

Umgebungseinfluss auf die Oxidschichtbildung in
befeuchteter Luft und bei Metal Dusting-Bedingungen

Clara Schlereth

2023

Umgebungseinfluss auf die Oxidschichtbildung in befeuchteter Luft und bei Metal Dusting-Bedingungen

Der Fakultät für Ingenieurwissenschaften
der Universität Bayreuth
zur Erlangung der Würde
Doktor-Ingenieurin (Dr.-Ing.)
genehmigte Dissertation

von
M. Sc. Clara Schlereth
aus
Lauterbach (Hessen)

Erstgutachter: Priv.-Doz. Dr.-Ing. Mathias Christian Galetz

Zweitgutachter: Prof. Dr.-Ing. Uwe Glatzel

Tag der mündlichen Prüfung: 08.03.2023

Lehrstuhl Metallische Werkstoffe
Universität Bayreuth
2023

Kurzfassung

Die Bildung schützender Oxidschichten auf Fe- und Ni-Basis-Legierungen ist in vielen Hochtemperaturanwendungen entscheidend für die Resistenz der Bauteile gegen korrosiven Angriff. Die Morphologie und die schützende Wirkung der in situ gebildeten Oxidschicht ist abhängig von den Umgebungsbedingungen. Dieser Zusammenhang wurde in der vorliegenden Arbeit für die Oxidation in befeuchteter Luft und bei Metal Dusting-Bedingungen untersucht. Hierfür wurden kommerzielle Legierungen der jeweiligen Anwendungsfälle ausgelagert: Cr-haltige Stähle (T22, P91 und DMV 304 HCu) in befeuchteter Luft bei 400 – 650 °C sowie Cr- und Al-reiche Ni- und Fe-Basis-Legierungen (601, 602 CA, 690, 699 XA, HR-235 und APMT) bei Metal Dusting-Bedingungen bei 620 °C.

In beiden Fällen wurde ein früheres Versagen der Oxidschicht bei erhöhtem Gasdruck (18 oder 20 bar absolut) im Vergleich mit atmosphärischem Druck (1 bar) beobachtet. In befeuchteter Luft äußert sich dies in der Bildung einer Fe-reichen statt einer Cr-reichen Oxidschicht auf DMV 304 HCu bei 650 °C (Breakaway). Die Cr-Verarmung wird dabei auf die erhöhte Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ unter Druck zurückgeführt. Bei den Metal Dusting-Bedingungen versagt die Oxidschicht von 601 in Form der typischen Pitbildung. Auffällig ist, dass das frühere Versagen unter Druck nicht auf eine erhöhte C-Abscheidung auf Ni zurückgeführt werden kann.

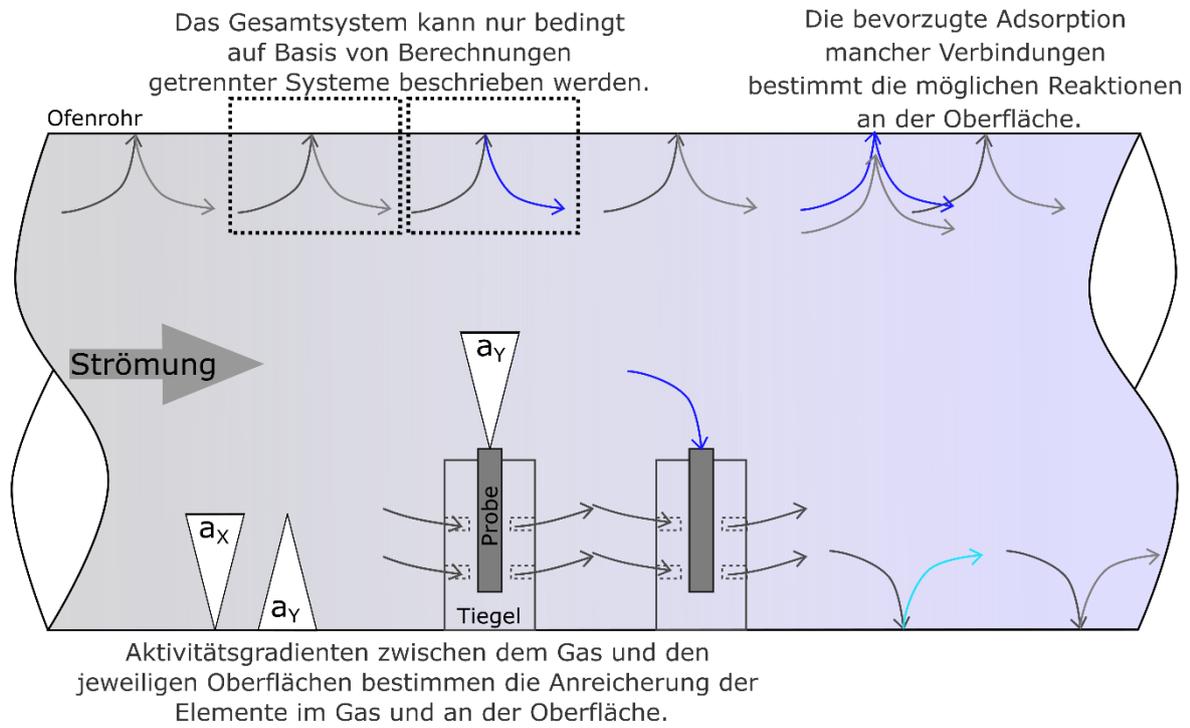
Ebenfalls durch höheren Druck verstärkt ist die Abscheidung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ auf Fe_2O_3 . Hierfür wird eine Reaktion des $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ mit den Sauerstoffleerstellen des Fe_2O_3 vorgeschlagen. Über diesen Mechanismus kann Cr in Fe-reichen Oxiden angereichert werden, wenn im gleichen System eine Cr_2O_3 -bildende Legierung vorliegt.

Anhand der Fe_2O_3 -Plättchen, die sich auf T22 in befeuchteter Luft gebildet haben, wurde der Einfluss der Umgebungsparameter auf die Oberflächendiffusion untersucht. Bei erhöhtem Druck ist die Oberflächendiffusion größer. Interessant ist, dass die Oberflächendifusion ebenfalls von dem Rohrmaterial (Al_2O_3 , Quarz und ET45) abhängt.

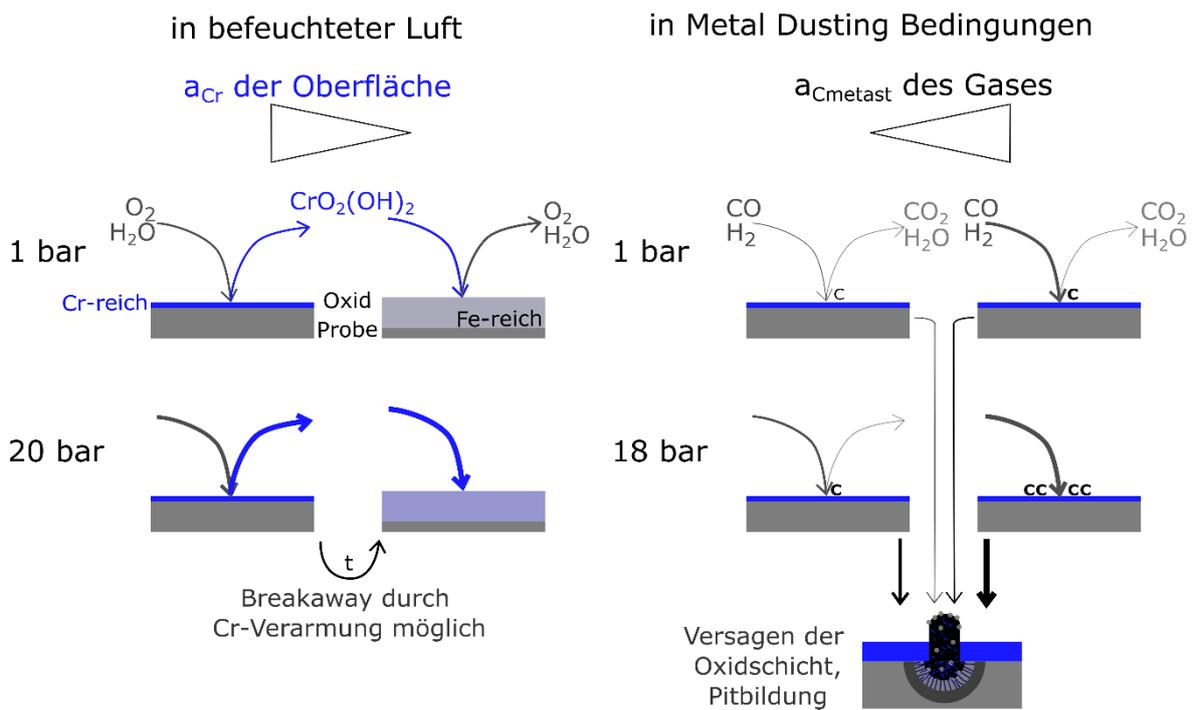
Bei den Metal Dusting-Bedingungen wurden Auslagerungen in vier verschiedenen Gaszusammensetzungen aus CO , H_2 , CO_2 , H_2O und Ar durchgeführt. Anhand von TEM, XPS und Raman-Spektroskopie an 601 wird ein Modell zum Oxidschichtaufbau aufgestellt. Dies zeigt unter anderem, dass im Wesentlichen ein Aspekt der Oxidschicht von der Gaszusammensetzung abhängt: die C-Anreicherung. Proben mit mehr Kohlenstoff im Oxid zeigen ein früheres Versagen durch Pitbildung. Dabei bestimmt die Gaszusammensetzung die Triebkraft zur C-Abscheidung. Diese kann am besten über die Kohlenstoffaktivität des Gases im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht, unter der Bedingung, dass keine Graphitbildung zugelassen ist, beschrieben werden. Über diesen Parameter kann somit das Metal Dusting-Risiko von Prozessbedingungen abgeschätzt werden.

Graphische Kurzfassung

Änderung der Gaszusammensetzung im Versuch



Zusammenspiel von Druck und Aktivitätsgradienten



Abstract

In many high temperature applications, the formation of protective oxide scales on Fe- and Ni-base alloys is a major factor in the resistance of the parts against corrosive attack. The morphology and protectivity of the in situ-formed oxide scales depends on the environment. In the presented work, the oxide scales and their protectivity were studied for oxidation in wet air and under metal dusting conditions. In each condition, relevant commercial alloys were tested: Cr-steels (T22, P91, and DMV 304 HCu) in wet air at 400 - 650 °C and Cr- and Al-containing Ni- and Fe-base alloys (601, 602 CA, 690, 699 XA, HR-235, and APMT) in metal dusting conditions at 620 °C.

In both cases, failure of the oxide scale was accelerated at elevated pressure (18 or 20 bar absolute pressure) in comparison to atmospheric pressure (1 bar). In wet air, failure occurred by formation of a fast-growing Fe-rich scale on DMV 304 HCu, instead of a Cr-rich scale causing breakaway oxidation. The depletion of Cr in these Cr-steels in a wet air environment was caused by the enhanced formation of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ at elevated pressure.

In addition, the elevated pressure enhances the deposition of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ on Fe_2O_3 . Here, a reaction of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ with the oxygen vacancies in Fe_2O_3 is proposed. This mechanism explains the Cr enrichment in Fe-rich oxides in systems where Cr_2O_3 forming alloys are present as well.

The size and density of Fe_2O_3 platelets on the oxide scale of T22 gave insight into the effect of environmental parameters on surface diffusion. From the analysis, an increase in surface diffusion at elevated pressures is concluded. This is possibly caused by the formation of a H_2O -rich monolayer. In addition, the surface diffusion was observed to change with the tube material (Al_2O_3 , quartz glass, and ET45) within the furnace.

Metal dusting exposures were conducted in four different compositions of CO , H_2 , CO_2 , H_2O , and Ar. In metal dusting conditions, failure of the oxide scale of the Cr- and Al-containing Ni- and Fe-base alloys results in typical pit formation. Surprisingly, the short pit incubation time seems to be independent of carbon deposition for Ni. Based on characterization with TEM, XPS and Raman spectroscopy on 601, a model of the oxide scale is proposed. The gas composition strongly influenced only the carbon enrichment within the oxide scale and sub-scale microstructure. Samples with higher carbon enrichment in the oxide showed earlier pit formation. Hence, the gas composition determined the driving force for carbon deposition in the oxide scale. This driving force can be best correlated with the carbon activity of the gas at metastable thermodynamic equilibrium, under suppression of graphite formation. This parameter enables an estimation of the aggressivity of the metal dusting environment for different process parameters.

Danksagung

Ein großes Dankeschön an dich, Mathias (Galetz), für die Betreuung dieser Arbeit, für die Auswahl des spannenden Themas, für die Freiheiten, die anregenden Diskussionen, die unzähligen Ideen und den Spaß, der diese Arbeit begleitet hat.

Herzlichen Dank Ihnen, Professor Glatzel, für die Übernahme des Zweitgutachtens.

Schwerer zu vermitteln, aber dennoch sehr wichtig, ist mein Dank an die Steuerzahler und die AiF für die Finanzierung dieser Arbeit über öffentliche Projektgelder.

Ich habe die Ehre und das Vergnügen, in einem sehr offenen, freundlichen und hilfsbereiten Team und Institut zu arbeiten. Das allein erleichtert den Weg zur Promotion sehr, wobei die Arbeit mit jedem Einzelnen mich persönlich bereichert hat. Ich möchte versuchen, einige davon namentlich zu nennen, wobei die hier genannten Gründe für meine Dankbarkeit nur Beispiele sind und die Personenliste nicht vollständig sein kann:

Danke Mathias (Röhrig), für die Weisheit, die magischen Schlosser-Hände und den guten Start in den Tag. Danke Silvi für die wissenschaftlichen Diskussionen und die detaillierten Verbesserungsvorschläge dieser Arbeit. Den anderen Ehemaligen Xabier, StAlex, Lukas, Tobias und Maren herzlichen Dank für Vorschläge und Einsichten, ohne die diese Arbeit lange nicht so weit gekommen wäre. Vielen Dank Beyza für die Partnerschaft im Büro und auf Konferenzen; Till für die tiefgehenden Diskussionen; JJ für die Gestaltung vieler Abende und die Zusammenarbeit in diversen Publikationen; Daniela, Ellen und Susann für die unzähligen metallographischen Wunder und erfahrungsreiche Analysen; Mario und Alex dafür, dass ihr euren Wissensschatz immer gerne teilt; Melanie für die fast immer sofortige REM-Problemlösung; Gerald für die Geduld bei allen ESMA-Wünschen; Chris für dein uneigennütziges Interesse an meinem Projekt; Emma für Korrekturen aller möglichen Dokumente; Katharina für das chemische Korrekturlesen und die Mittagsgespräche; Benjamin und Maciej für die Raman-Weisheiten; Nils und Patrick für eure konstante Ausstrahlung von innerer Ruhe; Michael für die Büro-Gespräche; David für die Wasserstoff-Diskussionen; Mary-Lee für die vielen Fragen; Sarah für das Teilen der Abenteuerlust; Paraic für thermodynamische Diskussionen; Fabio für mehr Metal Dusting-Ergebnisse und den neueren Kollegen, Fabian und Lisa, für eure Bereicherung des Teams.

Außerhalb der Hochtemperaturhelden gilt mein tiefer Dank der Werkstatt, also Henry, Yvonne und Jano für die perfekten Wunscherfüllungen; außerdem Nicky für die Beratung bei der Gas-MS und anderem; Shakti für die Hilfen mit dem Raman-Mikroskop sowie Vanessa, Barbara und Josepha für die zuverlässige Bearbeitung aller Anfragen.

Hervorheben möchte ich außerdem die gute Zusammenarbeit mit einigen Personen außerhalb des DFIs, darunter Benedikt Nowak und Heike Hattendorf, Reinhart Baden, Klaus Hack und Moritz to Baben, Katrin Jahns, Bingtao Li und Vinay Deodeshmukh.

Bei Mats Lundberg und Guocai Chai möchte ich mich für unser spannendes Projekt neben den Studien zu meiner Doktorarbeit und die Aufnahme in die Doktorandengruppe von SMT / Alleima herzlich bedanken.

Martin Weiser von der FAU Erlangen-Nürnberg möchte ich vielmals für die Präparation und Betreuung der TEM-Messungen danken.

Auf der Seite meiner Familie und Freunde gab es – meist ohne irgendeine wissenschaftliche Grundlage – keinerlei Zweifel an meiner Kompetenz für diese Aufgabe. Vielen Dank euch allen für die Zuversicht und Freude, die ihr mir schenkt und die gemeinsamen Zeiten, die Energie für neue und anstrengende Aufgaben geben!

Ganz ohne Frage gebührt dir, Marc, ein besonders großer Dank, denn du hast dich am meisten mit meinen fachlichen Zweifeln, persönlichen Hindernissen und überanstrengten Phasen auseinandersetzen müssen. Du gibst mir täglich Kraft und Zuversicht, einen Ruhepol und mehr Freude, als ich ausdrücken kann. Tausendfachen Dank für deine Unterstützung!

Inhalt

1	Motivation	1
2	Theoretische Grundlagen	3
2.1	Oxidschichtbildung bei hohen Temperaturen durch O ₂	3
2.1.1	Thermodynamische Aspekte	3
2.1.2	Kinetische Aspekte.....	5
2.1.3	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks.....	7
2.1.4	Einfluss des Gesamtdrucks	8
2.1.5	Einfluss der umgebenden Materialien	10
2.2	Einfluss des Wasserdampfs	10
2.2.1	Chemische und thermodynamische Aspekte.....	10
2.2.2	Kinetische Aspekte.....	13
2.2.3	Mikrostruktur einer Oxidschicht auf Fe-Cr-Legierungen in befeuchteter Luft ...	15
2.2.4	Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks.....	16
2.2.5	Einfluss des Gesamtdrucks	17
2.2.6	Einfluss der umgebenden Materialien	18
2.2.7	Temperatureinfluss	18
2.3	Oxidschichtbildung in Metal Dusting-Umgebungen.....	18
2.3.1	Gasreaktionen.....	19
2.3.2	Versagen der Oxidschicht und Pitwachstum	21
2.3.3	Umgebungseinflüsse.....	23
3	Zielsetzung	26
4	Experimentelles Vorgehen.....	27
4.1	Legierungszusammensetzung und Probenpräparation.....	27
4.1.1	Zur Auslagerung in befeuchteter Luft	27
4.1.2	Zu Metal Dusting-Auslagerungen	28
4.2	Auslagerungsversuche	30
4.2.1	Versuchsaufbau	30
4.2.2	Versuche in befeuchteter Luft.....	33
4.2.3	Versuche bei Metal Dusting-Bedingungen.....	33
4.3	Charakterisierung.....	35
4.4	Thermodynamische Berechnungen.....	37

5	Ergebnisse und Diskussion.....	40
5.1	Oxidation in befeuchteter Luft.....	40
5.1.1	Thermodynamische Berechnung.....	40
5.1.2	Druckeinfluss bei ferritisch/bainitischem Stahl.....	41
5.1.3	Einfluss des Rohrmaterials bei ferritisch/bainitischem Stahl.....	48
5.1.4	Temperatureinfluss bei ferritisch/bainitischem Stahl.....	52
5.1.5	Vergleich mit ferritisch/martensitischem und austenitischem Stahl.....	58
5.1.5.1	Ferritischer/martensitischer Stahl P91.....	60
5.1.5.2	Austenitischer Stahl.....	64
5.1.5.3	Vergleich der Cr-Anreicherung im äußeren Oxid.....	67
5.2	Metal Dusting.....	68
5.2.1	Thermodynamische Berechnung.....	69
5.2.1.1	Flüchtige Metallverbindungen.....	69
5.2.1.2	Kohlenstoffaktivität.....	70
5.2.2	Druckeinfluss.....	74
5.2.2.1	Druckeinfluss auf den Metal Dusting-Angriff.....	74
5.2.2.2	Druckeinfluss auf die Oxidschicht.....	75
5.2.3	Einfluss des Rohrmaterials.....	77
5.2.3.1	Einfluss des Rohrmaterials auf die Oxidschicht.....	79
5.2.3.2	Einfluss des Rohrmaterials auf den Metal Dusting-Angriff.....	81
5.2.4	Einfluss der Gaszusammensetzung.....	82
5.2.4.1	Charakterisierung der Oxidschicht auf 601.....	84
5.2.4.2	Modell der Oxidschichtbildung auf 601.....	90
5.2.4.3	Schützende Oxidschichten auf anderen Legierungen.....	93
5.2.4.4	Theoretische Beschreibung der Metal Dusting-Aggressivität.....	94
6	Vergleichende Diskussion.....	99
6.1	Druckeinfluss.....	99
6.2	Einfluss des Rohrmaterials.....	101
6.3	Aktivitätsgradienten.....	103
7	Schlussfolgerung und Ausblick.....	104
8	Literaturangaben.....	106

Abkürzungen und Symbole

$\langle\langle M \rangle\rangle$	metallisches vorliegendes Element
A_0	ursprüngliche Oberfläche
a_{CBoud}	Kohlenstoffaktivität in der Boudouardreaktion
a_{Cmetast}	Kohlenstoffaktivität im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht
a_{CSyn}	Kohlenstoffaktivität in der Synthesegasreaktion
a_{CSynWGS}	a_{Syn} nach Umwandlung des Gases durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion
a_{CBoudWGS}	a_{Boud} nach Umwandlung des Gases durch die Wasser-Gas-Shift-Reaktion
a_i	Aktivität der Komponente i
B	Adsorptionskonstante
BSE	Rückstreuelektronen (back scattered electrons)
D	Diffusionskoeffizient
D°	Diffusionskonstante
ΔE_A	Aktivierungsenergie
$\Delta G_i^{1\text{ bar}}$	Gibbssche Reaktionsenergie der Komponente i bei Standarddruck
ΔH_A	Aktivierungsenthalpie
$\Delta H_R^{1\text{ bar}}$	Reaktionsenthalpie bei Standarddruck
Δm	Massenänderung
$\Delta S_R^{1\text{ bar}}$	Reaktionsentropie bei Standarddruck
ΔV_A	Aktivierungsvolumen
e'	Elektron
$EBSD$	Elektronenrückstreubeugung (electron back scattering diffraction)
EDX	Energiedispersive Röntgenspektroskopie (energy dispersive X-ray spectroscopy)
$ESMA$	Elektronenstrahlmikrosonde
h^\bullet	Defektelektron
$HAADF$	high-angle annular dark field
H_i^\bullet	Wasserstoff auf einem Zwischengitterplatz
I_i	Intensität der charakteristischen Raman-Bande, mit $i=\text{Cr}_2\text{O}_3$ für Cr_2O_3 , $i=\text{S}$ für Spinell, $i=\text{D}$ für die D-Bande von C und $i=\text{G}$ für die G-Bande von C
K	Gleichgewichtskonstante
K_i	Gleichgewichtskonstante der Reaktion i
M	metallisches Element
MFC	Massedurchflussregler (mass flow controller)
$M_i^{H^\bullet}$	Kation auf einem Zwischengitterplatz
M_M^X	Metall auch einem Kationenplatz
OES	optische Emissionsspektrometrie
OH_O^\bullet	Hydroxid auf einem Sauerstoffplatz
O_i''	Sauerstoff auf einem Zwischengitterplatz
O_O^X	Sauerstoff auf einem Sauerstoffplatz
p	Absolutdruck des Systems
p_i	Partialdruck der Komponente i
R	universelle Gaskonstante
Re	Reynoldszahl
REM	Rasterelektronenmikroskop
Ro	Rohrmaterial
S	Adsorptionsstelle
Sc	Schmidt-Zahl
SE	Sekundärelektronen

T	Temperatur
T _{Cr}	Temperatureinfluss bei erhöhtem Cr-Gehalt der Legierung
TEM	Transmissionselektronenmikroskopie
U	innere Energie
V_M''	Kationenleerstelle
$V_O^{\bullet\bullet}$	Sauerstoffleerstelle
$V_{\langle\langle M \rangle\rangle}^X$	Leerstelle im Metall
XPS	Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy)
z	Oberflächenrauigkeitskonstante

1 Motivation

Hohe Temperaturen wie z.B. in der chemischen Industrie stellen hohe Anforderungen an die mechanische und chemische Beständigkeit der Werkstoffe. Um die mechanische Stabilität zu gewährleisten, kommen für strukturelle Bauteile vorwiegend metallische Werkstoffe, meist Fe- und Ni-Basis-Legierungen, in Betracht. Für eine hohe Lebensdauer der Werkstoffe muss neben der mechanischen Stabilität auch die Beständigkeit gegen korrosiven Angriff gewährleistet werden. Dies wird oft durch eine schützende Oxidschicht erreicht, die als Barriere gegen die aggressiven Medien wirkt. Das Oxid entsteht in situ in den Anlagen und kann sich während des Betriebs im Fall einer Beschädigung neu bilden. Dessen Eigenschaften hängen daher stark von den Umgebungsbedingungen ab. Zu den wichtigsten Faktoren bei den Reaktionen mit Gasen zählen die Gaszusammensetzung, die Strömungsgeschwindigkeit, die Oberflächentemperatur und der Gasdruck [1 bis 4].

In dieser Arbeit wird die Oxidation bei zwei Bedingungen untersucht, bei denen Korrosionsschäden mit industrieller Relevanz auftreten können – in befeuchteter Luft und bei Metal Dusting-Bedingungen. Damit soll das Verständnis für den Einfluss ausgewählter Umgebungsfaktoren auf die Oxidation verbessert werden. Das Wissen kann genutzt werden, um den Korrosionsangriff genauer abzuschätzen und die Materialauswahl für die entsprechenden Prozessbedingungen zu optimieren. Durch die längere Nutzung der Werkstoffe wird die Ressourceneffizienz verbessert und so die Nachhaltigkeit erhöht. Zudem kann durch die optimierte Werkstoffauswahl die Prozesseffizienz gesteigert werden. Letzteres ist ein wesentlicher Faktor zur Vermeidung von CO₂ Emissionen [5]. Nicht zuletzt trägt die höhere Ressourcen- und Prozesseffizienz zur Kosteneinsparung der Unternehmen bei.

Oxidation in befeuchteter Luft - Wasserdampf im Gas entsteht bei Verbrennungsprozessen, liegt aber auch in der Umgebungsluft vor und kann die Oxidation maßgeblich beeinflussen. So werden u. a. in petrochemischen Anlagen, Wärmetauschern und Brennstoffzellen wasserdampfhaltige Gase verarbeitet [2, 6]. Dabei werden meist kostengünstige ferritisch-martensitische Cr-haltige Stähle verwendet, die eine hohe Wärmeleitfähigkeit und bis maximal 650 °C eine ausreichende mechanische und chemische Stabilität aufweisen sollen [7, 8]. Versagt die Cr-reiche Oxidschicht, kommt es zur Bildung schnell wachsender Fe-Oxide. Das verringert zum Einen die Wärmeübertragung und dadurch die Effizienz des Bauteils und führt zum Anderen zum schnelleren Versagen des Bauteils.

Die bisherige Forschung zum Druckeinfluss an wasserdampfhaltigen Atmosphären beschäftigt sich hauptsächlich mit reinem Wasserdampf [9 bis 14]. In dieser Arbeit soll der Druckeffekt auf die Oxidation in Luft mit Wasserdampf untersucht werden, da diese Gemische in den oben genannten Prozessen relevant sind.

In der Entwicklung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen wurde ein Einfluss von Cr_2O_3 auf die umliegenden Bauteile über die Bildung von flüchtigem $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ festgestellt [15]. Analog kann ein ähnlicher Effekt in anderen Anlagen, in denen hoch- und niedriglegierte Werkstoffe nebeneinander verwendet werden, auftreten. Der Einfluss auf die Oxidation ist noch nicht bekannt und soll in dieser Arbeit untersucht werden.

Oxidation bei Metal Dusting-Bedingungen - Metal Dusting tritt in Gasmischungen aus CO , CO_2 , H_2 , H_2O und C_xH_y bei 450 - 750 °C auf. Diese Gase haben einen deutlich niedrigeren Sauerstoffpartialdruck als Luft oder reiner Wasserdampf und treten in der Herstellung und Verarbeitung von Synthesegas (CO und H_2) auf [16]. Klassische Verfahren sind die Dampfreformierung und Ammoniakproduktion [17]. Im CO_2 -verarbeitenden Weg der Synthesegasherstellung, der Hochtemperatur-Co-Elektrolyse, besteht ein erhöhtes Metal Dusting-Risiko. Um den hohen Wasserstoffbedarf einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie zu decken, werden diese Techniken immer wichtiger [18]. Bei diesen Bedingungen werden Fe- und Ni-Basis-Legierungen eingesetzt, die oft durch hohe Anteile der Oxidschichtbildner Cr und Al vor dem korrosiven Angriff geschützt werden sollen [19].

Laborversuche zeigen ein deutlich früheres Versagen bei erhöhtem Druck [20, 21]. Der Mechanismus ist noch nicht vollständig geklärt, da die typischerweise dünnen Oxidschichten (meist $< 1 \mu\text{m}$) die Charakterisierung über metallographische Methoden erschweren. Um die Struktur der Oxidschichten aufzulösen, werden in dieser Arbeit hochauflösenden Methoden verwendet.

Aus Anwendersicht ist es bei der Auslegung neuer Anlagen von hoher Bedeutung, das Risiko für Metal Dusting abschätzen zu können. Dies soll mit Hilfe von verschiedenen Gaszusammensetzungen untersucht werden. Hierfür werden Parameter diskutiert, mit denen das Metal Dusting-Risiko ausgehend von den Prozessbedingungen eingeschätzt werden kann.

In dieser Arbeit wird der Einfluss des Drucks, des umgebenden Werkstoffs, der Gaszusammensetzung und der Temperatur auf die Oxidschichtbildung untersucht. Dadurch sollen Parallelen und Unterschiede herausgearbeitet werden, die diese Faktoren in befeuchteter Luft (hoher Sauerstoffpartialdruck) und bei Metal Dusting-Bedingungen (niedriger Sauerstoffpartialdruck) haben.

2 Theoretische Grundlagen

Um den Einfluss der Umgebungsfaktoren beurteilen zu können, werden zunächst die Mechanismen der Oxidschichtbildung beschrieben. Der aktuelle Wissensstand zu den einzelnen Umgebungseinflüssen wird jeweils anschließend zusammengefasst.

2.1 Oxidschichtbildung bei hohen Temperaturen durch O₂

Geläufige kommerzielle Hochtemperaturlegierungen, die den mechanischen Beanspruchungen zwischen 500 und 1000 °C standhalten, sind Fe-, Ni-, oder Co-Basislegierungen. Co ist davon am schlechtesten verfügbar, zudem können Co-Basis-Legierungen nur begrenzt in ihrer Festigkeit gesteigert werden und sind deutlich teurer. Sie finden daher seltener Einsatz als Legierungen auf Fe- oder Ni-Basis [7]. Um Stähle und Ni-Basislegierungen vor einem Materialverlust durch Oxidation zu schützen, werden meist Cr, Si und Al zulegiert. Diese Elemente bilden idealerweise dichte, langsam wachsende Oxidschichten [2, 22]. In dieser Arbeit spielen sowohl die Basiselemente Fe und Ni, die Bildner schützender Oxidschichten Cr, Al und Si, sowie weitere Legierungselemente wie z.B. Mn eine wichtige Rolle. Die Oxidschichten dieser Elemente bzw. Legierungen basieren auf den gleichen grundlegenden Mechanismen, die im Folgenden erläutert werden.

2.1.1 Thermodynamische Aspekte

Die Oxidschichten bilden sich in der Reaktion von Metallen (M) mit O₂.



Unter der Annahme, dass Metall und Oxid rein und nicht mischbar sind und dass deren chemisches Potential unabhängig vom Druck ist, beträgt die Gibbssche Standardreaktionsenergie von Gleichung (1) im Gleichgewicht

$$\Delta G_{\text{Oxid}}^{1 \text{ bar}} = \frac{1}{2} RT \ln \left(\frac{p_{\text{O}_2}}{p_{\text{O}_2}^0} \right) \quad (2)$$

mit der universellen Gaskonstante R, der Temperatur T, dem Sauerstoffpartialdruck p_{O_2} und dem Standarddruck $p_{\text{O}_2}^0$ von 1 bar [2]. Die Temperaturabhängigkeit von $\Delta G_{\text{Oxid}}^{1 \text{ bar}}$ ist in Nachschlagewerken aufgelistet [23, 24] und wird üblicherweise im Ellingham-Richardson-Diagramm aufgetragen. In Abbildung 1 ist die Temperaturabhängigkeit der Stabilität verschiedener Oxide aufgetragen. Durch die direkte Beziehung zum p_{O_2} über Gleichung (2) kann der p_{O_2} der Bildung bzw. Zersetzung direkt zugeordnet werden (über eine Diagonale ab dem Ursprung bei 0 K und 0 J·mol⁻¹·K⁻¹ zur rechten Ordinate und unteren Abszisse).

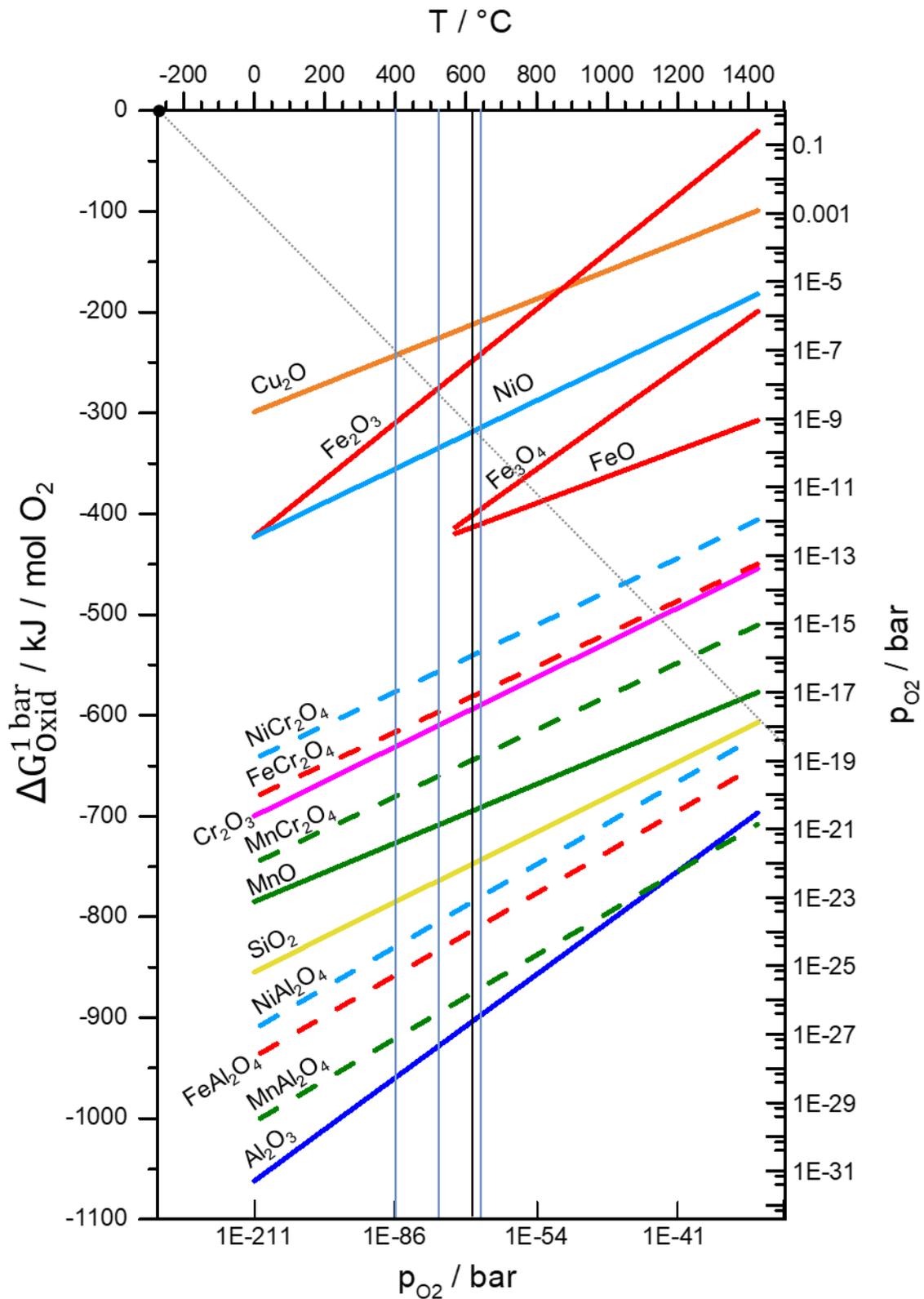


Abbildung 1 Ellingham-Richardson-Diagramm mit in dieser Arbeit relevanten Oxiden. Die Zersetzungsgeraden der Oxide beziehen sich auf die Bildung der Oxide aus den reinen Metallen und O_2 , nur im Fall der Fe-Oxide wird die Bildung aus dem jeweils bei niedrigerem p_{O_2} stabilen Oxid angenommen. Die gestrichelten Linien geben die Bildung in Spinellstruktur, die durchgezogenen binäre Oxide an. Für die Spinelle wird hier die Bildung aus den metallischen Elementen und O_2 angenommen. Eingetragen sind außerdem die in dieser Arbeit verwendeten Temperaturen zur Untersuchung in befeuchteter Luft (in blau) und zum Metal Dusting (in schwarz). Vom Nullpunkt aus wird über den Schnittpunkt aus der Geraden und der Temperatur der Gleichgewichtspartialdruck abgelesen, hier am Beispiel von $\text{Ni} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \leftrightarrow \text{NiO}$ bei 620°C gezeigt. Daten kompiliert von [2, 23, 24].

Abhängig von der Zusammensetzung der Gasphase variiert der p_{O_2} und damit auch die Bildung oder Zersetzung der Oxide. An dem Diagramm wird deutlich, dass die häufig verwendeten Oxidbildner Al, Si und Cr eine deutlich höhere Affinität zu O_2 haben als Fe oder Ni.

2.1.2 Kinetische Aspekte

Beim ersten (Hochtemperatur-)Kontakt der Legierung mit O_2 entsteht eine dünne Oxidschicht, bezeichnet als transiente Oxidation. Dabei können alle an der Oberfläche liegenden Atome mit O_2 reagieren. Es bilden sich Oxidkeime, die entlang der Metalloberfläche wachsen und eine Oxidschicht ausbilden [22]. Nach der transienten Oxidation bestimmt v. a. die Oxidationsneigung und Diffusion der beteiligten Elemente in Metall und Oxid die Zusammensetzung der Oxidschicht [22]. Die grundlegenden Prozesse des Oxidschichtwachstums werden im Folgendem am Beispiel von reinem O_2 erläutert und sind in Abbildung 2 dargestellt. Hier und im Folgenden wird die Kröger-Vink-Notation [25] verwendet.

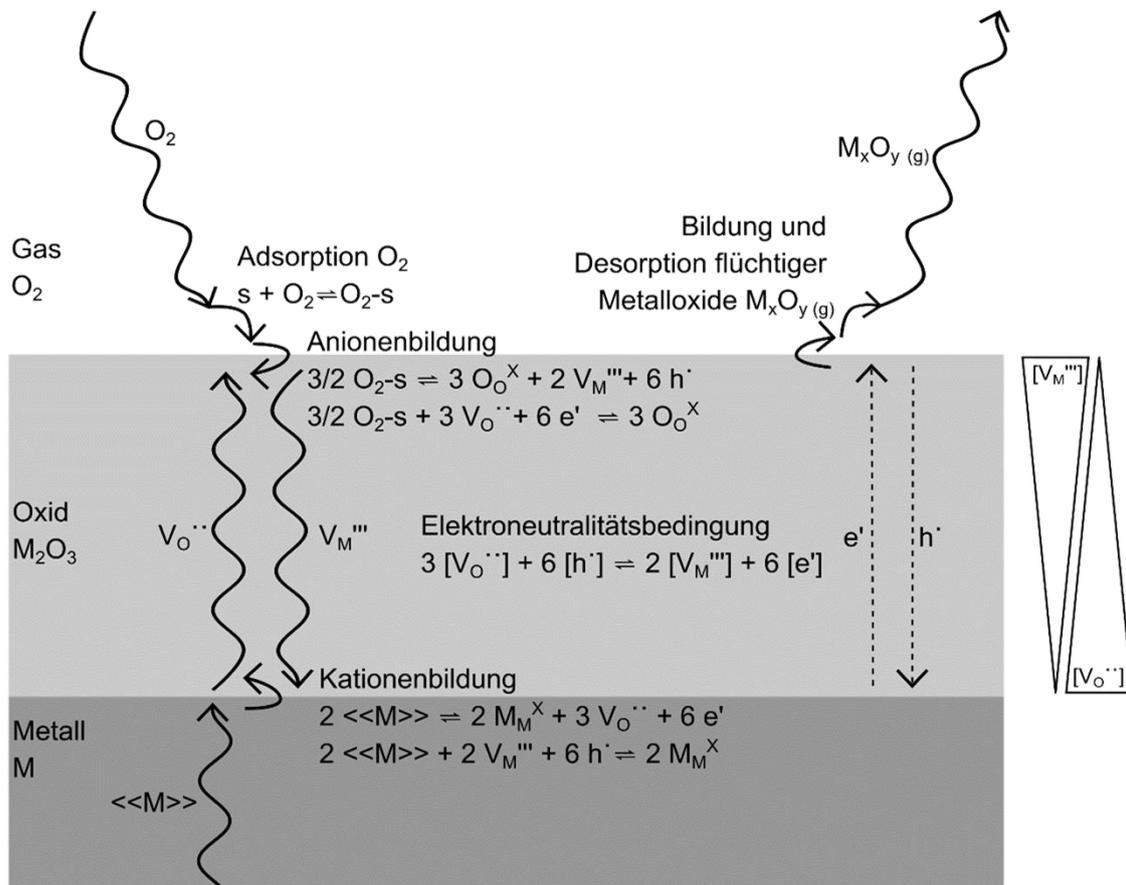


Abbildung 2 Schematischer Vorgang der Bildung eines M_2O_3 Oxids mit O_2 am Beispiel von Leerstellen als dominanten Defekt. Adsorptionsstellen werden mit s bezeichnet. Gewellte Pfeile geben Diffusionsvorgänge an. [2, 22, 26 bis 29]

Zuerst gelangt O_2 aus dem Gas durch die Gasgrenzschicht an die Oberfläche. Dabei ist der Transportprozess in der Gasphase nur für sehr niedrig konzentrierte Gaskomponenten relevant [27]. An der Oberfläche wird O_2 adsorbiert, dissoziiert und zu O^{2-} (O_O^X) reduziert. Auf der Metallseite diffundiert das Metallatom an die Grenzfläche und wird zu M^{n+} oxidiert. Zur Bil-

dung des Oxids können sowohl O^{2-} als auch M^{n+} oder die entsprechenden Leerstellen V_O^{**} und $V_M^{n'}$ durch das Oxid diffundieren. Im Prinzip ist auch die Bildung von Ionen auf den Zwischengitterplätzen $O_i^{''}$ und M_i^{n*} möglich. Zum Ladungsausgleich bewegen sich entsprechend Elektronen e' oder Defektelektronen h^* durch die Schicht. Zusätzlich kann es zur Bildung von flüchtigen Metalloxiden kommen. Das ist vor allem bei hohen Temperaturen relevant, beispielsweise ab 900 °C für $CrO_{3(g)}$ [2, 22]. Unter 900 °C hat die Bildung von flüchtigen Metall-(Oxy-)Hydroxiden (MO_xH_y) eine höhere Bedeutung (Kapitel 2.2.1).

Die Kinetik der Oxidschichtbildung ist abhängig davon, welcher Prozess am langsamsten abläuft. Sie kann über thermogravimetrische Messungen bestimmt werden. Am häufigsten bilden sich Oxidschichten, in denen die Diffusionsgeschwindigkeit der Ladungsträger im Oxid ausschlaggebend sind. Durch die zunehmende Dicke des Oxids nimmt das Wachstum der Oxidschicht mit der Zeit ab und kann häufig über einen parabolischen Zusammenhang beschrieben werden [2, 22]. Diese Kinetik zeigen typischerweise die in dieser Arbeit untersuchten Cr_2O_3 - und Fe_2O_3 -Schichten. Eine linear negative Massenänderung wird beobachtet, wenn die Bildung flüchtiger Spezies überwiegt, hier ist der Abtransport der flüchtigen Spezies im Gas entscheidend [2]. Wenn sich gleichzeitig flüchtige Spezies bilden, überlagern sich beide Mechanismen und ein paralinearer Verlauf wird beobachtet [30].

Die Festkörperdiffusion spielt für das Oxidwachstum eine zentrale Rolle. Für die Diffusion eines Ions oder Atoms muss die Aktivierungsenthalpie ΔH_A überwunden werden. Die Abhängigkeit des Diffusionskoeffizienten D von ΔH_A und der Temperatur kann über die Arrhenius-Beziehung beschrieben werden [31]:

$$D = D^0 e^{-\frac{\Delta H_A}{RT}} \quad (3)$$

Dabei ist D^0 die temperaturunabhängige Diffusionskonstante. Die Aktivierungsenthalpie ist im idealen Gitter am größten und an der Oberfläche, wo weniger Bindungen gebrochen und neu gebildet werden müssen, am kleinsten. Die Diffusionskonstante nimmt daher in folgender Reihenfolge ab: Oberfläche – Korngrenze – Versetzungen – Kristallgitter [31]. Im Oxid diffundieren Elektronen und Defektelektronen zum Ladungsausgleich parallel zu den Ionen [28, 32]. Die einwärts diffundierenden $V_M^{''''}$ können agglomerieren und zu Kirkendall-Poren an der Metall/Oxid-Grenzfläche führen [2, 33]. Das fortschreitende Wachstum der Oxidschicht nach innen führt dazu, dass die Poren partiell wieder mit Oxid gefüllt werden [33, 34].

Die in dieser Arbeit untersuchten kommerziellen Legierungen sind auf Fe- oder Ni-Basis und enthalten zudem weitere Elemente wie Cr, Al, Si und Mn, die Oxide bilden. Bei der Verwendung dieser Legierung bilden sich meist Mischoxide oder mehrlagige Schichten aus verschiedenen Oxidphasen an der Oberfläche. Wie bei der Oxidation eines reinen Elements liegt an der Oxidschicht ein Gradient des p_{O_2} vor. An der Oxidoberfläche wird dieser durch den O_2 -Gehalt in der Gas-Grenzschicht bestimmt. An der Metall/Oxid-Grenzfläche wird der

p_{O_2} durch die chemische Stabilität des Oxids bestimmt. Dadurch ergibt sich, dass sich das sauerstoffreichste Oxid an der Gas/Oxid-Grenzfläche und das sauerstoffärmste Oxid an der Metall/Oxid-Grenzfläche bildet [22]. Wenn sich Sauerstoff in der Legierung löst, bilden sich im Metall verteilt Oxide des Elements mit dem niedrigsten ΔG_{Oxid}^0 nach Abbildung 1, sofern dieses Element nicht Teil der Oxidschicht ist. Dieser Vorgang wird innere Oxidation genannt [22].

Eine hohe Verfügbarkeit eines Elements an der Grenzfläche wird durch hohe Anteile in der Legierung und schnelle Diffusionsraten im Metall erreicht. Daher kann die Temperaturabhängigkeit der Diffusionskoeffizienten (Gleichung (3)) dazu führen, dass sich der Aufbau der Oxidschicht mit der Temperatur ändert [22].

Ein mechanisches Versagen des Oxids in Form von Rissen kann zur partiellen oder vollständigen Delamination des Oxids führen. Durch die Risse gelangt Gas zu einem weiter innen liegenden Bereich derselben oder direkt zum Metall. Das führt an diesen Stellen zu einer Neubildung von Oxid. In Legierungen mit geringem Cr-, Al- oder Si-Anteil können diese Elemente im Metall unterhalb der Oxidschicht verarmt sein. In diesem Fall kann sich ein anderes, meist schneller wachsendes Oxid bilden; man spricht vom Versagen der schützenden Oxidschicht [35].

2.1.3 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Der p_{O_2} bestimmt neben der Stabilität der Oxide auch die Defektstruktur im Oxid, wie z. B. in Cr_2O_3 [26, 36] oder Al_2O_3 [37]. Daher spielt der Einfluss vom p_{O_2} eine wichtige Rolle für das Verständnis der Oxidschichtbildung. Idealerweise würden dafür Versuche in einem inerten Gas durchgeführt werden, in dem der O_2 -Gehalt von einer hohen Konzentration bis zum Minimum, dem Zersetzungsdruck des Oxids, variiert wird. Technisch reine Inertgase haben jedoch meist eine O_2 -Verunreinigung im Bereich von 10^{-6} bar. Zusätzlich zur Aufreinigung des Gases muss der adsorbierte Sauerstoff von den Wänden der Versuchsanlage vollständig entfernt werden. Da dies sehr aufwendig ist, werden in der Laborpraxis andere Vorgehensweisen verfolgt: Eine Variante ist, die Bildungsreaktion von O_2 aus H_2O oder CO_2 zu nutzen, um über das H_2/H_2O bzw. CO/CO_2 Gleichgewicht den p_{O_2} einzustellen. In diesem Fall können H und C die Oxidationsreaktion beeinflussen, entsprechende Studien zum H_2/H_2O -Gleichgewicht werden in Kapitel 2.2.4 beschrieben. Alternativ können Versuche mit reinem O_2 durchgeführt werden, der p_{O_2} wird dann über den Gesamtdruck eingestellt. Allerdings kann dabei der Einfluss der beiden Parameter nicht getrennt werden. Diese Methode haben Baur et al. [38] verwendet. Sie zeigen, dass die beobachteten Oxidationsraten von Co und Ni im Bereich von 950 - 1200 °C gut über den direkten Einfluss vom p_{O_2} auf die Adsorptionsrate des Sauerstoffs beschrieben werden können. An der Oberfläche gilt das Langmuir-Gleichgewicht [38, 39]:

$$\left[\frac{1}{2} \text{O}_2 \right]_s = \frac{z \cdot b \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}}{1 + b \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5}} \quad (4)$$

Der Bedeckungsgrad mit adsorbierten Sauerstoff $\left[\frac{1}{2} \text{O}_2 \right]_s$ ist dabei von der Adsorptionskonstante b und vom p_{O_2} abhängig, z ist eine Konstante zur Beschreibung der Oberflächenrauigkeit. Zwei Fälle können angenähert werden: Bei hoher Temperatur und niedrigem Druck ist $b \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} \ll 1$, sodass der Bedeckungsgrad vom p_{O_2} abhängig ist. Bei niedrigen Temperaturen und hohem Druck ist $b \cdot p_{\text{O}_2}^{0,5} \gg 1$, der Bedeckungsgrad ist vom p_{O_2} unabhängig, es liegt eine fast vollständige Monolage vor. In der Studie von Baur et al. liegt der Übergang abhängig von der Temperatur zwischen 1 und 10 bar. Das zeigt, dass die p_{O_2} -Abhängigkeit aus Studien bei Drücken < 1 bar nicht zu hohen Gesamtdrücken extrapoliert werden kann. Weitere Versuche bei erhöhten Gesamtdrücken wie in dieser Arbeit sind nötig, um die Oxidation vollständig beschreiben zu können. Studien zur Oxidation von reinem Cr bei niedrigeren Temperaturen (300 - 600 °C) zeigen weiterhin, dass die Bildung von Oxidinseln oder flüchtigen Verbindungen eine Verallgemeinerung des p_{O_2} -Einflusses auf die Kinetik erschwert [40, 41].

2.1.4 Einfluss des Gesamtdrucks

Abbildung 3 zeigt eine Übersicht zum Einfluss des Gesamtdrucks auf die Prozesse der Oxidschichtbildung. Durch Erhöhung des Drucks im Gas steigt die Kollisionsfrequenz der Gasmoleküle an. An der Oberfläche steigt der Bedeckungsgrad mit adsorbierten Gasmolekülen, wobei maximal eine durchgehende Monolage erwartet wird [39]. Durch den erhöhten Druck verschieben sich die Reaktionsgleichgewichte nach dem Prinzip von Le Chatelier zur Seite mit kleinerem Gasvolumen [42]. Das bedeutet, dass bevorzugt kondensierte Reaktionsprodukte oder Gasmoleküle mit höherer Molmasse entstehen.

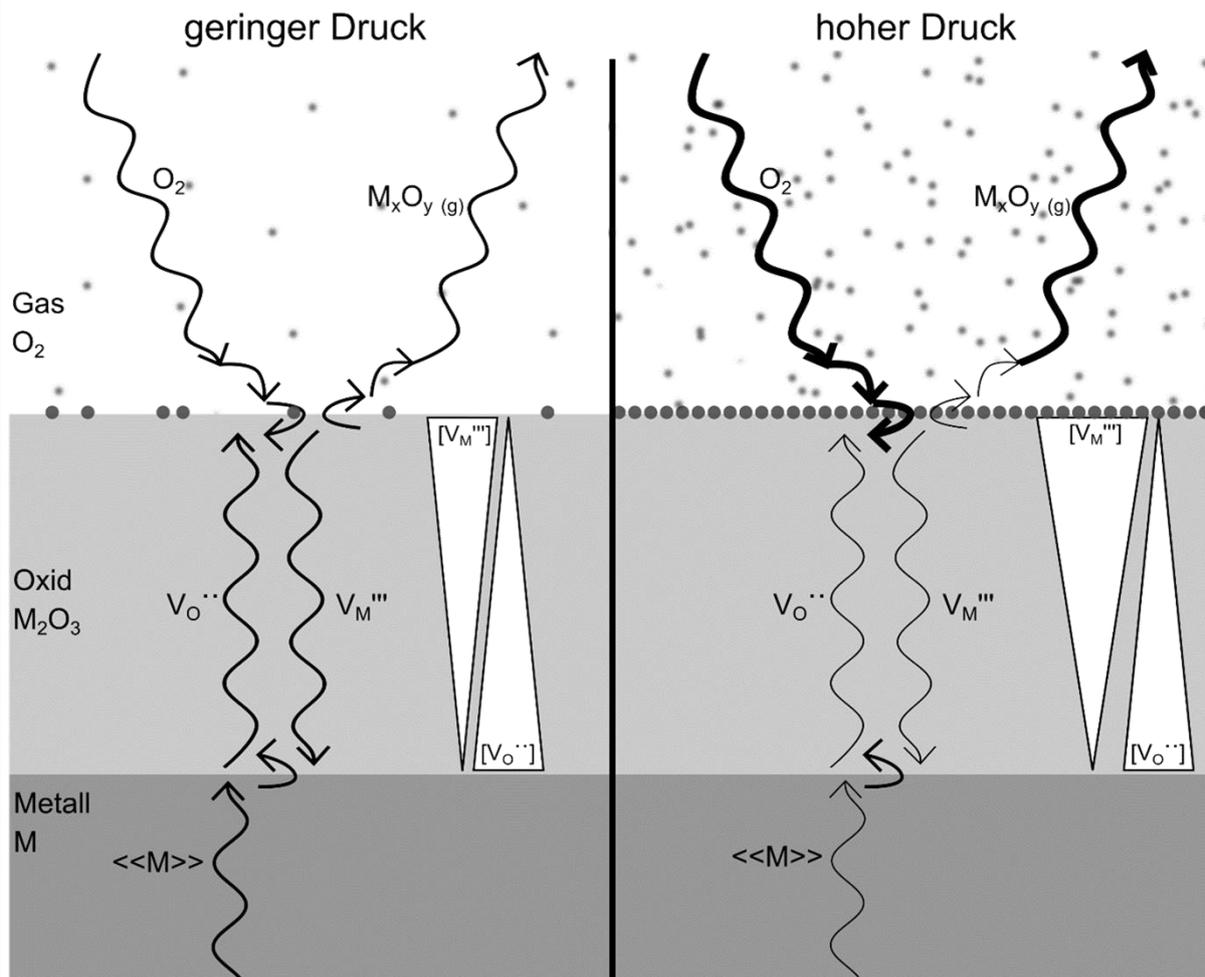


Abbildung 3 Veränderungen der Oxidschichtbildung einer M_2O_3 -Schicht in O_2 durch Erhöhung des Drucks am Beispiel von Leerstellen als dominantem Defekt, links: geringerer Druck, rechts: höherer Druck. Größere und kleinere Raten sind über die Pfeildicke (dicker und dünner) angedeutet, die Druckabhängigkeit der Bildung und Desorption flüchtiger Verbindungen ist abhängig von der jeweiligen Reaktion. Die Punkte an der Gas/Oxid-Grenzfläche stellen adsorbierte Moleküle dar. [31, 39, 40, 42]

Darunter fällt auch die vermehrte Reaktion von O_2 nach Gleichung (1). Young et al. [40] weisen auf die Druckabhängigkeit der Defektbildung im Oxid hin. Während die Bildung von Defekten an der Gas/Oxid-Grenzfläche vom Gasdruck abhängig ist, wird diese an der Metall/Oxid-Grenzfläche davon nicht beeinflusst.

Im Festkörper führt eine Erhöhung des Drucks durch die Kompression des Gitters zu einer Abnahme der Diffusion. Der Diffusionskoeffizient ist wie in Gleichung (3) beschrieben von der Aktivierungsenthalpie abhängig. Dabei ist die Aktivierungsenthalpie über

$$\Delta H_A = \Delta E_A + p \cdot \Delta V_A \quad (5)$$

vom Gesamtdruck p abhängig. ΔE_A steht für die Aktivierungsenergie, die Änderung der inneren Energie des Systems bei der Diffusion, und ΔV_A das Aktivierungsvolumen der Diffusion. Für die Bestimmung der Druckabhängigkeit ist somit das Aktivierungsvolumen entscheidend. In der Bestimmung des Diffusionskoeffizienten bei 1 bar kann es meist vernachlässigt werden [31].

2.1.5 Einfluss der umgebenden Materialien

Laborversuche zur Oxidation bei hohen Temperaturen werden üblicherweise in Rohröfen durchgeführt. Die Rohre bestehen dabei in den meisten Fällen aus Al_2O_3 oder Quarz, diese Materialien gelten als inert. Jedoch hat Opila [43] für die Oxidation von SiC bei 1300 °C in trockener Luft gezeigt, dass Verunreinigungen im Al_2O_3 -Rohr die Oxidationskinetik und -morphologie beeinflussen können. In dieser Arbeit soll analog der Einfluss dieser Rohrmaterialien auf die Oxidation in befeuchteter Luft und bei Metal Dusting-Bedingungen untersucht werden.

Die Besonderheiten der Oxidschichtbildung in befeuchteter Luft und in C-reichen Gasen werden in Kapitel 2.2 und 2.3 beschrieben.

