



Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt

Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5526

**Pulverpack-
Aluminisierung von
316L-Stahl und der
Nickelbasis-Legierung
Inconel 625 mit
anschließender Oxidation**

S. Skokanová, H. Glasbrenner,
H. Zimmermann

Institut für Materialforschung

März 1995

Forschungszentrum Karlsruhe
Technik und Umwelt
Wissenschaftliche Berichte
FZKA 5526

**Pulverpack-Aluminisierung von 316L-Stahl und der
Nickelbasis-Legierung Inconel 625 mit anschließender
Oxidation**

P. Skokanová*, H. Glasbrenner, H. Zimmermann

Institut für Materialforschung

***VSB, Technická univerzita Ostrava, Tschechien**

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH, Karlsruhe

1995

Als Manuskript gedruckt
Für diesen Bericht behalten wir uns alle Rechte vor

Forschungszentrum Karlsruhe GmbH
Postfach 3640, 76021 Karlsruhe

ISSN 0947-8620

Kurzfassung

Für das Verfahren der überkritischen Naßoxidation zum oxidativen Schadstoffabbau werden korrosionsbeständige Behälterwerkstoffe benötigt, die zudem noch hochdruck- und temperaturbeständig sein müssen. Auf dem Prinzip der Funktionstrennung basierend werden als Werkstoffe zugelassene Materialien beschichtet, um sie vor Korrosion zu schützen.

Im Rahmen dieser Arbeit wurden die Reaktorwerkstoffe Inconel 625 und der Stahl 316L nach dem Pulverpack-Verfahren beschichtet und anschließend oxidiert. Pulvermischungen unterschiedlicher Zusammensetzung wurden eingesetzt, Reaktionszeit und -temperatur wurden beim Beschichtungsprozeß sowie bei der anschließenden Oxidation variiert.

Gute Ergebnisse bezüglich Schichtdicke, Zusammensetzung und Haftung wurden bei den 316L-Proben erzielt.

Abstract

Aluminizing of steel 316L and the Nickel-base alloy Inconel 625 and followed by a high-temperature oxidation process

The supercritical water oxidation process of hazardous waste has to be carried out in a reactor which is resistant against corrosion and high pressure and temperature.

Pressure tube materials are coated for protection against corrosion. In this work, the reactor materials Inconel 625 and steel 316L have been powder pack aluminized. These coated specimens were subsequently oxidized. Powder mixtures of different composition were tested, time and temperature of the coating and the oxidation processes were varied.

Good results were obtained on the steel 316L in respect to thickness of the layer, composition, and adherence on the steel.

Inhaltsverzeichnis

1. Einleitung	1
2. Korrosionsschutz bei Eisen-Nickel-Legierungen	1
3. Das Pulverpack-Verfahren	1
4. Oxidation	2
5. Experimenteller Teil	2
5.1 Versuchsdurchführung	2
5.2 Versuchsauswertung	4
6. Ergebnisse	4
6.1 Alitierte Proben	4
6.2 Ergebnisse der Oxidation	6
7. Diskussion	8
7.1 Alitierte Proben	8
7.2 Alitierte und oxidierte Proben	9
8. Zusammenfassung	9
9. Danksagung	10
10. Literatur	11

1. Einleitung

In der Technik fallen immer häufiger sehr komplexe organische Verbindungen in Abfallströmen an, deren Abbau zu umweltverträglichen Stoffen angestrebt wird. Eine aussichtsreiche Methode ist die Oxidation von organischen Schadstoffen in überkritischem Wasser [1-3].

Den überkritischen Zustand erreicht Wasser bei einer Temperatur von 374 °C und einem Druck von 22,13 MPa. Unter diesen Bedingungen ist die Löslichkeit von Kohlenwasserstoffen und Gasen in Wasser enorm hoch. Dagegen sind anorganische Verbindungen wie z. B. Salze in überkritischem Wasser nahezu unlöslich. Als Oxidationsmittel werden O₂ oder H₂O₂ eingesetzt. Toxische Verbindungen werden in ökologisch unschädliche Stoffe wie Wasser, CO₂, Stickstoff, N₂O und anorganische Salze umgewandelt [4].

Neben weiteren Problemen bei dieser Technik ist die Materialfrage für die Reaktoren noch ungeklärt. Das Reaktormaterial muß hochdruck- und temperaturbeständig sein. Des weiteren darf der Werkstoff von oxidierenden, korrosiven Lösungen nicht unzulässig stark angegriffen werden. Besondere Probleme bereiten die Halogene Chlor und Fluor.

2. Korrosionsschutz bei Eisen-Nickel-Legierungen

Generell sind Eisenbasislegierungen mit hohem Chromgehalt durch die an der Oberfläche gebildete Cr₂O₃-Schutzschicht ausreichend beständig gegen Oxidationsmittel in einem Temperaturbereich von 600 bis 900 °C [5, 6]. Solche Legierungen, wie z. B. die der 300er Reihe, finden in diesem Bereich weite Anwendung. Bei sehr niedrigen Sauerstoffpotentialen (und hohen Schwefelpotentialen) kann Chromoxid jedoch reduziert oder in Carbide umgewandelt werden [6], es bilden sich dabei poröse Schichten aus Oxiden und Carbiden. Ein besserer Korrosionsschutz unter diesen Bedingungen ist durch eine thermodynamisch stabile Al₂O₃-Schicht zu erwarten [7].

Die Herstellung von Al₂O₃-Oberflächenschichten kann z. B. durch gezielte Voroxidation von Al-haltigen Legierungen erfolgen [6]. Voraussetzung hierfür ist aber, daß diese Legierungen auch bei hohen Temperaturen und Drücken ihre guten mechanische Eigenschaften behalten und die Schichten dicht bleiben.

Eine Möglichkeit Al₂O₃-Schichten aufzubringen, ist die Beschichtung von Reaktorwerkstoffen. Die Funktionstrennung ermöglicht den Einsatz eines Grundwerkstoffes mit optimalen mechanischen Eigenschaften, der durch geeignete Beschichtung korrosionsbeständig gemacht wird. Für den Temperaturbereich unterhalb 900 °C verwendet man Eisen-Nickel-Legierungen. Oberhalb von 900 °C werden Nickel-Basis-Legierungen eingesetzt, die auch bei hohen Temperaturen noch ausreichend hohe mechanische Festigkeit haben. Um eine gute Haftung des Oxids zu erzielen, wird auf dem Basiswerkstoff zuerst eine Al-haltige Schicht aufgebracht, deren Oberfläche anschließend oxidiert wird. Zur Bildung dieser aluminiumhaltigen Schichten ist das Pulverpackverfahren eine weit verbreitete Methode.

3. Das Pulverpack-Verfahren

Das Pulverpack-Alitieren ist eine Beschichtungsmethode, die bei hohen Temperaturen abläuft [8]. Der Temperaturbereich liegt in der Regel zwischen 700 und 1100 °C, die Reaktionszeit bei 4 bis 8 Stunden. Meistens findet der Prozeß unter

gleichzeitigem Spülen mit Argon statt. Der zu beschichtende Werkstoff wird in eine Pulverpackmischung gepackt und anschließend zur Reaktion in einen Ofen gestellt. Die Pulverpackmischung besteht aus Metallpulver, dem sogenannten Spendermaterial, einem Halogenid, dem Aktivator, und aus inertem Füllmaterial, vorwiegend Al_2O_3 .

Das Metallpulver kann reines Aluminium sein, dann handelt es sich um einen "high-Al-activity process". Setzt man eine Mischung aus Al mit verschiedenen Metallen wie z. B. Fe, Cr, Ni, Si, Ti ein, so spricht man von einem "low-Al-activity process" [9]. Somit kann durch die gewählte Zusammensetzung die Aktivität des Aluminiums entscheidend beeinflusst werden.

Die Aktivatoren kann man in zwei Gruppen teilen [10]: Die Natriumhalogenide, wie Na (F, Cl, Br, I) sowie auch AlF_3 , verbleiben bei üblichen Verhältnissen (1-10 Gew.-%) und Temperaturen von 800 bis 1100 °C im Pulver als kondensierte Phasen. Wenn NH_4F oder $\text{NH}_4\text{F}\cdot\text{HF}$ verwendet wird, bildet sich durch Reaktion mit Al ein kristallines AlF_3 . Bei den verdampfenden Aktivatoren $\text{Al}(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})_3$ und $\text{NH}_4(\text{Cl}, \text{Br}, \text{I})$ ist dagegen eine nicht kondensierte Phase in dem Gemisch vorhanden. Die Zusammensetzung der Gasmischung, die sich im Pulver bildet, ist aufgrund des kontinuierlichen Verlustes instabil.

Der gesamte Alitervorgang wird in drei Teilschritte untergliedert: 1. Gasdiffusion, 2. Oberflächenreaktion und 3. Festkörper-Diffusion [8, 10]. Zuerst bildet sich durch die Reaktion des Aluminiums mit dem Aktivator ein Aluminiumhalogenid (als Gas), das zu der Probenoberfläche transportiert und dort zersetzt wird. Dabei diffundiert das freigesetzte Aluminium in den Grundwerkstoff. Die sich bildende Diffusionszone besteht aus intermetallischen Phasen, Fe/Ni-Aluminiden. Die Dicke der Schicht und ihr Aluminiumgehalt wird durch die gewählte Reaktionszeit und -temperatur sowie die Zusammensetzung der Pulverpackmischung kontrolliert.

4. Oxidation

Um eine Aluminiumoxidschicht auf der Oberfläche der intermetallischen Phase zu erhalten, muß nach dem Alitierprozeß eine Hochtemperaturoxidation an Luft angeschlossen werden. In der Literatur wird das Wachsen der Al_2O_3 -Schicht kontrovers diskutiert. In [6] wird die Sauerstoffdiffusion nach innen für die Schichtenbildung verantwortlich gemacht. Andere Autoren [5, 12] hingegen behaupten, daß die Aluminiumdiffusion durch die Schicht der Hauptmechanismus des Materialtransports während der Oxidation ist, was ein Wachsen der Schicht nach außen zur Folge hat.

Sigler [12] und Stott et al. [13] machen den tatsächlich ablaufenden Oxidationsmechanismus von der Zusammensetzung der intermetallischen Phase abhängig. Die Sauerstoffdiffusion nach innen wird durch Verunreinigungen des Oxidationsgases [11] oder durch Zugabe von Seltenerdmetallen wie z. B. Y erhöht [12]. Dies führt zu einer besseren Haftung der Oxidschicht auf dem Basiswerkstoff.

5. Experimenteller Teil

5.1 Versuchsdurchführung

Aufgrund der späteren Anwendung als Reaktorwerkstoff bei der überkritischen $\text{Na}\text{Oxidation}$ wurden zwei hochtemperaturbeständige Werkstoffe ausgewählt - austenitischer Stahl 316L und die Nickel-Basis-Legierung Inconel 625 (Tab. 1). Die gewählten Geometrien der Proben sind bei dem Werkstoff 316L Blechproben

(29x15x1 mm) und drei Rohrproben mit einem Innendurchmesser von 7,8 mm und einer Länge von 50 mm (Proben 11, 12 und 13 in Tab. 2), bei Inconel 625 Rohrproben mit einem Innendurchmesser von 8,45 mm und einer Länge von 48,1 mm (Proben 9 und 10 in Tab. 2).

