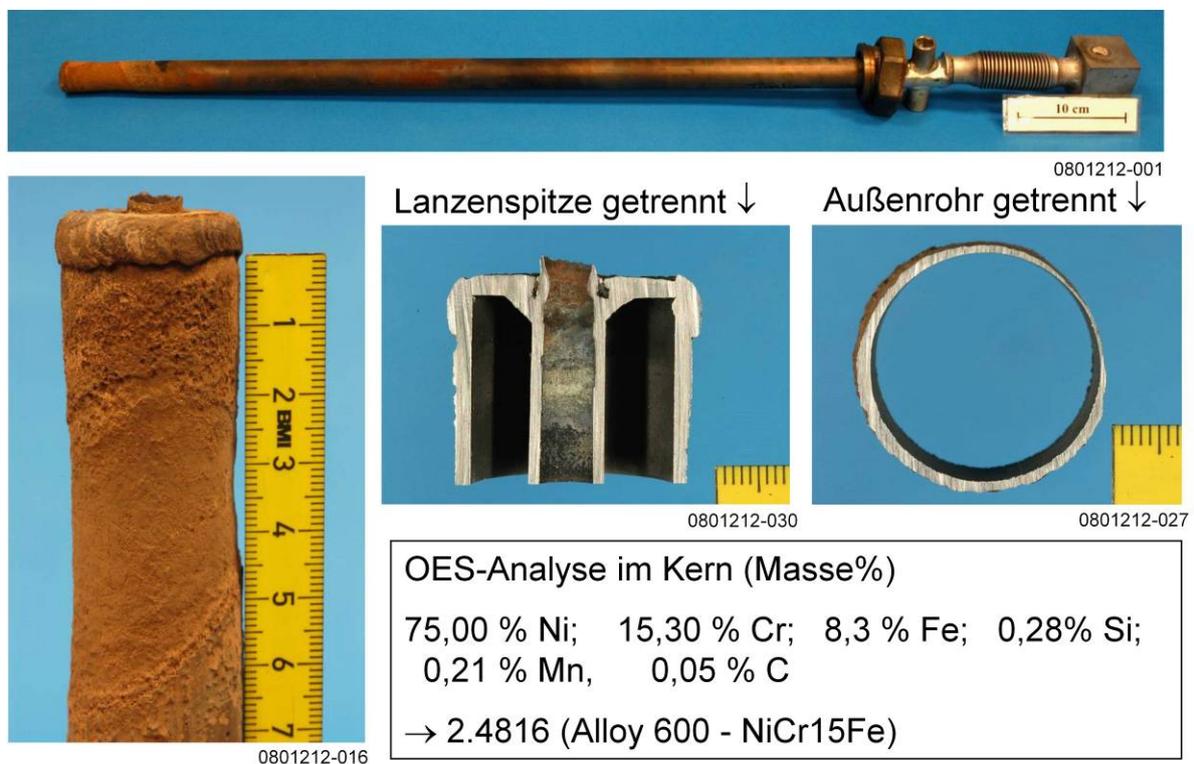
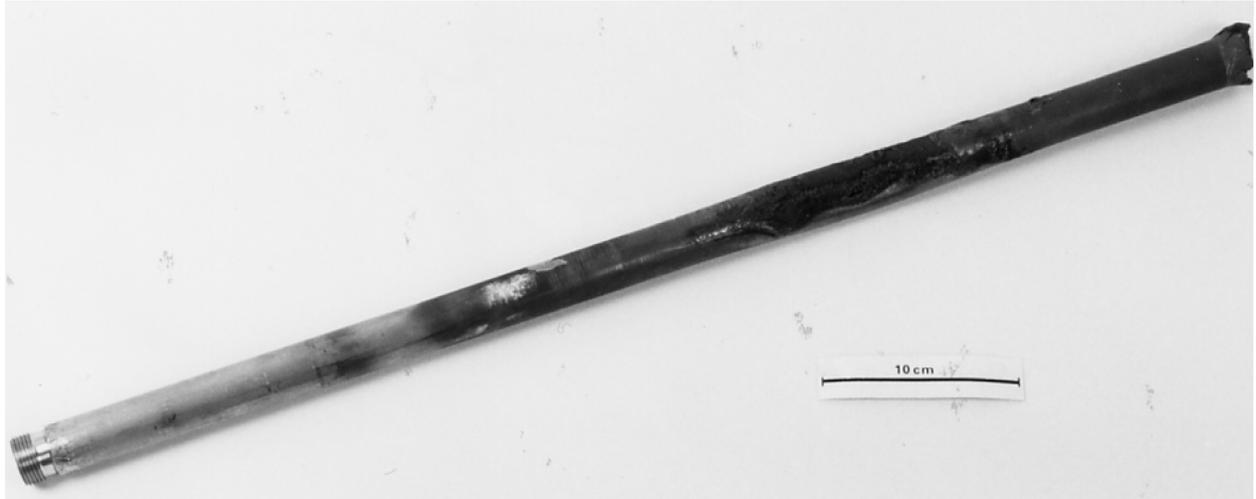
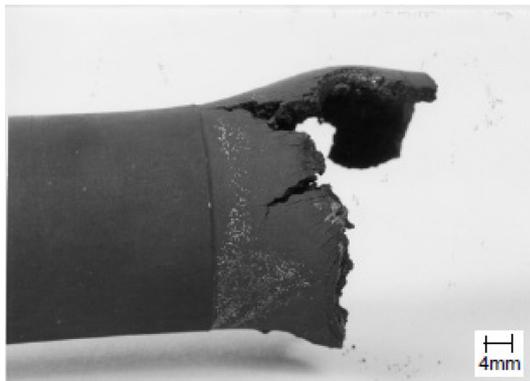


Abbildung 38: Metal-Dusting-Schadensfall: Methanol-Begasungslanze aus 2.4816 (Alloy 600)

Bei einem weiteren industriellen Schadensfall handelt es sich um ein Sauerstoffsonden-Schutzrohr aus 2.4816 (Alloy 600), das in einer thermochemischen Wärmebehandlungsanlage für eine Sauerstoffsonde eingesetzt wurde. Abbildung 39 zeigt die Dokumentation des Schadensfalles.



Kopfbereich



Deformationsbereich



Rohrquerschnitt

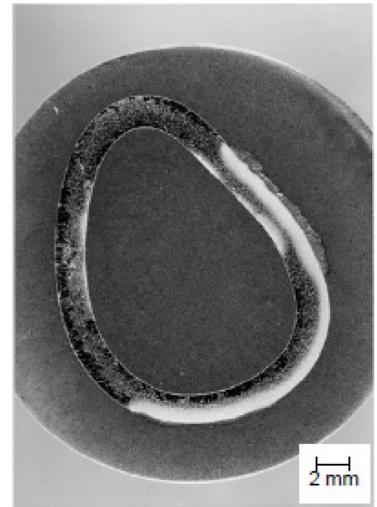


Abbildung 39: Metal-Dusting-Schadensfall: Sauerstoffsonden-Schutzrohr aus 2.4816 (Alloy 600)

## 4 Versuchsergebnisse

### 4.1 Sol-Gel-Beschichtungen

Die Schutzwirkung einer Sol-Gel-Beschichtung beruht hauptsächlich auf einer Diffusionssperrewirkung gegen das Eindringen von Kohlenstoff in die Randzone. Hinzu kommt eine Passivierung der Metalloberfläche durch die chemisch inerte Schicht, so dass auch der katalytisch induzierte Zerfall der Kohlenstoffspender aus der Atmosphäre behindert wird, was ebenfalls den Kohlenstoffübergang reduziert.

Abbildung 40 zeigt beispielhaft eine Auswahl von beschichteten Werkstoffproben nach der Wärmebehandlung im Vergleich zum unbeschichteten Ausgangszustand.

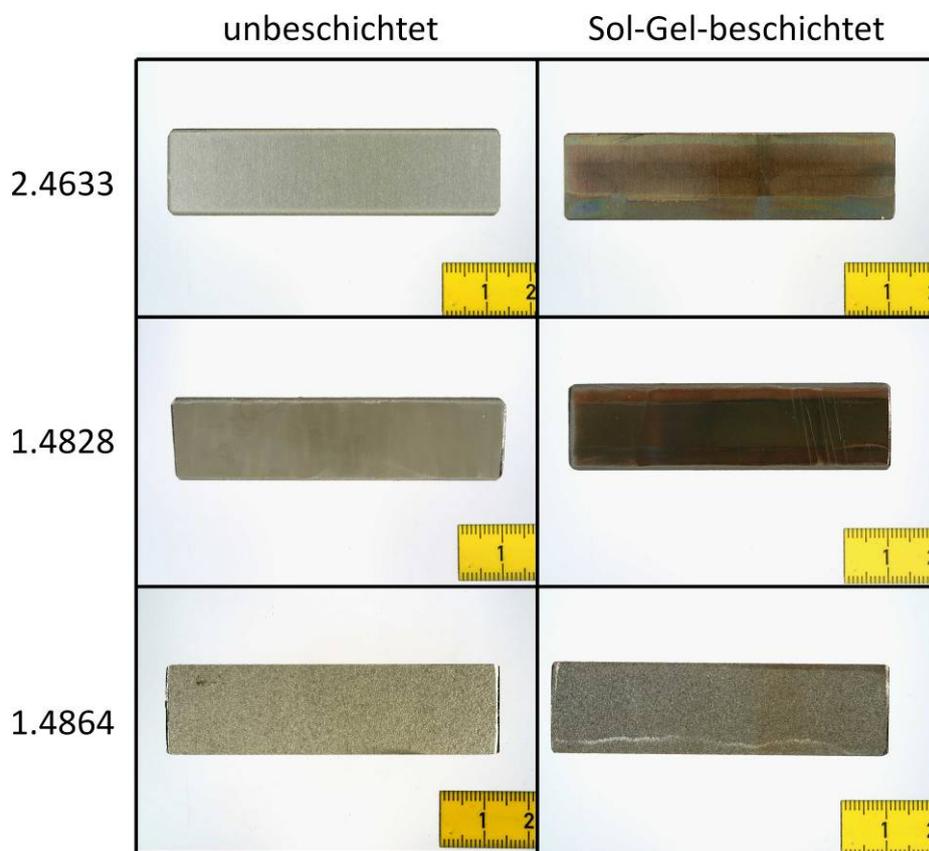


Abbildung 40: **Optischer Vergleich von Werkstoffproben, 2.4633, 14828 und 1.4864 im unbeschichteten und ZrO<sub>2</sub>-Sol-Gel-beschichteten Zustand.**

Im Rahmen der Untersuchungen wurden unterschiedliche Schichtzusammensetzungen und Schichtdicken abgeschieden. In der Tabelle 16 sind die ermittelten Schichtdicken für die verwendeten Sol-Gel-Schichten aufgeführt. Die Unterschiede der Schichtdicke bei den unterschiedlichen Werkstoffen kommen durch Ungenauigkeiten beim Wiegen und des Ausmessens der Kalottenschliffe sowie durch Unterschiede in der Oberflächenbeschaffenheit zustande.

Tabelle 16: ermittelte mittlere Schichtdicke der einzelnen Sol-Gel-Systeme. Schichtdickenbestimmung erfolgte auf geschliffenen Substraten

| Schichtsystem              | ZrO <sub>2</sub> (250 nm) | ZrO <sub>2</sub> (500 nm) | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | SiO <sub>2</sub> |
|----------------------------|---------------------------|---------------------------|--------------------------------|------------------|
| <b>1.4828</b>              |                           |                           |                                |                  |
| mittlere Schichtdicke (nm) | 239                       | 467                       | 400                            | 1252             |
| <b>1.4841</b>              |                           |                           |                                |                  |
| mittlere Schichtdicke (nm) | 270                       | 509                       | 350                            | 1048             |
| <b>2.4851</b>              |                           |                           |                                |                  |
| mittlere Schichtdicke (nm) | 260                       | 601                       | 365                            | 889              |

Neben den Schichtdicken kann die Sol-Gel-Beschichtung anhand der Schichtmassenbelegung charakterisiert werden. Diese ergibt sich aus dem Gewicht der Schicht bezogen auf die Fläche der Beschichtung. Tabelle 17 zeigt für das ZrO<sub>2</sub>-System die ermittelten Schichtmassenbelegungen auf Proben des jeweiligen Lieferzustands.

Tabelle 17: Schichtmassenbelegung nach Sol-Gel-Beschichtung mit dem ZrO<sub>2</sub>-System. Es wurden jeweils zwei Schichtlagen mit einer Extraktionsgeschwindigkeit von 5 cm/min aufgebracht. Die Schichten wurden bei 600 °C für 60 min eingebrannt. Die Probenoberflächen entspricht den jeweiligen Lieferzuständen.

| Werkstoff                              | mittlere Schichtmassenbelegung [µg/cm <sup>2</sup> ] |
|--|--|
| <b>Knetlegierungen</b>                 |  |
| 1.4828                                 | 112,7  |
| 1.4841                                 | 113,4  |
| 1.4864                                 | 364,3  |
| 2.4816                                 | 232,3  |
| 2.4851                                 | 155,4  |
| Alloy 693                              | 155,2  |
| <b>Gusswerkstoffe</b>                  |  |
| 1.4852                                 | 303,0  |
| 2.4879                                 | 195,8  |
| ET 45 Micro                            | 131,0  |
| <b>Pulvermetallurgischer Werkstoff</b> |  |
| Kanthal APM                            | 139,00   |

## 4.2 Laborversuche

Abbildung 41 zeigt die gemessenen mittleren Temperaturen im Vergleich zu den Temperaturen in vorigen Versuchen (MD-I). Während bei den Vorversuchen auf den Proben nur schmale Bereiche vom Metal-Dusting-Angriff betroffen waren, konnte mit dem flacheren Temperaturprofil ein Angriff über der gesamten Probenoberfläche während der Hauptversuche (MD II) erreicht werden. Die verwendete Gaszusammensetzung sind bei beiden Untersuchungen (MD I und MD II) identisch.

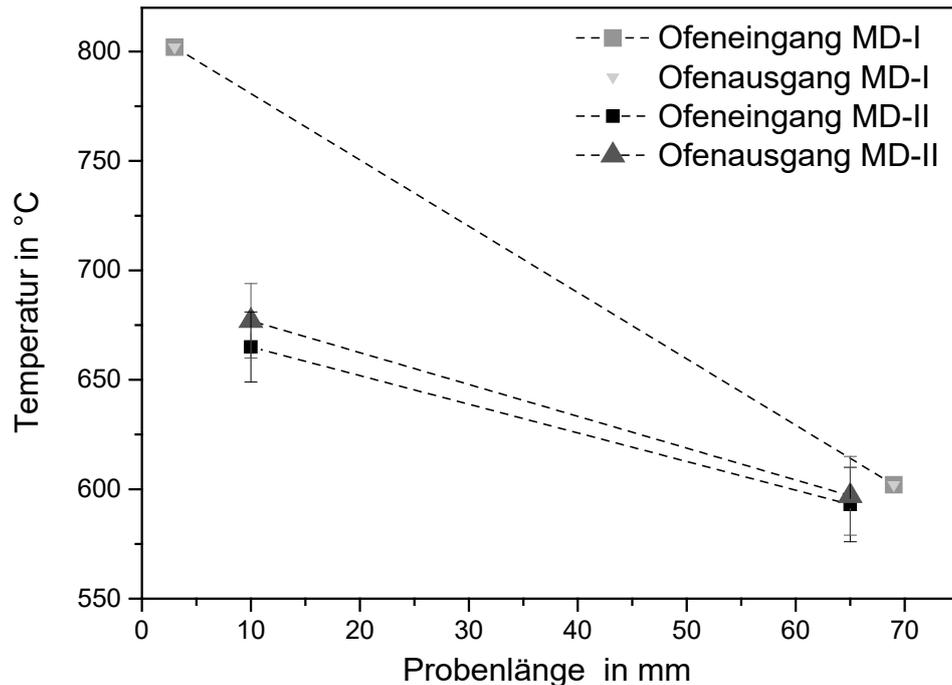


Abbildung 41: Temperaturen exemplarisch gemessen auf einer Probenposition an einer Blindprobe: einmalig gemessene Temperaturen im Vorversuch MD-I und Mittelwerte über alle Versuche im Hauptversuchsfeld MD-II

Die Ergebnisse aller Laborversuche A-E wurden gemeinsam ausgewertet. In Diagrammen wird dargestellt, welcher Korrosionsangriff - eingeteilt nach den im Abschnitt 3.5.1 eingeführten Kategorien – bei den Proben beobachtet wurde. In den folgenden Abschnitten wird für jeden der untersuchten Werkstoffe das beobachtete Verhalten einzeln beschrieben. Die Ergebnisse der Voruntersuchungen (MD-I) werden zum Vergleich ebenfalls vorgestellt. Eine Gegenüberstellung der Werkstoffe und Oberflächenbeschaffenheiten beziehungsweise Beschichtungen wird in der Diskussion vorgenommen, da eine Bewertung nur möglich war, wenn die Daten aller Werkstoffe zusammen betrachtet wurden.

#### 4.2.1 Werkstoff 1.4828

Der Werkstoff war in den Voruntersuchungen MD-I nur in der Ausführung 1 mm dickes blankgeglühtes Band vertreten. Im den Hauptuntersuchungen MD-II wurden außer Proben aus Band noch Proben von einem 5 mm dicken mechanisch entzundertem Blech untersucht, siehe Tabelle 3. Da sich die beiden Ausführungsarten unterschiedlich verhalten haben, werden sie im Folgenden getrennt betrachtet.

In Abbildung 42 sind die Ergebnisse von MD-I und MD-II für die unbeschichteten und beschichteten Proben aus dem Bandmaterial gegenübergestellt. Eine Oberflächenbearbeitung wurde nicht durchgeführt.

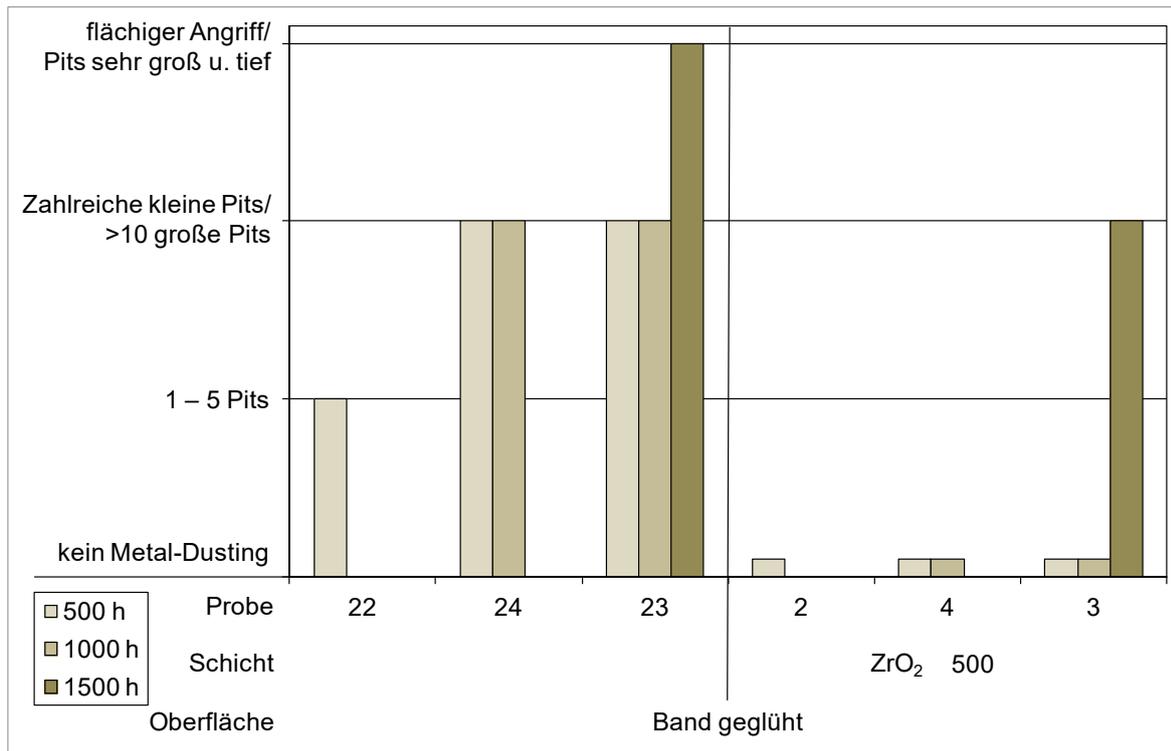
Es fällt auf, dass in MD-I bei allen unbeschichteten Proben ein Angriff bereits nach 500 h zu verzeichnen war. Dagegen trat in MD-II der Angriff bei der Mehrzahl der Proben erst nach mehr als 1000 h auf.

Die Abbildung 43 zeigt die maximale Pit-Tiefe, die mit der in Abschnitt 3.5.1 beschriebenen Methode ermittelt wurde. Die Werte der Voruntersuchungen MD-I sind tendenziell größer.

Bei den Proben aus dem mechanisch entzundertem Blech wurde als Oberflächenbehandlung Kugelstrahlen, Schleifen und Fräsen angewendet und im Versuch getestet. Alle vier Beschichtungen, Tabelle 8, wurden auf Proben im Ausgangszustand und auf geschliffene Proben aufgebracht.

Die Häufigkeit eines Metal-Dusting-Angriffs für die unbeschichteten Proben ist der Abbildung 44 zu entnehmen, die der beschichteten Proben der Abbildung 45. Es waren von den mechanisch entzundertem Proben mit einer Beschichtung im Verhältnis mehr Proben angegriffen als bei diesen Proben ohne Beschichtung. Weiterhin kann festgestellt werden, dass die Proben aus dem Band deutlich häufiger angegriffen wurden als die Proben aus dem Blech. Die maximalen Pit-Tiefen zeigt die Abbildung 46. Die Werte sind deutlich größer als bei Proben aus dem Band-Material, Abbildung 43.

a) Ergebnisse MD I



b) Ergebnisse MD II

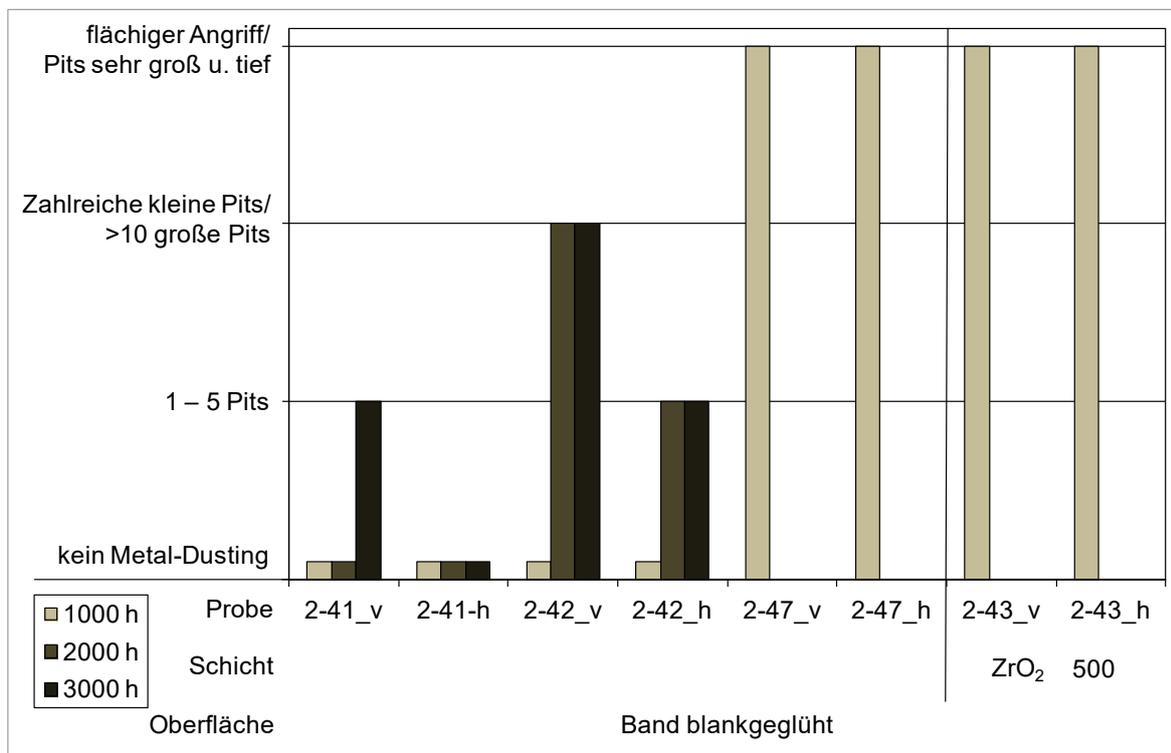


Abbildung 42: Korrosionsangriff bei den Proben des Halbzeugs „Band“ aus dem Werkstoff 1.4828. Angegeben ist die Bezeichnung der jeweiligen Probe.

- a) Ergebnisse der MD I-Versuche. Das Untersuchungsergebnis ist für beide Seiten der jeweiligen Proben zusammengefasst.
- b) Ergebnisse der MD II-Versuche. Das Untersuchungsergebnis für die beiden Seiten der jeweiligen Probe getrennt angegeben.

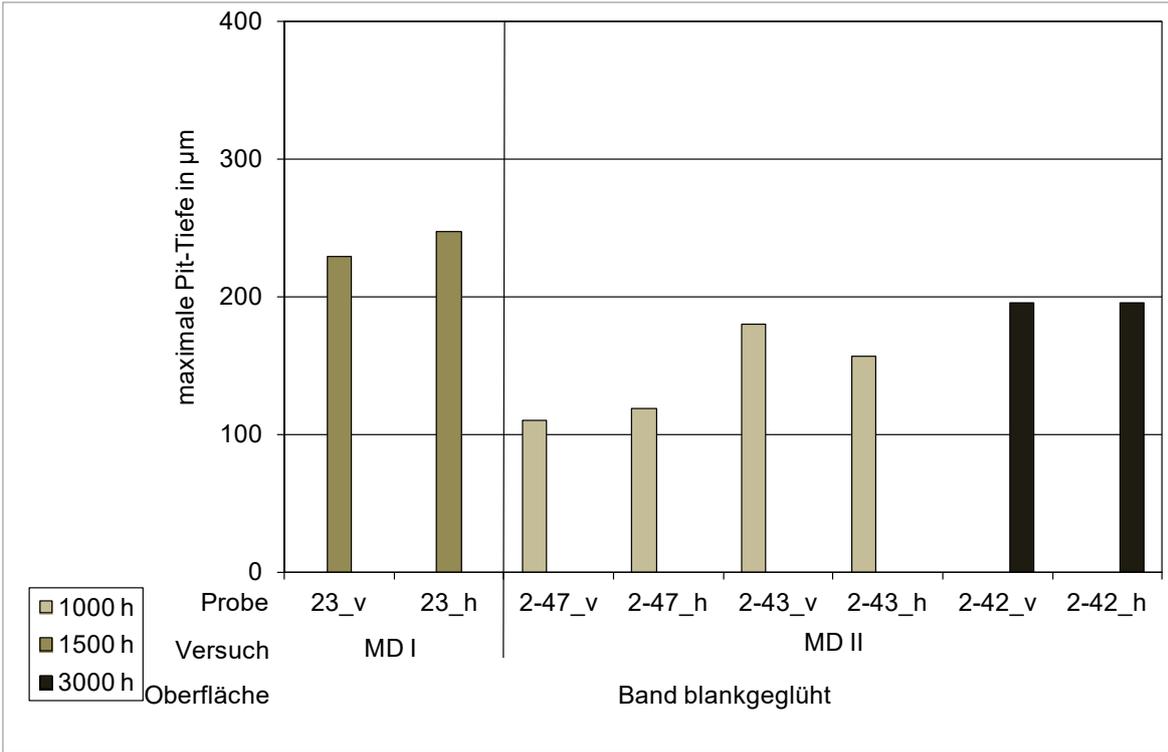


Abbildung 43: Maximale Pit-Tiefe bei den Proben mit Korrosionsangriff aus Band des Werkstoffes 1.4828

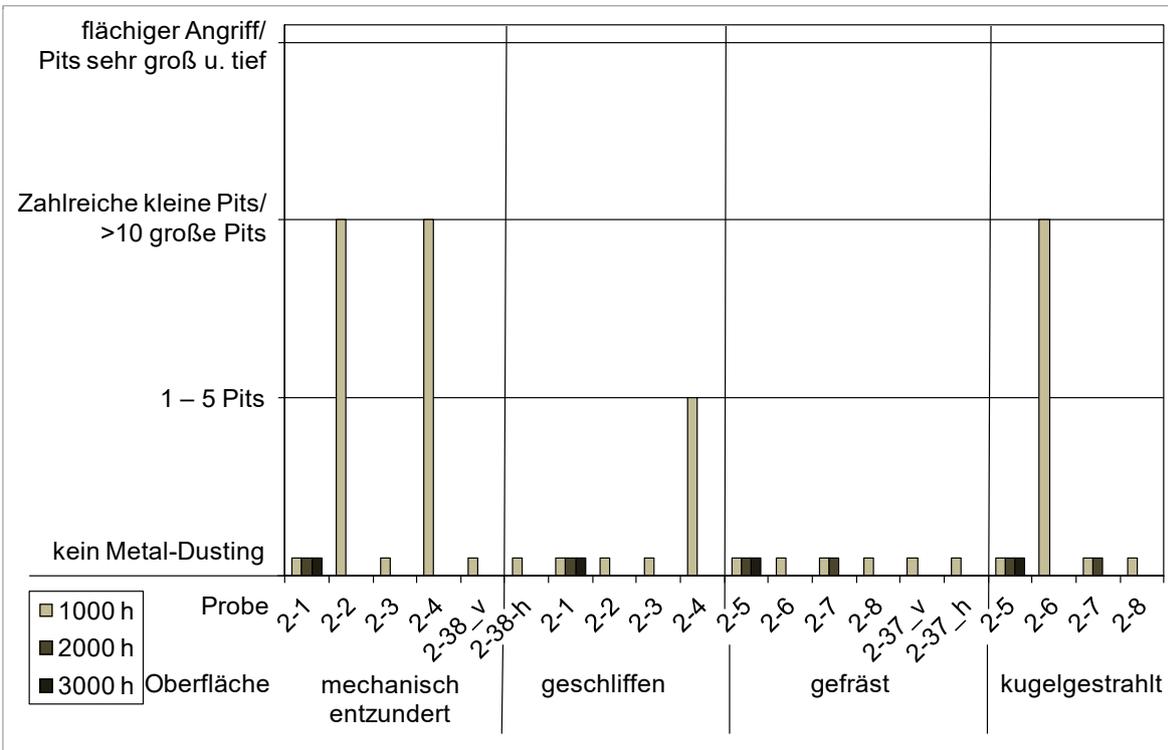
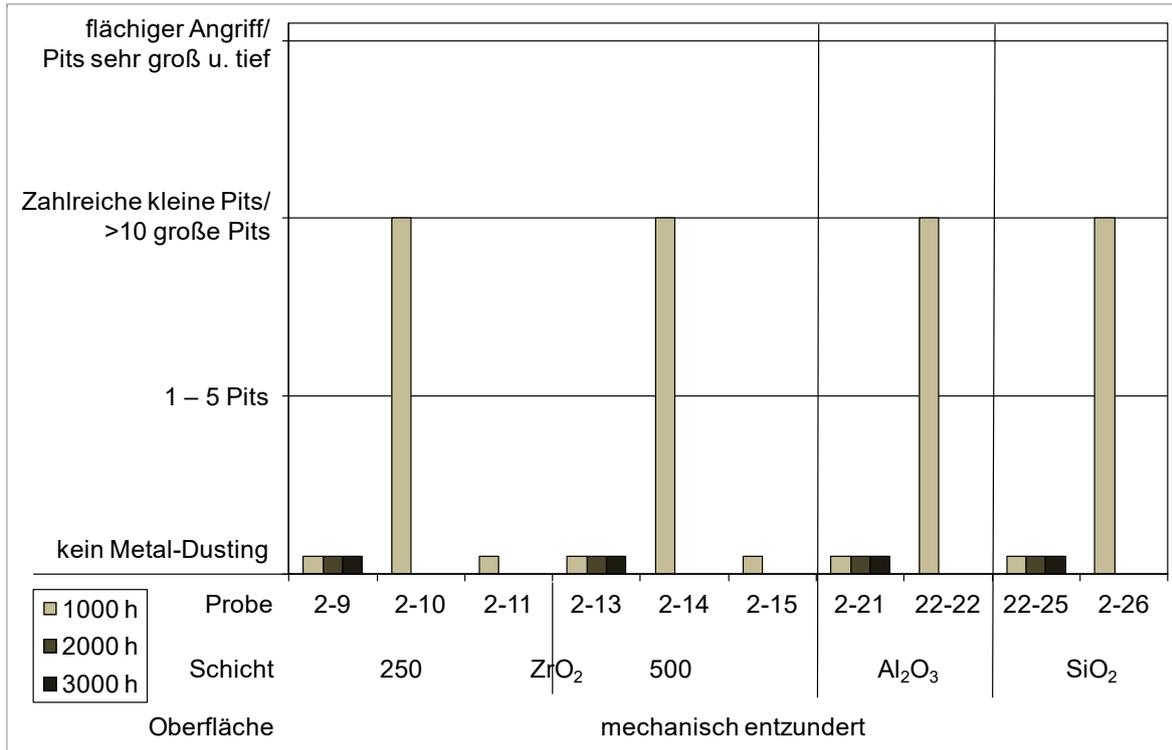


Abbildung 44: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben des Halbzeugs „Blech, mechanisch entzündert“ aus dem Werkstoff 1.4828 und der Proben mit der angegebenen Oberflächenbearbeitung

a) Korrosionsangriff beschichteter Probe auf mechanisch entzunderter Oberfläche



b) Korrosionsangriff beschichteter Probe auf geschliffener Oberfläche

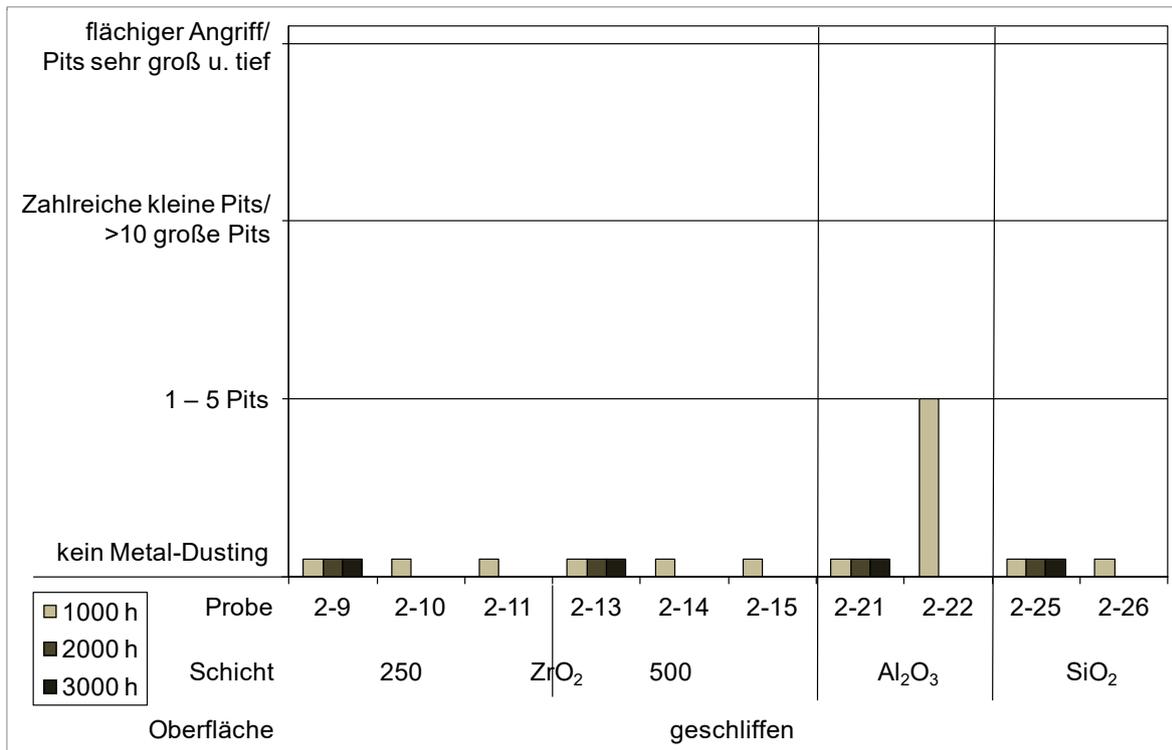


Abbildung 45: Beobachteter Korrosionsangriff bei den direkt beschichteten Proben des Halbzeugs „Blech, aus 1.4828:

- a) Oberfläche mechanisch entzundert
- b) Oberfläche geschliffen

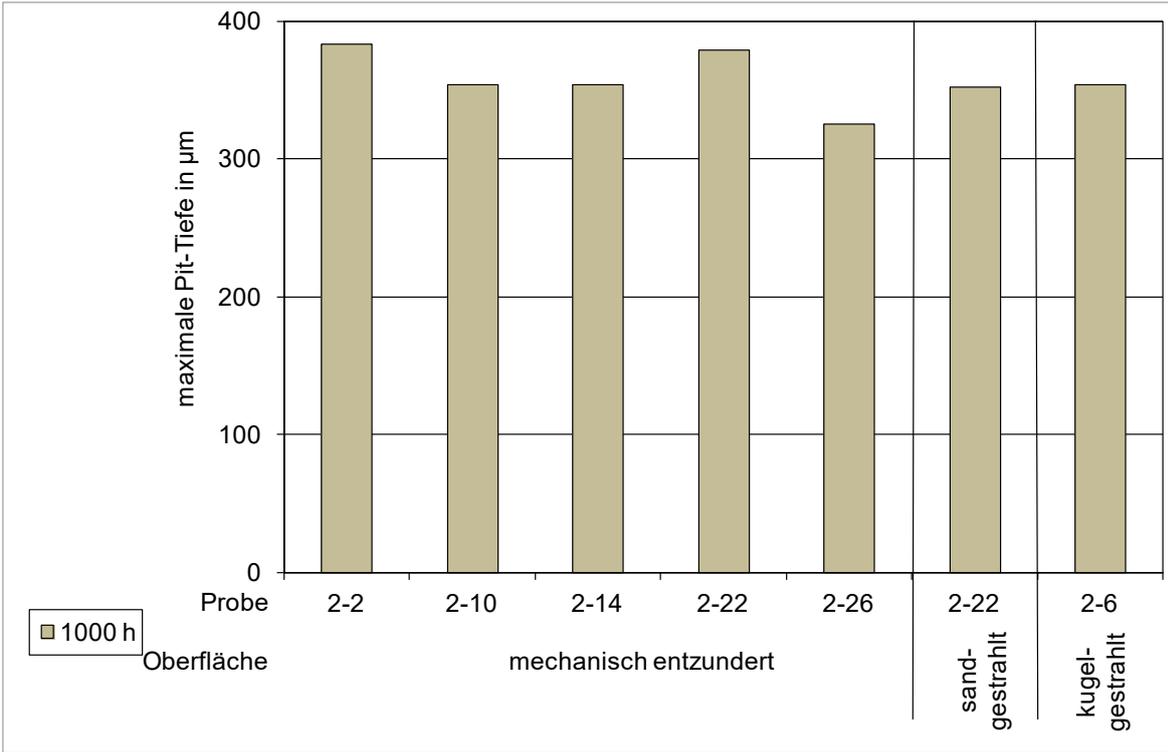


Abbildung 46: Im den Versuchen MD-II beobachtete maximale Pit-Tiefe nach der angegebenen Expositionszeit bei den Proben mit Korrosionsangriff aus dem Blech des Werkstoff 1.4828

#### 4.2.2 Werkstoff 1.4841

Der Liefer- und Ausgangszustand des Werkstoffes 1.4841 für alle Untersuchungen war ein nicht entzündertes Blech. Zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächenbeschaffenheit auf die Entstehung von Metal-Dusting-Schäden wurden die Oberflächenbehandlungen Kugelstrahlen, Schleifen, Fräsen und Sandstrahlen angewendet und im Versuch getestet.

In den Voruntersuchungen MD-I zeigte die Hälfte der Proben nach 500 h einen Angriff, siehe Abbildung 47.

Die Ergebnisse der Hauptuntersuchungen MD-II zeigt Abbildung 48. Es waren insgesamt 15 Proben für nur 1000 h exponiert und 6 Proben insgesamt 2000 h.

Nur zwei unbeschichtete Proben aus 1.4841 wurden von der aufkohlenden Atmosphäre angegriffen. Die Häufigkeit des Angriffs war damit in den Voruntersuchungen MD-I deutlich häufiger.

Neben der Klassifizierung der Metal-Dusting-Schäden wurde auch die maximale Pit-Tiefe bei der Probe 3-1 zu 140 µm bestimmt, siehe Abbildung 49.

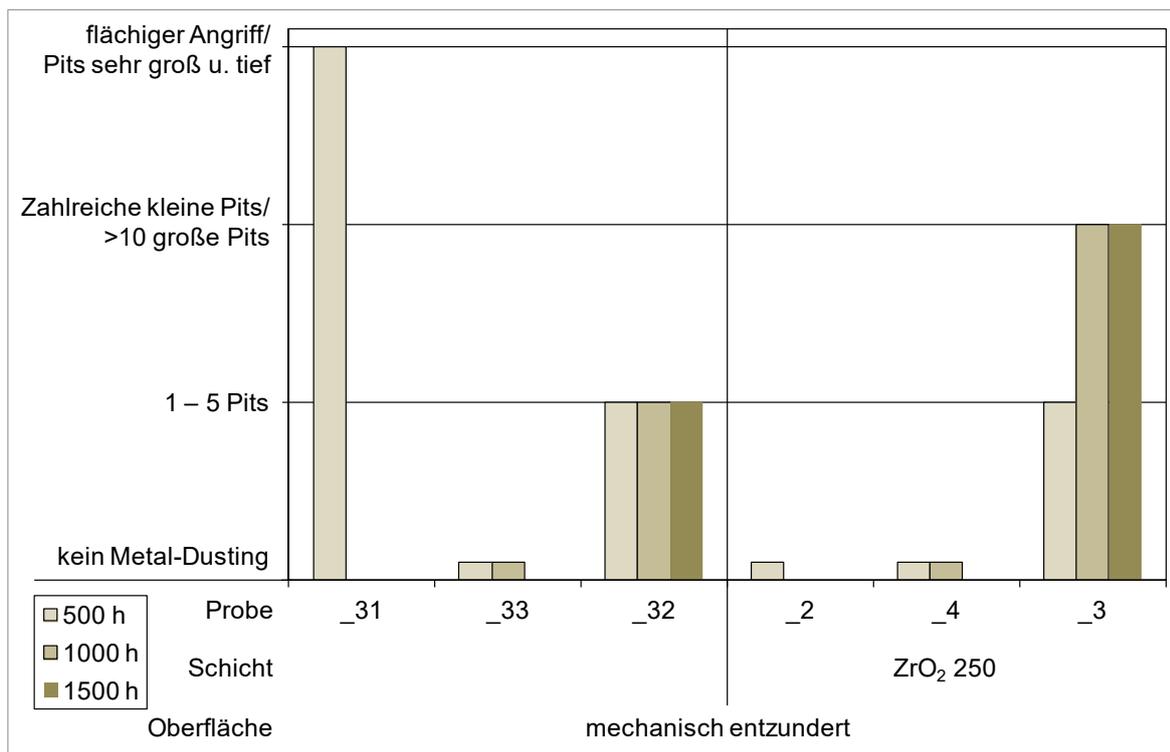
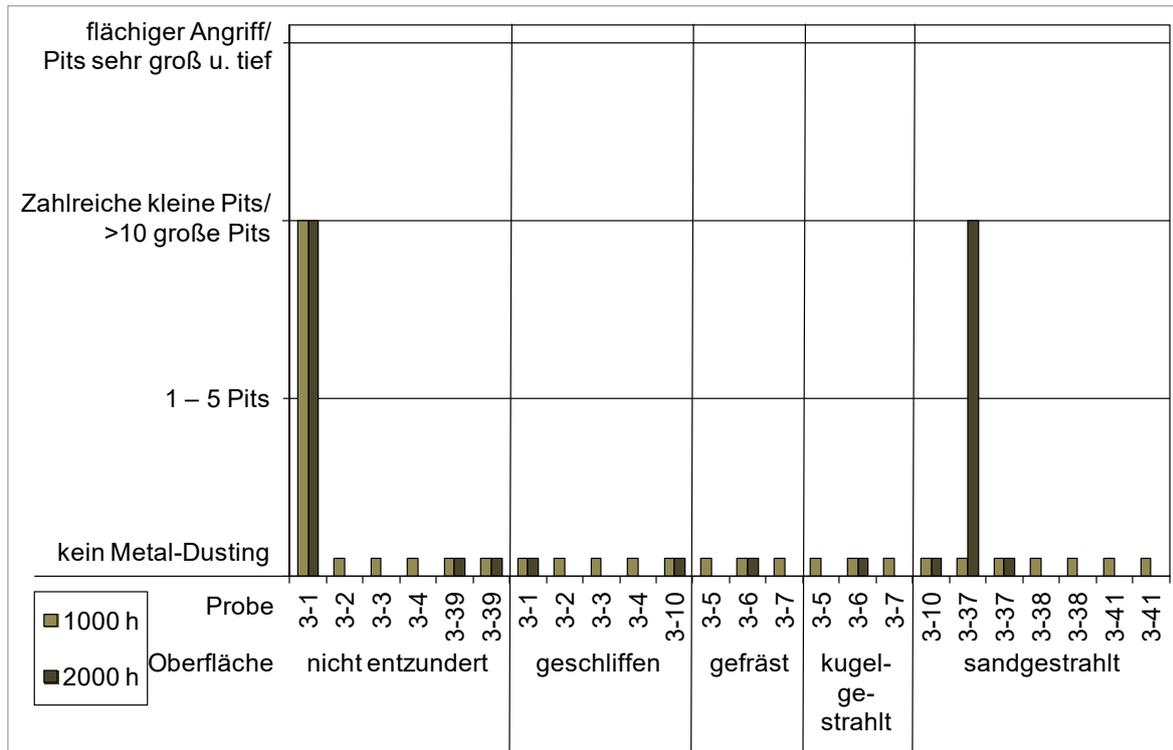


Abbildung 47: In den Versuchen MD-I beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus dem Werkstoff 1.4841

a) Korrosionsangriff auf unbeschichtete Proben des Werkstoffes 1.4841 mit unterschiedlich mechanisch bearbeiteten Oberflächen



b) Korrosionsangriff auf beschichtete Proben des Werkstoffes 1.4841 mit unterschiedlich mechanisch bearbeiteten Oberflächen

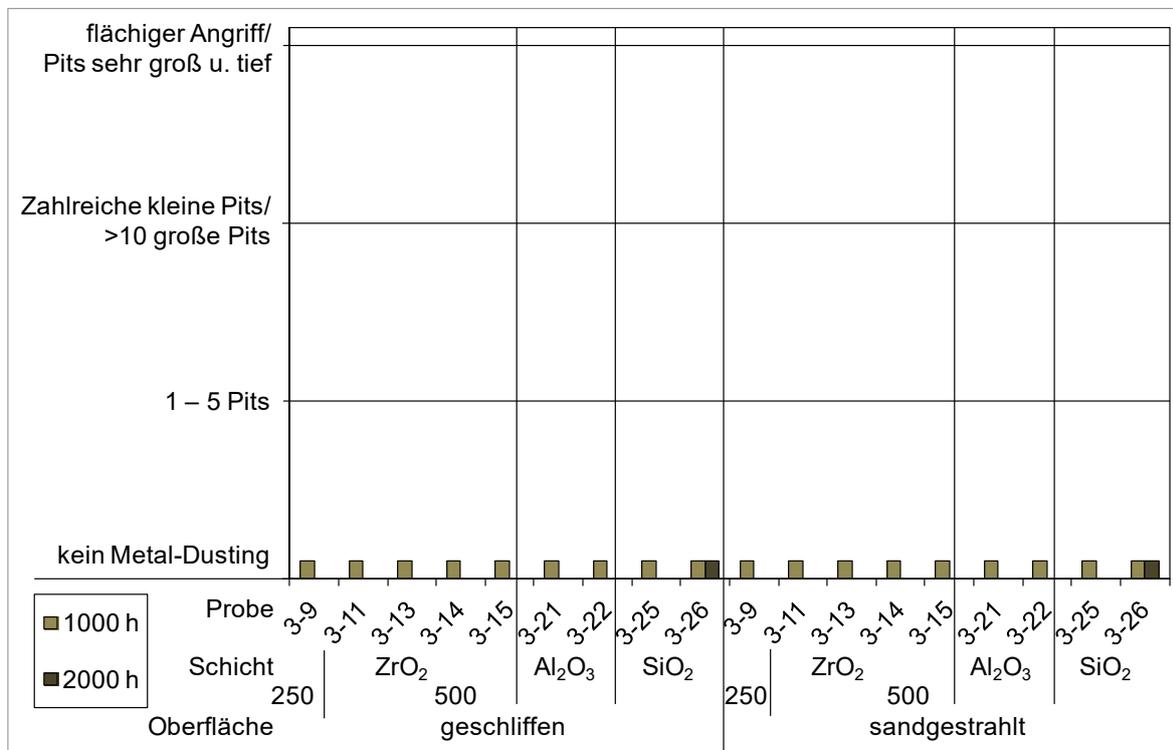


Abbildung 48: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben des Werkstoffes 1.4841

- Unbeschichtete Proben mit nicht entzunderter, geschliffener, gefräster, kugelsgestrahlter oder sandgestrahlter Oberfläche
- Beschichtete Proben auf geschliffenen und sandgestrahlten Oberflächen

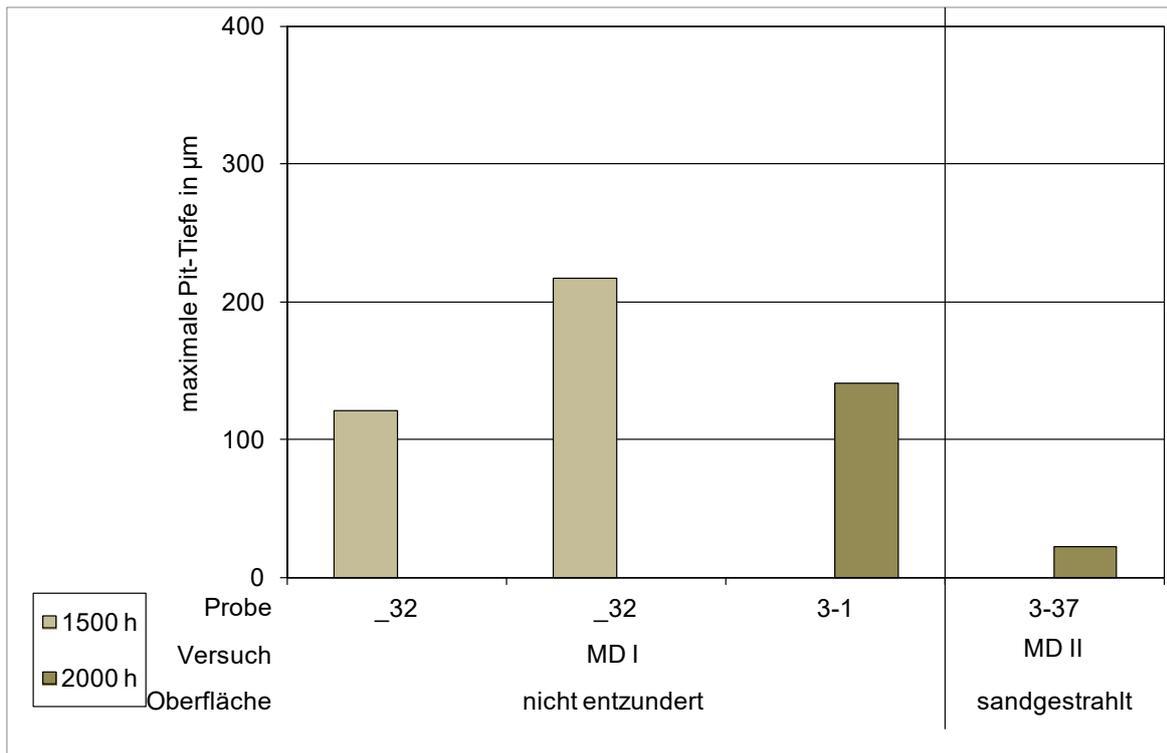


Abbildung 49: In den Versuchen MD-I und MD-II bestimmte maximale Pit-Tiefe bei den Proben aus dem Werkstoff 1.4841

### 4.2.3 Werkstoff 1.4864

Dieser Werkstoff hatte in den Voruntersuchungen MD-I eine hohe Anfälligkeit gegen Metal-Dusting-Schäden gezeigt, siehe Abbildung 50. Es wurde in den Versuchen 0 und A je nur eine Probe exponiert. In den weiteren Versuchen wurden dann noch Proben mit geschliffener und gefräster Oberfläche und eine beschichtete Probe getestet, Abbildung 51. Insgesamt war die Häufigkeit des Angriffs gegenüber den Voruntersuchungen MD-I reduziert, die Stärke des Angriffs aber vergleichbar (überwiegend höchste Kategorie). Auffällig ist, dass bei der mechanisch entzunderten Lieferausführung eine Probe auch nach 3000 h Expositionszeit noch nicht angegriffen war. Die Messungen der Pit-Tiefe ergab generell in den Voruntersuchungen größere Werte als in den Hauptuntersuchungen, siehe Abbildung 52.