2.2 Einfluss des Wasserdampfs

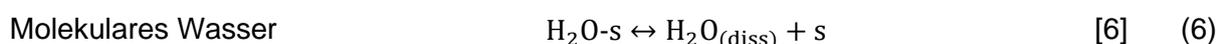
Metalloxide können sich auch in der Reaktion von Metallen mit Wasserdampf bilden. Experimentell werden drei verschiedene Atmosphären zur Beurteilung des Wasserdampfeinflusses unterschieden:

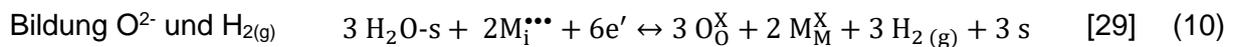
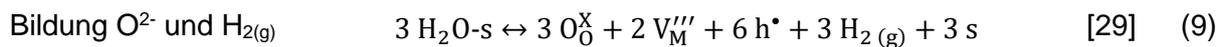
- trockene Atmosphäre, oft synthetische Luft
- befeuchtete Atmosphäre, meist Luft oder Argon mit Wasserdampf
- reiner Wasserdampf

2.2.1 Chemische und thermodynamische Aspekte

Wasser kann molekular im Oxid adsorbiert werden (Physisorption) oder durch Abgabe eines Elektrons direkt bei der Adsorption dissoziieren (Chemisorption). Diese starke Neigung zur Abgabe eines Elektrons (harte Base) unterscheidet den Wasserdampf von vielen anderen Gasen (H_2 , CO , CO_2 , O_2 , N_2) und führt dazu, dass er auf Oxiden, die harte Säuren sind, adsorbiert [6]. Die Oxide FeO , MnO und NiO sind wenig acidisch, sodass eine Anreicherung von OH^- in der Oxidschicht vernachlässigbar ist, wenn die Adsorption auf diesen Oxiden stattfindet. Hingegen führt die höhere Acidität von Fe_2O_3 , Cr_2O_3 und SiO_2 zur bevorzugten Adsorption und Dissoziation von Wasserdampf auf diesen Oxiden [6, 44, 45].

In welcher Form die Produkte des Wasserdampfs im Gitter vorliegen, konnte noch nicht eindeutig gezeigt werden. Adsorbierter Wasserdampf könnte zur Bildung von molekularem Wasser im Gitter ($\text{H}_2\text{O}_{(\text{diss})}$, Gleichung (6)), Hydroxid-Anionen (OH^- bzw. 0H_0^\bullet , Gleichung (7)), Wasserstoff auf Zwischengitterplätzen (H^+ bzw. H_1^\bullet , Gleichung (8)) oder der Bildung von Sauerstoffanionen (O^{2-} bzw. 0O^{X} , Gleichungen (9) und (10)) führen.





Bei der Bildung von O_0^X aus H_2O (Gleichung (9) und (10)) entsteht $\text{H}_{2(g)}$, der desorbiert und sich (bei niedrigen p_{H_2} des Gases) durch die Gasgrenzschicht vom Oxid entfernt. Da bei der Oxidation mit Wasserdampf atomarer Wasserstoff in das Oxid gelangen und gasförmiger Wasserstoff entstehen kann, muss deren Einfluss auf die Oxidschicht ebenfalls berücksichtigt werden. Gasförmiger H_2 kann bei langsamer Gasströmung lokal den p_{O_2} senken und damit die Fe_2O_3 -Bildung unterdrücken [44, 46].

Zudem können in der Reaktion von Wasserdampf mit dem Oxid flüchtige MO_xH_y entstehen. Als minimalen Partialdruck für kritischen Massenverlust werden z. B. 10^{-9} [47] oder 10^{-4} bar [48] angesetzt. Für diese Arbeit ist neben dem selektiven Verlust der Elemente über die Bildung von MO_xH_y auch die Änderung der Gaszusammensetzung durch andere Materialien im Versuchsaufbau relevant.

Der Partialdruck der MO_xH_y nimmt allgemein mit der Temperatur zu. Die Temperaturabhängigkeiten der Verbindungen können nach Opila [49] über die Abhängigkeit der Gleichgewichtskonstante K mit Reaktionsenthalpie $\Delta H_R^{1 \text{ bar}}$ und -entropie $\Delta S_R^{1 \text{ bar}}$ eingeschätzt werden.

$$\ln(K) = -\frac{\Delta H_R^{1 \text{ bar}}}{R T} + \frac{\Delta S_R^{1 \text{ bar}}}{R} \quad (11)$$

Daraus ergibt sich eine große Temperaturabhängigkeit bei hohen Reaktionsenthalpien. Die Entropie dagegen wird im Wesentlichen von der Gasmenge bestimmt, da die Entropie von Gasen deutlich größer ist als von Feststoffen. Große Änderungen des Gasvolumens in der Reaktion gehen mit einer betragsmäßig großen Reaktionsentropie einher. Da Reaktionen mit einer starken Abnahme des Gasvolumens unter Druck bevorzugt ablaufen, kann aus der Reaktionsentropie auf die Druckabhängigkeit geschlossen werden. Abbildung 4 zeigt die Änderung der Anzahl der Gasmoleküle (linke Ordinate) und die Reaktionsentropie (rechte Ordinate) über der Reaktionsenthalpie für in dieser Arbeit relevante Verbindungen. Dabei fällt auf, dass $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ die größte Druckabhängigkeit, aber auch die kleinste Temperaturabhängigkeit aufweisen. Die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ hingegen läuft bevorzugt unter geringen Drücken ab, weil hier im Gegensatz zu den anderen Reaktionen zusätzlich O_2 entsteht.

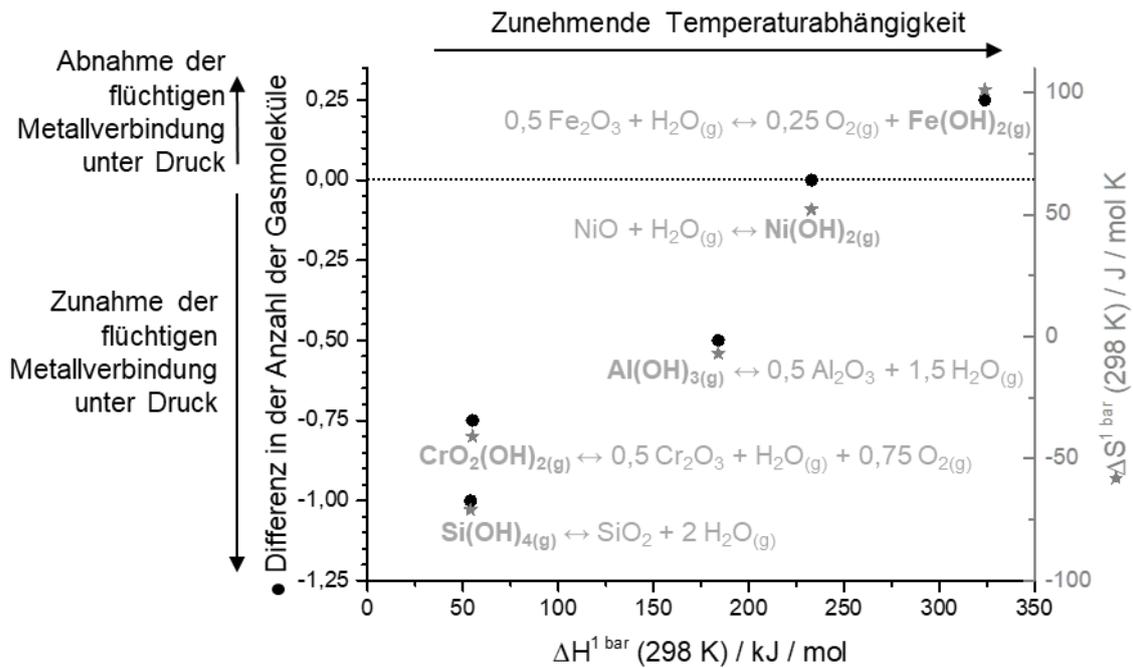
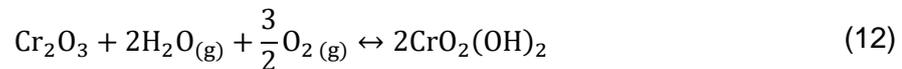


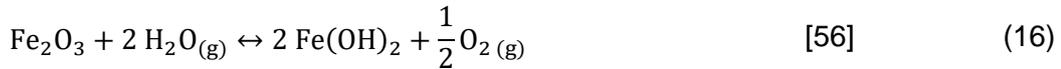
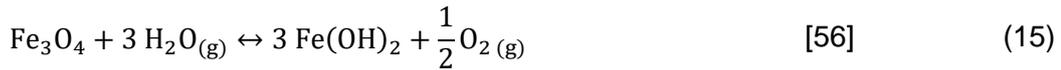
Abbildung 4 Abhängigkeit der Änderung in der Anzahl der Gasmoleküle und der Reaktionsentropie von der Reaktionsenthalpie von ausgewählten flüchtigen MO_xH_y nach [49, 50]. Die Druckabhängigkeit bezieht sich auf den Einfluss des Gesamtdrucks und des Partialdrucks des Wasserdampfes.

Der Erhalt von Cr_2O_3 -Schichten ist ein zentrales Ziel im Schutz von Hochtemperaturbauteilen. Das kann durch die Bildung von $CrO_2(OH)_2$ erschwert werden. Dieses Gas wird nur gebildet, wenn O_2 und Wasserdampf verfügbar sind [51].



Experimentell kann eine gute Übereinstimmung zwischen der Verarmung von Cr im Metall mit dem berechneten Verlust über $CrO_2(OH)_2$ gezeigt werden [52]. Die Verdampfungsrate ist vor allem abhängig von rheologischen Kenngrößen des Gases, u. a. von der Temperatur, der Viskosität - damit auch vom Gesamtdruck -, von der Strömungsgeschwindigkeit und von der Länge der Probe in Gasflussrichtung [53]. Durch die Bildung von $CrO_2(OH)_2$ kann eine schützenden Cr_2O_3 - oder eine $(Fe,Cr)_2O_3$ -Schicht auf Stahl mit der Zeit in Fe_2O_3 umgewandelt werden [54]. Dieses wächst schneller als Cr_2O_3 und führt zum Versagen der Oxidschicht. Liegen statt Cr_2O_3 Fe-Oxide vor, spielt $Fe(OH)_2$ eine zentrale Rolle im Wachstum von Fe-Oxidschichten. Nach Surman [55] und Ehlers et al. [56] kann das Oxidschichtwachstum von Fe bzw. Fe-9 Gew.-% Cr in wasserdampfhaltigen Atmosphären nicht vollständig durch Festkörperdiffusion erklärt werden. Sie schlagen vor, dass zusätzlich Fe über die Bildung von gasförmigem $Fe(OH)_2$ nach außen transportiert wird. Dieses kann aus metallischem Fe oder dessen Oxiden gebildet werden.





Bei den Reaktionen mit Fe_2O_3 und Fe_3O_4 entsteht O_2 , daher laufen diese bevorzugt bei einem niedrigem p_{O_2} ab. Dieser liegt in der Nähe der Oxid/Metall-Grenzfläche vor. $\text{Fe}(\text{OH})_2$ kann über die Poren im Oxid nach außen diffundieren und dort, bei höherem p_{O_2} , dissoziieren.

2.2.2 Kinetische Aspekte

Die Zugabe von Wasserdampf hat einen entscheidenden Einfluss auf viele Mechanismen der Oxidschichtbildung, wie in Abbildung 5 in blau hervorgehoben ist.

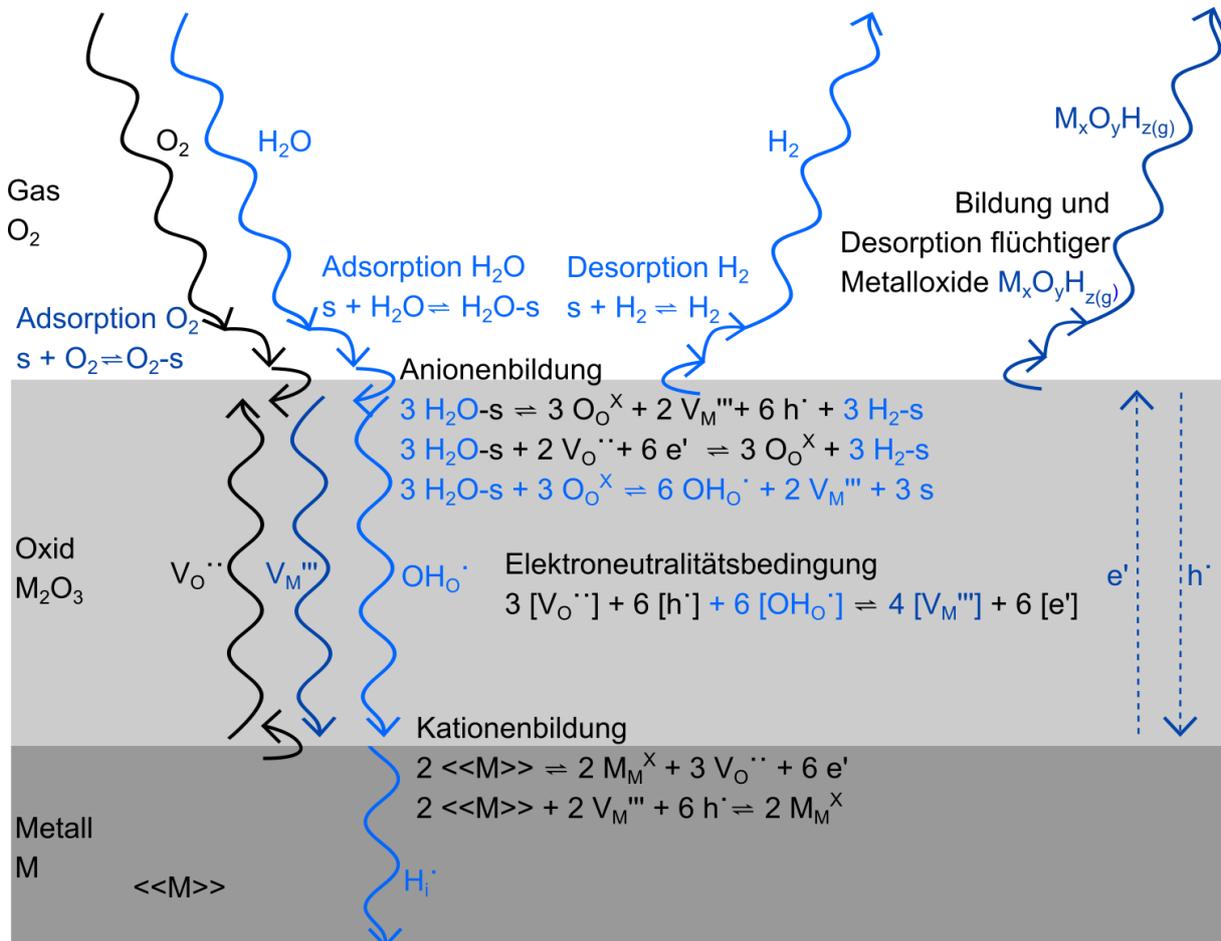


Abbildung 5 Schematische Oxidschichtbildung und relevante Mechanismen in O_2 und Wasserdampf, erweitert aus Abbildung 2. In Hellblau dargestellt sind die zusätzlichen Prozesse durch Zugabe von Wasserdampf, in Dunkelblau die Prozesse, die indirekt verändert werden. Nach [44] laufen Adsorption und Dissoziation des Wassers in einem Schritt ab, der Übersicht halber wird es hier in zwei separaten Schritten dargestellt. [6, 29, 44, 49, 57 bis 59]

Molekularer Wasserdampf kann im Gitter von weniger dicht gepackten Strukturen wie Glas diffundieren [6]. In dicht gepackten Oxiden dagegen ist eine molekulare Diffusion nur entlang von Mikrorissen und in thermisch wachsenden Oxiden nur bis zum Zersetzungspartialdruck

des Wasserdampfs möglich [6]. Allerdings führt die Bewegung von H^+ im Oxid in Summe auch zu einer Diffusion von Wasser [60]. Wenn sich H^+ einzeln und nicht als OH^- im Ganzen bewegen, wäre eine schnelle Eindiffusion in das Gitter unabhängig von der Konzentration der Sauerstoffleerstellen möglich [6, 44]. Alternativ könnte OH^- diffundieren [6, 44]. OH^- kann mit einem Durchmesser im Bereich von 100 bis 120 pm nicht auf Zwischengitterplätzen sitzen (im unteren pm-Bereich) und befindet sich daher auf den Sauerstoffplätzen (OH_O^\bullet) [44]. Zur sprachlichen Vereinfachung wird im Folgenden angenommen, dass OH^- im Gitter vorliegt.

Norby [59] beschreibt ausführlich den theoretischen Einfluss von Wasserstoffdefekten auf die Diffusion in Oxiden. Unter anderem stellt er fest, dass die Konzentration aller nativen Defekte von der Wasserstoffaktivität abhängt, wenn der atomare Wasserstoff der dominierende Defekt ist [59]. Der Anteil des Wasserstoffs im Gas, in Form von H_2 oder H_2O , ist dann entscheidend für die Eigenschaften des Oxids. Ein höherer p_{H_2O} führt zu einer erhöhten Konzentration an Elektronen im Oxid. Gleichzeitig reduziert sich die Sauerstoff-Leerstellenkonzentration; die Diffusionsrate des Sauerstoffs wird verringert [59]. Genauso könnte der Ladungsausgleich bei der OH^- -Bildung über die Metalleerstellen gehen und somit eine erhöhte Kationendiffusion hervorrufen [6]. Aber auch wenn die dominante Spezies keinen Wasserstoff enthält, kann sich dieser an den Oberflächen und Korngrenzen ansammeln. Dann wird die Korngrenzendiffusion vom p_{H_2O} abhängig [59].

Wie vorab beschrieben, kann sich durch die Oxidation mit Wasserdampf OH^- statt O^{2-} bilden (Gleichung (7)). Experimentelle Studien zeigen, dass eine Anreicherung von Wasserstoff die Rissanfälligkeit von Fe-Oxidschichten erhöht. Der Wasserstoff könnte daher einen Einfluss auf die Versetzungsdichte, Anzahl der Versetzungsquellen und -senken oder die Versetzungsbeweglichkeit haben [61].

Die Präsenz von Wasserstoff in der Oxidation kann mithilfe von Versuchen, in denen eine Seite des Blechs in sauerstoffreicher und die andere Seite in O_2 -armer, H_2 -reicher Atmosphäre ausgelagert wird, untersucht werden (dual-side atmosphere). Während einer 4-stündigen Auslagerung eines Fe-Blechs (0,1 mm Dicke) bei 825 °C in Wasserdampf kann H_2 sowohl auf der O_2 -reichen Seite, in der sich Fe-Oxid bildet, wie auch auf der Rückseite nachgewiesen werden [62]. Cr_2O_3 und Al_2O_3 -bildende Stähle zeigen ein schnelleres Versagen des schützenden Oxids bei ähnlichen Versuchen [63]. Das zeigt nicht nur, dass Wasserstoff durch Oxid und Metall diffundiert, sondern auch, dass deren Eigenschaften dadurch beeinflusst werden. Die Beständigkeit bei H_2 -reichen Bedingungen konnte durch eine Voroxidation verbessert werden. Interessant ist, dass diese nicht unter Ausschluss von Wasserstoff, sondern in Luft mit 3 % H_2O durchgeführt wurde. Trotz der Präsenz von Wasserstoff schon in der Voroxidation hat diese die schützende Wirkung der Oxidschicht verbessert [64, 65].

Essumann et al. [66] haben gezeigt, dass bei Fe-10 Gew.-% Cr Legierungen eine deutlich erhöhte innere Oxidation bei 900 °C in Ar – 4 % H₂ – 7 % H₂O hervorgerufen wird. Eine Erklärung dafür ist, dass Wasserstoff die Sauerstofflöslichkeit oder -diffusion im Metall erhöht. Die Diffusion von Wasserstoff durch ferritische Stähle wurde bei 550 - 650 °C [57] bzw. 800 °C [58] nachgewiesen. Untersuchungen an Cr-Stählen zeigen eine beschleunigte Bildung von Fe-reichen Oxiden bei Wasserstoffdiffusion durch das Metall [63, 64]. Gunduz et al. [64] führen das darauf zurück, dass der Wasserstoff im Metall zu einer Verringerung der Cr-Diffusion an den Korngrenzen führt. Der Einfluss des Wasserstoffs auf die Diffusion im Metall kann damit für das Wachstum der Oxidschicht ausschlaggebend sein.

2.2.3 Mikrostruktur einer Oxidschicht auf Fe-Cr-Legierungen in befeuchteter Luft

In dieser Arbeit werden Cr-haltige Stähle in befeuchteter Luft untersucht. Die genannten Effekte führen auf diesen Legierungen zu einem Schichtwachstum, welches in vielerlei Studien beschrieben wurde und in Abbildung 6 zusammengefasst ist.

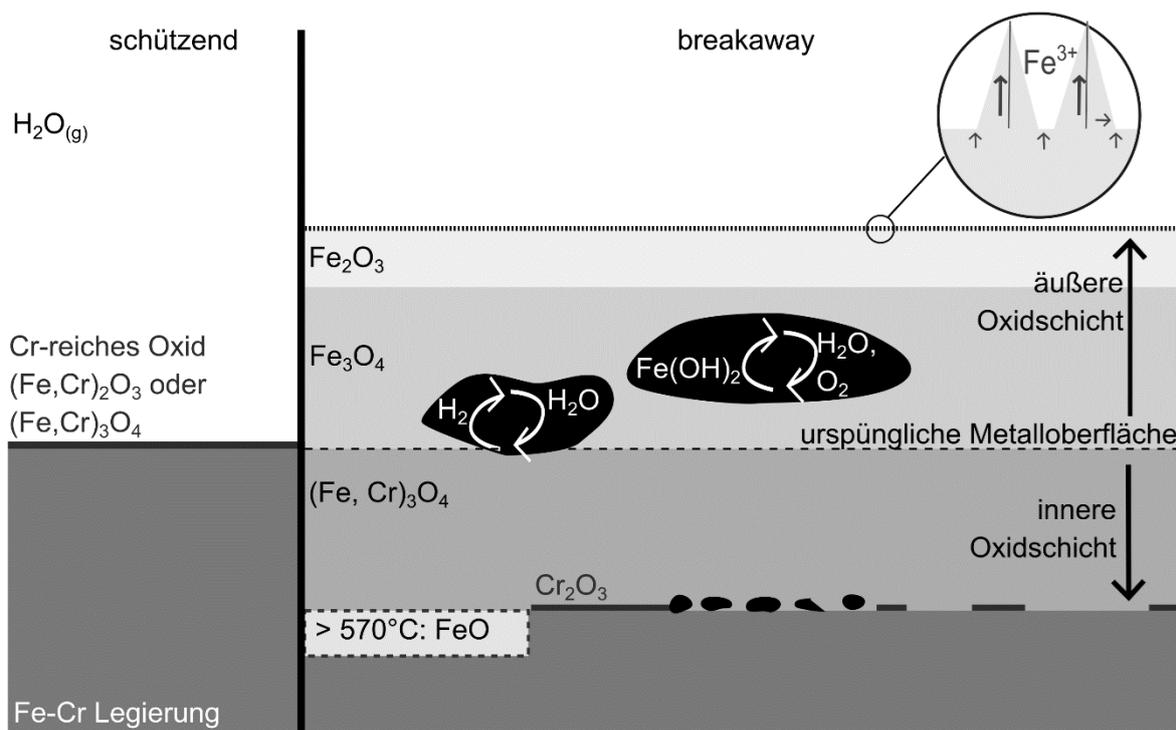


Abbildung 6 Schematischer Aufbau der Oxidschicht auf Fe-Cr-Legierungen in Wasserdampf bei Temperaturen zwischen 300 und 900 °C. Die schützende Oxidschicht links ist dünn und wächst langsam. Wenn hierfür nicht genügend Cr verfügbar ist, kommt es zum Breakaway und es bildet sich die rechts abgebildete mehrlagige, schneller wachsende Fe-reiche Schicht aus. Es entstehen Poren im Oxid, über diese kann Sauerstoff transportiert werden. [6, 13, 45, 55, 56, 67 bis 73]

Ist ausreichend Cr in der Legierung vorhanden, so bildet sich eine schützende Cr-reiche Schicht an der Oberfläche. Diese unterscheidet sich jedoch durch die Vielzahl von Effekten des Wasserdampfs auf die Mikrostruktur deutlich von Cr-reichen Schichten, die in trockener Luft gebildet wurden [45, 74]. Dazu gehört das frühere Versagen der schützenden Cr-reichen Schicht, das sogenannte Breakaway. Hierbei bildet sich eine schneller wachsende Fe-reiche

statt der Cr-reichen Oxidschicht. Diese Oxidschicht ist typischerweise mehrlagig aufgebaut. Außerhalb der ursprünglichen Oberfläche des Metalls ist eine Schicht Fe_3O_4 (Magnetit), auf dieser Fe_2O_3 (Hämatit), sofern es der lokale p_{O_2} begünstigt. Unterhalb der ursprünglichen Oberfläche bildet sich der Spinell $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, bei höheren Cr-Gehalten kann sich darunter Cr_2O_3 bilden [13, 67]. Über 550 - 580 °C wird die Bildung von FeO (Wüstit) in der inneren Schicht beobachtet [69].

In befeuchteten Atmosphären werden vermehrt Poren gebildet, sowohl in der inneren Oxidschicht [34, 73] als auch in der äußeren Oxidschicht [68]. Ursache hierfür ist die Auswärtsdiffusion der Kationen (siehe Abbildung 5), die zurückbleibenden Leerstellen vereinigen sich zu Poren [33, 34, 68]. Die erhöhte Kationenbeweglichkeit durch den Wasserstoff im Gitter führt dann zu höherer Porosität [63]. Die Poren verlängern den Diffusionsweg im Oxid. Allerdings wird nach Rahmel und Tobolski [73] Wasserdampf an der sauerstoffreichen Seite der Pore (im Oxid weiter außen) gebildet und an der sauerstoffärmeren Seite der Pore (im Oxid weiter innen) reduziert (siehe Abbildung 6). Damit und über die Bildung und Dissoziation von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ tragen die Poren zur gesamten Oxidationsrate bei.

An der Oberfläche des Oxids bilden sich in wasserdampfreicher Atmosphäre vermehrt, aber auch in trockenem Gas, Fe_2O_3 -Plättchen aus [6, 70, 75]. Die Plättchen bestehen aus einzelnen Kristallen mit einer Zwillingsgrenze in der Mitte. Durch die Mitte führt von der Oberfläche des Oxids nach oben zudem ein Tunnel durch das Plättchen (siehe Abbildung 6) [70]. Entlang dieses Tunnels diffundieren die Kationen nach außen und bilden an der Spitze neues Oxid (Oberflächendiffusion). Nguyen et al. [76] zeigen, dass ein ähnlicher Mechanismus beim Wachstum von Cr_2O_3 -Plättchen auf Fe – 20 Gew.-% Cr – 0,5 Gew.-% Si in Ar – 20 % CO_2 – 20 % H_2O bei 818 °C auftritt.

2.2.4 Einfluss des Sauerstoffpartialdrucks

Wasserdampf oder Wasserstoff können verwendet werden, um den p_{O_2} eines Gases zu variieren. Nach Norby [59] hängt gleichzeitig der dominierende Defekt einer Oxidschicht in $\text{H}_2\text{O}/\text{O}_2$ Gasmischungen von den jeweiligen Partialdrücken ab. Dementsprechend kann bei hohem Gehalt an H_2 oder H_2O im Gas H_1^+ statt V_O^{2+} zum dominierenden Defekt werden. Somit kann die Wachstumsrate des Oxids von dem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ und dem p_{O_2} abhängen. Anhand von Cr [77] und Fe-22 Gew.-% Cr [72] wurde dieser Effekt in Gasen mit verschiedenen H_2 , H_2O und O_2 -Anteilen untersucht (siehe Abbildung 7).

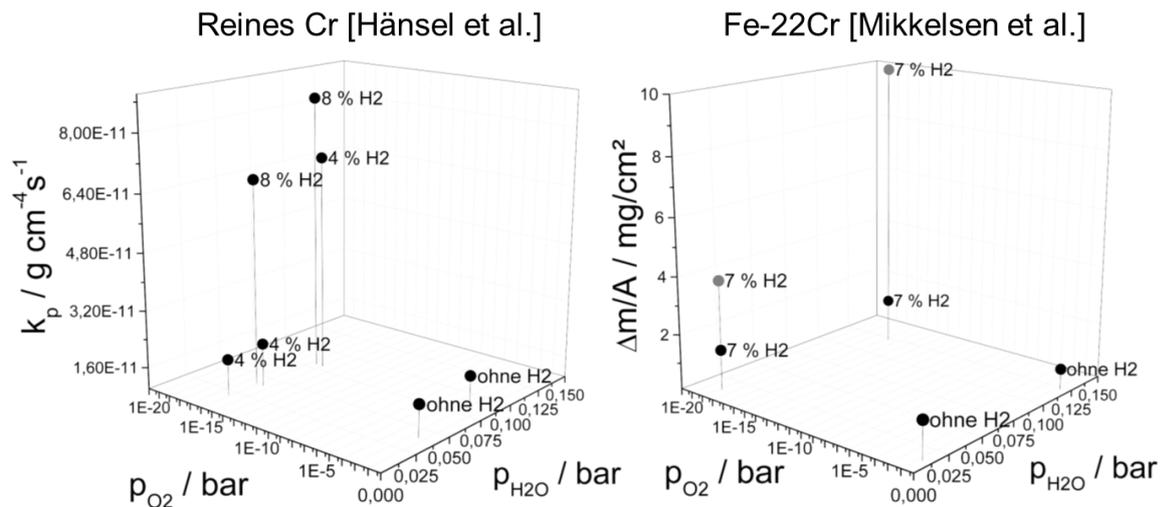


Abbildung 7 Einfluss von dem p_{O_2} und dem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ auf das Wachstum der Oxidschicht. Links: parabolische Wachstumskonstante von Cr_2O_3 auf Cr bei 1000°C in $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ bzw. $\text{Ar-O}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach Hänsel et al. [77]. Rechts: Massenänderung von Fe-22Cr bei 900°C in Luft mit H_2O bzw. $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ nach 70 h (schwarz, Cr_2O_3) und 504 h (grau, Fe-Oxide) nach Mikkelsen et al. [72].

Dabei fällt auf, dass in beiden Studien bei hohem p_{O_2} das Oxidwachstum geringer ist als bei niedrigem p_{O_2} . Allerdings ist das Wachstum bei niedrigem p_{O_2} von p_{H_2} abhängig. Die Wachstumsrate ist mit höherem Anteil H_2 im Gas größer, wobei der Effekt besonders auf reinem Cr (Abbildung 7 links) und im Breakaway auf Fe-22 Gew.-% Cr (Abbildung 7 rechts) auffällt.

An einer kommerziellen Legierung wurde allerdings gezeigt, dass der Effekt von dem p_{O_2} und dem $p_{\text{H}_2\text{O}}$ aus Versuchen mit reinen Elementen bzw. Modelllegierungen nicht direkt übertragen werden kann. Der untersuchte Stahl hatte ebenfalls 22 Gew.-% Cr, aber die Wachstumsrate des Oxids ist bei 900°C in $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ ($p_{\text{O}_2} = 10^{-18}$ bar) drei- bis fünffach kleiner ist als in befeuchteter Luft [78]. Die Oxide unterscheiden sich in der Morphologie und enthalten zusätzlich SiO_2 und MnCr_2O_4 , welche die Reaktionskinetik verlangsamen bzw. beschleunigen können.

2.2.5 Einfluss des Gesamtdrucks

Bei erhöhtem Gesamtdruck des Systems werden alle Reaktionsgleichgewichte nach dem Prinzip von Le Chatelier verschoben: z. B. bei der Oxidation mit Wasser (Gleichung (7)) und zur Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Gleichung (12)). Die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ wird unter Druck verringert (siehe Abbildung 4). Die meisten Studien zum Einfluss des Drucks in wasserdampfhaltigen Atmosphären liegen für reinen, oft überkritischen Wasserdampf vor [9 bis 14, 79]. Diese Studien zeigen meist ein erhöhtes Oxidschichtwachstum unter Druck. Aus einer Studie mit reinem Wasserdampf von Holcomb [10] geht hervor, dass bei erhöhtem Druck ein höherer Mindest-Cr-Gehalt notwendig sein kann, um Breakaway zu verhindern.

2.2.6 Einfluss der umgebenden Materialien

In Festoxid-Brennstoffzellen kann sich durch das O_2 - und H_2O -haltige Gas $CrO_2(OH)_2$ an den Interkonnektoren aus Fe-Cr-Legierungen bilden und an den Kathoden abscheiden. Dadurch wird deren Funktionsweise beeinträchtigt, sodass nach Möglichkeiten gesucht wird, um die Cr-Abscheidung zu verhindern [15, 80]. Zum Schwerpunkt dieser Arbeit, dem Einfluss anderer Materialien auf die Oxidschichtbildung in befeuchteter Luft, wurden keine Studien gefunden.

2.2.7 Temperatureinfluss

Temperaturabhängige Prozesse sind vor allem die Bildung der flüchtigen Verbindungen (siehe Abbildung 4) und die Diffusion in den Feststoffen. Die Änderung der Diffusion hat Auswirkungen auf das schützende Verhalten der Oxidschicht. So haben Zurek et al. [81] eine anormale Temperaturabhängigkeit von Stählen in Ar - 50 % H_2O aufgezeigt. Stähle mit niedrigerem Cr-Gehalt bildeten nur bei höherer Temperatur von 650 °C eine schützende Cr_2O_3 -Schicht aus, während die langsamere Diffusion des Cr bei 550 °C nicht ausreichte und Breakaway auftrat. Bei diesen Versuchen konnte kein $CrO_2(OH)_2$ gebildet werden, da kein Sauerstoff vorlag. In einer Studie von Segerdahl et al. [82] mit O_2 – 10 bzw. 40 % H_2O wurde der Effekt bestätigt. Allerdings hat sich bei 700 °C wieder eine Fe-reiche Oxidschicht gebildet, da Cr durch die Verdampfung verloren ging.

2.3 Oxidschichtbildung in Metal Dusting-Umgebungen

Metal Dusting ist eine Form der Hochtemperaturkorrosion, die bei etwa 450 - 750 °C in C-reichen Gasen (Kohlenstoffaktivität $a_C > 1$) beobachtet wird [83 bis 85]. Abbildung 8 zeigt links beispielhaft eine Metallprobe mit dem Korrosionsprodukt, dem Coke.

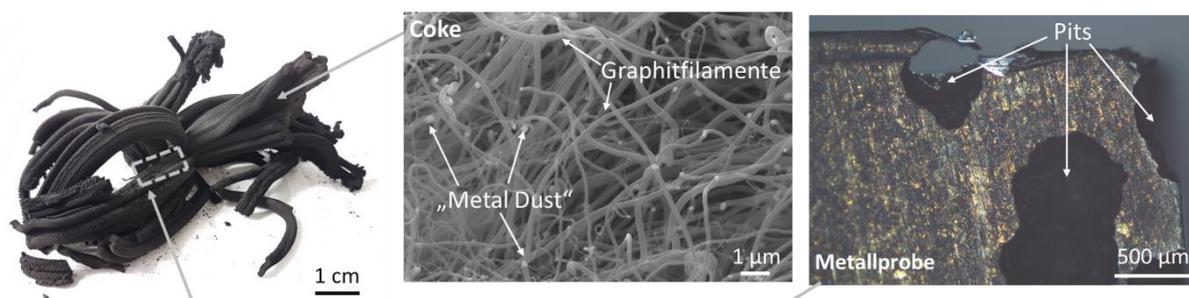


Abbildung 8 Aufnahmen eines Metal Dusting-Angriffs aus Auslagerungen von 601 in 40 Vol.-% CO , 10 % H_2 , 32 % CO_2 , 1 % H_2O und 17 % Ar bei 620 °C und 18 bar. Links: Übersicht der Metallprobe mit dem in 190 h entstandenen Coke. Mitte: Nahaufnahme des Cokes im Rasterelektronenmikroskop. Rechts: makroskopische Aufnahme des pitförmigen Angriffs.

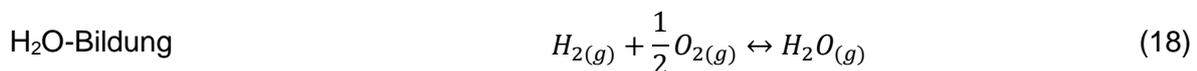
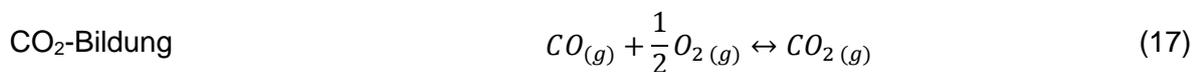
Bei dem Angriff bildet sich Graphit im Metall und die Legierung zerfällt in kleine Metallpartikel, dem „Metal Dust“ (Mitte). Zurück bleibt das angegriffene Metall mit Pits (rechts). Der Mechanismus wird in Kapitel 2.3.2 im Detail beschrieben.

Obwohl bei Metal Dusting-Bedingungen häufig auch Wasserdampf vorliegt, ist der p_{O_2} durch die hohen Anteile an CO und H_2 sehr niedrig. Dabei wird z.B. auf Ni-Basis-Legierungen mit $p_{O_2} < 10^{-19}$ bar kein NiO gebildet (siehe Abbildung 1) und ein Versagen durch Breakaway kann ausgeschlossen werden. Kritisch sind dagegen die Abscheidung und Eindiffusion von Kohlenstoff in das Material. Auf Legierungen mit ausreichendem Gehalt an Cr, Al und/oder Si kann sich jedoch eine Oxidschicht bilden, die diesen korrosiven Angriff verhindern kann. Alternativ kann die C-Abscheidung durch Einsatz von inhibierenden Elementen (Cu, Sn und Ge [86 bis 89]) verhindert werden. Die meisten kommerziellen Legierungen im Metal Dusting-Bereich sind auf Fe- oder Ni-Basis und beruhen auf dem Schutz durch Oxidschichtbildung, in neueren Legierungen werden beide Effekte genutzt [90, 91].

Das Wachstum der Pits kann durch Änderungen des Prozessgases, z. B. dauerhaft mit geringen Mengen H_2S (poisoning), höheren Anteilen CO_2 oder H_2O , oder intervallförmig mit C-freiem, oxidierendem Gas mit niedrigerem p_{O_2} verringert oder unterbunden werden [92 bis 94]. Im Sinne einer wirtschaftlichen Prozessführung ist es von hohem Interesse, die Pitbildung von der Materialseite aus zu verhindern.

2.3.1 Gasreaktionen

In für Metal Dusting typischen Gasmischungen aus CO, CO_2 , H_2 , H_2O und C_xH_y wird der p_{O_2} durch das CO/CO_2 - und H_2/H_2O -Verhältnis bestimmt [2, 95]:

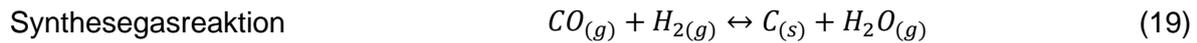


Metal Dusting-Studien belegen die Bildung von reinen Cr- und Al-Oxiden und Fe-, Ni- und Mn-reichen Spinellen [85, 96 bis 98]. Zusätzlich zur Reaktion mit den geringen Mengen O_2 und H_2O wie in Abbildung 5, können Metall und Oxid direkt mit den C-haltigen Gaskomponenten CO, CO_2 und C_xH_y , meist CH_4 reagieren. Dabei ist nicht die Gaszusammensetzung, sondern sind die adsorbierten Spezies an der Oberfläche entscheidend [99]. Die Messung der Adsorption bei höheren Temperaturen ist nicht trivial, daher gibt es hierzu kaum Daten. Anghel et al. [100] konnten zeigen, dass sich bei 400 - 600 °C folgende Reihenfolge ergibt:



Mit hohen Gehalten an Wasserdampf kann somit die Adsorption von CO an der Oberfläche unterbunden werden, was gegen den Metal Dusting-Angriff genutzt wird [17, 94]. Wenn jedoch CO an der Oberfläche adsorbiert, so wird auf reinem Fe, Ni und Co dessen Zersetzung katalysiert [2].

Dabei werden hauptsächlich die folgenden Reaktionen zur C-Abscheidung betrachtet:



Zhang, Yin und Young [101, 102] haben beobachtet, dass hauptsächlich die Synthesegasreaktion für die C-Abscheidung auf reinem Ni, reinem Fe und Stahl (2,25 Gew.-% Cr, 1 % Mo) verantwortlich ist. Die Boudouardreaktion trägt auch zur C-Abscheidung bei, während über die Methanbildung Kohlenstoff zurück in die Gasphase geht (Gegenrichtung Gleichung (21)). Die Bildung von Methan wurde unabhängig von der C-Abscheidung auch in anderen Studien beobachtet [103 bis 105]. Die C-Abscheidung wird über die Gaszusammensetzung bestimmt, deren Einfluss soll in dieser Arbeit untersucht werden.

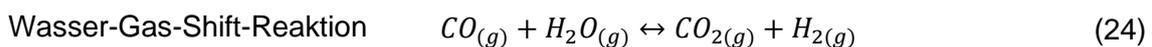
Die C-Abscheidung und das damit zusammenhängende Risiko für einen Metal Dusting-Angriff wird üblicherweise über die Kohlenstoffaktivität der ausschlaggebenden Reaktionen (Reaktionen (19) und (20)) abgeschätzt [106].

$$a_{CSyn} = K_{Syn} \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{Syn}^{1\text{ bar}}}{RT}\right) \frac{p_{H_2} p_{CO}}{p_{H_2O}} \quad (22)$$

$$a_{CBoud} = K_{Boud} \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} = \exp\left(\frac{-\Delta G_{Boud}^{1\text{ bar}}}{RT}\right) \frac{p_{CO}^2}{p_{CO_2}} \quad (23)$$

a_{CSyn} und a_{CBoud} sind die Kohlenstoffaktivitäten der Synthesegas- und Boudouardreaktion, K_{Syn} und K_{Boud} entsprechend die Gleichgewichtskonstanten. p_i die Partialdrücke der jeweiligen Gase. Dabei ergeben sich für eine Gasmischung meist unterschiedliche Werte für a_{CSyn} und a_{CBoud} .

Hermse et al. [107] haben gezeigt, dass keine Korrelation zwischen dem Metal Dusting-Angriff und diesen Kohlenstoffaktivitäten besteht. Kempen et al. [105] berichten zudem, dass die Wasser-Gas-Shift Reaktion durch Kontakt des Gases mit der Rohrwand (Kanthal APM, bei 600 °C und 2 bar) fast das Gleichgewicht erreicht. Die Autoren schlagen daher vor, zusätzlich die Wasser-Gas-Shift Reaktion zu berücksichtigen.



Für ein Gas im Gleichgewicht zur Wasser-Gas-Shift-Reaktion kann die Kohlenstoffaktivität nach Gleichungen (22) und (23) berechnet werden, diese werden $a_{CSynWGS}$ und $a_{CBoudWGS}$ genannt. Es gilt immer $a_{CSynWGS} = a_{CBoudWGS}$. Dabei wird ein stärkerer Metal Dusting-Angriff bei höheren Kohlenstoffaktivitäten im Gleichgewicht mit der Wasser-Gas-Shift-Reaktion beobachtet [107]. Eine Studie von Yin et al. [101] zeigt ebenfalls, dass die Aggressivität des Gases nicht ausreichend mit a_{CSyn} beschrieben werden kann. In dieser Arbeit soll daher die Beschreibung der Aggressivität der Metal Dusting-Bedingungen verbessert werden.

2.3.2 Versagen der Oxidschicht und Pitwachstum

Bei Metal Dusting-Bedingungen bilden die Oxidschichten eine Barriere gegen die C-Abscheidung und -Eindiffusion. Trotz Oxidschicht kann ein Metal Dusting-Angriff stattfinden. In diesen Fällen liegt keine schützende Wirkung mehr vor, die Oxidschicht ist versagt. Eine Fragestellung dieser Arbeit ist, in wie weit das Versagen der Oxidschicht von den Umgebungsbedingungen beeinflusst wird. Am Beispiel einer Ni-Cr-Legierung sind in Abbildung 9 vier Hypothesen zum Versagen der Oxidschicht (Schritte 1a - 1d) sowie dem darauf folgenden Pit-förmigen Angriff (Schritte 2 - 4) dargestellt. Die Oxidschicht versagt, wenn C in Kontakt mit der darunterliegenden, Cr-verarmten Zone gelangt.

- 1a Eine Möglichkeit ist, dass die Schicht mechanisch versagt und Risse bildet, wodurch das Gas zum Metall gelangt [84].
- 1b Andere Studien zeigen, dass Schichten mit Fe-, Ni- und Mn-haltigen Spinelloxiden schneller versagen als reines Cr_2O_3 [108, 109]. Der genaue Mechanismus hinter der C-Diffusion in den Spinell-reichen Oxiden ist noch unklar. Für CO_2 konnte gezeigt werden, dass dieses auf Fe-Ni-Spinellen dissoziiert und dabei C und O ins Material eingebracht werden kann [110 bis 112]. Dabei ist die C-Abscheidung auf reinem NiCr_2O_4 deutlich höher als auf FeCr_2O_4 [113]. Mn-Cr-Spinelle zeigen abhängig von ihrer Zusammensetzung einen größeren oder kleineren C-Eintrag im Vergleich zu Cr_2O_3 [114, 115].
- 1c Der Versagensmechanismus nach Zeng und Natesan [92, 116] basiert auf Ni-Verunreinigungen, die sich im Oxid befinden. Diese stellen Pfade für die Eindiffusion des C dar, denn unter Metal Dusting-Bedingungen entstehen weder Ni-Oxide noch Ni-Carbide.
- 1d Anreicherungen von C an den Korngrenzen können ebenfalls dessen Eindiffusion erleichtern. Möglich wäre, dass dieser direkt in die wachsende Oxidschicht eingebaut wird. Bei Reaktion von CO mit Cr bei etwa 830 °C kann sich gleichzeitig Cr_2O_3 und Cr_{23}C_6 bilden [117]. Mithilfe von Atomsondenmessungen [118], Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) [119] und Raman-Spektroskopie [98] konnte C an Korngrenzen im Oxid und Graphit in Cr_2O_3 -Körnern nachgewiesen werden. Die genaue Defektstruktur der Oxidschichten ist nicht ausreichend untersucht. Auffällig ist, dass in Al_2O_3 kein Graphit gefunden wurde [119].

Hypothesen zum Versagen der Oxidschicht

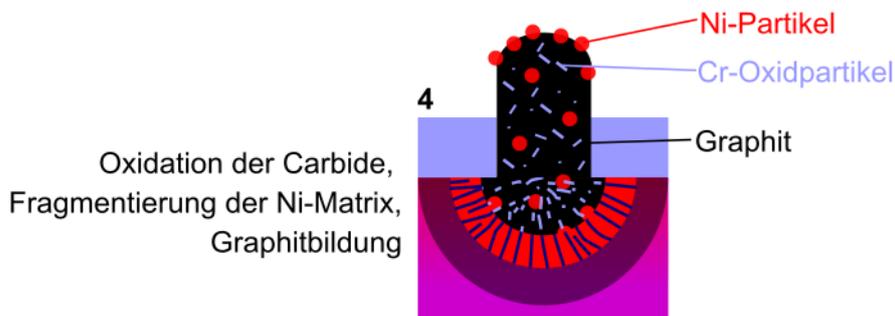
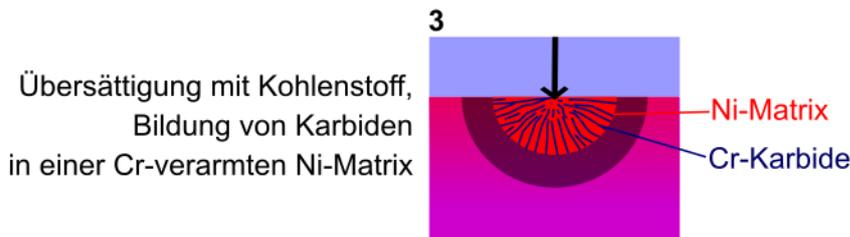
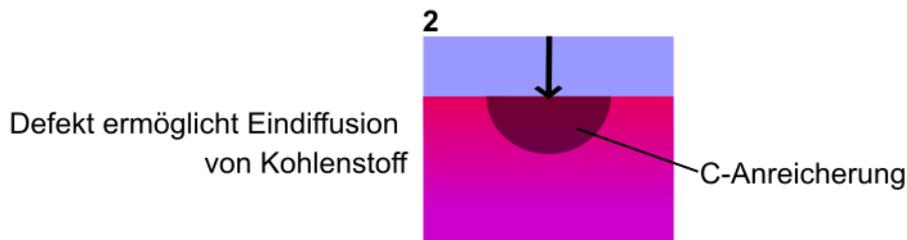
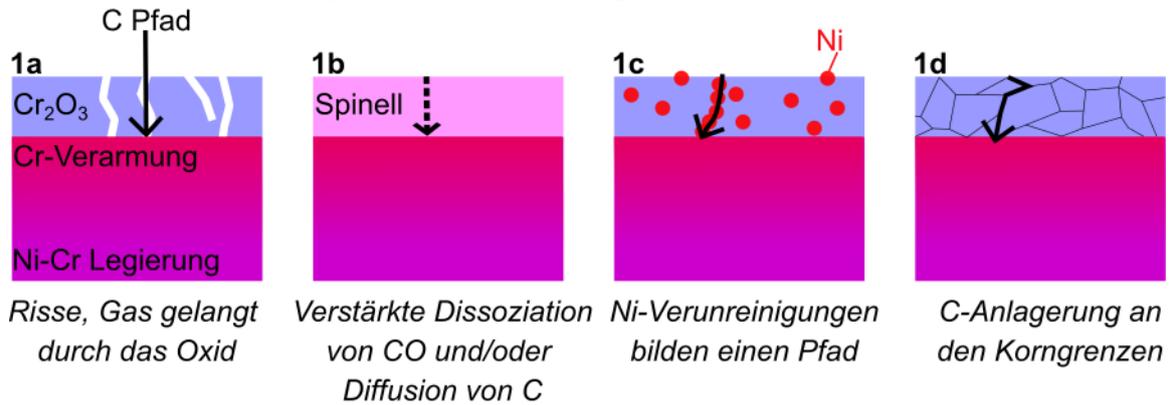


Abbildung 9 Schematischer Metal Dusting-Angriff am Beispiel einer Ni-Cr-Legierung (Cr blau, Ni rot, Legierung violett, C schwarz, Oxide hell): Aktuell werden vier Hypothesen (1a bis 1d) zum Versagen der Oxidschicht diskutiert, die einzeln oder parallel ablaufen könnten. Die Schritte 2 bis 4 beschreiben die Pitbildung nach dem Versagen der Oxidschicht mit zunehmender Zeit. Weitere Erläuterungen im Text. Graphik nach [84, 98, 116, 118, 120, 121].

In der Pitbildung ist die Diffusionsrate der Oxidbildner zum Oxid im Vergleich mit der des C zum Metall entscheidend für die Stabilität der Oxidschicht. Überwiegt die C-Diffusion, z. B. durch Verarmung des Oxidbildners, beginnt an dieser Stelle der Metal Dusting-Angriff. Dabei löst sich C im Metall und bildet mit Legierungselementen, die zur Carbidbildung neigen, Carbide (Schritte 2 und 3 in Abbildung 9). Dazu gehört Cr, sodass davon weniger zur Oxidschichtbildung zur Verfügung steht. Zwischen den lamellenförmigen Carbiden verbleibt die

Ni-reiche Matrix. Wenn die Carbide in Kontakt mit dem Gas kommen, oxidieren sie, sodass wieder C frei wird [121]. Durch die lamellenförmige Struktur kann sich keine durchgehende, schützende Oxidschicht mehr bilden. C übersättigt in der Ni-Matrix und kristallisiert an Korngrenzen und Defekten in Form von Graphit (Schritt 4 in Abbildung 9). Die Bildung von Graphit mit hoher Kristallinität kann ohne Katalysator nur bei Temperaturen über 1000 °C [96] stattfinden. Allerdings haben die Basalebene von Graphit eine starke epitaktische Übereinstimmung mit der (111) Ebene von reinem Ni (Abweichung von etwa 2%). Dadurch dient Ni als Vorlage für die Bildung von Graphit [122, 123]. Der amorphe C diffundiert durch das Gitter und bildet vorwiegend an Defekten oder Korngrenzen im Metall Graphit [96, 122]. Dabei wird die Integrität des Gefüges zerstört und das Metall nach und nach zersetzt. Eine Mischung aus Graphit, amorphem C, Oxidpartikeln, und Metallpartikeln entsteht [121]. Dieses Korrosionsprodukt wird Coke genannt. Der Graphit wächst dabei in Form von vielen dünnen Filamenten, mit jeweils einem Katalysator-Metallpartikel an der Spitze oder im Filament (siehe Abbildung 8 Mitte), sodass dort die C-Diffusion durch den Katalysatorpartikel limitierend ist [124]. Die Angriffsfront wächst lokal in Form von meist kreisförmigen Pits in das Material, die die effektive Wandstärke der Bauteile verringern, bis es zum Versagen kommt.

Stähle sind ebenfalls anfällig für Metal Dusting, allerdings mit einem kleinen Unterschied im Mechanismus der Graphitbildung. Dabei bildet sich Fe_3C (Zementit), dieses ist orthorhombisch und der Gitterparameter b ist mit 6,743 Å ähnlich groß wie die c -Achse von Graphit mit 6,724 Å [96]. Analog zum Ni dient auch Fe_3C als Katalysator in der Graphitkristallisation.

2.3.3 Umgebungseinflüsse

Abbildung 10 zeigt die Einflussfaktoren auf die Beständigkeit einer Legierung bzw. der darauf gebildeten Oxidschicht bei Metal Dusting-Bedingungen.

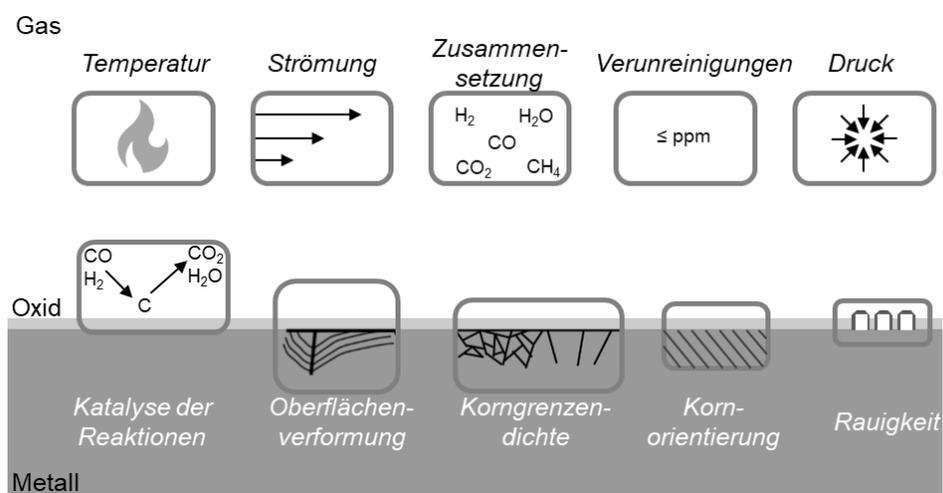


Abbildung 10 Übersicht der Einflussfaktoren auf den Metal Dusting-Angriff einer Legierung mit Oxidschicht auf der Gas- und Materialseite.

Auf der Materialseite ist die Verfügbarkeit der Oxidbildner entscheidend. Ein Grund für die Pitbildung auf Cr- und Al-reichen Legierungen ist, dass die Diffusionsgeschwindigkeiten um 600 °C, der Temperatur des maximalen Metal Disting-Angriffs [2], noch relativ gering ist. Die Diffusion findet vorwiegend entlang von Korngrenzen und Versetzungen statt, sodass sich ein feinkörniges Gefüge, starke Oberflächenverformungen oder ein ferritisches Gefüge positiv auswirken können [94, 125 bis 127]. Ni reduziert im Vergleich zu Fe die Katalyse der C-Abscheidung, sodass die Wahl von Ni-Basis-Legierungen von Vorteil ist [122, 128, 129]. Auch die Orientierung der Körner und die Oberflächenrauigkeit spielen eine Rolle [98, 130]. Die Einflussfaktoren auf der Gasseite werden im Folgenden erläutert.

- **Temperatur:** Die C-Abscheidung über die Synthesegas- und die Boudouardreaktion nimmt mit steigender Temperatur ab, die Methanspaltung verhält sich umgekehrt. Daher ist die Temperaturabhängigkeit direkt mit der Gaszusammensetzung verknüpft [2]. Der größte Angriff wird im Bereich von 450 - 750 °C festgestellt [94, 131]. Bei niedrigeren Temperaturen ist die C-Abscheidung durch die Synthesegas- und Boudouardreaktion (Gleichungen (19) und (20)) kinetisch limitiert. Bei hohen Temperaturen kann vor allem in CH₄-reichem Gas C abgeschieden werden. Zusätzlich können oxidbildende Elemente bei höherer Temperatur schneller an die Oberfläche diffundieren.
- **Strömung:** Höhere Strömungsgeschwindigkeiten können Coke abtragen, so den Gasaustausch am Metall erhöhen und den Angriff beschleunigen. In niedrigeren Strömungsgeschwindigkeiten kann sich dagegen Coke ansammeln, lokal die Temperatur ändern und darüber den Metal Disting-Angriff beeinflussen [94].
- **Gaszusammensetzung:** Die Gaskomponenten sind entscheidend für die ablaufenden Reaktionen (siehe Kapitel 2.3.1):
 - CO dient als C-Quelle. Für aggressive Atmosphäre werden im Labor hohe CO-Gehalte verwendet [101].
 - H₂ ist an der Synthesegasreaktion beteiligt und beschleunigt die Boudouardreaktion, indem es bei der Zersetzung von CO mit dem adsorbierten O reagiert und desorbiert [132 bis 134]. Daher enthalten die aggressivsten Gase vorwiegend CO und H₂ [101].
 - Die Bildung von CH₄ kann bei Temperaturen um 600 °C zum Abtransport von C führen [103, 104]. Bei höheren Temperaturen ist die Zersetzung von Methan kinetisch begünstigt, C wird abgeschieden.
 - H₂O und CO₂ wirken oxidierend, senken die C-Abscheidung nach der Synthesegas- und Boudouardreaktion und werden daher zur Verringerung der Aggressivität zugegeben [94, 135, 136].

Obwohl die Rolle der einzelnen Komponenten in den wichtigsten Reaktionen bekannt ist, kann die Aggressivität einer Gasmischung noch nicht ausreichend beschrieben werden. Daher wird in dieser Arbeit der Einfluss der Gaszusammensetzung auf die Aggressivität untersucht.

- **Verunreinigungen:** Eine Studie von Di Gabriele et al. [137] zeigt, dass Proben aus kommerziellen Legierungen in einer CO/H₂ Mischung bei 650 °C deutlich stärker angegriffen werden, wenn sie in einer gemischten, porösen Keramik befestigt werden anstatt einer Aufhängung aus Quarz. Die poröse Keramik bestand aus SiO₂ und Al₂O₃ mit geringeren Mengen Fe₂O₃, K₂O, TiO₂, CaO, MgO und Na₂O. Diese können mit dem Gas reagieren und dadurch die Versuchsbedingungen verändern.
- **Druck:** Mehrere Studien haben gezeigt, dass der Metal Dusting-Angriff bei höheren Systemdrücken nach kürzeren Zeiten einsetzt [21, 87, 138]. (schematisch in Abbildung 11 dargestellt). Das gilt auch dann, wenn a_{CSyn} der beiden Gase gleich ist. Dabei wurde beobachtet, dass sich bei höherem Druck vermehrt Spinelle bilden [87, 139].