Tab. 1: Zusammensetzung der Werkstoffe (in Gew.-%)

316 L	C: 0,011	Si: 0,69	Mn: 1,74	S: 0,006	P: 0,022
	Ni: 11,70	Cr: 16,87	Mo: 2,25	Cu: 0,05	Fe: bal.
Inconel 625	C: 0,1	Si: 0,5	Mn: 0,25	Fe: 5,0	Cr: 21,5
	Ni: 60,5	S: 0,015	Mo: 9	Al: 0,25	Nb/Ta: 3,65

Tab. 2: Parameter der Wärmebehandlung

Mischung	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Probe/ Werkstoff
2.1	800	4	1, 2, 13*/ 316L
2.2	800	4	3, 4/ 316L
2.1	800	8	5, 6/ 316L
2.2	800	8	7, 8/ 316L
2.1	1000	4	14, 15/ 316L
2.2	1000	4	16, 17/ 316L
1.1	1000	8	9*/ Inc.625
1.2	1000	8	10*/ Inc.625
2.1	1000	8	18, 19, 11*/ 316 L
2.2	1000	8	20, 21, 12*/ 316 L

* Rohrproben

Bei der Auswahl der Pulvermischungen wurde bewußt auf das Element Chrom verzichtet. Die Oxidation würde eine Anreicherung von Chrom neben Aluminium in der Oxidschicht bewirken. Im Gegensatz zu Al_2O_3 ist aber Cr_2O_3 unter diesen Bedingungen nicht beständig. Cr_2O_3 reagiert mit Chlor zu leicht flüchtigen Chromylchloriden und ist somit als Korrosionsschutz ungeeignet. Eisen und Nickel reagieren unter diesen Bedingungen nicht bzw. nur wenig mit Sauerstoff. Folglich werden diese Elemente auch nicht in die Oxidschicht eingebaut.

Vor dem Alitieren wurden die Proben in einer Lösung aus 850 ml H_2O , 100 ml HNO_3 und 50 ml HF gebeizt und anschließend mit Aceton im Ultraschallbad gereinigt. Danach wurden die sauberen Proben senkrecht in einen mit der Pulvermischung gefüllten Keramiktiegel hineingestellt. Nach Erreichen der Reaktionstemperatur wurden die so bestückten Tiegel in den Ofen gestellt und unter kontinuierlichem Spülen von Argon wärmebehandelt. In Tab. 2 sind die gewählten Versuchsparameter jeder einzelnen Probe aufgelistet, in Tab. 3 wird die Zusammensetzung der eingesetzten Pulvermischungen angegeben. Die Versuchsparameter (Zeit, Temperatur, Zusammensetzung der Pulvermischung) wurden variiert, um verschiedene Schichtdicken und Aluminiumgehalte an der Oberfläche und in der Schicht zu erhalten.

Nach dem Alitieren wurden alle Proben der Länge nach halbiert, um (Kap. 4.2) an einer Hälfte jeder Probe Nachuntersuchungen durchzuführen. Die andere Hälfte wurde an Luft bei 950 °C 20 Stunden oxidiert und anschließend analysiert.

Tab. 3: Zusammensetzung der verwendeten Pulvermischungen (in Gew.-%)

Mischung	Al ₂ O ₃	NH ₄ Cl	Al	Fe	Ni
1.1	63	2	10,5	10,5	14
1.2	63	2	20	5	10
2.1	63	2	10,5	14	10,5
2.2	63	2	20	10	5

5.2 Versuchsauswertung

Alle Proben wurden sowohl nach dem Alitieren als auch nach der Oxidation mit folgenden Methoden nachuntersucht:

- metallographische Bilder in 200-facher Vergrößerung von geätzten Schliffen
- Rasterelektronenmikroskopie (REM) an den Oberflächen
- Energiedispersiver Analyse*) (EDX) zur Bestimmung der Oberflächenzusammensetzung.

*) Auf jeder Probe wurden drei Messungen an verschiedenen Stellen auf der Oberfläche durchgeführt. Die daraus gebildeten Mittelwerte werden graphisch dargestellt.

6. Ergebnisse

6.1 Alitierte Proben

Generell war die Gewichtszunahme der Proben, die mit Mischung 2.2 alitiert wurden, immer größer als bei den mit 2.1 alitierten Proben (bei sonst gleichen Reaktionsbedingungen - Temperatur, Zeit). Im folgenden werden die erzielten Resultate aus den verschiedenen Nachuntersuchungen im einzelnen aufgeführt.

6.1.1 Metallographie

Die mit Mischung 2.1 behandelten Proben zeigen gleichmäßige Schichten, die frei von Rissen und Poren sind. Die Verdoppelung der Reaktionszeit von 4 auf 8 Stunden hat bei 800 °C eine Schichtdickenzunahme von 50 auf 60 µm zur Folge. Das Alitieren bei 1000 °C liefert unabhängig von der Reaktionszeit Schichtdicken von ca. 130 bis 140 µm. Alle Schichten sind ohne Risse. In Abb. 1a, b und 2a, b sind die geätzten Querschliffe der unterschiedlich behandelten Proben abgebildet.

Die mit Mischung 2.2 behandelten Proben weisen zweilagige Schichten auf. Die Schichten haben eine gleichmäßige Dicke entlang der Probe, allerdings haben sich in der äußeren Lage bei 800 °C Reaktionstemperatur Risse gebildet (Abb. 3a,

b). Bei den Proben, die bei 1000 °C behandelt wurden, befinden sich in der äußeren Lage keine Risse, aber Hohlräume, die zum Teil durch partielles Herauslösen von Körnern bei der metallographischen Präparation entstanden sind (Abb. 4a, b). Die Schichtdicke wird bei Mischung 2.2 entscheidend durch die gewählte Reaktionszeit beeinflusst. Bei 800 °C ist die Schichtdicke nach 4 h 70 µm, nach 8 h beträgt sie ca. 125 µm. Bei 1000 °C ist die Zunahme der Schichtdicke bei doppelter Zeit zwar nicht mehr ganz so ausgeprägt, aber mit 220 µm nach 4 h und 285 µm nach 8 h immer noch deutlich erkennbar.

Die erzielten Schichtdicken auf dem 316L Stahlrohr sind deutlich geringer als bei den Blechproben, und sind ebenfalls maßgeblich von der verwendeten Mischung abhängig. Mit Mischung 2.1 wird nach 4 h bei 800 °C und nach 8 h bei 1000 °C eine Schichtdicke mit 10 bzw. 15 µm erreicht (Abb. 5 a, b). Das mit Mischung 2.2 alitierte Rohr (8 h, 1000 °C) weist eine 65 µm dicke, gut haftende, porenfreie Schicht auf (Abb. 5 c).

Die Innenbeschichtungen auf dem Werkstoff Inconel 625 weisen keine gute Haftung auf. Die Schichtdicke auf den Inconel 625 Rohrrinnenseiten ist extrem von der eingesetzten Mischung abhängig. Bei 1000 °C 8 h lang wird mit Mischung 1.1 eine ca. 10 µm dünne Schicht aufgebracht (Abb. 6 a), mit Mischung 1.2 wird bei gleicher Reaktionszeit und -temperatur eine 80 µm dicke Beschichtung hergestellt (Abb. 6 b). Diese dickere Schicht ist zweilagig.

In Tab. 4 sind für alle alitierten Proben die Ergebnisse der metallographischen Untersuchungen zusammengestellt.

Tab. 4: Die zusammengefaßten Ergebnisse aus den metallographischen Schlibfbildern der Proben, alitiert bei

a) 800 °C

Probe	1	2	3	4	5	6	7	8	13*
Schichtdicke (µm)	50	35	70	65	60	70	110	125	15
Haftung	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Risse	nein	nein	ja	ja	nein	nein	ja	ja	nein

* Rohrprobe

b) 1000 °C

Probe	14	15	16	17	18	19	20	21
Schichtdicke (µm)	130	140	220	220	130	130	285	310
Haftung	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut
Risse	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein	nein

Probe	9*	10*	11*	12*
Schichtdicke (µm)	10	80	15	65
Haftung	schlecht	schlecht	gut	gut
Risse	nein	nein	nein	nein

* Rohrproben

b) alitiert bei 1000 °C

Probe	14	15	16	17	18+	19+	20	21
Schichtdicke (µm)	160	160	305	315	155	145	385	360
Haftung	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut	gut

Probe	9*	10*	11*	12*
Schichtdicke (µm)	40	75	20	245
Haftung	gut	schlecht	gut	gut

* Rohrproben

+ Schicht ist örtlich abgeplatzt

Oxidschicht

Die Beurteilung der Oxidschicht mittels metallographischer Schliffbilder gestaltet sich schwierig, da die meist sehr dünnen Oxidschichten sich nur schwer vom Einbettmittel unterscheiden lassen. In Tab. 6 ist die Charakterisierung der Oxidschichten (Dicke und Aussehen) auf verschiedenen Proben zusammengestellt.

Tab. 6: Charakterisierung der Oxidschichten anhand metallographischer Bilder

a) alitiert bei 800 °C

Probe	1	3	5	8	13*
Oxidschichtdicke	1 - 2 µm	ca. 1 µm	sehr dünn	1 - 5µm	2 - 3 µm
Beurteilung	gleichmäßig	gleichmäßig	unregelmäßig	unregelmäßig	oft abgeplatzt

b) alitiert bei 1000 °C

Probe	15	17	18	20
Oxidschicht (µm)	1 - 10 µm	2 - 3 µm	1 - 10 µm	ca. 1 µm
Beurteilung	sehr rau	relativ gleichmäßig	rau, ungleichmäßig	relativ gleichmäßig

Probe	9*	10*	11*	12*
Oxidschicht (µm)	ca. 2 µm	ca. 2 µm	1 - 2 µm	sehr dünn
Beurteilung	gleichmäßig	gleichmäßig	sehr glatt	unregelmäßig, rau

* Rohrproben

Die bei 800 °C für 4 h alitierten und anschließend oxidierten Blechproben (Probe 1 und 3) bilden gleichmäßige und gut haftende Oxidschichten auf der Diffusionsschicht. Die Proben 5 und 8 (bei 800 °C, 8 h alitiert) haben zum Teil sehr dünne Oxidschichten mit sehr unregelmäßiger Oberfläche.

Die bei 1000 °C mit Mischung 2.1 alitierten Proben, Nr. 15 und 18, haben eine sehr raue Oberfläche und die Oxidschichtdicke liegt zwischen 1 und 10 µm, was auf eine sehr schlechte Haftung der Oxidschicht hindeutet. Dagegen sind die mit Mischung 2.2 alitierten Proben zwar mit einer relativ dünnen Oxidschicht bedeckt, aber diese ist sehr gleichmäßig und glatt.

Die alitierten Rohrproben zeigen andere Ergebnisse nach der Oxidation als die Blechproben. Die bei 1000 °C mit Mischung 2.1 8 h lang alitierte Rohrprobe weist eine gleichmäßig dicke und sehr glatte Oxidschicht auf. Probe 12 (mit Mischung 2.2 unter gleichen Bedingungen alitiert) ist dagegen mit einer rauhen und extrem dünnen Oxidschicht bedeckt.

Bei den Inconel-Rohren wird unabhängig von der zuvor eingesetzten Alitiermischung eine gleichmäßig, ca. 2 µm dicke Oxidschicht mit guter Haftung auf der Diffusionsschicht detektiert.

6.2.2 Rasterelektronenmikroskopie

Im REM ist die typische Oberflächenstruktur für Al₂O₃ an Probenoberflächen zu erkennen. Stellvertretend sind in Abb. 15a und b die REM-Aufnahmen der Probenoberfläche von einer alitierten und oxidierten Oberfläche auf Stahl 316L abgebildet. Die Nadelstruktur ist typisch für Al₂O₃-Kristalle.

6.2.3 EDX-Oberflächenanalyse

Bei den Proben 1 bis 8 (alitiert bei 800 °C) stieg der Al-Gehalt an der Oberfläche deutlicher (Abb. 16) als bei den Proben 14 bis 21 (Abb. 17). Auch hier ist eine Streuung der Meßwerte vorhanden.

Bei den Proben 18 und 19 sind die Schichten örtlich abgeplatzt. An diesen Stellen wurde erwartungsgemäß ein sehr niedriger Al-Gehalt (unter 7 Atom.-%) an der Oberfläche gemessen. Deshalb wurden diese Werte zur Mittelwertbildung nicht herangezogen. Der Chromgehalt an der Oberfläche wurde durch den Oxidationsprozeß nicht verändert. Der Nickelgehalt ist nach wie vor unter 1 Atom.-%, in einigen Fällen sogar unterhalb der Nachweisgrenze. Deshalb wurde auch hier auf den Eintrag in die Diagramme verzichtet.

