



Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 2:
Werkstoffstruktur und Eigenschaften

***Oxidation von
ferritischen 9 - 12 % Cr-Stählen
in wasserdampfhaltigen Atmosphären
bei 550 bis 650 °C***

Rolf Jörg Ehlers, Willem J. Quadakkers

***Oxidation von
ferritischen 9 - 12 % Cr-Stählen
in wasser dampf haltigen Atmosphären
bei 550 bis 650 °C***

Rolf Jörg Ehlers, Willem J. Quadakkers*

* Dissertation

Berichte des Forschungszentrums Jülich ; 3883

ISSN 0944-2952

Institut für Werkstoffe und Verfahren der Energietechnik 2:

Werkstoffstruktur und Eigenschaften Jül-3883

D 82 (Diss., Aachen, RWTH, 2001)

Zu beziehen durch: Forschungszentrum Jülich GmbH · Zentralbibliothek

52425 Jülich · Bundesrepublik Deutschland

✉ 02461/61-5220 · Telefax: 02461/61-6103 · e-mail: zb-publikation@fz-juelich.de

Oxidation von ferritischen 9-12% Cr-Stählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären bei 550 bis 650°C

von

Rolf Jörg Ehlers*

Willem J. Quadakkers

Kurzfassung:

Aufgrund ökonomischer und ökologischer Überlegungen besteht bei den Energieversorgungsunternehmen der Bedarf, in konventionellen Kraftwerken den thermischen Wirkungsgrad zu erhöhen, um sowohl den CO₂-Ausstoß als auch den Brennstoffverbrauch zu senken. Die Anhebung der Dampftemperatur von 535 auf 650°C und des Dampfdruckes von 185 auf 300 bar würde zu einer Einsparung von Brennstoff und des CO₂-Austusses von mehr als 25% führen. Für diese fortschrittlichen Kraftwerke wurden eine Reihe hochwarmfester 9-12% Cr-Stähle als Konstruktionswerkstoffe entwickelt. Neben den mechanischen Eigenschaften ist das Oxidationsverhalten der neuen Materialien ein Faktor geworden, der bei der Auswahl immer wichtiger wird. Während die Stähle bei der Auslagerung in Sauerstoff oder Luft eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit aufweisen, ist bekannt, daß die Anwesenheit von Wasserdampf in der Testatmosphäre die Oxidationsraten dieser Stähle signifikant steigert.

In dieser Arbeit wurde das Oxidationsverhalten der neuen 9-12% Cr-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären, vornehmlich Ar-50Vol.%H₂O, insbesondere im Temperaturbereich von 550 bis 650°C betrachtet. Das Oxidationsverhalten wurde mit dem der bekannten Stähle 30 CrMoNiV 5 11, X20 CrMoV 12 1 und dem Austenit X3 CrNiMoN 17 13 verglichen. Die Untersuchungen schlossen eine Reihe von Modellegierungen mit ein, um den Einfluß der Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten beurteilen zu können. Es wurden zahlreiche Analysemethoden benutzt, wie optische Mikroskopie, REM (mit EDX und WDX), TEM, Röntgendiffraktometrie (XRD) und Sekundärionenmassenspektrometrie (SIMS). Hinzu kamen speziell entworfene Experimentaltechniken, wie z. B. in-situ Gaswechsel zwischen trockenem und feuchtem Gas, oder Tracer Versuche mit dem ¹⁸O₂ Isotop.

Aus den Oxidationstests geht deutlich hervor, daß der Sauerstoff aus dem Wasserdampf auf eine andere Art in die Oxidschicht eingebaut wird als der Sauerstoff, der aus dem O₂-Molekül stammt. Eine typische Eigenschaft der 9-12% Cr-Stähle ist die glockenkurvenförmige Abhängigkeit der Oxidationsrate von der Temperatur. Die Oxidationsraten bei 550 und insbesondere bei 800°C sind wesentlich kleiner als bei 600 bis 650°C. Für die erhöhten Oxidationsraten der 9-12% Cr-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären wird ein Mechanismus vorgeschlagen, der die Bildung flüchtigen Eisenhydroxides mit einbezieht. Tests mit einfachen Modellegierungen haben ergeben, daß Zusätze von Kobalt das Oxidationsverhalten der betrachteten Stähle in Wasserdampf wesentlich verbessern können.

* Dissertation

Oxidation of ferritic 9-12% Cr-steels in water vapour containing environments at 550 to 650°C

by

Rolf Jörg Ehlers*

Willem J. Quadakkers

Abstract:

Economical and ecological considerations with respect to the need for reduction of CO₂ emission and fuel consumption in conventional steam power plants are leading to the requirement for the utilities to increase the thermal efficiency of power generation plant. An increase in steam temperature from former 535 to 650°C and in steam pressure from 185 to 300 bar would enable a reduction in fuel consumption and a reduction of CO₂ emission of more than 25%. A number of high strength 9-12% Cr steels have been developed for applications as construction materials in such advanced power plants. Besides mechanical properties, the oxidation resistance of these new steels is becoming an increasingly important material selection criterion. Whereas exposure tests in oxygen and in air show that the steels possess excellent oxidation resistance, it is well known that the presence of water vapour in the test atmosphere significantly enhances the oxidation rates of these steels.

In the present work, the oxidation behaviour of several of the new 9-12 wt.% Cr steels in environments containing water vapour, mainly Ar-50 vol.% H₂O has been studied especially at temperatures between 550 and 650°C. The oxidation behaviour is compared to that of common alloys such as 1CrMoV, 12Cr1MoV and the austenitic steel 316LN. Besides this, a number of model alloys were investigated to study the influence of alloying elements on the oxidation behaviour. A variety of analytical methods have been used, such as optical microscopy, electron microscopy (SEM incl. EDX and WDX), transmission electron microscopy (TEM), X-ray diffraction (XRD), secondary ion mass spectroscopy (SIMS) and various specially designed experimental techniques, e. g. in-situ gas change between wet and dry gas, as well as oxygen-18 isotope tracer experiments.

The results of the oxidation tests clearly indicate that the oxygen coming from the water vapour is incorporated in the oxide scale in a different way as the oxygen originating from the O₂ molecule. A typical feature of 9-12% Cr-steels is the bell-shaped temperature dependence of the oxidation rates in water vapour, i. e. at 550 and especially at 800°C the oxidation rates are much lower than at 600 to 650°C. For the enhanced oxidation rates of the 9-12 chromium steels in environments containing water vapour a mechanism is proposed which involves the evaporation of volatile iron hydroxide. Tests with simple model steels have shown that additions of cobalt may provide significant improvement in the steam oxidation behaviour of the studied steels.

* Ph. D. thesis

Inhaltsverzeichnis

| | | |
|--------|--|----|
| 1. | Einleitung und Problemstellung | 1 |
| 2. | Konventionelle Dampfkraftwerke | 3 |
| 3. | Entwicklung hochwarmfester ferritisch-martensitischer 9-12% Cr-Stähle | 8 |
| 4. | Zielsetzung und Aufbau der Arbeit..... | 12 |
| 5. | Experimentelles | 14 |
| 5.1. | Werkstoffe..... | 14 |
| 5.1.1. | Versuchsprogramm mit den kommerziellen Legierungen..... | 14 |
| 5.1.2. | Zusammensetzung der Modellegierungen | 16 |
| 5.2. | Probenvorbereitung | 19 |
| 5.3. | Langzeitauslagerungen..... | 20 |
| 5.4. | In-situ TG-Messungen | 22 |
| 5.5. | Nachuntersuchungen | 23 |
| 5.6. | Modelldampf..... | 23 |
| 6. | Ergebnisse und Diskussion..... | 27 |
| 6.1. | Allgemeines | 27 |
| 6.2. | Oxidation in Luft..... | 28 |
| 6.3. | Oxidation in Ar-50 Vol.% H ₂ O..... | 36 |
| 6.3.1. | Oxidation bei 550°C in Ar-50Vol.% H ₂ O | 42 |
| 6.3.2. | Oxidation bei 600°C in Ar-50Vol.% H ₂ O | 45 |
| 6.3.3. | Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H ₂ O | 49 |
| 6.3.4. | Oxidation bei 650°C in Ar-50Vol.% H ₂ O | 52 |
| 6.4. | Oxidation unter erhöhtem Druck in wasserdampfhaltigen Atmosphären..... | 56 |
| 6.4.1. | X20 CrMoV 12 1 hoch Cr | 56 |
| 6.4.2. | 10Cr-1,4Mo..... | 58 |
| 6.4.3. | P92 | 59 |
| 6.4.4. | X3 CrNiMoN 17 13 | 60 |
| 6.4.5. | Bewertung des Druckeinflusses..... | 60 |
| 6.5. | Korrosionsraten der Stähle in Ar-50Vol.% H ₂ O..... | 61 |
| 6.5.1. | 30 CrMoNiV 5 11 | 64 |