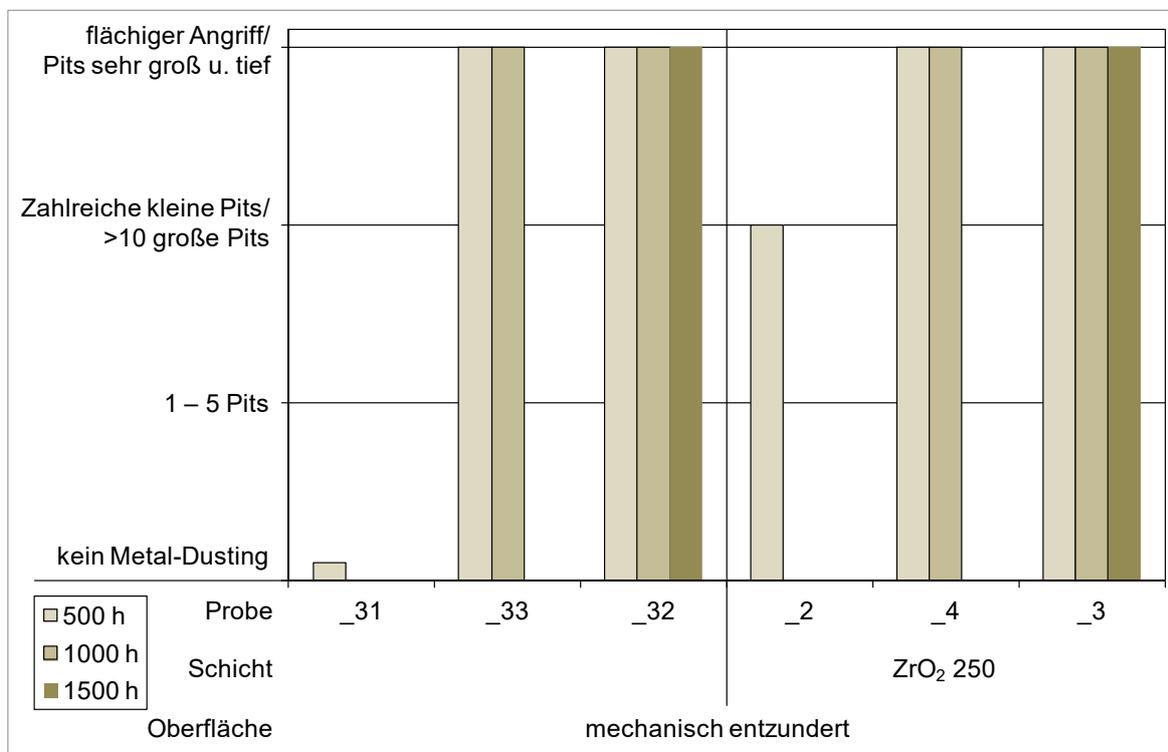


Abbildung 50: In MD-I Versuchen beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus dem Werkstoff 1.4864

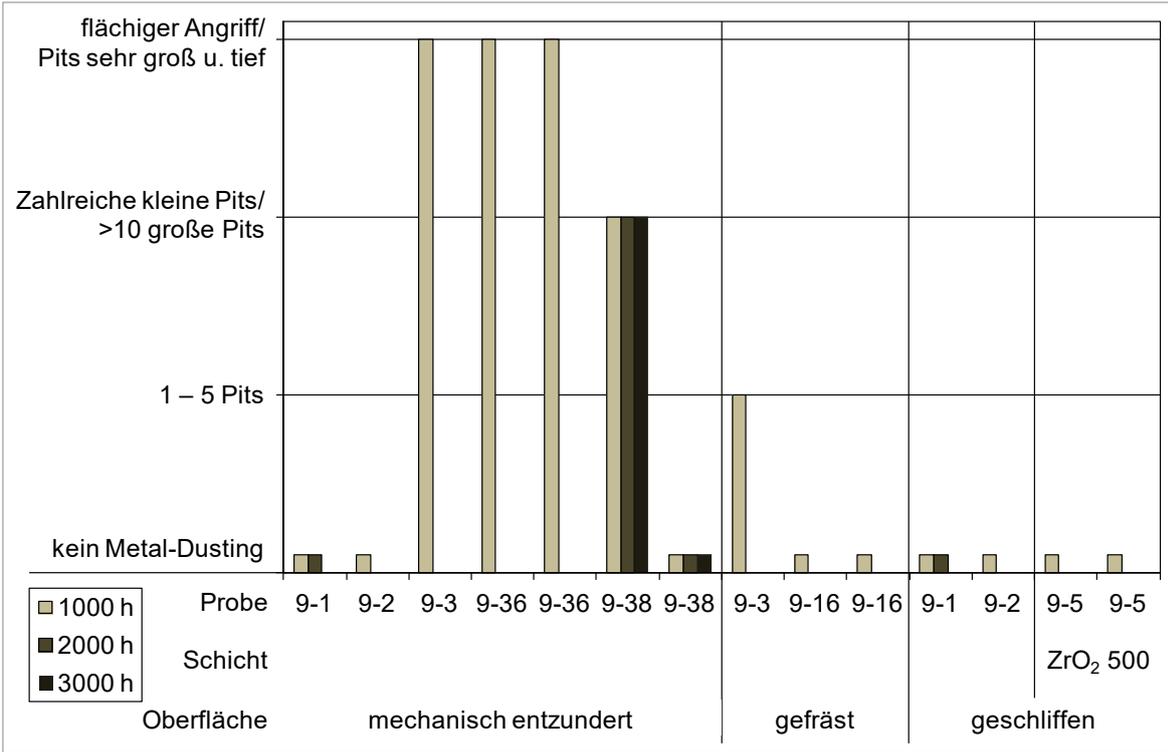


Abbildung 51: Beobachteter Korrosionsangriff bei den unbeschichteten und beschichteten Proben des Werkstoffes 1.4864

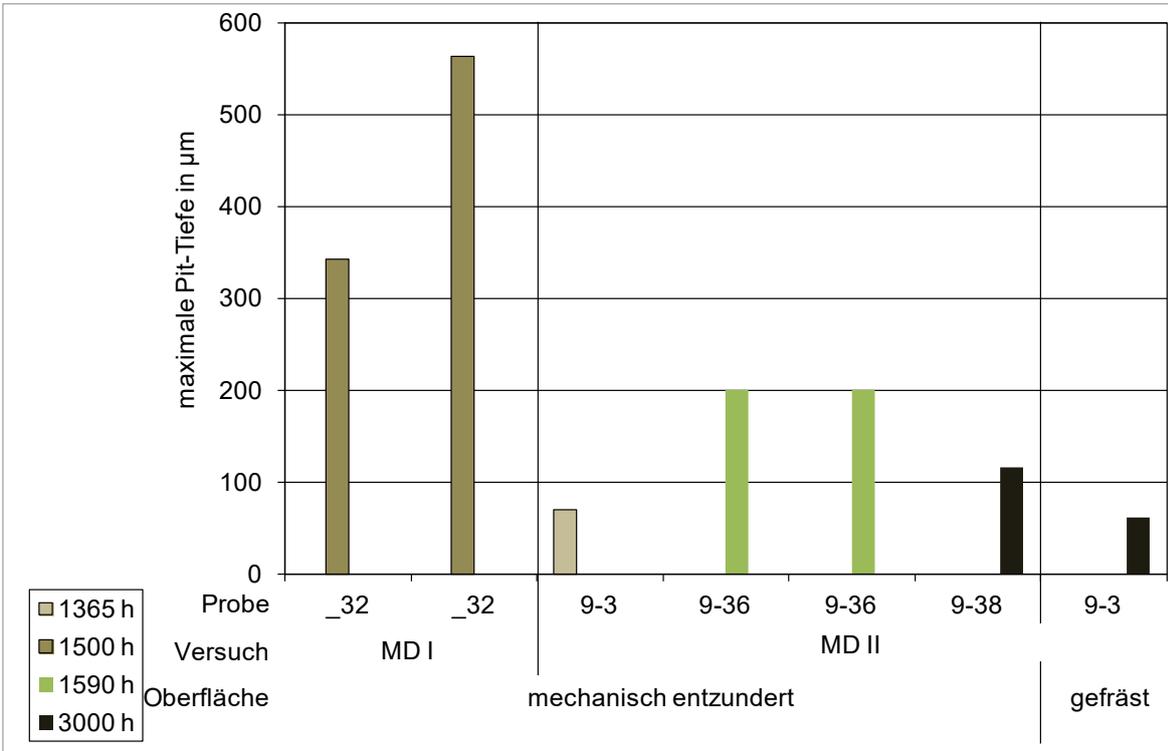


Abbildung 52: In den Versuchen MD-I und MD-II bestimmte maximale Pit-Tiefe bei den Proben aus dem Werkstoff 1.4864

#### 4.2.4 Werkstoff 2.4851

Der Werkstoff war in den Voruntersuchungen MD-I nur in der Ausführung 1 mm dickes blankgeglühtes Band für länger als 500 h exponiert worden. In den MD-II-Versuchen wurden außer Proben aus Band noch Proben von einem 5 mm dicken mechanisch entzunderten Blech untersucht, siehe Tabelle 3. Da sich die beiden Ausführungsarten verschieden verhalten haben, werden sie im Folgenden getrennt betrachtet.

In Abbildung 53 sind die Ergebnisse der MD-I- und MD-II-Versuche für die Proben aus dem Band gegenübergestellt. Eine Oberflächenbearbeitung wurde nicht durchgeführt. Die Proben zeigten sowohl in den MD-I- als auch in MD-II-Versuchen nach 1000 h einen Metal-Dusting-Angriff.

Bei den Proben aus dem mechanisch entzunderten Blech wurde als Oberflächenbehandlung Kugelstrahlen, Schleifen und Fräsen angewendet und im Versuch getestet. Alle vier Sol-Gel-Beschichtungen, Tabelle 8, wurden auf Proben im Ausgangszustand und auf geschliffene Proben aufgebracht.

Die Häufigkeit eines Metal-Dusting-Angriffs für die unbeschichteten Proben ist der Abbildung 54 zu entnehmen. In Abbildung 55 sind die Ergebnisse der beschichteten Proben abgebildet. Beim Blech wurde nur bei wenigen Proben ein geringfügiger Angriff beobachtet.

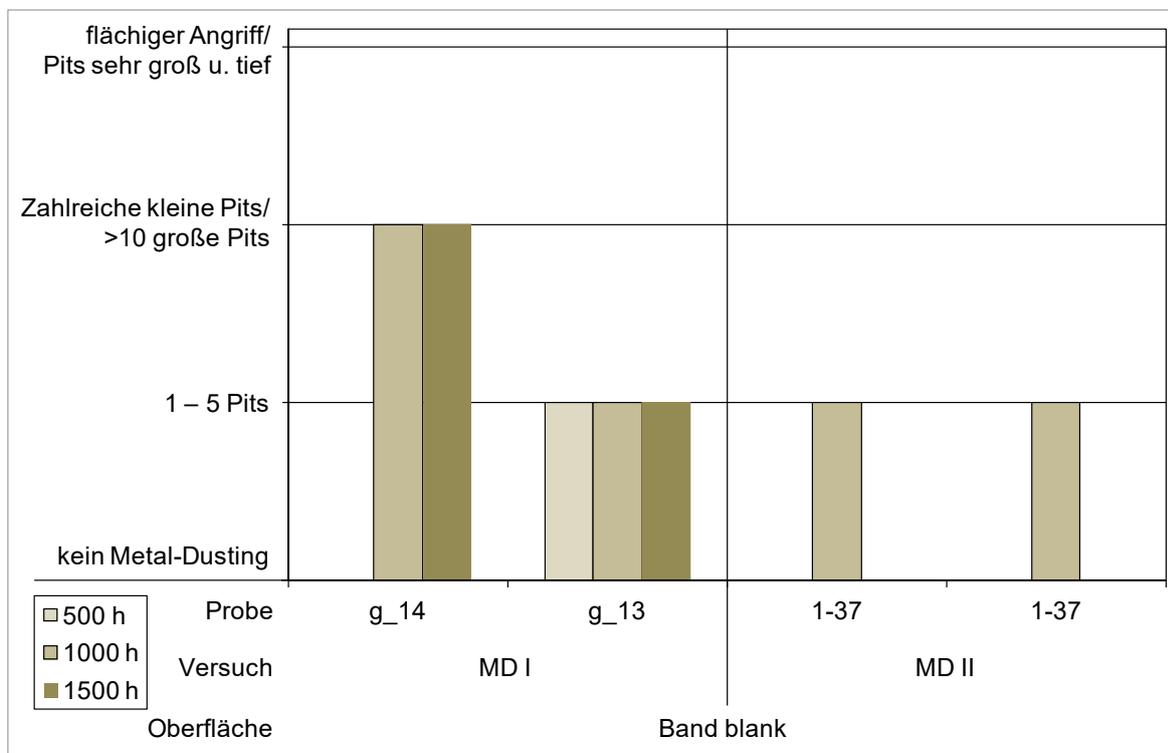


Abbildung 53: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben des Halbzeugs „Band“ aus dem Werkstoff 2.4851.

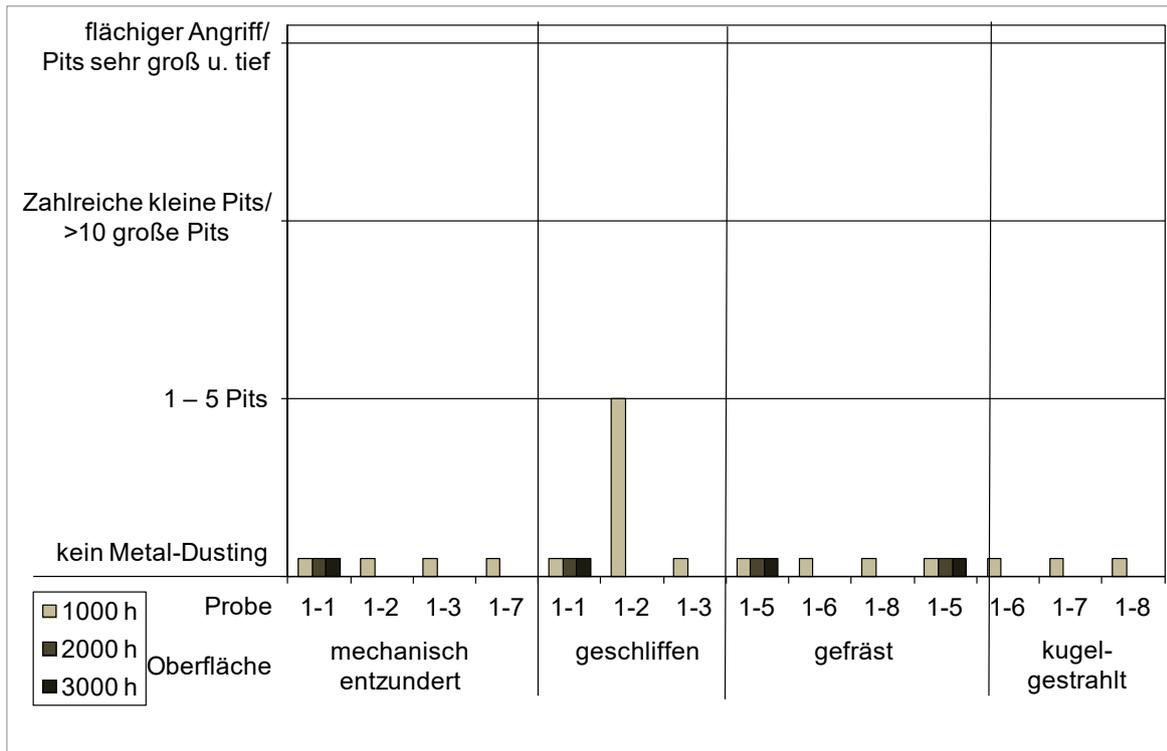
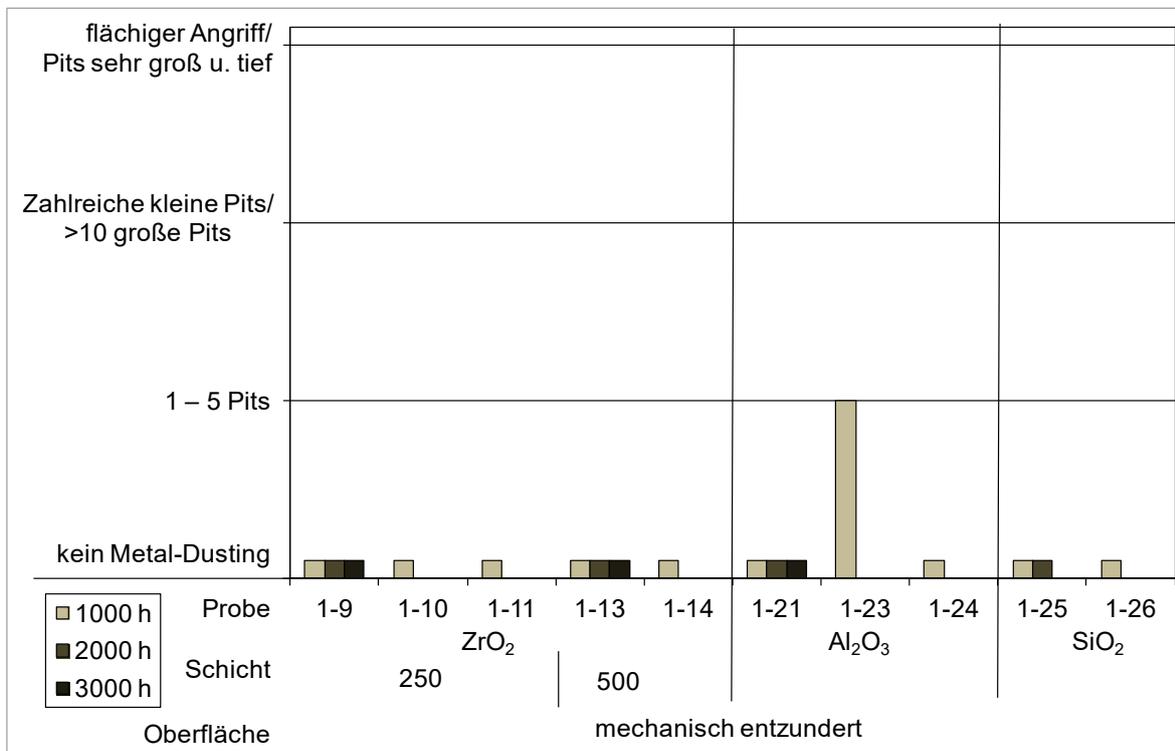


Abbildung 54: Beobachteter Korrosionsangriff bei den unbeschichteten Proben des Halbzeugs „Blech“ aus dem Werkstoff 2.4851.

a) Korrosionsangriff der beschichteten Proben auf mechanisch entzunderter Oberfläche des Werkstoffes 2.4851



b) Korrosionsangriff der beschichteten Proben auf geschliffener Oberfläche des Werkstoffes 2.4851

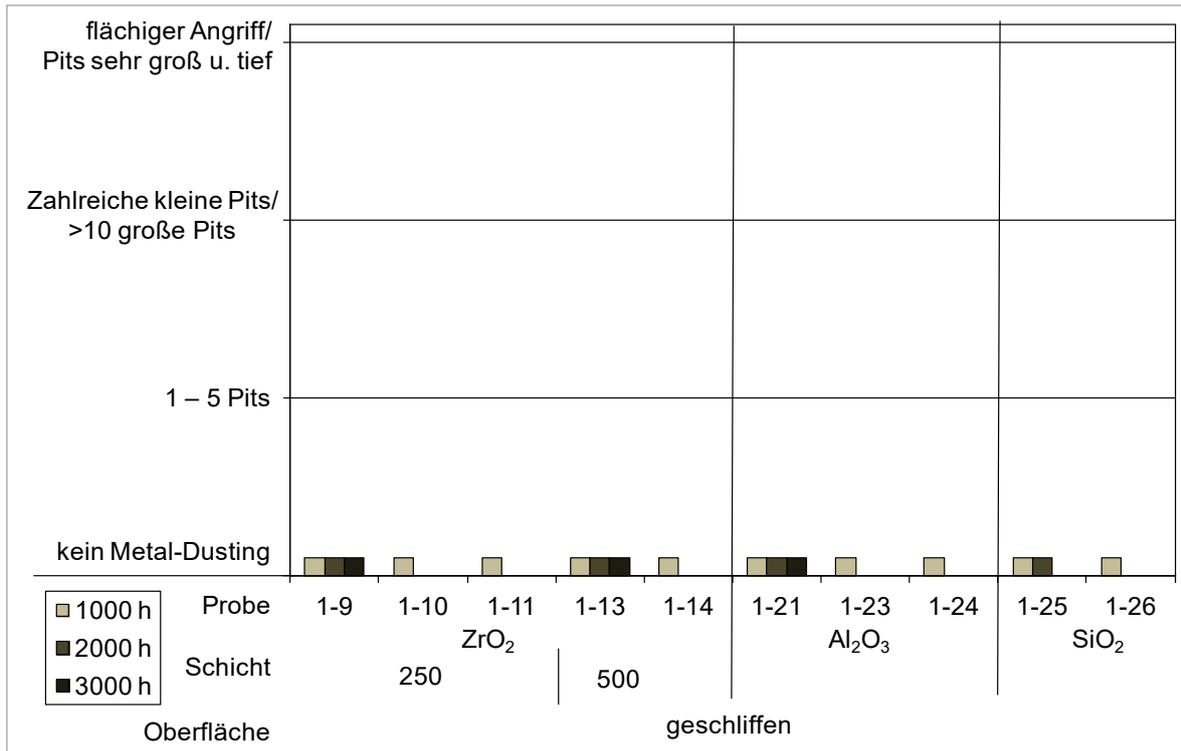


Abbildung 55: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben des Halbzeugs „Blech“ aus dem Werkstoff 2.4851.

- a) Probenoberflächen im Ausgangszustand mechanisch entzündert und beschichtet
- b) Probenoberflächen im Ausgangszustand geschliffen und beschichtet

Die maximalen Pit-Tiefen sind in fallen Abbildung 56 für Band und Blech gegenüber gestellt. In den Voruntersuchungen MD-I fallen die Pits tiefer aus.

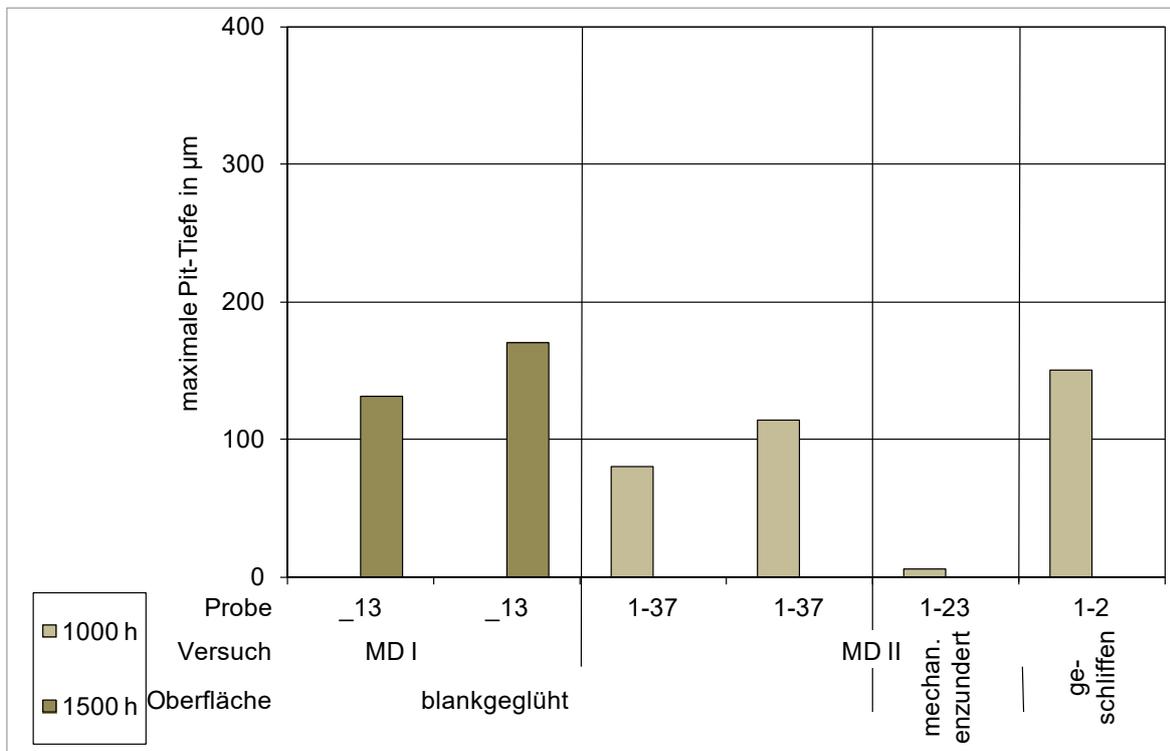


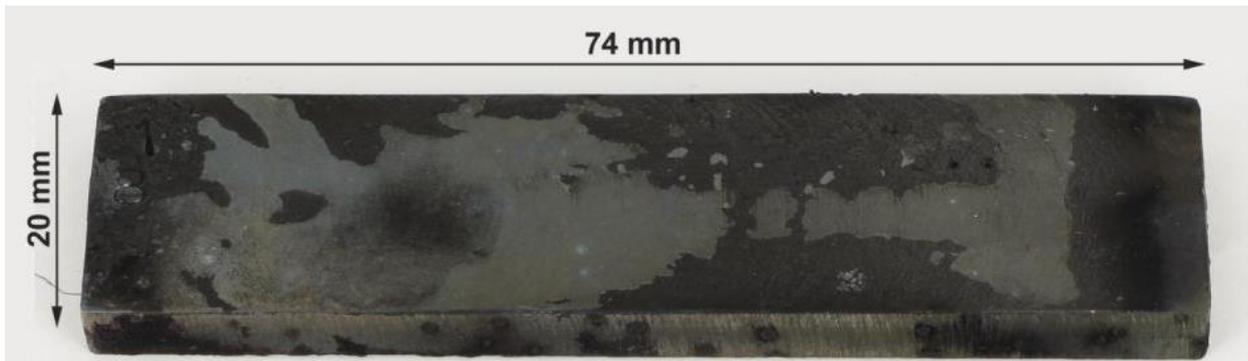
Abbildung 56: Maximale Pit-Tiefe bei den Proben des Werkstoffes 2.4851 mit Korrosionsangriff

Bei dem Blech aus dem Werkstoff 2.4851 ist ein Einfluss der Methode des Heraustrennens bei der Probenpräparation auf die Metal-Dusting-Beständigkeit festzustellen. Bei diesem Werkstoff wurden die Proben durch Laserstrahlschneiden gefertigt. Die schmalen Seiten (Schnittkanten) wurden auffällig häufig und dann heftig durch MD angegriffen. Ein Beispiel zeigt die Abbildung 57. Im Versuch C wurden daher von 2.4851 Proben ohne Bearbeitung der Schnittflächen und Proben, bei denen die Schnittflächen durch Fräsen überarbeitet waren, exponiert. Während bei den gefrästen Flächen kein Metal-Dusting-Angriff auftrat, war dies bei den nicht überarbeiteten Seiten der Fall, wie die Abbildung 58 beispielhaft zeigt.



Abbildung 57: MD-Angriff auf der Schnittfläche einer mit Laserstrahlschneiden gefertigten Probe des Bleches aus dem Werkstoff 2.4851 nach 3003 h Exposition im Versuch A

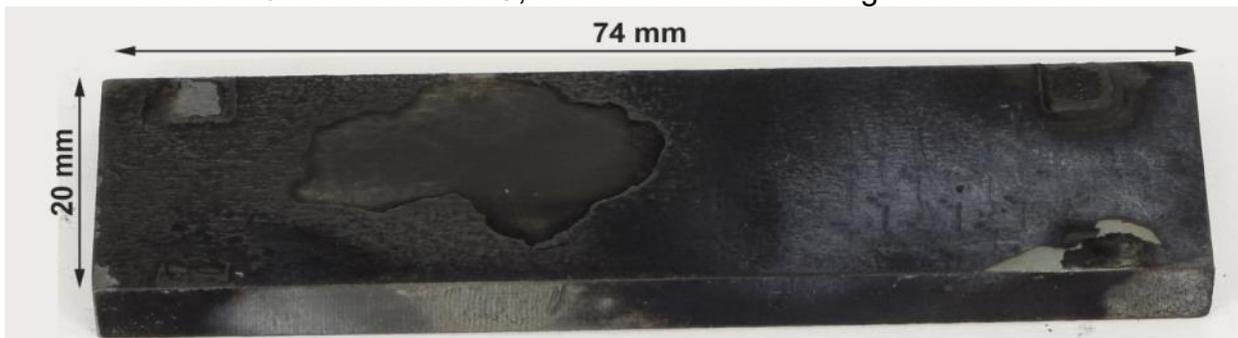
Ein Metal-Dusting-Angriff auf den Schnittkanten wurde mit einer Häufigkeit von  $3/7$  bei den nicht beschichteten und  $1/4$  bei den beschichteten Proben beobachtet.



Probe 1-8 nach Versuch C, Kohlenstoffabscheidung noch nicht entfernt



Probe 1-8 nach Versuch C, Kohlenstoffabscheidung oxidativ entfernt



Probe 1-2 nach Versuch C, Kohlenstoffabscheidung noch nicht entfernt



Probe 1-2 nach Versuch C, Kohlenstoffabscheidung oxidativ entfernt

Abbildung 58: Mit Laserstrahlschneiden aus dem Blech herausgetrennte Probe 1-8 aus dem Werkstoff 2.4851 und unten Probe 1-2, deren Schnittflächen nach dem Laserstrahlschneiden durch Fräsen überarbeitet wurden, nach 1017 h Exposition im Versuch C.

#### 4.2.5 Werkstoff 2.4816

Es wurden die Oberflächenzustände gebeizt, geschliffen, gefräst, sandgestrahlt und eine beschichtete Probe getestet. Die Ergebnisse der MD-I-Versuche zeigt die Abbildung 59, die der MD-II-Versuche die Abbildung 60. Bei den oberflächenbearbeiteten Proben und auch bei den beschichteten Proben blieben einige der Proben in einer Expositionszeit von 1000 h ohne Angriff.

Die Messungen der Pit-Tiefe ohne oxidative Entfernung des Kohlenstoffs ergaben in den Voruntersuchungen MD-I viel größere Werte als die Auswertung der Proben aus den Hauptuntersuchungen MD-II, siehe Abbildung 61. Zudem weisen die Proben mit der längsten Expositionszeit auch die größte Pit-Tiefe auf.

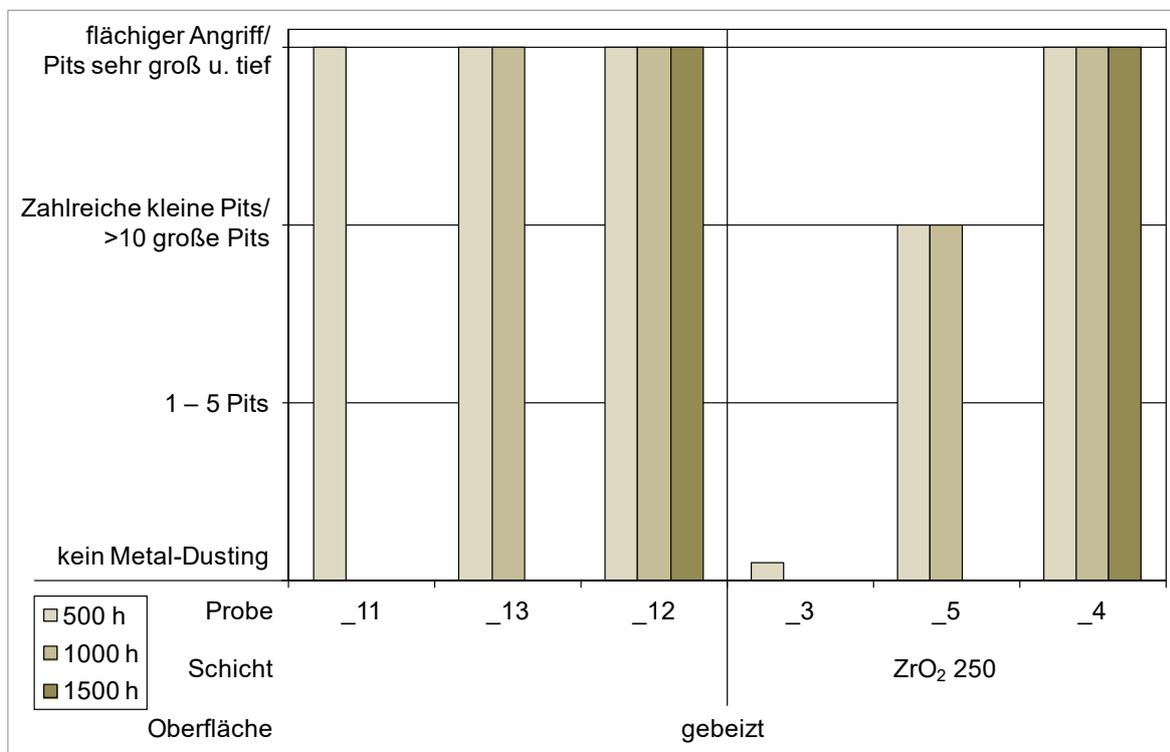
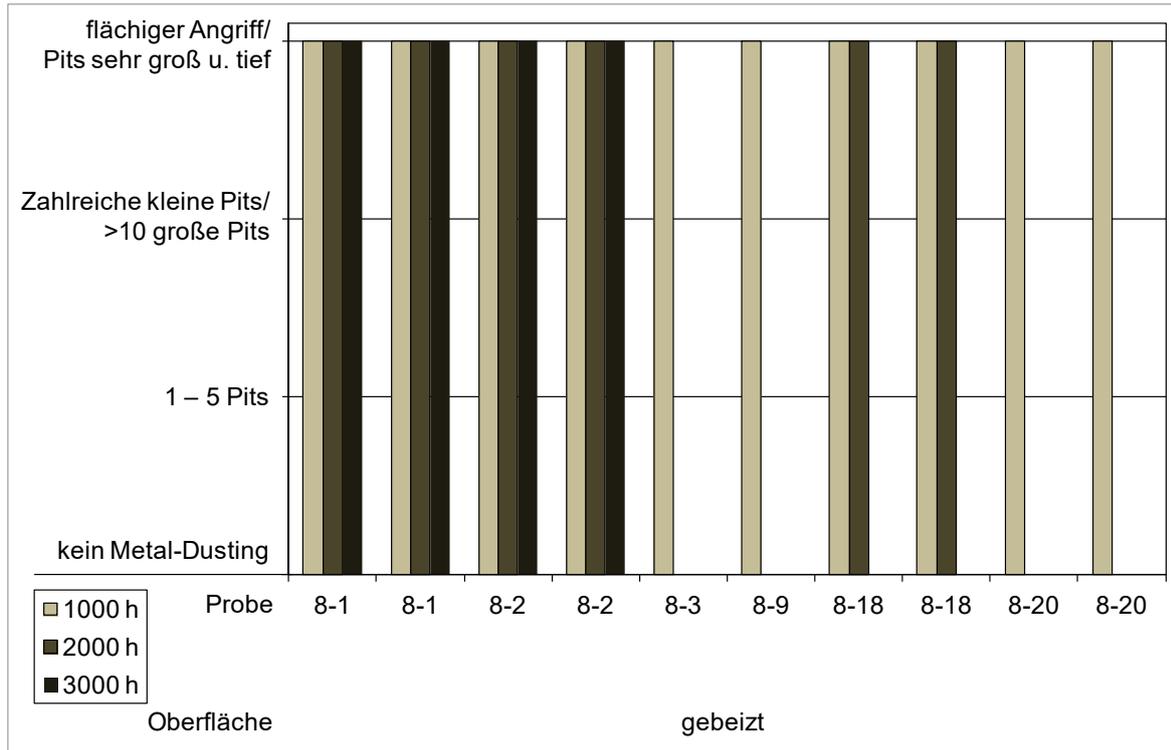


Abbildung 59: In den MD-I Versuchen beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus dem Werkstoff 2.4816

a) Korrosionsangriff der Proben mit gebeizter Oberfläche des Werkstoffes 2.4816



b) Korrosionsangriff der Proben mit verschiedenen Oberflächen des Werkstoffes 2.4851

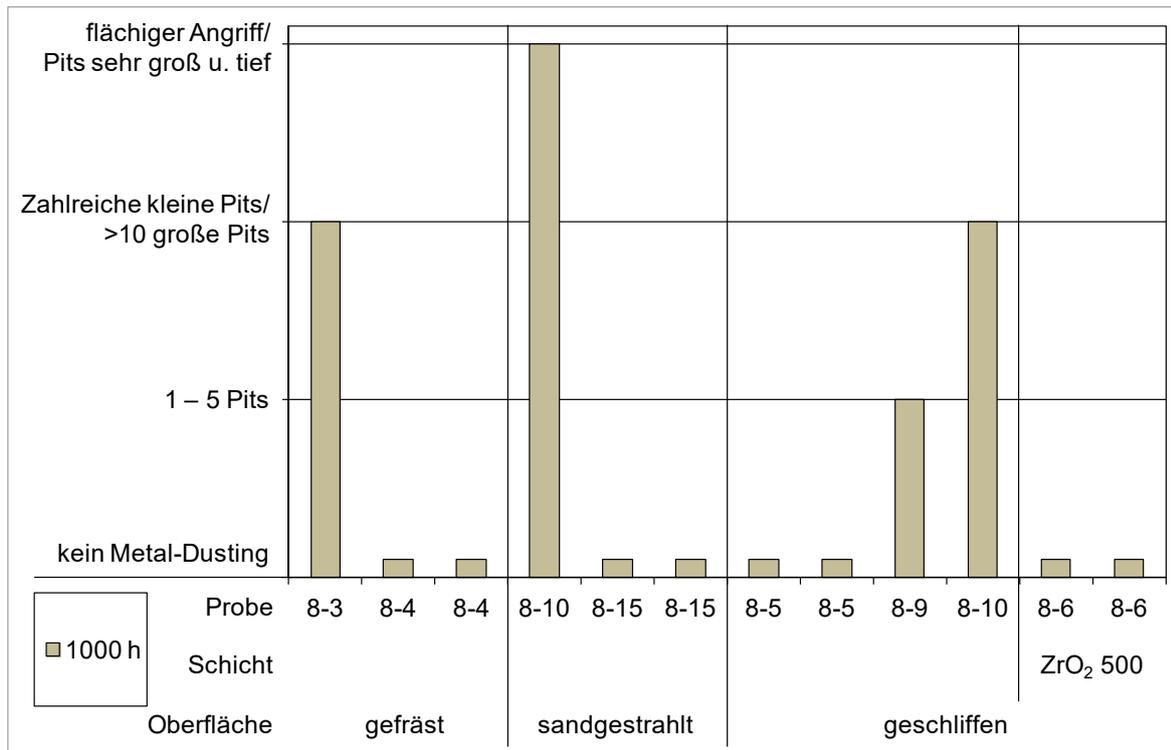


Abbildung 60: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus dem Werkstoff 2.4816.

- a) Korrosionsangriff der Proben mit gebeizter Oberfläche
- b) Korrosionsangriff der mit verschiedenen Oberflächen

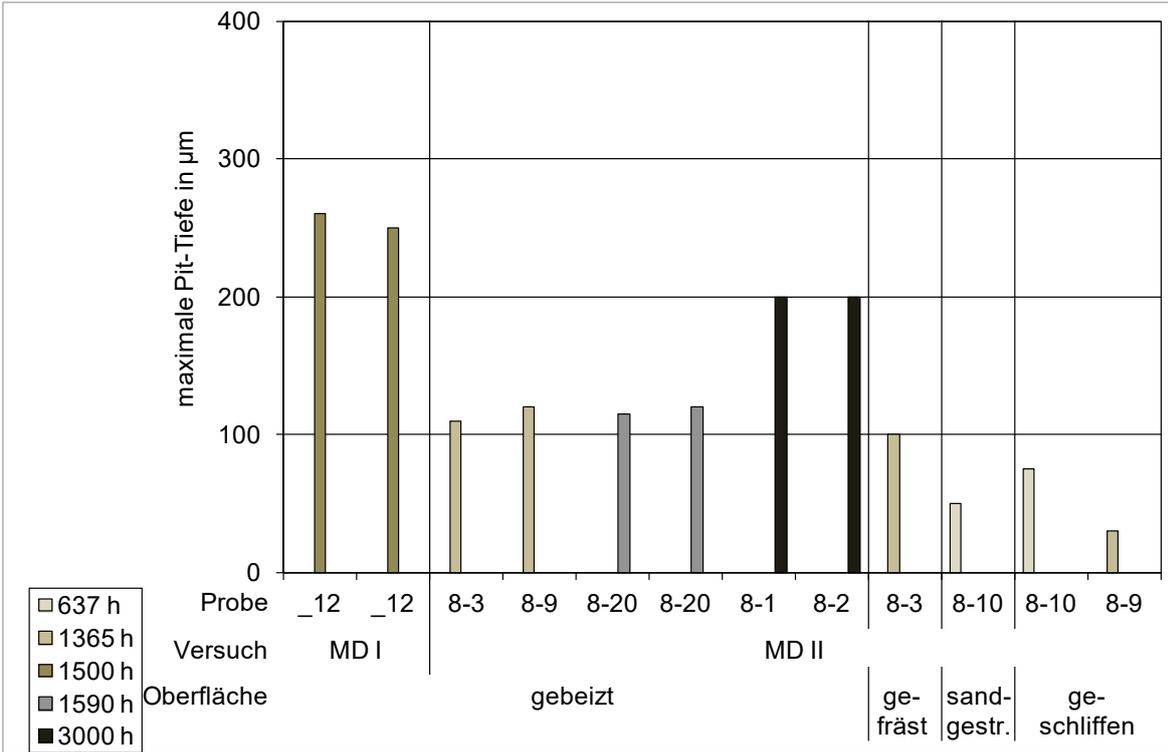


Abbildung 61: Maximale Pit-Tiefe bei den Proben mit Korrosionsangriff des Werkstoffes 2.4816

#### 4.2.6 Werkstoffe Alloy 693 und Kanthal APM

Alloy 693 und Kanthal APM hatte sich in den MD-I-Versuchen, Abbildung 62, als sehr stabil gegenüber der aufkohlenden Atomsphäre erwiesen. In den MD-II-Versuchen wurden nur unbeschichtete Proben in der Lieferausführung des Werkstoffes exponiert. In diesen Versuchen war nur eine Probe von Alloy 693 (Abbildung 63) auffällig. Bei dieser wurden nach 1000 h Exposition im Versuch C einige kleine und flache Metal-Dusting-Pits festgestellt. Die Abbildung 65 zeigt die Ergebnisse vom Werkstoff Kanthal APM, wie bereits erwähnt sind nach 3000 h keine Schädigung durch Metal-Dusting aufgetreten.