7. Diskussion

7.1 Alitierte Proben

Die Dicke der Alitierschicht ist von der gewählten Reaktionstemperatur und -zeit sowie von der eingesetzten Mischung abhängig: Bei höheren Temperaturen (konstanter Mischung) sind die gebildeten Schichten dicker als bei niedrigeren Temperaturen. Der Einfluß der Reaktionszeit ist von der eingesetzten Mischung abhängig. Bei Mischung 2.1 hat eine Verdoppelung der Reaktionszeit kaum Auswirkungen auf die Schichtdicke, bei Mischung 2.2 dagegen bewirkt eine Verlängerung der Reaktionszeit die Bildung deutlich dickerer Schichten. Die Homogenität ist ebenfalls von der eingesetzten Mischung abhängig. Mit Mischung 2.1 werden einlagige Schichten hergestellt, mit Mischung 2.2 wird eine zweilagige Schichtstruktur auf der Oberfläche erzeugt. Bei gleichen Reaktionsbedingungen sind die mit

Mischung 2.2 hergestellten Schichten immer deutlich dicker als die mit Mischung 2.1.

Die Aliterschichten auf Stahlrohren ist zwar deutlich dünner als bei den Blechproben, aber sie sind gleichmäßig dick, haben keine Risse und haften gut auf dem Basismaterial. Auch bei den Rohren werden mit der Alitiermischung 2.2 dickere Schichten als mit Mischung 2.1 erzielt.

7.2 Alitierte und oxidierte Proben

Gut haftende Oxidschichten mit einer gleichmäßigen Oberfläche und Dicke konnten bei folgenden Blechproben gefunden werden:

- Proben, die bei niedrigen Temperaturen (800 °C) und kurzen Zeiten (4 h) alitiert wurden; unabhängig von der eingesetzten Mischung (2.1 oder 2.2)-
- Proben, die mit Mischung 2.2 bei 1000 °C 8 h alitiert wurden.

Gute Ergebnisse konnten ebenfalls bei den Rohrproben mit den nachstehend aufgeführten Reaktionsbedingungen erzielt werden:

- Die mit Mischung 2.1 bei 1000 °C 8 h alitierte Stahlrohrprobe hat eine glatte, kontinuierlich dicke Oxidschicht auf der intermetallischen Zwischenschicht.
- Die Sandwichstruktur - Basiswerkstoff, Diffusionsschicht, Oxidschicht - auf alitierten, oxidierten Inconel-Rohren zeigt gute Haftung und gleichmäßige Schichtdicken aller Schichten, unabhängig von der eingesetzten Mischung.

Es wurden immer mehrere Proben unter gleichen Bedingungen alitiert. Obwohl die gleichen Reaktionsbedingungen eigentlich zu gleichen bzw. mindestens zu ähnlichen Ergebnissen führen sollten, schwanken die Werte der Schichtdicken und die der Al-Gehalte an der Probenoberfläche (bis zu 20 Atom.-%). Wahrscheinlich ist die Änderung der Gaszusammensetzung während des Alitierprozesses dafür verantwortlich. Durch Einsatz nicht verdampfbarer Aktivatoren kann die Gaszusammensetzung konstant gehalten werden.

Es wurden auch Rohrproben von einer Länge von 50 cm von innen behandelt, jedoch bei dieser Länge war der Gastransport so eingeschränkt, dass nach relativ kurzer Zeit die Pulvermischung explosionsartig aus dem Rohr geschleudert wurde, obwohl die Reaktionstemperatur bei weitem noch nicht erreicht war. Auch für die Innenbeschichtung von Rohren bietet sich die Verwendung von nicht verdampfenden Aktivatoren an, um den Gasdruck im Inneren des Rohres möglichst gering zu halten.

8. Zusammenfassung

Gute Ergebnisse bei den Blechproben hat die Behandlung in Mischung 2.1 (sowohl bei 800 °C als auch bei 1000 °C, 4 h und 8 h) und nachträgliche Oxidation gezeigt. Der Aluminiumgehalt an der Oberfläche war zwischen 35 und 75 Atom.-% und die Schichten waren ohne Risse und Poren. Die Schichten haben nach der Oxidation ausreichende (meistens 140-170 µm) und gleichmäßige Dicke. Es wäre sinnvoll an diesen Proben Tiefenprofile durchzuführen.

Bei den Stahlrohren wurden bei gleichen Versuchparametern immer dünnere Diffusionsschichten erzeugt als bei den Blechproben. Der Ergebnisse waren aber die gleichen. Alitiert man mit Mischung 2.2, so werden dickere Schichten als mit Mi-

schung 2.1 erhalten. Mit zunehmender Temperatur nimmt die Schichtdicke zu, und nach der 20 h Oxidation an Luft bei 950 °C wird ebenfalls eine dickere Diffusionsschicht registriert.

Die Diffusionsschicht, die im Inneren der Inconelrohre durch Alitieren aufgebracht wurde, haftete nur sehr schlecht auf dem Grundwerkstoff. Erst durch die anschließende Oxidation, die ja einem Diffusionsprozeß gleichkommt, konnte eine deutliche Verbesserung der Haftung erreicht werden.

Es konnte gezeigt werden, daß das Alitieren von kurzen Rohren mit einem Durchmesser von 8 mm machbar ist. Allerdings muß für längere Rohre ein anderer Aktivator eingesetzt werden.

An allen alitierten Probenoberflächen konnte mit Hilfe der Hochtemperaturoxidation eine Al_2O_3 -Deckschicht ausgebildet werden. Je nach dem vorausgegangenen Alitierprozeß (Mischungszusammensetzung, Reaktionszeit und -temperatur) haftete die Oxidschicht besser oder schlechter auf der Diffusionsschicht. Eine Optimierung der verschiedenen Arbeitsschritte (Alitierprozeß und Oxidation) steht in jedem Fall noch aus.

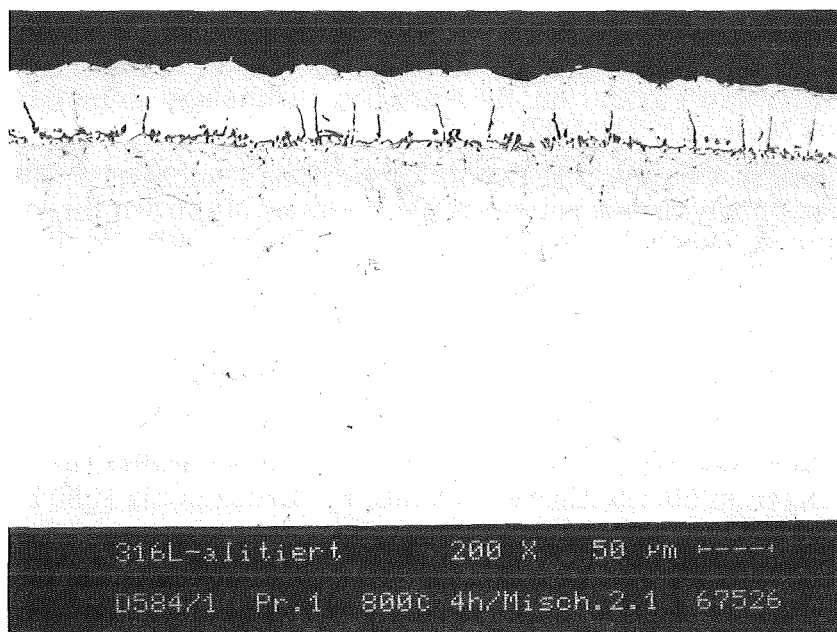
9. Danksagung

Wir möchten uns bei Frau Materna-Morris für viele wertvolle Hinweise bezüglich des REM's bedanken.

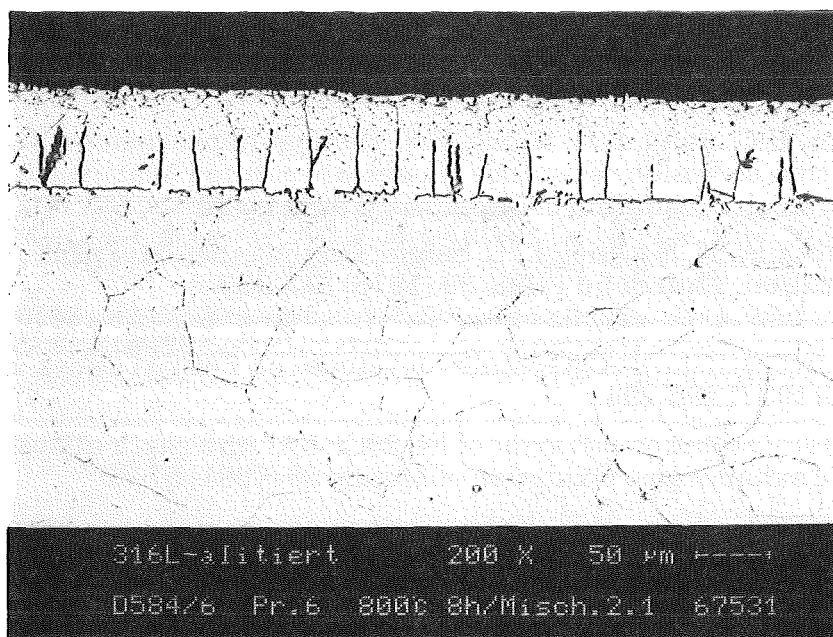
Eine des Autorenteam (P. S.) konnte für ein halbes Jahr ein vom Forschungszentrum Karlsruhe finanziertes Praktikum absolvieren.

10. Literatur

- [1] H. E. Barner, C. Y. Huang, T. Johnson, G. Jacobs, M. A. Martch: Supercritical water oxidation: An emerging technology. *Journal of Hazardous Materials* 31(1992), 1-17.
- [2] M.A. Dubois, A. Chapus, J.F. Dozol: Application of supercritical water to the destruction of polystyrenic polymers. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, 17.-19. October 1994, Straßbourg, France, Tome 3, 37-42.
- [3] T. Hirth, E.U. Franck: Hydrothermolysis and oxidation of hydrocarbons in supercritical water at high pressure. *Proceedings of the 3rd International Symposium on Supercritical Fluids*, 17.-19. October 1994, Straßbourg, France, Tome 3, 61-68.
- [4] T. Hirth: Pyrolyse, Hydrolyse und Oxidation kohlenstoffhaltiger Verbindungen in überkritischem Wasser bei Drücken bis 1000 bar. *Doktorarbeit, Universität Karlsruhe*, 1992.
- [5] S. W. Green, F. H. Stott: Aluminizing of iron-nickel-base alloys for resistance to high-temperature gaseous environments. *Corrosion Science* 3(1992), 345-359.
- [6] J. Peters, H. J. Grabke: Bildung von Aluminiumoxid-Deckschichten auf Eisenbasis-Legierungen. *Werkstoffe und Korrosion* 35(1984), 385-394.
- [7] C.F. Knights, L.W. Cavell, B.A. Phillips: Corrosion during incineration of a sulphur and chlorine bearing mixture of rubbers and plastics. *Werkstoffe und Korrosion* 4 (1989), 163-173.
- [8] K. S. Forcey, D. K. Ross, J. C. B. Simpson: The use of aluminizing on 316L austenitic and 1.4914 martensitic steels for the reduction of tritium leakage from the net blanket. *Journal of Nuclear Materials* 161 (1989) 108-116.
- [9] K.Y. Kim, H.G. Jung, B.G. Seong, S.Y. Hwang: Improvement of cyclic high-temperature corrosion resistance of pack-aluminized heat-resistant stainless steels. *Oxidation of Metals* 41 (1994) 11-35.
- [10] B. K. Gupta, A. K. Sarkhel, L. L. Seigle: On the kinetics of pack aluminization. *Thin Solid Films* 39 (1976) 313-320.
- [11] G. B. Abderrazik, G. Moulin, A. M. Huntz, E.W.A. Young, J.H.W. deWit: Growth mechanism of Al₂O₃ scales developed on FeCrAl alloys. *Solid State Ionics* 22(1987) 285-294.
- [12] D.R. Sigler: Oxidation behavior of Fe-20Cr-5Al rare earth alloys in air and synthetic exhaust gas. *Oxidation of Metals* 36 (1991) 57-80.
- [13] F.H. Stott, G.C. Wood, M.G. Hobby: A comparison of the oxidation behavior of Fe-Cr-Al, Ni-Cr-Al, and Co-Cr-Al alloys. *Oxidation of Metals* 3 (1971) 103-113.

