

TECHNISCHE UNIVERSITÄT MÜNCHEN

Lehrstuhl für Rohstoff- und Energietechnologie

Vergleichende Untersuchungen zur Nass- und Hochtemperaturkorrosion an thermisch  
gespritzten Funktionsschichten

Torsten Neddemeyer

Vollständiger Abdruck der von der Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für  
Ernährung, Landnutzung und Umwelt der Technischen Universität München zur Erlangung  
des akademischen Grades eines

Doktor-Ingenieurs

genehmigten Dissertation.

Vorsitzender: Univ.-Prof. Dr. V. A. Sieber

Prüfer der Dissertation: 1. Univ.-Prof. Dr. M. Faulstich

2. apl. Prof. Dr. M. Schütze,

Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

Die Dissertation wurde am 10.02.2012 bei der Technischen Universität München eingereicht  
und durch die Fakultät Wissenschaftszentrum Weihenstephan für Ernährung, Landnutzung  
und Umwelt am 10.09.2012 angenommen.

**Im Rahmen der Promotion sind folgende Veröffentlichungen bisher erschienen beziehungsweise zur Veröffentlichung angenommen:**

Neddemeyer, T., Wolf, G., Mocker, M., Bendix, D., Faulstich, M.: Thermisch gespritzte Funktionsschichten als Korrosionsschichten in thermischen Anlagen zu Energieerzeugung, in: Wiemer, K., Kern, M.: Witzenhausen-Institut – Neues aus Forschung und Praxis, Bio- und Sekundärrohstoffverwertung III stofflich – energetisch, Witzenhausen-Institut für Abfall, Umwelt und Energie GmbH, Witzenhausen 2008, S.799-817.

Neddemeyer, T., Mocker, M., Faulstich, M.: A new approach to improve the high temperature corrosion resistance of thermal sprayed coatings by using electrochemical corrosion tests, Materials and Corrosion, Band 62, Heft 7, 2011, S. 623-634.

Neddemeyer, T., Mocker, M., Faulstich, M.: A new approach to improve the high temperature corrosion resistance of thermal sprayed coatings by using electrochemical corrosion tests, Angenommen zur Veröffentlichung in der Green EFC-Serie

Neddemeyer, T., Mocker, M., Faulstich, M.: Predicting high temperature corrosion resistance of Diamalloy 1005 coatings using aqueous and high temperature corrosion tests, in Vorbereitung zur Publikation im Journal of thermal spray Technology

## Danksagung

An dieser Stelle möchte ich mich bei allen Personen bedanken, die mich bei der Erstellung dieser Arbeit unterstützten.

Meinem Doktorvater Prof. Dr.-Ing. Martin Faulstich gilt mein besonderer Dank für die Möglichkeit die Promotion an der Technischen Universität München anzufertigen.

Die Planung, Durchführung und Auswertung der promotionspezifischen Experimente erfolgte größtenteils am ATZ Entwicklungszentrum. Daher möchte ich die Chance nutzen mich bei allen Kollegen vor Ort zu bedanken. Stellvertretend für die Hilfe aller möchte ich Dr.-Ing. Dietmar Bendix und Dr. rer. nat. Mario Mocker herausheben, welche mir durch die kontinuierliche Diskussion der Projektschritte und -ergebnisse wertvolle Hilfestellungen gaben. Auch möchte ich mich bei Anka Eisner, Gerhardt Guttenberger, Herbert Stiegler, Ingrid Löh, Klaus Dotzler, Guido Tegeder und Richard Ertl bedanken, die beginnend vom Aufbau der Versuchsanlagen über die Präparation der Proben bis zur Diskussion von Versuchsergebnisse einen großen Anteil daran haben, dass die vorliegende Arbeit in diesem Umfang angefertigt werden konnte.

Bei Prof. Dr. Karl Thomas Fehr und Dipl.-Chem. Yaping Ye von der Sektion Mineralogie, Petrologie und Geochemie der Ludwig-Maximilian-Universität München sowie Prof. Dr. Rainer Hock vom Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der Universität Erlangen-Nürnberg möchte ich mich für die Analyse der Beschichtungen sowie die Diskussion der Ergebnisse bedanken.

Herrn Dr. Dirk Bublitz bin ich sehr dankbar für die Unterstützung bei der Auswertung der Nasskorrosionsversuche.

Bedanken möchte ich mich auch bei Herrn Prof. und Dir. Dr. Axel Kranzmann und meiner Familie, insbesondere bei meiner Frau Ilka. Ohne ihre Unterstützung wäre die Anfertigung der vorliegenden Arbeit nicht möglich gewesen.

Die Finanzierung dieser Arbeit erfolgte durch das Bayerische Staatsministerium für Wirtschaft, Infrastruktur, Verkehr und Technologie.

Kleinmachnow, den 15.10.2012

## Inhaltsverzeichnis

<b>Kurzzusammenfassung</b> .....	<b>7</b>
<b>1 Einleitung</b> .....	<b>9</b>
<b>2 Stand des Wissens</b> .....	<b>11</b>
<b>2.1 Thermische Anlagen zur energetischen Nutzung von Abfällen</b> .....	<b>11</b>
<b>2.2 Korrosion und Verschleiß in MVA</b> .....	<b>13</b>
2.2.1 Einführung .....	13
2.2.2 Korrosionsarten .....	14
2.2.2.1 Typische Kesselwerkstoffe .....	14
2.2.2.2 Verzunderung.....	14
2.2.2.3 Hochtemperaturchlorkorrosion.....	15
2.2.2.4 Salzschmelzenkorrosion.....	16
2.2.3 Korrosionsschutz.....	17
<b>2.3 Thermisch gespritzte Schichten</b> .....	<b>18</b>
2.3.1 Grundlagen des Thermischen Spritzens .....	18
2.3.1.1 Charakterisierung thermischer Spritzverfahren.....	18
2.3.1.2 Aufbau und Struktur thermisch gespritzter Schichten .....	19
2.3.2 Korrosionsschutz unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen.....	20
2.3.2.1 Methoden zur Durchführung von Laboruntersuchungen .....	21
2.3.2.2 Laboruntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten.....	22
2.3.2.3 Praxisuntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten .....	24
2.3.2.4 Zusammenfassung .....	24
2.3.3 Korrosionsschutz in wässrigen Medien .....	24
2.3.3.1 Anodisch und kathodisch wirksame Beschichtungen.....	24
2.3.3.2 Methoden zur Durchführung von Laboruntersuchungen .....	25
2.3.3.3 Laboruntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten.....	29
2.3.3.4 Praxisuntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten .....	31
2.3.3.5 Zusammenfassung .....	31
2.3.4 Korrelation von Hochtemperatur- und Nasskorrosionsuntersuchungen.....	32
2.3.5 Gemeinsamkeiten bei der Korrosion thermisch gespritzten Funktionsschichten unter Nass- und Hochtemperaturbedingungen .....	33
<b>3 Aufgabenstellung</b> .....	<b>35</b>

<b>4</b>	<b>Anlagen und Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>38</b>
<b>4.1</b>	<b>Vorüberlegungen .....</b>	<b>38</b>
4.1.1	Probendesign .....	38
4.1.1.1	Nasskorrosionsproben.....	38
4.1.1.2	Hochtemperaturkorrosionsproben.....	40
4.1.2	Spritzparameter des Diamalloy 1005 .....	40
4.1.3	Gleichmäßigkeit und Vergleichbarkeit der Spritzstrukturen.....	40
4.1.4	Nasskorrosionsprüfung.....	41
4.1.5	Hochtemperaturkorrosionsprüfung.....	41
4.1.6	Weitere Untersuchungen an der Diamalloy 1005-Funktionsschicht.....	44
<b>4.2</b>	<b>Anlagen .....</b>	<b>45</b>
4.2.1	Beschichtungsanlage .....	45
4.2.2	Nasskorrosionsversuchsstand.....	46
4.2.3	Hochtemperaturkorrosionsversuchsstand.....	48
<b>4.3</b>	<b>Untersuchungsmethoden .....</b>	<b>49</b>
4.3.1	Partikelverteilung .....	49
4.3.2	Pulverröntgendiffraktometrie .....	49
4.3.3	Spektralanalyse .....	50
4.3.4	Offene Porosität.....	50
4.3.5	Differential-Thermo-Analyse.....	50
4.3.6	Stereomikroskopie.....	51
4.3.7	Rasterelektronenstrahlmikroskopie .....	51
4.3.8	Härte.....	51
4.3.9	Rauhigkeit.....	51
<b>5</b>	<b>Ergebnisse und Diskussion .....</b>	<b>52</b>
<b>5.1</b>	<b>Voruntersuchungen.....</b>	<b>52</b>
5.1.1	Partikelgrößenverteilung.....	52
5.1.2	Pulverröntgendiffraktometrie .....	52
5.1.3	Spektralanalyse .....	55
5.1.4	Offene Porosität.....	56
5.1.5	Differential-Thermo-Analyse.....	56
5.1.6	Härte.....	57
5.1.7	Rauhigkeit.....	58
5.1.8	Zwischenfazit.....	59
<b>5.2</b>	<b>Entwicklung des Nasskorrosionsprüfstandes .....</b>	<b>60</b>

5.2.1	Probendesign .....	60
5.2.2	Beschichtung von Kugelgeometrien .....	65
5.2.3	Funktionalität des Probenhalters an beschichteten Kugeln.....	67
5.2.4	Ermittlung des Abdecklackes .....	70
5.2.5	Abschätzung des Einflusses von Lackierung und Glühung .....	73
5.2.6	Vergleich des Einfluss von Geometrie, Glühung und Vorbehandlung auf die elektrochemischen Kenngrößen von 15Mo3 .....	76
5.2.7	Isolierung des Probenhalses beschichteter Kugeln.....	77
5.2.8	Zwischenfazit.....	80
<b>5.3</b>	<b>Nasskorrosionsprüfung .....</b>	<b>81</b>
5.3.1	Vollmaterialien .....	81
5.3.2	Thermisch gespritzte Funktionsschichten .....	85
5.3.3	Vergleich der Kennwerte der Vollmaterialien und der Beschichtungen.....	91
5.3.4	Zwischenfazit.....	94
<b>5.4</b>	<b>Hochtemperaturkorrosionsprüfung.....</b>	<b>95</b>
5.4.1	Prüfatmosphäre A .....	95
5.4.2	Prüfatmosphäre B .....	100
5.4.3	Prüfatmosphäre C .....	102
5.4.4	Zwischenfazit.....	111
<b>6</b>	<b>Korrelation der Untersuchungsergebnisse .....</b>	<b>114</b>
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>115</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis .....</b>	<b>119</b>
<b>ANHANG</b>	<b>.....</b>	<b>127</b>
	<b>Abbildungsverzeichnis .....</b>	<b>128</b>
	<b>Symbolverzeichnis .....</b>	<b>132</b>
	<b>Tabellenverzeichnis .....</b>	<b>135</b>
	<b>Datenverzeichnis .....</b>	<b>138</b>
	A.1 .....	140
	B.1 – 11.....	142
	C.1 – 2.....	152
	D.1 – 18.....	155
	E.1 .....	195

## Kurzzusammenfassung

Die Entwicklung von Funktionsschichten zur Minderung der Hochtemperaturkorrosion an Wärmetauscherflächen ist für die Betreiber von Müllverbrennungsanlagen (MVA) von wesentlicher Bedeutung. Einerseits ist die Hochtemperaturkorrosion, welche schwerpunktmäßig an Wärmetauscherflächen auftritt, die Hauptursache für mehr als 70 % der Anlagenstillstände. Zur Beseitigung der Schäden können Kosten in Höhe von bis zu 30 % des jährlichen Instandhaltungsbudgets anfallen [Adams et al. 2005]. Andererseits ist das zum Schutz von Wärmetauscherflächen verwendete Auftragsschweißen sehr kostenintensiv und nicht für alle Bauteile geeignet [Crimmann et al. 2006]. Eine Alternative bietet das Thermische Spritzen. Im Gegensatz zum Auftragsschweißen lassen sich fast alle Substrate mit nahezu allen Werkstoffen beziehungsweise Werkstoffkombinationen beschichten. Auch ist das Thermische Spritzen durch die Verringerung der notwendigen Funktionsschichtdicke und des spezifischen Materialverbrauchs tendenziell preiswerter.

Die Entwicklung einer thermisch gespritzten Funktionsschicht zum Schutz von Wärmetauscherflächen gegenüber der Hochtemperaturkorrosion ist allerdings aufwendig. Um zukünftig Entwicklungszeit und -kosten einzusparen, sollte im Rahmen der Arbeit ein Nasskorrosionsprüfstand konzipiert werden, welcher zur Qualitätsbestimmung einer thermisch gespritzten Funktionsschicht genutzt werden kann. Ziel war es, mit den elektrochemischen Messungen im wässrigen Medium Voraussagen zur Beständigkeit einer Funktionsschicht unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen zu treffen. Auch sollte die Möglichkeit geschaffen werden schnell und effizient eine Vorauswahl von Beschichtungsparametern für einen definierten Werkstoff abzuleiten.

Das am ATZ Entwicklungszentrum für den Einsatz als Korrosions- und Verschleißschutzschicht in Müllverbrennungsanlagen vorgesehene Schichtsystem Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid wurde zur Umsetzung der Aufgabenstellung ausgewählt. Die Korrosionsbeständigkeit des Schichtsystems ist unter anderem abhängig von der Substratvorbehandlung und den Beschichtungsparametern, mit welchem Diamalloy 1005 und yttriumstabilisiertes Zirkonoxid auf das Substrat 15Mo3 aufgebracht werden. Eine Möglichkeit die Beständigkeit der 2-lagigen Funktionsschicht zu verbessern, bot die Optimierung der Beschichtungsparameter des Nickelbasiswerkstoffes. Um bei der Suche nach dem korrosionsbeständigsten Spritzparametersatz für Diamalloy 1005 Zeit und Kosten gering zu halten, wurde die Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Diamalloy 1005-Funktionsschicht in Abhängigkeit dreier Spritzparametersätze vergleichend untersucht. Die Variation der Spritzparameter erfolgte durch Änderung des Argonflusses, welcher bei der Beschichtung mittels des atmosphärischen Plasmaspritzprozesses 20 l/min (Spritzparametersatz 1), 43 l/min (Spritzparametersatz 2) beziehungsweise 65 l/min (Spritzparametersatz 3) betrug.

Zur Durchführung der Nasskorrosionsversuche an Vollmaterialien (Alloy 625, 15Mo3) sowie beschichteten Proben wurde ein Prüfstand konzipiert, die Untersuchungsbedingungen festgelegt, ein Probenhalter für Kugelgeometrien entwickelt, ein Abdecklack zur Isolierung des Kugelhalses gesucht sowie am Beispiel von 15Mo3 der Einfluss von Geometrie (Kugel / Quader), Gefüge (walzhart / gegläht) und Vorbehandlung (chemische Reinigung / mechanische Reinigung) auf die elektrochemischen Kenngrößen bestimmt. Die Konzeption des Prüfstandes erfolgte nach [ASTM G5-94]. Alle nasschemischen Experimente erfolgten

nach Prüfmethode I (U-t über 86.400 s), II (U-t über 3.600 s, U-i von  $U_R - 150 \text{ mV} < U < 1.100 \text{ mV}$ ) beziehungsweise III (U-t über 3.600 s; U-i von  $U_R - 20 \text{ mV} < U < 20 \text{ mV}$ ) in einer ungerührten, stickstoffgespülten, 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung mit 25 °C. Für eine Vergleichbarkeit der elektrochemischen Kennwerte der Vollmaterialien (Alloy 625, 15Mo3) wurden die Korrosionsuntersuchungen an geglähten, chemisch gereinigten Kugeln durchgeführt. Analog zu den Untersuchungen an unbeschichteten Proben wurden geglähte Kugeln aus 15Mo3 zur Beschichtung mit Diamalloy 1005 verwendet. Im Gegensatz zu den Versuchen an unbeschichteten Kugeln wurden aber die mit einer Diamalloy 1005 Funktionsschicht versehenen Proben für 3 Minuten in einem mit Ethanol befüllten Ultraschallbad gereinigt.

Im Bereich der Hochtemperaturkorrosionsprüfung wurden stabförmige Proben zur Ermittlung der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit verwendet. Die 1-lagig beschichteten Proben wurden bei 430 °C partiell in Elektrofilterasche eingebracht und in den drei Prüfatmosphären A (Luft), B ( $\text{N}_2 - 5 \text{ Vol. } \% \text{ O}_2 - 3.000 \text{ ppm HCl}$ ) und C (Luft – 1.000 ppm HCl) über bis zu 1.200 h ausgelagert. Durch Ermittlung des spritzparameterspezifischen Schichtdickenverlusts an der Luft- und der Salzseite der Probenstäbe konnte ein Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit erfolgen.

Bei der Auswertung der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit beschichteten Proben zeigte sich, dass unabhängig von der Prüfmethode die nach Spritzparametersatz 3 aufgebrachte Funktionsschicht die größte Beständigkeit aufwies. Auch konnte in allen Prüfverfahren eine identische Wertung der Korrosionsbeständigkeit erarbeitet werden ( $3 > 2 > 1$ ).

Durch Vergleich des Ergebnisses der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsexperimente mit diesem der Voruntersuchungen wurde festgestellt, dass die Beschichtung die geringste Korrosionsbeständigkeit aufzeigte, welche den größten Oxidanteil, die geringste Oberflächenrauigkeit und die größte offene Porosität aufwies. Auch war diese Beschichtung durch eine chemische und phasenspezifische Zusammensetzung gekennzeichnet, welche am stärksten von dieser des Spritzpulvers abwich.

Durch den Vergleich der elektrochemischen Kenngrößen der Beschichtungen untereinander sowie im Bezug zu Alloy 625 kann der Nasskorrosionsprüfstand zur Untersuchung erster Spritzparametersätze, zur Vorauswahl und zur Optimierung von Beschichtungsparametern für den Pulverwerkstoff Diamalloy 1005 verwendet werden. Somit besteht die Aussicht den Umfang der im ATZ Entwicklungszentrum durchgeführten Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen an Diamalloy 1005 zukünftig zu senken, da der korrosionsbeständigste Spritzparametersatz schneller und effizienter ermittelt werden kann. Auch kann möglicherweise durch die elektrochemische Erfassung geringster Variationen der Beschichtungsparameter die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der APS-gespritzten Diamalloy 1005-Funktionsschicht signifikant über das derzeit bekannte Maß hinaus gesteigert werden. Zur Durchführung zukünftiger Hochtemperaturkorrosionsversuche an mit Diamalloy 1005 beschichteten Proben werden die Prüfgasatmosphäre A und C sowie eine Versuchsdauer von mindestens 1.200 h favorisiert.

## 1 Einleitung

Zur Versorgungssicherheit mit Wärme und Strom leisten die regenerativen Energien mit einem Anteil von 10,1 % an der gesamtdeutschen Energiebereitstellung von 237,8 TWh im Jahre 2009 einen wesentlichen Beitrag [BMU 2010]. Innerhalb der Gruppe der regenerativen Energierohstoffe kommt der Biomasse, dazu zählen biogene Brennstoffe und Biokraftstoffe, eine herausragende Bedeutung zu (Abbildung 1).

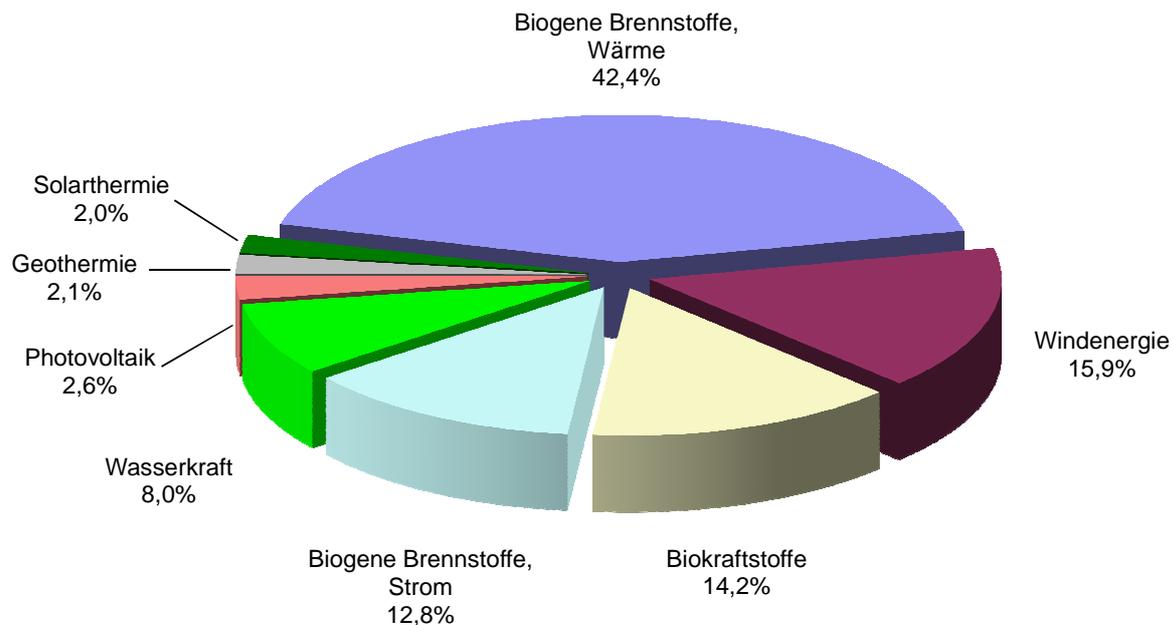


Abbildung 1: Aufteilung der regenerativen Endenergiebereitstellung in Deutschland [BMU 2010]

Unter den Begriff der Biomasse fällt auch der regenerative Anteil des Haus- und Gewerbeabfalls, welcher in Müllverbrennungsanlagen (MVA) behandelt wird. Bei der energetischen Nutzung des Rohstoffes „Abfall“ treten verschiedenste Formen von Korrosion und Verschleiß auf, welche zur Schädigung des Kessels führen. Für Anlagenbetreiber ist die Hochtemperaturkorrosion dabei von herausragender Bedeutung, da diese die Hauptursache für mehr als 70 % der Anlagenstillstände ist [Adams et al. 2005]. Zur Beseitigung der schwerpunktmäßig an Wärmetauscherflächen auftretenden Schäden können Kosten in Höhe von bis zu 30 % des jährlichen Instandhaltungsbudgets beziehungsweise 10 % des jährlichen Umsatzes anfallen [Adams et al. 2005].

Zur Minderung der Hochtemperaturkorrosion an Wärmetauscherflächen finden unter anderem thermisch gespritzte Funktionsschichten Anwendung. Von der Auswahl eines anlagen-spezifischen Beschichtungswerkstoffes bis zur korrosionsbeständigen Beschichtung ist ein hoher Entwicklungsaufwand notwendig. So sind beispielsweise zur Ermittlung des korrosionsbeständigsten werkstoffspezifischen Spritzparametersatzes umfangreiche Hochtemperaturkorrosionsversuche in Labor- und Praxis, mit Prüfzeiten von bis zu mehreren tausend Stunden, notwendig.

Um zukünftig Entwicklungszeit und -kosten zu reduzieren, sollte im Rahmen der Arbeit geprüft werden, ob mittels der in wenigen Stunden durchführbaren elektrochemischen Messungen im

wässrigen Medium Voraussagen zur Beständigkeit einer Funktionsschicht unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen getroffen werden können. Ist dies der Fall, soll der Nasskorrosionsprüfstand intensiv zur Vorauswahl und Optimierung von werkstoffspezifischen Beschichtungsparametern verwendet werden. Durch die damit einhergehende Reduzierung der Hochtemperaturkorrosionsversuche, könnten Zeit und Kosten bei der Ermittlung des korrosionsbeständigsten Spritzparametersatzes eingespart werden.

Die Beständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht auf Wärmetauscherflächen in MVA hängt von vielen Einflussgrößen ab. Daher wird im nachfolgenden Kapitel „Stand des Wissens“ eine Einführung zu Aufbau und Funktionsweise von MVA sowie zu Ursachen und Arten der Hochtemperaturkorrosion gegeben. Darauf aufbauend werden Maßnahmen zum aktiven und passiven Korrosionsschutz benannt. Der Fokus der Arbeit liegt auf der Verwendung von thermisch gespritzten Funktionsschichten zum Korrosionsschutz von Wärmetauscherflächen. Daher wird in einem separaten Punkt auf die Charakterisierung und Qualifizierung von Funktionsschichten zum Einsatz unter Nass- und Hochtemperaturbedingungen eingegangen.

## 2 Stand des Wissens

### 2.1 Thermische Anlagen zur energetischen Nutzung von Abfällen

Die thermisch- / energetische Nutzung von Haus- und Gewerbeabfällen erfolgt größtenteils in MVA. Ziele sind die Volumenreduzierung und die Hygienisierung des Rohstoffes, die Überführung des Vormaterials in eine deponierfähige Form und die Nutzung der Verbrennungswärme. Je nach gesetzlichen und lokalen Rahmenbedingungen besitzen diese voneinander unabhängigen Ziele unterschiedliche Priorität, was sich zum Beispiel in der Kesselbauform sowie in Aufbau und Anordnung der Rauchgasreinigungseinrichtungen widerspiegelt. Abbildung 2 zeigt ein vereinfachtes Anlagenschema der MVA Mainz. Das Schema setzt sich unter anderem zusammen aus einem Müllbunker mit Aufgabevorrichtung, einem Kessel mit Verbrennungsrost, Schlackeaustrag und Wärmetauscherflächen, einer Abgasreinigungsanlage mit Absorber, Gewebefilter und Wäscher sowie einem Kamin mit zugehöriger Emissionskontrolle [Richers 2010]. Eine detaillierte Kennzeichnung der Anlagenkomponenten erfolgt im Anhang (Datenverzeichnis, A.1).

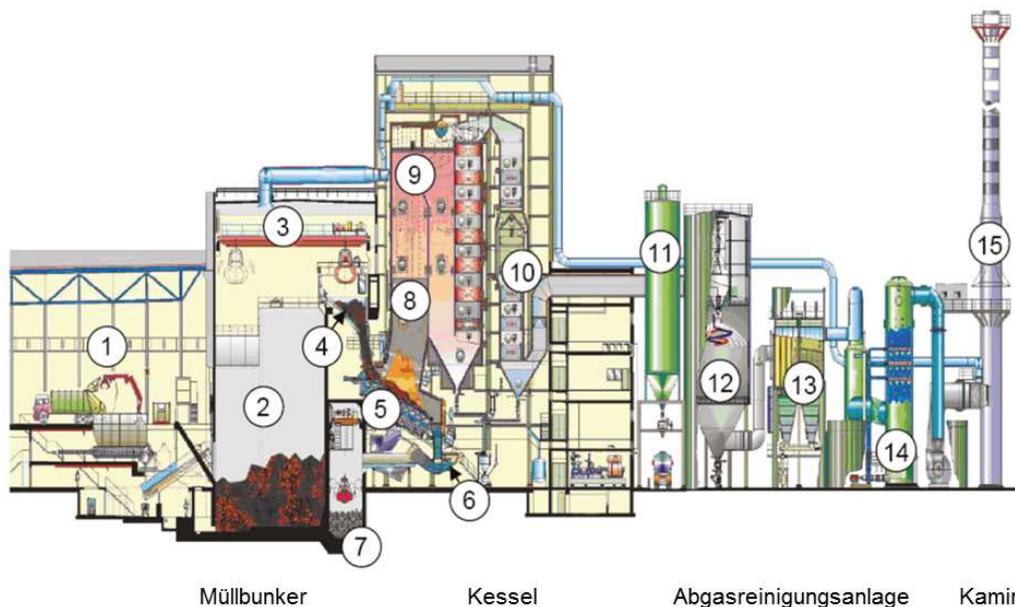


Abbildung 2: Schema der MVA Mainz [Richers 2010]

Der im Müllbunker gelagerte Rohstoff „Abfall“ ist inhomogen zusammengesetzt und kann eine Zusammensetzung entsprechend Abbildung 3 aufweisen [Wiemer et al. 2008].

Bei der Nutzung des Abfalls gilt es nach der 17. BImSchV innerhalb des Feuerraumes eine Mindestverweilzeit des Rauchgases von zwei Sekunden bei einer Temperatur von größer 850 °C einzuhalten. Um diese Forderung unabhängig vom Wassergehalt und dem Heizwert des Rohstoffes einzuhalten, werden Temperaturen von größer 1.000 °C im Feuerraum akzeptiert. Entsprechend der Temperatur im Feuerraum werden Inhaltsstoffe des Abfalls auf dem Verbrennungsrost mobilisiert und im Rauchgas mittransportiert. Die Mobilisierung kann durch den Transferkoeffizienten ausgedrückt werden. Dieser gibt an, welcher Anteil eines chemischen Elementes vom Ausgangsmaterial in das Rauchgas übergeht (Tab. 1) [Born 2005].

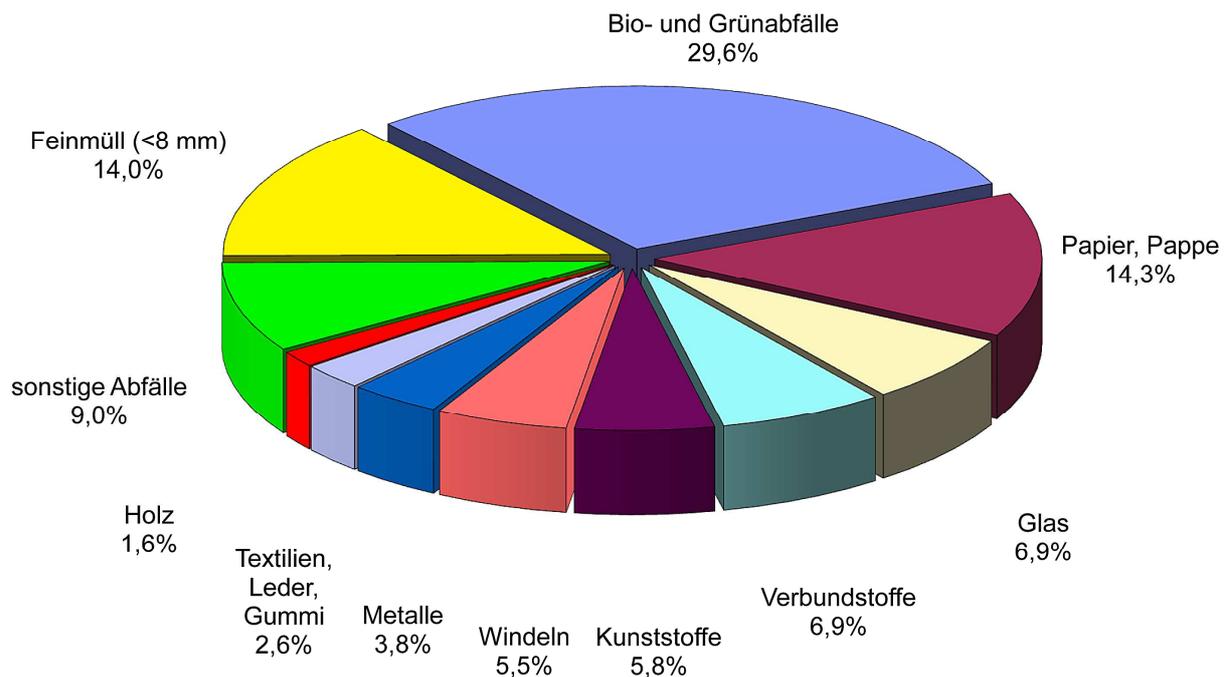


Abbildung 3: Mittlere Resthausmüllzusammensetzung [Wiemer et al. 2008]

Tabelle 1: Transferkoeffizient ausgewählter Elemente aus dem Brennstoff ins Rauchgas [Born 2005]

Element	Cl	S	Zn	Pb	K	Al	Ca	Si
Transferkoeff. [%]	88 – 92	77 – 85	49 – 65	30 – 63	38 – 48	7 – 11	6 – 10	2 – 4

Zur Nutzung der Wärme des Rauchgases sind die Rauchgaszüge mit Wärmetauscherflächen versehen. Je nach Druck und Temperatur werden Economiser (Erwärmung des Wassers), Verdampfer (weitere Erwärmung des Wassers und Überführung in den gasförmigen Zustand) und Überhitzer (weitere Erwärmung des Wasserdampfes) unterschieden. Der Schwerpunkt der Hochtemperaturkorrosion in MVA liegt an den Überhitzer- und Verdampferheizflächen. Entsprechend sind nachfolgend typische Rohrwandtemperaturen in Korrelation zur Rauchgastemperatur dargestellt (Tab. 2).

Tabelle 2: Rauchgas- und Rohrwandtemperaturen von Verdampfer- und Überhitzerheizflächen in MVA [Cha 2002]

	Verdampfer	Überhitzer
Rauchgastemperatur [°C]	900 – 1.100	600 – 800
Rohrwandtemperatur [°C]	250 – 350	350 – 550

## 2.2 Korrosion und Verschleiß in MVA

### 2.2.1 Einführung

Nach [DIN EN ISO 8044] ist unter dem Begriff der Korrosion die Reaktion eines Werkstoffes mit seiner Umgebung zu verstehen, welche eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines ganzen Systems führen kann.

Die Reaktion kann elektrochemischer, chemischer oder metallphysikalischer Natur sein. Verschleiß ist nach [DIN 50320] definiert durch eine unerwünschte Veränderung einer Oberfläche von Gebrauchsgegenständen aufgrund des Lostrennens kleiner Teilchen infolge mechanischer Ursachen.

Unter dem Begriff der Hochtemperaturkorrosion werden in MVA diejenigen Korrosionsmechanismen zusammengefasst, welche an Wärmetauschern ab einer Frischdampf Temperatur von etwa 300 °C ablaufen [Cha 2002]. Dazu zählen beispielsweise die Verzunderung und die Salzschnmelzenkorrosion.

Von Betreibern von Müllverbrennungsanlagen wird unter dem Begriff der Korrosion meist ein chemischer Angriff verstanden, welcher zu einer Abzehrung der Rohrwandstärke des Wärmetauschers führt. Der Angriff kann beispielsweise durch die Initial-, die Salzschnmelzen- und die Hochtemperaturchlorkorrosion erfolgen und durch Erosion und Abrasion überlagert werden. Eine klare Trennung zwischen Korrosion und Verschleiß ist nicht möglich [Born 2005]. Die häufigsten Korrosionsschäden an den Wärmetauscherflächen werden durch die Hochtemperaturchlor- und die Salzschnmelzenkorrosion verursacht [Born 2005]. Entsprechende Schwerpunkte sind in Abbildung 4 dargestellt und umfassen die Wärmetauscherflächen am Ende der Feuerfestauskleidung (meist Verdampfer), am Übergang vom 1. in den 2. Kesselzug (meist Verdampfer) sowie die ersten senkrecht zum Rauchgasstrom stehenden Heizflächen im 3. Kesselzug (häufig Überhitzer). Die Abzehrung des Rohrwerkstoffes erfolgt bevorzugt auf der angeströmten Seite [Cha 2002], [Born 2005].

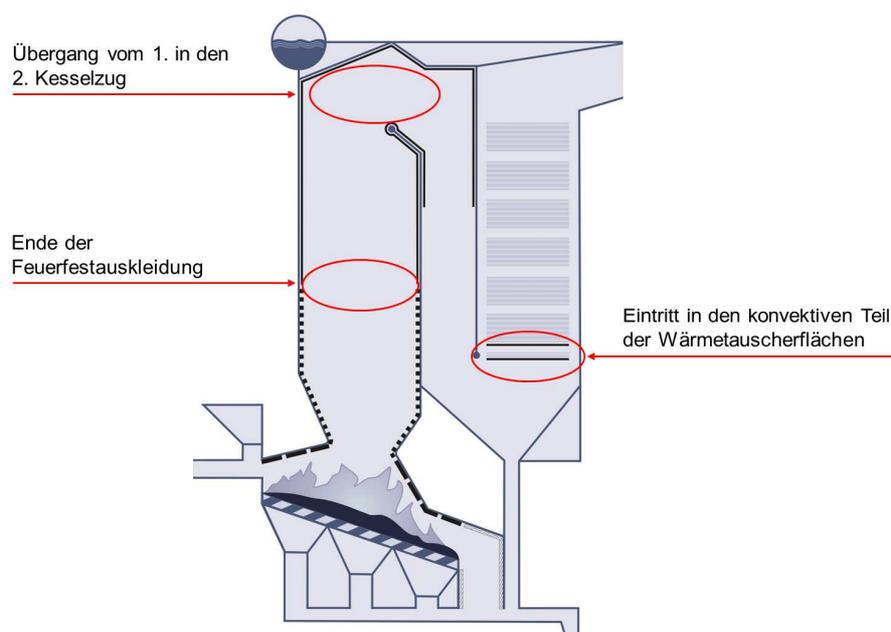


Abbildung 4: Typische Bereiche im Kessel mit Korrosionsproblemen in MVA

## 2.2.2 Korrosionsarten

### 2.2.2.1 Typische Kesselwerkstoffe

Zur Herstellung von Wärmetauscherflächen werden unter anderem Kesselrohre aus den Werkstoffen 15Mo3, St35.8 und 13CrMo44 verwendet (Tab. 3). Diese Materialien sind unter oxidierenden Umgebungsbedingungen in der Lage eine „langsam wachsende“ und „relativ dichte“ Deckschicht aus Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und / oder Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zu bilden. Diese Deckschicht mindert den weiteren Korrosionsangriff und schützt so den Werkstoff [Schroer et al. 2002], [Schütze et al. 2006/a]. Gegenüber der Verzunderung, der Hochtemperaturchlor- und der Salzschnmelzenkorrosion ist die Oxidschicht aber nicht ausreichend [Born 2005]. So kann die aus Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und / oder Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) bestehende Decklage beispielsweise durch lokale Temperaturerhöhungen (Verzunderung) sowie dem Angriff von reaktiven Chlor (Hochtemperaturchlorkorrosion) zerstört werden.

Tabelle 3: Chemische Zusammensetzung ausgewählter Kesselbaustähle [Stahlschlüssel 2001]

Werkstoff	Element [Gew. %]				
	Fe	Cr	Cu	Mn	Si
15Mo3	Rest	$\leq 0,30$	$\leq 0,30$	0,40 – 0,30	$\leq 0,35$
St35.8	Rest	k. A.	k. A.	0,40 – 0,80	0,10 – 0,35
13CrMo44	Rest	0,70 – 1,15	$\leq 0,30$	0,40 – 1,00	$\leq 0,35$

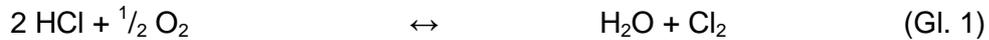
Werkstoff	Element [Gew. %]				
	Ni	Mo	C	P	S
15Mo3	$\leq 0,30$	0,25 – 0,35	0,12 – 0,20	$\leq 0,030$	$\leq 0,025$
St35.8	k. A.	k. A.	$\leq 0,017$	$\leq 0,040$	$\leq 0,040$
13CrMo44	k. A.	0,40 – 0,60	0,08 – 0,18	$\leq 0,030$	$\leq 0,025$

### 2.2.2.2 Verzunderung

Die Verzunderung des Wärmetauschers tritt oberhalb des „Wüstipunktes“ auf. Dieser liegt in Atmosphäre bei 570 °C und ist definiert durch den Übergang der Oxidschichtbildung aus „langsam wachsendem“ und „relativ dichtem“ Hämatit ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) und / oder Magnetit ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) zum „schnell wachsenden“ und „porösen“ Wüstit ( $\text{FeO}$ ) [Schroer et al. 2002], [Schütze et al. 2006/a]. In der Folge kommt es zu einem verstärkten Korrosionsangriff.

### 2.2.2.3 Hochtemperaturchlorkorrosion

Entscheidend für die Hochtemperaturchlorkorrosion ist die Bildung von reaktivem Chlor entsprechend der Deacon-Gleichung (Gl. 1) oder über die Sulfatierung von chloridhaltigen Belägen auf der Oberfläche der Wärmetauscher (Gl. 2).



Das frei werdende Chlor diffundiert anschließend durch die Eisenoxidschicht zur Rohroberfläche und reagiert mit dem Rohrwerkstoff zum festen Eisenchlorid (Gl. 3).



Das feste Eisenchlorid kann entsprechend den Umgebungsbedingungen in die Gasphase übergehen und diffundiert durch die Oxidschicht zur Oberfläche. Bei Erreichen eines ausreichend hohen Sauerstoffpartialdrucks kommt es zur Bildung eines „neuen, grobporigen“ Eisenoxids (Gl. 4).



Das Wachstum des „neuen, grobporigen“ Eisenoxides zerstört die ehemals schützende Oxidschicht aus Hämatit und / oder Magnetit. Des Weiteren kann das wieder frei werdende Chlor zur Rohroberfläche zurückdiffundieren und den Wärmetauscher erneut angreifen. Eine „Chlorpumpe“ entsteht. Das Prinzip der Hochtemperaturchlorkorrosion ist in Bezug zum möglichen Aufbau eines Rohrbelages vereinfacht in Abbildung 5 dargestellt [Husemann 1992].

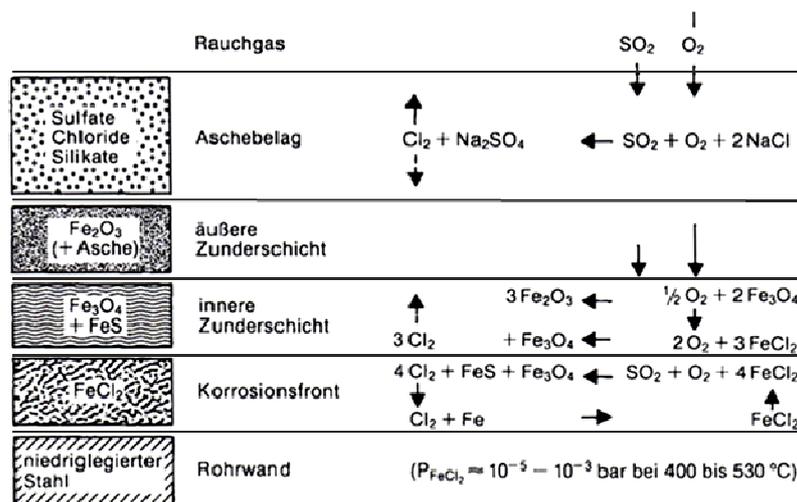


Abbildung 5: Möglicher Aufbau des Rohrbelags [Husemann 1992]

Die Hochtemperaturchlorkorrosion kann zu einer flächigen Abzehrung und / oder zu einer selektiven Korrosion des Wärmetauschers führen (Abb. 6) [Englmaier 2005], [Herzog et al. 2005]. Die Abtragsrate des Rohrwerkstoffes ist abhängig von der Kontaktfläche sowie der chemischen Stabilität gegenüber dem angreifenden Chlor [Born 2005], [Schütze et al. 2001].

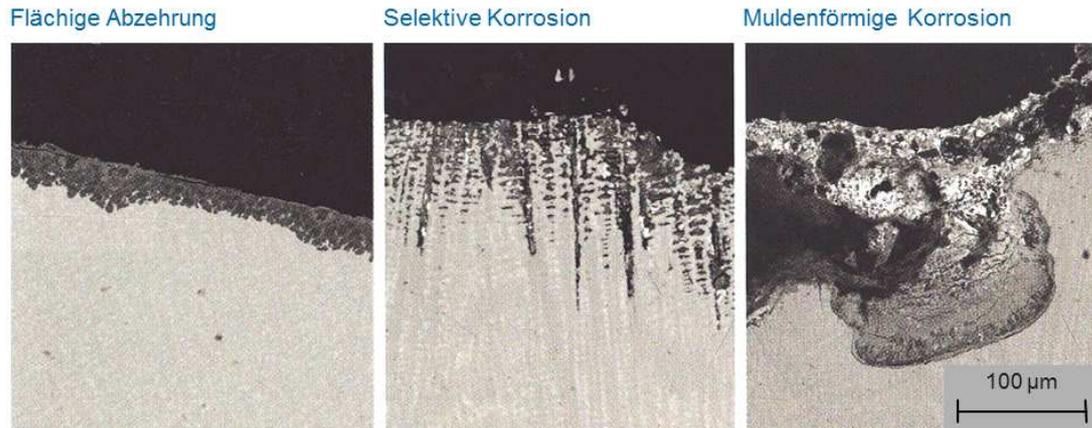


Abbildung 6: Darstellung unterschiedlicher Korrosionsformen einer auftragsgeschweißten Funktionsschicht [Englmaier 2005]

#### 2.2.2.4 Salzschnmelzenkorrosion

Bei der Salzschnmelzenkorrosion handelt es sich um eine Anlösung des Wärmetauscherwerkstoffes durch niedrig schmelzende Eutektika aus Sulfaten und / oder Chloriden [Born 2005]. Die Salzgemische selbst bilden sich aus den Ablagerungen auf der Wärmetauscherfläche und rufen häufig eine muldenförmige Korrosion hervor (Abb. 6). In Tabelle 4 sind Schmelzpunkte ausgewählter Chlorid- und Sulfatphasen dargestellt.

Durch Korrelation der in Tabelle 2 aufgeführten Rohrwandtemperaturen mit den in Tabelle 4 abgebildeten Schmelzpunkten ausgewählter Chlorid- und Sulfatphasen wird deutlich, dass Verdampfer bevorzugt von chloridischen Medien angegriffen werden. Demgegenüber können Überhitzer einem Materialabtrag durch chloridische und sulfathaltige Salze erfahren.

Tabelle 4: Schmelzpunkte ausgewählter Chlorid- und Sulfatphasen [Husemann 1992], [Paetec 1993], [Born 2005], [Pawlowski 2009]

Zusammensetzung [Gew. %]	Schmelzpunkt [°C]	Zusammensetzung [Gew. %]	Schmelzpunkt [°C]
KCl	772	48 ZnCl <sub>2</sub> - 52 KCl	250
NaCl	801	84 ZnCl <sub>2</sub> - 16 KCl	262
PbCl <sub>2</sub>	498	21 KCl - 79 PbCl <sub>2</sub>	411
ZnCl <sub>2</sub>	318	39 ZnCl <sub>2</sub> - 50 KCl - 11 PbCl <sub>2</sub>	275
CaSO <sub>4</sub>	1450	35 ZnCl <sub>2</sub> - 48 NaCl - 17 PbCl <sub>2</sub>	350
K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	1096	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - NaSO <sub>4</sub> - CaSO <sub>4</sub>	776
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	884	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> - ZnSO <sub>4</sub>	384

Bei der Salzschnmelzenkorrosion wird die Abtragsrate des Wärmetauschers bestimmt durch die Kontaktfläche der Schmelze mit dem Rohrwerkstoff, die Löslichkeit des Metalls an der inneren Phasengrenze Schmelze / Rohrwand, die Diffusion der gelösten Spezies in der Schmelze sowie die Ausscheidung des Metalls an der Phasengrenze Schmelze / Gas. Insbesondere die Löslichkeit der Legierungsbestandteile in der Salzschnmelze ist von entscheidender Bedeutung für den Korrosionsprozess [Born 2005].

### 2.2.3 Korrosionsschutz

Um die Korrosionsbeständigkeit der Wärmetauscher zu erhöhen, können Maßnahmen zum aktiven und passiven Korrosionsschutz ergriffen werden. Zum aktiven Korrosionsschutz werden Maßnahmen gezählt, mit denen der Anlagenprozess so beeinflusst werden kann, dass Bedingungen, welche die Korrosion fördern, entschärft beziehungsweise beseitigt werden. Dazu zählt beispielsweise die Homogenisierung des Brennstoffes und des Rauchgases [Bendix 2006].

Unter dem passiven Korrosionsschutz werden hauptsächlich werkstofftechnische Maßnahmen verstanden, die nicht die eigentlichen Ursachen für die Korrosion beseitigen, sondern die Symptome mindern. Dazu gilt es einen Werkstoff auf der Oberfläche der Wärmetauscher bereitzustellen, welcher eine hohe Beständigkeit gegenüber dem korrosiven Angriff aufweist und den Grundwerkstoff langfristig vor einen korrosiven Angriff schützt. Um dies zu gewährleisten, können keramische Feuerfestauskleidungen, Schweißplattierungen, thermisch gespritzte Funktionsschichten, galvanische Beschichtungen sowie Compoundrohre verwendet werden [Metschke 2005], [Kawahara 2007], [Lee et al. 2007]. Zum Zwecke des Korrosionsschutzes von Wärmetauscherflächen gegenüber der Hochtemperaturkorrosion haben sich Schweißplattierungen aus Nickelbasiswerkstoffen bewährt [Crimman et al. 2006]. Allerdings ist das Auftragsschweißen kostenintensiv und die Verwendung der Schweißplattierungen in der Einsatztemperatur begrenzt [Lee et al. 2007]. Damit ist das Auftragsschweißen nicht für alle korrosionsgefährdeten Bauteile geeignet. Eine Alternative zum Auftragsschweißen stellt das Vernickeln dar. Die Erprobung an Nickelschichtstärken von 2 – 3 mm deutet aber darauf hin, dass die Funktionsschicht ab Rohrwandtemperaturen von 410 bis 420 °C nicht geeignet ist [Metschke 2004]. Eine weitere Alternative zum Auftragsschweißen bietet das Thermische Spritzen, mit welchem Funktionsschichten von 20 µm bis mehreren mm auf das Substrat aufgebracht werden können. Es lassen sich fast alle Substrate lokal oder großflächig mit nahezu allen Werkstoff- beziehungsweise Werkstoffkombinationen (zum Beispiel Metalle, Keramiken, Verbundwerkstoffe) beschichten. Durch eine Verringerung der notwendigen Funktionsschichtdicke und des spezifischen Materialverbrauchs ist das Thermische Spritzen im Vergleich zum Auftragsschweißen tendenziell preiswerter. Der Einsatz thermisch gespritzter Schichten erfolgt seit einigen Jahren. Erste Ergebnisse von Langzeitversuchen sind beispielsweise in [Kawahara 2007] dargestellt.

Die in der Promotion dargestellte Arbeit wurde am ATZ Entwicklungszentrum durchgeführt, einer Stiftung, welche sehr intensiv an der Nutzung thermisch gespritzter Funktionsschichten zum Hochtemperaturkorrosionsschutz von Wärmetauscherflächen arbeitet. Das Ziel der Arbeit war es darzustellen, ob prinzipiell Zeit und Kosten bei der Entwicklung anlagenspezifischer korrosionsbeständiger Beschichtungen durch die gemeinsame Verwendung von Nass- und Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen eingespart werden können. Zur Umsetzung der

Zielstellung wird nachfolgend ausführlich auf die Charakterisierung und Qualifizierung von Beschichtungen zum Einsatz unter Nass- und Hochtemperaturbedingungen eingegangen. Auf Basis von Charakterisierung und Qualifizierung werden ausgewählte Labor- und Praxisuntersuchungen hinsichtlich der Versuchsdauer verglichen sowie die Korrosion einer thermisch gespritzten Funktionsschicht unter Nass- und Hochtemperaturbedingungen gegenübergestellt.

## 2.3 Thermisch gespritzte Schichten

### 2.3.1 Grundlagen des Thermischen Spritzens

#### 2.3.1.1 Charakterisierung thermischer Spritzverfahren

Das Thermische Spritzen umfasst Verfahren, bei denen das Spritzmaterial, ein Werkstoff in Pulver-, Draht- oder Stabform, einer energiereichen Wärmequelle zugeführt und dort an-, auf- oder abgeschmolzen wird. Durch einen Gasstrom werden die Partikel in Richtung Substrat beschleunigt und bilden dort eine Funktionsschicht mit definierten Eigenschaften. Die Geschwindigkeit und die Temperatur des Partikels sind dabei verfahrens- und werkstoffabhängig. Das Substrat selbst ist in der Regel nur geringen thermischen Belastungen ausgesetzt. Schematisch ist der Prozess des Thermischen Spritzens in Abbildung 7 dargestellt. Die vielfältigen Verfahrensvarianten des Thermischen Spritzprozesses sind in [DIN EN 657] aufgeführt.

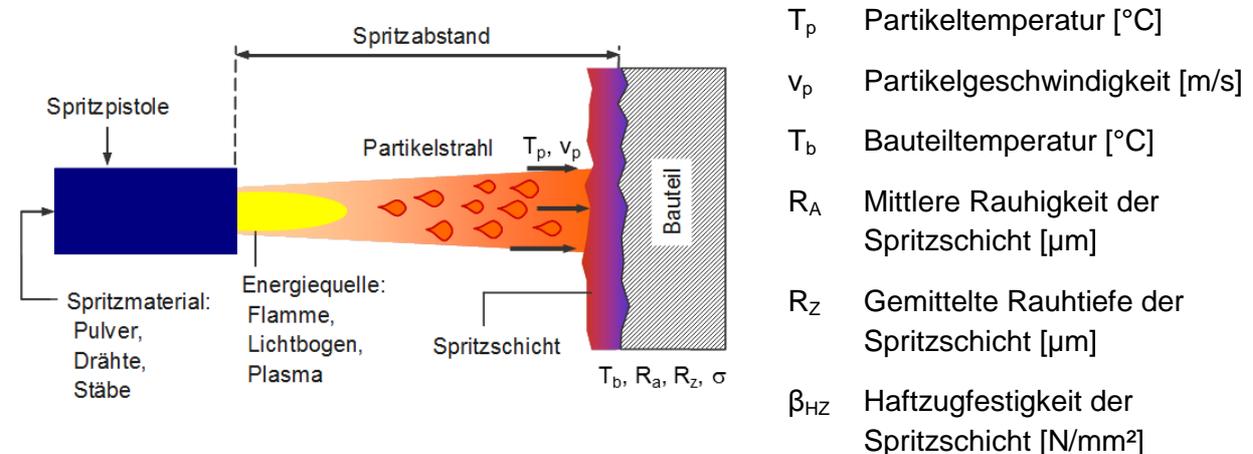


Abbildung 7: Schematische Darstellung des Thermischen Spritzprozesses

Zum Schutz von Wärmetauscherflächen in MVA gegen Hochtemperaturkorrosion werden thermisch gespritzte Funktionsschichten mit verschiedensten Beschichtungsverfahren aufgebracht. Dazu zählen das atmosphärischen Plasma (APS)-, das Hochgeschwindigkeitsflam (HVOF)- und das Lichtbogenspritzen (LB) [Höhne et al. 2006]. Schwerpunktmäßig werden derzeit der APS- und dem HVOF-Prozess genutzt, da mit diesen Verfahren Funktionsschichten mit geringster Porositäten erzeugt werden können [Crimmann et al. 2006].

Durch unterschiedliche Arten der Nachbehandlung können die Eigenschaften einer Beschichtung modifiziert werden. Eine Möglichkeit stellt das Aufbringen eines kapillargängigen Versiegler auf die Oberfläche der Spritzschicht dar. Der Versiegler dringt entlang der

Inhomogenitäten in die Funktionsschicht ein und reduziert so die offene Porosität dieser. Anbieter solch nachbehandelter Schichtsysteme ist beispielsweise die Sulzer Metco Europe GmbH [Höhne et al. 2006].

### 2.3.1.2 Aufbau und Struktur thermisch gespritzter Schichten

Der Aufbau und die Struktur einer Beschichtung bestimmen den Charakter und die Eigenschaften des Systems Schicht / Substrat (Abb. 8) [Babiak et al. 2000].

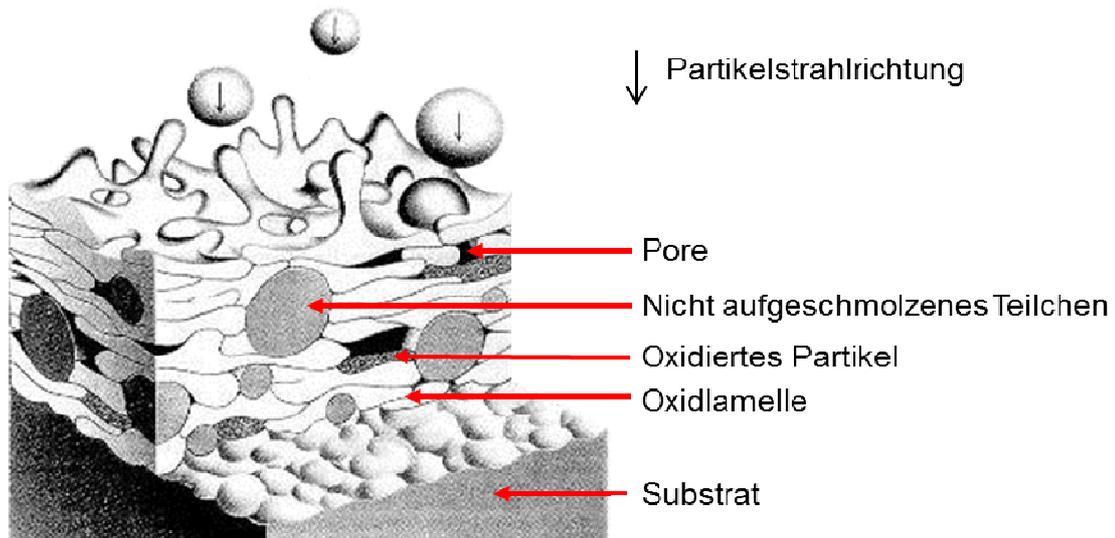


Abbildung 8: Schichtaufbau einer thermisch gespritzten Funktionsschicht [Babiak et al. 2000]

Die Beschichtung selbst entsteht durch den Aufprall einzelner, sich meist fladenförmig auf der Substratoberfläche ausbreitender und durch Wärmeabgabe an das Werkstück erstarrender Partikeln. Häufig bildet sich eine lamellare Struktur aus, welche porös, mikrorissig, heterogen und anisotrop ist. Auch enthält die Funktionsschicht meist nicht vollkommen aufgeschmolzene oder vor Auftreffen auf die Substratoberfläche erkaltete Partikel sowie Partikel, welche während des Beschichtungsprozesses mit der Umgebung reagiert haben beziehungsweise von dieser beeinflusst worden sind. So kann es zu einer Veränderung in der chemischen Zusammensetzung und der Struktur der Beschichtung durch die Verdampfung von Legierungskomponenten, durch Reaktionen der Metallverbindungen (zum Beispiel Zersetzung von Hartstoffen in Anwesenheit von Sauerstoff) sowie durch Bildung nicht flüchtiger Metallverbindungen (zum Beispiel Oxide und Nitride) kommen [Babiak et al. 2000].

Durch eine Änderung des Spritzprozesses und der Spritzparameter kann die sich bildende Schichtstruktur beeinflusst werden. So beschreibt beispielsweise [Hearley et al. 2000] am Beispiel zweier NiAl-Pulverwerkstoffe, wie durch Steigerung des Sauerstoffflusses beim Kerosin HVOF-Spritzen der Oxidgehalt, die Auftragsrate, die Härte und das E-Modul der Beschichtung zunimmt sowie die Porosität sinkt (Abb. 9, 10).

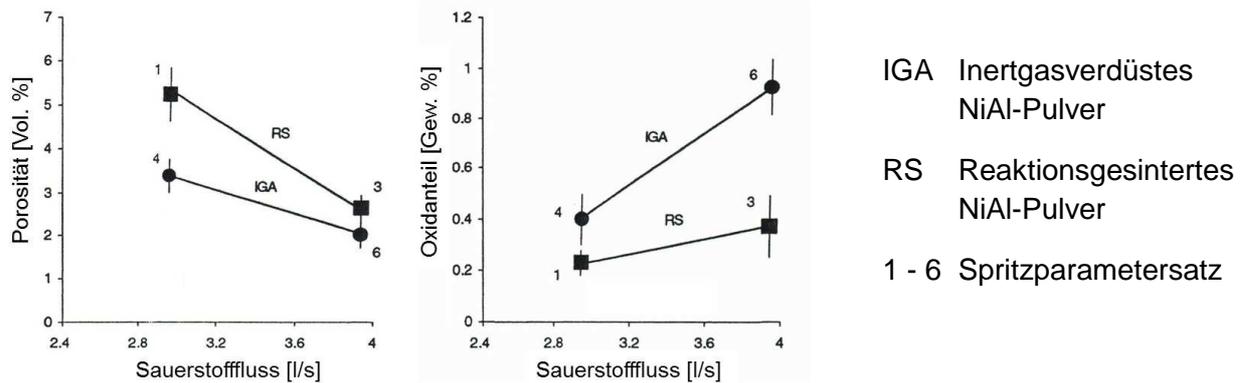


Abbildung 9: Porosität und Oxidgehalt in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses [Hearley et al. 2000]

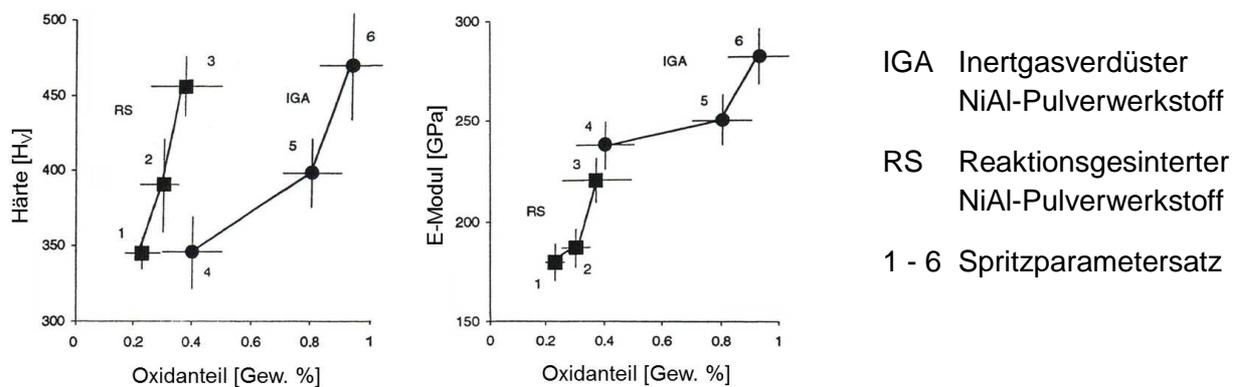


Abbildung 10: Härte und E-Modul in Abhängigkeit des Oxidgehaltes [Hearley et al. 2000]

### 2.3.2 Korrosionsschutz unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen

Durch die Verwendung thermisch gespritzter Schichten auf Wärmetauscherflächen in MVA wird versucht, die durch Korrosion und Verschleiß bedingten hohen Instandhaltungskosten zu senken [Adams et al. 2005], [Metschke 2005]. Notwendig dazu sind Funktionsschichten die folgende Anforderungen erfüllen:

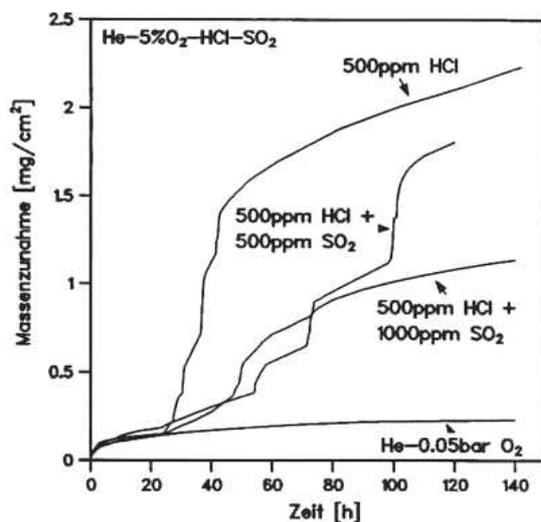
- ▶ chemische Beständigkeit gegenüber dem angreifenden Medium [Kawahara 2007],
- ▶ dichte, oxid- und eigenspannungsarme Spritzstruktur [Kawahara 2007],
- ▶ an den Kesselbaustahl angepassten Wärmeausdehnung [Metschke 2005],
- ▶ gute Wärmeleitfähigkeit [Metschke 2005],
- ▶ gute Verklammerung der Partikel untereinander beziehungsweise zwischen Substrat und Funktionsschicht [Kawahara 2007] sowie
- ▶ kostengünstige und leichte Verarbeitbarkeit [Metschke 2005].

Zur Prüfung der unterschiedlichen Anforderungen können beispielsweise Versuche zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit einer Beschichtung in Labor und Praxis durchgeführt werden. Entsprechend der von MVA zu MVA variierenden Verfahrensprinzipien, Betriebsparameter und Brennstoffe gilt es dabei die individuelle korrosive Belastung der Wärmetauscherflächen zu ermitteln und anlagenspezifische Beschichtungswerkstoffe zu

entwickeln. Den Schwerpunkt der derzeit eingesetzten Beschichtungswerkstoffe bildet die Gruppe der Nickelbasislegierungen. Insbesondere Varianten des Werkstoffes Inconel 625 werden von Betreibern von MVA favorisiert [Crimmann et al. 2004], [Kawahara 2007]. Dessen hervorragende Korrosionsbeständigkeit wurde von mehreren Autoren auf die Ausbildung einer chemisch beständigen oxidischen Deckschicht zurückgeführt [Otsuka et al. 1993], [Kawahara 2007].

### 2.3.2.1 Methoden zur Durchführung von Laboruntersuchungen

Zur Bewertung der Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht können zwei Versuchstechniken angewandt werden, die Thermogravimetrie und Auslagerungsexperimente [Spiegel et al. 2006]. Die Thermogravimetrie (Abb. 11) ermöglicht in einer definierten Prüfatmosphäre und bei einer definierten Prüftemperatur die Erfassung der Oxidationskinetik der zu untersuchenden Probe. Dazu wird die Massenänderung der Probe gegen eine Referenz kontinuierlich erfasst [Spiegel et al. 2006].



Zufluss von  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  nach Voroxidation der Probe unter He – 5 Vol. %  $\text{O}_2$  Atmosphäre

Dauer der Voroxidation: 24 h

Abbildung 11: Massenzunahme von 2.25Cr-1Mo bei 500 °C in unterschiedlichen Prüfatmosphären [Spiegel et al. 2006]

Zum Zwecke der eigentlichen Korrosionsprüfung werden häufig Auslagerungsexperimente in einem Rohrofen durchgeführt. Der Ofen, welcher mit einer Vielzahl Proben bestückt sein kann, wird mit einer definierten Gasatmosphäre beaufschlagt. Des Weiteren können die Proben partiell in Originalbelägen oder synthetischen Salzmischungen eingebettet sein. Die Korrosionsbeständigkeit kann beispielsweise durch die diskontinuierliche Bestimmung des probenspezifischen Massenverlustes ermittelt werden (Abb. 12) [Spiegel et al. 2006], [Cha 2002].

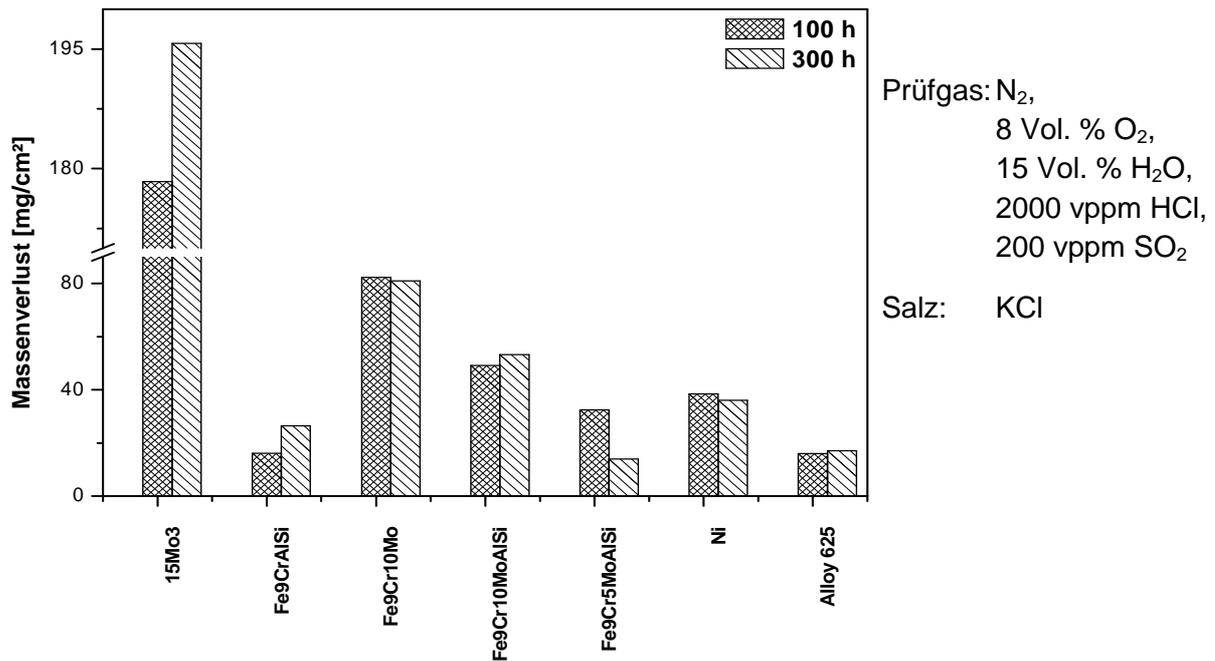


Abbildung 12: Auslagerungsexperimente zur Ermittlung des Massenverlust unterschiedlicher Vollmaterialien bei 600 °C [Spiegel et al. 2006]

Elektrochemische Untersuchungen in Salzschnmelzen können eine Ergänzung zu den thermogravimetrischen und den Auslagerungsexperimenten darstellen [Shore 1975], [Nishikata et al. 1991], [Nishikata et al. 1997]. Probleme mit dem Einsatz der Messapparatur sowie der Anwendbarkeit der Untersuchungsmethoden beschränken aber die Verwendbarkeit der Untersuchungen. Neue Arbeiten von [Mabbutt et al. 2007] untermauern dies.

### 2.3.2.2 Laboruntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten

Die Korrosionsbeständigkeit thermisch gespritzter Funktionsschichten wurde von mehreren Autoren unter variierenden Prüfbedingungen untersucht. So führten beispielsweise [Schroer et al. 1998] an Fe-35Cr-5Si Vollmaterialien sowie an APS und HVOF gespritzten Funktionsschichten (Fe-35Cr-5Si auf 15Mo3) Auslagerungsexperimente durch. Dazu wurden die Proben vor Versuchsbeginn in Originalbeläge von MVA eingebracht und anschließend in einer synthetischen Rauchgasatmosphäre ( $N_2 - 5 \text{ Vol. } \% O_2 - 500 \text{ vppm HCl}$ ) bei 600 °C ausgelagert. Das Ziel der Autoren war es, die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen im Vergleich zum entsprechenden Vollmaterial zu ermitteln, welches selbst zu spröde ist, um als Vollmaterial für Wärmetauscher in MVA verwendet zu werden. Bei der Auswertung der Experimente konnten die Autoren feststellen, dass die thermisch gespritzten Funktionsschichten eine stärkere Korrosion als das Vollmaterial aufwiesen. Dies wurde auf die größere angegriffene Fläche zurückgeführt, welche unter anderem durch die größere Oberflächenrauigkeit sowie der Spritzstruktur selbst (Poren, Mikrorisse) entsteht. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die HVOF-Beschichtung eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die APS-Beschichtung aufwies, was auf die Struktur und Anordnung der Oxidlamellen in der Spritzschicht zurückgeführt werden konnte.

Durch Auslagerungsexperimente an APS und HVOF gespritzten Funktionsschichten unterschiedlicher Eisen- und Nickelbasiswerkstoffe konnten [Spiegel et al. 2000] die Aussagen von [Schroer et al. 1998] ergänzen. Dazu wurden die beschichteten Proben bei 350 °C in einem Salz-Gemisch aus KCl-ZnCl<sub>2</sub>-PbCl<sub>2</sub> und einer Rauchgasatmosphäre aus N<sub>2</sub> – 5 Vol. % O<sub>2</sub> – 1.000 vppm HCl beziehungsweise N<sub>2</sub> – 5 Vol. % O<sub>2</sub> – 1000 vppm HCl – (250 – 1.000) vppm SO<sub>2</sub> ausgelagert. Die Autoren konnten feststellen, dass unabhängig vom Spritzwerkstoff die APS-Beschichtung stärker als die HVOF-Beschichtung korrodiert. Korreliert werden konnte dies mit dem höheren Anteil oxidischer Partikel sowie Mikrorissen, durch welche die Salzschmelze beschleunigt in die APS-Beschichtungen eindringt und die korrodierende Fläche ansteigt.

Tendenziell wird von einer höheren Korrosionsbeständigkeit HVOF gespritzter Funktionsschichten im Vergleich zu APS gespritzten Beschichtungen ausgegangen [Schüle et al. 2006]. Diese Tendenz ist aber stark abhängig vom Beschichtungswerkstoff und den Beschichtungsparametern. So konnte [Cha et al. 2002] darstellen, dass bei 500 °C in einer Prüfgasatmosphäre aus 87,9 Vol. % N<sub>2</sub> – 9,8 Vol. % O<sub>2</sub> – 2,3 Vol. % H<sub>2</sub>O eine APS gespritzte Funktionsschicht aus NiCr15B3Si<sub>4</sub> eine höhere Beständigkeit als die HVOF gespritzte Referenz aufwies.

Bezüglich des Ablaufes der Hochtemperaturkorrosion an einer thermisch gespritzten Funktionsschicht in MVA gilt derzeit:

- ▶ Durch die Rauchgaszusammensetzung und die Beläge / Salze an der Oberfläche der Beschichtung bildet sich ein Mikroklima aus, welches die Korrosion der Beschichtung unter Reduzierung der Schichtdicke fördert [Kawahara 2007].
- ▶ Durch Mikrorisse, Poren und Oxidlammellen, welche ein miteinander verbundenes Netzwerk bilden, können die umgebenden korrosiven Medien (Gase, Salzschmelzen) lokal in die thermisch gespritzte Funktionsschicht eindringen. Die aktiv korrodierende Oberfläche steigt an [Schroer et al. 1998], [Kawahara 2007].
- ▶ Wenn die korrosiven Medien bis zum Substrat vorgedrungen sind, werden an der Phasengrenze Substrat / Beschichtung Korrosionsprodukte unter Volumenzunahme gebildet [Uusitalo 2004], [Kawahara 2007].
- ▶ Durch die gebildeten Korrosionsprodukte sinkt die Haftung zwischen Beschichtung und Substrat ab und die Beschichtung kann sich lokal ablösen [Uusitalo 2004], [Kawahara 2007].
- ▶ Die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht kann beispielsweise durch eine Weiterentwicklung der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungswerkstoffes, der Beschichtungsparameter sowie einer Nachbehandlung gesteigert werden [Schütze et al. 2006/b], [Günthner et al. 2007], [Kawahara 2007].