| | | |
|---------|---|-----|
| 6.5.2. | 10Cr-1Mo-1W | 65 |
| 6.5.3. | 9Cr-1Mo..... | 69 |
| 6.5.4. | 10Cr-2,5W-Co | 73 |
| 6.5.5. | Bewertung der Oxidationsraten | 77 |
| 6.6. | Betriebserfahrungen | 78 |
| 6.6.1. | Vergleich mit anderen Laborversuchen | 80 |
| 7. | Oxidation und Auslegung..... | 82 |
| 7.1. | Wanddickenverlust..... | 82 |
| 7.2. | Oxidation in Passungen..... | 84 |
| 8. | Mechanismen der Oxidation von 9-12% Cr-Stählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären | 90 |
| 8.1. | Allgemeines | 90 |
| 8.2. | Mechanismen der beschleunigten Oxidation durch Wasserdampf | 90 |
| 8.2.1. | Änderung der Defektstruktur des Oxdgitters durch Protoneneinlagerung | 90 |
| 8.2.2. | Beschleunigter Sauerstofftransport aus dem Gas zur Grenzfläche Metall/Oxid..... | 92 |
| 8.2.3. | Dissoziationsmechanismus | 92 |
| 8.2.4. | Wasser-Wasserstoff-Brückenbildung | 94 |
| 8.2.5. | Gastransport über Risse | 95 |
| 8.2.6. | Bildung flüchtiger Chromverbindungen..... | 96 |
| 8.2.7. | Bildung flüchtiger Eisenverbindungen | 97 |
| 8.2.8. | Allgemeines | 98 |
| 8.2.9. | Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Oxidationsrate in wasserdampfhaltigen Atmosphären | 99 |
| 8.2.10. | Einfluß des Wasserdampfgehaltes auf die Oxidationsrate..... | 107 |
| 8.2.11. | Schützende Oxidschichten in Atmosphären mit hohem Wasserdampfgehalt..... | 135 |
| 8.2.12. | Glockenkurvenkinetik..... | 136 |
| 9. | Einfluß der Legierungselemente auf die Oxidation | 146 |
| 9.1. | Allgemeines | 146 |
| 9.2. | Einfluß des Chromgehaltes | 148 |
| 9.3. | Einfluß festigkeitssteigernder Elemente | 150 |
| 9.4. | Einfluß des Siliziumgehaltes..... | 154 |

| | |
|---|-----|
| 9.5. Einfluß von Manganzusätzen..... | 156 |
| 9.6. Einfluß von Kobaltzusätzen | 158 |
| 9.7. Bewertung des Einflusses der Legierungselemente..... | 164 |
| 10. Zur Haftung der Oxidschichten | 169 |
| 10.1. Einfluß des Gefüges auf die Oxidhaftung..... | 175 |
| 11. Zusammenfassung | 178 |
| 12. Formelzeichen | 183 |
| 13. Literaturverzeichnis | 184 |
| 14. Anhang..... | 195 |

1. Einleitung und Problemstellung

Während der Weltelektrizitätsverbrauch im Jahr 1990 noch etwa 12 TWh betrug, wird er sich bis zum Jahre 2020 nahezu verdoppelt haben. Zur Herstellung dieses Stromes werden derzeit zu etwa zwei Dritteln Kraftwerke eingesetzt, die fossile Energieträger wie Gas, Öl oder Kohle zur Stromerzeugung nutzen [1, 2].

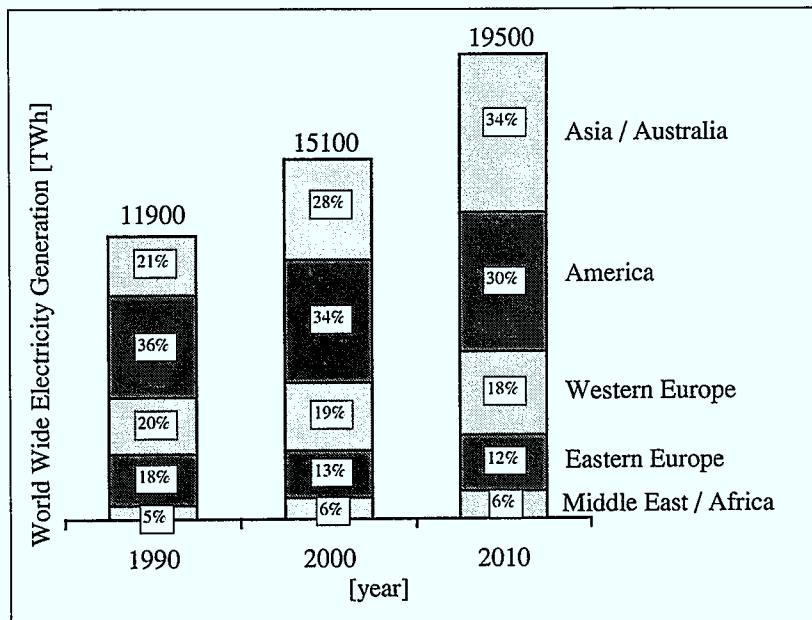


Bild 1.1: Stand und Prognose der weltweit erzeugten Elektrizität [3]

Dieser Anteil wird weiter und stetig auf etwa 70% ansteigen. Dabei steht das Dampfkraftwerk deutlich an erster Stelle der verwendeten Kraftwerkstypen [4]. Insbesondere in Ländern, wo wenig oder gar kein Erdgas vorhanden ist, Kohle aber in genügendem Maße zur Verfügung steht und kostengünstig gefördert werden kann, werden auch in Zukunft Dampfkraftwerke eingesetzt werden. Obwohl sie dem mit Erdgas betriebenen Kombikraftwerk vom Wirkungsgrad her unterlegen sind, stellen sie in gasarmen Regionen insbesondere finanzschwacher Nationen die zur Zeit ökonomisch vernünftigste Methode zur einfachen und preiswerten Stromerzeugung dar.

Gleichzeitig ist Elektrizität ein frei handelbares Gut geworden, das über weite Strecken und viele Grenzen hinweg ge- und verkauft werden kann. Das zwingt die Energieversorgungsunternehmen (EVU) dazu, den durch die Globalisierung und Deregulierung entstandenen verstärkten Konkurrenzkampf aufzunehmen. Der dadurch entstandene Preisdruck führte zwischen 1990 und 1995 zu einer Halbierung der erzielbaren Verkaufspreise für Kraftwerke [5].

| Kraftwerkstechnologie | Jahre 1987-1996 | Jahre 1997-2006 |
|-------------------------------|-----------------|-----------------|
| Gasturbine | 5.3 GW/Jahr | 5.7 GW/ Jahr |
| Kombikraftwerk (Gas u. Dampf) | 14.7 GW/ Jahr | 24.6 GW/ Jahr |
| Dampfkraftwerk | 27.5 GW/ Jahr | 39.4 GW/ Jahr |
| Summe | 47.5 GW/ Jahr | 67.7 GW/ Jahr |

Tabelle 1.1: Verkaufte Kraftwerksleistung 1987-2006 [4]

Neben diesem rein wirtschaftlichen Aspekt bei der Stromerzeugung ist insbesondere die ökologische Diskussion über den Schutz der natürlichen Ressourcen und die Notwendigkeit der Senkung des Ausstoßes des Treibhausgases CO₂ in den letzten Jahren immer weiter in den Vordergrund getreten [6, 7]. Jüngste Überlegungen der Bundesregierung, die Öko-Steuer im Bereich der elektrischen Energieerzeugung an die Wirkungsgrade der Kraftwerke zu koppeln, verdeutlichen den zunehmenden politischen und wirtschaftlichen Druck auf die EVU's. In der Tat ist die Anhebung der Wirkungsgrade die Lösung sowohl zur Senkung der Betriebskosten als auch zur Senkung des CO₂-Ausstoßes bezogen auf die produzierte kWh [8].