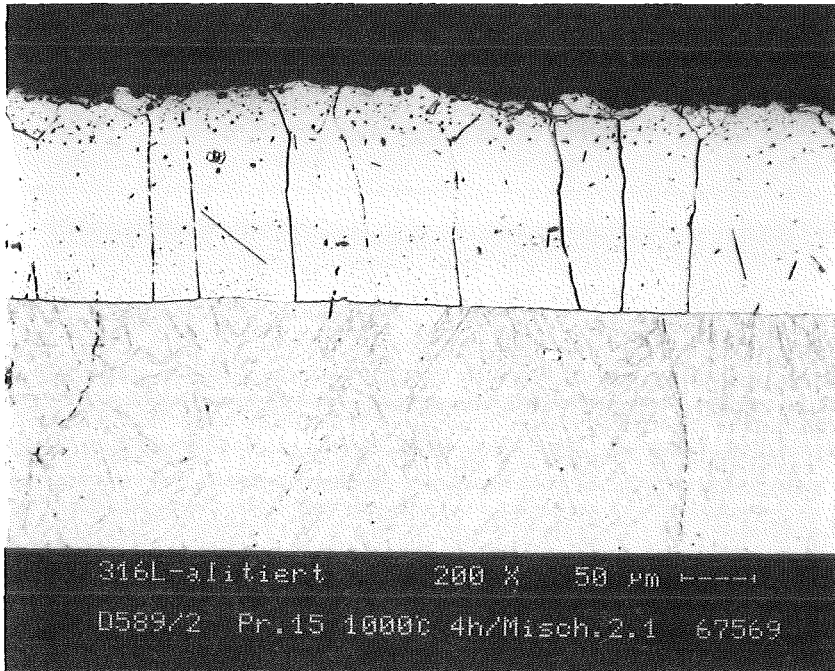


a) 4 h

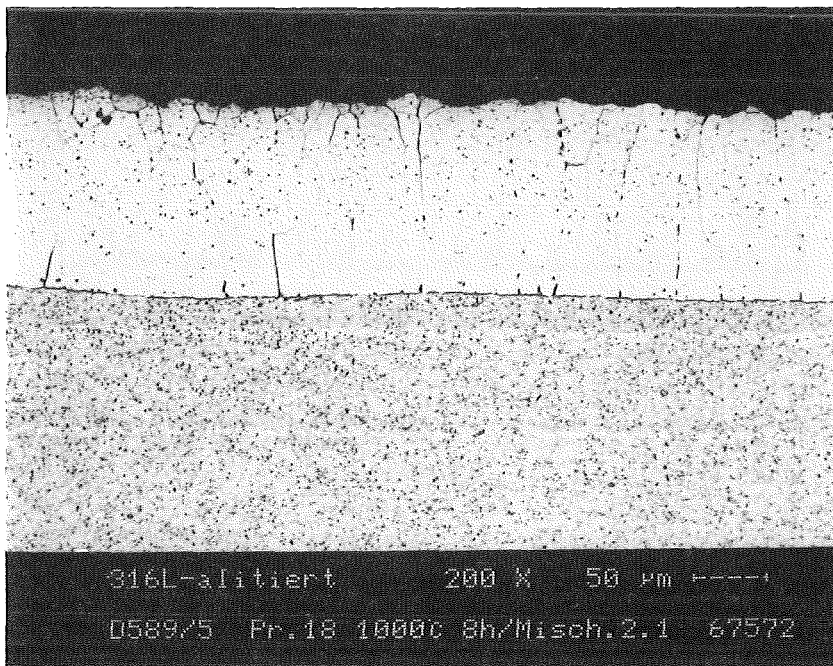


b) 8 h

Abb. 1: Metallographische Bilder von 316-Stahl, der bei 800 °C mit Mischung 2.1 alitiert wurde

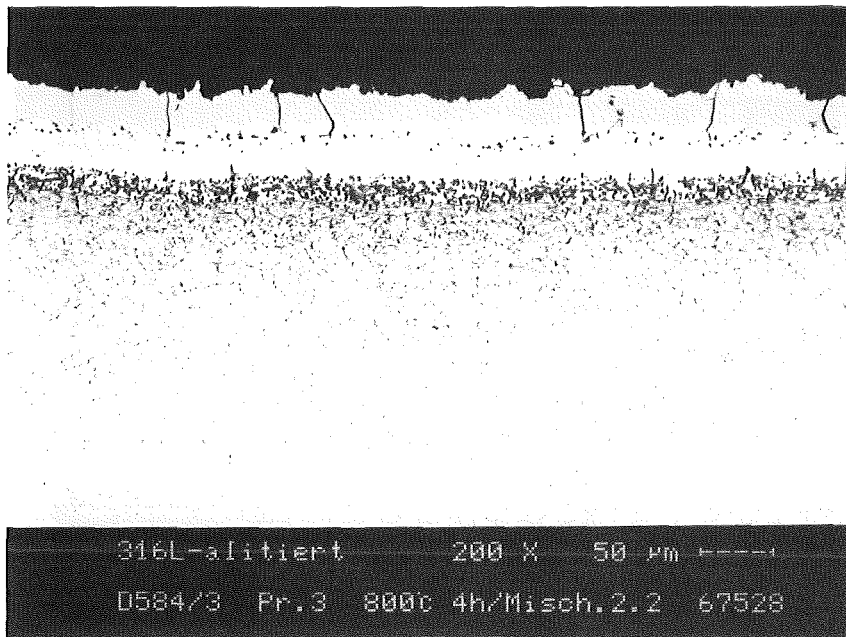


a) 4 h

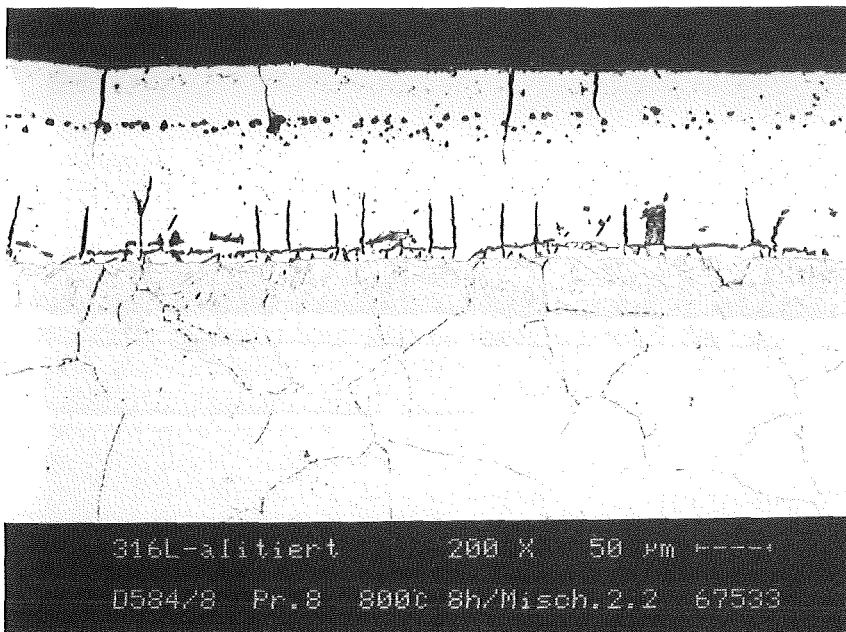


b) 8 h

Abb. 2: Metallographische Bilder von 316-Stahl, der bei 1000 °C mit Mischung 2.1 oxidiert wurde

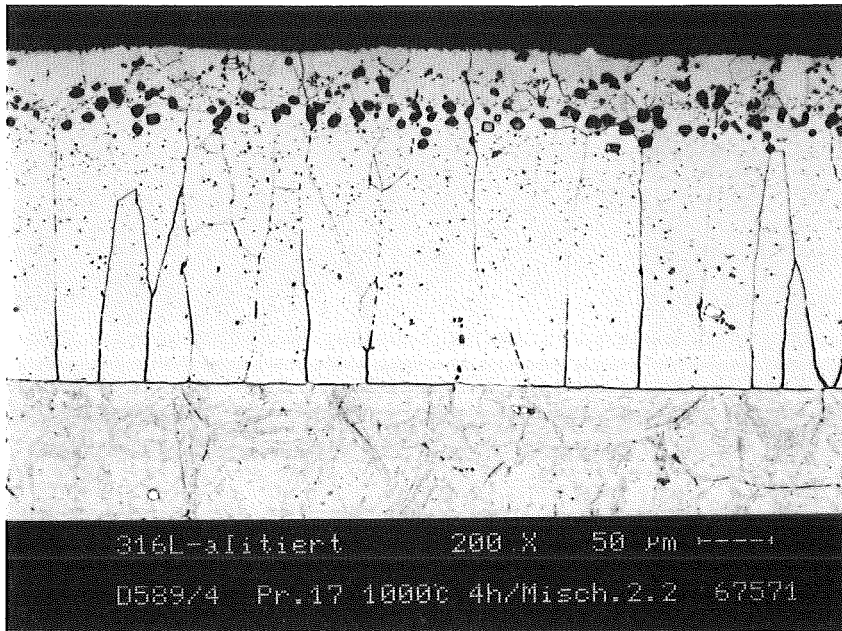


a) 4 h

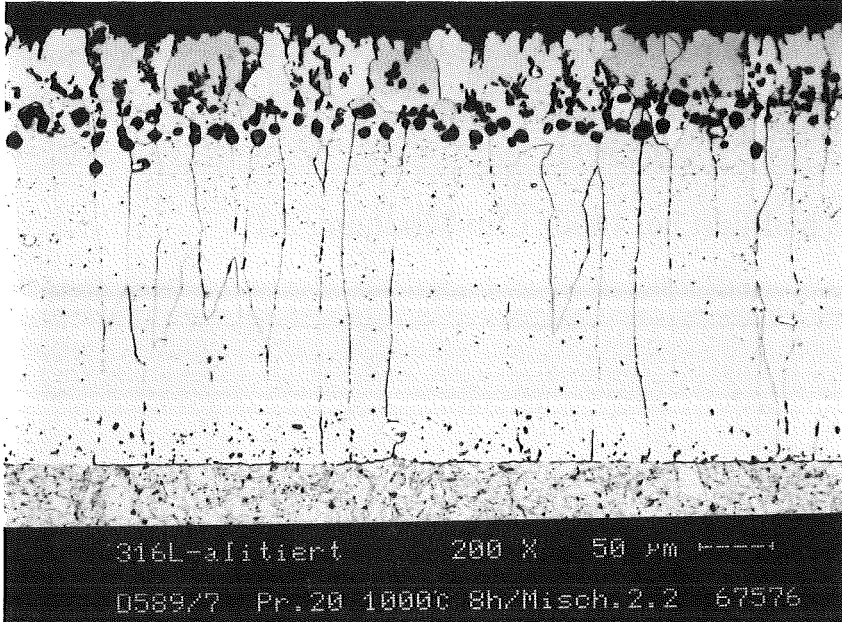


b) 8 h

Abb. 3: Metallographische Bilder von 316-Stahl, der bei 800 °C mit Mischung 2.2 alitiert wurde