### **2.3.2.3 Praxisuntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten**

In keinem Laborversuch können die in der MVA vorhandenen korrosiven beziehungsweise korrosiven und erosiven Belastungen an der Oberfläche von Wärmetauscherrohren vollständig nachgebildet werden. Daher werden nach erfolgreichem Abschluss der Laborversuche vielfach Praxisversuche durchgeführt, um die Beständigkeit einer Beschichtung zu spezifizieren [Otsuka et al. 2002], [Matsubara et al. 2007]. Entsprechende Versuche können in Form von Kurzzeit- und / oder Langzeituntersuchungen erfolgen und umfassen eine Prüfdauer von bis zu 3.000 h (Kurzzeituntersuchungen) beziehungsweise 15.000 h (Langzeituntersuchungen) [Kawahara et al. 1998].

### **2.3.2.4 Zusammenfassung**

Die zum Korrosionsschutz von Wärmetauschern verwendeten Beschichtungen weisen in Abhängigkeit der chemischen Zusammensetzung, des angewandten Spritzverfahrens und der angewandten Spritzparameter eine unterschiedliche Korrosionsbeständigkeit auf. Um die Korrosionsbeständigkeit einer Beschichtung zu optimieren, werden Labor- und Praxisuntersuchungen durchgeführt. Laborversuche ermöglichen prinzipielle Aussagen zur Eignung einer Beschichtung unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen. Durch Praxisversuche können die Aussagen verifiziert werden.

## **2.3.3 Korrosionsschutz in wässrigen Medien**

### **2.3.3.1 Anodisch und kathodisch wirksame Beschichtungen**

Thermisch gespritzte metallische Funktionsschichten werden unter anderem zum Schutz von Bauteilen gegen korrosive wässrige Medien in der chemischen und petrochemischen Industrie, der Papierindustrie, dem Offshore-Bereich und dem Stahlbau erfolgreich eingesetzt [Siitonen et al. 1994], [Hoffmann et al. 1998/a], [Pietsch et al. 2007]. Entsprechend dem elektrochemischen Charakter des Beschichtungswerkstoffes wird dabei zwischen anodisch und kathodisch wirksamen Beschichtungen unterschieden [Hoffmann et al. 1998/a], [Pietsch et al. 2007], [Simard et al. 2000].

Anodisch wirksame Beschichtungen aus Aluminium oder Zink werden beispielsweise zum Schutz von Brücken und Ölpipelines verwendet [Hoffmann et al. 1998/a]. Poren und Oxide in der Spritzschicht stellen hinsichtlich des Korrosionsschutzes des Substrates kein Problem dar. Bei Kontakt des Substrates mit dem wässrigen Korrosionsmedium erfolgt die Korrosion der „unedleren“ Beschichtung. Das Substrat wird nicht angegriffen [Eminoglu et al. 1999], [Hoffmann et al. 1998/a].

Kathodisch wirksame Beschichtungen aus Eisen-, Nickel- oder Kobaltlegierungen sind durch ein „edleres“ elektrochemisches Verhalten gegenüber dem Substrat gekennzeichnet [Eminoglu et al. 1999]. Aufgrund der im Vergleich zu den anodischen Beschichtungen höheren Verschleißbeständigkeit werden die Werkstoffe für stark belastete Bauteile in der chemischen und petrochemischen Industrie sowie im Offshore-Bereich verwendet [Dorfmann et al. 1995], [Siitonen et al. 1994]. Im Gegensatz zur anodischen Beschichtung stellen Fehlstellen wie

Poren und Mikrorisse ein großes Problem dar, da diese im ungünstigsten Fall zu einem direkten Kontakt des Substrates mit dem wässrigem Medium führen können. Die Folge ist die Korrosion des Substrates [Dorfmann et al. 1995].

Aufgrund der Verwendung von Eisen- und Nickelwerkstoffen zum Hochtemperaturkorrosionsschutz von Wärmetauschern in MVA wird nachfolgend auf den Einsatz kathodisch wirksamer Beschichtungen eingegangen. Darauf aufbauend erfolgt in Kapitel 2.3.5 ein Vergleich der Hochtemperatur- und Nasskorrosionsmechanismen.

### 2.3.3.2 Methoden zur Durchführung von Laboruntersuchungen

Zur Ermittlung und Optimierung der Korrosionsbeständigkeit von kathodisch wirksamen Beschichtungen im wässrigen Medium können verschiedenste Arten von Laboruntersuchungen durchgeführt werden. Einen Einblick liefern [Riedel et al. 1996]. Nach [Hoffmann et al. 1998/a] sind die elektrochemischen Prüfmethode zur Charakterisierung von Beschichtungen am sinnvollsten. Innerhalb weniger Stunden können reproduzierbar Information zur Korrosionsbeständigkeit der Funktionsschicht gesammelt werden. Entsprechend werden nachfolgend ausgewählte elektrochemische Untersuchungsmethoden vorgestellt.

Zur Prüfung der Korrosionsbeständigkeit von Vollmaterialien und Beschichtungen in wässrigen Medien wird häufig eine Drei-Elektroden-Messzelle verwendet (Abb. 13) und eine anodische Polarisationsmessung gemäß [ASTM G5-94] durchgeführt. Nacheinander wird die Änderung des Potentials zwischen A und R in Abhängigkeit der Zeit (U-t-Kurve; I zwischen A und G ist 0 mA) und die Änderung des Stromfluss zwischen A und G in Abhängigkeit des angelegten Potentials zwischen A und R (U-i-Kurve) aufgenommen.

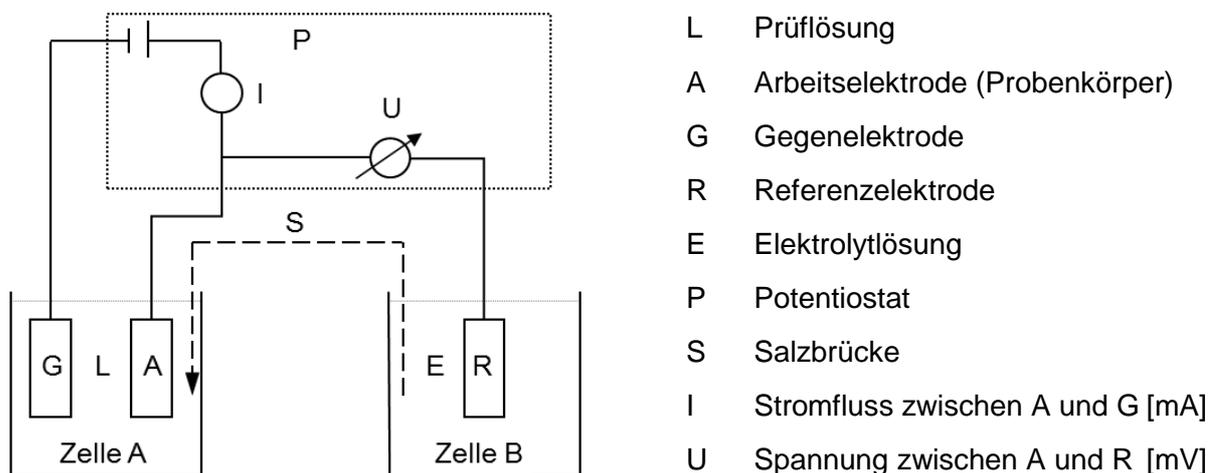


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messzelle

Die aufgenommene U-t-Kurve ermöglicht eine Aussage zur Stabilität der Werkstoffe in der Prüflösung durch Lage und Änderung des so genannten „Ruhepotentials“ ( $U_R$ ). Die U-i-Kurve liefert durch Lage und Änderung der Stromdichte einen begrenzten Einblick in den Mechanismus der beteiligten Korrosionsreaktionen (Korrosion unter  $H_2$ -Bildung, Korrosion

unter Bildung von OH<sup>-</sup>-Ionen, Möglichkeit der Passivierung) und erlaubt unter anderem eine erste Aussage zur Korrosionsgeschwindigkeit. Die der U-i-Kurve zugrunde liegende kontinuierliche Ermittlung der Stromdichte erfolgt nach Gleichung 5 im Rahmen der verwendeten Messsoftware häufig automatisch.

$$i = \frac{I}{A_1} \quad (\text{Gl. 5})$$

i	Stromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
I	Stromfluss	[mA]
A <sub>1</sub>	Probenoberfläche	[cm <sup>2</sup> ]

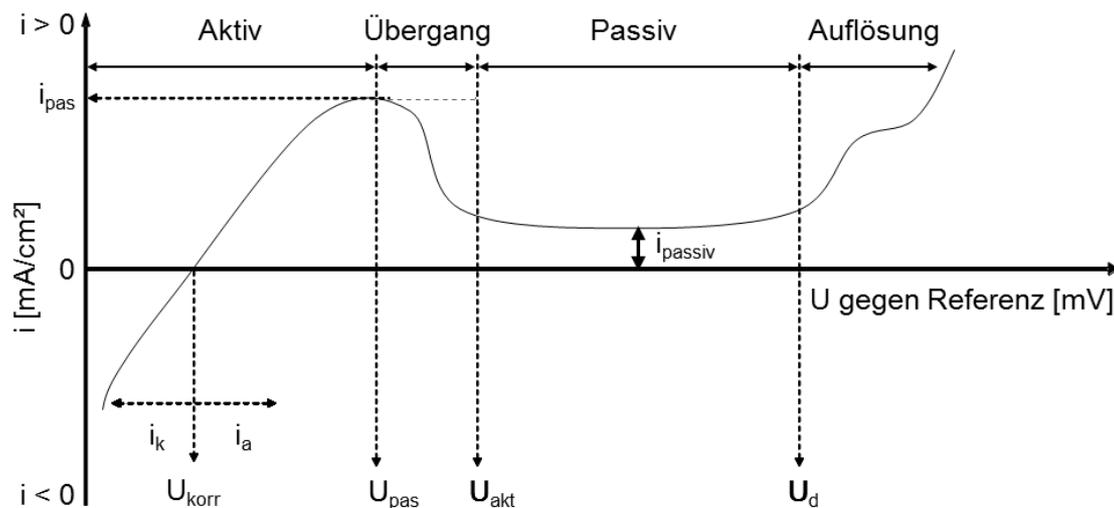
Die Kenngrößen einer U-i-Kurve sind in [ASTM G15-99] aufgeführt. Ausgewählte Parameter sind am Beispiel eines Chromstahles in Abbildung 14 dargestellt [Paul 1996], [Voigt 1996].

Aus der in Abbildung 14 schematisch dargestellten U-i-Kurve kann die Korrosionsgeschwindigkeit des jeweiligen Werkstoffes durch die Ermittlung der Korrosionsrate CR abgeschätzt werden [ASTM G102-89]. Dazu gilt es, die Beträge der gemessenen Stromdichten als Funktion des Potentials in logarithmischer Skalierung darzustellen und eine anodische und kathodische Tafelgerade um das Korrosionspotential U<sub>korr</sub> anzulegen. Im Schnittpunkt der beiden Tafelgeraden kann die Korrosionsstromdichte i<sub>korr</sub> abgelesen werden (Abb. 15) [ASTM G3-89], [Tait 1996]. Diese wird nach Gleichung 6 verwendet, um die werkstoffspezifische Korrosionsrate abzuschätzen [ASTM G102-89].

$$CR = K_1 * i_{korr} * \frac{M}{\rho} \quad (\text{Gl. 6})$$

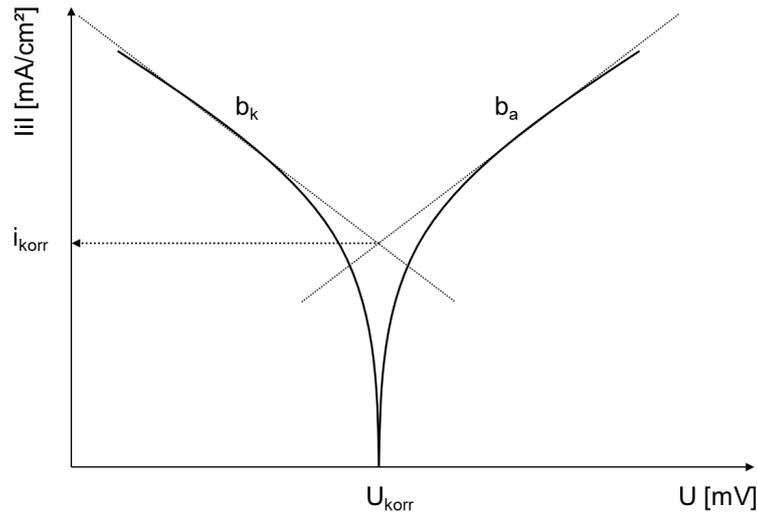
CR	Korrosionsrate	[mm/a]
K <sub>1</sub>	3,272 (Konstante)	[mm g/mA cm a]
i <sub>korr</sub>	Korrosionsstromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
M	Molare Masse des korrodierenden Werkstoffes	[g/mol]
ρ	Dichte des korrodierenden Werkstoffes	[g/cm <sup>3</sup> ]

Die U-i-Kurve einer Probe ist stark abhängig von den Prüfbedingungen (beispielsweise der Temperatur der Prüflösung) und der chemischen Zusammensetzung des zu untersuchenden Werkstoffes. So ermöglicht das Zulegieren von Chrom zu einem Eisenbasiswerkstoff eine Passivierung der Probe in saurer Lösung durch Bildung einer oxidischen Deckschicht. Die Korrosionsbeständigkeit des Werkstoffes steigt (Abb. 16). Die Passivierung der Legierung kann auf zwei Arten, durch Anlegen eines externen Potentials U (U<sub>akt</sub> < U < U<sub>d</sub>) oder durch Selbstpassivierung erfolgen und ist umso leichter, je kleiner i<sub>pas</sub>, je negativer U<sub>pas</sub> bzw. U<sub>akt</sub> und je positiver U<sub>d</sub> liegen [Paul 1996].



Referenz	Referenzelektrode	
U	Potential	[mV]
i	Stromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
Aktiv	Aktive Korrosion des Metalls	
Übergang	Ausbildung der Passivschicht auf der Oberfläche des Werkstoffes	
Passiv	Passivierung des Metalls	
Auflösung	Metallauflösung	
$U_{\text{korr}}$	Freies Korrosionspotential	[mV]
$U_{\text{pas}}$	Passivierungspotential	[mV]
$U_{\text{akt}}$	Aktivierungspotential	[mV]
$U_{\text{d}}$	Durchbruchpotential	[mV]
$i_{\text{a}}$	Stromdichte in anodischer Richtung	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_{\text{k}}$	Stromdichte in kathodischer Richtung	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_{\text{pas}}$	Passivierungsstromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$i_{\text{passiv}}$	Stromdichte im Passivbereich	[mA/cm <sup>2</sup> ]

Abbildung 14: Schematische Darstellung ausgewählte Kenngrößen eines passivierbaren ferritischen Chromstahles in 10% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C [Paul 1996]



- $b_a$       Anstieg der anodischen Tafelgeraden      [mV/Dekade]
- $b_k$       Anstieg der kathodischen Tafelgeraden      [mV/Dekade]
- $U_{\text{korr}}$       Freies Korrosionspotential      [mV]

Abbildung 15: Ermittlung des Korrosionsstroms  $i_{\text{korr}}$  [Tait 1996]

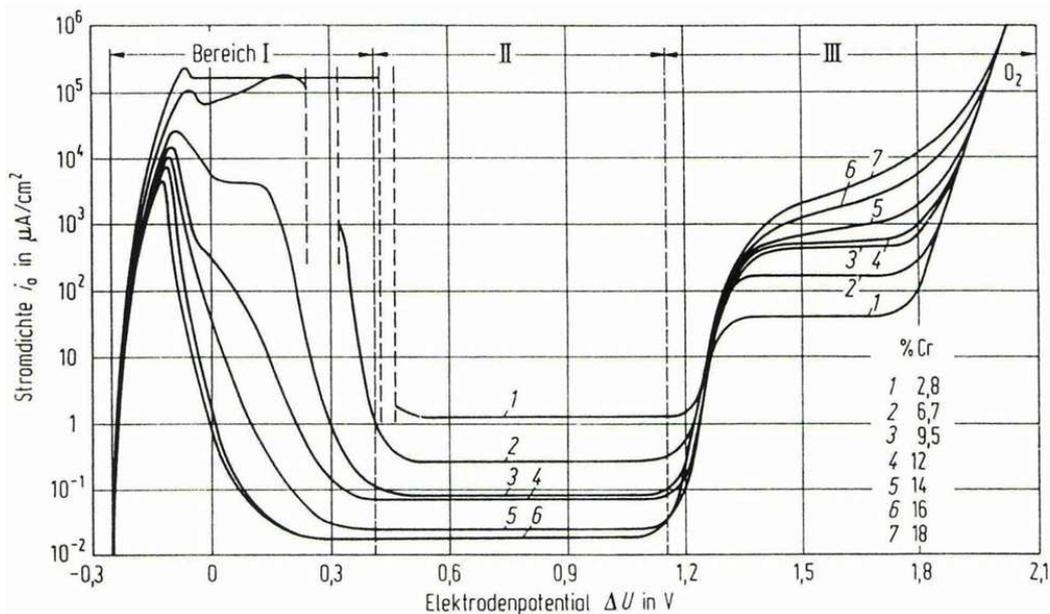


Abbildung 16: Anodische U-i-Kurve für ferritische Chromstähle mit variierenden Chromgehalten; Messung in 10%  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C [Paul 1996]

Die Aufnahme der U-i-Kurve nach [ASTM G5-94] erfolgt häufig über einen Potentialbereich von 1000 mV. Aufgrund des zerstörenden Charakters einer U-i-Prüfung über einen solch großen Potentialbereich, können wesentliche Kenngrößen des Werkstoffes (zum Beispiel  $i_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{pas}}$ ,  $U_d$ ) nur abgeschätzt sowie die Proben nur einmalig verwendet werden [Tait 1996]. Zur Spezifizierung ausgewählte Kenngrößen eines Werkstoffes kann es sinnvoll sein, ergänzende Untersuchungen durchzuführen. So ermöglicht beispielsweise eine Messung nach

[ASTM G59-97] eine werkstoffspezifische Präzisierung der Korrosionsstromdichte und der Korrosionsrate. Bei der praktisch zerstörungsfreien Prüfmethode wird zuerst das Ruhepotential ermittelt und daran anschließend eine U-i-Kurve im Bereich  $U_R - 20 \text{ mV} < U < 20 \text{ mV} + U_R$  durchgeführt [ASTM G59-97]. Aus dem Anstieg einer um das Ruhepotential anzulegenden Tangente kann die Korrosionsstromdichte sowie der Korrosionsrate bestimmt werden.

### 2.3.3.3 Laboruntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten

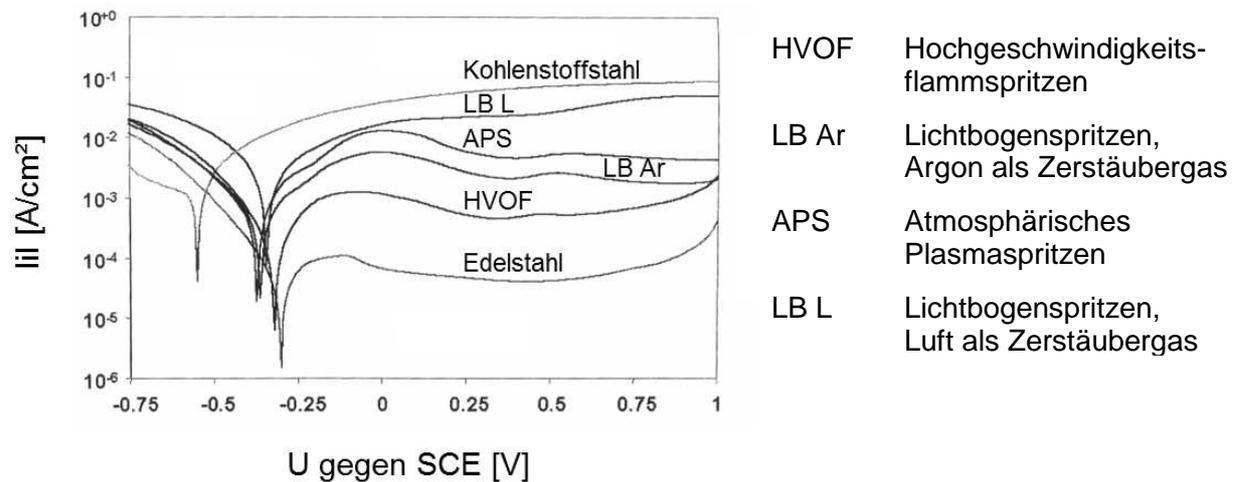


Abbildung 17: U-i-Kurve von Edelstahl (AISI 316), Kohlenstoffstahl und thermisch gespritzten AISI 316 Funktionsschichten (HVOF, LB Ar, APS, LB Luft) auf AISI 316 Substrat in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 25 °C, gemessen gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) [Hoffmann et al. 1998/b]

In Abbildung 17 sind die U-i-Kurven von zwei Vollmaterialien (Kohlenstoffstahl, Edelstahl AISI316) und vier Beschichtungen (Edelstahl AISI 316 auf Edelstahl AISI 316), gemessen in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung, gegenübergestellt. Die höhere Beständigkeit des massiven Edelstahls gegenüber dem Kohlenstoffstahl zeigt sich in einem positiveren Ruhepotential sowie dem deutlich geringeren anodischen Stromfluss. Auch sind die mit Edelstahl beschichteten Proben beständiger als der unbeschichtete Kohlenstoffstahl, jedoch unedler als das Edelstahlsubstrat selbst. Grund für die verringerte Korrosionsbeständigkeit sind Inhomogenitäten innerhalb der Funktionsschicht [Hoffmann et al. 1998/b]. Dazu zählen die Bildung von Oxidlamellen, die Bildung chromverarmter Bereiche, die Entstehung von Poren und Mikrorissen, die Ausbildung heterogener Erstarrungsstrukturen und die ungenügende Haftung der Partikel untereinander beziehungsweise zwischen Substrat und Spritzschicht [Hoffmann et al. 1998/b], [Ahmed et al. 2007]. So kann es unter anderem durch die Bildung chromverarmter Bereiche zu einer galvanischen Interaktion zwischen den Partikeln der Funktionsschicht kommen. Des Weiteren bilden Poren, Mikrorisse und Oxidlamellen ein miteinander verbundenes Netzwerk, durch welches wässrige Lösung in die Probe eindringt. In der Folge vergrößert sich die aktiv korrodierende Fläche. Zur Ermittlung der Größe des miteinander verbundenen Netzwerkes kann die offene Porosität der Funktionsschicht bestimmt werden.

Aufgrund der Inhomogenitäten in der Funktionsschicht wird für eine beschichtete Probe immer eine um ein Vielfaches höhere Stromdichte als für das Vollmaterial gleicher chemischer Zusammensetzung ermittelt [Hoffmann et al. 1998/b], [Zhang et al. 2003]. Das Ausmaß der

Inhomogenitäten kann durch die Wahl des Spritzprozesses beeinflusst werden. So sinkt der in Abbildung 17 dargestellte anodische Stromfluss, als Folge der Reduzierung von Porosität und Oxidgehalt, beim Wechsel von Lichtbogen- zum Hochgeschwindigkeitsflamspritzprozess ab. Die höchste Beständigkeit bei Versuchen an beschichteten Proben wird mittels des HVOF-Prozesses erreicht [Hofmann et al. 1998/b]. Andere Autoren bestätigen dies für weitere Beschichtungen [Siitonen et al. 1994].

Neben dem Beschichtungsprozess kann durch die Variation der Spritzparameter sowie durch die Verwendung eines Schutzgashrouds – Anlegen eines Schutzgases ringförmig um den Spritzstrahl – die Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht optimiert werden. So beschrieben [Kawakita et al. 2003] am Beispiel des HVOF-Spritzens von Hastelloy C und AISI 316 die Abhängigkeit der Korrosionsbeständigkeit vom Spritzabstand, der Substrattemperatur, der offenen Porosität und dem Oxidgehalt. Des Weiteren gelang es den Autoren im Rahmen der Spritzparametervariation die Geschwindigkeit der Partikel im Spritzstrahl mit der offenen Porosität und dem Oxidgehalt der Funktionsschicht zu verknüpfen (Abb. 18).

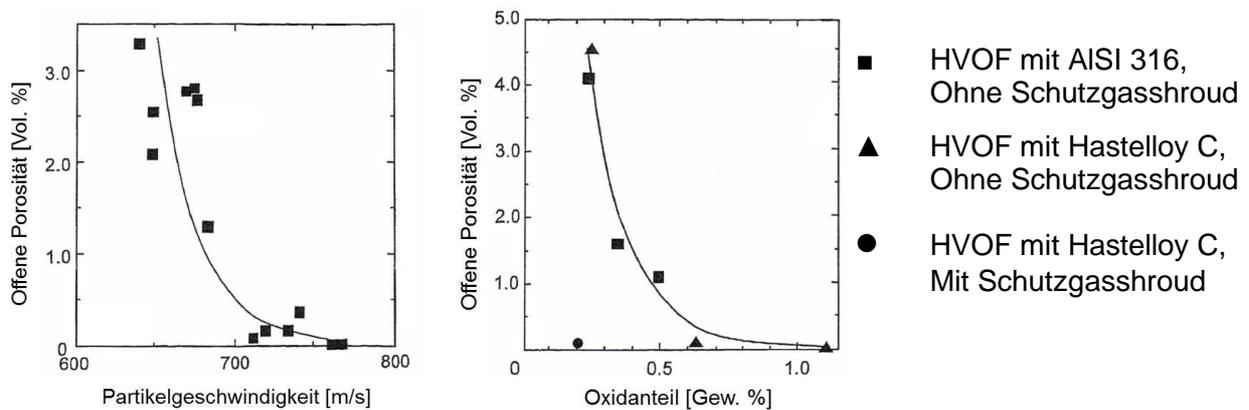


Abbildung 18: Abhängigkeit der Offenen Porosität der Beschichtung von der Partikelgeschwindigkeit sowie dem Oxidgehalt [Kawakita et al. 2003]

Autoren wie [Zhang et al. 2003] und [Ahmed et al. 2007] führten Versuche zur Optimierung der Korrosionsbeständigkeit von HVOF gespritzten Alloy 625 Beschichtungen durch. Die Autoren stellten dar, dass die chromverarmten Bereiche der Beschichtung bevorzugt in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung korrodieren, und dass durch Wechsel des Brennstoffes, den Einsatz einer feineren Pulverfraktion sowie einer Oberflächenversiegelung mittels Laser die Korrosionsbeständigkeit der Funktionsschicht gesteigert werden kann.

Die wesentlichen Schritte der Korrosion einer thermisch gespritzten Beschichtung im wässrigem Medium können nach [Siitonen et al. 1994], [Kawakita et al. 2003], [Zhang et al. 2003] und [Ahmed et al. 2007] wie folgt zusammengefasst werden:

- ▶ Innerhalb der wässrigen Lösung findet eine Korrosion an der Oberfläche der thermisch gespritzten Schichten statt, welche zu einer Reduzierung der Schichtdicke führt.
- ▶ Je nach chemischer Heterogenität der Spritzschicht kommt es zur Korrosion entlang der Korngrenzen [Ahmed et al. 2007].

- ▶ Durch Mikrorisse, Poren und Oxidlammellen, welche ein miteinander verbundenes Netzwerk bilden, kann die wässrige Lösung lokal in die thermisch gespritzte Funktionsschicht eindringen. Die aktiv korrodierende Fläche steigt an [Kawakita et al. 2003].
- ▶ Je nach chemischer Heterogenität der Spritzschicht kommt es zur Bildung von galvanischen Zellen. Der elektrochemisch „unedelste“ Werkstoff geht zugunsten des „edleren“ in Lösung. „Spaltkorrosion“ kann einsetzen [Kawakita et al. 2003], [Ahmed et al. 2007].
- ▶ In Abhängigkeit der Spritzstruktur kann die wässrige Lösung bis zum Substrat vordringen. Eine Unterkorrosion der Funktionsschicht setzt ein und die Haftung zwischen Beschichtung und Substrat sinkt. Die Beschichtung kann sich vom Substrat lösen [Siitonen et al. 1994].
- ▶ Die Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht im wässrigem Medium kann durch eine Weiterentwicklung der chemischen Zusammensetzung des Beschichtungswerkstoffes, eine Optimierung der Beschichtungsparameter sowie einer Nachbehandlung (Versiegeln, Einschmelzen) gesteigert werden [Kinos et al. 1994], [Zhang et al. 2003], [Ahmed et al. 2007].

#### 2.3.3.4 Praxisuntersuchungen an thermisch gespritzten Schichten

Laborversuche können in Abhängigkeit der angewendeten Parametervariation (Spritzwerkstoff, Spritzverfahren, Spritzparameter) zur Abschätzung der Korrosionsmechanismen und Korrosionsraten verwendet werden. Da in keinem Laborversuch die in der Praxis vorhandenen komplexen Wechselwirkungen vollständig nachgebildet werden können, werden Praxisversuche zur Spezifizierung der Ergebnisse angewandt [Riedel et al. 1996], [Kawakita et al. 2003]. Beispielsweise können Proben zur Anwendung in maritimen Bedingungen über mehrere Monate im Ozean auslagert werden [Kawakita et al. 2003].

#### 2.3.3.5 Zusammenfassung

Die Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht in einem definierten wässrigen Medium ist abhängig vom angewandten Spritzverfahren, den Spritzparametern und dem Spritzwerkstoff. Um diese Einflussgrößen aufeinander abzustimmen, werden Labor- und Praxisuntersuchungen durchgeführt. Laborversuche können mit einer 3-Elektroden-Messanordnung nach [ASTM G5-94] durchgeführt werden und dauern wenige Stunden. Durch die Ermittlung werkstoffspezifischer elektrochemischer Kenngrößen wie  $i_{\text{korr}}$ ,  $i_{\text{pas}}$ ,  $U_{\text{korr}}$  und  $U_{\text{pas}}$  können prinzipielle Aussagen zur Eignung einer Beschichtung getroffen werden. Zur Spezifizierung der Aussagen werden nach Beendigung der Laborversuche häufig Praxisuntersuchungen durchgeführt.

### 2.3.4 Korrelation von Hochtemperatur- und Nasskorrosionsuntersuchungen

Die Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht im wässrigen Medium ist in Korrelation zur Beständigkeit unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen bisher nur in einem geringen Umfang untersucht worden. So nutzte [Matsubara et al. 2007] einfache nasschemische Auslagerungsversuche zur Qualifizierung der Nickelbasislegierungen auf Grundlage des ermittelten Gewichtsverlustes (Tab. 5, 6). Anschließend wurde die beständigste Nickelbasislegierung auf Wärmetauscherrohre aufgebracht, wo sich die Funktionsschicht bisher über einen Zeitraum von 24 Monaten bewährte. Durch das Weglassen der Referenzmaterialien fehlt jedoch ein belegbarer Zusammenhang zwischen den Ergebnissen der nasschemischen Versuche und denen des Einsatzes in der MVA.

Tabelle 5: Chemische Zusammensetzung der Nickelbasislegierung [Matsubara et al. 2007]

Element	Ni	Cr	Si	B	Mo
[Gew. %]	Rest	15,0	4,3	3,1	2,5

Tabelle 6: Prüfbedingungen in Labor und Praxis [Matsubara et al. 2007]

Prüfbedingungen in der wässrigen Lösung	
1. wässrige Lösung	50 Vol. % HCl
2. wässrige Lösung	50 Vol. % H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
Prüfdauer	72 h
Temperatur der Prüflösung	25 °C
Prüfbedingungen in der MVA	
Einsatzort	1. Zug
Höhe über Grund	20 – 26 m
Rohrinnendruck	5 MPa
Rohrinnentemperatur (maximal)	260 °C
Rohraußentemperatur (maximal)	350 °C

[Guilemany et al. 2008] untersuchten die Korrosionsbeständigkeit von zwei Nickelbasiswerkstoffen (Tab. 7), welche mittels Gas-HVOF (Propen, Wasserstoff) auf ein Substrat aufgebracht wurden. Die vier Probenspezifikationen wurden mittels des Salzsprühnebeltests sowie eines Auslagerungsversuchs unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen untersucht (Tab. 8). Im Rahmen der Versuche konnte festgestellt werden, dass unter beiden Testbedingungen die Probe mit den meisten Fehlstellen die höchste Korrosionsrate aufweist. Bei den übrigen drei Probenspezifikationen konnte aufgrund des ähnlichen Anteils an Poren und Oxiden kein eindeutiger Zusammenhang hergestellt werden.

Ein Vergleich der Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht unter Nass- und unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen anhand der elektrochemischen Kenngrößen im wässrigen Medium und der Schichtdickenverringerng unter Hochtemperaturbedingungen ist dem Autor nicht bekannt.

Tabelle 7: Chemische Zusammensetzung der Nickelbasislegierungen [Guilemany et al. 2008]

Werkstoff	Element [Gew. %]						
	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb	Si	W
Pulver 1	Rest	21,2	8,3	5,0	1,2	0,1	--
Pulver 2	Rest	22,6	12,8	4,0	--	0,3	2,7

Tabelle 8: Prüfbedingungen im Labor [Guilemany et al. 2008]

Prüfbedingungen in Salzsprühnebeltest	
Prüfung nach	ASTM B-117
Prüfdauer	1.500 h
Prüfbedingungen im Auslagerungsversuch	
Salzmischung	KCl-ZnCl <sub>2</sub>
Prüfdauer	240 h
Auslagerungstemperatur	400 °C

### 2.3.5 Gemeinsamkeiten bei der Korrosion thermisch gespritzten Funktionsschichten unter Nass- und Hochtemperaturbedingungen

Ein Vergleich der Hochtemperatur- und Nasskorrosionsuntersuchungen an thermisch gespritzten Funktionsschichten zeigt, dass die offene Porosität, der Oxidgehalt sowie die Haftung der Partikel untereinander sowie mit dem Substrat von entscheidender Bedeutung für die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen sind. Vorbehaltlich schichtspezifischer Einflussgrößen wie einer an das Substrat angepassten Wärmeausdehnung gilt:

- ▶ In Abhängigkeit der Umgebungsbedingungen findet eine Korrosion an der Oberfläche der thermisch gespritzten Funktionsschicht statt. Diese führt zu einer Reduzierung der Schichtdicke.
- ▶ Durch Mikrorisse, Poren und Oxidlammellen, welche ein miteinander verbundenes Netzwerk bilden, können umgebende Medien (Gase, flüssige Salze, wässrige Lösung) lokal in die Funktionsschicht eindringen. Die korrodierende Fläche steigt an [Kawakita et al. 2003], [Uusitalo et al. 2004], [Kawahara 2007].

- ▶ Je nach chemischer Heterogenität der Spritzschicht kommt es zu einer Korrosion der chemisch unedlen (wässrige Lösung) beziehungsweise unbeständigen Gefügebestandteile (Salzschmelzen, korrosive Gase) [Schroer et al. 1998], [Kawakita et al. 2003], [Ahmed et al. 2007].
- ▶ Wenn die korrosiven Medien (Gase, flüssige Salze, wässrige Lösung) bis zum Substrat vorgedrungen sind, setzt eine beschleunigte Korrosion des Substrates ein. Die Haftung zwischen Beschichtung und Substrat sinkt und die Beschichtung kann sich lokal ablösen [Siitonen et al. 1994], [Uusitalo et al. 2004], [Kawahara 2007].
- ▶ Unter Hochtemperaturbedingungen können Nickelbasiswerkstoffe wie Alloy 625 eine oxidische Deckschicht bilden, welche eine hohe Beständigkeit gegenüber den angreifenden korrosiven Medien (Gase, Salzschmelzen) aufweist und so die Standzeit der Wärmetauscherfläche steigert [Otsuka et al. 1993], [Kawahara 2007].
- ▶ Vollmaterialien und Beschichtungen aus Alloy 625 passivieren bei 25 °C und 30 °C in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung durch Bildung einer oxidischen Deckschicht. Der Materialabtrag sinkt.  
Es gilt zu beachten, dass Vollmaterialien im Gegensatz zu thermisch gespritzten Funktionsschichten durch Selbstpassivierung die oxidische Deckschicht bilden. Demgegenüber benötigen Beschichtungen eine definierte externe Spannung  $U$  ( $U_{akt} < U < U_d$ ) [Zhang et al. 2003], [Ahmed et al. 2007].

Zur Prüfung und Optimierung der Korrosionsbeständigkeit von Beschichtungen werden unter Nass- und Hochtemperaturkorrosionsbedingungen eine Vielzahl von Labor- und Praxisversuchen durchgeführt. Die Dauer bekannter Untersuchungen ist in Tabelle 9 gegenübergestellt [Kawahara et al. 1998], [Kawakita et al. 2003], [Matsubara et al. 2007].

Tabelle 9: *Zeitdauer von Nass- und Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen*  
[Kawahara et al. 1998], [Kawakita et al. 2003], [Matsubara et al. 2007]

	Hochtemperaturkorrosionsprüfung [h]	Nasskorrosionsprüfung [h]
Laborversuche	bis zu 3.000	bis zu 72
Praxisversuche	bis zu 15.000	bis zu 7.200

Bei einem Vergleich der Zeitdauer der Laborversuche wird deutlich, dass die Experimente zur Ermittlung der Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht im wässrigen Medium um ein vielfaches schneller als die Versuche zur Ermittlung der Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit durchgeführt werden können.

### 3 Aufgabenstellung

Die Entwicklung von Funktionsschichten zur Minderung der Hochtemperaturkorrosion an Wärmetauscherflächen ist für den Betreiber von MVA von wesentlicher Bedeutung, da die Hochtemperaturkorrosion die Hauptursache für mehr als 70 % der Anlagenstillstände ist. Um die verursachten Schäden zu reduzieren, können Schweißplattierungen oder thermisch gespritzte Schichten auf den zu schützenden Wärmetauscher aufgebracht werden.

Die Entwicklung einer thermisch gespritzten Funktionsschicht zum Schutz von Wärmetauscherflächen gegenüber der Hochtemperaturkorrosion ist aufwendig. Um zukünftig Entwicklungszeit und -kosten einzusparen, sollte im Rahmen der Arbeit ein Nasskorrosionsprüfstand konzipiert werden, welcher zur Qualitätsbestimmung einer thermisch gespritzten Funktionsschicht genutzt werden kann. Ziel war es, mit den elektrochemischen Messungen im wässrigen Medium Voraussagen zur Beständigkeit einer Funktionsschicht unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen zu treffen. Auch sollte die Möglichkeit geschaffen werden schnell und effizient eine Vorauswahl von Beschichtungsparametern für einen definierten Werkstoff abzuleiten. Die zugrunde liegende Arbeitshypothese lautet:

- ▶ Fehlstellen wie Poren, Oxidlamellen, Spalte und Mikrorisse sowie eine geringe Haftung der Partikel untereinander beziehungsweise zwischen Substrat und Funktionsschicht verkürzen die Standzeit des zu beschichtenden Bauteils im Hochtemperatur- und im Nasskorrosionsfall. Daher ist es möglich, die Aussagen über eine Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit der Fehlstellenkonzentration zu treffen.
- ▶ Die Anzahl der Fehlstellen in der Funktionsschicht kann durch Variation der Spritzparameter beeinflusst werden. Daher ist es möglich über Korrosionsmessungen geeignete Spritzparameter zu ermitteln.
- ▶ Trotz unterschiedlicher Korrosionsmechanismen können die Ergebnisse der Nasskorrosionsuntersuchungen Anhaltspunkte zum Korrosionsverhalten unter Hochtemperaturbedingungen aufzeigen.

Am ATZ Entwicklungszentrum wurde ein korrosionsbeständiges 2-lagiges Schichtsystem für den Einsatz auf Überhitzerrohren in MVA entwickelt [Crimmann et al. 2006]. Dieses Schichtsystem besteht aus der Nickelbasislegierung Diamalloy 1005 (Tab. 10) und yttriumstabilisiertem Zirkonoxid („ $ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$ “, Tab. 11), welche nacheinander mittels des APS-Prozesses auf das Substrat, zum Beispiel Kesselrohrstahl 15Mo3, aufgetragen wird. Die Nickelbasislegierung Diamalloy 1005 stellt nach [DIN EN 10095] eine Legierungsvariante des Werkstoffes Alloy 625 dar und fungiert als Korrosionsschutzschicht für die Wärmetauscherfläche sowie als Haftgrund für die Deckschicht aus yttriumstabilisiertem Zirkonoxid. Die Deckschicht dient schwerpunktmäßig als Erosionsschutz für das beschichtete Bauteil. Ein Querschliff über das 2-lagige Schichtsystem ist in Abbildung 19 dargestellt.

Tabelle 10: Chemische Zusammensetzung von Diamalloy 1005

Element	Ni	Cr	Mo	Fe	Nb+Ta	Co	Mn
[Gew. %]	63,10	22,20	9,40	0,80	3,71	0,10	0,00

Element	Si	Cu	Ti	Al	C	P	S
[Gew. %]	0,13	0,10	0,20	0,20	0,00	0,015	≤0,005

Tabelle 11: Chemische Zusammensetzung von yttriumstabilisiertem Zirkonoxid

Element	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	MgO
[Gew. %]	91,64	8,10	0,07	0,07	0,05	0,03

Element	CaO	SiO <sub>2</sub>
[Gew. %]	0,02	0,02



Abbildung 19: Querschliff des Schichtsystems Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid

Die Korrosionsbeständigkeit des in Abbildung 19 dargestellten 2-lagigen Schichtsystems ist unter anderem abhängig von der Substratvorbehandlung und den Beschichtungsparametern, mit welchem Diamalloy 1005 und yttriumstabilisiertes Zirkonoxid auf das Substrat aufgebracht werden. Eine Möglichkeit die Beständigkeit der 2-lagigen Funktionsschicht zu verbessern, bietet die Optimierung der Beschichtungsparameter des Nickelbasiswerkstoffes. Um bei der Suche nach dem korrosionsbeständigsten Spritzparametersatz für Diamalloy 1005 Zeit und

Kosten gering zu halten, sollte im Rahmen der Arbeit geprüft werden, ob mittels elektrochemischer Messungen im wässrigen Medium Voraussagen zur Beständigkeit der Nickelbasisschicht unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen getroffen werden können. Dazu galt es einen Nasskorrosionsprüfstand zu konzipieren, eine Prüfmethode im wässrigen Medium erfolgreich zu adaptieren sowie vergleichende Nass- und Hochtemperaturkorrosionsexperimente in Abhängigkeit verschiedener Spritzparametersätze durchzuführen. Da die keramische Deckschicht unter Nasskorrosionsbedingungen elektrochemisch inert ist und unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen schwerpunktmäßig als Erosionsschutz dient, wurden die Korrosionsuntersuchungen an 1-lagig, mit Diamalloy 1005, beschichteten Proben durchgeführt. [Brevier 2003], [Schilm 2004].

Wenn nach Beendigung der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsexperimente festgestellt werden kann, dass die elektrochemischen Messungen eine Voraussage der Beständigkeit unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen ermöglichen, soll der Nasskorrosionsprüfstand intensiv zur Vorauswahl und Optimierung der Spritzparameter von Diamalloy 1005 verwendet werden. Es wurde davon ausgegangen, dass dadurch der Umfang der Hochtemperaturkorrosionsexperimente an 1-lagig beschichteten Proben gesenkt werden kann. Dies würde zu einer Reduktion der Zeit und Kosten bei der Ermittlung des Spritzparametersatzes mit der höchsten Hochtemperaturbeständigkeit führen. Zur Validierung der im Labor an 1-lagig beschichteten Proben durchgeführten Versuche würden Praxisversuche an 2-lagig beschichteten Materialsonden erfolgen.

## 4 Anlagen und Untersuchungsmethoden

### 4.1 Vorüberlegungen

#### 4.1.1 Probendesign

Zur Vergleichbarkeit der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen sowie zur Übertragbarkeit der Ergebnisse auf MVA sollte unter der jeweiligen Prüfbedingung eine Probengeometrie verwendet werden, welche dem Design der Kesselrohre nahe kommt. Bisher wurden am ATZ Entwicklungszentrum zur Durchführung von Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen beschichtete Rohrproben verwendet. Aufgrund der Geometrie können rohrförmige Proben nur mit sehr großem Aufwand in den Nasskorrosionsprüfstand eingesetzt werden. Deshalb galt es zunächst ein neues Probendesign zu entwickeln.

##### 4.1.1.1 Nasskorrosionsproben

Elektrochemische Messungen an Funktionsschichten erfolgen meist an ebenen Flächen, deren definierte Größe (beispielsweise 1 cm<sup>2</sup>) durch Einbettung und / oder Abschirmung gewährleistet wird [Zhang et al. 2003], [Ahmed et al. 2007]. Ein entsprechender Probenhalter ist in Abbildung 20 dargestellt [ASTM G61-86].

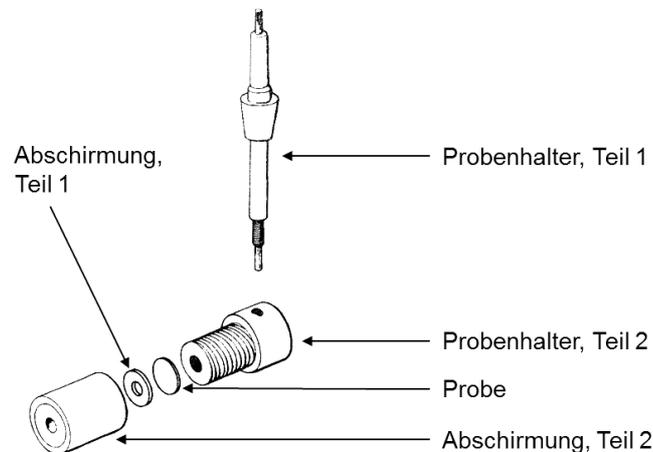
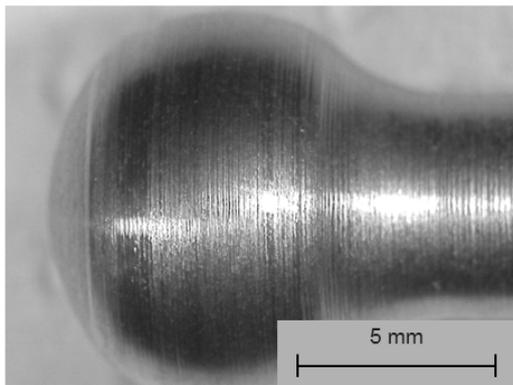


Abbildung 20: Probenhalter für eine ebene Prüffläche [ASTM G61-86]

Wärmetauscherflächen in MVA stellen räumliche Elemente dar, welche mit einer thermisch gespritzten Funktionsschicht versehen werden. Daher sollten die Experimente im wässrigen Medium ebenfalls an räumlichen Bauteilen durchgeführt werden. Als zu beschichtendes Substrat waren Kugeln oder Quader aus 15Mo3 angedacht (Abb. 21).

Kugelgeometrie



Quadergeometrie

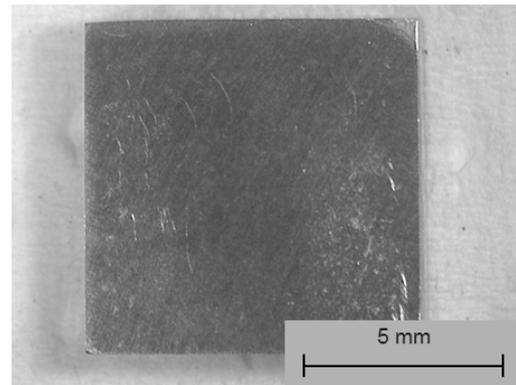


Abbildung 21: Kugel- und Quadergeometrie im Vergleich

Vor der Verwendung von Kugeln oder Quadern als später zu beschichtendes Substrat galt es in einem ersten Schritt zu klären, wie groß der Einfluss von Form, Gefüge und Vorbehandlung auf die elektrochemischen Kenngrößen eines Werkstoffes sind [ASTM G1-90], [ASTM G 102-89], [Tait 1996]. So wurde erwartet, dass an Quadern werkstoffspezifisch höhere Korrosionsraten als an Kugeln ermittelt werden können, da lokal höhere Stromdichten an den Ecken und Kanten zu einer beschleunigten Korrosion führen [Tait 1996].

Das Gefüge beeinflusst die werkstoffspezifische Korrosionsrate durch die beim Herstellungsprozess eingebrachten Eigenspannungen [Paul 1996]. So wird an einem normalisierend geglähten Eisenbasiswerkstoff häufig eine höhere Korrosionsbeständigkeit als dem walzharten Gegenstück ermittelt, weil durch die Wärmebehandlung die Eigenspannungen reduziert wurden.

Nach [ASTM G1-90] können chemische, elektrolytische und mechanische Reinigungsmethoden zur Entfernung von Verunreinigungen auf der Oberfläche der zu untersuchenden Proben angewandt werden. In Abhängigkeit der Vorbehandlung ändert sich die aktiv korrodierende Probenfläche und / oder es werden Eigenspannungen in die Oberfläche eingebracht, wodurch die werkstoffspezifisch zu ermittelnden Kenngrößen beeinflusst werden.

Zur Abschätzung des Einflusses von Form, Gefüge und Vorbehandlung einer Probe auf die elektrochemischen Kenngrößen eines Werkstoffes wurden Versuche am unbeschichteten Substrat aus 15Mo3 durchgeführt. Ziel war es, das zu beschichtende Probendesign (Kugel / Quader), das zu beschichtende Gefüge (walzhart / normalisierend gegläht) sowie die Art der Probenvorbehandlung (Schleifen / Beizen) für die weiteren elektrochemischen Messreihen festzulegen. Zur Durchführung der Experimente an Quadern konnte der Tipfix<sup>®</sup> Probenhalter verwendet werden [Bank 2008]. Zur Durchführung von Untersuchungen an Kugeln musste ein Probenhalter entworfen und aufgebaut werden, welcher eine vergleichbare korrodierende Fläche über alle zu untersuchende Substrate gewährleistete und das Auftreten der Spaltkorrosion an einer möglichen Probenabdichtung minimierte beziehungsweise ausschloss. Detaillierte Informationen zum Mechanismus der Spaltkorrosion und deren Einfluss auf die elektrochemische Messungen geben [France 1967], [Heitz et al. 1990] und [Kaesche 1990].

#### 4.1.1.2 Hochtemperaturkorrosionsproben

Zur Durchführung der Hochtemperaturkorrosionsversuche wurden zylindrische Proben verwendet. Der Durchmesser der Stabproben entsprach der Breite (Quader) beziehungsweise dem Durchmesser (Kugel) der Nasskorrosionsproben (Abb. 22).



Abbildung 22: Hochtemperaturkorrosionsprobe

#### 4.1.2 Spritzparameter des Diamalloy 1005

Im Rahmen der Aufgabenstellung sollte eine APS-Beschichtung aus Diamalloy 1005 in Abhängigkeit dreier Spritzparametersätze vergleichend untersucht werden. Die Wirkung der einzelnen Spritzparameter auf die Schichtstruktur und in der Folge auf die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung ist unterschiedlich groß. Deshalb galt es zu Beginn der Untersuchungen eine Stellgröße auszuwählen, welche einen signifikanten Einfluss auf die sich ausbildende Schichtstruktur aufweist und dadurch die Erzeugung unterschiedlicher Funktionsschichten ermöglicht. Im Rahmen einer Veröffentlichung von [Azarmi et al. 2008] wird der Argonfluss als eine Stellgröße beschrieben, welche einen starken Einfluss auf die Ausbildung der Schichtstruktur ausweist. Deshalb wurde der Argonfluss als Stellgröße ausgewählt und im Rahmen der Arbeit gezielt variiert. Zur besseren Vergleichbarkeit der angestrebten Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen mit den bisher am ATZ Entwicklungszentrum durchgeführten Versuchen am Schichtsystem Diamalloy 1005 / yttriumstabilisiertes Zirkonoxid, erfolgte die Variation des Inertgasflusses um den derzeit genutzten Standardspritzparametersatz für Diamalloy 1005. Dieser war durch einen Volumenfluss von 43 l/min gekennzeichnet. Die weiteren Spritzparametersätze wurden durch eine Absenkung (20 l/min) beziehungsweise eine Erhöhung (65 l/min) des Argonflusses erzeugt.

#### 4.1.3 Gleichmäßigkeit und Vergleichbarkeit der Spritzstrukturen

Zum Vergleich der Korrosionsbeständigkeit der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsproben untereinander war es unabhängig von der Substratform notwendig, die Proben gleichmäßig und vergleichbar zu beschichten. Nur so konnten beispielsweise Unregelmäßigkeiten in der Schichtdicke ausgeschlossen werden, welche zu einer beschleunigten Korrosion des Substrates im wässrigen Medium führen.

Es wurde erwartet, dass aufgrund der Rotationsgeometrie die zur Durchführung der Hochtemperaturkorrosionsversuche verwendete Stabform gleichmäßig beschichtet werden kann. Ob dies über den Probenumfang der Nasskorrosionsproben (Kugel oder Quader) möglich ist, musste durch eine vergleichende Begutachtung am Querschliff geklärt werden.

#### 4.1.4 Nasskorrosionsprüfung

Die Hochtemperaturchlor- sowie die Salzschnmelzenkorrosion verursachen einen Angriff der Wärmetauscherflächen durch chlorid- beziehungsweise sulfathaltige Medien. Entsprechend sollte zur Ermittlung der elektrochemischen Kennwerte beschichteter Proben (zum Beispiel  $U_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{pas}}$ ,  $U_d$ ,  $i_{\text{pas}}$ ,  $i_{\text{passiv}}$ ,  $i_{\text{korr}}$ ) im wässrigen Medium eine sulfat- oder chloridhaltige Lösung verwendet werden. Da chloridhaltige Lösungen zu einem Lochfraß passiver Metalle wie Nickel, Kobalt- und Eisenlegierungen führen, wurde auf Grundlage von [ASTM G5-94], [Zhang et al. 2003] und [Ahmed et al. 2007] eine ungerührte, stickstoffgespülte, 0,5 mol/l schwefelsaure Lösung zur Durchführung der Nasskorrosionsversuche verwendet. Die Temperatur der Prüflösung betrug 25 °C.

Die Ermittlung der elektrochemischen Kennwerte der beschichteten Proben (zum Beispiel  $U_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{pas}}$ ,  $i_{\text{pas}}$ ,  $i_{\text{korr}}$ ) erfolgte in mehreren Schritten. Zur Abschätzung des Einflusses von Form, Gefüge und Vorbehandlung auf die elektrochemischen Kenngrößen eines Werkstoffes, wurden im ersten Schritt Versuche am 15Mo3 durchgeführt. Ziel war es, dass zu beschichtende Probendesign, das zu beschichtende Probengefüge sowie die Art der Vorbehandlung für die weiteren elektrochemischen Messreihen festzulegen. Im zweiten Schritt wurden Vollmaterialien aus Alloy 625 und im dritten Schritt die Funktionsschichten elektrochemisch untersucht.

Auf Grundlage der Kennwerte der Funktionsschichten aus Diamalloy 1005 erfolgte ein Ranking der spritzparameterspezifischen Beständigkeit. Durch Vergleich der Kennwerte der beschichteten Proben mit den Kennwerten des chemisch vergleichbaren Vollmaterials Alloy 625 konnte das Potential zur weiteren Optimierung der Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen abgeschätzt werden. Dieses Potential kann unter anderem durch eine weitere Optimierung der Spritzparametersätze erschlossen werden [Siitonen et al. 1994], [Dorfmann et al. 1995].

#### 4.1.5 Hochtemperaturkorrosionsprüfung

Das Schichtsystem Diamalloy 1005 / yttriumstabilisiertes Zirkonoxid wurde in den Jahren 2003 – 2008 am ATZ Entwicklungszentrum für den Einsatz auf Überhitzerrohren entwickelt. Zur Prüfung der Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit des Schichtsystems wurden im Labor standardmäßig Versuche bei 430 °C durchgeführt. Die Proben wurden vor Beginn des Laborversuches partiell in ein Asche-Salz-Gemisch (ASG) eingebracht, welches aus einem Elektrofilter einer MVA entnommen wurde und eine mittlere Zusammensetzung entsprechend Tabelle 12 aufweist. Die anschließende Auslagerung der Untersuchungsobjekte erfolgte in einem Ofen unter Luftatmosphäre, über die Dauer von bis zu 1.200 h. Alle 300 h wurde die Elektrofilterasche gewechselt und ein Probenabschnitt genommen. Durch die Anfertigung eines Querschliffes konnte luft- und salzseitig der Schichtdickenverlust gegenüber der Nullprobe bestimmt werden. Dieser Schichtdickenverlust stellt ein direktes Maß für die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung dar. Die Definierung von Luft- und Salzseite erfolgt durch die Lage der Probe in der Probenschale (Abb. 23).

Tabelle 12: Chemische Zusammensetzung der Elektrofilterasche (ASG)

Element	Cl <sub>2</sub>	S	Na	K	Ca	Zn	Si	Pb
[ppm]	244.000	158.000	144.000	134.000	78.500	42.300	31.300	14.100

Element	Fe	P	Al	Mg	Ti	Cu	Br	Sn
[ppm]	9.000	8.500	6.600	5.300	4.700	2.600	2.200	2.200

Element	Mn	Cd	Cr	Sr	Sb
[ppm]	1.300	700	600	200	150

Hochtemperaturkorrosionsproben nach Einsetzen in das ASG,  
Draufsicht



Seitenansicht (schematisch)

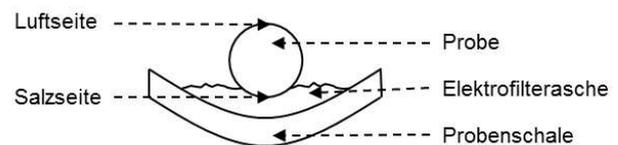


Abbildung 23: Definierung von Luft- und Salzseite

Im Rahmen der Hochtemperaturkorrosionsversuche sollte die Beständigkeit von Diamalloy 1005 in Abhängigkeit dreier Spritzparametersätze ermittelt werden. Für eine Vergleichbarkeit mit den bisherigen Laborversuchen wurden die Proben partiell in Elektrofilterasche eingebracht und bei 430 °C über eine Zeitspanne von bis zu 1.200 h in den Prüfatmosphären A, B und C ausgelagert (Tab. 13). Alle 300 h wurde ein Probenabschnitt entnommen und das Asche-Salz-Gemisch erneuert. Zur Bewertung des spritzparameterspezifischen Korrosionsfortschrittes wurde luft- und salzseitig der Schichtdickenverlust bestimmt.

Prüfgasatmosphäre A wurde ausgewählt, um eine Vergleichbarkeit mit früher am ATZ Entwicklungszentrum durchgeführten Untersuchungen herzustellen. Luftseitig kommt es zu einer Oxidation der Beschichtung und salzseitig zu einem Angriff durch Salzschnmelzen. Das flüssige Medium entsteht durch das Aufschmelzen der Phasenbestandteile der Elektrofilterasche, ist überwiegend chloridischer Natur und steht mit dem Prüfgas in Wechselwirkung. Dass das korrosive Medium bei 430 °C flüssig vorliegt und überwiegend chloridischer Natur ist, kann mittels einer Differential-Thermo-Analyse sowie einer Röntgendiffratometrie der Elektrofilterasche dargestellt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind im Anhang (Datenverzeichnis B.1 – B.2) dargestellt.

Prüfgasatmosphäre B stellt eine Abwandlungen der Prüfbedingungen von [Spiegel 2001] dar, welcher Versuche an 15 Mo<sub>3</sub> in einer N<sub>2</sub> – 5 Vol. % O<sub>2</sub> – 1.000 ppm HCl Atmosphäre bei 350 °C mit und ohne Auslagerung der Proben in einem synthetischen Salzmischung (ZnCl<sub>2</sub>-KCl-PbCl<sub>2</sub>) durchführte. Das Ziel der Autoren seinerzeit war es, die Verstärkung des Korrosionsangriffes durch schmelzflüssige Chloride im Vergleich zur reinen Hochtemperaturchlorokorrosion darzustellen. Im Rahmen der jetzigen Arbeit sollte die Beschichtungen der Salzschnmelzen- (Salzseite) sowie der Hochtemperaturchlorokorrosion (Luftseite) ausgesetzt

werden. Auch sollte eine Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen aus Prüfgasatmosphäre A gegeben sein. Entsprechend wurden die von [Spiegel 2001] genutzten Prüfbedingungen abgeändert (Tab. 13).

Tabelle 13: *Bedingungen der Hochtemperaturkorrosionsprüfung*

Allgemeines	
Ofentemperatur	430 °C
Partielle Auslagerung der Proben in Elektrofilterasche	
Wechsel der Elektrofilterasche	Alle 300 h
Probenentnahme	Alle 300 h
Versuchsdauer	≤ 1.200 h
Prüfgasatmosphäre A	
Basisgas	Luft
Beimischung	Keine
Prüfgasatmosphäre B	
Basisgas	N <sub>2</sub>
Beimischung	5 Vol. % O <sub>2</sub> ; 3.000 ppm HCl
Prüfgasatmosphäre C	
Basisgas	Luft
Beimischung	1.000 ppm HCl

Prüfgasatmosphäre C stellt eine Variation der Atmosphären von [Bender et al. 2003] dar, welcher das Verhalten verschiedener Werkstoffe gegenüber der Hochtemperaturchlorkorrosion bei 600 °C in einer Atmosphäre aus Luft und 1.000 ppm Cl<sub>2</sub> untersuchte. Im Rahmen der jetzigen Arbeit sollte aber auch die Beständigkeit der Beschichtungen gegenüber der Salzschnmelzenkorrosion geprüft werden. Des Weiteren sollte eine Vergleichbarkeit zu den Ergebnissen aus Prüfgasatmosphäre A und B gegeben sein. Daher wurden die von [Bender et al. 2003] genutzten Prüfbedingungen angepasst (Tab. 13).

Hinsichtlich der Korrosionsbeständigkeit der zu untersuchenden Beschichtungen in Prüfgasatmosphäre A, B und C wurde davon ausgegangen, dass die Funktionsschicht mit den meisten Inhomogenitäten (hohe offene Porosität, hoher Oxidgehalt, geringe chemische Homogenität, geringe Haftung der Partikel untereinander sowie zum Substrat) luft- und salzseitig am stärksten angegriffen wird. Diese Annahme ermöglicht ein Ranking der Spritzparametersätze.

Aufgrund der Wahl der Schadgaszusammensetzung wurde bei Wechsel von Prüfgasatmosphäre A auf B beziehungsweise A auf C mit einer Steigerung des luftseitigen Korrosionsangriffs durch Bildung und Verdampfung von Metallchloriden gerechnet. Salzseitig wurde in Prüfgasatmosphäre A mit dem geringsten Korrosionsangriff gerechnet, da über die Versuchskampagnen von 300 h die Aggressivität des aufgeschmolzenen Salzgemisches durch Wechselwirkungen mit dem Prüfgas Luft abnimmt.

Sofern das zu ermittelnde Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit der Hochtemperatur- und Nasskorrosionsproben vergleichbar ist, kann durch eine Gegenüberstellung der elektrochemischen Kennwerte der beschichteten Proben mit den Kennwerten von Alloy 625 das Optimierungspotential der Beschichtungen für einen Einsatz unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen abgeschätzt werden. Eine Vorauswahl der zukünftigen Spritzparametersätze sowie eine Voraussage zur Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen wären aufgrund der Ergebnisse im wässrigen Medium möglich.

#### **4.1.6 Weitere Untersuchungen an der Diamalloy 1005-Funktionsschicht**

Zusätzlich zu den Korrosionsversuchen sollte im Rahmen der Arbeit die chemische Zusammensetzung, die offene Porosität, der Oxidgehalt, die Härte und die Oberflächenrauigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschicht in Abhängigkeit der Spritzparameter bestimmt werden. Auch sollte geprüft werden, ob die Funktionsschicht Phasenumwandlungen durchläuft.

Phasenumwandlungen sind häufig mit einer Volumenänderung der Matrix verbunden. In der Folge können zusätzliche Spannungen in das Gesamtsystem Substrat-Funktionsschicht eingebracht werden, welche zu einer Abplatzung der Beschichtung führen. Um das Abplatzen der Funktionsschicht aufgrund von Phasenänderungen auszuschließen, wurden am ATZ Entwicklungszentrum Versuche zur Erfassung möglicher Phasenumwandlungen mittels einer Differential-Thermo-Analyse (DTA) durchgeführt. Zur Auswertung der Versuche ist die spritzparameterspezifische Kenntnis der Phasenzusammensetzung wichtig. Deshalb erfolgte am Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der Universität Erlangen-Nürnberg eine Bestimmung der spritzparameterspezifischen Phasenzusammensetzung mittels Pulverröntgendiffraktometrie (XRD).

Die Korrosionsbeständigkeit einer Beschichtung wird unter anderem von der chemischen Zusammensetzung bestimmt. Die chemische Zusammensetzung der Diamalloy 1005 Funktionsschicht wird sich spritzparameterspezifisch unterscheiden, da Legierungselemente während des Beschichtungsprozesses oxidieren und verdampfen. Entsprechend sollte die spritzparameterspezifische chemische Zusammensetzung der Funktionsschicht bei der KSB AG mittels einer Spektralanalyse ermittelt werden.

Neben der chemischen Zusammensetzung beeinflusst auch die Schichtstruktur die Korrosionsbeständigkeit der Funktionsschicht im wässrigen Medium und unter Hochtemperaturbedingungen. Deshalb wurden am Mineralogischen Institut der Ludwig-Maximilian-Universität München die offene Porosität sowie am Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der Universität Erlangen-Nürnberg der Oxidanteil der Diamalloy-Schicht bestimmt. Die Bestimmung der offenen Porosität bot die Möglichkeit, Auskunft über das von Fehlstellen gebildete miteinander verbundene Netzwerk zu erhalten, durch welches die korrosiven Medien (Flüssigkeiten, Gase) in der Beschichtung eindringen. Demgegenüber ermöglichte die Bestimmung des Oxidanteils eine Aussage zur Oxidation der Legierungselemente.

Die Härte beschreibt einen Widerstand, den eine Probe dem Eindringen eines anderen entgegensetzt, wodurch die Härte eine erste Aussage zur Verschleißbeständigkeit des zu untersuchenden Objektes ermöglicht. Die Schichtstruktur des Diamalloy 1005 variiert in Abhängigkeit der Spritzparameter. In der Folge stellt sich eine spritzparameterspezifische

Verschleißbeständigkeit ein, welche durch Bestimmung der Härte ermittelt werden kann. Es wurde angenommen, dass die Diamalloy 1005-Schicht mit dem kleinsten Oxidanteil die geringste und diese mit dem größten Oxidanteil die höchste Härte aufweist [Hearley et al. 2000]. Welche Auswirkungen eine Änderung der Härte auf die Verschleißbeständigkeit des 2-lagigen Gesamtsystems hat, kann nur durch Praxisversuche in einer MVA geklärt werden.

Aufgrund des unterschiedlichen An- und Aufschmelzens der Partikel im Spritzstrahl, variiert die Oberflächenrauigkeit der Funktionsschicht spritzparameterspezifisch. Daher sollte die sich einstellende Rauigkeit gemessen werden.

## 4.2 Anlagen

### 4.2.1 Beschichtungsanlage

Zu Beginn eines jeden Beschichtungsprozesses wurden die zu beschichtenden Stahlsubstrate mit Elektrokorund des Typs NK1, Kornklasse F36 gestrahlt. Das Datenblatt des Strahlgutes ist im Anhang (Datenverzeichnis B.3) dargestellt.

Im Anschluss an die Oberflächenbehandlung erfolgte die Beschichtung der Substrate mit Diamalloy 1005. Dazu wurden beispielsweise stabförmige Proben im Bohrfutter der in Abbildung 24 dargestellten Spritzkabine sowie kugelförmige Proben in dem in Abbildung 25 dargestellten Dremel befestigt. Anschließend erfolgte die Beschichtung der Substrate mittels der Steuereinheit C-P-CJS sowie dem Pulverförderer CPF-2HP der Thermico GmbH & Co. KG sowie dem Plasmabrenner APS F4 der Sulzer Metco Europe GmbH. Das Datenblatt des Beschichtungswerkstoffes Diamalloy 1005 ist im Anhang (Datenverzeichnis B.4) abgebildet.



Abbildung 24: Spritzkabine des ATZ Entwicklungszentrums, Stand 2008



Abbildung 25: Halterung für kugelförmige Probenkörper

Die bei der Beschichtung der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsproben verwendeten Spritzparametersätze 1, 2 und 3 wurden in Form eines Beschichtungsprotokolls festgehalten, welches der Arbeit im Anhang (Datenverzeichnis C.1) beigelegt ist. Ein Auszug des Protokolls ist in der Tabelle 14 dargestellt.

Tabelle 14: Einstellungen an der C-P-CJS Steuereinheit (Auszug)

Spritzparametersatz	1	2	3
Argonfluss [l/min]	20	43	65
Wasserstofffluss [l/min]	9,5	9,5	9,5
Düsendurchmesser [mm]	6	6	6
Strom [A]	500	500	500
Leistung [kW]	36,5	39	41

Bei vergleichender Betrachtung der in Tabelle 14 dargestellten Spritzparameter wird deutlich, dass mit steigendem Argonfluss die Leistung des APS F4-Brenners zunimmt. Die Zunahme des Argonflusses bewirkt einen Anstieg der Geschwindigkeit der Partikel im Spritzstrahl, wodurch nach [Kawakita et al. 2003] die offene Porosität der Beschichtung abnehmen sollte.

#### 4.2.2 Nasskorrosionsversuchsstand

Die Nasskorrosionsversuche wurden in einer temperierten, ungerührten, stickstoffgespülten, 0,5 mol/l schwefelsauren Lösung bei 25 °C durchgeführt. Die Temperierung der Messzelle erfolgte durch Verwendung einer doppelwandigen Messzelle sowie dem Ministat 125-3 der Firma Huber. Zur Aufnahme der elektrochemischen Kennwerte der jeweiligen Probe (zum Beispiel  $U_{\text{korr}}$ ,  $i_{\text{korr}}$ ) wurde die Messzelle mit 2 platinieren Titanstäben (Hersteller: Bank Elektronik) und die Referenzzelle mit einer Silber-Silberchlorid-Elektrode (Typ B 3420+, Hersteller: Schott AG) versehen. Die platinieren Titanstäbe dienen als Gegenelektrode und die Silber-Silberchlorid-Elektrode als Bezugselektrode für die elektrochemischen Messungen. Die Verbindung der Mess- mit der Referenzzelle erfolgte über eine Haber-Luggin-Kapillare sowie einem Computer mit eingebauten Potentiostaten (Potentiostat G 300, Hersteller: Gamry). Zur Steuerung des Potentiostaten wurde die von Gamry gelieferte Mess- und Auswertesoftware DC 105 verwendet (Abb. 26).

Zur Herstellung der Nasskorrosionsproben aus 15Mo3 wurden vom Rohrwerk Maxhütte bereitgestellte Stranggussabschnitte am ATZ Entwicklungszentrum normalisierend gegläht. Das Protokoll der Wärmebehandlung ist im Anhang (Datenverzeichnis D.1) beigelegt. Nach der Glühung einer Teilmenge wurden geglähte und ungeglähte kugel- sowie quaderförmige Proben angefertigt, welche eine vergleichbare geometrische Oberfläche aufwiesen. Die Zeichnungen sind im Anhang (Datenverzeichnis C.2) abgebildet.

Im Gegensatz zu 15Mo3 wurde Alloy 625 als geglähter, stabförmiger Werkstoff geliefert und zur Anfertigung der Nasskorrosionsproben genutzt [Deutsche Nickel 2005]. Das Lieferdatenblatt des Alloy 625 ist im Anhang (Datenverzeichnis B.7) dargestellt.

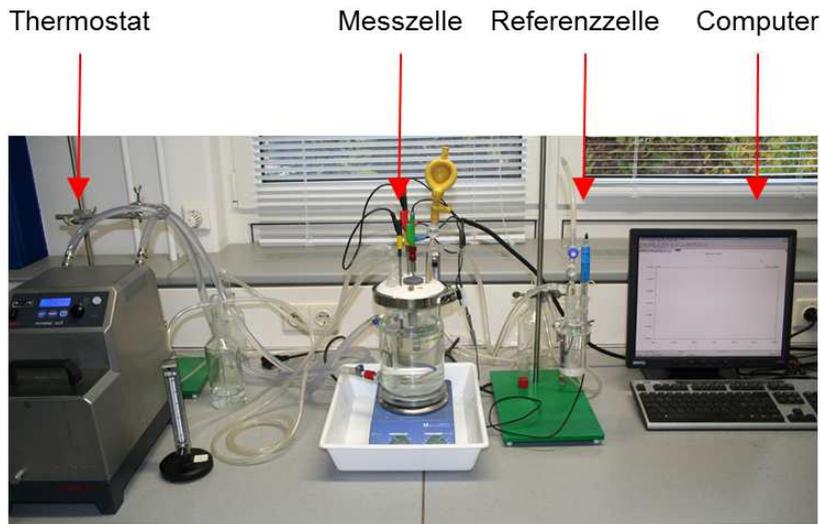


Abbildung 26: Nasskorrosionsversuchsstand

Am Beispiel von 15Mo3 sollte der Einfluss von Geometrie (Kugel / Quader), Vorbehandlung (Schleifen / Beizen) und Gefüge (walzhart / normalisierend gegläht) auf die elektrochemischen Kennwerte bestimmt werden. Dementsprechend wurden vor Beginn der elektrochemischen Messungen die geglähten und ungegähten Proben aus 15Mo3 beziehungsweise chemisch gereinigt. Die mechanische Reinigung der Quader erfolgte am Schleif- und Polierautomaten Duo von Jean Wirtz, während die Kugeln von Hand gereinigt wurden. Es wurde SiC-Papier der Körnung 800 verwendet. Die chemische Reinigung erfolgte in einer wässrigen Lösung nach [ASTM G1-90, C 3.5].

In Abhängigkeit des Einfluss von Geometrie (Kugel / Quader) und Vorbehandlung (Schleifen / Beizen) auf die elektrochemischen Kennwerte von 15Mo3 war eine mechanische oder chemische Reinigung der Proben aus Alloy 625 vorgesehen. Die mechanische Vorbehandlung erfolgte analog zu den Kugeln und Quadern aus 15Mo3. Die chemische Reinigung erfolgte nach [ASTM G1-90, C 6.1].

An den beschichteten Proben konnte weder eine chemische Reinigung noch eine mechanische Reinigung erfolgen, da die Gefahr bestand die Funktionsschicht durch die jeweilige Vorbehandlung zu beschädigen. Um aber eine Oberflächenreinigung zu gewährleisten, wurden die beschichteten Proben für 3 Minuten in einem mit Ethanol befüllten Ultraschallbad gereinigt.