Die Steigerung des Wirkungsgrades kann dabei durch die Anhebung des Dampfdruckes und insbesondere der Frischdampftemperatur erzielt werden, wie im folgenden Kapitel 2 dargelegt wird.

Bisher wurde die Entwicklung und Beurteilung der neuen 9-12% Cr-Stähle für eben diese erhöhten Dampfparameter vorwiegend unter dem Gesichtspunkt der Zeitstandfestigkeit vorgenommen. Dabei wurde außer acht gelassen, daß insbesondere bei den angestrebten Temperaturen, denen diese Werkstoffe ausgesetzt werden, die Oxidation im Arbeitsmedium Dampf eine wichtige, lebensdauerbeschränkende Rolle spielen kann.

Das Problem einer zu starken Dampfoxidation der neuen Stähle während ihres Einsatzes bei den angehobenen Temperaturen wird nachfolgend behandelt.

2. Konventionelle Dampfkraftwerke

Die Entdeckung, daß durch das Erhitzen von Wasser Dampf mit hohem Energieinhalt erzeugt und damit Nutzarbeit gewonnen werden kann, wurde schon in der Antike genutzt, um z. B. Springbrunnen zu betreiben oder auf "magische Weise" Tempeltüren zu öffnen.

Als Heron von Alexandria in der zweiten Hälfte des 1. Jahrhunderts nach Chr. in seiner

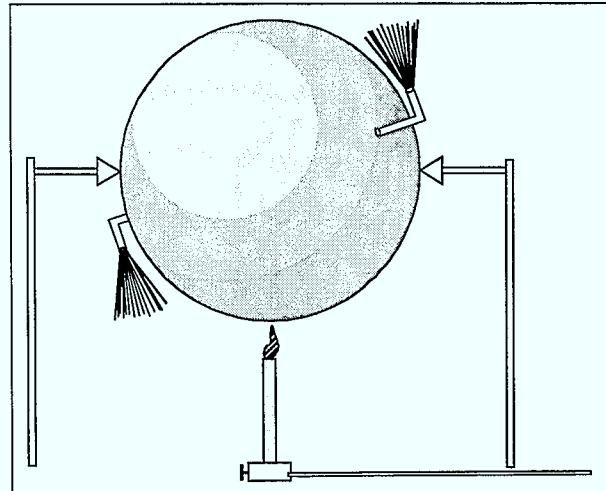


Bild 2.1: Herons Äolipile

Pneumatica die von ihm gebaute Äolipile [9] beschrieb, konnte er nicht ahnen, daß diese erste Rückstoßdampfturbine einmal die Grundlage der weltweiten Erzeugung elektrischen Stromes bilden würde (Bild 2.1). Wie so vielen Erfindungen des Altertums wurde auch der Heron'schen Turbine bis in die Neuzeit hin nur wenig Beachtung geschenkt. Erst die industrielle Revolution schuf die Voraussetzung dafür, diese Turbine großtechnisch zu realisieren und wirtschaftlich zu nutzen.

Als Gustaf de Laval 1883 Herons Idee der Dampfturbine aufgriff und eine Milchzentrifuge mit für die damalige Zeit erstaunlichen 42000 Umdrehungen pro Minute fertigstellte, war ein entscheidender Schritt zur industriellen Nutzung der Dampfkraft mittels Turbine getan [10]. Laval entwickelte die Turbine weiter, indem er Dampf durch eine (von ihm entwickelte und nach ihm benannte) Expansionsdüse leitete, bevor der Dampf auf die Schaufeln eines Turbinenrades traf. Diese Art der Dampfturbine hatte einen erstaunlich hohen Wirkungsgrad. Als die Wirtschaftlichkeit dieser neuartigen 5 PS starken Turbine mit einer damals üblichen 6 PS Kolbendampfmaschine verglichen wurde, stellte sich heraus, daß die konventionelle Dampfmaschine 75% mehr Dampf verbrauchte [11].

In der heutigen Zeit werden Dampfturbinen in einem geschlossenen Kreislauf betrieben, wie er in Bild 2.2 gezeigt ist.

Im T-s-Diagramm stellt sich dieser Kreisprozeß in idealisierter Form wie in Bild 2.3 gezeigt dar.

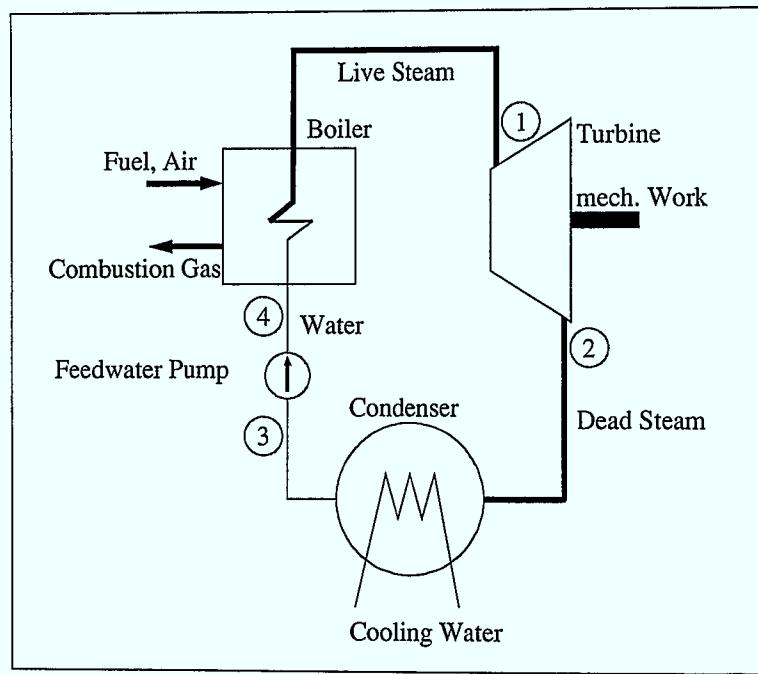


Bild 2.2: Schema einer einfachen Dampfkraftanlage [12]

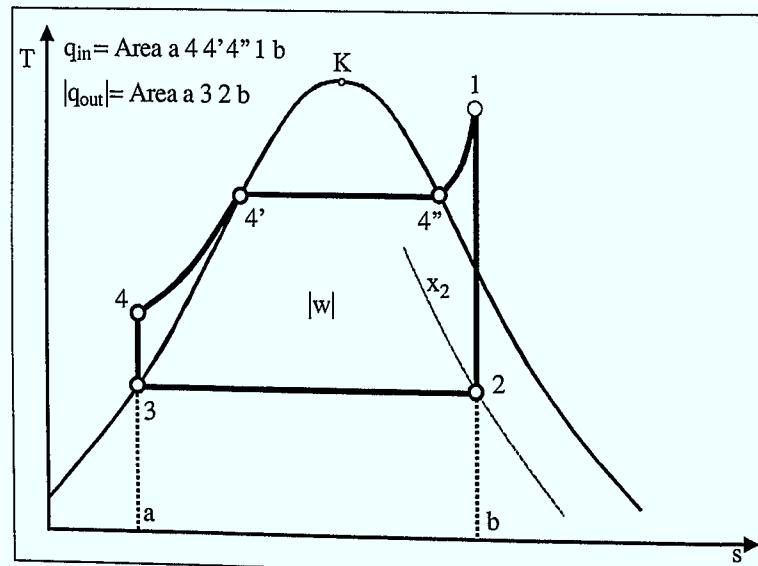


Bild 2.3: Zustandsänderungen des einfachen Clausius-Rankine-Prozesses im T-s-Diagramm

Der Dampf erfährt dabei die folgenden Zustandsänderungen:

- $1 \Rightarrow 2$ isentrope Expansion in der Turbine,
- $2 \Rightarrow 3$ isobare Wärmeabfuhr im Kondensator,
- $3 \Rightarrow 4$ isentrope Kompression in der Speisepumpe,
- $4 \Rightarrow 1$ isobare Wärmezufuhr (vollständige Verdampfung und Überhitzung) im Kessel.