a) 4 h

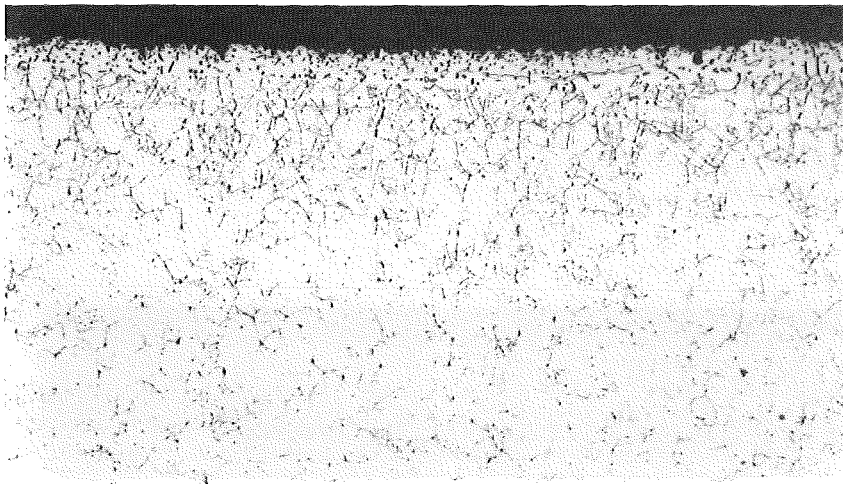


b) 8 h

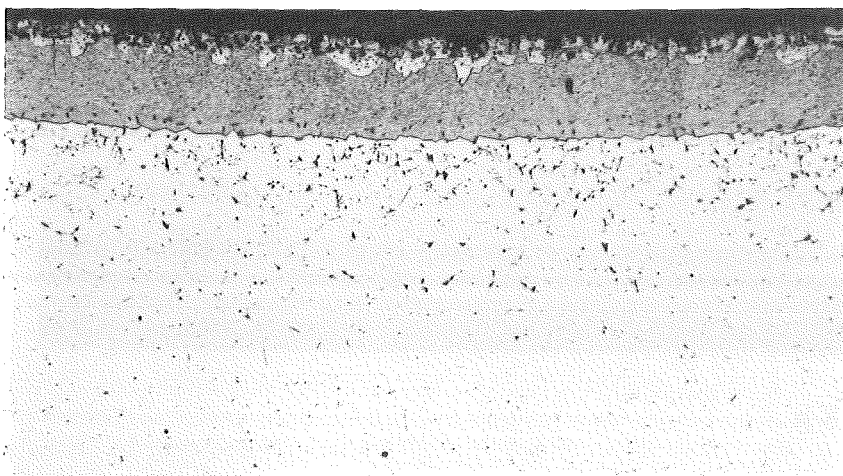
Abb. 4: Metallographische Bilder von 316-Stahl, der bei 1000 °C mit Mischung 2.2 alitiert wurde



a) 4 h alitiert bei 800 °C in Mischung 2.1

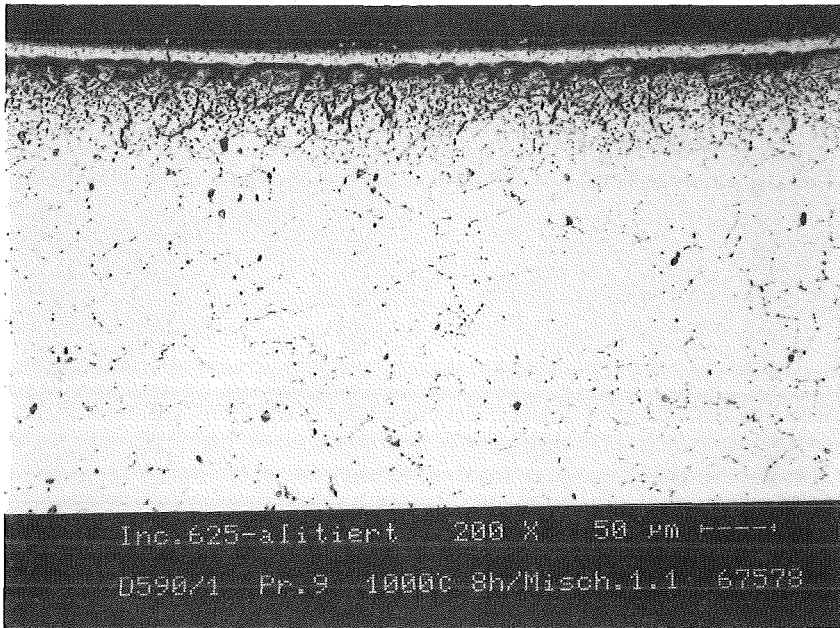


b) 8 h alitiert bei 1000 °C in Mischung 2.1

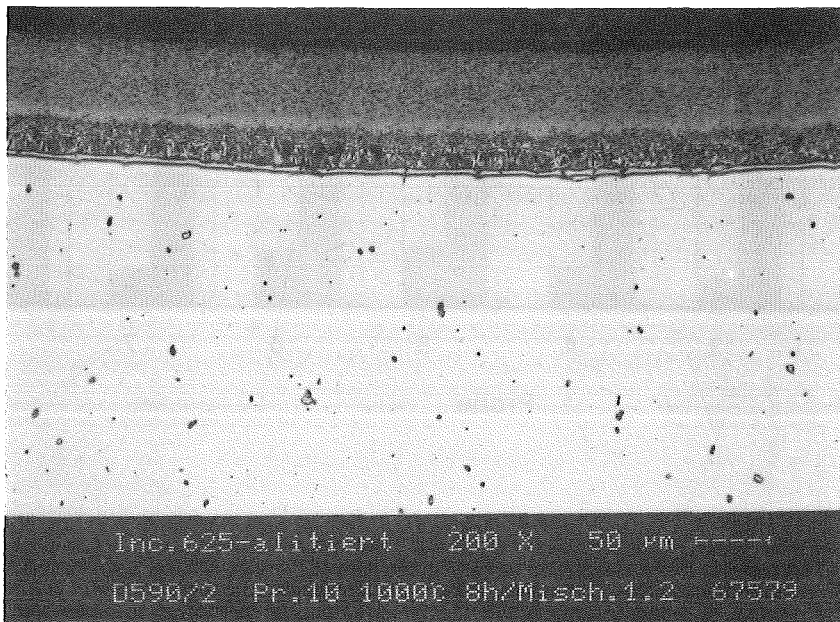


c) 8 h alitiert bei 1000 °C in Mischung 2.2

Abb. 5: Metallographische Bilder von alitierten 316-Stahl-Rohren



a) Mischung 1.1



b) Mischung 1.2

Abb. 6: Metallographische Bilder von Inconel 625-Rohren, die 8 h bei 1000 °C alitiert wurden