Nach der Vorbehandlung wurden die beschichteten und unbeschichteten Nasskorrosionsproben in die Tipfix® Halterung (Quader) beziehungsweise in eine eigens konstruierte Halterung (Kugeln) eingesetzt, in den Prüfstand eingebracht und die elektrochemischen Messungen gestartet. Drei Methoden wurden zur Ermittlung der werkstoff- und spritzparameterspezifischen elektrochemischen Kennwerte auf Grundlage von [ASTM G5-94] und [ASTM G59-97] angewandt. In Tabelle 15 sind die beschriebenen Prüfmethode gegenübergestellt. Im Rahmen der Untersuchungsmethode I wurde die elektrochemische Stabilität des Prüflings in der wässrigen Lösung durch Aufnahme der U-t Kurve über 86.000 s bestimmt. Um einen Einblick in die Korrosionsreaktionen des Prüflings in der wässrigen Lösung zu gewinnen wurde mittels Prüfmethode II die Lage und Änderung der Stromdichte über einen definierten Potentialbereich aufgenommen. Dabei wurde obere Grenze der U-i-

Kurve so gewählt, dass der Bereich der Passivität von Alloy 625 sowie der Diamalloy 1005-Spritzschichten komplett aufgenommen werden konnte. Anschließend wurden zur Spezifizierung ausgewählter Korrosionskenngrößen Messungen nach Prüfmethode III durchgeführt. Die obere und untere Grenze der U-i-Kurve wurde dabei auf Basis von [Tait 1996] sowie der [ASTM G59-97] so gewählt, dass die Beeinflussung der elektrochemischen Kenngrößen durch beschleunigte Korrosionsreaktionen zwischen Probe und Lösung möglichst gering waren. Gleichzeitig wurde der Bereich der Spannungsänderung aber so groß gewählt, dass zum Beispiel durch das Anlegen einer Tangente um das Ruhepotential die Abschätzung der probenspezifischen Korrosionsrate möglich war.

Zur besseren Interpretation der nach Prüfmethode I, II und III ermittelten Kennwerte wurde nach Beendigung der Messungen die Korrosionstiefe an ausgewählten Proben erfasst. Dazu wurden die jeweiligen beschichteten und unbeschichteten Werkstoffe vor und nach dem Versuch fotografiert, ein Querschliff der korrodierten Probe und einer entsprechenden unkorrodierten Probe angefertigt und gegenübergestellt.

Tabelle 15: Prüfmethoden zur Bestimmung wesentlicher Korrosionskenngrößen

	U-t-Messung [s]	U-i-Messung [mV]
Prüfmethode I	86.400	---
Prüfmethode II	3.600	$U_R - 150 < U < 1.100$
Prüfmethode III	3.600	$U_R - 20 < U < U_R + 20$

### 4.2.3 Hochtemperaturkorrosionsversuchsstand

Für die Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen wurden Probenstäbe aus einem unlegierten Baustahl (St 52) mit einer Funktionsschicht aus Diamalloy 1005 versehen und im Korrosionsofen Typ HK 440.07 der Firma Linn High Therm ausgelagert. Der Korrosionsofen ist schematisch in Abbildung 27 dargestellt und beinhaltet eine als Verschleißteil ausgelegte gasdichte Edelstahlmuffel, in welche die Proben eingebracht wurden. Der Gasfluss wurde am Computer mittels Massenflussregler der Firma Wagner geregelt (Massenflussregler der F-201-Serie). Ein Thermoelement in der Ofenausmauerung sowie ein weiteres innerhalb der Muffel ermöglichten die Überwachung der Auslagerungstemperatur. Als Beginn der Auslagerung wurde das Erreichen der Prüftemperatur in der Muffel definiert.

Wie in Kapitel 4.1.5 „Hochtemperaturkorrosionsprüfung“ dargelegt, wurden die Proben bei 430 °C in der Prüfatmosphäre A, B und C ausgelagert. Die Prüfdauer betrug bis zu 1.200 h. Alle 300 h wurden die Proben fotografiert sowie die Elektrofilterasche gewechselt. Auch wurde alle 300 h ein Teilstück der jeweiligen Probe abgetrennt und zur Anfertigung eines Querschliffes verwendet. Dadurch konnte der spritzparameterspezifische Korrosionsfortschritt in Korrelation zur Nullprobe erfasst werden.

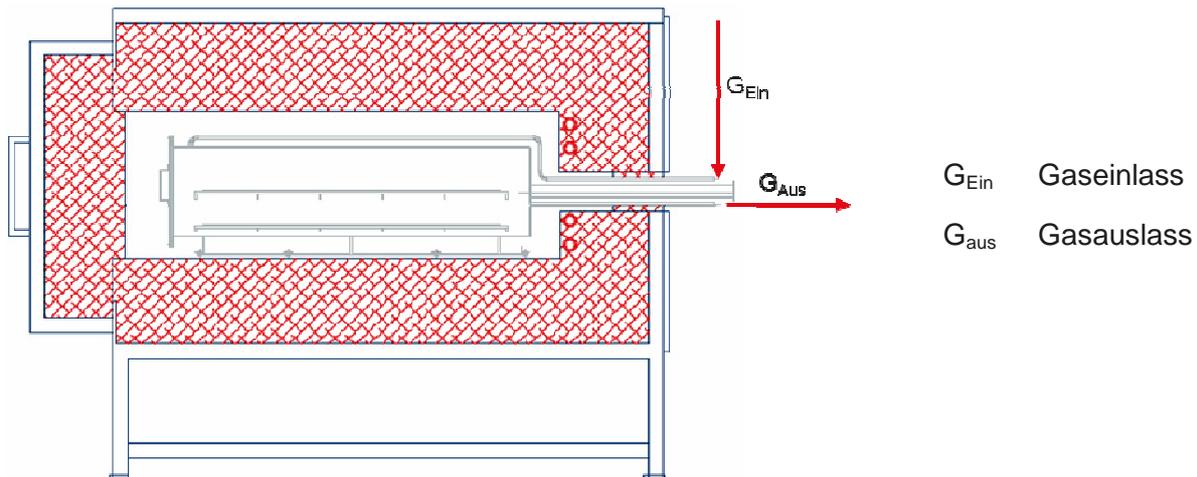


Abbildung 27: Schematische Darstellung des Hochtemperaturkorrosionsofens

### 4.3 Untersuchungsmethoden

#### 4.3.1 Partikelverteilung

Zur Spezifizierung der vom Hersteller gelieferten Pulverfraktion wurde die Partikelverteilung des Diamalloy 1005 am ATZ Entwicklungszentrums mittels Laserbeugung bestimmt. Dazu wurde das von der Firma Sympatec bereitgestellte Gesamtsystem aus Helos-Laser, Rodos-Dispersiersystem und Windox-Software verwendet.

#### 4.3.2 Pulverröntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der spritzparameterspezifischen Phasenzusammensetzung der Diamalloy 1005 Funktionsschichten wurde eine Untersuchung am Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der Universität Erlangen-Nürnberg beauftragt. Durch die Bestimmung der Beugung einer spezifischen Wellenlänge des Röntgenstrahls an den Gitterebenen des Kristalls mittels eines X'Pert-Diffraktometers der Firma Phillips erfolgte eine Identifizierung der spritzparameterspezifischen Phasenbestandteile. Zur Identifizierung der Gefügebestandteile wurde eine gefilterte Kupfer  $\alpha$ -Strahlung genutzt. Die Kennwerte von  $K\alpha_1$  und  $K\alpha_2$  betragen 1,5406 Å beziehungsweise 1,5444 Å.

Auf Grundlage der identifizierten Gefügebestandteile erfolgte eine halbquantitative Bestimmung des Anteils der Phasenbestandteile in der Beschichtung. Dazu wurde die vom jeweiligen Phasenbestandteil im Röntgenbeugungs-Intensitätsdiagramm (XRD-Diagramm) eingeschlossene Fläche mit denen aller spritzparameterspezifischen Phasen ins Verhältnis gesetzt. Zur Spezifizierung des Ergebnisses erfolgte anschließend eine Modellierung der Kristallstruktur nach der Rietveld-Methode. Dazu wurde die räumliche Anordnung der Atome im Kristallgitter soweit angepasst, dass eine möglichst hohe Übereinstimmung zwischen dem gemessenen und dem berechneten XRD-Diagramm entsteht.

### 4.3.3 Spektralanalyse

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschichten wurde eine externe Untersuchung bei der KSB AG beauftragt. Dort wurde mittels des Analysegeräts ARL 8410 – XRF der Firma Thermo eine Röntgenfluoreszenzanalyse durchgeführt. Bei einer solchen Analyse wird eine Probe mit Röntgenstrahlung beschossen, welche die vorhandenen Elemente zur Fluoreszenz angeregt. Aus Verteilung und Intensität der abgegebenen Strahlung werden die Elemente und deren Konzentration bestimmt.

### 4.3.4 Offene Porosität

Zur Bestimmung der offenen Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschicht wurden Hohlzylinder aus 15Mo3 nach Spritzparametersatz 1, 2 und 3 beschichtet und am Mineralogischen Institut der Ludwig-Maximilian-Universität München mittels eines Helium Pycnometers (AccuPyc 1330, Micromeritics GmbH) vergleichend untersucht. Dazu wurden die Hohlzylinder einzeln in eine kalibrierte Probenkammer eingebracht, welche mit Helium bis zum Erreichen eines definierten Kammerdruckes befüllt wurde. Anschließend wurde das Prüfgas abgelassen. Durch den Vergleich der ausströmenden Heliummenge mit dieser, welche ausströmt wenn keine Probe eingesetzt ist, kann das „wahre“ Volumen des beschichteten Zylinders bestimmt werden. Durch eine Korrelation des „wahren“ Volumens mit dem „geometrischen“ kann die offene Porosität der Beschichtung bestimmt werden (Gl. 7).

$$OP = 100 - \left( \frac{V_G}{V_W} * 100 \right) \quad (\text{Gl. 7})$$

$V_G$	Geometrisches Volumen der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
$V_W$	„Wahres“ Volumen der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
OP	Offene Porosität	[%]

### 4.3.5 Differential-Thermo-Analyse

Am ATZ Entwicklungszentrum wurde mittels einer STA 409 PC der Firma Netzsch geprüft, ob die nach Spritzparametersatz 1, 2 und 3 hergestellten Diamalloy 1005-Funktionsschichten unter Luftatmosphäre Phasenumwandlungen im Temperaturbereich 25 bis 1.300 °C durchlaufen. Durch den Vergleich der bis zum Erreichen einer definierten Temperatur einzubringenden Energie gegen einen Referenzwerkstoff wurden Phasenumwandlungen erfasst. Des Weiteren wurde durch eine kontinuierliche Messung des Probengewichtes bestimmt, ob die Gefügeumwandlung beispielsweise durch die Abdampfung einer Legierungskomponente begleitet wird.

#### 4.3.6 Stereomikroskopie

Durch Verwendung des Stemi SV 11 Stereomikroskops der Firma Zeiss und des Eclipse LV 150 der Firma Nikon wurde der Korrosionsfortschritt an Nass- und Hochtemperaturkorrosionsproben dokumentiert. Dazu wurde die Kamera HV-C20 der Firma Hitachi an das jeweils verwendete Mikroskop angeschlossen. Eine Abspeicherung der Bilder erlaubte die dhs Datenbanksoftware (Stand 11.00.01) der Firma dhs solution. Diese Software ermöglichte auch die Bestimmung der Schichtdicken der Diamalloy 1005-Funktionsschichten.

#### 4.3.7 Rasterelektronenstrahlmikroskopie

Zur Beschreibung der Pulverform der Einsatzmaterialien wurden Proben des Spritzpulvers Diamalloy 1005 genommen und mit dem Rasterelektronenstrahlmikroskop DSM 940 der Firma Zeiss am ATZ Entwicklungszentrum untersucht.

Bei der Rasterelektronenstrahlmikroskopie wird die Probenfläche mit einem Primärelektronenstrahl abgetastet. In Abhängigkeit des Werkstoffes sowie der eingestellten Beschleunigungsspannung entstehen Sekundärprodukte wie Auger-Elektronen, Sekundärelektronen und die Röntgenstrahlung. Diese Sekundärprodukte erlauben unter Verwendung spezifischer Analysegeräte eine bildliche Darstellung der Probenoberfläche beziehungsweise eine Materialcharakterisierung.

#### 4.3.8 Härte

Die Bestimmung der spritzparameterspezifischen Härte der Diamalloy 1005-Funktionsschichten erfolgte nach Vickers an Querschliffen. Dazu wurde das am ATZ Entwicklungszentrum vorhandene Micromet 1 Prüfgerät der Firma Buehler verwendet und die mittlere Eindruckdiagonale des Pyramidenprüfkörpers im Querschliff ausgemessen, welche bei einer Prüfkraft von 2,94 N und einer Belastungsdauer von 15 s entstand (Gl. 8) [Kurzmann 1976].

$$HV = \frac{0,189 * F}{d_m^2} \quad (\text{Gl. 8})$$

HV	Vickershärte	
F	Prüfkraft	[N]
d <sub>m</sub>	Gemittelte Eindruckdiagonale des Pyramidenprüfkörpers	[mm]

#### 4.3.9 Rauigkeit

Die spritzparameterspezifische Rauigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten wurde mittels des Messgerätes T 2000 der Firma Hommel über eine Messstrecke von 4,8 mm und einer Messgeschwindigkeit von 0,5 mm/s ermittelt.

## 5 Ergebnisse und Diskussion

### 5.1 Voruntersuchungen

#### 5.1.1 Partikelgrößenverteilung

Diamalloy 1005 ist ein Pulverwerkstoff der Sulzer Metco Europe GmbH, welcher in seiner chemischen Zusammensetzung der Nickelbasislegierung Alloy 625 (2.4856) entspricht [DIN EN 10095]. Der Werkstoff wurde „gasverdüst“ hergestellt und war nach Aussage des Herstellers mit der Partikelgrößenverteilung von 15 bis 45  $\mu\text{m}$  geliefert worden.

Zur Spezifizierung von Partikelform und -größenverteilung erfolgte eine Aufnahme der Partikelform mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM) sowie eine Analyse der Partikelgrößenverteilung mittels Laserbeugung. Eine REM-Aufnahme des Pulverwerkstoffes ist in Abbildung 28 dargestellt. Diese Aufnahme zeigt, dass das Diamalloy 1005 durch eine Kugel- /Tropfenform beschrieben werden kann. Auch ist erkennbar, dass die Partikelfraktion relativ eng ist. Durch die Messung der Partikelgrößenverteilung kann diese Beobachtung sowie die Aussage des Lieferanten „Partikelgrößenverteilung 15 bis 45  $\mu\text{m}$ “ bestätigt werden. Die Ergebnisse der Messungen sind im Anhang (Datenverzeichnis B.5 – B.6) dargestellt.

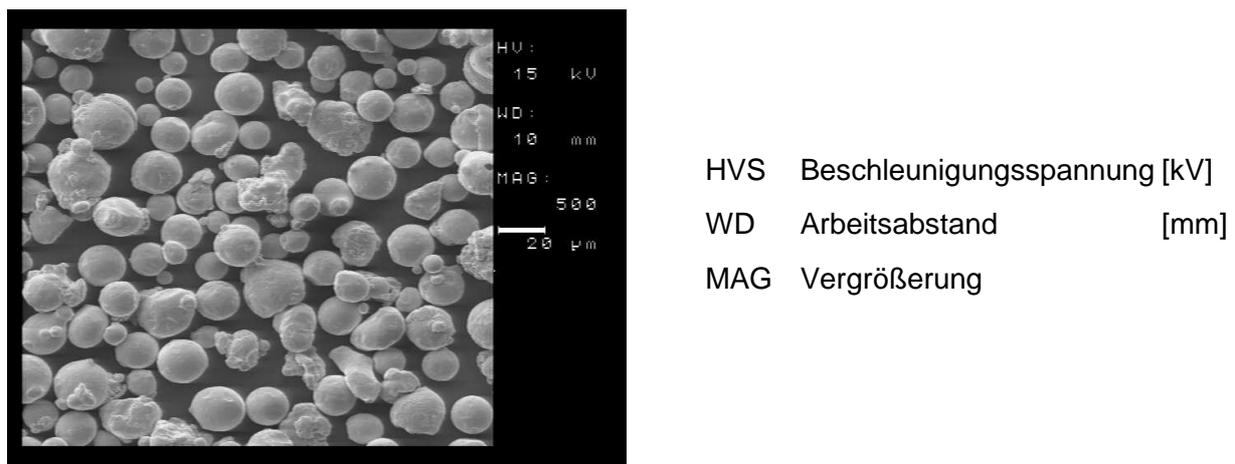
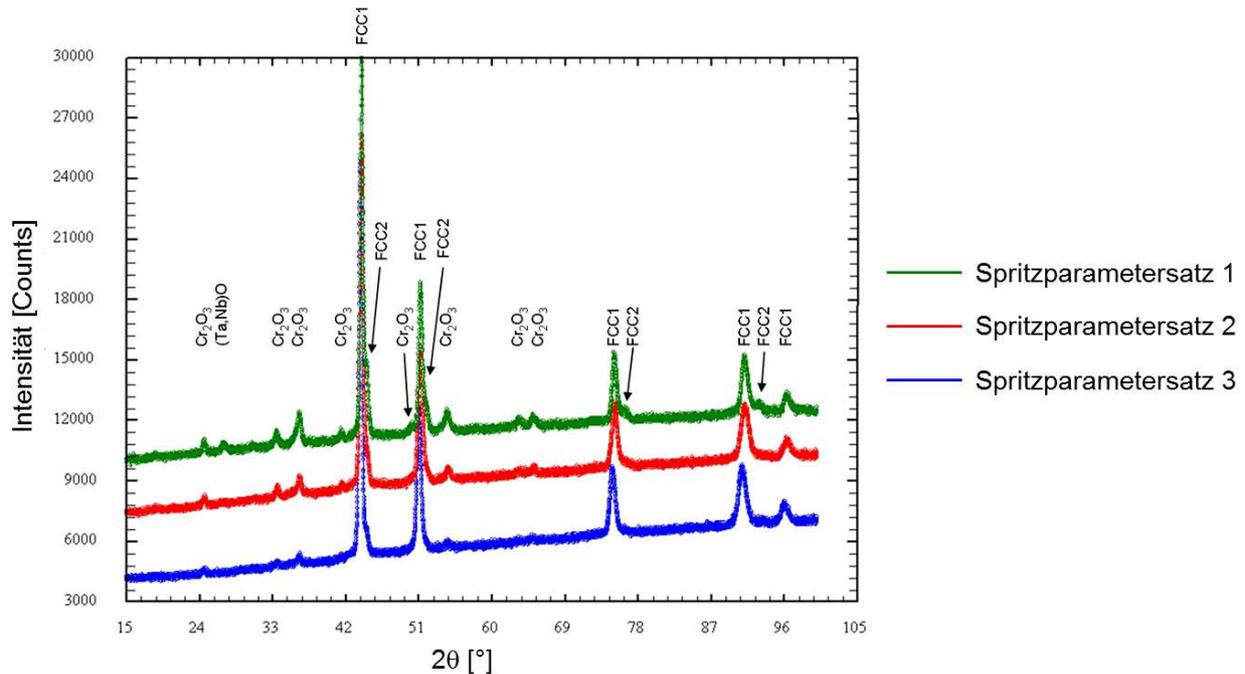


Abbildung 28: REM-Aufnahme des Pulverwerkstoffes Diamalloy 1005

#### 5.1.2 Pulverröntgendiffraktometrie

Zur Bestimmung der spritzparameterspezifischen Phasenzusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschicht wurde eine Untersuchung am Lehrstuhl für Kristallographie und Strukturphysik der Universität Erlangen-Nürnberg beauftragt. Die Ergebnisse der XRD-Messungen sind in Abbildung 29 und im Anhang (Datenverzeichnis D.2) dargestellt.

Um das Anwachsen von Nebenphasen wie  $\text{Cr}_2\text{O}_3$  besser erkennen zu können, wurden die drei ermittelten XRD-Diagramme bewusst auf der Y-Achse verschoben. Der kurvenspezifisch sichtbare Anstieg des Untergrundverlaufes entlang der X-Achse ist einer zunehmenden Fluoreszenzstrahlung geschuldet.



- FCC1 Nickelarmer, chrom-, molybdän- und niobreicher kubisch flächenzentrierter Mischkristall
- FCC2 Nickelreicher, chrom-, molybdän- und niobarmer kubisch flächenzentrierter Mischkristall
- Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> Chromoxid
- (Ta, Nb)O Tantal- / Nioboxid
- 2θ Beugung einer bestimmten Wellenlänge des Röntgenstrahls an den Gitterebenen des Kristalls

Abbildung 29: Phasenzusammensetzung des Diamalloy 1005 in Abhängigkeit der Spritzparameter

Zur halbquantitativen Abschätzung der spritzparameterspezifischen Phasenzusammensetzung wurde die vom jeweiligen Phasenanteil im XRD-Diagramm eingeschlossene Fläche ins Verhältnis zur Fläche aller beteiligten Phasen gesetzt. Die so abgeschätzte Zusammensetzung ist in Tabelle 16 dargestellt.

Tabelle 16: Abschätzung der Phasenzusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschicht

Spritzparametersatz	Phasenzusammensetzung [Gew. %]			
	FCC1	FCC2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	(Ta,Nb)O
1	73	15	10	2
2	75	18	7	0
3	91	8	1	0

Zur Spezifizierung der abgeschätzten Phasenanteile erfolgte eine Modellierung der spritzparameterspezifischen Kristallstruktur auf Grundlage der Hauptbestandteile FCC1, FCC2 und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Das Ergebnis der nach der Rietveld-Methode durchgeführten Analyse ist in Tabelle 17 dargestellt.

Tabelle 17: Phasenzusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschichten; Rietveld-Methode

Spritzparametersatz	Phasenzusammensetzung [Gew. %]		
	FCC1	FCC2	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>
1	51	18	31
2	66	13	22
3	82	5	12

Diamalloy 1005 wurde von der Sulzer Metco Europe GmbH als Pulverwerkstoff unbekannter Phasenzusammensetzung geliefert. Zur Identifizierung der Phasenzusammensetzung erfolgte an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung eine Untersuchung mittels Pulverröntgendiffraktometrie. Das Ergebnis der Messung ist in Form eines XRD-Diagrammes im Anhang (Datenverzeichnis D.3) dargestellt und zeigt, dass der Pulverwerkstoff als FCC1-Struktur einphasig vorliegt. Anteile von FCC2 und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> wurden nicht ermittelt. Somit können aus Abbildung 29 sowie den Tabellen 16 und 17 folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ Alle drei Beschichtungen bestanden aus den Hauptphasen FCC1, FCC2 und Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.
- ▶ Durch die Verringerung des Argonflusses sank der spritzparameterspezifische Anteil der FCC1-Phase. In dem Maße wie der Anteil der FCC1-Phase in der Beschichtung abnahm, stieg der Anteil der Oxid- und der FCC2-Phase.
- ▶ Der Anstieg der Oxidphasen in der entstehenden Beschichtung (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (Nb,Ta)O) erfolgte durch eine Oxidation der Legierungselemente im Spritzstrahl, beginnend im an-/aufgeschmolzenen Randbereich der Partikel.
- ▶ In dem Maße wie die Legierungselemente oxidierten, sank die freie Konzentration dieser in der Randzone. Ein nickelreicher, chrom-, molybdän- und niobarmer kubisch flächenzentrierter Mischkristall des Typs FCC2 entstand.

In Folge der spritzparameterspezifischen Oxidation und der Verdampfung der Legierungselemente wurde erwartet, dass die chemische Zusammensetzung der Funktionsschicht variiert und dass die chemische Zusammensetzung der FCC1- und FCC2-Phasen lokale Unterschiede aufweist.

### 5.1.3 Spektralanalyse

Zur Bestimmung der chemischen Zusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschichten wurde eine Spektralanalyse bei der KSB AG beauftragt. Die Untersuchungsergebnisse sind in Korrelation zur Schwankungsbreite der Messwerte im Anhang (Datenverzeichnis D.4) dargestellt. Des Weiteren sind die Analysenmittelwerte im Vergleich zur Zusammensetzung des Spritzpulvers in Tabelle 18 dargestellt. Bei Betrachtung der in Tabelle 18 angegebenen Elementanteile gilt es zu beachten, dass die KSB AG den Anteil von Tantal nicht bestimmen konnte sowie Sulzer Metco für den Beschichtungswerkstoff nur einen Summengehalt „Nb+Ta“ angab. In der Folge sind in der Spalte „Nb+Ta“ der Anteil von Niob (Beschichtungen) beziehungsweise „Nb+Ta“ (Spritzwerkstoff) eingetragen.

*Tabelle 18: Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der Funktionsschichten und des Beschichtungswerkstoffes*

Element	Diamalloy 1005-Funktionsschicht			Diamalloy 1005 Spritzwerkstoff [Gew. %]
	Spritzparametersatz			
	1 [Gew. %]	2 [Gew. %]	3 [Gew. %]	
Ni	57,48	57,59	56,90	63,10
Cr	18,44	21,76	21,53	22,20
Mo	11,73	9,28	9,02	9,40
Fe	0,52	0,50	0,48	0,80
Nb+Ta	4,69 (Nb)	3,63 (Nb)	3,49 (Nb)	3,71 (Nb+Ta)
Co	0,15	0,15	0,15	0,10
Si	0,04	0,12	0,13	0,13
Cu	0,001	0,001	0,002	0,10
Mn	0,06	0,11	0,12	0,00
Al	0,33	0,34	0,25	0,20
Ti	0,30	0,24	0,21	0,20
P	0,001	0,001	0,001	0,015

Der Vergleich der in Abbildung 18 gegenübergestellten chemischen Zusammensetzung der nach Spritzparametersatz 1, 2 und 3 aufgetragenen Beschichtungen zeigt, dass beispielsweise durch eine Reduzierung des Argonflusses (65, 43, 20 l/min) der Gehalt an Molybdän und Niob in der Funktionsschicht zunimmt und der Gehalt an Chrom sinkt. Dies ist vermutlich eine Folge der unterschiedlich starken Oxidation und Verdampfung der Legierungselemente im Spritzstrahl. So scheinen Molybdän und Niob beim Übergang von Spritzparametersatz 3 auf 1 in einem geringeren Maße zu verdampfen als Chrom, wodurch der Anteil von Molybdän in der Legierung zunimmt und der Gehalt an Chrom sinkt.

Bezugnehmend auf die Ergebnisse der XRD-Messung (Kapitel 5.1.2) kann durch die spritzparameterspezifisch ermittelte chemische Zusammensetzung aufgezeigt werden, dass aus dem homogenen Beschichtungswerkstoff, eine chemisch heterogene, mehrphasige Funktionsschicht entstand. In dem Maße wie bei Übergang von Spritzparametersatz 3 auf 1 der Anteil der FCC2- und der Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Phase zunahm, stieg zum Beispiel der Gehalt von Molybdän an, während der Gehalt von Chrom sank.

Ein Vergleich der chemischen Zusammensetzung der Funktionsschichten mit der Zusammensetzung des Beschichtungswerkstoffes ist nur bedingt möglich, da bei der KSB AG keine Analyse des Pulvers erfolgen konnte. Nichtsdestotrotz kann aber auf Basis der in Tabelle 18 gegenübergestellten Kennwerte gezeigt werden, dass die nach Spritzparametersatz 2 und 3 aufgetragenen Funktionsschichten eine Zusammensetzung näher zum Spritzpulver aufwiesen, als die nach Spritzparametersatz 1 aufgetragene Beschichtung. Ein Grund dafür war das starke An- und Aufschmelzen des Beschichtungswerkstoffes im Spritzstrahl bei Verwendung des Spritzparametersatzes 1 anstelle von 2 und 3.

#### 5.1.4 Offene Porosität

Durch eine Gegenüberstellung des geometrischen mit dem „wahren“ Volumen des beschichteten Zylinders kann die spritzparameterspezifische offene Porosität der Funktionsschicht bestimmt werden. Die Porosität ist im Vergleich zur Standardabweichung in Tabelle 18 dargestellt. Die Berechnung der Kenngrößen ist im Anhang (Datenverzeichnis D.5) beschrieben.

Tabelle 19: Offene Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschichten

	Spritzparametersatz		
	1	2	3
Offene Porosität [%]	15,4	12,6	12,9
$\sigma_{\text{Offene Porosität}}$ [%]	2,1	1,6	1,5

Bei Betrachtung der ermittelten Kennwerte wird deutlich, dass mittels Spritzparametersatz 1 die porösesten Funktionsschichten erzeugt wurden. Demgegenüber ist kein signifikanter Unterschied bei Verwendung des Spritzparametersatzes 2 und 3 zu erkennen.

#### 5.1.5 Differential-Thermo-Analyse

Die Ergebnisse der durchgeführten DTA-Messungen werden im Anhang (Datenverzeichnis D.6 – D.7) gezeigt. Ein Auszug aus den Untersuchungsergebnissen, die Darstellung der spritzparameterspezifisch ermittelten Wärmestromdifferenz von Raumtemperatur bis 500 °C gegen Referenz, ist in Abbildung 30 dargestellt. Folgende Aussagen können getroffen werden:

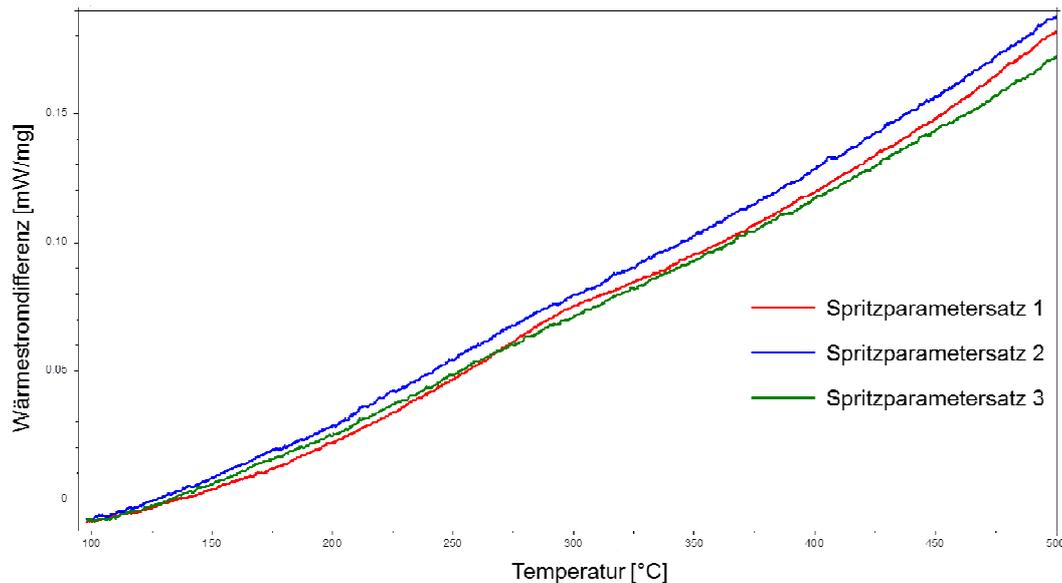


Abbildung 30: Spritzparameterspezifische Wärmestromdifferenz der Beschichtungen gegen Referenz

- ▶ Alle drei Spritzschichten nahmen gleichmäßig Energie in Form von Wärme auf.
- ▶ Der Anstieg der spritzparameterspezifischen Kurven ist unterschiedlich stark. Diese Nichtparallelität kann auf eine unterschiedlich große Oberfläche zurückgeführt werden, durch welche die Probenspäne die von den Heizwendeln abgegebene Wärmestrahlung aufnehmen.
- ▶ Eine spritzparameterspezifische Phasenumwandlung, welche durch einen schlagartig erhöhten oder verminderten Wärmefluss deutlich werden würde, kann im Temperaturbereich 25 °C – 500 °C nicht festgestellt werden.
- ▶ Eine Verfälschung der Messergebnisse im Bereich der Hochtemperaturkorrosionsprüfung durch spritzparameterspezifisch unterschiedliche Phasenumwandlungen der Diamalloy 1005-Funktionsschichten kann ausgeschlossen werden.

### 5.1.6 Härte

Die spritzparameterspezifische Härte der Diamalloy 1005 Funktionsschichten ist über alle Messwerte in Korrelation zur Standardabweichung in Tabelle 20 aufgezeigt. Die Berechnung der Kennwerte ist im Anhang (Datenverzeichnis D.8) beschrieben.

Tabelle 20: Härte der Diamalloy 1005-Funktionsschichten

	Spritzparametersatz		
	1	2	3
Härte [HV]	412	413	325
$\sigma_{\text{Härte}}$ [%]	4	3	4

Es wurde angenommen, dass die Härte der Funktionsschicht mit steigendem Oxidgehalt zunimmt. Die Annahme kann bei Übergang von Spritzparametersatz 3 auf 2 aber nicht bei Übergang von Spritzparametersatz 2 auf 1 bestätigt werden (Abb. 31). Ein Grund dafür, dass die Annahme bei Übergang von Spritzparametersatz 2 auf 1 nicht bestätigt werden kann, war vermutlich der inhomogene Charakter der Beschichtung. So kam es beim Wechsel des Spritzparametersatzes 2 auf 1 zu einem Anstieg der offenen Porosität (Abb. 31). Die Zunahme der Porosität führte vermutlich dazu, dass während der Härteprüfung definierte Bereiche der Partikel in die angrenzenden Poren flossen. In Folge des zeitabhängigen Kriechprozesses drang die Vickerspyramide tiefer in den Werkstoff ein und die zu ermittelnde Härte sank aufgrund der gestiegenen Eindringfläche.

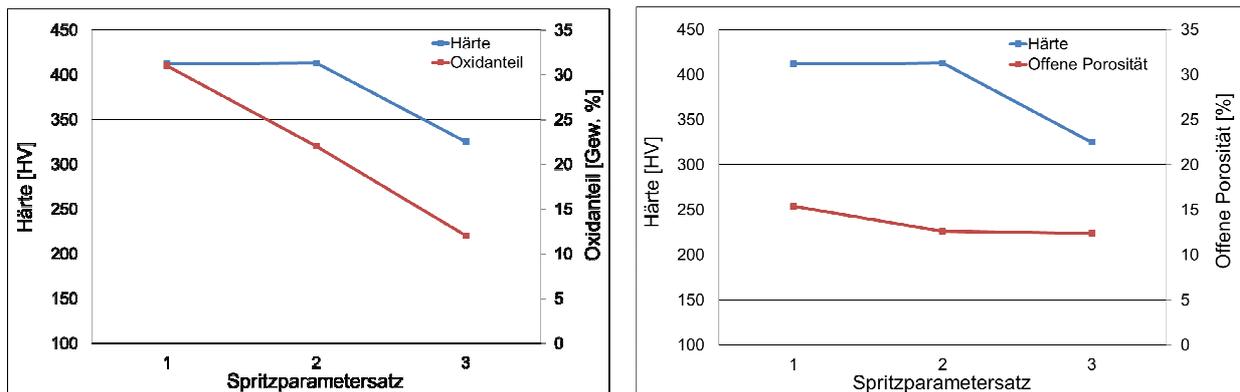


Abbildung 31: Härte der Funktionsschicht gegenüber Oxidgehalt und offener Porosität

### 5.1.7 Rauigkeit

Die spritzparameterspezifisch ermittelte Rauigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten ist im Vergleich zur ermittelten Standardabweichung in Tabelle 21 gezeigt. Die Berechnung der dargestellten Kenngrößen ist im Anhang (Datenverzeichnis D.9) gezeigt.

Tabelle 21: Rauigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschicht

	Spritzparametersatz		
	1	2	3
$R_z$ [ $\mu\text{m}$ ]	27	28	38
$R_A$ [ $\mu\text{m}$ ]	5	5	7
$\sigma_{Rz}$ [%]	5	5	4
$\sigma_{RA}$ [%]	9	8	9

Es wurde vermutet, dass sich mit der Variation des Argonflusses eine spritzparameter-spezifische Rauigkeit ( $R_z$ ,  $R_A$ ) einstellt. Diese Vermutung kann bei Übergang von Spritzparameter 3 auf 2 bestätigt werden, wo die Rauigkeit als Folge des stärkeren An- und Aufschmelzens der Partikel im Spritzstrahl abnahm. Bei Übergang von Spritzparametersatz 2 auf 1 änderte sich die Rauigkeit nicht signifikant. Möglicherweise hat dies damit zu tun, dass

die Partikel bereits bei Spritzparametersatz 2 ausreichend aufgeschmolzen waren, um nach dem Auftreffen auf dem Substrat eine stabile Verbindung untereinander sowie mit dem Substrat zu gewährleisten.

### 5.1.8 Zwischenfazit

Im Rahmen der Voruntersuchungen konnte dargestellt werden, dass die nach Spritzparametersatz 1 aufgebrachte Beschichtung aus Diamalloy 1005 den größten Oxidanteil, die geringste Oberflächenrauigkeit und die höchste offene Porosität aufwies. Auch war diese Beschichtung durch eine chemische Zusammensetzung gekennzeichnet, welche am stärksten von der Zusammensetzung des Beschichtungswerkstoffes abwich. Entsprechend wird auf Grundlage der in der Aufgabenstellung dargelegten Arbeitshypothese davon ausgegangen, dass die nach Spritzparametersatz 1 aufgebrachte Beschichtung die geringste Korrosionsbeständigkeit unter Nass- und Hochtemperaturprüfbedingungen aufweist.

Aufgrund des bei vergleichbarer offener Porosität höheren Anteils der  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ - und FCC2-Phase wird davon ausgegangen, dass die nach Spritzparametersatz 2 hergestellte Beschichtung eine geringere Korrosionsbeständigkeit unter Nass- und Hochtemperaturkorrosionsbedingungen aufweist, als die nach Spritzparametersatz 3 hergestellte Funktionsschicht. Das vermutete Ranking ist zusammenfassend in Tabelle 22 dargestellt.

Tabelle 22: Vermutetes Ranking der Korrosionsbeständigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten

	Spritzparametersatz		
	1	2	3
Ranking	Geringste Beständigkeit	Mittlere Beständigkeit	Höchste Beständigkeit

## 5.2 Entwicklung des Nasskorrosionsprüfstandes

### 5.2.1 Probendesign

Zur Abschätzung des Einflusses von Design und Vorbehandlung auf die elektrochemischen Kenngrößen eines Werkstoffes wurden vergleichende Untersuchungen an ungeglühten, chemisch und mechanisch gereinigten Kugeln sowie ungeglühten, chemisch und mechanisch gereinigten Quadern aus 15Mo3 durchgeführt (Tab. 23). Auf Grundlage der Versuchsergebnisse sollte die Geometrie und die Vorbehandlung für die weiteren Nasskorrosionsversuche festgelegt werden.

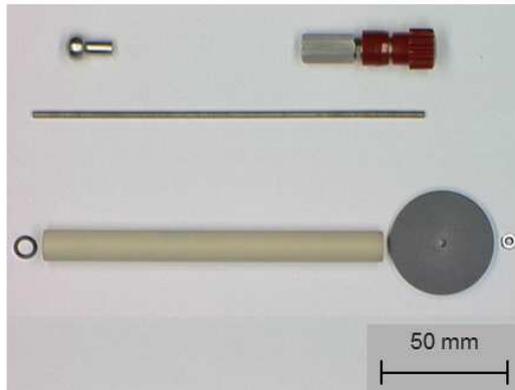
Tabelle 23: Untersuchung zu Probendesign und Oberflächenvorbehandlung am Beispiel von 15Mo3

Probengeometrie	Vorbehandlung
Kugel	Mechanisch gereinigt
Kugel	Chemisch gereinigt
Quader	Mechanisch gereinigt
Quader	Chemisch gereinigt

Zur Ermittlung der Kennwerte an quaderförmigen Proben konnte der Tipfix<sup>®</sup> Halter verwendet werden. Demgegenüber wurde zur Ermittlung der Kennwerte kugelförmiger Geometrien der in Abbildung 32 dargestellte Probenhalter entworfen und gefertigt. Dieser umfasste eine Gewindestange, welche mittels Adapter eine Kontaktierung der Kugel ermöglichte sowie eine Kunststoffhülse mit Dichtring, Kunststoffscheibe und Mutter, durch welche eine Fixierung der Kugel erfolgte. Zur Prüfung der Funktionsfähigkeit des Probenhalters wurden mehrere Ruhepotentialmessungen über 24 h (Prüfmethode I) durchgeführt. Es galt zu untersuchen, ob die benötigte Isolierung des Kugelschaftes gegen die wässrige Lösung sowie eine Vermeidung der Spaltkorrosion an der Kontaktstelle Abdichtung – Prüflösung gegeben war. An anschließend präparierten Querschliffen konnte beides bestätigt werden. So wiesen die Kugeln unterhalb der Dichtlippe (Gummiring) eine gleichmäßige sowie oberhalb der Dichtlippe keinerlei Korrosion der Oberfläche auf (Abb. 33).

Nachdem die Funktionalität des Halters für Kugelgeometrien am Beispiel von 15Mo3 bewiesen war, wurden zwei Versuchsserien zur Abschätzung des Einfluss von Geometrie und Vorbehandlung gefahren (Tab. 24). Die erste Versuchsserie erfolgte nach Prüfmethode II und diente der Abschätzung der elektrochemischen Kennwerte  $i_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{R}}$  und CR. Aufgrund des enorm hohen anodischen Stromflusses konnten die U-i-Kurve allerdings nicht von  $U_{\text{R}} - 150 < U < U_{\text{R}} + 1100$  mV sondern nur von  $U_{\text{R}} - 150 < U < U_{\text{R}} + 150$  mV aufgenommen werden. Oberhalb „ $U_{\text{R}} + 150$  mV“ erreichte der Stromfluss die Messgrenze des Potentiostaten. Das gemittelte Ergebnis der nach Prüfmethode II aufgenommenen Versuchsserie ist in Abbildung 34, 35 sowie in Tabelle 25 dargestellt. Der in Tabelle 25 angegebene Korrosionsstrom  $i_{\text{korr}}$  sowie das freie Korrosionspotential  $U_{\text{korr}}$  wurden nach Abbildung 15 bestimmt. Die Korrosionsrate CR wurde nach Gleichung 6 berechnet. Die Kennlinien der Einzelmessungen sind im Vergleich zum Mittelwert in Anhang (Datenverzeichnis D.10) dargestellt.

Einzelteile des Probenhalters



Einsatzbereiter Probenhalter

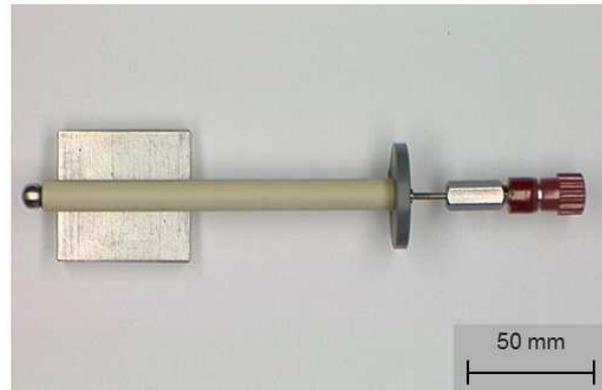


Abbildung 32: Probenhalter für Kugelgeometrien

Vor Versuchsbeginn



Nach Versuchsende,  
Kugel ungereinigt



Nach Versuchsende,  
Kugel gereinigt



Abbildung 33: Kugel aus 15Mo3 vor und nach einem Nasskorrosionsversuch

Tabelle 24: Parameter zur Ermittlung der Kennwerte von ungeglühtem 15Mo3 in Abhängigkeit von Probengeometrie und Probenvorbehandlung

Prüfmethode	U-t [s]	U-i [mV]	Scan-Rate [mV/s]
Prüfmethode II	3.600	$U_R - 150 < U < U_R + 150$	0,166

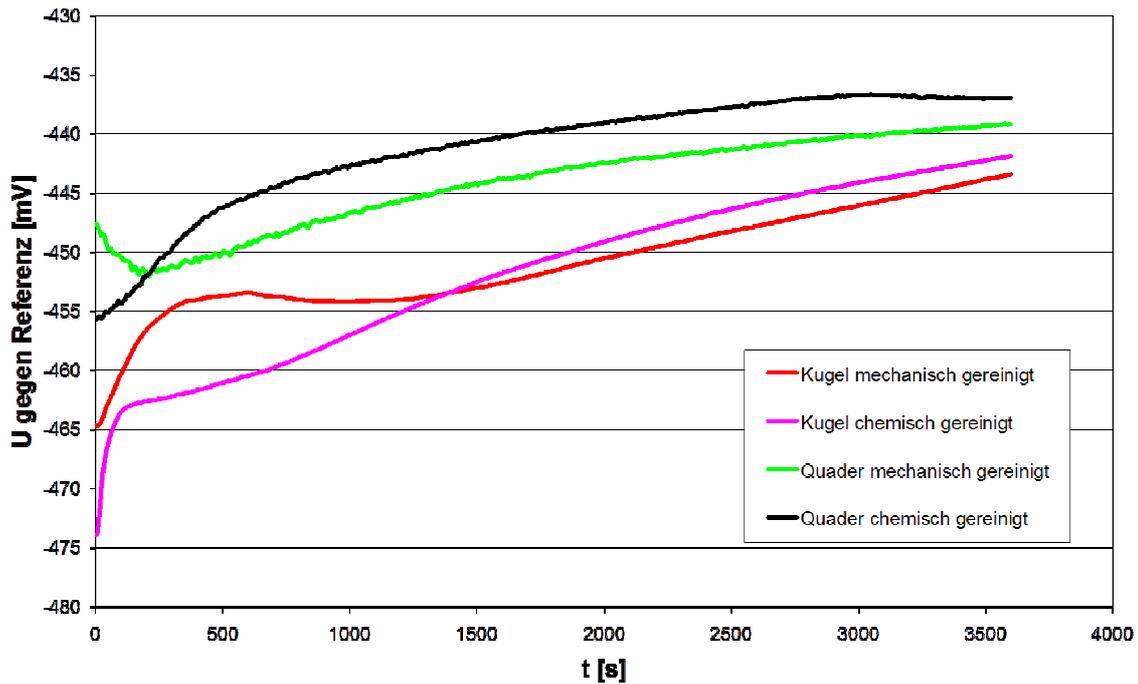


Abbildung 34: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für geschliffene und chemisch gereinigte Proben aus 15Mo3 in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C, gemessen gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

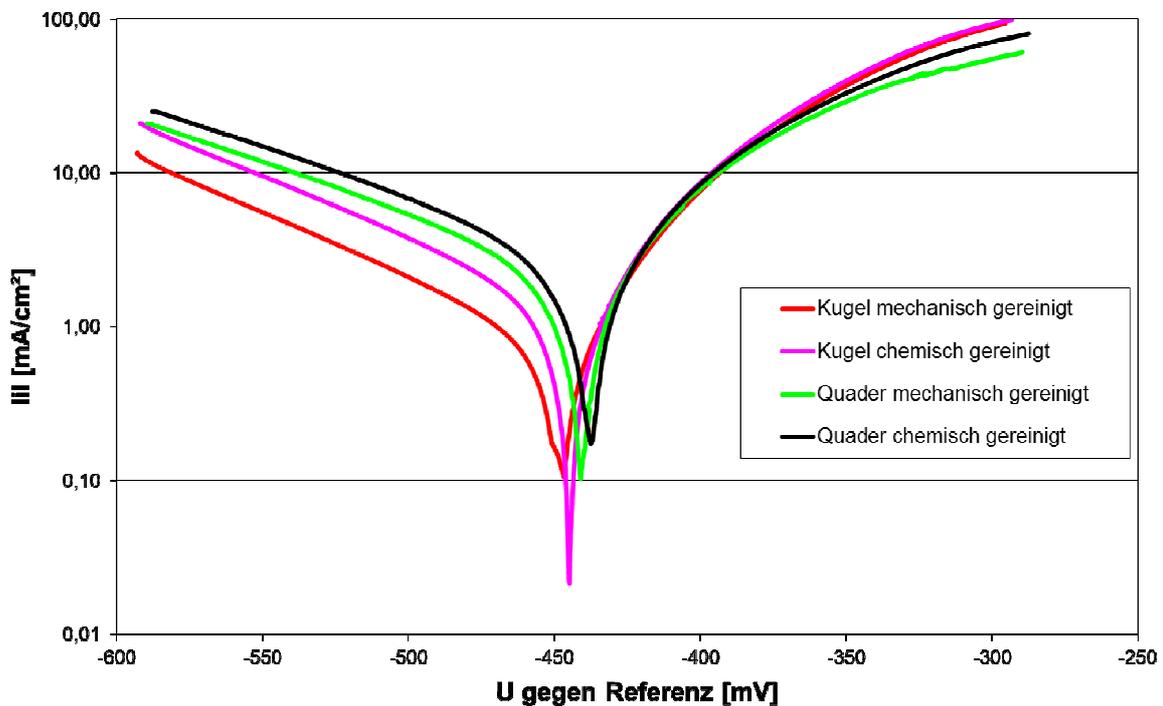


Abbildung 35: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für geschliffene und chemisch gereinigte Proben aus 15Mo3 in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C, gemessen gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

Tabelle 25: Kennwerte von ungeglühten Kugeln und Quadern aus 15Mo3, Prüfmethode II

Geometrie	Vorbehandlung	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{korr}}$ [mV]	$U_{\text{R}}$ [mV]	CR [mm/a]
Kugel	Mechanisch gereinigt	0,7	-446	-443	17
Kugel	Chemisch gereinigt	1,5	-445	-442	34
Quader	Mechanisch gereinigt	2,5	-441	-439	57
Quader	Chemisch gereinigt	3,0	-438	-437	69

Geometrie	Vorbehandlung	$\sigma_{i_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{R}}}$ [%]	$\sigma_{\text{CR}}$ [%]
Kugel	Mechanisch gereinigt	17	1	1	17
Kugel	Chemisch gereinigt	16	2	2	16
Quader	Mechanisch gereinigt	10	1	1	10
Quader	Chemisch gereinigt	8	2	2	8

Auf Grundlage der in Abbildung 34, 35 und Tabelle 25 dargestellten Informationen können die nachfolgenden Schlüsse gezogen werden:

- ▶ 15Mo3 korrodierte bei Aufnahme der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven unter Wasserstoffbildung in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung (Abb. 34, 35).
- ▶ Die Schwankungsbreite des Ruhepotentials von 15Mo3 nahm in Abhängigkeit der Geometrie (Kugel / Quader) und der Vorbehandlung (Chemisch gereinigt / Mechanisch gereinigt) mit zunehmender Versuchsdauer ab. So betrug die Schwankungsbreite über die gemittelten Versuche zu Beginn der Experimente circa 30 mV und zum Ende der Ruhepotentialmessung circa 10 mV (Abb. 34).
- ▶ Jede gemittelte U-t-Kurve lief mit zunehmender Versuchsdauer gegen einen werkstoffspezifischen Grenzwert (Abb. 34).
- ▶ Die mechanisch gereinigten Proben wiesen eine geringere Korrosionsstromdichte als die chemisch gereinigten Proben auf. In der Folge waren die chemisch gereinigten Proben durch eine höhere Korrosionsrate gekennzeichnet (Tab. 25).
- ▶ Die Quader waren durch höhere Korrosionsstromdichten als die Kugel gekennzeichnet. In der Folge wurden an den Quadern höhere Korrosionsraten ermittelt (Tab. 25).
- ▶ Die Schwankungsbreite der Kennwerte der chemisch gereinigten Proben war geringer, als diese der mechanisch gereinigten Proben (Tab. 25).

Die zeitliche Abnahme der Schwankungsbreite des Ruhepotentials war eine Folge der Reduzierung der beim Schleifen der Proben an der Werkstoffoberfläche eingebrachten Spannungen durch die Korrosion des Werkstückes, beginnend an der Werkstückoberfläche. In Folge der Korrosion nähern sich die in Abbildung 34 gezeigten U-t-Kurven gegen einen werkstoffspezifischen Grenzwert an.

Die höhere Korrosionsstromdichte der chemisch gereinigten Proben im Vergleich zu den mechanisch gereinigten wurde auf die Vergrößerung der aktiv korrodierenden Oberfläche durch die Zunahme der Oberflächenrauigkeit zurückgeführt. Die Abhängigkeit der Rauigkeit von der Art der Probenvorbehandlung wird in Tabelle 26 am Beispiel der Quader dargestellt. Die zur Bestimmung des Mittelwertes genutzten Einzelwerte sind im Datenverzeichnis D.11 aufgeführt.

Tabelle 26: Rauigkeit eines Quaders aus 15Mo3 vor und nach der Oberflächenvorbehandlung

Vorbehandlung	Mechanisch gereinigt	Chemisch gereinigt
$R_A$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,08	0,43
$\sigma_{RA}$ [%]	12	67

Die geringfügig höhere Schwankungsbreite der ermittelten Kennwerte ( $i_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{korr}}$ ,  $U_R$ , CR) der mechanisch gereinigten Proben im Vergleich zu den Kennwerten chemisch gereinigter Prüflinge konnte auf das Einbringen von Eigenspannungen durch die „undefinierte“ Kaltverformung beim Schleifen zurückgeführt werden. Aufgrund der Art des Schleifprozesses selbst war es nicht möglich, über den gesamten Probenumfang und über alle Proben einen vergleichbaren Anpressdruck aufzubringen.

Die höhere Korrosionsstromdichte des Quaders im Vergleich zur Kugel konnte auf die beschleunigte Korrosion an Ecken und Kanten zurückgeführt werden.

Da die Schwankungsbreite des Korrosionsstromes sowie der daraus ermittelten Korrosionsrate sehr hoch war, wurde ergänzend zur Festlegung des zukünftigen Probendesigns sowie der zukünftigen Oberflächenvorbehandlung eine Polarisationsmessung nach Prüfmethode III ( $U_R$  für 3.600 s; U-i von  $U_R - 20 \text{ mV} < U < U_R + 20 \text{ mV}$ ) durchgeführt. Die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 27 dargestellt. Die Einzelkurven sind im Vergleich zum Mittelwert im Anhang (Datenverzeichnis D.12) abgebildet.

Die nach Prüfmethode II und III ermittelten Kennwerte lassen sich wie folgt zusammenfassen:

- ▶ Die Schwankungsbreite der ermittelten Kenngrößen an chemisch gereinigten Kugeln war geringer als an mechanisch gereinigten Kugeln.
- ▶ Die chemisch gereinigten Proben waren durch höhere Korrosionsstromdichten als die mechanisch gereinigten Prüflinge gekennzeichnet. In der Folge wurden an chemisch gereinigten Proben die höchsten Korrosionsraten ermittelt.
- ▶ An Quader wurden höhere Korrosionsstromdichten als an Kugeln gemessen. In der Folge wurden die höchsten Korrosionsraten an chemisch gereinigten Quader bestimmt.

Tabelle 27: Kennwerte von ungeglühten Kugeln und Quadern aus 15Mo3, Prüfmethode III

Geometrie	Vorbehandlung	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{korr}}$ [mV]	$U_{\text{R}}$ [mV]	CR [mm/a]
Kugel	Mechanisch gereinigt	1,4	-441	-442	32
Kugel	Chemisch gereinigt	2,2	-432	-433	47
Quader	Mechanisch gereinigt	2,3	-429	-429	53
Quader	Chemisch gereinigt	2,9	-426	-426	68

Geometrie	Vorbehandlung	$\sigma_{\text{iKorr}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{R}}}$ [%]	$\sigma_{\text{CR}}$ [%]
Kugel	Mechanisch gereinigt	14	1	1	14
Kugel	Chemisch gereinigt	10	3	3	11
Quader	Mechanisch gereinigt	22	1	1	21
Quader	Chemisch gereinigt	24	1	1	23

Aufgrund starker Beeinflussung der Kennwerte von 15Mo3 durch das quaderförmige Probenesign, wurde die Kugelgeometrie als zukünftige Probenform festgelegt. Da die Schwankungsbreite der ermittelten Kenngrößen an chemisch gereinigten Kugeln geringer als an mechanisch gereinigten Kugeln war, wurde die chemische Reinigung als Vorbehandlung für alle weiter zu untersuchenden Vollmaterialien festgelegt.

Nach Festlegung der zukünftigen Probengeometrie galt es zu validieren, ob die Kugeln gleichmäßig über den Umfang beschichtet werden konnten. Nur wenn eine gleichmäßige und im Bezug zu den Hochtemperaturkorrosionsproben vergleichbare Schichtstruktur gegeben war, können die Nasskorrosionsversuche durchgeführt werden. Auch galt es zur Auswertung der Experimente an beschichteten Kugeln zu prüfen, ob eine Isolierung des Probenschaftes gegen die wässrige Lösung gegeben war. Sofern die Isolierung nicht gegeben war, können die Experimente nicht miteinander verglichen werden. Der Probenhalter für Kugelgeometrien müsste überarbeitet werden.

## 5.2.2 Beschichtung von Kugelgeometrien

Um die Gleichmäßigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschicht auf kugelförmigen Proben zu validieren, wurden Querschliffe 2-lagig beschichteten Prüflinge (Diamalloy 1005 / yttriumstabilisiertes Zirkonoxid) angefertigt. Die Anfertigung der Querschliffe erfolgte unter der Annahme, dass eine ungleichmäßige Beschichtung an 2-lagig beschichteten Kugeln deutlicher als an 1-lagig beschichteten Kugeln (Diamalloy 1005) hervortritt. In Abbildung 36 sind ausgewählte Bilder des mehrlagigen Schichtsystems dargestellt. Anhand der Abbildung kann eine gleichmäßige Beschichtung des kugelförmigen Substrates mit Diamalloy 1005 (1. Lage der Funktionsschicht) und yttriumstabilisiertem Zirkonoxid (2. Lage der Funktionsschicht)

nachgewiesen werden. Im Anhang ist das Lieferdatenblatt des yttriumstabilisierten Zirkonoxides inklusive der analog zu Diamalloy 1005 nachgemessenen Pulverfraktion abgebildet (Datenverzeichnis B.8 – B.10).

Vor der Prüfung einer Vergleichbarkeit der Schichtstruktur von Diamalloy 1005 auf kugel- und stabförmigen Proben galt es zu validieren, ob die Hochtemperaturkorrosionsproben über den Umfang gleichmäßig beschichtet werden können. Anhand der in Abbildung 37 dargestellten Schliffbilder kann die Gleichmäßigkeit der aufgetragenen Funktionsschicht nachgewiesen werden (Abb. 37). Darauf aufbauend erfolgte ein Vergleich der spritzparameterspezifischen Schichtstrukturen des Diamalloy 1005 am Querschliff von Nass- und Hochtemperaturkorrosionsproben. Wie am Beispiel der kugel- und stabförmigen Prüflinge in Abbildung 38 gezeigt, konnte kein Unterschied in der Struktur der spritzparameterspezifischen Schichtstrukturen festgestellt werden. Modifikationen in der Kontrastierung sind aber gegeben und werden durch die verschiedenen Probengeometrien und den damit einhergehenden unterschiedlichen Anpressdrücken bei der Schliffpräparation (Schleifen und Polieren) hervorgerufen.

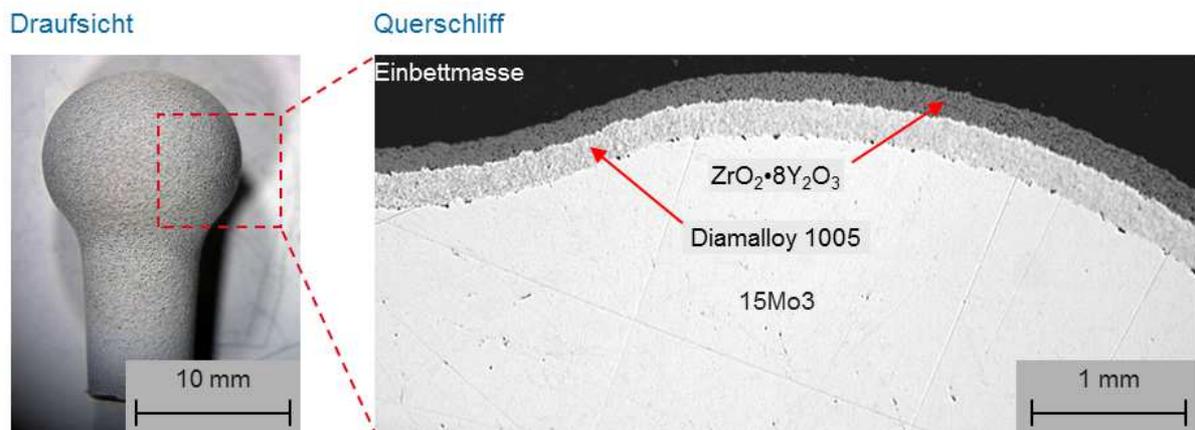
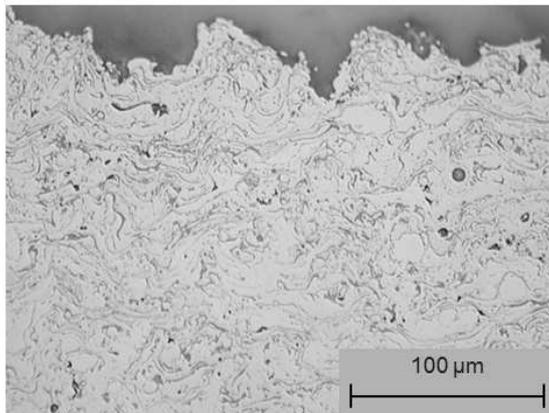


Abbildung 36: Querschliff des Schichtsystems Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid an kugelförmigen Nasskorrosionsproben



Abbildung 37: Querschliff einer Diamalloy 1005-Funktionsschicht an Hochtemperaturkorrosionsproben

Kugelprobe; Spritzprotokollnummer 2



Stabprobe; Spritzprotokollnummer 2

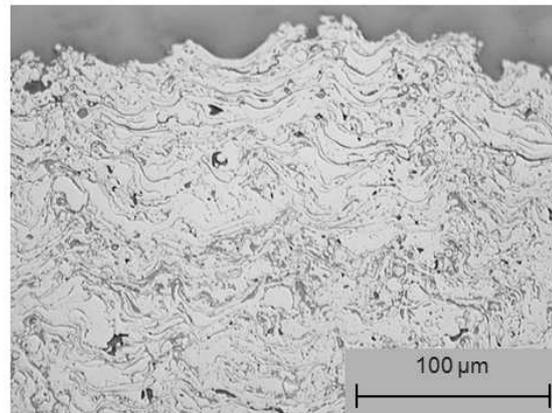


Abbildung 38: Vergleich der Spritzstrukturen 1-lagig beschichteten Kugeln (links) und Stäben (rechts)

### 5.2.3 Funktionalität des Probenhalters an beschichteten Kugeln

Zur Prüfung der Funktionalität des Probenhalters wurden Versuche nach Prüfmethode II an 2-lagig beschichteten Kugeln (Diamalloy 1005 / yttriumstabilisiertes Zirkonoxid) durchgeführt. Die Versuche erfolgten unter der Annahme, dass Probleme mit der Isolierung des Probenschaftes an 2-lagig beschichteten Kugeln aufgrund der porösen keramischen Deckschicht deutlicher hervortreten, als an 1-lagig beschichteten Proben.

Nach Beendigung der Versuche konnte eine orange-rote Verfärbung des yttriumstabilisierten Zirkonoxides oberhalb der Gummiabdichtung festgestellt werden (Abb. 39). Aufgrund der Farbe sowie der chemischen Zusammensetzung des Diamalloy 1005 (Tab. 10) wurde Eisen (III)-Oxid als Korrosionsprodukt vermutet. Es wurde angenommen, dass der Ausfall des Korrosionsproduktes oberhalb der Abdichtung durch eine Kapillarwirkung der Keramik verbunden mit einem zu geringen Stoffaustausch mit der Lösung entstand. Eine Isolierung des Probenschaftes gegen die Lösung war nicht gegeben.

Mit Kunststoffhülse und Dichtring



Ohne Kunststoffhülse und Dichtring

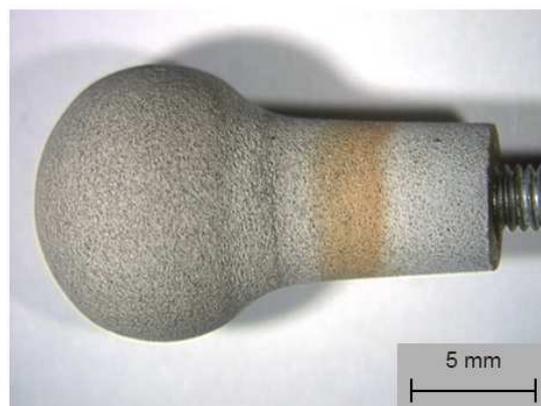


Abbildung 39: Verfärbung an 2-lagig beschichteten Kugeln nach Versuchsende

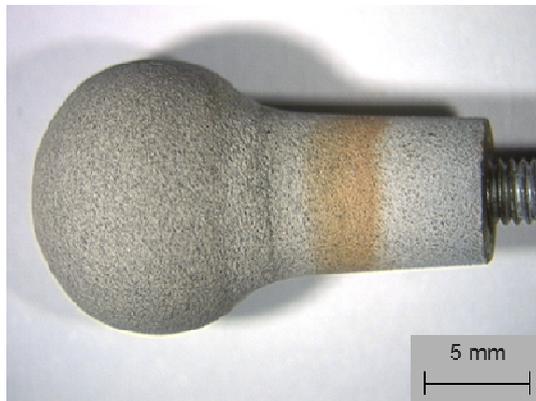
Zur Prüfung der Vermutung wurde ein Eisen (III)-Ionennachweis mit Kaliumhexacyanoferrat durchgeführt. Dazu wurde die zu untersuchende Probe (Abb. 39) in einer 1 mol/l Salzsäurelösung angesäuert und anschließend in eine 2%ige Kaliumhexacyanoferratlösung eingebracht. Nach Gleichung 9 kommt es bei Anwesenheit von Eisen (III)-Ionen zu einer Blaufärbung („Berliner Blau“) durch Bildung von Eisenhexacyanoferrat.



Als eine mit der orange-roten Verfärbung am Probenhals versehene Kugel in die Prüflösung eingebracht wurde, bildeten sich ober- und unterhalb des ehemaligen Dichtringes schlagartig tiefblaue Verfärbungen (Abb. 40). Die Vermutung, dass nach Beendigung der Nasskorrosionsversuche Eisen(III)-Oxid oberhalb der Gummiabdichtung vorlag, konnte bestätigt werden.

Vor Versuchsbeginn

Diamalloy 1005 /  $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$  auf 15Mo3



Nach Versuchsende

Diamalloy 1005 /  $\text{ZrO}_2 \cdot 8\text{Y}_2\text{O}_3$  auf 15Mo3

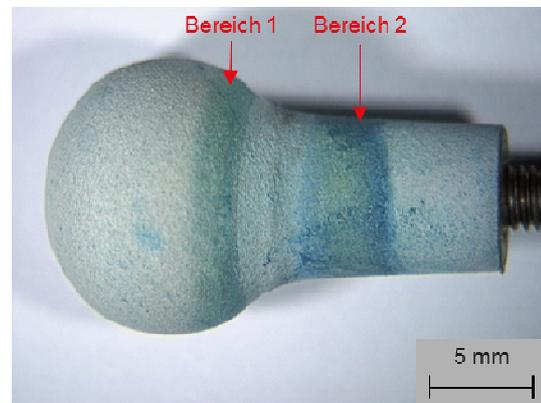


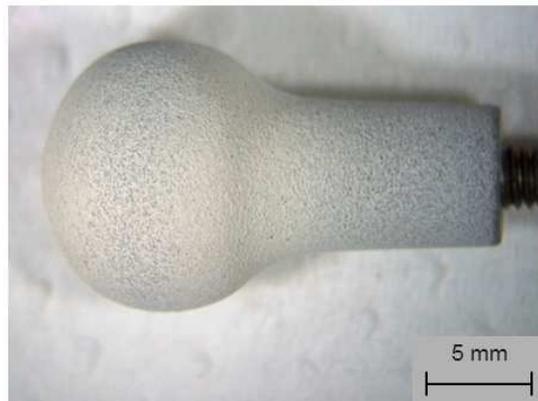
Abbildung 40: Nachweis von Eisen (III)-Ionen an einer 2-lagig beschichteten Kugel

Eine mögliche Erklärung für das Vorhandensein von Eisen(III)-Oxid in den in Abbildung 40 dargestellten Bereichen 1 und 2 liefert die poröse Keramik sowie die Annahme eines verminderten Stoffaustausches der in der Keramik eingedrungenen Prüflösung gegenüber der Messzelle. So scheint es durch die Verwendung des Dichtringes zu einem verringerten Stoffaustausch direkt unterhalb dieses, am Wendepunkt der keramischen Spritzschicht, gekommen zu sein, was eine Anreicherung von Eisen in Form von Eisen (III)- und vermutlich auch Eisen (II)-Ionen zur Folge hatte. Die Eisen (II)- und (III) -Ionen konnten mit dem in der wässrigen Lösung gelösten Sauerstoff zu Eisen (III)- beziehungsweise Eisen (II)-Oxid reagieren.

Im Bereich 2 kam es durch die Kapillarkwirkung der Keramik zum Eindringen von Lösung in den Probenhals, wobei die Stärke der Kapillarkräfte vermutlich vom Ausmaß der offenen Porosität der Keramik bestimmt wurde. Da im Vergleich zum Bereich 1 ein zusätzlich vermindertes Stoffaustausch mit der Lösung bestand, konnte es zu einer stärkeren Anreicherung von Eisen-Ionen über den Probenhals der beschichteten Kugel sowie zur Ausbildung eines pH-Wert-Gradienten kommen, in dessen Folge zusätzliche elektrochemische Reaktionen das System beeinflussten (Spaltkorrosion). Aufgrund der Luft im Inneren des hohlen Probenhalters kann am Probenhals Eisen (III)- und wahrscheinlich auch Eisen (II)-Oxid nach Überschreitung des Löslichkeitsgleichgewichtes ausfallen.

Vor Versuchsbeginn

Diamalloy 1005 /  $ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$  auf 15Mo3



Nach Versuchsende

Diamalloy 1005 /  $ZrO_2 \cdot 8Y_2O_3$  auf 15Mo3

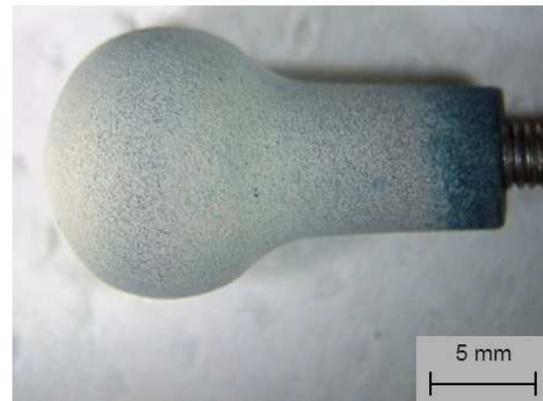


Abbildung 41: Nachweis von Eisen (III)-Ionen an einer 2-lagig beschichteten Kugel; Nullprobe

Ergänzend zum Nachweis von Eisen (III)-Ionen am Probenhals nasschemisch untersuchter Kugeln (Abb. 40) wurde der Nachweis an 2-lagig beschichteten Kugeln durchgeführt, welche nicht in den Nasskorrosionsprüfstand eingebracht wurden. Da Diamalloy 1005 durch einen sehr geringen Anteil von 0,8 Gew. % Eisen gekennzeichnet ist, trat keine signifikante Verfärbung der Nullprobe über den Kugelumfang auf (Abb. 41). Am Ende des Halses bildete sich lokal eine Blaufärbung. Diese Verfärbung war dem Auslaufen der Diamalloy 1005-Schicht geschuldet, wodurch die Lösung direkt mit dem Substrat in Kontakt kam. Auf Grundlage des Prüfergebnisses kann die in Abbildung 40 dargestellte Verfärbung (Bereich 1; Bereich 2) auf die in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung ablaufenden Korrosionsreaktionen zurückgeführt werden.

Die Funktionalität des Probenhalters war aufgrund einer mangelnden Isolierung des Probenschaftes an 2-lagig beschichteten Kugeln nicht gegeben. Da das gleiche Problem auch an 1-lagig beschichteten Proben erwartet wurde, konnten die spritzparameterspezifischen Kenngrößen der Diamalloy 1005-Funktionsschicht nicht miteinander sowie in Korrelation zu 15Mo3 und Alloy 625 verglichen werden. Die unbestimmte korrodierende Fläche des Prüflings sowie die mögliche Ausbildung eines pH-Wert-Gradienten über den Probenhals erlaubten die Verwendung der Kenngrößen nicht. Eine Lösung für das Problem stellte die Verwendung von Abdecklack dar. Die Lackierung wird am Probenhals aufgebracht und dringt in die Keramik ein. Durch das Verschließen der offenen Poren kann eine vergleichbare aktiv korrodierende Oberfläche über die zu untersuchenden Prüflinge geschaffen werden. Die Möglichkeit der Ausbildung eines pH-Wert-Gradienten beziehungsweise der Anreicherung und des Ausfalls von Eisen am Kugelschaft wird minimiert. Da am Markt eine Vielzahl von Abdecklacken erhältlich ist, galt es im Rahmen von Vorversuchen eine Maskierflüssigkeit zu ermitteln, welche den versiegelten Bereich der Probe bis zu 24 h gegen Korrosion schützt. In Absprache mit dem Korrosionsschutzinstitut in Dresden wurden unterschiedliche Abdecklacke ausgewählt und hinsichtlich Aufbringung und Korrosionsschutzwirkung beurteilt. Nachfolgend sind die Ergebnisse der Prüfung dargestellt. Im Anhang (Datenverzeichnis D.13) ist eine Übersicht über die verwendeten Abdecklacke dargestellt.

## 5.2.4 Ermittlung des Abdecklackes

Die Korrosionsschutzwirkung eines Abdecklackes definiert sich über den maximalen Schutz des versiegelten Bereiches einer Probe (Deckkraft der Lackierung, Haftfähigkeit der Lackierung auf dem Substrat) und über ein Minimum an elektrochemischer Wechselwirkung mit der Lösung.

Zur Prüfung der Deck- und Haftfähigkeit unterschiedlicher Abdecklacke wurden 20 Rohrabschnitte aus 15Mo3 manuell durch Aufpinseln der Maskierflüssigkeit oder Eintauchen der Probe in die Lösung teilversiegelt. Anschließend wurden die präparierten Proben über 24 h in einer ungerührten, stickstoffgespülten, 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung ausgelagert. Es galt zu validieren, ob der lackierte Bereich der Probe vor Korrosion geschützt werden konnte. Wie in Abbildung 42 und 43 zu erkennen, war der Schutz durch Verwendung von Lacomit G371 gegeben. Das Datenblatt des Lackiermediums ist im Anhang (Datenverzeichnis B.11) abgebildet.