Der Wirkungsgrad η dieses Kreisprozesses läßt sich aus der Beziehung

$$\eta = \frac{\text{Nutzen}}{\text{Aufwand}} \quad (1)$$

herleiten. Der Nutzen ist hier die abgegebene Arbeit w . Im T-s-Diagramm wird sie durch die Fläche, die von den Verbindungslien der Punkte 1 bis 4'' umschlossen wird, dargestellt. Der Aufwand ist die zugeführte Wärme q_{in} , die durch die in Bild 2.3 angegebene Fläche a 4 4' 4'' b repräsentiert wird. Es läßt sich zeigen [12, 13], daß der thermische Wirkungsgrad η_{th} des Dampfkraftprozesses abhängig von der Temperatur im Kondensator $T_{2,3}$ und der thermodynamischen Mitteltemperatur des Dampfes T_m ist:

$$\eta_{th} = 1 - \frac{T_{2,3}}{T_m} \quad (2)$$

Die Temperatur $T_{2,3}$ muß dabei immer etwas über Umgebungstemperatur liegen, da sonst im Kondensator (Kühlturm) keine Wärme mehr an die Umgebung abgegeben werden kann. Eine zweite Grenze bildet gleichzeitig der Feuchtegehalt x_2 des Naßdampfes am Turbinenausgang. In der letzten Turbinenstufe darf die Feuchte nicht zu groß werden, da sonst Erosionsschäden durch Tröpfchenschlag an den Schaufeln die Lebensdauer der Turbine stark beeinträchtigen würden.

Die Mitteltemperatur T_m des Dampfes wird aus dem energetischen Zustand vor (Index 4) und nach (Index 1) dem Dampferzeuger gebildet, wobei h die Enthalpie und s die Entropie des Dampfes kennzeichnet:

$$T_m = \frac{h_1 - h_4}{s_1 - s_4} \quad (3)$$

Eine Möglichkeit zur Steigerung des Wirkungsgrades besteht darin, die Turbine in Hochdruckturbine (HP) und Niederdruckturbine (LP) zu teilen und den Dampf zwischen Austritt aus der HP-Turbine und Eintritt in die LP-Turbine nochmals zwischenzeitlich im Dampferzeuger zu erhitzten. Neue Dampfkraftanlagen verwenden die sogenannte doppelte Zwischenüberhitzung, indem zwischen HP- und LP-Turbine noch eine Mitteldruckturbine (MP) geschaltet wird, deren Eintrittsdampf ebenfalls nochmals erhitzt wird, wie in Bild 2.4 dargestellt. Das zugehörige T-s Diagramm ist in Bild 2.5 gezeigt. So kann nicht nur die Temperatur $T_{2,3}$ bei konstantem Feuchtegehalt des Naßdampfes weit in Richtung

Umgebungstemperatur verschoben werden, sondern gleichzeitig wird auch die Linie $1 \Rightarrow 2$ nach rechts versetzt und so der Wirkungsgrad erhöht.

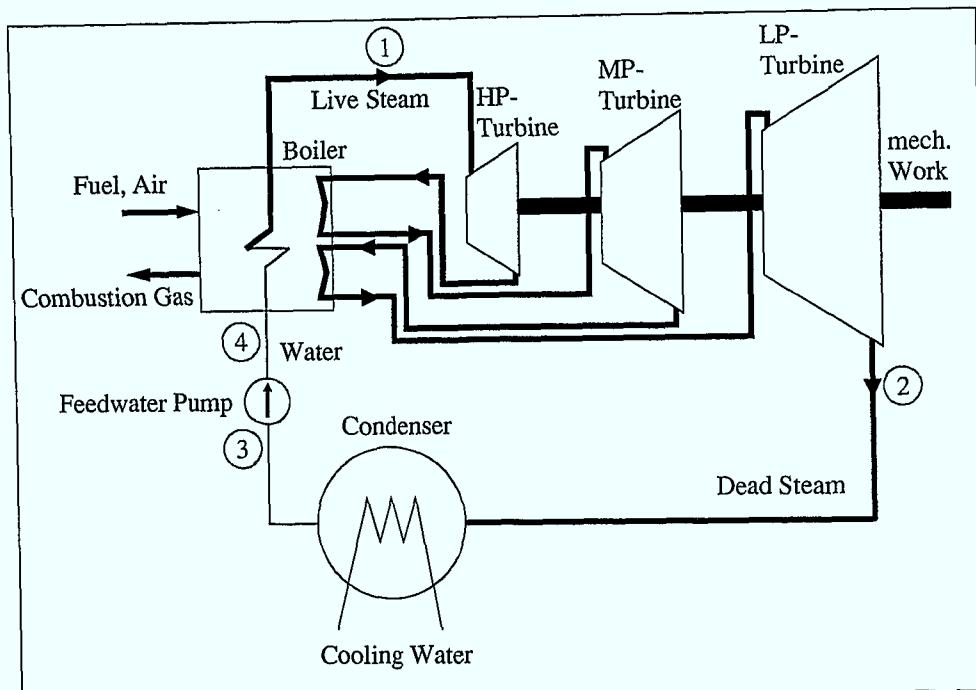


Bild 2.4: Schema einer Dampfkraftanlage mit doppelter Zwischenüberhitzung

Eine weitere Möglichkeit zur Wirkungsgradsteigerung ist die Speisewasservorwärmung. Sie verschiebt die Linie $a \Rightarrow 4$ weiter nach links. Stand der Technik ist heute die bis zu neunfache Speisewasservorwärmung [14].

Neben diesen verfahrenstechnischen Maßnahmen ist es offensichtlich, daß insbesondere eine Erhöhung der Turbineneintrittstemperaturen eine signifikante Steigerung des Wirkungsgrades zur Folge hat. Dabei steigt $|w|$, während die abzuführende Wärme q_{out} gleichbleibt. Die Steigerung der zugeführten Wärmemenge q_{in} führt also direkt zu einer Steigerung der Nutzarbeit (Bild 2.5). Wurden in konventionellen Kraftwerken mit Dampfparametern von 535°C und 185 bar energetische Gesamtwirkungsgrade von etwa 35% bei der Stromerzeugung in Großkraftwerken erzielt, so gehen die Bestrebungen dahin, den Druck in der Turbine auf 300 bar und die Temperatur des Dampfes auf 650°C zu erhöhen. Diese Anhebung der Dampfparameter bei gleichzeitiger zweifacher Zwischenüberhitzung würde eine Wirkungsgradsteigerung von mehr als 10% auf etwa 45% bedeuten (siehe Bild 2.6). Dabei würden sowohl der Brennstoffverbrauch als auch der CO_2 -Ausstoß um mehr als 28% pro erzeugter KWh gesenkt. Diese Reduzierung des CO_2 -Ausstoßes läge somit schon höher als die in der Klimakonferenz von Rio de Janeiro vereinbarte Reduktion von 25% CO_2 .