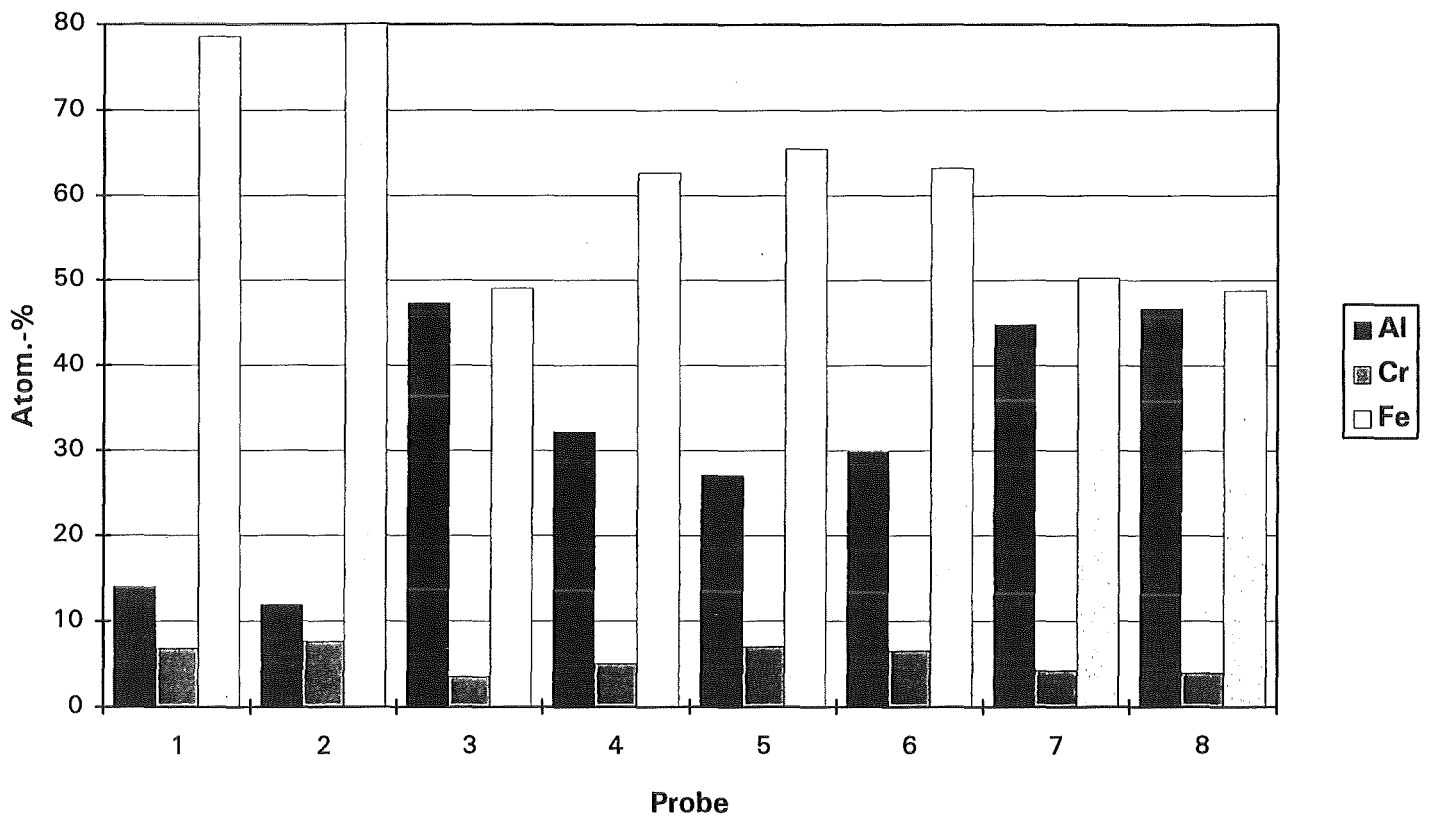


Abb. 7: Oberflächenzusammensetzung nach dem Alitieren bei 800 °C

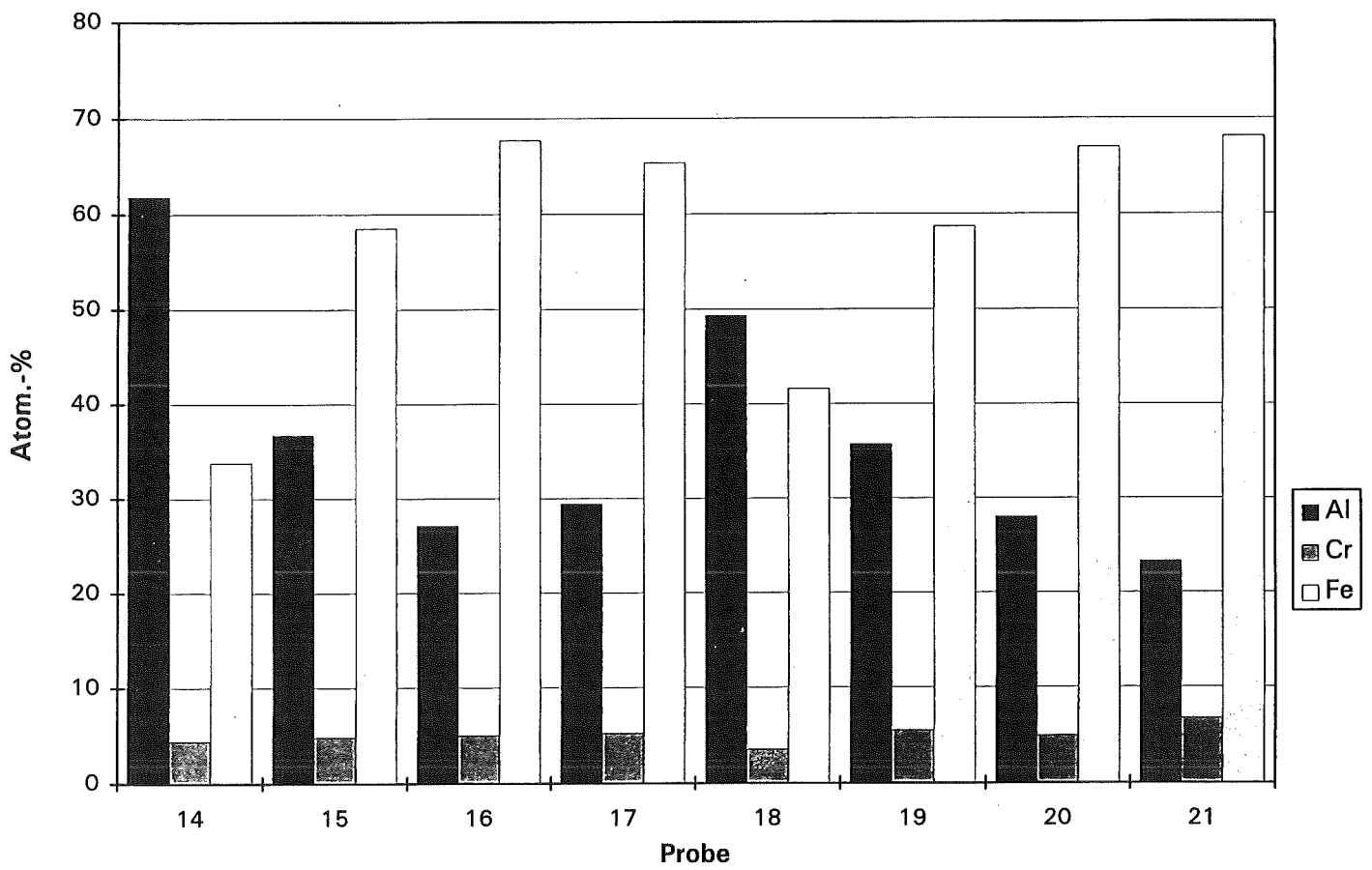
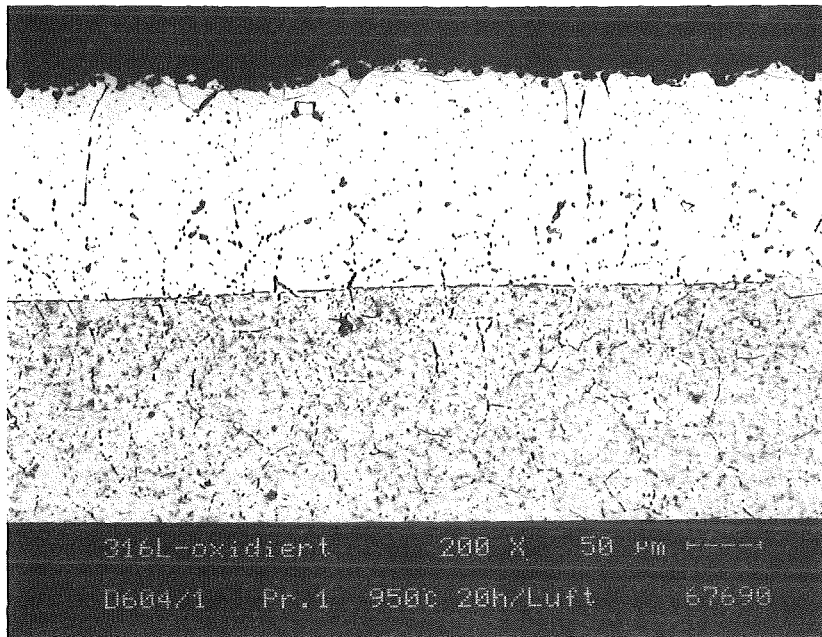
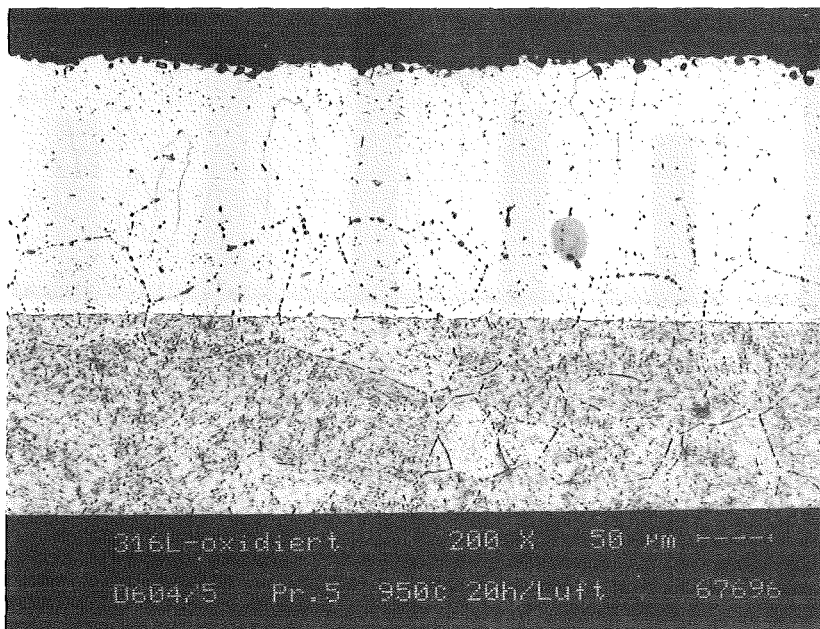


Abb. 8: Oberflächenzusammensetzung nach dem Alitieren bei 1000 °C

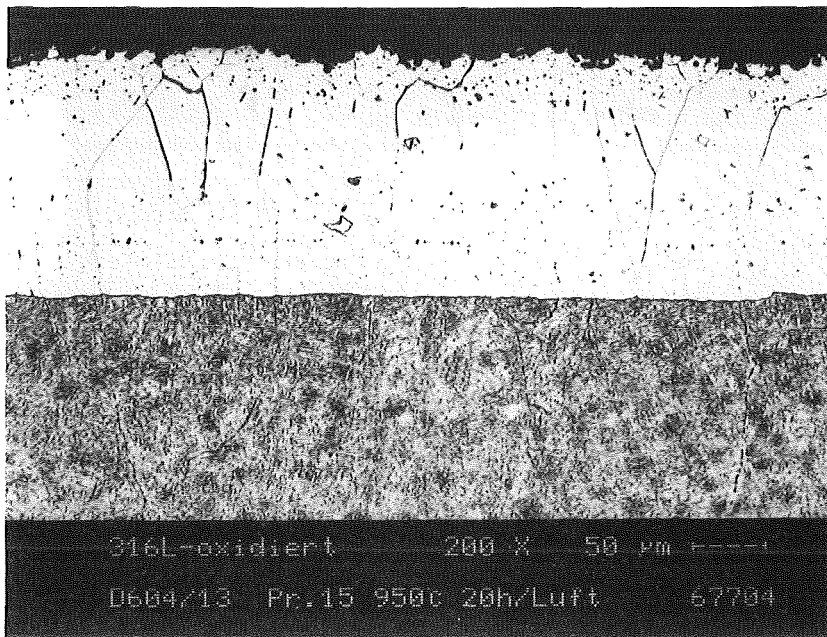


a) 4 h

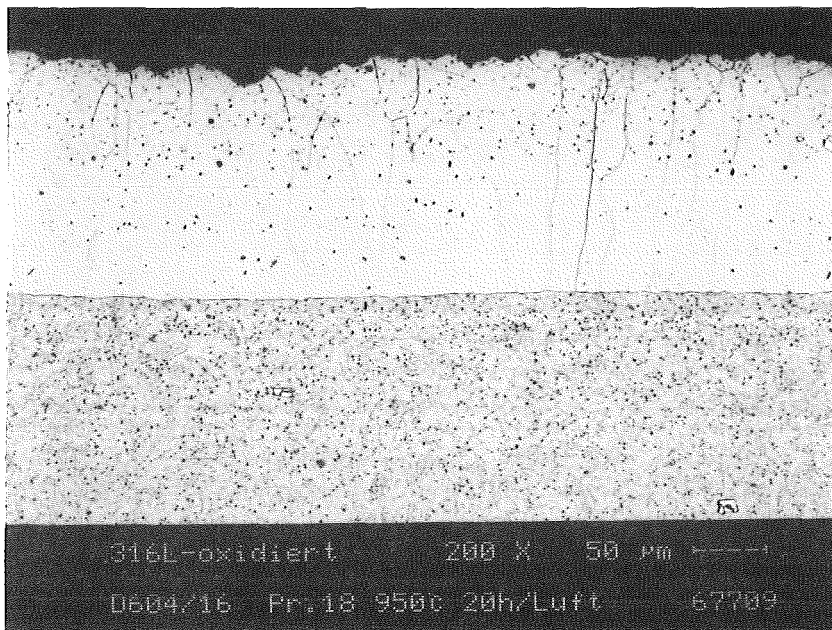


b) 8 h

Abb. 9: Metallographische Bilder von 316-Stahl (alitiert bei 800 °C in Mischung 2.1) und anschließend oxidiert (950 °C, 20 h, an Luft)

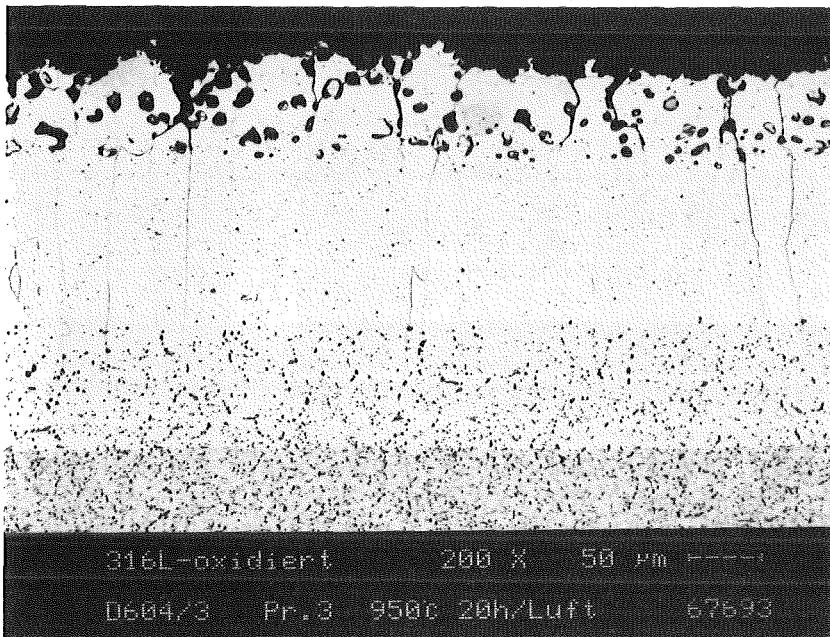


a) 4 h

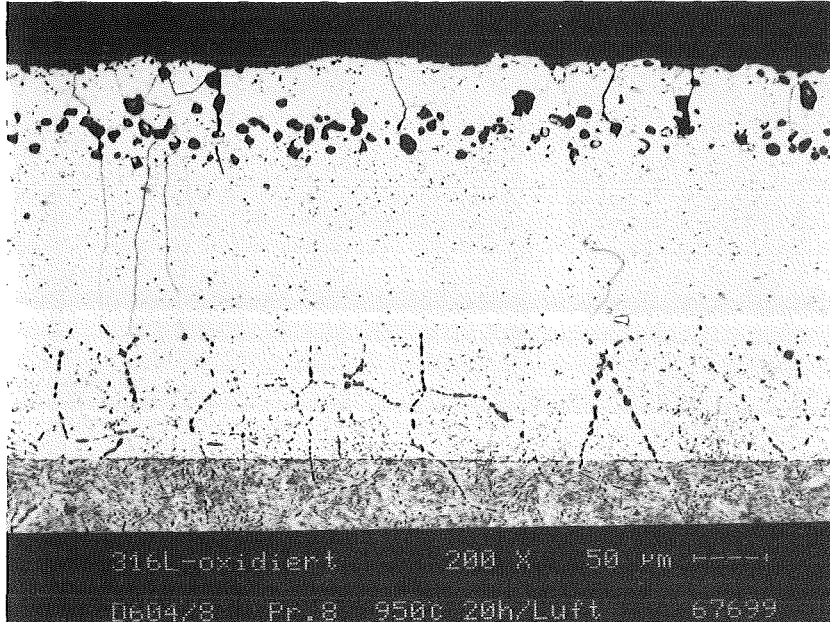


b) 8 h

Abb. 10: Metallographische Bilder von 316-Stahl (alitiert bei 1000 °C in Mischung 2.1) und anschließend oxidiert (950 °C, 20 h, an Luft)