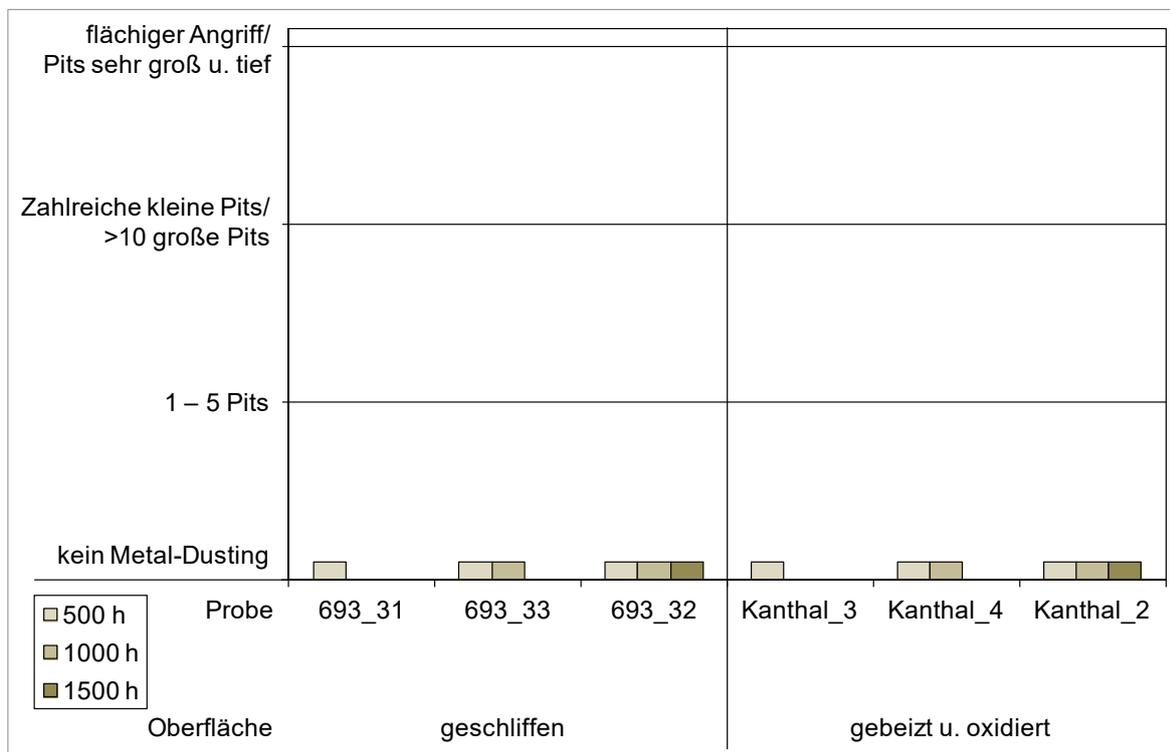


Abbildung 62: Bei den Proben aus den Werkstoffen Alloy 693 und Kanthal APM trat in MD-I kein MD-Angriff auf.

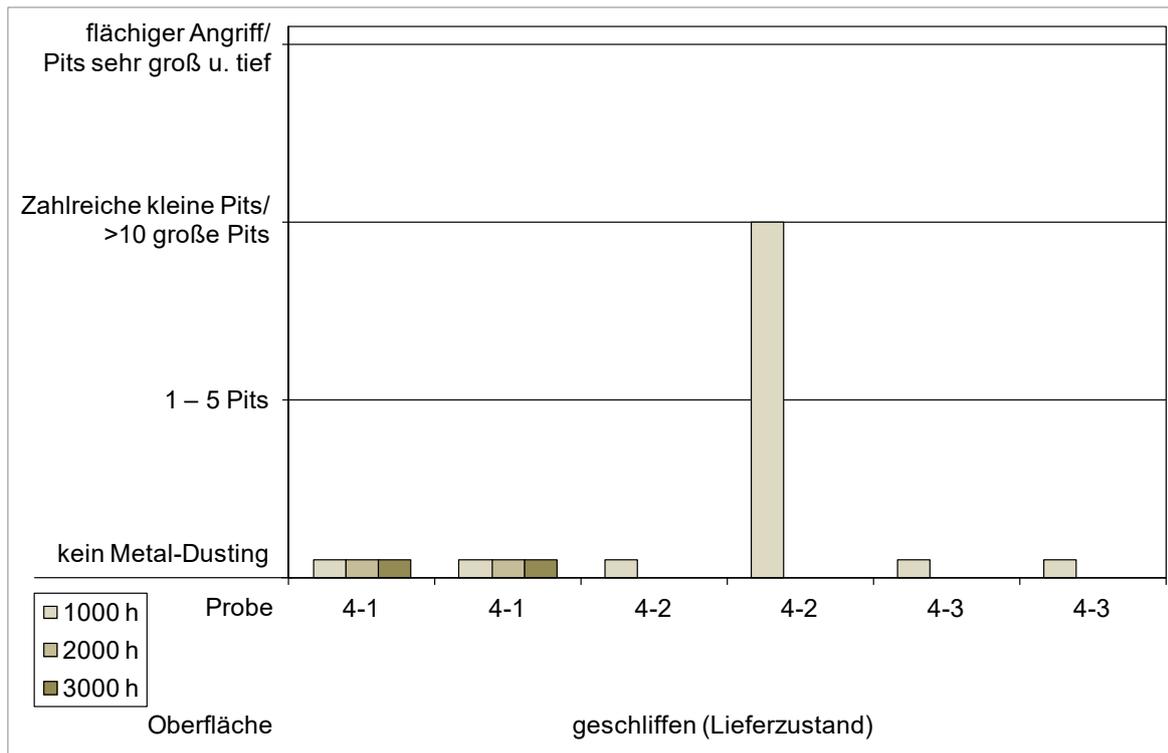


Abbildung 63: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus Alloy 693

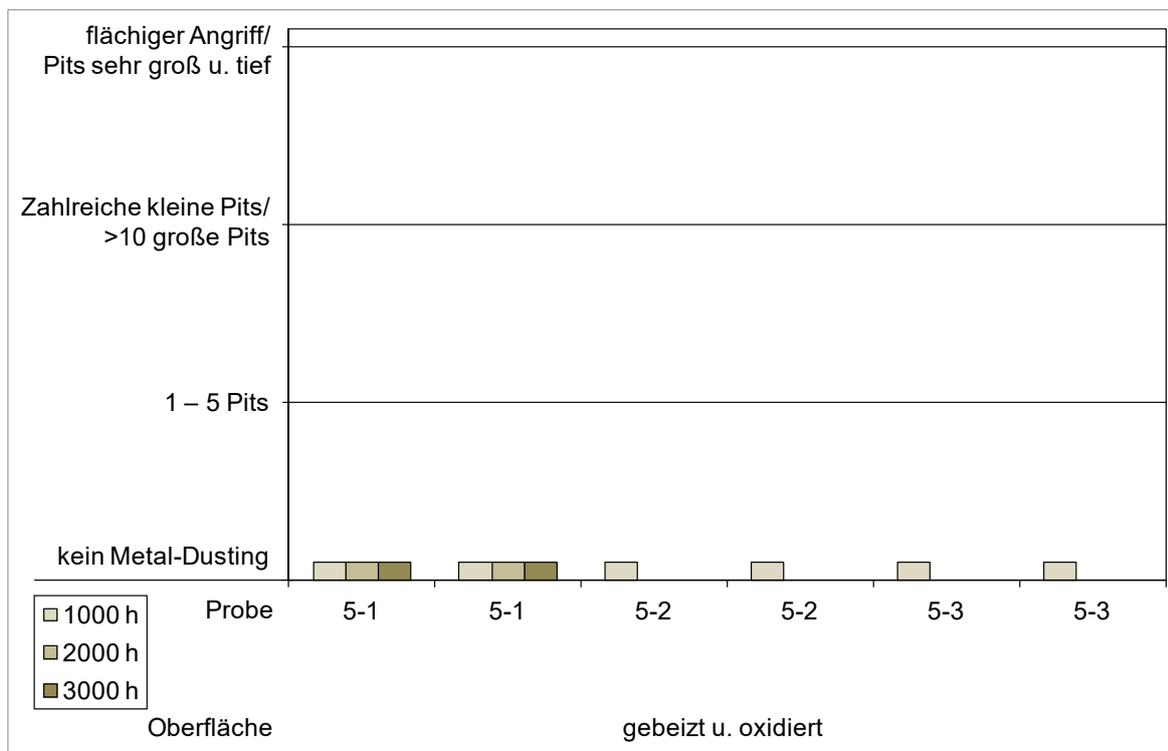


Abbildung 64: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus Kanthal APM.

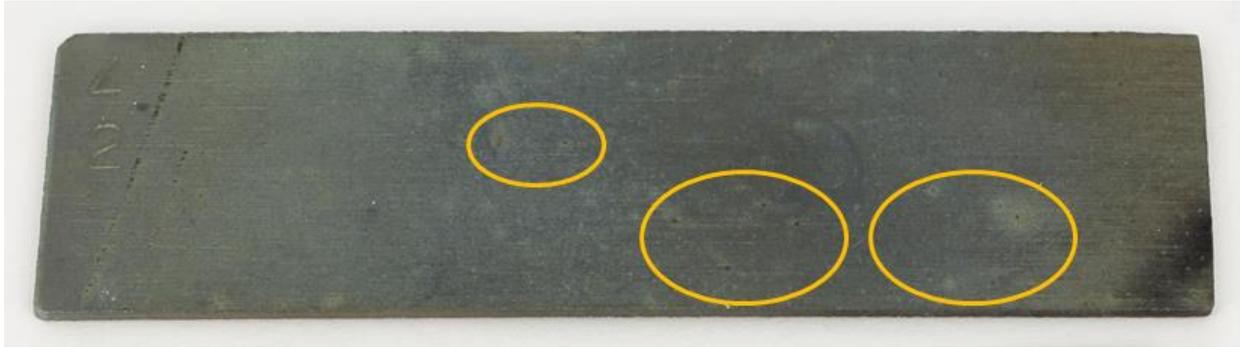


Abbildung 65: Verteilung der Pits auf Vorderseite der Probe 4-2 nach 1017 h Laufzeit im Versuch C ohne Abbrennen. Auf der linken Seite, in unmittelbarer Nähe der Schlagzahl sind Kratzer zu sehen, die schon im Ausgangszustand dokumentiert worden waren. Entlang der Kerbe ist die Verfärbung durch Kohlenstoff intensiver, dort wurden bei der mikroskopischen Untersuchung jedoch keine Pits identifiziert.

#### 4.2.7 Gusslegierungen 1.4852, 2.4879 und ET 45 micro

Einen Überblick über alle Proben und Expositionszeiten gibt die Abbildung 66. Bei den Proben der Gusslegierungen wurde nur für eine Probe von ET 45 micro eine Expositionsdauer von 3000 h erreicht. Es wurde nur bei dieser Probe auf der gefrästen Oberfläche ein Angriff festgestellt. Bei den anderen Proben trat kein Angriff auf. Bei den aus den Gussbirnen der Legierungen 2.4879 und 1.4852 entnommenen Proben wurde in einem von zwei Fällen ein Metal-Dusting-Angriff beobachtet, siehe Abbildung 67.

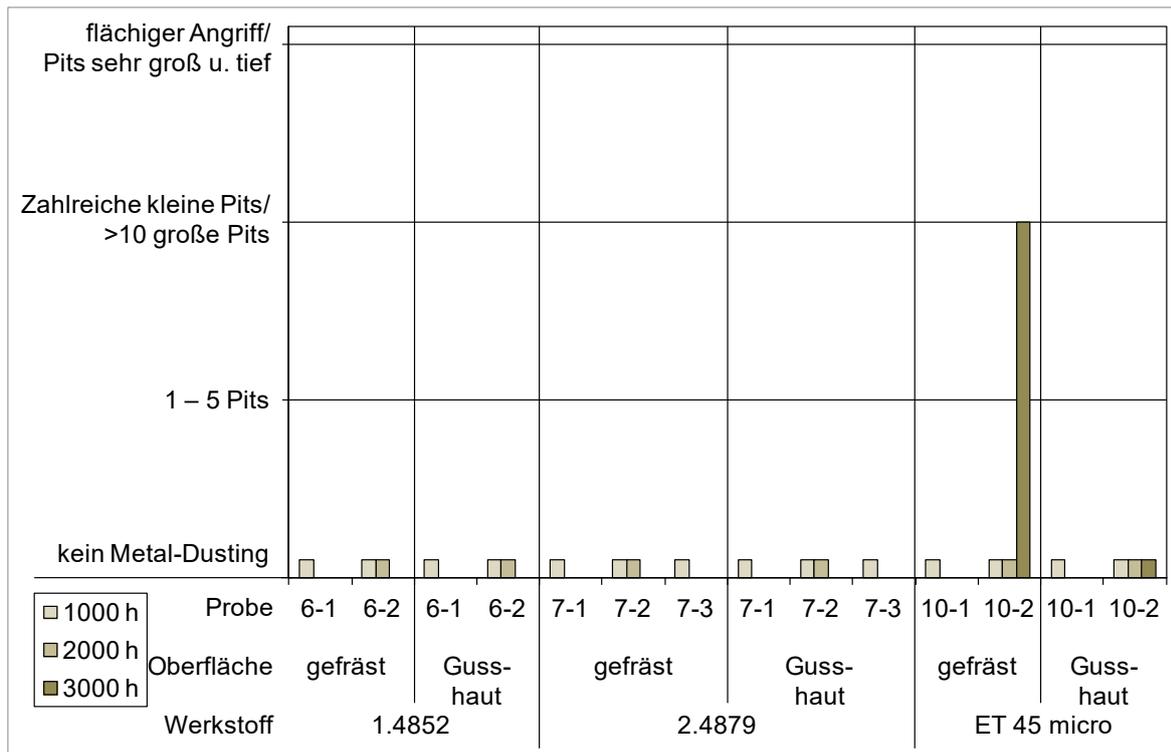


Abbildung 66: Beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus den Gusslegierungen 1.4852, 2.4879 und ET 45 micro

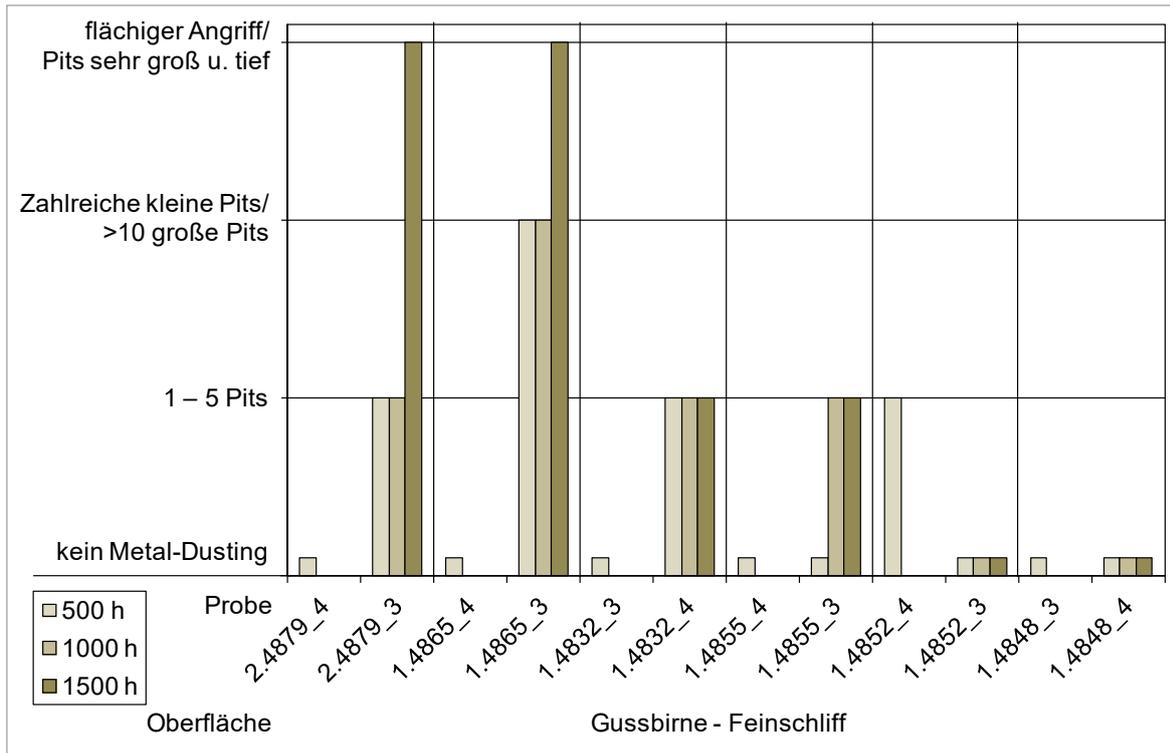


Abbildung 67: In den MD I-Versuchen beobachteter Korrosionsangriff bei den Proben aus den Gusslegierungen 1.4852, 2.4879 und weiteren Gusslegierungen

#### 4.2.8 Mikroskopische Analyse

Im Folgenden werden einige ausgewählte metallografische Untersuchungen an der Randschicht an Proben aus den Laborversuchen gezeigt. An einer Probe aus 1.4828, die 2000 h im Laborprüfstand exponiert war wurden metallografische Schliffe angefertigt und lichtmikroskopisch dokumentiert, sowie Aufnahmen der Oberfläche und Energie-dispersive Röntgenspektroskopie (EDX-Analysen) in einem Rasterelektronenmikroskop (REM) aufgenommen. In Abbildung 68 sind die Proben, die Position der Schliffentnahme und die metallografischen Schliffe gezeigt, die im REM dokumentiert wurden. Es wurde die Position untersucht, an der die Probe bei ca. 690 °C exponiert war. Nach der Flächengittermethode (Abschnitt 3.5.1) war keine Schädigung an der Probe festgestellt worden (Abbildung 44). In Abbildung 69 und Abbildung 70 sind REM-Aufnahmen der unterschiedlichen Oberflächen gezeigt. Zwischen bei beiden Abbildungen ist ein deutlicher Unterschied in der Oberflächenstruktur zu erkennen. Die kugelgestrahlten Probe (Abbildung 69) weist eine homogene Oberfläche ohne Auffälligkeiten auf. Auf der gefrästen Seite der Probe (Abbildung 70) ist auf den REM-Aufnahmen gut die Struktur, die durch das Fräsen verursacht wurde, zu erkennen. Auf Abbildung 70 b sind einige Ausbrüche zu erkennen, ob diese durch einen Korrosionsangriff während des Versuches entstanden oder bereits bei der Oberflächenbearbeitung geschehen sind, ist unklar. In der Aufnahme, die mit Hilfe von Rückstreuielektronen (BSE) (Abbildung 70 d) erzeugt wurde, ist zu erkennen, dass die Elementverteilung im Bereich der Ausbrüche unterschiedlich ist. Das Rückstreuielektronenbild liefert einen Materialkontrast, schwere Elemente erscheinen dunkler als die leichteren Elemente.

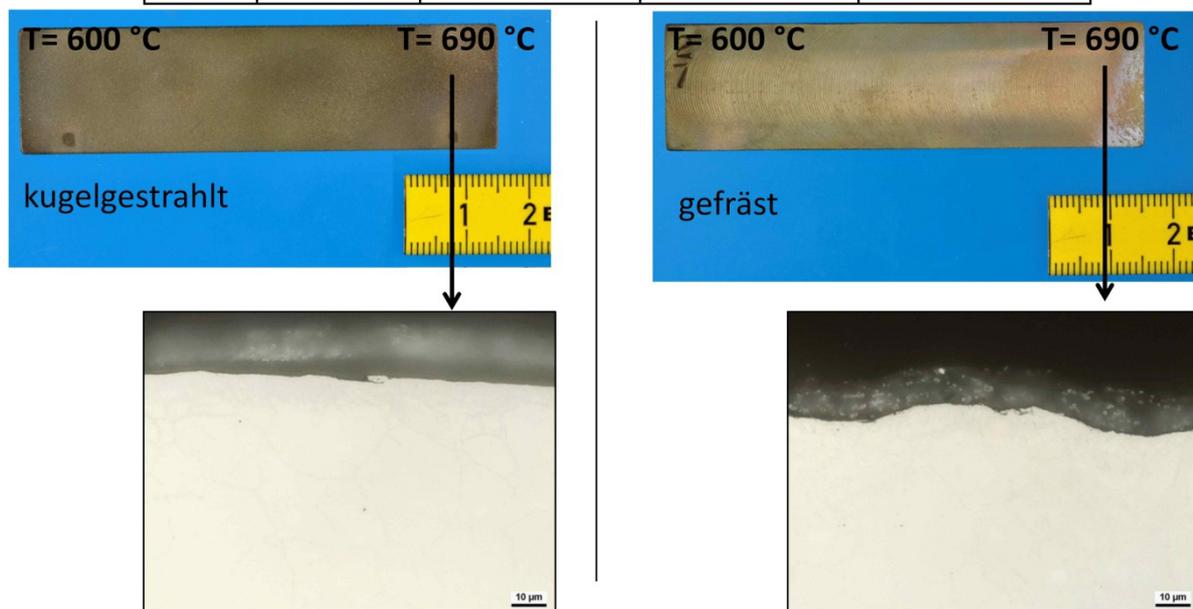


Abbildung 68: Probe aus 1.4828. Die Vorderseite wurde durch Fräsen bearbeitet, die Rückseite wurde kugelgestrahlt. Die Probe wurde 2000 h im Laborprüfstand exponiert. Darstellung der Position, an den metallografische Schliffe und die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden.

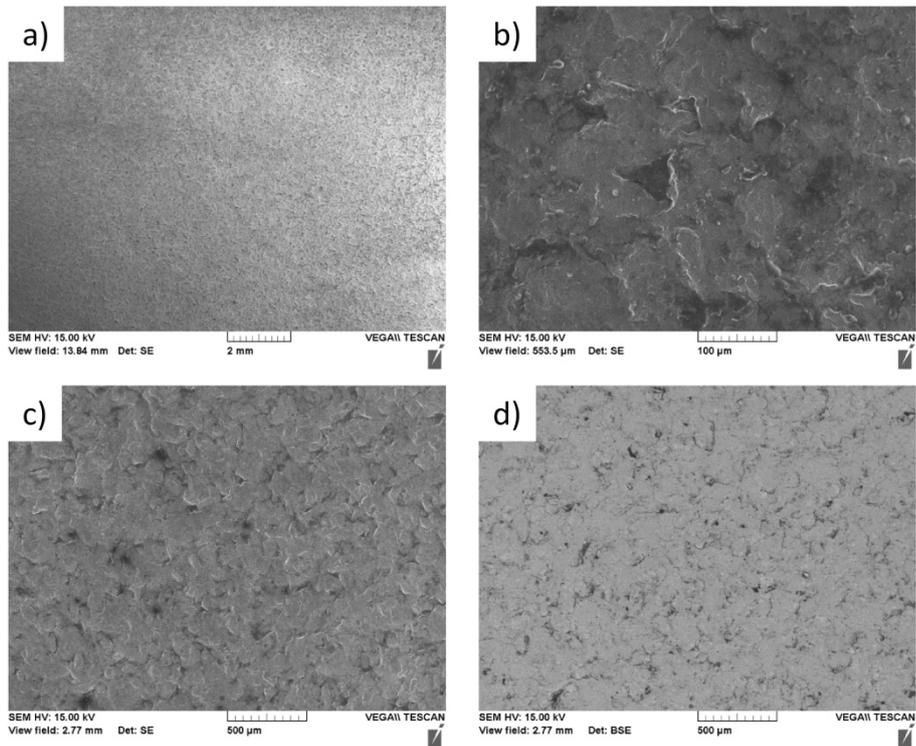


Abbildung 69: REM-Aufnahmen einer kugelstrahlten Oberfläche der Probe 2-7 aus 1.4828.  
 a-c) Aufnahme im Sekundärelektronenkontrast (SE) in unterschiedlichen Auflösungen  
 d) Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast (BSE)

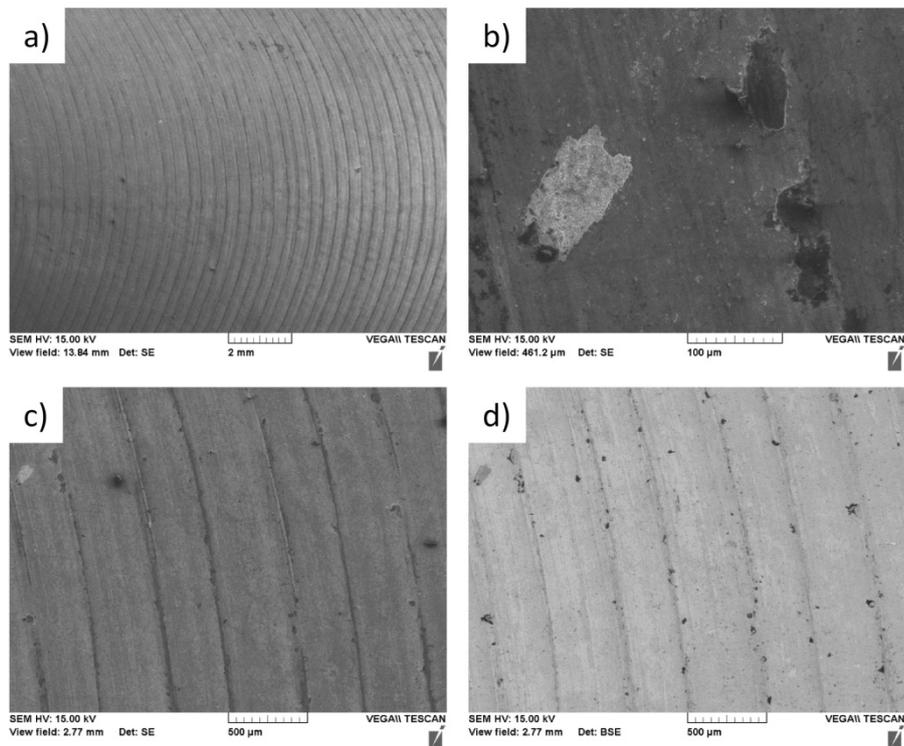


Abbildung 70: REM-Aufnahmen einer gefrästen Oberfläche der Probe 2-7 aus 1.4828.  
 a-c) Aufnahme im Sekundärelektronenkontrast (SE) in unterschiedlichen Auflösungen  
 d) Aufnahme im Rückstreuelektronenkontrast (BSE)

An ausgewählten Stellen auf der Probenoberfläche wurden EDX-Spektren aufgenommen. Diese sind in Abbildung 71 für die kugelstrahlte Oberfläche und für die gefräste Oberfläche in Abbildung 72 zu sehen. Bei der kugelgestrahlten Probe (Abbildung 69) waren keine Schädigungen zu sehen, dass bestätigt auch die Analyse durch EDX-Spektren, in denen überwiegend Chromoxid und die Basislegierung detektiert wurden. Es lässt sich darauf schließen dass sich auch nach 2000 h im Prüfstand eine schützende Chromoxidschicht vorhanden ist. Der gemessene Kohlenstoff direkt auf der Oberfläche weist darauf hin, dass dieser auf den Proben, trotz intensiver Reinigung, sich nicht komplett entfernen lässt. Bei der gefrästen Probe weist die Messung am Ausbruch der Fräskante einen sehr großen Kohlenstoffpeak auf. Dieses zusammen mit den in den REM-Bildern beobachteten Ausbrüchen weist auf eine beginnende Schädigung durch Metal-Dusting hin. Weitere Auffälligkeiten konnten dem EDX-Spektrum nicht entnommen werden. Dieses Beispiel zeigt, dass die Flächengittermethode nicht alle Schädigungen durch Metal-Dusting erkennen kann.

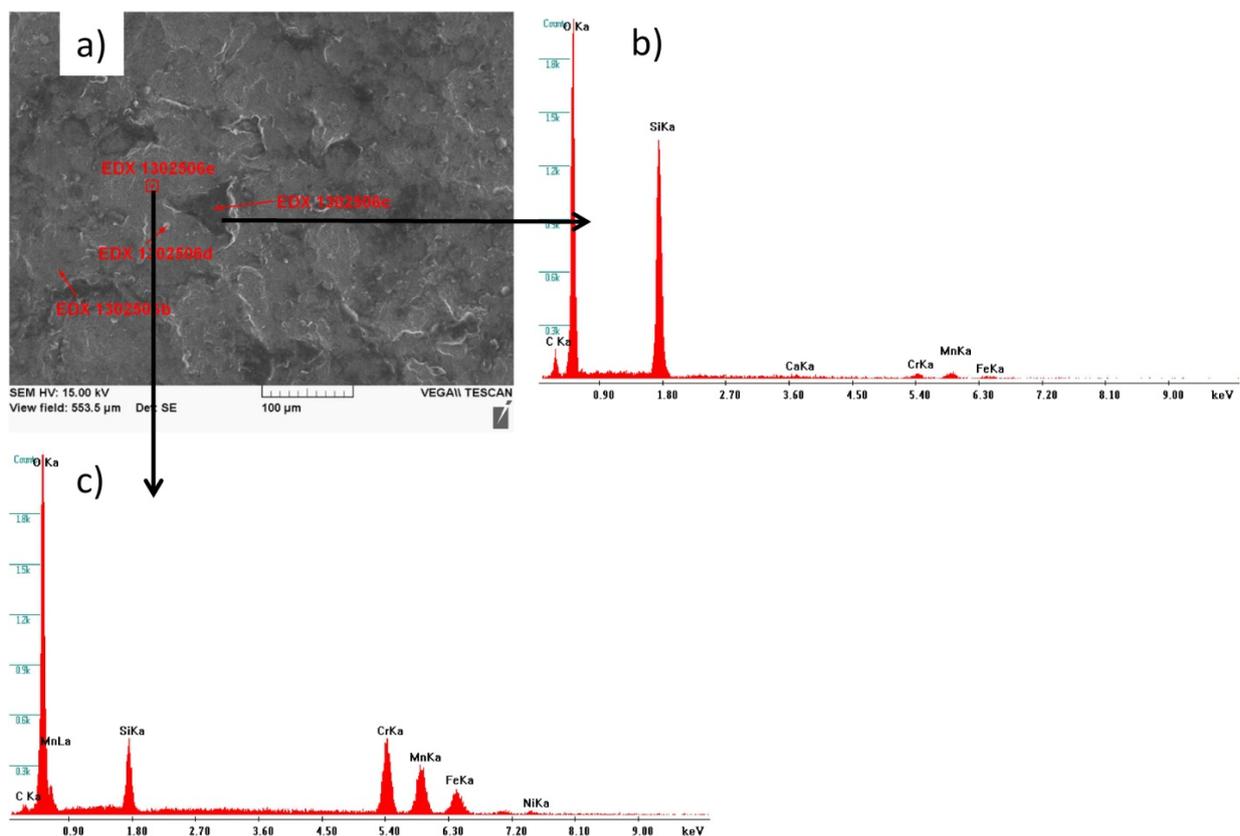


Abbildung 71: EDX-Analyse einer kugelgestrahlten Oberfläche der Probe 2-7 aus 1.4828.

- a) REM-Aufnahme im Sekundärelektronenkontrast (SE) an der die EDX Spektren aufgenommen wurden
- b) EDX Spektrum an der in a) markierten Stelle
- c) EDX Spektrum an der in a) markierten Stelle

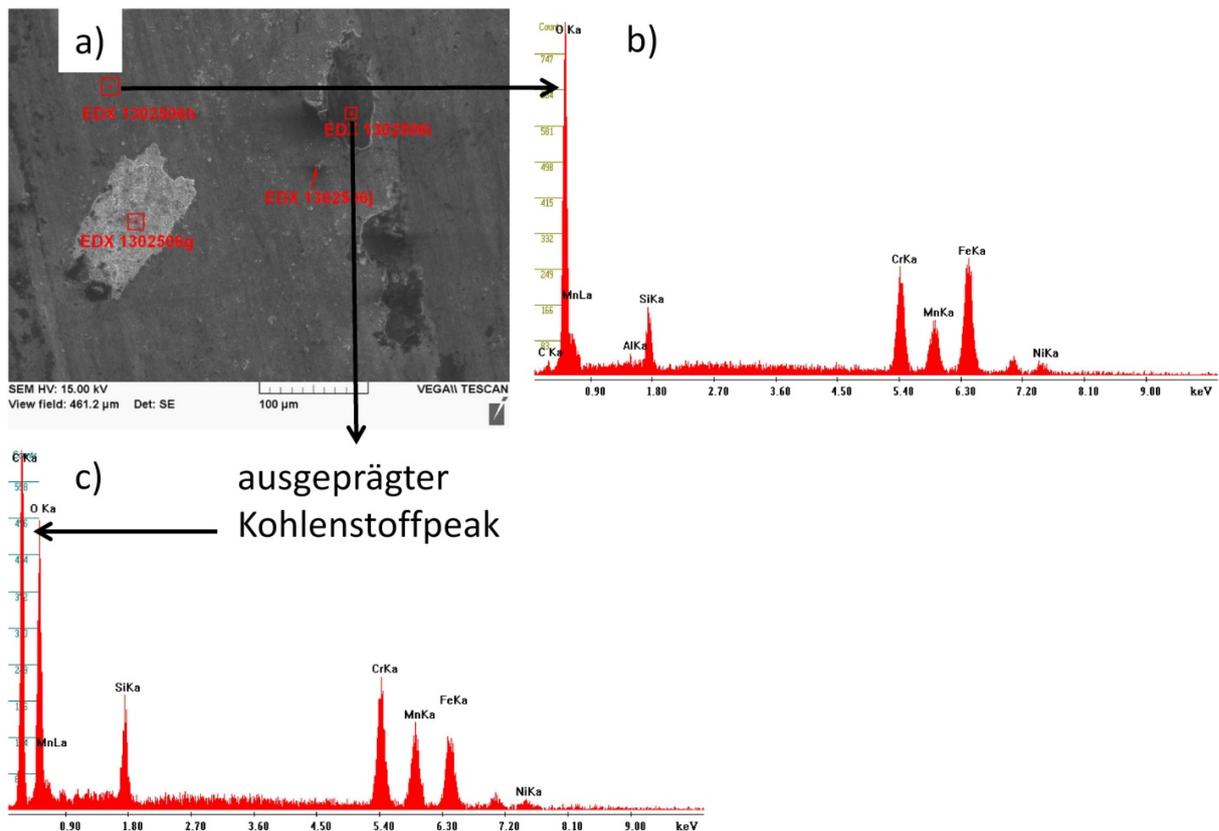


Abbildung 72: EDX-Analyse einer gefrästen Oberfläche der Probe 2-7 aus 1.4828.

- a) REM-Aufnahme im Sekundärelektronenkontrast (SE) an der die EDX Spektren aufgenommen wurden
- b) EDX Spektrum an der in a) markierten Stelle
- c) EDX Spektrum an der in a) markierten Stelle

Neben der Probe aus 1.4828 wurde mit der gleichen Vorgehensweise eine Probe aus 2.4816 untersucht. Diese Probe war zum Zeitpunkt der Untersuchung für 2234 h im Laborprüfstand exponiert. Im Gegensatz zur Probe aus 1.4828 konnten mit dem bloßen Auge die Pits, die vom Metal-Dusting erzeugt worden, erkannt werden. In Abbildung 73 sind die Position und die metallografische Schliffe gezeigt, an denen die Untersuchungen durchgeführt wurden.

Bei dieser Probe wurden im Bereich von 600 °C die Untersuchungen mit dem REM durchgeführt. Mit der Flächengittermethode (Abschnitt 3.5.1) war eine Schädigung gemäß der höchsten definierte Kategorie, „flächiger Angriff und/oder Pits sehr groß und tief“, festgestellt worden. In Abbildung 74 sind REM-Aufnahmen der Probe aus 2.4816 gezeigt. Man erkennt deutlich die Spuren des Metal-Dustings, da die Oberfläche sehr zerklüftet wirkt und noch einige Stellen der ursprünglichen Oberfläche (helle Bereiche) zu sehen sind (Abbildung 74 a- c). Dieses wird durch Bild 74 d bestätigt. In der Aufnahme die die Rückstreuelektronen erzeugt haben (BSE) erkennt man, dass die Elementverteilung sich verändert hat.

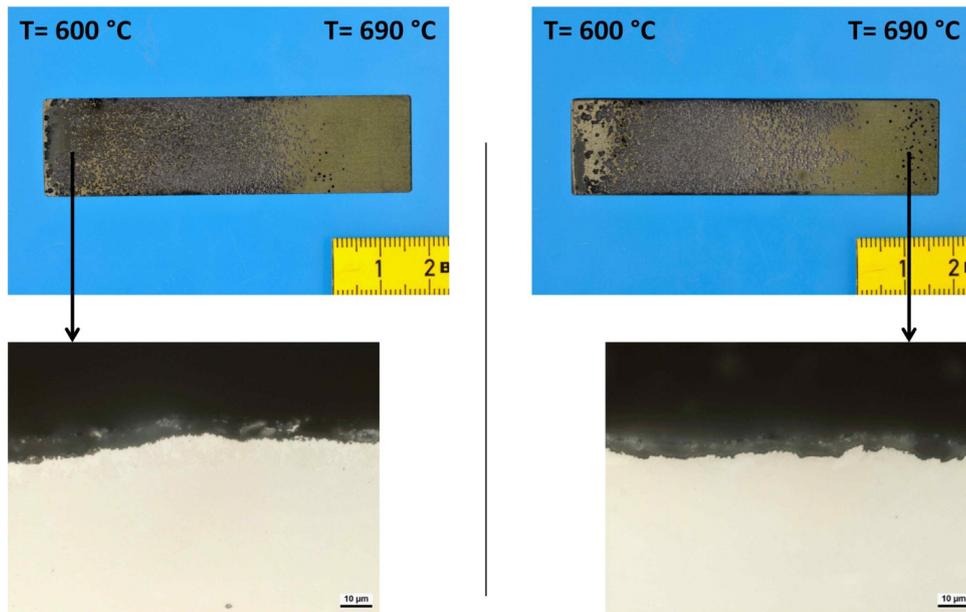


Abbildung 73: Probe aus 2.4816. Beide Oberflächen der Proben befanden sich vor dem Versuch im Auslieferungszustand (gebeizt). Die Probe wurde 22234 h im Laborprüfstand exponiert. Darstellung der Position, an den metallografische Schriffe und die Untersuchungen im Rasterelektronenmikroskop durchgeführt wurden.

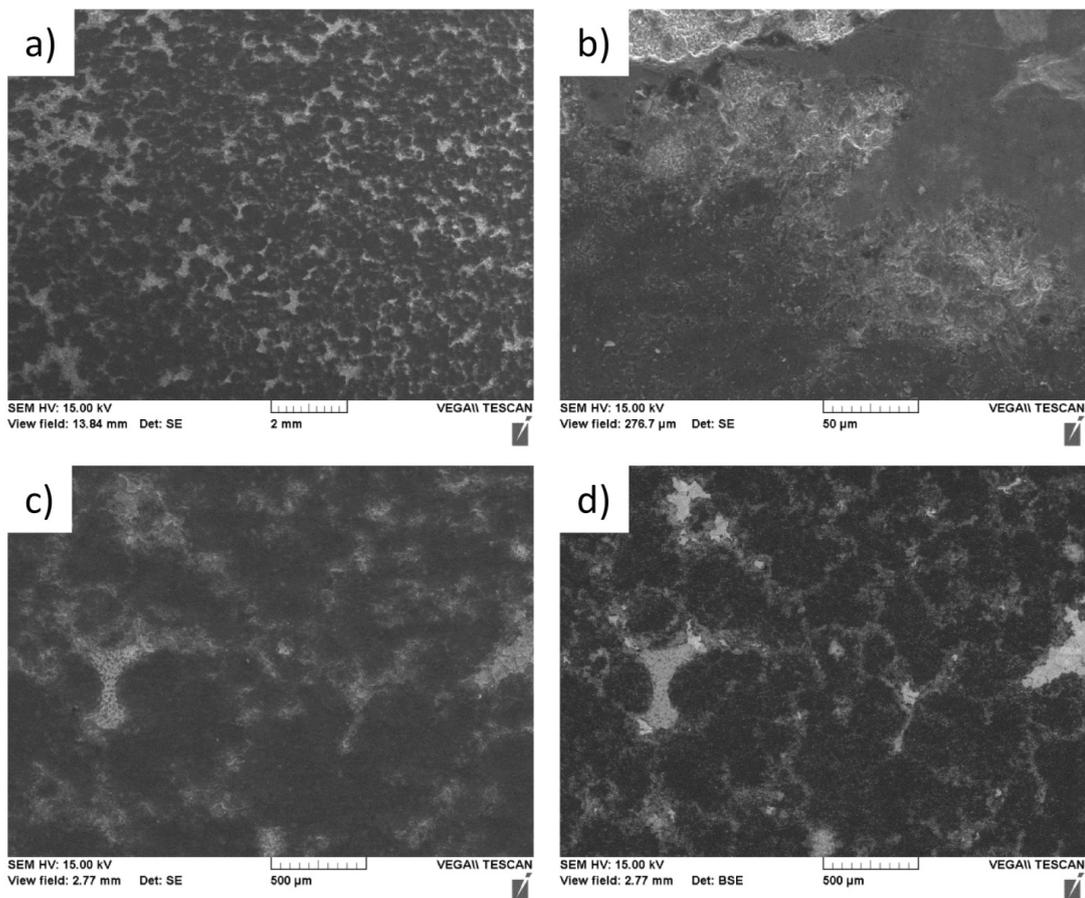


Abbildung 74: REM-Aufnahmen mit gebeizter Oberfläche der Probe aus 2.4816 im Bereich von ca. 630 °C während des Versuchs.  
a-c) Aufnahme im Sekundärelektronenkontrast (SE) in unterschiedlichen Auflösungen  
d) Aufnahme im Rückstreuелеktronenkontrast (BSE)

In Abbildung 75 sind die EDX-Analysen dargestellt. In den hellen Bereichen der ursprünglichen Oberfläche wurden überwiegend Chrom und Sauerstoff gemessen, die die Chromoxidschicht auf der Oberfläche des Werkstoffs bilden. In den dunklen Bereichen wurde zusätzlich zu den Elementen Chrom und Sauerstoff eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration detektiert. Die Chromoxidschicht ist hier vermutlich durchbrochen.

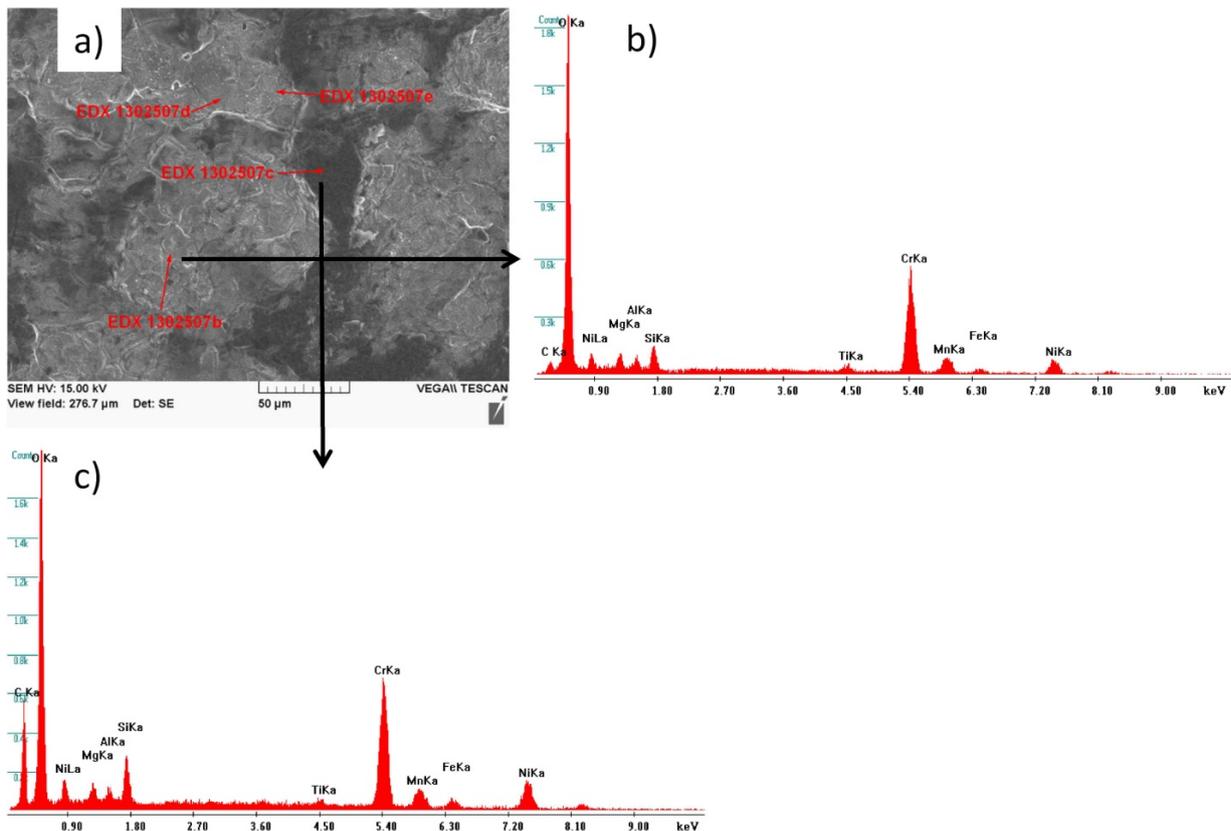


Abbildung 75: EDX-Analyse einer ursprünglich gebeizten Oberfläche der Probe aus 2.4816 im Bereich von ca. 630 °C während des Versuchs.

- a) REM-Aufnahme im Sekundärelektronenkontrast (SE) an der die EDX Spektren aufgenommen wurden
- b) EDX Spektrum an der in a) markierten Stelle
- c) EDX Spektrum an der in a) markierten Stelle

#### 4.2.9 Elementtiefenverteilung bei den Laborproben

Wie im Abschnitt 3.4.1 beschrieben wurden die Metal-Dusting-Versuche mit einem Temperaturgradienten entlang der Proben durchgeführt. Um den Einfluss der Temperatur nicht nur optisch zu untersuchen, wurden am IWT in Bremen an ausgesuchten Proben Elementtiefenverläufe mit GDOES erstellt. Die Messpositionen entlang des Temperaturgradienten sind in Abbildung 76 exemplarisch dargestellt. An einer Probe aus 2.4816 (NiCr16Fe) aus den Laborversuch A nach 3003 h wurden diese Elementtiefenverläufe gemessen. In Abbildung 78 sind die Ergebnisse dargestellt.