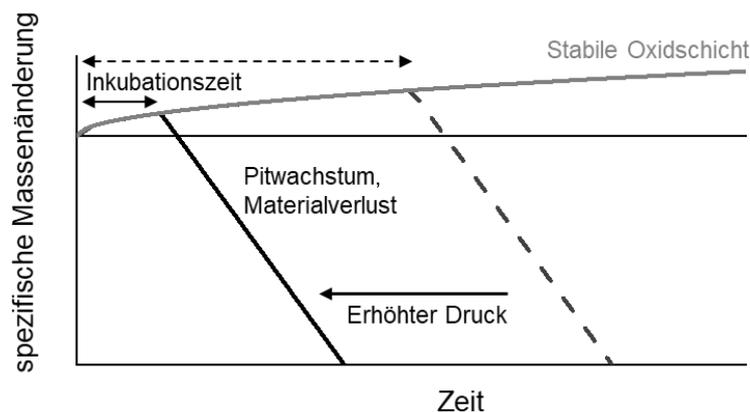


Abbildung 11 Schematische spezifische Massenänderung eines Metal Dusting-Angriffs eines Oxidbildners. Es bildet sich eine Oxidschicht mit parabolischem Wachstum aus, die nach der Inkubationszeit versagt. Durch Pitting nimmt die Masse des verbleibenden Materials (Metall + stabiles Oxid) stark ab. Dabei ist die Inkubationszeit bei erhöhtem Systemdruck kürzer. Nach [140].

3 Zielsetzung

Thema dieser Arbeit ist der Einfluss von Umgebungsfaktoren auf die Hochtemperaturoxidation und -korrosion. Dabei liegt der Fokus auf den Eigenschaften in situ gebildeter Oxidschichten. Untersucht werden zwei Bedingungen, die in der industriellen Praxis vorkommen:

1. Oxidation von Stählen in befeuchteter Luft – hoher p_{O_2}
2. Metal Dusting-Angriff an hochlegierten Werkstoffen – niedriger p_{O_2}

Der für die Oxidschichtbildung wichtigste Unterschied bei den Prozessbedingungen liegt im p_{O_2} , da dieser die schützende Wirkung der Oxidschichten bestimmt. Bei beiden Bedingungen werden anwendungsorientierte, kommerzielle Legierungen untereinander verglichen. Dadurch kann beurteilt werden, welche Eigenschaften eine Legierung erfüllen muss, um bei den einzelnen Bedingungen eine schützende Oxidschicht zu bilden. Dabei sollen jeweils drei Faktoren untersucht werden:

a. Der **Gesamtdruck** des Systems

Während in industriellen Prozessen oft erhöhte Drücke vorliegen, werden diese nur selten in Laborversuchen nachgestellt. In dieser Arbeit soll untersucht werden, inwieweit Wachstum, Aufbau und Versagen der Oxidschicht vom Druck beeinflusst wird. Darauf basierend kann beurteilt werden, wann die aufwendigeren Laborversuche bei erhöhtem Druck notwendig sind, um die industriellen Bedingungen nachzustellen.

b. Der **Einfluss des Rohrmaterials** beim Laborversuch bzw. dadurch die Anreicherung von **flüchtigen MO_xH_y** im Gas

In der heißen Zone industrieller Anlagen können mehrere Materialien nebeneinander vorliegen. Das gilt ebenso für die meisten Laborversuche, in denen sich Rohr- und Tiegelmateriale oft vom Probenmaterial unterscheiden. Sowohl für das Verständnis der Oxidation und Korrosion in industriellen Anlagen wie auch für den Vergleich von Laborversuchen in verschiedenen Aufbauten ist es daher wichtig, den Einfluss der Materialien untereinander durch die Gasphase zu kennen.

c. Die **Mechanismen bei besonders kritischen Bedingungen**, umgesetzt für 1. durch Änderungen der Temperatur und für 2. durch Variation der Gaszusammensetzung

Um die Lebensdauer von Anlagenbauteilen abschätzen zu können, ist ein möglichst genaues Verständnis für das Korrosionsversagen gefragt. Daher sollen in dieser Arbeit die Mechanismen für das Versagen in besonders kritischen Bedingungen erweitert werden.

Zusätzlich wird untersucht, inwieweit Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts als Grundlage für die Beschreibung der Oxidation und des Korrosionsversagens verwendet werden können.

4 Experimentelles Vorgehen

4.1 Legierungszusammensetzung und Probenpräparation

Für beide Bedingungen, befeuchtete Luft und Metal Dusting, wurden kommerzielle Legierungen untersucht, die in den Anwendungsfällen verwendet werden oder für diese entwickelt wurden.

4.1.1 Zur Auslagerung in befeuchteter Luft

Im Fall der befeuchteten Luft sind das Stähle, die als Hauptelement gegen den Materialverlust durch Oxidation Cr enthalten. Untersucht werden T22 (10CrMo9-10, 1.7380), P91 (X10CrMoVNb9-1, 1.4903) und DMV 304 HCu (X10CrNiCuNb18-9-3, 1.4907). Die Zusammensetzungen der Legierungen wurden mittels Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA) bestimmt und sind in Tabelle 1 in At.-% und in Tabelle 2 in Gew.-% gegeben.

Tabelle 1 Zusammensetzung der Stähle zur Untersuchung in befeuchteter Luft, statistisch an über 100 Messpunkten bestimmt durch ESMA, in At.-%. Die Messungen haben eine Unsicherheit von 0,1 At.-%, Gehalte <0,1 At.-% können nicht bestimmt werden. C-Gehalte werden in dieser Messmethode überschätzt.

At.-%	Ni	Cr	Si	Mo	Mn	Cu	N	V	C
T22	0,1	2,1	0,4	0,5	0,5	0,2	0,2	-	2,2
P91	0,1	9,7	0,5	0,5	0,5	0,1	0,3	0,2	2,2
DMV 304 HCu	8,2	19,4	0,4	0,1	0,7	2,4	0,4	-	1,9

Tabelle 2 Zusammensetzung der Stähle zur Untersuchung in befeuchteter Luft, statistisch an über 100 Messpunkten bestimmt durch ESMA, in Gew.-%. C-Gehalte werden überschätzt, zusätzliche Elemente nach Herstellerangaben in der rechten Spalte. Nb liegt in DMV 304 HCu in Ausscheidungen vor und wurde daher bei der gitterförmigen Messung nicht im realen Anteil aufgenommen.

Gew.-%	Ni	Cr	Si	Mo	Mn	Cu	V	N	C	Weitere Elemente und Spuren nach Datenblättern
T22	0,1	2,0	0,2	0,9	0,5	0,2	-	0,0	0,5	P; S; Al
P91	0,2	9,3	0,3	0,9	0,5	0,1	0,2	0,1	0,5	0,06-0,1 Nb; P; S; Al
DMV 304 HCu	8,9	18,8	0,2	0,2	0,7	2,8	-	0,1	0,4	0,3-0,6 Nb; P; S; Al; B

Die maximale Einsatztemperatur von T22 wird mit 590 °C, von P91 mit 650 °C und von DMV 304 mit 815 °C (640 °C in überkritischem Wasserdampf) angegeben [141 bis 143]. Die Versuche bei 650 °C haben daher für T22 keinen Anwendungsbezug, sind aber für das grundlegende Verständnis des Versagens von hoher Bedeutung. Abbildung 12 zeigt die Gefüge der Legierungen im Anlieferungszustand.

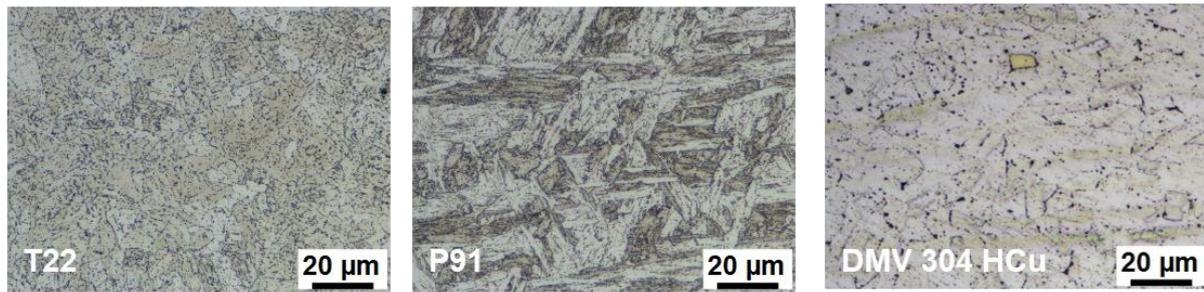


Abbildung 12 Gefüge der Stähle zur Untersuchung in befeuchteter Luft im Ausgangszustand, geätzt mit V2A Beize (50 °C).

Das Gefüge von T22 ist ferritisch/bainitisch, P91 wird martensitisch gehärtet. DMV 304 HCu ist austenitisch und wird über feine Cu-Ausscheidungen gehärtet (nicht sichtbar).

4.1.2 Zu Metal Dusting-Auslagerungen

Trotz der höheren Kosten werden bei Metal Dusting-Bedingungen zunehmend hochlegierte Ni-Basis-Werkstoffe eingesetzt [17]. Das liegt u.a. daran, dass die C-Abscheidung aus einem typischen Metal Dusting-Gas auf Ni deutlich geringer als auf Fe ist [122]. In dieser Arbeit wurden die hochlegierten Ni-Basis-Legierungen 601 (2.4851), 602 CA (2.4633), 690 (2.4642), 699 XA (2.4842) und HR-235 (Haynes® HR-235®) sowie der ferritische Stahl APMT (Kanthal APMT) untersucht. Ausgewählte Versuche wurden mit hochreinem Ni durchgeführt. Die Proben wurden aus gewalzten Blechen im Anlieferungszustand gefertigt. Die Zusammensetzung der Bleche, bestimmt durch optische Emissionsspektrometrie (OES) ist in Tabelle 3 in At.-% und in Tabelle 4 in Gew.-% aufgelistet. Alle Legierungen sind für den Einsatz bei der Testtemperatur von 620 °C geeignet.

Tabelle 3 Zusammensetzungen der Legierungen zur Metal Dusting-Untersuchung, bestimmt mit OES in At.-%. Nach [144].

At.-%	Ni	Fe	Cr	Al	Si	Mo	C	Mn	Cu		Weitere (<0,09 At.-%)	
601	54,9	14,7	25,6	2,5	0,7	0,1	0,3	0,6	0,5	Ti	Mg, V, W, Co, Zr, Cu, Nb	
602 CA	56,4	9,5	28,1	4,3	0,2	0,1	1	0,1	0,2	Ti	Mg, V, W, Co, Zr, Cu, Nb	
690	56,0	9,4	32,3	0,8	0,6	0,1	0,1	0,2	0,4	Ti	Mg, V, W, Co, Zr, Cu, Nb	
699 XA	62,8	0,6	32,0	3,9	0,2	0,1	0,2		0,1	Nb	Mg, V, W, Co, Zr, Ta, Pb, Cu, Ti	
HR-235	53,3	1,5	35,6	0,6	0,7	3,6	0,2	0,5	3,8	0,1	Nb	Mg, V, W, Co, Zr, Ta, Ti
APMT	0,2	65,7	22,0	9,3	0,6	1,6	0,1	0,2		0,2	N	V, W, Co, Ta, Sb, Se, Ti, Cu, Nb, P
Ni	99,96									0,01	Co	

Tabelle 4 Zusammensetzungen der Legierungen zur Metal Disting-Untersuchung, bestimmt mit OES in Gew.-%, Abweichungen von den Herstellerangaben sind fett gedruckt. Nach [144].

Gew.-%	Ni	Fe	Cr	Al	Si	Mo	C	Mn	Cu	Weitere (0,005-0,09 Gew.-%)	
601	58,2	14,8	24,0	1,2	0,3	0,1	0,1	0,6	0,5 Ti	Mg, V, W, Co, Zr, Cu, Nb	
602 CA	60,5	9,7	26,7	2,1	0,1	0,2	0,2	0,1	0,2 Ti	Mg, V, W, Co, Zr, Cu, Nb	
690	58,9	9,5	30,1	0,4	0,3	0,1		0,2	0,3 Ti	Mg, V, W, Co, Zr, C, Cu, Nb	
699 XA	66,7	0,6	30,1	1,9	0,1	0,2			0,2 Nb	Mg, V, W, Co, Zr, Ta, Pb, C, Cu, Ti	
HR-235	54,5	1,5	32,3	0,3	0,3	6,0		0,4	4,2	0,2 Nb	Mg, V, W, Co, Zr, Ta, C, Ti
APMT	0,2	69,6	21,7	4,8	0,3	2,9		0,2		V, W, Co, Ta, Sb, Se, C, Ti, Cu, Nb, P, N	
Ni	99,96									0,01 Co	

601 wird aktuell häufig bei Bauteilen eingesetzt, an denen Metal Disting auftreten kann. 602 CA, 699 XA und HR-235 wurden speziell für eine hohe Beständigkeit bei diesen Anwendungen entwickelt. Dabei wurden bei 602 CA und 699 XA jeweils die Cr- und Al-Anteile erhöht und die Fe-Gehalte im Vergleich mit 601 verringert. Beides reduziert den Metal Disting-Angriff [119, 145]. Für HR-235 wurde zusätzlich zum hohen Cr-Gehalt der Schutzmechanismus über Cu als Inhibitor gewählt [90]. 690 weist mit 30,1 % einen hohen Cr-Gehalt, jedoch nur wenig Al, auf. Als einziger Stahl wurde APMT untersucht, da dieser mit einem ferritischen Gefüge und hohem Al-Gehalt eine hohe Verfügbarkeit der Oxidbildner ermöglicht.

Die Gefüge der Legierungen im Ausgangszustand für die Metal Disting-Versuche sind in Abbildung 13 dargestellt.

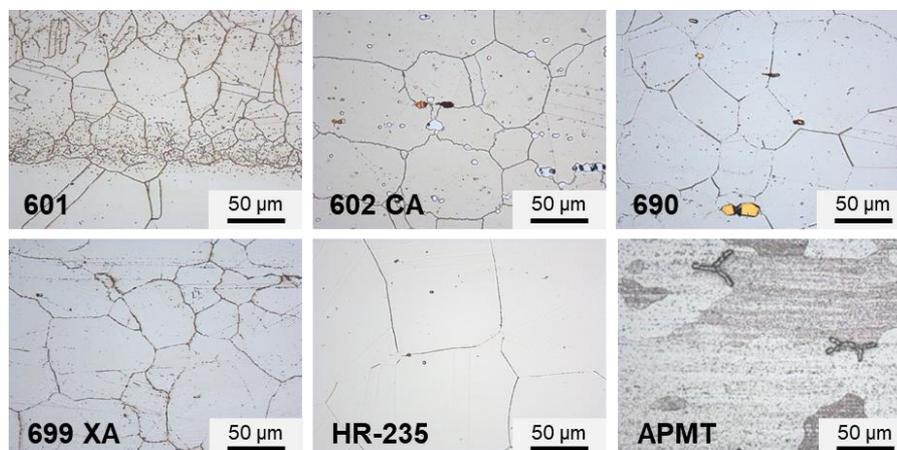


Abbildung 13 Gefüge der Legierungen zur Metal Disting-Untersuchung im Ausgangszustand, Ni-Basislegierungen elektrolytisch geätzt mit 10% Oxalsäure, APMT geätzt mit V2A-Beize (50 °C).

Das Blech aus 601 weist zeitig Seigerungen auf, 699 XA ebenfalls, aber schwächer. Die Seigerungen verlaufen in den Proben parallel zur Oberfläche. 602 CA zeigt Cr-Carbidausscheidungen (hell) und Ti-Nitride (gelb), letztere liegen auch in 690 vor. Diese vier Legierungen werden vorwiegend über Ausscheidungen gehärtet [146 bis 149]. Die Körner in HR-235 sind deutlich größer, dieser wird als Mischkristall gehärtet und kann Mo-Karbide bilden [90]. APMT zeigt vereinzelt Mo-reiche Einschlüsse an den Korngrenzen (dunkel). Diese ferritische Legierung erlangt ihre Hochtemperaturfestigkeit durch feine Ausscheidungen (im Bereich von 20 bis 200 nm) aus Oxiden, Carbiden und Nitriden [150].

Von P91 und DMV 304 HCu wurden Rohre, von den anderen Legierungen Bleche verwendet, aus denen die Proben mittels Drahterodieren herausgetrennt wurden. Die Couponproben mit 3-5 mm Dicke, 15-20 mm Länge und 10 mm Breite wurden zudem mit einer Bohrung versehen. Um die Messing-Verunreinigungen der Proben vom Drahterodieren zu entfernen und eine definierte Oberflächenbearbeitung zu gewährleisten, wurden alle sechs Flächen der Proben mit P220, P320, P500 und P1200 grit geschliffen. Dabei wurden alle Seiten der Proben für die Auslagerung an befeuchteter Luft manuell geschliffen. An den Proben für die Metal Disting-Auslagerungen wurden die Hauptflächen bis P800 grit maschinell geschliffen, der letzte Schritt und die Seitenflächen manuell. Alle Proben werden im Ultraschallbad mit Ethanol gereinigt, mit Isopropanol gespült und mit Luft getrocknet. Die Dimensionen der Proben werden an jeweils 3 Stellen mit dem Messschieber bestimmt, daraus wird die ursprüngliche Probenoberfläche A_0 berechnet. Das Anfangsgewicht und alle späteren Probengewichte werden mit einer Präzisionswaage (Mettler Toledo, 0,01 mg Genauigkeit) erfasst.

4.2 Auslagerungsversuche

4.2.1 Versuchsaufbau

Die Proben werden in geschlitzten Tiegeln aus Al_2O_3 aufgehängt und in horizontalen Rohröfen positioniert. Die Versuche werden alle in fließendem Gas durchgeführt, sodass ein beständiger Austausch stattfindet. Um die Feuchtigkeitsmenge zu dosieren, wird bei den Auslagerungen in befeuchteter Luft bei Umgebungsdruck, also 1 bar, synthetische Luft durch eine Rohrmembran geleitet. Außerhalb der Membran fließt auf 46 °C temperiertes Wasser, sodass eine Sättigung der synthetischen Luft mit 10 Vol.-% Wasserdampf erreicht wird. Um Auslagerungen bei erhöhtem Druck durchzuführen, sind ein Druckregler sowie Gas- und Wasserdosierungen bei Überdruck nötig. Der Aufbau der Versuchsanlage für erhöhten Gasdruck ist in Abbildung 14 gezeigt.

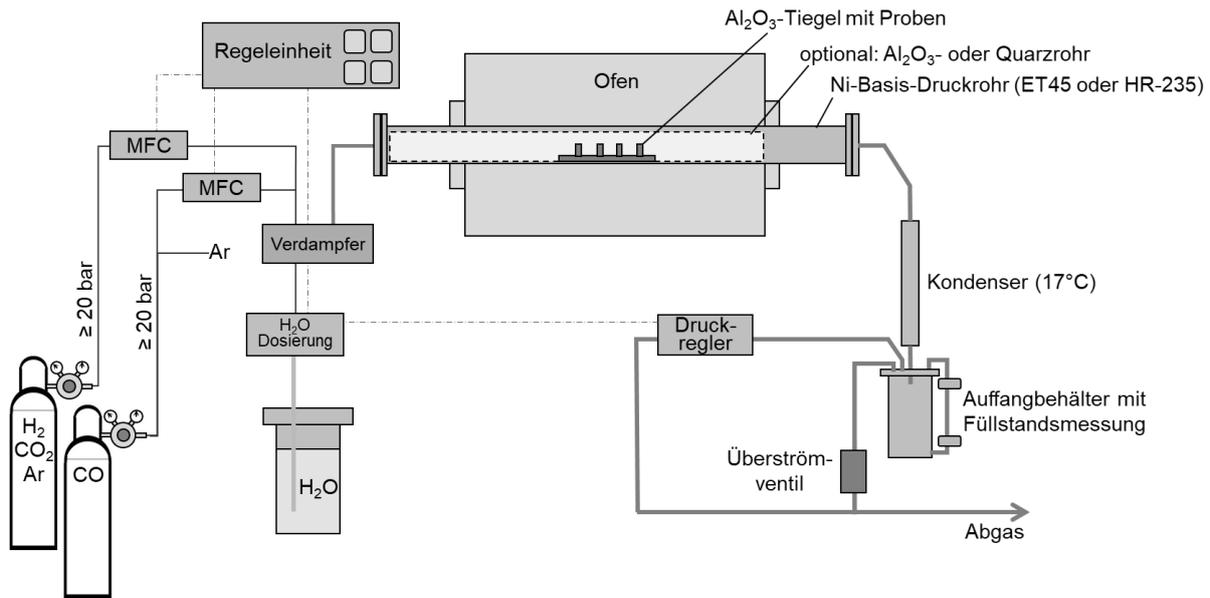


Abbildung 14 Aufbau der Apparatur für Auslagerungen bei hohem Druck. Gase für Metal Dusting-Bedingungen, für die befeuchtete Luft werden diese mit synthetischer Luft ersetzt. Schema in Anlehnung an [20].

Über eine zentrale Einheit werden die Komponenten geregelt und entsprechende Messdaten ausgelesen (Bronkhorst Power Supply/Readout & Control System E-8000). Die Gase werden in den Gasflaschen bei einem höheren Druck als beim Versuch zur Verfügung gestellt. Zur Dosierung der Gasströme werden Massedurchflussregler (MFC, Bronkhorst EL-FLOW® Select) verwendet. Für die Metal Dusting-Versuche werden CO und eine Mischung aus H₂, CO₂ und Ar separat geregelt. Für die Versuche in befeuchteter Luft wird synthetische Luft verwendet. Die Wasserzugabe erfolgt entweder über eine Pumpe (FLUSYS WADose-Lite-HP) oder eine Wasserdosierung bei Vordruck (LIQUI-FLOW® μ-flow). In ersterem Fall ist der Wasservorrat bei 1 bar mit Helium abgedeckt, in letzterem bei 20 bar mit CO. Zusätzlich wird das destillierte, gereinigte Wasser zuvor entgast, um die Verunreinigungen im Wasser gering zu halten. Die Gase werden in einer geregelten Verdampfungseinheit (Bronkhorst W-101A Evaporator) gemischt und durch eine beheizte Leitung zum Ofenrohr geführt. Die Rohre für hohen Druck sind aus Cr-reichen Ni-Basis-Legierungen; entweder Centralloy ET45 Micro (im Folgenden ET45) oder HR-235. Um den Einfluss anderer Rohrmaterialien bei Überdruck zu untersuchen, wurde Rohre aus Al₂O₃ oder Quarz in die Ni-Basis-Druckrohre geschoben. Das einströmende Gas hatte somit nur Kontakt mit dem inneren Rohr, bevor es die Proben erreicht. Um die Wärmestrahlung aus der Ofenmitte nach außen zu verringern, werden isolierende Stopfen aus porösem Al₂O₃ in die Enden der beheizten Zone eingelegt. Bei den Versuchen bei erhöhtem Druck im innerem Al₂O₃- oder Quarzrohr werden diese Stopfen am Gaseinlass weggelassen, um potentielle Veränderungen des Versuchsgases dadurch zu unterbinden. Am Gasauslass wird das Gas abgekühlt, um den Wasserdampf zu entfernen und durch den Druckregler (Bronkhorst FLOW-BUS®) entspannt.

Für die Auslagerung unter Druck wird zunächst der Ofen aufgeheizt und bei Versuchstemperatur der Druck erhöht. Für die Oxidation in befeuchteter Luft werden beim Versuch 6 nL/h (Liter pro Stunde bei Normbedingungen) und für die Metal Dusting-Bedingungen 10 nL/h Gas durch den Ofen geleitet. Bei Versuchsende beginnen Druckabbau und Abkühlen gleichzeitig, wobei der Druckabbau etwa eine Stunde, das Abkühlen einige Stunden dauert. Um Kondensation des Wasserdampfs an den Proben zu vermeiden, wird das Prozessgas erst zu Beginn des Druckaufbaus eingelassen und nach dem Druckabbau wieder ersetzt. Als Spülgas wird für die Versuche in befeuchteter Luft trockene Luft verwendet, für Metal Dusting Argon (mit < 2 ppm O₂ Verunreinigung). In letzterem Fall wird die Anlage vor und nach jedem Versuch für mit Ar gespült, sodass das mindestens das 16-fache des Rohrvolumen ausgetauscht wird. Davor, um sicherzustellen, dass der p_{O2} beim Versuch gering ist und danach, um beim Probenausbau den Austritt des toxischen CO und des explosiven H₂ zu verhindern. Bei Reaktionen des Rohrmaterials mit dem Versuchsgas können flüchtige Verbindungen entstehen, die auf das Probenmaterial treffen können. So kann der Einfluss der Anreicherung der Gase mit flüchtigen Metallverbindungen auf die Oxidation untersucht werden. Neben dem Material des Druckrohrs ET45 und HR-235 werden Auslagerungen in Al₂O₃- und Quarzrohren durchgeführt, da letztere üblicherweise für Hochtemperaturlagerungen bei 1 bar verwendet werden. Die Zusammensetzungen der Werkstoffe sind in Tabelle 5 gegeben. Dabei wurden als Druckrohr für die Versuche in befeuchteter Luft nur ET45, für Metal Dusting sowohl ET45 als auch HR-235 verwendet. Bei den Versuchen bei 1 bar wurden direkt Al₂O₃- oder Quarzrohre verwendet, bei den Versuchen bei erhöhtem Druck wurden Innenrohre verwendet (siehe Abbildung 14).

Tabelle 5 Rohrmaterialien nach Herstellerangaben.

Gew.-%	Ni	Fe	Cr	Si	Mo	C	Mn	Cu	Nb	Weitere	Ref.
ET45	Rest	16	35	1,6		0,45	1,0		1,0	Ti, Zr, Seltene Erden	[151]
HR-235	Rest	≤ 1,5	31	≤ 0,6	5,6	≤ 0,06	≤ 0,65	3,8	≤ 1,0	≤ 0,4 Al, ≤ 0,5 Ti	[152]
Al₂O₃	Hauptbestandteil α-Al ₂ O ₃			Reinheit 99,5 Gew.-%			0 Vol.-% offene Porosität				[153]
Quarz	Hauptbestandteil SiO ₂		Verunreinigungen OH < 180 ppm, Al < 45 ppm, andere < 2 ppm								[154]

Die beiden Ni-Basislegierungen ET45 und HR-235 enthalten beide über 30 Gew.-% Cr, sodass sich bei den Versuchsbedingungen vor allem eine Cr₂O₃-Schicht an der Rohrrinnenseite bildet. Zusätzlich können Si- und Mn-Oxide vorliegen. Dadurch ergeben sich für die Ni-Basisrohre, die Al₂O₃-Rohre und das Quarzrohre als Hauptreaktionspartner für das Gas entsprechend Cr₂O₃, Al₂O₃ und SiO₂.

4.2.2 Versuche in befeuchteter Luft

Das Versuchsschema für die Auslagerungen in befeuchteter Luft ist in Tabelle 6 dargestellt. Es wurden jeweils zwei Proben für 310, 690 und 1000 h ausgelagert.

Tabelle 6 Überblick über die Auslagerungsversuche in befeuchteter Luft. Alle Versuche wurden quasi-isotherm für 310, 690 und 1000 h durchgeführt. Die Kürzel geben an für welchen Teil der Studie die Proben herangezogen werden: p – Druck (Kapitel 5.1.2), Ro – Rohrmaterial (Kap. 5.1.3), T – Temperatur (Kap. 5.1.4), TCr – Temperatur bei erhöhtem Cr-Gehalt der ausgelagerten Legierungen (Kap. 5.1.5). Die Drücke benennen immer den Absolutdruck des Systems.

Rohrmaterial		Al ₂ O ₃	Quarz			ET45		
Temperatur / °C		500	400	500	650	400	500	650
1 bar 10 % H ₂ O in Luft	T22	p,Ro	T	Ro, T	T	T	Ro, T	T
	P91	-	TCr	TCr	TCr	TCr	TCr	TCr
	DMV 304 HCu	-	TCr	TCr	TCr	TCr	TCr	TCr
20 bar 7,6 % H ₂ O in Luft	T22	p,Ro	-	Ro	-	T	Ro, T	T
	P91	-	-	-	-	TCr	TCr	TCr
	DMV 304 HCu	-	-	-	-	TCr	TCr	TCr

T22 hat den niedrigsten Cr-Gehalt und bildet am schnellsten Fe-Oxidschichten mit teilweise mehr als 100 µm Dicke aus, sodass eine detaillierte Untersuchung ohne höchstauflösende Methoden möglich ist. Daher wurde mit diesem Werkstoff der Einfluss des Drucks und des Rohrmaterials bei 500 °C untersucht. Zusammen mit den Legierungen P91 und DMV 304 HCu wurden bei 1 bar im Quarz- und ET45-Rohr und bei 20 bar im ET45-Rohr Auslagerungen bei 400, 500 und 650 °C durchgeführt. Dadurch kann an allen Legierungen der Einfluss der flüchtigen Cr-Verbindungen durch das Rohrmaterial, die Temperatur und den Druck untersucht werden. Die Proben wurden in folgender Reihenfolge in Strömungsrichtung angeordnet: T22 – P91 – DMV 304 HCu.

Nach der Auslagerung werden die Proben und, falls vorhanden, Abplatzungen des Oxids gewogen und makroskopische Aufnahmen (LEICA MZ 16 A) gemacht. Die anschließende Charakterisierung ist in Kapitel 4.3 beschrieben.

4.2.3 Versuche bei Metal Dusting-Bedingungen

Die Steigerung des Metal Dusting-Angriffs durch erhöhten Druck wurde bereits in anderen Studien gezeigt, daher wurden die meisten Auslagerungen bei 18 bar durchgeführt. Eine Übersicht über die Versuchsbedingungen ist in Tabelle 7 gegeben.

Tabelle 7 Versuchsbedingungen Metal Dusting, alle bei 620 °C. Die Drücke benennen immer den Absolutdruck des Systems.

Versuch bzw. Gas	Druck / bar	Gasanteil / Vol.-%					H ₂ /H ₂ O	CO/H ₂	Max. Zeit / h
		CO	CO ₂	H ₂	H ₂ O	Ar			
I	18	10	2	80	2	6	40	0,125	960
II	18	10	2	40	1	47	40	0,25	960
III	18	20	8	20	1	51	20	1	980
IV	18	40	32	10	1	17	10	4	1507
II 1 bar	1	10	2	40	1	47	40	0,25	960
IV Al ₂ O ₃	18	40	32	10	1	17	10	4	960
IV Quarz	18	40	32	10	1	17	10	4	960

Bei den Metal Dusting-Untersuchungen wurden alle Versuche bei 620 °C durchgeführt, da hier ein maximaler Angriff zu erwarten ist [2, 131]. Um das Verständnis für die Abhängigkeit des Angriffs von den Bedingungen zu verbessern, wird die Zusammensetzung der Gase, gekennzeichnet mit I bis IV, variiert. Diese Versuche wurden bei 18 bar im Ni-Basis-Rohr (ET45 oder HR-235) durchgeführt. Die reaktiven Gasbestandteile sind CO, CO₂, H₂ und H₂O, der Rest wird mit Ar ergänzt. Dabei werden das H₂/H₂O- und das CO/H₂-Verhältnis in den Gasen variiert. Eine Auslagerung bei 1 bar wurde mit Gas II durchgeführt.

Die Auslagerung im aggressivsten Gas IV wird zusätzlich im Al₂O₃- und im Quarzrohr durchgeführt. Diese werden, wie in Abbildung 14 ersichtlich, in das Druckrohr eingelegt. Durch den kleineren Durchmesser können die Proben nicht genauso wie im Druckrohr angeordnet werden. Abbildung 15 zeigt die Anordnung der Proben bei den drei Auslagerungen.

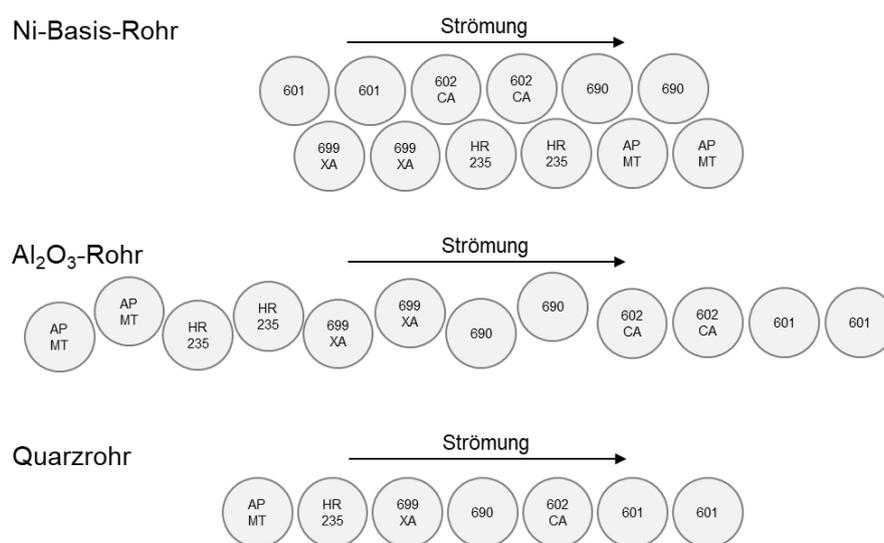


Abbildung 15 Anordnung der Legierungen in einzelnen Tiegeln bei Versuch IV, IV Al₂O₃ und IV Quarz – Metal Dusting-Auslagerungen bei 620 °C, 18 bar in Gas IV zur Untersuchung des Einflusses des Rohrmaterials.

Dabei wurde bei Versuch IV (Ni-Basis-Rohr) festgestellt, dass sich auf Legierung 601 und 602 CA viel Coke bildet. Bei den Auslagerungen im Al_2O_3 - und Quarzrohr wurden die Legierungen in etwa mit absteigender Beständigkeit angeordnet. Damit soll sichergestellt werden, dass die Proben nicht einem durch starke Cokebildung verändertem Gas ausgesetzt sind.

Die Metal Dusting-Versuche werden mit 2 Proben von jeder Legierung durchgeführt (Ausnahme: IV Quarz), die für 4 Zyklen à 240 h ausgelagert werden. Der Versuch im aggressivsten Gas (Gas IV) wurde bis auf 1507 h verlängert, um die beständigsten Legierungen zu untersuchen. Nach jedem 240 h-Zyklus wurden die Proben erst mit destilliertem Wasser, dann mit Ethanol im Ultraschallbad gereinigt, um das Netto-Gewicht zu bestimmen. Dieses enthält somit das Gewicht des Restmetalls und der Oxidschicht. Außerdem wird nach jedem Zyklus das makroskopische Erscheinungsbild der Proben dokumentiert. Nach knapp 1000 h Auslagerung erfolgt die Charakterisierung.

4.3 Charakterisierung

Messungen an makroskopischen Aufnahmen wurden mit der Software ImageJ [155] durchgeführt. Damit wurde der gleichwertige Durchmesser von Pits quantitativ ausgewertet. Der gleichwertige Durchmesser beschreibt den Durchmesser eines Kreises, dessen Fläche der Pitfläche in der makroskopischen Aufnahme entspricht. Bei diesen Messungen wurden jeweils mindestens 38 Pits gemessen. Messwerte mit einem Durchmesser unter 0,04 mm wurden nicht gewertet, da Artefakte in den Bildern ähnliche Dimensionen aufweisen.

Für jede Bedingung wird von einer Probe ein metallographischer Querschliff angefertigt. Proben, bei denen vorwiegend die Oxidschicht untersucht werden soll, werden mit Gold besputtert und galvanisch vernickelt, um die Oxidschicht im weiteren Präparationsprozess zu schützen und den Kontrast im späteren Schliffbild zu erhöhen. Im Fall einiger Metal Dusting-Proben wird eine Zielpräparation auf einen oder mehrere Pits durchgeführt. Die meisten Proben wurden heiß eingebettet (Epoxidharz ConductoMet, Buehler), einzelne abgeplatzte Oxidschichten kalt eingebettet (Harzmischung SpeciFix, Struers). Die Schlitze werden mit SiC Papier bis P1200 grit geschliffen, mit Diamantsuspension bis 1 μm poliert und mit OPU-Endpolitur finalisiert. Die meisten Schlitze von Metal Dusting-Proben und ausgewählte Proben aus den Auslagerungen in befeuchteter Luft wurden geätzt. Dabei wurden abhängig von der Legierung V2A-Beize oder ein elektrolytisches Ätzverfahren mit Oxalsäure verwendet.

Die Schlitze wurden mittels optischem Lichtmikroskop untersucht, zur Auswertung wurden die Software IMS Client V21H2 (Imagic Bildverarbeitung AG) und zur Bestimmung der Oxidschichtdicke die Software Layers (GFal e.V.) verwendet (125 Messstellen pro Schliffbild im Abstand von 1 μm). Schlitze und Oberflächen wurden im Rasterelektronenmikroskop (REM,

Hitachi FlexSEM 1000 II, Hitachi SU5000 und Philips XL40) mit Sekundärelektronen (SE) und Rückstreuielektronen (back scattered electrons, BSE) mit einer Anregungsspannung von 20 kV untersucht. Qualitative Elementnachweise an der Oberfläche wurden mittels energie-dispersiver Röntgenspektroskopie (EDX, EDAX Element) durchgeführt. Zum Nachweis von Si wurde das $K\alpha_1$ -Signal mit einer Anregungsspannung von 7 kV aufgenommen.

Quantitative Elementverteilungen wurden an den Schliften mittels wellenlängendispersiver Analyse in der Elektronenstrahlmikrosonde (ESMA, JEOL JXA-8100) bestimmt. Dabei wurden eine Anregungsspannung von 15 kV und ein Arbeitsabstand von 11 mm verwendet. Bis auf leichtere Elemente wie C ist darüber eine Quantifizierung der Zusammensetzung mit einer Genauigkeit von 0,1 Gew.-% und einer minimalen lateralen Auflösung von 0,5 μm möglich. Es wurden Elementverteilungsbilder an repräsentativen und an relevanten Stellen, jeweils mit einem BSE-Bild als Referenz, aufgenommen. Für die statistische Auswertung der Elementverteilung wurden drei Linescans durch die Oxidschicht mit einem minimalen Abstand zwischen den einzelnen Messpunkten von 0,5 μm gemittelt und auf die Dicke der Oxidschicht normiert.

Ergänzend zur Bestimmung der Elemente mit ESMA wurden die Oxide mittels Raman-Spektroskopie (Renishaw inVia Raman Microscope) an Schliften und Oberflächen untersucht. Dabei wurden Laser mit 532 und 633 nm Wellenlänge und maximal 2 bzw. 0,2 mW Leistung verwendet. Die Punktmessungen haben eine Auflösung von etwa 1 μm in alle drei Dimensionen. Zur Auswertung wurde die Software WiRE™ 4.2 (Renishaw) und Spectragryph [156] verwendet.

Für Aufnahmen der Elektronenrückstreubeugung (electron back scattering diffraction, EBSD, EDAX Velocity) wurden ausgewählte Schlitze von 601 auf eine besonders hohe Oberflächengüte hin präpariert und final mit der Ionenmühle poliert, um Kratzer und Verformungen auf der Oberfläche zu verringern. Tiefenprofile mit Röntgenphotoelektronenspektroskopie (X-ray photoelectron spectroscopy, XPS, PHI Quantera II) wurden vom SGS Institut Fresenius GmbH an Proben von 601 nach Auslagerung bei Versuch I bis IV aufgenommen. Auf jeder Probe wurde eine Stelle von 200 μm Durchmesser mit monochromatischer Al- $K\alpha$ -Anregungsstrahlung und einer Passenergie von 26 eV gemessen. Zur Quantifizierung der Elemente wurden die Signale von Cr 2p, Fe 2p_{1/2}, Ni 2p_{3/2}, Al 2s, Mn 2p_{3/2}, Ti 2p, Si 2s, C 1s und O 1s ausgewertet. Zwischen den Messungen wurde die Oberfläche schichtweise durch Sputtern mit Ar⁺ unter einem Winkel von 45° entfernt. Dabei wurde jeweils für eine Minute gesputtert, was auf SiO₂ einem Abtrag von 720 nm entspricht. Die Abtragsrate auf den Proben ist unbekannt.

Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, Titan Themis3 300) wurde an der FAU Erlangen-Nürnberg von Dr. Martin Weiser und Dr. Tadahiro Yokosawa vorbereitet und durchgeführt. Es wurde eine TEM-Lamelle der Oxidschichten von 601 nach Auslagerung in Gas II

und zwei Lamellen von 601 aus Gas IV untersucht. Hierfür wurde jeweils lokal eine Pt-Schicht aufgebracht. Dort wurden mit senkrechten Schnitten 1,8-2,0 µm dicke Lamellen mit einem Ionenstrahl freigeschnitten, mit einem Mikromanipulator herausgehoben und an einem Cu-Netz befestigt. Die Lamelle wurde weiter gedünnt, sodass ein ca. 6 µm breites elektronentransparentes Fenster entsteht. An den Lamellen wurden HAADF-Aufnahmen (high-angle annular dark field) mit einer Beschleunigungsspannung von 300 kV durchgeführt. Die EDX-Signale wurden in der Software Velox (ThermoFisher) für C, O und Al an den L-Linien, für Cu, Ni und Si an K α - und K β -Linien, für Cr, Mn und Fe an K α -Linien quantifiziert.

4.4 Thermodynamische Berechnungen

In dieser Arbeit wird der Einfluss von flüchtigen MO_xH_y untersucht, die sich aus den vorherrschenden Oxiden an den Oberflächen Cr₂O₃, Fe₂O₃, Al₂O₃, SiO₂ und (Mn, Cr)₃O₄ bilden können. 2016 hat Opila [49] die thermodynamischen Datenbanken SGPS und FactPS mit experimentellen Ergebnissen in Hinblick auf die Bildung von MO_xH_y abgeglichen. Die Cr₂O₃-O₂-H₂O, SiO₂-H₂O und Al₂O₃-H₂O Systeme werden in SGPS gut abgebildet, für das Mn-O-H System hingegen bestehen größere Unstimmigkeiten. In dieser Arbeit wird zur Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts die Software FactSage 6.1 [157] mit einer Datenbank von 2009 verwendet. Um falsche Schlussfolgerungen zu vermeiden, wird der Partialdruck flüchtiger Mn-haltigen Verbindungen daher nicht berechnet.

Die Kohlenstoffaktivitäten a_{CSyn} , a_{CBoud} und a_{CSynWGS} werden nach Gleichungen (22) und (23) berechnet, dabei werden die Gleichgewichtskonstanten aus den JANAF-Tabellen interpoliert [23]. In dieser Arbeit wird evaluiert, inwieweit die Kohlenstoffaktivität über verschiedene Berechnungswege den experimentell beobachteten Angriff beschreiben kann. Hierfür wird zusätzlich zu den oben genannten Werten die Kohlenstoffaktivität des Gases im Gleichgewicht ebenfalls mit FactSage 6.1 [157] berechnet. Der Gleichgewichtszustand wird im Prozess nicht erreicht, daher dient dies nur als Annäherung. In der Berechnung wird die Bildung von Graphit unterdrückt, sodass ein metastabiles thermodynamisches Gleichgewicht berechnet wird. Die sich ergebende Kohlenstoffaktivität a_{Cmetast} zeigt, analog zu a_{CSyn} und a_{CBoud} , die Triebkraft zur C-Abscheidung an. Der Vorteil von a_{Cmetast} ist, dass alle Gaskomponenten berücksichtigt werden.

Bei der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts bei den untersuchten Bedingungen muss folgende vereinfachende Annahme berücksichtigt werden: Die Bestimmung des Gleichgewichts basiert auf der Minimierung der Gibbs'sche freie Energie, in welcher die Entropie meist einen kleineren Teil ausmacht.

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad (25)$$

Während die Enthalpie eines idealen Gases nur von der Temperatur abhängt, ist die Entropie zusätzlich über:

$$T dS = dU + p dV \quad (26)$$

vom Druck des Systems abhängig, U bezeichnet die innere Energie. Zur Vereinfachung der Berechnung des thermodynamischen Gleichgewichts wird für alle Drücke die Reaktionsentropie bei 1 bar ($\Delta S^{1 \text{ bar}}$) angenommen. Für Systeme mit niedrigerer Temperatur oder kleinen Drückänderungen kann diese Annahme getroffen werden, ohne dass signifikante Abweichungen für $-T\Delta S$ auftreten. Bei allen gasförmigen Verbindungen wird angenommen, dass deren Aktivität dem Partialdruck entspricht.

Für die Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nach Gleichung (12) ist $\Delta S^{500 \text{ °C}, 1 \text{ bar}} = -58,9 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ und $\Delta S^{500 \text{ °C}, 20 \text{ bar}} = -40,2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Einzelrechnungen mit FactSage 6.1). Es ergibt sich eine Diskrepanz zwischen den berechneten Partialdrücken der Gase abhängig davon, welcher Wert verwendet wird, wie in Abbildung 16 dargestellt ist. Zu vergleichen sind zwei Rechenwege, erstens manuell über das Massengleichgewicht nach Gleichung (12) (grau in Abbildung 16) und zweitens das vollständige thermodynamische Gleichgewicht über die Software (schwarz in Abbildung 16). Während in ersterem ΔS beliebig gewählt werden kann, wird in der Software $\Delta S^{1 \text{ bar}}$ verwendet.

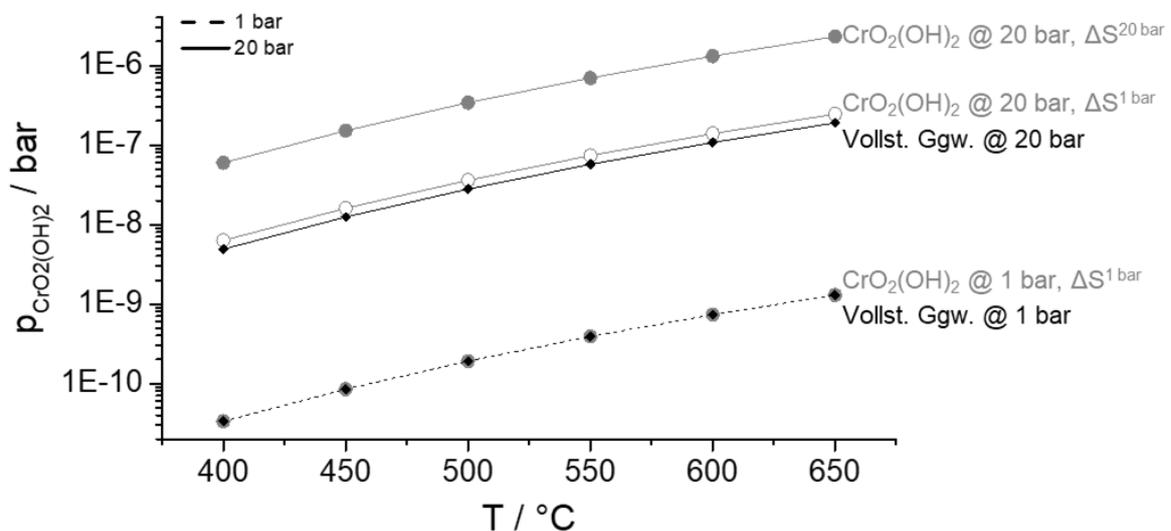


Abbildung 16 Partialdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ über der Temperatur. Verglichen wird $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ über Cr_2O_3 im berechneten vollständigen Gleichgewicht der in dieser Arbeit untersuchten Bedingungen (befeuchtete Luft, in schwarz) mit der Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nach Gleichung (12) unter Verwendung verschiedener ΔS° (in grau).

Bei 1 bar ergeben sich die gleichen $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ für das thermodynamische Gleichgewicht von Luft mit 10 % H_2O über Cr_2O_3 und für die $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -Bildung aus dem stöchiometrischen Verhältnis von H_2O , O_2 und Cr_2O_3 nach Gleichung (12). $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ im berechneten vollständigen Gleichgewicht bei 20 bar ist etwas geringer in der $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -Bildung unter Verwendung $\Delta S^{1 \text{ bar}}$. Wird jedoch $\Delta S^{20 \text{ bar}}$ angenommen, ist $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ aus der Reaktionsgleichung um eine Größenordnung höher.

Das gleiche gilt für die Berechnung von a_c . Zur Berechnung von a_{cSyn} der Gase I bis IV würde dann nicht $\Delta S^{620\text{ °C}, 1\text{ bar}} = -143,4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, sondern $\Delta S^{620\text{ °C}, 18\text{ bar}} = -119,4\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ (Einzelreaktionen berechnet mit FactSage 6.1) verwendet werden, sodass a_{cSyn} bei 206 ($\Delta S^{620\text{ °C}, 1\text{ bar}}$), sondern bei 3615 ($\Delta S^{620\text{ °C}, 18\text{ bar}}$) liegt. Um die Vergleichbarkeit mit Rechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts zu gewähren, werden in dieser Arbeit dennoch alle Rechnungen unter Annahme von $\Delta S^{1\text{ bar}}$ durchgeführt. Alle Ergebnisse von Berechnungen des thermodynamischen Gleichgewichts bei erhöhtem Druck sind unter diesem Aspekt zu bewerten.

5 Ergebnisse und Diskussion

Im Folgenden werden die Ergebnisse dieser Arbeit vorgestellt und diskutiert. Ergebnisse werden im Fließtext beschrieben.

→ Mit Pfeil eingerückte Absätze kennzeichnen Diskussionen.

5.1 Oxidation in befeuchteter Luft

Die Oxidation in befeuchteter Luft wurde an T22, einem ferritisch/bainitischem Stahl mit 2 Gew.-% Cr; P91, einem ferritisch/martensitischem Stahl mit 9 Gew.-% Cr und DMV 304 HCu, einem austenitischem Stahl mit 19 Gew.-% Cr untersucht (vollständige Zusammensetzungen siehe Tabelle 2). Die Ergebnisse und Diskussion sind nach den Umgebungseinflüssen aufgeteilt, eine Übersicht über die Versuche ist in Tabelle 6 gegeben.

Im Folgenden wird zunächst die thermodynamische Beschreibung des Systems dargelegt (Kapitel 5.1.1). Anhand der Ergebnisse von T22 wird der Einfluss des Drucks (Kapitel 5.1.2), des Rohrmaterials (Kapitel 5.1.3) und der Temperatur (Kapitel 5.1.4) diskutiert. In Kapitel 5.1.5 werden die Umgebungseinflüsse auf die höherlegierten Werkstoffe P91 und DMV 304 HCu beschrieben und diskutiert.

5.1.1 Thermodynamische Berechnung

In dem System liegen H_2O , O_2 und N_2 in der Gasphase vor. Die Gasphase kann an den Oberflächen des Rohrmaterials, der Tiegel und der Proben reagieren und MO_xH_y bilden. Für die thermodynamische Beschreibung werden dabei die Gleichgewichte des Gases bei Versuchstemperatur und -druck über Al_2O_3 (Al_2O_3 -Rohr, Tiegel), Cr_2O_3 (ET45-Rohr, Proben), SiO_2 (Quarzrohr), NiO (ET45-Rohr, Proben) und Fe_2O_3 (Proben) einzeln berücksichtigt. Dabei ergeben sich die berechneten Partialdrücke jeweils dominanten MO_xH_y ($p_{\text{MO}_x\text{H}_y}$), gezeigt in Abbildung 17.

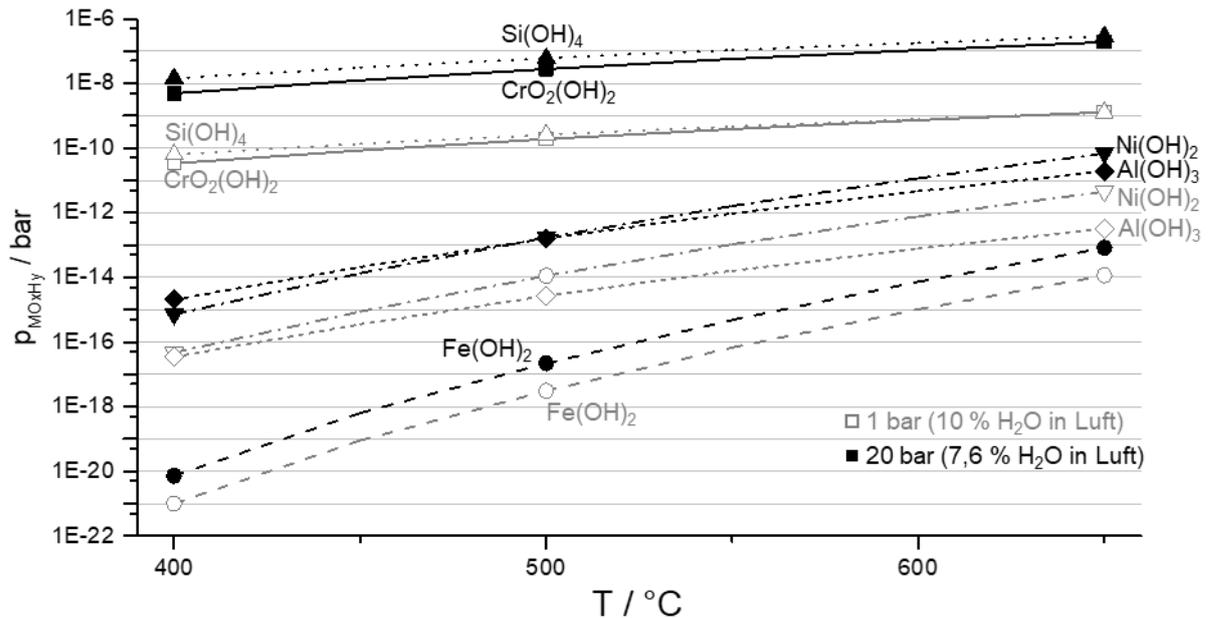


Abbildung 17 Berechnete Partialdrücke flüchtiger MO_xH_y über der Temperatur bei den Auslagerungsbedingungen zur Oxidation in befeuchteter Luft. Im thermodynamischen Gleichgewicht bildet sich über SiO₂ vorwiegend Si(OH)₄, über Cr₂O₃ CrO₂(OH)₂, über NiO Ni(OH)₂, über Al₂O₃ Al(OH)₃ und über Fe₂O₃ Fe(OH)₂ [157].

Es wird deutlich, dass der Richtwert von 10⁻⁹ bar als relevanter Partialdruck von flüchtigen Verbindungen [47] mit Si(OH)₄ und CrO₂(OH)₂ bei 20 bar für alle untersuchten Temperaturen und bei 1 bar für 650 °C überschritten wird. Am niedrigsten liegen die Partialdrücke für Fe(OH)₂, da dieses bevorzugt bei niedrigen p_{O2} gebildet wird.

5.1.2 Druckeinfluss bei ferritisch/bainitischem Stahl

Der Einfluss des Drucks auf die Oxidschichtbildung von T22 (2 Gew.-% Cr) soll anhand von Versuchen im Al₂O₃-Rohr bei 500 °C beurteilt werden. Bei diesen Bedingungen (1 bzw. 20 bar) hat flüchtiges Al(OH)₃ im Vergleich mit CrO₂(OH)₂ und Si(OH)₄ den niedrigsten Partialdruck im thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abbildung 17). Da ein möglichst inertes Rohrmaterial für diese Auslagerungen gefragt war, wurde Al₂O₃ gewählt. Neben T22 wurden keine weiteren Legierungen bei den Versuchen ausgelagert, um Kreuzkontaminationen zu vermeiden. Abbildung 18 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen der Querschliffe nach 310, 690 und 1000 h bei 1 und 20 bar.

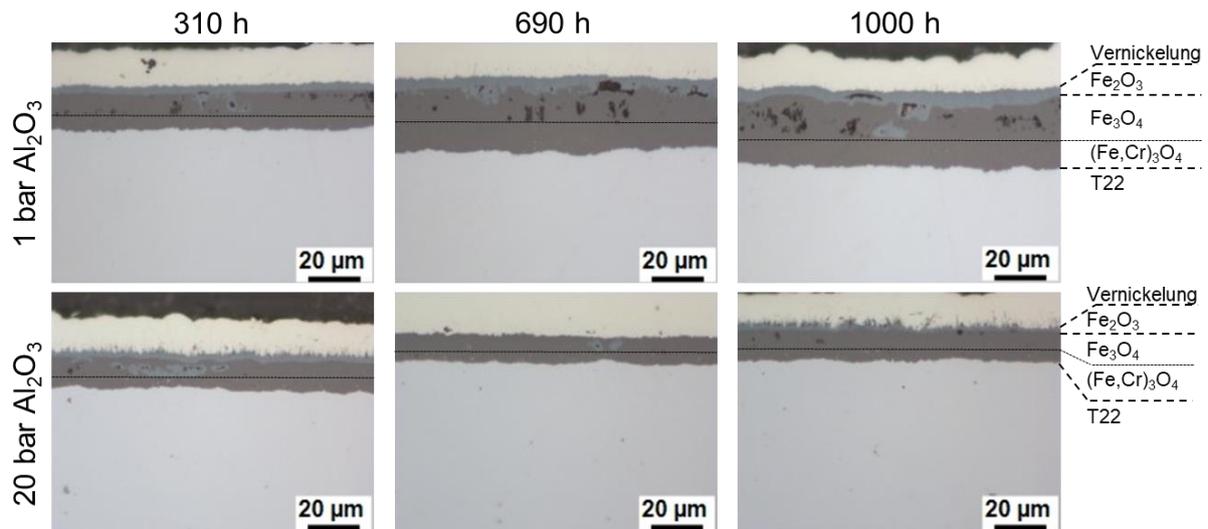


Abbildung 18 Schliff als lichtmikroskopische Aufnahme von T22 nach Auslagerung in befeuchteter Luft bei 1 und 20 bar bei 500 °C im Al_2O_3 -Rohr. Die schwarze Linie in den Bildern zeigt die ursprüngliche Metalloberfläche, rechts sind die Schichten zugeordnet.

Es bildet sich eine dreilagige Fe-Oxidschicht, wie sie vielfach in der Literatur auf niedrig legierten Stählen beschrieben wird [13, 56, 68] (siehe Abbildung 6). Außen ist Fe_2O_3 , darunter nach außen gewachsenes, mit Poren behaftetes Fe_3O_4 und innen eine $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$ Schicht. Die metallographisch zugeordneten Phasen wurden mittels ESMA und Raman-Messungen identifiziert (hier nicht gezeigt). BSE-Aufnahmen (Abbildung 19) zeigen die Schichten nach 1000 h in einer höheren Vergrößerung. Dabei wird die hohe Porosität der Schichten deutlich.

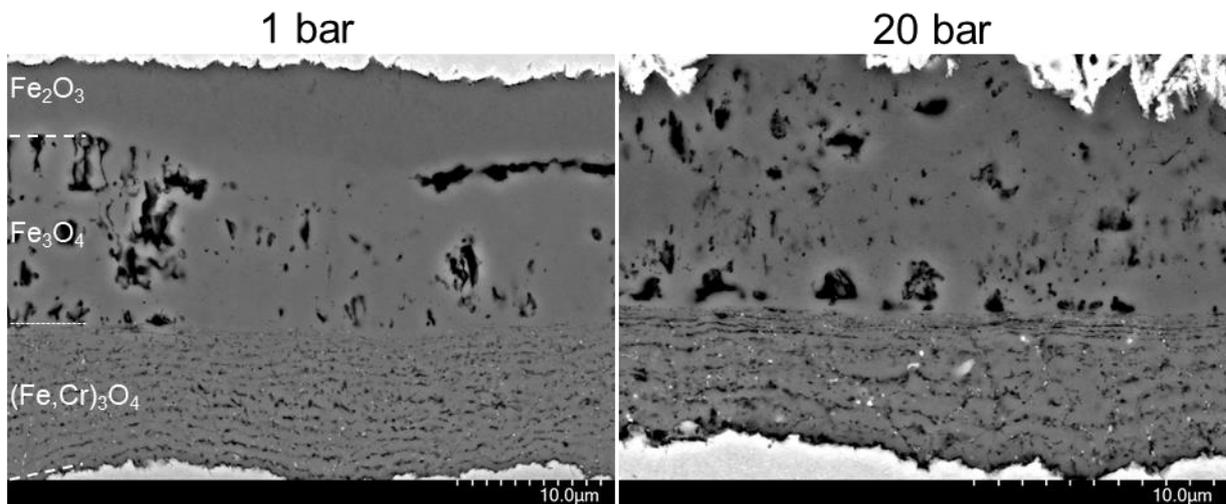


Abbildung 19 BSE-Aufnahmen der Oxidschicht auf T22 nach 1000 h in befeuchteter Luft bei 500 °C und 1 bar (links) und 20 bar (rechts, abweichender Maßstab) im Al_2O_3 -Rohr.