Der mit Lacomit G371 lackierte Bereich zylindrischer Proben wurde erfolgreich vor Korrosion geschützt. Daher erfolgte eine Bestimmung der Deck- und Haftfähigkeit des Abdecklackes durch Aufnahme einer U-i-Kurve an teilversiegelten Proben aus 15Mo3 und Alloy 625 in einer 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C (Tab. 28). Das Aufbringen des Lacomit G371 erfolgte von Hand durch Eintauchen der Proben in die Versieglerlösung.

Die auf Basis der Prüfmethode II durchgeführten Versuche wurden leicht modifiziert, um die Lackierung einer stärkeren elektrochemischen Belastung auszusetzen (Tab. 28). Dazu wurde die obere Grenze der U-i-Kurve für Alloy 625 auf 1.250 mV gesteigert. Des Weiteren wurde für Alloy 625 ein festes unteres Potential für den Start der U-i-Kurve mit U<sub>Ref</sub> -450 mV vorgegeben. Diese Vorgabe war notwendig, da Alloy 625 im Gegensatz zu 15Mo3 selbstpassivierend ist (Siehe Kapitel 5.3.1).

Wie am Beispiel von Alloy 625 in Abbildung 44 und 45 dargestellt, wurden die positiven Ergebnisse der ersten Testreihe bestätigt. Es konnte keine Korrosion der Substrate im versiegelten Bereich festgestellt werden. Demgegenüber zeigte der unversiegelte Bereich der Proben einen flächigen Abtrag. Eine beschleunigte Korrosion im Übergangsbereich lackiert / unlackiert, welcher auf Spaltkorrosion hingewiesen hätte, konnte an keinem Prüfling festgestellt werden.

Tabelle 28: Korrosionsprüfung an manuell teilversiegelten Proben aus Alloy 625 und 15Mo3

Werkstoff	U-t [s]	U-i [mV]	Scan-Rate [mV/s]
Alloy 625	3.600	U <sub>Ref</sub> -450 < U < 1.250	0,166
15Mo3	3.600	U <sub>R</sub> -150 < U < U <sub>R</sub> + 150	0,166

Nachdem Lacomit G371 eine ausreichende Deckkraft und Haftfähigkeit auf dem Substrat bewiesen hatte, galt es zu prüfen, ob die Lackierung mit der Lösung in elektrochemischer Wechselwirkung steht. Die Prüfung sollte durch Vergleich von U-t und U-i-Kurven lackierter und unlackierter Kugeln aus 15Mo3 erfolgen. Sofern die Lackierung mit der schwefelsauren Lösung interagiert, wären Wechselwirkungen in Form von signifikanten Unterschieden in den Verläufen der nach Prüfmethode II und III aufgenommenen Kurven deutlich geworden. Damit die elektrochemischen Versuche aber vergleichbar durchgeführt werden konnten, musste eine einfache und reproduzierbare Methode zum Aufbringen des Lacomit G371 entwickelt werden. Dazu wurde die in Abbildung 46 gezeigte Versuchsanordnung gefertigt. Die Apparatur besteht

aus dem Halter A, dem Halter B und einem Bohrständer. Durch eine mittige Bohrung an der Unterseite des Halters B wurden alle Proben zentriert. Auf Grundlage der Herstellerangaben erfolgte das Aufbringen des Lacomit G371 wiederholt über eine Zeitspanne von 2 Tage auf die kugelförmigen Proben. Die Arbeitsanleitung zum Aufbringen des Maskiermediums ist im Anhang (Datenverzeichnis E.1) dargestellt.

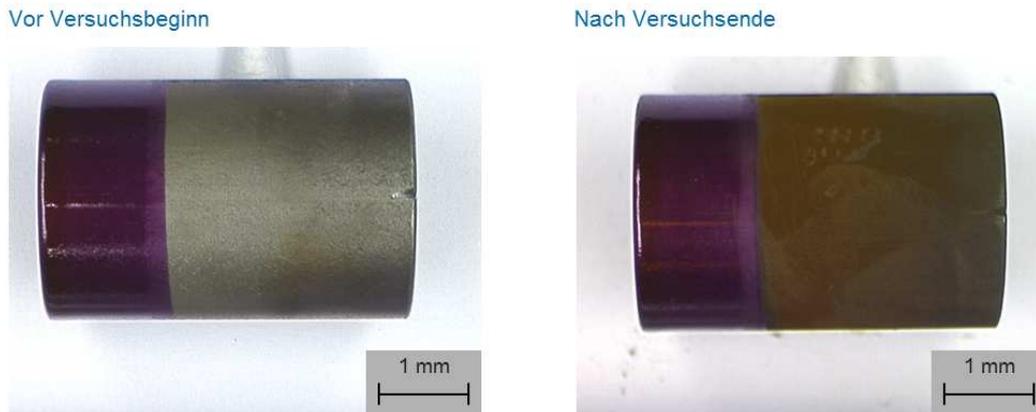


Abbildung 42: Teillackierter Rohrabchnitt aus 15Mo3 vor Versuchsbeginn (links) und nach Versuchsende (rechts)

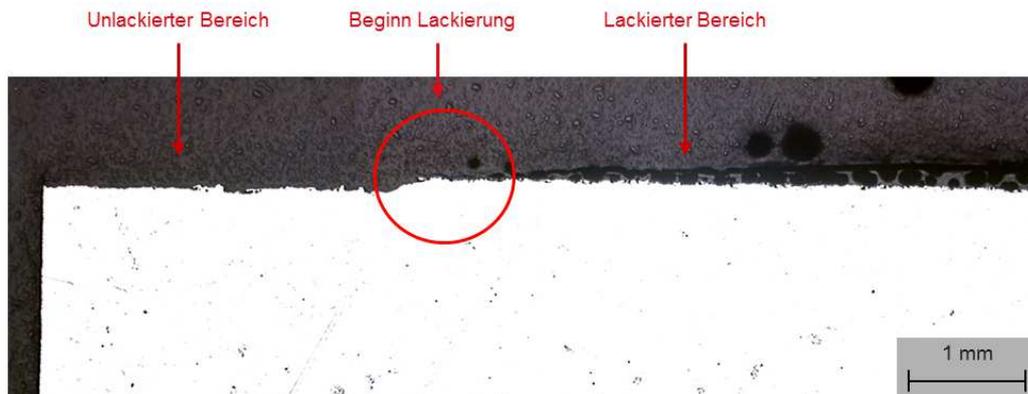


Abbildung 43: Querschliff des teillackierten Rohrabchnittes aus 15Mo3



Abbildung 44: Teillackierte Kugeln aus 15Mo3 und Zylinder aus Alloy 625 vor Versuchsbeginn

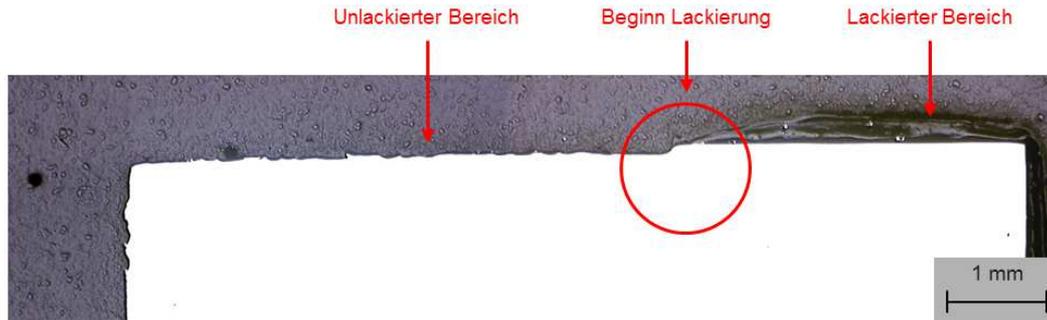
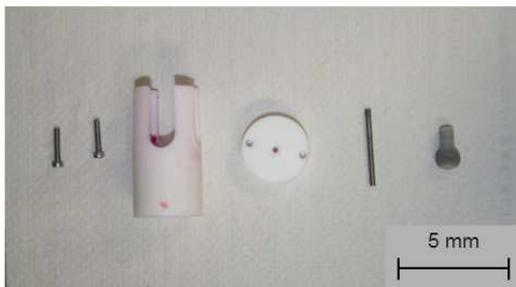
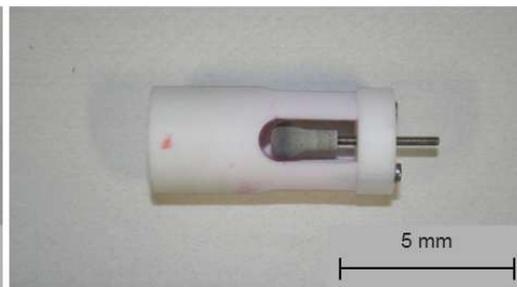


Abbildung 45: Querschliff des teillackierten Zylinders aus Alloy 625

Einzelteile Halter A



Präparierter Halter A



Bohrständer mit Halter B



Aufbringen der Lackierung



Abbildung 46: Versuchsanordnung zur Lackierung von kugelförmigen Nasskorrosionsproben

Nachdem eine einfache und reproduzierbare Methode zur Lackierung von Kugeln zur Verfügung stand, wurde geprüft, ob die Lackierung mit der Prüflösung ( $0,5 \text{ mol/l H}_2\text{SO}_4$ ) in elektrochemischer Wechselwirkung steht. Entsprechende Untersuchungen erfolgten an chemisch gereinigten Kugeln aus  $15\text{Mo}_3$  und wurden mit Versuchen zur Abschätzung des Einflusses der Glühung auf die elektrochemischen Kennwerte verbunden. Die Ergebnisse der Versuchsreihen sind im nachfolgenden Unterkapitel 5.2.5 dargestellt.

Sofern der Abdecklack nicht mit der Prüflösung in Wechselwirkung stand, galt es zu prüfen, ob durch die Zeitspanne zwischen der chemischen Reinigung und dem Einbringen der teillackierten Kugeln in den Prüfstand zu einer Verfälschung der elektrochemischen Kennwerte durch die sich auf der Oberfläche bildende Oxidschicht kommt. Auch galt es zu untersuchen,

ob die Lackierung den Probenhals beschichteter Kugeln erfolgreich isoliert und kein Anzeichen einer beschleunigten Korrosion im Übergang lackiert / unlackiert auftritt.

### 5.2.5 Abschätzung des Einflusses von Lackierung und Glühung

Zur Abschätzung des Einflusses der Lackierung und Glühung auf die elektrochemischen Kenngrößen von Vollmaterialien wurden geglühte und ungeglühte Kugeln aus 15Mo3 vergleichend untersucht (Abb. 47). Zwei Versuchsserien wurden zur Abschätzung und Spezifizierung der elektrochemischen Kenngrößen nach Prüfmethode II und III durchgeführt (Tab. 29). Die gemittelten Ergebnisse der nach Prüfmethode II durchgeführten Untersuchungsreihe sind in den Abbildungen 48, 49 sowie Tabelle 30 dargestellt. Die Graphen der Einzelmessungen sind im Vergleich zum Mittelwert in Anhang (Datenverzeichnis D.14) abgebildet.

Um eine mögliche Schädigung der Lackierung durch die nach [ASTM G1-90, C 3.5] durchgeführte Oberflächenvorbehandlung auszuschließen, erfolgte die chemische Reinigung der Proben vor dem Aufbringen der Lackierung.

Das Maskiermedium selbst wurde über eine Zeitspanne von 2 Tagen auf die gebeizte Kugel aufgetragen. Innerhalb dieser Zeit konnte sich die Oxidschicht auf der unversiegelten Oberfläche neu ausbilden. Ob und wie stark die Deckschicht die elektrochemischen Kennwerte beeinflusst, galt es durch Vergleich der Kenngrößen lackierter und unlackierter Kugeln zu validieren. Die Validierung erfolgte aber unter der Prämisse, dass keine elektrochemischen Wechselwirkungen zwischen Prüflösung und Lackierung am Beispiel der geglühten und ungeglühten Kugeln aus 15Mo3 bestanden.

Teillackierte Kugel vor Versuchsbeginn,  
Messmethode 1



Teillackierte Kugel nach Versuchsende,  
Messmethode 1



Teillackierte Kugel vor Versuchsbeginn,  
Messmethode 2



Teillackierte Kugel nach Versuchsende,  
Messmethode 2



Abbildung 47: Lackierte und unlackierte Kugeln vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende; Prüfmethode II

Tabelle 29: Parameter zur Ermittlung der Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Lackierung und Glühung

Prüfmethode	U-t [s]	U-i [mV]	Scan-Rate [mV/s]
Prüfmethode II	3.600	$U_R - 150 < U < U_R + 150$	0,166
Prüfmethode III	3.600	$U_R - 20 < U < U_R + 20$	0,166

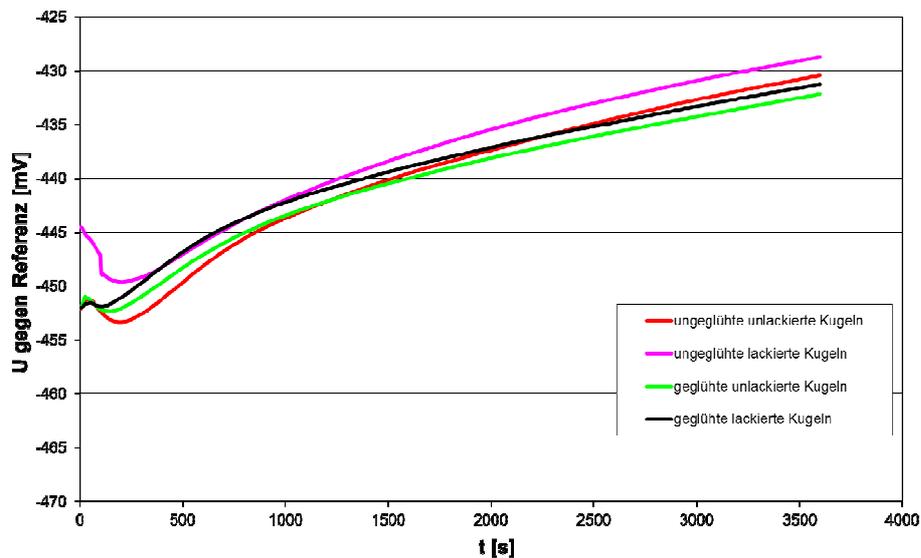


Abbildung 48: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Proben aus 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

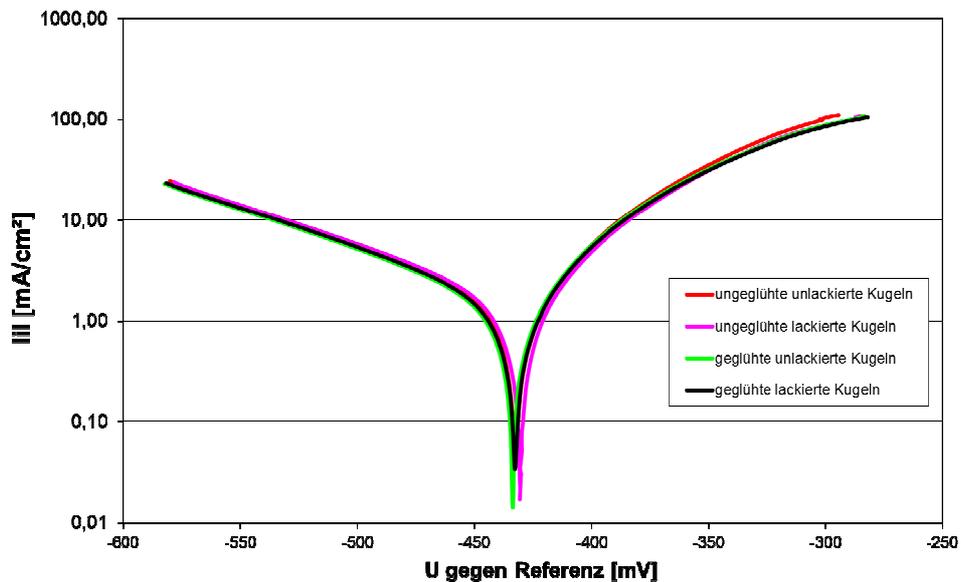


Abbildung 49: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für Proben aus 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

Tabelle 30: Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, Prüfmethode II

Glühung	Lackierung	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{korr}}$ [mV]	$U_{\text{R}}$ [mV]	CR [mm/a]
Ungeglüht	Lacomit G371	1,7	-430	-429	41
Ungeglüht	---	1,7	-433	-430	39
Geglüht	Lacomit G371	1,7	-433	-431	40
Geglüht	---	1,6	-434	-432	38

Glühung	Lackierung	$\sigma_{i_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{R}}}$ [%]	$\sigma_{\text{CR}}$ [%]
Ungeglüht	Lacomit G371	10	0	0	10
Ungeglüht	---	12	1	1	12
Geglüht	Lacomit G371	11	<1	<1	11
Geglüht	---	2	1	1	2

Aus den Abbildungen 48 und 49 sowie den in Tabelle 30 dargestellten elektrochemischen Kenngrößen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ Die elektrochemischen Kenngrößen unlackierter und lackierter Kugeln waren vergleichbar. Eine signifikante Beeinflussung der Kennwerte ( $i_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{R}}$ , CR) durch das Aufbringen der Lackierung konnte ausgeschlossen werden.
- ▶ Die Korrosionsstromdichte ungeglühter und geglühter unlackierter Kugeln unterschied sich nicht signifikant. Die Schwankungsbreite der Korrosionsstromdichte ungeglühter und geglühter unlackierter Kugeln unterschied sich hingegen deutlich. Die Standardabweichung sank durch das normalisierende Glühen des Gefüges.

Zur Untermauerung der Schlussfolgerungen erfolgte eine Polarisationsmessung nach Prüfmethode III. Die gemittelten Ergebnisse sind in Tabelle 31 dargestellt. Der zur Ermittlung der jeweiligen Kenngrößen genutzte Mittelwertgraph ist im Vergleich zu den entsprechenden Einzelkurven im Datenverzeichnis D.15 gezeigt.

Durch Vergleich der in Tabelle 30 und 31 dargestellten Kennwerte zeigt sich beispielsweise, dass die Glühung der Proben eine geringe Auswirkung auf die Standardabweichung der Korrosionsstromdichte und der Korrosionsrate aufwies. So nahm die Schwankungsbreite der Kennwerte im Vergleich zum Gussgefüge durch die Ausbildung eines homogeneren Gefüges mit weniger Eigenspannungen ab.

Der Einfluss der Lackierung auf die elektrochemischen Kennwerte geglühter und ungeglühter Proben konnte durch Vergleich der in Tabelle 30 und 31 dargestellten Korrosionskenngrößen ausgeschlossen werden. Eine starker Anstieg der Korrosionsrate oder eine verstärkte Schwankungsbreite der elektrochemischen Kenngrößen lackierter Proben gegenüber unlackierten konnte nicht festgestellt werden.

Tabelle 31: Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, Prüfmethode III

Glühung	Lackierung	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{korr}}$ [mV]	$U_{\text{R}}$ [mV]	CR [mm/a]
Ungeglüht	Lacomit G371	1,8	-428	-428	42
Ungeglüht	---	1,9	-430	-430	44
Geglüht	Lacomit G371	1,9	-432	-432	43
Geglüht	---	1,8	-435	-435	42

Glühung	Lackierung	$\sigma_{i_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{R}}}$ [%]	$\sigma_{\text{CR}}$ [%]
Ungeglüht	Lacomit G371	8	<1	<1	8
Ungeglüht	---	5	1	1	5
Geglüht	Lacomit G371	2	<1	<1	2
Geglüht	---	2	1	1	2

Nachdem ein Einfluss der Lackierung auf die elektrochemischen Kennwerte geglühter und ungeglühter Proben Kugeln aus 15Mo3 ausgeschlossen werden konnte, galt es im nächsten Schritt zu validieren, ob durch die zweitägige Wartezeit zwischen der chemischen Reinigung und dem Einsetzen der teillackierten Proben in die Prüfzelle eine Verfälschung der werkstoffspezifischen Kenngrößen eintrat. War keine Verfälschung der Messwerte durch die sich bildende Oxidschicht gegeben, konnte die Wertung der Einflussparameter Geometrie, Glühung und Vorbehandlung vorgenommen werden.

### 5.2.6 Vergleich des Einfluss von Geometrie, Glühung und Vorbehandlung auf die elektrochemischen Kenngrößen von 15Mo3

Zur Abschätzung des Einflusses von Geometrie, Glühung und Vorbehandlung sowie der sich über die Zeitspanne der Lackierung bildenden Oxidschicht auf der Probenoberfläche wurden die in Abhängigkeit der Einflussgrößen nach Prüfmethode III ermittelten Korrosionsraten von 15Mo3 in Tabelle 32 gegenübergestellt. Die Zeilen 1 bis 4 stammen aus den Polarisationsmessungen an Kugeln und Quadern, welche direkt nach der Reinigung in den Prüfstand eingebracht wurden (Kap. 5.2.1). Die Zeilen 5 und 6 stammen aus den Polarisationsmessungen von lackierten und unlackierten, geglühten und ungeglühten Kugeln, welche 2 Tage nach der chemischen Reinigung in den Prüfstand eingebracht worden sind (Kap. 5.2.5).

Tabelle 32: Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Geometrie, Glühung, Vorbehandlung und Zeitdauer zwischen Probenvorbehandlung und Probeneinsatz; Prüfmethode III

	Geometrie	Glühung	Vorbehandlung	Zeitdauer [h]	CR [mm/a]	$\sigma_{CR}$ [%]
1	Quader	Ungeglüht	Mechanisch Gereinigt	0	53	21
2	Quader	Ungeglüht	Chemisch Gereinigt	0	68	23
3	Kugel	Ungeglüht	Mechanisch Gereinigt	0	32	14
4	Kugel	Ungeglüht	Chemisch Gereinigt	0	47	11
5	Kugel	Ungeglüht	Chemisch Gereinigt	48	44	5
6	Kugel	Geglüht	Chemisch Gereinigt	48	42	2

Durch den Vergleich der Korrosionsrate ungeglühter Kugeln, welche direkt beziehungsweise 2 Tage nach der chemischen Reinigung in den Prüfstand eingebracht worden sind, wird deutlich, dass durch die Bildung der Oxidschicht die Korrosionsbeständigkeit nicht signifikant beeinflusst wurde. Eher scheint ein positiver Effekt aufzutreten zu sein, da die Schwankungsbreite der Korrosionsbeständigkeit abnahm. Dies war möglicherweise eine Folge des Ausgleichens kleiner Variationen im Beizprozess, welche beispielsweise durch eine Änderung der Raumtemperatur oder der Beizdauer hervorgerufen werden konnten.

Die Ausbildung der Oxidschicht über die Zeitdauer des Lackierprozesses wies am Beispiel von 15Mo3 keinen signifikanten Einfluss auf die ermittelten elektrochemischen Kenngrößen auf. Somit konnte auf Grundlage der in Tabelle 31 dargestellten Kennwerte eine Wertung der Einflussparameter Geometrie, Vorbehandlung und Glühung erfolgen. Der Vergleich der Kennwerte zeigte, dass das Probendesigns (Kugel / Quader) einen größeren Einfluss als die Probenvorbehandlung (Beizen / Schleifen) und die Glühung (walzhart / gegläht) aufwies. Daher wurden die weiteren Nasskorrosionsuntersuchungen an geglähten, chemisch gereinigten Vollmaterialien (Alloy 625, 15Mo3) durchgeführt und geglähte Kugeln aus 15Mo3 zur Beschichtung mit Diamalloy 1005 genutzt.

### 5.2.7 Isolierung des Probenhalses beschichteter Kugeln

In Anlehnung an vorangegangenen Experimente (Kap. 5.2.3) wurden zur Validierung, ob der Probenhals teillackierter Kugeln erfolgreich gegen die Lösung isoliert werden konnte, 2-lagig beschichtete Kugeln (Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid) nach Prüfmethode II untersucht. Nach Beendigung der Versuche konnte eine Blasenbildung des Lacomit G371 festgestellt werden (Abb. 50). Die Blasenbildung entstand vermutlich durch eine Akkumulation des unterhalb des Standardwasserstoffpotentials entstehenden Wasserstoffs. Das Gas wurde entlang der korrodierenden Fläche des Diamalloy 1005 gebildet, konnte durch die keramische Deckschicht aufwärts diffundieren und sammelte sich am Probenhals unterhalb der Lackierung an. In der Folge des steigenden Gasdruckes löste sich das Abdeckmittel von der keramischen Deckschicht und eine Blase entstand.



Abbildung 50: Teillackierte 2-lagig beschichtete Kugel von Versuchsbeginn und nach Versuchsende

Die Bildung von Blasen deutete auf eine mangelnde Abdichtung der Keramik hin. Nach Entfernung des Abdecklackes mittels Ethanol wurde in Übereinstimmung mit Kapitel 5.2.3. Versuche zum Nachweis von Eisen (III)-Oxid am Kugelhals durchgeführt. Analog zu Kapitel 5.2.3 bildete sich eine tiefblaue Verfärbungen oberhalb und unterhalb des Beginns der Lackierung. Zur besseren Vergleichbarkeit sind in Abbildung 51 die sich einstellenden Verfärbungen gegenübergestellt.



Abbildung 51: 2-lagig beschichtete Kugel nach Prüfung auf „Berliner Blau“;  
links: Verfärbung an unlackierten Kugeln,  
rechts: Verfärbung an teillackierten Kugeln

In Abbildung 51 wird deutlich, dass an teillackierten Kugeln die Blaufärbung im Bereich 1 und 2 geringer ausfiel, als an unlackierten Kugeln. Aufgrund der damit einhergehenden verbesserten Isolierwirkung wurde der Kugelhals 1-lagig beschichtete Kugeln maskiert und die Probe anschließend nasschemisch untersucht (Prüfmethode II). Nach Beendigung der Experimente wurden Querschliffe von Nullproben und korrodierten Proben angefertigt und vergleichend betrachtet. Dabei konnte festgestellt werden, dass die korrodierten Kugeln eine gleichmäßige Korrosion der oberflächennahen Beschichtung im unlackierten Bereich zeigten, welche durch eine Abnahme der Oberflächenrauigkeit begleitet wurde. Eine signifikante Korrosion der Beschichtung unterhalb der Lackierung konnte nicht ermittelt werden. Die Korrosion wäre beispielsweise durch eine Blasenbildung der Lackierung aufgrund der Bildung und An-

sammlung von Wasserstoff erkennbar gewesen. Des Weiteren zeigten die Schlitze das Fehlen einer beschleunigten Korrosion im Übergangsbereich des Abdecklackes (Abb. 52, 53, 54).

Aufgrund der Isolierung des 1-lagig beschichteten Kugelhalses gegen die wässrige Lösung durch das Aufbringen von Lacomit G371 sowie dem Fehlen der beschleunigten Korrosion im Übergangsbereich des Maskiermediums, konnten die elektrochemischen Kennwerte 1-lagig beschichteter Kugeln untereinander sowie in Korrelation mit Alloy 525 und 15Mo3 verglichen werden.

Vor Versuchsbeginn



Nach Versuchsende



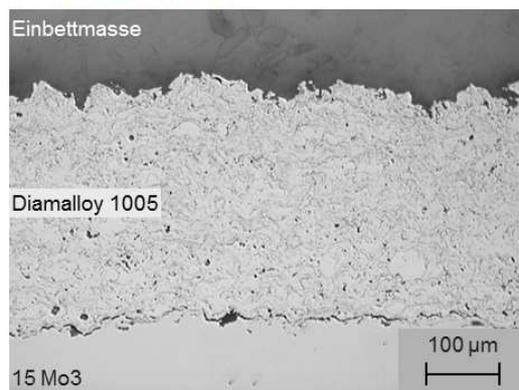
Abbildung 52: 1-lagig beschichtete teillackierte Kugel vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende, Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II

Nach Versuchsende, Ausschnitt

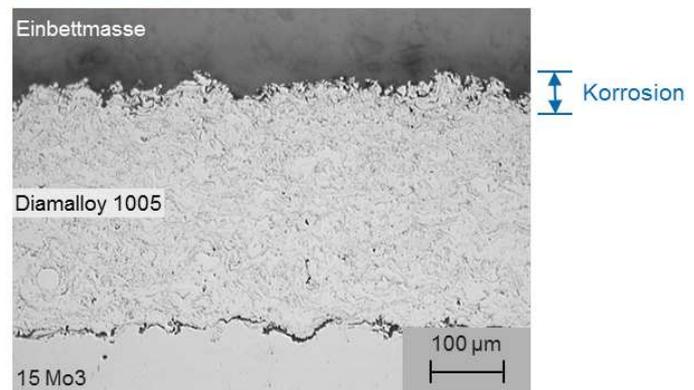


Abbildung 53: Querschliff einer beschichteten teillackierten Kugel nach Versuchsende, Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II

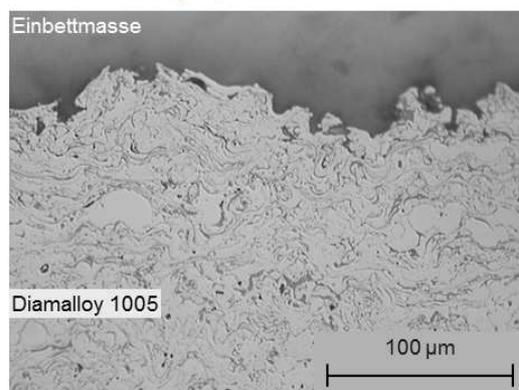
Vor Versuchsbeginn



Nach Versuchsende



Vor Versuchsbeginn, Ausschnitt



Nach Versuchsende, Ausschnitt

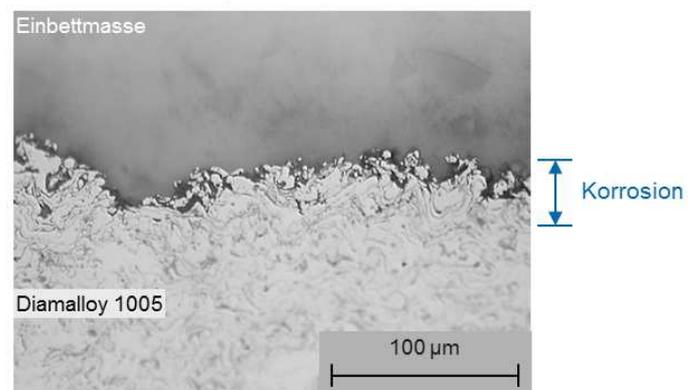


Abbildung 54: Korrosion der Beschichtung im wässrigen Medium, Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II

### 5.2.8 Zwischenfazit

Zur Vergleichbarkeit der Ergebnisse der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen sollten die Versuche im wässrigen Medium an unbeschichteten und beschichteten räumlichen Bauteilen durchgeführt werden. Als zu beschichtendes Substrat waren Kugeln oder Quader angedacht (Abb. 21). Um zu entscheiden, welche Geometrie genutzt werden sollte, wurden nach Prüfmethode I, II und III Versuche am späteren Substratwerkstoff 15Mo3 durchgeführt und ein Probenhalter für Kugelgeometrien gefertigt. Nach Auswertung der Experimente wurde der Quader als Substratgeometrie ausgeschlossen. Grundlage für die Entscheidung war die starke Beeinflussung der elektrochemischen Kennwerte quaderförmiger Proben durch eine beschleunigte Korrosion an Ecken und Kanten.

Neben den Experimenten zur Abschätzung des Einflusses der Geometrie wurden nach Prüfmethode II und III Untersuchungen zur Ermittlung des Einflusses des Gefüges (walzhart / gegläht) und der Vorbehandlung (Beizen / Schleifen) auf die elektrochemischen Kenngrößen von 15Mo3 durchgeführt. Die Untersuchungen erfolgten mit dem Ziel das Gefüge und die Vorbehandlung der zu untersuchenden Nasskorrosionsproben zu definieren. Nach Auswertung der Experimente konnte festgestellt werden, dass die Schwankungsbreiten elektrochemischer Kenngrößen an chemisch gereinigten Kugeln geringer als an mechanisch gereinigten sowie an geglähten Kugeln geringer als an ungeglähten waren. Daher wurden die weiteren Nasskorrosionsuntersuchungen an geglähten, chemisch gereinigten Vollmaterialien

(Alloy 625, 15Mo3) durchgeführt und gegläute Kugeln aus 15Mo3 zur Beschichtung mit Diamalloy 1005 genutzt.

Durch eine Korrelation der Untersuchungen zum Einfluss von Gefüge und Vorbehandlung auf die elektrochemischen Kenngrößen von 15Mo3 mit den Experimenten zum Einfluss der Probengeometrie konnte festgestellt werden, dass die Form (Kugel / Quader) einen größeren Einfluss auf die Kennwerte als die Vorbehandlung (Beizen / Schleifen) und das Gefüge (walzhart / gegläut) aufwies.

Nachdem Form, Gefüge und Vorbehandlung der Vollmaterialien festgelegt worden waren und der Probenhalter für Kugelgeometrien erfolgreich an unbeschichteten Kugeln erprobt wurde, galt es zu validieren, ob der Halter auch für beschichtete Kugeln eingesetzt werden konnte. Aufgrund einer mangelnden Isolierung des Kugelschaftes war dies aber nicht möglich (Abb. 39). Eine Lösung zur Isolierung des Probenschaftes stellt die Aufbringung von Abdecklack dar. Das Maskiermittel wird am Probenhals aufgebracht und dringt in die Keramik ein. Durch das Verschließen der offenen Poren kann eine vergleichbare aktiv korrodierende Oberfläche über die zu untersuchenden Prüflinge geschaffen werden. In Absprache mit dem Korrosionsschutzinstitut in Dresden wurden unterschiedliche Abdecklacke ausgewählt und hinsichtlich der Verwendbarkeit (Einfachheit der Aufbringung, hervorragende Korrosionsschutzwirkung, keine messbaren Wechselwirkungen mit der Prüflösung) untersucht, aber nur Lacomit G371 konnte den Anforderungen standhalten (Kap. 5.2.4, Kap 5.2.5). Daher wurde dieses Maskiermittel auf den Hals beschichteter Kugeln (Diamalloy 1005 auf 15Mo3) aufgebracht und bezüglich der Isolierung des Kugelhalses gegen die wässrige Lösung sowie einer beschleunigten Korrosion im Übergangsbereich lackiert / unlackiert untersucht. Nach Beendigung der nach Prüfmethode II durchgeführten Versuche konnte eine Isolierung des Kugelschaftes gegen die wässrige Lösung sowie das Fehlen einer beschleunigten Korrosion im Übergangsbereich der Funktionsschicht (Abb. 52, 53, 54) festgestellt werden. Aufgrund der Ergebnisse konnte ein Vergleich der elektrochemischen Kennwerte von beschichteten Kugeln untereinander sowie in Korrelation zu Alloy 625 und 15Mo3 erfolgen. Die Ermittlung und der Vergleich der elektrochemischen Kenngrößen sind im nachfolgenden Kapitel 5.3 beschrieben.

## 5.3 Nasskorrosionsprüfung

### 5.3.1 Vollmaterialien

Die Ermittlung der elektrochemischen Parameter von Alloy 625 und 15Mo3 erfolgte nach Prüfmethode I und II an geglähten, chemisch gereinigten, teillackierten Kugeln (Tab. 33).

Tabelle 33: Werkstoffspezifische Abwandlung der Prüfmethode II

Werkstoff	U-t [s]	U-i [mV]	Scan-Rate [mV/s]
Alloy 625	3.600	$U_{\text{Ref}} - 400 < U < 1.100$	0,166
15 Mo3	3.600	$U_{\text{R}} - 150 < U < U_{\text{R}} + 150$	0,166

Für eine Vergleichbarkeit der nach Prüfmethode II aufzunehmenden elektrochemischen Kurven von Alloy 625 und 15Mo3 musste der Messbereich  $U_R - 150 \text{ mV} < U < 1.100 \text{ mV}$  werkstoffspezifisch angepasst werden. So erfolgte die Aufnahme der U-i-Kurve an 15Mo3 von „ $U_R - 150 \text{ mV} < U < U_R + 150 \text{ mV}$ “ (Tab. 33). Oberhalb „ $U_R + 150 \text{ mV}$ “ erreichte der Stromfluss die Messgrenze des Potentiostaten.

Alloy 625 ist im Gegensatz zu 15Mo3 selbstpassivierend. Die oxidische Deckschicht bildet sich schlagartig nach dem Beizen der Kugeln aus. In der Folge würde bei Einsetzen der teillackierten Kugeln in den Versuchsstand und anschließender Aufnahme einer U-t-Kurve nicht das Ruhepotential  $U_R$  sondern ein sich einstellendes Potential im Passivbereich des Werkstoffes gemessen werden. Das im Passivbereich liegende Potential kann aber nicht als Ausgangspunkt für eine U-i Messung genutzt werden, um  $U_{\text{korr}}$ ,  $U_{\text{pas}}$ ,  $U_{\text{akt}}$ ,  $U_d$ ,  $i_{\text{korr}}$ ,  $i_{\text{pas}}$  und  $i_{\text{passiv}}$  zu bestimmen. Um eine Vergleichbarkeit der Kennwerte von Alloy 625 und 15Mo3 zu gewährleisten muss die U-i-Messung von Alloy 625 bei einem Startpotential gegen Referenz ( $U_{\text{Ref}}$ ) beginnen, bei welcher der Werkstoff nichtpassiviert vorliegt. Auch sollte das Ausgangspotential 100 bis 200 mV vom sich einstellenden Korrosionspotential  $U_{\text{korr}}$  entfernt sein. Auf Basis der Untersuchungen von [Zhang et al. 2003] und [Ahmed et al. 2007] wurden zur Definierung des Startpotentials der U-i-Messungen wurden zwei Versuche nach [ASTM G5-94] durchgeführt (Tab. 34). Die Versuche erlaubten in Korrelation zu den Literaturdaten eine Definierung des Startpotentials mit „ $U_{\text{Ref}} - 400 \text{ mV}$ “. Die Ergebnisse der zwei in Anlehnung an die Prüfmethode II durchgeführten Experimente sind im Anhang (Datenverzeichnis D.16) dargestellt. Die Prüfbedingungen selbst sind in Tabelle 34 gezeigt.

Tabelle 34: Versuche zur werkstoffspezifischen Anpassung der Prüfmethode II an Alloy 625

Werkstoff	U-t [s]	U-i [mV]	Scan-Rate [mV/s]
Alloy 625	3.600	$U_{\text{Ref}} - 450 < U < 1.250$	0,166

Die nach Prüfmethode I und II aufgenommenen U-t und U-i-Kurven für Alloy 625 und 15Mo3 sind im Datenverzeichnis D.17 aufgeführt. Die aus den Einzelmessungen berechneten Mittelwertgraphen sind in den Abbildungen 55, 56 und 57 dargestellt. Die aus den Graphen ermittelten Kenngrößen sind in Abbildung 57 am Beispiel von Alloy 625 markiert sowie in Tabelle 35 und 36 gegenübergestellt. Es gilt zu beachten, dass die in Tabelle 35 und 36 werkstoffspezifisch berechnete Korrosionsrate nach Gleichung 6 bestimmt wurde.

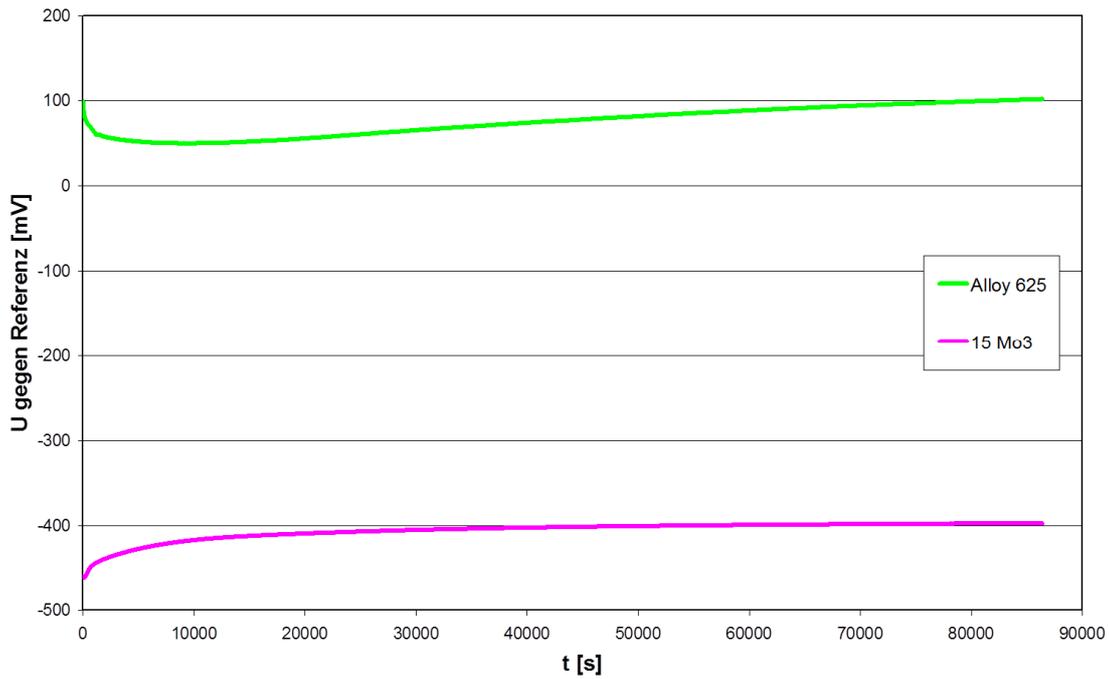


Abbildung 55: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625 und 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I

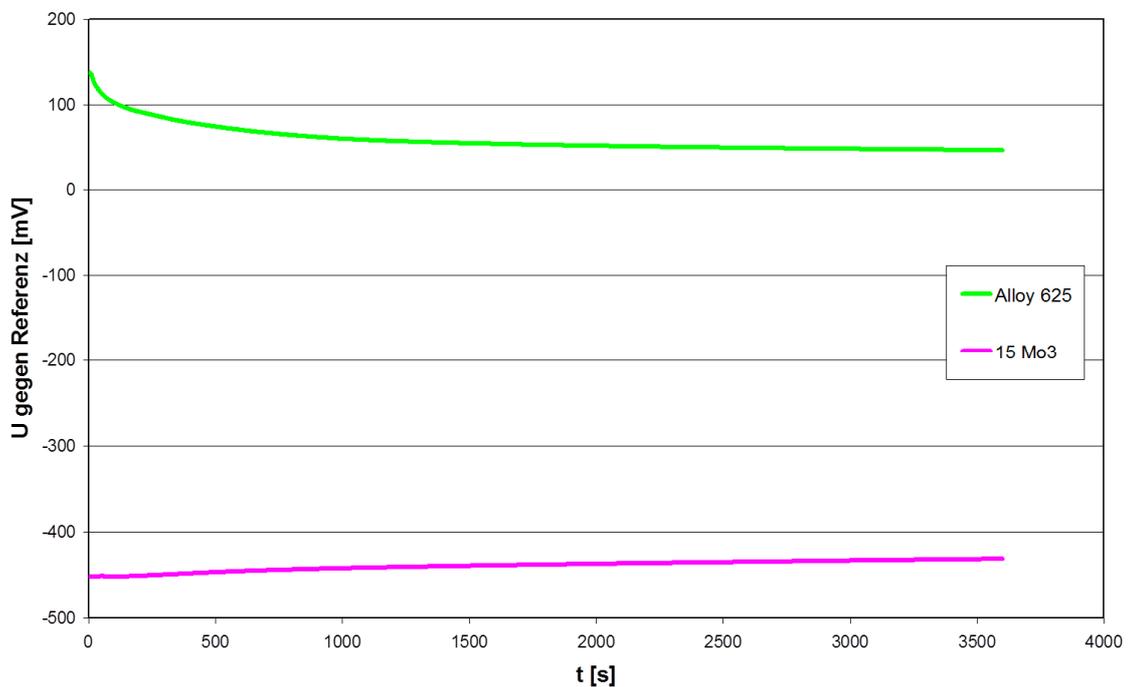


Abbildung 56: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625 und 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

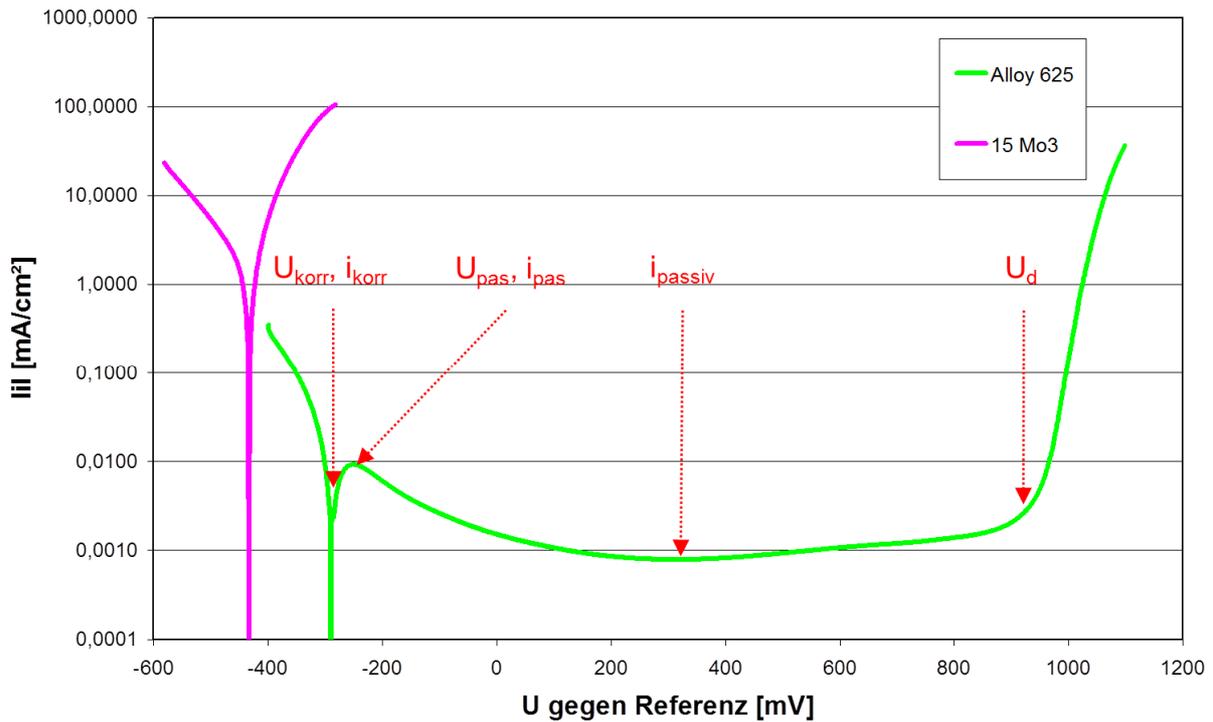


Abbildung 57: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für Alloy 625 und 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

Tabelle 35: Kennwerte von Alloy 625 und 15 Mo3, Prüfmethode I

Probe	U <sub>R</sub> (24 h) [mV]	σ <sub>UR</sub> (24 h) [%]
Alloy 625	102	16
15Mo3	-398	1

Tabelle 36: Kennwerte von Alloy 625 und 15 Mo3, Prüfmethode II

Probe	i <sub>korr</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	i <sub>pas</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	i <sub>passiv</sub> [mA/cm <sup>2</sup> ]	U <sub>korr</sub> [mV]	U <sub>R</sub> (1 h) [mV]	U <sub>pas</sub> [mV]	U <sub>d</sub> [mV]	CR [mm/a]
Alloy 625	0,045	0,009	0,001	-288	46	-251	946	0,4
15Mo3	1,7	---	---	-433	-431	---	---	40

Probe	σ <sub>ikorr</sub> [%]	σ <sub>ipas</sub> [%]	σ <sub>ipassiv</sub> [%]	σ <sub>Ukorr</sub> [%]	σ <sub>UR</sub> (1 h) [%]	σ <sub>Upas</sub> [%]	σ <sub>Ud</sub> [%]	σ <sub>CR</sub> [%]
Alloy 625	17	10	1	2	59	2	<1	18
15Mo3	11	---	---	<1	<1	---	---	11

Aus den Abbildungen 55, 56 und 57 sowie den in Tabelle 35 und 36 dargestellten elektrochemischen Kenngrößen können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ Alloy 625 lag bei der Messung des Ruhepotentials über 3.600 s (1 h) beziehungsweise 86.400 s (24 h) passiviert vor (Abb. 55, 56). Die Schwankungsbreite des Ruhepotentials, welche durch Inhomogenitäten in der Deckschicht hervorgerufen werden kann, war hoch.
- ▶ 15Mo3 passivierte nicht und korrodierte unter Wasserstoffbildung (Abb. 55, 56).
- ▶ Die nach 1 und 24 h bestimmten Ruhepotentiale von Alloy 625 und 15Mo3 variierten voneinander (Tab. 35, 36). Dies war auf die Ausbildung des Gleichgewichtes zwischen der Lösung, sich entwickelnder Deckschicht und dem Substrat zurückzuführen. In der Folge lief das jeweilige Ruhepotential mit zunehmender Versuchsdauer gegen einen Grenzwert (Abb. 55).
- ▶ Bei Aufnahme der U-i-Kurve passivierte Alloy 625 bei circa -250 mV gegen Referenz. Die Passivierung wurde bei circa 950 mV gegen Referenz durchbrochen (Abb. 57).
- ▶ Die Korrosionsstromdichte von Alloy 625 war um ein Vielfaches geringer, als die von 15Mo3. Entsprechend war die nach Gleichung 6 ermittelte Korrosionsrate von 15 Mo3 um ein Vielfaches höher (Tab. 35).
- ▶ Die für Alloy 625 bestimmte Korrosionsrate basierte auf einer aktiven Korrosion des Werkstoffes um das Korrosionspotential ( $U_{\text{kor}}; U\text{-i-Kurve}$ ). Da Alloy 625 bei Einsetzen in die Prüflösung aber passiviert vorlag, konnte die Korrosionsstromdichte den Materialabtrag nur unzureichend beschreiben.  
Zur Spezifizierung der Beständigkeit wurde in Gleichung 6 die Stromdichte im Passivbereich  $i_{\text{passiv}}$  anstatt der Korrosionsstromdichte  $i_{\text{kor}}$  eingesetzt. Die mittels  $i_{\text{passiv}}$  bestimmte Abtragsrate beträgt 0,008 mm/a und ist um zwei Größenordnungen geringer, als der um das Korrosionspotential ermittelte Materialabtrag von 0,4 mm/a (Tab. 36, 37). Grund für die Ermittlung einer höheren Beständigkeit, war der verminderte Ladungsaustausch ( $i_{\text{kor}}, i_{\text{passiv}}$ ) zwischen der Prüflösung und der Probe im Passivbereich (Tab. 36).

Tabelle 37: Spezifizierung der Korrosionsrate von Alloy 625, Prüfmethode II

Probe	$i_{\text{passiv}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\sigma_{\text{ipassiv}}$ [%]	CR [mm/a]	$\sigma_{\text{CR}}$ [%]
Alloy 625	0,001	1	0,008	1

### 5.3.2 Thermisch gespritzte Funktionsschichten

Zur Ermittlung der elektrochemischen Kenngrößen 1-lagig beschichteter teillackierter Kugeln wurden zwei Versuchsserien beginnend mit fünf Experimenten nach Prüfmethode II durchgeführt (Tab. 38). Die Ergebnisse der Einzelmessungen sind im Vergleich zum Mittelwertgraphen im Anhang (Datenverzeichnis D.18) dargestellt.

Tabelle 38: Ermittlung der elektrochemischen Kenngrößen beschichteter Proben

	U-t-Messung [s]	U-i-Messung [mV]
Prüfmethode I	86.400	---
Prüfmethode II	3.600	$U_R - 150 < U < 1.100$

Nach Beendigung der ersten nach Prüfmethode II durchgeführten Experimente wurde versucht, ein Ranking der Korrosionsbeständigkeit auf Grundlage des spritzparameter-spezifischen Schichtdickenverlusts aufzubauen. Da der Schichtdickenverlust bei gegebener Versuchsdauer gegen Null tendierte, konnte kein Ranking der Spritzparameter erfolgen (Abb. 54). Nur der Vergleich der elektrochemischen Kennwerte 1-lagig beschichteter Kugeln bot die Möglichkeit, die spritzparameterspezifische Korrosionsbeständigkeit zu bestimmen.

Nachfolgend sind die gemittelten Ergebnisse der elektrochemischen Messungen nach Prüfmethode II dargestellt (Abb. 58, 59; Tab. 39). Bei der Berechnung der spritzparameter-spezifischen Korrosionsbeständigkeit galt es zu beachten, dass unabhängig davon, ob beispielsweise Kugel- oder Couponproben genutzt werden, eine unbestimmbare Fläche der Beschichtung korrodiert. In Übereinstimmung mit [Eminoglu et al. 1999], [Zhang et al. 2003] und [Ahmed et al. 2007] wurde daher die beschichtete und unlackierte Oberfläche des Substrates als Bezugsgröße zur Ermittlung der Stromdichte verwendet.

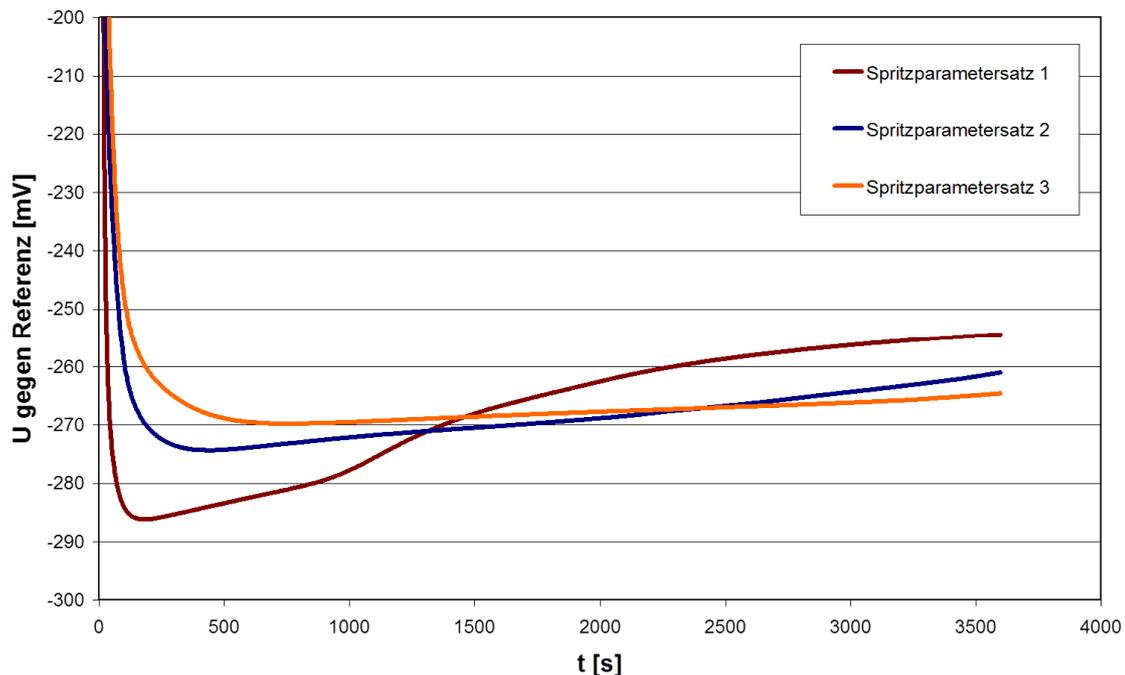


Abbildung 58: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für teillackierte beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II

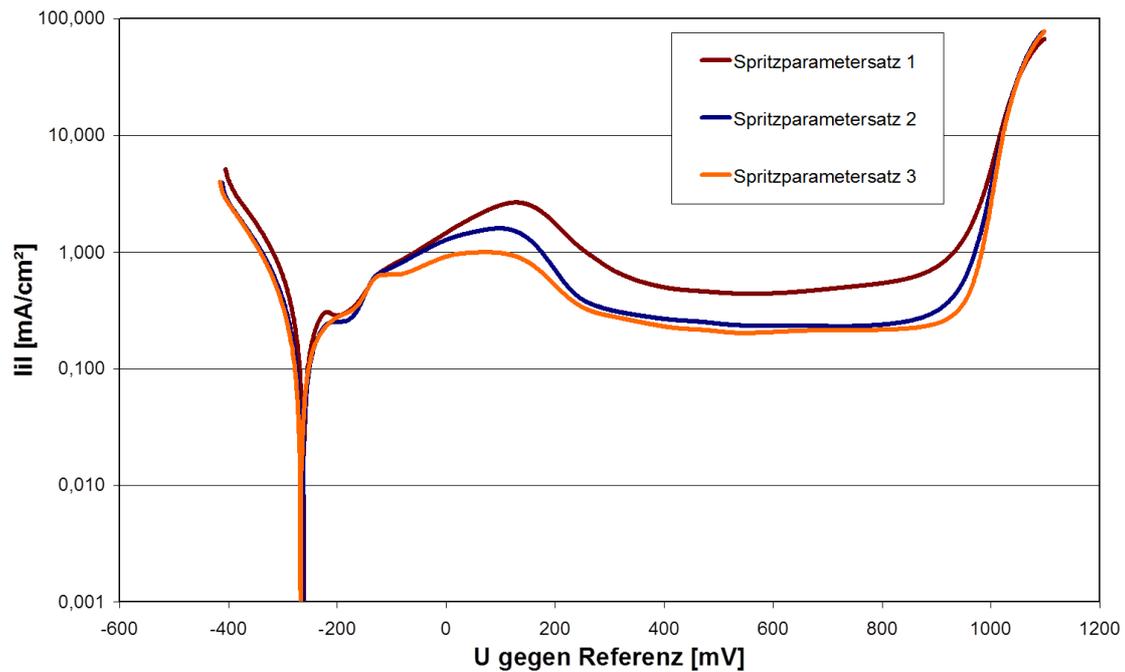


Abbildung 59: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für teillackierte beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II

Tabelle 39: Spritzparameterspezifische Kennwerte von Diamalloy 1005, Prüfmethode II

Spritzparametersatz	$i_{korr}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_{pas}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_{passiv}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{korr}$ [mV]	$U_R$ [mV]	$U_{pas}$ [mV]	$U_d$ [mV]	CR [mm/a]
1	1,4	2,7	0,44	-261	-254	127	947	14
2	0,9	1,6	0,23	-264	-261	96	948	9
3	0,7	1,0	0,20	-267	-265	70	960	7

Spritzparametersatz	$\sigma_{ikorr}$ [%]	$\sigma_{ipas}$ [%]	$\sigma_{ipassiv}$ [%]	$\sigma_{Ukorr}$ [%]	$\sigma_{UR}$ [%]	$\sigma_{Upas}$ [%]	$\sigma_{Ud}$ [%]	$\sigma_{CR}$ [%]
1	15	10	3	<1	<1	3	1	10
2	6	7	8	1	2	4	<1	6
3	10	10	9	1	1	13	<1	9

Aus den Abbildungen 58 und 59 sowie Tabelle 39 können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ Keine der drei Funktionsschichten war selbstpassivierend.
- ▶ Die Funktionsschichten korrodierten am Ruhepotential unter Wasserstoffbildung.
- ▶ Nach 1.500 s wies die nach Spritzparametersatz 1 aufgebrauchte Diamalloy 1005-Funktionsschicht ein positiveres Ruhepotential auf als die nach Spritzparametersatz 2 und 3 hergestellten Beschichtungen (Abb. 58). Scheinbar war diese Funktionsschicht unter thermodynamischer Betrachtungsweise beständiger.
- ▶ Die Korrosions-, die Passivierungs- und die Passivstromdichte der mit Spritzparametersatz 3 aufgebrauchten Diamalloy 1005-Funktionsschicht war geringer als die entsprechenden Stromdichten der nach Spritzparametersatz 1 und 2 hergestellten Beschichtungen (Abb. 59).
- ▶ Das Passivierungspotential der nach Spritzparametersatz 3 aufgebrauchten Diamalloy 1005-Funktionsschicht war negativer als das Passivierungspotential der nach Spritzparametersatz 1 und 2 hergestellten Beschichtungen.  
Das Durchbruchpotential der nach Spritzparametersatz 3 aufgebrauchten Diamalloy 1005-Funktionsschicht war positiver als das Durchbruchpotential der nach Spritzparametersatz 1 und 2 hergestellten Beschichtungen.  
Somit erfolgte die Passivierung der nach Spritzparametersatz 3 aufgebrauchten Diamalloy 1005-Funktionsschicht über einen größeren Potentialbereich und bei geringeren Stromdichten, als die Passivierung der nach Spritzparametersatz 1 und 2 hergestellten Beschichtungen. Die nach Spritzparametersatz 3 aufgebrauchte Beschichtung war unter kinetischen Gesichtspunkten beständiger.
- ▶ Die um das Korrosionspotential ermittelte Korrosionsrate war bei der nach Spritzparametersatz 3 aufgebrauchten Diamalloy 1005-Funktionsschicht geringer als bei den Funktionsschichten, welche nach Spritzparametersatz 2 und 1 hergestellt wurden ( $3 < 2 < 1$ ).

Die nach Spritzparametersatz 1 aufgebrauchte Beschichtung wies die höchste thermodynamische Beständigkeit auf ( $1 > 2 > 3$ ). Demgegenüber war die nach Spritzparametersatz 3 aufgebrauchte Beschichtung unter kinetischen Gesichtspunkten (niedrigste Korrosionsrate) am beständigsten. Eine Erklärung für diesen scheinbaren Widerspruch kann ein Ungleichgewicht zwischen der Infiltration der Funktionsschicht mit wässriger Lösung sowie der Korrosion der Funktionsschicht unter Wasserstoffbildung sein. Zur Klärung dieser Vermutung wurde eine Langzeitruhepotentialmessung beschichteter Kugeln nach Prüfmethode I durchgeführt. Die ermittelten Kurven sind in Abbildung 60 dargestellt. Die nach Prüfmethode I und II bestimmten Ruhepotentiale sind in Tabelle 40 gegenübergestellt.

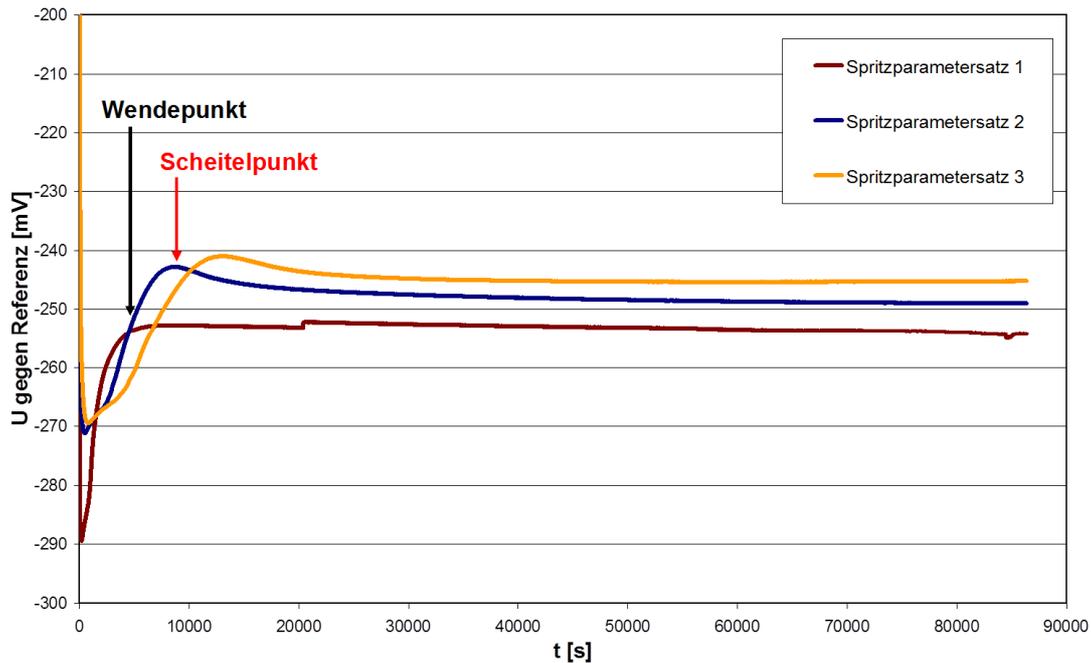


Abbildung 60: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode I; Markierung des Scheitel- und des Wendepunkts für Spritzparametersatz 2

Tabelle 40: Vergleich der spritzparameterspezifisch ermittelten Ruhepotentiale; Prüfmethode I und II

Spritzparametersatz	Prüfmethode 1		Prüfmethode 2	
	$U_R$ 24 h [mV]	$\sigma_{UR}$ 24h [%]	$U_R$ 1 h [mV]	$\sigma_{UR}$ 1 h [%]
1	-254	0	-255	0
2	-249	1	-261	2
3	-245	1	-266	1

Auf Grundlage der in Abbildung 60 dargestellten Potentialverläufe konnte das Ungleichgewicht zwischen der Infiltration der Funktionsschicht mit wässriger Lösung und der Korrosion der Funktionsschicht bestätigt werden. Die Zeitdauer bis der kurvenspezifische Wende- sowie der kurvenspezifische Scheitelpunkt durchschritten wurde, nimmt von Spritzparametersatz 1 über 2 auf 3 zu (Tab. 41). Ein Grund für die Ausbildung der spritzparameterspezifischen Kurvenverläufe war die von Spritzparametersatz 1 auf 3 sinkende offene Porosität. Je höher die Porosität ist, desto besser kann die Prüflösung in die Funktionsschicht eindringen und sich ein Gleichgewicht zwischen der Infiltration der Funktionsschicht mit wässriger Lösung und der Zersetzung der Funktionsschicht unter Bildung von Korrosionsprodukten ausbilden.

Tabelle 41: Zeitdauer bis zum Erreichen des spritzparameterspezifischen Wende- und Scheitelpunkts

Spritzparametersatz	$U_W$ [mV]	$t_W$ [s]	$U_S$ [mV]	$t_S$ [s]	$U_R$ 24 h [mV]
1	-272	1.200	-252	8.000	-254
2	-254	4.500	-243	9.000	-249
3	-254	6.400	-241	13.300	-245

$U_S$  Ruhepotential am Scheitelpunkt der Kurve [mV]

$U_W$  Ruhepotential am Wendepunkt der Kurve [mV]

$t_S$  Zeit bis zum Erreichen des Ruhepotentials am Scheitelpunkt [s]

$t_W$  Zeit bis zum Erreichen des Ruhepotentials am Wendepunkt [s]

Nach der Ausbildung des spritzparameterspezifischen Gleichgewichts zwischen der Beschichtung und der schwefelsauren Lösung war das Ruhepotential der nach Spritzparameter 3 aufgetragenen Funktionsschicht deutlich positiver als das Potential der nach Spritzparameter 2 und 1 aufgetragenen Beschichtungen. Dies kann durch Vergleich der nach Prüfmethode I und II ermittelten Ruhepotentiale gezeigt werden (Tab. 40). In der Folge konnte der scheinbare Widerspruch zwischen der Korrosionsbeständigkeit der Beschichtungen unter thermodynamischen und kinetischen Gesichtspunkten geklärt werden. Eine Wertung der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit konnte erfolgen, welche lautet Spritzparametersatz 3 > Spritzparametersatz 2 > Spritzparametersatz 1.

Die Gegenüberstellung der spritzparameterspezifischen Wertung mit den Ergebnissen der Voruntersuchungen zeigt, dass die Funktionsschicht mit der geringsten offenen Porosität, dem geringsten Oxidgehalt, der höchsten Oberflächenrauigkeit, einer Phasenzusammensetzung am nächsten der des Spritzpulvers die größte Korrosionsbeständigkeit aufwies. Dies lässt sich durch folgende Arbeitshypothese erklären:

Nach dem Einbringen der Probe in die schwefelsaure Lösung drang die Flüssigkeit in die Spritzschicht ein. In Abhängigkeit der Oberflächenrauigkeit und der offenen Porosität bildete sich eine spritzparameterspezifisch aktiv korrodierende Oberfläche aus. Mikrogalvanische Zellen zwischen der Matrix (FCC1) und elektrochemisch unedlen Bereichen beziehungsweise zwischen den elektrochemisch unedlen Bereichen selbst entstanden. Nach [Ahmed et al. 2007] handelte es sich bei den elektrochemisch unedlen Bereichen um chromverarmte Phasen. Ein Maß für den Gehalt an chromverarmten Bereichen war der Anteil der FCC2-Phase. Da der Anteil der FCC2-Phase von Spritzparametersatz 3 über 2 auf 1 (Tab. 19) zunahm, sank die Korrosionsbeständigkeit der Beschichtung von Spritzparametersatz 3 über 2 auf 1.

### 5.3.3 Vergleich der Kennwerte der Vollmaterialien und der Beschichtungen

Die nach Prüfmethode I und II ermittelten Kennwerte der Massivwerkstoffe Alloy 625 und 15Mo3 sowie die spritzparameterspezifischen Kennwerte der Diamalloy 1005-Funktionsschichten sind in den Abbildungen 61, 62 und 63 sowie Tabelle 42 und 43 gegenübergestellt.