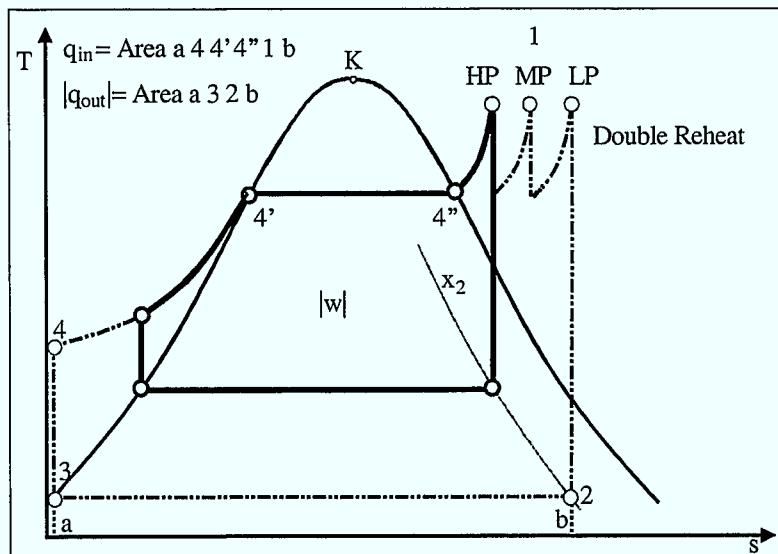


Bild 2.5: Zustandsänderungen des Clausius-Rankine-Prozesses mit zweifacher Zwischenüberhitzung im T-s-Diagramm

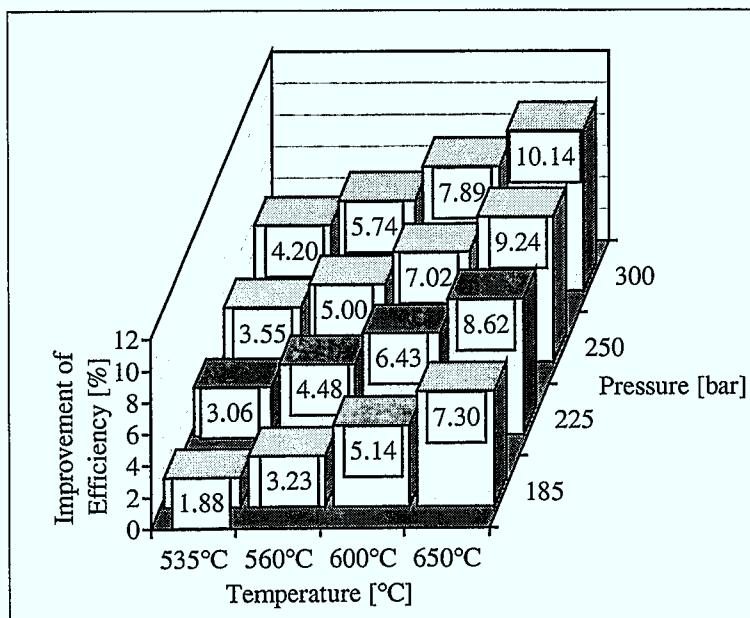


Bild 2.6: Absolute Verbesserung des Wirkungsgrades in Abhängigkeit von Druck und Temperatur im Dampfkraftprozess bei doppelter Zwischenüberhitzung [15]

Die angestrebten hohen Drücke und Temperaturen liegen aber weit über den Einsatzgrenzen der bisher gebräuchlichen Kraftwerksteile. Aus diesem Grunde wurden in den letzten Jahren eine Reihe hochwarmfester 9-12% Cr-Stähle entwickelt, die im folgenden Kapitel kurz vorgestellt werden.

3. Entwicklung hochwarmfester ferritisch-martensitischer 9-12% Cr-Stähle

Werden metallische Materialien oberhalb ihrer Kristallerholungstemperatur von etwa 40% ihrer Schmelztemperatur eingesetzt, beginnen sie zu kriechen, d. h., sie fangen an, sich schon weit unterhalb ihrer 0.2% Dehngrenze plastisch zu verformen. Nun kann aber für die technische Anwendung nur eine begrenzte Verformung zugelassen werden, damit sich z. B. eine Turbinenschaufel nicht soweit längt, daß es zum Anstreifen am Gehäuse kommt. Daher ist die Kriechbeständigkeit ein wichtiges Auswahlkriterium für die Materialauswahl im modernen Kraftwerksbau. Der zweite wichtige Faktor, der die Haltbarkeit dieser Hochtemperaturwerkstoffe beschränkt, ist die Ermüdung. Zusammengefaßt werden diese beiden Phänomene unter dem Begriff der zulässigen Lebensdauer [16].

Für die Auslegung von Komponenten für Kraftwerke gilt dabei i. a. die Forderung, daß die verwendeten Materialien eine Zeitstandfestigkeit von 100 MPa für mindesten 100000 Stunden aufweisen müssen [17].

Die lange Zeit im Kraftwerksbau verwendeten niedrig legierten Stähle wie 13 CrMo 4 4 oder 10 CrMo 9 10 können aber den erhöhten Anforderungen an die Festigkeit und Kriechbeständigkeit bei steigenden Temperaturen ebensowenig gerecht werden wie der hochlegierte Stahl X20 CrMoV 12 1 [18, 19, 20, 21]. Aus diesem Grunde wurden in den USA, Japan und der EU Entwicklungsprogramme gestartet, in denen ferritisch-martensitische 9-12% Chromstähle entwickelt wurden, welche die benötigte Warmfestigkeit von 100 MPa für 10^5 h bei der gewünschten Frischdampftemperatur besitzen (siehe Bild 3.1). Dabei wird die Zeitstandfestigkeit vor allem von der Stabilität der Mikrostruktur bestimmt. Voraussetzung für die Langzeitstabilität ist zum einen, daß es den einzelnen Atomlagen im Werkstoff möglichst schwer gemacht wird, sich gegeneinander zu verschieben, also die sog. Versetzungsbewegungen behindert werden. Zum anderen müssen Phasentransformationen vermieden werden. Die Versetzungsbewegungen können insbesondere durch Ausscheidungen im Gefüge gehemmt werden [22, 23]. Solche Ausscheidungen können dabei durch eine gezielte Wärmebehandlung erzeugt werden. Aber auch während des Betriebes der Komponente bei höheren Temperaturen bilden oder verändern sich diese Ausscheidungen, was wiederum Einfluß auf die Lebensdauer des Bauteils hat [24]. Im einzelnen werden diese

festigkeitssteigernden Mechanismen bei den 9-12% Chromstählen durch die folgenden Legierungselemente bestimmt:

- Cr, Mo, W: Mischkristallverfestigung
- Cr und Mo mit C: Ausscheidungshärtung durch die Bildung von $M_{23}C_6$
- V, Nb mit C, N: Bildung von $M(C,N)$ -Ausscheidungen

Bei Betriebstemperaturen und -belastungen verändern sich nun diese Ausscheidungen, was zu einer Verringerung der Zeitstandfestigkeit führt [25]. Der Martensit bildet Subkornstrukturen mit geringer Versetzungsichte. Gleichzeitig kann die Laves-Phase [26, 27] entstehen, eine Ausscheidung von $(Fe, Cr, Si)_2(W, Mo)$ an den Korn- und Subkorngrenzen. Diese Laves-Phase erzeugt zunächst eine zusätzliche Festigkeitssteigerung im Werkstoff; da sie aber schnell wächst, reduziert sie binnen kurzem die Zeitstandfestigkeit. Eine derartige Vergrößerung zeigen auch die $M_{23}C_6$ - und MC-Ausscheidungen, die allerdings wesentlich langsamer wachsen.