Auffällig ist, dass die Schicht nach 1000 h bei 20 bar etwa halb so dick ist wie bei 1 bar (abweichende Maßstäbe in den BSE-Aufnahmen). Zudem ist die äußere Fe_2O_3 -Schicht bei den Proben, die bei 20 bar ausgelagert wurden, deutlich dünner oder fehlt komplett. Das Wachstum beider Oxidschichten nimmt mit der Zeit ab und kann daher als parabolisch oder paralinär identifiziert werden, wie weiter unten (Abbildung 29) für alle Bedingungen gezeigt wird.

- Das parabolische Schichtwachstum lässt darauf schließen, dass die Diffusion im Oxid geschwindigkeitsbestimmend ist. Eine dünne Oxidschicht bei höherem Druck kann daher mit Änderungen in der Diffusionskonstante zusammenhängen. Diese hängt wie in Gleichung (5) beschrieben von dem Aktivierungsvolumen der Diffusion des Defekts ab. Das Aktivierungsvolumen kann experimentell bestimmt werden, in der aktuellen Literatur wurden keine Werte für die hier untersuchten Oxide gefunden. Nach Mehrer [31] ist das Aktivierungsvolumen von Gold ähnlich dem in verschiedenen Kristallen mit der NaCl-Struktur. Daher soll an dieser Stelle eine Abschätzung der Abhängigkeit der Diffusionskonstante vom Druck über die Werte von Gold ausreichen. Bei 527 °C nimmt die Diffusionskonstante in Gold pro 1 bar Druck um $4,1 \cdot 10^{-17} \text{ cm}^2/\text{s}$ ab [31]. Für eine lineare Beziehung zur Druckänderung ergibt sich bei 19 bar (von 1 auf 20 bar) somit eine Änderung der Diffusionskonstante um insgesamt $7,8 \cdot 10^{-16} \text{ cm}^2/\text{s}$. Zum Vergleich: Die Diffusionskonstante von Fe in Fe_3O_4 ändert sich pro 1 °C um $1,55 \cdot 10^{-10} \text{ cm}^2/\text{s}$ [2]. Eine leichte Temperaturschwankung bewirkt demnach eine größere Änderung der Diffusionskonstante als die Druckerhöhung um 19 bar. Nach der internationalen Norm zu isothermen Auslagerungen für Hochtemperaturkorrosionsversuche [158] sind bei 500 °C Temperaturschwankungen von 3 °C erlaubt. Im Umkehrschluss sind deutlich höhere Druckänderungen als 19 bar nötig, um einen signifikanten Effekt des Aktivierungsvolumens auf die Änderung der Diffusionskonstanten zu erhalten. Zu beachten gilt bei dieser Abschätzung, dass die Bestimmung des Aktivierungsvolumens bei hohem Druck an Materialien stattfindet, die bei niedrigeren Drücken hergestellt wurden. Bei der Oxidation in erhöhtem Druck hingegen wird direkt bei der Bildung des Oxids eine andere Defektstruktur entstehen. Dennoch kann eine Veränderung der Defekte, wie z.B. die vermehrte Besetzung von Zwischengitterplätzen und verringerte Bildung von Leerstellen für die Diffusion im Oxid entscheidend sein.
- Aus der Geologie ist bekannt, dass die thermodynamisch stabile Phase auch vom Druck bestimmt wird. Für Fe_2O_3 bei 500 °C ist ein Druck von 10^4 bis 10^5 bar nötig, um eine andere Phase zu bilden, sodass auch dieser Effekt vernachlässigt werden kann [159, 160].

Der Vergleich der Oberflächen der Proben zeigt, dass bei 20 bar größere Fe_2O_3 -Plättchen auf der Oxidschicht aufgewachsen sind, siehe Abbildung 20.

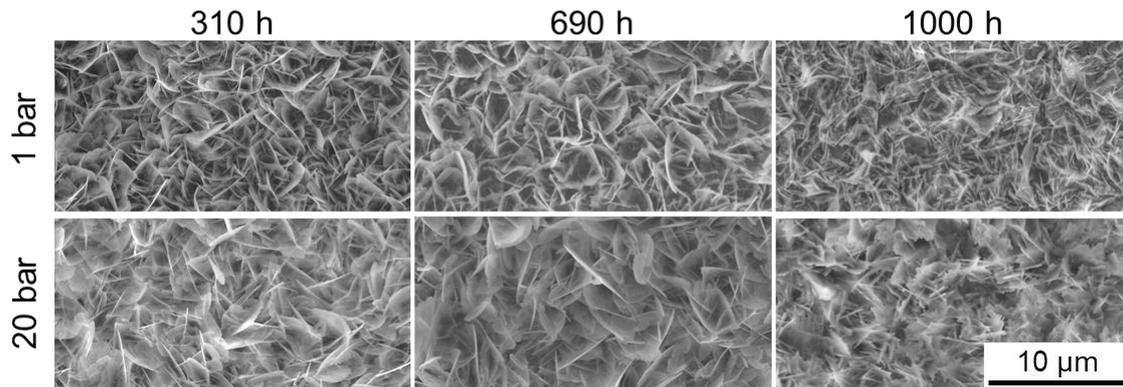


Abbildung 20 REM-Oberflächenaufnahmen von T22 nach Auslagerung in befeuchteter Luft bei 1 und 20 bar bei 500 °C im Al₂O₃-Rohr.

Die REM-Aufnahmen zeigen, dass sich die Struktur der Plättchen mit der Zeit verändert. Nach 310 h bilden sich in beiden Drücken ähnliche, halbrunde Plättchen aus. Nach längerer Zeit bei 1 bar bilden sich kürzere Plättchen und eine mit kleinen Nadeln besetzte Oberfläche wird sichtbar. Bei 20 bar bleiben nach 1000 h Plättchen erhalten, diese haben allerdings einen zunehmend „ausgefranzten“ Rand. Da bei der Schliﬀpräparation Drücke auf die Oberfläche der Proben einwirken, können die Plättchen teilweise abgebrochen sein. Ein Vergleich mit den Plättchen im Schliﬀ ist daher nicht aussagekräftig.

- ➔ Die in den Aufnahmen der Schliﬀe (Abbildung 18) gezeigte verringerte Bildung einer Fe₂O₃-Schicht bei 20 bar könnte auf eine erhöhte H₂-Konzentration und dadurch geringeren p_{O₂} an der Oberfläche zurückzuführen sein [3, 68]. Die Bildung und der Abtransport von H₂ an der Oberfläche ist nicht nur von der Strömungsgeschwindigkeit des Gases abhängig, sondern auch von anderen rheologischen Faktoren des Gases. Die Verdampfungsrate ist proportional zum Faktor $Re^{0.5} Sc^{0.343}$ mit der Reynoldszahl Re und der Schmidt-Zahl Sc [53].

In Tabelle 8 sind zum Vergleich das an den Schliﬀen bestimmte Verhältnis zwischen äußerer und innerer Oxidschicht, der Anteil des Fe₂O₃ an der Gesamtschicht, die Strömungsgeschwindigkeit des Gases an den Proben und der $Re^{0.5} Sc^{0.343}$ für H₂ im Versuchsgas aufgelistet. Hier sind zum Vergleich direkt alle Werte von T22 bei allen untersuchten Bedingungen bei 500 °C nach 1000 h angegeben. Der Einfluss der anderen Rohrmaterialien Quarz und ET45 wird im folgenden Kapitel (5.1.3) beschrieben.

Tabelle 8 Verhältnisse der Oxidlagen und rheologische Faktoren bei den untersuchten Bedingungen bei 500 °C und nach 1000 h.

Druck Rohr	1 bar			20 bar		
	Al ₂ O ₃	Quarz	ET45	Al ₂ O ₃	Quarz	ET45
Äußere/Innere Oxidschicht	1,7	1,5	1,7	1,5	1,7	1,9
Fe ₂ O ₃ / Gesamtoxidschicht	0,21	0,18	0,25	0,12	-	0,09
Strömungsgeschw. / cm/min	5,7	5,4	9,3	0,59	0,53	0,47
Von H ₂ : $Re^{0.5} Sc^{0.343}$	$8,5 \cdot 10^{-3}$	$8,3 \cdot 10^{-3}$	$10,9 \cdot 10^{-3}$	$12,4 \cdot 10^{-3}$	$11,7 \cdot 10^{-3}$	$11,0 \cdot 10^{-3}$

Die unterschiedlichen Strömungsgeschwindigkeiten ergeben sich aus den verschiedenen Rohrdurchmessern der Quarz-, Al₂O₃- und ET45-Rohre.

- ➔ Im Al₂O₃-Rohr liegen für $Re^{0,5}Sc^{0,343}$ bei den Versuchen bei 20 bar mit $12,4 \cdot 10^{-3}$ im Vergleich zu $8,5 \cdot 10^{-3}$ bei 1 bar etwas höhere Werte vor. Somit ist der Abtransport von H₂ von der Oberfläche bei 20 bar höher und es wird geringfügig weniger H₂ an der Oberfläche erwartet. Dies wird nach [3, 68] mit einer erhöhten Fe₂O₃-Bildung in Verbindung gebracht. Hier wird allerdings bei 20 bar eine dünnere Fe₂O₃-Schicht beobachtet. Somit kann die H₂-Konzentration als Ursache für die dünnere Fe₂O₃-Schicht unter Druck ausgeschlossen werden.
- ➔ Die Erhöhung des Drucks ändert sich der p_{O2} ebenfalls um den Faktor 20, also um etwa eine Größenordnung. Aus einer Studie von Baur et al. [38] geht hervor, dass eine Erhöhung des p_{O2} das Oxidwachstum von NiO und CoO beeinflusst, bis der Absolutdruck so hoch ist, dass eine vollständige Monolage der adsorbierten Spezies vorliegt (für NiO und CoO bei 950 bis 1200 °C liegt das im Bereich von 1 bis 10 bar). Die Oxide sind parabolisch, also diffusionsbestimmt gewachsen, sodass davon ausgegangen werden kann, dass der Bedeckungsgrad nicht wachstumsbestimmend ist. Der Unterschied im p_{O2} kann daher hier vernachlässigt werden.

Andere Studien unter erhöhtem Druck berichten von der erhöhten Bildung eines Spinells in der äußeren Oxidschicht [20, 161]. In den Fe-Oxidschichten haben sowohl die nach außen gewachsene Fe₃O₄ wie auch die nach innen gewachsene (Fe,Cr)₃O₄-Schicht Spinellstruktur. Die verringerte Bildung von Fe₂O₃ unter Druck könnte durch die bevorzugte Bildung dieser Oxide zustande kommen. Eine genauere Untersuchung der Spinelle zeigt, dass sich die Elementverteilung des Cr im äußeren Oxid unterscheidet, diese sind in Abbildung 21 dargestellt.

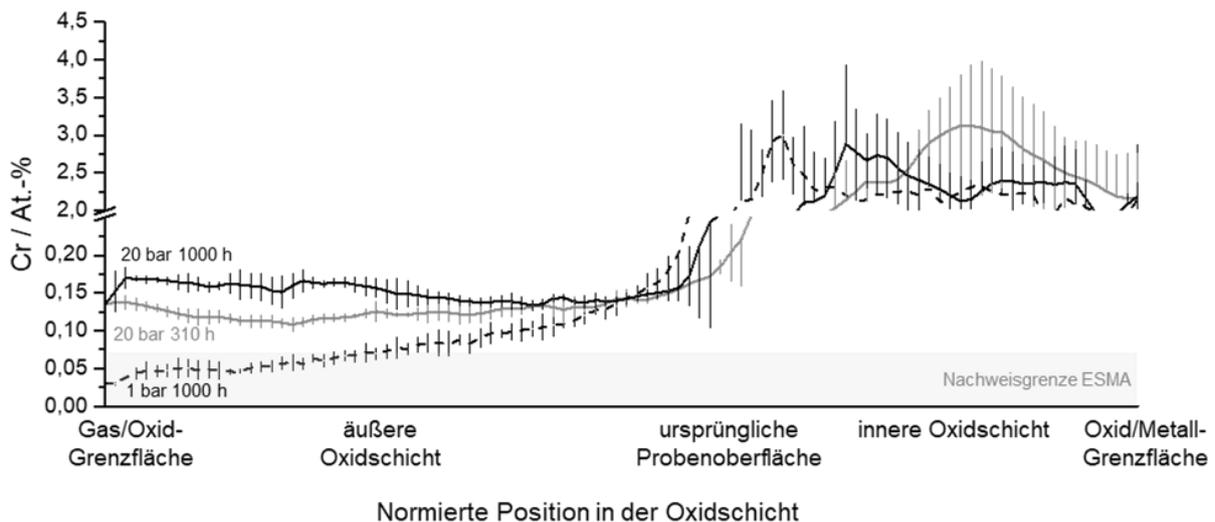


Abbildung 21 Cr-Verteilung in der Oxidschicht, gemittelte Werte aus mehreren ESMA-Linescans für T22 bei 500 °C in befeuchteter Luft im Al₂O₃-Rohr, Aufnahmen der Schliche in Abbildung 18.

In der bei 20 bar ausgelagerten Probe ist sowohl nach 310 wie auch nach 1000 h 0,15 At.-% Cr in der äußeren Schicht angereichert. Die bei 1 bar gebildete Oxidschicht zeigt eine Abnahme des Cr-Gehalts nach außen und fällt unter die Nachweisgrenze der ESMA von 0,1 At.-%. In den inneren Oxidschichten ist kein Unterschied erkennbar.

- Bei 1 bar diffundiert kein bzw. nachweisbar weniger Cr in die äußere Oxidschicht, Ursachen hierfür können sein, dass keine Triebkraft vorliegt; die Löslichkeit oder die Mobilität des Cr zu gering ist. Durch die geringe Menge Cr in der äußeren Oxidschicht liegt ein Cr-Gradient vor, was eine Triebkraft für die Diffusion darstellt. Für FeCr_2O_4 mit Fe_3O_4 und Cr_2O_3 mit Fe_2O_3 besteht eine vollständige Löslichkeit [162, 163]. Zusätzlich begünstigt der höhere p_{O_2} im äußeren Oxid rein thermodynamisch die Bildung einer Cr-haltigen äußeren Oxidschicht. An diesen Rahmenbedingungen ändert sich unter Druck nur, dass der p_{O_2} im Gas eine Größenordnung höher ist. Dennoch wird hier in der äußeren Oxidschicht Cr angereichert. Dadurch wird klar, dass sich Triebkraft und Löslichkeit sich bei den beiden Bedingungen nicht wesentlich unterscheiden, sodass nur die Mobilität übrig bleibt. Durch die Dissoziation des Wassers kann OH^- angereichert werden, was bei erhöhtem Druck nach Le Chatelier bevorzugt abläuft. Zum Ladungsausgleich können vermehrt V_M''' gebildet werden [6, 59]. Deren Diffusion ist in Spinellen durch einen Platzwechsel zwischen Tetraeder- und Oktaederlücken energetisch am günstigsten [164]. Die Kationen zeigen dabei in folgender Reihenfolge aufsteigende Präferenz zur Besetzung von Oktaederlücken: $\text{Fe}^{3+} < \text{Fe}^{2+} < \text{Ni}^{2+} < \text{Cr}^{3+}$ [164]. Entsprechend nimmt die Kationenmobilität im Gitter in umgekehrter Reihenfolge zu, die von Cr^{3+} ist am geringsten. Der Diffusionskoeffizient von Cr^{3+} in reinem Fe_3O_4 ist dabei um drei Größenordnungen kleiner als von $\text{Fe}^{2+/3+}$ [165]. Eine erhöhte Mobilität von Cr^{3+} im Gitter wäre mit einer energetisch günstigeren Besetzung der Tetraederlücken verknüpft. Bei den untersuchten Temperaturen spielt die Diffusion entlang der Korngrenzen eine größere Rolle [31]. Hierbei ist allerdings unklar, warum die höhere Korngrenzendiffusion nur die Mobilität von Cr^{3+} und nicht von $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$, was an einem schnelleren Schichtwachstum erkennbar wäre, beeinflusst.
- Alternativ ist der Cr-Transport über die Gasphase möglich, in Anlehnung an den Mechanismus des Fe-Transports über die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_2$ [55, 56]. Dabei wird angenommen, dass sich $\text{Fe}(\text{OH})_2$ im Inneren der Oxidschicht bildet und bei höheren p_{O_2} der äußeren Oxidschicht durch den niedrigeren Dampfdruck abgeschieden wird. Dabei könnte sich die Gasphase über Poren oder Mikrorisse durch das Oxid bewegen. Letzteres wurde für die Bildung von $(\text{Ni},\text{Co})\text{O}$ [166] und Cr_2O_3 [167] vorgeschlagen. Inwieweit die in Abbildung 19 sichtbaren Poren vereinzelt oder als Netzwerk vorliegen, kann mit den zweidimensionalen Aufnahmen nicht geklärt werden.

Abbildung 22 zeigt die Summe der Partialdrücke flüchtiger FeO_xH_y und CrO_xH_y über FeCr_2O_4 im thermodynamischen Gleichgewicht bei 500 °C und 1 oder 20 bar. Der variable p_{O_2} ergibt sich aus verschiedenen $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ Verhältnissen.

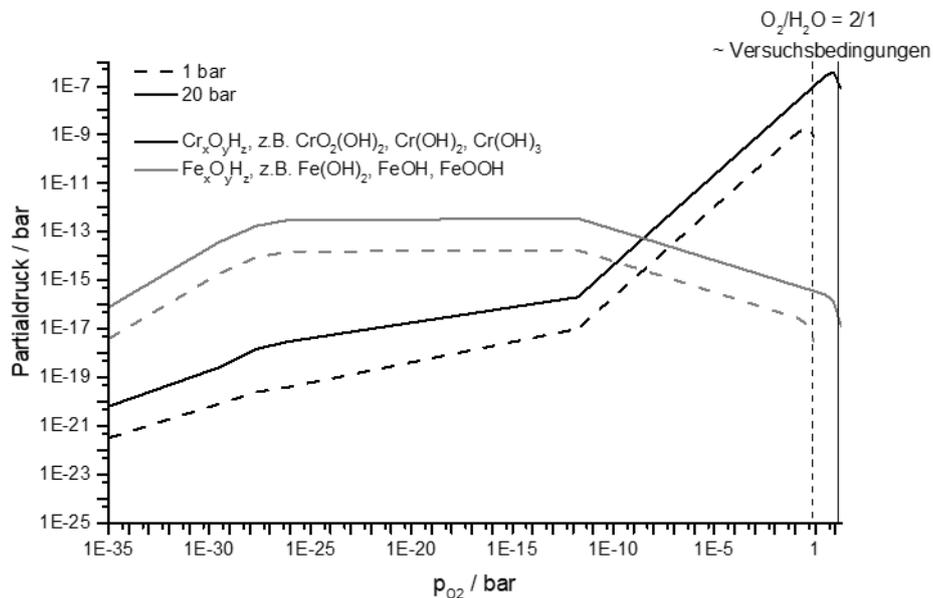


Abbildung 22 Summe der berechneten flüchtigen Cr- und Fe-Verbindungen über FeCr_2O_4 bei 500 °C über variablem p_{O_2} in O_2 und H_2 bei 1 und 20 bar. Summiert sind alle im thermodynamischen Gleichgewicht stabilen Verbindungen mit mehr als 10^{-40} bar. Die senkrechten Linien deuten den p_{O_2} an, in dem ein $\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis ähnlich der Versuchsbedingungen bei den jeweiligen Drücken vorliegt.

Bei höheren p_{O_2} ist der Gesamt-Partialdruck der Fe-Spezies niedriger.

- ➔ Dadurch wird die Abscheidung von Fe in der äußeren Oxidschicht über die Gasphase ermöglicht. Für flüchtige Cr-Spezies steigt der Partialdruck jedoch mit dem p_{O_2} an. Wenn die gesamte Oxidschicht aus FeCr_2O_4 bestehen würde, könnte kein Cr aus der Gasphase wieder abgeschieden werden. In den beobachteten Fe-Oxidschichten ist der Cr-Gehalt in der äußeren Schicht jedoch deutlich niedriger als innen, sodass die niedrigere Cr-Aktivität zur Abscheidung der flüchtigen Cr-Spezies führen kann. Gegen diese Hypothese spricht, dass der Effekt des Drucks auf die Cr-Anreicherung damit nicht erklärt werden kann, da dieser die Partialdrücke der flüchtigen Verbindungen um den Faktor 20 verschiebt. Diese Verschiebung gilt genauso für die flüchtigen Fe-Verbindungen, aber falls diese maßgeblich zum Schichtwachstum beitragen, müsste das unter Druck steigen.
- ➔ Die Bildung und Abscheidung flüchtiger CrO_xH_y kann in der Cr-Anreicherung in der äußeren Fe-Oxidschicht auf T22 entscheidend sein. Diese Mechanismen werden im folgenden Kapitel durch die Verwendung von Rohren aus ET45 statt Al_2O_3 genauer untersucht. Dabei kann in den ET45-Rohren zusätzlich $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ von der Rohrwand abdampfen.

5.1.3 Einfluss des Rohrmaterials bei ferritisch/bainitischem Stahl

T22 wurde bei 500 °C in drei verschiedenen Rohren ausgelagert, untersucht wurde damit der Einfluss einer großen Oberfläche aus Al_2O_3 , SiO_2 (Quarzrohr) und Cr_2O_3 (ET45-Rohr) auf die Atmosphäre und auf die Oxidschichten bei 1 und 20 bar. In Abbildung 23 sind die Oberflächen der Oxide dargestellt.

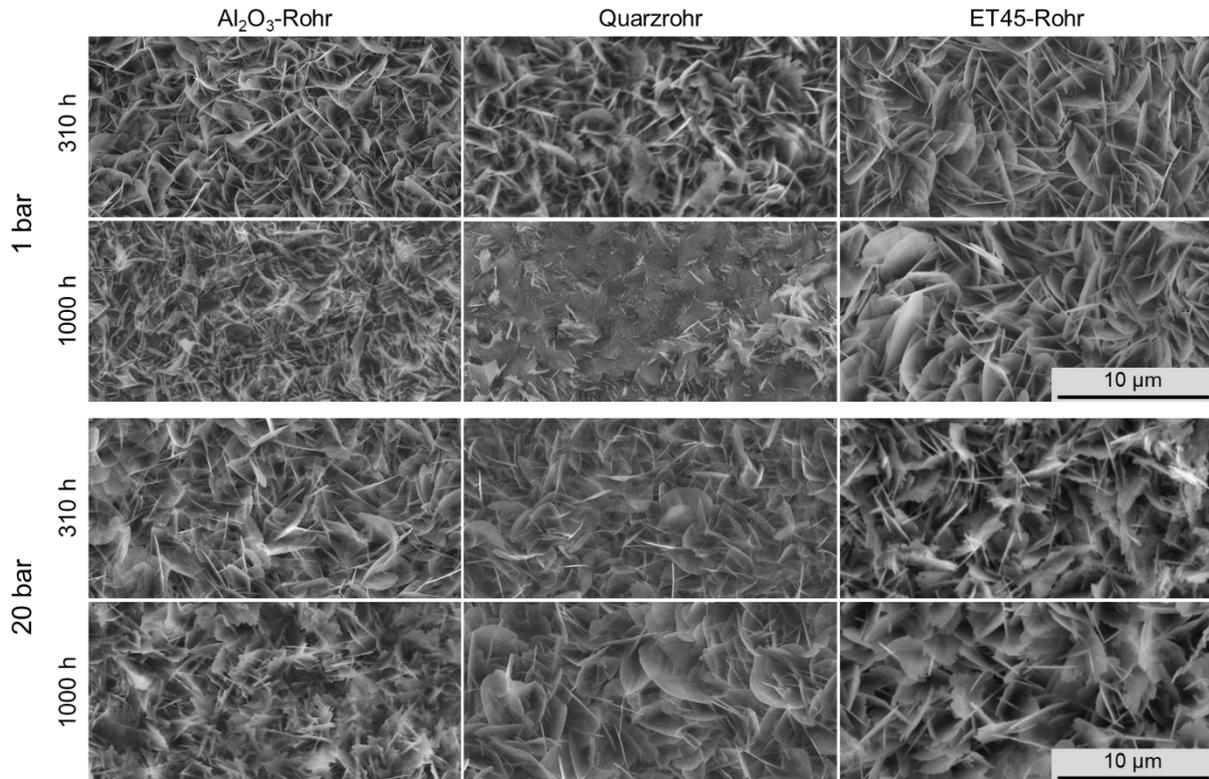


Abbildung 23 REM-Oberflächenaufnahmen von T22 nach 310 und 1000 h Auslagerung in befeuchteter Luft bei 500°C und 1 bzw. 20 bar im Al_2O_3 -, Quarz- und ET45-Rohr. Nach [168]

Bei allen Bedingungen haben sich Plättchen ausgebildet, wobei sie bei 20 bar und bei 1 bar im ET45-Rohr größer sind als unter den anderen Bedingungen. Bei 1 bar im Quarzrohr bildet sich nach 1000 h eine sehr dichte Oberfläche, die nach 310 h noch nicht beobachtet werden kann. Bei 20 bar ist auffällig, dass sich im Al_2O_3 -Rohr „ausgefranzte“ Plättchen bilden, während im Quarzrohr größere Plättchen mit geraden Kanten entstanden sind.

- ➔ Obwohl sowohl Al_2O_3 - wie auch Quarzrohre bei 500 °C oft als inert angenommen werden, zeigt die Oberfläche, dass auch bei 1 bar das Rohrmaterial einen Einfluss auf die Struktur der Oxidschicht hat. Die ähnliche Größe der Plättchen bei 20 bar nach 310 h bei den drei Rohrmaterialien zeigt, dass die Unterschiede in der Nukleation vernachlässigbar sind.
- ➔ Das Plättchenwachstum wird von der Oberflächendiffusion bestimmt. Die Größe ergibt sich daher aus der Differenz zwischen der Oberflächendifusionsrate und der Korngrenzen- oder Gitterdiffusionsrate, mit der die Oxidschicht unterhalb der Plätt-

chen wächst [72]. Bei 20 bar im Quarzrohr bilden sich größere Plättchen, was auf eine erhöhte Oberflächendiffusion schließen lässt.

Bei allen drei Rohrmaterialien haben sich wie in 5.1.1 beschrieben mehrlagige Oxidschichten gebildet. Die gemittelten Dicken der einzelnen Schichten sind in Abbildung 24 verglichen.

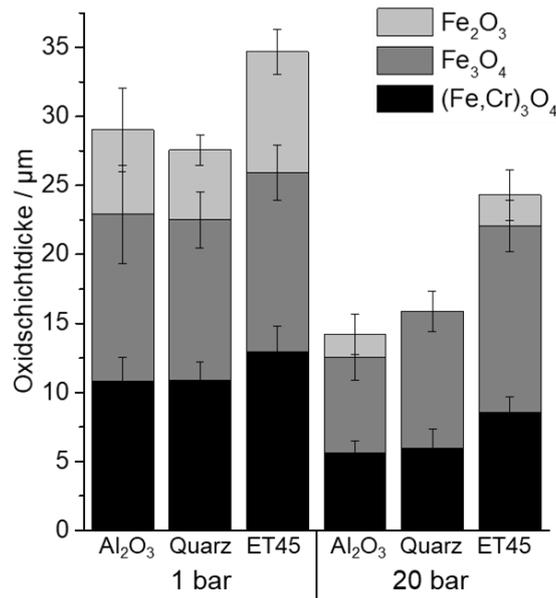


Abbildung 24 Mittlere Schichtdicken von Fe₂O₃, äußerem Fe₃O₄ und innerem (Fe,Cr)₃O₄ auf T22 nach 1000 h in befeuchteter Luft bei 1 und 20 bar in Abhängigkeit vom Rohrmaterial. Nach [168]

Bei 1 bar bilden sich in allen drei Rohren sehr ähnliche Schichten aus, wobei die im ET45-Rohr gebildeten Schichten innerhalb der Messunsicherheit etwas dicker sind. Bei 20 bar haben sich in allen Rohren dünnere Schichten ausgebildet. Die Fe₂O₃-Schicht auf den bei 20 bar im Quarzrohr ausgelagerten Proben kann mit dem Lichtmikroskop nicht aufgelöst werden. Im ET45-Rohr hat sich eine signifikant dickere Oxidschicht gebildet. Auch bei diesen Auslagerungen (T22 für 1000 h bei 500 °C, 1 bzw. 20 bar und den drei Rohrmaterialien) gibt die Cr-Verteilung in der Oxidschicht Einblicke in das Oxidwachstum (Abbildung 25).

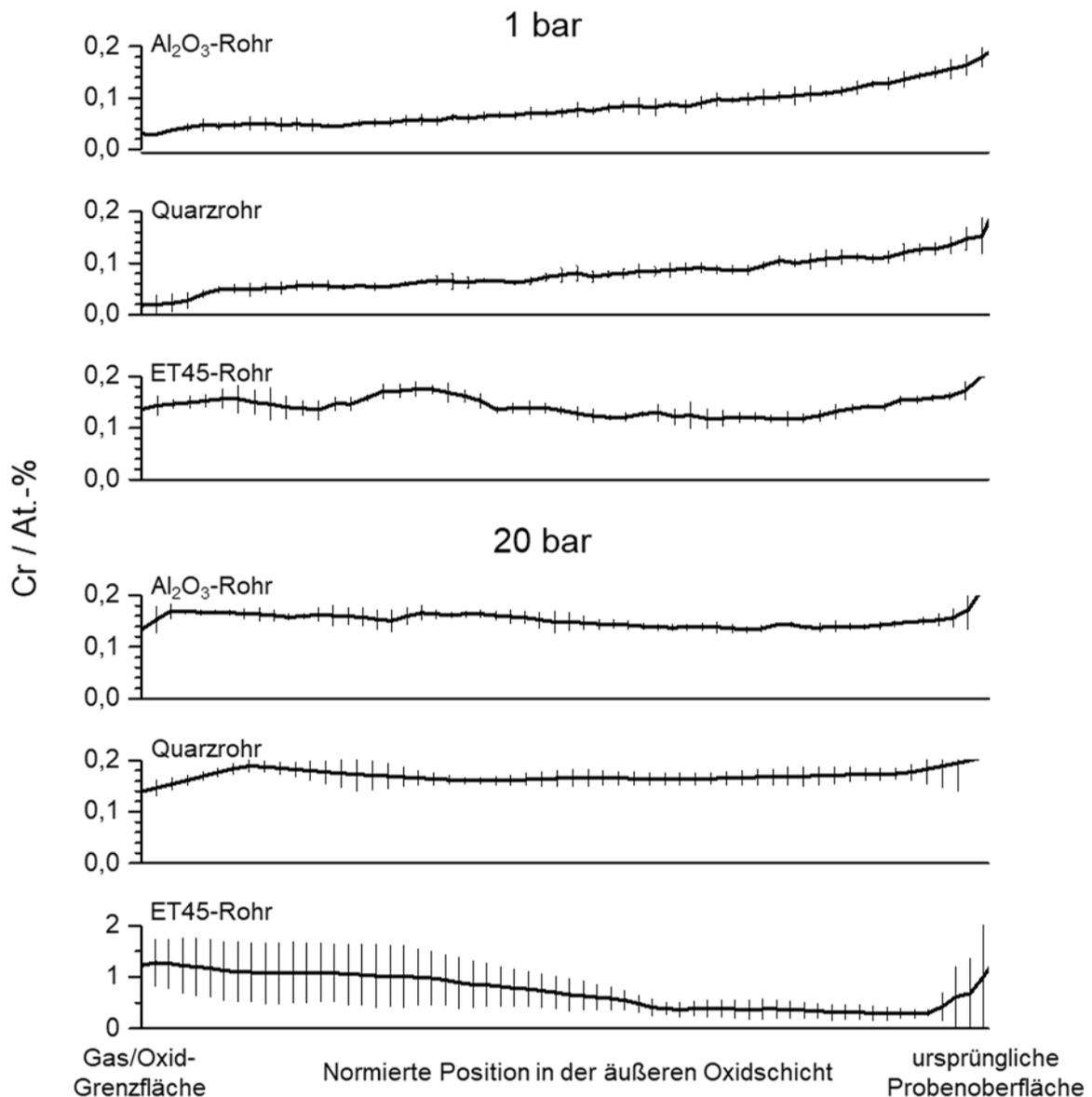


Abbildung 25 Cr-Verteilung in der äußeren Oxidschicht auf T22 in befeuchteter Luft nach 1000 h bei 500 °C, 1 und 20 bar in den drei getesteten Rohren, gemittelte Werte aus mehreren ESMA-Linescans. Nach [168]

Es können drei verschiedene Typen des Verlaufs abhängig von Rohrmaterial und Druck differenziert werden:

- 1 bar Quarzrohr & 1 bar Al₂O₃-Rohr: geringer Cr-Gehalt, nach außen abnehmender Gradient
- 1 bar ET45-, 20 bar Quarz- & 20 bar Al₂O₃-Rohr: leichte Anreicherung von maximal 0,2 At.-% Cr mit gleichmäßiger Verteilung
- 20 bar ET45: starke Anreicherung mit bis 2 At.-% Cr, vorwiegend nahe der Oberfläche

➔ Nach McCarty et al. [162] können mittels Raman-Spektroskopie Cr-Anreicherungen sowohl in (Fe,Cr)₂O₃ wie auch in (Fe,Cr)₃O₄ nachgewiesen werden. Die Messungen

zeigen ein gleiches Fe_2O_3 -Spektrum bei den Oxiden mit bis zu 0,2 At.-% Cr (siehe Abbildung 25). In der bei 20 bar im ET45 Rohr gebildeten Schicht kann auch mittels Raman-Spektroskopie Cr nachgewiesen werden. Abbildung 26 zeigt exemplarisch ein Spektrum für eine Oxidschicht mit wenig Cr (max. 0,2 At.-%) im Vergleich zu dem des Cr-angereicherten Oxids.

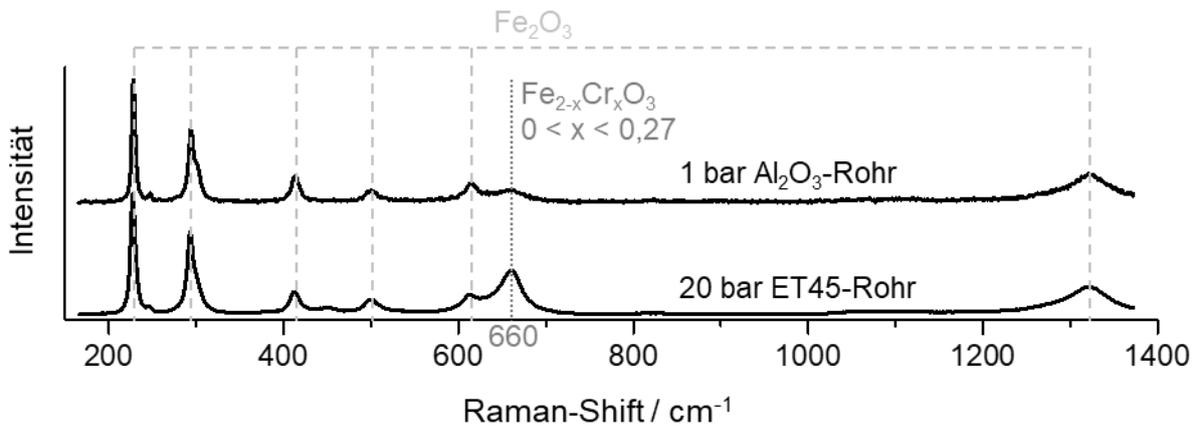


Abbildung 26 Raman-Spektren von Fe_2O_3 nach 1000 h auf T22, beispielhaft von der bei 1 bar im Al_2O_3 -Rohr ausgelagerten Probe für Cr-armes Fe_2O_3 , im Vergleich zur 20 bar / ET45-Rohr Probe. Nach [168]

Über die Banden bei 230, 250, 290, 410, 500, 620, 660 und 1320 cm^{-1} kann eindeutig Fe_2O_3 zugeordnet werden [169, 170]. Ein höhere Intensität der Bande bei 660 cm^{-1} deutet auf eine leichte Anreicherung von Cr^{3+} in der Fe_2O_3 -Schicht hin [162] und bestätigt somit den höheren Cr-Gehalt der äußeren Oxidschicht auf T22 nach 1000 h Auslagerung im ET45-Rohr bei 500 °C und 20 bar.

Das Rohrmaterial kann die Oxidschichten durch die Bildung flüchtiger Verbindungen beeinflussen, die wiederum auf den Proben adsorbieren oder zumindest die Oberflächenreaktionen beeinflussen. Die Rohroberflächen bestehen hauptsächlich aus Al_2O_3 , SiO_2 oder Cr_2O_3 , die Probenoberflächen aus Fe_2O_3 . Auch die Oberflächen der Tiegel aus Al_2O_3 könnten die Gasatmosphäre beeinflussen. Die Partialdrücke der dominanten flüchtigen Verbindungen über den jeweiligen Oxiden können anhand von Abbildung 17 für die zwei Atmosphären verglichen werden.

- ➔ Durch den ähnlichen Partialdruck von $\text{Si}(\text{OH})_4$ und $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ müssten sich ähnliche Mengen von Si und Cr in der nach außen wachsenden Fe-Oxidschicht ablagern. Die Abscheidung wird durch die niedrige Konzentration und damit niedrige Aktivität der Elemente in der Fe-Oxidschicht angetrieben.
- ➔ Im Fall des ET45-Rohrs kann sowohl bei 1 bar als auch bei 20 bar nachgewiesen werden, dass sich Cr in der äußeren Oxidschicht anreichert. Bei 1 bar wird im Gleichgewicht ein Partialdruck von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ um 10^{-10} bar erwartet. Die ESMA-Messungen zeigen, dass dann Cr vom Rohr auf die Proben transportiert wird. Dieser Wert liegt eine Größenordnung unter dem Partialdruck, ab dem ein signifikanter Massenverlust

durch die Bildung von flüchtigen Verbindungen angenommen wird [47]. Die zusätzliche Einbindung von Cr geht mit einer leicht erhöhten Oxidschichtdicke einher. Wie auch die Bildung von größeren Plättchen in den ET45-Rohren zeigt, könnte gleichzeitig die Oberflächendiffusionsrate steigen. Bei 20 bar kommt es zu einer Anreicherung von 1-2 At.-% Cr in der äußeren Oxidschicht. Dabei kann das Cr an der Oberfläche abgeschieden und durch das Wachstum der Oxidschicht über $\text{Fe}^{2+/3+}$ Diffusion nach außen in die Schicht eingebunden werden [67]. Durch die hohe Porosität der Schicht (siehe Abbildung 19) ist es möglich, dass die flüchtigen Verbindungen auch weiter innen abgeschieden werden.

In den ESMA-Messungen an T22 nach 1000 h Auslagerung bei 500 °C und 20 bar im Quarzrohr wurden lokal maximal 0,18 At.-% Si in der Oxidschicht nachgewiesen (nicht gezeigt). Da durch die Probenpräparation leichte Si-Verunreinigungen auf den Schliff gelangen können, werden diese Werte nicht weiter ausgewertet. Klar ist, dass im ET45-Rohr mit etwa 1-2 At.-% Cr eine Abscheidung aus der Gasphase stattgefunden hat, während im Quarzrohr keine Si-Abscheidung aus der Gasphase beobachtet werden kann.

➔ Obwohl trotz des hohen Si(OH)_4 -Partialdrucks kein Einbau von Si in der Oxidschicht von T22 nach Auslagerung im Quarzrohr nachgewiesen wird, zeigen die Unterschiede in der Plättchenstruktur (Abbildung 23) eine Änderung der Oberflächendiffusion.

5.1.4 Temperatureinfluss bei ferritisch/bainitischem Stahl

Um den Einfluss der Temperatur auf die Cr-Abscheidung im ET45-Rohr und den Einfluss des Gesamtdrucks zu untersuchen, wurden die Auslagerungen bei 1 bar im Quarzrohr und im ET45-Rohr sowie bei 20 bar im ET45-Rohr bei 400, 500 und 650 °C durchgeführt (siehe Versuchsübersicht in Tabelle 6, Kürzel T). Die Oberflächen der T22-Proben nach 1000 h sind in Abbildung 27 dargestellt.

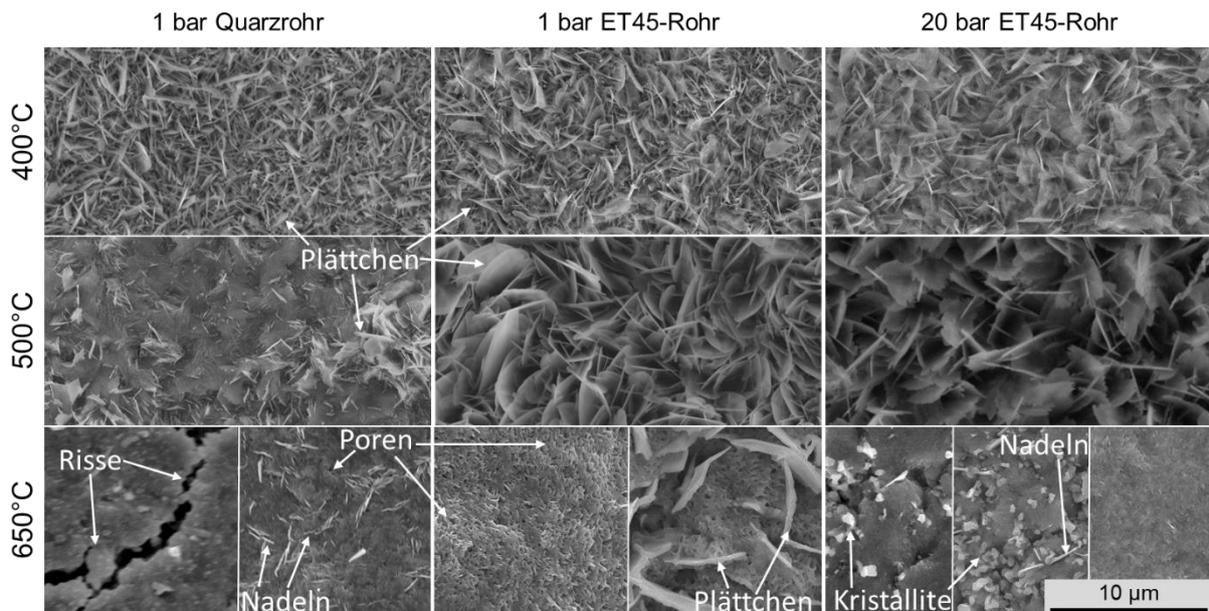


Abbildung 27 REM-Oberflächenaufnahmen von T22 nach 1000 h in befeuchteter Luft bei jeweils 400, 500 und 650 °C im Quarzrohr bei 1 bar und im ET45-Rohr bei 1 und 20 bar. Aufgrund der unregelmäßigen Struktur bei 650 °C sind hier jeweils mehrere Aufnahmen dargestellt.

Bei 400 °C haben sich bei allen Bedingungen Plättchen an der Oberfläche gebildet. Diese werden auch bei 500 °C beobachtet, hier entsteht allerdings bei 1 bar im Quarzrohr bei 500 °C eine dichtere Struktur, während im ET45-Rohr unabhängig vom Druck größere Plättchen entstehen. Bei den Auslagerungen bei 650 °C hat sich nach allen Zeiten (310, 690 und 1000 h) und bei allen drei Bedingungen eine feinporige Struktur an der Oberfläche gebildet, auf der vereinzelt Plättchen oder lange Nadeln wachsen. Diese Struktur ist teilweise rissig, in den Rissen sind größere Kristallite erkennbar. Diese inhomogene Struktur wird in Abbildung 27 an beispielhaften Stellen gezeigt.

- ➔ Ähnliche Ergebnisse haben Pujilaksono et al. [75] für die Oxidation von Fe für 24 h in befeuchtetem O₂ vorgestellt, dabei haben sich bei 400 und 500 °C Plättchen und bei 600 °C eine feinporige Struktur ausgebildet. Die Bildung der Plättchen basiert auf der Oberflächendiffusion in ihrem hohlen Kern (siehe Kapitel 2.2.3 und Abbildung 6). Daraus ergibt sich, dass bei hohen Temperaturen, wenn die Diffusion im Gitter und an den Korngrenzen im Vergleich zunimmt, keine Plättchen entstehen [71, 171].

In der Oxidschicht auf allen T22-Proben, die bei 650 °C ausgelagert wurden, hat sich neben der bekannten Oxidstruktur (Abbildung 18) zusätzlich vereinzelt FeO gebildet, siehe Abbildung 28.

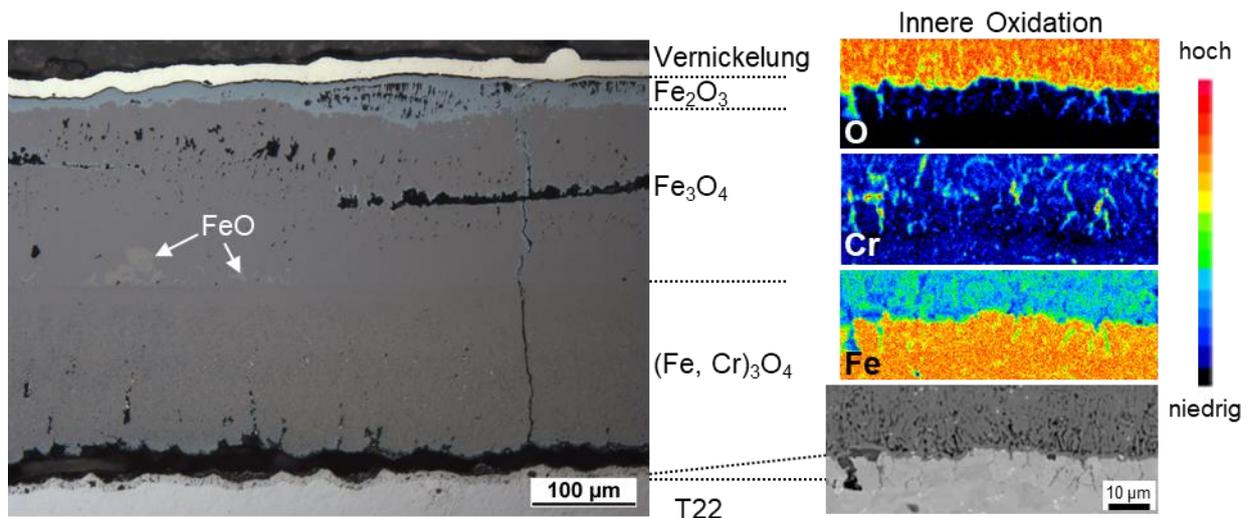


Abbildung 28 Links: Lichtmikroskopische Aufnahme eines Schiffs von T22 nach 1000 h in befeuchteter Luft bei 650 °C und 1 bar im Quarzrohr. Lokal bildet sich FeO in der äußeren Oxidschicht. Rechts: ESMA-Elementverteilungen und eine BSE-Aufnahme zeigen die innere Oxidation an T22 nach 1000 h in befeuchteter Luft bei 650 °C und 1 bar im ET45-Rohr.

Quantitative Punktmessungen mit ESMA bestätigen FeO mit $48,19 \pm 0,19$ % Fe, $50,38 \pm 0,33$ % O, $0,08 \pm 0,01$ % Cr und $0,11 \pm 0,01$ % Mn und C-Verunreinigungen.

- ➔ FeO ist durch seine typische Abweichung von der stöchiometrischen Zusammensetzung ein guter Kationenleiter und kann erheblich zum Schichtwachstum beitragen [172]. Hier liegt FeO jedoch nur vereinzelt in der Schicht vor und trägt daher nicht zum Wachstum der gesamten Schicht bei. Cr unterdrückt die FeO-Bildung (beispielsweise ab 1,4 % Cr bei 1000 °C [172]). Zusammen mit der höheren thermodynamischen Stabilität von FeCr₂O₄ im Vergleich mit FeO (Abbildung 1) kann dies erklären, warum sich nur in der Cr-armen, äußeren Oxidschicht FeO bildet.
- ➔ FeO ist ab 570 °C stabil und kann daher in dieser Versuchsreihe nur bei den Auslagerungen bei 650 °C gebildet werden [69]. Die Präsenz von FeO in der Fe₃O₄-Lage zeigt weiterhin, dass die Diffusion von Fe im Vergleich mit Sauerstoff schneller ist. Dadurch bildet sich das O-ärmere FeO statt Fe₃O₄.

Nur bei 650 °C bildet sich Cr₂O₃ in Form von innerer Oxidation, siehe Abbildung 28.

Abbildung 29 zeigt die spezifische Massenänderung von T22 über der Auslagerungszeit. Die Massenzunahme aller Proben verläuft parabolisch oder paralinear, eine genaue Bestimmung der Wachstumsraten ist aufgrund des kleinen Datensatzes und teilweise großen Unsicherheiten nicht angebracht. Die über 200 µm dicke Oxidschicht, die sich bei 650 °C bildet, kann leicht abplatzen. Abgeplatzte Oxidschichten werden in die Berechnung der Massenänderung mit aufgenommen. Nach dem Abplatzen wächst die Oxidschicht jedoch wieder schneller, sodass z. T. eine starke Streuung der Werte entsteht.

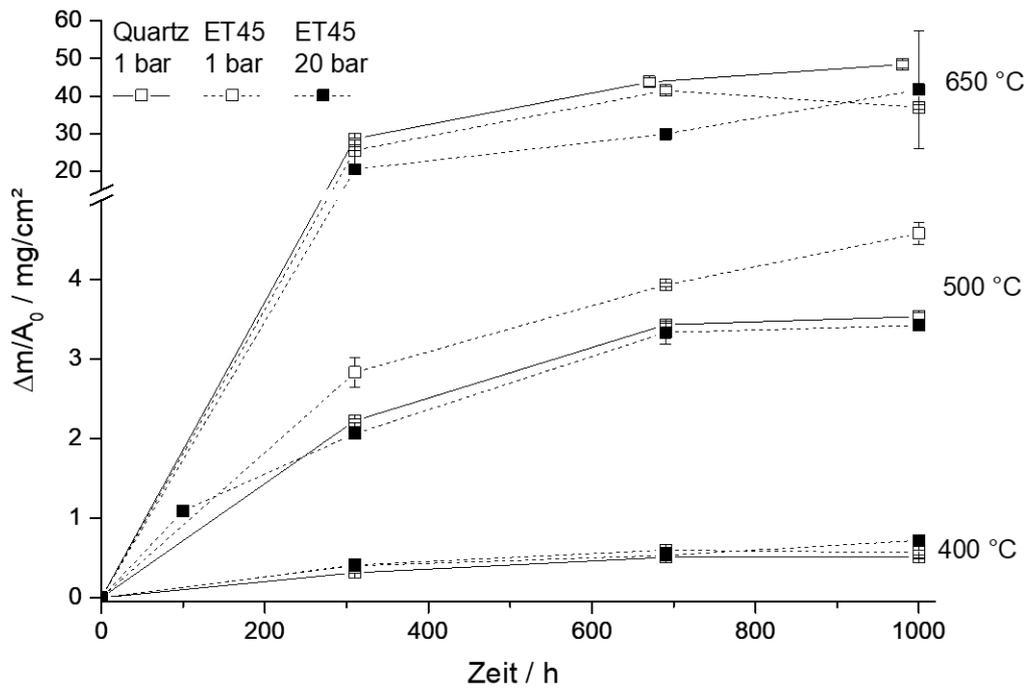


Abbildung 29 Spezifische Brutto-Massenänderung von T22 inkl. Abplatzungen bei 400, 500 und 650 °C jeweils bei 1 bar im Quarz- und ET45-Rohr und bei 20 bar im ET45-Rohr in befeuchteter Luft. Mittelwerte aus jeweils zwei Proben pro Messpunkt. Bei den Messungen bei 650 °C wurden FeO und Fe₃O₄ gemeinsam gemessen.

Die Temperatur hat erwartungsgemäß einen deutlich größeren Einfluss auf die Wachstumsrate als der Druck oder das Rohrmaterial. Die Messungen der Oxidschichtdicken nach 1000 h zeigen ein ähnliches Bild (Abbildung 30).

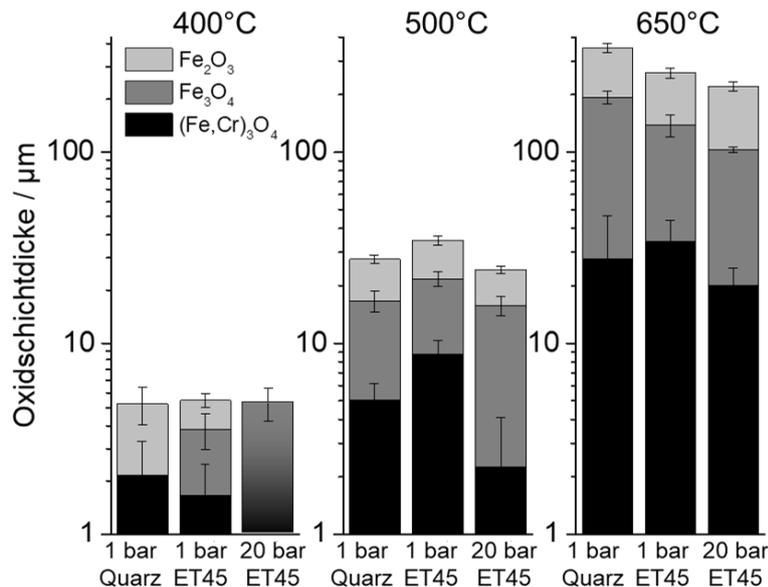


Abbildung 30 Logarithmische Auftragung der mittleren Schichtdicken von Fe₂O₃, Fe₃O₄ und (Fe,Cr)₃O₄ auf T22 nach 1000 h bei 400, 500 und 650 °C bei jeweils 1 bar im Quarz- und ET45-Rohr und bei 20 bar im ET45-Rohr in befeuchteter Luft. Nach 400 °C bei 20 bar im ET45-Rohr kann nicht eindeutig zwischen innerer und äußerer Oxidschicht differenziert werden.

Bei 400 °C bilden sich bei allen Bedingungen Schichten mit etwa 5 μm Dicke aus. Auf der Probe, die bei 20 bar im ET45-Rohr ausgelagert wurde, fehlt Fe₂O₃ und die Trennung der äußeren und inneren Oxidschicht ist nicht erkennbar, daher wurde hier die Dicke der gesam-

ten Schicht gemessen. Im Rahmen der Messunsicherheit bilden sich bei 400, 500 und 650 °C jeweils ähnlich dicke Schichten unabhängig von Druck und Rohrmaterial, allerdings mit einer stark unterschiedlichen Verteilung der Oxidphasen. Um die relative Verteilung der Phasen über die Oxidschicht zu untersuchen, sind diese in Abbildung 31 als Anteil der Phasen von der Gesamtschichtdicke aufgetragen. Mit diesem Diagramm kann die Änderung der Phasenanteile über der Temperatur verglichen werden.

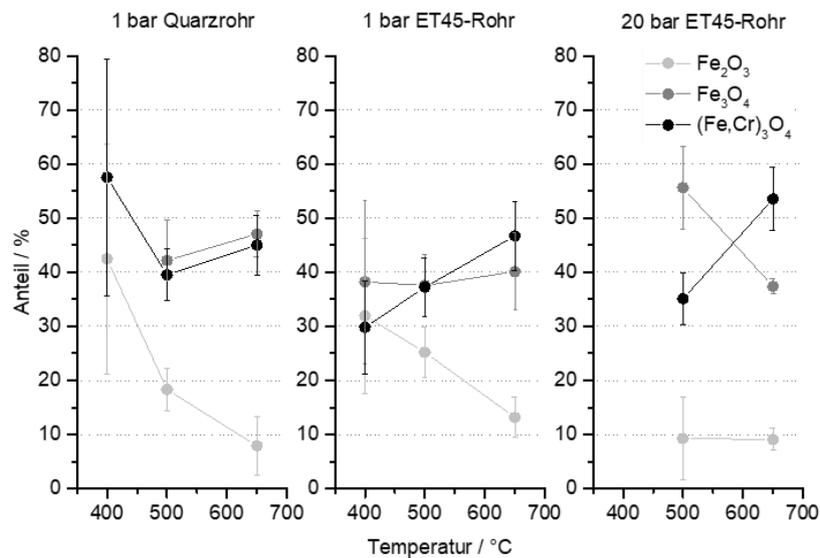


Abbildung 31 Mittlerer Anteil der einzelnen Oxide auf T22 über der Temperatur bei 1 bar im Quarz- und ET45-Rohr und bei 20 bar im ET45-Rohr. Schattierungen geben die Messunsicherheit an.

Einige Werte decken sich im Rahmen der Messunsicherheit. Mit zunehmender Temperatur nimmt der (Fe,Cr)₃O₄-Anteil an der Schicht meist zu. Gleichzeitig sinkt bei den Proben, die bei 1 bar ausgelagert wurden, der Fe₂O₃-Anteil. Im Unterschied dazu zeigt die Probe bei 20 bar einen abnehmenden Fe₃O₄-Schichtanteil.

- Die Ergebnisse aus der Untersuchung des Rohrmaterials bei 500 °C (Kapitel 5.1.3) deuten darauf hin, dass sich durch Auslagerung im ET45-Rohr in der äußeren Oxidschicht der Proben Cr angereichert hat.

Abbildung 32 zeigt die Cr-Verteilung in der äußeren Oxidschicht für die bei 1 und 20 bar im ET45-Rohr ausgelagerten Proben für alle drei Temperaturen.

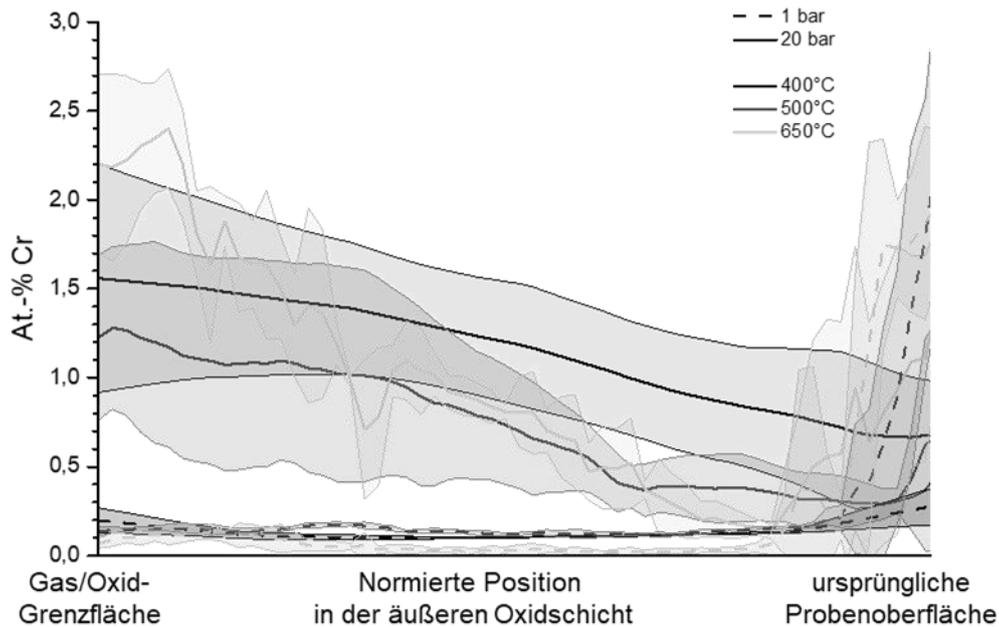


Abbildung 32 Cr-Verteilung in der äußeren Oxidschicht von T22 nach 1000 h in befeuchteter Luft im ET45-Rohr bei 400, 500 und 650 °C, gemittelt aus mehreren ESMA-Linescans.

