

**Einfluss von Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram auf die Hochtemperaturchlor-
beständigkeit NiAl-basierter Werkstoffe und Beschichtungen**

Von der Fakultät für Georessourcen und Materialtechnik der
Rheinisch -Westfälischen Technischen Hochschule Aachen

zur Erlangung des akademischen Grades eines

Doktors der Ingenieurwissenschaften

genehmigte Dissertation

vorgelegt von

Dipl.-Ing. Barbara Luise Rammer

aus Steyr

**Berichter: apl. Prof. Dr.-Ing. Michael Schütze
Univ.-Prof. Dr.-Ing. Wolfgang Bleck**

Tag der mündlichen Prüfung: 30.01.2014

Schriftenreihe des DECHEMA-Forschungsinstituts

Band 6

Barbara Rammer

**Einfluss von Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram auf
die Hochtemperaturchlorbeständigkeit NiAl-basierter
Werkstoffe und Beschichtungen**

Shaker Verlag
Aachen 2014

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek

Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte bibliografische Daten sind im Internet über <http://dnb.d-nb.de> abrufbar.

Zugl.: D 82 (Diss. RWTH Aachen University, 2014)

Copyright Shaker Verlag 2014

Alle Rechte, auch das des auszugsweisen Nachdruckes, der auszugsweisen oder vollständigen Wiedergabe, der Speicherung in Datenverarbeitungsanlagen und der Übersetzung, vorbehalten.

Printed in Germany.

ISBN 978-3-8440-2759-4

ISSN 2197-6155

Shaker Verlag GmbH • Postfach 101818 • 52018 Aachen

Telefon: 02407 / 95 96 - 0 • Telefax: 02407 / 95 96 - 9

Internet: www.shaker.de • E-Mail: info@shaker.de

Danke.

Die vorliegende Arbeit entstand während meiner Tätigkeit als wissenschaftlicher Mitarbeiter am DECHEMA-Forschungsinstitut (vormals Karl-Winnacker-Institut der DECHEMA e.V.) in Frankfurt am Main. In dieser Zeit haben Viele zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen. Ihnen allen möchte ich hier besonders danken:

Dem DECHEMA-Forschungsinstitut und der DECHEMA e.V. für die Bereitstellung meines Arbeitsplatzes sowie der AiF für die finanzielle Unterstützung der zugrundeliegenden Forschungsprojekte.

Ich danke Prof. Dr. M. Schütze für die interessante und anspruchsvolle Themenstellung und die Betreuung der Arbeit.

Prof. Dr. W. Bleck danke ich für das mir entgegengebrachte Interesse und die freundliche Übernahme des Koreferats.

Dr. M. Galetz möchte ich danken für eine Begeisterung und Freude an wissenschaftlicher Arbeit, die ansteckt, für die Motivation, die fachliche Diskussion, die Freiheiten bei der Entwicklung eigener Ideen und ein jederzeit offenes Ohr.

Meinem Projektpartner, Dr. B. Adamczyk (Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung), der all die Jahre Erfolge und Misserfolge mit mir geteilt und unsere Forschungsprojekte mit mir getragen und vorwärtsgebracht hat, gilt mein besonderer Dank.

Dem ATZ Entwicklungszentrum danke ich für die weit über die vertraglichen Bestimmungen hinausgehenden Arbeiten an den thermisch gespritzten Schichten und das große Interesse an meiner Arbeit.

Dr. G. Schmidt und M. Braun danke ich für die ESMA-Aufnahmen und die Unterstützung am REM.

M. Röhrig gilt mein Dank für seine Hilfe bei Versuchsauf- und -umbauten und für's immer Zeit haben, wenn's notwendig war.

Ein großes Danke geht auch an J. Bauer für die Unterstützung bei metallographischen Untersuchungen und unzähligen Natronlaugewechselaktionen, für so manche gemeinsam verbrachte Nachtschicht vor einem Projektmeeting und für Kurzweil bei der Chloria.

Meiner Familie und meinem Partner danke ich für ihr Verständnis und ihre Unterstützung vor allem in der letzten Phase des Schreibens. Insbesondere danke ich meinem Bruder, G. Rammer, für wertvolle Hinweise zur Fluidodynamik, sowie meinem Vater, F. Rammer, für die intensive Diskussion zum theoretischen Teil der Arbeit, für's Korrekturlesen und für die unerwartet plötzlich notwendig gewordene extrem aufwändige Arbeit der nachträglichen Umformatierung des bereits druckfertigen Dokuments von DIN A4 auf DIN A5.

Meine Dissertationszeit ist eng verbunden mit meinen Mitbewohnerinnen, P. v. Ketteler, A. Muhr und C. Johansson. Die Zeit in unserem Frankfurter Nest war einfach wunderbar. Ich bin dankbar für die enge Freundschaft, den Zusammenhalt in jeder Situation und für eine immer saubere Küche auch in stressigen Zeiten.