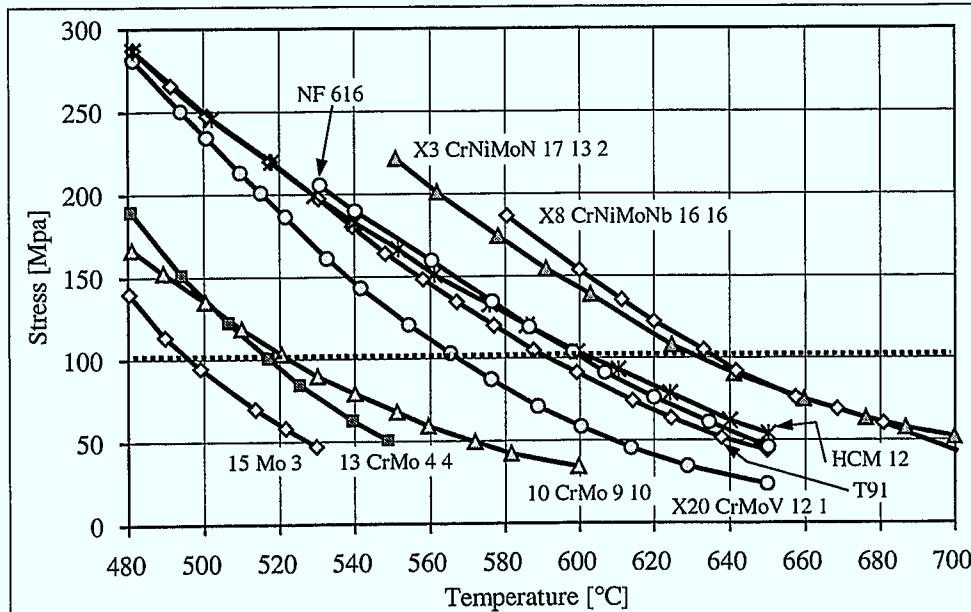


Bild 3.1: 10^5 h Zeitstandfestigkeit verschiedener Stähle [28]

Die austenitischen Stähle [29, 30] wie X3 CrNiMoN 17 13 und X8 CrNiMoNb 16 16 besitzen zwar die geforderte hohe Zeitstandfestigkeit [31], leider weisen sie aber physikalische Eigenschaften auf, die sie von der Verwendung für dickwandige Komponenten ausschließen. Nicht nur sind ihre Wärmeausdehnungskoeffizienten wesentlich größer als die der ferritischen

Stähle, auch die geringere Wärmeleitfähigkeit (siehe Bild 3.2) ist eine Eigenschaft, die im Kraftwerksbetrieb nicht erwünscht ist, da sie eine schnelle Leistungssteuerung bzw. ein zügiges An- und Herunterfahren der Anlagen nicht zuläßt. Der höhere Materialpreis spricht ebenfalls gegen diese Werkstoffe [32]. Benutzt werden diese Stähle im Kraftwerksbau seit den 50er Jahren in der chemischen Industrie, z.B. zur Prozeßdampferzeugung bei 650°C, allerdings werden hier die Betriebszustände so selten geändert, daß die beschriebenen Nachteile dort nicht zur Geltung kommen. Für den Bau von Kraftwerken für die großtechnische Stromerzeugung, wo schnell auf Bedarfsschwankungen im Leitungsnetz reagiert werden muß, sind sie aber nicht ohne weiteres geeignet [33, 34].

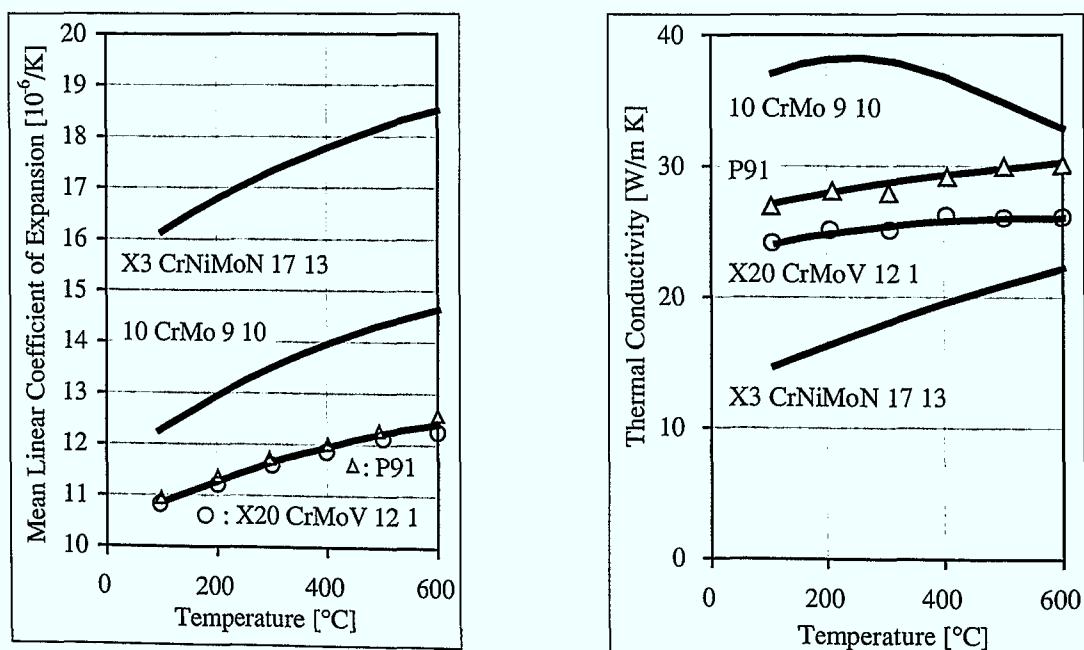


Bild 3.2: Vergleich der physikalischen Eigenschaften von 10 CrMo9 10, P91, X20 CrMoV 12 1 und X3 CrNiMoN 17 13 [35]

Als Basis der Werkstoffentwicklung der ferritisch-martensitischen Stähle dienten der hochlegierte 12% Chromstahl AISI 410 [36, 37] und hauptsächlich der in der petrochemischen Industrie weitverbreitete, druckwasserstoffbeständige Stahl P9. In Bild 3.3 ist die Entwicklung der darauf aufbauenden 9-12% Cr-Stähle dargestellt. Die Bezeichnung P (pipe) ist amerikanischen Ursprungs (ASTM-Code) und bezeichnet einen Röhrenstahl für dünne Dampfleitungen, wie sie z.B. in Dampferzeugern und Zwischenüberhitzern verwendet werden. Daneben besteht noch die Bezeichnung T (tube) für dickwandige Rohre größerer Durchmessers. Im europäischen COST - Programm [38, 39, 40, 41] werden zudem noch die Bezeichnung C (cast) für Gußstücke und F (forged) für geschmiedete Teile verwendet.

3. Entwicklung hochwarmfester ferritisch-martensitischer 9-12% Cr-Stähle

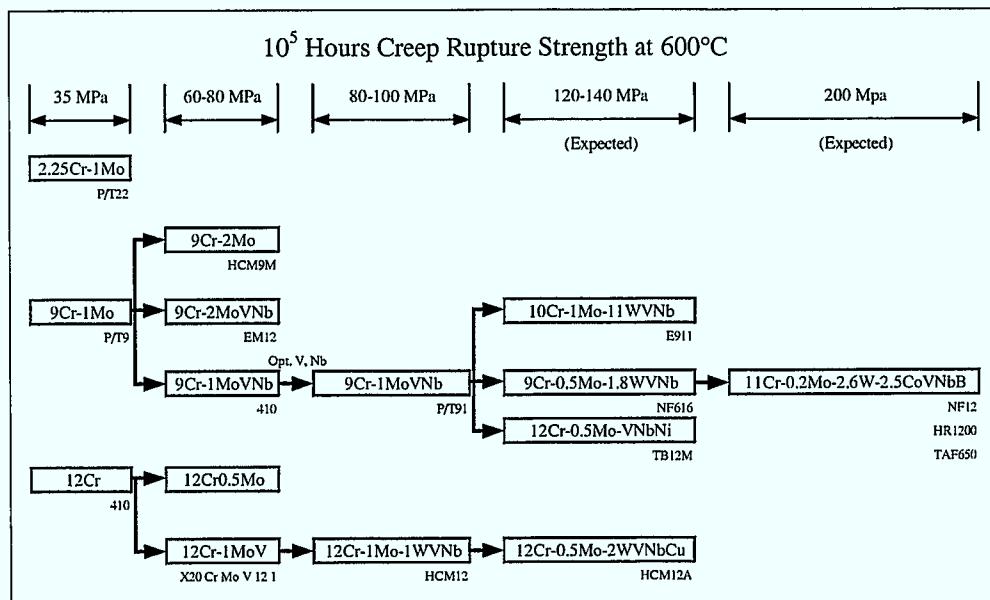


Bild 3.3: Entwicklungsschritte der 9-12% Chromstähle nach [42]

Der P9 stand dabei im Zentrum des Interesses, da sich durch den Chromgehalt von 9% bei der Wärmebehandlung beim Austenitisieren bei etwa 1050°C nur γ -Eisen bildet (siehe Bild 3.4). Dadurch wird beim anschließenden Abschrecken des Materials reiner Martensit unter Vermeidung von Ferrit gebildet und somit eine hohe Festigkeit und Homogenität erreicht.