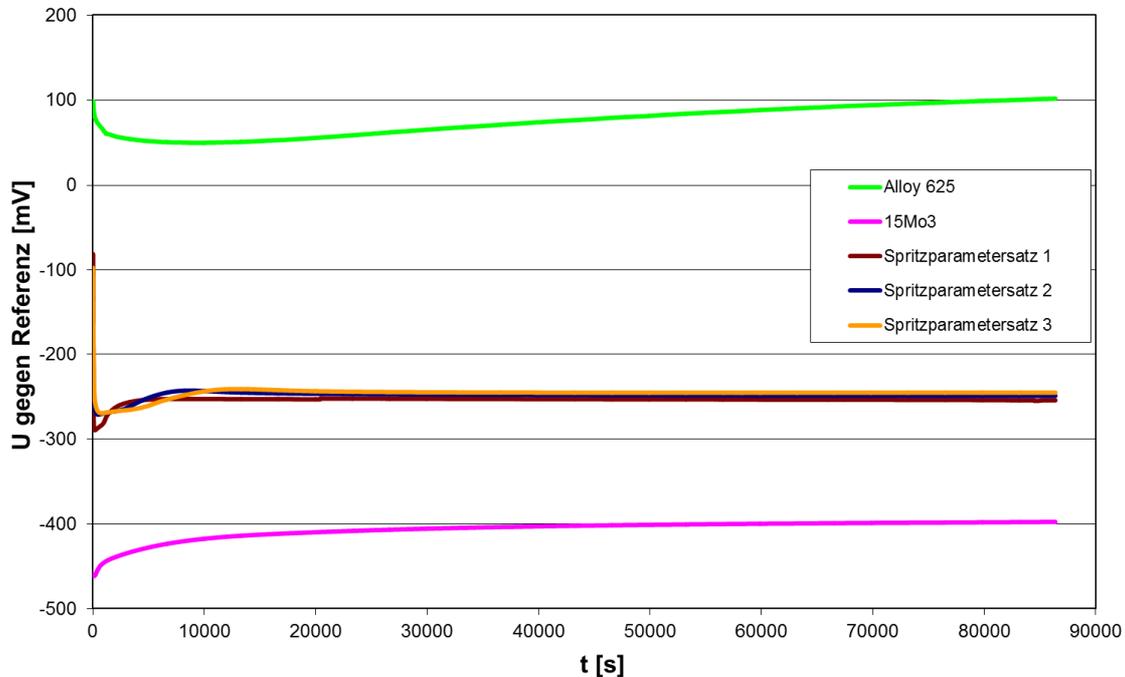


Abbildung 61: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode I

Tabelle 42: Ruhepotential von Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichteter Proben nach 24 h, Prüfmethode I

Werkstoff / Spritzparametersatz	U <sub>R</sub> 24 h [mV]	σ <sub>UR</sub> 24 h [%]
Alloy 625	102	16
15Mo3	-398	1
1	-254	0
2	-249	0
3	-245	0

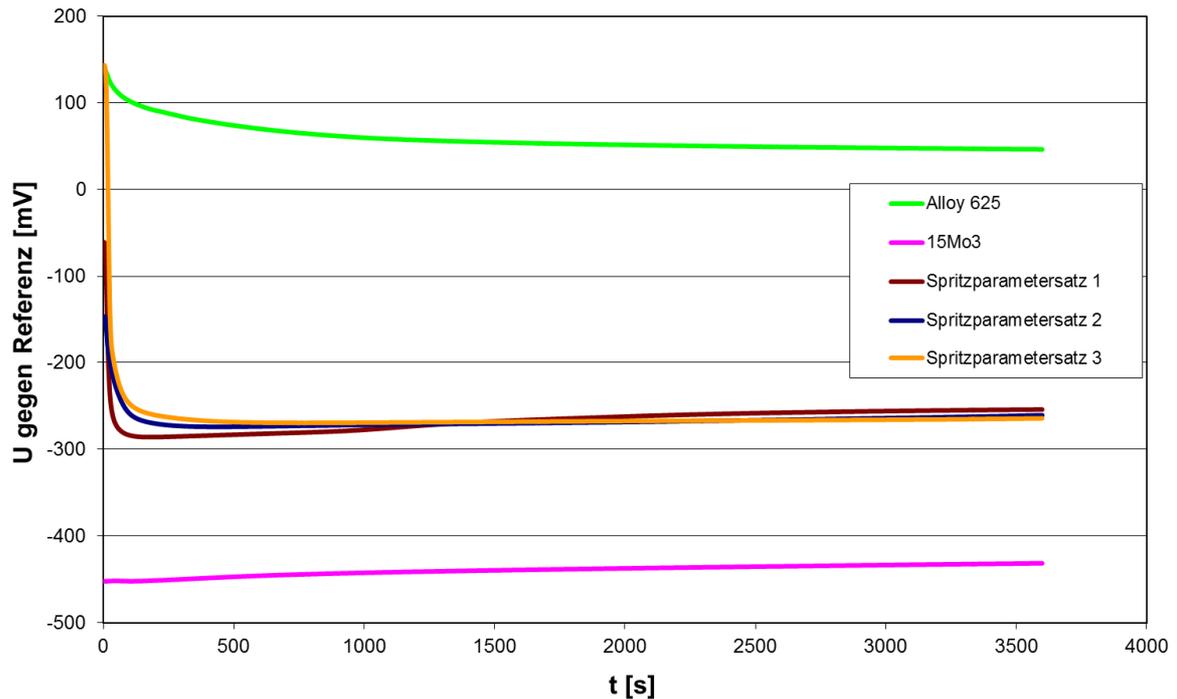


Abbildung 62: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II

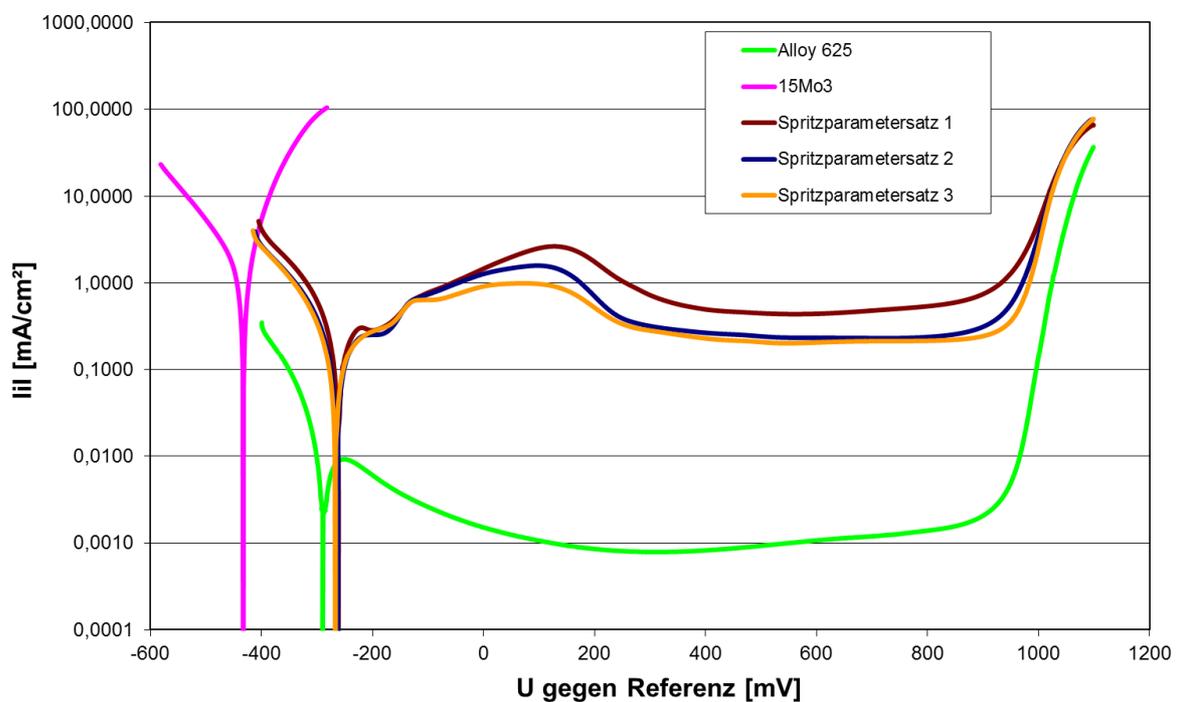


Abbildung 63: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II

Tabelle 43: Kennwerte von Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichteter Proben, Prüfmethode II

Probe	$i_{\text{korr}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_{\text{pas}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$i_{\text{passiv}}$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_{\text{korr}}$ [mV]	$U_{\text{R}}$ [mV]	$U_{\text{pas}}$ [mV]	$U_{\text{d}}$ [mV]	CR [mm/a]
Alloy 625	0,05	0,01	0,001	-288	46	-251	946	0,01
15Mo3	1,7	---	---	-433	-431	---	---	40
1	1,4	2,6	0,44	-262	-255	128	947	11
2	0,9	1,6	0,23	-264	-261	96	948	9
3	0,7	1,0	0,21	-267	-266	71	961	7

Probe	$\sigma_{i_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{i_{\text{pas}}}$ [%]	$\sigma_{i_{\text{passiv}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{korr}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{R}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{pas}}}$ [%]	$\sigma_{U_{\text{d}}}$ [%]	$\sigma_{\text{CR}}$ [%]
Alloy 625	17	10	1	2	59	2	<1	18
15Mo3	11	---	---	<1	<1	---	---	11
1	15	7	5	<1	<1	1	1	15
2	6	7	8	1	2	4	<1	6
3	8	8	9	1	1	12	<1	7

Aus den Abbildungen 61, 62 und 63 sowie den Tabellen 42 und 43 können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ Nach Einsetzen in die Lösung lag Alloy 625 im Gegensatz zu den Diamalloy 1005-Funktionsschichten und 15Mo3 passiviert vor (Abb. 61, 62).
- ▶ Die Schwankungsbreite des Ruhepotentials von Alloy 625, beispielsweise hervorgerufen durch Inhomogenitäten in der Oxidschicht, war hoch (Tab. 43).
- ▶ Da kein Absinken des Ruhepotentials der beschichteten Kugeln auf das Niveau des Substratwerkstoffes erfolgte, kann eine Korrosion des zu schützenden Substrates über eine Prüfdauer von 24 h ausgeschlossen werden (Abb. 61).
- ▶ Die beschichteten Proben wiesen gegenüber dem chemisch vergleichbaren Vollmaterial Alloy 625 eine mehrfach höhere anodische Stromdichte auf. Dies ist typisch für thermisch gespritzte Funktionsschichten und unter anderem auf die größere aktiv korrodierende Oberfläche zurückzuführen [Hoffmann et al. 1998/b], [Zhang et al. 2003], [Ahmed et al. 2007].
- ▶ Durch Anlegen eines Stromes konnten die Beschichtungen passiviert werden (Abb. 63).
- ▶ Aufgrund der chemischen Homogenität des Vollmaterials war die Schwankungsbreite der Passivstromdichte von Alloy 625 geringer, als diese der Funktionsschichten (Tab. 43).

- ▶ Die Passivierung der nach Spritzparametersatz 1, 2 und 3 aufgetragenen Diamalloy 1005-Funktionsschicht erfolgte über einem kleineren Potentialbereich und bei höheren Stromdichten als diese des Alloy 625 Vollmaterials (Abb. 63).
- ▶ Alloy 625 war durch eine höhere Korrosionsbeständigkeit als die Diamalloy 1005-Funktionsschichten ( $3 > 2 > 1$ ) und 15Mo3 gekennzeichnet (Tab. 43).

### 5.3.4 Zwischenfazit

Nach Prüfmethode I und II wurden die elektrochemischen Kennwerte von Vollmaterialien aus Alloy 625 und 15Mo3 sowie von Beschichtungen aus Diamalloy 1005 in einer ungerührten, stickstoffgespülten, 0,5 mol/l schwefelsauren Lösung aufgenommen. Die Prüftemperatur betrug 25 °C. Vor Versuchsbeginn wurden die kugelförmigen Proben chemisch (Vollmaterialien) beziehungsweise in einem mit Ethanol befüllten Ultraschallbad (Beschichtungen) gereinigt sowie mit Abdecklack (Lacomit G371) am Probenhals versehen. Ein Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten konnte auf Grundlage der ermittelten elektrochemischen Kennwerte erfolgen. Das Ranking ist in Tabelle 44 dargestellt und bestätigt die im Rahmen der Voruntersuchungen getroffene Einschätzung.

*Tabelle 44: Spritzparameterspezifisches Ranking der Korrosionsbeständigkeit auf Grundlage der Voruntersuchungen sowie der Nasskorrosionsversuche*

Beschichtung	Ranking <sub>Voruntersuchung</sub>	Ranking <sub>Nasskorrosion</sub>
Spritzparametersatz 1	Geringste Beständigkeit	Geringste Beständigkeit
Spritzparametersatz 2	Mittlere Beständigkeit	Mittlere Beständigkeit
Spritzparametersatz 3	Höchste Beständigkeit	Höchste Beständigkeit

Aufgrund der Inhomogenitäten thermisch gespritzter Funktionsschichten wurde für die Diamalloy 1005 Beschichtungen eine um ein Vielfaches höhere Stromdichte als für das chemische vergleichbare Vollmaterial Alloy 625 ermittelt. Das Ausmaß der Inhomogenitäten wurde durch die Wahl der Beschichtungsparameter beeinflusst. So näherte sich unter anderem bei Wechsel von Spritzparametersatz 1 auf 3 die in Abbildung 64 dargestellte Stromdichte-Potential-Kurve dem Graphen des Vollmaterials an. Die Beständigkeit der Funktionsschicht stieg mit zunehmender Annäherung der elektrochemischen Kenngrößen der Beschichtungen an die Kennwerte des Massivwerkstoffes Alloy 625. Durch Vergleich der ermittelten spritzparameterspezifischen Kennwerte bot der Nasskorrosionsprüfstand somit die Möglichkeit schnell, preiswert und repräsentativ die Beständigkeit einer Diamalloy 1005 Funktionsschicht gegenüber einer schwefelsauren Lösung zu validieren.

Unter der Annahme, dass das spritzparameterspezifische Ranking der Diamalloy 1005-Funktionsschicht unter Nass- und Hochtemperaturkorrosionsbedingungen aufgrund der Inhomogenitäten der Beschichtung vergleichbar ist, wurde erwartet, dass sich bei den Hochtemperaturkorrosionsversuchen ein identisches Ranking der Spritzparametersätze ergibt.

## **5.4 Hochtemperaturkorrosionsprüfung**

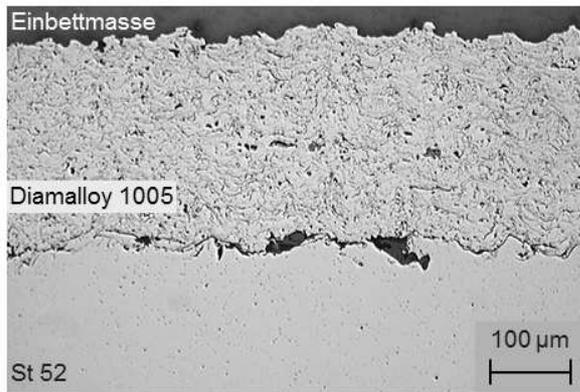
Die Prüfung der spritzparameterspezifischen Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit erfolgte mittels Auslagerungsversuche an 1-lagig beschichteten Stäben (Diamalloy 1005 auf St 52). Die Prüfbedingungen sind in Tabelle 13 zusammengefasst dargestellt.

Durch Vergleich der Funktionsschichtstärke auf der korrodierten und der Nullprobe wurde der Schichtdickenverlust an der Luft- und der Salzseite alle 300 h erfasst. Die Ermittlung der Beschichtungsstärke an der Nullprobe sowie an den luftseitig korrodierten Funktionsschichten erfolgte im Schliffbild an mindestens 6 Stellen. Demgegenüber wurde zur Erfassung der salzseitigen Korrosionsbeständigkeit die geringste Funktionsschichtdicke im Querschliff erfasst. Die Schwankungsbreite der gemessenen Schichtdicken betrug  $\pm 10 \mu\text{m}$ .

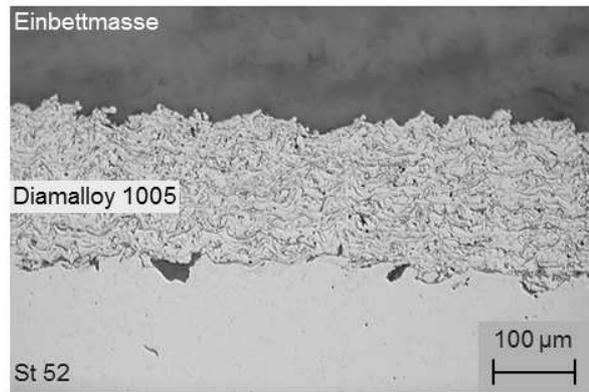
### **5.4.1 Prüfatmosphäre A**

In der Prüfgasatmosphäre A wurden die beschichteten Probenstäbe über 1.200 h ausgelagert. Der Korrosionsfortschritt nach 1.200 h ist in vergleichenden Schliffbildern zu sehen (Abb. 64, 65). Die ermittelten Schichtdickenverluste sind in den Tabellen 45, 46, 47 und 48 gezeigt.

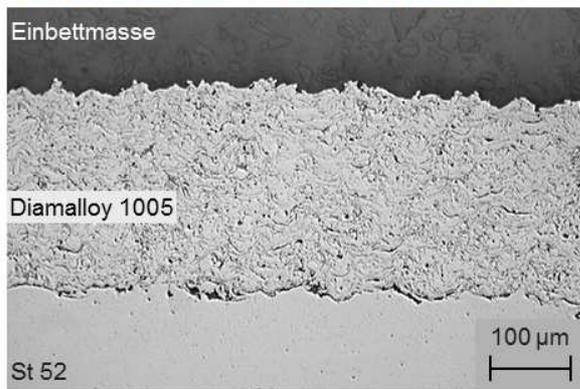
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 1



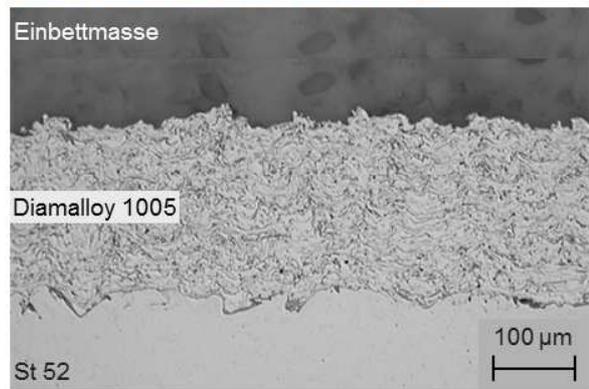
Nach 1.200 h, Spritzparametersatz 1



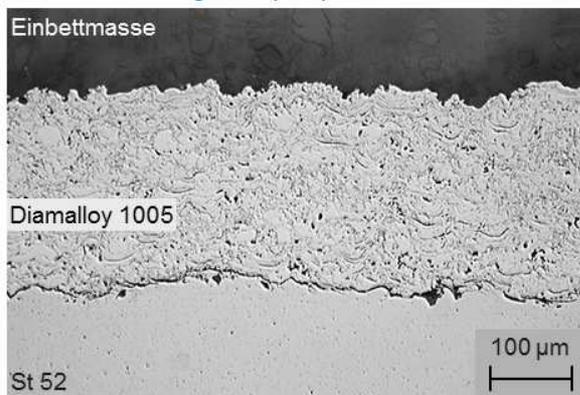
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 2



Nach 1.200 h, Spritzparametersatz 2



Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 3



Nach 1.200 h, Spritzparametersatz 3

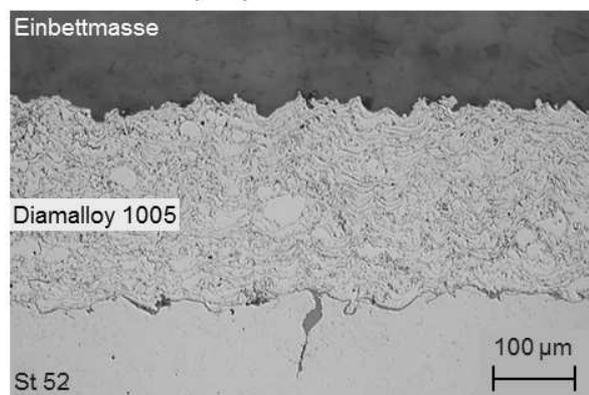
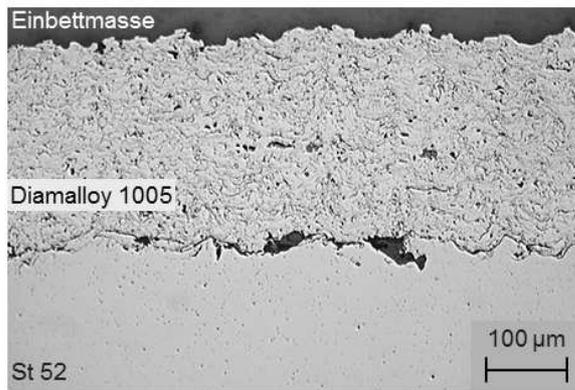
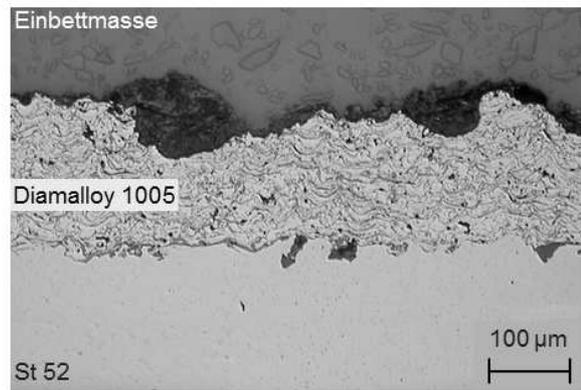


Abbildung 64: Luftseitiger Korrosionsfortschritt nach 1.200 h, Prüfatmosfera A

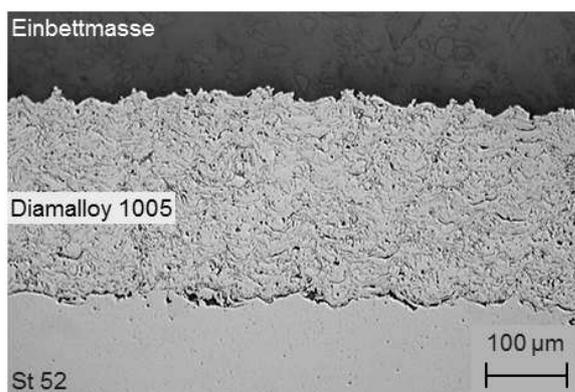
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 1



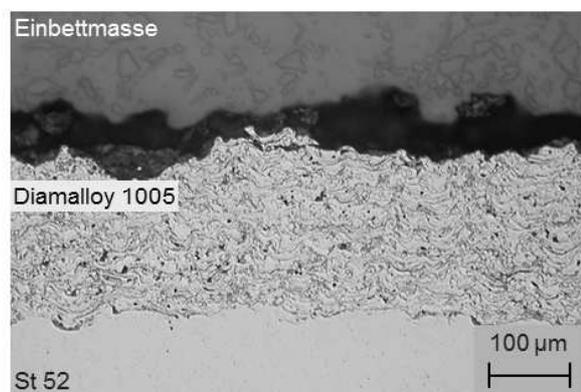
Nach 1.200 h, Spritzparametersatz 1



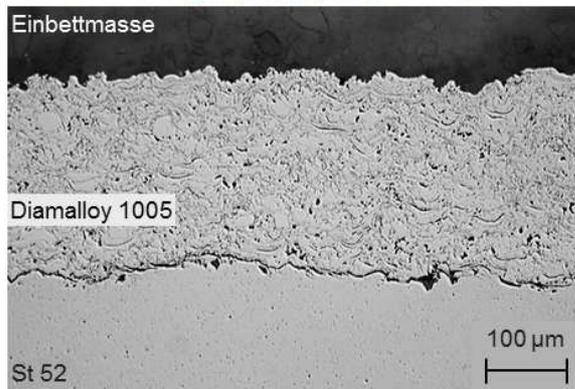
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 2



Nach 1.200 h, Spritzparametersatz 2



Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 3



Nach 1.200 h, Spritzparametersatz 3

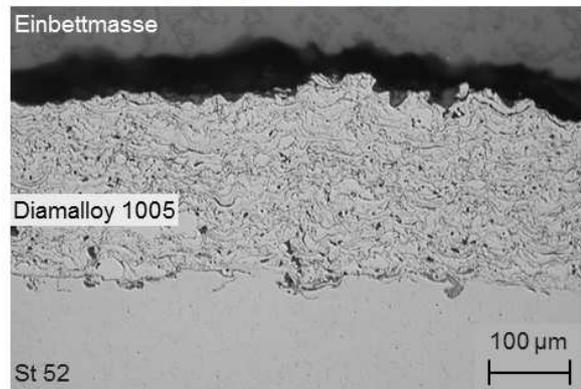


Abbildung 65: Salzseitiger Korrosionsfortschritt nach 1.200 h, Prüfatmosphäre A

Tabelle 45: Gemittelte Schichtdickenverringering nach 300 h, Prüfatmosphäre A

Spritzparametersatz	Schichtdicke 0 h [µm]	Schichtdickenverringering, Luftseite [µm]	Schichtdickenverringering, Salzseite [µm]
1	243	≤10	11
2	251	14	40
3	238	≤10	23

Tabelle 46: Gemittelte Schichtdickenverringering nach 600 h, Prüfatmosphäre A

Spritzparametersatz	Schichtdicke 0 h [µm]	Schichtdickenverringering, Luftseite [µm]	Schichtdickenverringering, Salzseite [µm]
1	243	≤10	25
2	251	≤10	34
3	238	≤10	18

Tabelle 47: Gemittelte Schichtdickenverringering nach 900 h, Prüfatmosphäre A

Spritzparametersatz	Schichtdicke 0 h [µm]	Schichtdickenverringering, Luftseite [µm]	Schichtdickenverringering, Salzseite [µm]
1	243	-51	-42
2	251	≤10	31
3	238	13	10

Anmerkung: Die nach Spritzparametersatz 1 beschichteten Proben wiesen nach 900 h eine Zunahme der Schichtstärke auf. Eine solche Zunahme konnte während der Tätigkeit am ATZ Entwicklungszentrum an mehreren 1-lagig, mit Nickel- und Eisenbasislegierungen, beschichteten Proben festgestellt werden. Gründe für eine Zunahme können nur vermutet werden. So wäre es zum Beispiel vorstellbar, dass es durch die Korrosion der Partikel der Funktionsschicht, beginnend an der Randzone, zu einer Volumenzunahme der Beschichtung kommt, sofern die Partikel den Schichtverbund nicht verlassen. Da der Fokus der Tätigkeit aber auf einer anderen Aufgabenstellung lag, wurde die Ursache der Variation nicht untersucht.

Tabelle 48: Gemittelte Schichtdickenverringering nach 1.200 h, Prüfatmosphäre A

Spritzparametersatz	Schichtdicke 0 h [µm]	Schichtdickenverringering, Luftseite [µm]	Schichtdickenverringering, Salzseite [µm]
1	243	82	131
2	251	33	61
3	238	≤10	36

Anhand der Abbildungen 64 und 65 sowie Tabellen 45, 46, 47 und 48 können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ An der Luftseite der Proben erfolgte der Abtrag der Funktionsschicht flächig. Eine signifikante Änderung der Oberflächenrauigkeit konnte nicht festgestellt werden.
- ▶ An der Salzseite der Proben wurde die Funktionsschicht ungleichmäßig abgetragen. Mulden mit darin befindlichen Salzgemischen waren sichtbar. Die Oberflächenrauigkeit der Funktionsschicht nahm zu.
- ▶ Die Schichtdickenverringering der Proben war salzseitig stärker als an luftseitig.
- ▶ Luft- und salzseitig konnte erst nach 1.200 h ein signifikanter Unterschied in der spritzparameterspezifischen Schichtdickenänderung festgestellt werden.
- ▶ Die nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Probe wies nach 1.200 h luft- und salzseitig einen geringeren Schichtdickenverlust auf, als die nach Spritzparametersatz 2 und 1 beschichteten Proben ( $3 < 2 < 1$ ).
- ▶ Auf Grundlage des Materialabtrages erfolgte eine spritzparameterspezifische Wertung der Korrosionsbeständigkeit. Diese lautet  $3 > 2 > 1$ .

Die flächige Schichtdickenverringering an der Luftseite der 1-lagig beschichteten Proben konnte auf das Ankorrodieren und Herauslösung der Partikel aus dem Schichtverbund zurückgeführt werden. Das Herauslösen erfolgte durch die unter Volumenzunahme gebildeten Korrosionsprodukte (Metalloxide) gleichmäßig an den Partikelgrenzen der feinlamellaren Spritzstruktur, wodurch sich die Oberflächenrauigkeit der Beschichtung nicht signifikant ändert. Die Korrosionsgeschwindigkeit stellte sich entsprechend des heterogenen Charakters der Funktionsschicht ein. So führte beispielsweise der von Spritzparametersatz 3 über 2 auf 1 steigende Oxidgehalt der Funktionsschicht zu einer Absenkung des freien Chromgehaltes an der Partikelgrenze. Die Reduktion des freien Chromgehaltes führte dazu, dass das zur Bildung einer schützenden Deckschicht dienende Chromreservoir abnahm und die Korrosionsbeständigkeit der Funktionsschicht sank. Ein weiterer Einflussfaktor auf die Korrosionsgeschwindigkeit war die offene Porosität. So führte die nach Spritzparametersatz 3 auf 1 zunehmende Porosität zu einem Anstieg der korrodierenden Fläche [Schroer et al. 1998].

Die ungleichmäßige Schichtdickenverringering an der Salzseite der beschichteten Proben war auf die Korrosion durch Salzschnmelzen sowie deren Wechselwirkungen mit dem Prüfgas zurückzuführen. So nahm beispielsweise die Aggressivität der Salzschnmelze mit zunehmender Dauer der Versuchskampagne ab [Spiegel et al. 1995]. Die Korrosion der Beschichtung erfolgte über die mit der Salzschnmelze in Kontakt stehende Oberfläche. Das korrosive Medium drang entsprechend der spritzparameterspezifisch offenen Porosität in die Funktionsschicht ein und griff die oberflächennahe Spritzstruktur an den Partikelgrenzen an. Die Korrosionsgeschwindigkeit der Beschichtung stellte sich entsprechend der Größe der mit der Salzschnmelze in Kontakt stehenden Fläche, der Beständigkeit der Phasenbestandteile gegenüber dem flüssigem Medium sowie der Diffusionsgeschwindigkeit der gelösten Phasenbestandteile in der Salzschnmelze ein [Born 2005].

Dass die Schichtdickenverringering an der Salzseite der untersuchten Proben höher war als an der Luftseite, kann auf die hohe Korrosivität der Salzschnmelzen zurückgeführt werden [Spiegel et al. 1995], [Spiegel 2001].

Es wurde in Kapitel 4.1.5 angenommen, dass die Probe mit den meisten Inhomogenitäten luft- und salzseitig am stärksten korrodieren. Diese Annahme kann dahingehend bestätigt werden, dass die Beschichtung mit der geringsten offenen Porosität, dem niedrigsten Oxidgehalt und einer phasenspezifischen Zusammensetzung am nächsten der zum Spritzpulver am korrosionsbeständigsten war. Demgegenüber wies die Beschichtung mit der höchsten Porosität, dem größten Oxidgehalt und einer chemischen und phasenspezifischen Zusammensetzung am weitesten entfernt vom Spritzpulver die geringste Korrosionsbeständigkeit auf.

## 5.4.2 Prüfatmosphäre B

Die Versuche in Prüfgasatmosphäre B wurden nach 300 h beendet, da die untersuchten Proben salzseitig extrem stark angegriffen waren (Abb. 66). Die in Abbildung 66 dargestellten Makroaufnahmen entstanden nach Abtrennung des zur Querschlifffanfertigung notwendigen Probenabschnitts.

Bei Betrachtung der Fotografien in Abbildung 66 fallen der gleichmäßige Abtrag, die Rissbildung sowie die Unterkorrosion an der Salzseite der beschichteten Proben auf. Der flächige Abtrag wurde vermutlich durch die überwiegend chloridische Salzsäure hervorgerufen, welche auf Grundlage der verwendeten Elektrofilterasche entstand (Tab. 12; Datenverzeichnis B.1). Aufgrund der Wahl der Prüfbedingungen kam es zu einer beschleunigten Korrosion an der Oberfläche der Beschichtung, in deren Folge ein flächiger Angriff entstand und die Oberflächenrauigkeit an dem gesamten im Salz befindlichem Probenabschnitt abnahm.

Die Rissbildung an der Salzseite der Probe scheint von der Oberfläche ausgehend nach innen einzusetzen. Die Ursache der Rissbildung war die Korrosion des Substrates [Kawahara 2007]. Die Korrosion des Substrates wurde durch Medien, welche von den Stirnflächen ausgehend entlang der Phasengrenze Substrat / Beschichtung eindringen, hervorgerufen. Die Länge und Tiefe des gebildeten Querrisses war eine Folge der Unterkorrosion sowie der Probenpräparation. Die Länge des Risses scheint von Spritzparametersatz 1 auf 2 leicht sowie von Spritzparametersatz 2 auf 3 stark zuzunehmen. Dies lässt darauf schließen, dass durch ein stärkeres Aufschmelzen der Partikel im Spritzstrahl (Übergang von Spritzparametersatz 3 über 2 auf 1) die Verklammerung der Partikel mit dem Substrat steigt.

Infolge der Unterkorrosion der Beschichtung konnte an der Salzseite kein spritzparameter-spezifischer Schichtdickenverlust ermittelt werden. Dies war nur an der Luftseite möglich (Tab. 49). In Abbildung 67 ist der luftseitige Korrosionsfortschritt am Beispiel der Diamalloy 1005-Funktionsschicht nach Spritzparametersatz 2 dargestellt.

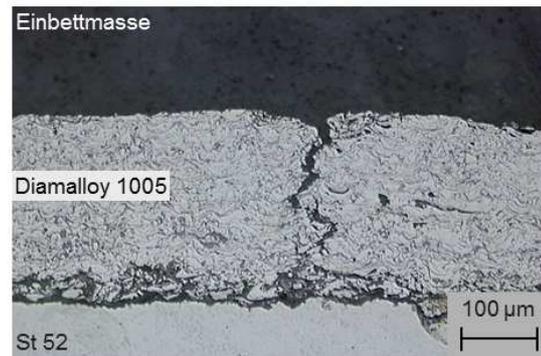
Tabelle 49: Gemittelte Schichtdickenverringerng nach 300 h, Prüfatmosphäre B

Spritzpara- metersatz	Schichtdicke 0 h [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdickenverringerng, Luftseite [ $\mu\text{m}$ ]	Schichtdickenverringerng, Salzseite [ $\mu\text{m}$ ]
1	240	30	Unterkorrosion der Beschichtung
2	270	23	Unterkorrosion der Beschichtung
3	250	15	Unterkorrosion der Beschichtung

Nach 300 h, Salzseite, Spritzparametersatz 1



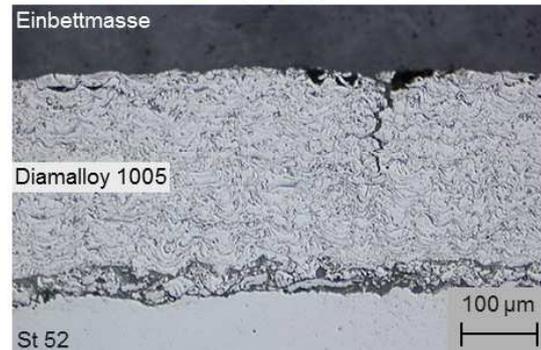
Nach 300 h, Salzseite, Spritzparametersatz 1



Nach 300 h, Salzseite, Spritzparametersatz 2



Nach 300 h, Salzseite, Spritzparametersatz 2



Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 3



Nach 300 h, Salzseite, Spritzparametersatz 3

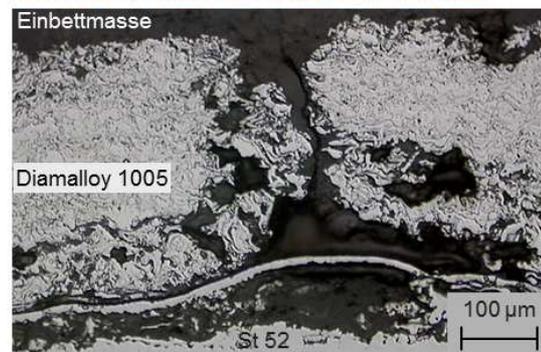
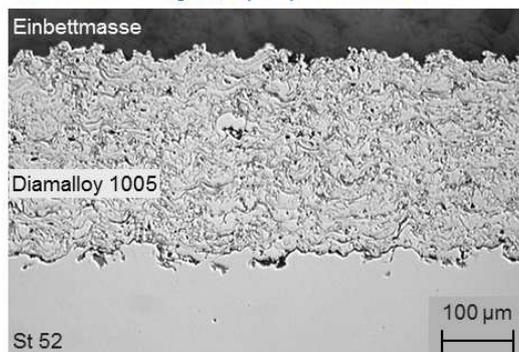


Abbildung 66: Salzseitige Korrosion der Beschichtung, Spritzparametersatz 1, 2, 3, Prüfatmosphäre B

Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 2



Nach 300 h, Luftseite, Spritzparametersatz 2

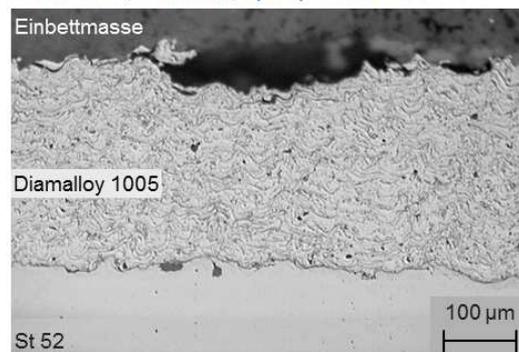


Abbildung 67: Luftseitiger Korrosionsfortschritt nach 300 h, Spritzparametersatz 2, Prüfatmosphäre B

Aus Abbildung 67 sowie Tabelle 49 können folgende Schlussfolgerungen gezogen werden:

- ▶ An der Luftseite der Proben erfolgte der Abtrag der Funktionsschicht gleichmäßig. Eine signifikante Änderung der Oberflächenrauigkeit konnte nicht festgestellt werden.
- ▶ Die nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Probe wies luftseitig den geringsten Schichtdickenverlust auf.
- ▶ Auf Grundlage der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringering konnte eine Wertung der Korrosionsbeständigkeit erfolgen. Da die Differenz zwischen den spritzparameterspezifisch gemessenen Schichtdickenverlusten aber innerhalb der Schwankungsbreite der Kenngrößen lag, konnte die Wertung aber nur eine erste Tendenz darstellen, welche lautete  $3 \geq 2 \geq 1$ .

Die gleichmäßige Schichtdickenverringering an der Luftseite der 1-lagig beschichteten Proben wurde auf das Ankorrodieren der Partikel unter Bildung und Verdampfung von Metallchloriden sowie der anschließenden Bildung von Metalloxiden zurückgeführt (Hochtemperaturchlorkorrosion). Eine Korrosionsgeschwindigkeit entsprechend der offenen Porosität, des Oxidgehaltes sowie der Phasenbestandteile der Funktionsschicht stellte sich ein.

### 5.4.3 Prüfatmosphäre C

In der Prüfgasatmosphäre C wurden die Versuche nach 600 h beendet, da zu diesem Zeitpunkt an der Salzseite aller Proben eine Korrosion des Substrates festgestellt werden konnte. Der Korrosionsfortschritt ist in Form vergleichender Schliffbilder nach 300 und 600 h salzseitig in sowie nach 600 h luftseitig in Abbildung 68, 69 und 70 dargestellt. Die ermittelten Schichtdickenverluste sind in den Tabellen 50 und 51 aufgeführt.

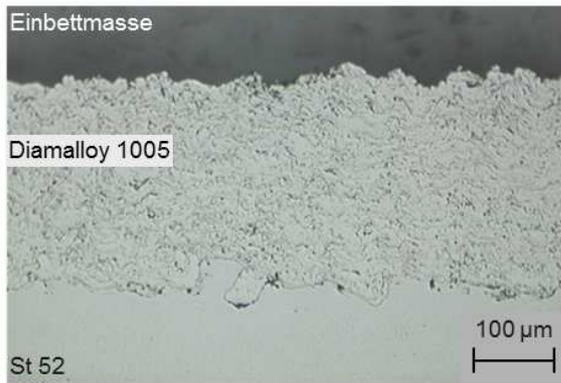
Tabelle 50: Gemittelte Schichtdickenverringering nach 300 h, Prüfatmosphäre C

Spritzparametersatz	Schichtdicke 0 h [µm]	Schichtdickenverringering, Luftseite [µm]	Schichtdickenverringering, Salzseite [µm]
1	257	≤10	257; Korrosion Substrat
2	289	≤10	239
3	261	≤10	165

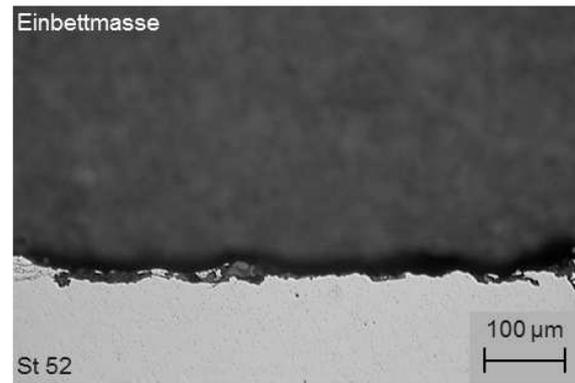
Tabelle 51: Gemittelte Schichtdickenverringering nach 600 h, Prüfatmosphäre C

Spritzparametersatz	Schichtdicke 0 h [µm]	Schichtdickenverringering, Luftseite [µm]	Schichtdickenverringering, Salzseite [µm]
1	257	31	257; Korrosion Substrat
2	289	23	289; Korrosion Substrat
3	261	12	261; Korrosion Substrat

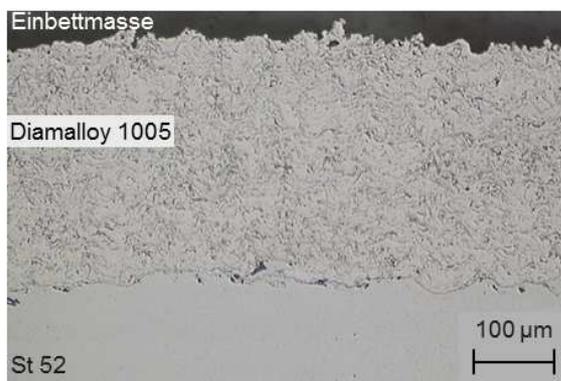
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 1



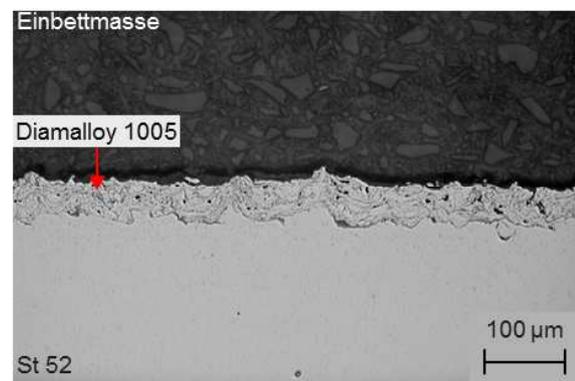
Nach 300 h, Spritzparametersatz 1



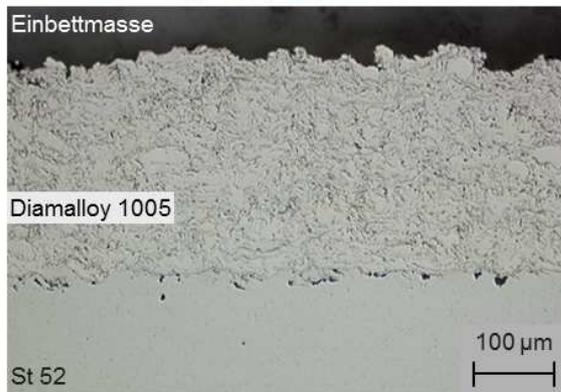
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 2



Nach 300 h, Spritzparametersatz 2



Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 3



Nach 300 h, Spritzparametersatz 3

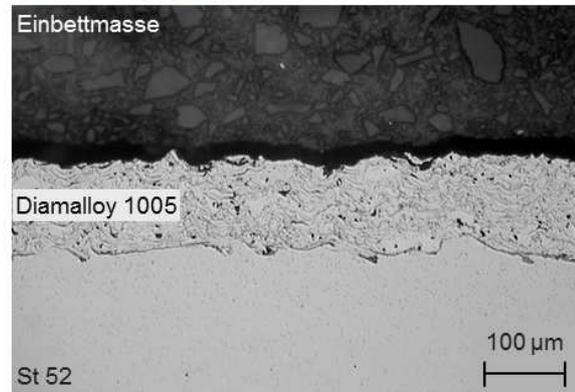
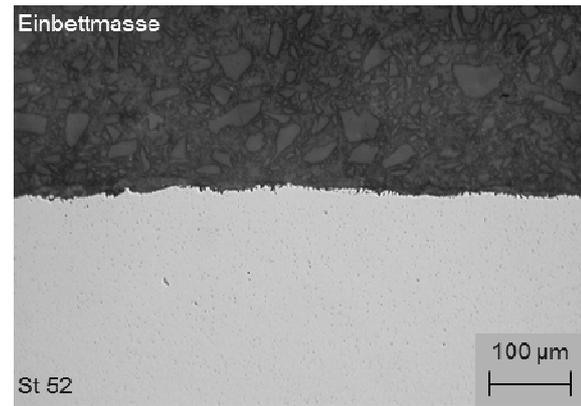


Abbildung 68: Salzseitiger Korrosionsfortschritt nach 300 h, Prüfatmosfera C

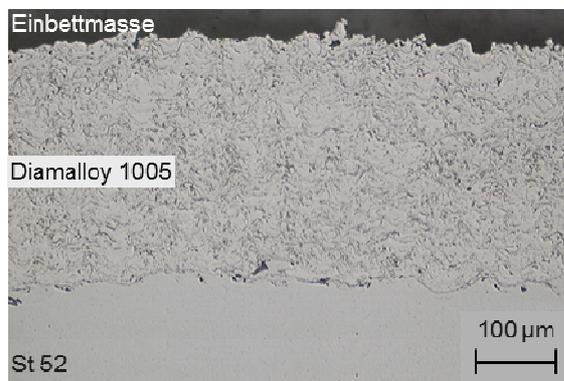
**Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 1**



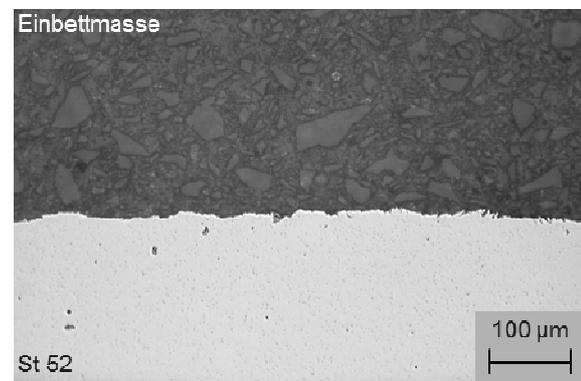
**Nach 600 h, Spritzparametersatz 1**



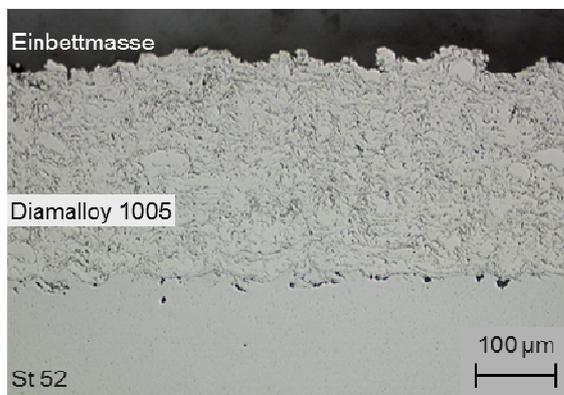
**Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 2**



**Nach 600 h, Spritzparametersatz 2**



**Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 3**



**Nach 600 h, Spritzparametersatz 3**

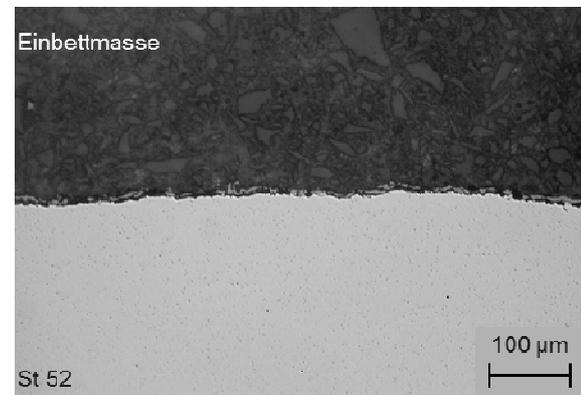
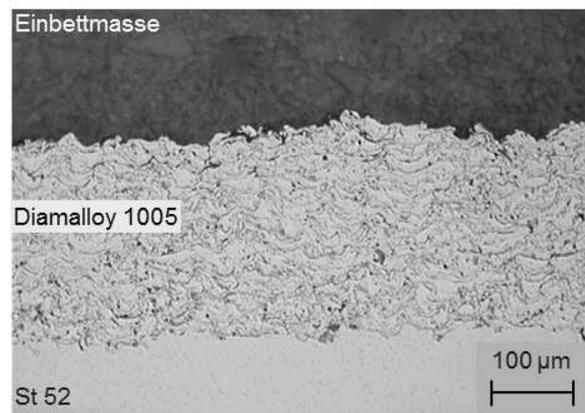


Abbildung 69: Salzseitiger Korrosionsfortschritt nach 600 h, Prüfatmosphäre C

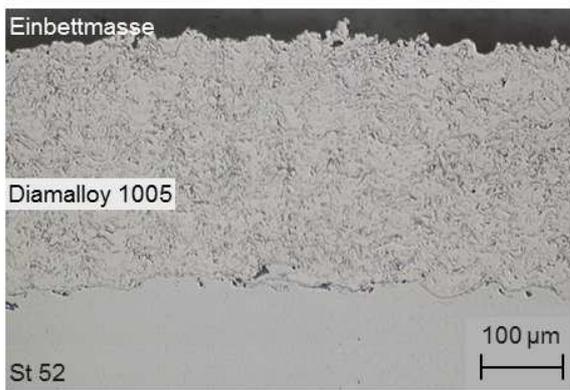
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 1



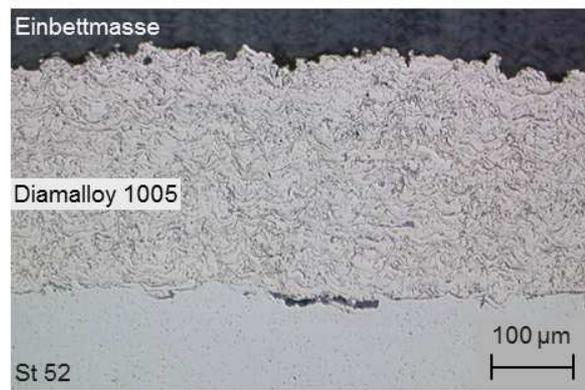
Nach 600 h, Spritzparametersatz 1



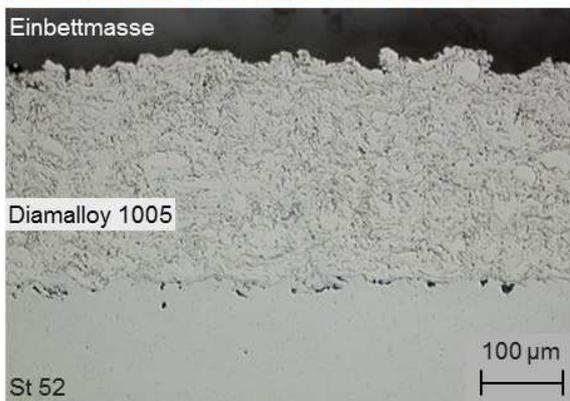
Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 2



Nach 600 h, Spritzparametersatz 2



Vor Versuchsbeginn, Spritzparametersatz 3



Nach 600 h, Spritzparametersatz 3

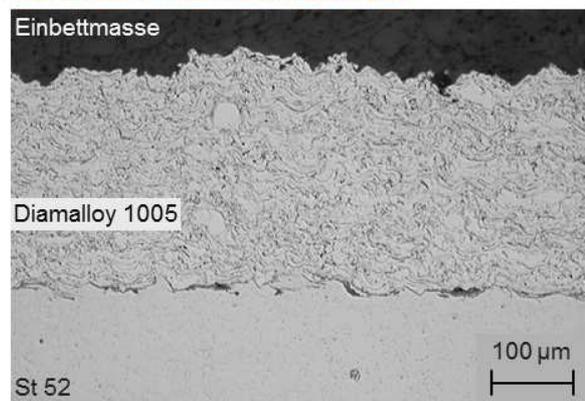


Abbildung 70: Luftseitiger Korrosionsfortschritt nach 600 h, Prüfatmosfera C

Aus den Abbildungen 68, 69 und 70 sowie den Tabellen 50 und 51 können folgende Aussagen getroffen werden:

- ▶ An der Luftseite der Proben erfolgte der Abtrag der Funktionsschicht gleichmäßig. Eine signifikante Änderung der Oberflächenrauigkeit konnte nicht festgestellt werden.
- ▶ An der Salzseite der Proben wurde die Funktionsschicht flächig abgetragen. Die Oberflächenrauigkeit der Beschichtung scheint abzunehmen. Korrosionsmulden mit darin befindlichen Salzen waren im Gegensatz zur Prüfatmosfera A nicht sichtbar.

- ▶ Die nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Probe wies luftseitig einen geringeren Schichtdickenverlust auf, als diese, welche nach Spritzparametersatz 1 und 2 beschichtet wurden ( $3 \leq 2 \leq 1$ ). Die Differenz zwischen den spritzparameterspezifisch gemessenen Schichtdickenverlusten war sehr gering und innerhalb der Schwankungsbreite der Messwerte. Daher konnte das Ergebnis nur eine erste Tendenz darstellen.
- ▶ Die nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Probe wies salzseitig einen geringeren Schichtdickenverlust auf, als die nach Spritzparameter 1 und 2 beschichteten Proben ( $3 < 2 < 1$ ).
- ▶ Die spritzparameterspezifische Schichtdickenverringerng an der Salzseite der Proben war stärker als an der Luftseite.
- ▶ Auf Grundlage der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringerng erfolgte eine Wertung der Korrosionsbeständigkeit, welche lautet  $3 > 2 > 1$ .

Die flächige Schichtdickenverringerng an der Luftseite der 1-lagig beschichteten Proben war auf das Ankorrodieren und die Herauslösung der Partikel aus dem Schichtverbund zurückzuführen. Aufgrund der Wahl der Prüfbedingungen wurde an der Luftseite der Proben eine Schädigung der Funktionsschicht durch die Hochtemperaturchlorkorrosion erwartet [Bender et al. 2003]. Zur Überprüfung der Annahme wurde im Querschliff der nach Spritzparametersatz 1 beschichteten und über 300 h ausgelagerten Probe sowie der beschichteten Nullprobe eine vergleichende Analyse der Elementverteilung durchgeführt. Die Analysen erfolgte am Mineralogischen Institut der Ludwig-Maximilian-Universität München mittels einer Elektronenstahlmikrosonde SX 100 (Hersteller CAMECA). Die verwendeten Geräteparameter sind im Datenverzeichnis D.19 aufgeführt. Nähere Informationen zum Prüfgerät und der Prüfmethode gab Pawlowski in seiner Dissertation [Pawlowski 2009]. Die mittels der Elektronenstahlmikrosonde bestimmte Elementverteilung ist in Abbildung 71 und 72 dargestellt.

Bei einer vergleichenden Betrachtung der in Abbildung 71 und 72 dargestellten Bilder wird am Beispiel der Verteilung von Sauerstoff und Chlor deutlich, dass es zur Korrosion der Funktionsschicht unter Bildung von Metalloxiden und -chloriden kam. Die Annahme der Schädigung der Funktionsschicht durch die Hochtemperaturchlorkorrosion konnte in erster Näherung bestätigt werden. Der Anteil der nachweisbaren Chloride war allerdings sehr gering. Dies wurde unter anderem darauf zurückgeführt, dass die Präparation der Querschliffe nicht wasserfrei erfolgte (beispielsweise wurde Wasser beim Sägen des Probenabschnittes genutzt). Somit konnte ein partielles Auswaschen der wasserlöslichen Chloridverbindungen nicht vermieden werden.

Bei einem Vergleich der in Abbildung 71 und 72 dargestellten Bilder ist des Weiteren eine gleichmäßige Bedeckung der ausgelagerten Probe mit Kalium auffällig. Da Kalium ein wesentlicher Bestandteil der Elektrofilterasche war, musste das Element durch eine partielle Verdampfung mit anschließender Kondensation von Verbindungen wie KCl aus der Salzschmelze heraus entstehen. In Folge der Verdampfung und Kondensation von Kaliumverbindungen wurde bewiesen, dass die Salzschmelze mit dem Prüfgas in Wechselwirkung stand.

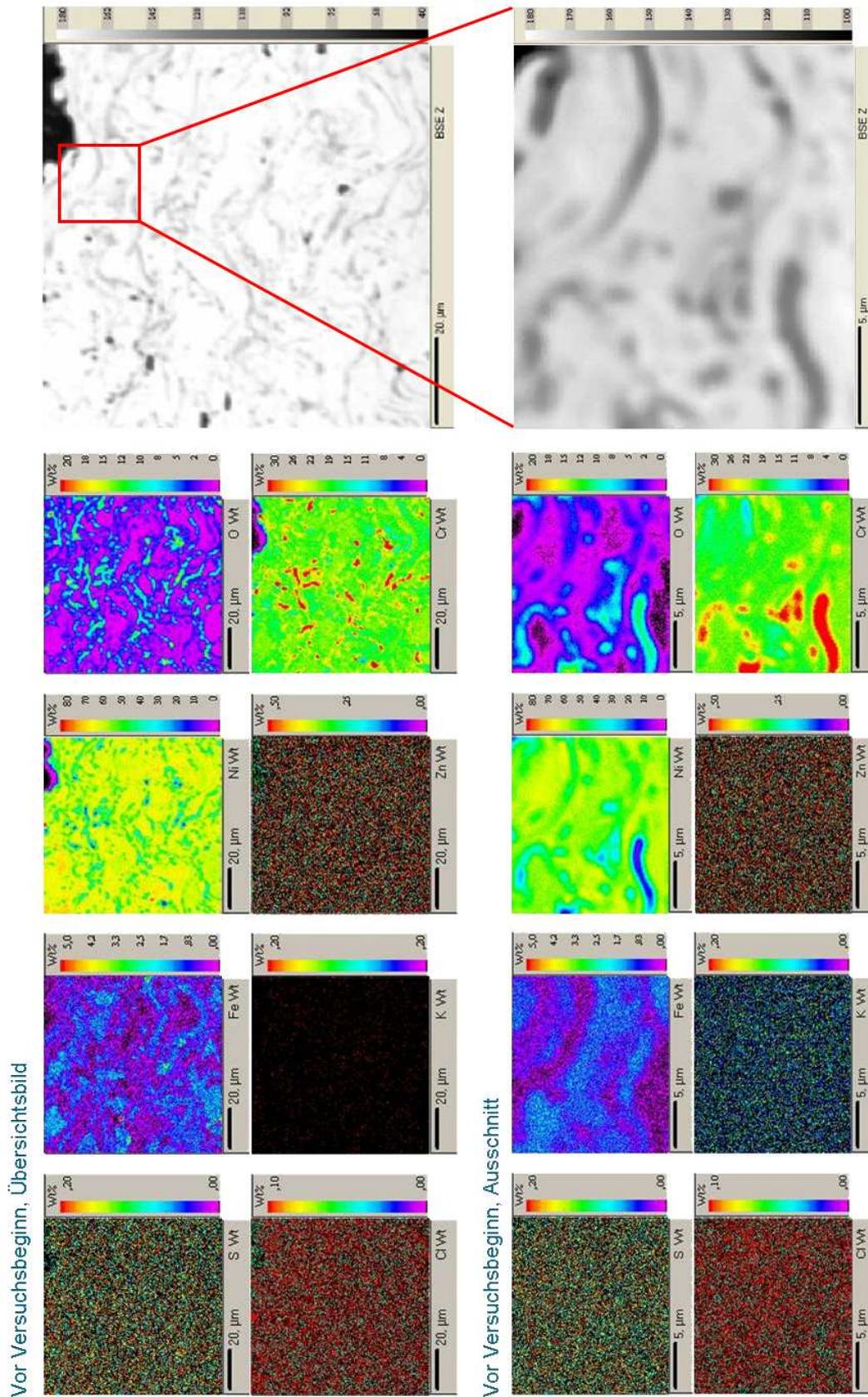


Abbildung 71: Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschnitt der Nullprobe, Spritzparametersatz 1, Prüfgas C, Markierung des vergrößerten Ausschnittes

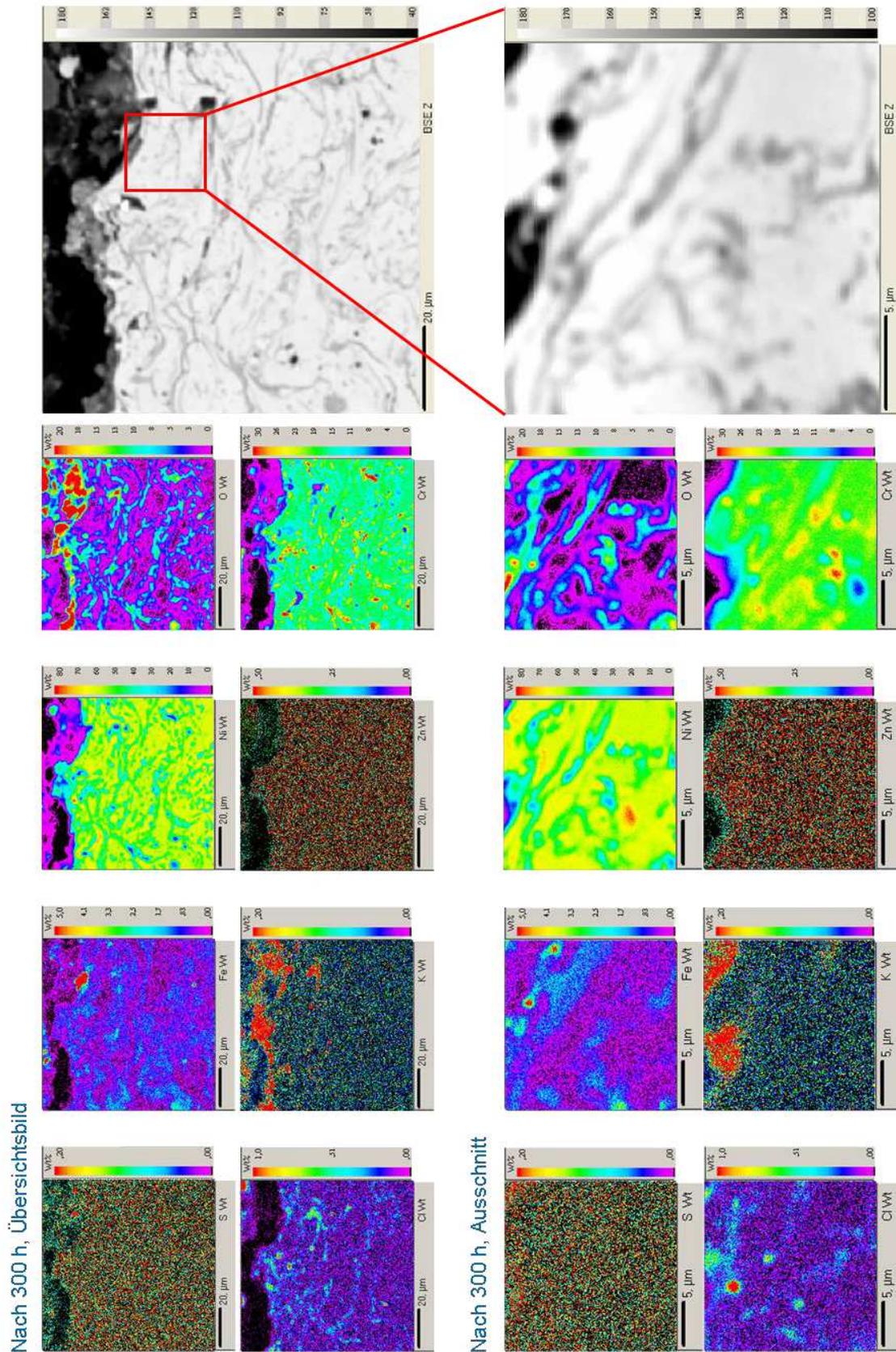


Abbildung 72: Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschliff nach 300 h, Spritzparametersatz 1, Luftseite, Prüfgas C, Markierung des vergrößerten Ausschnittes

Der flächige Abtrag an der Salzseite der beschichteten Proben wurde durch eine überwiegend chloridische Salzschnmelze hervorgerufen, welche auf Grundlage der verwendeten Elektrofilterasche entstand (Tab. 12; Datenverzeichnis B.1). Durch die Wahl der Prüfbedingungen scheint eine beschleunigte Korrosion an der Oberfläche der Beschichtung stattzufinden, in deren Folge die Oberflächenrauigkeit am gesamten im Salz befindlichen Probenabschnitt abnahm.

Zur Prüfung der Art des angreifenden Salzgemisches wurde analog zur Luftseite eine Analyse der Verteilung ausgewählter chemischer Elemente an der über 300 h ausgelagerten nach Spritzparametersatz 1 beschichteten Probe durchgeführt. Da die Probe partiell keine Beschichtung mehr aufwies, erfolgte eine Untersuchung des in Abbildung 73 markierten Randbereiches. Die Ergebnisse der Elementverteilungsanalyse sind in Abbildung 74 dargestellt.

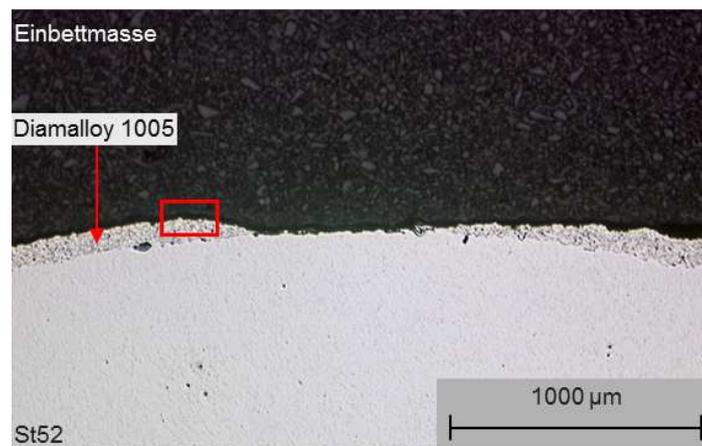


Abbildung 73: Korrosionsfront an der Salzseite der beschichteten Probe, Spritzparametersatz 1, Prüfgas C; Markierung des mittels der Elektronenstrahlmikrosonde untersuchten Probenbereiches

Bei Betrachtung der in Abbildung 74 dargestellten Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschliff scheint es, dass die Beschichtung durch ein Salz auf Kaliumchloridbasis angegriffen wurde. Da die Auslagerungstemperatur 430 °C betrug, Kaliumchlorid aber eine Schmelztemperatur von 772 °C aufweist (Tab. 4), muss die Beschichtung durch ein Mischsalz angegriffen worden sein, welches beispielsweise aus Kalium und Zink zusammengesetzt war. Unter der Annahme, dass sich dieses Salz bei der Erstarrung entmischt, wird die zinkchloridreiche Phase bei der Probenpräparation durch die höhere Wasserlöslichkeit verstärkt ausgewaschen, wodurch die Phase mittels Mikrosonde nur erschwert nachgewiesen werden kann (Abb. 74). Zur Untermauerung der Annahme sind die Löslichkeiten von KCl und ZnCl<sub>2</sub> bei Normalbedingungen in Wasser in Tabelle 52 angegeben [Merck 2011/a; Merck 2011/b].

Tabelle 52: Löslichkeit von KCl und ZnCl<sub>2</sub> in H<sub>2</sub>O bei Normalbedingungen [Merck 2011/a; Merck 2011/b]

	KCl	ZnCl <sub>2</sub>
Löslichkeit [g/l]	347	4320

Ergänzend ist bei Betrachtung der individuellen Elementverteilungen in Abbildung 74 auffällig, dass Eisenchloride direkt im Anschluss an die Korrosionsfront (KCI) detektiert wurden. Im Rahmen der Stichproben konnte keine so hohen Konzentrationen an Eisen in der Elektrofilterasche nachgewiesen werden. Es liegt die Vermutung nahe, dass der hohe Eisenanteil eine Folge der Korrosion des Substrates war (Abb. 73).

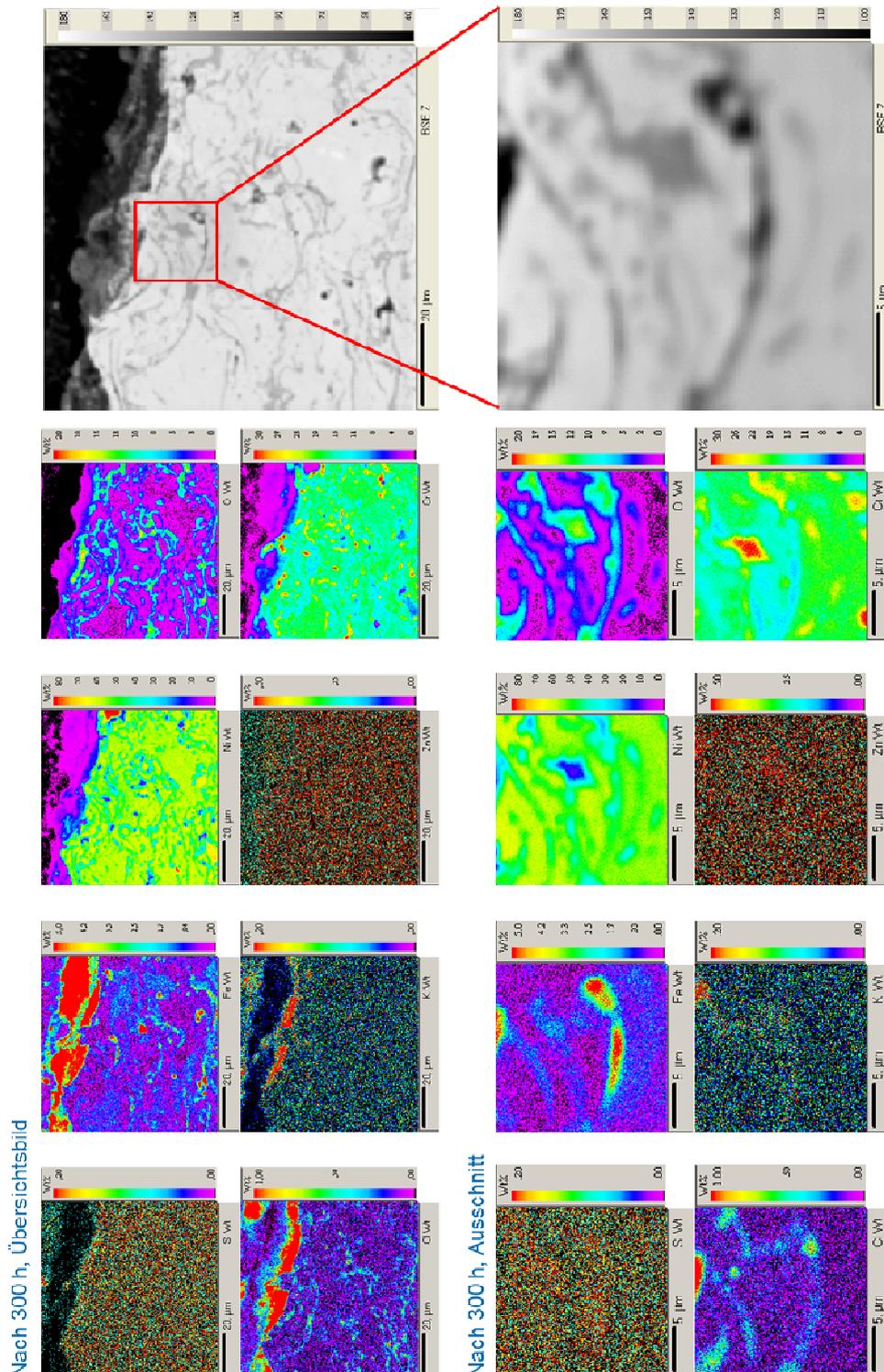


Abbildung 74: Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschnitt nach 300 h, Spritzparametersatz 1, Salzseite, Prüfgas C, Markierung des vergrößerten Ausschnittes

#### 5.4.4 Zwischenfazit

Zur Ermittlung der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschicht (Diamalloy 1005 auf St 52; Spritzparametersatz 1, 2, 3) wurde luft- und salzseitig der Schichtdickenverlust in Prüfgasatmosphäre A, B und C bestimmt (Tab. 48 – 51). Es zeigte sich, dass die nach Spritzparametersatz 3 aufgebrachte Beschichtung salzseitig in Atmosphäre A und C sowie luftseitig in Atmosphäre A korrosionsbeständiger war, als die nach Spritzparametersatz 1 und 2 aufgebrachten Funktionsschichten. Diese Tendenz wurde auch luftseitig in Prüfgasatmosphäre B und C ermittelt. Da es zu einer Unterkorrosion der Beschichtung kam, konnte an den in Prüfgasatmosphäre B ausgelagerten Stäben salzseitig keine Wertung der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit erfolgen (Abb. 66).

Über die drei Prüfgasatmosphären A, B und C konnte ein Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit der Funktionsschicht erfolgen. Die Wertung ist in Tabelle 53 dargestellt und bestätigt die im Rahmen der Voruntersuchungen getroffene Einschätzung.

*Tabelle 53: Spritzparameterspezifisches Ranking der Korrosionsbeständigkeit auf Grundlage der Voruntersuchungen sowie der Hochtemperaturversuche*

Beschichtung	Ranking <sub>Voruntersuchung</sub>	Ranking <sub>Hochtemperaturkorrosion</sub>
Spritzparametersatz 1	Geringste Beständigkeit	Geringste Beständigkeit
Spritzparametersatz 2	Mittlere Beständigkeit	Mittlere Beständigkeit
Spritzparametersatz 3	Höchste Beständigkeit	Höchste Beständigkeit

Im Rahmen der Spritzparametervariation konnte die Annahme, dass die beschichtete Probe mit den meisten Inhomogenitäten luft- und salzseitig die geringste Korrosionsbeständigkeit aufweist, bestätigt werden (Tab. 54, 55).

Aufgrund der unterschiedlichen Aggressivität der Prüfgasatmosphären A, B und C wurde bei Wechsel von Atmosphäre A auf B und von Atmosphäre A auf C mit einer Steigerung des luftseitigen Korrosionsangriffs gerechnet. Diese Annahme konnte durch Korrelation der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringerng mit der Laufzeit der Versuche bestätigt werden (Tab. 54). Auch konnte festgestellt werden, dass die Beschichtungen luftseitig in Prüfgasatmosphäre B stärker korrodieren als in Prüfgasatmosphäre C.

Salzseitig wurde in Prüfgasatmosphäre A mit dem geringsten Korrosionsangriff gerechnet. Diese Annahme konnte durch Vergleich des in Atmosphäre A und C ermittelten spritzparameterspezifischen Schichtdickenverlustes bestätigt werden (Tab. 55). Ein Vergleich über alle drei Prüfgasatmosphären konnte aufgrund der Unterkorrosion der Beschichtung in Atmosphäre B nicht erfolgen.

Bei Vergleich der in der Prüfgasatmosphäre A und C ermittelten luft- und salzseitigen Schichtdickenverringerng konnte festgestellt werden, dass wie erwartet die Korrosionsgeschwindigkeit salzseitig höher als luftseitig war (Tab. 54, 55). Dieses Ergebnis war auf die hohe Korrosivität der Salzschnmelzen zurückzuführen [Spiegel 2001].

Tabelle 54: Schichtdickenverringering Prüfgasatmosphäre A, B, C; Versuchsende, Luftseite

Spritzparametersatz	Prüfgasatmosphäre A, 1.200 h [ $\mu\text{m}$ ]	Prüfgasatmosphäre B, 300 h [ $\mu\text{m}$ ]	Prüfgasatmosphäre C, 600 h [ $\mu\text{m}$ ]
1	82	30	31
2	33	23	23
3	8	15	12

Tabelle 55: Schichtdickenverringering Prüfgasatmosphäre A, B, C; Versuchsende, Salzseite

Spritzparametersatz	Prüfgasatmosphäre A, 1.200 h [ $\mu\text{m}$ ]	Prüfgasatmosphäre B, 300 h [ $\mu\text{m}$ ]	Prüfgasatmosphäre C, 600 h [ $\mu\text{m}$ ]
1	133	Unterkorrosion der Beschichtung	257, Korrosion des Substrats
2	61	Unterkorrosion der Beschichtung	289, Korrosion des Substrats
3	36	Unterkorrosion der Beschichtung	261, Korrosion des Substrats

Tabelle 56: Verhältnis der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringering, Prüfgasatmosphäre A, B, C; Luftseite

Spritzparametersatz	Prüfgasatmosphäre A, 1.200 h	Prüfgasatmosphäre B, 300 h	Prüfgasatmosphäre C, 600 h
1	8-fach	2-fach	2,5-fach
2	3-fach	1,5-fach	2-fach
3	Basis	Basis	Basis

Tabelle 57: Verhältnis der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringering, Prüfgasatmosphäre A, B, C; Salzseite

Spritzparametersatz	Prüfgasatmosphäre A, 1.200 h	Prüfgasatmosphäre B, 300 h	Prüfgasatmosphäre C, 300 h
1	4-fach	Unterkorrosion der Beschichtung	$\geq 1,5$ -fach, Korrosion Substrat
2	2-fach	Unterkorrosion der Beschichtung	1,5-fach
3	Basis	Unterkorrosion der Beschichtung	Basis

Bei Übergang von Prüfgasatmosphäre A auf B sowie bei Übergang von Atmosphäre A auf C nahm der Einfluss der Spritzparametersätze auf die ermittelte Korrosionsbeständigkeit ab. Dies wurde durch die Abnahme des Verhältnisses der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringerung deutlich (Tab. 56, 57). Salzseitig wurde die Reduzierung des Einflusses durch eine erhöhte Aggressivität der Salzschmelze hervorgerufen [Warnecke et al. 2001]. Luftseitig wurde die Reduzierung des Einflusses durch Übergang von der Oxidation der Beschichtung (Prüfgasatmosphäre A) hin zur Hochtemperaturchlorkorrosion (Prüfgasatmosphäre B, C) hervorgerufen [Spiegel et al. 1995], [Bender et al. 2003].

Für zukünftige Versuche an Nickel-Chrom-Legierungen werden die Prüfgasatmosphäre A und C favorisiert. Die Prüfgasatmosphäre B sollte zur Ermittlung der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit von Beschichtungen nicht weiter verwendet werden, da ohne eine Modifizierung des Probedesigns die spritzparameterspezifische Schichtdickenverringerung salzseitig nicht erfasst werden kann. Eine Möglichkeit zur Modifizierung kann die Versiegelung der unbeschichteten Stirnflächen mit präkeramischen Precursorwerkstoffen bieten [Günthner et al. 2007].