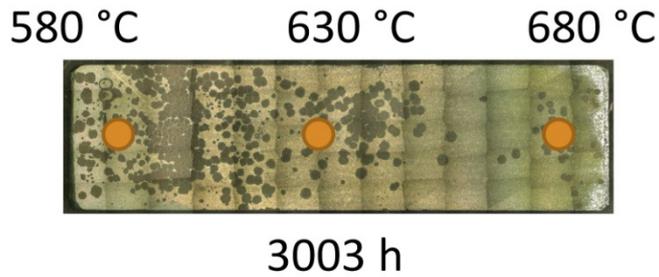


Abbildung 76: Darstellung der Messung von Elementtiefenverläufen mit GDOES

Aus den Tiefenverläufen ist zu erkennen, dass im Bereich der Probe, der im Ofen bei 680 °C gehalten wurde, die Aufkohlung des Werkstoffes am geringsten ist. Des Weiteren wurden am Werkstoff 2.4851 (NiCr23Fe) nach 3000 h im Laborversuch Elementtiefenverläufe erstellt. Dabei wurden die verschiedenen Oberflächenzustände mitberücksichtigt. Die untersuchten Proben mit den unterschiedlichen Oberflächenzuständen und den ungefähren Temperaturen während des Versuches sind in Abbildung 77 gezeigt. Die Elementtiefenverläufe sind in Abbildung 79 bis Abbildung 81 nach Elementen getrennt dargestellt.

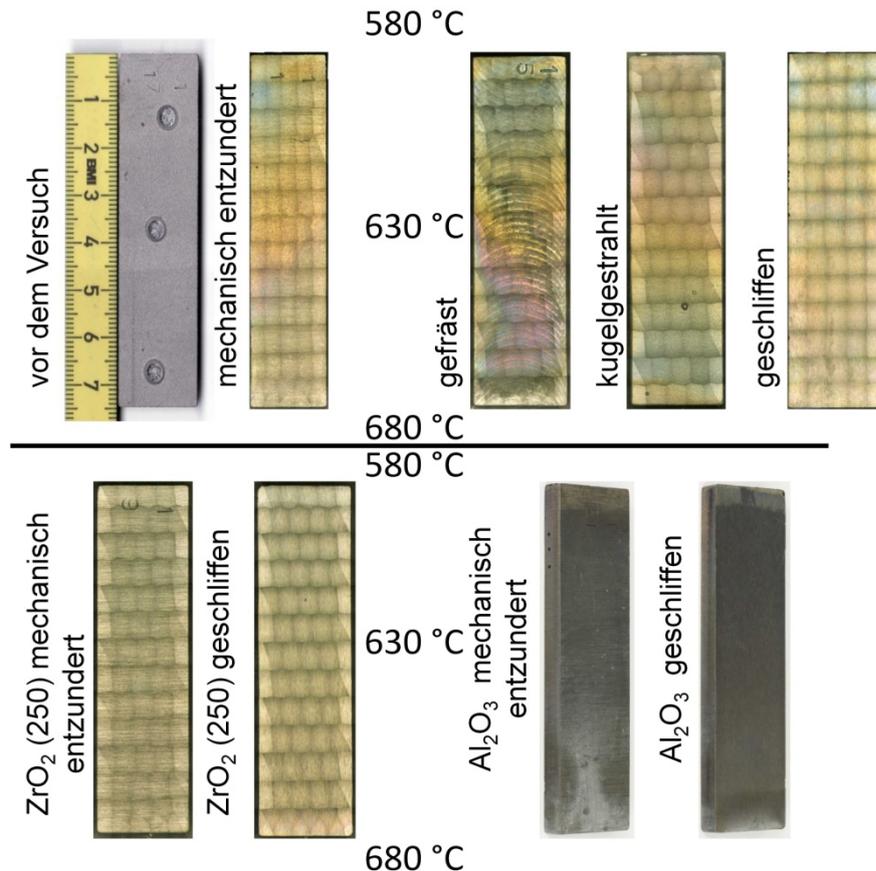


Abbildung 77: Proben aus dem Werkstoff 2.4851 (NiCr23Fe) nach 3003 h im Laborversuch A mit unterschiedlichen Oberflächenzuständen.

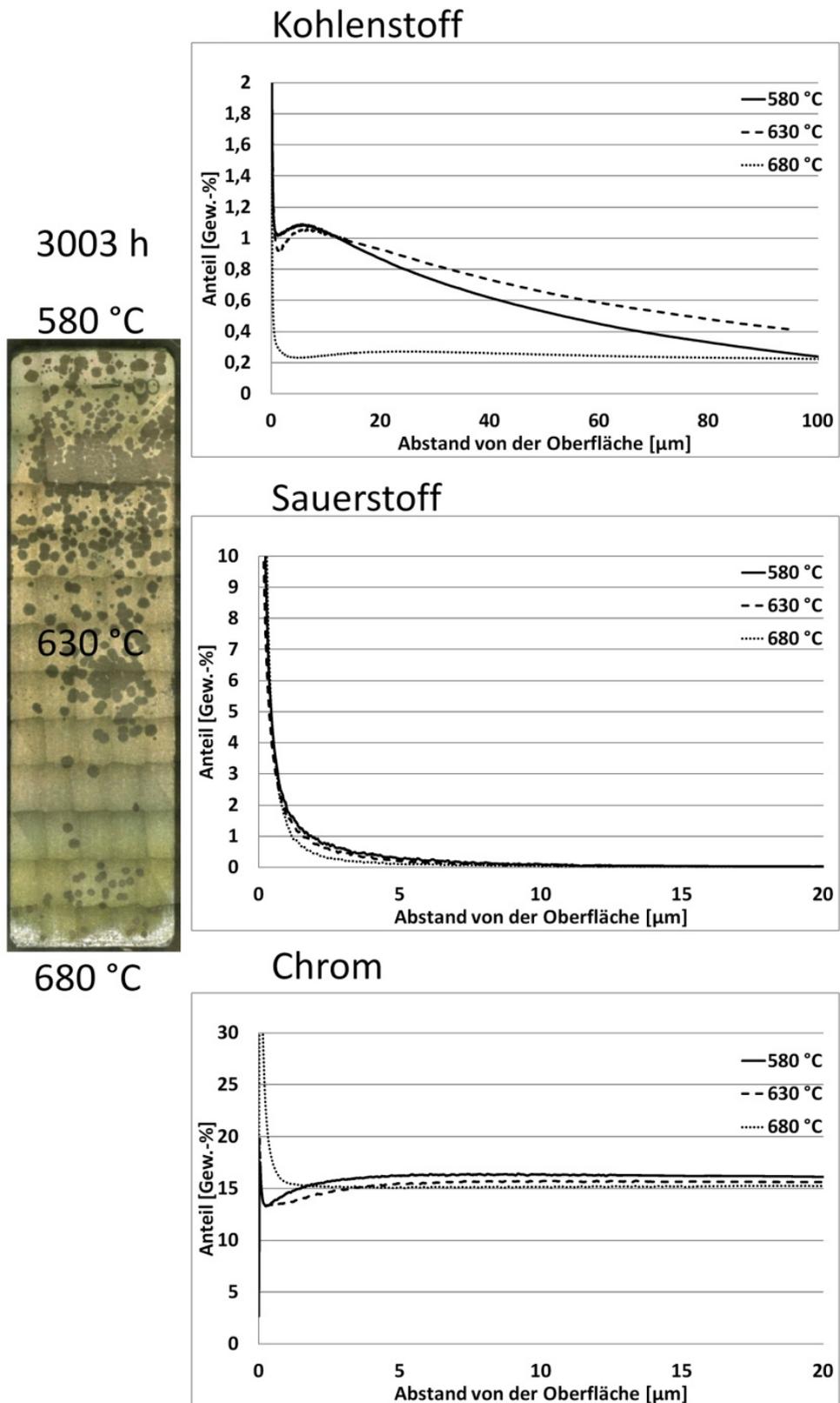
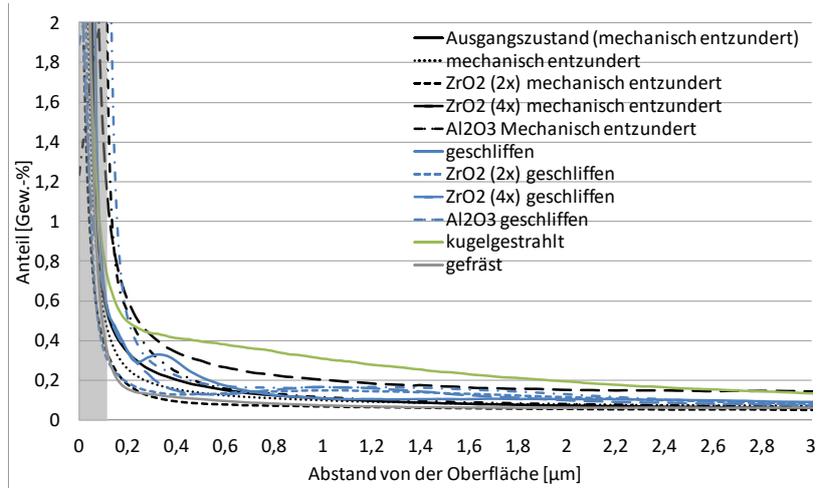
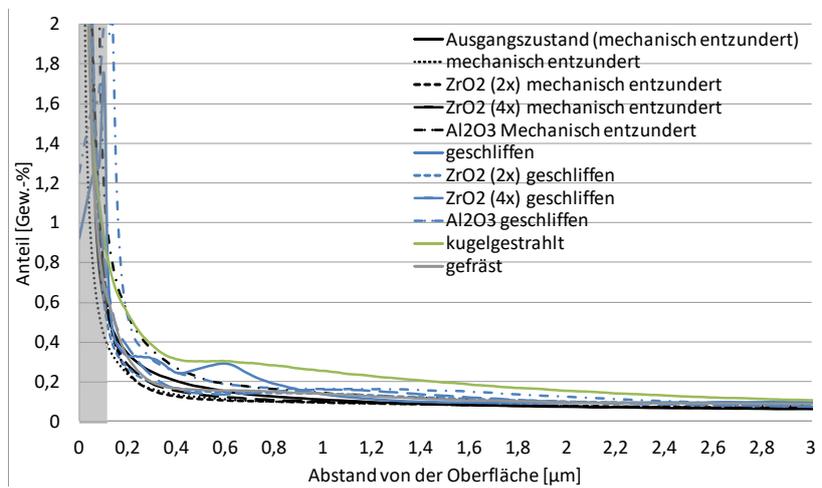


Abbildung 78: Elementtiefenverläufe für Kohlenstoff, Sauerstoff und Chrom an einer Probe aus 2.4816 nach 3003 im Laborversuch A.

### 580 °C 3003 h



### 630 °C 3003 h



### 680 °C 3003 h

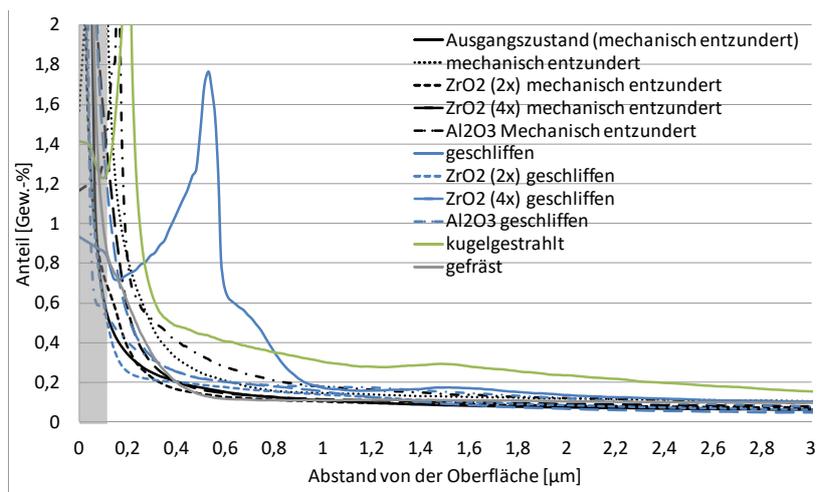
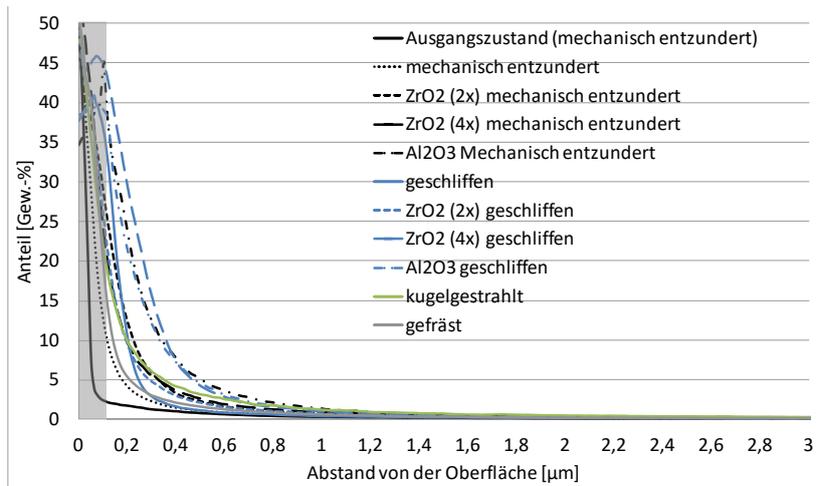
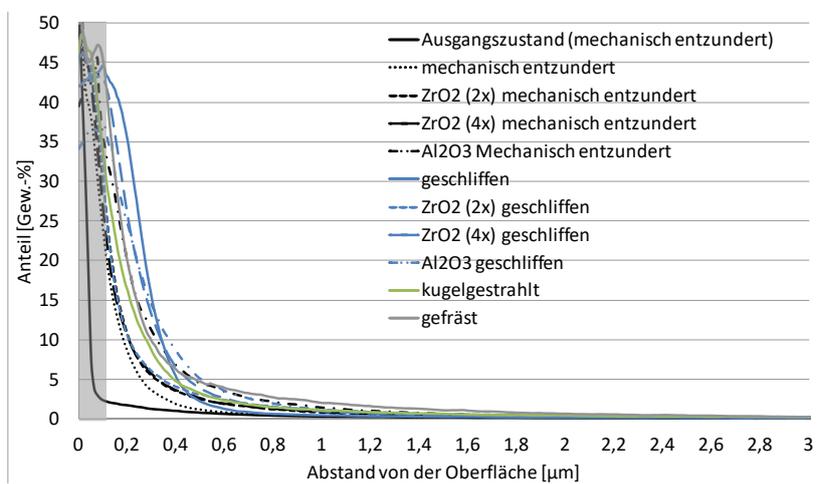


Abbildung 79: Elementtiefenverlauf von Kohlenstoff am Werkstoff 2.4851 (NiCr23Fe) nach 3003 h im Laborversuch A

### 580 °C 3003 h



### 630 °C 3003 h



### 680 °C 3003 h

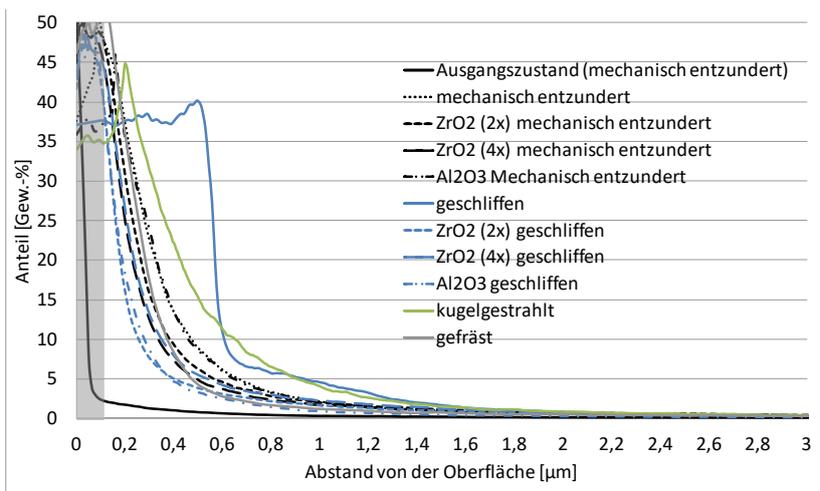
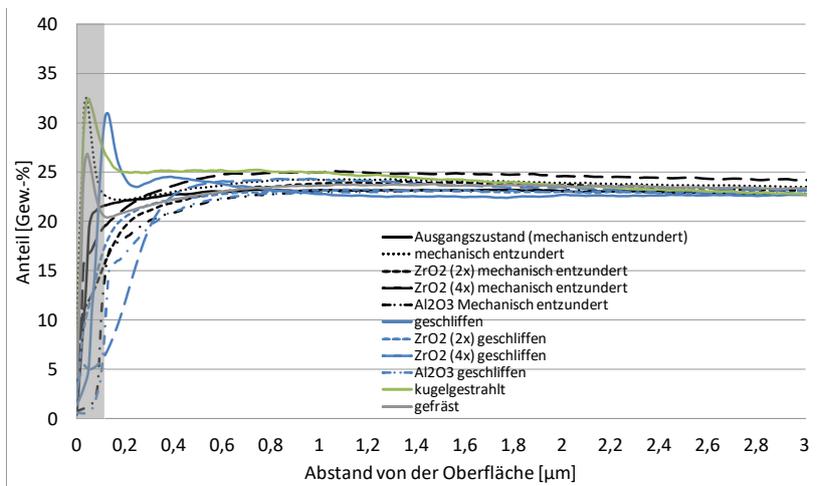
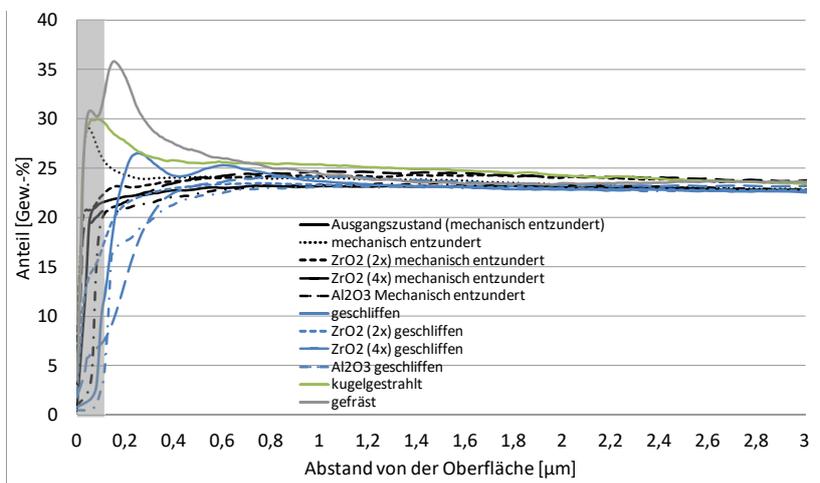


Abbildung 80: Elementtiefenverlauf von Sauerstoff am Werkstoff 2.4851 (NiCr23Fe) nach 3003 h im Laborversuch A

### 580 °C 3003 h



### 630 °C 3003 h



### 680 °C 3003 h

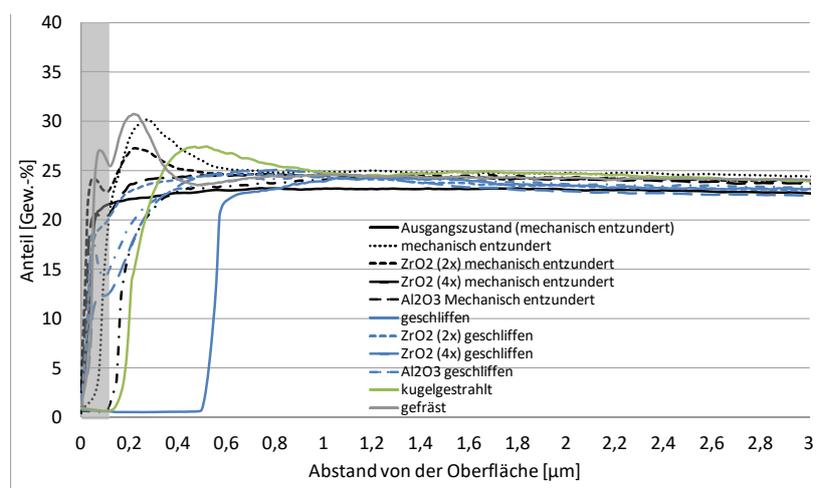


Abbildung 81: Elementtiefenverlauf von Chrom am Werkstoff 2.4851 (NiCr23Fe) nach 3003 h im Laborversuch A

Anhand der Elementtiefenverläufe beim Werkstoff 2.4851 ist zu erkennen, dass unabhängig vom Oberflächenzustand im Gegensatz zum 2.4816 bei 630 °C die Aufkohlung am geringsten ist.

#### 4.2.10 Einfluss der Sol-Gel-Beschichtung und der Oberflächenbearbeitung

Die Aufnahme von Kohlenstoff eine notwendige Voraussetzung für den Metal-Dusting Prozess. Daher wurde die Kohlenstoffaufnahme als Indikator für die zu erwartende Metal-Dusting-Schädigung der Oberfläche untersucht.

Das Diagramm in Abbildung 82 zeigt den während des Metal-Dusting-Angriffs aufgenommenen Gesamtkohlenstoffgehalt pro cm<sup>2</sup> für 10 untersuchten Werkstoffe nach 500 h Exposition im Laborofen bei 675 °C, im unbeschichteten (lila) und im beschichteten (rot) Zustand. Die Vorbehandlung vor der Beschichtung der Werkstoffproben war jeweils eine Entfettung der Oberfläche mit einem organischen Reiniger. Nach dem 500 h-Metal-Dusting-Test zeigen vier der unbeschichteten Werkstoffproben eine nennenswerte Kohlenstoffaufnahme > 50 µg/cm<sup>2</sup>. Dabei korreliert die gemessene Kohlenstoffaufnahme entsprechend der mit der Rautiefe zunehmenden Oberfläche (Abbildung 82) deutlich mit der Oberflächenrauheit Ra (gelb). Im Gegensatz dazu zeigt von den 10 Sol-Gel-beschichteten Werkstoffen nur eine einzige Probe (1.4864) eine nennenswerte Kohlenstoffaufnahme.

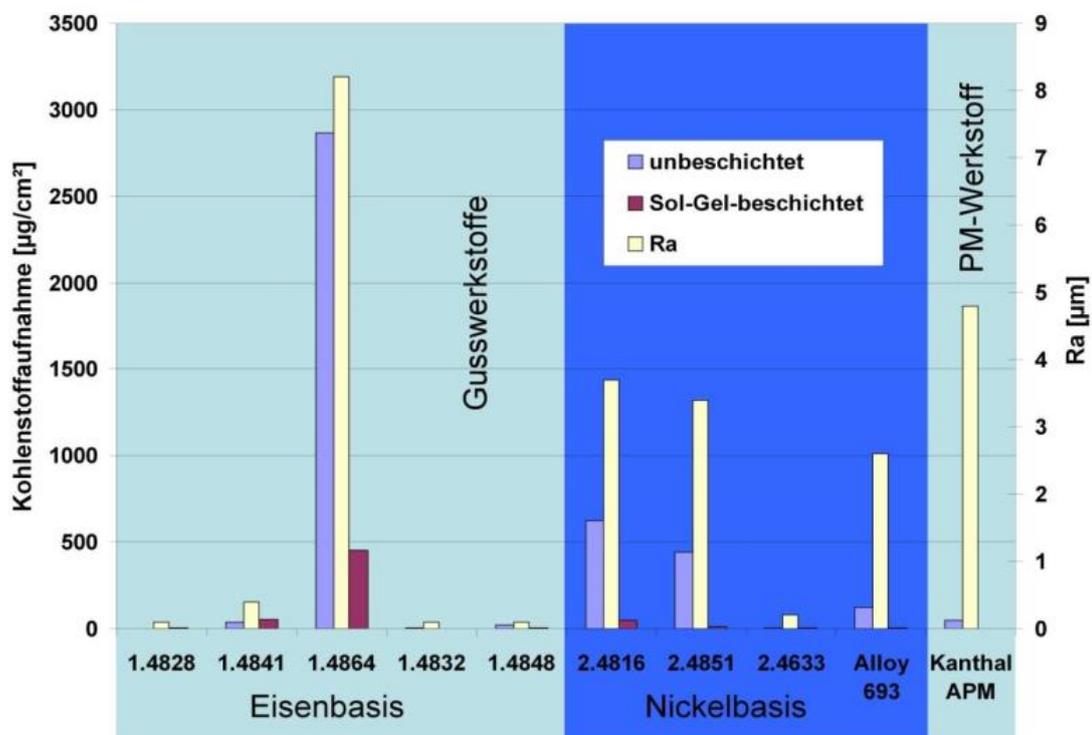


Abbildung 82: Kohlenstoffaufnahme von 10 unbeschichteten (lila) und 10 Sol-Gel-beschichteten (rot) Werkstoffproben nach 500 h unter Metal-Dusting-Bedingungen bei 675 °C

Um die Wirkung der Beschichtungen darzustellen, sind in Abbildung 83 in Balkendiagrammen die Häufigkeiten aufgetragen, mit der auf den Oberflächen der unbeschichteten und beschichteten Proben ein MD-Angriff beobachtet wurde (=Verhältnis der Anzahl der angegriffenen Oberflächen zur Gesamtzahl der Oberflächen dieser Art). Die Daten sind aufgeschlüsselt nach dem Bearbeitungszustand der Oberflächen. Dies war bei allen Proben die Lieferausführung sowie die geschliffene und nur bei 1.4841 auch die sandgestrahlte (mechanische Entfernung des Zunders) Oberfläche. Nach Art der Beschichtung wurde nicht aufgeschlüsselt, da dann die Anzahl der Daten für eine statistische Auswertung nicht ausreicht.

In die Balkendiagramme ist auch die Gesamtzahl der untersuchten Oberfläche der betreffenden Art angegeben. Ist diese Zahl kleiner als 4, so ist das Ergebnis der Auswertung mit großer Unsicherheit behaftet. Unter Berücksichtigung dieser Unsicherheit können aus der Darstellung folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- Im unbeschichteten entzünderten Zustand sind die Werkstoffe 1.4841 und 2.4851 etwa gleich beständig und der Werkstoff 1.4864 besitzt die geringste Beständigkeit. Der Werkstoff 2.4816 ist mit gebeizter Oberfläche am wenigsten beständig.
- Die Beschichtung der mechanisch entzünderten Oberfläche hatte bei den Werkstoffen 1.4828, 1.4841 und 1.4864 keine oder sogar ungünstige Auswirkung auf die Beständigkeit. Nur bei 2.4851 waren im Verhältnis weniger Oberflächen angegriffen. In den Versuchen von MD-II betrug die Häufigkeit eines Angriffs bei der  $ZrO_2$ -Schicht  $2/20=0,1$ , bei  $Al_2O_3$   $3/8=0,38$  und bei  $SiO_2$   $1/6=0,17$ .
- Das Schleifen der Oberfläche erhöhte bei allen Werkstoffen außer beim 2.4851 die Beständigkeit. Die beschichteten geschliffenen Oberflächen war bei den zwei Werkstoffen 1.4828 und 2.4851 beständiger als die entsprechenden unbeschichteten Oberflächen. Für die anderen drei Werkstoffe ist eine Aussage über die Wirkung der Beschichtung bei geschliffener Oberfläche nicht möglich.

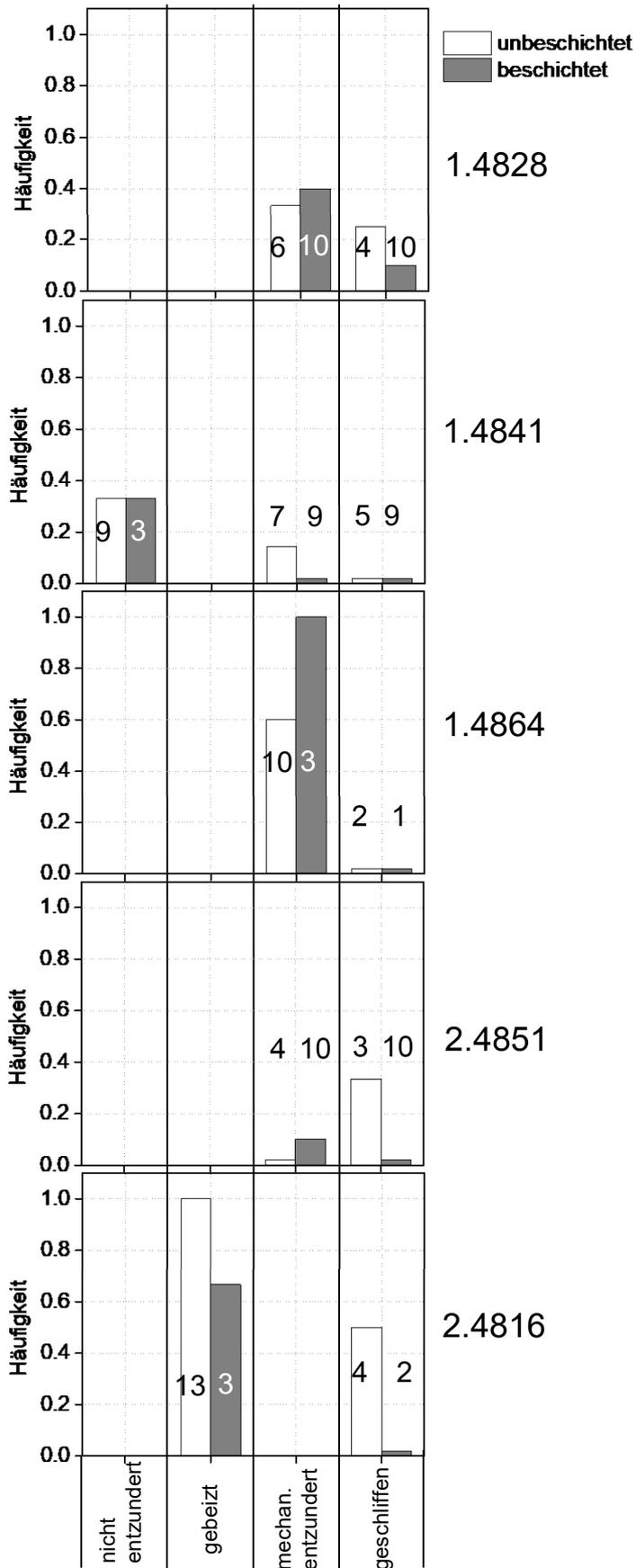


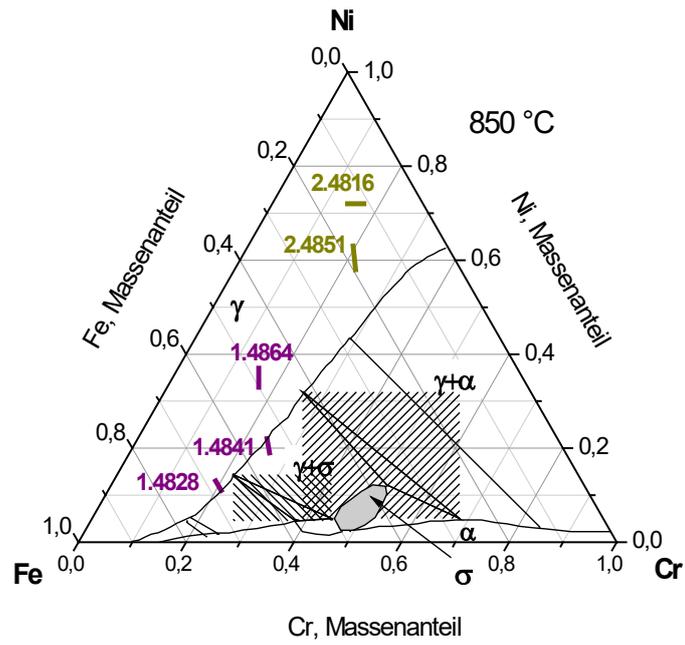
Abbildung 83: Häufigkeit eines MD-Angriffs auf den unbeschichteten und beschichteten Oberflächen mit dem gleichen Bearbeitungszustand als Verhältnis der Anzahl der angegriffenen Oberflächen zur Gesamtzahl der Oberflächen mit diesem Bearbeitungszustand. Die Gesamtzahl ist bei jedem Balken angegeben. Die Werkstoffproben wurden in der Lieferausführung: mechanisch entzundert bei 1.4828, 1.4864 und 2.4851, nicht entzundert bei 1.4841 (MD-I) und gebeizt bei 2.4816 beschichtet und alle nach dem Schleifen der Oberfläche. Die Proben des Werkstoffe 1.4841 wurden zwecks Entfernung der Zunderschicht sandgestrahlt und dann auch beschichtet. Die Ergebnisse für diese Oberflächen sind unter „mechan. entzundert“ wiedergegeben.

#### 4.2.11 Sigma-Phasen-Ausscheidung

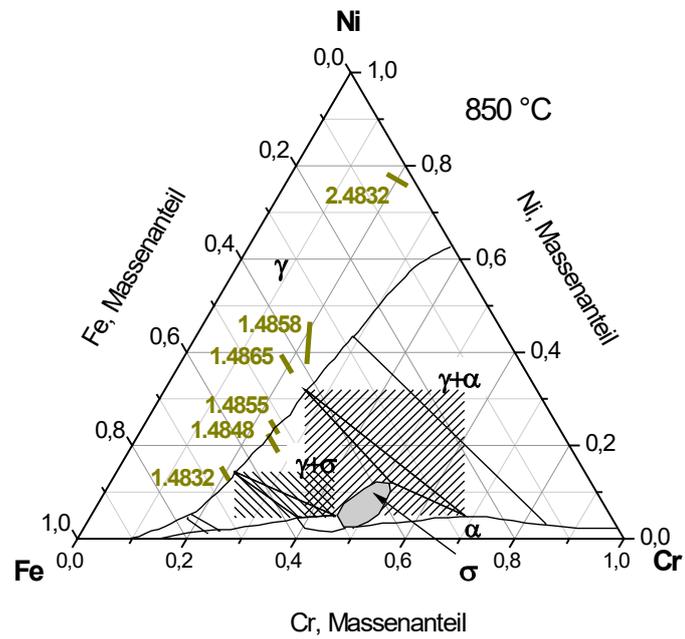
Von den in der vorliegenden Arbeit untersuchten Hochtemperaturlegierungen sind besonders die Werkstoffe 1.4841, 1.4848 und 1.4855 von einer Bildung der Sigma-Phasen-Ausscheidung und dem damit verbundenen Zähigkeitsabfall gefährdet. Diese Schlussfolgerung bezieht sich auf die Arbeiten von Morley et al. Die Abbildung 84 zeigt einen isothermen Schnitt des Dreistoffsystems Fe-Cr-Ni für 850 °C, in dem typische Ofenbauwerkstoffe entsprechend ihrem Cr- und Ni-Gehalt eingetragen sind. Legierungen mit ähnlichen Zusammensetzungen wurden unter Variation des Kohlenstoff-, Silizium- und Mangan-Gehaltes von *Morley et al.* [Morley 52] untersucht. Die Legierungen sind bei 1150 °C austenitisch ( $\gamma$ -Phase). Zwischen 925 °C und 1100 °C werden Chromkarbide ausgeschieden und bei Temperaturen unter 1000 °C auch die Sigma-Phase. Die Autoren bestimmten die Zusammensetzung der Sigma-Phase zu 42 Masse-% Chrom, 10 Masse-% Ni, 3 Masse-% Si und 35 Masse-% Fe.

Da industrielle Aufkohlungsprozesse meist im Temperaturbereich zwischen 880 °C und 950 °C erfolgt, kann für die Werkstoffe 1.4841, 1.4848 und 1.4855 ein Sigma-Phase-Volumenanteilen von einigen Prozent bei diesen Temperaturen entstehen. Die Untersuchungen von *Morley et al.* ergaben, dass bei 800 °C die Ausscheidung des Gleichgewichtsanteils der Sigma-Phase nach maximal 1000 h abgeschlossen ist.

In Abbildung 85 sind die Schlifffbilder der Werkstoffe 1.4841 nach 500 h und der Werkstoffe 1.4841, 1.4848 und 1.4855 nach 1500 h dargestellt. Die metallografischen Schlifffbilder wurden jeweils an Probenbereichen entnommen, die sich während der jeweiligen Metal-Dusting-Experimente auf einer Temperatur von ca. 800 °C befanden.



(a)



(b)

Abbildung 84: Hitzebeständige Knetlegierungen (a) und Gusslegierungen (b) des Ofenbaus im Phasendiagramm des Dreistoffsystems Fe-Ni-Cr

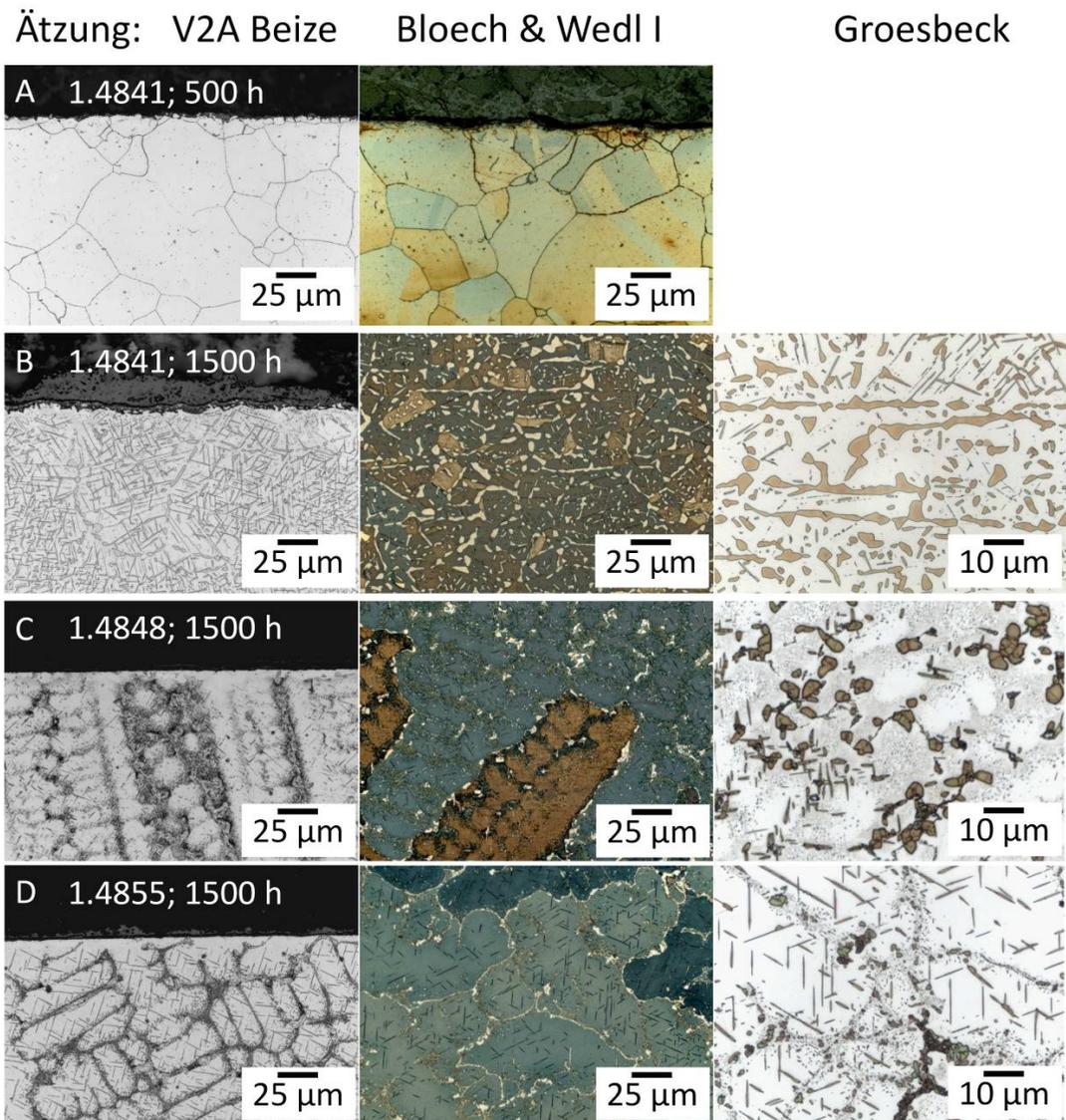


Abbildung 85: Metallografische Schiffe mit unterschiedlichen Ätzungen behandelt (V2A-Beize, Farbätzung nach Bloech und Wedl I, und nach Groesbeck). Alle hier gezeigten Proben, wurden bei ca. 800 °C im Metal-Dusting Prüfstand exponiert.

- A: Probe aus 1.4841 für 500 h exponiert
- B: Probe aus 1.4841 für 1500 h exponiert
- C: Probe aus 1.4848 für 1500 h exponiert
- D: Probe aus 1.4855 für 1500 h exponiert

Die Karbide werden am stärksten von der V2A-Beize angegriffen und erscheinen im Schliff schwarz. Bei der Farbätzung nach Bloech und Wedl I erscheinen die Sigma-Phase weiß, die Karbide weiß und der Austenit blau-braun. Bei der Ätzung nach Groesbeck werden die Sigma-Phase, die Karbide und der Delta-Ferrit angeätzt. Dabei wird die Sigma-Phase mäßig angeätzt und erscheint grünlich im Schliff, der Delta-Ferrit wird schwach angeätzt und erscheint gelblich. Beim Werkstoff 1.4841 erkennt man bereits, nach 500 h Versuchszeit belegte Korngrenzen im austenitischen Grundgefüge (Abbildung 85 A mittleres Bild). Feine Ausscheidungen sind im Korninneren ersichtlich (Abbil-

Abbildung 85 A linkes Bild). Der Randbereich der Probe welcher der aufkohlenden Atmosphäre ausgesetzt war, zeigt eine nicht ganz durchgängige dünne Oxidschicht. Nach 1500 h sind die Ausscheidungen deutlich ausgeprägter als nach 500 h, die Korngrenzen sind kaum noch zu erkennen und die Oberfläche ist bereits etwas abgetragen (Abbildung 85 B linkes Bild). Es hat sich neben dem austenitischen Gefüge Delta-Ferrit gebildet (Abbildung 85 B mittleres und rechtes Bild). Bei der Probe aus 1.4828 und 1500 h sind die Korngrenzen im Gegensatz beim 1.4841 nach 1500 h noch zu erkennen, aber diese sind deutlich mit Karbiden belegt, genauso wie das Korninnere und die Oberfläche scheint kaum oder wenig durch Metal-Dusting angegriffen (Abbildung 85 C linkes Bild). Neben dem austenitischen Grundgefüge ist auch Delta-Ferrit vorhanden (Abbildung 85 C mittleres und rechtes Bild). Die Probe aus 1.4855 ähnelt der Proben nach den Ätzungen mit V2A Beize und Bloech & Wedl I sehr. Auch hier ist die Oberfläche kaum angegriffen worden, aber die Körner und Korngrenzen sind deutlich belegt (Abbildung 85 D linkes Bild und mittleres Bild). Bei der Ätzung nach Groesbeck ätzt die Sigma-Phase stärker an als der Delta-Ferrit, sodass hier an den Korngrenzen die Sigma-Phase ausgeschieden hat (Abbildung 85 D rechtes Bild).

### 4.3 Ergebnisse Feldversuch

Der Feldversuch wurde nach 137 Tagen beendet, an allen exponierten Proben war deutlich eine Schädigung zu erkennen. Abbildung 86 zeigt die entnommenen Proben am gebogenen Befestigungsstreifen.



Abbildung 86: Befestigungsstreifen mit Proben nach dem Entnehmen aus dem Schachtofen nach 137 Tagen

In den folgenden Abschnitten wird für jeden der untersuchten Werkstoffe das beobachtete Verhalten einzeln beschrieben.

#### 4.3.1 Werkstoff 1.4828

Bei den Proben des Werkstoffs handelte es sich um 5 mm dicke mechanisch entzündete Bleche. Vor dem Exponieren wurde eine Probe geschliffen, eine Probe gestrahlt und eine geschliffene Probe mit  $ZrO_2$ -beschichtet. Im Folgenden werden die Makroaufnahmen der Proben aus 1.4828 gezeigt, siehe Abbildung 87.

Für die metallografischen Schliffe wurde der Bereich zwischen geringstem und stärkstem Abtrag betrachtet. Die Schliffe für den Werkstoff 1.4828 sind in Abbildung 88 bis Abbildung 95 gezeigt. Die Ätzungen wurden mit einer V2A-Beize durchgeführt.