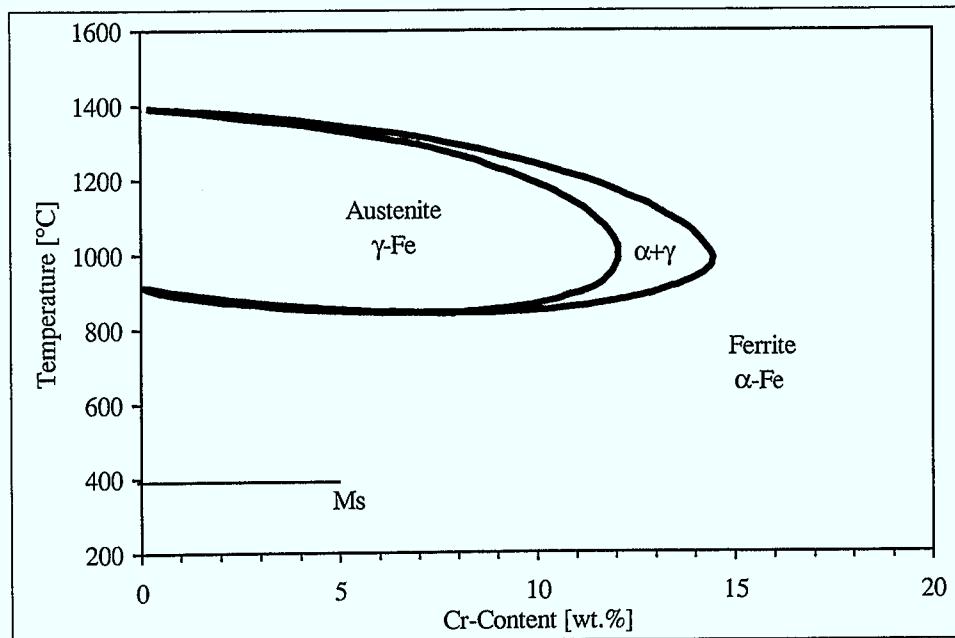


Bild 3.4: Bereich von Austenit und Ferrit in Abhängigkeit von Chromgehalt und Temperatur

4. Zielsetzung und Aufbau der Arbeit

Bisher wurde die obere Grenzen der Einsatztemperatur von Stählen in den technischen Regelwerken wie TRD oder ASME anhand von Zeitstandversuchen an Luft ermittelt. Diese Regeln beinhalten aber nicht die Schädigung durch die Korrosion im Arbeitsmedium [43]. Die Oxidationsraten der neuen 9-12% Cr-Stähle liegen jedoch in wasserdampfhaltigen Atmosphären einige Größenordnungen über denen, die in Luft gemessen werden. Die derzeit angewandte Methode, dem Wandstärkenverlust durch die Oxidation konstruktiv mit Zuschlägen zu begegnen, ist bei dem hier betrachteten Einsatzbereich der Stähle nicht sinnvoll und würde meist zu dickwandigen Komponenten führen, mit der Gefahr, daß durch starke Abplatzungen zuviel Oxidationsprodukte in den Frischdampfkreislauf abgegeben werden. Darüber hinaus behindern Oxidschichten in Wärmetauscherrohren den Wärmefluß von der Feuerseite durch die Rohrwand zum Dampf hin und können so zu unzulässig hohen Temperaturen im Rohr führen. Damit werden die Anforderungen an die Festigkeit des Rohrwerkstoffes heraufgesetzt. Dies kann durch den in den Regelwerken vorgeschlagenen Wandstärkenzuschlag nicht mehr ohne weitere technologische Probleme kompensiert werden. Das Abplatzen von Oxidschichten stellt ein weiteres großes Problem dar. Findet dieses Abplatzen an einer Turbinenschaufel statt, verändert sich die Schaufelgeometrie, was sofort zu Wirkungsgradverlusten führt. Aber auch das abgeplatzte Oxid in einer Frischdampfleitung selbst stellt eine Gefahr für den reibunglosen Kraftwerksbetrieb dar. Es wird durch die Strömung innerhalb des Dampfkreislaufes transportiert und lagert sich z. B. auf den Turbinenschaufeln ab oder bewirkt Erosionserscheinungen, was wieder zu den schon beschriebenen Wirkungsgradverlusten führt. Es können sich aber auch Oxidteilchen in Rohrbögen der Wärmetauscherrohre festsetzen und dort den Wärmeübergang behindern, was wiederum zu lokalen Überhitzungen des Werkstoffes führt. Auch die Gleit- und Dichtflächen von Ventilen und Schiebern können auf diese Weise zugesetzt werden und deren Funktion stören. Diese Bauteile würden ebenso durch die Oxidation der Funktionsflächen und Passungen in ihrer Arbeitsweise stark beeinträchtigt.

Das Oxidationsverhalten der neuen 9-12% Cr-Stähle sollte daher bei Ersatz eingeführter Kraftwerksstähle oder bei der Erstellung fortschrittlicher Dampfkraftwerke neben den mechanischen Eigenschaften als ein wesentliches Kriterium bei der Auslegung von neuen Kraftwerkskomponenten mit einbezogen werden.

Ziel dieser Arbeit ist es, auslegungsrelevante Daten über das Oxidationsverhalten der neuen, hochwarmfesten 9-12% Chromstähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären zu erhalten. Dazu werden Langzeitauslagerungen mit bis zu 10000 Stunden Dauer durchgeführt und aufgrund der daraus erzielten Resultate die Grenzen für die Einsatztemperatur dieser Werkstoffe aufgezeigt. Dabei wird das Oxidationsverhalten der neuen Stähle mit dem der konventionellen Materialien 30 CrMoNiV 5 11 und X20 CrMoV 12 1 verglichen. Als ein Vertreter der austenitischen Werkstoffgruppe wird der X3 CrNiMoN 17 13 ebenfalls in das Versuchsprogramm aufgenommen. Neben den kommerziellen Stählen werden eine Reihe von Modellegierungen betrachtet, um den Einfluß verschiedener Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten ermitteln zu können.

Dabei wird das Oxidationsverhalten nicht nur im Langzeitauslagerungsversuch, sondern auch mit kürzeren Versuchen in der Thermowaage, mit in-situ Gaswechseln der Atmosphäre und Thermozyklierung, sowie $^{16}\text{O}_2/^{18}\text{O}_2$ Tracerversuchen bestimmt. Des weiteren wird die Haftung der Oxidschichten und der Einfluß des Gefüges auf die Oxidation untersucht. Die Interpretation und Auswertung erfolgt mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM/EDX), Röntgendiffraktometrie (XRD mit EDX und WDX) und Sekundärionen Massenspektrometrie (SIMS).

Im folgenden Kapitel 5 werden die durchgeführten Versuche und die dabei verwendeten Versuchsaufbauten behandelt. Im Anschluß daran werden die Ergebnisse der Langzeitauslagerungen dargelegt. Es schließt sich eine Erörterung über den Einfluß der Oxidation auf Passungen an, bevor die Mechanismen der Oxidation und die Bewertung des Wasserdampfeffektes diskutiert werden. Die Resultate der Korrosionsuntersuchungen an Modellegierungen folgen, bevor ein zusammenfassender Überblick über die Arbeit gegeben wird.

5. Experimentelles

Hier werden zunächst die verwendeten Materialien vorgestellt, bevor auf die unterschiedlichen Versuchsmethoden eingegangen wird. Am Ende dieses Abschnittes werden dann die verschiedenen Methoden der Nachuntersuchung erläutert.