Meinen Bürokollegen, Dr. S. Weidmann, D. Tabatabai, Dr. B. Tigges und W. Wang danke ich für das gute Arbeitsklima, das Blumengießen während meines Urlaubs und viele, viele Gespräche über einfach alles.

Ganz besonders danke ich der DECHEMA Band für Rock ,n' Roll und die Möglichkeit, meinen Kopf zwischendurch mal einfach abschalten zu können.

Der Arbeitsgruppe Hochtemperaturwerkstoffe und vielen anderen nicht namentlich genannten Mitarbeitern von DECHEMA Forschungsinstitut, GmbH und e.V. danke ich für die gute Zusammenarbeit, das freundschaftliche Betriebsklima und viele schöne Jahre.

Linz, im April 2014

Barbara Rammer

Kurzfassung

Chlorhaltige Prozessumgebungen führen an den meisten Werkstoffen bei hohen Temperaturen sehr schnell zu schweren Korrosionsschäden. Während in sauerstoffreichen Hochtemperaturprozessen die Korrosionsbeständigkeit metallischer Werkstoffe üblicherweise durch die Bildung dichter oxidischer Deckschichten erreicht werden kann, wird das Wachstum dieser Schichten bei gleichzeitiger Anwesenheit von Chlor durch das Abdampfen flüchtiger Metallchloride bzw. -oxychloride gestört.

Aufgrund der bekannt langsamen Korrosionskinetik verschiedener Refraktärmetalle (Niob, Tantal, Molybdän und Wolfram) wurde in Korrosionsversuchen deren Auswirkung auf die Hochtemperaturchlorbeständigkeit von NiAl bzw. von Nickelbasislegierungen untersucht. Dabei zeigte sich, dass bereits geringste Refraktärmetallkonzentrationen ($< 1\text{at}\%$) in NiAl die Korrosionsgeschwindigkeit in einer Luftatmosphäre mit 10% Chlorgehalt bei 1000°C um ein Vielfaches herabzusetzen vermögen. Die Refraktärelemente förderten die Bildung einer oberflächlichen Aluminiumoxidschicht, die das weitere Abdampfen von flüchtigen Korrosionsprodukten stark verlangsamt.

Basierend auf den Versuchen sowie auf einer Sammlung von Literaturdaten wird in dieser Arbeit ein Modell vorgestellt, das die kinetischen Vorgänge an der Metalloberfläche beschreibt. Damit kann die Abhängigkeit des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes in der Hochtemperaturchlorkorrosion von Metallen und Legierungen beschrieben werden. In Kombination mit den vorgestellten Versuchsergebnissen werden so neue Erkenntnisse über die bei der Hochtemperaturchlorkorrosion verschiedener Materialien ablaufenden Prozesse gewonnen.

Abstract

Chlorine-containing environments at high temperatures cause serious damage on most construction materials. In oxygen-rich high temperature environments metallic materials usually show good corrosion resistance due to the formation of dense oxide layers. In the presence of chlorine, though, volatile metal chlorides and oxychlorides will form at great rate and disturb the growth of a dense protective layer.

A number of refractory elements (Niobium, Tantalum, Molybdenum and Tungsten) exhibit very slow corrosion kinetics in such environments. Therefore, their influence on the high temperature corrosion resistance of NiAl and Nickel base alloys was examined in long-term tests under simulated field conditions. It could be shown that even very small contents of those elements (< 1at%) led to significantly enhanced corrosion resistance in air based environments with 10% Cl₂ at 1000°C. It was observed that the alloying elements enhanced the formation of a surface alumina layer which slowed down further evaporation of the volatile corrosion products.

Based on these experiments as well as on a collection of literature data, a model is presented which describes the kinetic processes on the metal surface. The model shows how the process conditions (temperature, gas flow, partial pressures,...) influence the rate controlling step in high temperature chlorine corrosion of metals and alloys. These theoretic considerations – in combination with the presented experimental results – lead to new information on the corrosion kinetics in chlorine-containing processes operated at high temperatures.