Wenn eine der favorisierten Prüfgasatmosphären für weitere Korrosionsuntersuchungen verwendet wird, sollten die Hochtemperaturkorrosionsexperimente eine Zeitdauer von mindestens 1.200 h aufweisen. Eine Bestimmung des luft- und salzseitigen Schichtdickenverlustes ist sonst nur als eine erste Tendenz möglich.

## 6 Korrelation der Untersuchungsergebnisse

Das auf Grundlage der Voruntersuchungen, der Nass- und der Hochtemperaturversuche ermittelte Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit ist in Tabelle 58 vergleichend dargestellt. Es zeigte sich, dass das Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit unter Nass- und Hochtemperaturkorrosionsbedingungen identisch war und mit diesem der Voruntersuchungen übereinstimmte.

*Tabelle 58: Vergleichende Darstellung des spritzparameterspezifischen Rankings auf Grundlage der Voruntersuchungen, der Nass- und der Hochtemperaturkorrosionsversuche*

Spritzparametersatz	Ranking <sub>Voruntersuchung</sub>	Ranking <sub>Nasskorrosion</sub>	Ranking <sub>Hochtemperaturkorrosion</sub>
1	Geringste Beständigkeit	Geringste Beständigkeit	Geringste Beständigkeit
2	Mittlere Beständigkeit	Mittlere Beständigkeit	Mittlere Beständigkeit
3	Höchste Beständigkeit	Höchste Beständigkeit	Höchste Beständigkeit

Auf Grundlage der Ähnlichkeit der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsvorgänge konnte somit im Rahmen der Spritzparametervariation dargestellt werden, dass mittels der in relativ kurzer Zeit durchführbaren elektrochemischen Versuche Voraussagen zur Beständigkeit der Funktionsschichten unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen getroffen werden können. Des Weiteren konnte gezeigt werden, dass die elektrochemischen Messungen prinzipiell eine Möglichkeit darstellen, Parametereinstellungen für das thermische Spritzen zu untersuchen sowie eine Vorauswahl von Beschichtungsparametern abzuleiten.

Unter der Annahme, dass das Ranking der Spritzparameter über das im Rahmen der Versuche genutzte Parameterfeld hinaus gültig ist, bietet die Nasskorrosionsprüfung die Möglichkeit die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der Beschichtungen näher an dieses des chemisch vergleichbaren Vollmaterials heranzuführen. Das Vollmaterial weist in wässriger Lösung sowie unter Hochtemperaturbedingungen die größte Korrosionsbeständigkeit auf [Schroer et al. 1998], [Zhang et al. 2003]. Auch bietet die Nasskorrosionsprüfung die Möglichkeit die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit über das derzeit bekannte Maß hinaus zu steigern, da im wässrigen Medium geringste Variationen der Beschichtungsparameter quantitativ erfasst werden können.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Die Entwicklung von Funktionsschichten zur Minderung der Hochtemperaturkorrosion an Wärmetauscherflächen ist für den Betreiber von MVA von wesentlicher Bedeutung. Einerseits ist die Hochtemperaturkorrosion, welche schwerpunktmäßig an Wärmetauscherflächen auftritt, die Hauptursache für mehr als 70 % der Anlagenstillstände. Zur Beseitigung der Schäden können Kosten in Höhe von bis zu 30 % des jährlichen Instandhaltungsbudgets anfallen [Adams et al. 2005]. Andererseits ist das zum Schutz von Wärmetauscherflächen verwendete Auftragsschweißen sehr kostenintensiv und nicht für alle Bauteile geeignet [Crimmann et al. 2006]. Eine Alternative bietet das Thermische Spritzen. Im Gegensatz zum Auftragsschweißen lassen sich fast alle Substrate mit nahezu allen Werkstoffen beziehungsweise Werkstoffkombinationen beschichten. Auch ist das Thermische Spritzen durch die Verringerung der notwendigen Funktionsschichtdicke und des spezifischen Materialverbrauchs tendenziell preiswerter.

Die Entwicklung einer thermisch gespritzten Funktionsschicht zum Schutz von Wärmetauscherflächen gegenüber der Hochtemperaturkorrosion ist allerdings aufwendig. Um zukünftig Entwicklungszeit und -kosten einzusparen, sollte im Rahmen der Arbeit ein Nasskorrosionsprüfstand konzipiert werden, welcher zur Qualitätsbestimmung von thermisch gespritzten Funktionsschichten genutzt werden kann. Ziel war es, mit den elektrochemischen Messungen im wässrigen Medium Voraussagen zur Beständigkeit der Funktionsschichten unter Hochtemperaturkorrosionsbedingungen zu treffen. Auch sollte die Möglichkeit geschaffen werden, schnell und effizient eine Vorauswahl von Beschichtungsparametern für einen definierten Werkstoff abzuleiten. Die zugrunde liegende Arbeitshypothese lautete:

- ▶ Fehlstellen wie Poren, Oxidlamellen, Spalte und Mikrorisse sowie eine geringe Haftung der Partikel untereinander beziehungsweise zwischen Substrat und Funktionsschicht verkürzen die Standzeit des zu beschichtenden Bauteils im Hochtemperatur- und im Nasskorrosionsfall. Daher ist es möglich, die Aussagen über eine Korrosionsbeständigkeit in Abhängigkeit der Fehlstellenkonzentration zu treffen.
- ▶ Die Anzahl der Fehlstellen in der Funktionsschicht kann durch Variation der Spritzparameter beeinflusst werden. Daher ist es möglich über Korrosionsmessungen geeignete Spritzparameter zu ermitteln.
- ▶ Trotz unterschiedlicher Korrosionsmechanismen können die Ergebnisse der Nasskorrosionsuntersuchungen Anhaltspunkte zum Korrosionsverhalten unter Hochtemperaturbedingungen aufzeigen.

Das am ATZ Entwicklungszentrum für den Einsatz als Korrosions- und Verschleißschutzschicht in Müllverbrennungsanlagen vorgesehene Schichtsystem Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid wurde zur Umsetzung der Aufgabenstellung ausgewählt. Die Korrosionsbeständigkeit des in Abbildung 19 dargestellten Schichtsystems ist unter anderem abhängig von der Substratvorbehandlung und den Beschichtungsparametern, mit welchem Diamalloy 1005 und yttriumstabilisiertes Zirkonoxid auf das Substrat 15Mo3 aufgebracht werden. Eine Möglichkeit die Beständigkeit der 2-lagigen Funktionsschicht zu verbessern, bietet die Optimierung der Beschichtungsparameter des Nickelbasiswerkstoffes. Um bei der Suche nach dem korrosionsbeständigsten Spritzparametersatz für Diamalloy 1005 Zeit und

Kosten gering zu halten, wurde die Korrosionsbeständigkeit einer thermisch gespritzten Diamalloy 1005-Funktionsschicht in Abhängigkeit dreier Spritzparametersätze vergleichend untersucht. Die Variation der Spritzparameter erfolgte durch Änderung des Argonflusses, welcher bei der Beschichtung mittels des atmosphärischen Plasmaspritzprozesses 20 l/min (Spritzparametersatz 1), 43 l/min (Spritzparametersatz 2) beziehungsweise 65 l/min (Spritzparametersatz 3) betrug. Spritzparametersatz 2 stellte dabei den bisherigen Standard zum Auftragen des Nickelbasiswerkstoffes am ATZ Entwicklungszentrum dar.

Zur Durchführung der Nasskorrosionsversuche an Vollmaterialien (Alloy 625, 15Mo3) sowie der beschichteten Proben galt es einen Prüfstand zu konzipieren, die Untersuchungsbedingungen festzulegen sowie Geometrie, Gefüge und Vorbehandlung der beschichteten und unbeschichteten Proben zu definieren. Die Konzeption des Prüfstandes erfolgte nach [ASTM G5-94]. Entsprechend der [ASTM G5-94] sowie einer Literaturstudie wurden die Experimente nach Prüfmethode I (U-t über 86.400 s), II (U-t über 3.600 s, U-i von  $U_R - 150$  mV < U < 1.100 mV) und III (U-t über 3.600 s; U-i von  $U_R - 20$  mV < U < 20 mV) in einer ungerührten, stickstoffgespülten, 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung durchgeführt [Siitonen et al. 1994], [Eminoglu et al. 1999], [Zhang et al. 2003], [Ahmed et al. 2007]. Die Temperatur der Prüflösung betrug 25 °C. Zur Validierung des Einflusses von Geometrie (Kugel / Quader), Gefüge (Walzhart / Geglüht) und Vorbehandlung (Beizen / Schleifen) auf die elektrochemischen Kenngrößen von Werkstoffen wurden Experimente am Substratwerkstoff 15Mo3 durchgeführt. Zunächst galt es aber einen Probenhalter für kugelförmige Geometrien zu entwickeln (Abb. 32, 33). Nach einer erfolgreichen Validierung des Probenhalters an unbeschichteten Prüflingen (Kap. 5.2.1) wurden die Versuche zum Einfluss von Geometrie, Gefüge und Vorbehandlung an 15Mo3 begonnen. Auf Grundlage der nach Prüfmethode I, II und III ermittelten Kennwerte konnte gezeigt werden, dass Quader beschleunigt an Ecken und Kanten korrodieren, die Schwankungsbreite der elektrochemischen Kenngrößen ( $U_R$ ,  $U_{korrr}$ ,  $i_{korrr}$ ) an chemisch gereinigten Kugeln geringer als an mechanisch gereinigten und die Schwankungsbreite der Kennwerte geglähter Kugeln geringer als ungeglähter war (Tab. 32). Entsprechend wurden für eine bessere Vergleichbarkeit der elektrochemischen Kennwerte von Vollmaterialien (Alloy 625, 15Mo3) alle Nasskorrosionsuntersuchungen an geglähten, chemisch gereinigten Kugeln durchgeführt. Analog zu den Untersuchungen an unbeschichteten Proben wurden geglähte Kugeln aus 15Mo3 zur Beschichtung mit Diamalloy 1005 verwendet. Im Gegensatz zu den Untersuchungen an unbeschichteten Kugeln wurden die mit einer Diamalloy 1005 Funktionsschicht versehenen Proben für 3 Minuten in einem mit Ethanol befüllten Ultraschallbad gereinigt. Eine chemische Reinigung nach [ASTM G1-90] wurde nicht durchgeführt, da ein Risiko bestand, die Funktionsschicht zu schädigen.

Nachdem Form, Gefüge und Vorbehandlung der Nasskorrosionsproben festgelegt waren, galt es zu validieren, ob der an unbeschichteten Kugeln erfolgreich erprobte Probenhalter auch für beschichtete Prüflinge verwendet werden kann. Aufgrund einer mangelnden Isolierung des Kugelschaftes war dies aber nicht möglich (Abb. 39). Um in der wässrigen Lösung kugelförmige beschichtete Proben nutzen zu können, wurden daher in Absprache mit dem Korrosionsschutzinstitut Dresden unterschiedliche Abdecklacke zum Auftragen auf den Kugelhals ausgewählt und hinsichtlich der Verwendbarkeit (Einfachheit der Aufbringung, hervorragende Korrosionsschutzwirkung, keine messbaren Wechselwirkungen mit der Prüflösung) untersucht. Nach Auswertung der Experimente zeigte sich, dass nur Lacomit G371 den gestellten Anforderungen standhalten konnte (Kap. 5.2.4, Kap 5.2.5). Daher wurde

dieses Maskiermittel auf den Hals beschichteter Prüflinge (Diamalloy 1005 auf 15Mo3) aufgebracht und bezüglich der Isolierung des Schaftes gegen die wässrige Lösung sowie einer beschleunigten Korrosion im Übergangsbereich lackiert / unlackiert untersucht. Nach Beendigung der Versuche konnte eine Isolierung des Kugelhalses gegen die wässrige Lösung sowie das Fehlen einer beschleunigten Korrosion im Übergangsbereich der Funktionsschicht (Abb. 52, 53, 54, 55) festgestellt werden, was ein Hinweis auf eine Verfälschung der ermittelten Kennwerte durch die Spaltkorrosion gewesen wäre. In der Folge war durch die Nutzung des Abdecklackes eine Vergleichbarkeit der elektrochemischen Kennwerte beschichteten und unbeschichteter Kugeln gegeben (Abb. 62, 63, 64; Tab. 42, 43).

Thermisch gespritzte Funktionsschichten korrodieren im wässrigen Medium stärker als chemisch vergleichbare Vollmaterialien. In der Folge konnte durch den spritzparameter-spezifischen Vergleich der Kenngrößen der Diamalloy 1005-Funktionsschicht mit denen des chemisch vergleichbaren Vollmaterials Alloy 625 das Potential zur weiteren Optimierung der Beschichtungen abgeschätzt werden. Dieses Potential ist als hoch einzuschätzen und kann zur Weiterentwicklung des Spritzprozesses sowie zur Optimierung der Spritzparameter genutzt werden [Zhang et al. 2003].

Im Bereich der Hochtemperaturkorrosionsprüfung wurden stabförmige Proben zur Ermittlung der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit verwendet. Die 1-lagig beschichteten Proben wurden bei 430 °C partiell in Elektrofilterasche eingebracht und in den drei Prüfatosphären A (Luft), B (N<sub>2</sub> – 5 Vol. % O<sub>2</sub> – 3.000 ppm HCl) und C (Luft – 1.000 ppm HCl) über bis zu 1.200 h ausgelagert. Durch Ermittlung des spritzparameterspezifischen Schichtdickenverlusts an der Luft- und der Salzseite der Probenstäbe konnte ein Ranking der spritzparameterspezifischen Korrosionsbeständigkeit erfolgen.

Bei der Auswertung der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit beschichteten Proben zeigte sich, dass unabhängig von der Prüfmethode die nach Spritzparametersatz 3 aufgebraute Funktionsschicht die größte Beständigkeit aufwies. Auch konnte in allen Prüfverfahren eine identische Wertung der Korrosionsbeständigkeit erarbeitet werden, welche lautete Spritzparametersatz 3 > Spritzparametersatz 2 > Spritzparametersatz 1.

Durch Vergleich des Ergebnisses der Nass- und Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen mit diesem der Voruntersuchungen konnte festgestellt werden, dass die Beschichtung die geringste Korrosionsbeständigkeit aufweist, welche den größten Oxidanteil, die geringste Oberflächenrauigkeit und die größte offene Porosität aufweist (Tab. 59). Auch war diese Beschichtung durch eine chemische und phasenspezifische Zusammensetzung gekennzeichnet, welche am stärksten von dieser des Spritzpulvers abweicht (Tab. 17, 18).

Tabelle 59: Spritzparameterspezifische Eigenschaften der Diamalloy 1005-Funktionsschichten (Auszug)

Spritzpara- metersatz	Oxidanteil [Gew. % Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ]	Rauigkeit [µm]	Härte [HV]	Offene Porosität [%]
1	31	27	412	15
2	22	28	413	13
3	12	38	325	13

Aufgrund des unter Nass- und Hochtemperaturprüfbedingungen übereinstimmenden Rankings der Korrosionsbeständigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten konnten im Rahmen der Spritzparametervariation erste Hinweise zum Beweis der Arbeitshypothese erbracht werden.

Derzeit werden am ATZ Entwicklungszentrum Praxisversuche an mehreren 2-lagig beschichteten Materialsonden (Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid) angestrebt, um die Arbeitshypothese unter Praxisbedingungen zu validieren. Dazu sollen die Sonden in der Ofenlinie 2 des Zweckverband Müllverwertung Schwandorf eingebracht werden. Sofern die Resultate der Praxisversuche mit diesen der Laborversuche vergleichbar sind, steht dem ATZ Entwicklungszentrum ein korrosionsbeständigerer Standardspritzparametersatz zur Beschichtung von Überhitzerheizflächen mit Diamalloy 1005 (Wechsel von Spritzparametersatz 2 auf 3) und yttriumstabilisiertem Zirkonoxid zur Verfügung. Des Weiteren kann dadurch die Übertragbarkeit der Laborergebnisse auf die Praxis dargestellt werden.

Sofern die Labor- und Praxisergebnisse vergleichbar sind, soll am ATZ Entwicklungszentrum der Nasskorrosionsprüfstand intensiv zur Vorauswahl und zur Optimierung von Beschichtungsparametern für den Pulverwerkstoff Diamalloy 1005 verwendet werden. In der Folge kann wahrscheinlich der Umfang der durchgeführten Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen gesenkt werden, da der korrosionsbeständigste Spritzparametersatz schneller und effizienter ermittelt werden kann. Auch kann möglicherweise, durch die elektrochemische Erfassung geringster Variationen der Beschichtungsparameter, die Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit der APS-gespritzten Diamalloy 1005-Funktionsschicht signifikant über das derzeit bekannte Maß hinaus gesteigert werden. Zur Durchführung zukünftiger Hochtemperaturkorrosionsversuche an mit Diamalloy 1005 beschichteten Proben werden die Prüfgasatmosphäre A und C sowie eine Versuchsdauer von mindestens 1.200 h favorisiert.

## 8 Literaturverzeichnis

- Adams et al. 2005 Adams, B. M. E., Périlleux, M.: Design Features to Avoid High-Temperature Corrosion in MSW, in: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion, Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 2005, S. 247-260.
- Ahmed et al. 2007 Ahmed, N., Voisey, K. T., McCartney, D., Pashby, I. R.: The effects of microstructural modifications by HVOF spraying and laser surface melting on the electrochemical behaviour on Inconel 625, in: Proceedings of the 4<sup>th</sup> International WLT-Conference on Laser in Manufacturing, München, 18.-22. Juni 2007.
- Arzami et al. 2008 Arzami, F., Coyle, T. W., Mostaghimi, J.: Optimization of Atmospheric Plasma Spray Process Parameters using a Design of Experiment for Alloy 625 coatings, Journal of Thermal Spray Technology, Band 17, Heft 1, 2008, S. 144-155.
- ASM 1996 Binary Alloy Phase Diagrams, Second Edition plus Updates, ASM International, 1996
- ASTM G1-90 Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.02, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 1999.
- ASTM G5-94 Standard Reference Test Method for Making Potentiostatic and Potentiodynamic Anodic Polarisation Measurements, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.02, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 1999.
- ASTM G15-99 Standard Terminology Relating to Corrosion and Corrosion Testing, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.02, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 1999.
- ASTM G59-97 Practice for Conducting Potentiodynamic Polarization Resistance Measurements, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.02, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 1999.
- ASTM G61-86 Conducting Cyclic Potentiodynamic Polarisation Measurements for Localized Corrosion Susceptibility of Iron-, Nickel- or Cobalt-Based Alloys, Annual Book of ASTM Standards, Volume 03.02, West Conshohocken, Pennsylvania, USA, 1999.
- Babiak et al. 2000 Babiak, Z., Brune, M., Duda, T.: Thermisches Spritzen – Grundlagen, in: Bach, Fr.-W., Duda T. (Hrsg.): Moderne Beschichtungsverfahren, WILEY-VCH Verlag GmbH, Weinheim, 2000, S. 31-37.

- Bender et al. 2003 Bender, R., Schütze, M.: The role of alloying elements in commercial alloys for corrosion resistance in oxidizing-chloridizing atmospheres, Part II: Experimental examinations, *Materials and Corrosion*, Band 54, 2003, S. 652-685.
- Bendix 2006 Bendix, D.: Stand und Perspektiven des Korrosionsschutzes, in: Faulstich, M., Bendix, D. (Hrsg.): *Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik*, Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung, Förster Verlag, Sulzbach-Rosenberg, 2006, S. 9-24.
- BMU 2008 BMU-Publikation „Entwicklung der erneuerbaren Energien in Deutschland im Jahr 2009“, Stand März 2010, [http://www.bmu.de/erneuerbare\\_energien/downloads/doc/42038.php](http://www.bmu.de/erneuerbare_energien/downloads/doc/42038.php)., letzter Zugriff 01.08.2010.
- Born 2005 Born, M.: Wissenschaftliche Grundlagen der rauchgasseitigen Dampferzeugerkorrosion, in: Born, M. (Hrsg.): *Dampferzeugerkorrosion*, Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 2005, S. 1-116.
- Brevier 2003 Brevier – Technische Keramik, Verband der Keramischen Industrie e. V., Fahner Verlag, Lauf an der Pegnitz, 2003.
- Cha 2002 Cha, S. C.: Schutztechnik von Wärmetauscherrohren gegen tribochemische Belastungen durch Beschichtungen und Verbesserung des Wärmeübergangs durch Innenprofile; Fortschritt-Bericht VDI Reihe 5 Nr. 647, Düsseldorf, VDI Verlag 2002.
- Cha et al. 2002 Cha, S. C., Wölpert, P.: Corrosion of Coating materials in oxidizing and hydrogen chloride containing atmospheres, *Materials and Corrosion*, Band 53, 2002, S. 886-892.
- Crimmann et al. 2004 Crimmann, P., Dimaczek, G., Faulstich, M.: Korrosionsschutz durch Thermisches Spritzen, in: Faulstich, M., Bilitewski, B., Urban, A., I. (Hrsg.): *Schriftenreihe des Fachgebietes Abfalltechnik der Universität Kassel*, Tagungsband 9. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, Berlin, 17.-18. Februar 2004, S.133-147.
- Crimmann et al. 2006 Crimmann, P., Bendix, D., Faulstich, M.: Entwicklung von Schichtsystemen des Thermischen Spritzens zum Korrosionsschutz, in: Faulstich, M., Bendix, D. (Hrsg.): *Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik*, Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung, Förster Verlag, Sulzbach-Rosenberg, 2006, S. 193-204.
- DIN EN 10095 DIN EN 10095, Hitzebeständige Stähle und Nickellegierungen, Ausgabe 1995-05.

- Dorfmann et al. 1995 Dorfmann, M. R., DeBarro, J. A.: Development and Applications of Corrosion Resistant Thermal Sprayed Coatings, in: Proceedings of the International Thermal Spray Conference 1995, Kobe, 22.-26. Mai 1995, S. 567-572.
- Eminoglu et al. 1999 Eminoglu, C. M., Knight, R., DeFalco, J., Dorfmann, M.: Potentiodynamic corrosion testing of HVOF sprayed stainless steel alloy, in: Proceedings of the 2<sup>th</sup> United Thermal Spray Conference 1999, Düsseldorf, 17.-19. März 1999, S. 39-44.
- Englmaier 2005 Englmaier, L.: Primäre und sekundäre Korrosionsschutzmaßnahmen im MHKW Burgkirchen: Automatische Feuerleistungsregelung und Recladding, in: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion, Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 2005, S. 359-403.
- France 1967 France, W. D. Jr.: A Specimen Holder for Precise Electrochemical Polarisation Measurements on Metal Sheets and Foils, Journal of electrochemical Society, Band 114, 1967, S. 818-819.
- Guilemany et al. 2008 Guilemany J. M., Torrel, M., Dosta, S., Miguel, J. R.: Corrosion protection of municipal solid waste incinerator superheaters by HVOF thermal spray coatings, in: Proceedings of the International Thermal Spray Conference 2008, Maastricht, 02.-04. Juni 2008.
- Günthner et al. 2007 Günthner, M., Albrecht, Y., Motz, G.: Polymeric and Ceramic-Like Coatings on the Basis of SiN(C) Precursors for protection of metals against corrosion and oxidation, Ceramic engineering and science proceedings, Band 27, 2007, S. 277-284.
- Hearley et al. 2000 Hearley, J.A., Little, J.A., Sturgeon, A.J.: The Effect of Spray parameters on the properties of high velocity oxy-fuel NiAl intermetallic coatings, Surface and Coatings Technology, Band 123, 2000, S. 210-218.
- Heitz et al. 1990 Heitz, E., Henkhaus, R., Rahmel, A.: Korrosionskunde im Experiment: Untersuchungsverfahren – Messtechnik – Aussagen, VCH-Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1990.
- Herzog et al. 2005 Herzog, T., Schmidl, W.: Feuerungs-, brennstoff- und werkstofftypenübergreifende Charakterisierung von Korrosionsphänomenen in Dampferzeugern als Grundlage für eine Typisierung der Korrosionsarten, in: 2. Diskussionsforum „Rauchgasseitige Dampferzeugerkorrosion“, Freiberg 2005, <http://www.chemin.de/veroeffentlichungen/vo-27-0.pdf>, letzter Zugriff 04.11.2008.

- Hoffmann et al. 1998/a Hoffmann, R., Vreijling, M. P. W., Ferrari, G. M., de Wit, J. H. W.: Electrochemical Methods for Characterisation of Thermal Spray Corrosion Resistant Stainless Steel Coatings, Material Science Forum 1998, S. 596-606.
- Hoffmann et al. 1998/b Hoffmann, R., Vreijling, M. P. W., Ferrari, G. M., de Wit, J. H. W.: Electrochemical Methods for Characterisation of Thermal Spray Corrosion Resistant Stainless Steel Coatings, Material Science Forum 1998, S. 641-654.
- Höhne et al. 2006 Höhne, H. M., Schüle, R. W.: Anlagentechnik und Applikationen des Thermischen Spritzens zum Korrosionsschutz, in: Faulstich, M., Bendix, D. (Hrsg.): Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik, Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung, Förster Verlag, Sulzbach-Rosenberg, 2006, S. 175-192.
- Husemann 1992 Husemann, P.U.: Korrosionserscheinungen und deren Reduzierung an Verdampfern und Überhitzern in kommunalen Müllverbrennungsanlagen, VGB Kraftwerkstechnik, Band 72, 1992, S. 918-927.
- Kawahara et al. 1998 Kawahara, Y., Nakamura, M., Tsuboi, H., Yukawa, K.: Evaluation of New Corrosion-Resistant Superheater Tubing in High-Efficiency Waste-to-Energy Plants, Corrosion, Band 54, Heft 7, 1998, S. 576-589.
- Kawahara 2007 Kawahara, Y.: Application of High Temperature Corrosion-Resistant Materials and Coatings Under Severe Corrosive Environment in Waste-to-Energy Boilers, Journal of Thermal Spray Technology, Band 16, Heft 2, 2007, S. 202-213.
- Kawakita et al. 2003 Kawakita, J., Kuroda, S., Fukushima, T., Kodama, T.: Development of dense corrosion resistant coatings by an improved HVOF spraying process, Science and Technology of Advanced Materials, Band 4, 2003, S. 281-289.
- Kaesche 1990 Kaesche, H.: Die Korrosion der Metalle, Springer Verlag, Berlin / Heidelberg, 1990.
- Kinos et al. 1994 Kinos, K., Siitonen, P., Kettunen, P., Laurila, V.-J.: Effect of Post Treatments on the Corrosion Resistance on Plasma Sprayed Duplex Stainless Steel Coating in Salt Water, in: Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Boston, USA, 20.-24. Juni 1994, S. 537-542.
- Kurzmann 1976 Kurzmann, W.: Verfahren zur Härteprüfung, in: Blumenauer, H.: Werkstoffprüfung, VEB Deutscher Verlag für Grundstoffindustrie, Leipzig, 1976, S. 106-121.

- Lee et al. 2007 Lee, S.-H., Themelis, N. J., Castaldi, M. J.: High-Temperature Corrosion in Waste-to-Energy Boilers, Journal of Thermal Spray Technology, Band 16, Heft 1, 2007, S. 104-110.
- Mabbutt et al. 2007 Mabbutt, S., Simms, N., Oakley, J.: High Temperature Corrosion Monitoring by Electrochemical Noise Techniques, in: Proceedings of the Eurocorr 2007, Freiburg im Breisgau, Deutschland, 9.-13. September 2007.
- Matsubara et al. 2007 Matsubara, Y., Sochi, Y., Tanabe, M., Takeya, A.: Advanced Coatings on Furnace Wall Tubes, Journal of Thermal Spray Technology, Band 16, Heft 2, 2007, S. 195-201.
- Merck 2011/a Merck KGaA, Datenblatt KCl, Produktnummer 104933, <http://www.merck-chemicals.com> / Germany / zinkchlorid / MDA\_CHEM-108815 / p\_9Yyb.s1LJtQAAAewC.EfVhTI?WF, Germany, Stand 02/2011.
- Merck 2011/b Merck KGaA, Datenblatt ZnCl<sub>2</sub>, Produktnummer 108815, <http://www.merck-chemicals.com/germany> / kaliumchlorid / MDA\_CHEM-104933 / p\_9Yyb.s1LJtQAAAewC.EfVhTI?WF, Germany, Stand 02/2011.
- Metschke 2004 Metschke, J.: Korrosion und Korrosionsschutz, in: Faulstich, M., Urban, A., Bilitewski, B. (Hrsg.): Schriftenreihe des Fachgebietes Abfalltechnik der Universität Kassel, Tagungsband 9. Fachtagung Thermische Abfallbehandlung, Berlin, 17.-18. Februar 2004, S.111-131.
- Metschke 2005 Metschke, J.: Erfahrungen beim Einsatz von Korrosionsschutzmaßnahmen, in: Born, M. (Hrsg.): Dampferzeugerkorrosion, Saxonia Standortentwicklungs- und -verwaltungsgesellschaft mbH, Freiberg, 2005, S. 170-213.
- Nishikata et al. 1991 Nishikata, A., Numata, H., Tsuru, T.: Electrochemistry of molten salt corrosion, Materials Science and Engineering, Band 146, 1991, S. 15-31.
- Nishikata et al. 1997 Nishikata, A., Zhang, G., Tsuru, T.: Rapid Evaluation of Corrosion Resistance of Ni-Base Alloys in Molten Salt Using AC Impedance Method, Materials Transactions, Band 328, Heft 4, 1997, S. 312-318.
- Otsuka et al. 1993 Otsuka, N., Natori, A., Kudo, T., Imoto, T.: High Temperature Corrosion of Austenitic Stainless Steels and Ni-Base Alloys in Simulated Waste Incinerator Environments, in: Proceedings of Corrosion 1993, NACE International, Houston, USA, Paper 289.

- Otsuka et al. 2002 Otsuka, N., Nishiyama, Y., Hayashi, S., Matsuda, Y., Fujita, K., Taniguchi, S.: Laboratory and field corrosion test of Ni-Cr-Mo-Nb Coated T22 Steel in Waste Incinerator Corrosion Environments, in: Proceedings of Corrosion 2002, NACE International, Houston, USA, Paper 2389.
- Paetec 1993 Formeln und Tabellen für Sekundarstufen I und II: Gymnasien, Gesamtschulen, Berufsschulen; Paetec, Gesellschaft und Technik mbH, 1993
- Paul 1996 Paul, M.: Korrosionsverhalten metallischer Werkstoffe, in: Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil 1: Korrosion; Institut für Korrosionsschutz Dresden, TAW-Verlag, Wuppertal, 1996, S. 125-254.
- Pawlowski 2009 Pawlowski, J.: Systematische Untersuchungen zu Korrosionsprozessen an Feuerfestmaterialien in Müll- und Biomasseverbrennungsanlagen und Einsatzmöglichkeiten von Additiven als Korrosionsinhibitoren; Einreichung der Dissertation an der Fakultät für Geowissenschaften der Ludwig-Maximilians-Universität München, März 2009.
- Pietsch et al. 2007 Pietsch, S., Zeltner, S.: Auswahl von Korrosionsschutzmaßnahmen, in: Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil 2: Korrosionsschutz; Institut für Korrosionsschutz Dresden, TAW-Verlag, Wuppertal, 2007, S. 339-393.
- Richers 2010 Richers, U.: Abfallverbrennung in Deutschland – Entwicklung und Kapazitäten, Karlsruher Institut für Technologie, Report-Nr. KIT-SR 7560, KIT Scientific Publishing 2010.
- Riedel et al. 1996 Riedel, G., Seidel, M.: Korrosionsprüfung, in: Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil 1: Korrosion; Institut für Korrosionsschutz Dresden, TAW-Verlag, Wuppertal, 1996, S. 359-412.
- Schilm 2003 Schilm, J., Hermann, M.: Korrosion in wässrigen Medien, in: Kollenberg, W. (Hrsg.): Technische Keramik – Grundlagen, Werkstoffe, Verfahrenstechnik, Vulkan-Verlag, Essen, 2004, S.102-106.
- Schroer et al. 1998 Schroer, C., Spiegel, M., Grabke, H.C.: Corrosion resistant coating materials for heat exchanger tubes in waste incineration plants, Materials for Advanced Power Engineering, 1998, S. 789-798.

- Schroer et al. 2002 Schroer, C., Konys, J.: Rauchgasseitige Hochtemperatur-Korrosion in Müllverbrennungsanlagen - Ergebnisse und Bewertung einer Literaturrecherche -; Wissenschaftliche Berichte FZKA 6695; Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, 2002.
- Schülein et al. 2006 Schülein, R. W., Born, M., Kolb, J.: Thermische Spritzschichten zur Minderung von Schadensfällen durch Korrosion und Erosion, in: VGB PowerTech, Heft 7, 2006, S. 58-64.
- Schütze et. al. 2001 Schütze, M., Bender, R.: Hochtemperaturkorrosion in chorhaltigen Atmosphären, Leistungsfähigkeit metallischer Werkstoffe und Möglichkeiten zur Erhöhung der Beständigkeit, in: Hochlegierte Werkstoffe: Korrosionsverhalten und Anwendung, 5. Dresdner Korrosionsschutztag, TAW-Verlag, Wuppertal, 2002, S.487-506.
- Schütze et al. 2006/a Schütze. M., Steinberg, H. K: Ursachen und Mechanismen der Korrosion in thermischen Anlagen, in: Faulstich, M., Bendix, D. (Hrsg.): Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik, Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung, Förster Verlag, 2006, S. 25-50.
- Schütze et al. 2006/b Schütze. M., Malessa, M., Rohr, V., Weber, T.: Development of coatings for protection in specific high temperature environments, Surface & Coatings Technology, Band 201, 2006, S. 3872-3879.
- Shore 1975 Shores, D. A.: Use of Anodic Polarisation in Fused Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> for estimating Hot Corrosion Rates, Corrosion, Band 31, 1975, S. 434-440.
- Siitonen et al. 1994 Siitonen, P., Konos, T., Kettunen, P. O.: Corrosion Properties of Stainless Steel Coatings Made by Different Methods of Thermal Spraying, in: Proceedings of the 7<sup>th</sup> National Thermal Spray Conference, Boston, USA, 20.-24. Juni 1994, S. 105-110.
- Simard et al. 2000 Simard, S., Arsenault, B., Laul, K., Dorfmann, M. R.: Performance of HVOF-Sprayed Carbide Coatings in Aqueous Corrosive Environments, in: Proceedings of the 11<sup>th</sup> International Conference of Thermal Spray, 2000, S. 983-990.
- Spiegel et al. 1995 Spiegel, M, Grabke, H. J.: Hochtemperaturkorrosion eines 2.25Cr-1Mo-Stahls unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen, Materials and Corrosion, Band 46, Heft 3, 1995, S. 121-131.
- Spiegel et al. 2000 Spiegel, M., Warnecke, R.: Korrosion von thermisch gespritzten Schichten unter simulierten Müllverbrennungsbedingungen, in: VGB-Konferenz „Thermische Abfallverwertung“, Essen, Deutschland, 2000, Vortrag D5.

- Spiegel 2001 Spiegel, M.: Hochtemperaturkorrosion in der Müllverbrennung, in: Hochlegierte Werkstoffe: Korrosionsverhalten und Anwendung, 5. Dresdner Korrosionsschutztag, TAW-Verlag, Wuppertal, 2002, S. 507-521.
- Spiegel et al. 2006 Spiegel, M., Vogel, D.: Laboruntersuchungen zur Korrosion in thermischen Anlagen, in: Faulstich, M., Bendix, D. (Hrsg.): Verfahren & Werkstoffe für die Energietechnik, Band 2: Korrosion in Anlagen zur regenerativen Energieerzeugung, Förster Verlag, Sulzbach-Rosenberg, 2006, S. 51-67.
- Stahlschlüssel 2001 Chemische Zusammensetzung ausgewählter Werkstoffe, in: C. W. Wegst (Hrsg.): Stahlschlüssel 2001, Verlag Stahlschlüssel Wegst GmbH, 2001.
- Tait 1996 Tait, W. S.: An Introduction to Electrochemical Corrosion Testing for Practicing Engineers and Scientists, Pair O Docs Publications, Racine, Wisconsin, USA, 1994
- Uusitalo et al. 2004 Uusitalo, M. A., Vuoristo, P. M. J., Mäntylä, T. A.: High temperature corrosion of coatings and boiler steels below chlorine-containing salt deposits, Corrosion Science, Band 46, Heft 6, 2004, S. 1311-1331.
- Voigt 1996 Voigt, C.: Grundlagen der Korrosion, in: Vorlesungen über Korrosion und Korrosionsschutz von Werkstoffen, Teil 1: Korrosion; Institut für Korrosionsschutz Dresden, TAW-Verlag, Wuppertal, 1996, S. 1-124.
- Wanecke et al. 2001 Warnecke, R., Spiegel, M.: Thermisches Spritzen zum Korrosionsschutz in MVA, in: VDI-Berichte, Heft 1605, S. 43-51.
- Wiemer et al. 2008 Wiemer, K., Kern, M.: Abfallwirtschaft und Klimaschutz vor dem Hintergrund des Biomassepotentials in Abfällen aus Industrie und Haushalten, [http://www.mufv.rlp.de/fileadmin/img/inhalte/abfall/Produktverantwortung\\_Veranstaltungen/beitrag\\_wiemer.pdf](http://www.mufv.rlp.de/fileadmin/img/inhalte/abfall/Produktverantwortung_Veranstaltungen/beitrag_wiemer.pdf), letzter Zugriff 04.11.2008.
- Zhang et al. 2003 Zhang, D., Harris, S. J., McCartnes, D. G.: Microstructure formation and corrosion behaviour in HVOF-sprayed Inconel 625 coatings, Materials Science and Engineering A344, 2003, S. 45-56.

## **ANHANG**

## Abbildungsverzeichnis

Abbildung 1: Aufteilung der regenerativen Endenergiebereitstellung in Deutschland [BMU 2010] .....	9
Abbildung 2: Schema der MVA Mainz [Richers 2010] .....	11
Abbildung 3: Mittlere Resthausmüllzusammensetzung [Wiemer et al. 2008] .....	12
Abbildung 4: Typische Bereiche im Kessel mit Korrosionsproblemen in MVA .....	13
Abbildung 5: Möglicher Aufbau des Rohrbelags [Husemann 1992] .....	15
Abbildung 6: Darstellung unterschiedlicher Korrosionsformen einer auftragsgeschweißten Funktionsschicht [Englmaier 2005] .....	16
Abbildung 7: Schematische Darstellung des Thermischen Spritzprozesses .....	18
Abbildung 8: Schichtaufbau einer thermisch gespritzten Funktionsschicht [Babiak et al. 2000] .....	19
Abbildung 9: Porosität und Oxidgehalt in Abhängigkeit des Sauerstoffflusses [Hearley et al. 2000] .....	20
Abbildung 10: Härte und E-Modul in Abhängigkeit des Oxidgehaltes [Hearley et al. 2000] .....	20
Abbildung 11: Massenzunahme von 2.25Cr-1Mo bei 500 °C in unterschiedlichen Prüfatmosphären [Spiegel et al. 2006] .....	21
Abbildung 12: Auslagerungsexperimente zur Ermittlung des Massenverlust unterschiedlicher Vollmaterialien bei 600 °C [Spiegel et al. 2006] .....	22
Abbildung 13: Schematische Darstellung der Drei-Elektroden-Messzelle .....	25
Abbildung 14: Schematische Darstellung ausgewählte Kenngrößen eines passivierbaren ferritischen Chromstahles in 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C [Paul 1996] .....	27
Abbildung 15: Ermittlung des Korrosionsstroms $i_{\text{kor}}$ [Tait 1996] .....	28
Abbildung 16: Anodische U-i-Kurve für ferritische Chromstähle mit variierenden Chromgehalten; Messung in 10% H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C [Paul 1996] .....	28
Abbildung 17: U-i-Kurve von Edelstahl (AISI 316), Kohlenstoffstahl und thermisch gespritzten AISI 316 Funktionsschichten (HVOF, LB Ar, APS, LB Luft) auf AISI 316 Substrat in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C, gemessen gegen die gesättigte Kalomel-Elektrode (SCE) [Hoffmann et al. 1998/b] .....	29
Abbildung 18: Abhängigkeit der Offenen Porosität der Beschichtung von der Partikelgeschwindigkeit sowie dem Oxidgehalt [Kawakita et al. 2003] .....	30
Abbildung 19: Querschliff des Schichtsystems Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid .....	36
Abbildung 20: Probenhalter für eine ebene Prüffläche [ASTM G61-86] .....	38
Abbildung 21: Kugel- und Quadergeometrie im Vergleich .....	39

Abbildung 22: Hochtemperaturkorrosionsprobe.....	40
Abbildung 23: Definierung von Luft- und Salzseite .....	42
Abbildung 24: Spritzkabine des ATZ Entwicklungszentrums, Stand 2008 .....	45
Abbildung 25: Halterung für kugelförmige Probenkörper .....	45
Abbildung 26: Nasskorrosionsversuchsstand .....	47
Abbildung 27: Schematische Darstellung des Hochtemperaturkorrosionsofens .....	49
Abbildung 28: REM-Aufnahme des Pulverwerkstoffes Diamalloy 1005 .....	52
Abbildung 29: Phasenzusammensetzung des Diamalloy 1005 in Abhängigkeit der Spritzparameter .....	53
Abbildung 30: Spritzparameterspezifische Wärmestromdifferenz der Beschichtungen gegen Referenz .....	57
Abbildung 31: Härte der Funktionsschicht gegenüber Oxidgehalt und offener Porosität.....	58
Abbildung 32: Probenhalter für Kugelgeometrien .....	61
Abbildung 33: Kugel aus 15Mo3 vor und nach einem Nasskorrosionsversuch .....	61
Abbildung 34: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für geschliffene und chemisch gereinigte Proben aus 15Mo3 in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C, gemessen gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II .....	62
Abbildung 35: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für geschliffene und chemisch gereinigte Proben aus 15Mo3 in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C, gemessen gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II .....	62
Abbildung 36: Querschliff des Schichtsystems Diamalloy 1005 / Yttriumstabilisiertes Zirkonoxid an kugelförmigen Nasskorrosionsproben .....	66
Abbildung 37: Querschliff einer Diamalloy 1005-Funktionsschicht an Hochtemperaturkorrosionsproben.....	66
Abbildung 38: Vergleich der Spritzstrukturen 1-lagig beschichteten Kugeln (links) und Stäben (rechts) .....	67
Abbildung 39: Verfärbung an 2-lagig beschichteten Kugeln nach Versuchsende .....	67
Abbildung 40: Nachweis von Eisen (III)-Ionen an einer 2-lagig beschichteten Kugel.....	68
Abbildung 41: Nachweis von Eisen (III)-Ionen an einer 2-lagig beschichteten Kugel; Nullprobe .....	69
Abbildung 42: Teillackierter Rohrabschnitt aus 15Mo3 vor Versuchsbeginn (links) und nach Versuchsende (rechts).....	71
Abbildung 43: Querschliff des teillackierten Rohrabschnittes aus 15Mo3 .....	71
Abbildung 44: Teillackierte Kugeln aus 15Mo3 und Zylinder aus Alloy 625 vor Versuchsbeginn.....	71

Abbildung 45: Querschliff des teillackierten Zylinders aus Alloy 625.....	72
Abbildung 46: Versuchsapparatur zur Lackierung von kugelförmigen Nasskorrosionsproben.....	72
Abbildung 47: Lackierte und unlackierte Kugeln vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende; Prüfmethode II .....	73
Abbildung 48: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Proben aus 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II .....	74
Abbildung 49: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für Proben aus 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II .....	74
Abbildung 50: Teillackierte 2-lagig beschichtete Kugel von Versuchsbeginn und nach Versuchsende.....	78
Abbildung 51: 2-lagig beschichtete Kugel nach Prüfung auf „Berliner Blau“; links: Verfärbung an unlackierten Kugeln, rechts: Verfärbung an teillackierten Kugeln .....	78
Abbildung 52: 1-lagig beschichtete teillackierte Kugel vor Versuchsbeginn und nach Versuchsende, Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II .....	79
Abbildung 53: Querschliff einer beschichteten teillackierten Kugel nach Versuchsende, Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II .....	79
Abbildung 54: Korrosion der Beschichtung im wässrigen Medium, Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II .....	80
Abbildung 55: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625 und 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I.....	83
Abbildung 56: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625 und 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II.....	83
Abbildung 57: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für Alloy 625 und 15 Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II.....	84
Abbildung 58: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für teillackierte beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II .....	86
Abbildung 59: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für teilackierte beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II .....	87

Abbildung 60: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode I; Markierung des Scheitel- und des Wendepunkts für Spritzparametersatz 2 ..	89
Abbildung 61: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode I .....	91
Abbildung 62: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-t-Kurven für Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II .....	92
Abbildung 63: Vergleichende Darstellung der gemittelten U-i-Kurven für Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichtete Proben, gemessen in 0,5 mol/l H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode, Prüfmethode II .....	92
Abbildung 64: Luftseitiger Korrosionsfortschritt nach 1.200 h, Prüfatmosphäre A.....	96
Abbildung 65: Salzseitiger Korrosionsfortschritt nach 1.200 h, Prüfatmosphäre A.....	97
Abbildung 66: Salzseitige Korrosion der Beschichtung, Spritzparametersatz 1, 2, 3, Prüfatmosphäre B.....	101
Abbildung 67: Luftseitiger Korrosionsfortschritt nach 300 h, Spritzparametersatz 2, Prüfatmosphäre B.....	101
Abbildung 68: Salzseitiger Korrosionsfortschritt nach 300 h, Prüfatmosphäre C .....	103
Abbildung 70: Salzseitiger Korrosionsfortschritt nach 600 h, Prüfatmosphäre C .....	104
Abbildung 68: Luftseitiger Korrosionsfortschritt nach 600 h, Prüfatmosphäre C .....	105
Abbildung 71: Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschliff der Nullprobe, Spritzparametersatz 1, Prüfgas C, Markierung des vergrößerten Ausschnittes .....	107
Abbildung 72: Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschliff nach 300 h, Spritzparametersatz 1, Luftseite, Prüfgas C, Markierung des vergrößerten Ausschnittes .....	108
Abbildung 73: Korrosionsfront an der Salzseite der beschichteten Probe, Spritzparametersatz 1, Prüfgas C; Markierung des mittels der Elektronenstrahlmikrosonde untersuchten Probenbereiches .....	109
Abbildung 74: Verteilung ausgewählter chemischer Elemente im Querschliff nach 300 h, Spritzparametersatz 1, Salzseite, Prüfgas C, Markierung des vergrößerten Ausschnittes .....	110

## Symbolverzeichnis

A	Arbeitselektrode	
A <sub>1</sub>	Probenoberfläche	[cm <sup>2</sup> ]
Ag;AgCl;3 mol/l KCl	Silber-Silberchlorid-Elektrode in 3 molarer Kaliumchloridlösung	
ASG	Aus dem Elektrofilter einer definierten Müllverbrennungsanlage entnommenes Asche-Salz-Gemisch	
APS	Atmosphärisches Plasmaspritzen	
Å	Ångström	[10 <sup>-10</sup> m]
b <sub>a</sub>	Anstieg der anodischen Tafelgeraden	[mV/Dekade]
b <sub>k</sub>	Anstieg der kathodischen Tafelgeraden	[mV/Dekade]
β <sub>HZ</sub>	Haftzugfestigkeit	[N/mm <sup>2</sup> ]
BImSchV	Bundesimmissionsschutzverordnung	
BSE	Backscattered Electrons (Zurückgestreute Elektronen)	
CR	Korrosionsrate	[mm/a]
d <sub>m</sub>	Gemittelte Eindruckdiagonale des Pyramidenprüfkörpers	[mm]
DTA	Differential-Thermo-Analyse	
E	Elektrolytlösung	
EDX	Energiedispersive Röntgenstrukturanalyse	
F	Prüfkraft	[N]
FS	Flammspritzen	
(g)	Gasförmiger Aggregatzustand	
G	Gegenelektrode	
G <sub>Ein</sub>	Gaseinlass	
G <sub>Aus</sub>	Gasauslass	
GP	Gesamtporosität	[%]
HV	Vickershärte	
HVS	Beschleunigungsspannung	[kV]

HVOF	High Velocity Oxygen Fuel Process (Hochgeschwindigkeitsflammspritzen)	
I	Stromfluss	[mA]
i	Stromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
i <sub>a</sub>	Stromdichte in anodischer Richtung	[mA/cm <sup>2</sup> ]
i <sub>k</sub>	Stromdichte in kathodischer Richtung	[mA/cm <sup>2</sup> ]
i <sub>korr</sub>	Korrosionsstromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
i <sub>pas</sub>	Passivierungsstromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
i <sub>passiv</sub>	Stromdichte im Passivbereich	[mA/cm <sup>2</sup> ]
K	Korngröße	[μm]
K <sub>1</sub>	3,272 (Konstante)	[mm g/mA cm a]
L	Prüflösung	
LB	Lichtbogenspritzen	
LB Ar	Lichtbogenspritzen, Argon als Zerstäubergas	
LB Luft	Lichtbogenspritzen, Luft als Zerstäubergas	
M	Molare Masse	[g/mol]
MAG	Vergrößerung	
MVA	Müllverbrennungsanlage	
OP	Offene Porosität	[%]
P	Potentiostat	
R	Referenzelektrode	
R <sub>A</sub>	Gemittelte Rauigkeit	[μm]
REM	Rasterelektronenmikroskop	
RT	Raumtemperatur	
R <sub>Z</sub>	Gemittelte Rauhtiefe	[μm]
(s)	Fester Aggregatzustand	
S	Salzbrücke	
SCE	Saturated Calomel Electrode (Gesättigte Kalomel-Elektrode)	
σ <sub>x</sub>	Standardabweichung des Parameters X	
SV	Summenverteilung	[%]

T	Temperatur	[°C]
t	Zeit	[s]
T <sub>b</sub>	Bauteiltemperatur	[°C]
T <sub>p</sub>	Partikeltemperatur	[°C]
t <sub>s</sub>	Zeit bis zum Erreichen des Ruhepotentials am Scheitelpunkt der Kurve	[s]
t <sub>w</sub>	Zeit bis zum Erreichen des Ruhepotentials am Wendepunkt der Kurve	[s]
U-t	Ruhepotentialmessung	
U-i	Stromdichtepotentialmessung	
U <sub>akt</sub>	Aktivierungspotential	[mV]
U <sub>d</sub>	Durchbruchpotential	[mV]
U <sub>korr</sub>	Freies Korrosionspotential	[mV]
U <sub>pas</sub>	Passivierungspotential	[mV]
U <sub>R</sub>	Ruhepotential	[mV]
U <sub>R 1h</sub>	Ruhepotential nach 1 Stunde Messdauer	[mV]
U <sub>R 24h</sub>	Ruhepotential nach 24 Stunden Messdauer	[mV]
U <sub>s</sub>	Ruhepotential am Scheitelpunkt der Kurve	[mV]
U <sub>w</sub>	Ruhepotential am Wendepunkt der Kurve	[mV]
V <sub>G</sub>	Geometrisches Volumen der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
v <sub>p</sub>	Partikelgeschwindigkeit	[m/s]
V <sub>w</sub>	„Wahres“ Volumen der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
WD	Arbeitsabstand	[mm]
XRD	Pulverröntgendiffraktometrie	
ρ	Dichte	[g/cm <sup>3</sup> ]

## Tabellenverzeichnis

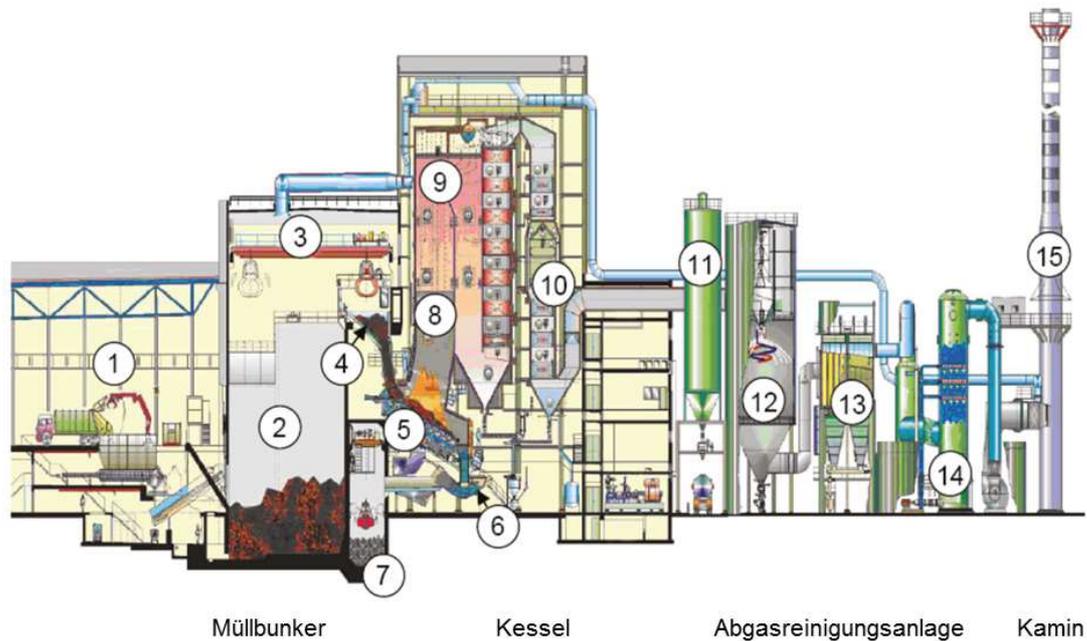
Tabelle 1:	Transferkoeffizient ausgewählter Elemente aus dem Brennstoff ins Rauchgas [Born 2005].....	12
Tabelle 2:	Rauchgas- und Rohrwandtemperaturen von Verdampfer- und Überhitzerheizflächen in MVA [Cha 2002] .....	12
Tabelle 3:	Chemische Zusammensetzung ausgewählter Kesselbaustähle [Stahlschlüssel 2001].....	14
Tabelle 4:	Schmelzpunkte ausgewählter Chlorid- und Sulfatphasen [Husemann 1992], [Paetec 1993], [Born 2005], [Pawlowski 2009].....	16
Tabelle 5:	Chemische Zusammensetzung der Nickelbasislegierung [Matsubara et al. 2007].....	32
Tabelle 6:	Prüfbedingungen in Labor und Praxis [Matsubara et al. 2007].....	32
Tabelle 7:	Chemische Zusammensetzung der Nickelbasislegierungen [Guilemany et al. 2008].....	33
Tabelle 8:	Prüfbedingungen im Labor [Guilemany et al. 2008] .....	33
Tabelle 9:	Zeitdauer von Nass- und Hochtemperaturkorrosionsuntersuchungen [Kawahara et al. 1998], [Kawakita et al. 2003], [Matsubara et al. 2007].....	34
Tabelle 10:	Chemische Zusammensetzung von Diamalloy 1005.....	36
Tabelle 11:	Chemische Zusammensetzung von yttriumstabilisiertem Zirkonoxid .....	36
Tabelle 12:	Chemische Zusammensetzung der Elektrofilterasche (ASG).....	42
Tabelle 13:	Bedingungen der Hochtemperaturkorrosionsprüfung.....	43
Tabelle 14:	Einstellungen an der C-P-CJS Steuereinheit (Auszug) .....	46
Tabelle 15:	Prüfmethoden zur Bestimmung wesentlicher Korrosionskenngrößen .....	48
Tabelle 16:	Abschätzung der Phasenzusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschicht.....	53
Tabelle 17:	Phasenzusammensetzung der Diamalloy 1005-Funktionsschichten; Rietveld-Methode .....	54
Tabelle 18:	Gegenüberstellung der chemischen Zusammensetzung der Funktionsschichten und des Beschichtungswerkstoffes.....	55
Tabelle 19:	Offene Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschichten.....	56
Tabelle 20:	Härte der Diamalloy 1005-Funktionsschichten.....	57
Tabelle 21:	Rauhigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschicht.....	58
Tabelle 22:	Vermutetes Ranking der Korrosionsbeständigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten.....	59

Tabelle 23:	Untersuchung zu Probendesign und Oberflächenvorbehandlung am Beispiel von 15Mo3 .....	60
Tabelle 24:	Parameter zur Ermittlung der Kennwerte von ungeglühtem 15Mo3 in Abhängigkeit von Probengeometrie und Probenvorbehandlung .....	61
Tabelle 25:	Kennwerte von ungeglühten Kugeln und Quadern aus 15Mo3, Prüfmethode II .....	63
Tabelle 26:	Rauhigkeit eines Quaders aus 15Mo3 vor und nach der Oberflächenvorbehandlung.....	64
Tabelle 27:	Kennwerte von ungeglühten Kugeln und Quadern aus 15Mo3, Prüfmethode III .....	65
Tabelle 28:	Korrosionsprüfung an manuell teilversiegelten Proben aus Alloy 625 und 15Mo3 .....	70
Tabelle 29:	Parameter zur Ermittlung der Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Lackierung und Glühung.....	74
Tabelle 30:	Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, Prüfmethode II .....	75
Tabelle 31:	Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Glühung und Lackierung, Prüfmethode III .....	76
Tabelle 32:	Kennwerte von 15Mo3 in Abhängigkeit von Geometrie, Glühung, Vorbehandlung und Zeitdauer zwischen Probenvorbehandlung und Probeneinsatz; Prüfmethode III .....	77
Tabelle 33:	Werkstoffspezifische Abwandlung der Prüfmethode II .....	81
Tabelle 34:	Versuche zur werkstoffspezifischen Anpassung der Prüfmethode II an Alloy 625.....	82
Tabelle 35:	Kennwerte von Alloy 625 und 15 Mo3, Prüfmethode I .....	84
Tabelle 36:	Kennwerte von Alloy 625 und 15 Mo3, Prüfmethode II .....	84
Tabelle 37:	Spezifizierung der Korrosionsrate von Alloy 625, Prüfmethode II.....	85
Tabelle 38:	Ermittlung der elektrochemischen Kenngrößen beschichteter Proben .....	86
Tabelle 39:	Spritzparameterspezifische Kennwerte von Diamalloy 1005, Prüfmethode II .....	87
Tabelle 40:	Vergleich der spritzparameterspezifisch ermittelten Ruhepotentiale; Prüfmethode I und II .....	89
Tabelle 41:	Zeitdauer bis zum Erreichen des spritzparameterspezifischen Wende- und Scheitelpunkts .....	90
Tabelle 42:	Ruhepotential von Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichteter Proben nach 24 h, Prüfmethode I .....	91
Tabelle 43:	Kennwerte von Alloy 625, 15Mo3 und 1-lagig beschichteter Proben, Prüfmethode II .....	93

Tabelle 44:	Spritzparameterspezifisches Ranking der Korrosionsbeständigkeit auf Grundlage der Voruntersuchungen sowie der Nasskorrosionsversuche .....	94
Tabelle 45:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 300 h, Prüfatmosphäre A.....	98
Tabelle 46:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 600 h, Prüfatmosphäre A.....	98
Tabelle 47:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 900 h, Prüfatmosphäre A.....	98
Tabelle 48:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 1.200 h, Prüfatmosphäre A.....	98
Tabelle 49:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 300 h, Prüfatmosphäre B.....	100
Tabelle 50:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 300 h, Prüfatmosphäre C .....	102
Tabelle 51:	Gemittelte Schichtdickenverringering nach 600 h, Prüfatmosphäre C .....	102
Tabelle 52:	Löslichkeit von KCl und ZnCl <sub>2</sub> in H <sub>2</sub> O bei Normalbedingungen [Merk 2011/a; Merk 2011/b].....	109
Tabelle 53:	Spritzparameterspezifisches Ranking der Korrosionsbeständigkeit auf Grundlage der Voruntersuchungen sowie der Hochtemperaturversuche .....	111
Tabelle 54:	Schichtdickenverringering Prüfgasatmosphäre A, B, C; Versuchsende, Luftseite.....	112
Tabelle 55:	Schichtdickenverringering Prüfgasatmosphäre A, B, C; Versuchsende, Salzseite.....	112
Tabelle 56:	Verhältnis der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringering, Prüfgasatmosphäre A, B, C; Luftseite.....	112
Tabelle 57:	Verhältnis der spritzparameterspezifischen Schichtdickenverringering, Prüfgasatmosphäre A, B, C; Salzseite.....	112
Tabelle 58:	Vergleichende Darstellung des spritzparameterspezifischen Rankings auf Grundlage der Voruntersuchungen, der Nass- und der Hochtemperaturkorrosionsversuche .....	114
Tabelle 59:	Spritzparameterspezifische Eigenschaften der Diamalloy 1005-Funktionsschichten (Auszug).....	117

## Datenverzeichnis

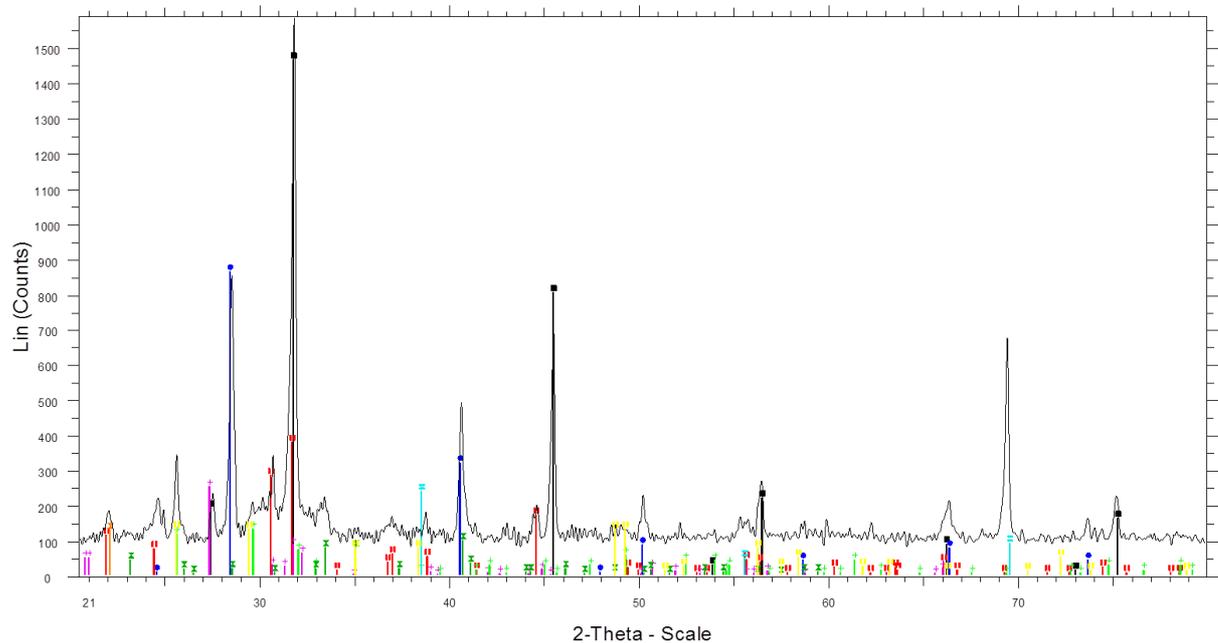
### A.1 Aufbau einer Abfallbehandlungsanlage am Beispiel der MVA Mainz



1. Anlieferungszone
2. Müllbunker
3. Krananlage
4. Aufgabetrichter
5. Feuerraum mit Rost
6. Entschlacker
7. Schlackebunker
8. SNCR-Entstickung
9. Kessel
10. High - Dust - Katalysator
11. Reststoffsilo
12. Sprühabsorber
13. Gewebefilter
14. Wäscher
15. Kamin

## Datenverzeichnis

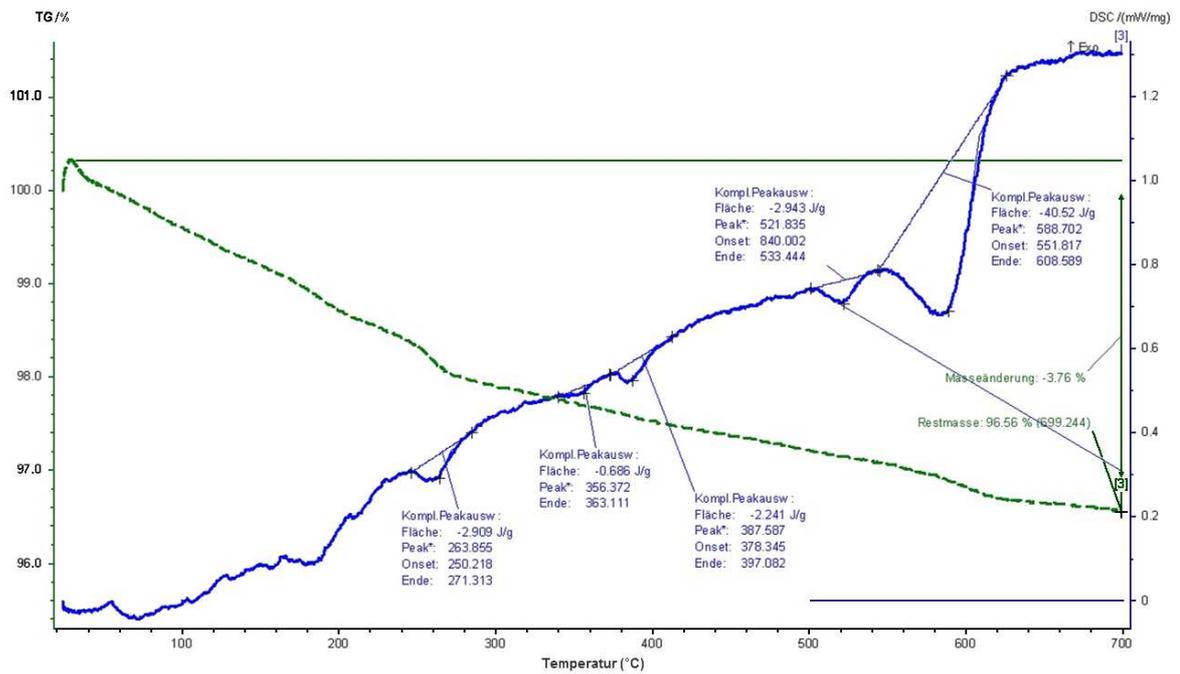
### B.1 Phasenanalyse der Elektrofilterasche



- ☒ E-Filterasche  
Operations: Y Scale Add -100 | Y Scale Add 100 | Y Scale Add 100 | Fourier 11.597 x 1 | Strip k
- |  |   |
|--|---|
| ■ 05-0628 (*) - Halite, syn - NaCl   | ▢ 04-0788 (*) - Tantalum - Ta                     |
| ● 41-1476 (*) - Sylvite, syn - KCl   | ⊠ 29-0085 (N) - Silicon Oxide - SiO <sub>2</sub>  |
| ▤ 20-0928 (I) - Aphthitalite, syn - K <sub>3</sub> Na(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub>             | ▨ 16-0850 (N) - Zinc Chloride - ZnCl <sub>2</sub> |
| ⊕ 33-1286 (N) - Sodium Sulfate sodium dithionite - Na <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>4</sub> |   |
| ⊕ 43-0606 (I) - Calcium Sulfate alpha-calcium sulfate anhydrite, syn - CaSO <sub>4</sub>         |   |
| ⊗ 34-1002 (N) - Sodium Zinc Sulfide - Na <sub>6</sub> ZnS <sub>4</sub>                           |   |

Darstellung der phasenspezifischen Zusammensetzung der verwendeten Elektrofilterasche

## B.2 Analyse des Aufschmelzverhaltens der Elektrofilterasche



Bestimmung der Massenänderung sowie der Wärmestromdifferenz unter Luftatmosphäre von Raumtemperatur bis 700 °C gegen Referenz, Phasenumwandlungen der Elektrofilterasche sind in Form von Peaks markiert

B.3 Datenblatt Elektrokorund, Typ NK1, Kornklasse F 36, Eisenwerke Würth GmbH



## Elektro-Korund NK I

Bezeichnung

MKE

Anwendungsgebiet

Reinigungsstrahlen, Raustrahlen, Mattieren,  
Entrosten, Entzundern

Strahlsysteme

Druckluftanlagen

Besondere Eigenschaften

Strahlaufgaben wie bei Edel-Korund, bei denen  
jedoch geringe Fe-Anteile nicht stören, Sweepen  
(F36 und feiner)

Richtanalyse

$\text{Al}_2\text{O}_3$  : 94,50 - 95,5 %,  $\text{SiO}_2$  : 0,50 - 0,80 %,  
 $\text{Fe}_2\text{O}_3$  :  $\leq$  0,30 %,  $\text{TiO}_2$  : 2,60 - 3,20 %,  $\text{CaO} +$   
 $\text{MgO}$  :  $\leq$  0,30 %,

Härte

Mohs 9

spez. Gewicht

ca. 3,96 kg/l

Schüttgewicht

ca. 1,75 kg/l

Absiebung

FEPA oder DIN 8201 Teil 6



Lieferbare Kornklassen

Makrokörnungen:

F 12 = 1400 - 2000  $\mu\text{m}$

F 14 = 1180 - 1700  $\mu\text{m}$

F 16 = 1000 - 1400  $\mu\text{m}$

F 20 = 850 - 1180  $\mu\text{m}$

F 24 = 600 - 850  $\mu\text{m}$

F 30 = 500 - 710  $\mu\text{m}$

F 36 = 425 - 600  $\mu\text{m}$

F 40 = 355 - 500  $\mu\text{m}$

F 46 = 300 - 425  $\mu\text{m}$

F 54 = 250 - 355  $\mu\text{m}$

F 60 = 212 - 300  $\mu\text{m}$

F 70 = 180 - 250  $\mu\text{m}$

F 80 = 150 - 212  $\mu\text{m}$

F 90 = 125 - 180  $\mu\text{m}$

F100 = 106 - 150  $\mu\text{m}$

F120 = 90 - 125  $\mu\text{m}$

F150 = 63 - 106  $\mu\text{m}$

F180 = 53 - 90  $\mu\text{m}$

F220 = 45 - 75  $\mu\text{m}$

Metrische Körnungen:

0,50-1,00 mm

0,25-0,50 mm

0,12-0,25 mm

Korngemisch auf Anfrage

B.4 Datenblatt Diamalloy 1005, Sulzer Metco Europe GmbH

**SULZER**

Sulzer Metco Europe GmbH  
Am Eisernen Steg 18  
P.O. Box 1465  
65795 Hattersheim/M., Germany  
Phone: +49 61 90 809-0  
Fax: +49 61 90 3009  
www.sulzermetco.com

**Inspection Certificate**  
EN 10204 - 3.1

11/10/08  
Page 1 of 1

Customer No.:

**For INFO**

**Product: DIAM. 1005**  
**Lot No.: W70838**

Customer PO.:  
Sulzer Metco PO.:  
Quantity:

Ship date: 10.11.2008  
Shippm.Doc.No.:

Chemical Analysis	Method	Result (wt.-%)
Al	ICP	0.2
C	GRAVIMETRIC	0.0
Co	ICP	0.1
Cr	ICP	22.2
Cu	ICP	0.10
Fe	ICP	0.8
Mn	ICP	<0.0
Mo	ICP	9.4
Nb&Ta	ICP	3.71
Ni	ICP	63.1
P	ICP	0.015
S	ICP	<0.005
Si	ICP	0.13
Ti	ICP	0.2
N2	LECO	0.02

Laser Scattering (micron)	Method	Result (wt.-%)
+62um	ASTM B822	0
+44um	Microtrac	9.8
+31um		36.5
+22um		69.6
+16um		91.7
+5.5		99.7

**Approved Specification**  
INTERNAL SPECIFICATION

It is hereby certified that the material described above has been inspected, tested and unless otherwise stated, conforms to all applicable requirements of the contract order and specifications referenced on this certificate.

Inspections are performed by the NADCAP approved laboratories of the SULZER METCO manufacturing sites (Troy, MI and Westbury, NY); results are then entered in the global CAQ-system and the certificates are issued by the European Distribution Center in Hattersheim (Germany).

Responsible person: Ute Ebersbach, QA.

Bank:  
Dresdner Bank AG Hattersheim  
(BLZ 500 800 00) Kto. 794 602 800

Sitz der Gesellschaft  
Hattersheim (Main)  
Amtsgericht Frankfurt (Main) HRB 8731  
Geschäftsführer: Paul Müller-Planleur

B.5 Bestimmte Pulverfraktion Diamalloy 1005 (tabellarisch)

**1. Messung**

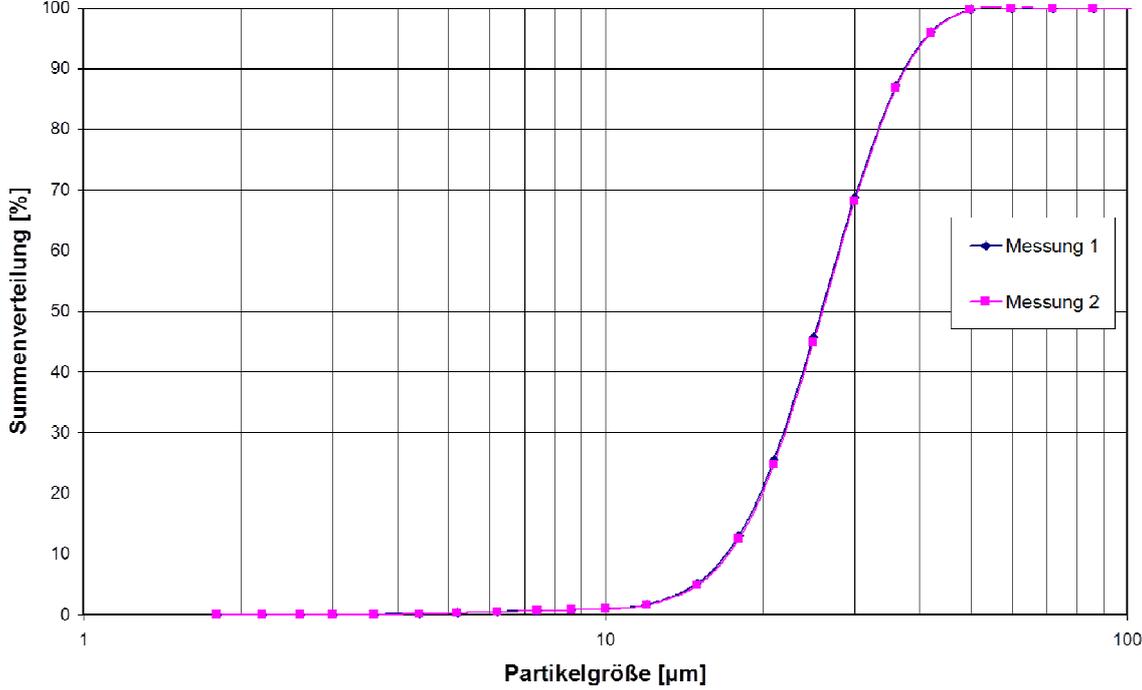
K [ $\mu\text{m}$ ]	SV [%]
1,8	0,0
2,2	0,0
2,6	0,0
3,0	0,0
3,6	0,1
4,4	0,2
5,2	0,3
6,2	0,5
7,4	0,7
8,6	0,9
10,0	1,0
12,0	1,7
15,0	5,2
18,0	13,1
21,0	25,6
25,0	45,8
30,0	68,8
36,0	87,2
42,0	96,1
50,0	99,7
60,0	100,0
72,0	100,0
86,0	100,0
102,0	100,0

**2. Messung**

K [ $\mu\text{m}$ ]	SV [%]
1,8	0,0
2,2	0,0
2,6	0,0
3,0	0,0
3,6	0,0
4,4	0,1
5,2	0,3
6,2	0,5
7,4	0,7
8,6	0,9
10,0	1,0
12,0	1,6
15,0	4,9
18,0	12,5
21,0	24,8
25,0	44,9
30,0	68,2
36,0	86,8
42,0	95,9
50,0	99,7
60,0	100,0
72,0	100,0
86,0	100,0
102,0	100,0

K Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]  
SV Summenverteilung [%]

B.6 Bestimmte Pulverfraktion Diamalloy 1005 (graphisch)



B.7 Datenblatt Alloy 625, Deutsche Nickel GmbH



DEUTSCHE NICKEL GMBH

Abnahmeprüfzeugnis

EN 10204 - 3.1

0450000

Zeugnis-Nr.: R 40961

Firma  
BIBUS METALS GmbH  
Kruppstr. 82 - 100 /ETEC H5

Bestell-Nr.:  
07370228/Lager

Bestätigungs-Nr.:  
220/80109333/001

D 45145 Essen

**Material:** Chronin 625  
**Wst.-Nr.:** 2.4856  
**Lieferform:** bars

**Spezifikation:** ASTM B 446  
UNS N06625

**Lieferzustand:** kaltgezogen, gegläht

**Abmessung (mm):** drn. 12,00

**Nettogewicht:** 440,00 kg  
**Anzahl:** 1 Bund

**Charge-Nr.:**  
48717

M E S S E R G E B N I S S E

Chemische Zusammensetzung in Masse-%: (Schmelzanalyse)

NI	Cr	Mo	Nb+Ta	Fe	Ti	Si
64,4*	21,59	8,82	3,45	1,01	0,170	0,34
Al	Mn	Co	C	P	S	
0,086	0,07	0,014	0,017	0,002	0,001	

\* Errechnet aus der Differenz zwischen 100% abzüglich der Summe der genannten Elemente.