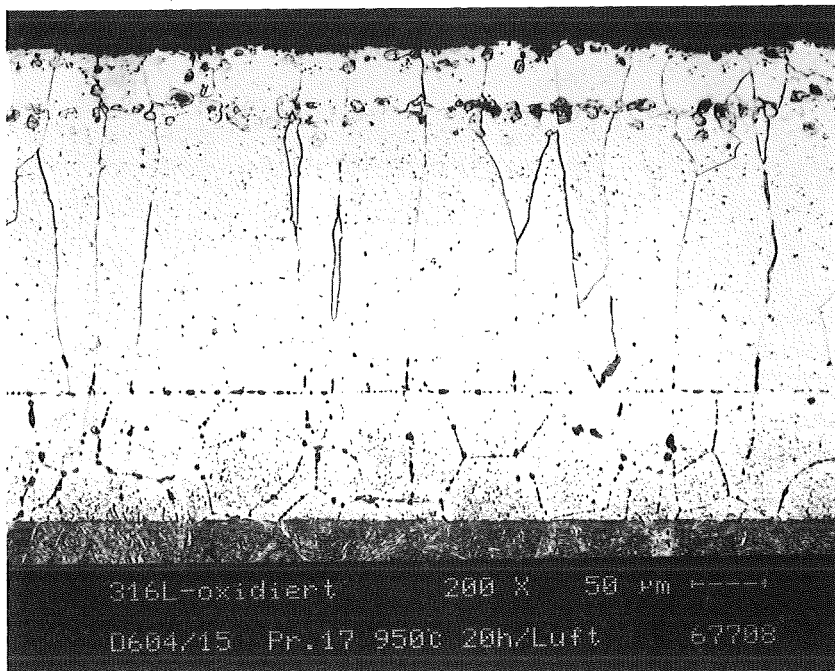


a) 4 h

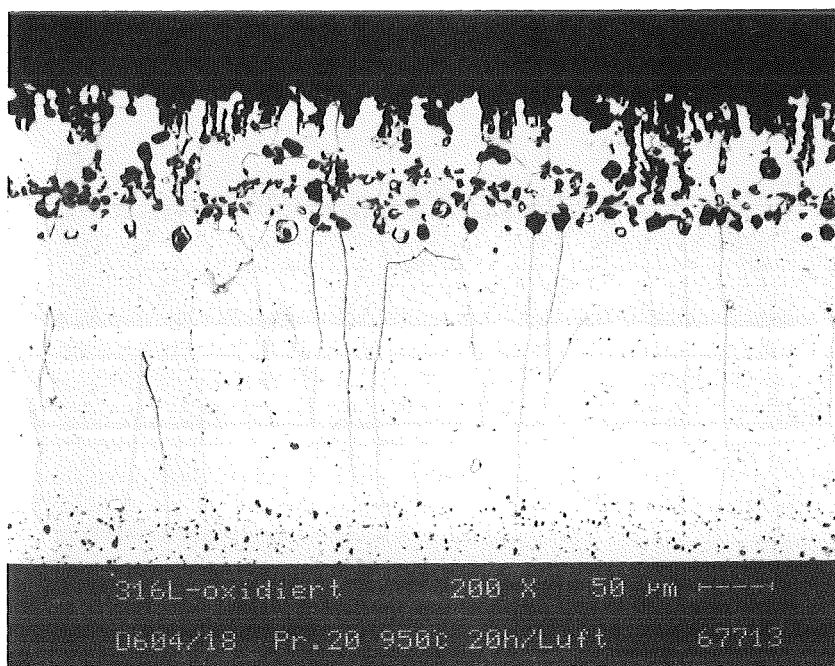


b) 8 h

Abb. 11: Metallographische Bilder von 316-Stahl (alitiert bei 800 °C in Mischung 2.2) und anschließend oxidiert (950 °C, 20 h, an Luft)

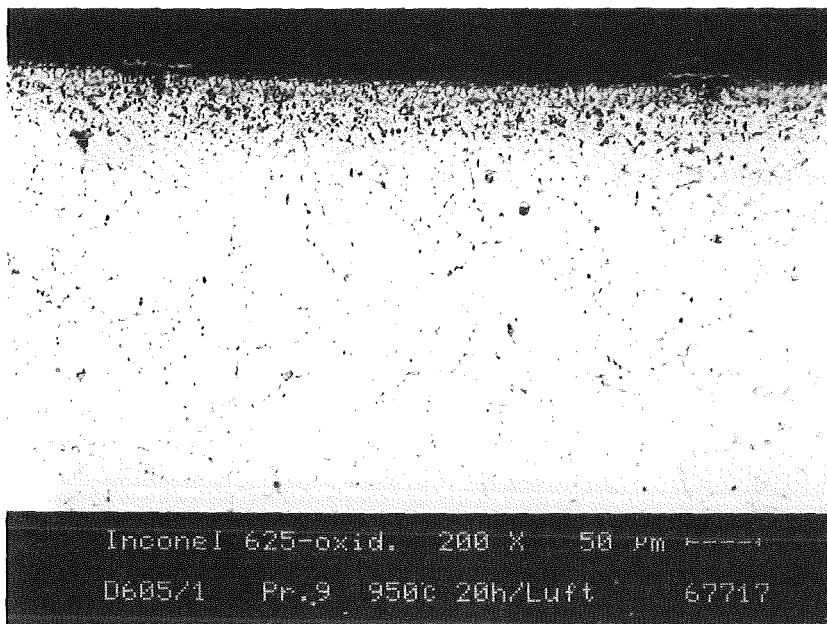


a) 4 h

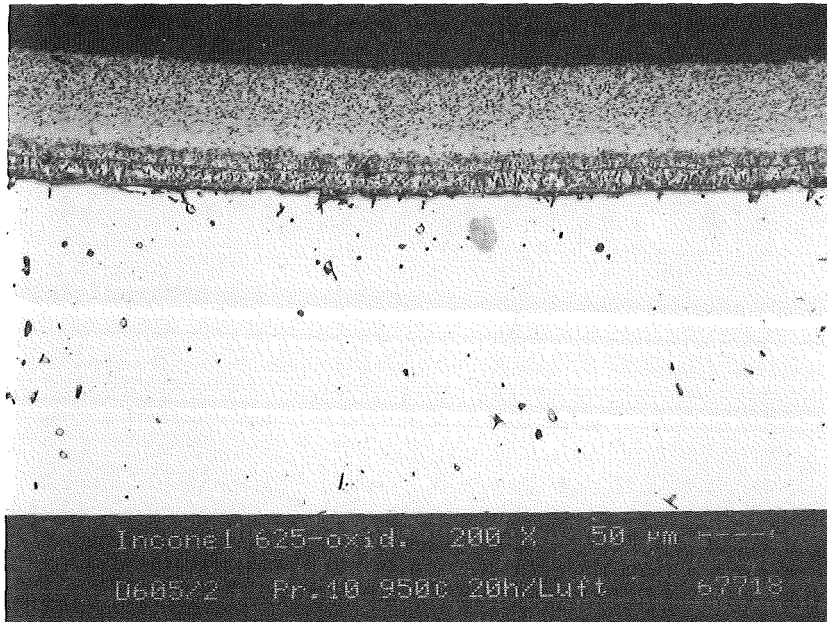


b) 8 h

Abb. 12: Metallographische Bilder von 316-Stahl (alitiert bei 1000 °C in Mischung 2.2) und anschließend oxidiert (950 °C, 20 h, an Luft)

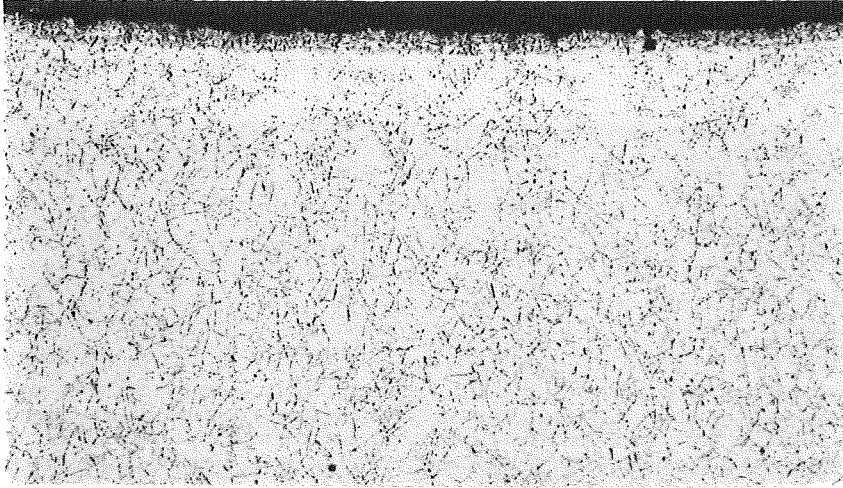


a) Mischung 1.1

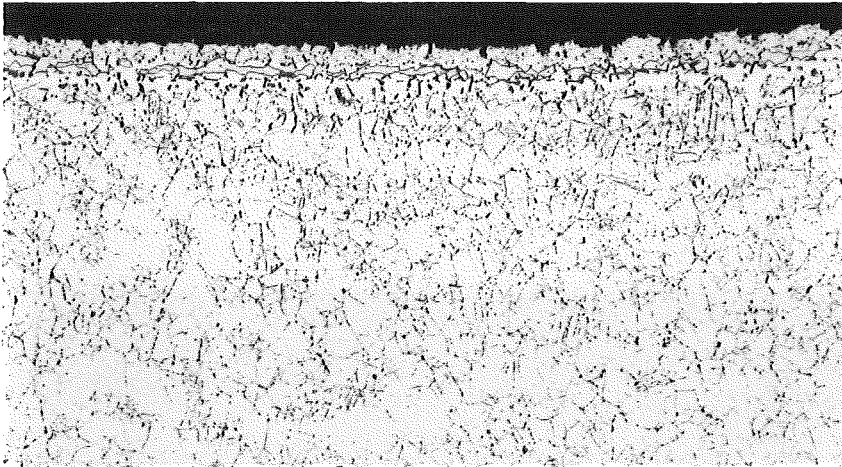


b) Mischung 1.2

Abb. 13: Metallographische Bilder von Inconel 625-Rohren (alitiert bei 1000 °C, 8 h) und anschließend oxidiert (950 °C, 20 h, an Luft)