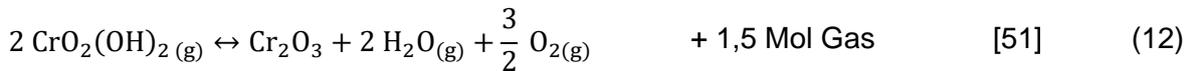
Bei allen Proben, die unter Druck ausgelagert wurden, hat sich bei allen Temperaturen mehr als 1 At.-% Cr angereichert, während der Anteil in den Proben bei 1 bar immer unter 0,2 At.-% bleibt. Das ist besonders im Vergleich mit dem Verlauf des $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -Partialdrucks über der Temperatur für die zwei Bedingungen interessant (Abbildung 17). Bei 650 °C und 1 bar liegt $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ bei $1 \cdot 10^{-9}$ bar, bei 20 bar und 400 °C bei $5 \cdot 10^{-9}$ bar, also dem 5-fachen. Im Vergleich dazu steigt $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ beispielsweise bei 1 bar von 500 °C mit $2 \cdot 10^{-10}$ auf 650 °C mit $1 \cdot 10^{-9}$ etwa um eine Größenordnung. Diese Änderung von $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ mit der Temperaturänderung bei 1 bar ist damit größer als zwischen 650 °C, 1 bar und 400 °C, 20 bar.

➔ Dennoch ist die Cr-Anreicherung bei 400 °C und 20 bar deutlich höher als bei 650 °C und 1 bar, während die Abhängigkeit der Cr-Anreicherung von der Temperatur gering ist. Daraus lässt sich schließen, dass die Cr-Anreicherung in der Oxidschicht nicht aus dem berechneten $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ bestimmt werden kann. Vielmehr spielt der Gesamtdruck des Systems eine entscheidende Rolle. Wie in Kapitel 5.1.1 dargelegt wird, ist der direkte Einfluss des Drucks auf die Prozesse im Oxid (siehe Abbildung 5) vernachlässigbar. Dennoch wird ein starker Einfluss des Drucks speziell auf die Cr-Anreicherung im ET45-Rohr festgestellt. Das Massengleichgewicht der Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nach Gleichung (12) ist:

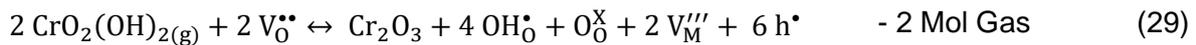
$$K_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2} = e^{\frac{-\Delta G_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}^{1 \text{ bar}}}{RT}} \cdot \frac{a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}^{0,5} a_{\text{H}_2\text{O}} a_{\text{O}_2}^{0,75}}{a_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}} \quad (27)$$

Dabei stehen a_i für die Aktivitäten der Verbindungen i . Die Bildung oder Abscheidung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ wird durch Temperatur, Druck, Gaszusammensetzung und $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ be-

stimmt. Dabei kann $a_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$ für die Cr_2O_3 -bedeckte Oberfläche des ET45-Rohrs als eins und für die Fe_2O_3 -Schicht auf T22 als null angenommen werden. Dadurch liegt ein Gradient vor, der zur Cr-Anreicherung im Fe_2O_3 führt. Nach Gleichung (12) würden sich bei der Abscheidung von Cr als Cr_2O_3 gleichzeitig O_2 und $\text{H}_2\text{O}_{(\text{g})}$ bilden, wodurch sich das Gasvolumen erhöht. Über die Reaktion kann die erhöhte Cr-Abscheidung unter Druck damit nicht erklärt werden. Deswegen wird vorgeschlagen, dass die verbleibenden adsorbierten O^{2-} und OH^- -Gruppen direkt in das Oxid eindiffundieren. Beispielsweise könnten folgende Einzelreaktionen ablaufen, wobei sich die Gasmenge wie angegeben ändert.



Insgesamt ergibt sich:



Die Dissoziation von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nach der vorgeschlagenen Gleichung (29) ist limitiert durch die Verfügbarkeit von $\text{V}_0^{\bullet\bullet}$ an der Oberfläche und die Eindiffusion von OH_0^{\bullet} und $\text{V}_M^{\prime\prime\prime}$. Insgesamt ergibt sich unter Druck eine erhöhte Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ aus Cr_2O_3 über Gleichung (12) und eine erhöhte Cr-Abscheidung aus diesem Gas auf Cr-armen Oberflächen über die Reaktion von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ mit Sauerstoffleerstellen in Fe_2O_3 (Gleichung (29)).

5.1.5 Vergleich mit ferritisch/martensitischem und austenitischem Stahl

Das Verhalten der höherlegierten Werkstoffe P91 und DMV 304 HCu im Vergleich mit T22 wird im Folgenden analysiert. Diese Legierungen wurden zusammen mit T22 bei 400, 500 und 650 °C bei 1 bar im Quarzrohr, bei 1 bar im ET45-Rohr und bei 20 bar im ET45-Rohr ausgelagert (siehe Versuchsübersicht in Tabelle 6, Kürzel TCr). Schliffbilder der Oxidschichten nach 1000 h sind in Abbildung 33 dargestellt.

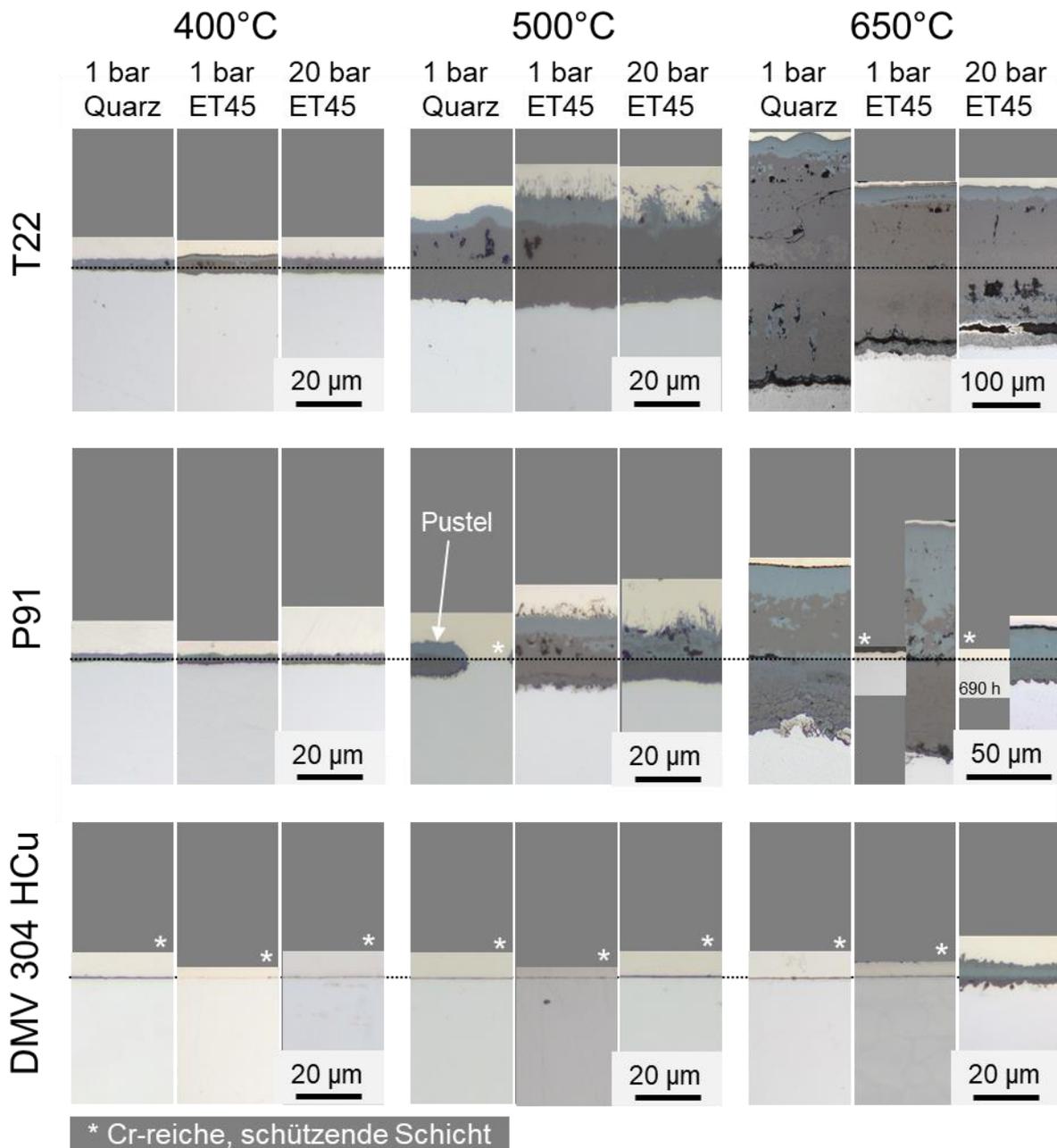


Abbildung 33 Schliffbilder der Proben nach 1000 h für die Legierungen T22, P91 und DMV 304 HCu bei 400, 500 und 650 °C im Quarzrohr bei 1 bar und im ET45-Rohr bei 1 und 20 bar. Die punktierte Linie gibt die ursprüngliche Metalloberfläche an. Um die dickeren Oxidschichten von T22 und P91 bei 650 °C darzustellen, wurden andere Vergrößerungen gewählt. Auf P91 bilden manche Proben bei 650 °C Fe-Oxidschichten, während andere ein schützendes Verhalten zeigen. Die Cr-reichen, schützenden Schichten (*) wurden mit Raman-Spektroskopie charakterisiert (hier nicht gezeigt).

Im Gegensatz zur Auslagerung an trockener Luft [173] tritt auf P91 (9 % Cr) in befeuchteter Luft Breakaway auf. Mit 19 % Cr in DMV 304 HCu wurde bei fast allen Bedingungen eine schützende Oxidschicht gebildet. Im Gegensatz zu T22 kann für P91 und DMV 304 HCu eine deutliche Temperaturabhängigkeit der Morphologie der Oxidschicht festgestellt werden. Die Oxidschichten werden im Folgenden zuerst für P91, dann für DMV 304 HCu detaillierter diskutiert.

5.1.5.1 Ferritischer/martensitischer Stahl P91

Die Oxidphasen wurden mit ESMA und Raman-Spektroskopie bestimmt (hier nicht gezeigt). Bei 400 °C bilden sich auf P91 Fe-Oxidschichten aus. Bei 500 °C dominiert die Bildung von Fe-Oxid-Pusteln neben einer schützenden $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$ Schicht mit $x < 1,6$ nach [162]. Diese kann sich durch die höhere Diffusionsrate von Cr bei höheren Temperaturen bilden. Bei 650 °C wird der positive Effekt der schnelleren Cr-Diffusion noch deutlicher: Während manche Proben eine durchweg schützende Oxidschicht aufweisen, bildet sich auf anderen die bei diesen Bedingungen typische mehrlagige Fe-Oxidschicht (siehe Abbildung 6).

→ Dieses Verhalten ist vergleichbar zu Ergebnissen einer Studie an P91 bei 650 °C in Luft mit 10 % H_2O bei 1 bar [173]. Dabei waren alle Proben ab 1500 h im Breakaway. Galerie et al. [45] begründen dieses Phänomen damit, dass die Adsorption von H_2O von den Säure/Base-Eigenschaften der Oberfläche bestimmt wird. Fe_2O_3 ist etwas basischer als Cr_2O_3 . Sobald sich Fe-Oxid Pusteln bilden, wachsen diese lateral durch die bevorzugte Reaktion mit H_2O , sodass die gesamte Probenoberfläche mit Fe-Oxiden bedeckt wird.

Gleichzeitig wird P91 durch die Auslagerung bei 500 bzw. 650 °C sensibilisiert, wie im geätzten Schlifffbild zu sehen ist (Abbildung 34).

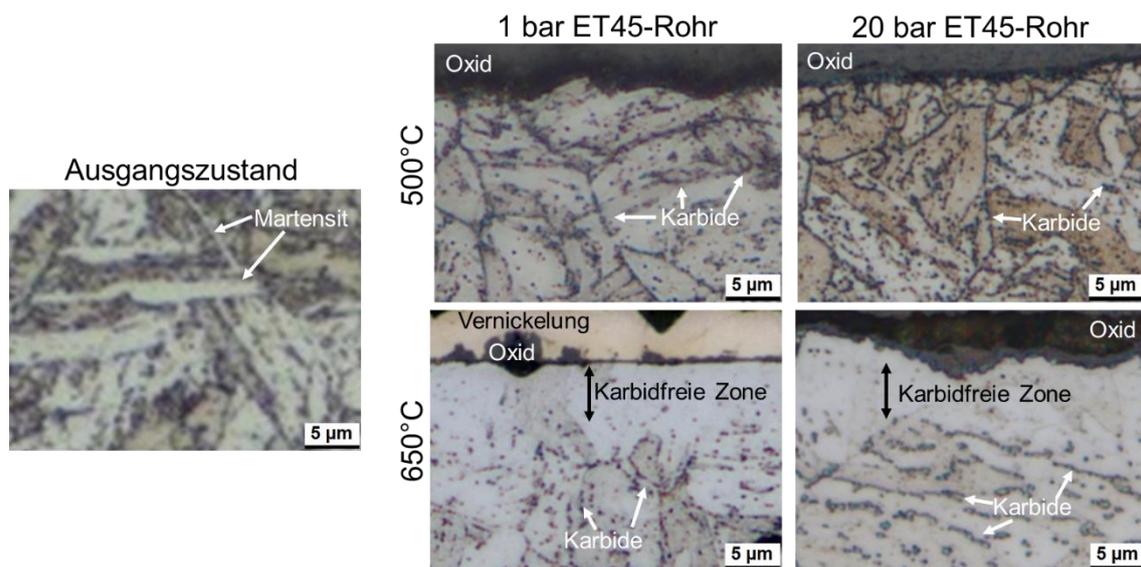


Abbildung 34 Links: martensitisches Gefüge von P91 im Ausgangszustand, mit V2A-Beize geätzt. Rechts im Vergleich: Randzone des P91 nach 1000 h Auslagerung in befeuchteter Luft bei 500 und 650 °C und 1 und 20 bar im ET45-Rohr, ebenfalls mit V2A-Beize geätzt.

Die erhöhte Cr-Diffusion spiegelt sich auch in dessen Verarmung unter der Oxidschicht wieder, die an der carbidgefreien Zone erkennbar ist. Diese werden vom äußeren Druck nicht beeinflusst.

In Kapitel 5.1.2 wurde der Einfluss des Drucks auf die Oxidschichtbildung anhand von T22 bei 20 bar und 500 °C im Al_2O_3 -Rohr untersucht. Dabei wird nach 1000 h eine leichte Anreicherung von Cr in der äußeren Oxidschicht beobachtet (Abbildung 25). Die Werkstoffe P91

und DMV 304 HCu wurden dagegen nicht im Al_2O_3 -Rohr, aber für 310 h bei 500 °C und 1 und 20 bar im Quarzrohr ausgelagert. Anhand dieser Proben kann der Einfluss des Drucks auf die Oxidschichten dieser Legierungen untersucht werden. Die Auslagerungen im Quarzrohr zeigen im Vergleich zum Al_2O_3 -Rohr, wie in Kapitel 5.1.3 beschrieben, nur Änderungen in der Oberflächendiffusion. Nach 310 h bei 500 °C und 20 bar im Quarzrohr haben sich auf DMV 304 HCu eine schützende Cr-reiche Oxidschicht, auf P91 Fe-Oxid-Pusteln gebildet. In den Fe-reichen Oxidschichten wurde vergleichbar mit den Untersuchungen an T22 (Abbildung 25) der Cr-Gehalt bestimmt. Abbildung 35 zeigt die Cr-Verteilung in der äußeren Oxidschicht der Fe-reichen Oxide auf P91 und T22 nach 310 h bei 20 bar und 500 °C im Quarzrohr.

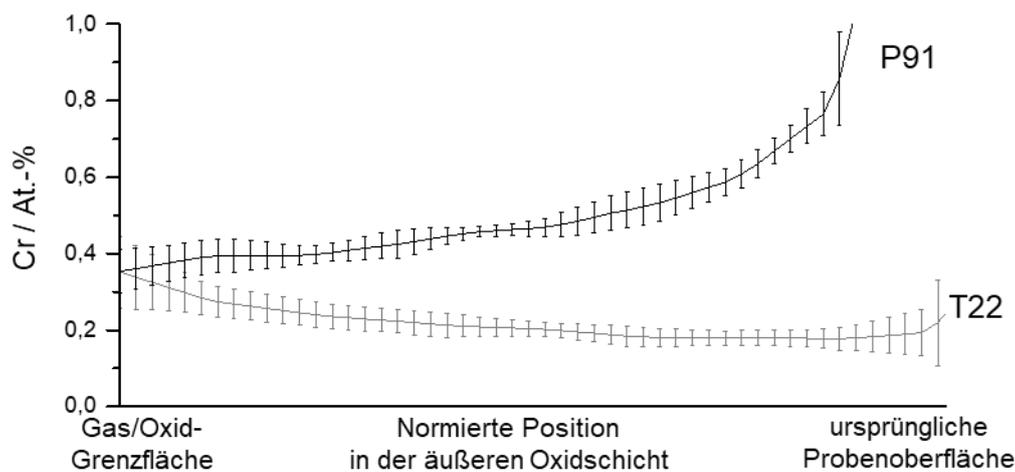


Abbildung 35 Cr-Verteilung (ESMA) in der äußeren Oxidschicht auf P91 und T22 nach 310 h im Quarzrohr bei 20 bar und 500 °C.

Durch das Quarzrohr und eine Positionierung der Proben in Strömungsrichtung mit aufsteigendem Cr-Gehalt kann sichergestellt werden, dass das Cr von den Proben selbst stammt. In der äußeren Oxidschicht auf T22 (2,3 At.-% in der Legierung) werden maximal 0,4 At.-% Cr angereichert. Der höhere Cr-Gehalt auf P91 von bis zu 0,8 At.-% wird auf den Legierungsgehalt von 9,7 At.-% zurückgeführt. Dabei fällt auf, dass sich der um Faktor 4,2 höhere Cr-Gehalts in P91 nicht direkt in der Cr-Anreicherung im Oxid widerspiegelt. Die Cr-Verteilung auf P91 hat einen nach außen abnehmenden Gradienten, während auf T22 der maximale Cr-Gehalt an der Gas/Oxid-Grenzfläche vorliegt. Interessant ist, dass der Cr-Gehalt an der Gas/Oxid-Grenzfläche auf beiden Werkstoffen gleich ist (0,35 At.-%).

In den Oxidschichten auf P91 (Abbildung 33) zeigt sich bei 650 °C ein deutlicher Einfluss des Drucks. Bei 20 bar im ET45-Rohr entsteht eine dünnere, aber Fe-reiche Oxidschicht, deren Morphologie sich deutlich von den anderen Fe-reichen Oxidschichten auf P91 unterscheidet. Die äußere Oxidschicht besteht in diesem Fall (P91 nach 1000 h bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr) nur aus Fe_2O_3 , wobei sich nahe der Oberfläche Cr angereichert hat, siehe Abbildung 36. Diese Cr-Verteilung unterscheidet sich von der breiteren Cr-Verteilung in

Fe-reichen Oxidschichten, die sich bei der gleichen Auslagerung auf T22 gebildet haben (vergleiche Abbildung 32).

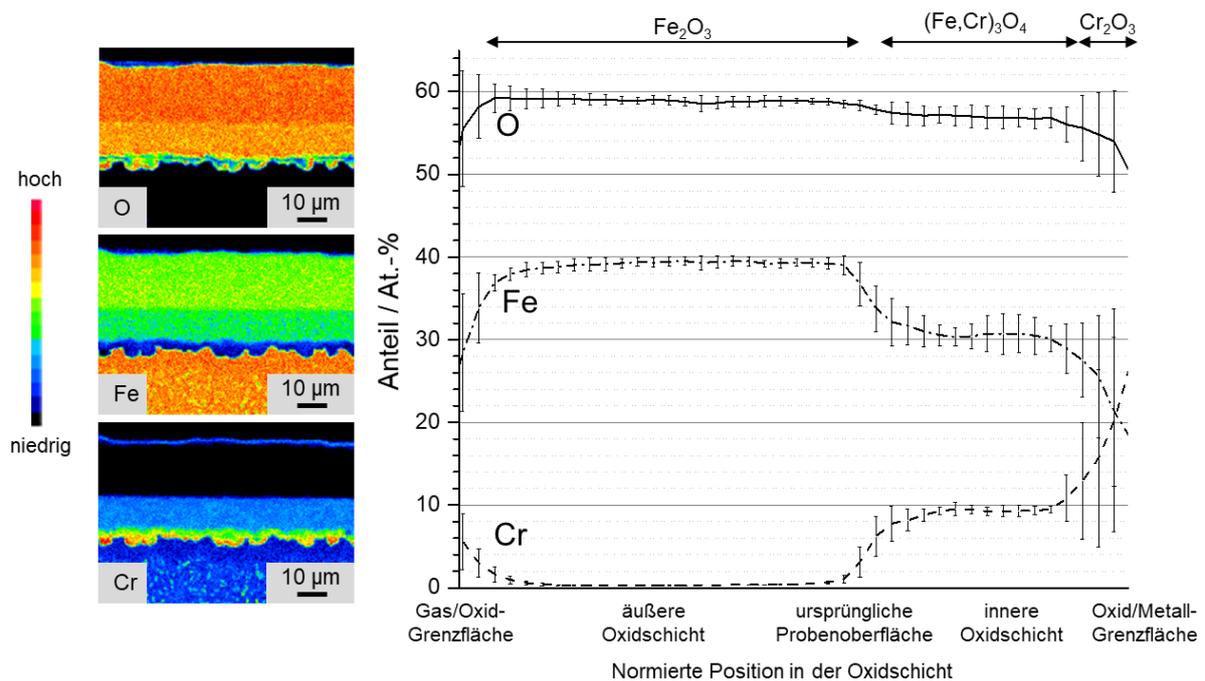


Abbildung 36 Oxidschicht auf P91 nach 1000 h bei 20 bar und 650 °C im ET45-Rohr. Links: Elementverteilungen (ESMA) von O, Fe und Cr. Rechts: Gemittelte Elementverteilung aus ESMA-Linescans durch die Oxidschicht dieser Elemente.

Um zu charakterisieren, inwiefern sich neben dem Aufbau der Oxidschicht auf P91 bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr auch die Kornstruktur unterscheidet, sind in Abbildung 37 die entsprechenden Mikrostrukturen des Oxids auf P91 (unten) im Vergleich mit einer typischen Schicht auf T22 (oben) dargestellt.

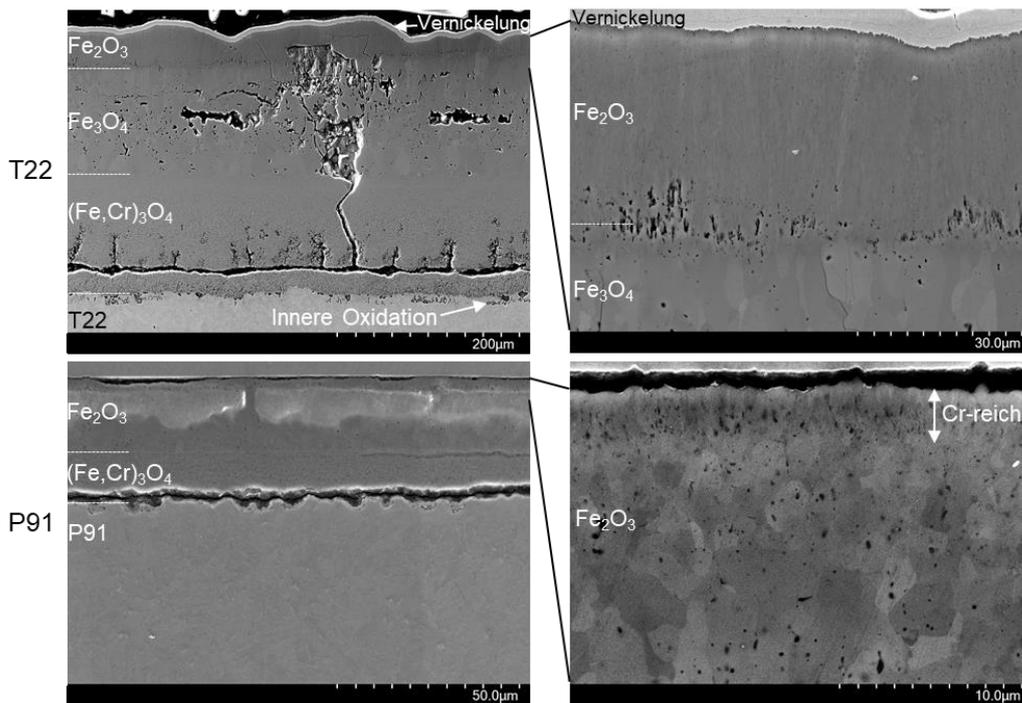


Abbildung 37 SE-Aufnahmen von Schlifflagen der gesamten Oxidschicht und Zoom des obersten Bereichs einer typischen Schicht auf T22 nach 1000 h Auslagerung bei 650 °C im Vergleich mit der andersartigen Struktur auf P91 bei 650 °C und 20 bar nach 1000 h im ET45-Rohr. Für eine bessere Darstellung der Strukturen wurden verschiedene Vergrößerungen gewählt. Die hellen Bereiche im Übersichtsbild der Oxidschicht von P91 sind Artefakte durch Aufladung des Schliffs.

Der Aufbau der Oxidschicht auf T22 entspricht dabei der in mehreren Studien beschriebenen typischen mehrlagigen Struktur im Breakaway (siehe Abbildung 6). Dabei bildet sich feinkörniges, kolumnares Fe_2O_3 und darunter grobkörnigeres, äquiaxiales Fe_3O_4 . Auf P91 ist bei diesen Bedingungen dagegen die äußere Oxidschicht aus Fe_2O_3 vorwiegend grobkörnig und äquiaxial. In der Cr-reichen Lage liegt eine etwas feinkörnigere Struktur vor.

➔ Die Struktur der Oxidschicht auf P91 bei 20 bar und 650 °C im ET45-Rohr zeigt herausfallende Merkmale– eine dünnere Schicht, Cr-Anreicherung nur an der Oberfläche, kein äußeres Fe_3O_4 , gröbere, uniaxiale Körner des Fe_2O_3 . Das deutet darauf hin, dass hierbei mehrere Prozesse der Schichtbildung von denen bei anderen Auslagerungsbedingungen abweichen:

- Das äußere Oxid bildet sich durch Diffusion von V_M''' , wobei der daraus entstehende Transport von $\text{Fe}^{2+/3+}$ nach außen unterhalb der Cr-reichen Oxidschicht an der Gas/Oxid-Grenzfläche endet. Möglich wäre das durch ein durchgängiges, Cr-reiches Oxid an der Gas/Oxid-Grenzfläche, dass die Fe-Auswärtsdiffusion verringert. Allerdings ist die Cr-reiche Lage dünn und die genaue Struktur und Zusammensetzung unbekannt. Die Ergebnisse (Abbildung 36) zeigen, dass im Gegensatz zu der Fe-Oxidschicht auf T22 (Abbildung 32) keine gleichmäßige Cr-Anreicherung entsteht, was für diesen Mechanismus spricht.

- Es entsteht eine starke Cr-Anreicherung an der Metall/Oxid-Grenzfläche, diese reduziert die Diffusionsrate von V''_{Fe} und V'''_{Fe} . Dadurch kann die Cr-reiche Schicht die dünnere Oxidschicht bewirken, sie könnte aber auch ein Resultat derselben sein. Dabei entsteht die O-reiche äußere Oxidschicht in der reinen M_2O_3 -Struktur und nicht in der M_3O_4 -Struktur (Abbildung 36).
- Bei 500 °C kann sich im Gegensatz dazu durch die geringere Diffusionsrate von Cr keine innere Cr-reiche Schicht ausbilden, sodass die Auswärtsdiffusion von Fe weniger unterdrückt wird. Es kann sich äußeres Fe_3O_4 bilden (Abbildung 33).

5.1.5.2 Austenitischer Stahl

Auf DMV 304 HCu bildet sich mit Ausnahme von der Auslagerung bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr bei allen Bedingungen eine schützende Cr-reiche Schicht aus. Nach McCarty et al. [162] kann die Zusammensetzung des $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ aus der Verschiebung der Raman-Bande bei 660-700 cm^{-1} bestimmt werden. Der Raman-Shift der Bande verschiebt sich durch die Substitution von Fe^{3+} mit Cr^{3+} . Über den annähernd linearen Zusammenhang nach McCarty et al. kann daher die Zusammensetzung des Oxids bestimmt werden. Abbildung 38 zeigt an der linken Ordinate den gemessenen Raman-Shift der Bande einzelner Punktmessungen und an der rechten Ordinate die linear verknüpfte Zusammensetzung des Oxids.

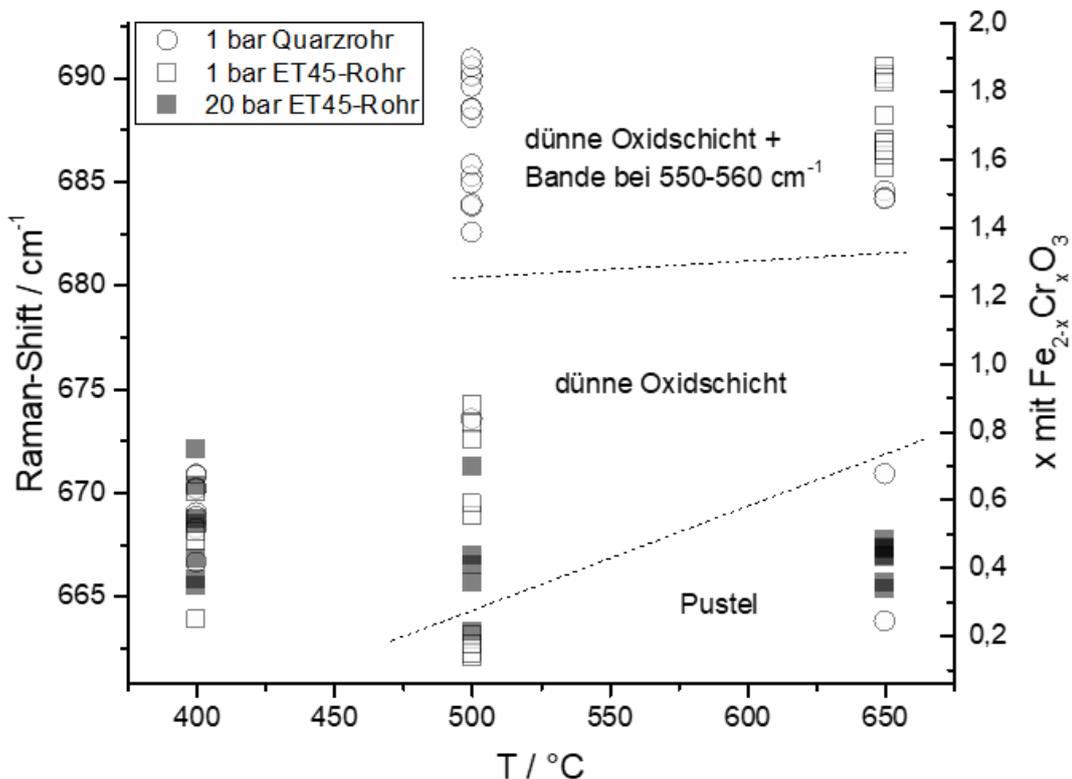


Abbildung 38 Position der Ramanbande zur Bestimmung der Zusammensetzung des $Fe_{2-x}Cr_xO_3$ auf DMV 304 HCu nach 1000 h nach [162]. Dabei ist zu beachten, dass die Bande bei reinem Fe_2O_3 und reinem Cr_2O_3 nicht auftritt. Jeder Punkt stellt eine Messung dar. Die Proben wurden für 1000 h in befeuchteter Luft ausgelagert, mit Ausnahme der Probe bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr, die Messung stammen von einer für 310 h in befeuchteter Luft ausgelagerten Probe.

Bei 400 °C bildet sich unabhängig von dem Rohrmaterial und Druck auf allen Proben eine dünne Oxidschicht mit einer Zusammensetzung zwischen $\text{Fe}_{1,75}\text{Cr}_{0,25}\text{O}_3$ und $\text{Fe}_{1,25}\text{Cr}_{0,75}\text{O}_3$ aus. Bei 500 °C spaltet sich das Spektrum deutlich weiter auf, bei 1 bar im Quarzrohr bildet sich vorwiegend Cr-reiches $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. Die zusätzliche Bande bei 550 – 560 cm^{-1} ist charakteristisch für Cr_2O_3 (hier nicht gezeigt) [162, 174]. Auf den Proben im ET45-Rohr wurden auch Raman-Spektren an der Oberfläche der Pusteln aufgenommen, diese sind etwas Fe-reicher als die dünne Oxidschicht. Bei 650 °C bildet sich im ET45-Rohr bei 1 bar eine Cr-reichere dünne Oxidschicht, während der Cr-Gehalt an der Oberfläche der Pusteln zunimmt.

➔ Interessant ist, dass deren Zusammensetzung an der Oberfläche in etwa der Zusammensetzung der dünnen, schützenden Schicht bei 400 °C entspricht. Während die Diffusion im Oxid bei 400 °C so langsam ist, dass die Fe-reiche Schicht schützend wirkt, ist dieselbe Phase bei 650 °C Teil des schnell wachsenden Oxids.

Nach 1000 h bei 20 bar im ET45 Rohr ist die ganze Probe im Breakaway, daher wurden die Messungen an einer Probe nach 310 h aufgenommen, auf der sich sowohl eine dünne Oxidschicht als auch Pusteln bilden. Die dünne Oxidschicht zeigt zwei charakteristische Banden. Die erste liegt bei $555,3 \pm 4,7 \text{ cm}^{-1}$ und identifiziert Cr_2O_3 . Die zweite Bande bei $706,4 \pm 1,7 \text{ cm}^{-1}$ kann nach McCarty et al. dem $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ -System nicht zugeordnet werden. Möglich wären die Bildung des Spinells $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ mit dem größten Raman-Shift dieser Bande mit $x > 0,9$ um 705 cm^{-1} [175]. Analog kann die Einbindung anderer Elemente in den Spinell, beispielsweise Cu, ebenfalls die Bande verschieben. Galerie et al. [45] beschreiben für Fe-15 Gew.-% Cr, dass sich in Wasserdampf dünne $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ -Schichten ausbilden, die sich mit Fe-reichen und Cr-reichen Regionen von den homogeneren Schichten in trockener Atmosphäre unterscheiden. Hier könnte dementsprechend Cr_2O_3 neben einem Fe-reichen Spinell der Zusammensetzung $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$ vorliegen.

Nach 1000 h bei 20 bar und 650 °C im ET45-Rohr ist die ganze Probe mit einer Fe-reichen Oxidschicht bedeckt. ESMA-Messungen ergeben folgende Elementverteilung in der Oxidschicht:

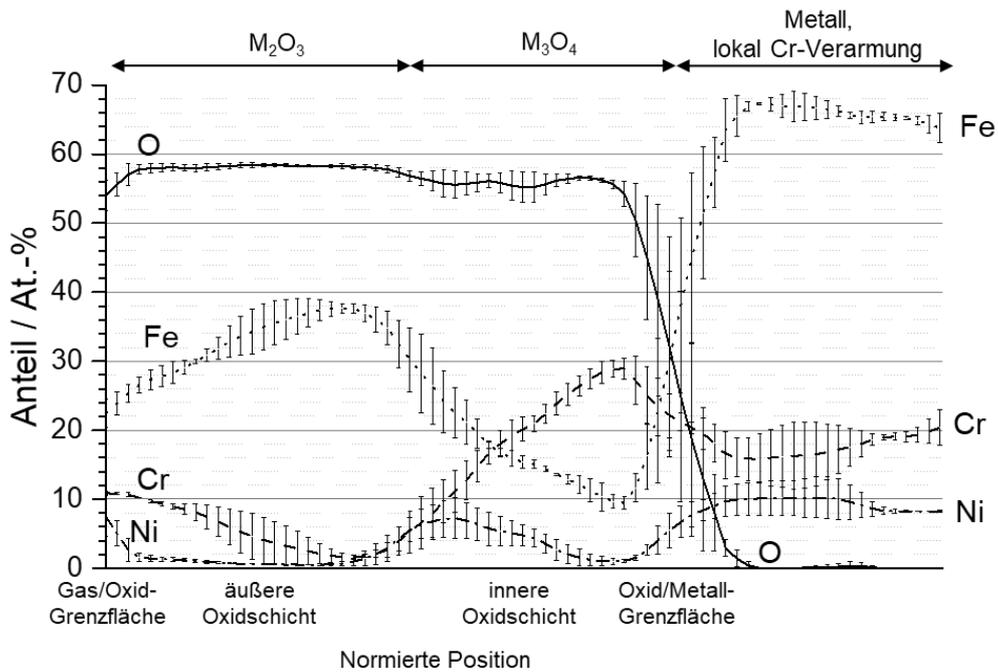


Abbildung 39 Elementverteilung in der Oxidschicht auf DMV 304 HCu nach 1000 h in befeuchteter Luft bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr.

Die äußere Oxidschicht liegt in der M_2O_3 -, die innere in der M_3O_4 -Struktur vor (aus Raman-Spektroskopie, hier nicht gezeigt). Beide zeigen Gradienten in Cr, Fe und Ni. Darunter haben sich lokal Zonen mit innerer Oxidation und Cr_2O_3 ausgebildet. Abbildung 40 zeigt die Struktur der Oxidschicht. Raman-Messungen bestätigen die mittels ESMA bestimmten Cr- und Ni-Gehalte nach [162, 175].

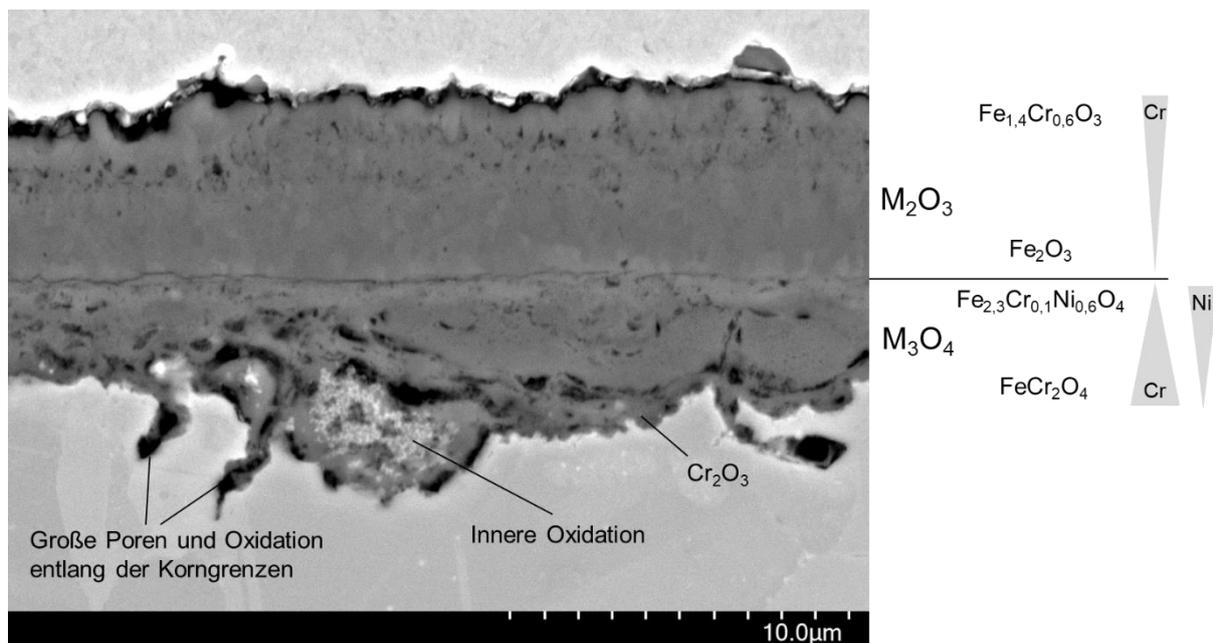


Abbildung 40 BSE-Aufnahme der Oxidschicht nach 1000 h in befeuchteter Luft auf DMV 304 HCu bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr. Zuordnungen der Phasen erfolgt über Raman- und ESMA-Messungen.

Während sich bei den anderen Rohrmaterialien bzw. bei anderen Temperaturen dünne $(\text{Fe,Cr})_2\text{O}_3$ Schichten auf DMV 304 HCu ausbilden, liegen bei 20 bar und 650 °C im ET45-Rohr schon nach 310 h andere Oxide in der Schicht vor. Die oben beschriebenen Raman-Messungen zeigen Cr_2O_3 neben einem Spinell, möglicherweise in der Form $\text{NiFe}_x\text{Cr}_{2-x}\text{O}_4$.

➔ Dabei kann der hohe $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -Partialdruck von $1,9 \cdot 10^{-7}$ bar bei diesen Bedingungen bei dem Cr-reichen DMV 304 HCu zu einem Verlust von Cr führen. Dabei kann sich das Ni-haltige Spinell bilden, das sonst nicht auf DMV 304 HCu beobachtet wird. Alternativ oder zusätzlich könnte die Bildung von Spinellen durch den erhöhten Druck gefördert werden, dies wird ebenfalls in anderen Studien beschrieben [10, 20, 161].

5.1.5.3 Vergleich der Cr-Anreicherung im äußeren Oxid

Der Cr-Eintrag in die Oxidschichten der verschiedenen Legierungen kann am besten verglichen werden, wenn für alle der gleich Typ Oxidschicht – schützend oder im Breakaway – vorliegt. Das ist nur bei 20 bar und 650 °C im ET45-Rohr der Fall, wenn alle drei Legierungen mehrlagige Fe-reiche Oxidschichten ausbilden. Die Schliffbilder und Cr-Verteilungen im Oxid sind in Abbildung 41 gezeigt.

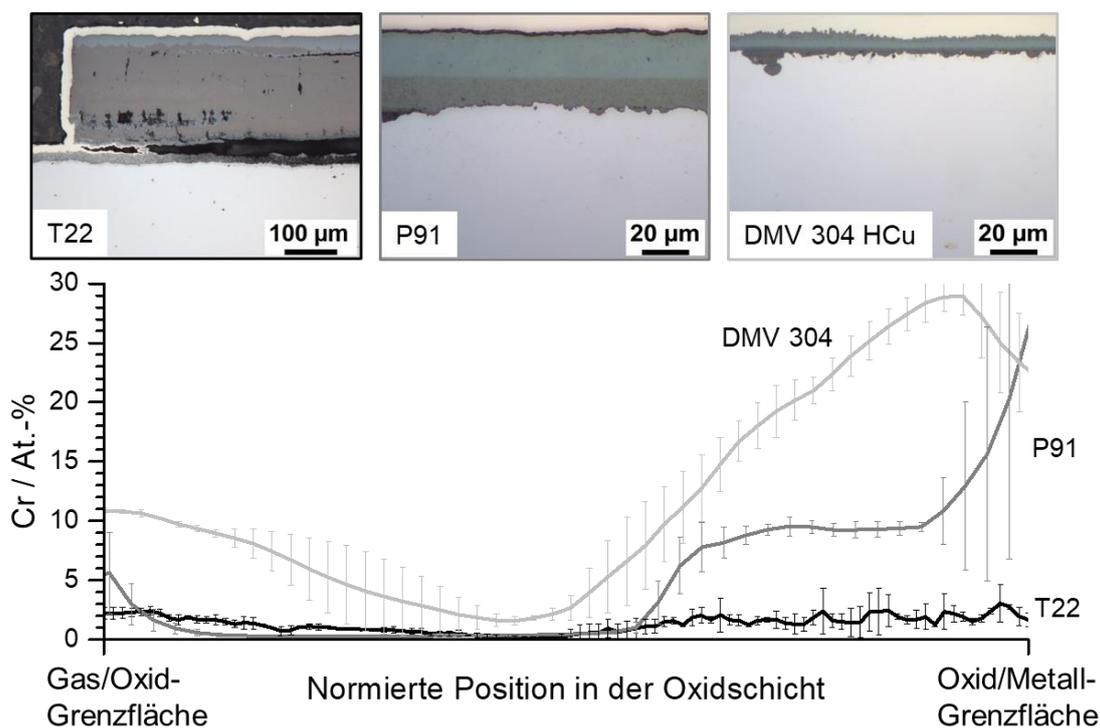


Abbildung 41 Schliffbilder und Cr-Verteilung in der Oxidschicht von T22, P91 und DMV 304 nach 1000 h bei 650 °C und 20 bar in befeuchteter Luft mit 7,6 % Wasserdampf im ET45-Rohr. Der Schliff von T22 zeigt eine teilweise abgeplatzte Oxidschicht.

Dabei fällt auf, dass sich die Cr-Verteilungen in der äußeren Oxidschicht stark unterscheiden. Aus den Linescans kann die Cr-Menge im äußeren Oxid verglichen werden. Dabei ergibt sich:

- T22: $109 \pm 5 \text{ At.-%} \cdot \mu\text{m}$

- P91: $10 \pm 3 \text{ At.-%} \cdot \mu\text{m}$
 - DMV 304: $32 \pm 13 \text{ At.-%} \cdot \mu\text{m}$
- Durch die Änderungen in den Wachstumsmechanismen des Oxids auf P91 bei diesen Bedingungen (siehe Kapitel 5.1.5.1) ergibt sich der sehr geringe Cr-Gehalt. Daher muss dieser Werkstoff aus dem Vergleich ausgenommen werden. Auf DMV 304 HCu erfolgt das Breakaway erst nach längerer Zeit ($> 690 \text{ h}$), das Fe-reiche Oxid auf T22 ist wahrscheinlich schon in den ersten Stunden der Auslagerung aufgetreten. Das kann die höhere Menge Cr in der äußeren Oxidschicht auf T22 erklären. Außerdem bildet sich auf DMV 304 HCu ein Cr-reicher Spinell und lokal Cr_2O_3 an der Oxid/Metall-Grenzfläche, was beides die Auswärtsdiffusion des Fe reduziert. Dadurch wächst die äußere Oxidschicht langsamer, und das Cr aus dem Gas reichert sich in höherer Konzentration an. Auf DMV 304 HCu werden maximale Cr-Gehalte von 11 At.-% an der Oberfläche gemessen. Mit zunehmendem Cr-Gehalt sinkt der Gradient in der Cr-Aktivität zwischen Gas und Oxid, der für die Abscheidung nötig ist, siehe Gleichung (27). Wenn sich viel Cr anreichert, wird ein Gleichgewicht erreicht. Dann fehlt die Triebkraft für die Cr-Abscheidung, evtl. geht Cr über die Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ in die Gasphase verloren.
- Für das Versagen der Oxidschicht auf P91 und DMV 304 HCu bei 650 °C und 20 bar wird folgender Mechanismus vorgeschlagen: Durch den hohen Druck und die hohe Temperatur wird ein Teil des Cr_2O_3 aus der schützenden Oxidschicht in $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ umgewandelt. Dies kann sich, wenn sich Fe-reiche Pusteln auf derselben Probe befinden, dort direkt wieder abscheiden. Zusätzlich werden diese Pusteln durch das $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ vom ET45-Rohr angereichert. Wenn gleichzeitig eine ausreichend schnelle Diffusion von Cr aus dem Metall zum Oxid vorliegt, kann sich in der inneren Oxidschicht eine Cr-reiche Lage bilden, die das Wachstum der Breakaway-Schicht verringert.

5.2 Metal Dusting

Fünf Ni-Basis-Legierungen (601, 602 CA, 690, 699 XA und HR-235) und ein Stahl (APMT) wurden bei Metal Dusting-Bedingungen ausgelagert. Dabei wird analog zu den Untersuchungen in befeuchteter Luft der Einfluss der Umgebungsfaktoren auf die Oxidschicht und das Versagen derselben untersucht. Zu Beginn wird das System thermodynamisch beschrieben (Kapitel 5.2.1), dann folgt der Einfluss des Drucks (Kapitel 5.2.2), des Rohrmaterials (Kapitel 5.2.3) und der Gaszusammensetzung (Kapitel 5.2.4).

5.2.1 Thermodynamische Berechnung

5.2.1.1 Flüchtige Metallverbindungen

Wie bei den Versuchen in befeuchteter Luft gezeigt wurde, kann die Bildung flüchtiger MO_xH_y am Ofenrohr das Oxid auf den Proben beeinflussen (Kapitel 5.1.3). Die Ni-Basis-Rohre bilden vorwiegend eine Cr_2O_3 -Schicht an der Oberfläche (siehe Abbildung 47 zu HR-235 und [176] zu ET45), zusätzlich können Si und Mn in der Oxidschicht vorliegen. Im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Kapitel 4.4) ergeben sich die in Abbildung 42 dargestellten $p_{MO_xH_y}$ in den Gasen I bis IV bei 620 °C und 18 bar.

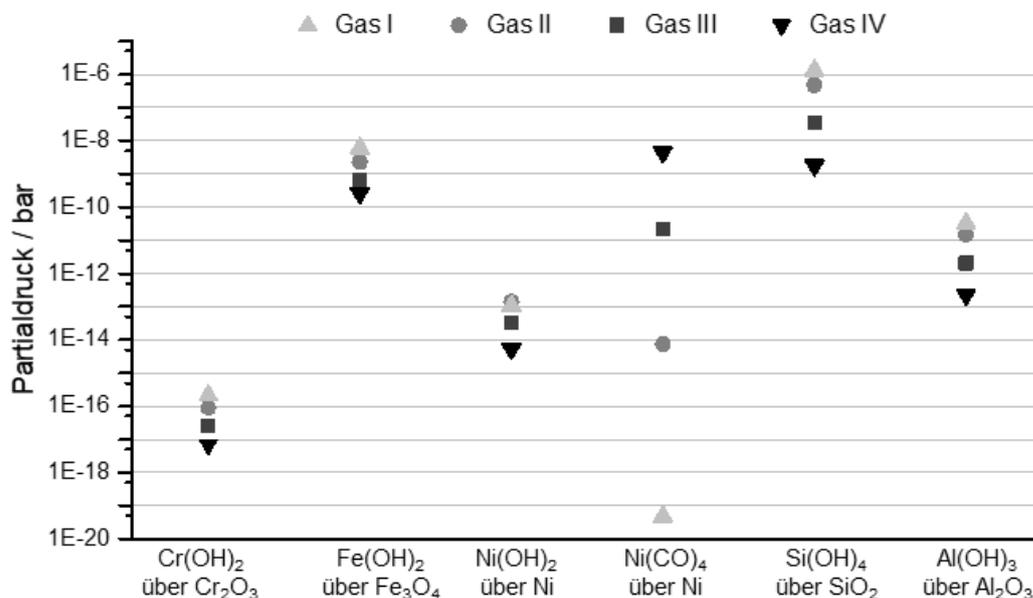


Abbildung 42 Partialdrücke der dominanten flüchtigen Verbindungen über den Oxiden bzw. Metallen in den Metal Dusting-Gasen I bis IV bei 620 °C und 18 bar im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht.

Die höchsten Partialdrücke ergeben sich für $Si(OH)_4$, die niedrigsten für $Cr(OH)_2$. In Reaktion mit Ni hat abhängig von der Gaszusammensetzung $Ni(OH)_2$ oder $Ni(CO)_4$ den höchsten Partialdruck der Ni-haltigen flüchtigen Verbindung. Nach Birks et al. [47] kann ein signifikanter Massenverlust durch die Bildung flüchtiger Verbindungen ab 10^{-9} bar erwartet werden. In Kapitel 5.1.3 wurde bei 1 bar bereits bei einem $p_{CrO_2(OH)_2}$ von 10^{-10} bar im thermodynamischen Gleichgewicht eine Anreicherung von Cr festgestellt. Bei erhöhtem Druck kann die Bildung der flüchtigen Verbindungen und ihre Abscheidung auf anderen Oberflächen verstärkt werden (siehe Diskussionen Kapitel 5.1.4 und 5.1.5.2). Mit dem Richtwert von 10^{-10} bar ist bei den Metal Dusting-Bedingungen ein Einfluss von $Fe(OH)_2$ und $Si(OH)_4$ möglich, sofern entsprechend Fe_3O_4 oder SiO_2 an der Oberfläche vorliegen. Zudem kann sich in Gas IV $Ni(CO)_4$ über Ni bilden.

5.2.1.2 Kohlenstoffaktivität

Die Anlagenplanung, Prozessführung und Materialauswahl werden an die Metal Dusting-Aggressivität der Bedingungen angepasst. Aktuell werden verschiedene Parameter verwendet, um die Aggressivität einzuordnen:

- a_{CSyn} und a_{CBoud} : Häufig werden die Kohlenstoffaktivitäten nach den beiden Reaktionen (nach Gleichungen (22) und (23)) berechnet [106].
- $a_{CSynWGS}$ und $a_{CBoudWGS}$: Hermse et al. [107] haben gezeigt, dass die Kohlenstoffaktivität der Gase im Gleichgewicht mit der Wasser-Gas-Shift Reaktion (Gleichung (24)) besser mit dem beobachteten Angriff korreliert.
- CO/H_2 : Das Verhältnis der wichtigsten Gaskomponenten kann für die Kohlenstoffabscheidung entscheidend sein.
- $a_{Cmetast}$: Unter der Bildung eines metastabilen Gleichgewichts kann die Kohlenstoffaktivität bestimmt werden, während alle Reaktionen des Gases berücksichtigt werden (Berechnung siehe Kapitel 4.4).

Tabelle 9 zeigt die Werte der Kohlenstoffaktivitäten für alle untersuchten Metal Dusting-Bedingungen (siehe Tabelle 7).

Tabelle 9 Kohlenstoffaktivitäten bei den Metal Dusting-Versuchen, p_{O_2} berechnet im metastabilen Gleichgewicht.

Versuch	a_{CSyn}	a_{CBoud}	$a_{CSynWGS}$	$a_{Cmetast}$	p_{O_2} / bar
I	206	62	149	0,08	$8,6 \cdot 10^{-25}$
II	206	62	120	0,76	$4,0 \cdot 10^{-24}$
III	206	62	85	6,25	$1,8 \cdot 10^{-23}$
IV	206	62	70	33,98	$7,5 \cdot 10^{-23}$
II 1 bar	11	3	6,7	1,19	$1,5 \cdot 10^{-25}$
IV Al_2O_3	206	62	70	33,98	$7,5 \cdot 10^{-23}$
IV Quarz	206	62	70	33,98	$7,5 \cdot 10^{-23}$

a_{CSyn} und a_{CBoud} wurden bei den Versuchen I bis IV konstant gehalten, um den Einfluss der Gaszusammensetzung unabhängig von diesen Parametern zu untersuchen. Anhand der starken Variation von $a_{CSynWGS}$ und $a_{Cmetast}$ wird deutlich, wie stark der Rechenweg den Wert für die Kohlenstoffaktivität beeinflusst.

Die Gaszusammensetzung ist im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht im Vergleich mit der Ausgangszusammensetzung in Abbildung 43 dargestellt.

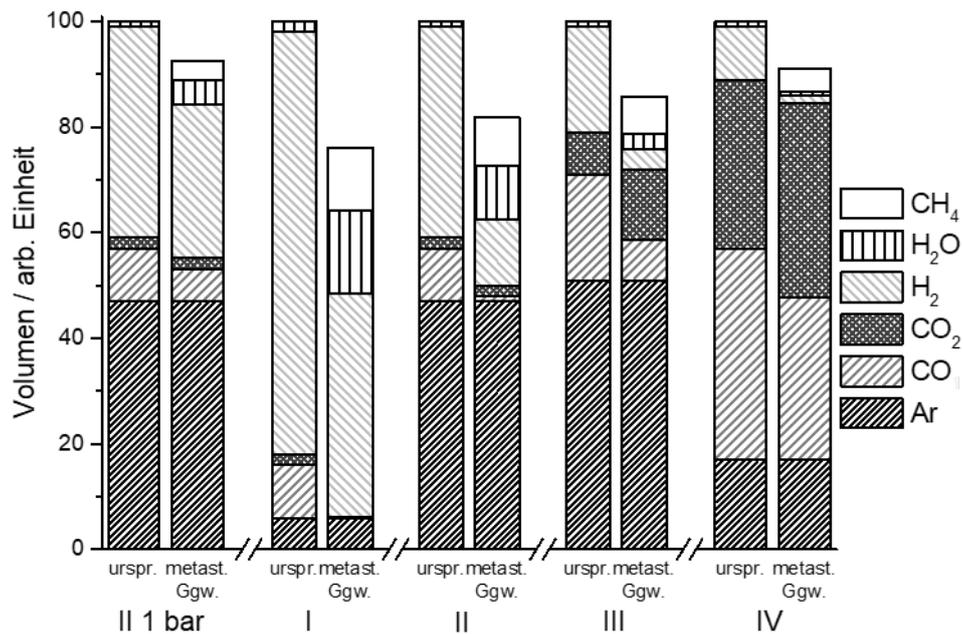


Abbildung 43 Ursprüngliche (urspr.) Zusammensetzung des Gases II bei 620 °C und 1 bar und der Gase I bis IV bei 620 °C und 18 bar im Vergleich mit der Zusammensetzung im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht (metast. Ggw.). Nach [144].

In den Gasen bilden sich CH₄, CO₂ und H₂O, während der Anteil von H₂ und CO abnimmt. Durch die Bildung der Moleküle mit höherer Molmasse reduziert sich das Gesamtvolumen des Gases bei gleichbleibender Temperatur und Druck.

Abbildung 44 zeigt die Isoaktivitätslinien von $a_{C_{metast}}$ im O-C-H Diagramm bei 620 °C und 1 bar (oben) und 18 bar (unten).