0,2%-Dehngrenze (MPa) 641  
Zugfestigkeit (MPa) 988  
Bruchdehnung bei Lo=2" (%) 44,0  
Glühung : 980°C/1h/Wasserabkühlung

Unser QM-System ist zertifiziert durch Lloyd's Register Quality Assurance, Zertifikat-Nr. 922141.

Schwerte, 05.10.05

Abnahmebeauftragter

Seite 1



B.8 Datenblatt yttriumstabilisiertes Zirkonoxid, GTV mbH

Plasma & Flame Spray Engineering  	Material, Parts & Equipment for Thermal Spray Technique  GmbH	<b>postal:</b> <b>Postfach 311</b> <b>D-57503 Betzdorf</b>	<b>comp. location/Firmensitz</b> <b>Gewerbegebiet</b> <b>D-57629 Luckenbach</b>
		<b>Phone/Telefon:</b> <b>Fax</b> <b>Internet</b>	<b>+49 (0) 2662 9576 0</b> <b>+49 (0) 2662 9576 30</b> <b>www.gtv-mbh.de</b>

**Werkzeugnis nach EN 10204-3.1**

Werkzeugnisnr.	03/4792
Bezeichnung	40.23.1 Flamspritzpulver ZrO <sub>2</sub> /Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 92/8
Lot	P 4792

**Chemische Analyse in Gewichts-%**

Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	TiO <sub>2</sub>	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	CaO	MgO	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	ZrO <sub>2</sub> +HfO <sub>2</sub>
0,07	0,02	0,07	0,05	0,02	0,03	8,10	91,64

Luckenbach, den 07. Okt. 2008

B.9 Bestimmte Pulverfraktion yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (tabellarisch)

**1. Messung**

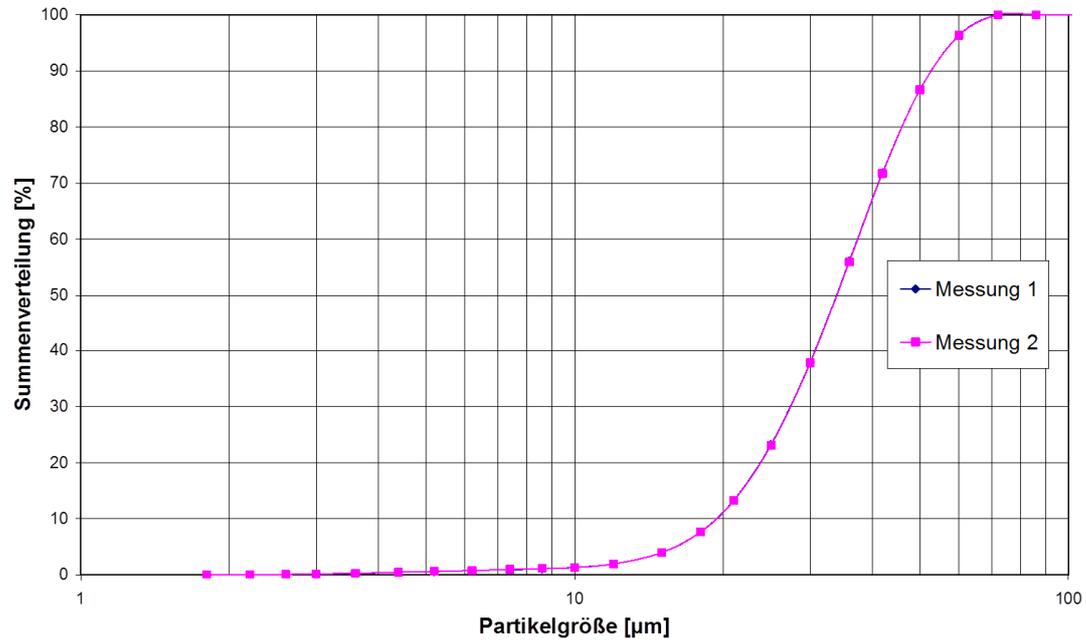
K [ $\mu\text{m}$ ]	SV [%]
1,8	0,0
2,2	0,0
2,6	0,1
3,0	0,2
3,6	0,3
4,4	0,5
5,2	0,6
6,2	0,8
7,4	1,0
8,6	1,1
10,0	1,3
12,0	2,0
15,0	4,0
18,0	7,7
21,0	13,3
25,0	23,3
30,0	38,0
36,0	56,1
42,0	71,8
50,0	86,7
60,0	96,3
72,0	100,0
86,0	100,0
102,0	100,0
122,0	100,0
146,0	100,0
174,0	100,0
206,0	100,0
246,0	100,0
294,0	100,0
350,0	100,0

**2. Messung**

K [ $\mu\text{m}$ ]	SV [%]
1,8	0,0
2,2	0,0
2,6	0,1
3,0	0,2
3,6	0,3
4,4	0,5
5,2	0,6
6,2	0,8
7,4	1,0
8,6	1,1
10,0	1,4
12,0	2,0
15,0	4,0
18,0	7,7
21,0	13,3
25,0	23,1
30,0	37,8
36,0	55,9
42,0	71,7
50,0	86,6
60,0	96,3
72,0	100,0
86,0	100,0
102,0	100,0
122,0	100,0
146,0	100,0
174,0	100,0
206,0	100,0
246,0	100,0
294,0	100,0
350,0	100,0

K Korngröße [ $\mu\text{m}$ ]  
 SV Summenverteilung [%]

B.10 Bestimmte Pulverfraktion yttriumstabilisiertes Zirkonoxid (graphisch)



B.11 Datenblatt Lacomit G 371, Agar Scientific Limited



G371 AND G372

**TECHNICAL DATA SHEET**

**LACOMIT 'STOPPING-OFF'  
LACQUER F.65441**

This vinyl 'stopping-off' lacquer is supplied as a red liquid and is designed to cope with moderate conditions, such as cold acid solutions and warm alkaline or cyanide solutions. For more severe applications use Fortolac F.65431 or, for exceptionally severe conditions, 45 'Stopping-Off' Lacquer F.65445.

Lacomit should be applied by brush at the viscosity supplied. Because of wide variations in processing solutions, the material should always be tested under the conditions for which it is intended. The colourless version F.67405 is also available to special order.

**1. TECHNICAL DATA**

Viscosity (as supplied) 55 seconds at 25°C. (B.S. 3900 No. 4 Flow Cup)

Flashpoint -16.6°C. Closed Cup

Specific Gravity 0.905 at 20°C.

**2. RECOMMENDATIONS FOR USE**

- (a) Pre-clean the metal surface with Cleansing Fluid F.66070.
- (b) In general, apply at the viscosity supplied. Should thinners be needed, used Lacomit Remover F.65614 to give a dry film thickness, after 2 coats, of 8 to 10 microns.
- (c) For use in cold acid or alkaline conditions, apply one coat and allow to dry for 15 minutes. Apply a second coat and allow to dry for 1 hour.  
  
For use in warm acid and alkaline conditions, apply as above, stove for 30 minutes at 130°C and allow to cool.
- (d) Clean equipment and brushes in Lacomit Remover F.65614.
- (e) After plating or other chemical treatment, dissolve the Lacomit from articles by immersion in Lacomit Remover F.65614 for 10 to 15 minutes.  
Finish by brushing with clean Lacomit Remover and allow to dry under extraction.

Agar Scientific Limited, 66a Cambridge Road, Stansted, Essex CM24 8DA, England  
Tel: +44(0)1279 813519 Fax: +44(0)1279 815106 e-mail: sales@agarscientific.com www.agarscientific.com Registered in England No. 1601521

Hersteller von Lacomit G371 ist die Firma Agar Scientific Limited,  
Lieferant des Abdecklackes war die Plano GmbH

## Datenverzeichnis

### C.1 Vergleich der Spritzparametersätze 1, 2, 3

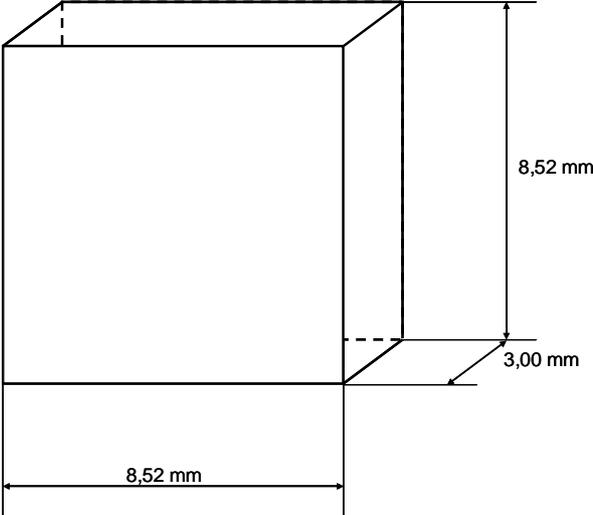
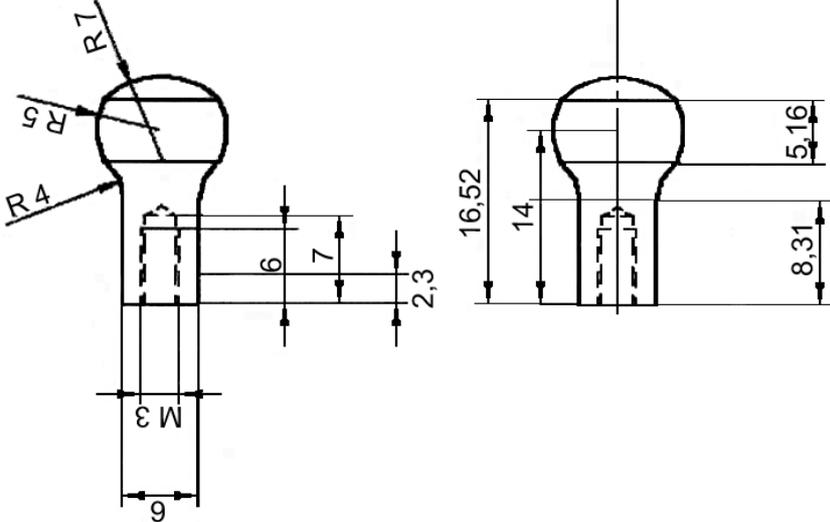
<b>ATZ-Entwicklungszentrum</b> <b>Versuchsdatenblatt -Plasmabeschichtung</b>	Brenner APS-F4	Beschichtungsdatum
---	-------------------	--------------------

Projektnummer	Auftrag	Substrat	Beschichtungswerkstoff
		St 52	Diamalloy 1005
Probenform	Bolzen		
Vorbereitung	Strahlen mit Elektro-Korund		
Probenhalterung	Einspannung in ein Backenfutter		

<b>Einstellungen an der Steuereinheit</b>				
Spritzparametersatz		1	2	3
Düsendurchmesser	[mm]	6	6	6
Injektor- $\varnothing$ / -Abstand	[mm]	1,8 / 6	1,8 / 6	1,8 / 6
Beschichtungsabstand	[mm]	120	120	120
Winkel	[°]	90	90	90
Vorschub	[mm/s]	80/7300	80/7300	80/7300
Argonfluss	[l/min]	20	43	65
Wasserstofffluss	[l/min]	9,5	9,5	9,5
Strom	[A]	500	500	500
Leistung	[kW]	36,5	39	41

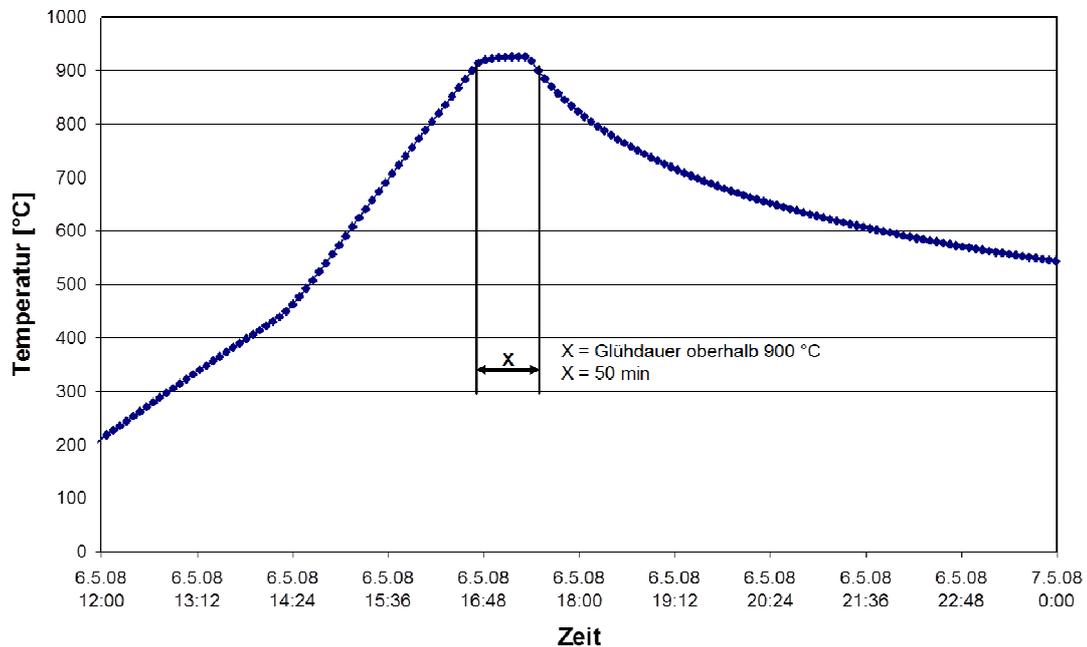
<b>Einstellungen am Pulverförderer</b>				
Trärgas		Argon	Argon	Argon
Vibratordruck	[bar]	3	3	3
Trärgasfluss	[l/min]	2,5	3,2	3,7
Pulverfördererate	[g/min]	60	60	60

C.2 Kugel- und quaderförmige Nasskorrosionsproben



## Datenverzeichnis

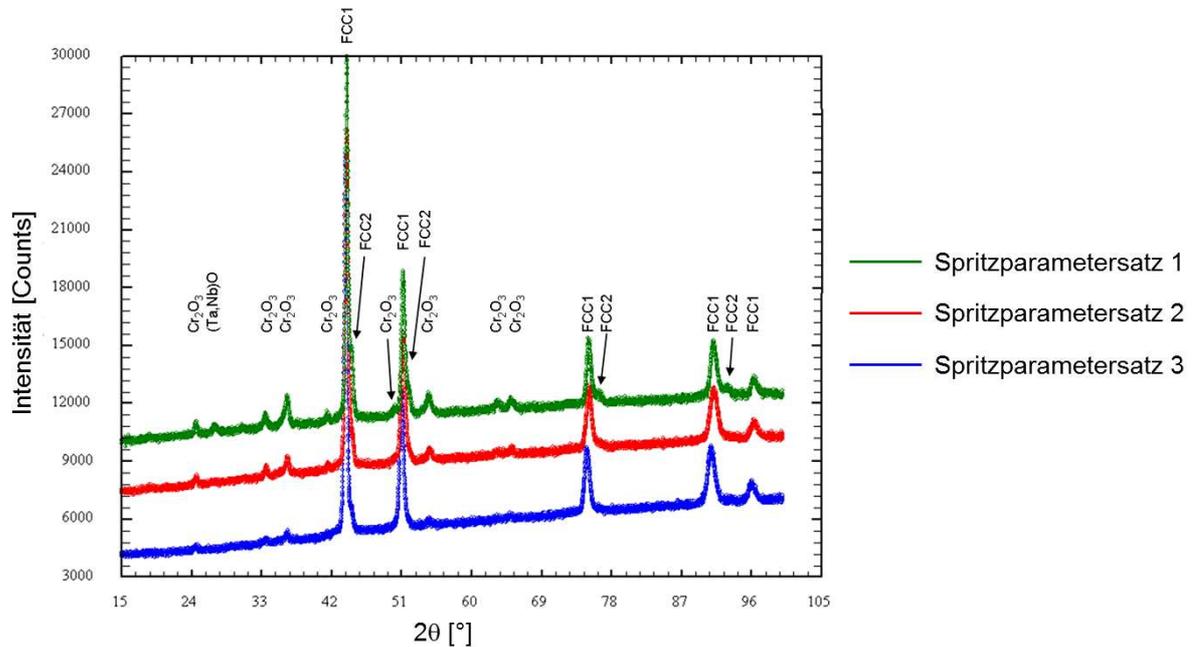
### D.1 Normalisierende Glühung von Stranggussabschnitten aus 15Mo3



Darstellung der Temperatur-Zeit-Kurve der normalisierenden Glühung der Stranggussabschnitte aus 15Mo3,

Für eine normalisierende Glühung sollten die Abschnitte nach Rücksprache mit dem Rohrwerk Maxhütte oberhalb 900 °C für  $\geq 30$  Minuten ausgelagert werden. Wie im Diagramm dargestellt, konnte diese Anforderung erfolgreich umgesetzt werden.

## D.2 XRD Diagramm der thermisch gespritzten Diamalloy1005 Funktionsschichten



FCC1 Nickelarmer, chrom-, molybdän- und niobreicher kubisch flächenzentrierter Mischkristall

FCC2 Nickelreicher, chrom-, molybdän- und niobarmer kubisch flächenzentrierter Mischkristall

$\text{Cr}_2\text{O}_3$  Chromoxid

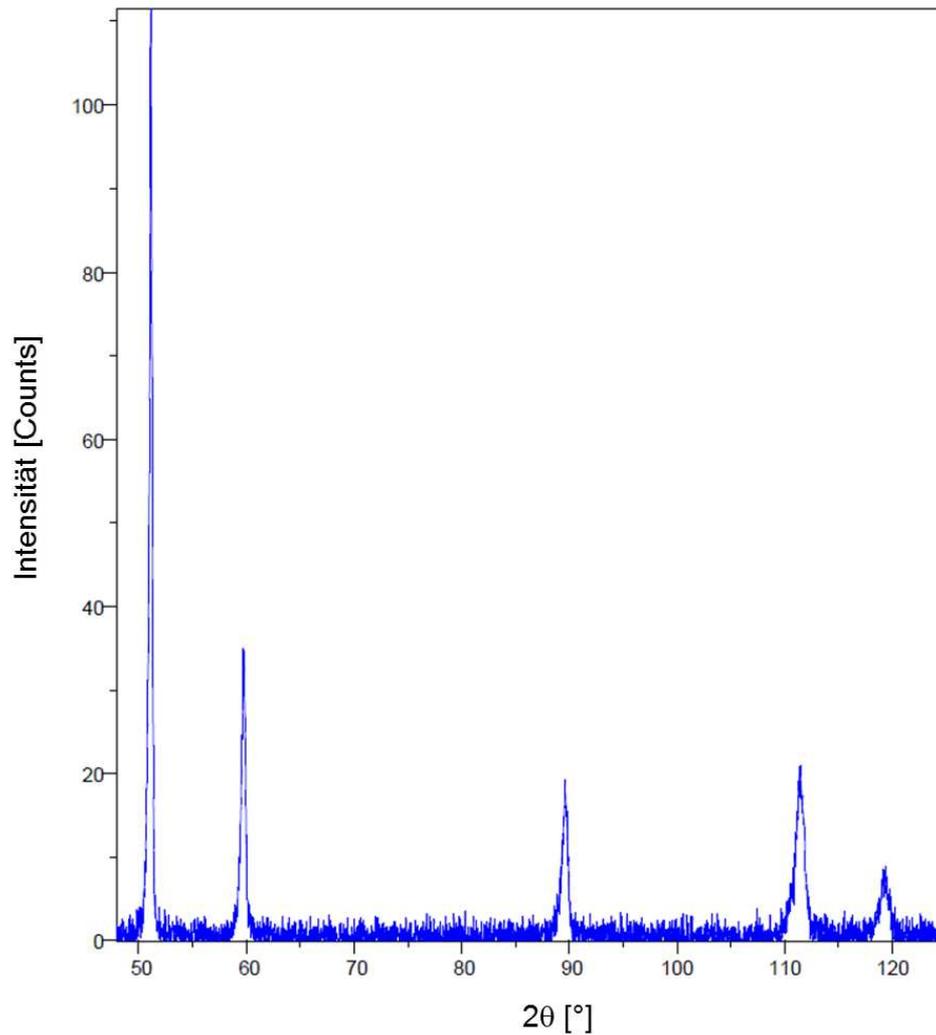
(Ta, Nb)O Tantal- / Nioboxid

$2\theta$  Beugung einer bestimmten Wellenlänge des Röntgenstrahls an den Gitterebenen des Kristalls

Gitterabstand:

Phase	Spritzparametersatz		
	1 [Å]	2 [Å]	3 [Å]
FCC1	3,578	3,579	3,60
FCC2	3,531	3,536	3,56

### D.3 XRD-Diagramm des Pulverwerkstoffes Diamalloy 1005



Peaks Nickel-, chrom-, molybdän-, niob-, eisenhaltiger kubisch flächenzentrierter Mischkristall

Gitterabstand: 3,60 [Å], entspricht FCC1

Messgerät: Seifert - FPM

Hersteller: XRD 3000 - PTS

Kobaltkathode: K $\alpha$ 1: 1,789007 Å

K $\beta$ : weggefiltert (mit Eisenfilter)

Vergleich der Gitterabstände von Spritzschicht und Spritzpulver:

Phase	Spritzparametersatz			Spritzpulver [Å]
	1 [Å]	2 [Å]	3 [Å]	
FCC1	3,578	3,579	3,60	3,60
FCC2	3,531	3,536	3,56	----

D.4 Auszug Labor-Untersuchungsbericht-Nr.: 2008-1639 der KSB Aktiengesellschaft

**Labor-Untersuchungsbericht-Nr.: 2008-1639**

	Name	Abt.	Datum	Dateiname	Seiten- zahl	Photos
<b>Auftraggeber</b>	T. Neddermeyer		07.11.2008	2008-1639	1	-
<b>Bearbeiter</b>	J. Kalb	P14				
<b>Soll-Werkstoff</b>	Diamalloy 1005					
<b>Untersuchung</b>	Chemische Zusammensetzung					

Element	Soll-Zusammensetzung von 2.4856 nach DIN EN 10095 : 1999-05	Probe 1046	Probe 1047	Probe 1048
<b>C</b>	0,03 – 0,10	-	-	-
<b>Si</b>	<= 0,50	0,13	0,04	0,12
<b>Mn</b>	<= 0,50	0,12	0,06	0,11
<b>P</b>	<= 0,020	0,001	0,001	0,001
<b>S</b>	<= 0,015	-	-	-
<b>Cr</b>	<= 20,00 – 23,00	21,53	18,44	21,76
<b>Ni</b>	>= 58,00	56,90	57,48	57,59
<b>Mo</b>	8,00 – 10,00	9,02	11,73	9,28
<b>Cu</b>	<= 0,50	0,002	0,001	0,001
<b>Co</b>	<= 1,00	0,15	0,15	0,15
<b>Ti</b>	<= 0,40	0,21	0,30	0,24
<b>Nb + Ta</b>	3,15 – 4,15	3,49 (Nb)	4,69 (Nb)	3,63 (Nb)
<b>Al</b>	<= 0,40	0,25	0,33	0,34
<b>Fe</b>	<= 5,00	0,48	0,52	0,50

gez. J. Kalb



KSB Aktiengesellschaft  
WERKSTOFFTECHNIK  
Tel.: 09241-71-1693 • Fax: 09241-71-1782  
Bahnhofplatz 1 • D-91257 Pegnitz

Probe 1047: Spritzparametersatz 1

Probe 1048: Spritzparametersatz 2

Probe 1046: Spritzparametersatz 3

D.5 Bestimmung der offenen Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschicht

A „Wahres“ Volumen des beschichteten Zylinders

Messung	Spritzparametersatz		
	1 [mm <sup>3</sup> ]	2 [mm <sup>3</sup> ]	3 [mm <sup>3</sup> ]
1	13685	14248	14499
2	13699	14262	14514
3	13713	14260	14523
4	13719	14276	14529
5	13712	14271	14530
$V_{\text{bzw}}$	13706	14264	14519
$\sigma_{\text{bzw}}$	13,6	11,0	12,9

$V_{\text{bzw}}$  „Wahres“ Volumen des beschichteten Zylinders [mm<sup>3</sup>]

$\sigma_{\text{bzw}}$  Standardabweichung für die Bestimmung des „Wahres“ Volumen des beschichteten Zylinders [mm<sup>3</sup>]

## D.5 Bestimmung der offenen Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschicht

### B Ermittlung der offenen Porosität

Berechnungsgröße	Spritzparametersatz		
	1	2	3
$h_m$	40,2	39,2	39,9
$r_{m0}$	9,5	9,5	9,5
$r_{m1}$	13,5	13,5	13,5
$r_{m2}$	14,2	14,5	14,5
$V_{bZ}$	14106	14699	14972
$V_{uZ}$	11503	11241	11447
$V_G$	2604	3458	3525
$V_{bZw}$	13706	14264	14519
$V_w$	2203	3023	3072
OP	15,39	12,59	12,85

$$V_{bZ} = \pi * h_m * (r_{m1}^2 - r_{m0}^2);$$

$$V_{uZ} = V_{bZ} - V_G$$

$$V_G = \pi * h_m * (r_{m2}^2 - r_{m1}^2);$$

$$V_w = V_{bZw} - V_{uZ}$$

$$OP = 100 - \left( \frac{V_G}{V_w} * 100 \right)$$

$h_m$	Gemittelte Höhe des Zylinders	[mm]
$r_{m0}$	Gemittelter Rohrinne Durchmesser	[mm]
$r_{m1}$	Gemittelter Rohraußendurchmesser des unbeschichteten Rohres	[mm]
$r_{m2}$	Gemittelter Rohraußendurchmesser des beschichteten Rohres	[mm]
$V_{bZ}$	Geometrisches Volumen des beschichteten Zylinders	[mm <sup>3</sup> ]
$V_G$	Geometrisches Volumen der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
$V_{uZ}$	Geometrisches Volumen des unbeschichteten Zylinders	[mm <sup>3</sup> ]
$V_{bZw}$	„Wahres“ Volumen des beschichteten Zylinders	[mm <sup>3</sup> ]
$V_w$	„Wahres“ Volumen der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
OP	Offene Porosität	[%]

## D.5 Bestimmung der offenen Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschicht

### C Fehler bei der Ermittlung der offenen Porosität

Berechnungsgröße	Spritzparametersatz		
	1	2	3
$h_m$	40,2	39,2	39,9
$r_{m1}$	27,0	27,0	27,0
$r_{m2}$	28,5	29,0	29,0
$f_h$	0,005	0,005	0,005
$f_{r1}$	0,005	0,005	0,005
$f_{r2}$	0,005	0,005	0,005
$\sigma_h$	0,14	0,14	0,14
$\sigma_{r1}$	0,15	0,15	0,15
$\sigma_{r2}$	0,15	0,15	0,05
$V_G$	2604	3458	3525
$V_W$	2203	3023	3072
$F_{VG}$	48,1	47,4	48,3
$F_{VW}$	1,0	1,0	1,0
OP	15,39	12,59	12,85
$F_{OP}$	2,1	1,6	1,5

$r_{m1}$	Gemittelter Rohraußenradius des unbeschichteten Rohres	[mm]
$r_{m2}$	Gemittelter Rohraußenradius des beschichteten Rohres	[mm]
$\sigma_{r1}$	Schätzwerte der Standardabweichung von $r_1$ auf Basis der für $h$ ermittelten Standardabweichung	[mm]
$\sigma_{r2}$	Schätzwerte der Standardabweichung von $r_2$ auf Basis der für $h$ ermittelten Standardabweichung	[mm]
$f_h, f_{r1}, f_{r2}$	Geschätzte Genauigkeit der Mikrometerschraube	[mm]
$F_{mess2}$	Annahme 1 (Genauigkeit der Volumenbestimmung: 1 mm <sup>3</sup> )	[mm <sup>3</sup> ]
$F_{VG}$	Fehler des „Geometrischen“ Volumens der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
$F_{VW}$	Fehler des „Wahren“ Volumens der Beschichtung	[mm <sup>3</sup> ]
$F_{OP}$	Fehler der Porosität	[%]

D.5 Bestimmung der offenen Porosität der Diamalloy 1005-Funktionsschicht

D Formeln zur Ermittlung des Fehlers der offenen Porosität

Fehler bei der Ermittlung des „Geometrischen“ Volumens der Beschichtung

$$F_{VG} = \sqrt{(F_{Mess1})^2 + \left(\frac{\sigma_h}{h_m}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{r2}}{r_{m2}}\right)^2 + \left(\frac{\sigma_{r1}}{r_{m1}}\right)^2}$$

$$F_{Mess1} = \pi * \sqrt{(r_2^2 - r_1^2)^2 f_h^2 + (2 * h * r_2)^2 * f_{r2}^2 + (2 * h * r_1)^2 * f_{r1}^2}$$

Fehler bei der Ermittlung des „Wahren“ Volumens der Beschichtung“

$$F_{VW} = \sqrt{(F_{Mess2})^2 + \left(\frac{\sigma_{vw}}{V_{vw}}\right)^2}$$

Annahme:  $\sigma_{bzw} = \sigma_{vw}$

Gesamtfehler bei der Ermittlung der offenen Porosität

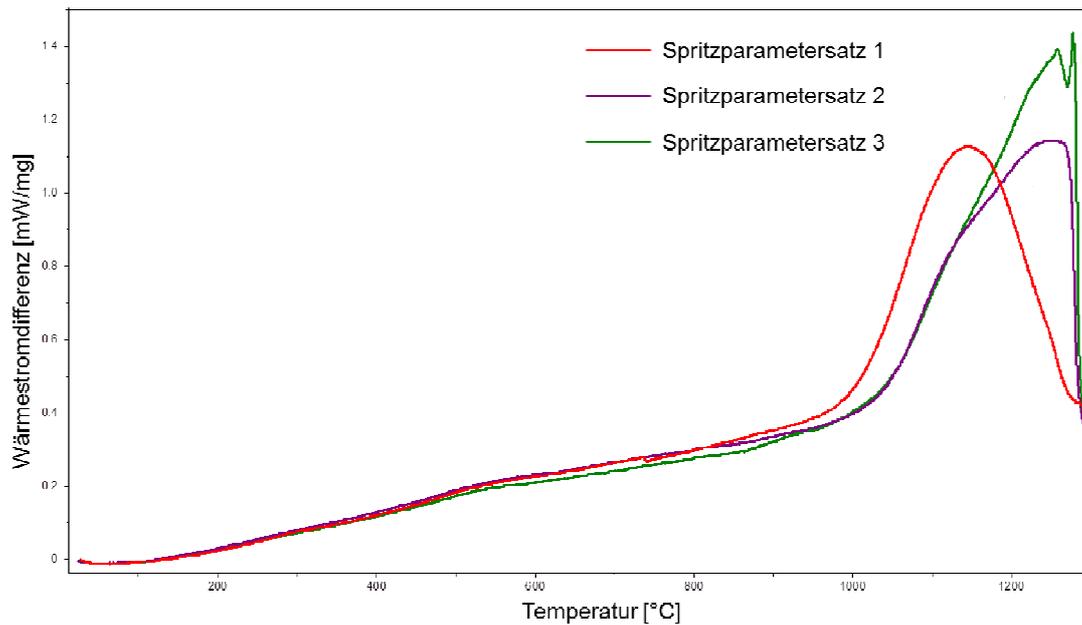
$$F_{OPm} = F_{VG} - F_{VW}$$

$$F_{OP} = \frac{F_{OPm}}{V_{vw}}$$

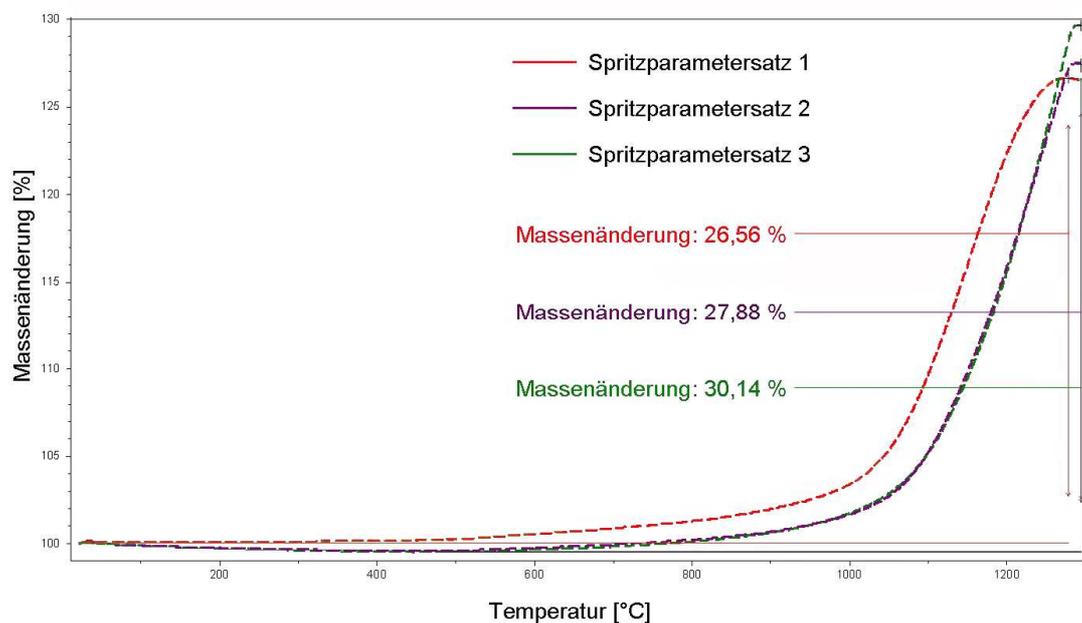
$F_{OPm}$  Fehler der Porosität

[mm]

## D.6 Differential-Thermo-Analyse



Wärmestromdifferenz der Beschichtungen aus Diamalloy 1005 gegen die Referenzprobe von Raumtemperatur bis 1.300 °C

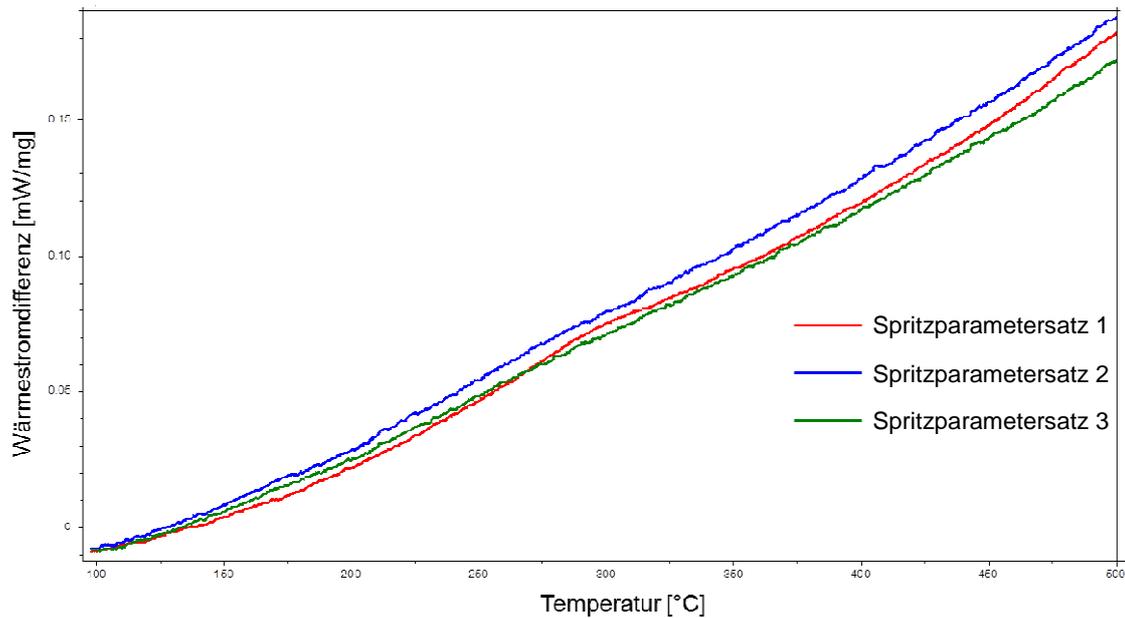


Massenänderung der Beschichtungen aus Diamalloy 1005 gegen die Referenzprobe von Raumtemperatur bis 1.300 °C,

Referenz: leerer Aluminiumoxidtiegel,

Die Bestimmung der Massenänderung erfolgte an Luft bei einem Temperaturgradienten von 10 K/min.

## D.7 Differential-Thermo-Analyse



Darstellung der Wärmestromdifferenz der Beschichtungen aus Diamalloy 1005 gegen die Referenzprobe von Raumtemperatur bis 500 °C,

Referenz: leerer Aluminiumoxidtiegel,

Die Bestimmung der Wärmestromdifferenz erfolgte an Luft bei einem Temperaturgradienten von 10 K/min.

## D.8 Bestimmung der Härte der Diamalloy 1005-Funktionsschichten

### Ermittlung der Eindringfläche

Prüfkraft: 300g auf die Fläche  
Belastungsdauer: 15 Sekunden  
d<sub>A</sub>, d<sub>B</sub> Härteeindruckdiagonalen der Pyramide [µm]

Messung	Spritzparametersatz					
	1 d <sub>A</sub>	d <sub>B</sub>	2 d <sub>A</sub>	d <sub>B</sub>	3 d <sub>A</sub>	d <sub>B</sub>
1	33	34	37	38	43	42
2	38	37	38	37	45	45
3	37	37	35	37	41	42
4	37	37	38	37	40	40
5	38	37	34	35	42	43
6	37	37	37	38	41	41
7	38	37	36	37	41	39
8	36	36	37	37	43	41
9	37	37	38	37	40	40
10	37	37	36	37	41	40
Mittelwert [µm]	36,8		36,7		41,4	
σ [µm]	1,3		1,1		1,6	
σ [%]	3,5		2,9		3,8	

$$HV = \frac{0,189 * F}{d_m^2}$$

F Prüfkraft (2,94) [N]

d<sub>m</sub> Gemittelte Eindruckdiagonale des Pyramidenprüfkörpers [mm]

### Härte nach Vickers

	1	2	3
Härte [HV 0.3]	412	413	325
σ [%]	3,5	2,9	3,8

D.9 Bestimmung der Oberflächenrauigkeit der Diamalloy 1005-Funktionsschichten

Ermittlung der Oberflächenrauigkeit

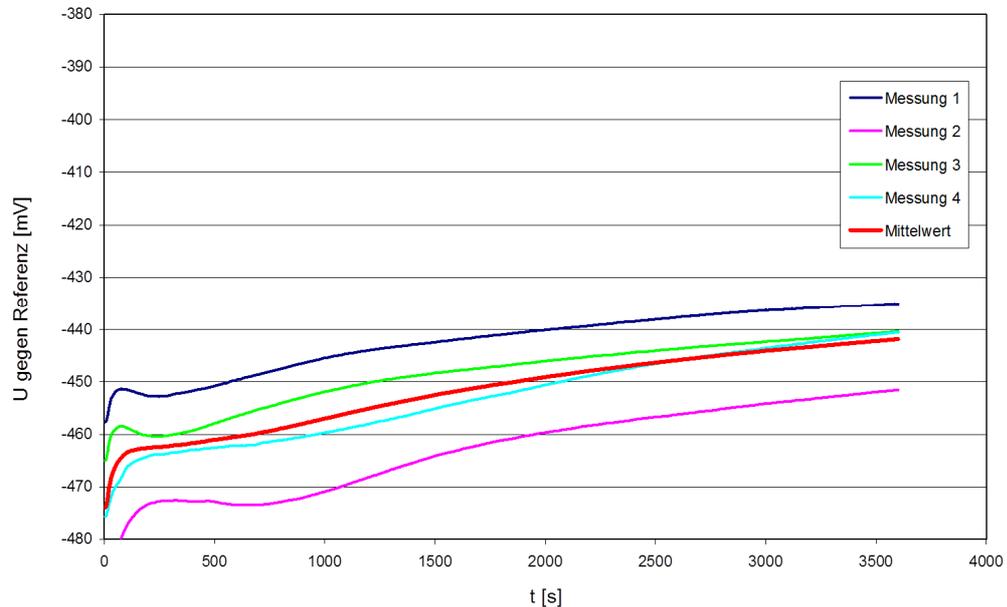
Messung	Spritzparametersatz					
	1		2		3	
	Rz	R <sub>A</sub>	Rz	R <sub>A</sub>	Rz	R <sub>A</sub>
1	28,1	5,1	27,1	4,4	39,7	7,3
2	25,3	4,3	27,7	4,7	36,8	6,2
3	27,4	4,7	29,6	5,1	37,1	6,2
Mittelwert [ $\mu\text{m}$ ]	26,9	4,7	28,1	4,7	37,9	6,6
$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	1,5	0,4	1,3	0,4	1,6	0,6
$\sigma$ [%]	5,4	8,9	4,6	7,8	4,2	9,3

R<sub>A</sub> Gemittelte Rauigkeit [ $\mu\text{m}$ ]

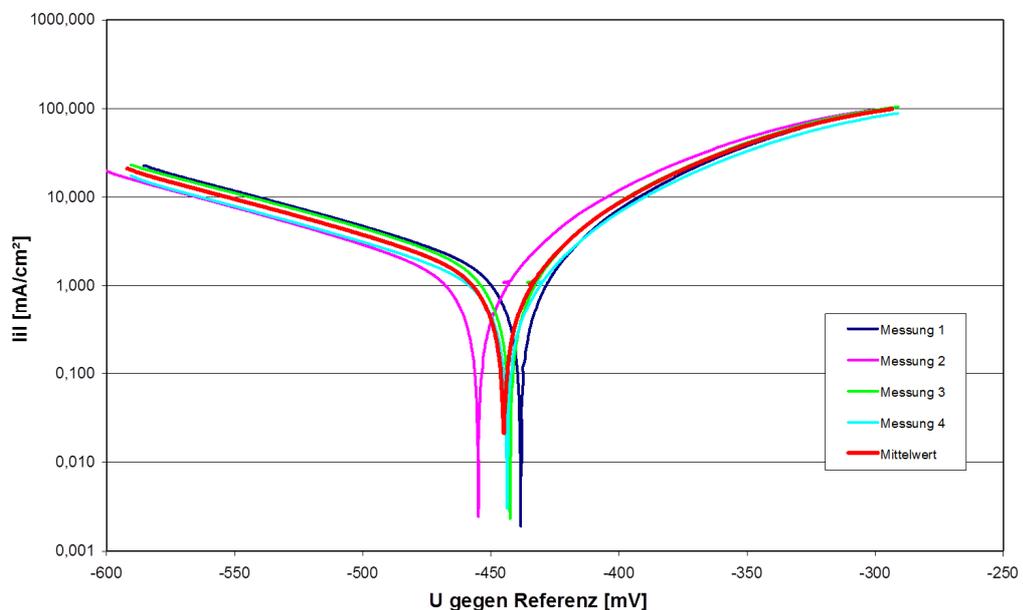
R<sub>Z</sub> Gemittelte Rauhtiefe [ $\mu\text{m}$ ]

D.10 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanisch gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode II

A Messungen an ungeglühten, chemisch gereinigten Kugeln



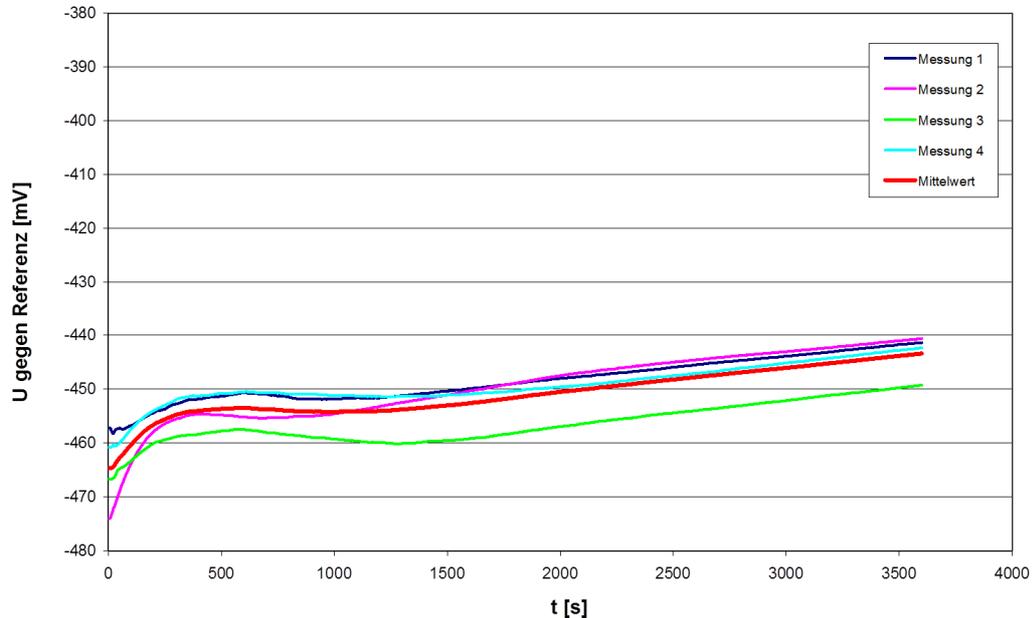
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



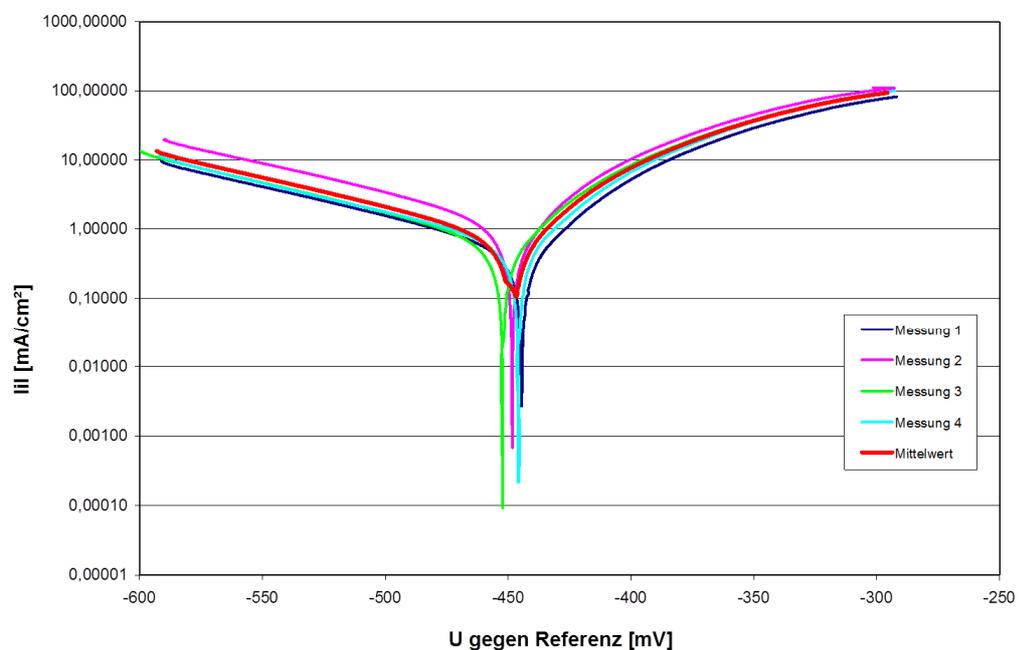
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.10 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanisch gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode II

B Messungen an ungeglühten, mechanisch gereinigten Kugeln



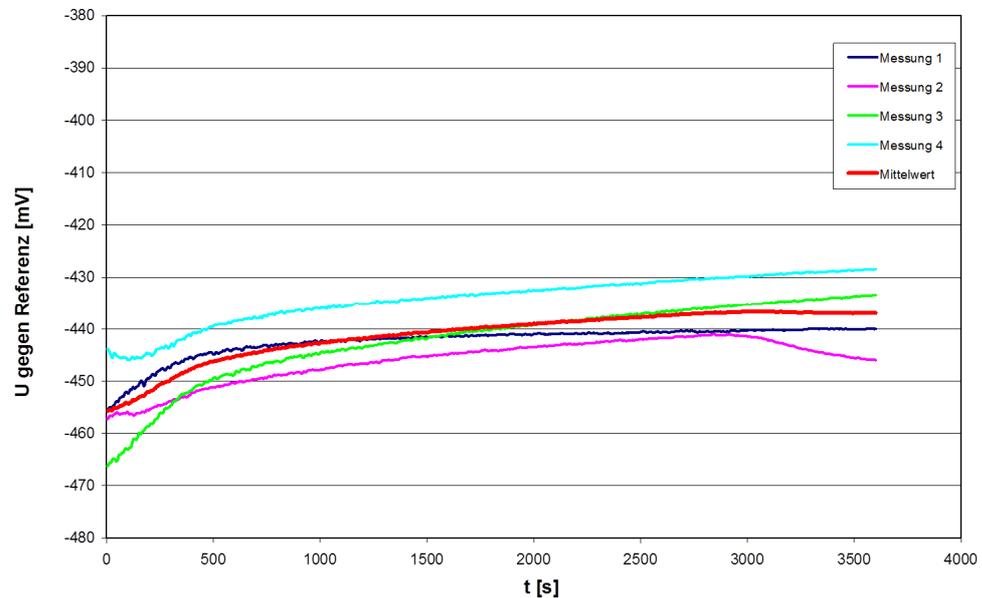
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



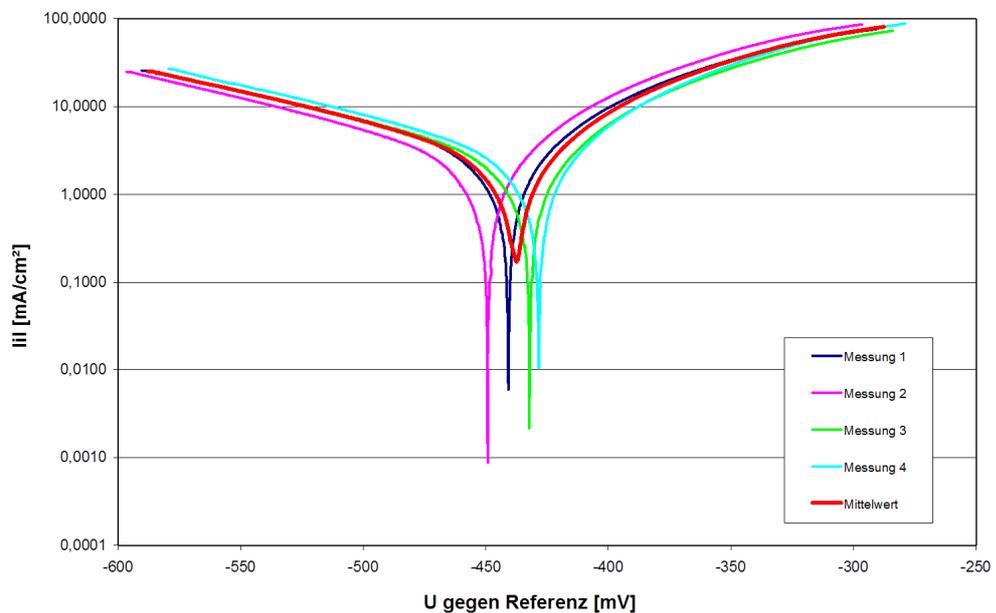
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.10 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanisch gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode II

C Messungen an ungeglühten, chemisch gereinigten Quadern



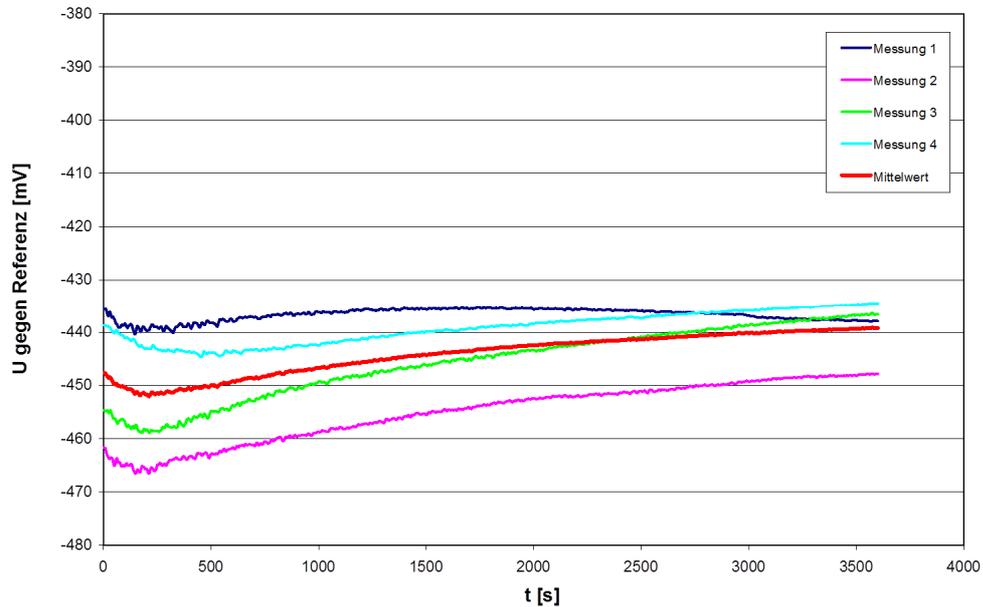
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Quader aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



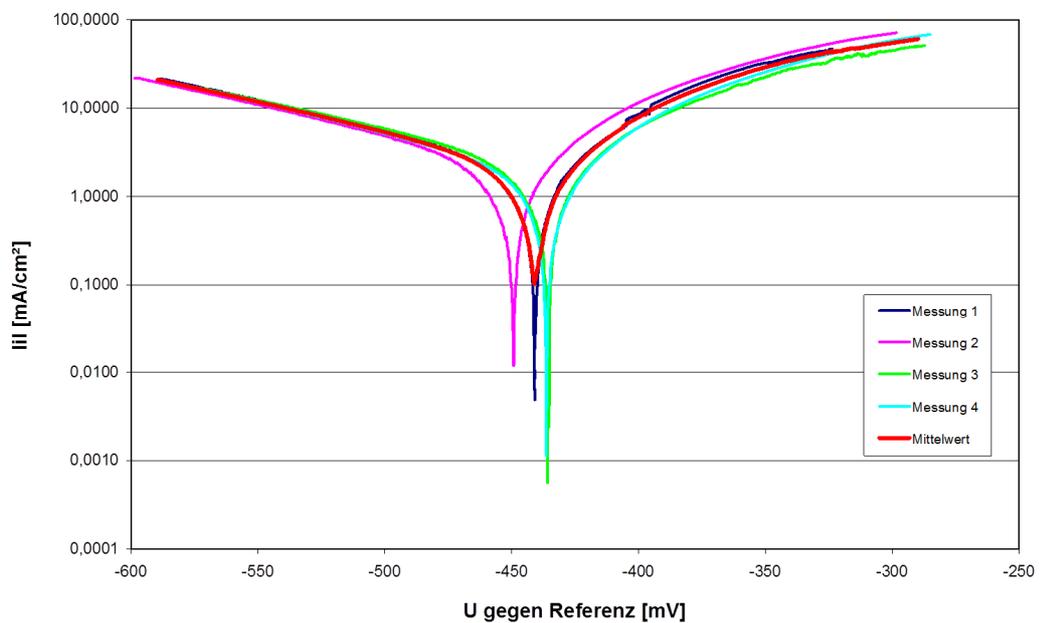
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Quader aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.10 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanisch gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode II

D Messungen an ungeglühten, chemisch gereinigten Quadern



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Quader aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Quader aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.11 Oberflächenrauigkeit von Vollmaterialien in Abhängigkeit der Vorbehandlung

Ermittlung der Oberflächenrauigkeit an  
chemisch und mechanisch gereinigten Quadern

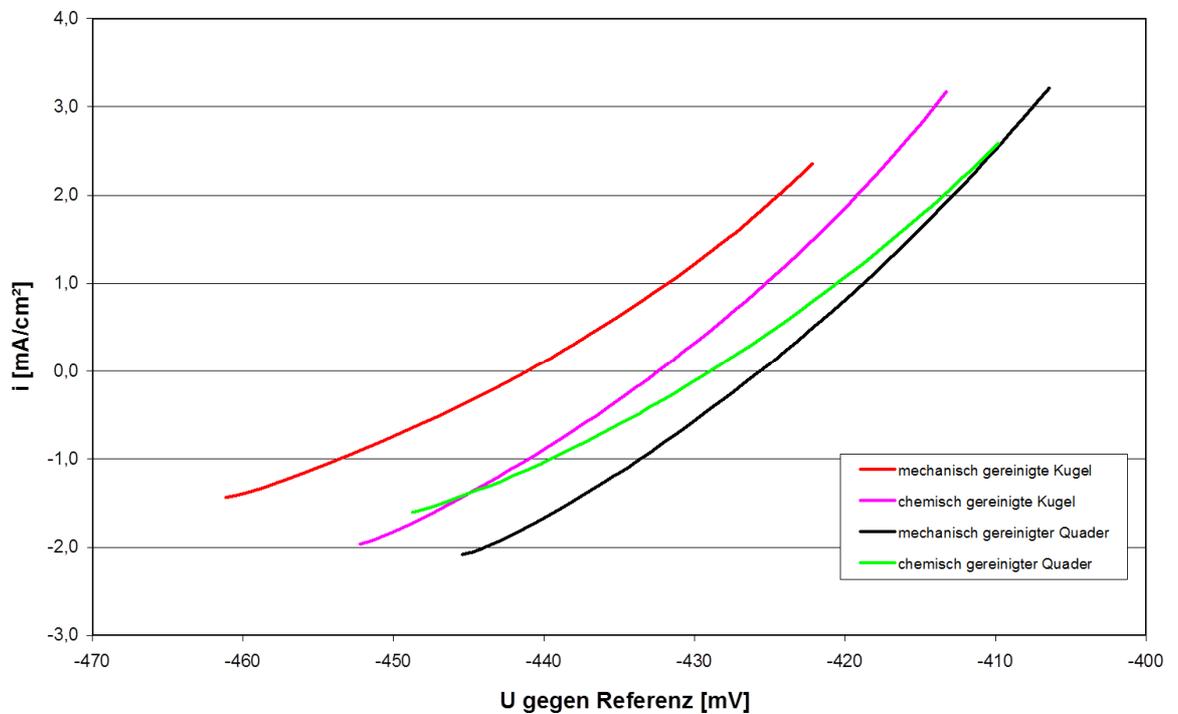
Messung	Vorbehandlung	
	Chemisch Gereinigt $R_A$ [ $\mu\text{m}$ ]	Mechanisch Gereinigt $R_A$ [ $\mu\text{m}$ ]
1	0,4	0,1
2	0,4	0
3	0,5	0,1
4	0,4	0,1
Mittelwert [ $\mu\text{m}$ ]	0,425	0,075
$\sigma$ [ $\mu\text{m}$ ]	0,05	0,05
$\sigma$ [%]	12	67

$R_A$  Gemittelte Rauigkeit

[ $\mu\text{m}$ ]

D.12 Vergleich der elektrochemischen U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanische gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode III

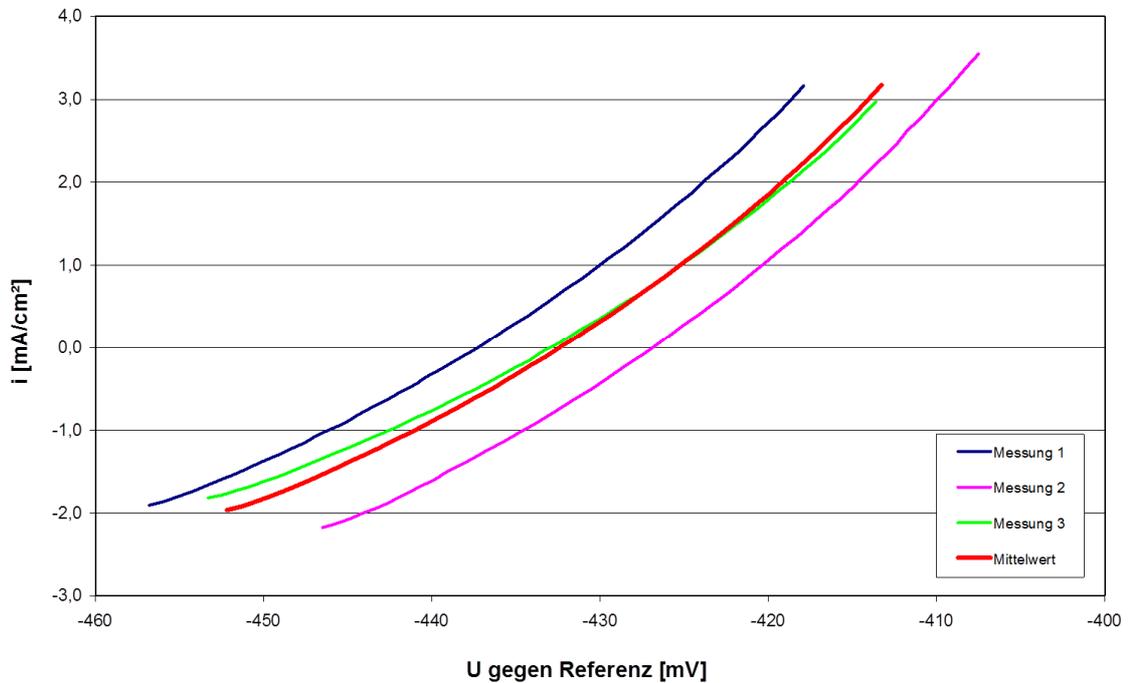
A Übersicht über alle Messungen an ungeglühten, chemisch beziehungsweise mechanisch gereinigten Kugeln und Quader aus 15Mo3



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Proben aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.12 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanische gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode III

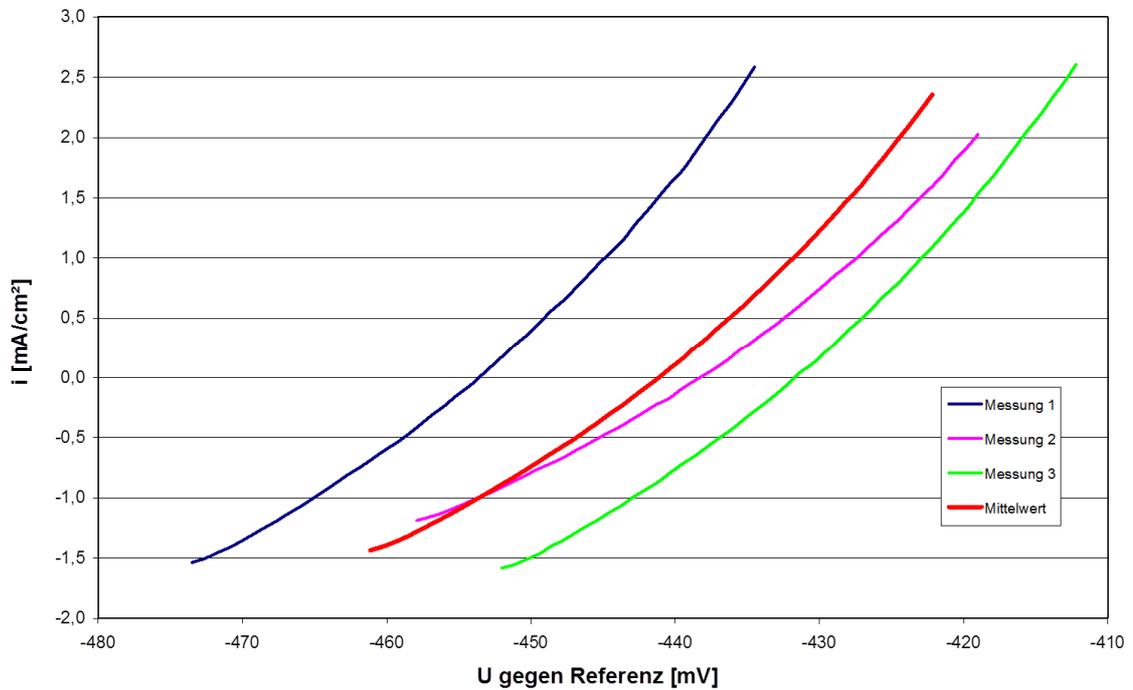
B Messungen an ungeglühten, chemisch gereinigten Kugeln



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Proben aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.12 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanische gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode III

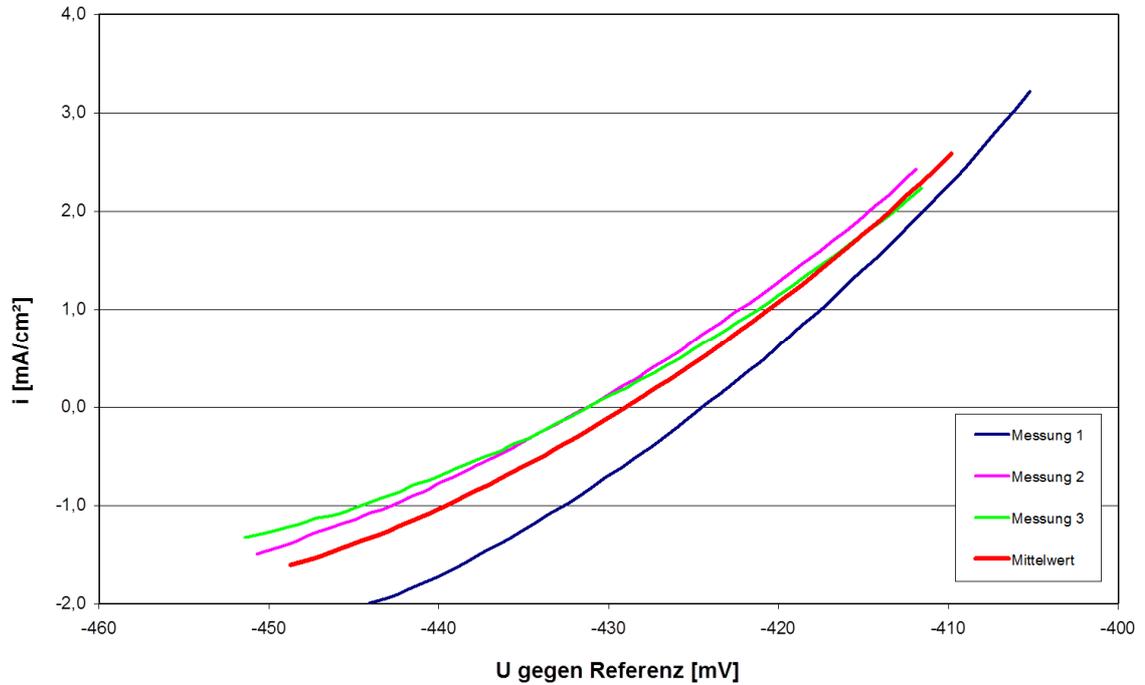
C Messungen an ungeglühten, mechanisch gereinigten Kugeln



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Proben aus 15Mo<sub>3</sub>, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.12 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanische gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode III

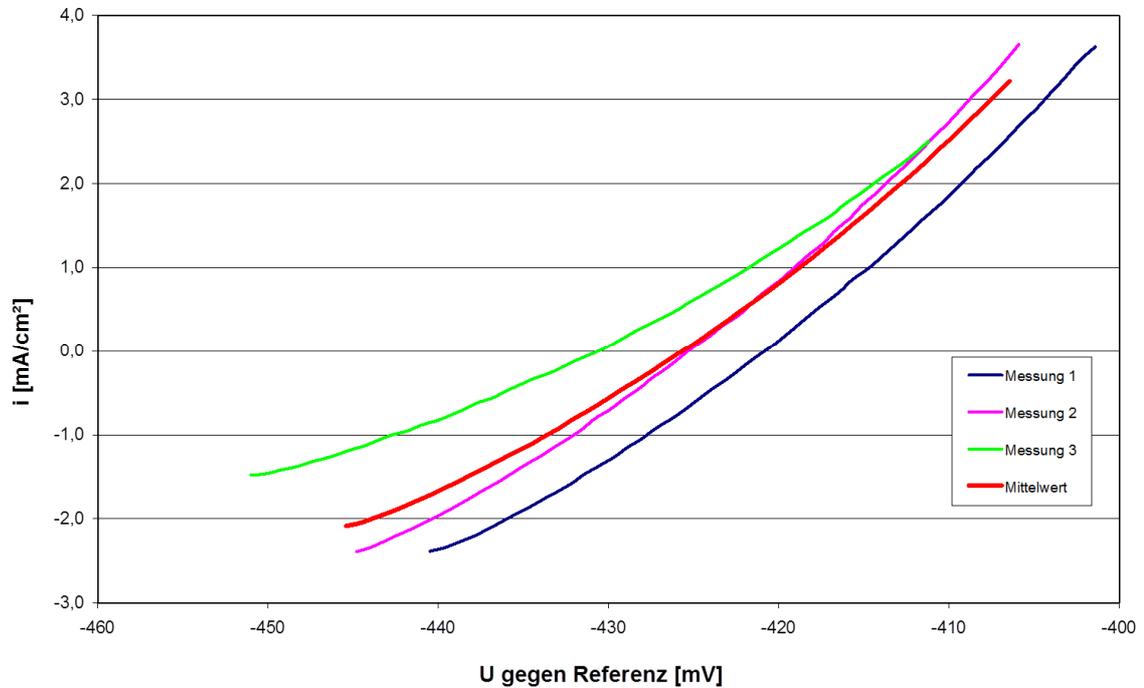
D Messungen an ungeglühten, chemisch gereinigten Quadern



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Proben aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.12 Vergleich der elektrochemischen U-t und U-i-Kurven ungeglühter, chemisch oder mechanische gereinigter Proben aus 15Mo3; Prüfmethode III

E Messungen an ungeglühten, mechanisch gereinigten Quadern



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Proben aus 15Mo<sub>3</sub>, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

### D.13 Versuchsmatrix zur Prüfung der Beständigkeit von Lackierungen

Versuch	Reinigung	1. Beschichtung	2. Beschichtung	Aufbringung	Ergänzungen
1	A	Rimmel	---	Pinseln	---
2	A	Rimmel	---	Pinseln	---
3	A	Essence	---	Pinseln	---
4	A	Essence	---	Pinseln	---
5	A	Epoxy	---	Eintauchen	3 Sekunden
6	A	Epoxy	---	Eintauchen	3 Sekunden
7	A	Lacomit	---	Eintauchen	3 Sekunden
8	A	Lacomit	Lacomit	Eintauchen	3 Sekunden
9	A	EpoFix	---	Eintauchen	5 Sekunden
10	A	EpoFix	---	Eintauchen	10 Sekunden
11	A	Essence	Lacomit	Pinseln / Eintauchen	--- / 3 Sekunden
12	A	Essence	Lacomit	Pinseln / Eintauchen	--- / 3 Sekunden
13	A	Essence	Lacomit	Pinseln / Eintauchen	--- / 3 Sekunden
14	A	Lacomit	---	Eintauchen	3 Sekunden
15	A	Lacomit	Lacomit	Eintauchen	3 Sekunden
16	A	EpoFix	---	Eintauchen	20 Sekunden
17	A	EpoFix	---	Eintauchen	20-30 Sekunden
18	B	Epoxy	---	Eintauchen	2 Sekunden
19	B	Wenko	---	Eintauchen	2 Sekunden
20	B	EpoFix	EpoFix	Eintauchen	2x30 Sekunden im Abstand von 45 Minuten

Vorbehandlung A: Beizen nach [ASTM G1-90, C 3.5]

Vorbehandlung B: Reinigen in einem Ethanolbad mit Ultraschall

Eintauchen: Dauer des Eintauchens in die Lackierung variierte versuchsspezifisch zwischen 2 bis 30 Sekunden

Epoxy: 2-Komponentenflüssigkeit (Epoxy-Grund, Epoxy-Härter);  
Mega Malereigenossenschaft e. G.