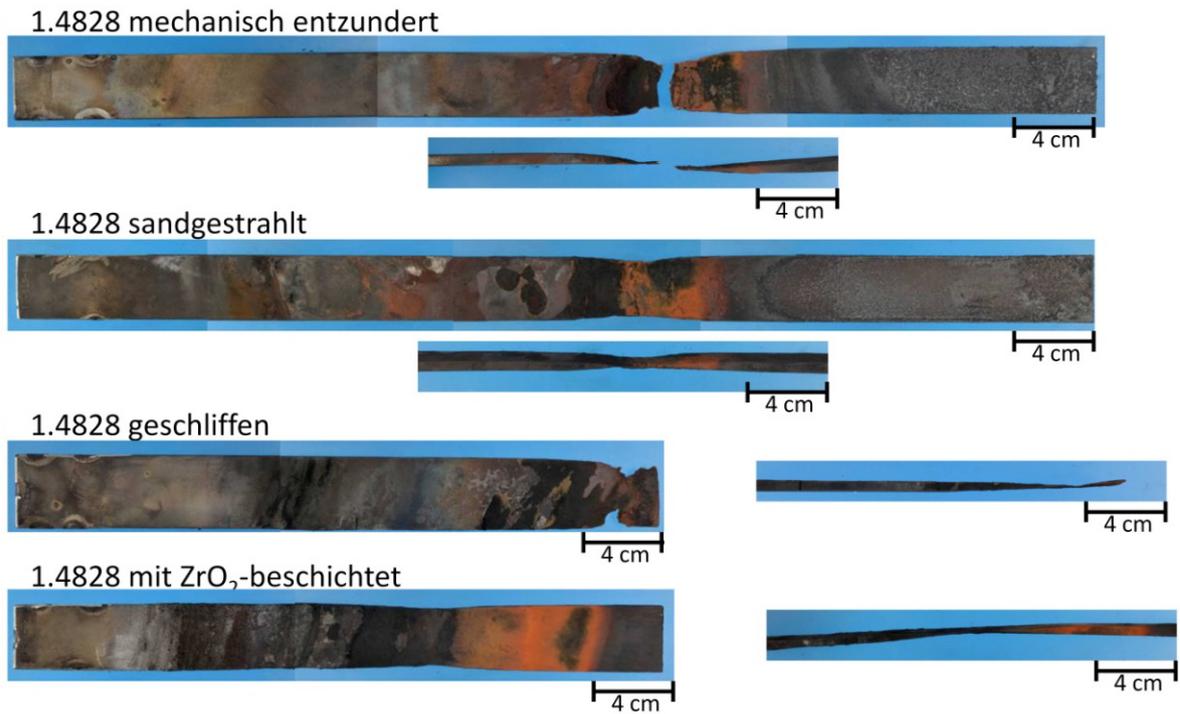


Abbildung 87: Makroaufnahmen der Proben aus dem Feldversuch nach 137 Tagen, Werkstoff 1.4828 mit Ansicht von oben und von der Seite

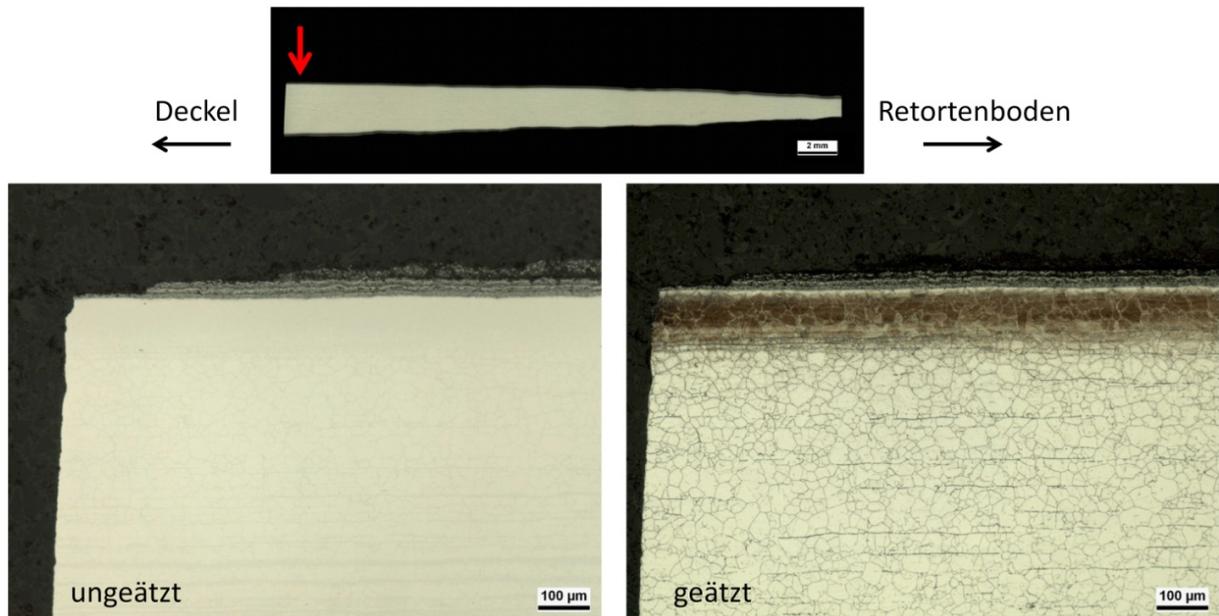


Abbildung 88: Werkstoff 1.4828 mit geschliffener Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

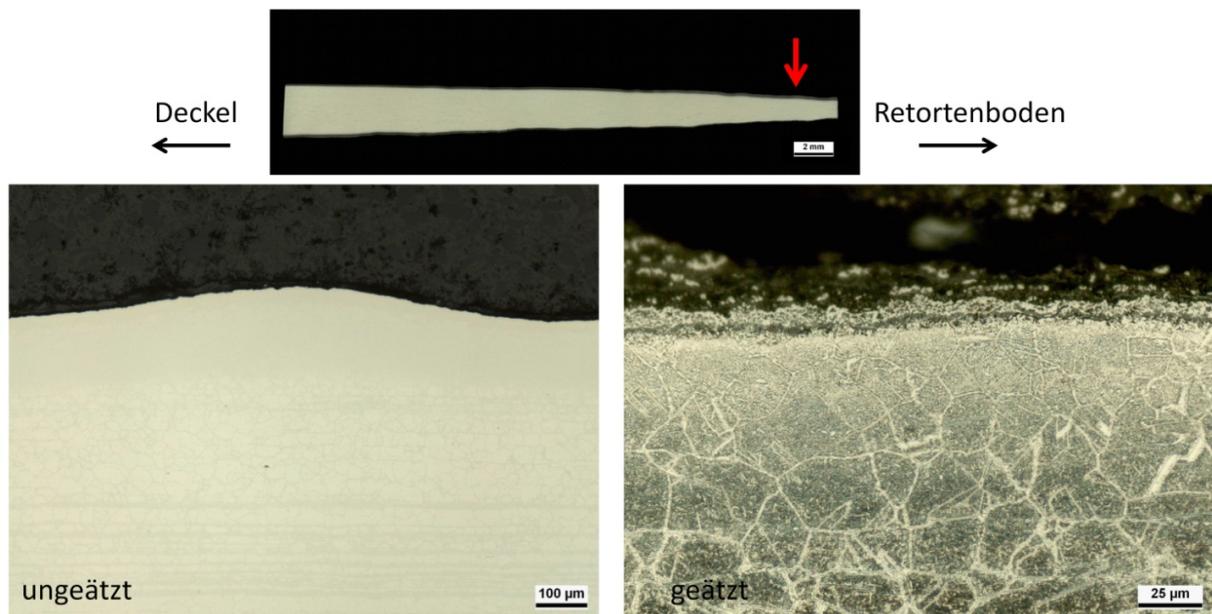


Abbildung 89: Werkstoff 1.4828 mit geschliffener Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

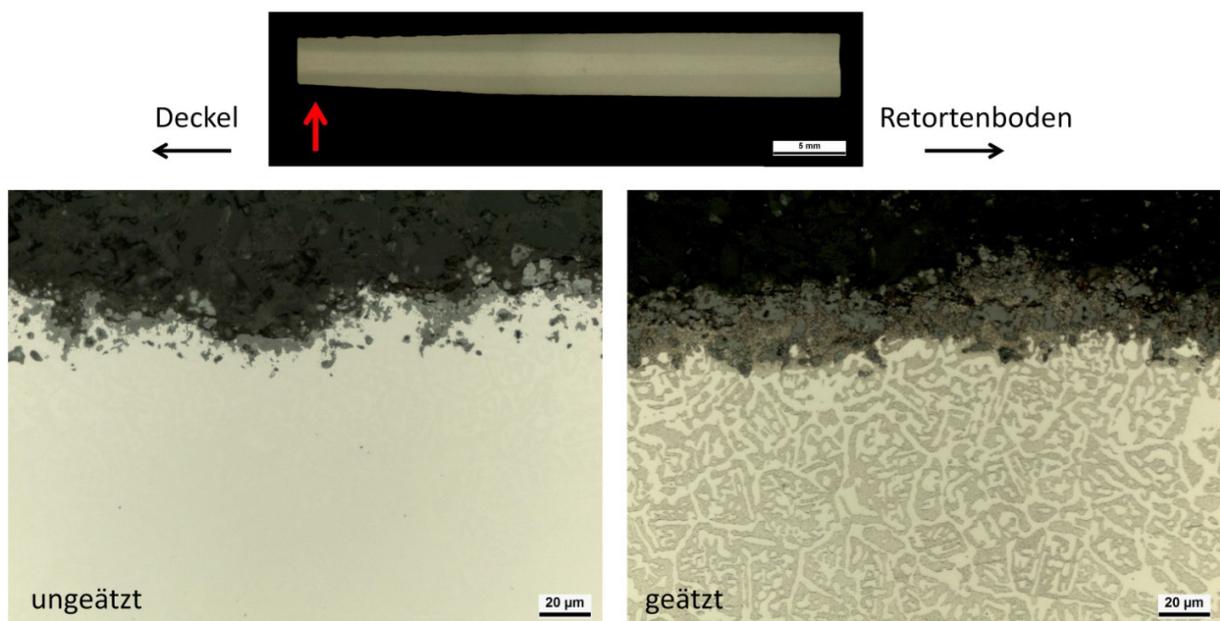


Abbildung 90: Werkstoff 1.4828 mit mechanisch entzunderter Oberfläche (Lieferausführung) nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

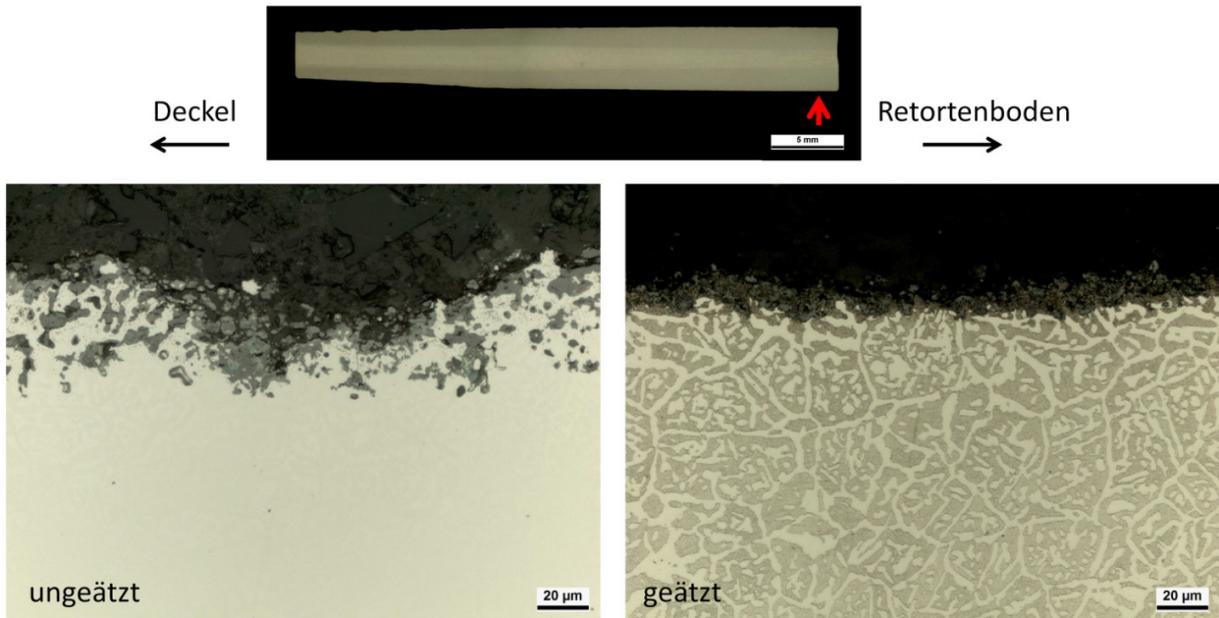


Abbildung 91: Werkstoff 1.4828 mit mechanisch entzunderter Oberfläche (Lieferausführung) nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

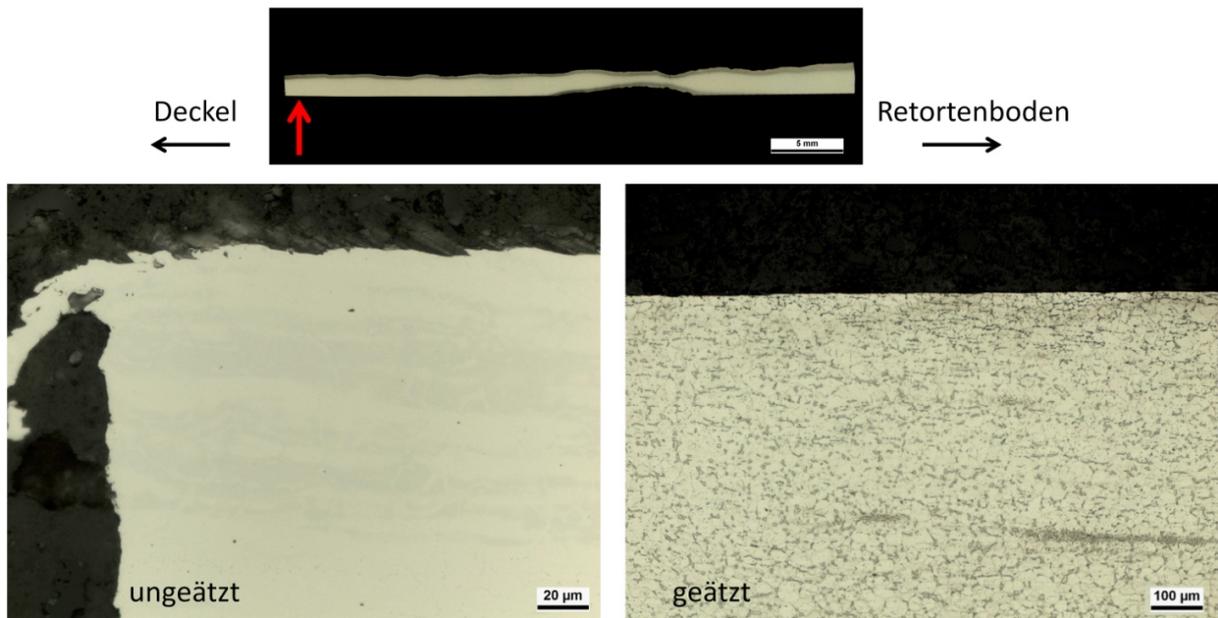


Abbildung 92: Werkstoff 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

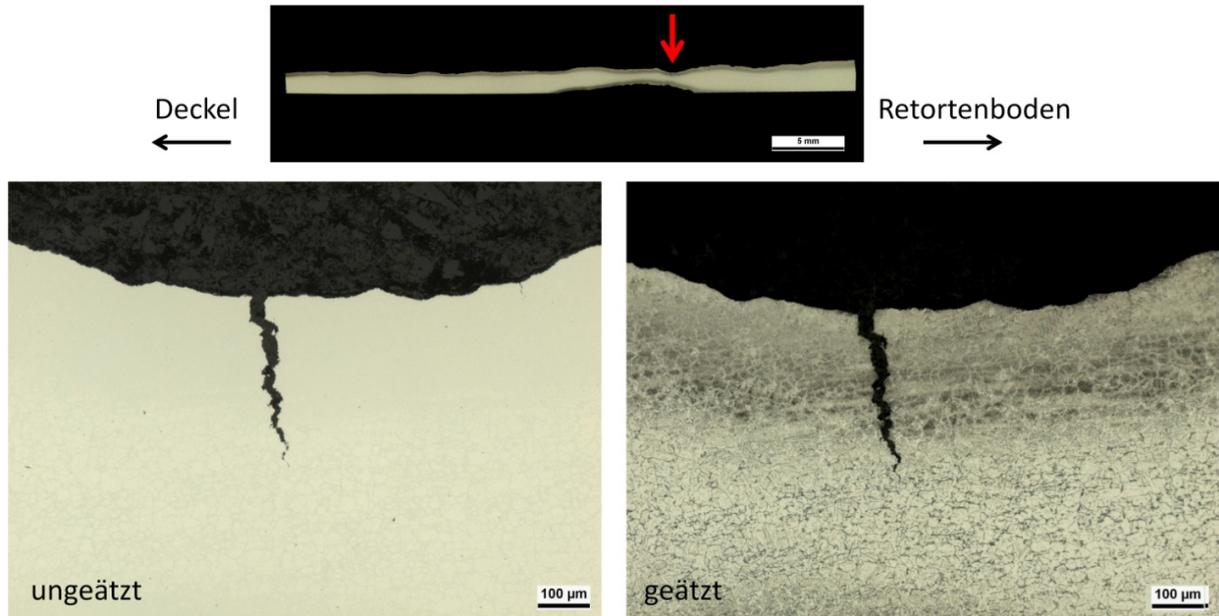


Abbildung 93: Werkstoff 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

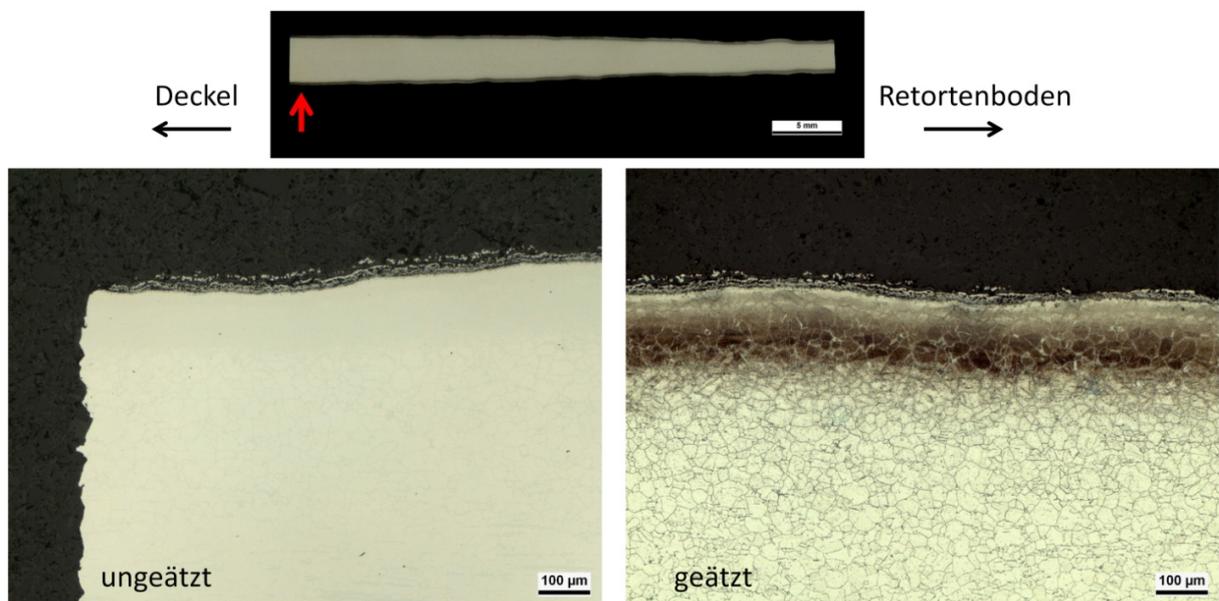


Abbildung 94: Werkstoff 1.4828 mit geschliffener und Sol-Gel-beschichtete Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

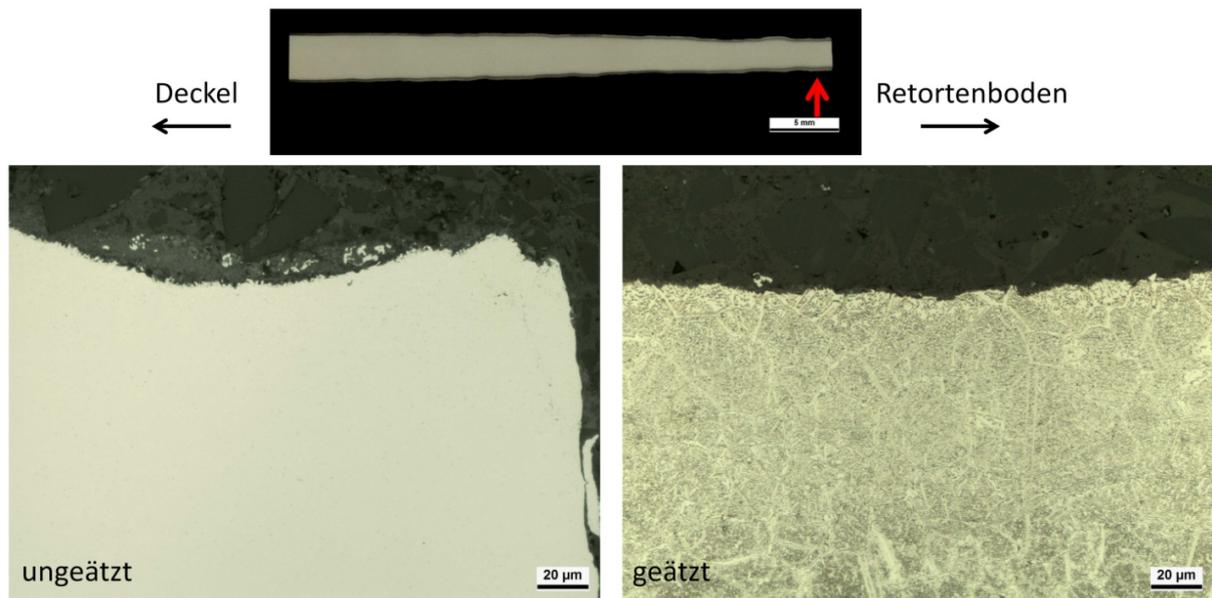


Abbildung 95: Werkstoff 1.4828 mit geschliffener und Sol-Gel-beschichtete Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

Alle untersuchten 1.4828-Proben zeigten eine Aufkohlung an der Probenoberfläche, erkennbar an der dunklen Randzone und einen lokal auftretenden Materialabtrag. Der Abtrag führte bei der Probe in der Lieferausführung (mechanisch entzündert) zum Bruch. In der Abbildung 92 erkennt man am geätzten Schliffbild, dass die gestrahlte Probe an der Unterseite (die Seite, die direkt zum Deckel zeigte) nicht aufgekohlt ist. An der sandgestrahlten Probe wurden an unterschiedlichen Stellen GDOES-Messungen durchgeführt. Abbildung 96 zeigt die untersuchte Probe und die Stellen, an denen die GDOES-Messungen durchgeführt wurden. Anhand der GDOES-Tiefenverläufe (Abbildung 97 bis Abbildung 99) werden deutliche Unterschiede entlang der gesamten Probe erkennbar.



Abbildung 96: Werkstoff 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche. Die nummerierten Markierungen zeigen die mit GDOES untersuchten Stellen. Die rechte Seite der Probe hat während des Feldversuches nach unten zum Retortenboden gezeigt.

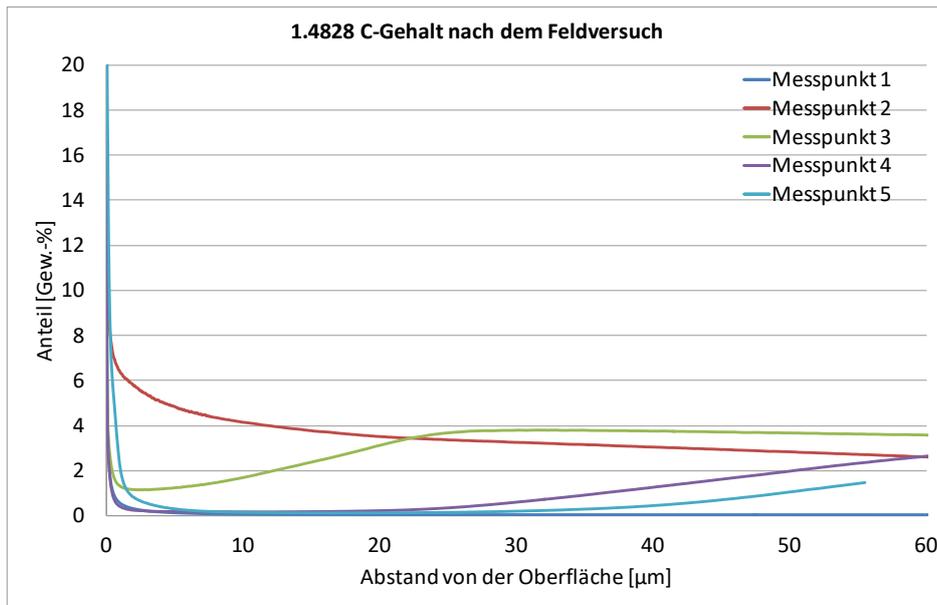


Abbildung 97: 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche; Kohlenstofftiefenverläufe an den Messpunkten 1 bis 5

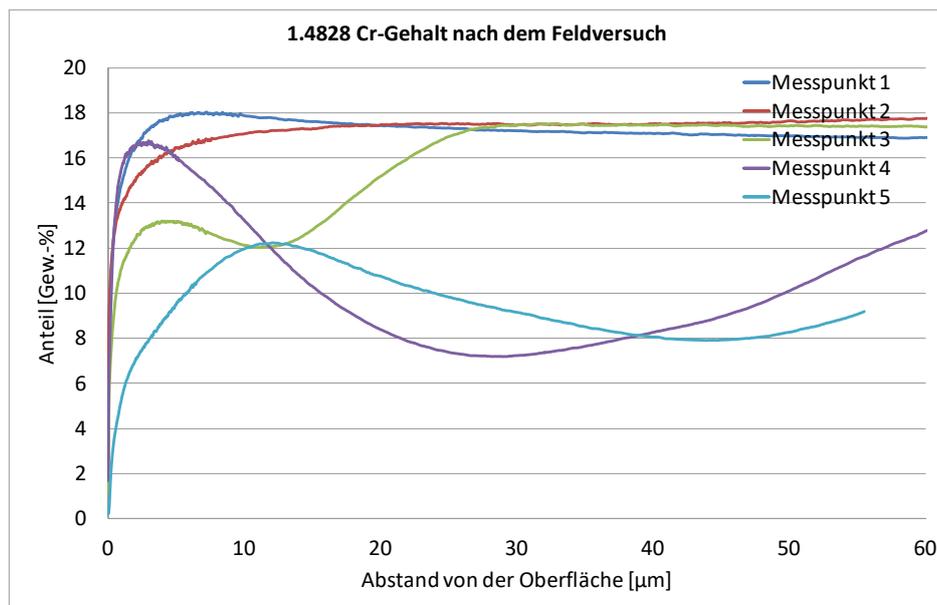


Abbildung 98: 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche; Tiefenverlauf von Chrom an den Messpunkten 1 bis 5

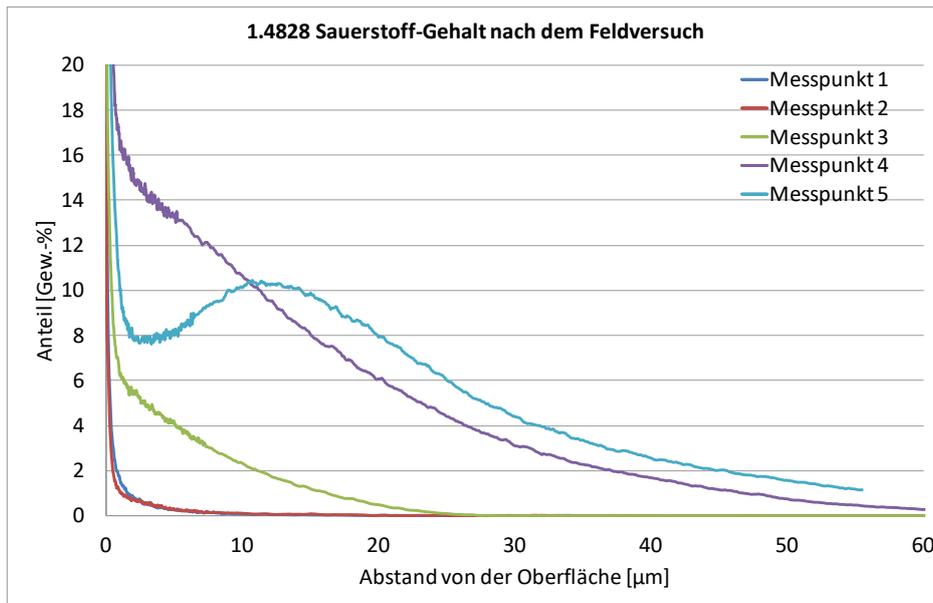


Abbildung 99: 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche; Tiefenverlauf von Sauerstoff an den Messpunkten 1 bis 5

#### 4.3.2 Werkstoff 1.4841

Vom Werkstoff 1.4841 wurden Proben von einem 5 mm dicken nicht entzundertem Blech untersucht. Vor dem Feldversuch wurde eine Probe geschliffen, eine Probe gestrahlt. Die geschliffene Probe wurde Sol-Gel-ZrO<sub>2</sub>-beschichtet. Abbildung 100 zeigt die Makroaufnahmen der getesteten 1.4841-Proben.

Für die metallografischen Schliffe wurden verschiedene Bereiche zwischen dem geringsten und stärksten Abtrag ausgewählt. Die Schliffe für den Werkstoff 1.4841 sind in Abbildung 101 bis Abbildung 107 gezeigt. Die metallografischen Ätzungen wurden mit einer V2A-Beize durchgeführt.

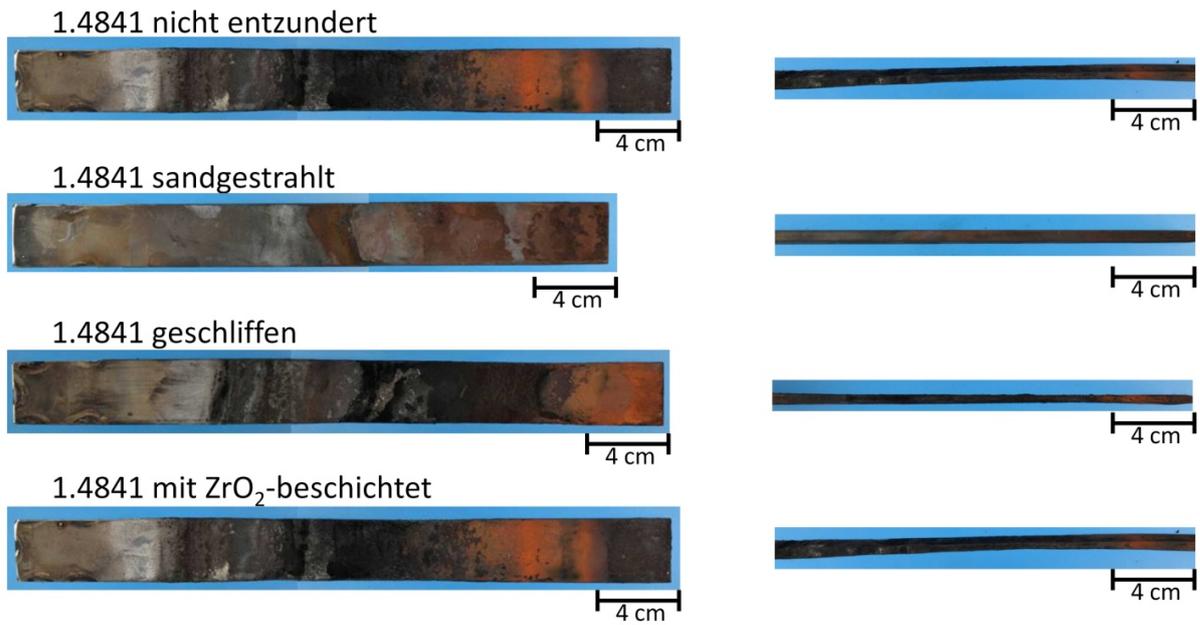


Abbildung 100: Makroaufnahmen der Proben aus dem Feldversuch nach 137 Tagen, Werkstoff 1.4841. Mit Ansicht von oben und von der Seite der Proben.

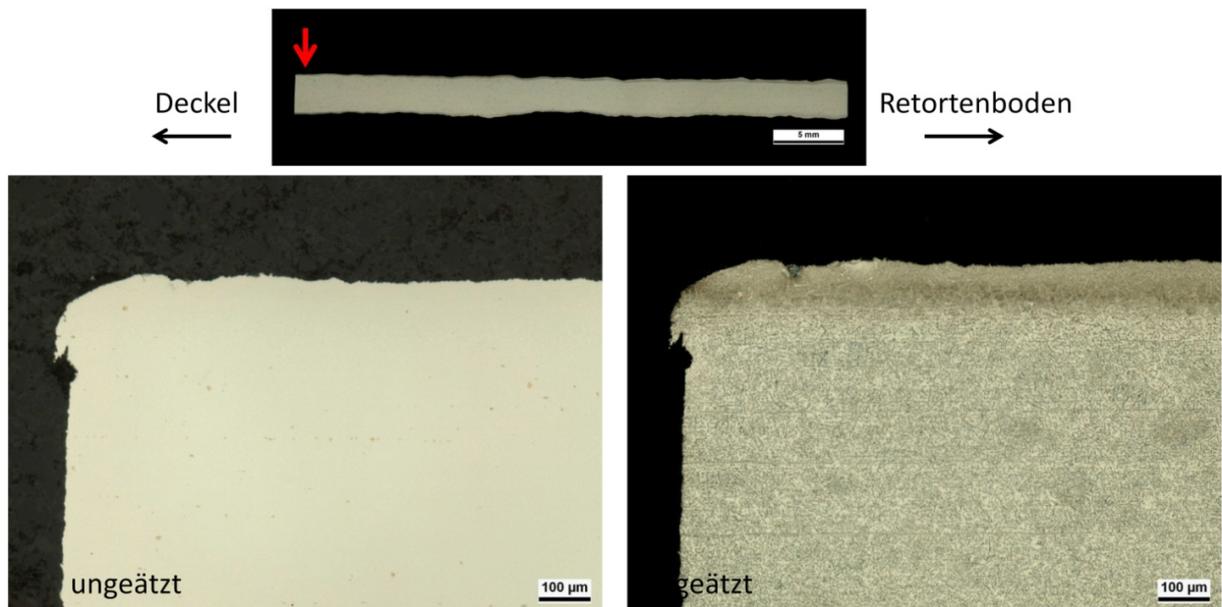


Abbildung 101: Werkstoff 1.4841 mit geschliffener Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

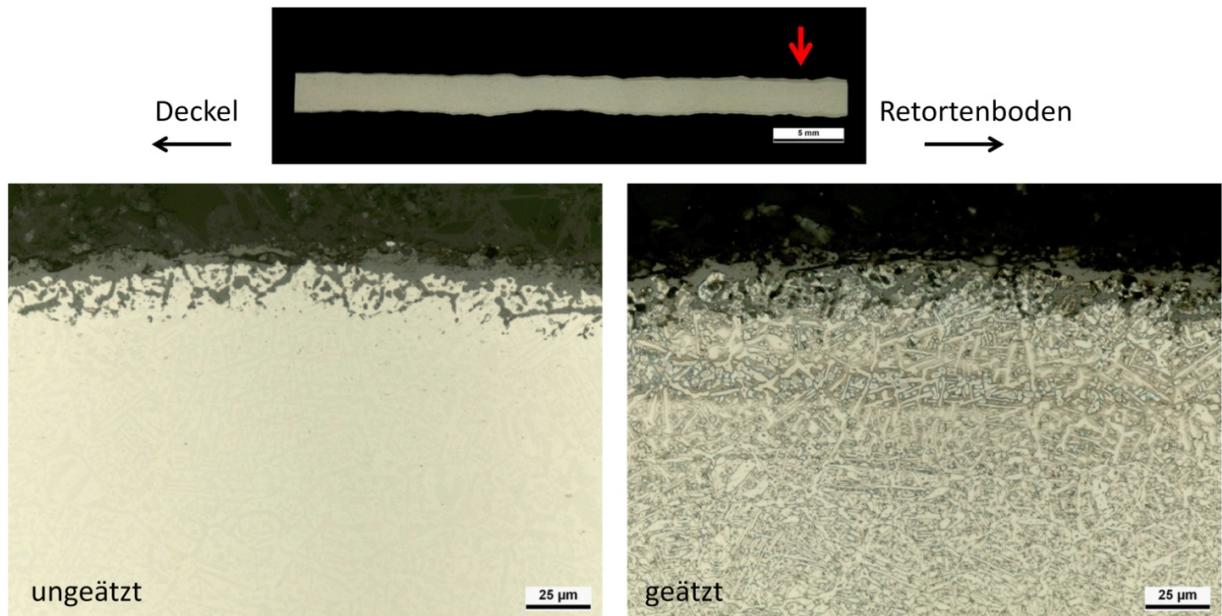


Abbildung 102: Werkstoff 1.4841 mit geschliffener Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

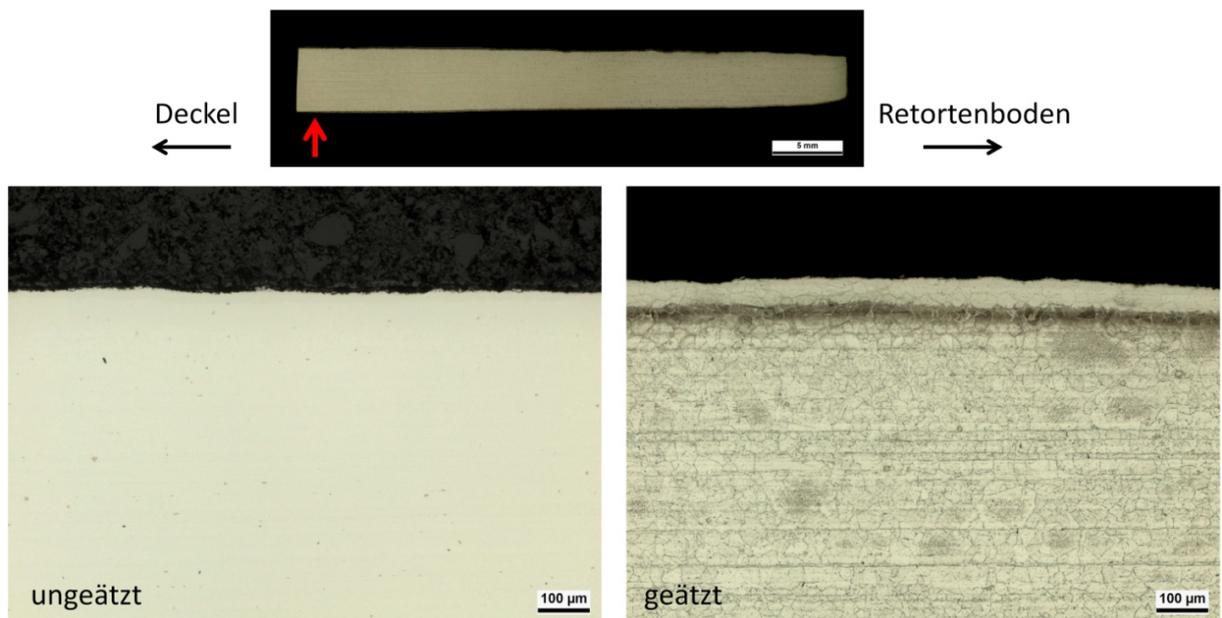


Abbildung 103: Werkstoff 1.4841 mit mechanisch entzunderter Oberfläche (Lieferausführung) nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

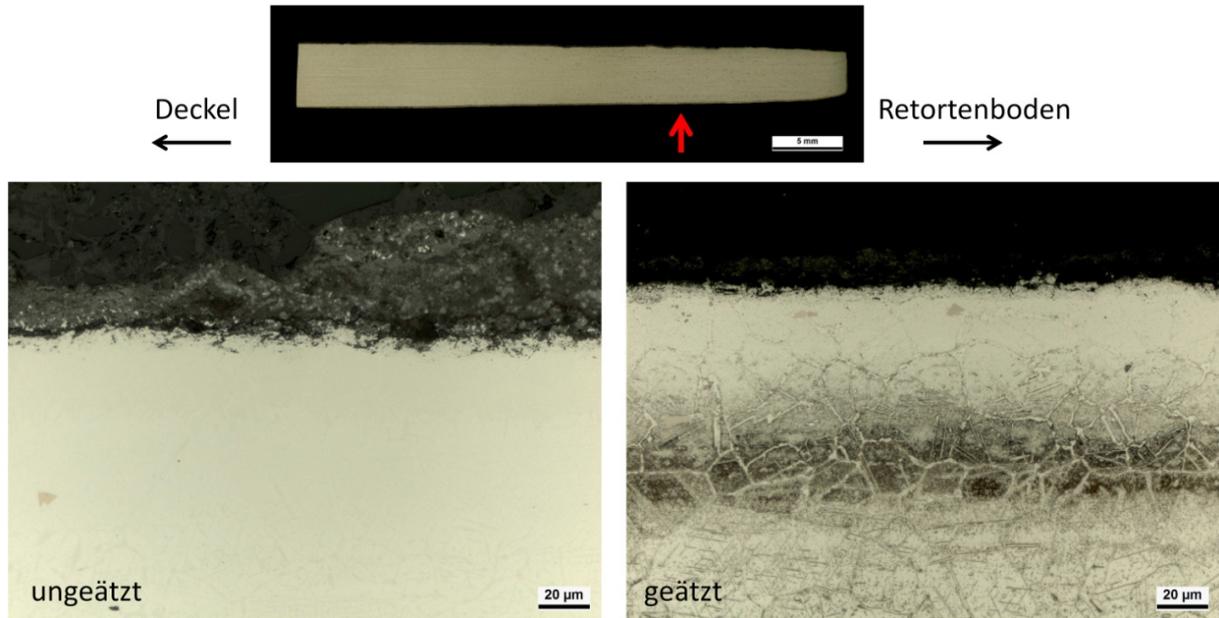


Abbildung 104: Werkstoff 1.4841 mit mechanisch entzunderter Oberfläche (Lieferausführung) nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

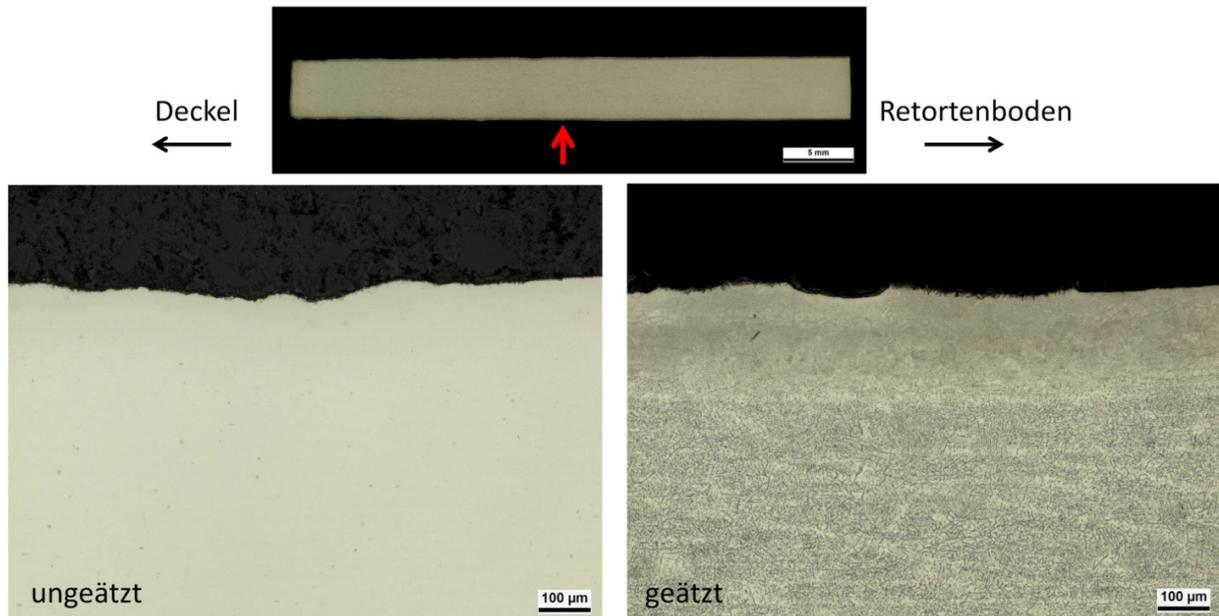


Abbildung 105: Werkstoff 1.4841 mit sandgestrahlter Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

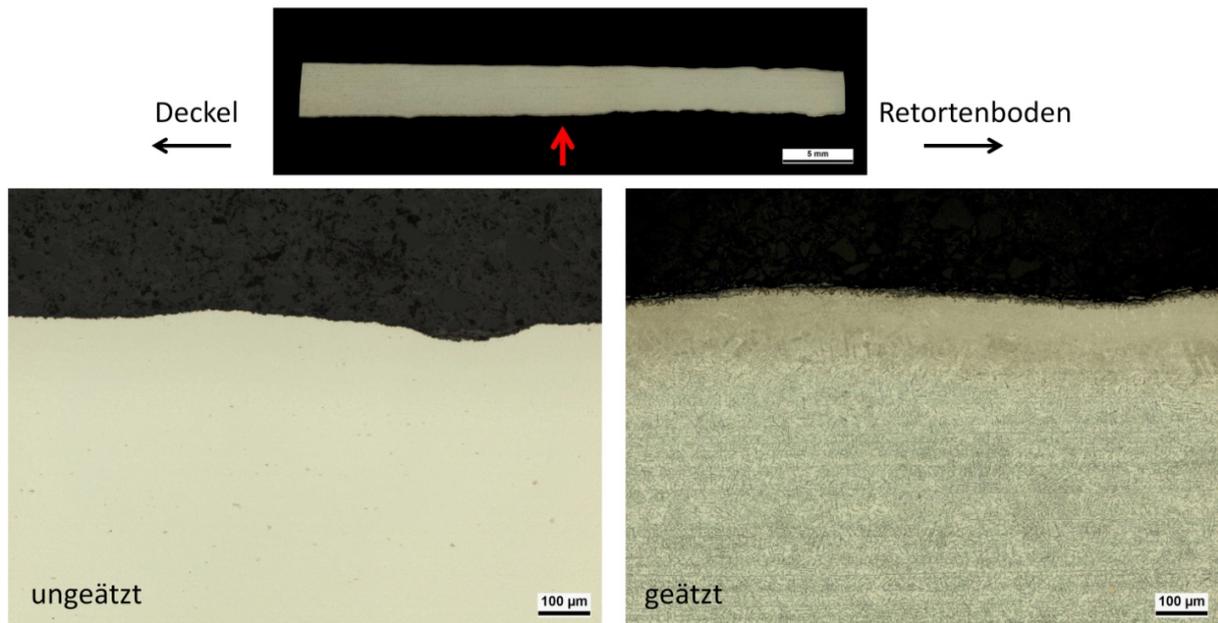


Abbildung 106: Werkstoff 1.4841 mit geschliffener und Sol-Gel-beschichtete Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

Alle untersuchten 1.4841-Proben zeigten eine Aufkohlung der Probenoberfläche und einen lokal auftretenden Abtrag.

Abbildung 107 zeigt die sandgestrahlte 1.4841-Probe. Die markierten Stellen zeigen die GDOES-Messstellen. In den Abbildung 108 bis 100 die jeweiligen GDOES-Tiefenverläufe dargestellt.



Abbildung 107: Werkstoff 1.4841 mit sandgestrahlter Oberfläche, Die nummerierten Markierungen zeigen die mit GDOES untersuchten Stellen. Die rechte Seite der Probe hat während des Feldversuches nach unten zum Retortenboden gezeigt.

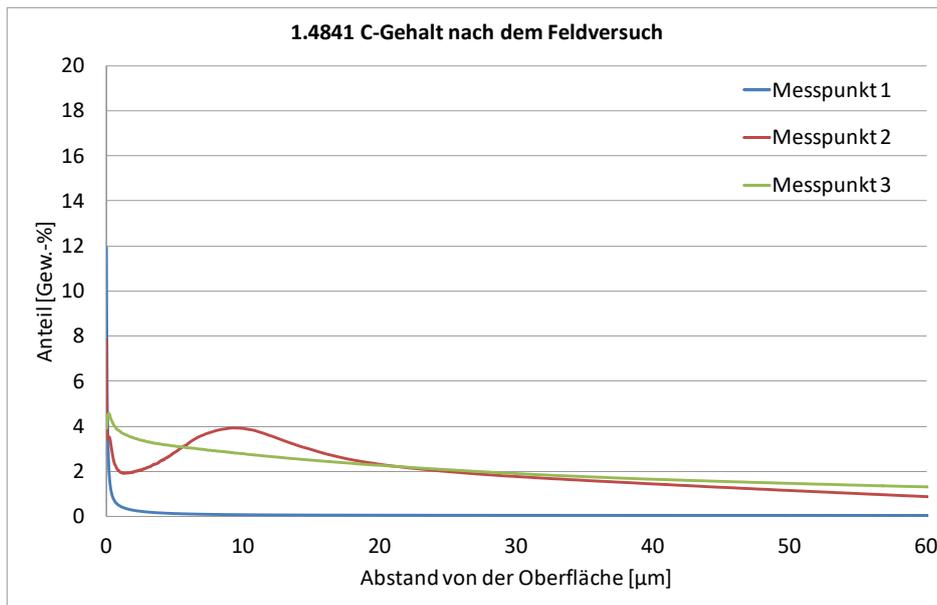


Abbildung 108: 1.4841 mit sandgestrahlter Oberfläche; Kohlenstofftiefenverläufe an den Messpunkten 1 bis 3

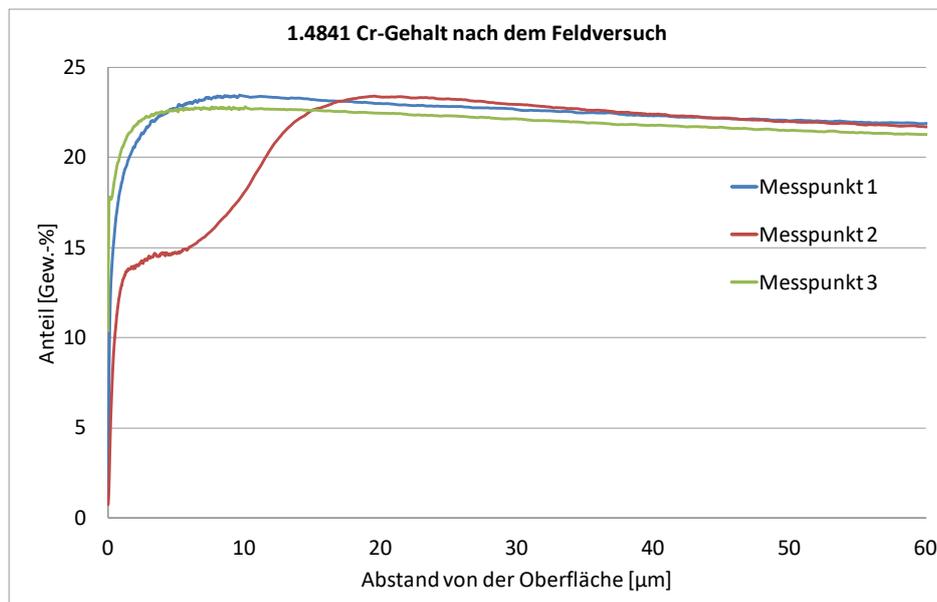


Abbildung 109: 1.4841 mit sandgestrahlter Oberfläche; Tiefenverlauf von Chrom an den Messpunkten 1 bis 3

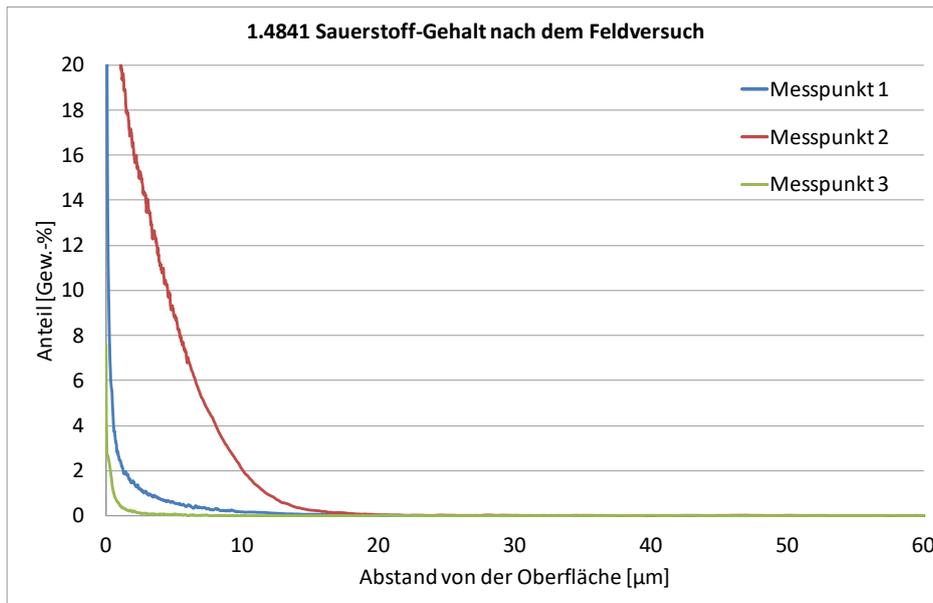


Abbildung 110: 1.4841 mit sandgestrahlter Oberfläche; Tiefenverlauf von Sauerstoff an den Messpunkten 1 bis 3

Die GDOES-Tiefenverläufe des Werkstoffs 1.4841 zeigen deutliche Unterschiede an den verschiedenen Messstellen entlang der Probe. An der Messstelle 1 trat keine Schädigung der Oberfläche auf. An Messpunkt 2 sind in den Elementtiefenverläufen die stärksten Veränderungen zu erkennen.