Inhalt

1	EINLEITUNG	1
2	STAND DER KENNTNISSE	3
2.1	Hochtemperaturkorrosion	3
2.2	Hochtemperaturchlorkorrosion	3
2.3	Korrosionsbeständigkeit einzelner Werkstoffe und Elemente in chlor- und sauerstoffhaltigen Hochtemperaturumgebungen	5
2.3.1	Eisen und Stähle	5
2.3.2	Nickel und Nickelbasiswerkstoffe.....	6
2.3.3	Aluminium	7
2.3.4	Silizium.....	8
2.3.5	Die Elemente der 5. und 6. Nebengruppe des Periodensystems als Legierungselemente und ihr Einfluss auf die Korrosionsbeständigkeit	9
2.3.6	Keramische Werkstoffe	14
2.4	Thermodynamischer Ansatz zur Vorhersage von Chlorkorrosion	17
2.4.1	Quasi-Stabilitätsdiagramme	19
2.5	Kinetische Betrachtungen	22
2.5.1	Allgemeines	22
2.5.2	Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt.....	22
2.5.3	Bestimmung der maximal möglichen Abdampftrate – die Hertz-Langmuir-Gleichung.....	23
2.5.4	Mechanismen und Kinetik der Oxidation von Wolfram, Molybdän, Niob und Tantal in sauerstoffhaltigen Atmosphären.....	24
2.5.5	Kinetik des Angriffs von Chlor auf Wolfram, Molybdän, Niob und Tantal	28
2.5.6	Korrosionskinetik in gemischt chlor- und sauerstoffhaltigen Atmosphären	33
2.6	Korrosionsschutz durch Beschichtung.....	40
2.6.1	Beschichtungsverfahren	41
3	WISSENSCHAFTLICHES KONZEPT	45
3.1	Schlussfolgerungen aus der Literaturrecherche	45
3.2	Lösungsansatz und Ziel der Arbeit.....	47
4	EXPERIMENTELLES	50
4.1	Eingesetzte Werkstoffe	50
4.1.1	Nickelbasislegierung Alloy 602 CA.....	50
4.1.2	Keramische Materialien	50
4.2	Erschmelzen von Legierungen im Lichtbogenofen.....	51
4.2.1	Lichtbogenschmelzofen.....	51
4.2.2	Ausgangsmaterialien für Schmelzproben.....	51
4.2.3	Probenherstellung	51

4.3	Beschichtungsverfahren	52
4.3.1	Pulverpackbeschichtung.....	52
4.3.2	Thermisch gespritzte Schichten	55
4.4	Thermische Beständigkeit der Beschichtungen in Luft	57
4.5	Untersuchung der Beständigkeit in chlorhaltigen Atmosphären.....	57
4.5.1	Chlorkorrosion-Dauerversuchsanlage	57
4.5.2	Versuchsdurchführung	59
4.6	Analysemethoden.....	61
4.6.1	Materialographie.....	61
4.6.2	Lichtmikroskopie	62
4.6.3	Rasterelektronenmikroskop	62
4.6.4	Elektronenstrahlmikroanalyse	62
4.6.5	Röntgendiffraktometrie	62
4.6.6	Dilatometrie	62
5	ERGEBNISSE	63
5.1	Untersuchung der Chlorbeständigkeit von NiAl-Me-Vollmaterial	63
5.1.1	Ausgangszustände nach Erschmelzen der Proben im Lichtbogenofen	63
5.1.2	Auslagerung in chlorhaltigen Atmosphären.....	66
5.1.3	Halogeneffekt.....	74
5.2	Chlorbeständigkeit von Pulverpack-Diffusionsschichten	79
5.2.1	Herstellung der Beschichtungen – Charakterisierung der Ausgangszustände.....	79
5.2.2	Hochtemperaturchlorbeständigkeit von Aliterschichten.....	87
5.3	Thermisch gespritzte Schichten.....	92
5.3.1	Vorversuche: Beständigkeit verschiedener Keramiken in Chlor	93
5.3.2	Ausgangszustände der thermisch gespritzten Schichten.....	95
5.3.3	Untersuchung der Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen.....	101
6	DISKUSSION	116
6.1	Thermodynamik von Hochtemperatur-Chlorierungsreaktionen	116
6.1.1	Reaktion der Metalle mit Chlor	116
6.1.2	Verhalten in chlor- und sauerstoffhaltigen Atmosphären	117
6.1.3	Anwendung der Überlegungen auf experimentelle Beobachtungen	123
6.2	Kinetik der Hochtemperaturchlorkorrosion an reinen Metallen	128
6.2.1	Bestimmung der Reaktions- bzw. Diffusionskonstanten k_i der einzelnen Teilschritte der Korrosionsreaktion.....	128
6.2.2	Einfluss der Fließgeschwindigkeit.....	135
6.2.3	Einfluss der Temperatur	138
6.2.4	Einfluss von Gaszusammensetzung und Chlorpartialdruck	141
6.2.5	Abhängigkeit vom untersuchten Metall.....	145
6.3	Hochtemperaturchlorkorrosion von Nickelaluminidlegierungen	149
6.3.1	Festkörperdiffusion	151
6.3.2	Einfluss der Legierungselemente	156

6.3.3	Oberflächliche Absenkung des Sauerstoffpartialdrucks zur Vermeidung der Bildung flüchtiger Oxide und Oxychloride.....	159
6.3.4	Mechanismus des Korrosionsschutzes durch Legierung mit Refraktärmetallen	166
7	RESÜMEE	169
8	LITERATURVERZEICHNIS	172