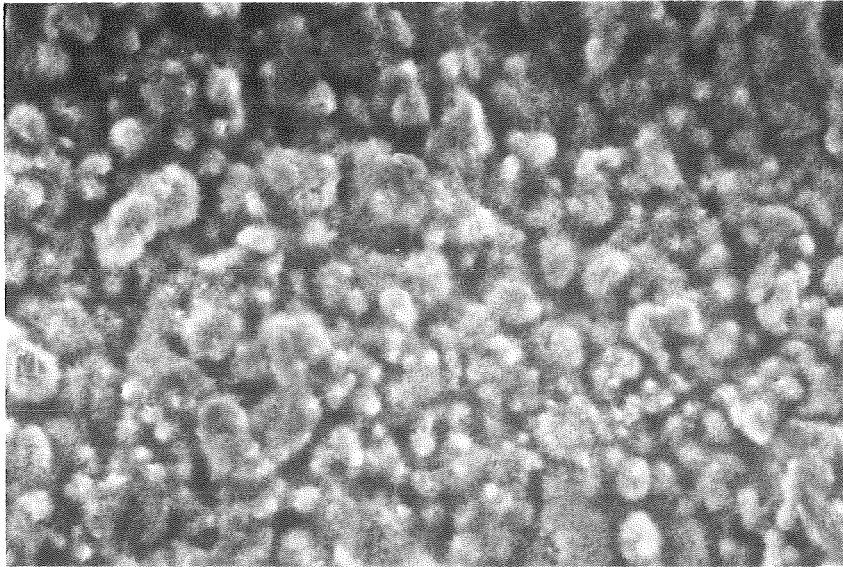
a) 4 h alitiert bei 800 °C in Mischung 2.1



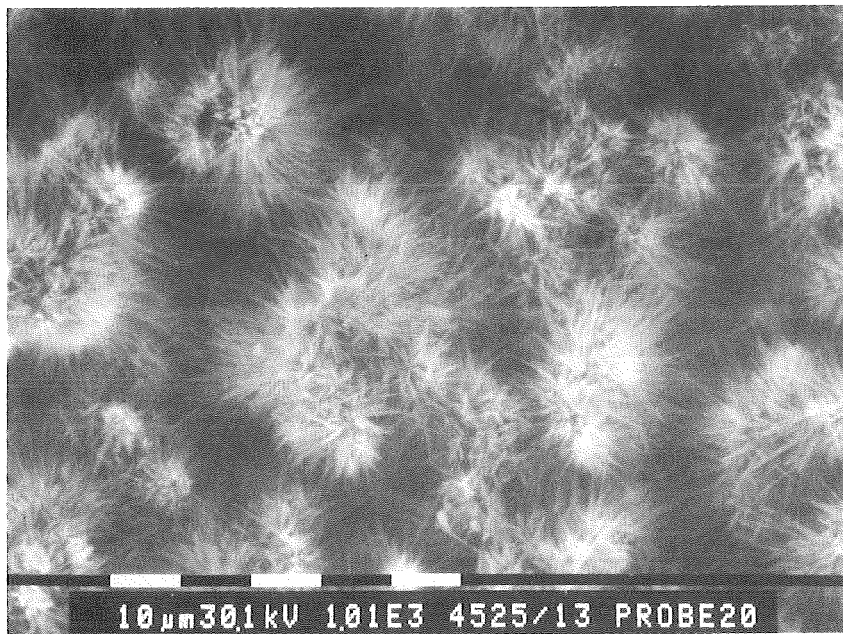
b) 8 h alitiert bei 1000 °C in Mischung 2.1

c) 8 h alitiert bei 1000 °C in Mischung 2.2

Abb. 14: Metallographische Bilder von alitierten und anschließend oxidierten 316-Stahl-Rohren



a) 500-fache Vergrößerung



b) 1000-fache Vergrößerung

Abb. 15: REM-Aufnahme der oxidierten Oberfläche von einer alitierten Probe (Mischung 2.2, 8 h, 1000 °C) und anschließend oxidiert (950 °C, 20 h, an Luft)

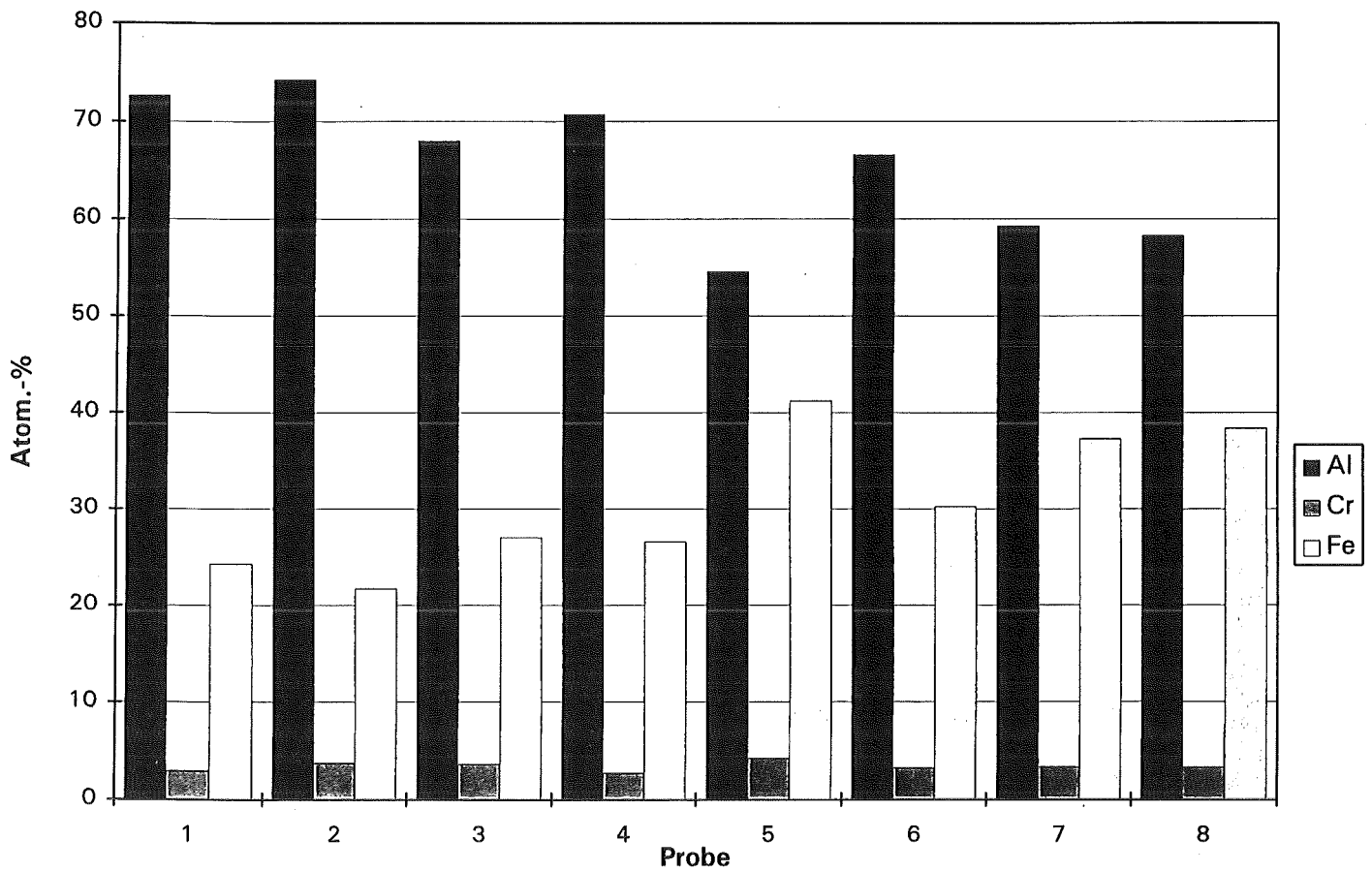


Abb. 16: Oberflächenszusammensetzung nach der Oxidation (Proben bei 800 °C alitiert)

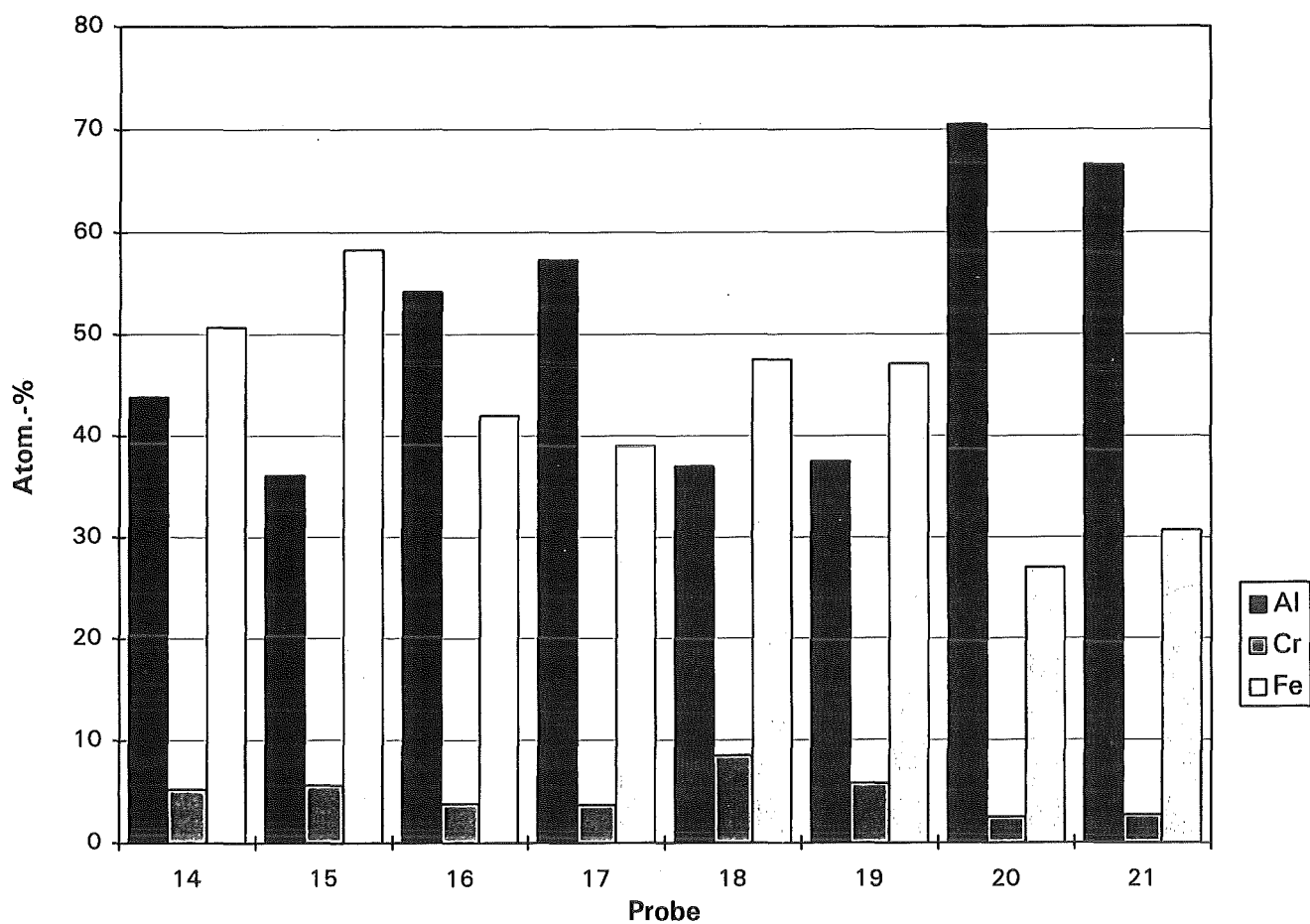


Abb. 17: Oberflächenszusammensetzung nach der Oxidation (Proben bei 1000 °C alitiert)