#### 4.3.3 Werkstoff 2.4851

Es wurden 2.4851-Proben von einem 5 mm dicken mechanisch entzundertem Blech untersucht. Vor dem Feldversuch wurde jeweils eine Probe geschliffen, eine Probe gestrahlt und eine geschliffene Probe mit  $ZrO_2$ -beschichtet. Abbildung 111 zeigt die Makroaufnahmen der 2.4851-Proben.

Für die metallografischen Schliffe wurden verschiedene Bereiche zwischen dem geringsten und dem stärksten Abtrag ausgewählt. Die entsprechenden Schliffbilder für den Werkstoff 2.4851 sind in Abbildung 112 bis Abbildung 117 gezeigt. Die Ätzungen wurden mit einer V2A-Beize durchgeführt.

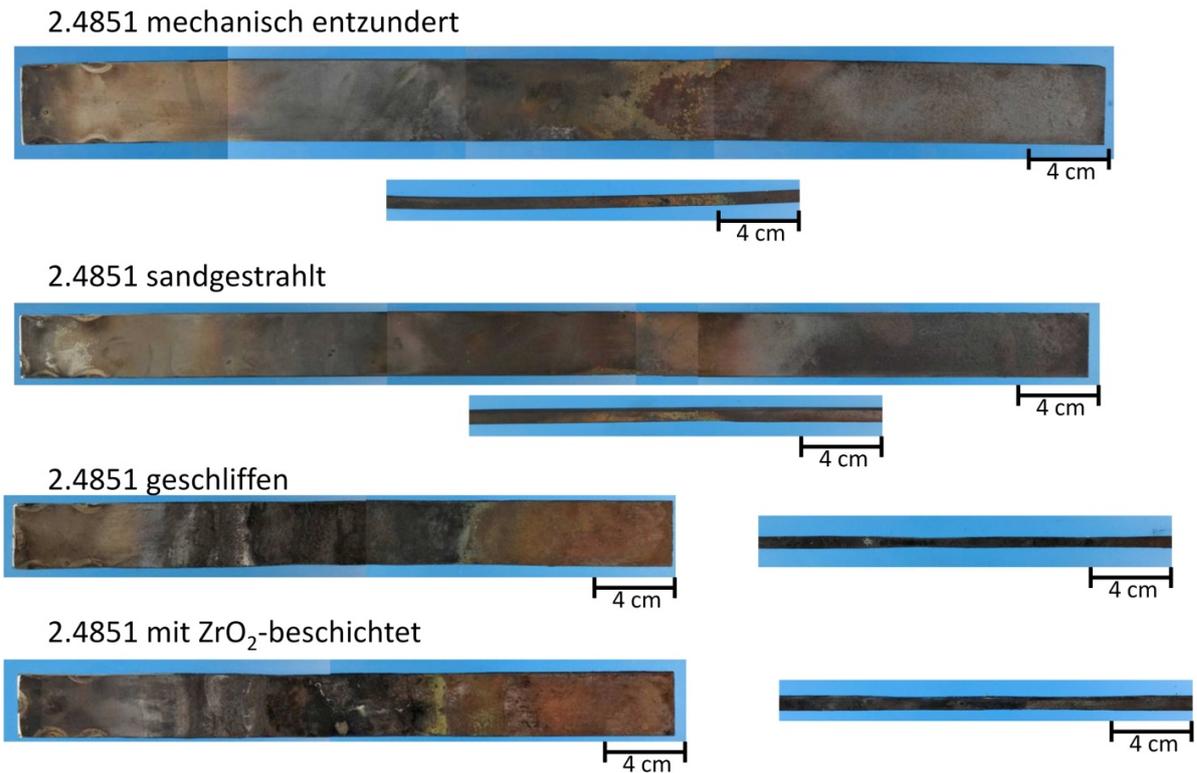


Abbildung 111: Makroaufnahmen der Proben aus dem Feldversuch nach 137 Tagen, Werkstoff 2.4851.

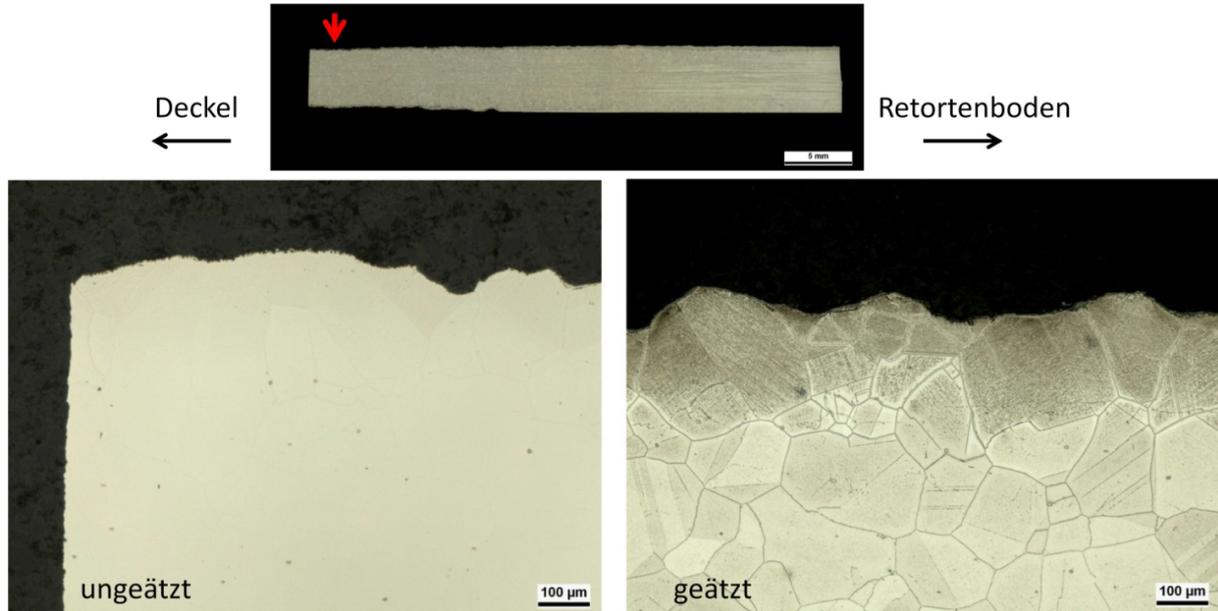


Abbildung 112: Werkstoff 2.4851 mit geschliffener Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

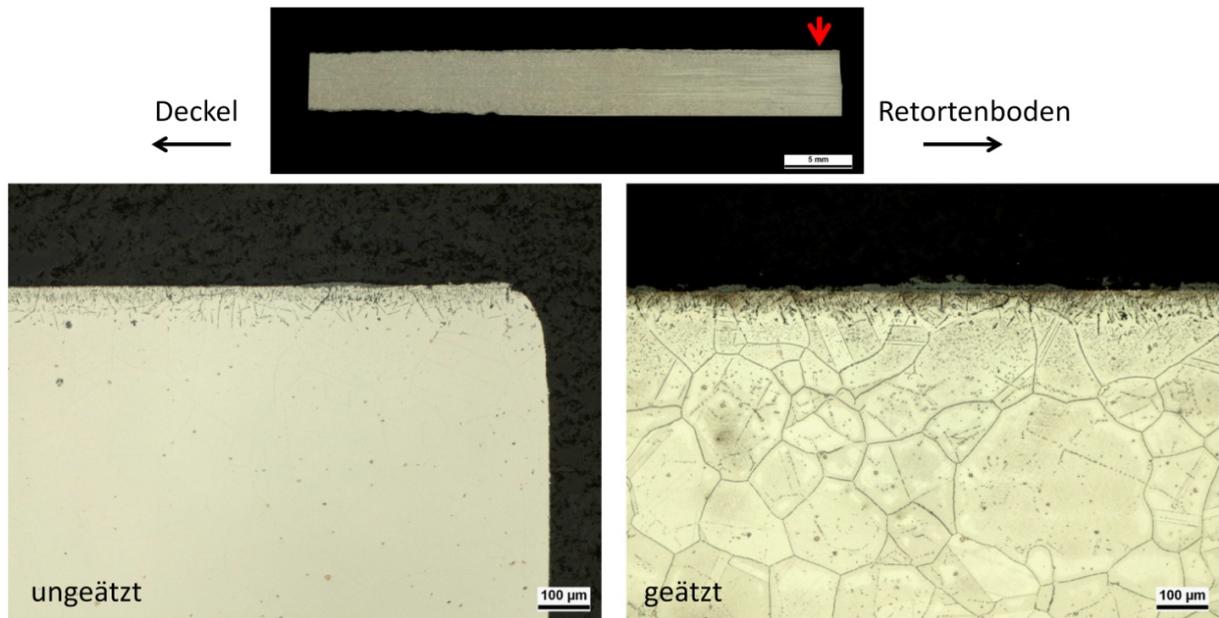


Abbildung 113: Werkstoff 2.4851 mit geschliffener Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme

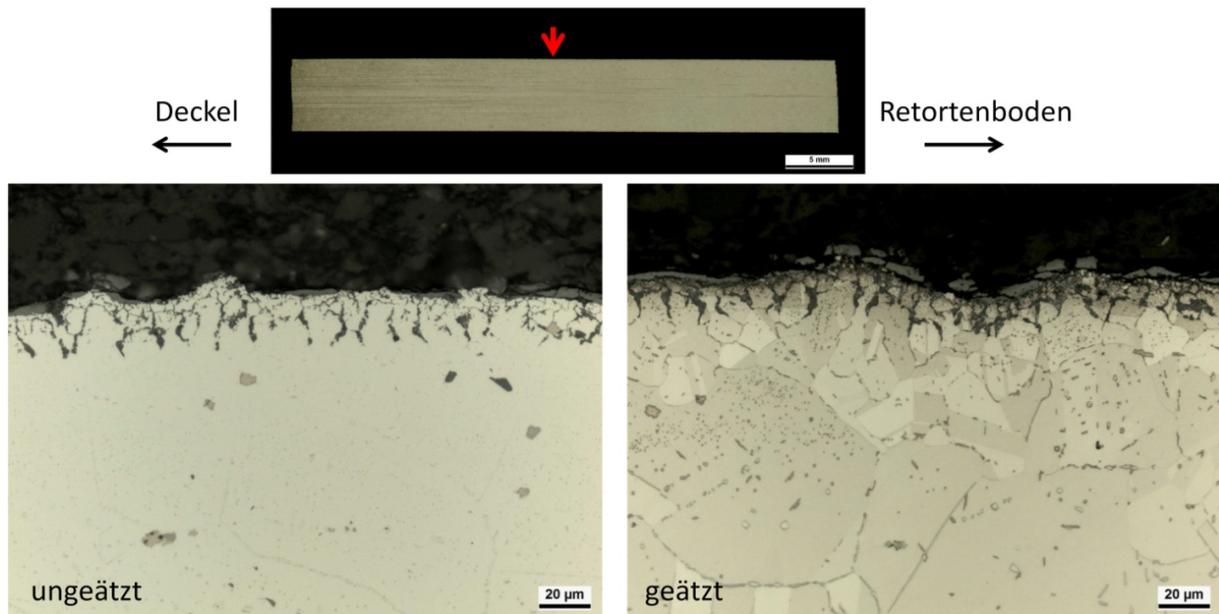


Abbildung 114: Werkstoff 2.4851 mit mechanisch entzunderter Oberfläche (Lieferausführung) nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

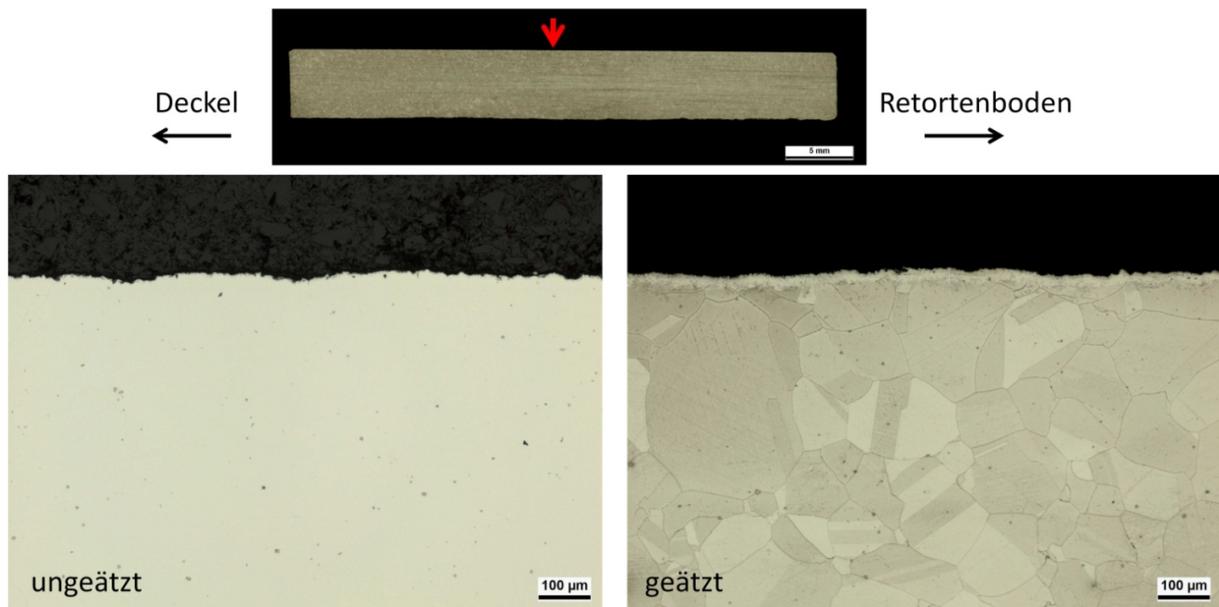


Abbildung 115: Werkstoff 2.4851 mit sandgestrahlter Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

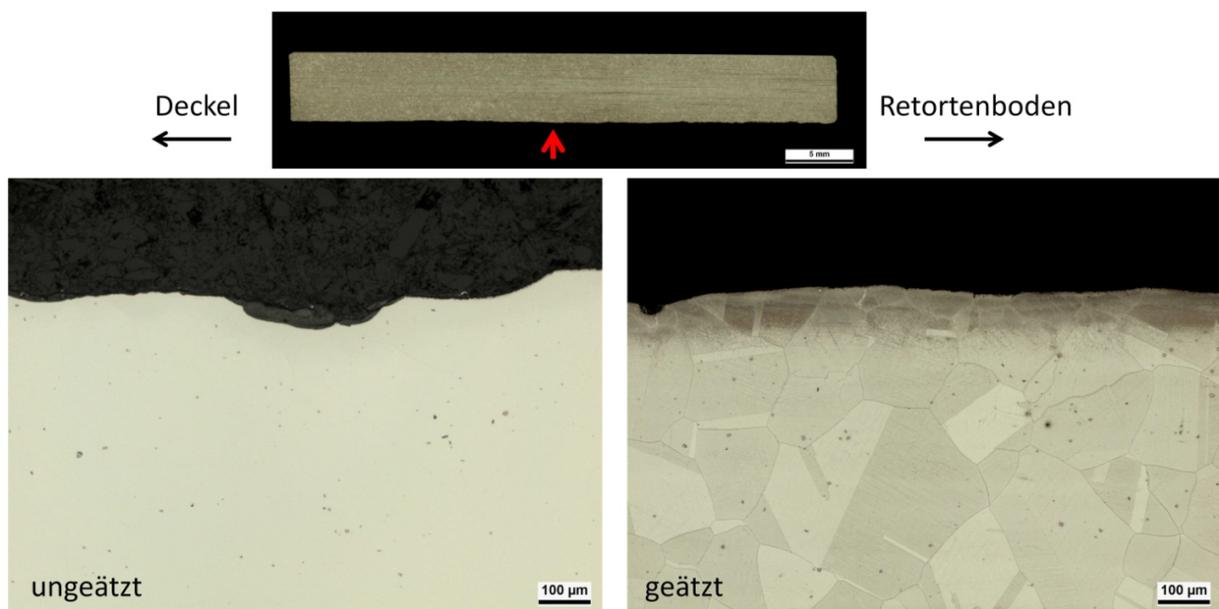


Abbildung 116: Werkstoff 2.4851 mit sandgestrahlter Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

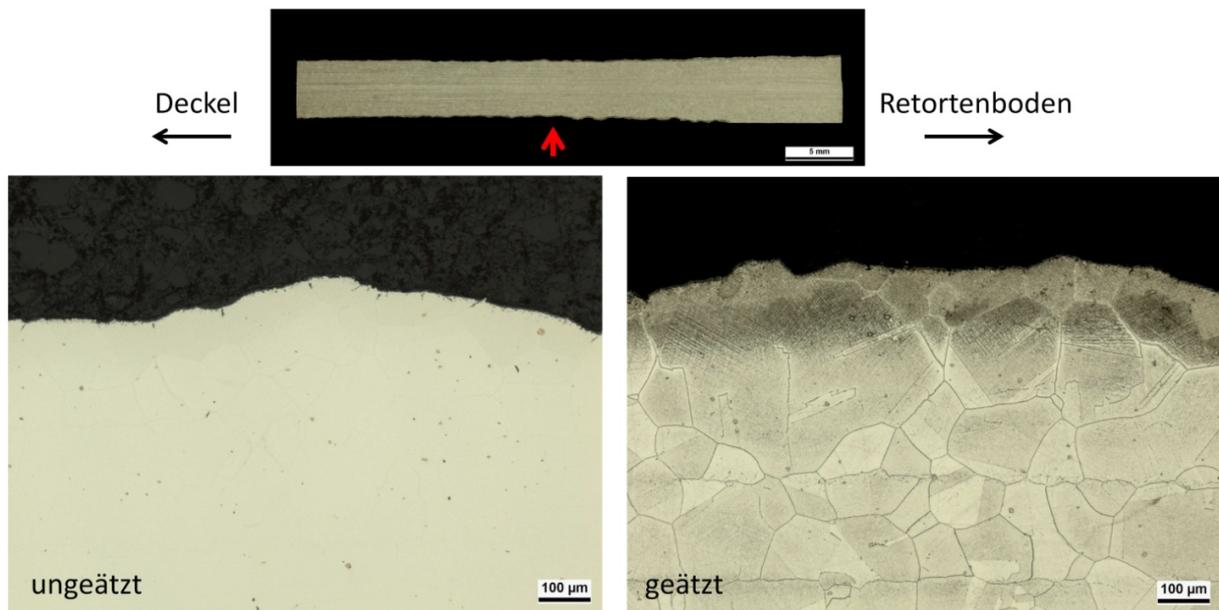


Abbildung 117: Werkstoff 2.4851 mit geschliffener und Sol-Gel-beschichtete Oberfläche nach dem Feldversuch, oben: untersuchtes Teilstück; links: ungeätzte Aufnahme rechts: geätzte Aufnahme des Bereiches, der oben mit einem roten Pfeil gekennzeichnet ist.

Die geschliffene und die geschliffene und  $ZrO_2$ -beschichtete 2.4851-Probe zeigen den stärksten Abtrag. Alle anderen Oberflächenzustände haben nahezu ihre Ausgangsdicke.



Abbildung 118: Werkstoff 2.4851 mit sandgestrahlter Oberfläche, Die nummerierten Markierungen zeigen die mit GDOES untersuchten Stellen. Die rechte Seite der Probe hat während des Feldversuches nach unten zum Retortenboden gezeigt.

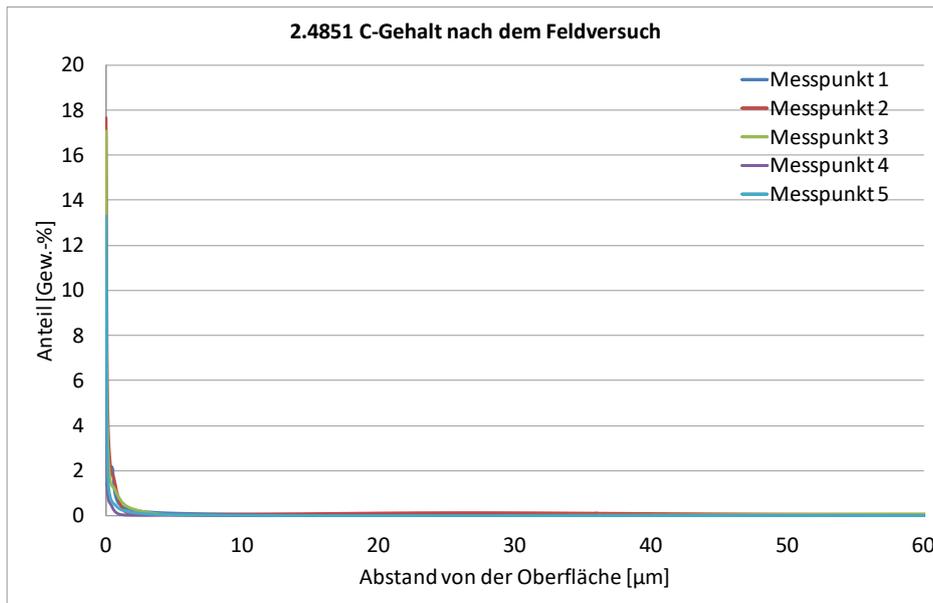


Abbildung 119: 2.4851 mit sandgestrahlter Oberfläche; Kohlenstofftiefenverläufe an den Messpunkten 1 bis 5

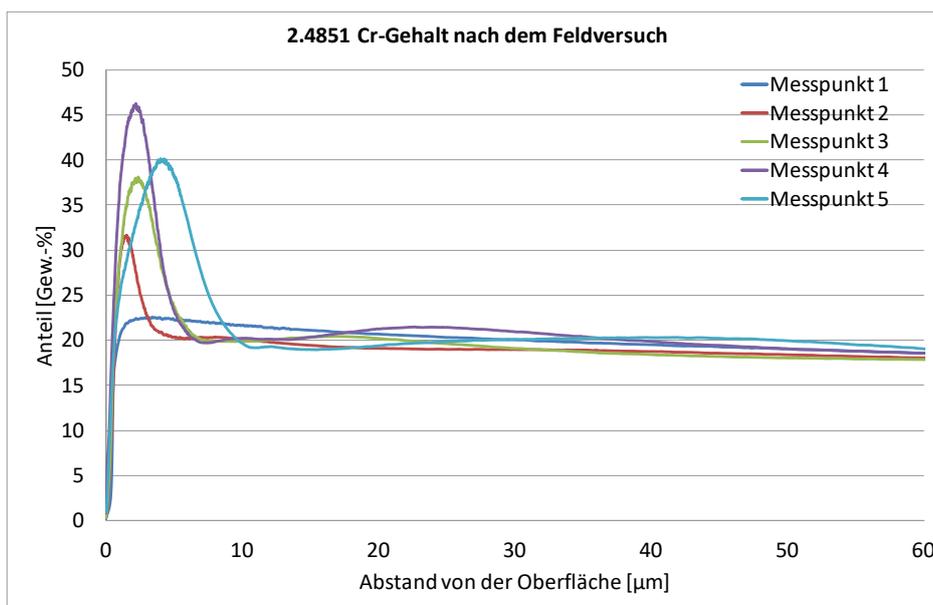


Abbildung 120: 2.4851 mit sandgestrahlter Oberfläche; Tiefenverlauf von Chrom an den Messpunkten 1 bis 5

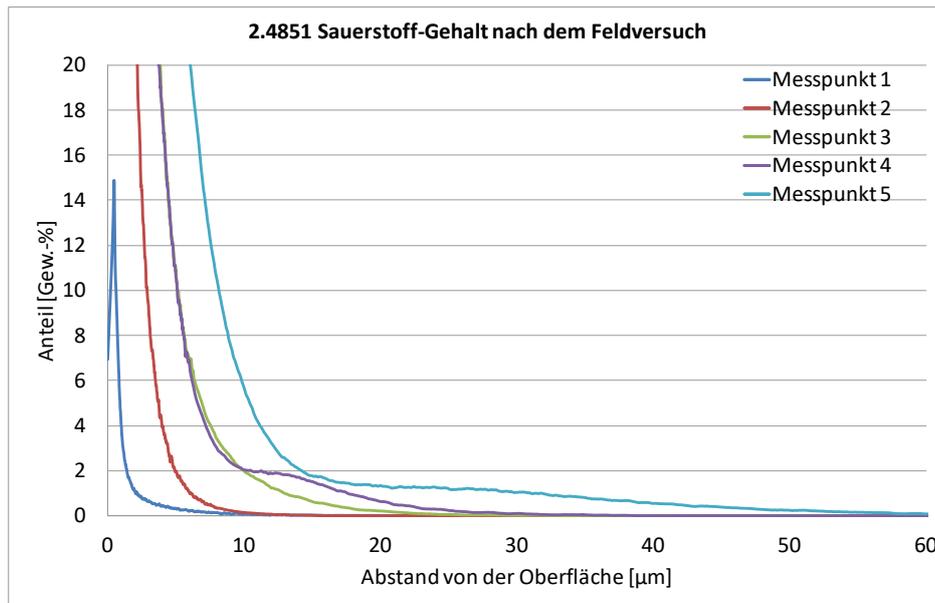


Abbildung 121: 2.4851 mit sandgestrahlter Oberfläche; Tiefenverlauf von Sauerstoff an den Messpunkten 1 bis 5

Die GDOES-Tiefenverläufe der sandgestrahlten Probe in Abbildung 119 und Abbildung 120 zeigen eine leichte Kohlenstoffaufnahme. Chrom reicherte sich durch Diffusion aus dem Kernbereich in der äußeren Randschicht an. Der Sauerstoffverlauf in Abbildung 121 zeigt keine eindeutige Kennzeichen dafür, dass eine Oxidschicht an der Oberfläche vorhanden ist.

#### 4.4 Analyse von industriellen Metal-Dusting-Schadensfällen

Die im Kapitel 3.8 beschriebene Begasungslanze wurde, wie dort beschrieben, werkstofftechnisch untersucht, um den Metal-Dusting Schadensmechanismus zu identifizieren. Abbildung 122 zeigt das gemessene GDOES-Kohlenstofftiefenprofil sowie einen geätzten metallografischen Schliff der untersuchten Begasungslanze. Am Kohlenstofftiefenprofil (Abbildung 122 a) ist in der Randschicht bis zu einer Tiefe von ca. 400  $\mu\text{m}$  eine erhöhte Kohlenstoffkonzentration zu erkennen. Die drei Querschliffe zeigen eine dunkle Randzone mit einer Breite von 150 bis 200  $\mu\text{m}$ . Die höhere Vergrößerung des metallografischen Schliffs in Abbildung 122 d zeigt, dass die dunkle Färbung der Randzone auf Submikrometer große Ausscheidungen in den Körnern zurückzuführen ist. Die Korngrenzen erscheinen hell, da sie frei von den dunklen Ausscheidungen sind.

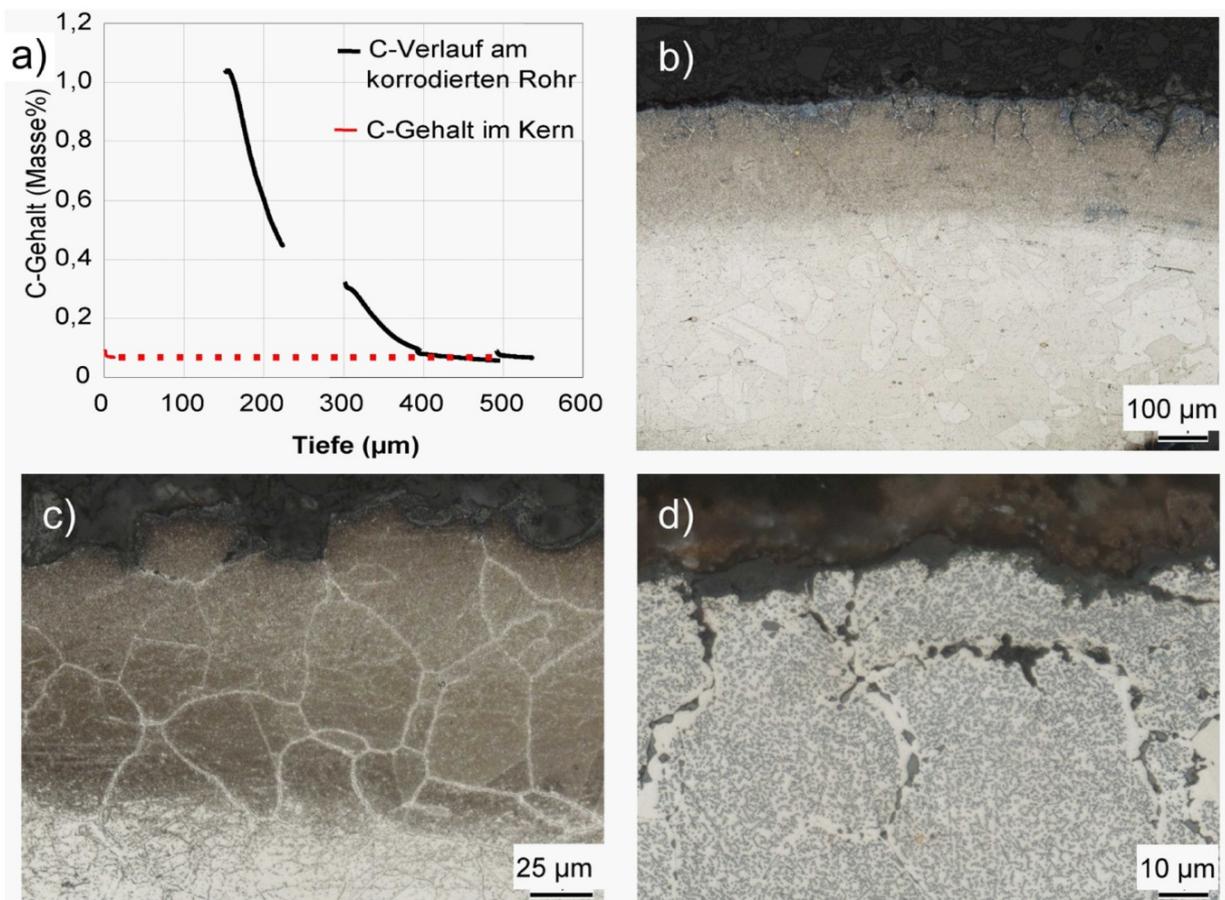


Abbildung 122: Kohlenstofftiefenprofil und geätzter metallografischer Schliff der Methanollanze aus einem Einsatzhärteofen, die einen starken Metal-Dusting-Angriff der Oberfläche aufwies.

Laut Literatur [Pippel 98, Steven 04, Szakál. 02] sind Aufkohlung und Chromverarmung der Randzone für Chrom- und Chrom-Nickel-Stähle sowie für Nickelbasiswerkstoffe die ersten entscheidenden Prozesse, die zu einem späteren Metal-Dusting-Angriff führen. Die Abbildung 123 zeigt die gemessene laterale Verteilung der chemischen Elemente Nickel, Chrom, Kohlenstoff und Sauerstoff in der Randzone der untersuchten Methanollanze. Die Elementverteilung wurde dabei mit Hilfe der Elektronenstrahl-Mikrosondenuntersuchung ermittelt. Abbildung 124 zeigt die metallografische Dokumentation des zweiten industriellen Schadensfalles. Im geätzten Zustand ist im Deformationsbereich eine dunkle Randzone zu beobachten. Bei höherer Vergrößerung sind feinste Ausscheidungen in den Körnern zu beobachten. Um die Korngrenzen sind ausscheidungsfreie Bereiche festzustellen.

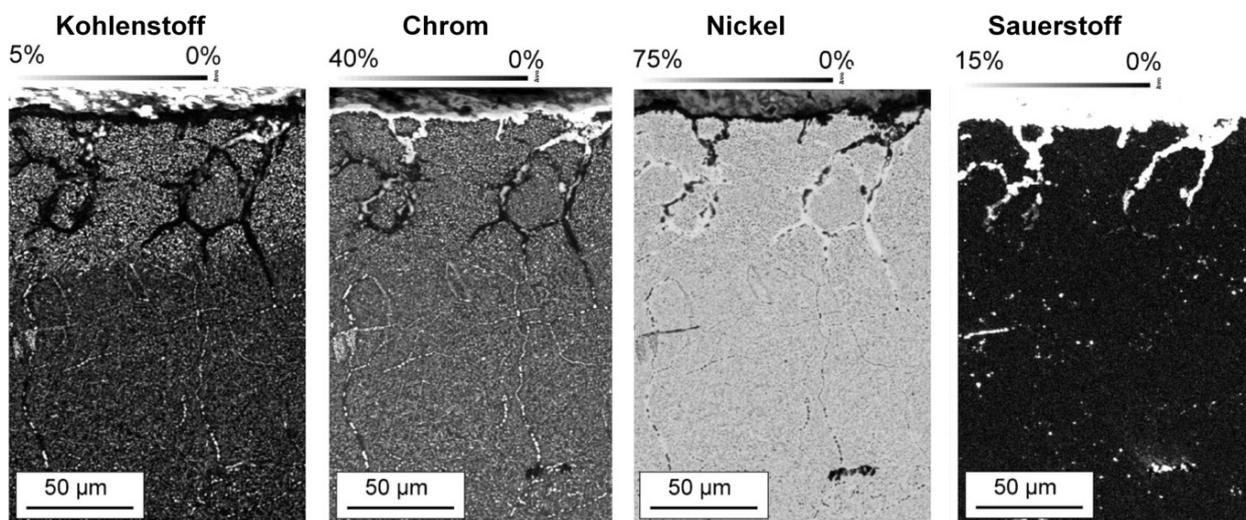
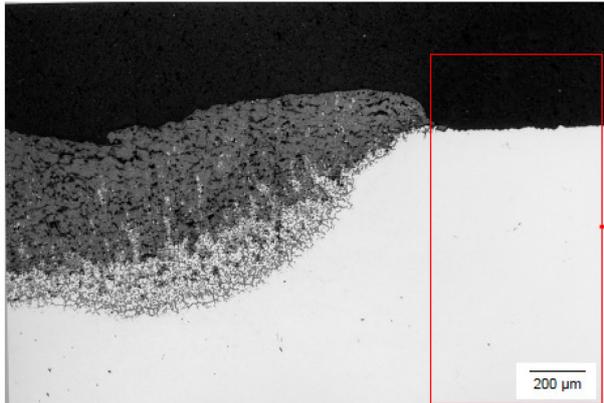
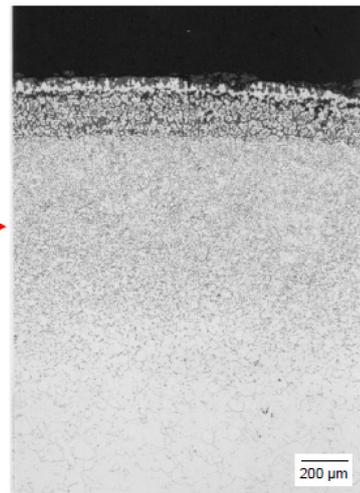


Abbildung 123: Mikrosonden-Elementverteilung für die Elemente Nickel, Chrom, Kohlenstoff und Sauerstoff eines untersuchten Metal-Dusting-Schadensfalles an der Nickelbasislegierung 2.4816 (Alloy 600)

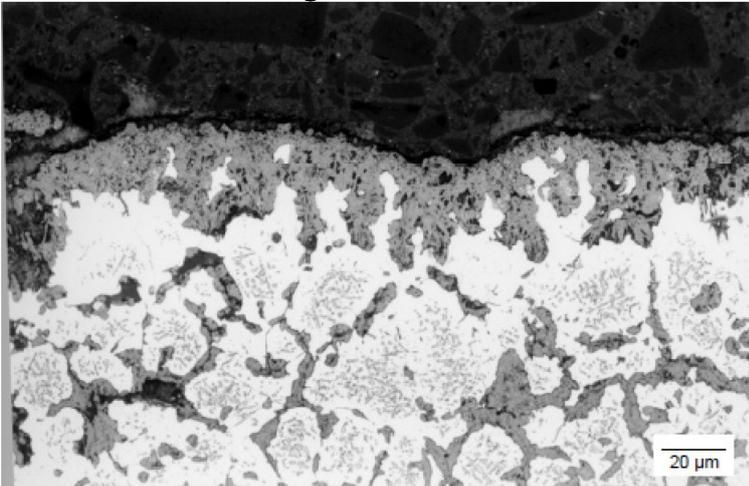
Deformationsbereich ungeätzt- V 50:1



geätzt- V 50:1



Deformationsbereich geätzt- V 500:1



Deformationsbereich geätzt- V 1000:1

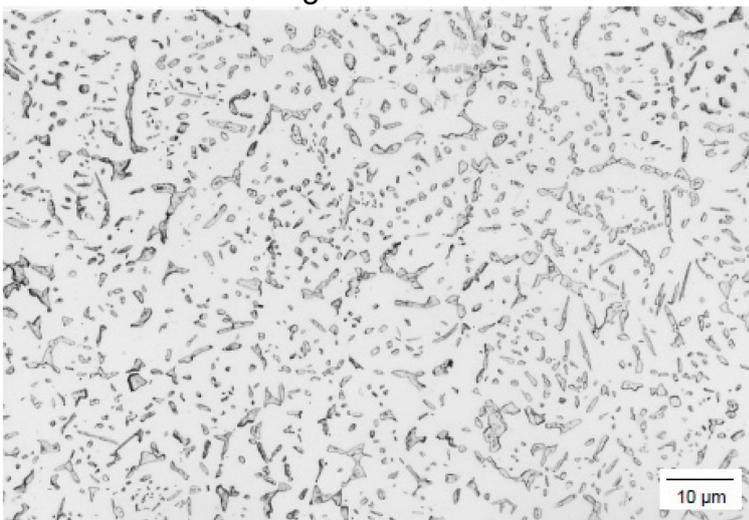


Abbildung 124: Metallografischer Schliff des Sauerstoffsonden-Schutzrohres aus einem Aufkohlungssofen, das einen starken Metal-Dusting-Angriff der Oberfläche aufwies.

## 5 Diskussion der Ergebnisse

### 5.1 Werkstoffabhängige Metal-Dusting-Beständigkeit

#### 5.1.1 Laborversuche

Die Metal-Dusting Entwicklung wurde unter fünf atmosphärischen Bedingungen untersucht. Zwei Versuchsvarianten (A und B in Tabelle 13) mit regelmäßigen Abbrennzyklen und zwei weitere Versuche (C und D in Tabelle 13) wurden ohne Abbrennzyklen, um den Einfluss des Abbrennens zu untersuchen. In einem weiteren Versuch (Versuch E in Tabelle 13) wurde ein zyklisches Spülen mit befeuchteter Druckluft eingeführt, um das Öffnen und Schließen beim Be- und Entladen eines Ofens nachzustellen und industriennahe Bedingungen zu simulieren.

Im Versuch A und im Versuch B traten Metal-Dusting-Schäden unerwartet selten auf. Bei diesen Versuchen A und B wurden die Kohlenstoffablagerungen regelmäßig ab- und die Oberfläche frei gebrannt. Eine Ursache für die geringere Metal-Dusting-Schädigung, insbesondere bei dem Werkstoff 1.4841, könnte sein, dass die Zugabe von Luftsauerstoff beim Abrennen die Bildung von Chromoxid begünstigt und damit den Widerstand gegen Metal-Dusting erhöht. Ein Unterschied im Korrosionsangriff zwischen den Versuchen A und B mit regelmäßigem Abbrennen der Kohlenstoffablagerungen und den Versuchen C und D ohne Abbrennen zeigte sich jedoch nicht.

Das zyklische Spülen mit Luft und die Abkühlung, die industriennahe Bedingungen nachstellten, bewirkten im Versuch E keine Beschleunigung des Metal-Dusting-Angriffs. Es konnten keine kürzeren Inkubationszeiten oder erhöhte Abtragsraten festgestellt werden.

Bei allen Knetlegierungen wurden in den Voruntersuchungen MD-I stärkere Metal-Dusting-Schädigungen beobachtet. Beim Werkstoff 1.4828 war beispielsweise bereits nach 500 h bei allen unbeschichteten Proben ein Angriff zu verzeichnen.

Die maximalen Pit-Tiefen der Voruntersuchungen MD-I sind bei allen untersuchten Knetlegierungen größer als die der Hauptuntersuchungen MD-II. Dies kann darin begründet sein, dass in den Voruntersuchungen der auf den Proben abgeschiedene Kohlenstoff nicht durch Abbrennen entfernt wurde.

Wegen des starken Angriffs der Proben waren auch die Kohlenstoffablagerungen sehr ausgeprägt und es waren nur kürzere Expositionsdauern zuverlässig untersuchbar, da eine Entfernung der Ablagerungen für die quantitative Auswertung der Schäden nicht möglich war, ohne die Proben zu beschädigen. Diese Kohlenstoffbildung verursachte mehrmals die Beschädigung des Probenhalters, der dann zur Reparatur eingeschickt oder neu angefertigt werden musste. Die Abbildung 125 zeigt ein Chargiergestell, das durch sehr starke Kohlenstoffablagerungen beschädigt wurde.



Abbildung 125: Beschädigung des Probenhalters durch die Sprengwirkung kompakter Kohlenstoffaufwachsungen

Die Aufkohlung ist beim Werkstoff 2.4816 bei 680 °C am geringsten. Das Ergebnis deckt sich mit dem der Oberflächenauswertung. Bei 680 °C ist die Chromdiffusion zum Rand hinreichend schnell, um rasch eine Chromoxidschicht an der Oberfläche zu bilden, die dann auch die weitere Chromdiffusion behindert. Damit ist die schützende Wirkung der Chromoxidschicht am besten. An den Stellen der Proben, die bei 580 °C und 630 °C gehalten wurden, ist eine starke Aufkohlung (> 1 Masse-% Kohlenstoff im Randbereich gegenüber 0,03 Masse-% im Ausgangszustand) erfolgt. Zudem ist bei diesen Temperaturen eine Chromverarmung zu messen. Hier dominiert die C-Diffusion, die Verarmung tritt auf, da bei den niedrigen Temperaturen bis 650 °C Chrom für die Bildung der schützenden Chromoxidschicht aus dem Werkstoffinneren weniger schnell nachgeliefert werden kann als bei der höheren Temperatur von 680 °C. Diese Tendenz erkennt man aus durchgeführten Untersuchungen im REM. Anhand, der in Abbildung 75 gezeigten, EDX-Analysen lassen darauf schließen dass sich nach über 2000 h im Prüfstand noch überwiegend Chromoxide an der Oberfläche vorhanden sind. Aufgrund des schon bereits fortgeschrittenen Angriffes durch Metal-Dusting, scheint die Chromoxidschicht beschädigt zu sein, obwohl kontinuierlich Chrom aus den Inneren nachdiffundiert. Der mittels EDX gemessene Kohlenstoff direkt auf der Oberfläche deutet darauf hin, dass eine Aufkohlung stattgefunden hat.

Ein weiteres Kriterium für die Beurteilung der Metal-Dusting-Beständigkeit eines Werkstoffes ist die Pit-Tiefe oder bei einem flächigen Korrosionsabtrag der Dickenverlust. In Abbildung 126 sind die nach verschiedenen Versuchszeiten beobachteten Pit-Tiefen

der Knetlegierungen gegenübergestellt. Schon hier ist deutlich zu erkennen, dass beim Blech aus 1.4828 die größte Pit-Tiefen zu verzeichnen waren.