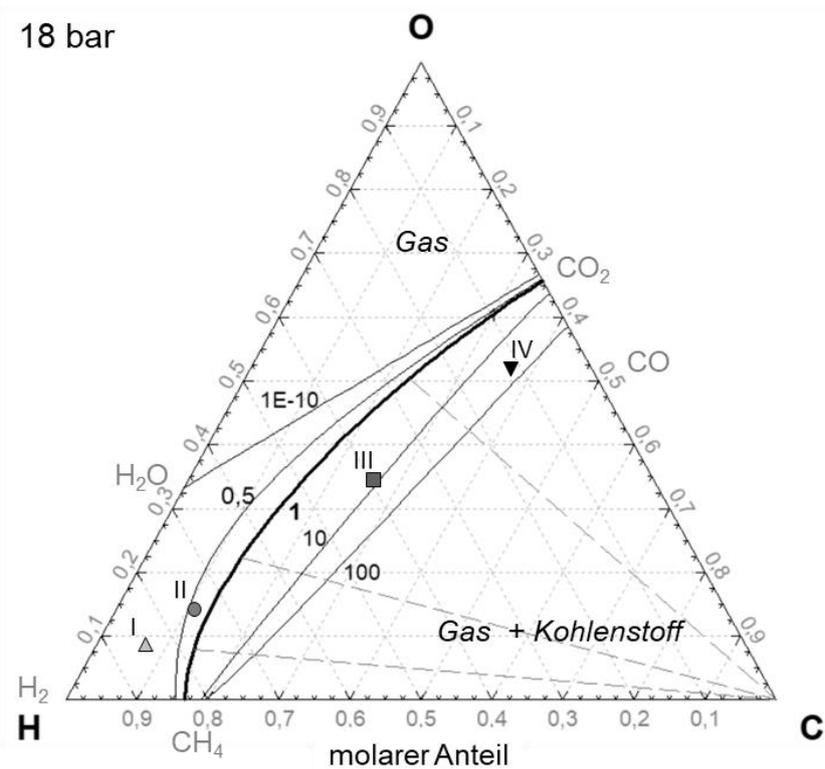
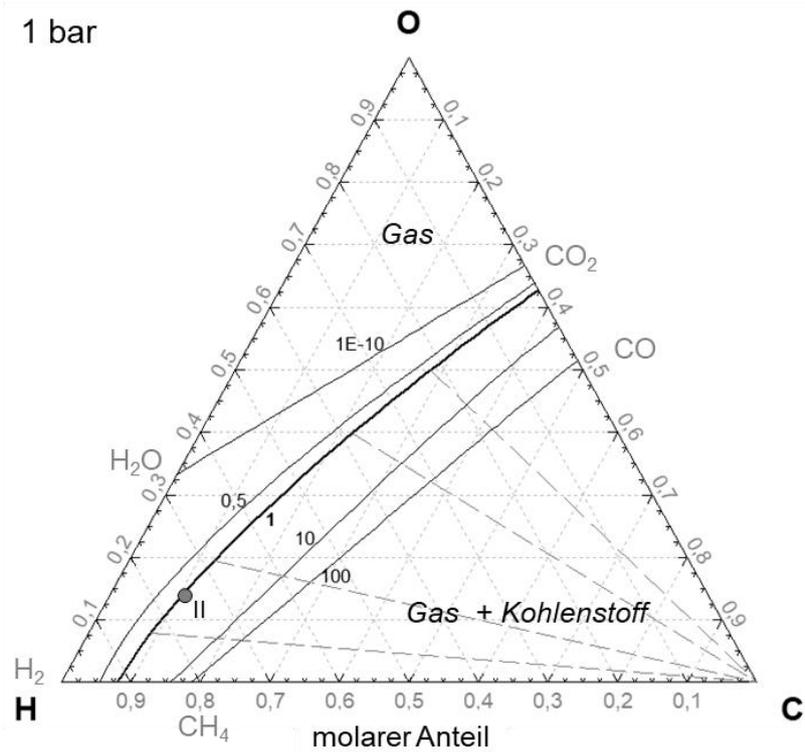


Abbildung 44 Berechnete O-C-H-Diagramme mit Isoaktivitätslinien von $a_{C_{metast}}$ und den untersuchten Gasmischungen I - IV. Oben für 1 bar, unten für 18 bar. Nach [144]

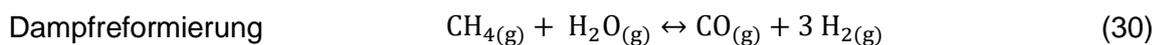
Bei $a_{C_{metast}} > 1$ ist definitionsgemäß die C-Abscheidung aus der Gasphase möglich. Durch die C-Abscheidung über die Synthesegas- und Boudouardreaktion (Gleichungen (19) und (20)) verbreitert sich der zweiphasige Bereich für CO-reiches Gas mit zunehmendem Druck. Gleichzeitig kann sich mehr CH₄ (Gleichung (21)) bilden, was die C-Abscheidung verringert,

wie im O-C-H Diagramm durch die Verschiebung der Isoaktivitätslinie zwischen H_2 und CH_4 erkennbar ist.

- In anderen Metal Dusting-Studien wurde ein schnelleres Versagen unter Druck festgestellt, wenn in unabhängig vom Druck die gleiche Gaszusammensetzung oder die gleiche $a_{C_{Syn}}$ verwendet wurde [20, 21]. Im Gegensatz dazu wurde hier ein Gas gewählt, dessen $a_{C_{metast}}$ bei 18 bar mit 0,76 niedriger ist als bei 1 bar mit 1,19 (Gas II).

Mit diesen Parametern wird bei 1 bar theoretisch mit C-Abscheidung gerechnet. Bei 18 bar finden ebenfalls Gasreaktionen zur Annäherung an das thermodynamische Gleichgewicht statt, dabei bildet sich jedoch mehr CH_4 als bei 1 bar, gleichzeitig wird keine C-Abscheidung erwartet [144]. Mit diesen Parametern soll in Kapitel 5.2.2 evaluiert werden, inwiefern das Versagen und die Oxidation unter Druck vom diesem selbst oder von $a_{C_{metast}}$ abhängt.

Muramoto et al. [95] haben gezeigt, dass die Isoaktivitätslinien von $a_{C_{metast}}$ im O-C-H Diagramm (Abbildung 44) über ein System mit vier Gleichungen nachgebildet werden können. Diese sind die CO_2 -Bildung (Gleichung (17)), die H_2O -Bildung (Gleichung (18)), die Boudouardreaktion (Gleichung (20)) und die Reaktion der Dampfreformierung (Gleichung (30)).



Kombinationen aus diesen Reaktionen ergeben die Synthesegas-Reaktion (Gleichung (19)), die CH_4 -Spaltung (Gleichung (21)) und die Wasser-Gas-Shift Reaktion (Gleichung (24)). Tomie et al. [177] haben die Synthese von C-Nanoröhren in verschiedenen C-H-O Verbindungen untersucht. Die Ergebnisse stimmen sehr gut mit den von Muramoto et al. [95] berechneten Bereichen der C-Abscheidung im ternären Diagramm überein. Das zeigt, dass die oben genannten Reaktionen alle in der C-Abscheidung berücksichtigt werden müssen. Abbildung 45 zeigt eine Übersicht über die Reaktionen zwischen CO , CO_2 , CH_4 , H_2 , H_2O , O_2 und einer Oberfläche, an der C und O adsorbieren können.

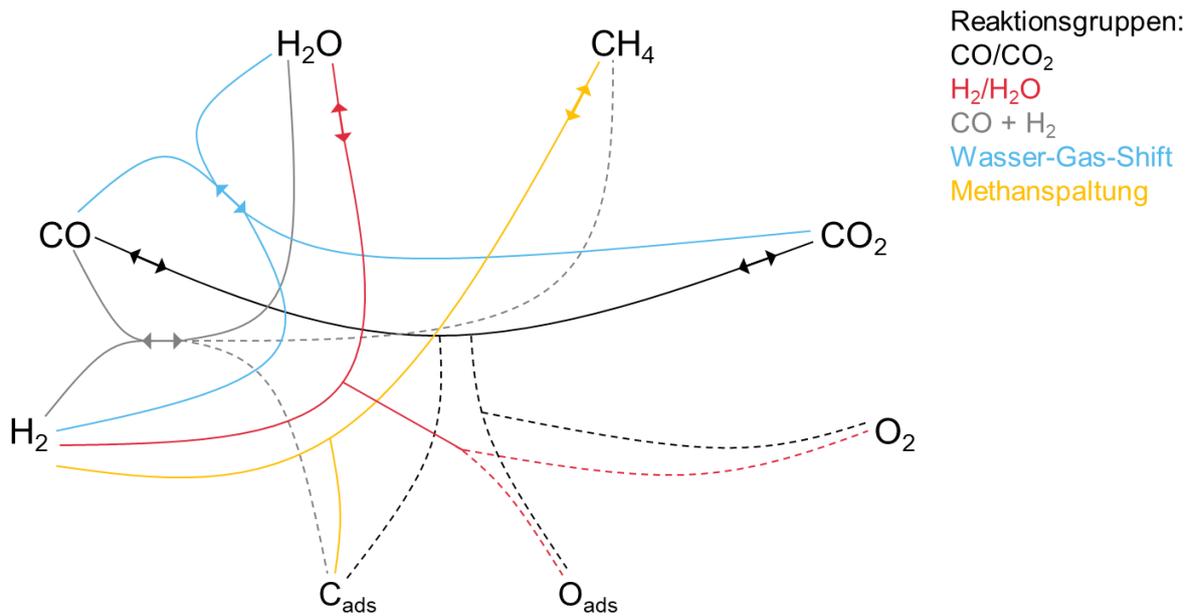


Abbildung 45 Übersicht über mögliche Reaktionen, gestrichelte Linien geben alternative Pfade an. Die CO/CO₂ Reaktionsgruppe fasst die Boudouardreaktion (20), die CO₂-Bildung (17), die Oxidation mit CO₂ [178] und die Oberflächenreaktionen mit C und Sauerstoff [110, 117] zusammen. Zur H₂/H₂O Gruppe gehören die H₂O-Bildung (18) und die Oxidation mit H₂O [179]. In der CO+H₂ Gruppe sind die Synthesegasreaktion (19) und die Dampfreformierung (30) zusammengefasst. Die Wasser-Gas-Shift Reaktion (24) und die Methanspaltung (21) sind separat dargestellt. Nach [144]

Zusätzlich ist die Einbindung von Wasserstoff zu erwarten. Dieser kann in Atmosphären mit hohem p_{O_2} in H₂ und H₂O unter anderem die Cr-Diffusionsrate beeinflussen [64]. Die Adsorption des Wasserstoffs wurde für eine bessere Übersichtlichkeit hier vernachlässigt, dessen Rolle im Metal Dusting-Mechanismus ist nicht bekannt.

5.2.2 Druckeinfluss

5.2.2.1 Druckeinfluss auf den Metal Dusting-Angriff

Bei beiden Versuchen bei 1 und 18 bar in Gas II bilden die Legierungen 602 CA, 690, HR-235, 699 XA und APMT schützende Oxidschichten aus und zeigen keinen makroskopischen Metal Dusting-Angriff. Daher wird auf die Darstellung dieser Ergebnisse verzichtet. 601 bildet bei 18 bar Pits an den Seitenflächen, während bei 1 bar kein Angriff erkennbar ist. Um die C-Abscheidung auf Ni bei den beiden Versuchen zu dokumentieren, wurde zusätzlich reines Ni ausgelagert. Die Massenänderungen und makroskopische Aufnahmen von Ni und 601 sind in Abbildung 46 gezeigt.

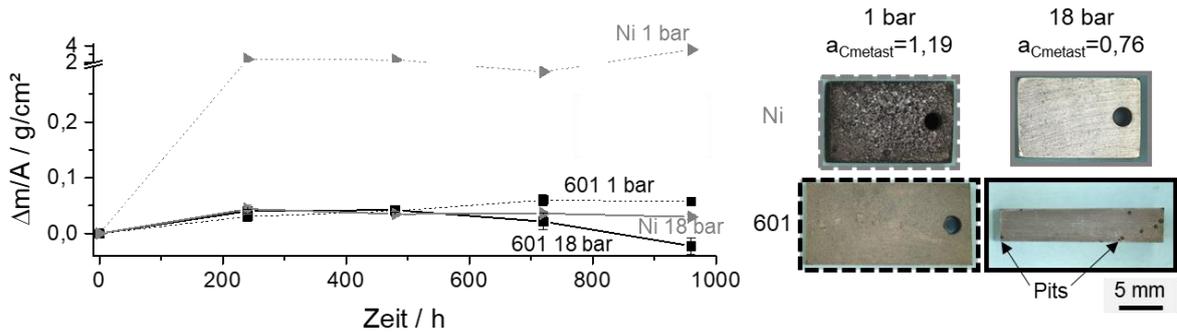


Abbildung 46 Massenänderung von 601 und Ni bei 1 und 18 bar und 620 °C in Gas II. Rechts sind die entsprechenden makroskopische Aufnahmen nach 960 h dargestellt. 601 zeigt bei 18 bar Pits auf der Seitenfläche.

Interessant ist, dass sich der Angriff auf 601 und reinem Ni deutlich unterscheidet. Bei 1 bar lagert sich C in der Oberfläche des Ni an, der bei der Reinigung zum Teil wieder entfernt wird. Der verbleibende C führt zur Massenzunahme. Bei der Auslagerung von Ni bei 18 bar hingegen bleibt die metallisch glänzende Oberfläche bestehen. Raman-Messungen (hier nicht gezeigt) am Ni nach Auslagerung bei 18 bar zeigen lokale Anreicherung von C, aber nicht die typischen Banden von NiO bei 550, 1100 und 1550 cm^{-1} [174]. Das bestätigt, dass NiO im niedrigen p_{O_2} nicht stabil ist (siehe Abbildung 1). Für das reine Ni liegt eine erhöhte Abscheidung von C bei höherem a_{Cmetast} vor. Die Ni-Basislegierung 601 hingegen bildet bei beiden Bedingungen Oxidschichten aus und bildet bei 18 bar Pits.

- ➔ Die fehlende C-Abscheidung bei 1 bar kann auf die schützende Oxidschicht zurückgeführt werden. Da reines Ni bei 18 bar jedoch keine C-Abscheidung zeigt, kann die Pitbildung auf 601 unter Druck nicht auf katalytische Aktivität des Ni zurückgeführt werden. Vielmehr müssen die Gas-Feststoff Wechselwirkungen durch die Legierungselemente bzw. die Oxidschicht beeinflusst sein.

5.2.2.2 Druckeinfluss auf die Oxidschicht

Raman-Spektren der Oberfläche von 601, 602 CA, 690, 699 XA, HR-235 und APMT zeigen, dass sich bei 1 und bei 18 bar abhängig vom Werkstoff Cr_2O_3 , Fe- bzw. Mn-haltige Spinelle und Al_2O_3 ausbilden. Über die Intensitäten der Banden kann das Mengenverhältnis der Phasen qualitativ bestimmt werden [180, 181]. Dabei werden Banden verglichen, die repräsentativ für die Phasen stehen, hier bei 550-560 cm^{-1} für Cr_2O_3 [162, 174] und 680-710 cm^{-1} für Spinell [175]. Die Bande bei 1300-1360 cm^{-1} wird kleineren Graphitpartikeln bzw. ungeordneten C, die Bande bei 1590-1610 cm^{-1} Graphit zugeordnet [180, 181]. In Abbildung 47 sind ausgewählte Verhältnisse zwischen der Intensität der Cr_2O_3 -Bande ($I_{\text{Cr}_2\text{O}_3}$), der Spinell-Bande (I_s), der des ungeordneten C (I_D) und des Graphits (I_G) aufgetragen. 699 XA bildet kein Spinell, APMT kaum Cr_2O_3 , beide Legierungen werden daher nicht in den Vergleich aufgenommen.

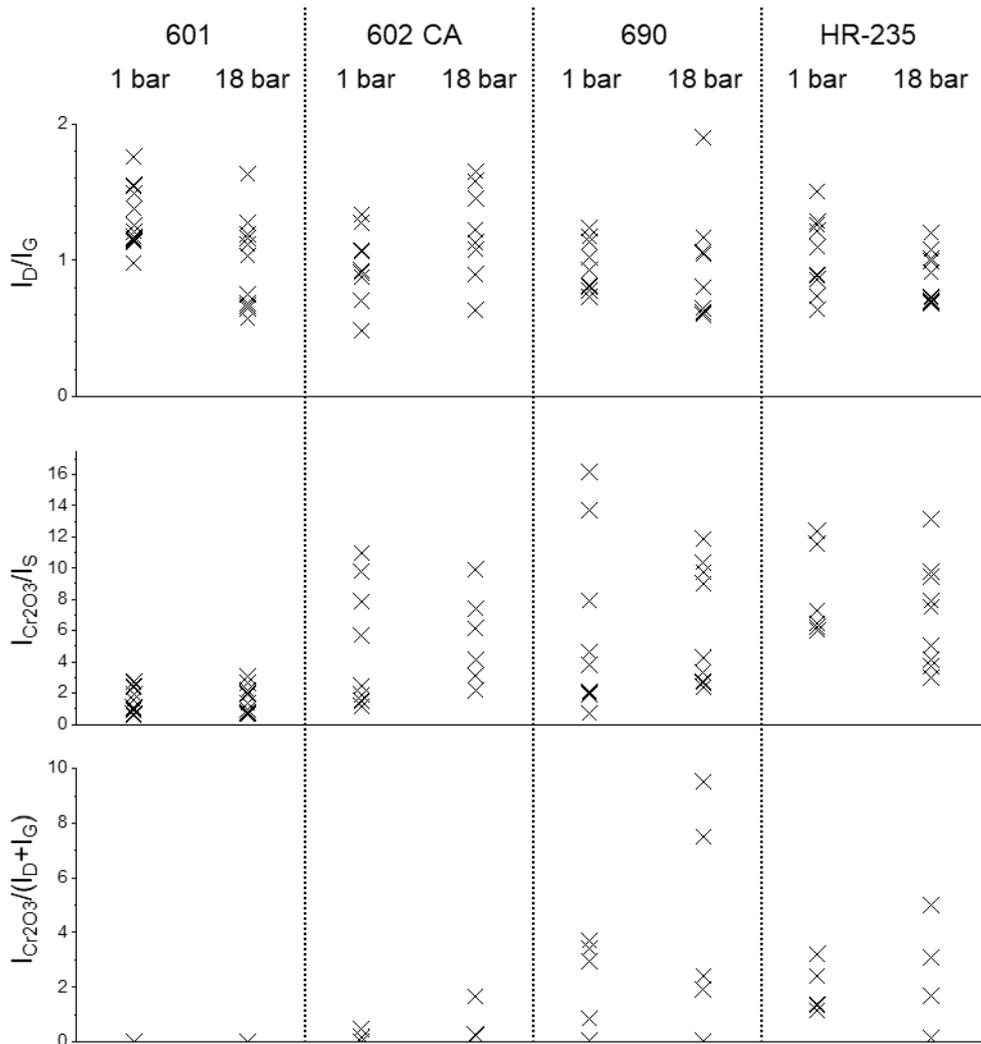


Abbildung 47 Verhältnisse zwischen der Intensität der charakteristischen Raman-Bande von Cr_2O_3 ($I_{Cr_2O_3}$), Spinell (I_S), amorphen C (I_D) und Graphit (I_G) der Legierungen 601, 602 CA, 690 und HR-235 nach 960 h Auslagerung bei 620 °C in Gas II bei 1 und 18 bar, mehrere Messpunkte pro Legierung.

Über das I_D/I_G Verhältnis können Rückschlüsse zur Kristallinität des C getroffen werden, wobei eine hohe Kristallinität mit einem kleinen I_D/I_G Verhältnis einhergeht. Die Raman-Ergebnisse zeigen, dass die Kristallinität des C für die untersuchten Proben von Druck und Legierung unabhängig ist. Die Bildung von amorphen C an der Oberfläche überwiegt.

Das $I_{Cr_2O_3}/I_S$ Verhältnis zeigt an, wann sich mehr Cr_2O_3 oder Spinell gebildet hat. Dabei wird deutlich, dass dieses Verhältnis bei keinem der Werkstoffe vom Druck abhängig ist. Auf 601 hat sich ein Spinell-reicheres Oxid gebildet, während auf 602 CA, 690 und HR-235 eine größere Streuung vorliegt.

Zuletzt wird in Abbildung 47 das Verhältnis zwischen der schützenden Cr_2O_3 -Schicht und der C-Anreicherung an $I_{Cr_2O_3}/(I_D+I_G)$ gezeigt. Die Streuung dieser Werte ist groß, sodass auch hier keine Abhängigkeit vom Druck festgestellt werden kann.

- ➔ Da sich dennoch die Beständigkeit von 601 auch ohne die katalytische Aktivität von Ni bei hohem Druck verringert hat, muss eine andere Ursache vorliegen. Möglich wären beispielsweise eine Änderung des Mechanismus in der C-Abscheidung durch die

Interaktion mit anderen Elementen an der Oberfläche oder ein entscheidender Einfluss flüchtiger Verbindungen. Um den Mechanismus aufzuklären, sind hochauflösende Methoden nötig.

5.2.3 Einfluss des Rohrmaterials

Für die Untersuchung, welchen Einfluss das Rohrmaterial auf das Metal Dusting-Verhalten hat, wurden die Legierungen im Al₂O₃-, Quarz-, und Ni-Basis-Rohr in Gas IV bei 18 bar ausgelagert.

Die makroskopischen Aufnahmen der Proben in Abbildung 48 zeigen die in verschiedenen Rohrmaterialien ausgelagerten Proben nach 960 h (480 h für 601).

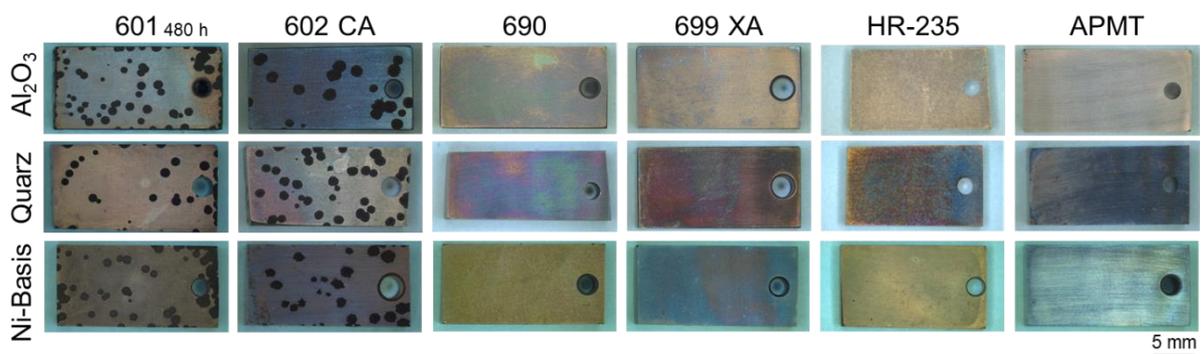


Abbildung 48 Makroskopische Aufnahmen von 601 nach 480 h und von den anderen Proben nach 960 h Auslagerung in Gas IV im Al₂O₃-, Quarz- und Ni-Basis-Rohr bei 620 °C und 18 bar.

Die Anlauffarben der Proben, die von der Phase, Morphologie und Dicke der Oxidschicht bestimmt werden, sind abhängig vom Rohrmaterial. Dies zeigt sich am stärksten bei 690, 699 XA, HR-235 und APMT. Beispielsweise weist APMT nach Auslagerung im Ni-Basis-Rohr eine metallisch glänzende Oberfläche auf, zeigt im Quarzrohr eine leichte Verfärbung und im Al₂O₃-Rohr eine gleichmäßig bräunliche Verfärbung. Auffällig ist, dass die Anlauffarbe der Legierungen 699 XA, HR-235 und APMT im Al₂O₃- und Quarzrohr jeweils sehr ähnlich ist, während sich im Ni-Basis-Rohr deutlich unterschiedliche Verfärbungen zeigen.

Abbildung 49 zeigt die Massenänderungen der Proben.

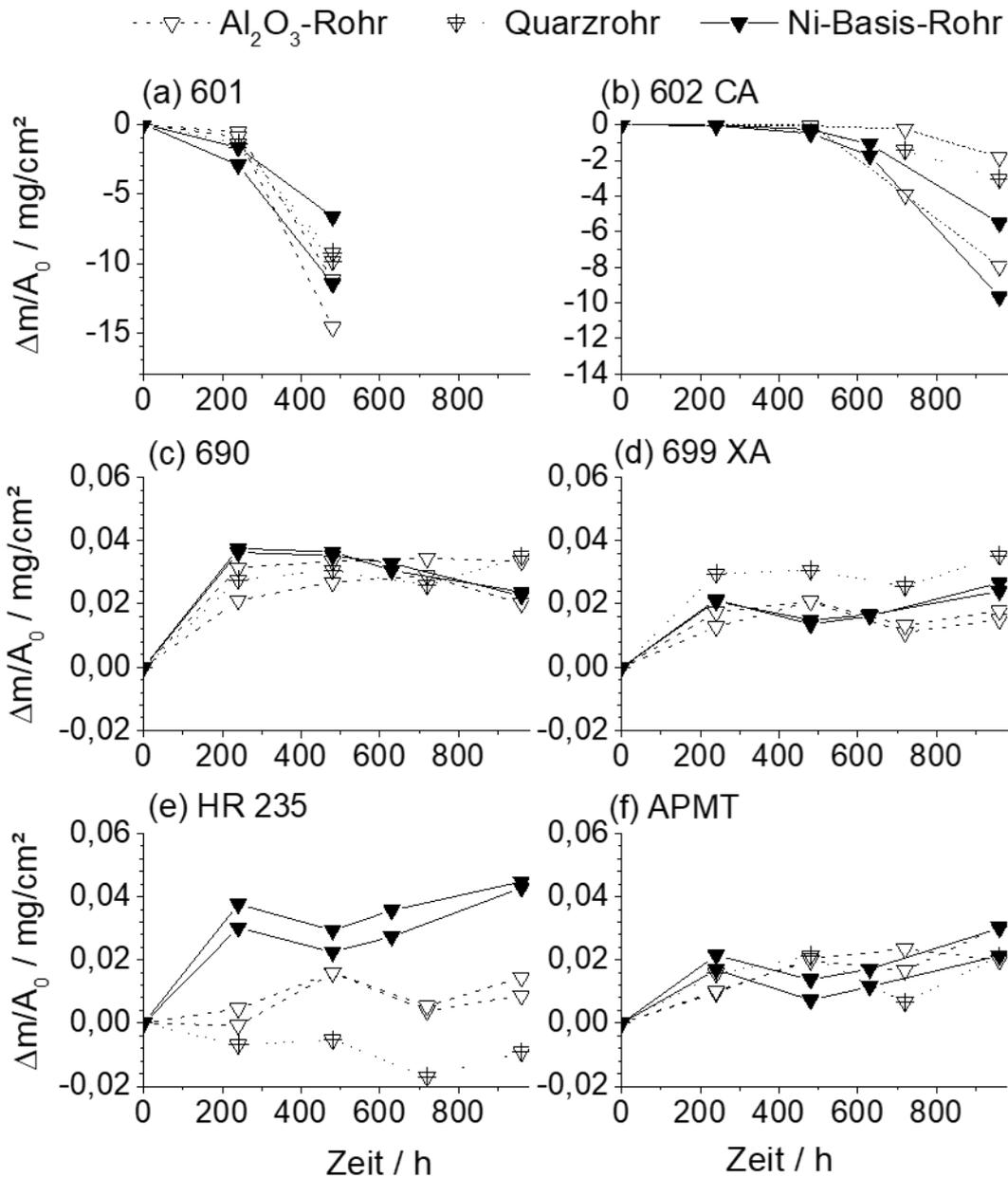


Abbildung 49 Spezifische Netto-Massenänderung $\Delta m/A_0$ der Proben im Al_2O_3 -, Quarz- und Ni-Basis-Rohr bei 620 °C und 18 bar in Gas IV. Im Quarzrohr wurden für die Legierungen 602 CA, 690, 699 XA, HR-235 und APMT jeweils nur eine Probe ausgelagert.

Dabei wird deutlich, dass die Massenänderung bei allen drei Rohrmaterialien vorwiegend von der Legierung selbst abhängt. Schwankungen durch Pitbildung der einzelnen Proben bei der gleichen Bedingung kommen durch den typischen lokalen Angriff zustande. Auffällig ist, dass die HR-235-Proben im Ni-Basis-Rohr eine höhere Massenzunahme zeigen, was auf eine etwas dickere Oxidschicht als im Al_2O_3 -Rohr schließen lässt. Abgesehen von HR-235 zeigen die Proben mit verschiedenen Anlauffarben (690, 699 XA, APMT) keine signifikanten Unterschiede in der Massenänderung mit dem Rohrmaterial.

5.2.3.1 Einfluss des Rohrmaterials auf die Oxidschicht

Analog zur Oxidation in befeuchteter Luft können flüchtige Metallverbindungen die Oxidation beeinflussen (siehe Kapitel 5.1.3). Die bei den Metal Dusting-Bedingungen dominanten flüchtigen Verbindungen sind in Abbildung 42 dargestellt, wobei für den Vergleich der Rohrmaterialien nur die Werte für Gas IV relevant sind.

- Über Cr_2O_3 ist durch den niedrigen p_{O_2} $\text{Cr}(\text{OH})_2$ die dominante flüchtige Verbindung, nicht $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ wie in befeuchteter Luft. Der $p_{\text{Cr}(\text{OH})_2}$ liegt in den Gasen I bis IV bei $\leq 2 \cdot 10^{-16}$ bar (Abbildung 42), sodass der Verlust von Cr über die Bildung von flüchtigem $\text{Cr}(\text{OH})_2$ vernachlässigt werden kann. Die größte Änderung der Atmosphäre durch diese Verbindungen ist von $\text{Si}(\text{OH})_4$ im Quarzrohr und $\text{Ni}(\text{CO})_4$ im Ni-Basis-Rohr zu erwarten.

Die Oxidschichten, die sich auf den untersuchten Legierungen bilden, sind sehr dünn, die Abscheidung von Si oder Ni in den Schichten kann mittels ESMA nicht nachgewiesen werden. Raman-Spektren von APMT nach 960 h im Quarzglasrohr zeigen kein SiO_2 . An 601, 602 CA und APMT wurden zusätzlich EDX-Messungen zum Nachweis des Si durchgeführt. Dabei konnte kein Unterschied in der Signalintensität zwischen den Proben nach Auslagerung in den verschiedenen Rohrmaterialien festgestellt werden.

- Falls das Gas in Kontakt mit Ni kommt, könnte sich $\text{Ni}(\text{CO})_4$ bilden und an anderer Stelle abscheiden. Analog zur Cr-Abscheidung über $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ in befeuchteter Luft (siehe Kapitel 5.1.4) ist dabei von einer erhöhten Ni-Abscheidung unter Druck auszugehen. Allerdings ist die Anreicherung von $\text{Ni}(\text{CO})_4$ aus den Ni-Basis-Rohren zu vernachlässigen, da diese eine Cr-reiche Oxidschicht ausbilden und somit die freiliegende Ni-haltige Oberfläche gering ist. Somit kann der Einfluss flüchtiger MO_xH_y auf die Oxidschichtbildung bei den Metal Dusting-Bedingungen vernachlässigt werden.

Mittels Raman-Spektroskopie wurde bestimmt, ob sich die Oxide abhängig vom Rohrmaterial der Auslagerung unterscheiden. Dabei wurden nur für APMT Unterschiede festgestellt. Hier unterscheidet sich die dem Spinell zugehörige Bande in Position und Intensität (siehe Abbildung 50). Die charakteristischen Banden von Al_2O_3 auf den Proben werden hier von der D-Bande (Kohlenstoff) überlagert.

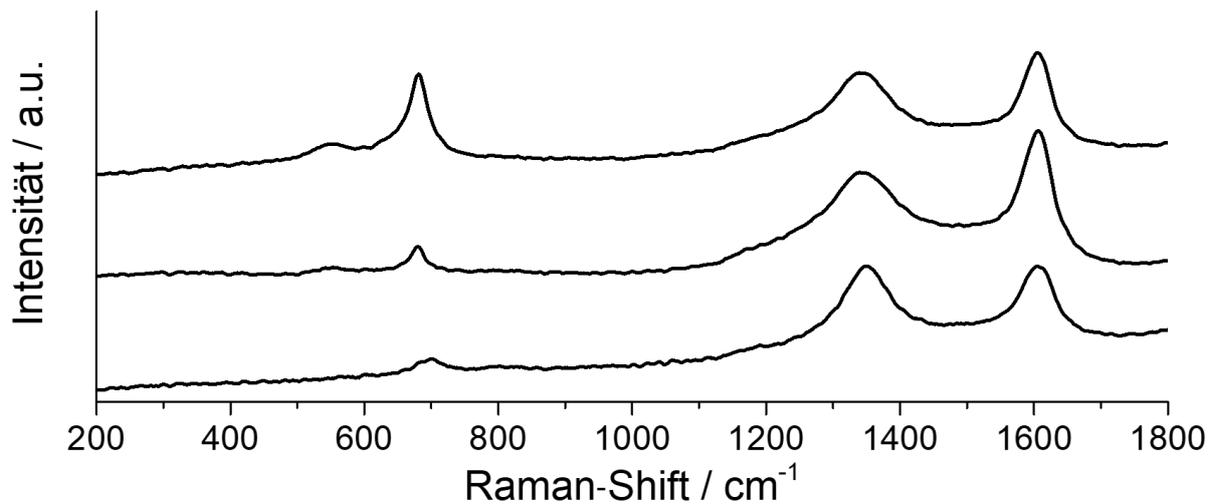


Abbildung 50 Raman-Spektren der Oberfläche von APMT nach 960 h Auslagerung im Al_2O_3 -, Quarz- und Ni-Basis-Rohr in Gas IV bei $620\text{ }^\circ\text{C}$ und 18 bar, gemittelte Spektren aus jeweils etwa 80 Messungen. Intensitäten normiert auf die G-Bande.

Die Raman-Spektren auf APMT nach Auslagerung im Al_2O_3 -Rohr zeigt die Bildung von Cr_2O_3 (550 cm^{-1}) und $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ (680 cm^{-1}) [175, 182]. Hier nicht gezeigt sind Messungen mit 633 nm Laser, diese zeigen zusätzlich die Bildung von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (1390 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} [183, 184]). Die im Quarzrohr ausgelagerte Probe zeigt die gleichen Banden, allerdings mit schwächerer Intensität im Verhältnis zur G-Bande. Nach Auslagerung im Ni-Basis-Rohr dagegen ist das Signal der Bande bei 680 cm^{-1} deutlich schwächer, eine zweite Spinell-Bande bei 700 cm^{-1} tritt auf. Die zusätzliche Bande bei höheren Raman-Shifts kann dabei auf die partielle Substitution von Cr^{3+} ($75,5\text{ pm}$ [42]) auf den Oktaederlücken durch Kationen mit einem kleineren Radius zurückgeführt werden [175, 185, 186]. In diesem Fall ist die Substitution mit Al^{3+} ($67,5\text{ pm}$ [42]) naheliegend. Demnach hat sich $(\text{Cr,Mn,Al})_3\text{O}_4$ gebildet.

- ➔ Wie in Abbildung 15 gezeigt, ist APMT im Al_2O_3 - und im Quarzrohr die erste Probe in Strömungsrichtung und damit der erste metallische Werkstoff, mit dem das heiße Gas in Kontakt kommt. Im Ni-Basis-Rohr dagegen standen Proben aus 601 und 699 XA an erster Position in Strömungsrichtung. Zusätzlich konnte das Gas zuvor mit der Oxidschicht auf dem metallischen Rohrmaterial reagieren. Die Unterschiede in der Anlauffarbe (Abbildung 48) und der Art der Oxide (Abbildung 50) von APMT wird darauf zurückgeführt, dass diese Proben im Al_2O_3 - und Quarzrohr das erste metallische Material in Strömungsrichtung waren.
- ➔ Die Ursache für den Einfluss von Al_2O_3 - und Quarzrohr auf die Art und Anteil des Spinells auf APMT (Abbildung 50) kann mit den verwendeten Methoden nicht nachgewiesen werden. Möglich ist der Einfluss von Verunreinigungen der Rohre [43, 137].

5.2.3.2 Einfluss des Rohrmaterials auf den Metal Dusting-Angriff

Wenn sich Metal Dusting Pits bilden, ist deren Inkubationszeit und die Wachstumsrate entscheidend für die Beständigkeit der Materialien. Hier gilt es zu klären, wie sich dies durch die Auslagerungen in verschiedenen Rohrmaterialien ändert. Abbildung 51 zeigt Histogramme der gleichwertigen Durchmesser von Pits auf 601 nach 240 h.

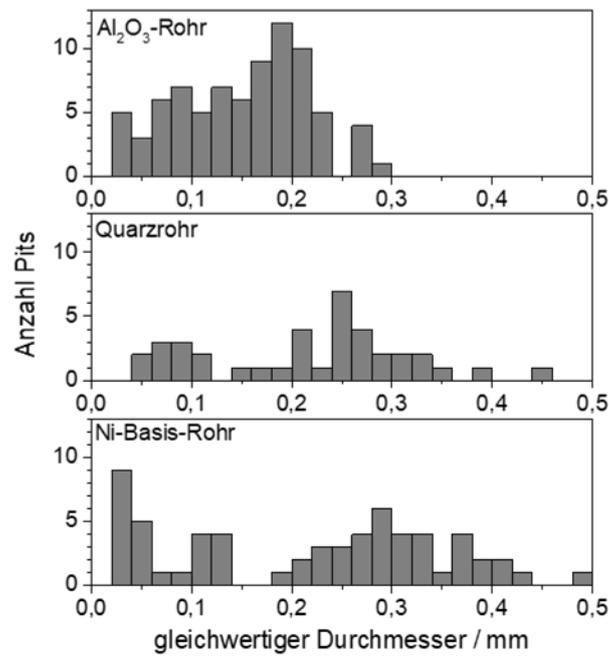


Abbildung 51 Histogramme der gleichwertigen Pitdurchmesser auf 601 nach 240 h in Gas IV bei 620 °C und 18 bar, verglichen werden Proben nach Auslagerung im Al₂O₃-, Quarz- und Ni-Basis-Rohr.

Die ungleichmäßigen Verteilungsbilder sind zum Einen auf die kleine Anzahl an Messpunkten und zum Anderen auf den typisch lokalen und spontanen Metal Dusting-Angriff zurückzuführen. Im Quarz- und Ni-Basis-Rohr haben sich größere Pits von bis zu 0,5 mm Durchmesser gebildet, im Al₂O₃-Rohr haben die Pits einen Durchmesser von maximal 0,3 mm. Dort haben sich mehr Pits mit bis ca. 0,2 mm Durchmesser gebildet.

- ➔ In Summe bestehen nur wenige Unterschiede im Metal Dusting-Angriff zwischen den drei Rohrmaterialien. Eine Erklärung hierfür bietet eine Studie von Kempen et al. [105]. Die Autoren haben gezeigt, dass sich die Zusammensetzung eines Gases mit ursprünglich 46 Vol.-% H₂, 37 % CO, 7 % CO₂, 9 % H₂O ändert, sobald ein metallisches Objekt in der heißen Zone vorhanden ist. Dafür reichen Thermoelemente aus einer Ni-Cr-Legierung mit einer Fläche von 4 cm² aus. Im absoluten „Umsatz“ des Gases sind neben der metallischen Oberfläche – trotz Oxidschicht – die Strömungsgeschwindigkeit (vergleiche Tabelle 8) und die Länge der heißen Zone entscheidend. Durch die geringe Strömungsgeschwindigkeit in dieser Arbeit kann die partielle Änderung der Gaszusammensetzung durch die Proben und damit deren gegenseitige Beeinflussung nicht ausgeschlossen werden. Festzuhalten ist, dass im Vergleich der Rohrmaterialien kein signifikanter Unterschied im Angriff festgestellt werden kann.

Die Oxidschichten können sich jedoch leicht unterscheiden. Daher können gegebenenfalls langfristig Unterschiede in der Beständigkeit der resistenteren Legierungen auftreten. Für die typischen Auslagerungsversuche mit Proben aus mehreren Legierungen bedeutet das, dass diese das Gas unabhängig vom Rohrmaterial stark umsetzen können. Ein ähnlicher Effekt wurde für Ni-Cu-Legierungen beobachtet [187]. Der Grad, zu dem das Gas umgesetzt wird, hängt von der katalytischen Aktivität der Oberflächen ab.

5.2.4 Einfluss der Gaszusammensetzung

Die Massenänderungen der Legierungen in den Gasen I bis IV bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr sind in Abbildung 52 dargestellt (Gaszusammensetzungen siehe Tabelle 7).

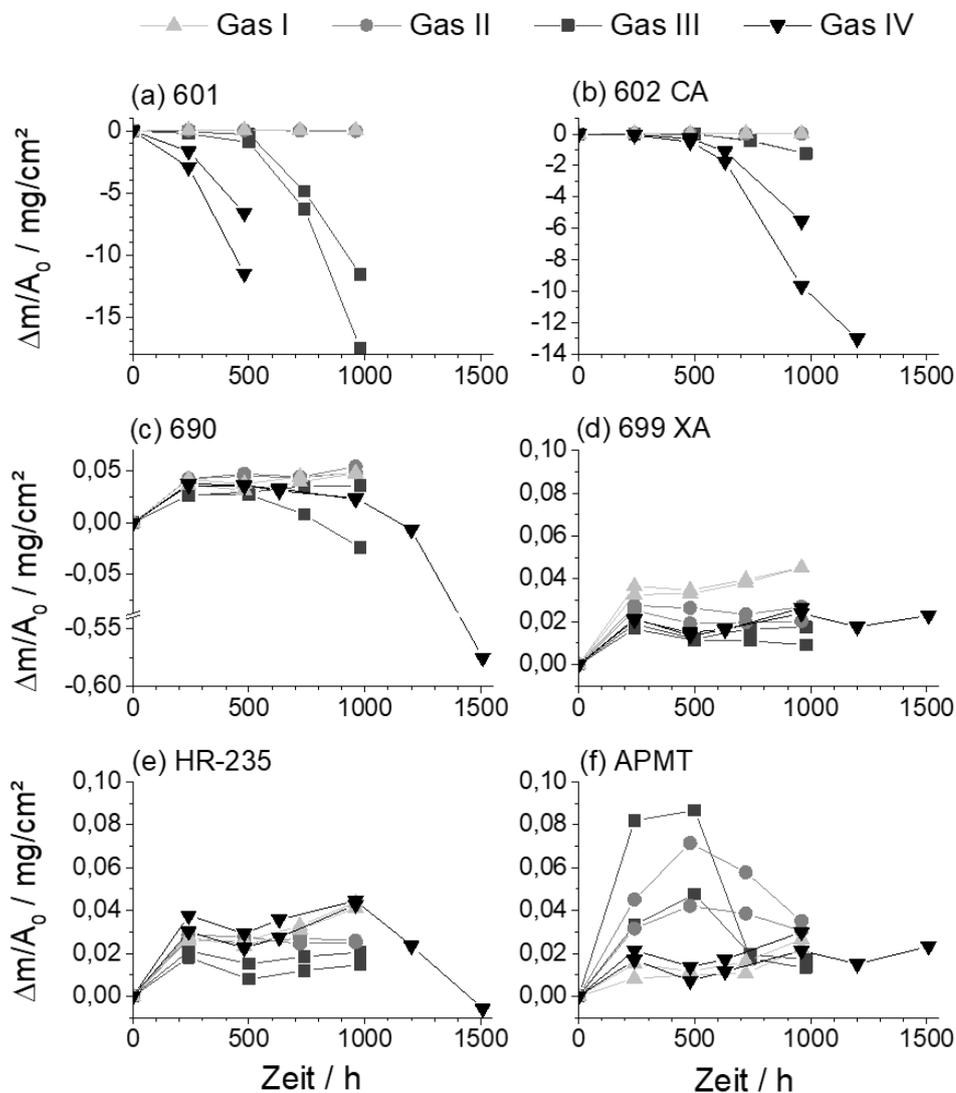


Abbildung 52 Spezifische Netto-Massenänderungen der Proben durch Auslagerung in den Gasen I-IV bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Nach [144]

Abbildung 53 zeigt die zugehörigen makroskopischen Aufnahmen von jeweils einer Probe nach knapp 1000 h.

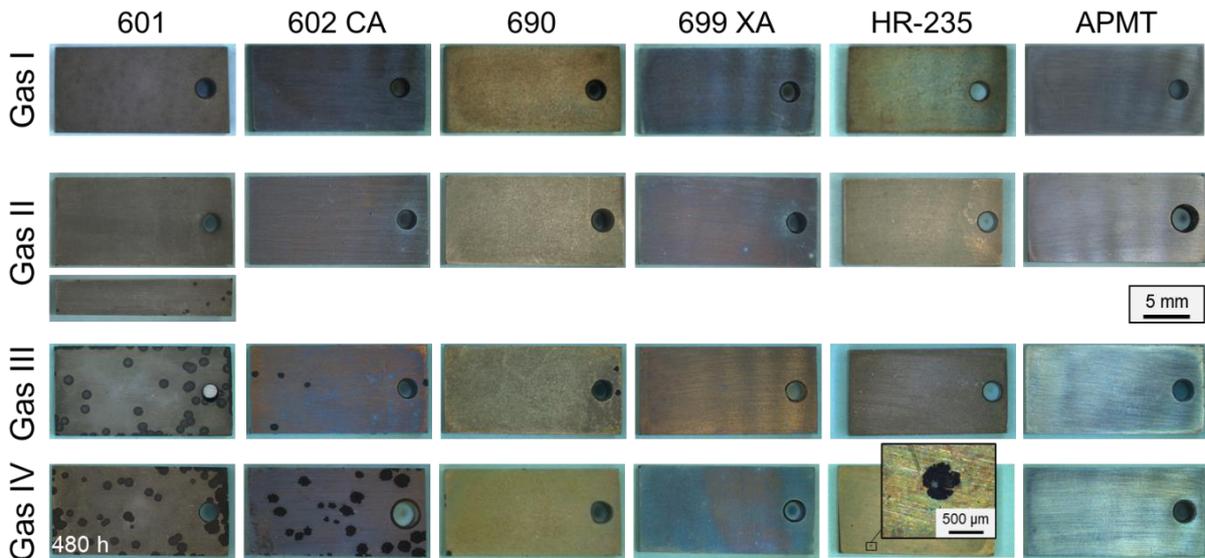


Abbildung 53 Makroskopische Aufnahmen der Hauptflächen der Proben nach 960 h in den Gasen I, II und IV und nach 980 h in Gas III, jeweils bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Auf 601 in Gas II bilden sich auf der Seitenfläche Pits, dies ist zusätzlich gezeigt. 601 wurde in Gas IV nur bis 480 h ausgelagert. Nach [144]

In Gas I bildet sich auf allen Proben eine Oxidschicht ohne Pits (Nachweis der Oxide in Raman-Messungen, hier nicht gezeigt). In Gas II bilden sich auf 601 nur an den Seitenflächen Pits. Dabei unterscheiden sich die Seitenflächen von den Hauptflächen der Probe leicht in der Oberflächenbearbeitung. Die Hauptflächen wurden bis P800 grit maschinell und nur im letzten Schritt auf P1200 grit manuell geschliffen, die Seitenflächen wurden vollständig manuell geschliffen. Das kann zu einem leichten Unterschied in der Oberflächenverformung führen, welche die Pitbildung beeinflusst [125, 127]. In Gas III bilden sich auf 601, 602 CA und 690 Pits. Dabei ist der Metal Disting-Angriff schwächer als in Gas IV. In Letzterem wurden die 601 Proben nach 480 h wegen starker Coke-Entwicklung entfernt. 602 CA, 690 und HR-235 bilden in diesem Gas ebenfalls Pits. Nur 699 XA und APMT zeigen bei allen Auslagerungen keine Pits. Insgesamt ergibt sich folgende Reihenfolge für die Beständigkeit der Legierungen: 601 < 602 CA < 690 < HR-235 < 699 XA = APMT.

Der unterschiedliche Angriff kann anhand der Ergebnisse von 601 gut unterschieden werden. Die Veränderung durch die Gase wird anhand detaillierter Untersuchungen der Oxidschicht von 601 untersucht (Kapitel 5.2.4.1), ein Modell zum Oxidschichtversagen entwickelt (Kapitel 5.2.4.2) und darauf basierend die Metal Disting-Beständigkeit der anderen Legierungen diskutiert (Kapitel 5.2.4.3).

5.2.4.1 Charakterisierung der Oxidschicht auf 601

Abbildung 54 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen und ESMA-Elementverteilungen der Schiffe der Randzone von 601 nach Auslagerung in den Gasen I bis IV.

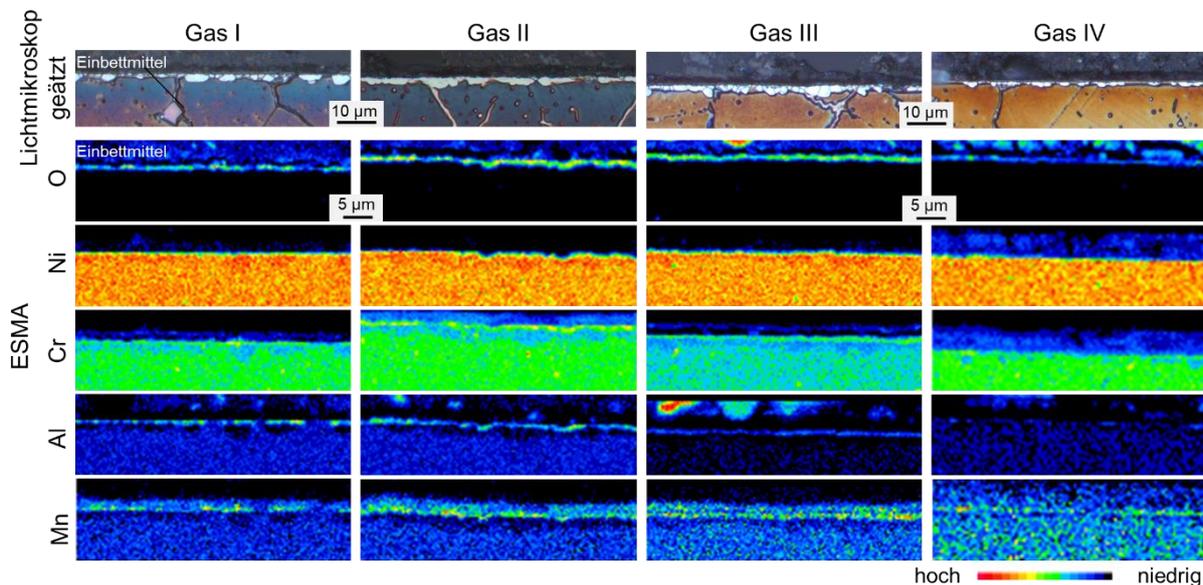


Abbildung 54 Zeile 1: Aufnahmen der geätzten Schiffe (elektrolytisch mit Oxalsäure); Zeile 2-6: Elementverteilungsbilder (ESMA) von O, Ni, Cr, Al und Mn in 601 nach Auslagerung in Gas I (960 h), Gas II (960 h), Gas III (980 h) und Gas IV (480 h) bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr.

In allen Gasen hat sich eine dünne, Cr-, Al- und Mn-haltige Oxidschicht ausgebildet. Diese Elemente sind unterhalb der Oxidschicht verarmt. Dabei werden 15 bis 19 At.-% Cr in dem Bereich direkt unter der Oxidschicht gemessen, im Vergleich zu 26 At.-% Cr im Grundwerkstoff (ESMA-Punktmessungen). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen der geätzten Schiffe zeigen die verarmte Zone als weißes Band (Abbildung 54 oben). Die EBSD-Aufnahme in Abbildung 55 zeigt, dass es sich hierbei um einen oberflächennahen Bereich aus rekristallisierten Körnern handelt.

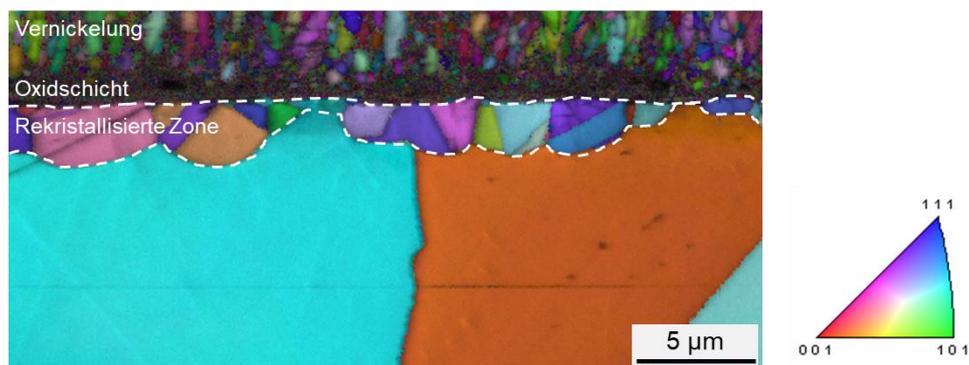


Abbildung 55 Farbkodierte EBSD-Aufnahme vom Schliff einer Probe aus 601 nach 960 h bei 620 °C und 18 bar in Gas II im Ni-Basis-Rohr (dunklere Bereiche haben eine schlechtere Signalqualität).

- ➔ Eine Ursache für die Rekristallisation ist die Oberflächenbehandlung. Die eingebrachten Versetzungen durch das Schleifen der Proben führen bei der Auslagerung bei 620 °C zur Rekristallisation [102]. Gleichzeitig verarmt das Material in diesem Be-

reich, denn die hohe Versetzungsdichte beschleunigt die Diffusion von Cr, Al und Mn zur Oxidschicht. Bei dieser Temperatur ist die Diffusion aus der Probenmitte relativ langsam, sodass viele Leerstellen bzw. eine Zugspannung in der verarmten Zone entstehen können. Diese fördert ebenfalls die Rekristallisation.

Mehr Details werden mit der Untersuchung der Schiffe mit BSE im REM sichtbar. Abbildung 56 zeigt repräsentative Stellen der Oxidschichten auf 601 in allen vier Gasen.

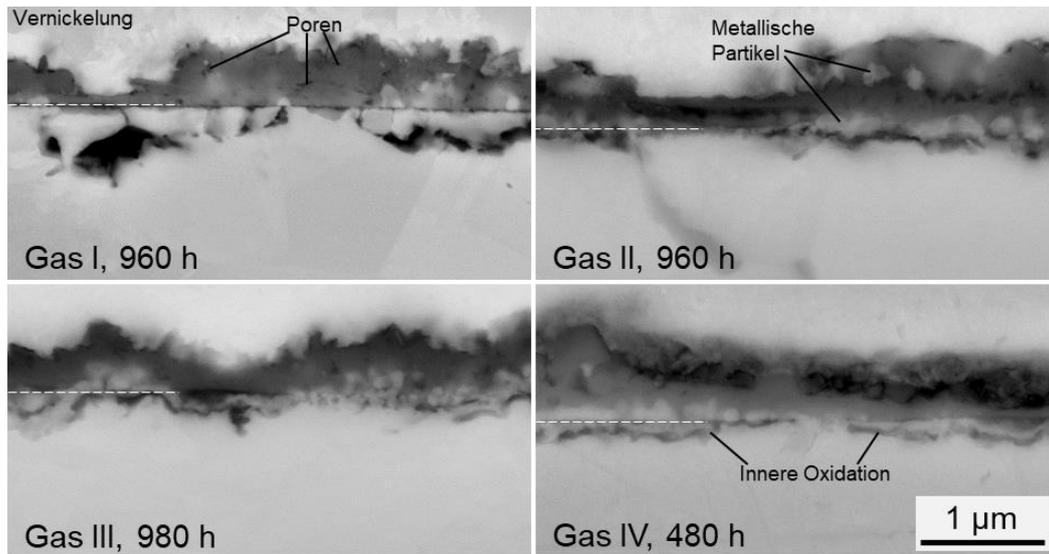


Abbildung 56 BSE-Aufnahmen der Oxidschichten auf 601 nach Auslagerung in Gas I-IV bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Die gestrichelte Linie deutet die Grenze zwischen der äußeren Cr-reichen-Schicht und der inneren Oxidation an.

Die BSE-Aufnahmen zeigen, dass die Schichten zwischen 70 bis 800 nm dick sind. In den dickeren Bereichen sind an einigen Stellen metallische Partikel (hell) in der nach außen wachsenden Oxidschicht sichtbar. Diese befinden sich meist direkt oberhalb der ursprünglichen Metalloberfläche, manche sind weiter außerhalb in der Oxidschicht. Die äußere Oxidschicht ist ungleichmäßig und teilweise porös. Das innere Oxid (dunkel) verläuft teilweise parallel zur Oberfläche und teilweise entlang der Korngrenzen der rekristallisierten Körner.

An 601-Proben nach Auslagerung in Gas II und IV wurden hochaufgelöste TEM-Aufnahmen durchgeführt. Abbildung 57 zeigt HAADF-Aufnahmen und EDX-Elementverteilungsbilder beispielhaft von 601 nach 480 h Auslagerung in Gas IV, in den anderen TEM-Aufnahmen wird ein ähnlicher Aufbau der Oxidschicht beobachtet.

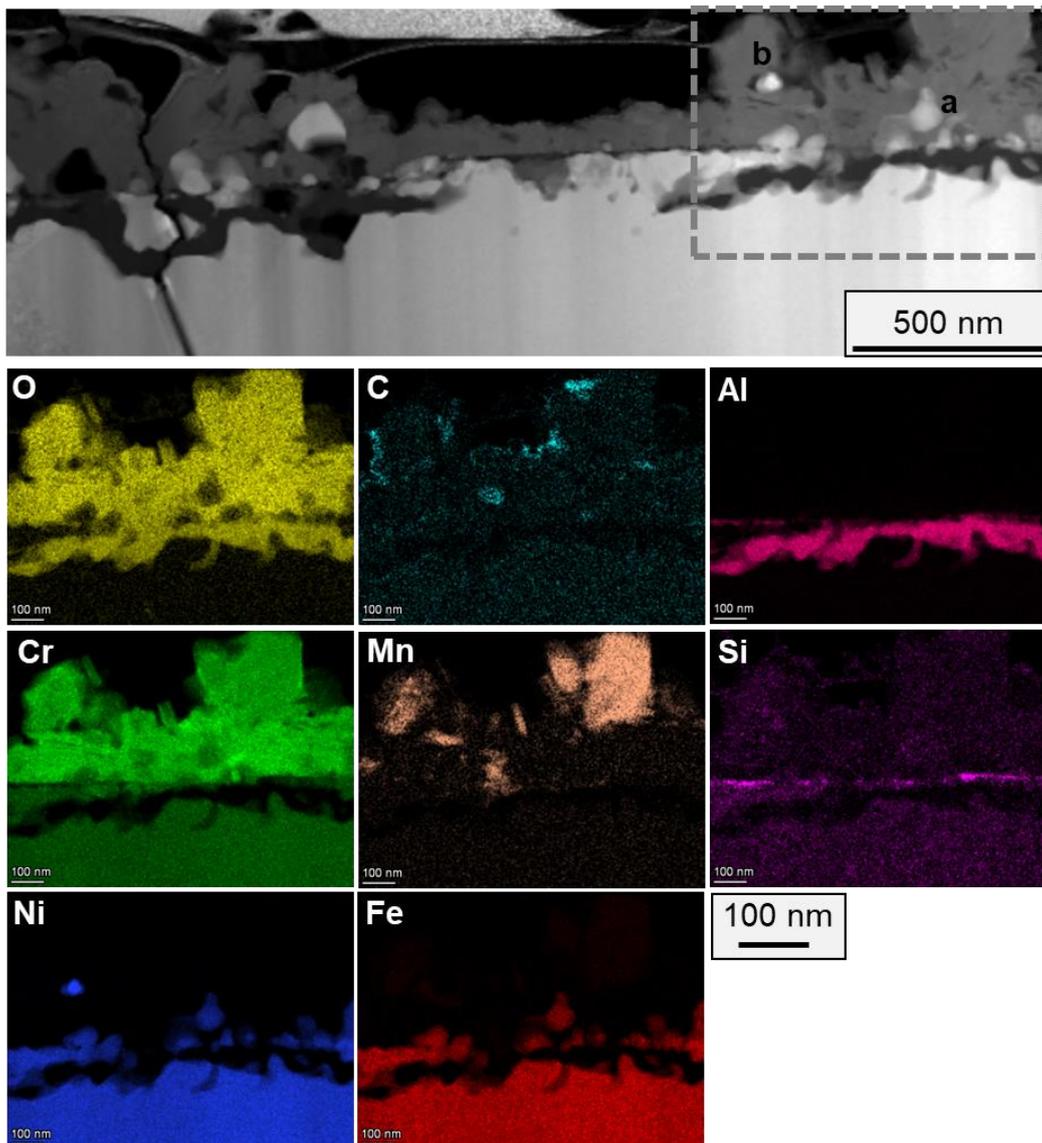


Abbildung 57 Oben: HAADF-Aufnahme einer Oxidschicht auf 601 nach 480 h Auslagerung in Gas IV bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Unten: Vergrößerter HAADF-Ausschnitt und zugehörige Verteilungsbilder von O, C, Cr, Mn, Si, Ni, Fe und Al. Die metallischen Partikel im Oxid an den Stellen a und b unterscheiden sich in der Zusammensetzung.