EpoFix: 2-Komponentenflüssigkeit (EpoFix Resin, Epofix Hardener);  
Struers Incorporated

Lacomit: Lacomit G371; Agar Scientific Limited

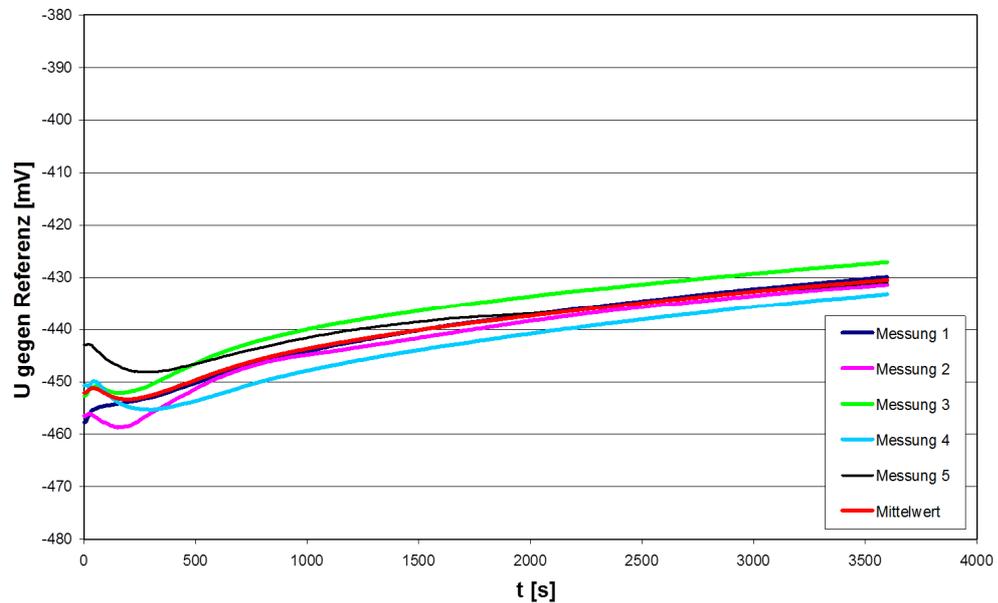
Rimmel: Nagellack Rimmel London 60 Seconds; Rossmann GmbH

Essence: Nagellack Essence; Rossmann GmbH

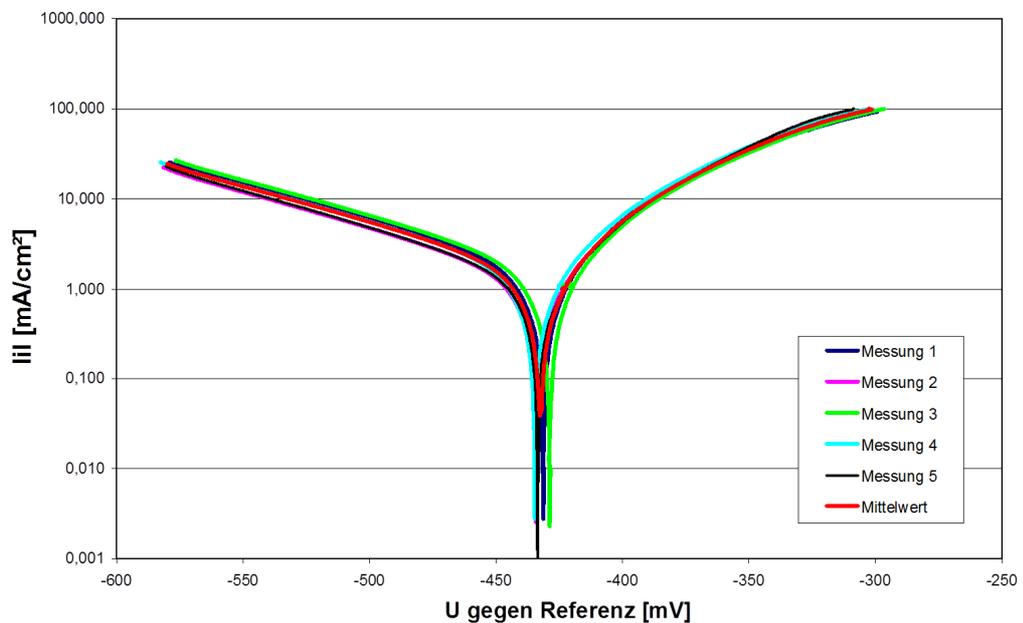
Wenko: Anti-Rutsch-Lack®; Wenko-Wenselaar GmbH

D.14 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglühter und ungeglühter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode II

A Messungen an ungeglühten, unlackierten Kugeln



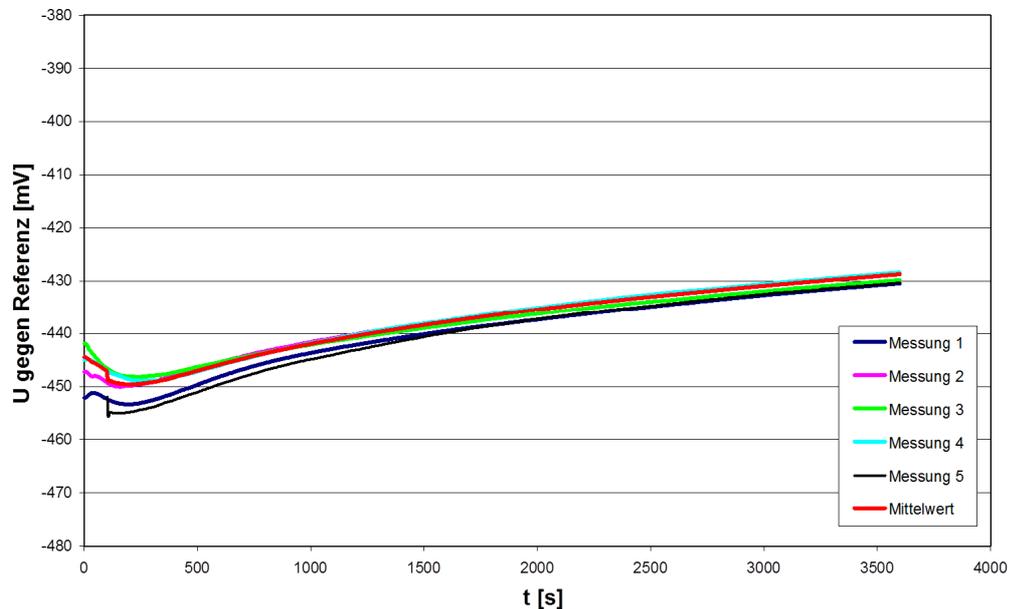
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



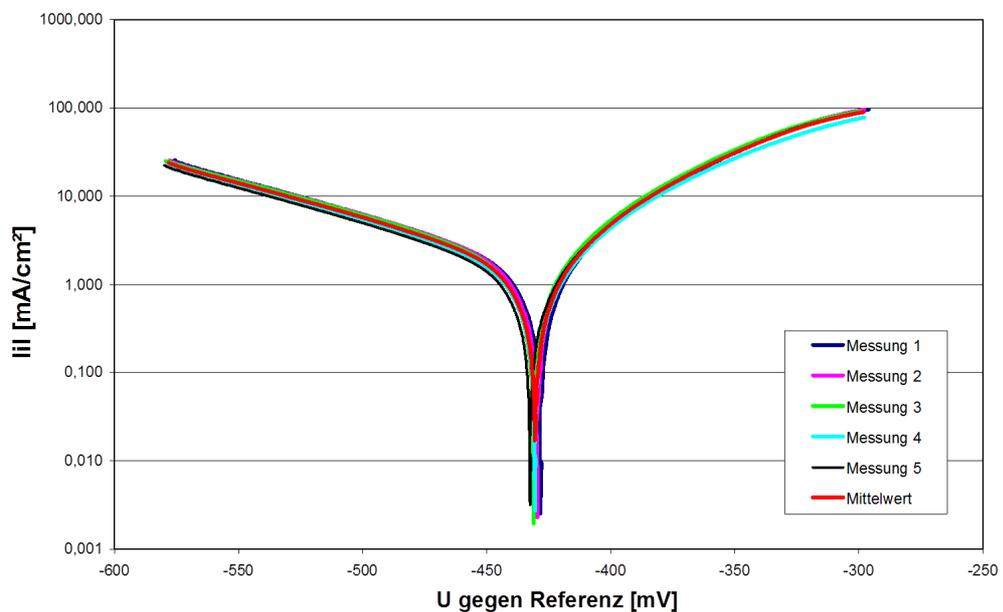
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.14 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglühter und ungeglühter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode II

B Messungen an ungeglühten, teillackierten Kugeln



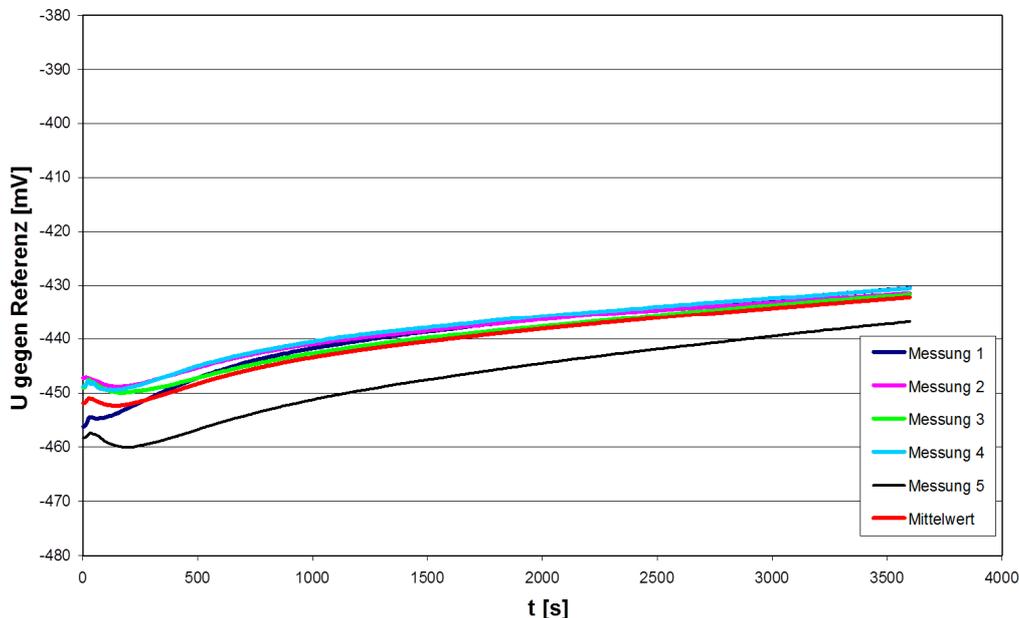
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



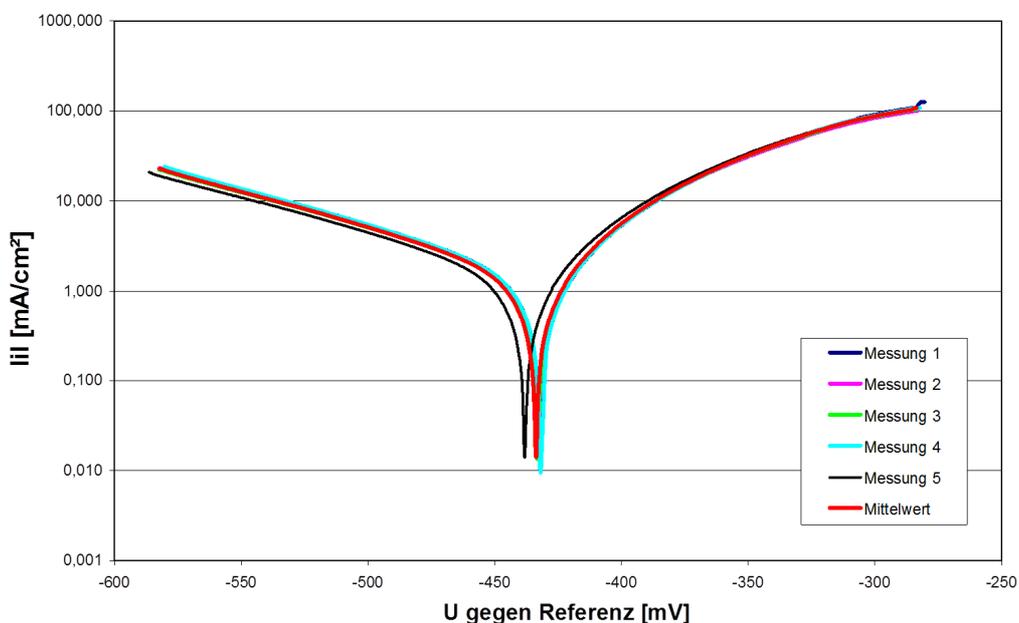
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.14 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglähter und ungeglähter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode II

C Messungen an geglähten, unlackierten Kugeln



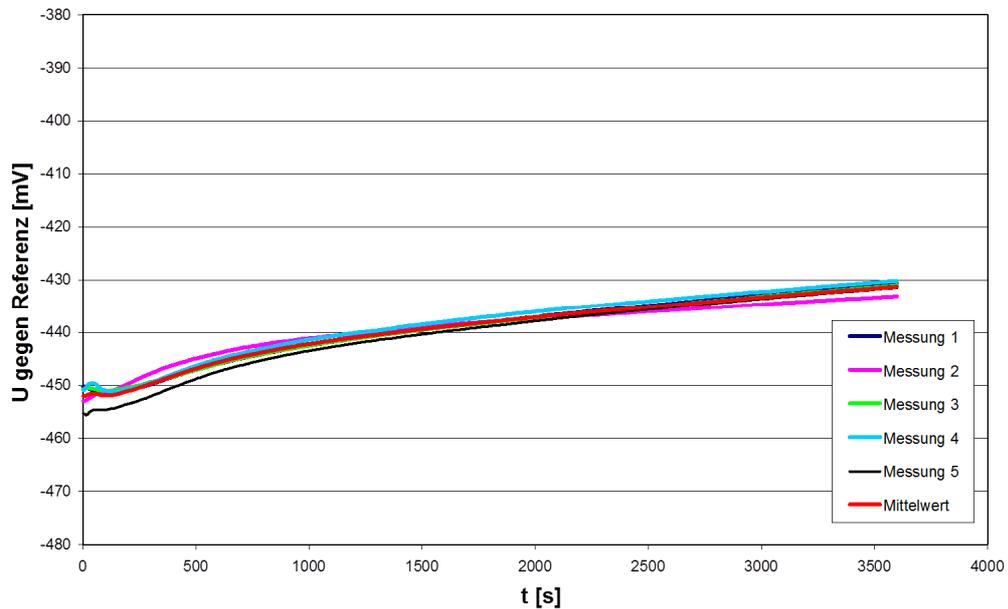
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



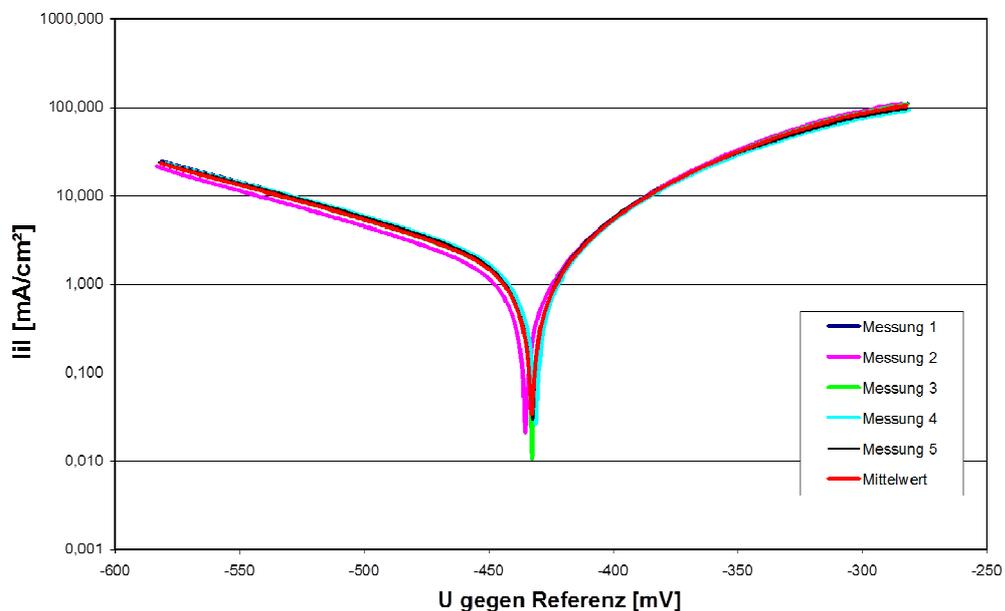
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.14 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglähter und ungeglähter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode II

D Messungen an geglähten, lackierten Kugeln



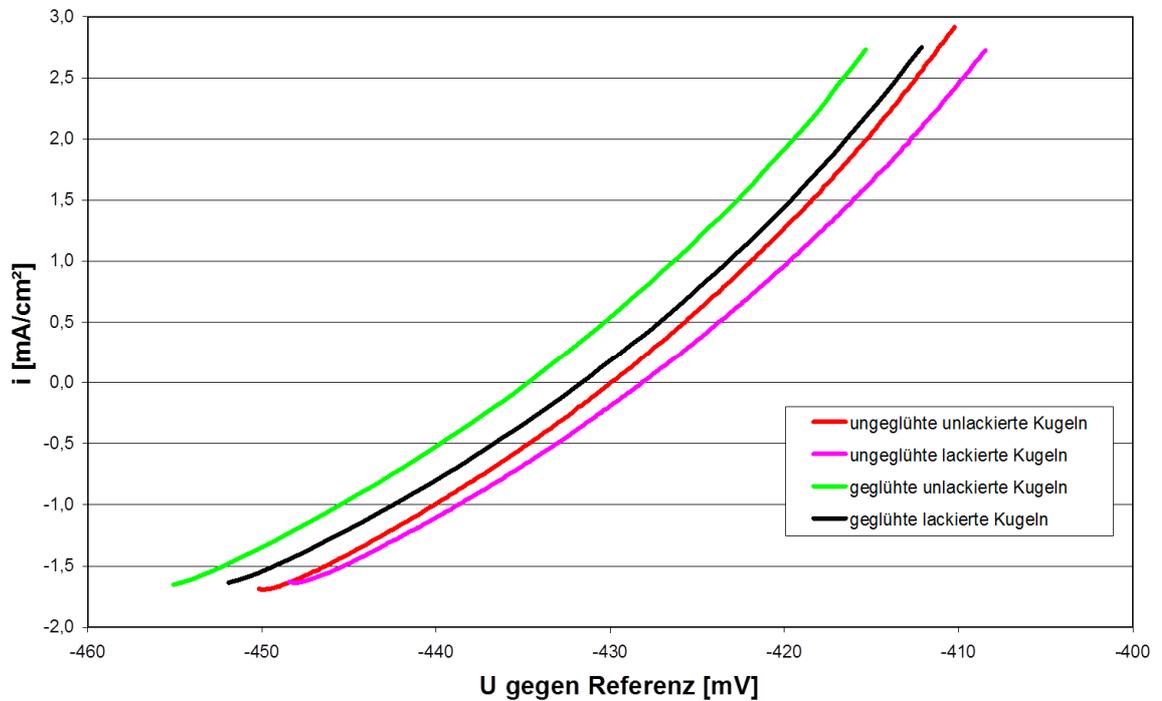
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.15 Vergleich der U-i-Kurven geglühter und ungeglühter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode III

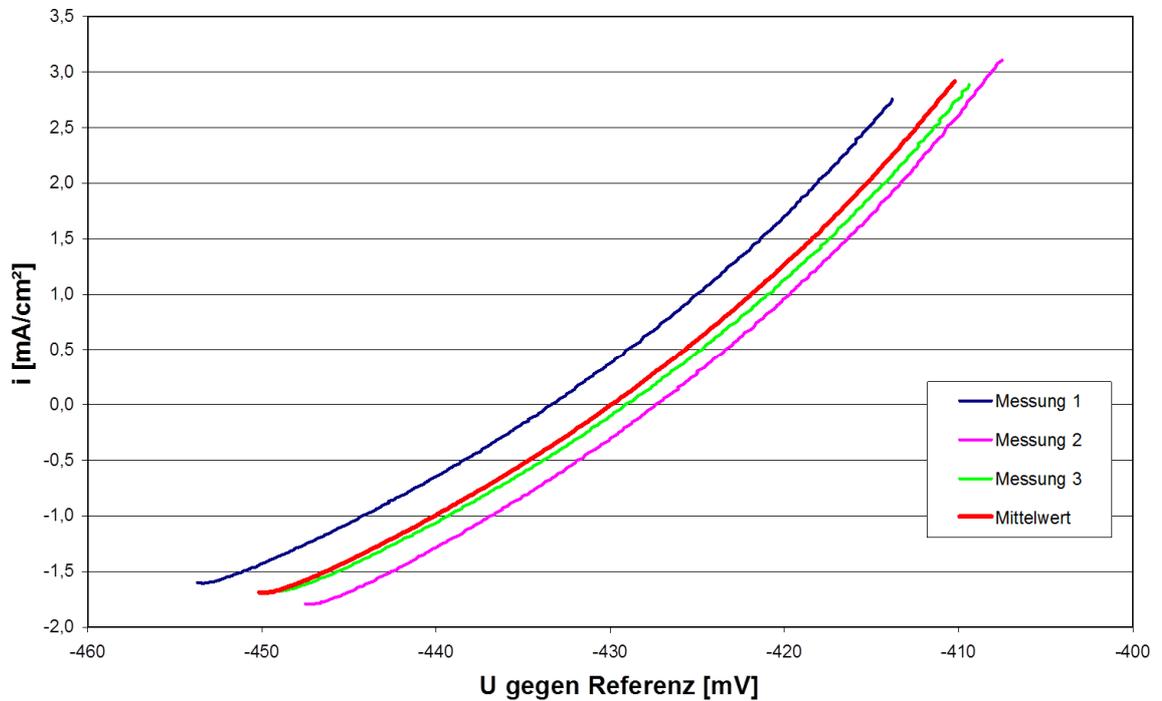
A Übersicht über alle Messungen an geglühten, ungeglühten, lackierten und unlackierten Kugeln aus 15Mo3



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.15 Vergleich der U-i-Kurven geglühter und ungeglühter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode III

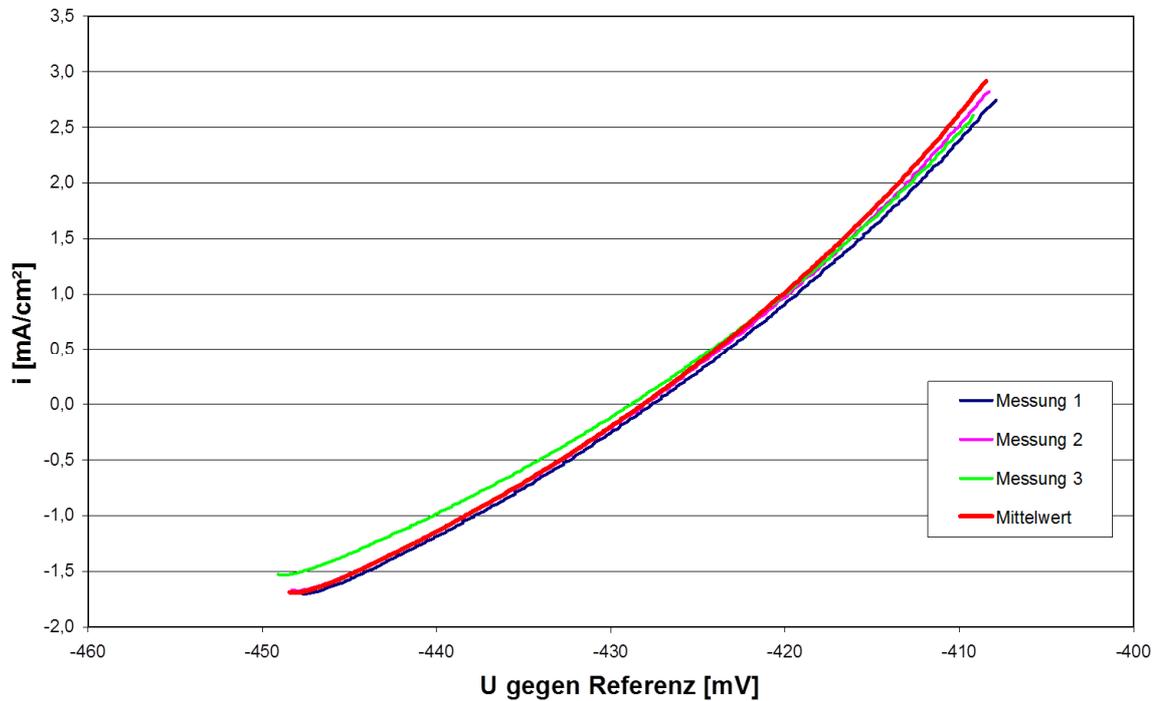
B Messungen an ungeglühten, unlackierten Kugeln



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.15 Vergleich der U-i-Kurven geglühter und ungeglühter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode III

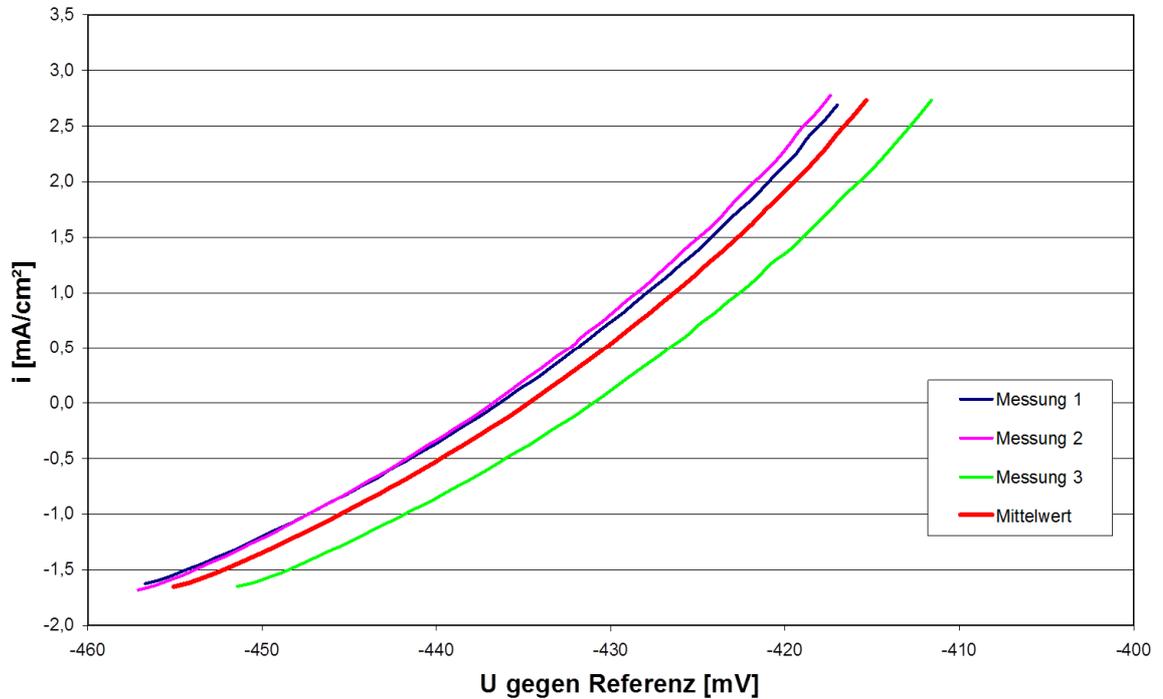
C Messungen an ungeglühten, lackierten Kugeln



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.15 Vergleich der U-i-Kurven geglähter und ungeglähter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode III

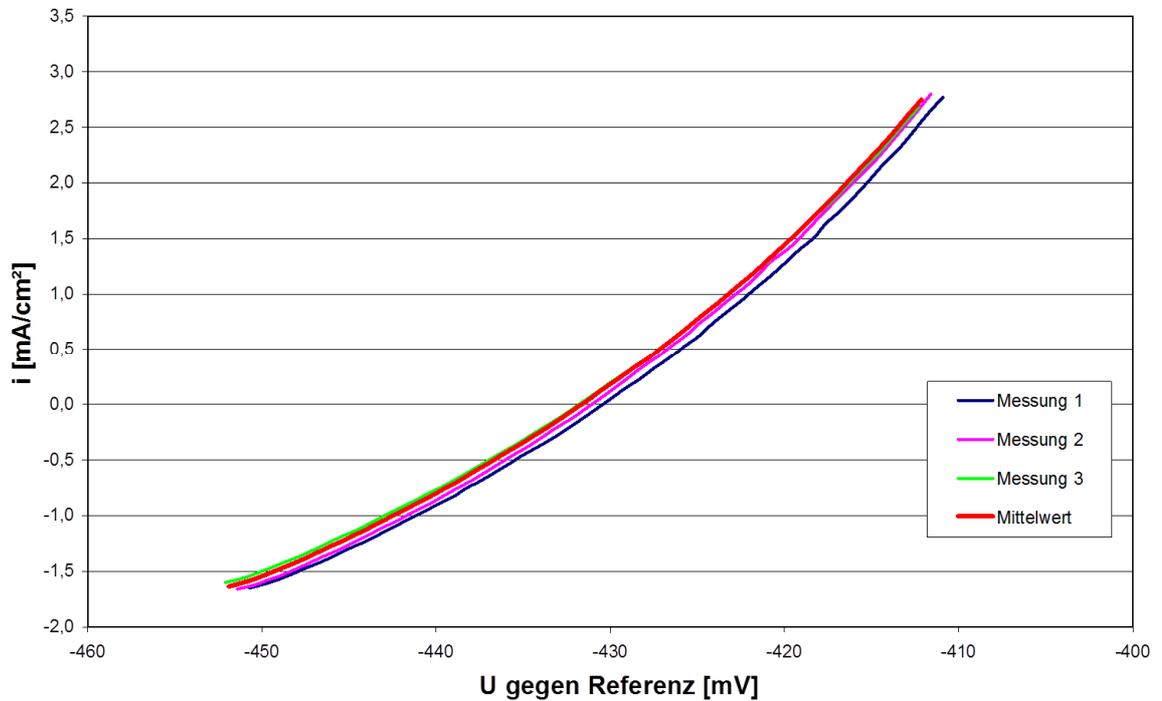
D Messungen an geglähten, unlackierten Kugeln



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

D.15 Vergleich der U-i-Kurven geglühter und ungeglühter, lackierter und unlackierter, chemisch gereinigter Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode III

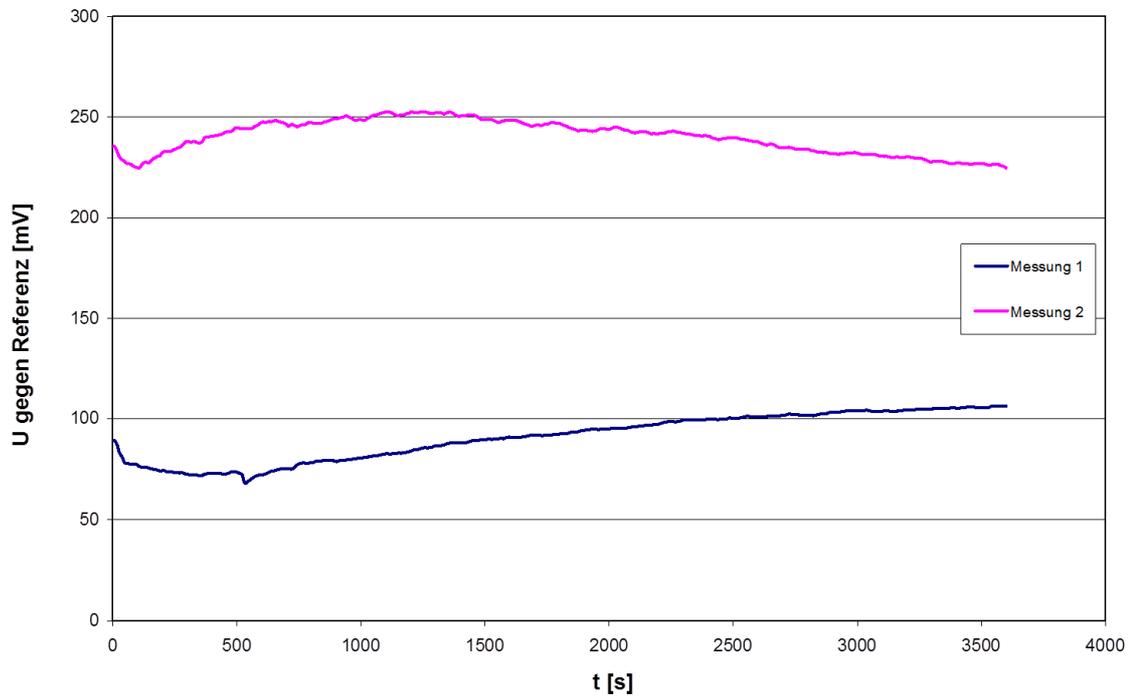
E Messungen an geglühten, lackierten Kugeln



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode III

## D.16 Ermittlung des Startpotentials der Prüfmethode II an Alloy 625

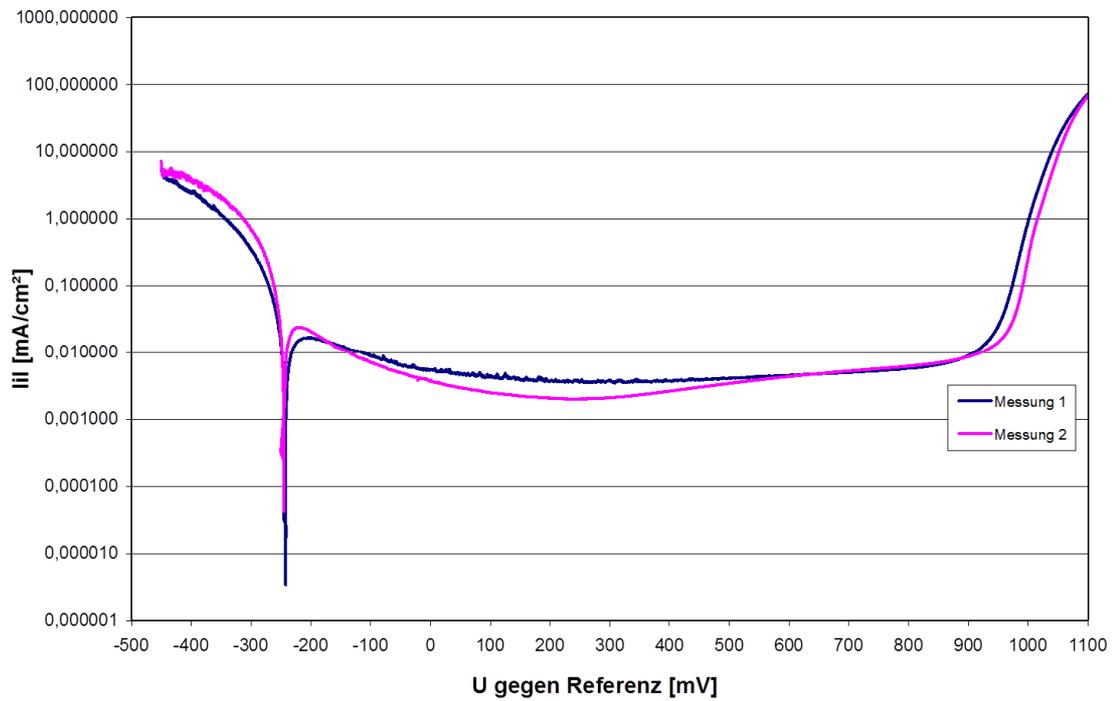
### A Messungen an geglühten, teillackierten Zylindern aus Alloy 625



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Zylinder aus Alloy 625, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode

## D.16 Ermittlung des Startpotentials der Prüfmethode II an Alloy 625

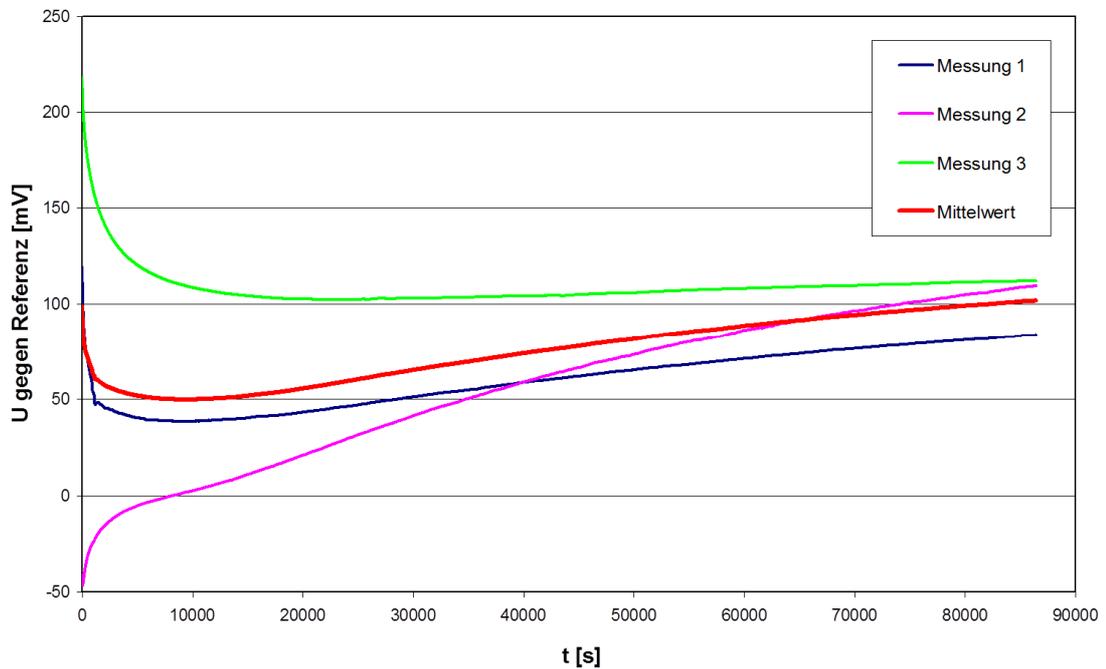
### B Messungen an geglähten, teillackierten Zylindern aus Alloy 625



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Zylinder aus Alloy 625, gemessen in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode

D.17 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglühter, teillackierter Kugeln aus Alloy 625

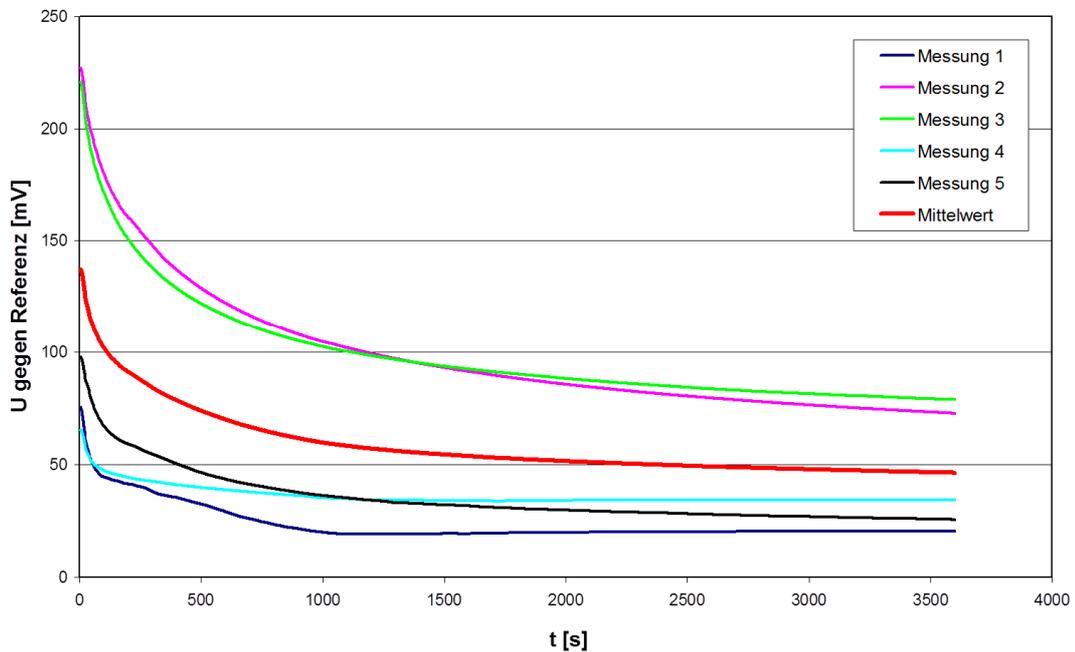
A Messungen an geglühten, teillackierten Kugeln aus Alloy 625; Prüfmethode I



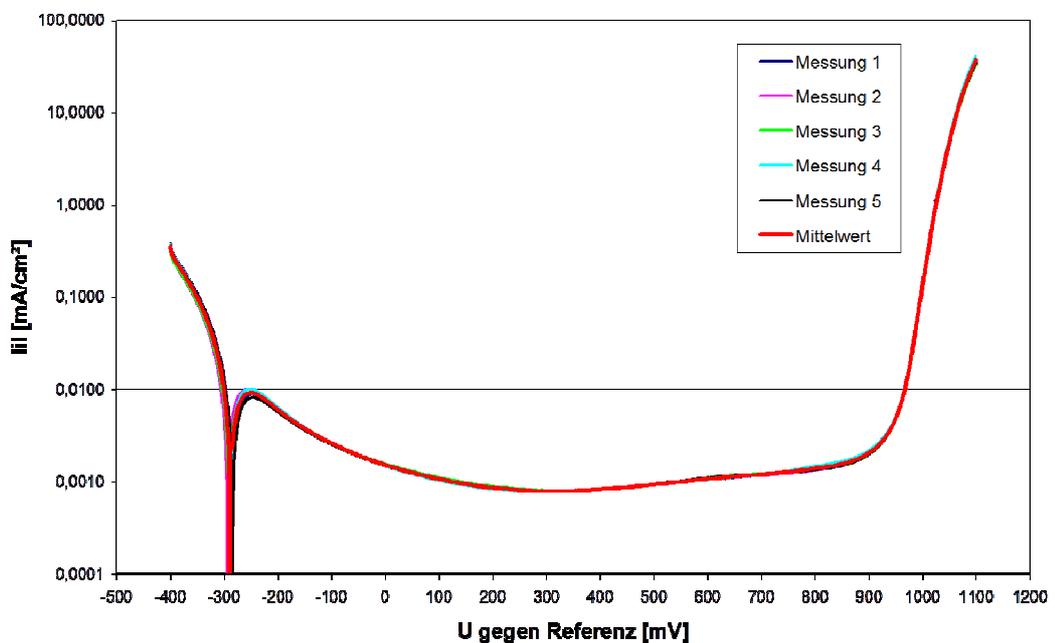
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus Alloy 625, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I

D.17 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglühter, teillackierter Kugeln aus Alloy 625

B Messungen an geglühten, teillackierten Kugeln aus Alloy 625; Prüfmethode II



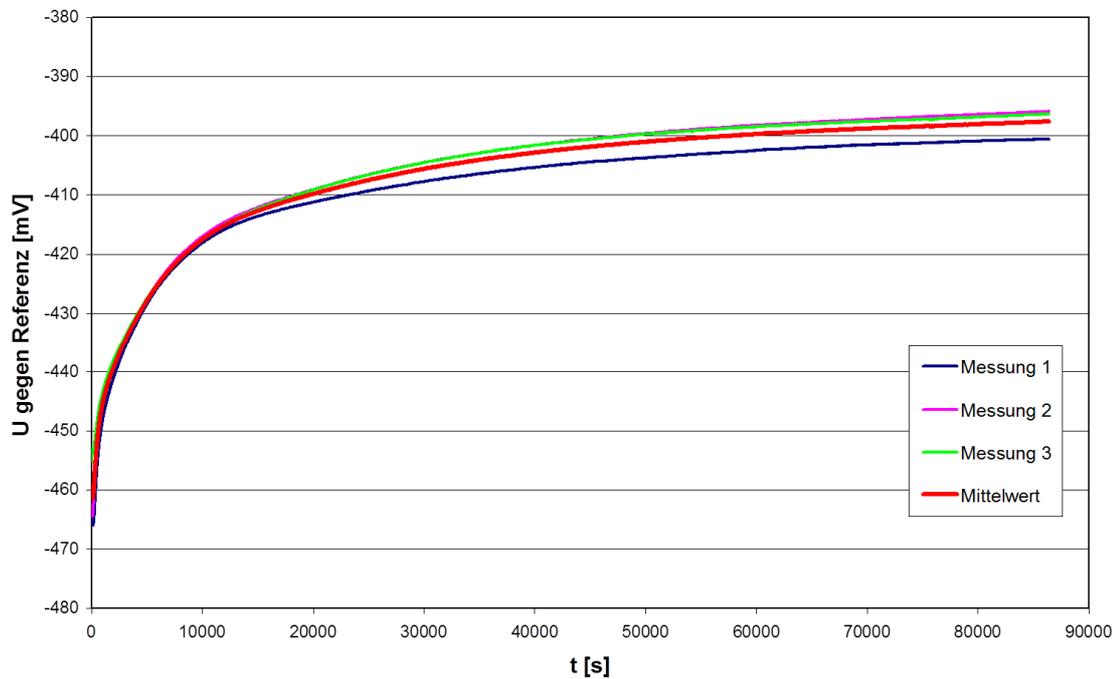
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus Alloy 625, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus Alloy 625, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.17 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglühter, teillackierter Kugeln aus 15Mo3

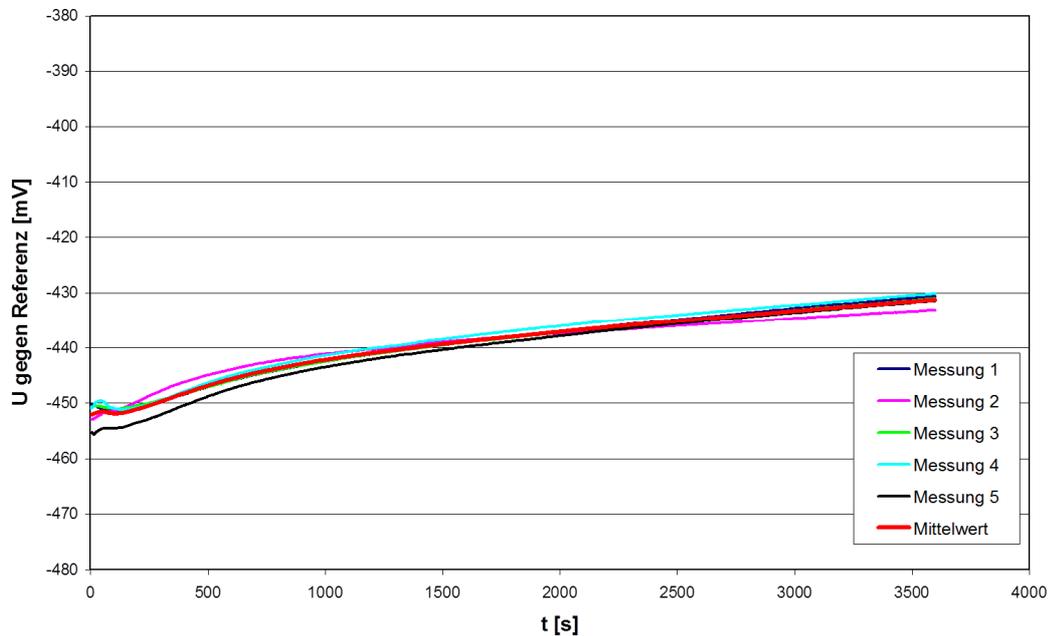
C Messungen an geglühten, teillackierten Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode I



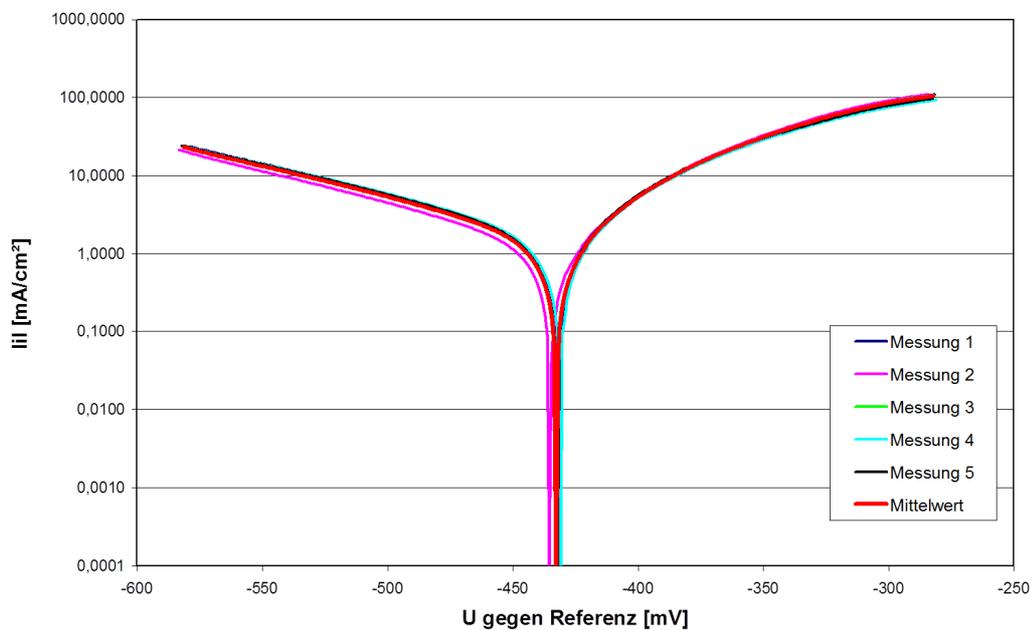
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>-Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I

D.17 Vergleich der U-t und U-i-Kurven geglühter, teillackierter Kugeln aus 15Mo3

D Messungen an geglühten, teillackierten Kugeln aus 15Mo3; Prüfmethode II



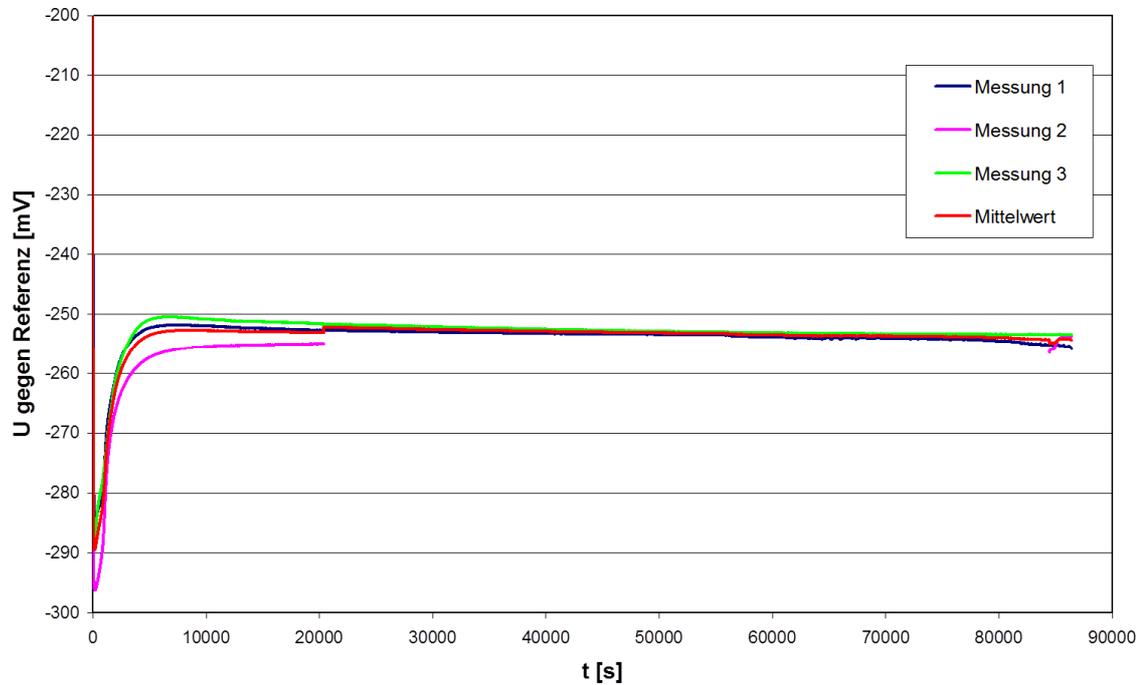
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für Kugeln aus 15Mo3, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

### D.18 Vergleich der U-t und U-i-Kurven beschichteter, teillackierter Kugeln

#### A Messungen an 1-lagig beschichteten, teillackierten Kugeln; Spritzparametersatz 1, Prüfmethode I

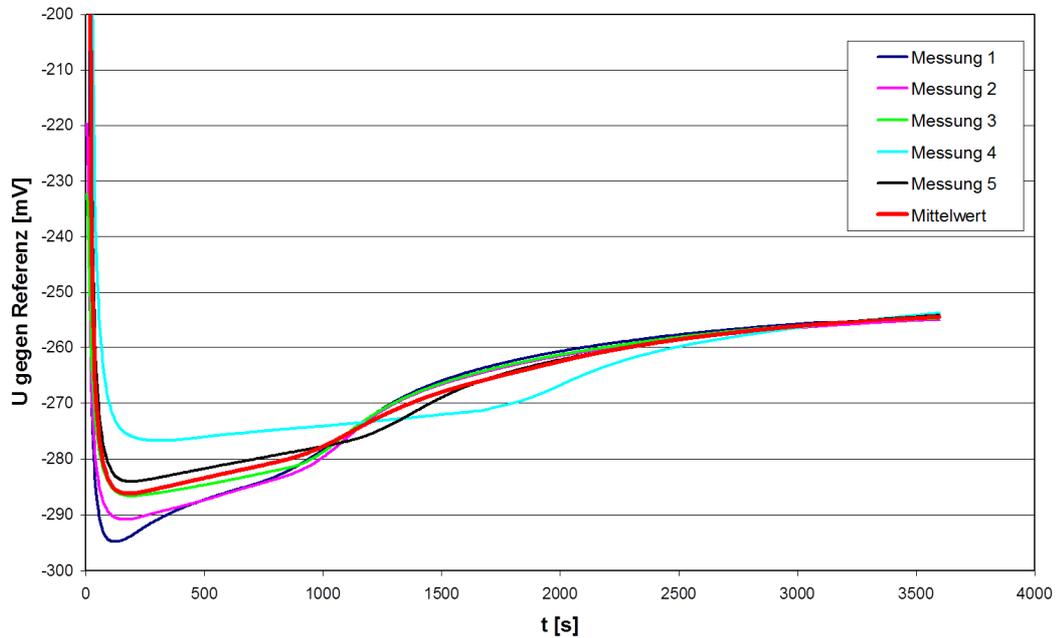


Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 1 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $\text{H}_2\text{SO}_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I

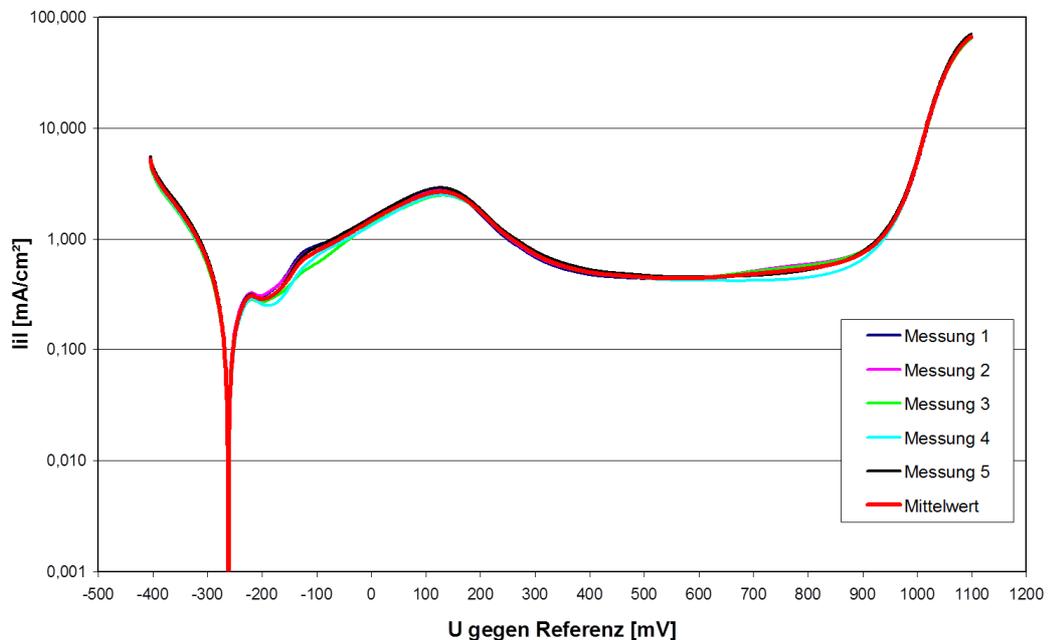
Anmerkung: Bei Messung 2 erfolgte zwischen 21.000 und 84.000 s keine Aufzeichnung der Messdaten.

D.18 Vergleich der U-t und U-i-Kurven beschichteter, teillackierter Kugeln

B Messungen an 1-lagig beschichteten, teillackierten Kugeln; Spritzparametersatz 1, Prüfmethode II



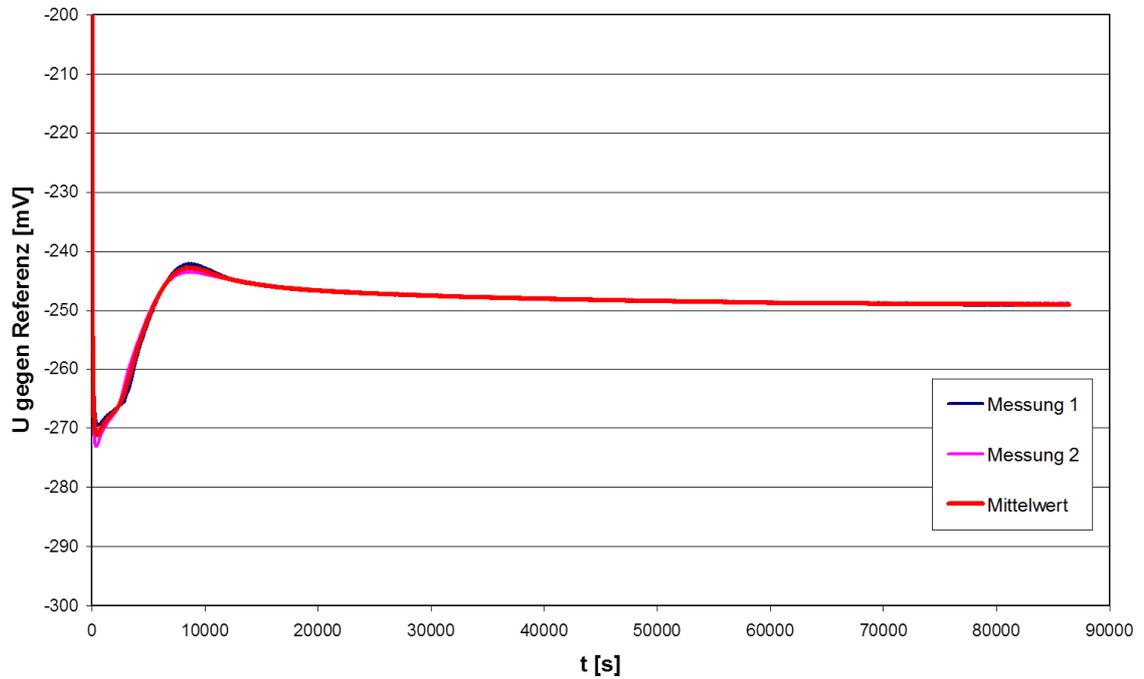
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 1 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 1 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.18 Vergleich der U-t und U-i-Kurven beschichteter, teillackierter Kugeln

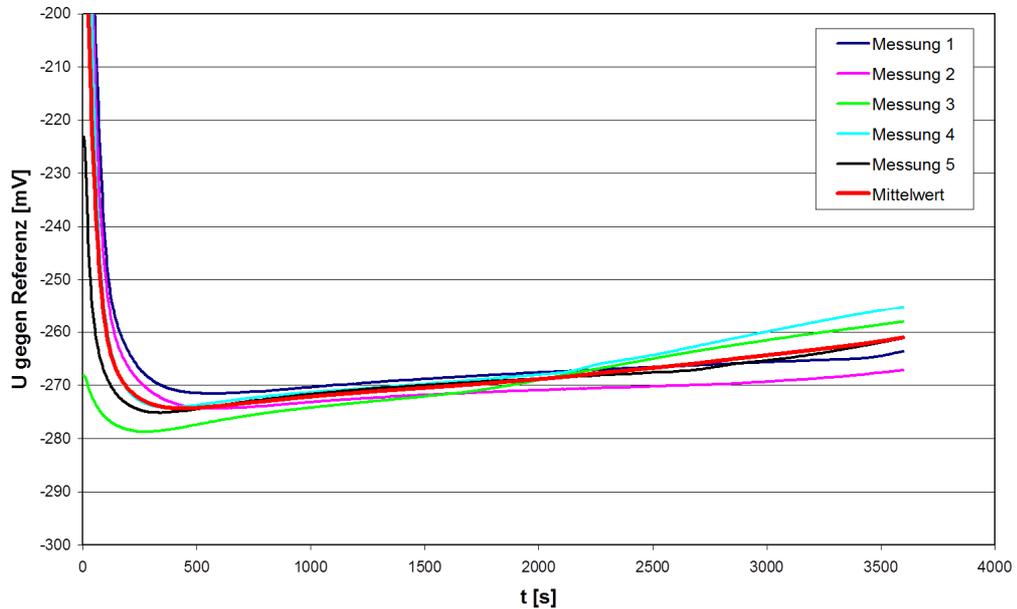
C Messungen an 1-lagig beschichteten, teillackierten Kugeln; Spritzparametersatz 2,  
Prüfmethode I



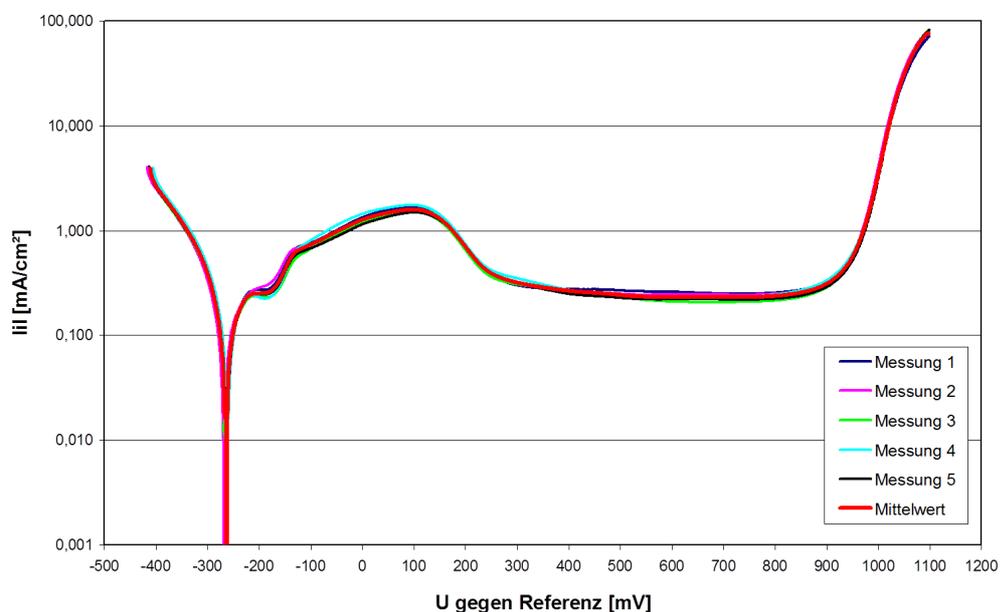
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 2 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I

D.18 Vergleich der U-t und U-i-Kurven beschichteter, teillackierter Kugeln

D Messungen an 1-lagig beschichteten, teillackierten Kugeln; Spritzparametersatz 2, Prüfmethode II



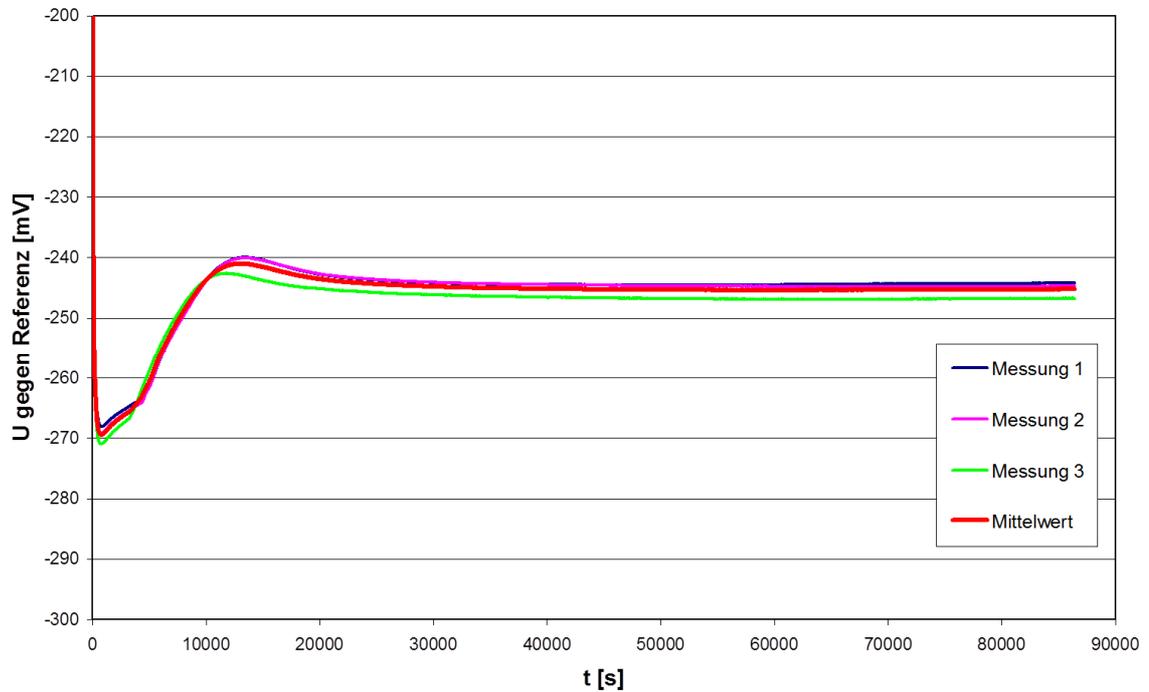
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 2 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 2 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.18 Vergleich der U-t und U-i-Kurven beschichteter, teillackierter Kugeln

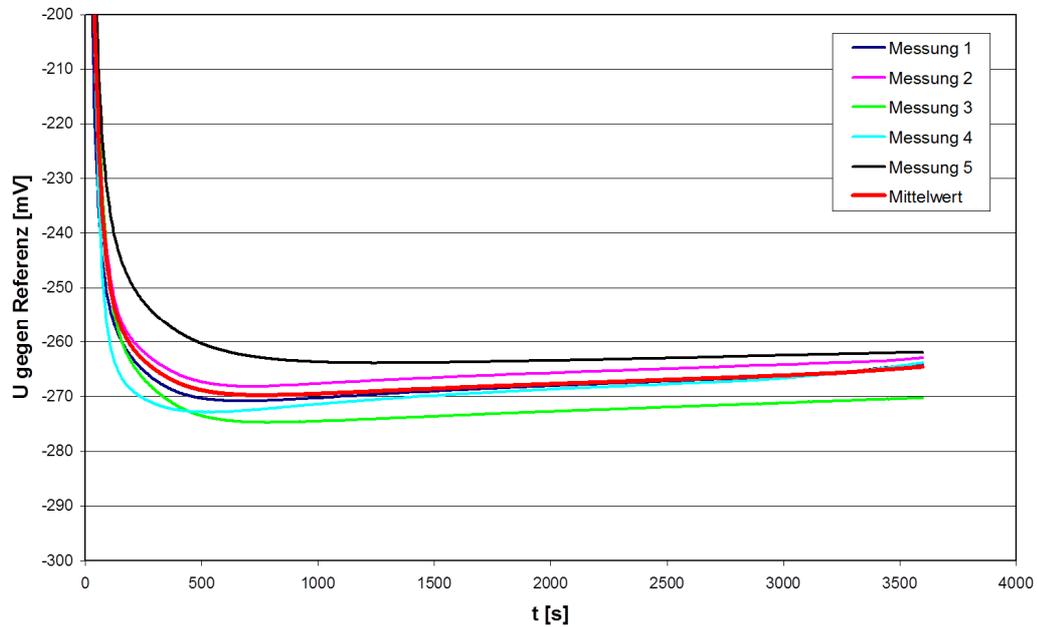
E Messungen an 1-lagig beschichteten, teillackierten Kugeln; Spritzparametersatz 3, Prüfmethode I



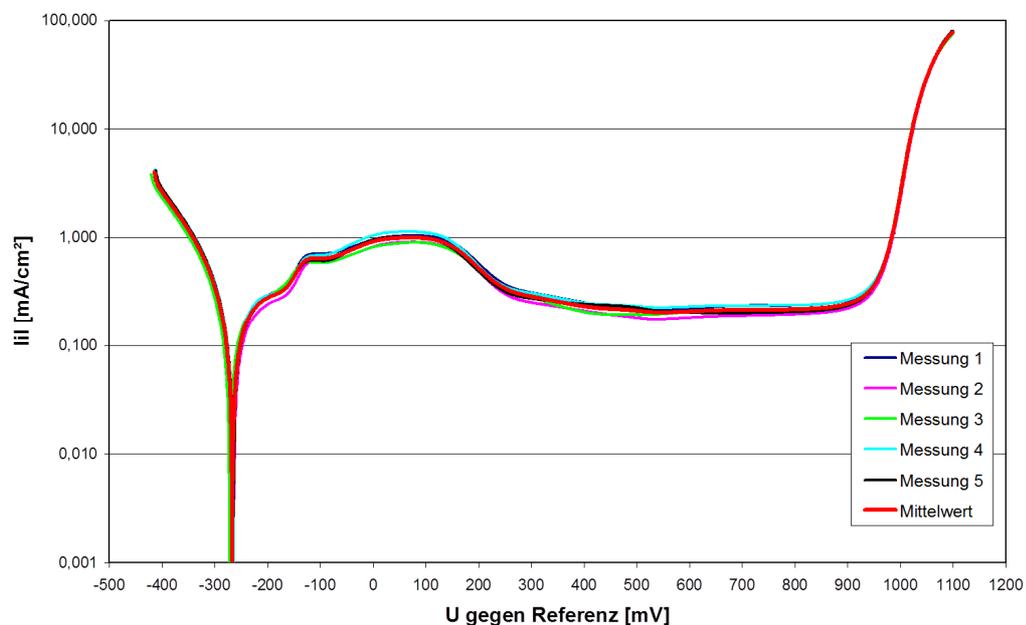
Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode I

D.18 Vergleich der U-t und U-i-Kurven beschichteter, teillackierter Kugeln

F Messungen an 1-lagig beschichteten, teillackierten Kugeln; Spritzparametersatz 3, Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-t-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II



Vergleichende Darstellung der gemessenen U-i-Kurven für 1-lagig nach Spritzparametersatz 3 beschichtete Kugeln, gemessen in 0,5 mol/l  $H_2SO_4$ -Lösung bei 25 °C gegen Ag; AgCl; 3 mol/l KCl als Referenzelektrode; Prüfmethode II

D.19 Untersuchungen mittels der Elektronenstahlmikrosonde an der LMU

Gerät: Elektronenstrahl-Mikrosonde (EMS)

Hersteller: CAMECA

Typ: SX100

Element	Signal	Analysatorkristall
S	K $\alpha$	PET
Fe	K $\alpha$	LIF
Ni	K $\alpha$	LLIF
O	K $\alpha$	PC1
Cl	K $\alpha$	LPET
K	K $\alpha$	PET
Zn	K $\alpha$	LIF
Cr	K $\alpha$	LLIF

K $\alpha$  K-alpha Spektrallinie

Beschleunigungsspannung: 15 keV

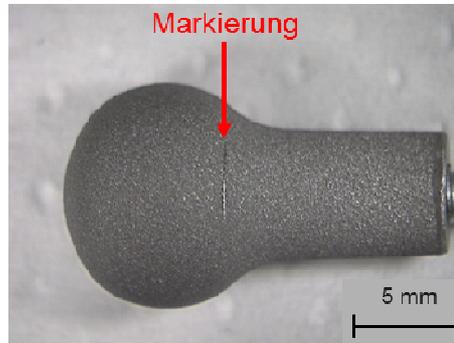
Probenstrom: 40 nA

Messzeit pro Punkt: 0,08 s

## Datenverzeichnis

### E.1 Lackierung von kugelförmigen Probekörpern

- 1) Aufbringen der Markierung über alle Nasskorrosionsproben (Anreißen)



- 2) Chemisches Reinigen der Nasskorrosionsproben

- 2.1) Chemisches Reinigen von Vollmaterialien nach ASTM G1-90

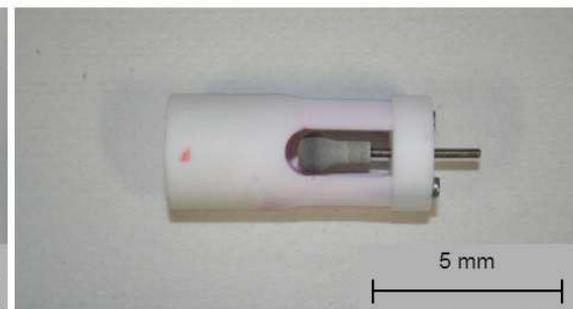
- 2.2) Chemisches Reinigen der beschichteten Proben in Ethanol mittels Ultraschall für 3 Minuten

- 3) Zusammenbau des Halters A sowie Verbinden des Probenhalters A mit Halter B

Einzelteile Halter A



Präparierter Halter A



Bohrständer mit Halter B



Aufbringen der Lackierung



- 4) Zentrieren der zu lackierenden Kugel durch Eindrehen der Probe in die Bohrung an der Unterseite des Halters A
- 5) Eintauchen der Kugeln in die Lackierlösung bis die durch das Anreißen eingebrachte Markierung mit Lack bedeckt ist; Eintauchdauer 3 - 5 Sekunden
- 6) Hochfahren des Bohrständers
- 7) Trennung des Halter A vom Halter B
- 8) Trocknung der Lackierung für 1 Tag (15 - 24 h) in einem separaten Bereich
- 9) Wiederholen der Schritte 4 - 11 zum Aufbringen einer 2. Lage der Lackierung
- 10) Trocknung der Lackierung für 15 - 24 h
- 11) Auseinanderbau des Halters A
- 12) Verwendung der teillackierten Kugel in der Nasskorrosionszelle