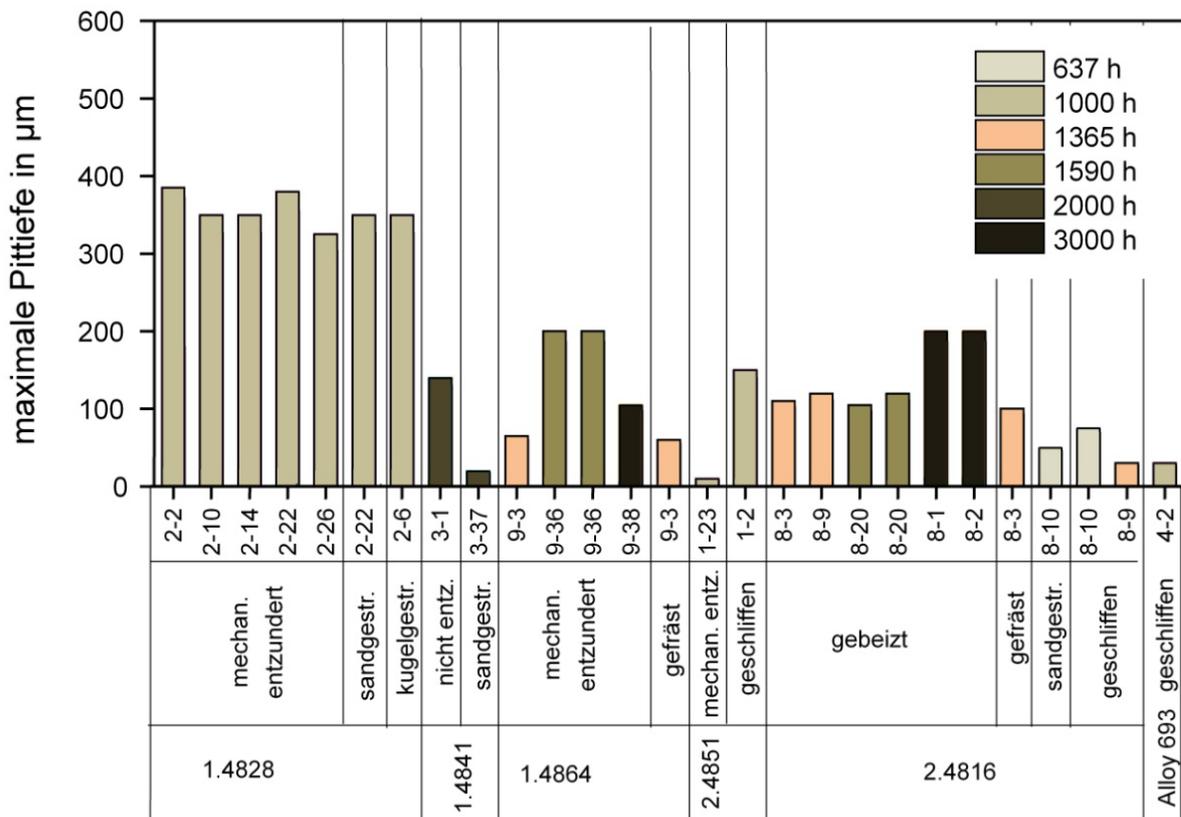


Abbildung 126: Beobachtete maximale Pit-Tiefe bei den Werkstoffen 1.4828, 1.4841, 1.4864, 2.4851, 2.4816 und Alloy 693 nach den angegebenen Expositionszeiten

Aus allen maximalen Pit-Tiefen wurde für jeden Werkstoff eine mittlere Korrosionsrate berechnet. Dazu wurde die maximale Pit-Tiefe eines Oberflächenzustands durch die jeweilige Expositionsdauer geteilt und anschließend aus den so erhaltenen oberflächenabhängigen Korrosionsraten eine mittlere Korrosionsrate für den Werkstoff (unabhängig von der Oberfläche) bestimmt. In Tabelle 18 sind die untersuchten Knetlegierungen nach dem geschädigten Flächenanteil sortiert und die berechnete mittlere Korrosionsrate ist nebenstehend angegeben.

Tabelle 18: Knetlegierungen mit mechanisch bearbeiteter Oberfläche eingeordnet nach geschädigtem Flächenanteil bei MD-Angriff, welche von oben nach unten zunimmt. Eine aus den beobachteten Pit-Tiefen berechnete mittlere Korrosionsrate ist angegeben. Wenn weniger als 3 Einzelwerte vorliegen ist die Korrosionsrate in Klammern gesetzt.

|           |                |
|-----------|----------------|
| Alloy 693 | μm/h<br>(0.03) |
| ↓         |                |
| 1.4841    | (0.04)         |
| =         |                |
| 2.4851    | (0.07)         |
| ↓         |                |
| 1.4828    | 0.35           |
| ↓         |                |
| 1.4864    | 0.08           |
| ↓         |                |
| 2.4816    | 0.07           |

Für die in Abschnitt 2.2.6 aufgeführten Zusammenhänge für die von der Legierungszusammensetzung abhängige Metal-Dusting-Beständigkeit wurden für die untersuchten Legierungen Beständigkeitsrangordnungen berechnet und in Abbildung 127 dargestellt.

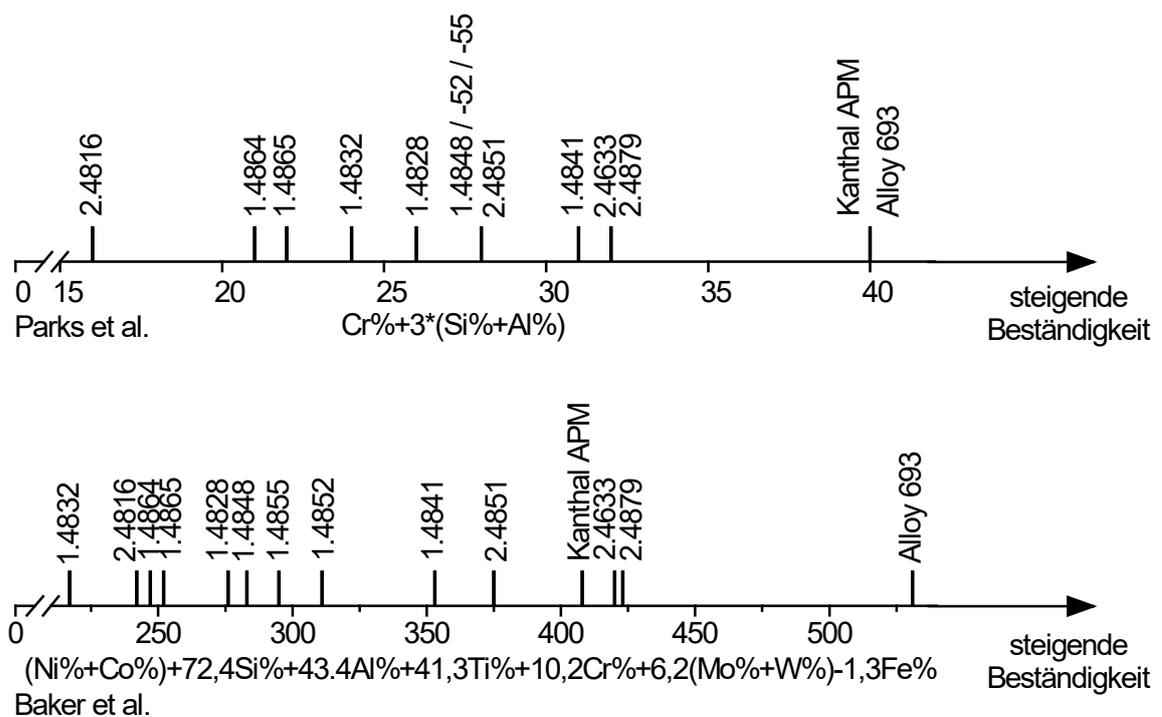


Abbildung 127: Zusammenhang zwischen Metal-Dusting-Beständigkeit und Zusammensetzung einer Legierung nach Parks und Baker [Parks 97, Baker 02] Die Gleichung von Baker et al. ergab sich aus dem gemessenen Massenverlust.

Es folgt aus dem Diagramm in Abbildung 127, dass die Ergebnisse der Untersuchungen mit der Einordnung in Tabelle 18 darin übereinstimmen, dass die Beständigkeit der Knetlegierungen in folgender Reihenfolge abnimmt:

1.4841>1.4828>1.4864>2.4816(Alloy 600) sowie Alloy 963>2.4851.

Bei den Gusslegierungen kann eine Einordnung der Werkstoffe anhand ihrer Metal-Dusting-Beständigkeit und entsprechender Vergleich mit den mittleren Korrosionsraten in Abbildung 127 nicht getroffen werden, da nur wenige Proben überhaupt eine Schädigung durch Metal-Dusting aufwiesen. Es wird vermutet, dass die chemische Zusammensetzung (hoher Kohlenstoffgehalt) und die Gusshaut der Legierungen für die Beständigkeit gegenüber Metal-Dusting ursächlich sind, weshalb die Proben nur 1000 h beziehungsweise 2000 h exponiert wurden. Nur eine Probe des ET 45 micro mit einer gefrästen Seite und der unbearbeiteten Gusshaut auf der Rückseite wurde einer längeren Expositionsdauer von 3000 h ausgesetzt. Die Gusshaut auf der Probenrückseite wies auch nach 3000 h keine Metal-Dusting-Schädigung auf. Auf der gefrästen Oberfläche wurde dagegen ein Angriff festgestellt, der sich erst nach längerer Expositionsdauer entwickelte: Während nach 2000 h auf der gefrästen Oberfläche noch keine Schädigung durch Metal-Dusting beobachtet wurde, war die Schädigung nach 3000 h bereits durch zahlreiche kleine Pits gekennzeichnet.

Ebenfalls eine geringere Metal-Dusting-Beständigkeit wiesen die Proben aus den Gussbirnen der Legierungen 2.4879 und 1.4852 auf. In einem von zwei Fällen wurde ein Metal-Dusting-Angriff beobachtet. Es wird vermutet, dass der Unterschied im Herstellungsverfahren begründet ist.

### 5.1.2 Bewertung der Untersuchungsmethoden

Im Kapitel 3.5 wurden die durchgeführten Untersuchungsmethoden und Dokumentation der Schäden durch Metal-Dusting beschrieben. Der Großteil der Ergebnisse beruht auf die Flächengittermethode. Im Abschnitt 4.2.8 wurden an ausgewählten Proben mikroskopische Untersuchungen durchgeführt. An einer Probe aus 1.4828 wurde anhand der Rasterelektronenmikroskopie und EDX-Analyse festgestellt, dass es auf der gefrästen Oberfläche eine leichte Schädigung durch Metal-Dusting gibt. Bei der Untersuchung der Probe mit der Flächengittermethode konnte diese Schädigung nicht festgestellt werden. Erste kleine Schädigungen können also mit der Flächengittermethode nicht erfasst und somit die Inkubationszeit auch nicht eindeutig bestimmt werden.

Da die Untersuchungen mit Elektronenmikroskopen immer sehr aufwendig in der Präparation und kostenintensiv sind, ist es keine Alternative ein so großes Prüffeld, wie es hier vorliegt komplett elektronenmikroskopisch zu untersuchen. Im Rasterelektronenmikroskop wäre es zu dem zu aufwändig, die Oberfläche der Proben aus dem Versuchsfeld von jeder Probe komplett zu untersuchen, inklusive Rückseite. Die raster-elektronenmikroskopische Dokumentation kann bei einem großen Probenumfang daher

nur als ergänzende Stichprobenuntersuchung dienen. Generell erwies sich die Flächengittermethode am praktischen bei der Auswertung und Bewertung der untersuchten Metal-Dusting Schäden. Es konnte immer die komplette Fläche der Vorder- und Rückseite der Probe untersucht werden, sodass ein ganzheitlicher Überblick über die Untersuchungen entstand.

### 5.1.3 Sigma-Phasenversprödung

Die Werkstoffe 1.4841, 1.4848 und 1.4855 sind gemäß Literatur [Morley 52] besonders von einer möglichen Sigma-Phasen-Ausscheidung und dem damit verbundenen Zähigkeitsabfall betroffen. Es zeigte jedoch nur der 1.4855 nach 1500 h bei 800 °C eine geringe Ausscheidung der Sigma-Phase. Der geringe Volumenanteil der Sigma-Phase kann nicht zu einem merkbaren Zähigkeitsabfall führen. Gemäß diesen Untersuchungen kommt es während der Metal-Dusting-Langzeitversuche zu keiner Ausscheidung der Sigma-Phase und damit keiner Gefahr der Versprödung der untersuchten Werkstoffe.

### 5.1.4 Feldversuche

Alle untersuchten 1.4828-Proben zeigten eine Aufkohlung an der Probenoberfläche, erkennbar durch die dunkle Randzone, und einen lokal auftretenden Materialabtrag. Der Abtrag führte bei der Probe in der Lieferausführung (mechanisch entzündert) zum Bruch. In der Abbildung 92 erkennt man am geätzten Schlibbild, dass die gestrahlte Probe an der Unterseite (Seite die direkt zum Deckel zeigte) nicht aufgekohlt ist.

Diese Unregelmäßigkeiten im Schadensbild, weisen wahrscheinlich auf Inhomogenität in der Ofenatmosphäre im Deckelbereich hin. Die Temperaturen im Deckelbereich und die Atmosphäre sind lokal unterschiedlich. Gründe dafür sind wahrscheinlich, dass der Deckel während des Prozesses aktiv gekühlt wird und der Umwälzventilator direkt im Deckelbereich montiert ist.

Bei der Probe 1.4828 mit sandgestrahlter Oberfläche werden anhand der GDOES-Tiefenverläufe deutliche Unterschiede entlang der gesamten Probe erkennbar. Bewertet man die Ergebnisse, so lässt sich kein einheitlicher Schadenmechanismus finden. Je nach Lage der Probe entlang der Oberfläche des Ofendeckels können Schädigungen auftreten oder der Werkstoff bleibt fast unverändert. An der Messtelle 1 trat keine Aufkohlung auf, die Oberfläche zeigte keinen Oberflächenabtrag. Die Elementverteilung von Chrom und Sauerstoff deutet auf eine intakte schützende Chromoxidschicht hin. An Messpunkt 4 und 5 fand man eine Chromverarmung an der Oberfläche und zudem eine Zunahme der Sauerstoffkonzentration. Dieses Verhalten spricht für eine Hochtemperaturkorrosion wie Metal-Dusting. An dieser Stelle scheint die Temperatur niedrig genug zu sein, um dieses Schadensbild zu verursachen.

Alle untersuchten 1.4841-Proben zeigten eine Aufkohlung der Probenoberfläche und einen lokal auftretenden Abtrag. Im Vergleich zum Werkstoff 1.4828 war der Abtrag beim Werkstoff 1.4841 geringer, wie beim Werkstoff 1.4828 sind Unterschiede im Schadensbild zu erkennen.

Die GDOES-Tiefenverläufe des Werkstoffs 1.4841 zeigen ebenfalls deutliche Unterschiede an den verschiedenen Messstellen entlang der Probe. Bewertet man die Ergebnisse der Ätzungen und GDOES-Messungen, so lässt sich kein einheitlicher Schadenmechanismus beim Werkstoff 1.4841 finden. Je nach Lage der Probe entlang der Oberfläche des Ofendeckels können Schädigungen auftreten oder der Werkstoff bleibt fast unverändert.

An der Oberfläche des Werkstoffs 1.4841 fand die für Metal-Dusting typische Entchromung statt, die an der Messstelle 2 am stärksten ausgeprägt ist. An dieser Stelle würde der Werkstoff bei einer weiteren Exposition wahrscheinlich als erstes versagen.

Die Aufkohlung ist beim Werkstoff 2.4851 nicht so stark ausgeprägt, und die GDOES-Tiefenverläufe von Kohlenstoff und Chrom zeigen im Gegensatz zu den Werkstoffen 1.4828 und 1.4841 kaum Unterschiede. Die gestrahlte 2.4851-Probe zeigte keine ausgeprägte Aufkohlung der Randzone. Die Ausprägung einer schützenden Chromoxid-schicht, bis auf dem Messpunkt 1 ist deutlich aus den Tiefenverläufen erkennbar.

Zum Vergleich der Werkstoffe wurden die im Abschnitt 4.3 dargestellten Schlibfbilder und Elementtiefenverläufe ausgewertet. Zudem wurden der maximale und der mittlere Abtrag der Proben gemessen. Die Ergebnisse sind in Abbildung 128 und Abbildung 129 zusammengefasst.

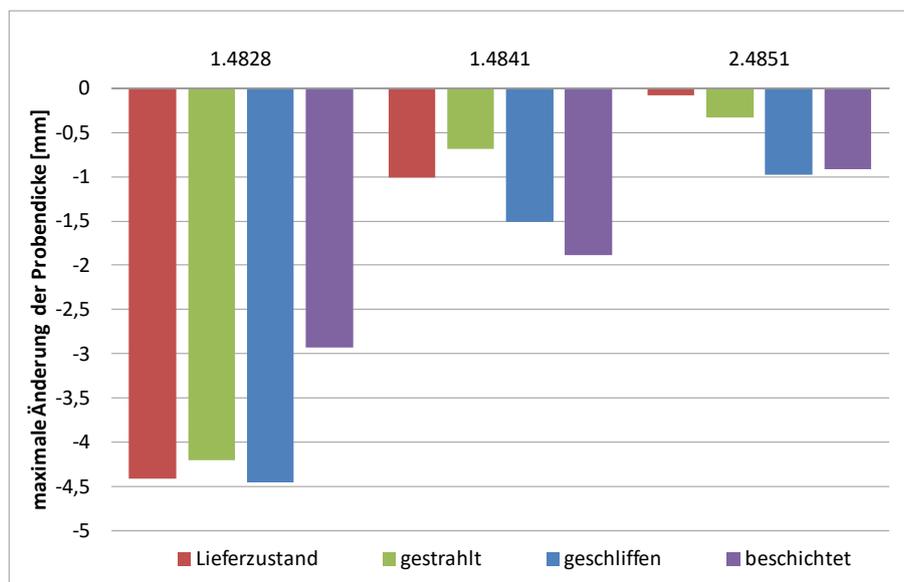


Abbildung 128: maximaler Abtrag der Probendicke im Feldversuch (137 Tage)

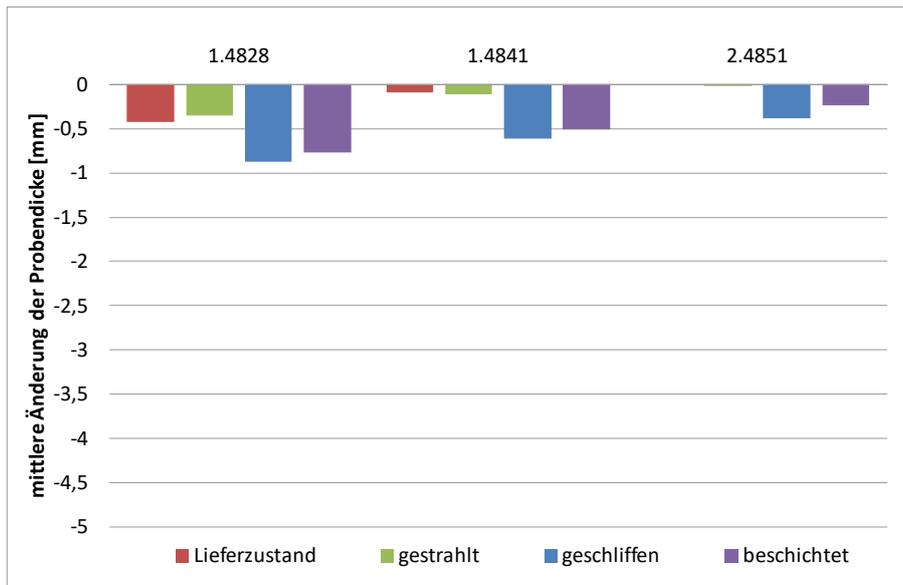


Abbildung 129: mittlerer Abtrag der Probendicke im Feldversuch (137 Tage)

Anhand der Abnahme der Probendicke ist deutlich zu erkennen, dass der Werkstoff 2.4851 im Feldversuch am beständigsten war, gefolgt vom Werkstoff 1.4841. Am stärksten wurde der 1.4828 angegriffen. Dies wurde sowohl durch den ermittelten Abtrag, die Schliffbilder als auch durch die Elementtiefenverläufe bestätigt. Die Aufkohlungstiefe lag beim 1.4841 deutlich über den anderen untersuchten Werkstoffen. Dies spricht deutlich für einen Metal-Dusting-Angriff.

### 5.1.5 Schadensfalluntersuchungen

Für die Untersuchungen stand eine Methanol-Begasungslanze aus dem Nickelbasiswerkstoff 2.4816 (Alloy 600) (siehe Abschnitt 3.8) zur Verfügung. Solche in der Industrie aufgetretene Schadensfälle eröffnen die Möglichkeit, Schädigungen unter Labor- und Industriebedingungen zu vergleichen und die anhand von Laborversuchen aufgestellten Theorien der Schadensmechanismen zu überprüfen.

Laut Literatur [Pippel 98, Steven. 04, Szakál. 02] sind Aufkohlung und Chromverarmung der Randzone für Chrom- und Chrom-Nickel-Stähle sowie für Nickelbasiswerkstoffe die ersten entscheidenden Prozesse, die zu einem späteren Metal-Dusting-Angriff führen. Die am industriellen Schadensfall aufgenommene Chromverteilung (Abbildung 123) zeigt eine Chromdiffusion an die Oberfläche, in deren Folge es zu einer Chromverarmung besonders im Bereich um die Korngrenzen kommt. Die Kohlenstoffverteilung zeigt eine kohlenstoffreiche Randzone mit fein verteilten Chromkarbiden in den Körnern. Durch die Bildung von Chromkarbiden kommt es zu einer Verarmung an gelöstem Chrom, so dass die Passivierung durch Chromoxidschichtbildung an der Oberfläche beeinträchtigt wird. Die Chromverarmung ist somit neben der Aufkohlung ebenfalls ein

wichtiger Teilprozess beim Metal-Dusting-Angriff. Aus der Elementverteilung von Kohlenstoff und Sauerstoff erkennt man an der Oberfläche und an den Korngrenzen nahe der Oberfläche die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ . Auch anhand des geätzten Schliffes (Abbildung 122 d) erkennt man durch die gute Anätzbarkeit im Bereich des Kornes die Chromverarmung, die durch die Bildung von  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  an den Korngrenzen verursacht wird. Die Ergebnisse aus den Untersuchungen am Schadensfall zeigen, dass der beobachtete Metal-Dusting-Mechanismus für den untersuchten Nickelbasiswerkstoff mit den Arbeiten von Szakálos gut übereinstimmt.

Die metallografische Dokumentation des zweiten Schadensfalles, einem Schutzrohr einer Sauerstoffsonde, zeigte in der Randzone Ausscheidungen sowie ausscheidungsfreie Bereiche an den Korngrenzen, d. h. auch hier ist die Chromverarmung an den Korngrenzen beziehungsweise die Ausscheidung von Chromverbindungen als Ursache des Korrosionsangriffes der Korngrenzen (Interkristalline Korrosion) zu sehen.

Von Baker et al. [Baker 02] wurden für den Werkstoff 2.4816 die Abtragsrate  $5,09 \cdot 10^{-5} \mu\text{m}/\text{h}$  angegeben. Diese Abtragsrate ist aus der maximalen Pit-Tiefe berechnet und ist vier Größenordnungen niedriger als die aus den Versuchen berechnete Abtragsrate (Tabelle 18). Die auf dem Metal-Dusting-Prüfstand erzielten Korrosionsraten stimmen jedoch mit denen an den untersuchten Schadensfällen überein. Das Schutzrohr einer Sauerstoffsonde aus dem Werkstoff 2.4816 (Alloy 600), das eine Wandstärke von 3 mm aufweist, zeigte nach einer Expositionszeit von etwa 1,5 Jahren vollständige Durchbrüche. Unter der Annahme, dass die Korrosion sofort einsetzte, ergibt dies eine Korrosionsrate von  $0,23 \mu\text{m}/\text{h}$ , was sehr gut mit den im Prüfstand bei diesem Werkstoff beobachteten Korrosionsraten übereinstimmt, siehe Tabelle 18. Möglicherweise begünstigt der an den Proben anliegende Temperaturgradient die hohen Korrosionsraten. An Flammenrohren von Brennern für Heizöl wurden ebenfalls hohe Korrosionsraten beobachtet und auch an diesen Bauteilen liegt ein Temperaturgradient vor [Ackerm. 04].

## 5.2 Oberflächeneinfluss auf die Metal-Dusting-Beständigkeit

### 5.2.1 Laborversuche

Neben dem Legierungseinfluss wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Liefer- und Oberflächenbearbeitungszustände auf die Metal-Dusting-Beständigkeit untersucht. Ergänzend zur jeweiligen Lieferausführung, mechanisch nicht entzundert, mechanisch entzundert oder gebeizt, wurden Oberflächen getestet, die durch Schleifen, Kugelstrahlen, Fräsen und Sandstrahlen bearbeitet worden waren.

Von allen Werkstoffen hatte erwartungsgemäß der Werkstoff 2.4816 im gebeizten Zustand keine Metal-Dusting-Beständigkeit. Die Kohlenstoffentwicklung auf diesen Proben war so stark, dass die Proben meist nach dem ersten Auftreten von Metal-Dusting aus dem Versuch herausgenommen werden mussten. Die Proben mit der längsten Expositionszeit zeigten beim Werkstoff 2.4816 auch die größte Pit-Tiefe. Mit fortschreitendem Angriff fand ein Wachsen der Pits im Durchmesser und in der Tiefe statt. Auch in der Pit-Tiefe spiegelt sich wider, dass die gebeizte Oberfläche empfindlicher auf Metal-Dusting reagiert als die mechanisch bearbeiteten.

Der Werkstoff 1.4864 lag im Lieferzustand mit mechanisch entzunderter Oberfläche vor. Dieser Oberflächenzustand wies gegenüber der gefrästen und geschliffenen Oberfläche einen stärkeren Angriff durch Metal-Dusting auf. Auch hier scheint die Bearbeitung der Oberfläche den Angriff zu verzögern.

Auch die Bleche der Werkstoffe 1.4828 und 2.4851 lagen im Ausgangszustand mit einer mechanisch entzunderter Oberfläche vor. Im Vergleich zu den Bändern dieser Werkstoffe, die im Lieferzustand blankgeglüht waren, zeigte sich hinsichtlich der Häufigkeit eines Metal-Dusting-Angriffs beim Blech ein geringerer Angriff.

Bei dem Blech aus dem Werkstoff 2.4851 ist außerdem ein Einfluss der Methode des Heraustrennens bei der Probenpräparation auf die Metal-Dusting-Beständigkeit festzustellen. Bei diesem Werkstoff wurden die Proben durch Laserstrahlschneiden gefertigt. Die schmalen Seiten (Schnittkanten) wurden auffällig häufig und dann heftig durch Metal-Dusting angegriffen. Dies bedeutet, dass der zu hohe Wärmeeintrag beim Laserschneiden die Beständigkeit des Werkstoffes herabsetzt (Abbildung 57). Ein Abtrag dieser Schnittkanten durch Fräsen bewirkte, dass diese nachbehandelten Flächen kein Metal-Dusting in den Laborversuchen zeigten (Abbildung 58). Das bedeutet, durch Entfernung der geschädigten Oberfläche konnte die ursprüngliche Beständigkeit gegenüber Hochtemperaturkorrosion wieder hergestellt werden.

Beim Werkstoff 2.4851 konnte hinsichtlich der Nachbearbeitung des Lieferzustandes keine Verbesserung der Metal-Dusting-Beständigkeit festgestellt werden. Bis auf den Oberflächenzustand kugelgestrahlt und geschliffen verhalten sich die an diesem Werkstoff untersuchten Oberflächen bei den entsprechenden Temperaturen sehr ähnlich. Offenbar scheint die Legierungszusammensetzung hier ausschlaggebend für die Metal-

Dusting-Beständigkeit zu sein. Die GDOES-Elementtiefenverläufe der geschliffenen und gestrahlten Proben sind bei 680 °C etwas zu höheren Tiefen versetzt, siehe Abbildung 79 bis Abbildung 81. Das liegt an der angewendeten Messmethode. Die Tiefenmessung bei der GDOES-Analyse wird über die Sputterrate des Plasmas berechnet. Im vorliegenden Fall konnte bei diesen zwei Oberflächen erst nach einiger Zeit eine konstante Sputterrate erreicht werden. Durch eine besonders starke isolierende Oxidschicht oder festen Kohlenstoff an der Oberfläche kann das Plasma nicht gleichmäßig zünden und das Sputtern ist nicht möglich. Erst nach dem Durchdringen dieser isolierenden Oxidschicht bleibt die Sputterrate konstant und man erhält einen gleichmäßigen Verlauf. Beim Werkstoff 2.4851 ist kein signifikanter Einfluss des Oberflächenzustandes bei den aufgenommenen Elementtiefenverläufen zu erkennen.

Zusammenfassend ist das Verhalten der Oberflächen in der Lieferausführung und nach mechanischer Oberflächenbearbeitung in einem Balkendiagramm in Abbildung 130 gegenübergestellt.

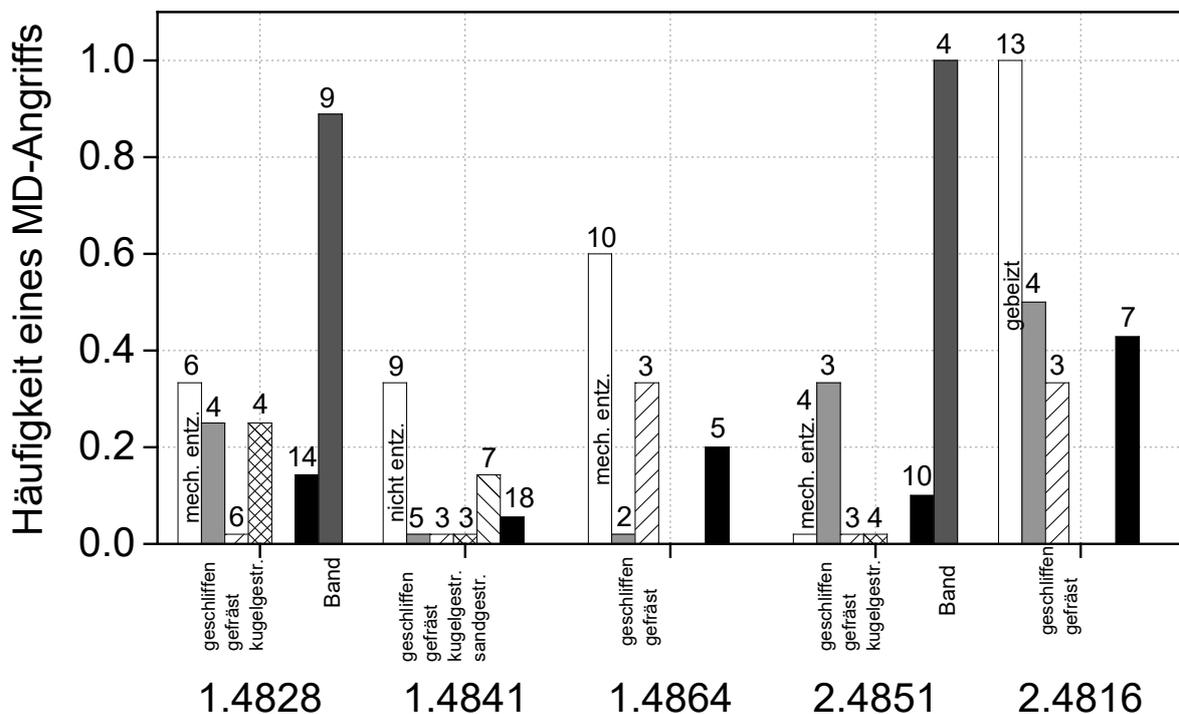


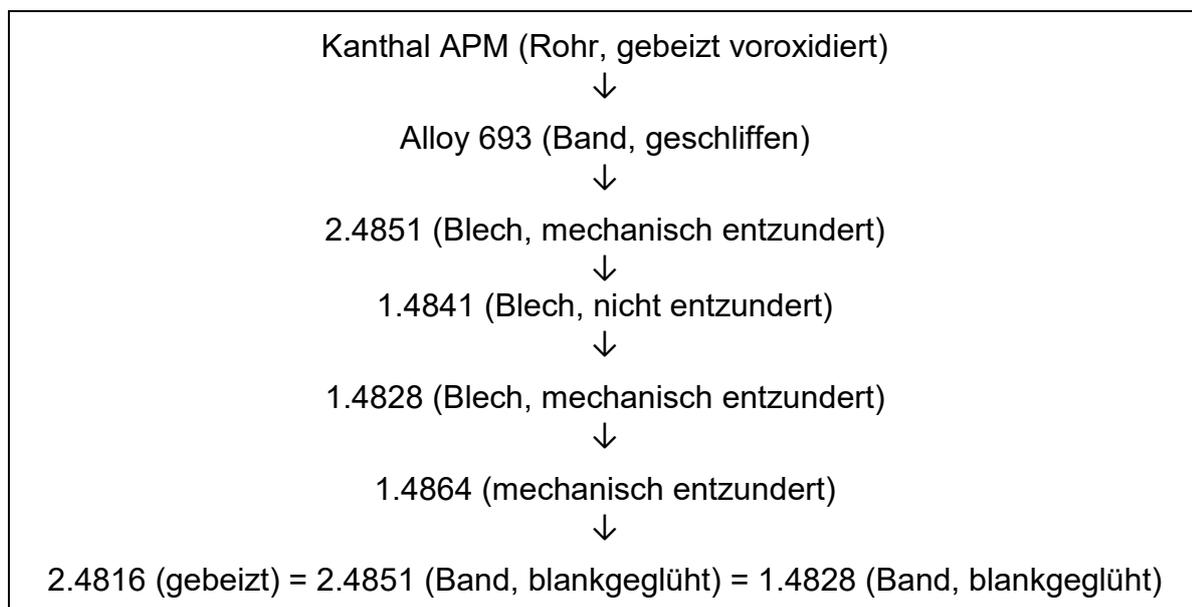
Abbildung 130: Häufigkeit eines MD-Angriffs bei der Lieferausführung der Bleche (weiße Balken) und bei den Oberflächen nach der angegebenen Oberflächenbearbeitung. Gezeigt sind auch die Daten für das Halbzeug Band (dunkelgraue Balken) und die Häufigkeit, wenn die verschiedenen bearbeiteten Oberflächen nicht unterschieden werden (schwarzer Balken). Über den Balken steht die Gesamtzahl der Oberflächen der entsprechenden Art.

Bezüglich der Häufigkeit eines Metal-Dusting-Angriffs bei der Lieferausführung lassen sich die untersuchten Werkstoffe wie in Tabelle 19 ausgeführt einordnen.

Auffällig ist die hohe Korrosionsanfälligkeit von gebeiztem Blech und blankgeglühtem Band. Die relativ geringe Beständigkeit von Band wurde auch in Untersuchungen von Hattendorf et al. [Hatten. 12] bei der Nickellegierung Alloy 602 CA beobachtet. Sie fanden, dass die Beständigkeit durch tiefreichendes Schleifen und eine kleine Korngröße erhöht werden kann.

Die bei den Blechen angewandten verschiedenen mechanischen Oberflächenbearbeitungen haben in allen Fällen zu einer Verringerung der Angriffshäufigkeit geführt. Hier schneidet der Werkstoff 1.4841 scheinbar besser ab als der 2.4851. Betrachtet man aber den Anteil der geschädigten Oberfläche, welcher in Abbildung 131 für die Werkstoffe 1.4828, 1.4841, 1.4864, 2.4851 und 2.4816 gegenübergestellt ist, so ergibt sich für Blech mit mechanisch bearbeiteter Oberfläche, wenn man die mechanische Entzündung hinzunimmt, für die Werkstoffe 1.4841 und 2.4851 der gleiche Befund.

Tabelle 19: Werkstoffe in der Lieferausführung eingeordnet nach Häufigkeit des MD-Angriffs. Die Häufigkeit nimmt von oben nach unten zu.



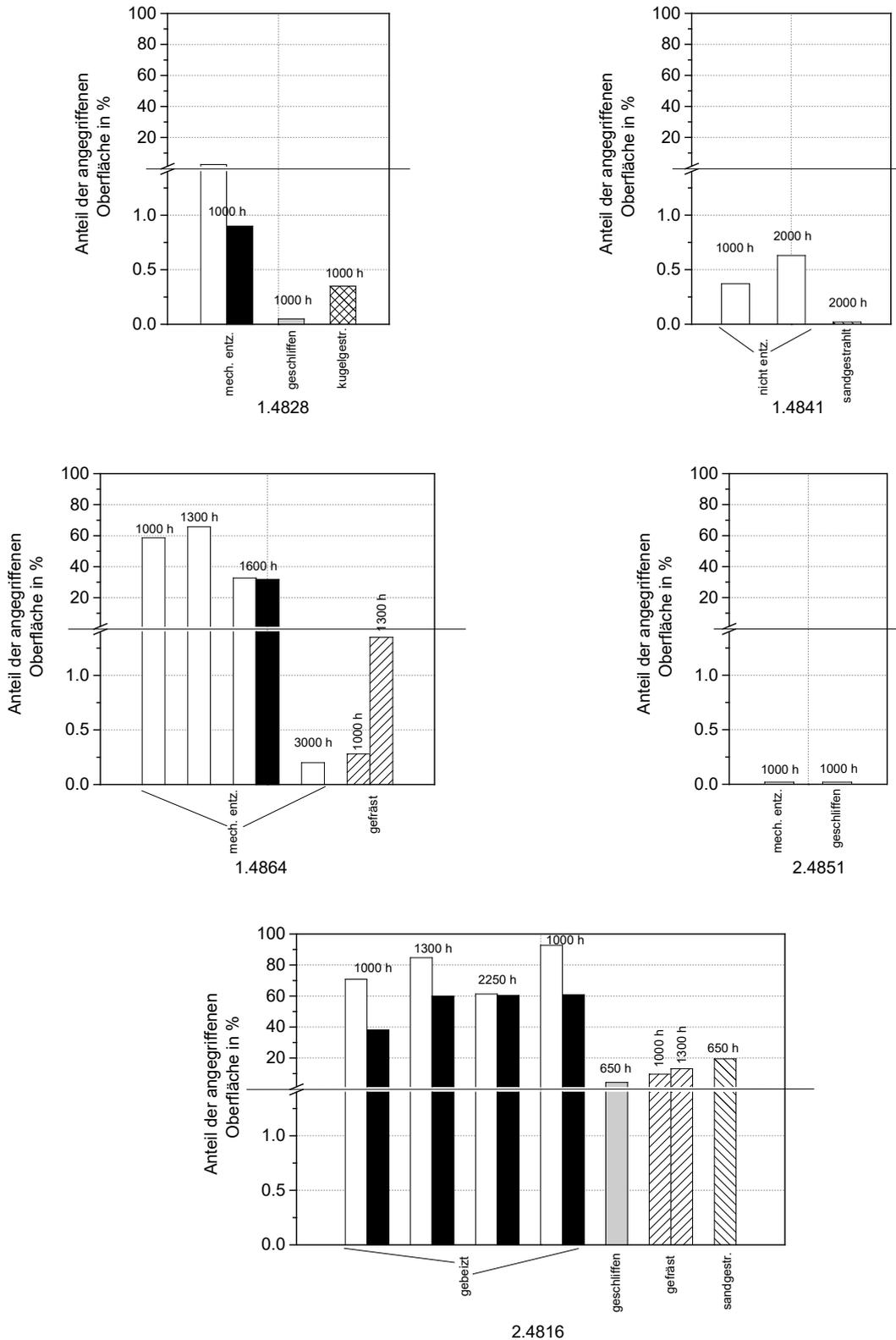


Abbildung 131: Anteil der Fläche, die bei den Oberflächen mit MD-Angriff aus den Versuchen A bis E von Pits oder flächigem Korrosionsangriff betroffen war, für die Werkstoffe 1.4828, 1.4841, 1.4864, 2.4851, 2.4816 nach den angegebenen Expositionszeiten

Die tendenziell höhere Beständigkeit der Gusslegierungen, verglichen mit der nach Parks und Baker [Parks 97, Baker 02] berechneten Beständigkeiten (Abbildung 127), erklärt sich durch den Oberflächenzustand. Während die Knetlegierungen im Lieferzustand (Walzen und anschließendes Glühen oder Beizen) exponiert wurden, war die Oberfläche der für die Hauptuntersuchungen mit der ursprünglichen unbeschädigten Gusshaut versehen. Die Gusshaut der Gusslegierungen, die sich bei der Erstarrung zuerst gebildet hat, zeichnet sich überwiegend über eine feinkristalline Struktur und einem dichteren Kornverbund als der Kern der Werkstoffproben auf. Zudem bilden sich vor Korrosion schützende Oxid- oder Silikatschichten.

Nur wenn die Gusshaut durch fräsen oder schleifen entfernt wurde, konnten in den Laborversuchen Metal-Dusting Schäden erzeugt werden. Da aber auch bei den bearbeiteten Oberflächen Bearbeitungsprozesse, wie schleifen und fräsen verwendet wurden, die bei den Knetlegierungen zu einer Erhöhung der Metal-Dusting-Beständigkeit führen, ist die höhere Beständigkeit gegenüber den berechneten Beständigkeiten nach Parks und Baker erklärbar.

Häufig wird beim Metal-Dusting eine lange Inkubationszeit vor Einsetzen eines Angriffs beobachtet. Im vorliegenden Fall wird angenommen, dass bei den Gussproben durch das Vorhandensein der Gusshaut die Inkubationszeit deutlich verlängert wird.

## 5.3 Wirksamkeit der Sol-Gel-Beschichtung

### 5.3.1 Laborversuche

Über die vergleichende Untersuchung einer Vielzahl technischer Werkstoffe und Oberflächenzustände und Aufklärung der Metal-Dusting-Mechanismen wurde in den vorliegenden Untersuchungen auch die Wirksamkeit einer oxidkeramischen Diffusionssperrschicht zur Erhöhung der Korrosionsbeständigkeit dieser Werkstoffe untersucht.

Bei allen unbeschichteten Proben des Werkstoffs 1.4828 war in den MD-I-Versuchen bereits nach 500 h ein Angriff zu verzeichnen. Dagegen trat in MD-II-Versuchen der Angriff bei der Mehrzahl der beschichteten Proben erst nach mehr als 1000 h auf. Die  $ZrO_2$ -Schicht scheint den Korrosionsangriff geringfügig zu verzögern.

Für den Werkstoff 2.4851 kann zur Wirksamkeit der Beschichtung keine Aussage getroffen werden, da bereits im unbeschichteten Zustand kein Metal-Dusting beziehungsweise nur geringe Schädigungen beobachtet wurden. Jedoch konnte der beobachteten Verschlechterung der Metal-Dusting-Beständigkeit durch das Laserstrahlschneiden mit der Beschichtung entgegengewirkt werden. Ein Metal-Dusting-Angriff auf den Schnittkanten wurde mit einer Häufigkeit von 3/7 bei den nicht beschichteten und 1/4 bei den beschichteten Proben beobachtet. Die Beschichtung verringert somit die Schädigung durch Metal-Dusting an den Schnittkanten.

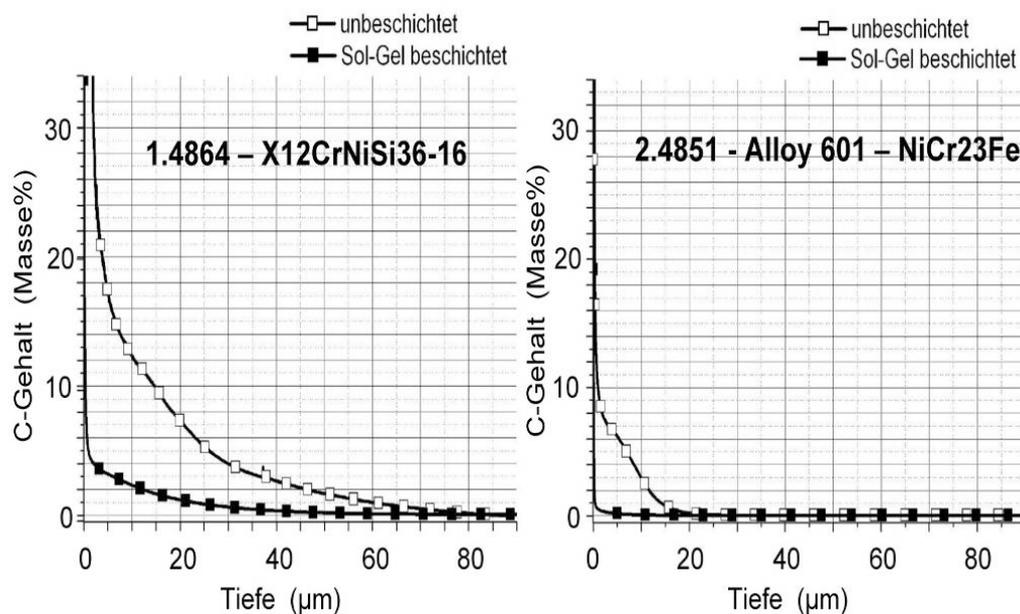


Abbildung 132: GDOES-Kohlenstofftiefenprofile für unbeschichtete und Sol-Gel-ZrO<sub>2</sub>-beschichtete Werkstoffe nach 500 h MD bei 675 °C

Abbildung 132 zeigt beispielhaft das GDOES-Kohlenstofftiefenprofil für den austenitischen Chromnickelstahl 1.4864 und den Nickelbasiswerkstoff 2.4851 (Alloy 601) nach 500 h Exposition bei 675 °C. Die Kohlenstofftiefenprofile zeigen deutliche Unterschiede

für die unbeschichteten und die Sol-Gel-ZrO<sub>2</sub>-beschichteten Proben. Auf Grund der Schutzwirkung der Beschichtung sind die Menge an Kohlenstoff und die Eindringtiefe beim beschichteten Werkstoff deutlich geringer.

### 5.3.2 Bauteilbeschichtung

Um die Wirkung einer Sol-Gel-Beschichtung an einem realen Ofenbauteil unter industriellen Bedingungen zu untersuchen, wurde ein Schachtofendeckel teilweise beschichtet und im Industriebetrieb eingesetzt. Nach 11 Monaten und ca. 300 Aufkohlungsprozessen konnte noch kein Unterschied zwischen der beschichteten und unbeschichteten Außenwand festgestellt werden. Um eine Aussage über die Wirksamkeit der Sol-Gel-Beschichtung zu treffen, müssten weitere Versuche mit längerer Expositionsdauer durchgeführt werden.

### 5.3.3 Schichtdickeneinfluss – optimale Schichtdicke von Sol-Gel-Schichten

Die Sol-Gel-Schichten wurden auf teilweise sehr unterschiedliche Probenoberflächen (Tabelle 8) mit unterschiedlicher Rauheit (Tabelle 7) aufgebracht. In Abbildung 133 ist die Schichtmassenbelegung gegen die jeweilige Probenrauheit aufgetragen. Es ist zu erkennen, dass die Schichtmassenbelegung mit zunehmender Rauheit der Werkstoffproben ansteigt. Die unterschiedliche Rauheit der Werkstoffproben kommt durch die unterschiedlichen Oberflächenzustände zu Stande. Die Berechnung der Schichtdicke aus dieser gemessenen Schichtmassenbelegung ist nur für polierte Proben mit Ra < 0,2 µm sinnvoll. Die Massenbelegung von 150 µg/cm<sup>2</sup> entspricht einer Gesamtschichtdicke von ca. 0,26 µm.