Die Übersichtsaufnahme (oben) eine Oxidschicht mit ungleichmäßiger Dicke und Struktur. Die Elementverteilungsbilder zeigen, dass das nach außen gewachsene Oxid vorwiegend Cr mit vereinzelt Mn-reichen Regionen im äußeren Bereich enthält. EDX-Messungen zeigen dort 60 At.-% O, 24 % Cr und 12 % Mn, was annähernd der Zusammensetzung von MnCr_2O_4 entspricht. Zudem hat sich ein inneres Al-Oxid gebildet. Eine dünne, Si-reiche Zone deutet auf die Bildung eines Si-Oxids hin, diese ist als dünne, schwarze Linie auch in den BSE-Aufnahmen erkennbar (Abbildung 56). Auffällig sind die metallischen Partikel im Oxid (Stelle a). Diese bestehen hauptsächlich aus Ni, Fe und Cr im Verhältnis 58 Ni / 16 Fe / 26 Cr (EDX-Messungen). Gleichzeitig wird Sauerstoff gemessen, sodass ein Teil des gemessenen Cr vom umliegenden Cr_2O_3 stammt. Der Al- und Si-Anteil liegt jeweils unter 0,5 At.-%. Insgesamt ergibt sich eine sehr ähnliche Zusammensetzung zum Grund-

werkstoff mit 55 At.-% Ni, 15 % Fe und 26 % Cr (Tabelle 3). An Stelle b ist ein Ni-reicher Partikel zu sehen, der weder Fe noch Cr enthält.

→ Li et al. [119] haben ebenfalls metallische Partikel in der äußeren Oxidschicht von Cr-reichen Ni-Basislegierungen bei Metal Dusting-Bedingungen nachgewiesen. Durch die hohe Vergrößerung und aufwendige Probenpräparation kann das Oxid mit TEM nur sehr lokal untersucht werden.

Um die Elementverteilung nicht nur lokal mit TEM-EDX aufzulösen, wurden XPS-Tiefenprofile aufgenommen (Abbildung 58).

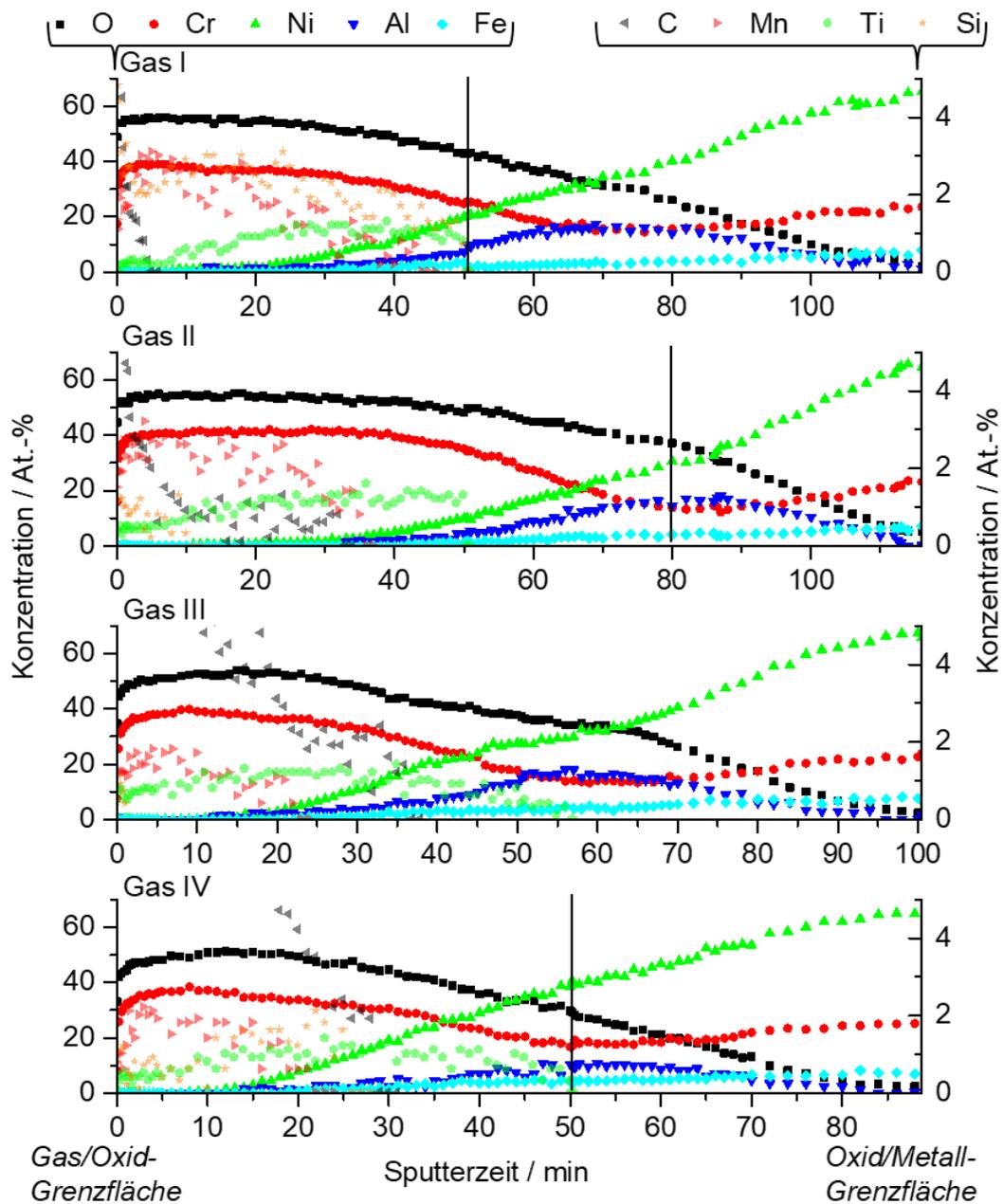


Abbildung 58 XPS-Tiefenprofile in den Oxidschichten auf 601 nach Auslagerung in den Gasen I (960 h), II (960 h), III (980 h) und IV (480 h) bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Die absolute Tiefe der Messungen ist materialabhängig, daher wird hier der Verlauf über der Sputterzeit dargestellt. Ab den senkrechten Markierungen der Proben von Gas I, II und IV wurden die Signale von Ti und Si nicht mehr aufgenommen.

Beim Sputtern der Oberfläche für das Tiefenprofil treffen die Ar^+ -Ionen unter 45° auf die Probe, sodass durch die Unebenheiten der Oberfläche ein ungleichmäßiger Abtrag entsteht. Dadurch ergeben sich die flachen und stark überlappenden XPS-Tiefenprofile.

Die XPS-Messungen bestätigen die Bildung einer äußeren Cr-Oxidschicht und der inneren Al-Oxidschicht. Zusätzlich wird in der äußeren Oxidschicht 1,0 - 1,6 At.-% Ti nachgewiesen. In Gas I und IV wurde mehr Si in der Nähe der Oberfläche angereichert.

- ➔ Dabei kann sich in Gas I aus dem Ni-Basis-Rohr (max. 1,6 Gew.-% Si) mit einem Gleichgewichtspartialdruck von $1 \cdot 10^{-6}$ bar $\text{Si}(\text{OH})_4$ im Gas und auf der Probe anreichern. Auf der Probe in Gas II wird allerdings deutlich weniger Si angereichert, obwohl im Gleichgewicht mit $5 \cdot 10^{-7}$ bar $\text{Si}(\text{OH})_4$ eine Anreicherung möglich wäre. Da Si ebenfalls von 601 selbst stammen kann, ist der Ursprung unklar.

Das in Gas IV gebildete Oxid weist weniger Al auf. Diese Probe wurde nur für 480 h ausgelagert (im Vergleich zu knapp 1000 h der anderen Proben). Die bei diesen Bedingungen relativ langsame Diffusion von Al führt dazu, dass sich dieses erst nach längeren Zeiten als Oxid anreichert. In den zwei aggressivsten Gasen III und IV zeigen die Proben eine deutlich größere Anreicherung von C. Diese hat ihr Maximum an der Gas/Oxid-Grenzfläche und nimmt zur Oxid/Metall-Grenzfläche ab.

- ➔ Eine bei 650°C in $\text{CO-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ gebildete Oxidschicht auf dem Stahl AISI 304 zeigt eine ähnlich verlaufende C- Anreicherung [125].

Zur Bestimmung der Oxidphasen wurde Raman-Spektroskopie an den Probenoberflächen durchgeführt, diese sind in Abbildung 59 dargestellt.

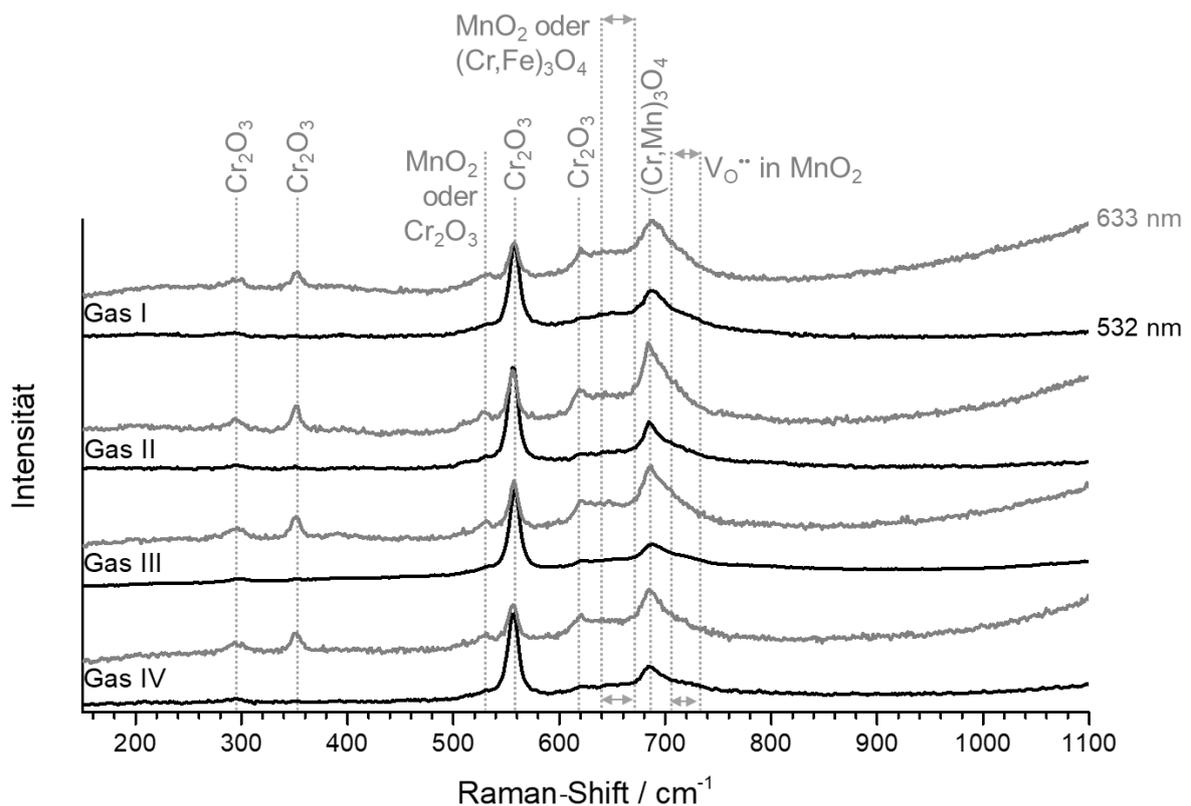


Abbildung 59 Raman-Spektren von der Oberfläche auf 601 nach Auslagerung in Gas I (960 h), II (960 h), III (980 h) und IV (480 h) bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Gemittelte Spektren aus jeweils mindestens 5 Messungen, jeweils aufgenommen mit Lasern mit 633 nm und 532 nm Wellenlänge.

Cr_2O_3 wird mit Banden bei 300, 350, 560 und 620 cm^{-1} [175] nachgewiesen. Die Bande bei 690 cm^{-1} wird $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ zugeordnet [182]. Für die schwächeren Banden bei 530 cm^{-1} , um 650 cm^{-1} und die Schulter um 710 cm^{-1} ist die Zuordnung nicht eindeutig. Alle drei können MnO_2 zeigen, wobei die Schulter um 710 cm^{-1} von $\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}$ im MnO_2 verursacht wird [186]. Alternativ kann die Bande bei 530 cm^{-1} Cr_2O_3 [175] und die Bande um 650 cm^{-1} einer leichten Anreicherung von Cr_2O_3 mit Fe [162] zugeordnet werden. Für die Schulter bei 710 cm^{-1} könnte eine partielle Substitution vom Cr^{3+} im $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ durch Al^{3+} verantwortlich sein (analog zur Auswertung der Raman-Spektren in Kapitel 5.2.3). Allerdings zeigen die XPS- und TEM-Analyse, dass kein Al im äußeren Oxid vorliegt, sodass diese Möglichkeit ausgeschlossen werden kann. Obwohl die XPS- und TEM-EDX-Messungen Si im Oxid zeigen, können in den Raman-Spektren keine Si-Oxide nachgewiesen werden. Charakteristische Raman-Banden liegen bei 460 cm^{-1} für amorphes SiO_2 [188], bei 420 cm^{-1} für kristallines SiO_2 [189] und bei 990 cm^{-1} für Cr-haltiges SiO_2 [190].

Nicht in Abbildung 59 gezeigt sind lokal auftretende Signale von TiO_2 (450 cm^{-1} und 610 cm^{-1} [191]); schwächere, lokale Banden von γ -, θ - und α - Al_2O_3 (ein Anstieg ab 1100 cm^{-1} , Banden bei 1170 cm^{-1} , 1390 cm^{-1} , 1410 cm^{-1} [183, 184]) und auf allen Proben die D- und G-Bande von C (1350 und 1600 cm^{-1} [180, 181]). Insgesamt kann keine Verschiebung der Banden oder Unterschiede in den Verhältnissen der Intensitäten festgestellt werden. Die Zusammensetzung der Oxide wird demnach nicht von der Gaszusammensetzung beeinflusst.

5.2.4.2 Modell der Oxidschichtbildung auf 601

- Aus der Charakterisierung ergibt sich das in Abbildung 60 dargestellte Modell für die Oxidschichtbildung auf 601 in den Gasen I bis IV bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr.

Metal Dusting Atmosphäre

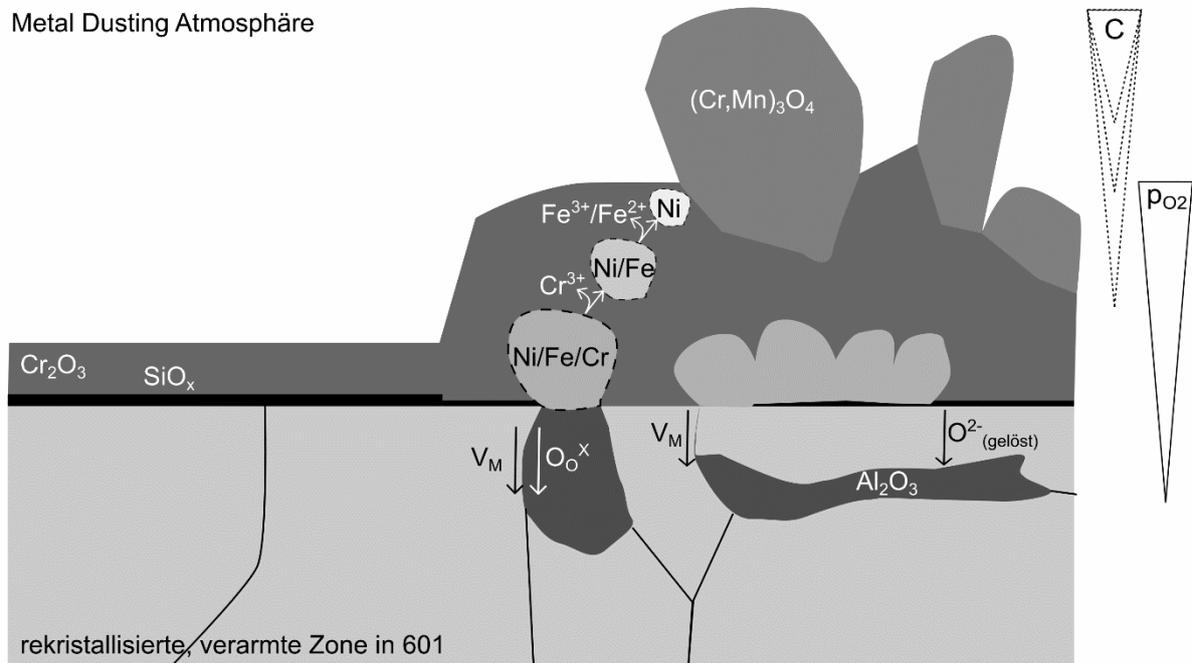


Abbildung 60 Schema der Oxidschicht auf 601 nach Auslagerung bei Metal Dusting-Bedingungen bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Der Aufbau der Oxidschicht in den Gasen I-IV unterscheidet sich im Wesentlichen in Gehalt und Tiefe der C-Anreicherung.

Es bildet sich eine vorwiegend nach außen wachsende Cr_2O_3 -Schicht. Darunter ist nach den TEM-EDX-Messungen Si angereichert (Abbildung 57). Dabei ist bekannt, dass sich an der Oxid/Metall-Grenzfläche Si-reiche Oxide bilden können und die Diffusion von Cr^{3+} verringern [192 bis 196]. Die als dunkle Linie erkennbare Si-reiche Phase (siehe Abbildung 57 (TEM-EDX) und Abbildung 56 (BSE)) tritt verstärkt in Bereichen mit einer dünneren Cr_2O_3 -Schicht auf. Das spricht zusammen mit der thermodynamischen Stabilität von SiO_2 zwischen Cr_2O_3 und Al_2O_3 (Abbildung 1) dafür, dass es sich hierbei um ein Si-Oxid handelt. Mittels Raman konnte kein amorphes oder kristallines SiO_2 nachgewiesen werden. Nach den XPS-Messungen (Abbildung 58) liegt Si vorwiegend nahe der Oberfläche vor, die Verteilung deckt sich nicht mit der in den TEM-EDX-Messungen. Daher ist unklar, in welcher Form Si im Oxid vorliegt.

Auf der rechten Seite in Abbildung 60 ist der zweite Typ Mikrostruktur der Oxidschicht skizziert. Dabei ist die mutmaßliche SiO_2 -Schicht dünner und unterbrochen, während die äußere Cr-haltige Schicht deutlich dicker ist. Im äußeren Bereich bildet sich $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$, wie die Elementverteilungen aus TEM-EDX (Abbildung 57) und XPS (Abbildung 58) sowie Raman-Bande bei 690 cm^{-1} (Abbildung 59) zeigen. Nach dem Ellingham-Richardson-Diagramm (Abbildung 1) wird die Bildung von MnCr_2O_4 aus Mn und Cr bei niedrigeren p_{O_2} als Cr_2O_3

erwartet. Kommerzielle Legierungen zeigen oft die beobachtete Bildung von $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ an der Gas/Oxid-Grenzfläche. Diese wird auf die niedrige Mn-Konzentration in der Legierung und damit niedrige Mn-Aktivität im Oxid zurückgeführt [2]. Es bildet sich dennoch ein Mn-haltiges Oxid, da der Diffusionskoeffizient von $\text{Mn}^{2+/3+}$ in Cr_2O_3 höher ist als von Cr^{3+} [197].

Während das Cr_2O_3 /Spinell Verhältnis in dieser Arbeit in den vier Gasmischungen gleich ist, zeigen Guo et al. [109], dass sich auf 601 bei 750 °C in 10 Vol.-% CO , 90% Ar mehr Cr_2O_3 bildet als in 20 % CO , 25 % H_2 , 15 % CO_2 , 10 % H_2O und 30 % Ar. Demnach ist es möglich, dass die Spinellbildung durch CO_2 , H_2O und H_2 verstärkt wird.

Es bildet sich inneres Al_2O_3 , das in den drei Kristallstrukturen γ , θ , und α vorliegt. Bei der Bildung des inneren Oxids kommt es zur Volumenausdehnung, die das Metallgitter unter Druck setzt. Um die Spannungen auszugleichen, kann eine Leerstellendiffusion im Metall stattfinden [198, 199]. Diese führt dazu, dass sich metallische Partikel in der äußeren Oxidschicht bilden. Interessant ist, dass der verarmte Bereich gleichzeitig durch die Auswärtsdiffusion von Cr-, Si- und Mn-Leerstellen unter Zugspannungen steht. Diese Verarmung geht meist tiefer (1-3 μm) in das Material als die innere Oxidation (um 0,2 μm), sodass beide Spannungszustände nebeneinander vorliegen. Durch angelegte Spannung kann es zu einer Diffusion der Leerstellen im Metall $V_{\langle\langle M \rangle\rangle}^X$ kommen, analog zum Nabarro-Herring-Kriechen [199]. Dabei diffundieren $V_{\langle\langle M \rangle\rangle}^X$ zu den Bereichen mit hoher Druckspannung neben der inneren Oxidation. Wenn Phasen- oder Korngrenzen vorhanden sind, kann die $V_{\langle\langle M \rangle\rangle}^X$ -Diffusion entlang dieser stattfinden. Dies entspricht dem Coble-Kriechen [7, 199]. Über diesen Mechanismus kann die Bildung metallischer Partikel in der Oxidschicht erklärt werden. Alternativ schlagen Schimmel et al. [200] vor, dass ein Aktivitätsgradient zwischen der Probenmitte und der Oberfläche anliegt, der zur Auswärtsdiffusion der metallischen Elemente und Bildung metallischer Partikel außerhalb der ursprünglichen Oberfläche führt.

Während die Bildung einer durchgehenden Al_2O_3 -Schicht einen sehr guten Schutz ermöglicht [201], kann die vereinzelte innere Oxidation zur Bildung metallischer Partikel im Oxid und damit einem früheren Versagen führen. Fabas et al. [202] zeigen, dass die Legierung 690 durch die fehlende Al_2O_3 -Bildung eine höhere Beständigkeit bei Metal Dusting-Bedingungen bei 570 °C erreicht als der hochlegierte Werkstoff 693 mit 3 Gew.-% Al. Analog argumentieren Rouaix-Vande Put et al. [203], dass das Versagen der Cr_2O_3 -Schicht auf 601 auf die innere Oxidation von Al zurückzuführen ist.

Vereinzelt sind metallische Partikel im äußeren Teil der Oxidschicht erkennbar. Die TEM-EDX-Aufnahmen mehrerer Partikel zeigen, dass diese weniger Cr enthalten als die Partikel direkt an der Oxid/Metall-Grenzfläche. Ein metallischer Partikel weiter außen enthält nur noch Ni. Diese Elementverteilung entspricht der Stabilität der jeweiligen Oxide nach Abbildung 1. Bei den gewählten Bedingungen ist NiO nicht stabil, Fe kann jedoch oxidiert werden.

Wenn das metallische Partikel weiter außen in der Schicht vorliegt, ist der p_{O_2} höher, entsprechend werden Cr und Fe oxidiert. Dafür spricht die Raman-Bande bei 650 cm^{-1} , die nach [162] eine leichte Fe-Anreicherung im Cr_2O_3 zeigt.

Anhand des Aufbaus der Oxidschicht können Rückschlüsse auf den Versagensmechanismus getroffen werden. Im Vergleich mit den in Abbildung 9 vorgestellten Hypothesen 1a bis 1d ergibt sich, dass nicht einzelne Mechanismen, sondern deren Gesamtheit zum Versagen führt. Folgendes konnte in dieser Arbeit festgestellt werden:

- 1a Risse, Gas gelangt durch das Oxid: Es liegen (noch) keine Risse vor, jedoch besteht eine geringe Porosität in dem äußersten Teil der Oxidschicht. Durch diese kann Gas eindringen, wobei für die C-Abscheidung am Metall ein offenes Porennetzwerk durch die gesamte Oxidschicht nötig wäre. Diese würde analog den Zugang von O_2 zum Metall erlauben. Trotz Verarmung ist ausreichend Cr vorhanden, um Cr_2O_3 zu bilden und die fortschreitende C-Eindiffusion vorerst zu unterbinden. Daher kann diese Hypothese nicht bestätigt werden.
- 1b Verstärkte Dissoziation von CO und/oder Diffusion von C durch Spinelle: Es wird $(\text{Cr},\text{Mn})_3\text{O}_4$ gebildet. In diesem kann mehr C gelöst werden als in Cr_2O_3 , sodass es die C-Eindiffusion ins Oxid verstärkt [204].
- 1c Ni-Verunreinigungen bilden einen Pfad: Im Oxid liegen metallische Partikel vor. Nach Zeng et al. [116] können sich diese durch die Reduktion von Ni- und Fe-haltigem Spinell bilden. Dies kann hier nicht beobachtet werden, stattdessen wird an dieser Stelle ein neuer Mechanismus vorgeschlagen: Durch die innere Oxidation von Al bilden sich metallische Partikel mit einer dem Grundwerkstoff ähnlichen Zusammensetzung. Bei der Bewegung dieser Partikel zu höheren p_{O_2} werden Fe und Cr oxidiert. Es entsteht ein Ni-reicher Partikel nahe der Gas/Oxid-Grenzfläche. Sobald C aus dem Gas oder durch den Spinell zu dem Ni-Partikel gelangt, kann dieses die Graphitbildung katalysieren [103, 180]. Durch die Volumenausdehnung platzt der darüber liegende Teil der Oxidschicht ab. Liegen mehrere metallische Partikel in einer Verkettung vor, diffundiert C tiefer in die Oxidschicht und kann im Versagensfall die Pitbildung auslösen. Wichtig ist, dass die metallischen Partikel in der Oxidschicht einen anderen Ursprung und eine andere Rolle im Versagen des Materials durch Metal Dusting haben als der „Metal Dust“, der im Coke verteilt ist (siehe Schritt 4 in Abbildung 9).
- 1d C-Anlagerungen an den Korngrenzen: Mittels XPS und Raman-Spektroskopie konnte eine Anreicherung von C im Oxid nachgewiesen werden. Das zeigt, dass C angereichert wird, jedoch kein vollständiger Pfad des C bis zum Grundwerkstoff vorliegt, der die Pitbildung hervorruft. In welcher Form C vorliegt, kann hier nicht nachgewiesen werden. In den XPS-Messungen zeigt sich allerdings, dass in den aggressiveren Gasen III und IV eine stärkere und tiefergehende C-Anreicherung vorliegt.

Im Gesamtbild ergibt sich ein Zusammenspiel aus Porosität, metallischen Partikeln im Oxid, erleichterter Eindiffusion von C im MnCr_2O_4 und der Anreicherung von C als Ursachen des Versagens. Dabei sind die ersten drei Faktoren für die Oxide in den Gasen I-IV gleich, während sich der Grad der C-Anreicherung unterscheidet. Diese wird durch die Triebkraft der C-Abscheidung aus dem Gas bestimmt. Sie bestimmt, wie aggressiv der Metal Disting-Angriff ist. Eine verlässliche Beschreibung der Triebkraft zur C-Abscheidung ist daher essenziell und wird in Kapitel 5.2.4.4 betrachtet.

5.2.4.3 Schützende Oxidschichten auf anderen Legierungen

Neben 601 wurden fünf weitere Legierungen bei den Metal Disting-Auslagerungen untersucht. Die unterschiedliche Beständigkeit der Legierungen wird vor allem auf deren Zusammensetzung und die daraus resultierenden Oxidschichten zurückgeführt. Dabei basiert die Charakterisierung der Oxide vorwiegend auf Raman-Spektroskopie. Abbildung 61 gibt eine Übersicht über den Angriff in Abhängigkeit vom Al- und Cr-Anteil der Legierungen.

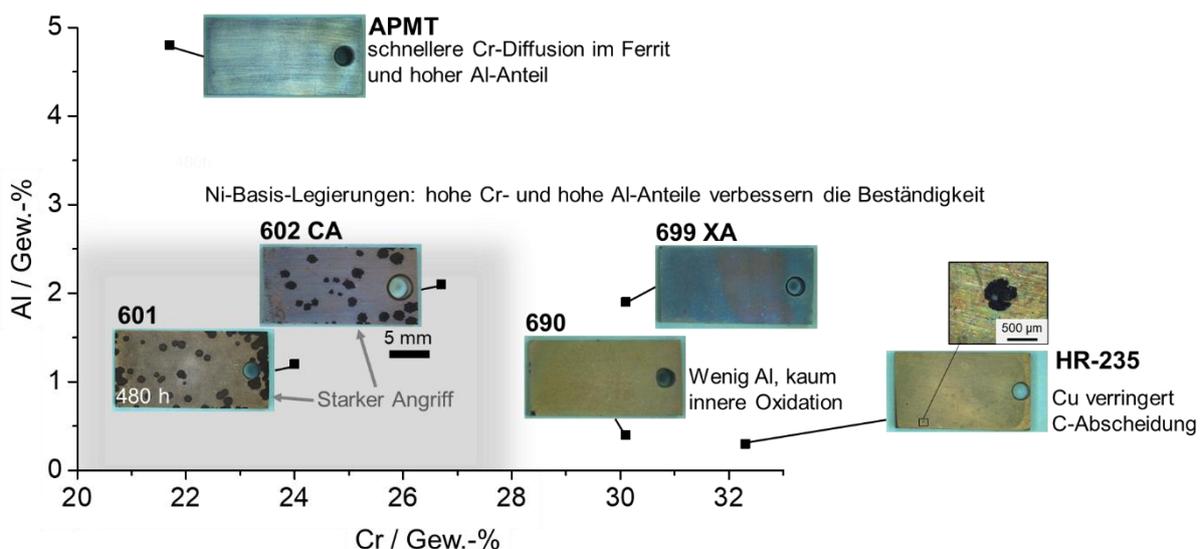


Abbildung 61 Übersicht über die bei den Metal Disting-Bedingungen getesteten Legierungen über dem Cr- und Al-Anteil und weiteren Eigenschaften, die die Beständigkeit beeinflussen. Makroskopische Aufnahmen zeigen Proben nach Auslagerung bei 620 °C und 18 bar in Gas IV nach 960 h bzw. für 601 nach 480 h.

Alle getesteten Legierungen außer 699 XA enthalten Mn und können entsprechend $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ bilden (siehe Abbildung 47). Raman-Messungen zeigen entsprechende Banden um 690 cm^{-1} auf Proben aus 690 und HR-235. Auf APMT bildet sich ebenfalls Spinell mit einer Bande um 700 cm^{-1} , die Verschiebung zu höheren Wellenzahlen wird durch die partielle Substitution der Kationen mit Al^{3+} verursacht (analog zur Diskussion in Kapitel 5.2.3).

- ➔ Trotz der Bildung von Spinellen auf diesen Legierungen wird in den aggressiven Gasen III und IV kein starker Metal Disting-Angriff festgestellt. Das kann auf andere Eigenschaften der Oxidschichten zurückgeführt werden:

- 690 enthält mehr Cr und weniger Al als 601 (siehe Tabelle 3). Die innere Oxidation von Al (siehe Modell in Abbildung 60) und einhergehende Bildung metallischer Partikel im Cr_2O_3 spielt daher eine untergeordnete Rolle. Dadurch wird die Eindiffusion von C durch das Oxid unwahrscheinlicher, es entstehen weniger Pits.
- HR-235 enthält ebenfalls weniger Al und mehr Cr als 601, wobei die Abscheidung von C zusätzlich durch Cu unterbunden wird [205].
- APMT ist ferritisch und bildet durch den hohen Al-Anteil ein schützendes Oxid aus Al_2O_3 aus. Dieses liegt als γ -, θ -, und α - Al_2O_3 vor, Cr_2O_3 kann mit Raman-Spektroskopie nicht nachgewiesen werden. Durchgehende Schichten aus Al_2O_3 sind bekannt dafür, die Metal Disting-Beständigkeit zu erhöhen [119, 145, 206]. Das wird auf die niedrige Löslichkeit und Diffusionsrate von C in Al_2O_3 zurückgeführt.

Die Legierungen 602 CA und 699 XA weisen mit 2,1 bzw. 1,9 Gew.-% von den getesteten Ni-Basis-Legierungen den höchsten Al-Gehalt auf. Raman-Messungen bestätigen die Bildung von Al_2O_3 auf 602 CA und 699 XA (hier nicht gezeigt). Wenn sich eine durchgängigere Al_2O_3 -Schicht als auf 601 mit 1,2 Gew.-% Al bildet, schützt diese das Metall besser vor der Pitbildung. Der Angriff von 602 CA in Gas III und IV kann auf den geringeren Cr-Gehalt von 26,7 Gew.-% (699 XA: 30,1 Gew.-%), die zusätzlich geringere Cr-Verfügbarkeit durch die primären Cr-Carbide, den höheren Fe-Gehalt von 9,7 Gew.-% (699 XA: 0,6 Gew.-%) und den Mn-Zusatz zurückgeführt werden.

Das Zusammenwirken aller Oxidbildner ist somit entscheidend. Dabei kann im Fall von Cr mit einem höheren Gehalt eine schützendere Wirkung erzielt werden, während der Effekt von Al positiv und negativ sein kann: Durch die Bildung einer durchgängigen Al_2O_3 -Schicht an der Oberfläche kann eine hohe Metal Disting-Beständigkeit gewährt werden. Allerdings kann sich durch niedrige Temperaturen und geringe Al-Anteile eine Zone mit innerer Oxidation bilden, durch die metallische Partikel im Cr_2O_3 entstehen. Diese erleichtern die C-Eindiffusion und führen zu einem früheren Versagen der Oxidschicht.

5.2.4.4 Theoretische Beschreibung der Metal Disting-Aggressivität

Die Massenänderungen (Abbildung 52) und makroskopischen Aufnahmen (Abbildung 53) zeigen, dass der Metal Disting-Angriff auf den Legierungen mit der Gaszusammensetzung variiert. Um die experimentell beobachtete Aggressivität quantitativ zu beschreiben, kann der Verlust der spezifischen Netto-Masse (Abbildung 52), das Wachstum der Pits oder die Inkubationszeit verglichen werden [207]. Ideal ist die Bestimmung der Pittiefe, da diese Rückschlüsse auf die verbleibende Wanddicke des Materials erlaubt. Dies ist jedoch sehr aufwendig, da Schliffe wiederum nur eine Ebene der Pits zeigen. In oberflächenabbildenden

Methoden können Rückstände des Cokes fälschlicherweise als Metall interpretiert werden. Mittels Computertomographie kann die exakte Pittiefe bestimmt werden [208], dies ist jedoch sehr aufwendig. Praktikabler ist die Bestimmung des Pitdurchmessers. Abbildung 62 zeigt die Änderung des gleichwertigen Pitdurchmessers (links) auf 601 in den verschiedenen Gasen (in Gas I sind keine Pits entstanden).

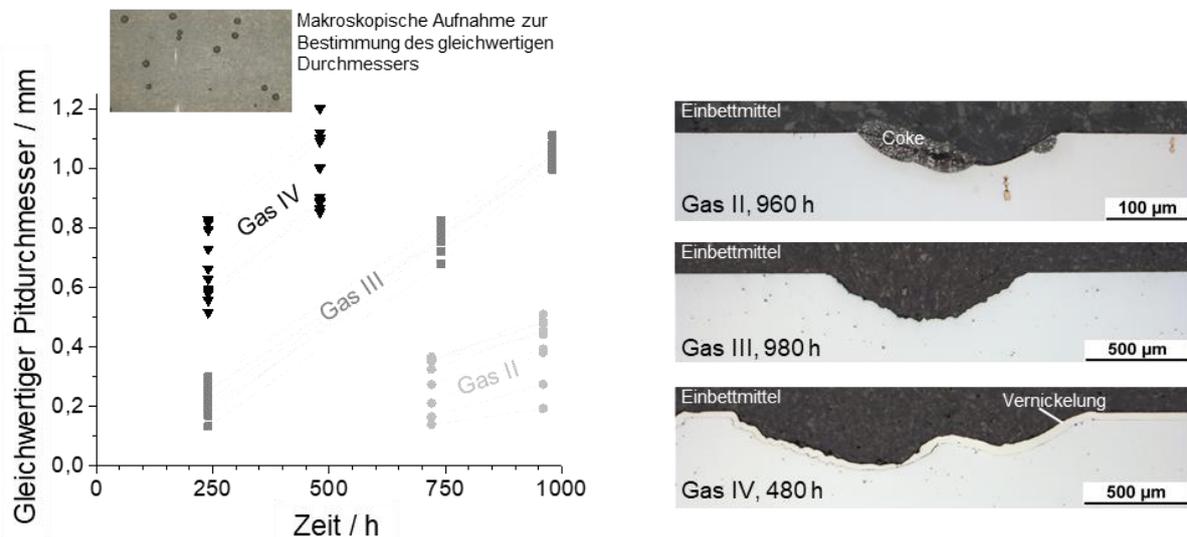


Abbildung 62 Links: Veränderung des gleichwertigen Durchmessers großer Pits auf 601 in Gas II, III und IV, bestimmt an makroskopischen Aufnahmen. Rechts: Lichtmikroskopische Aufnahmen der Schlitze von Proben nach Ende der letzten Auslagerung (abweichende Maßstäbe). Nach [144]

Die Pits im Schliff (rechts) sind für alle Gase halbkreisförmig. Das zeigt, dass die Form der Pits in allen Gasen ähnlich ist. Daher kann statt der Pittiefe der Pitdurchmesser, ausgewertet an makroskopischen Aufnahmen der Oberflächen, zum Vergleich der Aggressivität verwendet werden.

- ➔ Das Wachstum der Pits kann für lange Zeiten als linear angenähert werden, zu Beginn kann jedoch ein nicht-lineares Wachstum vorliegen [209]. Die Pits in Gas IV zeigen ein nicht-lineares Wachstum: Wird der Pitdurchmesser linear zu kürzeren Zeiten extrapoliert, ergibt sich eine „negative“ Inkubationszeit. Somit kann die lineare Annäherung nicht genutzt werden, um die Inkubationszeit oder die Pitwachstumsrate zu bestimmen. In dieser Arbeit wird die Aggressivität daher über das laterale Pitwachstum eingeordnet, dieses ist der Quotient aus dem mittleren gleichwertigen Pitdurchmesser nach der längsten Auslagerung jedes Versuchs und der jeweiligen Auslagerungszeit. Damit kann der wichtigste Aspekt des Pitwachstums beschrieben werden – in aggressiveren Gasen bilden sich früher größere Pits, das ergibt ein größeres laterales Pitwachstum.

Abbildung 63 zeigt die theoretische Beschreibung der Aggressivität – der Kohlenstoffaktivitäten über verschiedene Berechnungen und dem CO/H₂ Verhältnis nach

Tabelle 9 – aufgetragen über der experimentell bestimmten Aggressivität – dem lateralen Pitwachstum.

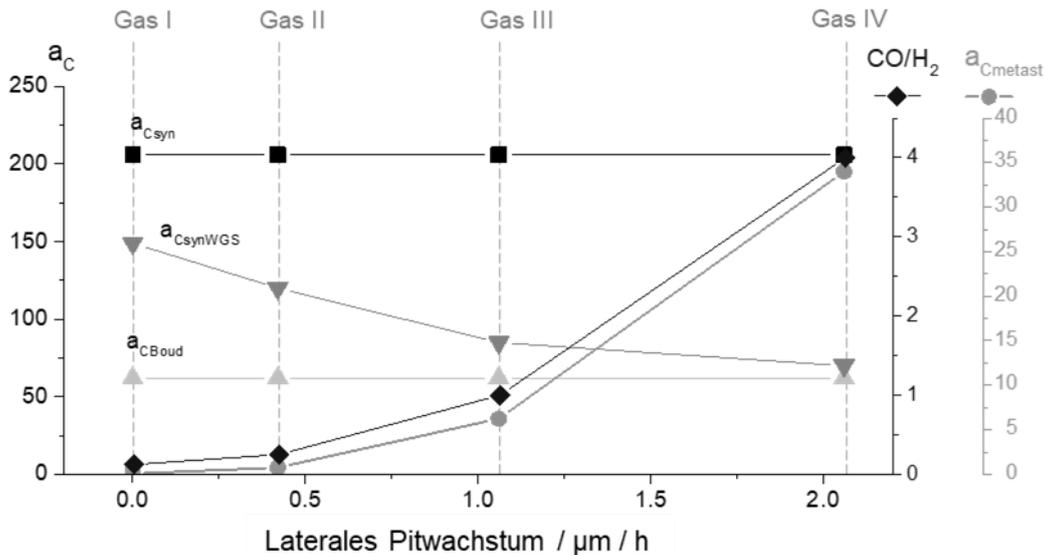


Abbildung 63 Auftragung der berechneten Parameter zur Abschätzung der Metal Dusting-Aggressivität für die vier getesteten Gasmischungen über dem lateralen Pitwachstum von je 10 Pits nach der jeweils maximalen Auslagerungszeit auf 601 bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr. Nach [144].

$a_{C_{\text{Syn}}}$, $a_{C_{\text{Boud}}}$ und $a_{C_{\text{SynWGS}}}$ zeigen keinen Zusammenhang mit der Aggressivität der Gase, während CO/H_2 und $a_{C_{\text{metast}}}$ eine positive Korrelation aufweisen. Die Ursachen hierfür werden im Folgenden diskutiert.

$a_{C_{\text{Syn}}}$, $a_{C_{\text{Boud}}}$ - In dieser Arbeit wurden die Gase I bis IV so gewählt, dass für alle Mischungen $a_{C_{\text{Syn}}}=206$ (nach Gleichung (22)) und $a_{C_{\text{Boud}}}=62$ (nach Gleichung (23)) gilt, die Kohlenstoffaktivität dieser Reaktionen ist konstant. Der deutlich unterschiedliche Angriff zeigt, dass diese Parameter nicht geeignet sind, um die Aggressivität des Gases zu beschreiben. Damit kann das Ergebnis aus anderen Studien bestätigt werden, dass die Synthesegas- und Boudouardreaktion nicht allein für den Angriff entscheidend sind [101, 105, 107].

$a_{C_{\text{SynWGS}}}$ – Die Ergebnisse in Abbildung 64 zeigen einen umgekehrten Zusammenhang zwischen $a_{C_{\text{SynWGS}}}$ ($=a_{C_{\text{BoudWGS}}}$) und der Aggressivität im Vergleich mit der Studie von Hermse et al. [107].

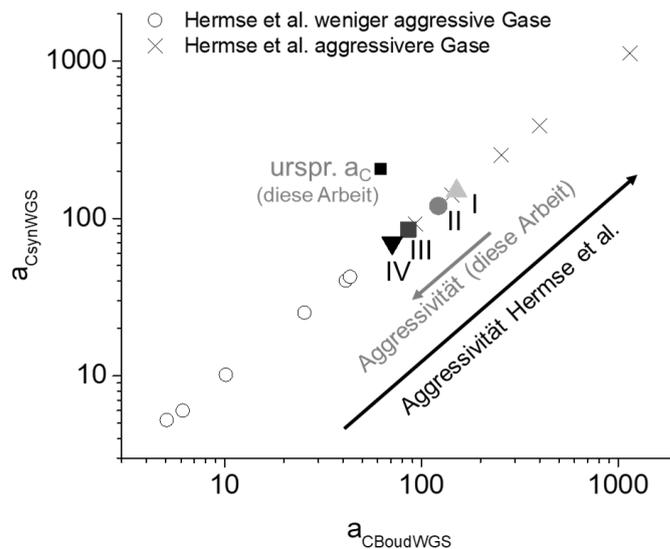


Abbildung 64 Kohlenstoffaktivitäten der ursprünglichen Gasmischung dieser Arbeit und der Gase im Gleichgewicht mit der Wasser-Gas-Shift Reaktion im Vergleich mit Ergebnissen von Hermse et al. [107]. Nach [144]

Statt einer positiven Abhängigkeit der beobachteten Aggressivität von $a_{C_{SynWGS}}$ wird in dieser Arbeit eine negative Abhängigkeit beobachtet. Ursache für die Unterschiede in den Studien könnten andere Einflussfaktoren, wie die katalytische Aktivität der Oberflächen (Proben, Rohrmaterial) und damit die experimentell ablaufenden Reaktionen sein. Festzuhalten ist, dass diese Methode keine konsistente Einschätzung der Aggressivität ermöglicht.

CO/H₂ Verhältnis - Der Einfluss des CO/H₂ Verhältnisses in CO-H₂ Gasmischungen, z.T. unter Zugabe von Wasser, wurde in verschiedenen Studien untersucht. Ein Vergleich zeigt, dass das CO/H₂ Verhältnis des maximalen Angriffs um 600 ± 50 °C zwischen 1 und 4 variiert [144]. Diese Abweichung hat verschiedene Ursachen, darunter das Fe/Ni-Verhältnis der Legierung [103]. Zudem kann in H₂-armen Gasen H₂O_(g) zu H₂ reagieren (Gleichung (18)) und einer verstärkten C-Abscheidung führen (siehe Kapitel 2.3.1) [210]. In H₂-reichen Gasen dagegen wird H₂O nicht reduziert, aber bevorzugt adsorbiert [100] und verringert die C-Abscheidung [210].

Der H₂O- und CO₂-Anteil kann daher wesentlich zur Aggressivität des Gases beitragen, diese Komponenten werden im CO/H₂ Verhältnis jedoch nicht berücksichtigt. Daher kann das CO/H₂-Verhältnis nicht zur Beschreibung der Aggressivität verwendet werden, wenn sich die Bedingungen stark unterscheiden. Innerhalb der Ergebnisse dieser Arbeit korreliert das CO/H₂-Verhältnis gut mit der beobachteten Aggressivität (siehe Abbildung 63).

a_{Cmetast} - Sowohl $a_{C_{metast}}$ als auch die Änderung der Gaszusammensetzung (Abbildung 43) dienen als Orientierung für die erwarteten Änderungen des Gases. Tatsächlich wird bei Laborversuch und Praxis das Gleichgewicht im Gesamtsystem nicht erreicht. Lokale Änderungen des Gases nahe der Oberfläche in einer laminaren Strömung kön-

nen jedoch davon abweichen und sind entscheidend für den Metal Disting-Angriff. Dennoch kann die Aggressivität mithilfe des metastabilen thermodynamischen Gleichgewichts gut beschrieben werden (Abbildung 63). Diese Methode bildet im Gegensatz zu den anderen Rechenwegen die Vielzahl an Reaktionen zwischen dem Metal Disting-Gas und der Oxidoberfläche ab (siehe Abbildung 45). Für eine Verbesserung der Methode könnten die Reaktionen mit der Oxidschicht sowie kinetische und katalytische Effekte berücksichtigt werden.

- Durch den Vergleich der Parameter zur Beschreibung der Aggressivität kann die Vergleichbarkeit zwischen Studien und die Beschreibung neuer Prozesse hinsichtlich des zu erwartenden Metal Disting-Angriffs verbessert werden. Das System kann am besten mit $a_{C_{metast}}$ unter Berücksichtigung des Drucks (siehe Kapitel 5.2.2.1) beschrieben werden.

6 Vergleichende Diskussion

Im Folgenden werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede zwischen der Oxidation in befeuchteter Luft und bei Metal Dusting-Bedingungen diskutiert.

6.1 Druckeinfluss

Für den Einfluss des Drucks auf die **Oxidschichtdicke** wird zwischen dünnen Oxidschichten vor und dicken Oxidschichten nach Breakaway (nur in befeuchteter Luft) unterschieden. Bei dünnen Oxidschichten kann mittels quasi-isothermer Auslagerung kein Unterschied in der Massenzunahme festgestellt werden (DMV 304 HCu bei 400 und 500 °C in befeuchteter Luft in Abbildung 33 und 601 bei Metal Dusting-Bedingungen vor der Inkubation in Abbildung 46). Für dicke Fe-reiche Oxidschichten, also im Breakaway, verringert sich bei 500 °C im Al₂O₃- und im Quarzrohr die Schichtdicke unter Druck (T22 in befeuchteter Luft, Abbildung 18). Da das Oxidwachstum diffusionskontrolliert ist, deuten diese Ergebnisse darauf hin, dass die Diffusionsrate im Oxid bei erhöhtem Druck verringert ist. Ursache dafür können Änderungen im Gefüge, der Defektstruktur oder partielle Substitution der Elemente an den Korngrenzen sein.

Für die meisten dünnen Oxidschichten konnten weiterhin keine Veränderungen in der **Morphologie und den Phasen der Oxide** mit dem Druck festgestellt werden (DMV 304 HCu bei 400 und 500 °C im ET45-Rohr in Abbildung 38 sowie 601, 602 CA, 690 und HR-235 im Ni-Basis-Rohr in Abbildung 47). Lediglich auf DMV 304 HCu ist bei 650 °C und 20 bar im ET45-Rohr vor dem Breakaway ein Spinell mit veränderter Zusammensetzung nachweisbar (siehe Kapitel 5.1.5.2). Dies kann auf die verstärkte Cr-Verarmung durch Bildung von CrO₂(OH)₂ zurückgeführt werden, die indirekt mit dem Druck zusammenhängt (Abbildung 4). An den dickeren, Fe-reichen Oxidschichten auf T22 wird bei 20 bar (im Al₂O₃-Rohr, ohne CrO₂(OH)₂ im Gas) bis 0,2 At.-% Cr im äußeren Oxid angereichert (Abbildung 21). Im Vergleich dazu: Der Cr-Gehalt der äußeren Oxidschicht nach Auslagerung bei 1 bar fällt unter die Nachweisgrenze der ESMA von 0,1 At.-%. Die Cr-Anreicherung bei 20 bar kann auf eine erhöhte Cr³⁺-Diffusion entlang der Korngrenzen oder den Transport von CrO₂(OH)₂ im Porennetzwerk zurückgeführt werden. Bei letzterem ist eine erhöhte Cr-Abscheidung nach Gleichung (29) zu erwarten.

In befeuchteter Luft bilden sich bei 400 und 500 °C Oxidplättchen an der Oberfläche der Fe-Oxide, diese werden bei Metal Dusting-Bedingungen nicht beobachtet. Das Plättchenwachstum kann durch OH⁻ Gruppen an der Oberfläche und die damit verbundene höhere **Oberflächendiffusion** erklärt werden [71, 75]. Die Auslagerungen von T22 bei 400 und 500 °C im Al₂O₃-Rohr zeigen, dass bei 20 bar größere Plättchen entstehen (Abbildung 20). Das wird darauf zurückgeführt, dass mit höherem Gesamtdruck der Bedeckungsgrad mit H₂O bis zur

Bildung einer Monolage zunimmt. Dadurch erhöht sich wiederum die Oberflächendiffusion und das Plättchenwachstum. Bei $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ -haltigen Bedingungen (im ET45-Rohr) bilden sich unabhängig vom Druck größere Plättchen. Das deutet auf einen Zusammenhang zwischen der Adsorption von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ und der Oberflächendiffusion hin.

Für DMV 304 HCu in befeuchteter Luft bei 650 °C und für 601 bei Metal Dusting-Bedingungen wird jeweils ein **früheres Versagen der Oxidschicht unter Druck** beobachtet. Das Versagen äußert sich dabei für DMV 304 HCu in einer Fe-reichen, schnell wachsenden Oxidschicht und wird durch den Verlust von Cr über die erhöhte Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ ausgelöst. Für 601 bei Metal Dusting-Bedingungen tritt das frühere Versagen in der Bildung von Pits trotz niedriger katalytischer Aktivität von Ni auf (siehe Vergleich mit reinem Ni, Abbildung 46). Im Gegensatz zum Versagen von DMV 304 HCu in befeuchteter Luft kann bei den Metal Dusting-Bedingungen die Verarmung von Cr über flüchtiges $\text{Cr}(\text{OH})_2$ vernachlässigt werden (Kapitel 5.2.3.1). Für das frühere Versagen der Oxidschichten unter Druck bei Metal Dusting-Bedingungen wurden verschiedene Ursachen vorgeschlagen. Der Mechanismus konnte aufgrund der dünnen Schichten nicht abschließend geklärt werden.

Für beide Formen der Korrosion lässt sich zusammenfassen:

- Schichtdicke und -wachstum von dünnen Oxidschichten sind, soweit nachweisbar, vom Druck unabhängig.
- Bei den schneller wachsenden Oxidschichten auf T22 bei 500 °C in niedrigem $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ ist die Diffusionsrate bzw. das Schichtwachstum unter Druck etwas geringer. Bei hohem $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ (im ET45-Rohr) ist hingegen kein signifikanter Unterschied erkennbar.
- Anhand der Plättchenbildung wurde beobachtet, dass die Oberflächendiffusion von V_{Fe}''' auf Fe_2O_3 unter Druck durch Ausbildung einer H_2O -haltigen Monolage erhöht wird.
- Das Versagen der schützenden Oxidschicht (Breakaway oder Pitbildung) kann durch erhöhten Druck beschleunigt werden. Ursachen hierfür sind systemabhängig.

Für die industrielle Anwendung bedeuten die Ergebnisse, dass – zumindest für die hier untersuchten Bedingungen – kein signifikanter Einfluss des Drucks auf die Eigenschaften dünne Oxidschichten zu erwarten ist. Das Versagen der Oxidschichten hingegen, und damit der beschleunigte Korrosionsangriff der Bauteile, tritt bei erhöhtem Druck früher auf. Daher kann die Lebensdauer der Legierungen bei atmosphärischem und erhöhtem Druck nicht gleichgesetzt werden. Dies schränkt die Übertragbarkeit von Ergebnissen aus Laborversuchen bei 1 bar auf Prozessbedingungen bei erhöhtem Druck ein. Für entsprechende Anwendungen können Laborversuche bei erhöhtem Druck erforderlich sein, um die Prozessbedingungen bestmöglich nachzustellen.

6.2 Einfluss des Rohrmaterials

Allgemein gilt, dass die Rohrmaterialien an der Oberfläche mit dem Gas reagieren und dessen Zusammensetzung verändern können. In welchen Fällen diese Veränderung den Korrosionsangriff auf den Proben beeinflusst, hängt stark von den Bedingungen (Partialdrücke flüchtiger MO_xH_y , selektive Adsorption beispielsweise von Wasserdampf, andere Verunreinigungen, Reaktivität des Gases) und den Proben selbst (Gehalt Oxidbildner und Katalysatoren) ab. Der Partialdruck der flüchtigen MO_xH_y , die sich an der Rohrwand bilden können, ist stark von den Bedingungen abhängig. Für die Auslagerungen in befeuchteter Luft sind die entsprechenden Partialdrücke im thermodynamischen Gleichgewicht in Abbildung 17 und für die Metal Dusting-Bedingungen in Abbildung 42 dargestellt.

Für alle untersuchten Bedingungen hat Si(OH)_4 den höchsten Partialdruck der flüchtigen MO_xH_y . Mit den Charakterisierungsmethoden, die für die in befeuchteter Luft ausgelagerten Proben verwendet wurden, konnte der Cr-Gehalt im Oxid mittels ESMA quantitativ nachgewiesen werden (u. a. Abbildung 32), der Si-Gehalt dagegen war zu gering. Von 601 wurden nach Auslagerung bei Metal Dusting-Bedingungen XPS-Tiefenprofile aufgenommen (Abbildung 58). Mit dieser Methode kann Si eindeutig nachgewiesen werden. Die Tiefenprofile zeigen, dass Si nach Auslagerung in Gas I stärker an der Oberfläche angereichert ist als nach Auslagerung in Gas IV. Dies kann auf den höheren $p_{\text{Si(OH)}_4}$ im thermodynamischen Gleichgewicht von Gas I mit SiO_2 zurückgeführt werden (Abbildung 42). Das rechte Diagramm in Abbildung 65 zeigt, dass die Si-Anreicherung durch die Auslagerung in Gas I qualitativ mit EDX-Messungen an der Oberfläche bestätigt werden kann.

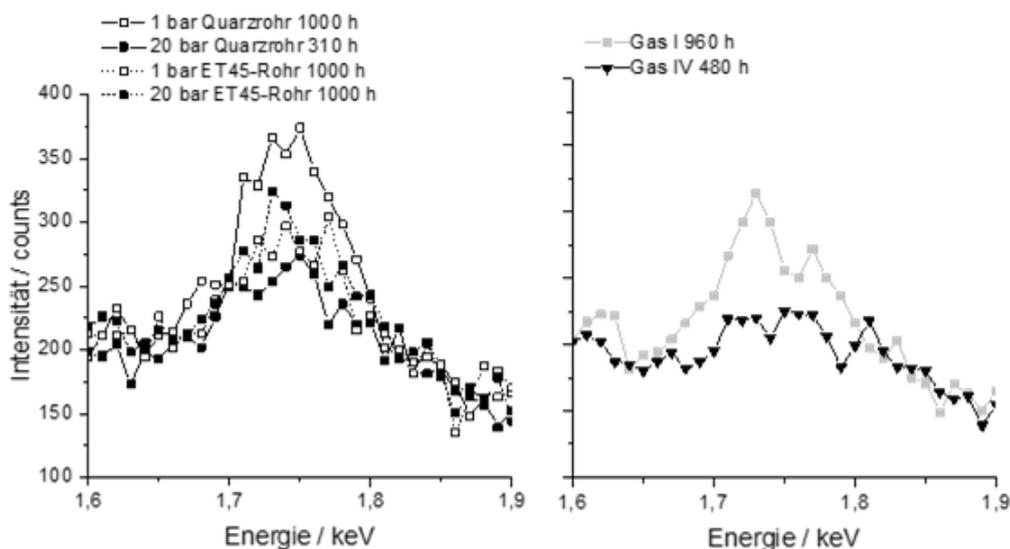


Abbildung 65 Vergleich der Si-K α 1 Signale an der Oberfläche. Links: Oberfläche von DMV 304 HCu Proben nach Auslagerung bei 500 °C, Rechts: Oberfläche von 602 CA nach Auslagerung bei 620 °C und 18 bar im Ni-Basis-Rohr

Die höchste Si-Konzentration bei den Auslagerungen in befeuchteter Luft wird auf den dünnen, langsam wachsenden Oxidschichten erwartet. Für EDX-Messungen zum qualitativen

Nachweis von Si wurden entsprechend die Oxidoberfläche von DMV 304 HCu nach Auslagerung im Quarz- und ET45-Rohr bei 500 °C ausgewählt (Abbildung 65 links). Die Legierung enthält 0,2 Gew.-% Si, daher wird bei allen Bedingungen Si nachgewiesen. Die Probe, die für 1000 h bei 1 bar im Quarzrohr ausgelagert wurde, zeigt eine geringfügige zusätzliche Anreicherung von Si. Im Vergleich dazu hat sich nach 310 h im Quarzrohr bei 20 bar weniger Si abgeschieden, obwohl der berechnete $p_{\text{Si(OH)}_4}$ um mehrere Größenordnungen höher ist (Abbildung 17). Das bestätigt, dass bei den untersuchten Bedingungen unabhängig von dem hohen $p_{\text{Si(OH)}_4}$ im thermodynamischen Gleichgewicht kaum Si abgeschieden bzw. in die Oxidschichten aufgenommen wird.

Die Bildung von **CrO₂(OH)₂** wird bei hohen p_{O_2} begünstigt. Bei den Metal Disting-Bedingungen ist die dominante Cr-haltige Verbindung Cr(OH)₂, die mit $\leq 2 \cdot 10^{-16}$ bar einen sehr niedrigen Partialdruck hat. Während die schützende Wirkung der Cr-Oxidschichten in befeuchteter Luft maßgeblich von $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ bestimmt wird, spielt die Cr-Verarmung (oder -Anreicherung) bei Metal Disting-Bedingungen keine Rolle. Für die Oxidation in befeuchteter Luft besteht zudem ein starker Einfluss des Gesamtdrucks auf die Cr-Anreicherung (siehe Abbildung 31). Dies wird zum Einen mit dem höheren $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ als im berechneten thermodynamischen Gleichgewicht (siehe Abbildung 16) und zum Anderen mit der Reaktion des CrO₂(OH)₂ mit den Sauerstoffleerstellen im Fe₂O₃ (siehe Gleichung (29)) erklärt.

In industriellen Prozessen liegen meist wesentlich höhere Strömungsgeschwindigkeiten vor als in typischen Laborversuchen wie in dieser Arbeit. Dadurch kommt es in den Anlagen zu einem erhöhten Gasaustausch, was die Bildung der flüchtigen MO_xH_y begünstigt [53]. Es ist anzunehmen, dass die Cr-Verarmung in befeuchteter Luft in industriellen Bedingungen schneller abläuft. Dadurch tritt das Breakaway früher ein und es sind höherlegierte Werkstoffe nötig, um das Versagen zu vermeiden. Das CrO₂(OH)₂ im Gas scheidet sich auf Oberflächen mit niedrigerer Cr-Aktivität ab (Abbildung 25). Dies können beispielsweise Bauteile aus niedriger legierten Werkstoffen sein. Weiterhin sinkt der $p_{\text{CrO}_2(\text{OH})_2}$ mit der Temperatur (Abbildung 17), sodass sich aus dem abkühlenden Gas ebenfalls Cr abscheiden kann. Ob dies einen Einfluss auf das Produkt oder die Lebensdauer der Anlage hat, ist von dem System selbst abhängig. Beispielsweise kann dadurch die Funktion von Katalysatoroberflächen dauerhaft beeinträchtigt werden, während Fe-reiche Oxidschichten weniger stark beeinflusst werden.

Bei Metal Disting-Bedingungen ist die **Reaktivität des Gases** entscheidend. Diese wird von der Gaszusammensetzung bestimmt und kann sich in Anwesenheit von Ni- oder Fe-Legierungen trotz der Oxidschicht durch deren katalytische Einflüsse oder deren Adsorptionseigenschaften ändern. Bei den Auslagerungen im Al₂O₃- oder Quarzrohr im Vergleich mit dem Ni-Basis-Rohr kann dennoch kein Unterschied im Angriff festgestellt werden. Das wird darauf zurückgeführt, dass die katalytische Wirkung der Proben auf das Gas dem des

Rohrmaterials überwiegt. Dennoch zeigen Unterschiede in den Anlauffarben (Abbildung 48) und dem Spinell auf APMT (Abbildung 50), dass die Oxidschicht vom Rohrmaterial beeinflusst wird. Bei längeren Auslagerungen, wie in der industriellen Anwendung, kann dies die Inkubationszeit beeinflussen.

6.3 Aktivitätsgradienten

In befeuchteter Luft und bei den Metal Dusting-Bedingungen sind Aktivitätsgradienten einzelner Elemente entscheidend für die Reaktionen, die zum Versagen der Oxidschichten führen. Dies wird für DMV 304 HCu in befeuchteter Luft bei 650 °C und 20 bar beobachtet. Das Breakaway wird in diesem Fall auf die Verarmung von Cr an der Oberfläche durch die verstärkte Bildung von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ nach Gleichung (12) zurückgeführt. Obwohl diese Auslagerungen im ET45-Rohr durchgeführt wurden und das Gas damit bereits $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ enthält, kommt es zur Verarmung von Cr durch ein Aktivitätsgefälle vom Cr-reichen Oxid zum Gas.

Bei den Metal Dusting-Auslagerungen ist ebenfalls ein Aktivitätsgradient entscheidend, allerdings für die C-Abscheidung aus dem Gas in das Oxid. Diese Triebkraft kann für die Auslagerungen in den Gasen I bis IV bei 620 °C und 18 bar von den verschiedenen verglichenen Parametern am besten mit a_{Cmetast} beschrieben werden. In der Versuchsreihe wurden Gase mit verschiedenen a_{Cmetast} untersucht. Gezeigt wurde, dass der Kohlenstoffgehalt der Oxidschichten bei 601 vor allem vom Gas und weniger von der Legierungszusammensetzung bestimmt wird.

Die Ergebnisse zeigen, dass die Kinetik der Reaktionen zwischen Gas und Oxid neben der Temperatur und dem Druck wesentlich von der Aktivität der zentralen Elemente bestimmt wird. Obwohl diese in thermodynamischen Datenbanken hinterlegt sind, können zusätzliche Effekte, wie die Reaktion von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ (Gleichung (29)) mit Sauerstoffleerstellen in Fe_2O_3 oder die Pitbildung auf 601 ohne katalytische Aktivität von Ni (Kapitel 5.2.2.1), zu grundlegenden Unterschieden zwischen thermodynamischen Modellen und experimentellen Beobachtungen führen. Für die Auslegung von Anlagen mit neuen Prozessbedingungen muss dieser Aspekt beachtet werden.

7 Schlussfolgerung und Ausblick

In dieser Arbeit wurde die Oxidschichtbildung von Stählen in befeuchteter Luft bei 400 – 650 °C und von Cr-reichen Fe- und Ni-Basis-Legierungen bei Metal Dusting-Bedingungen bei 620 °C untersucht. Der Fokus lag dabei auf den Einflüssen der Umgebungsfaktoren Druck, Material des Ofenrohrs, Temperatur und Gaszusammensetzung.

Gemeinsamkeiten

- Für dünne, Cr-reiche Oxidschichten aus Auslagerungen bei 1 und 20 bar in befeuchteter Luft kann kein Unterschied identifiziert werden. Das spricht dafür, dass Studien bei 1 bar für diesen Aspekt vor dem Breakaway auch bei höheren Drücken Gültigkeit behalten.
- Das Versagen der Oxidschichten wird unter Druck beschleunigt. Dabei äußert sich das Versagen in befeuchteter Luft in Breakaway (DMV 304 HCu) und bei Metal Dusting-Bedingungen in der Pitbildung (601). Die Ursache für das frühere Versagen unter Druck ist systemabhängig. Laborversuchen bei erhöhtem Druck sind dementsprechend notwendig, wenn das Versagen der Oxidschichten und der Korrosionsangriff untersucht werden soll.
- Neben Temperatur und Druck sind Aktivitätsgradienten zwischen der Gasphase und dem Oxid entscheidend in der Bildung flüchtiger Verbindungen oder der Abscheidung aus dem Gas. Abschätzungen mit thermodynamischen Modellen entsprechender Systeme können verbessert werden, indem dies berücksichtigt wird. Langfristig kann damit die Modellierung der Oxidation und Korrosion ermöglicht werden, um die Anzahl der Laborversuche zur Bestimmung geeigneter Werkstoffe für industrielle Anlagen zu reduzieren.

Oxidation in befeuchteter Luft

- Dickere, Fe-reiche Oxidschichten (Breakaway) zeigen eine dünnere Schichtdicke bei erhöhtem Druck, sofern kein $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ im Gas angereichert ist (im Al_2O_3 -Rohr).
- In dieser Arbeit wurde eine stärkere Cr-Abscheidung aus $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ bei erhöhtem Druck (20 bar) festgestellt. Dabei wird eine neue Reaktion von $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ mit Sauerstoffleerstellen im Fe_2O_3 vorgeschlagen (Gleichung (29)). Diese findet statt, wenn ein entsprechender Aktivitätsgradient von Cr vorliegt. In industriellen Anlagen muss analog mit einem Einfluss der benachbarten Materialien gerechnet werden, wenn sich an einem Material hohe Mengen MO_xH_y bilden und an einem anderen abscheiden können.
- Das Rohrmaterial (Al_2O_3 , Quarz oder ET45) kann die Oberflächendiffusion beeinflussen. Wenn diese in der industriellen Anwendung entscheidend ist, muss der Einfluss der anderen Materialien im System berücksichtigt werden. Genauso muss in Labor-

versuchen zur Untersuchung von Mechanismen, in denen die Oberflächendiffusion eine Rolle spielt, der potentielle Einfluss des Rohrmaterials beachtet werden.

- Durch die Cr-Anreicherung in den Fe-Oxiden bei Auslagerung im ET45-Rohr können sich die relativen Anteile im mehrlagigen Fe-Oxid ändern. Nur in Einzelfällen (P91 bei 650 °C und 20 bar in befeuchteter Luft im ET45-Rohr) hat die Cr-Anreicherung einen signifikanten Einfluss auf die Eigenschaften Oxidschicht. In den meisten Fällen kann von einer guten Vergleichbarkeit der Schichtdicken im Breakaway von Studien aus unterschiedlichen Versuchsaufbauten ausgegangen werden.
- Die vorgestellten Ergebnisse zur Oxidschichtbildung auf T22 im Cr₂O₃-bildenden ET45-Rohr bilden eine passende Basis für die Beurteilung der Oxidation in industrielle Anwendungen, in denen hoch- und niedriglegierte Stähle nebeneinander vorliegen können. Um die Mechanismen und die Kinetik des Schichtwachstums ohne den Einfluss flüchtiger MO_xH_y zu verstehen, werden dagegen Laborversuche benötigt, in denen sich das Rohrmaterials möglichst inert verhält.

Oxidation bei Metal Dusting-Bedingungen

- Es wurde kein Einfluss des Rohrmaterials auf die Beständigkeit gegen Metal Dusting festgestellt. Der Einfluss der Gaszusammensetzung und des Drucks dominiert gegenüber dem des Rohrmaterials bei gleichbleibender Probenauswahl.
- Es wurde ein Modell zum Versagen der Oxidschicht basierend auf vorhandenen Hypothesen und neuen Ergebnissen aufgestellt. Ein entscheidender Faktor für das Versagen ist dabei die Mikrostruktur der Oxidschicht, dazu gehören der Anteil des MnCr₂O₄-Spinells und der metallischen Partikel im äußeren Oxid, beide werden von der Zusammensetzung der Legierung bestimmt. Der zweite entscheidende Faktor ist die C-Anreicherung im Oxid, die von dem Gas bestimmt wird. Das Modell erweitert das Verständnis für das Versagen der Oxidschicht, auf dessen Basis die Entwicklung von Legierungen und die Lebensdauervorhersage von Bauteilen bei Metal Dusting-Bedingungen erfolgt.
- Die beste Beschreibung der Triebkraft zur C-Abscheidung vom Gas in das Oxid wird über die Kohlenstoffaktivität des Gases im metastabilen thermodynamischen Gleichgewicht erreicht. Ein solcher Parameter ist wichtig, um das Metal Dusting-Risiko abschätzen zu können, ohne für die Auslegung jedes Prozesses neue Laborversuche durchführen zu müssen. Für eine verlässliche Vorhersage der Bauteillebensdauer bei neuen Prozessbedingungen müssen das Verständnis zum Versagen der Oxidschicht und die theoretische Beschreibung der Aggressivität weiter vertieft werden.

8 Literaturangaben

- [1] Schütze, M.: High-Temperature Corrosion. In: Marcus, P. (Hrsg.): Corrosion Mechanisms in Theory and Practice. Boca Raton, FL: CRC Press 2011, S. 573–615
- [2] Young, D. J. (Hrsg.): High temperature oxidation and corrosion of metals. Amsterdam, Boston, Heidelberg, London: Elsevier 2016
- [3] Osgerby, S. u. Quadackers, J.: The influence of laboratory test procedures on scale growth kinetics and microstructure during steam oxidation testing. *Materials at High Temperatures* 22 (2005) 1-2, S. 27–33
- [4] Oxidation of Alloys in Steam Environments, A Review. NPL Report MATC (A) Nr. 90, Fry, A., Osgerby, S. u. Wright, M., 2002
- [5] Rübberdt, K.: Wer Circular Economy wirklich umsetzen will, muss das ganz große Rad drehen. *PROCESS* (2022)
- [6] Saunders, S. R. J., Monteiro, M. u. Rizzo, F.: The oxidation behaviour of metals and alloys at high temperatures in atmospheres containing water vapour: A review. *Progress in Materials Science* 53 (2008) 5, S. 775–837
- [7] Bürgel, R.: Handbuch Hochtemperatur-Werkstofftechnik. Braunschweig: Vieweg Verlagsgesellschaft 2001
- [8] Hahn, B. u. Bendick, W.: Rohrstähe für moderne Hochleistungskraftwerke. *3R international* 47 (2008) 7
- [9] Holcomb, G. R., Dogan, Ö. N., Carney, C., Rozman, K., Hawk, J. A. u. Anderson, M. P.: Materials performance in supercritical CO₂ in comparison with atmospheric pressure CO₂ and supercritical steam. In: *The 5th International Symposium - Supercritical CO₂ Power Cycles*, San Antonio, Texas. 2016
- [10] Holcomb, G. R.: High Pressure Steam Oxidation of Alloys for Advanced Ultra-Supercritical Conditions. *Oxidation of Metals* (2014) 82, S. 271–295
- [11] Agüero, A., Gonzalez, V., Gutiérrez, M., Knödler, R., Muelas, R. u. Straub, S.: Comparison between field and laboratory steam oxidation testing on aluminide coatings on P92. *Materials and Corrosion* 62 (2011) 6, S. 561–568
- [12] Otaguro, Y., Sakakibara, M., Saito, T., Ito, H. u. Inoue, Y.: Oxidation Behavior of Austenitic Heat-resisting Steels in a High Temperature and High Pressure Steam Environment. *Transactions of the Iron and Steel Institute of Japan* 28 (1988), S. 761–768
- [13] Wright, I. G. u. Dooley, R. B.: A review of the oxidation behaviour of structural alloys in steam. *International Materials Reviews* 55 (2010) 3, S. 129–167

- [14] Scheefer, M., Knödler, R., Scarlin, B., Bruna, A. A. u. Tsipas, D. N.: New oxidation-resistant coatings for steam power plants at 650 C. *Materials and Corrosion* 56 (2005) 12, S. 907–915
- [15] Harrison, C. M., Slater, P. R. u. Steinberger-Wilckens, R.: A review of Solid Oxide Fuel Cell cathode materials with respect to their resistance to the effects of chromium poisoning. *Solid State Ionics* 354 (2020), S. 115410
- [16] Rademacher, B.: Nickelbasislegierung verzögert Metal Dusting. Interview mit Baden, R., 2016
- [17] Stahl, H. u. Thomsen, S. G.: Survey of Worldwide Experience with Metal Dusting. In: *Ammonia Technical Manual*, S. 180–191
- [18] Geres, R., Kohn, A., Lenz, S. C., Ausfelder, F., Bazzanella, A. u. Möller, A.: Roadmap Chemie 2050. Auf dem Weg zu einer treibhausgasneutralen chemischen Industrie in Deutschland : eine Studie von DECHEMA und FutureCamp für den VCI. Frankfurt am Main: DECHEMA Gesellschaft für Chemische Technik und Biotechnologie e.V 2019
- [19] Hermse, C. G. M. u. van Wortel, H.: Metal dusting: a relation between alloy composition and degradation rate. In: *Proceedings of Eurocorr 2008*, Edinburgh. Frankfurt am Main: DECHEMA e.V 2008
- [20] Madloch, S., Soleimani-Dorcheh, A. u. Galetz, M. C.: Effect of Pressure on Metal Dusting Initiation on Alloy 800H and Alloy 600 in CO-rich Syngas. *Oxidation of Metals* 89 (2018) 3-4, S. 483–498
- [21] Development of Materials Resistant to Metal Dusting Degradation, Natesan, K. u. Zeng, Z., 2006
- [22] Kofstad, P.: *High Temperature Corrosion*. London & New York: Elsevier Applied Science 1988
- [23] JANAF Thermochemical Tables, NIST Standard Reference Database 13, Allison, T., 1996
- [24] Barin, I.: *Thermochemical data of pure substances*. Weinheim, New York: VCH 2008
- [25] Kröger, F. A. u. Vink, H. J.: Relations between the Concentrations of Imperfections in Crystalline Solids. *Solid State Physics* 3 (1956), S. 307–435
- [26] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., Ollivier, M., Galerie, A. u. Wouters, Y.: Duplex n-and p-Type Chromia Grown on Pure Chromium: A Photoelectrochemical and Microscopic Study. *Oxidation of Metals* 86 (2016) 5-6, S. 497–509
- [27] Christ, H.-J., Schwanke, D., Uihlein, T. u. Sockel, H. G.: Mechanisms of high-temperature corrosion in helium containing small amounts of impurities. I. Theoretical

- and experimental characterization of the gas phase. *Oxidation of Metals* 30 (1988) 1, S. 26
- [28] Atkinson, A.: Transport processes during the growth of oxide films at elevated temperature. *Reviews of Modern Physics* 57 (1985) 2, S. 437–470
- [29] Guillou, S., Cabet, C., Desgranges, C., Marchetti, L. u. Wouters, Y.: Influence of Hydrogen and Water Vapour on the Kinetics of Chromium Oxide Growth at High Temperature. *Oxidation of Metals* 76 (2011) 3/4, S. 193–214
- [30] Tedmon, C. S.: The Effect of Oxide Volatilization on the Oxidation Kinetics of Cr and Fe-Cr Alloys. *Journal of The Electrochemical Society* 113 (1966) 8, S. 766–768
- [31] Mehrer, H.: Diffusion in solids. Fundamentals, methods, materials, diffusion-controlled processes ; with 27 tables. Springer series in solid-state sciences, Bd. 155. Berlin, Heidelberg: Springer 2007
- [32] Wagner, C.: Diffusion and High Temperature Oxidation of Metals. In: *Atom Movements*. American Society for Metals 1951, S. 152–173
- [33] Oleksak, R. P., Kapoor, M., Perea, D. E., Holcomb, G. R. u. Doğan, Ö. N.: The role of metal vacancies during high-temperature oxidation of alloys 2 (2018) 1, S. 1–8
- [34] Martinelli, L., Desgranges, C., Rouillard, F., Ginestar, K., Tabarant, M. u. Rousseau, K.: Comparative oxidation behaviour of Fe-9Cr steel in CO₂ and H₂O at 550 °C: Detailed analysis of the inner oxide layer. *Corrosion Science* 100 (2015), S. 253–266
- [35] Schütze, M.: Stress Effects in High Temperature Oxidation. In: Hashmi, S. (Hrsg.): *Reference Module in Materials Science and Materials Engineering*. Elsevier 2016, S. 1–31
- [36] Latu-Romain, L., Parsa, Y., Mathieu, S., Vilasi, M., Galerie, A. u. Wouters, Y.: Towards the growth of stoichiometric chromia on pure chromium by the control of temperature and oxygen partial pressure. *Corrosion Science* 126 (2017), S. 238–246
- [37] Heuer, A. H., Hovis, D. B., Smialek, J. L. u. Gleeson, B.: Alumina Scale Formation: A New Perspective. *Journal of the American Ceramic Society* 94 (2011), s146-s153
- [38] Baur, J. P., Bartlett, R. W., Ong, J. N. u. Fassell, W. M.: High-Pressure Oxidation of Metals, Nickel in Oxygen. *Journal of The Electrochemical Society* 110 (1963) 3, S. 185
- [39] Dörfler, H.-D.: *Grenzflächen- und Kolloidchemie*. Weinheim: VCH 1994
- [40] Young, D. J. u. Cohen, M.: Pressure Effects in the Oxidation of Chromium. *Journal of The Electrochemical Society* 124 (1977) 5, S. 775–779
- [41] Poulain, C., Seyeux, A., Voyshnis, S. u. Marcus, P.: Volatilization and Transport Mechanisms During Cr Oxidation at 300 °C Studied In Situ by ToF-SIMS. *Oxidation of Metals* 88 (2017) 3-4, S. 423–433

- [42] Holleman, A. F. u. Wiberg, N.: Lehrbuch der Anorganischen Chemie, 102. stark umgearbeitete und verbesserte Auflage. Berlin: Walter de Gruyter & Co 2007
- [43] Opila, E.: Influence of Alumina Reaction Tube Impurities on the Oxidation of Chemically-Vapor-Deposited Silicon Carbide. *Journal of the American Ceramic Society* 78 (1995) 4, S. 1107–1110
- [44] Galerie, A., Wouters, Y. u. Caillet, M.: The kinetic behaviour of metals in water vapour at high temperatures: Can general rules be proposed? *Materials Science Forum* 369-372 (2001), S. 231–238
- [45] Galerie, A., Henry, S., Wouters, Y., Mermoux, M., Petit, J.-P. u. Antoni, L.: Mechanisms of chromia scale failure during the course of 15-18Cr ferritic stainless steel oxidation in water vapour. *Materials at High Temperatures* 22 (2005) 1/2, S. 105–112
- [46] Lukaszewicz, M., Simms, N. J., Dudziak, T. u. Nicholls, J. R.: Effect of Steam Flow Rate and Sample Orientation on Steam Oxidation of Ferritic and Austenitic Steels at 650 and 700°C. In: 8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials. 2012
- [47] Birks, N. u. Pettit, F. S.: Environmental effects during application of materials at temperatures above 1200 °C. *Materials Science and Engineering A* 143 (1991), S. 187–196
- [48] Galetz, M. C., Rammer, B. u. Schütze, M.: Refractory Metals and Nickel in High Temperature Chlorine-Containing Environments - Thermodynamic Prediction of Volatile Corrosion Products and Surface Reaction Mechanisms: A Review. *Materials and Corrosion* 66 (2015) 11, S. 1206–1214
- [49] Opila, E. J.: Thermodynamics and kinetics of gaseous metal hydroxide formation from oxides relevant to power and propulsion applications. *Calphad* 55 (2016), S. 32–40
- [50] Meschter, P. J., Opila, E. J. u. Jacobson, N. S.: Water Vapor-Mediated Volatilization of High-Temperature Materials. *Annual Review of Materials Research* 43 (2013) 1, S. 559–588
- [51] Pint, B. A.: Invited Review Paper in Commemoration of Over 50 Years of Oxidation of Metals: Addressing the Role of Water Vapor on Long-Term Stainless Steel Oxidation Behavior. *Oxidation of Metals* 95 (2021) 5-6, S. 335–357
- [52] Young, D. J. u. Pint, B. A.: Chromium Volatilization Rates from Cr₂O₃ Scales into Flowing Gases Containing Water Vapor. *Oxidation of Metals* 66 (2006) 3/4, S. 137–153
- [53] Holcomb, G. R.: Calculation of Reactive-evaporation Rates of Chromia. *Oxidation of Metals* 69 (2008) 3-4, S. 163–180
- [54] Segerdahl, K., Svensson, J.-E. u. Johansson, L.-G.: The high temperature oxidation of 11% chromium steel: Part I - Influence of p_{H2O}. *Materials and Corrosion* 53 (2002) 4, S. 247–255

- [55] Surman, P. L.: The oxidation of iron at controlled oxygen partial pressures - I. Hydrogen/water vapour. *Corrosion Science* 13 (1973) 2, S. 113–124
- [56] Ehlers, J., Young, D. J., Smaardijk, E. J., Tyagi, A. K., Penkalla, H. J., Singheiser, L. u. Quadackers, W. J.: Enhanced oxidation of the 9%Cr steel P91 in water vapour containing environments. *Corrosion Science* 48 (2006) 11, S. 3428–3454
- [57] Nakagawa, K., Matsunaga, Y. u. Yanagisawa, T.: Corrosion behavior of ferritic steels on the air sides of boiler tubes in a steam/air dual environment. *Materials at High Temperatures* 18 (2001) 1, S. 51–56
- [58] Yang, Z., Xia, G., Singh, P. u. Stevenson, J. W.: Effects of water vapor on oxidation behavior of ferritic stainless steels under solid oxide fuel cell interconnect exposure conditions. *Solid State Ionics* 176 (2005), S. 1495–1503
- [59] Norby, T.: The influence of hydrogen defects on transport properties of oxides. *Advances in Ceramics* 23 (1987), S. 107–123
- [60] Norby, T., Wideroe, M., Glöckner, R. u. Larring, Y.: Hydrogen in oxides. *Dalton transactions (Cambridge, England : 2003) 2004 (2004)* 19, S. 3012–3018
- [61] Tuck, C. W., Odgers, M. u. Sachs, K.: The oxidation of iron at 950°C in oxygen/water vapour mixtures. *Corrosion Science* 9 (1969) 4, S. 271–285
- [62] Holcomb, G. R., Lukaszewicz, M., Simms, N. J., Howard, B. H., Yanar, N. M. u. Meier, G. H.: Hydrogen transport during steam oxidation of iron and nickel alloys. *Materials at High Temperatures* (2019), S. 1–17
- [63] Reiser, M., Anisur, M. R., Lee, L., Aphale, A. N., Hong, J., Yaginuma, M., Shiomi, T., Dale, N., Hussain, A. M. u. Singh, P.: Corrosion of Chromia-Forming and Alumina-Forming Ferritic Stainless Steels under Dual Atmosphere Exposure Conditions. *Journal of The Electrochemical Society* 168 (2021) 11, S. 111506
- [64] Gunduz, K. O., Chyrkin, A., Goebel, C., Hansen, L., Hjorth, O., Svensson, J.-E. u. Froitzheim, J.: The effect of hydrogen on the breakdown of the protective oxide scale in solid oxide fuel cell interconnects. *Corrosion Science* 179 (2021), S. 109112
- [65] Goebel, C., Alnegren, P., Faust, R., Svensson, J.-E. u. Froitzheim, J.: The effect of pre-oxidation parameters on the corrosion behavior of AISI 441 in dual atmosphere. *International Journal of Hydrogen Energy* 43 (2018) 31, S. 14665–14674
- [66] Essuman, E., Meier, G. H., Hänsel, M. u. Quadackers, W. J.: The Effect of Water Vapor on Selective Oxidation of Fe-Cr Alloys. *Oxidation of Metals* 69 (2008) 3/4, S. 143–162
- [67] Bertrand, N., Desgranges, C., Poquillon, D., Lafont, M. C. u. Monceau, D.: Iron Oxidation at Low Temperature (260-500 °C) in Air and the Effect of Water Vapor. *Oxidation of Metals* 73 (2010) 1/2, S. 139–162

- [68] Zurek, J., Michalik, M., Schmitz, F., Kern, U., Singheiser, L. u. Quadakkers, W. J.: The Effect of Water-Vapor Content and Gas Flow Rate on the Oxidation Mechanism of a 10%Cr-Ferritic Steel in Ar-H₂O Mixtures. *Oxidation of Metals* 63 (2005) 5/6, S. 401–422
- [69] Caplan, D. u. Cohen, M.: Effect of cold work on the oxidation of iron from 400–650 °C. *Corrosion Science* 6 (1966) 7, S. 321–335
- [70] Voss, D. A., Butler, E. P. u. Mitchell, T. E.: The Growth of Hematite Blades during the High Temperature Oxidation of Iron. *Metallurgical Transactions A* 13A (1982), S. 929–935
- [71] Raynaud, G. M. u. Rapp, R. A.: In Situ Observation of Whiskers, Pyramids and Pits During the High-Temperature Oxidation of Metals. *Oxidation of Metals* 21 (1984) 1, S. 89–102
- [72] Mikkelsen, L. u. Linderoth, S.: High temperature oxidation of Fe-Cr alloy in O₂-H₂-H₂O atmospheres; microstructure and kinetics. *Materials Science and Engineering A* 361 (2003), S. 198–212
- [73] Rahmel, A. u. Tobolski, J.: Einfluß von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxydation von Eisen in Sauerstoff bei hohen Temperaturen. *Corrosion Science* 5 (1965), S. 333–346
- [74] Othman, N. K., Zhang, J. u. Young, D. J.: Water Vapour Effects on Fe-Cr Alloy Oxidation. *Oxidation of Metals* 73 (2010) 1/2, S. 337–352
- [75] Pujilaksono, B., Jonsson, T., Halvarsson, M., Svensson, J.-E. u. Johansson, L.-G.: Oxidation of iron at 400-600 C in dry and wet O₂. *Corrosion Science* 52 (2010), S. 1560–1569
- [76] Nguyen, T. D., Zhang, J. u. Young, D. J.: Growth of Cr₂O₃ blades during alloy scaling in wet CO₂ gas, Bd. 133. 2018
- [77] Hänsel, M., Quadakkers, W. J. u. Young, D. J.: Role of Water Vapor in Chromia-Scale Growth at Low Oxygen Partial Pressure. *Oxidation of Metals* 59 (2003) 3-4, S. 285–301
- [78] Hansson, A. N. u. Somers, M. A. J.: Influence of the oxidation environment on scale morphology and oxidation rate of Fe-22Cr. *Materials at High Temperatures* 22 (2005) 3/4, S. 223–229
- [79] Osgerby, S. u. Fry, A.: Simulating steam oxidation of high temperature plant under laboratory conditions: practice and interpretation of data. *Materials Research* 7 (2004) 1, S. 141–145
- [80] Zhou, L., Mason, J. H., Li, W. u. Liu, X.: Comprehensive review of chromium deposition and poisoning of solid oxide fuel cells (SOFCs) cathode materials 134 (2020), S. 110320

- [81] Zurek, J., Wessel, E., Niewolak, L., Schmitz, F., Kern, T.-U., Singheiser, L. u. Quadackers, W. J.: Anomalous temperature dependence of oxidation kinetics during steam oxidation of ferritic steels in the temperature range 550-650 °C. *Corrosion Science* 46 (2004), S. 2301–2317
- [82] Segerdahl, K., Svensson, J.-E., Halvarsson, M., Panas, I. u. Johansson, L.-G.: Breakdown of the protective oxide on 11 % Cr steel at high temperature in the presence of water vapor and oxygen, the influence of chromium vaporization. *Materials at High Temperatures* 21 (2005) 3, S. 69–78
- [83] Chun, C. M. u. Ramanarayanan, T. A.: The metal dusting corrosion of steels with varying concentrations of chromium. In: Grabke, H. J. u. Schütze, M. (Hrsg.): *Corrosion by carbon and nitrogen: Metal dusting, carburisation and nitridation (EFC 41)*. Cambridge: Woodhead Publishing 2007, S. 25–48
- [84] Young, D. J., Zhang, J., Geers, C. u. Schütze, M.: Recent Advances in Understanding Metal Dusting: A Review. *Materials and Corrosion* 62 (2011) 1, S. 7–28
- [85] Grabke, H. J. u. Schütze, M. (Hrsg.): *Corrosion by carbon and nitrogen: Metal dusting, carburisation and nitridation (EFC 41)*. Cambridge: Woodhead Publishing 2007
- [86] Geers, C., Galetz, M. C. u. Schütze, M.: Investigation of the effect of the alloy 600 substrate for the stability of a Ni₃Sn₂ coating for metal dusting protection at 620°C. *Surface and Coatings Technology* 215 (2013), S. 2–6
- [87] Madloch, S. u. Galetz, M. C.: Microstructural evolution of germanium modified AlSi-slurry coatings on alloy 600 at 620 °C in metal dusting environment. *Surface and Coatings Technology* 315 (2017), S. 335–341
- [88] Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Otsuka, N. u. Kudo, T.: Improving metal dusting resistance of transition-metals and Ni-Cu alloys. *Materials and Corrosion* 56 (2005) 11, S. 806–813
- [89] Zhang, J. u. Young, D. J.: Contributions of carbon permeation and graphite nucleation to the austenite dusting reaction: A study of model Fe-Ni-Cu alloys. *Corrosion Science* 56 (2012) 0, S. 184–193
- [90] Deodeshmukh, V. P. u. Young, D. J.: A new metal dusting resistant nickel alloy with exceptional weldability and thermal stability. In: *Nitrogen + Syngas 2015 International Conference and Exhibition*. 2015, S. 65–74
- [91] Nishiyama, Y., Moriguchi, K., Okada, H., Osuki, T. u. Kurihara, S.: Development of Metal Dusting Resistant Alloy for Synthesis Gas Production Plants. In: *Nippon Steel & Sumitomo Technical Report*, S. 65–70
- [92] Zeng, Z. u. Natesan, K.: Initiation of Metal-Dusting Pits and a Method to Mitigate Metal-Dusting Corrosion. *Oxidation of Metals* 66 (2006) 1/2, S. 1–20

- [93] Grabke, H. J. u. Spiegel, M.: Occurrence of metal dusting - referring to failure cases. *Materials and Corrosion* 54 (2003) 10, S. 799
- [94] Jones, R. T. u. Baumert, K. L.: Metal Dusting - An Overview of Current Literature. In: *Proceedings of Corrosion 2001. NACE International 2001*
- [95] Muramoto, A., Kikuchi, Y., Tachikawa, Y., Lyth, S. M., Shiratori, Y., Taniguchi, S. u. Sasaki, K.: High-pressure C-H-O diagrams: Fuel composition, carbon deposition, and open circuit voltage of pressurized SOFCs. *International Journal of Hydrogen Energy* 42 (2017) 52, S. 30769–30786
- [96] Zeng, Z., Natesan, K. u. Maroni, V. A.: Investigation of Metal-Dusting Mechanism in Fe-Base Alloys Using Raman Spectroscopy, X-Ray Diffraction, and Electron Microscopy. *Oxidation of Metals* 58 (2002) 1/2, S. 147–170
- [97] McCarroll, I. E., La Fontaine, A., Nguyen, T. D., Smith, A. F., Zhang, J., Young, D. J. u. Cairney, J. M.: Performance of an FeCrAl alloy in a high-temperature CO₂ environment. *Corrosion Science* 139 (2018), S. 267–274
- [98] Röhnert, D., Phillipp, F., Reuther, H., Weber, T., Wessel, E. u. Schütze, M.: Initial Stages in the Metal-dusting Process on Alloy 800. *Oxidation of Metals* 68 (2007) 5-6, S. 271–293
- [99] Hermse, C.: Metal Dusting: kinetically or thermodynamically controlled. In: *Proceedings of Corrosion 2011. Houston, Texas: NACE 2011*, S. 11148
- [100] Anghel, C., Hörnlund, E., Hultquist, G. u. Limbäck, M.: Gas phase analysis of CO interactions with solid surfaces at high temperatures. *Applied Surface Science* 233 (2004), S. 392–401
- [101] Yin, H., Zhang, J. u. Young, D. J.: Effect of Gas Composition on Coking and Metal Dusting of 2.25Cr-1Mo Steel Compared with Iron. *Corrosion Science* 51 (2009) 12, S. 2983–2993
- [102] Zhang, J. u. Young, D. J.: Kinetics and mechanisms of nickel metal dusting I. Kinetics and morphology. *Corrosion Science* 49 (2007), S. 1496–1512
- [103] Park, C., Rodriguez, N. M. u. Baker, R.: Carbon Deposition on Iron–Nickel during Interaction with Carbon Monoxide–Hydrogen Mixtures. *Journal of Catalysis* 169 (1997) 1, S. 212–227
- [104] Levi, T. P., Briggs, N., Minchington, I. E. u. Thomas, C. W.: Metal dusting of type 316 stainless steel in high pressure environments between 450°C and 650°C. *Materials and Corrosion* 53 (2002) 4, S. 239–246
- [105] Kempen, A. T. W. u. van Wortel, J. C.: The influence of Metal Dusting on gas reactions. *Materials and Corrosion* 55 (2004) 4, S. 249–258

- [106] Hoffman, J. J., Lin, M., Watkins, W. R. u. Dean, S. W.: Proposed Metal Dusting Mechanism in Lower Temperature, High Steam Syn Gas. In: Proceedings of Corrosion 2009. NACE 2009
- [107] Hermse, C., Kempen, A., van Wortel, J. C. u. TNO Industrie en Techniek: Metal dusting: What determines aggressivity? Corrosion 2007, 11-15 March 2007, Nashville, TN, USA (2007)
- [108] Nishiyama, Y., Otsuka, N. u. Kudo, T.: Metal dusting behaviour of Cr-Ni steels and Ni-base alloys in a simulated syngas mixture. Corrosion Science 48 (2006) 8, S. 2064–2083
- [109] Guo, X., Vanhaecke, E., Vullum, P. E., Ma, J., Gunawardana, P. D. S., Walmsley, J. C., de Chen u. Venvik, H. J.: Effects of metal dusting relevant exposures of alloy 601 surfaces on carbon formation and oxide development. Catalysis Today (2020)
- [110] Kato, H., Kodoma, T., Tsuji, M., Tamaura, Y. u. Chang, S. G.: Decomposition of carbon dioxide to carbon by hydrogen-reduced Ni(II)-bearing ferrite. Journal of Materials Science 29 (1994) 21, S. 5689–5692
- [111] Tabata, M., Akanuma, K., Nishizawa, K., Mimori, K., Yoshida, T., Tsuji, M. u. Tamaura, Y.: Reactivity of oxygen-deficient Mn(II)-bearing ferrites ($Mn_xFe_{3-x}O_{4-d}$, $0 < x < 1$, $d > 0$) toward CO₂ decomposition to carbon. Journal of Materials Science 28 (1993) 24, S. 6753–6760
- [112] Hwang, C.-S. u. Wang, N.-C.: Preparation and characteristics of ferrite catalysts for reduction of CO₂. Materials Chemistry and Physics 88 (2004) 2-3, S. 258–263
- [113] Zeng, Z., Natesan, K. u. Grimsditch, M.: Effect of Oxide Scale Compositions on Metal Dusting Corrosion of Fe-Based Alloys. CORROSION 60 (2004) 7, S. 632–642
- [114] Li, H. u. Chen, W.: High temperature carburization behaviour of Mn–Cr–O spinel oxides with varied concentrations of manganese. Corrosion Science 53 (2011) 6, S. 2097–2105
- [115] Li, H., Zheng, Y., Benum, L. W., Oballa, M. u. Chen, W.: Carburization behaviour of Mn-Cr-O spinel in high temperature hydrocarbon cracking environment. Corrosion Science 51 (2009) 10, S. 2336–2341
- [116] Zeng, Z., Natesan, K., Cai, Z. u. Darling, S. B.: The role of metal nanoparticles and nanonetworks in alloy degradation. nature materials 7 (2008) 8, S. 641–646
- [117] Christ, H.-J., Künecke, U., Meyer, K. u. Sockel, H. G.: Mechanisms of high-temperature corrosion in helium containing small amounts of impurities. II. Corrosion of the nickel-base alloy inconel 617. Oxidation of Metals 30 (1988) 1, S. 27–51

- [118] Nguyen, T. D., La Fontaine, A., Yang, L., Cairney, J. M., Zhang, J. u. Young, D. J.: Atom probe study of impurity segregation at grain boundaries in chromia scales grown in CO₂ gas. *Corrosion Science* 132 (2018), S. 125–135
- [119] Li, B., Gleeson, B., Chen, W.-T. u. Hattendorf, H.: Effects of Minor Alloying Elements on the Metal-Dusting Behavior of Ni-Based Alloys. In: *Proceedings of Corrosion 2020. NACE 2020*
- [120] Grabke, H. J.: Thermodynamics, mechanisms and kinetics of metal dusting. *Materials and Corrosion* 49 (1998), S. 303–308
- [121] Szakálos, P., Lundberg, M. u. Pettersson, R.: Metal dusting on an alumina forming Ni-base alloy. *Corrosion Science* 48 (2006), S. 1679–1695
- [122] Zhang, J. u. Young, D. J.: Coking and Dusting of Fe-Ni Alloys in CO-H₂-H₂O Gas Mixtures. *Oxidation of Metals* 70 (2008) 3/4, S. 189–211
- [123] Zhang, J., Cole, D. M. I. u. Young, D. J.: Alloying with copper to reduce metal dusting of nickel. In: *Proceedings of the EFC Workshop. 2004*
- [124] Baker, R. T. K., Barber, M. A., Harris, P. S., Feates, F. S. u. Waite, R. J.: Nucleation and Growth of Carbon Deposits from the Nickel Catalyzed Decomposition of Acetylene. *Journal of Catalysis* 26 (1972), S. 51–62
- [125] Grabke, H. J. u. Müller-Lorenz, E. M.: Protection of high alloy steels against metal dusting by oxide scales. *Materials and Corrosion* 49 (1998), S. 317–320
- [126] Gheno, T., Desgranges, C. u. Martinelli, L.: On the role of surface deformation in the oxidation of NiCr alloys at 340–600 °C. *Corrosion Science* 173 (2020), S. 108805
- [127] White, E., Schlereth, C., Lepple, M., Hattendorf, H., Nowak, B. u. Galetz, M. C.: Influence of surface treatment on the metal dusting behavior of alloy 699 XA. *Materials and Corrosion* (2022)
- [128] Pippel, E., Woltersdorf, J. u. Grabke, H. J.: Microprocesses of metal dusting on iron-nickel alloys and their dependence on the alloy composition. In: Grabke, H. J. u. Schütze, M. (Hrsg.): *Corrosion by carbon and nitrogen: Metal dusting, carburisation and nitridation (EFC 41)*. Cambridge: Woodhead Publishing 2007, S. 49–58
- [129] Vreeburg, R. J., van de Loosdrecht, J., Gijzeman, O. u. Geus, J. W.: The interaction of CO with Ni(111)-Fe surface alloys. *Catalysis Today* 10 (1991) 3, S. 329–336
- [130] Han, G. W., Feng, D. u. Deng, B.: Metal dusting and coking of alloy 803. *Corrosion Science* 46 (2004), S. 443–452
- [131] Chun, C. M., Mumford, J. D. u. Ramanarayanan, T.: Mechanisms of Metal Dusting Corrosion of Iron. *Journal of The Electrochemical Society* 149 (2002), B348-B355

- [132] Yoshida, N., Yamamoto, T., Minoguchi, F. u. Kishimoto, S.: Effect of hydrogen on carbon deposition from carbon monoxide on nickel catalyst. *Catalysis Letters* 23 (1994) 3-4, S. 237–243
- [133] Ojeda, M., Nabar, R., Nilekar, A. U., Ishikawa, A., Mavrikakis, M. u. Iglesia, E.: CO activation pathways and the mechanism of Fischer–Tropsch synthesis. *Journal of Catalysis* 272 (2010) 2, S. 287–297
- [134] Bentría, E. T., N'tsouaglo, G. K., Becquart, C. S., Bouhali, O., Mousseau, N. u. El-Mellouhi, F.: The role of emerging grain boundary at iron surface, temperature and hydrogen on metal dusting initiation. *Acta Materialia* 135 (2017), S. 340–347
- [135] Müller-Lorenz, E. M. u. Grabke, H. J.: Coking by metal dusting of steels Coking durch Metal Dusting von Stählen. *Materials and Corrosion* 50 (1999) 11, S. 614–621
- [136] Girona, K., Laurencin, J., Fouletier, J. u. Lefebvre-Joud, F.: Carbon deposition in CH₄/CO₂ operated SOFC: Simulation and experimentation studies. *Journal of Power Sources* 210 (2012), S. 381–391
- [137] Di Gabriele, F., Stott, F. H. u. Liu, Z.: Effect of experimental conditions on the metal dusting phenomenon in several commercial nickel-base alloys. *Materials and Corrosion* 58 (2000) 2, S. 81–86
- [138] Rouaix-Vande Put, A., Fabas, A., Doublet, S. u. Monceau, D.: Relevance of Other Parameters than Carbon Activity in Defining the Severity of a Metal Dusting Environment. *Oxidation of Metals* 87 (2017) 5-6, S. 655–666
- [139] Szakálos, P. u. Liu, L.: Mechanisms of metal dusting : Application to alloy composition, temperature and pressure. 2002
- [140] Madloch, S.: Effect of Pressure on Metal Dusting and the Protection of Affected Materials by Oxide Forming and Catalytically Inhibiting Diffusion Coatings, RWTH Aachen Dissertationsschrift. Aachen 2018
- [141] Data sheet P22/T22 (10CrMo9-10). Alloy steel tubes for high-temperature service, ThyssenKrupp Materials International, Essen 2011
- [142] ThyssenKrupp Materials International Datasheet 1.4903 (P91), Essen 2011
- [143] Data sheet Boiler Grade DMV 304 HCu, Mannesmann Stainless Tubes, Mülheim a.d. Ruhr 2021
- [144] Schlereth, C., Hack, K. u. Galetz, M. C.: Parameters to estimate the metal dusting attack in different gases. *Corrosion Science* 206 (2022), S. 110483
- [145] Schlereth, C., Oskay, C., Hattendorf, H., Nowak, B. u. Galetz, M. C.: Influence of Al and Fe additions on metal dusting of NiCr alloys. *Materials and Corrosion* (2022)
- [146] Werkstoffdatenblatt Nr. 4103. VDM Alloy 601, VDM Metals GmbH, Werdohl 2017

- [147] VDM Metals GmbH, Nicrofer® 6025 HT - Alloy 602 CA, Material Data Sheet No. 4137, 2017
- [148] Datenblatt Nr. 4038. VDM Alloy 690, VDM Metals GmbH, Werdohl 2015
- [149] Hattendorf, H., Lópes, A. u. Kloewer, J.: Alloy 699 XA: A new Alloy for Application in Petrochemical Industry under Metal Dusting Conditions. Proceedings of Corrosion 2018. NACE (2018)
- [150] Jönsson, B., Lu, Q., Chandrasekaran, D., Berglund, R. u. Rave, F.: Oxidation and Creep Limited Lifetime of Kanthal APMT®, a Dispersion Strengthened FeCrAlMo Alloy Designed for Strength and Oxidation Resistance at High Temperatures. In: 8th International Symposium on High-Temperature Corrosion and Protection of Materials. 2012
- [151] Centralloy ET 45 Micro Material Data Sheet, Schmidt + Clemens GmbH & Co. KG, 2009
- [152] Data sheet HAYNES HR-235 alloy, Haynes International, Inc., 2019
- [153] Werkstoffdatenblatt DEGUSSIT AL23, KYOCERA Fineceramics Solutions GmbH, Mannheim
- [154] Typische Fremdelemente Quarzglas, QCS GmbH, 2007
- [155] Schneider, C. A., Rasband, W. S. u. Eliceiri, K. W.: NIH Image to ImageJ: 25 years of image analysis 9 (2012), S. 671–675
- [156] Menges, F.: Spectragryph - optical spectroscopy software. 2020
- [157] Bale, C. W., Bélisle, E., Chartrand, P., Deckerov, S. A., Eriksson, G., Gheribi, A. E., Hack, K., Jung, I.-H., Kang, Y.-B., Melançon, J., Pelton, A. D., Petersen, S., Robelin, C., Sangster, J., Spencer, P. u. van Ende, M.-A.: FactSage thermochemical software and databases, 2010–2016. Calphad 54 (2016), S. 35–53
- [158] ISO 21608: International Standard: Corrosion of metals and alloys - Test method for isothermal-exposure oxidation testing under high-temperature corrosion conditions for metallic materials, 2012
- [159] Bykova, E., Dubrovinsky, L., Dubrovinskaia, N., Bykov, M., McCammon, C., Ovsyanikov, S. V., Liermann, H.-P., Kopenko, I., Chumakov, A. I., Ruffer, R., Hanfland, M. u. Prakapenka, V.: Structural complexity of simple Fe₂O₃ at high pressures and temperatures. Nature Communications 7 (2016) 1, S. 10661
- [160] Navrotsky, A., Mazeina, L. u. Majzlan, J.: Size-driven structural and thermodynamic complexity in iron oxides. Science (New York, N.Y.) 319 (2008) 5870, S. 1635–1638
- [161] Boulesteix, C., Kolarik, V. u. Pedraza, F.: Steam oxidation of aluminide coatings under high pressure and for long exposures. Corrosion Science 144 (2018), S. 328–338

- [162] McCarty, K. F. u. Boehme, D. R.: A Raman Study of the Systems $\text{Fe}_{3-x}\text{Cr}_x\text{O}_4$ and $\text{Fe}_{2-x}\text{Cr}_x\text{O}_3$. *Journal of Solid State Chemistry* 79 (1989), S. 19–27
- [163] Benny, S., Grau-Crespo, R. u. Leeuw, N. H. de: A theoretical investigation of alpha- Fe_2O_3 - Cr_2O_3 solid solutions. *Physical Chemistry Chemical Physics* 11 (2009) 5, S. 808–815
- [164] Cox, M. G. C., McEnaney, B. u. v. d. Scott: A chemical diffusion model for partitioning of transition elements in oxide scales on alloys. *The Philosophical Magazine: A Journal of Theoretical Experimental and Applied Physics* 26 (1972) 4, S. 839–851
- [165] Dieckmann, R., Mason, T. O., Hodge, J. D. u. Schmalzried, H.: Defects and Cation Diffusion in Magnetite (III.) Tracerdiffusion of Foreign Tracer Cations as a Function of Temperature and Oxygen Potential. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie* 82 (1978) 8, S. 778–783
- [166] Weiser, M., Galetz, M. C., Chater, R. J. u. Virtanen, S.: Growth Mechanisms of Oxide Scales on Two-phase Co/Ni-base Model Alloys between 800 °C and 900 °C. *Journal of The Electrochemical Society* 167 (2020) 2, S. 21504
- [167] Soleimani-Dorcheh, A.: Oxidation-Nitridation of Chromium at High Temperatures and its Mitigation by Alloying, RWTH Aachen PhD. Herzogenrath 2017
- [168] Schlereth, C. u. Galetz, M. C.: Effect of Total Pressure and Furnace Tube Material on the Oxidation of T22 in Humidified Air. *Oxidation of Metals* (2021), S. 1–13, genutzt unter CC BY 4.0 (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)
- [169] Ohtsuka, T., Kubo, K. u. Sato, N.: Raman Spectroscopy of Thin Corrosion Films on Iron at 100 to 150 C in Air. *CORROSION* 42 (1986) 8, S. 476–481
- [170] Chicot, D., Mendoza, J., Zaoui, A., Louis, G., Lepingle, V., Roudet, F. u. Lesage, J.: Mechanical properties of magnetite (Fe_3O_4), hematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) and goethite ($\alpha\text{-FeO}\cdot\text{OH}$) by instrumented indentation and molecular dynamics analysis. *Materials Chemistry and Physics* 129 (2011) 3, S. 862–870
- [171] Hayes, P. C.: The Effect of Atmosphere on the Sintering of Fe_3O_4 and Fe_2O_3 Powders at Low Temperatures. *Journal of the American Ceramic Society* 63 (1980) 7-8, S. 387–391
- [172] Wallwork, G. R.: The oxidation of alloys. *Reports on Progress in Physics* 39 (1976) 5, S. 401
- [173] Schütze, M., Rensch, D. P. u. Schorr, M.: Parameters determining the breakaway oxidation behaviour of ferritic martensitic 9%Cr steels in environments containing H_2O . *Corrosion Engineering, Science and Technology* 39 (2004) 2, S. 157–166

- [174] Rensch, D. P.: Evaluation of Raman Spectroscopy and Ruby Piezospectroscopy as Tools for Investigating the Corrosion of Metallic Alloys, Western Michigan University, Kalamazoo, MI, USA 0 1999
- [175] Hosterman, B. D.: Raman Spectroscopic Study of Solid Solution Spinel Oxides, 2011
- [176] Röhnert, D., Schütze, M. u. Weber, T.: Performance of several nickel base alloys in metal dusting atmospheres. In: Corrosion 2007 Conference & Expo. Nashville: NACE 2007, S. 7417
- [177] Tomie, T., Inoue, S., Kohno, M. u. Matsamura, Y.: Prospective growth region for chemical vapor deposition synthesis of carbon nanotube on C-H-O ternary diagram. Diamond and Related Materials 19 (2010) 11, S. 1401–1404
- [178] Gibbs, G. B.: A model for mild steel oxidation in CO₂. Oxidation of Metals 7 (1973) 3, S. 173–184
- [179] Fujii, C. T. u. Meussner, R. A.: The Mechanism of the High-Temperature Oxidation of Iron-Chromium Alloys in Water Vapor. Journal of The Electrochemical Society 111 (1964) 11, S. 1215–1221
- [180] Zeng, Z. u. Natesan, K.: Relationship of Carbon Crystallization to the Metal-Dusting Mechanism of Nickel. Chemistry of Materials 15 (2003), S. 872–878
- [181] Tuinstra, F. u. Koenig, J. L.: Raman Spectrum of Graphite. The Journal of Chemical Physics 53 (1970) 3, S. 1126–1130
- [182] Chen, Y., Liu, Z., Ringer, S. P., Tong, Z., Cui, X. u. Chen, Y.: Selective Oxidation Synthesis of MnCr₂O₄ Spinel Nanowires from Commercial Stainless Steel Foil. Crystal Growth & Design 7 (2007) 11, S. 2279–2281
- [183] Tolpygo, V. K. u. Clarke, D. R.: Microstructural study of the theta-alpha transformation in alumina scales formed on nickel-aluminides. In: Tatlock, G. u. Newcomb, S. B. (Hrsg.): Proceedings of the Fourth International Conference on the Microscopy of Oxidation, Trinity Hall, Cambridge, 20-22 September 1999. 2000, S. 59–70
- [184] Grégoire, B.: Functionalization of aeronautical thermal barrier systems elaborated by slurry (FONBAT), Universite de La Rochelle 2017
- [185] Madern, N., Monnier, J., Baddour-Hadjean, R., Steckmeyer, A. u. Joubert, J.-M.: Characterization of refractory steel oxidation at high temperature. Corrosion Science 132 (2018), S. 223–233
- [186] Bik, M., Galetz, M., Dąbrowa, J., Mroczka, K., Zając, P., Gil, A., Jeleń, P., Gawęda, M., Owińska, M., Stygar, M., Zajusz, M., Wyrwa, J. u. Sitarz, M.: Polymer Derived Ceramics based on SiAlOC glasses as novel protective coatings for ferritic steel. Applied Surface Science 576 (2022), S. 151826

- [187] Schmitt, F.: Untersuchungen der Metal Dusting Beständigkeit von additiv gefertigten Ni-Basis-Legierungen in Abhängigkeit von Oberflächenbehandlungen, TH Bingen Masterarbeit 2021
- [188] Bates, J. B. u. Quist, A. S.: Polarized Raman Spectra of β -Quartz. *The Journal of Chemical Physics* 56 (1972) 4, S. 1528–1533
- [189] Bates, J. B.: Raman Spectra of α and β Cristobalite. *The Journal of Chemical Physics* 57 (1972) 9, S. 4042–4047
- [190] Dines, T. J. u. Inglis, S.: Raman spectroscopic study of supported chromium(vi) oxide catalysts. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 5 (2003) 6, S. 1320–1328
- [191] Hsu, L. S., Rujkorakarn, R., Sites, J. R. u. She, C. Y.: Thermally induced crystallization of amorphous-titania films. *Journal of Applied Physics* 59 (1986) 10, S. 3475–3480
- [192] Evans, H. E., Hilton, D. A., Holm, R. A. u. Webster, S. J.: Influence of Silicon Additions on the Oxidation Resistance of a Stainless Steel. *Oxidation of Metals* 19 (1983) 1/2, S. 1–18
- [193] Young, D. J.: Oxidation behaviour of some modern heat-resistant cast steels. *High Temperature Technology* 1 (1982), S. 101–105
- [194] Sand, T., Edgren, A., Geers, C., Asokan, V., Eklund, J., Helander, T., Svensson, J. E. u. Johansson, L. G.: Exploring the Effect of Silicon on the High Temperature Corrosion of Lean FeCrAl Alloys in Humid Air. *Oxidation of Metals* 95 (2021) 3-4, S. 221–238
- [195] Solimani, A., Nguyen, T., Zhang, J., Young, D. J., Schütze, M. u. Galetz, M. C.: Morphology of oxide scales formed on chromium-silicon alloys at high temperatures. *Corrosion Science* 176 (2020), S. 109023
- [196] Ulrich, A. S., Pfizenmaier, P., Solimani, A., Glatzel, U. u. Galetz, M. C.: Improving the oxidation resistance of Cr-Si-based alloys by ternary alloying. *Corrosion Science* 165 (2020), S. 108376
- [197] Lobnig, R. E., Schmidt, H. P., Hennesen, K. u. Grabke, H. J.: Diffusion of Cations in Chromia layers grown on Iron-Base Alloys. *Oxidation of Metals* 37 (1992) 1/2, S. 81–93
- [198] Jiang, C., Zhang, J. u. Young, D. J.: The Effect of Water Vapor on NiO Formation by Ni–Cr Alloys at 650 °C (HTCPM Focus Issue, FNS-111). *Oxidation of Metals* 96 (2021) 1-2, S. 57–68
- [199] Yi, H. C., Guan, S. W., Smeltzer, W. W. u. Petric, A.: Internal oxidation of NiAl and NiAlSi alloys at the dissociation pressure of NiO. *Acta Metallurgica et Materialia* 42 (1994) 3, S. 981–990
- [200] Schimmel, G., Sorina-Müller, J., Kempf, B. u. Rettenmayr, M.: On the mechanism of Ag exudation during internal oxidation. *Acta Materialia* 58 (2010) 6, S. 2091–2102

- [201] Hermse, C. G. M. u. van Wortel, H.: Applicability of coatings to control metal dusting. In: Proceedings of Corrosion 2009. NACE 2009
- [202] Fabas, A., Rouaix-Vande Put, A., Doublet, S., Domergue, D., Salem, M. u. Monceau, D.: Metal dusting corrosion of austenitic alloys at low and high pressure with the effects of Cr, Al, Nb and Cu. *Corrosion Science* 123 (2017), S. 310–318
- [203] Rouaix-Vande Put, A., Unocic, K. A., Brady, M. P. u. Pint, B. A.: Performance of chromia- and alumina-forming Fe- and Ni-base alloys exposed to metal dusting environments: The effect of water vapor and temperature. *Corrosion Science* 92 (2015), S. 58–68
- [204] Galetz, M. C., Schlereth, C., Madloch, S., Chen, W.-T., Gleeson, B. u. Boll, T.: Effect of Pressure on Metal Dusting Initiation in CO-rich Syngas. Gordon Research Conference 2019
- [205] Doi, T., Kitamura, K., Nishiyama, Y., Otsuka, N., Kudo, T., Sato, M., Ikenaga, E., Ueda, S. u. Kobayashi, K.: Analysis of Cu segregation to oxide-metal interface of Ni-based alloy in a metal-dusting environment. *Surface and Interface Analysis* 40 (2008) 10, S. 1374–1381
- [206] Natesan, K. u. Zeng, Z.: Metal dusting performance of structural alloys. In: Proceedings of Corrosion 2005. 2005
- [207] Camperos Guevara, S. H.: Statistical lifetime modeling of FeNiCr alloys for high temperature corrosion in waste to energy plants and metal dusting in syngas production plants
- [208] Mathieu, S., Le Pivaingt, L., Ferry, O., Vilasi, M., Stuppfler, A., Guichard, J.-L., Vande Put, A. u. Monceau, D.: Investigation of the metal dusting attack on the temperature range 500–700 °C using X-ray tomography. *Corrosion Science* 192 (2021), S. 109863
- [209] Fabas, A., Monceau, D., Doublet, S. u. Rouaix-Vande Put, A.: Modelling of the kinetics of pitting corrosion by metal dusting. *Corrosion Science* 98 (2015), S. 592–604
- [210] Olsson, R. G. u. Turkdogan, E. T.: Catalytic effect of iron on decomposition of carbon monoxide: II. Effect of additions of H₂, H₂O, CO₂, SO₂ and H₂S. *Metallurgical Transactions* 5 (1974) 1, S. 21–26