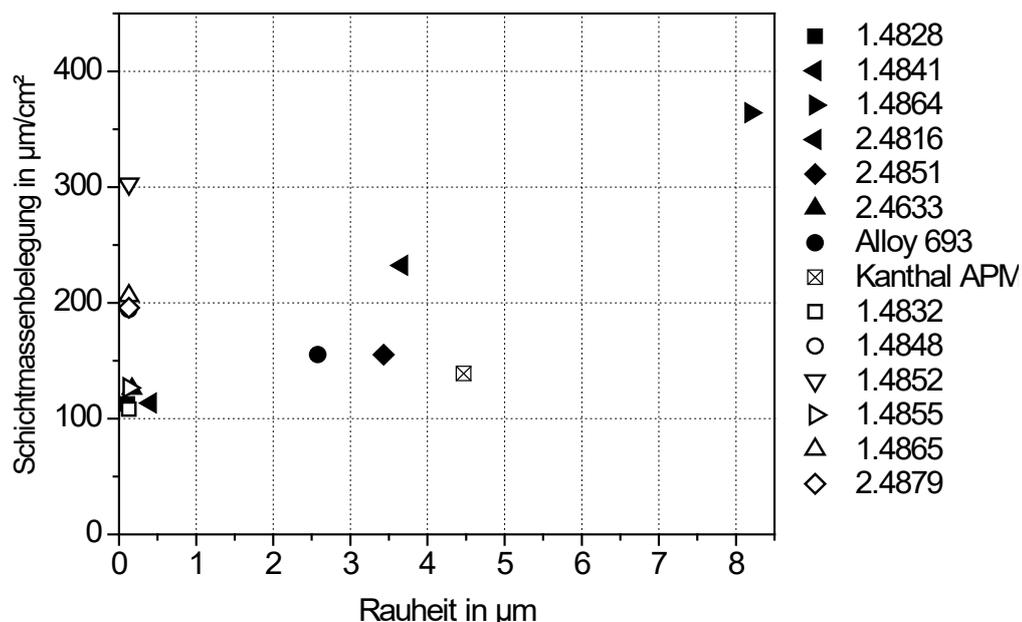


Abbildung 133: Einfluss der Rauheit der Werkstoffproben auf die abgeschiedene Schichtmassenbelegung für eine zweilagige ZrO<sub>2</sub>-Schicht

Mit sehr dünnen Schichten wird bereits eine ausreichende Sperrwirkung erreicht, jedoch nur dann, wenn diese den Aufkohlungsprozess rissfrei überstehen. Eine Erhöhung der Schichtdicke bzw. -massenbelegung von Sol-Gel-Schichten auf rauen Oberflächen zeigt eine verringerte Rissbildungsneigung mit zunehmender Schichtdicke. Ein ähnliches Verhalten wird auch bei der Abscheidung auf fein geschliffenem Untergrund beobachtet, bei der mit Überschreitung einer Schichtmassenbelegung von  $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$  die Schichten rissfrei bleiben. Offensichtlich existiert eine minimale Schichtmassenbelegung, die überschritten werden muss, um nach dem Einbrennen eine rissfreie Beschichtung zu erhalten. Diese kritische Massenbelegung ist topographieabhängig und liegt bei fein geschliffener Substratoberfläche bei etwa  $70 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ , bei grob geschliffenen oberhalb von  $160 \mu\text{g}/\text{cm}^2$ . Die beobachtete Topographieabhängigkeit deutet darauf hin, dass die Sol-Gel-Schichten die Substratrauhigkeit hinreichend überdecken muss. Da es beim Sintern zu einer Abnahme der Schichtdicke kommt, kann es bei dünnen Schichten aufgrund der Kerbwirkung zur Rissbildung an den Schleifriefen kommen. Während bei glatten Oberflächen – wie in Abbildung 134 veranschaulicht – bei geringen Schichtdicken auch nach der Sinterung noch eine hinreichende Überdeckung vorliegt, kann bei rauen Oberflächen die Schichtdicke so weit abnehmen, dass an Substraterhebungen die Rissbildung eingeleitet wird.

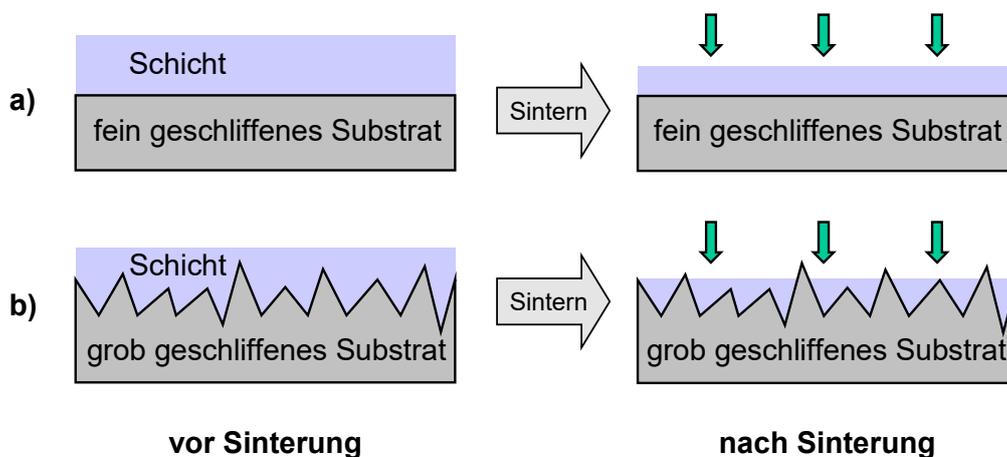


Abbildung 134: Zur Erklärung der Topographieabhängigkeit der Rissentstehung

Die Existenz einer topographiebedingten minimalen Schichtmassenbelegung ist gegenläufig zur kritischen Schichtmassenbelegung, mit deren Überschreiten es beim Einbrennen zur Rissbildung kommt. Sie ist weitgehend topographieunabhängig.

Bei den durchgeführten Beschichtungen konnten diese aufgezeigten Grenzen der Schichtmassenbelegung und kritischen Schichtmassenbelegung eingehalten werden, da nur geschliffene Oberflächen oder vergleichbare Flächen beschichtet wurden. Die Schichten wurden nach erfolgtem Einbrennen mit einem Lichtmikroskop überprüft. Bei allen abgeschiedenen Schichten für die Labor- und Feldversuche wurden keine Risse beobachtet.

#### **5.4 Vergleich Laborversuch - Feldversuch**

Die Ergebnisse des Feldversuches, stehen teilweise im Widerspruch zu den im Laborversuch beobachteten Metal-Dusting-Verhalten. Im Feldversuch waren die Proben der dort getesteten Werkstoffe 1.4828, 1.4841 und 2.4851 stark korrodiert und hatten ein deutlich anderes Erscheinungsbild als nach der Exposition im Laborversuch. Als mögliche Ursache für dieses abweichende Verhalten der Werkstoffe im Feldversuch wurde der mit jedem Chargenwechsel verbundene häufige Kontakt mit Luft sowie die dann eintretende Abkühlung des Ofendeckels diskutiert, welche ein Abplatzen von Zunderschichten aufgrund thermischer Spannungen begünstigt.

Vergleichbare Proben der Werkstoffe aus den Labor- und Feldversuchen sind in den Abbildungen Abbildung 135 bis Abbildung 137 gegenübergestellt. Insbesondere fällt eine Rotfärbung der Oberfläche bei den Proben aus dem Feldversuch auf. Bei den Proben der Werkstoffe 1.4828 und 1.4841 hat sich im Versuch E die Oberfläche merklich rötlich gefärbt. Dies ist aber noch nicht vergleichbar mit dem Erscheinungsbild der Probe aus dem Feldversuch. Es folgt, dass im Laborversuch der zyklische Kontakt mit Luft und die wiederholte Abkühlung nicht die ursächlichen Bedingungen für die starke Korrosion der Proben im Feldversuch sind.

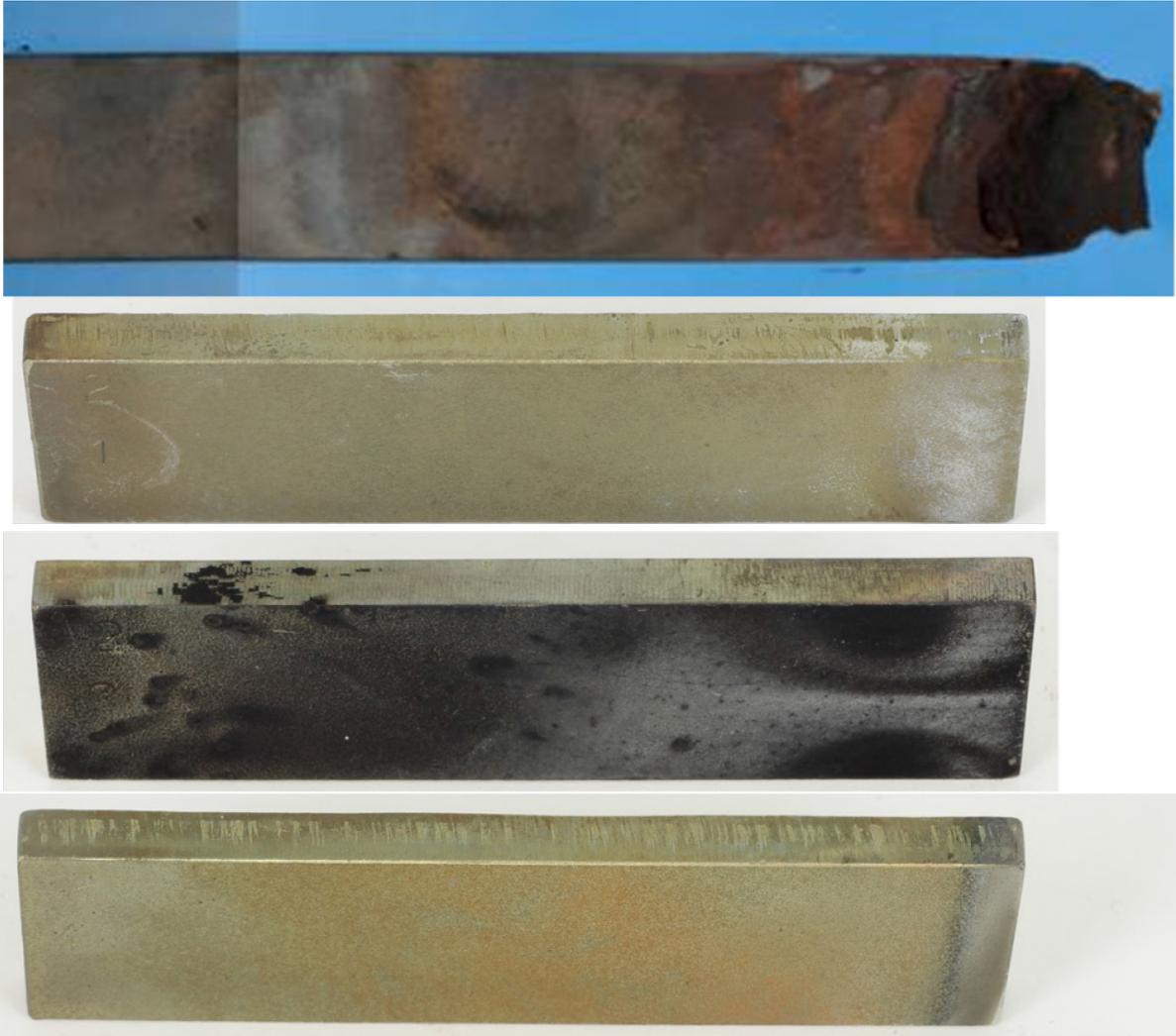


Abbildung 135: Makroaufnahmen der mechanisch entzunderten Oberfläche der Probe aus dem Blech des Werkstoffs 1.4828. Von oben nach unten:

- nach 2022 h Exposition im Feldversuch
- nach 2001 h Exposition im Versuch A (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde oxidativ entfernt)
- nach 1017 h Exposition im Versuch C (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde nicht oxidativ entfernt)
- nach 991 h Exposition im Versuch E (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde oxidativ entfernt)

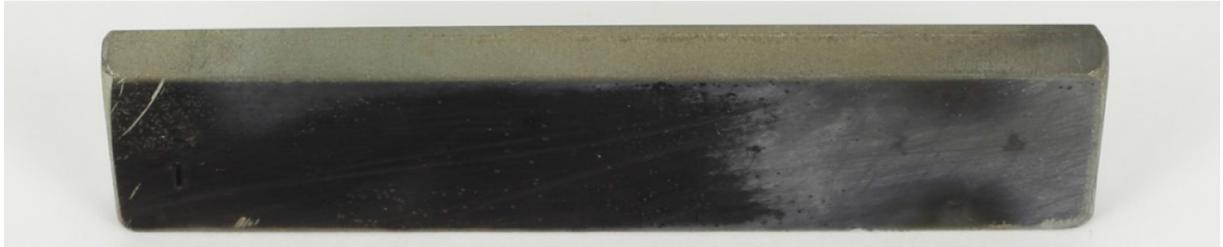


Abbildung 136: Makroaufnahmen der mechanisch entzunderten Oberfläche der Probe aus dem Blech des Werkstoffs 1.4841  
von oben nach unten:  
- nach 2022 h Exposition im Feldversuch  
- nach 2000 h Exposition im Versuch B und D (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde nicht oxidativ entfernt)  
- nach 1991 h Exposition im Versuch D und E (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde oxidativ entfernt)

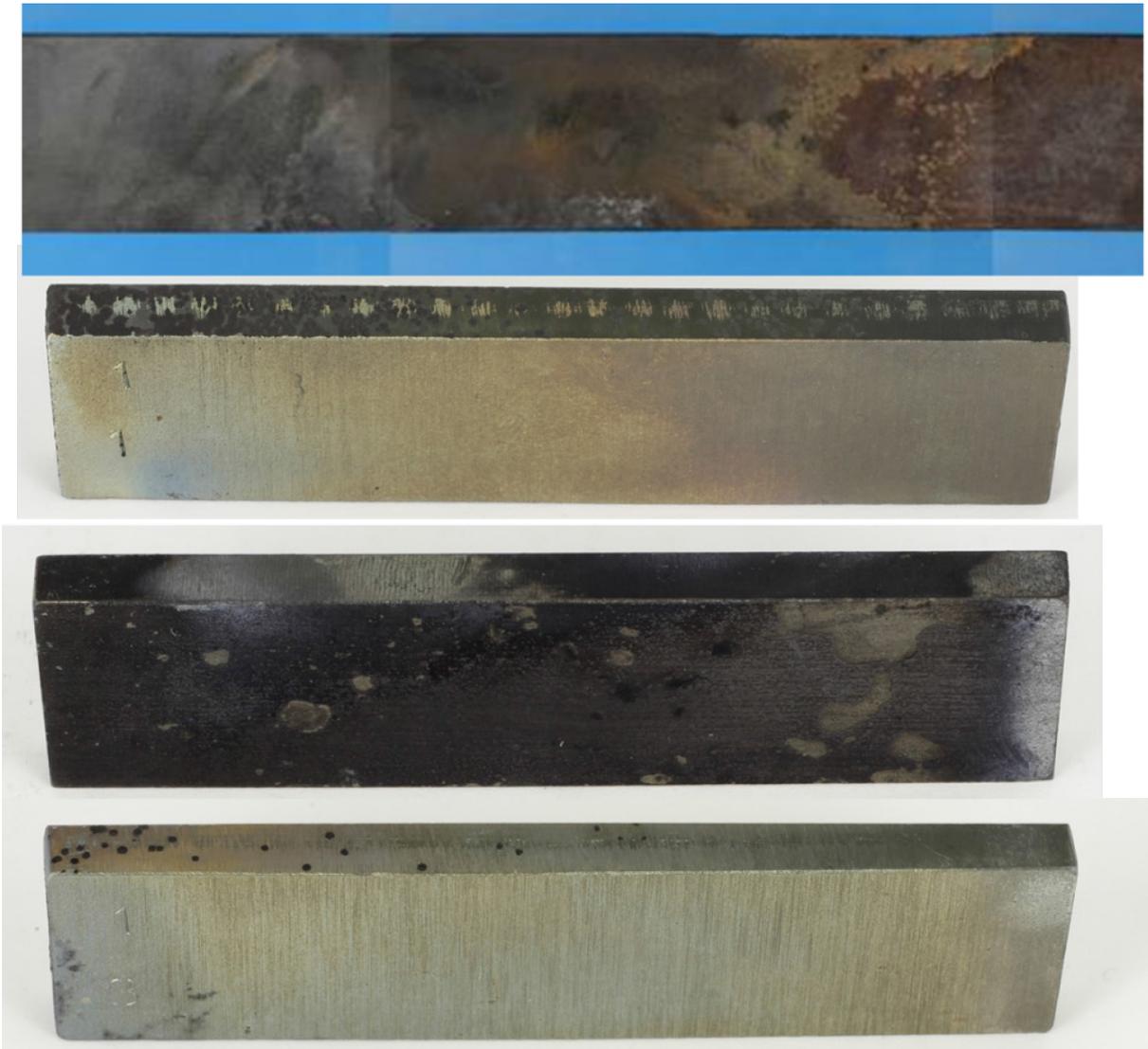


Abbildung 137: Makroaufnahmen der mechanisch entzunderten Oberfläche der Probe aus dem Blech des Werkstoffs 2.4851.

von oben nach unten:

- nach 2022 h Exposition im Feldversuch
- nach 2001 h Exposition im Versuch A (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde oxidativ entfernt)
- nach 1017 h Exposition im Versuch C (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde nicht oxidativ entfernt)
- nach 991 h Exposition im Versuch E (im Versuch abgeschiedener Kohlenstoff wurde oxidativ entfernt)

Um die Ursache für den Unterschied des Metal-Dusting-Erscheinungsbildes zwischen Labor- und Feldversuch festzustellen, wurden die Bedingungen im Laborversuch variiert. Es wurde eine zyklische Luftspülung durchgeführt bei gleichzeitiger Temperaturabsenkung, wie es in dem Schachtofen bei einem Chargenwechsel die Regel ist. Die Korrosionsgeschwindigkeit änderte sich dadurch jedoch nicht. Als mögliche Ursache für die extreme Korrosion im Bereich des Schachtofendeckels werden die hohen Strömungsgeschwindigkeiten des Stickstoff-Methanol-Gemischs, die sich an der betreffenden Stelle einstellen, vermutet. Ein Nachstellen dieser Bedingung war im Rahmen der Untersuchungen nicht möglich und die Ursachenklärung obliegt daher zukünftigen Forschungen.

Die folgenden Ergebnisse der Laborversuche sind gültig für Strömungsgeschwindigkeiten um 0,023 m/s, was der mittleren Geschwindigkeit des Gasgemisches im Rohr des Laborofens bei 500 °C entspricht:

- Blankgeglühtes Band hat gegenüber dem mechanisch entzundertem Blech derselben Werkstoffe (1.4828 und 2.4851) eine geringere Beständigkeit.
- Bei den austenitischen hitzebeständigen Stählen verminderte eine mechanische Bearbeitung der Lieferausführung, auch wenn diese bereits eine mechanische Bearbeitung beinhaltete, die Häufigkeit des MD-Angriffs.
- Die Ausführungen gebeizt sowie nicht entzundert sind weniger beständig als die mechanisch entzunderte Oberfläche.
- Bei der Herstellung von Bauteilen aus den Blechen ist Wasserstrahlschneiden dem Laserstrahlschneiden vorzuziehen.
- Kanten, die mit Laserstrahl geschnitten wurden, sollten tiefreichend mechanisch überarbeitet werden z.B. durch Schleifen oder fräsen.
- Nach sinkender MD-Beständigkeit ordnen sich die untersuchten Werkstoffe - als Blech bei den Knetlegierungen und Schleudergussrohr bei den Gusslegierungen - wie folgt ein:  
Kanthal APM > Alloy 693 = 1.5852 = 2.4879 = ET 45 micro > 2.4851 = 1.4841 > 1.4828 > 1.4864 > 2.4816
- Eine Beschichtung der Bleche in den Lieferausführungen mechanisch entzundert, gebeizt und nicht entzundert verbessert die MD-Beständigkeit nicht.
- Eine Beschichtung geschliffener Bleche erhöht die MD-Beständigkeit geringfügig. Unter den drei Schichttypen  $ZrO_2$ ,  $Al_2O_3$  und  $SiO_2$  hatte die  $ZrO_2$ -Schicht das beste Ergebnis. Beschichtete Bauteile sind nur in Bereichen geringer abrasiver Beanspruchung einsetzbar, da bei einer Schädigung der Beschichtung durch stark abrasive Angriffe die Schutzwirkung aufgehoben würde.

Der Feldversuch hat gezeigt, dass die Erkenntnisse aus den Laborversuchen sich nicht direkt in der industriellen Praxis umsetzen lassen. Das Schadensbild der exponierten Proben war deutlich ausgeprägter im Feldversuch. Ursache können noch bestehende Unterschiede in den Randbedingungen im Industrieofen gegenüber denen im Laborversuch sein. Im Feldversuch gab es insgesamt deutlich mehr Temperaturwechsel (115 Chargenwechsel) an den Proben, durch das regelmäßige Öffnen des Retortendeckels. Beim offenen Ofen konnten die Proben mit der Umgebungsluft reagieren, d.h. dass eine Verzunderung an den Proben wurde begünstigt. Durch die vorhandene Umwälzung der Atmosphäre, waren deutlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten vorhanden, so dass beispielsweise ein Stoffabtrag möglich scheint. Zudem kommt eine gewisse mechanische Belastung der Proben hinzu; durch Schwingungen die vom Lüfter, der direkt im Deckel eingebaut ist, verursacht werden können.

Die folgenden Ergebnisse des Feldversuches sind nicht ohne weiteres auf andere Industrieanlagen übertragbar, da die Entstehung der Schädigung abhängig von der Temperaturverteilung und den Strömungsgeschwindigkeiten der Gase in der jeweiligen Ofenanlage ist:

- Nach sinkender Beständigkeit ordnen sich die untersuchten Werkstoffe wie folgt:  
 $2.4851 = 1.4841 > 1.4828$
- Die Ausführungen mechanisch entzündert und gestrahlt sind ein wenig beständiger gegenüber der Aufkohlung als die geschliffene oder geschliffene und beschichtete Oberfläche.
- Eine Beschichtung konnte die Beständigkeit im Feldversuch nicht erhöhen.
- Ein Austausch des Werkstoffes der Deckelaußenwand von 1.4841 zu 2.4851 kann beim eingesetzten Ofen empfohlen werden.

## 6 Zusammenfassung

In der vorliegenden Arbeit wurde das Metal-Dusting-Verhalten von drei verschiedenen Hochtemperaturstählen, drei Nickelbasiswerkstoffen, drei Gusslegierungen sowie des pulvermetallurgisch hergestellten Werkstoffs Kanthal APM in Laborversuchen unter aufkohlenden Bedingungen im Temperaturbereich von 570 bis 680 °C unter Labor- und Praxisbedingungen untersucht, wobei der Fokus auf den beiden Knetlegierungen 1.4828 und 1.4841 sowie auf der Nickelbasislegierung 2.4851 lag. Da diese Werkstoffe häufig als Konstruktionswerkstoffe für Aufkohlungs- oder auch Carbonitrieröfen eingesetzt werden sind die erzielten Ergebnisse von praktischem Interesse für den Konstrukteur im Industrieofenbau. Für die untersuchten Werkstoffe lässt sich folgendes Ranking hinsichtlich der ermittelten Metal-Dusting-Beständigkeit angeben:

- Kanthal APM (FeCr20Al6)
- > Alloy 693 (NiCr29Al3)
- >/≈ 2.4851 (Alloy601, NiCr23Fe)
- >/≈ 1.4841 (X15CrNiSi25-20)
- > 1.4828 (X15CrNiSi20-12)
- > 1.4864 (X12NiCrSi36-16)
- > 2.4816 (Alloy 600, NiCr16Fe).

Generell zeigen die Werkstoffe mit zunehmenden Chrom- und Aluminiumanteil eine steigende Metal-Dusting Beständigkeit.

Neben dem Werkstoffeinfluss wurde auch der Einfluss unterschiedlicher Lieferzustände bzw. Oberflächenbearbeitungszustände auf die Metal-Dusting-Beständigkeit dieser Werkstoffe untersucht. Ergänzend zur jeweiligen Lieferausführung, mechanisch nicht entzündert, mechanisch entzündert, gebeizt oder blankgeglüht, wurden Oberflächen getestet, die durch Schleifen, Kugelstrahlen, Fräsen und Sandstrahlen bearbeitet worden waren. Die durchgeführten Laborversuche zeigten, dass neben dem Einfluss der Legierungszusammensetzung auch der Oberflächenzustand der Werkstoffproben einen deutlichen Effekt auf die Metal-Dusting-Beständigkeit hat. Unabhängig vom Werkstoff haben mechanische Bearbeitungsprozesse wie Schleifen, Fräsen oder Kugelstrahlen einen positiven Effekt auf die Metal-Dusting-Beständigkeit, während sich Beizen oder Blankglühen negativ auswirken. Aus diesem Grund sollten generell Blechwerkstoffe gegenüber blankgeglühten Bandqualitäten vorgezogen werden.

In einem Feldversuch in einem Aufkohlungsöfen einer Lohnhärterei wurde die ermittelte Legierungsabhängigkeit aus den Laborversuchen bestätigt. Allerdings war der Metal-Dusting-Angriff an den Werkstoffproben im Feldversuch deutlich stärker im Vergleich zu den Laborversuchen. so dass bei dem Feldversuch insgesamt der Werkstoffeinfluss über den Einfluss des Oberflächen- bzw.- Bearbeitungszustand dominiert.

Weiterhin wurden mit dem Sol-Gel-Verfahren Proben mit  $ZrO_2$  (Schichtdicke 250 nm und 500 nm), mit  $Al_2O_3$  (Schichtdicke 200 nm) und mit  $SiO_2$  (Schichtdicke 300 nm) beschichtet, um die Wirksamkeit einer Beschichtung gegen einen Metal-Dusting-Angriff zu testen. Die Ergebnisse zeigen, dass der Oberflächenzustand vor der Beschichtung generell einen großen Einfluss auf die Schutzwirkung der applizierten Sol-Gel-Schichten hat. Für geschliffene Oberflächen konnte durch die Abscheidung von Sol-Gel- $ZrO_2$ - und  $-SiO_2$ -Schichten eine leichte Erhöhung der Metal-Dusting Beständigkeit gegenüber unbeschichteten geschliffenen Oberflächen nachgewiesen werden. Für die getesteten Sol-Gel- $Al_2O_3$ -Beschichtungen war dagegen kein positiver Effekt auf die Metal-Dusting-Beständigkeit nachweisbar. Die Sol-Gel-Schichtabscheidung ist relativ kostengünstig und mit geringem technischem Aufwand über Tauchbeschichtung mit nachfolgender Wärmebehandlung realisierbar, so dass die durch die Beschichtung entstehenden Zusatzkosten vergleichsweise gering sind. Die technische Umsetzbarkeit der Sol-Gel-Beschichtung großer Ofenbauteile wurde im Rahmen des Projekts am Beispiel einer Sol-Gel- $ZrO_2$ -Beschichtung eines großen Ofendeckels eines Topfofens bei einer Lohnhärtereierfolgreich umgesetzt.

## 7 Ausblick

Bei den untersuchten Werkstoffen handelt es sich bereits um hochlegierte Eisen- und Nickelbasiswerkstoffe, die eine relativ gute Beständigkeit gegenüber Metal-Dusting aufweisen. Eine weitere Optimierung des Chrom- und Nickelgehaltes birgt vermutlich wenig Potential zur Verbesserung der Metal-Dusting-Beständigkeit, da auch andere Eigenschaften wie die Warmfestigkeit und Verarbeitbarkeit für den Einsatz im Industrieofenbau eine wichtige Rolle spielen.

Eine einfache Möglichkeit, die Metal-Dusting-Beständigkeit vermeintlich schlechterer Werkstoffe zu erhöhen ist die gezielte Beeinflussung der Bauteiloberflächenstruktur. In der vorliegenden Arbeit wurden die Zustände mechanisch nicht entzündert, mechanisch entzündert, gebeizt, blankgeglüht, geschliffen, gefräst, kugelgestrahlt und sandgestrahlt vergleichend untersucht. Ergänzend könnte noch der Einfluss noch weiterer Fertigungsverfahren wie z.B. Drehen, Honen oder Läppen auf die Metal-Dusting-Beständigkeit untersucht werden.

Hinsichtlich einer Beschichtung zur Erhöhung der Metal-Dusting-Beständigkeit hat sich gezeigt, dass eine Schicht das Auftreten von Metal-Dusting verzögert. Dabei wären als Alternative zum Sol-Gel-Verfahren grundsätzlich auch PVD- oder CVD-Beschichtungen denkbar.

Die Bedingungen im Ofen spielen große Rolle bei der Entstehung von Metal-Dusting-Schädigungen. Ein Ansatz, die Lebensdauer von Ofenbauteilen zu verlängern wäre, die Gleichmäßigkeit von Temperatur und Atmosphäre in den Anlagen verbessern, sodass die Bedingungen für die Entstehung von Metal-Dusting nicht erreicht werden.

Die in der Arbeit erzielten Ergebnisse gelten für reine Aufkohlungsanlagen. In der jüngeren Vergangenheit hat sich das Carbonitrieren, bei dem neben Kohlenstoff zusätzlich Stickstoff in den Werkstoff eindiffundiert wird, in der Industrie etabliert. Wie sich der Stickstoffpegel der Behandlungsatmosphäre auf die Metal-Dusting-Beständigkeit der untersuchten Werkstoffe auswirkt, muss in weiterführenden Arbeiten untersucht werden.

## 8 Literaturverzeichnis

- [Acker. 04] Ackermann, H.; Lucka, K.; Köhne, H.; Lucks, L.; Karduck, P.; von Richt-hofen, A.; "Metal dusting in low-NO<sub>x</sub> recirculation burners for fuel oil", Proceedings of EUROCORR 2004 "Long Term Prediction & Modelling of Corrosion", 12-16/09/2004, Nice, France, CD-Rom (2004)
- [Al'shev. 05] Al'shevskii, Y. L.; Baklanova, O. N.; Zaitsev, A. I.; Mal'tsev, V. V.; Rodi-onova, I. G.; Rybkin, A. N.; Shaposhnikov, N. G.; "Thermodynamic anal-ysis of equilibria in Fe–Cr–C alloys and evaluation of their dusting stabil-ity in aggressive carboniferous atmospheres", Inorganic Materials, Band 41, Nr. 2, (2005), S. 133 – 139
- [Baker 01] Baker, B. A.; Smith, G. D.; „Metal dusting in a laboratory environment – alloying addition effects“, International Workshop on Metal Dusting, ANL, Argonne, Illinois, USA, 2001
- [Baker 02] Baker, B. A.; Smith, G. D.; Hartmann, V. W.; Shoemaker, L. E.; McCoy, S. A.; „Nickel-Base Material Solutions to Metal Dusting Problems“, Corrosion 2002, Paper No. 02394, NACE international, (2002)
- [Baker 04] Baker, B. A.; Smith, G. D.; "Metal Dusting in a laboratory environment-alloying addition effects", [www.specialmetals.com](http://www.specialmetals.com) (2004)
- [Brinke 90] Brinker, C.J.; Scherer, G.W.; „Sol-Gel-Science: The Physics and Chemis-try of Sol-Gel Processing“, Academic Press Inc. San Diego CA 92101, 1990
- [Bürgel 11] Bürgel, R.; Maier, H.J.; Niendorf, T.: "Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik", Vieweg+Teubner Verlag (2011), ISBN 978-3-8348-9907-1
- [Camp. 45] Camp, E.; Phillips, C.; Gross, L.; "Corrosion of 18-8 alloy furnace tubes in high temperature vapour phase cracking service", Corrosion, Band 1, Seite 149 – 160, 1945
- [Chun 04] Chun, C.M.; Ramanarayanan, T.A.; "Metal-dusting corrosion of low-chromium steels", Oxidation of Metals, Band 62, Nr. 1 – 2, (2004), S. 71 – 92
- [Chun 07] Chun, C. M.; Ramanarayanan, T. A.; "Corrosion resistance of a high-silicon alloy in metal-dusting environments", Oxidation of Metals, Band 67, Nr. 3-4, (2007), S. 215 - 234

- [Chun 05] Chun, C.M.; Ramanarayanan, T.A.; "Metal dusting corrosion of austenitic 304 stainless steel", *Journal of the Electrochemical Society*, Band 152, Nr. 5, (2005), S. 169 - 177
- [Coreño 03] Coreño-Alonso, O.; Duffus-Scott, A.; Zánchez-Cornejo, C.; Coreño-Alonso, J.; Sánchez-de Jesús, F.; Bolarín-Miró, A.; "On the effect of  $\sigma$ -phase formation during metal dusting", *Materials Chemistry and Physics*, Band 84, Nr. 1, (2004), S. 20 – 28
- [de Bru 01] de Bruyn, H. J.; Edwin, E. H.; Brendryen, S.; "Apparent influence of steam on metal dusting", *Corrosion, NACE Paper Nr. 01383*, 2001
- [Dampc 09] Dampc, J.; Grzesik, Z.; Hucin'ska, J.; "Metal dusting in CCR platforming unit", *Materials and Corrosion*, Band 60, Nr. 3, (2009), S. 211 - 217
- [Forset. 98] Forseth; Kofstad, P.; "Carburization of Fe-Ni-Cr steels in CH<sub>4</sub>-H<sub>2</sub> mixtures at 850 - 1000 °C", *Materials and Corrosion*, Band 49, Nr. 4, (1998), S. 266 - 271
- [Gabrie 03] Di Gabriele, F.; Bernstein, J.R., Al-Qhatani, M.M.; Liu, Z.; Jordan, M.P.; Richardson, J.A.; Stott, F.H.; "Study of the metal dusting behaviour of high-temperature alloys", *Materials and Corrosion* 54 (2003) 854-859.
- [Gabrie 04] Di Gabriele, F.; Stott, F.H., Liu, Z.; "Metal Dusting Performance of Nickel-Base Alloys", *Materials Science Forum* 461-464 (2004) 545-552.
- [Gabrie. 07] Di Gabriele, F.; Stott, F. H.; Liu, Z.; "Effect of experimental conditions on the metal dusting phenomenon in several commercial nickel-base alloys", *Materials and Corrosion*, Band 58, Nr. 2, (2007), S. 81 – 86
- [Grabke 86] Grabke, H. J.; Speck, H. V.; Müller, E. M.; „Kinetik der Gasaufkohlung von Stählen, Einflüsse der Gaszusammensetzung und der Legierungszusammensetzung“, *Forschungsbericht T 86-057*, Technologische Forschung und Entwicklung, Bundesministerium für Forschung und Technologie, 1986
- [Grabke 90] Grabke, H. J.; "Kinetik des Aufkohlens", *HTM* 45, 2 (1990), S. 110-118
- [Grabke 95] Grabke, H. J.; „Metal dusting of low- and high-alloy steels“, *Corrosion*, Band 51, Heft 9, Seite 711 – 720, 1995
- [Grabke 98a] Grabke, H. J.; Müller-Lorenz, E.M.; "Protection of high alloy steels against metal dusting by oxide scales", *Materials and Corrosion* 49 (1998) 317-320.
- [Grabke 98b] Grabke, H. J.; Müller-Lorenz, E.M, Klöwer, J.; Agarwal, D.C.; "Metal Dusting of Nickel based Alloys", *Materials Performance* 7 (1998) 58-62.

- [Grabke 98] Grabke, H. J.; Müller-Lorenz, E. M.; S. Strauss; E. Pippel; J. Woltersdorf; "Effects of grain size, cold working and surface finish on the metal-dusting resistance of steels", Oxidation of Metals, Band 50, Nr. 3/4, (1998)
- [Grabke 02] H. J. Grabke, Carburisation, carbide formation, metal dusting, cooking, Materiali in tehnologije 36 (2002) 297-305.
- [Grabke 03a] Grabke, H. J.; Müller-Lorenz, E. M.; Zinke, M.; "Metal dusting behaviour of welded Ni-base alloys with different surface finish", Materials and Corrosion, Band 54, Nr. 10, (2003), S. 785 - 792
- [Grabke 03b] Grabke, H. J.; "Metal Dusting", Materials and Corrosion, Band 54, Nr. 10, (2003), S. 736 - 746
- [Grabke 03c] Grabke, H. J.; Strauss, S.; Vogel, D.; "Nitridation in NH<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O-mixtures" Materials and Corrosion, Band 54, Nr. 11, (2003), S. 895 - 902
- [Hänsel 03] Hänsel, M.; Boddington, C. A.; Young, D. J.; "Internal oxidation and carburisation of heat-resistant alloys", Corrosion Science, Band 45, Nr. 5, (2003), S. 967 – 981
- [Harper 95] Harper, M.A.; Ducasse, M.; Young, D.J.; "Cyclic Oxidation Plus Carburization of Heat-Resistant Alloys", Corrosion 51 (1995) 191-200.
- [Hatten. 12] H. Hattendorf, G.M. Hermse, W. Hanning, „The Influence of production routes on the Metal Dusting behavior of UNS N06025 plate, strip and tube“, Corrosion 2012, paper 1240
- [Hochma 69] Hochman, R. F.; "Metal deterioration in carbon monoxide and hydrocarbons at elevated temperatures", Proceedings of the 3rd International Congress on Metal Corrosion, Moskau, UDSSR, University of Moscow Press, Seite 119 – 133, 1969
- [Hochma 76] Hochman, R. F.; "Catastrophic deterioration of high temperature alloys in carbonaceous atmospheres", Electrochemical Society Inc. Proceedings, Band 77-1, Seite 733 – 749, 1976
- [Hoja 15] Hoja, T.; Ackermann, H.; Erasmi, C., Altena, H.; Mehner, A.; Zoch, H.-W.; Lucka, K.: Einfluss des Oberflächenzustands ausgewählter metallischer Hochtemperaturwerkstoffe auf das Metal-Dusting-Verhalten - Impact of surface treatment on the metal dusting behavior of selected high temperature alloys. HTM J. Heat Treatm. Mat. 70 (2015) 6

- [IGF 14] Schlussbericht AIF/IGF-Vorhaben 16475N "Oberflächeneinfluss metallischer Ofenbauwerkstoffe auf das Hochtemperaturkorrosionsverhalten - Weiterentwicklung von Sol-Gel-Schutzschichten"; (2014)
- [Izumi 89] Izumi, K.; Murakami, M.; Deguchi, T.; Morita, A.; Tohge, N.; Minami, T.; "Zirconia Coating on Stainless Steel Sheets from Organozirconium Compounds", J. American Ceramic Society 72, (1989), S. 1465-1468
- [Kleing 09] Kleingries M.; Ackermann H.; Köhne H.; Lucka K.; Hoja T.; Mehner A.; Hoffmann F.; Zoch H.-W.: Metal Dusting Resistance of High Temperature Steels and Nickel-Base Alloys for Structural Components of Heat Treatment Furnaces in Carbonaceous Atmospheres. Proceedings of the EUROCORR2009 "Corrosion from the Nanoscale to the Plant", 6–10/09/2009, Nice, France
- [Kleing 10] Kleingries M.; Ackermann H.; Lucka K.; Hoja T.; Mehner A.; Zoch H.-W.; Altena H.: Beständigkeit von unbeschichteten und beschichteten Eisen- und Nickelbasiswerkstoffen gegenüber Metal-Dusting in Aufkohlanlagen. Gaswärme International 59 [3] (2010) S. 147-154.
- [Klöwer 98a] Klöwer, J.; Heubner, U.; "Carburisation of nickel-base alloys and its effects on the mechanical properties", Materials and Corrosion, Band 49, Nr. 4, (1998), S. 237 - 245
- [Klöwer 98b] Klöwer, J.; Grabke, H. J.; Müller-Lorenz, E. M.; "Metal dusting of nickel-base alloys", Materials and Corrosion, Band 49, Nr. 5, (1998), S. 328 – 329
- [Levi 01] Levi, T. P.; Briggs, N.; Minchington, I.; Thomas, C. W.; "A study of the relationship between metal dusting and pressure", Corrosion, NACE, Paper No. 01375, 2001
- [Lin 04] Lin, C.; Chang, C.; Tsai, W.; "Morphological and microstructural aspects of metal dusting on 304L stainless steel with different surface treatments", Oxidation of Metals, Band 62, Nr. 3-4, (2004), S. 153 – 174
- [Maier 00] Maier, M.; Norton, J. F.; Puschek, P.; "A study of the factors contributing to the metal dusting of Fe-Cr-Ni alloys in highly carburising atmospheres", MATERIALS AT HIGH TEMPERATURES, Band 17, Heft 2, Seite 347 – 354, 2000
- [Martin. 98] Martinz, H.-P.; Prandini, K.; Köck, W.; Sporer, D.; "Carburization of high temperature PM-materials, Materials and Corrosion" 49 (1998) 246-251.

- [Mehner 97] Mehner, A.; Klümper-Westkamp H.; Hoffmann F.; Mayr P.; „Crystallization and residual stress formation of sol-gel derived zirconia films“, Thin Solid Films, Band 308-309, Seite 363-368, 1997
- [Mehner 99] Mehner, A.; „Sinterung und Kristallisation nasschemisch abgeschiedener ZrO<sub>2</sub>-Filme; Berichte aus der Werkstofftechnik“, Dissertation Universität Bremen; Shaker Verlag, Aachen, (1999), ISBN 3-8265-6495-2
- [Mehner 10] Mehner A.; Hoja T.; Hoffmann F.; Zoch H.-W.; Kleingries M.; Ackermann H.; Köhne H.; Lucka K.: Metal Dusting of High Temperature Cr-Ni Steels and Ni-base Alloys. HTM J. Heat Treatm. Mat. 65 [1] (2010) S. 30-36
- [Motin 07] Motin, M. A. A.; Munroe, P. R.; Brady, M. P.; Young, D.J.; “Metal dusting of ferritic Fe–Ge in the absence of cementite”, Scripta Materialia, Band 56, Nr. 4, (2007), S. 281 – 284
- [Neuman 68] Neumann, F.: „Beitrag zur Metallurgie der Gasaufkohlung“. HTM 23 (1968) 4, S.296-310
- [Nishiy. 06] Nishiyama, Y.; Otsuka, N.; Kudo, T.; “Metal dusting behaviour of Cr–Ni steels and Ni-base alloys in a simulated syngas mixture”, Corrosion Science, Band 48, Nr. 8, (2006), S. 2064 - 2083
- [Norton 81] Norton, J. F.; Blidegn, L.; Canetoli, S.; Frampton, P. D.; “Factors affecting the high-temperature carburisation behaviour of chromium-nickel alloys in gaseous environments”, Materials and Corrosion, Band 32, Nr 11, (1981), S. 467 – 478
- [Olsson 74] Olsson, R. G.; Turkdogan, E. T.; „Catalytic effect of Iron on Decomposition of Carbon Monoxide: II. Effect of Additions of H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>S“, Metallurgical and Materials Transactions, Band 5, Seite 21 – 26, 1974
- [Parks 97] Parks, S. B.; Schillmoller, C. M.; “Improve alloy selection for ammonia furnaces”, Hydrocarbon Processing, Band 76, Heft 10, (1997), S. 93 – 98
- [Paz 93] Nava Paz, J. C.; Grabke, H. J.; “Metal Dusting”, Oxidation of Metals, Band 39, Nr. 5-6, (1993), S. 437 - 456
- [Pippel 98] Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Schneider, R.; “Micromechanisms of metal dusting on Fe-base and Ni-base alloys”, Materials and Corrosion, Band 49, Nr. 5, (1998), S. 309 - 316
- [Pippel 03] Pippel, E.; Woltersdorf, J.; Grabke, H. J.; “Microprocesses of metal dusting on iron-nickel alloys and their dependence on the alloy composition”, Materials and Corrosion, Band 54, Nr. 10, (2003), S. 747 - 751

- [Röhner. 07] Röhnert, D.; Phillipp, F.; Reuther, H.; Weber, T.; Wessel, E.; Schütze, M.; "Initial stages in the metal-dusting process on alloy 800", oxidation of metals, Band 68, Nr. 5-6, (2007), S. 271 - 293
- [Schmid. 84] Schmidt, H.; "Organically modified silicates by the sol-gel process", Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Vol. 32 (1984) 327-335.
- [Schmid. 88] Schmidt, H. "Organically Modified Silicates as Inorganic - Organic Polymers" American Chemical Society, Chapter 27, (1988) 333-343.
- [Schmid 01] Schmid, B.; Aas, N.; Grong, Ø.; Ødegård, R.; "In situ environmental scanning electron microscope observations of catalytic processes encountered in metal dusting corrosion on iron and nickel", Applied Catalysis A: General, Band 215, Nr. 1, (2001), S. 257 - 240
- [Schnei. 03] Schneider, A.; Zhang, J.; Inden, G.; "Metal dusting of binary Fe-Al alloys in CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures", JCSE (The Journal of Corrosion Science and Engineering), Band 6, Preeprint 87, (2003), S. 1 - 20
- [Schnei. 07] Schneider, W.; Otte, C. M.; Dinnis, C.; Taylor, J.; "Der Einfluß von Eisen und Mangan auf die Porositätsbildung in AlSi-Gusslegierungen", Gießerei, Band 94, Nr. 2, (2007), S. 20 - 29
- [Schnei. 05] Schneider, A.; Zhang, J.; "Orientation relationship between a ferritic matrix and  $\kappa$ -phase (Fe<sub>3</sub>AlC<sub>x</sub>) precipitates formed during metal dusting of Fe-15Al", Intermetallics, Band 13, Nr. 12, (2005), S. 1332 - 1336
- [Smalle 02] Smalley, R. E.; Grosboll, M. P.; Willis, P. A.; Kittrell, W. C.; "Process utilising two zones for making single-wall carbon nanotubes", US Patent No.: US0202682, 2002
- [Steven. 04] Stevens, K.J.; Levi, T.; Minchington, I.; Briggs, N.; Keast, V.; Bulcock, S.; "Transmission electron microscopy of high pressure metal dusted 316 stainless steel", Materials Science and Engineering, Band 385, Nr. 1 - 2, (2004), S. 292 - 299
- [Strauß 99] Strauß, S.; Krajak, R.; Grabke, H.J.; "Coking by metal dusting of nickel-base alloys", Materials and Corrosion, Band 50, Nr. 11, (1999), S. 622 - 627
- [Szakál. 02] Szakálos, P.; Pettersson, R.; Hertzman, S.; "An active corrosion mechanism for metal dusting on 304L stainless steel", Corrosion Science, Band 44, (2002), S. 2253 - 2270
- [Szakál. 03] Szakálos, P.; "Mechanisms and driving forces of metal dusting", Materials and Corrosion, Band 54, Nr. 10, (2003), S. 752 - 762

- [Szakál 04] Szakálos, P.; "Mechanisms of Metal Dusting"; Doctoral thesis, Royal Institute of Technology & Swedish Institute for Metals Research, Schweden, ISBN 91-7283-713-6, 2002
- [Szakál. 06] Szakálos, P.; Lundberg, M.; Petterson, R.; "Metal dusting on an alumina forming Ni-base alloy", Corrosion Science, Band 48, Nr. 7, (2006), S. 1679 – 1695
- [Toh 03] Toh, C.; Munroe, P.; Young, D.J.; "The role of cementite in the metal dusting of Fe-Cr and Fe-Ni-Cr alloys", Materials at high Temperatures 20 (2003) 527-534.
- [Turkdo 74] Turkdogan, E. T.; Vinters, J. V.; „Catalytic Effect of Iron on Decomposition of Carbon Monoxide: I. Carbon Deposition in H<sub>2</sub>-CO Mixtures", Metallurgical Transactions, Vol. 5, Seite 11 – 19, 1974
- [Voisey 05] Voisey, K.T.; Liu, Z.; Stott, F.H.; "Inhibition of metal dusting of Alloy 800H by laser surface melting", Applied Surface Science, 2005, Band 252, Nr. 10, S. 3658 - 3666
- [Vetterl. 06] Vetterlein, J.; Mehner, A.; Felde, B.; „Partielles Niederdruckaufkohlen durch lokale Aufbringung von Diffusionssperrschichten im Sol-Gel-Verfahren, HTM - Härterei-Technische Mitteilungen, Band 04, (2006), S. 178-185
- [Wünnin. 68] Wünnig, J.; „Weiterentwicklung der Gasaufkohlungstechnik“, HTM - Härterei-Technische Mitteilungen, 23, (1968) 2, S. 101-110
- [Wyss 90] Wyss, U; „Grundlagen des Einsatzhärtens“, HTM Härterei-Technische Mitteilungen, 45, (1990) 1, S, 44-56
- [Zhang 06] Zhang, J.; Young, D. J.; "Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels", Corrosion Science, Band 49, S. 1450 – 1467, 2007 (online auf [www.sciencedirect.com](http://www.sciencedirect.com) seit Sept. 2006)
- [Zhang 07a] Zhang, J.; Young, D. J.; "Effect of copper on metal dusting of austenitic stainless steels", Corrosion Science, Band 49, Nr. 3, (2007), S. 1450 - 1467
- [Zhang 07b] Zhang, J.; Young, D. J.; "Kinetics and mechanisms of nickel metal dusting I. Kinetics and morphology", Corrosion Science, Band 49, Nr. 3, (2007), S. 1496 - 1512
- [Zhang 08] Zhang, J.; Schneider, A.; Inden, G.; "Initiation and growth of iron metal dusting in CO-H<sub>2</sub>-H<sub>2</sub>O gas mixtures", Corrosion Science, Band 50, Nr. 4, (2008), S. 1020 – 1034