5.1. Werkstoffe

Die untersuchten Werkstoffe lassen sich zunächst grob in zwei Klassen einteilen. Zum einen handelt es sich um Materialien, die entweder schon in Kraftwerken eingesetzt oder aber für diesen Einsatzzweck entwickelt worden sind, also technische Legierungen. Zum anderen sind dies Modellegierungen, bei denen der Gehalt derjenigen Legierungselemente variiert wurde, die das Oxidationsverhalten beeinflussen.

Die Modellegierungen wurden zunächst im Forschungszentrum Jülich selbst erschmolzen und abgegossen. Da sich aber bei den ersten Modellegierungen ein sehr grobes, mit vielen Dendriten durchsetztes Gußgefüge einstellte, wurden die darauf folgenden Legierungen bei einem Lieferanten geordert, der in der Lage war, die abgegossenen etwa 20 mm dicken Ronden zu 2 mm starken Blechen zu walzen. Dadurch wurde ein wesentlich homogeneres Gefüge eingestellt.

Im folgenden werden die Versuchsprogramme der dieser Arbeit zugrundeliegenden Legierungen erläutert, wobei bei den technischen Stählen entweder die gebräuchlichen DIN-Bezeichnungen oder verständliche Abkürzungen verwendet werden. Die Modellegierungen sind nach der Gruppe der variierten Legierungselemente geordnet. Die genaue chemische Zusammensetzung vieler der untersuchten Materialien ist im Anhang (Kapitel 14) aufgeführt, wobei die Sortierung alphabetisch nach der internen Bezeichnung durchgeführt worden ist.

Im Text und in den Graphiken wird immer wieder die Zusammensetzung der einzelnen Chargen in Prozent angegeben. Wenn dabei keine besondere Kennzeichnung verwendet wird, so beziehen sich die Angaben grundsätzlich auf Massenprozent.

5.1.1. Versuchsprogramm mit den kommerziellen Legierungen

Ein Schwerpunkt dieser Arbeit lag in der Untersuchung der neuen 9-12% Chromstähle bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C in Modelldampf. Dieses Medium wurde gewählt, um

den atmosphärischen Bedingungen des Einsatzes der Stähle in Dampfturbinen bzw. als Frischdampf führende Rohrwerkstoffe möglichst nahe zu kommen. Da die Oxidationsraten der 9-12% Cr-Stähle in Luft sehr gering sind, wurden die Legierungen in Luft nur bei der höchsten Temperatur von 650°C ausgelagert. Die Auslagerungszeiten betragen bei allen Temperaturen in beiden Medien jeweils 1000, 3000 und 10000 Stunden. Diese langen Zeiten wurden gewählt, um die Zeitgesetze, die zur Bestimmung der lebensdauerbeeinflussenden Oxidationsraten nötig sind, hinreichend gut bestimmen zu können. Neben der Gruppe der 9-12% Cr-Stähle wurde ein 1% Cr-Stahl (30 CrMoNiV 5 11) als Vertreter der niedrig legierten Stähle in das Versuchsprogramm aufgenommen. Von dem vor allem in Deutschland weit verbreiteten X20 CrMoV 12 1 kamen zwei Chargen, die sich lediglich in ihrem Chromgehalt unterscheiden, hinzu. Als Vertreter der austenitischen Werkstoffgruppe wurde das Verhalten von X3 CrNiMoN 17 13 untersucht. Das Versuchsprogramm ist in Tabelle 5.1 aufgelistet.

| Werkstoff / Versuchsbedingungen | Interne Bez.: | Ar-50 Vol.% H ₂ O | | | | Laborluft 650°C |
|---------------------------------|------------------|------------------------------|-------|-------|-------|--------------------|
| | | 550°C | 600°C | 625°C | 650°C | |
| X20 CrMoV 12 1 hoch Cr | BMB | X | X | X | X | X |
| X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr | DEC | X | X | X | X | X |
| X3 CrNiMoN 17 13 | CTA | -- | X | -- | X | -- |
| X10 CrWMoVNbN 9 2 (P92/NF616) | CMS | -- | X | X | X | -- |
| X10 CrMoVNbN 9 1 (P91) | DRQ | -- | X | X | X | -- |
| G-9Cr-1Mo-1W | FAF | X | X | X | X | X |
| 10Cr-1Mo-1W | FAG | X | X | X | X | X |
| 9Cr-1Mo | FAJ | X | X | X | X | X |
| 30 CrMoNiV 5 11 | FAK | X | X | -- | -- | X |
| 10Cr-0,5Mo-2W | FAM | X | X | X | X | X |
| 10Cr-1,4Mo | FAP | X | X | X | X | X |
| 10Cr-2,5W-Co | FAS | X | X | X | X | X |

Tabelle 5.1: Versuchsprogramm zum Langzeitoxidationsverhalten in Modelldampf und Luft

Aufgrund der zu erwartenden sehr hohen Oxidationsraten des 1% Cr-Stahles bei 625 und 650°C wurde für diese Legierung die Auslagerung auf den Temperaturbereich 550 und 600°C beschränkt. P91, P92/NF616 und der Austenit wurden schon von Thiele [44] bei 650°C in Laborluft untersucht, so daß hier bereits erste Ergebnisse vorlagen. Daher wurden diese drei Stähle nicht bei allen Versuchsbedingungen getestet.

5.1.2. Zusammensetzung der Modellegierungen

Chrom ist das Legierungselement der neuen Stähle, das den größten Einfluß auf die Oxidationsbeständigkeit der 9-12% Cr-Stähle hat. Oberhalb einer Grenzkonzentration von etwa 11% sinkt die Oxidationsrate in wasserdampfhaltigen Atmosphären drastisch ab [45]. Allerdings wird die Höhe dieser Grenzkonzentration mehr oder weniger stark von den anderen Legierungselementen der Stähle beeinflußt, wie in Kapitel 6.3 an den kommerziellen Legierungen gezeigt wird. Um den Einfluß der einzelnen Legierungselemente genauer beurteilen zu können, wurden Modellegierungen erschmolzen und deren Oxidationsverhalten in Ar-50Vol.% H₂O bei Temperaturen zwischen 600 und 650°C untersucht. Die erste Reihe von Modellegierungen sollte dabei Aufschluß über das grundsätzliche Oxidationsverhalten liefern, während in den folgenden Schmelzen versucht wurde, genauere Erkenntnisse über das Zusammenwirken der Legierungselemente hinsichtlich des Oxidationsverhaltens zu erlangen.

Da es aus Zeit- und Kostengründen nicht möglich war, die Legierungszusammensetzungen insbesondere bei den ternären und quaternären Systemen sehr fein zu variieren, wurde versucht, einen Rahmen abzustecken, bei dem die Gehalte an Legierungselementen an der oberen Grenze der sinnvollen Zusammensetzungen liegt und dabei die jeweiligen Elementkonzentrationen hinreichend eng zu stufen. Die so entstandenen Modellegierungen lassen sich zunächst einmal in 6 Gruppen unterteilen. Im einzelnen sind das die Systeme:

- Fe-Cr
- Fe-9% Cr mit festigkeitssteigernden Elementen
- Fe-Cr-Si
- Fe-Cr-Mn
- Fe-Cr-Co

5.1.2.1 Fe-Cr-Modellegierungen

Die 9-12% Cr-Stähle weisen je nach Chromgehalt ein deutlich unterschiedliches Oxidationsverhalten auf [45, 44]. Die Grenze zwischen hoher und niedriger Oxidationsrate liegt dabei bei einem Chromgehalt von etwa 11%. Um diesen Grenzwert genauer zu ermitteln, wurde

eine Reihe von Modellegierungen erschmolzen, bei denen der Chromgehalt zwischen 8 und 11% variiert wurde. In Tabelle 5.2 sind die Chromgehalte der Fe-Cr-Legierungen aufgeführt.

| interne Bezeichnung: | Cr-Gehalt [Massen%] |
|----------------------|---------------------|
| HAS | 7,8 |
| HAJ | 8,2 |
| HAP | 8,7 |
| HDB | 9,7 |
| HBD | 10,0 |
| HBH | 10,2 |
| HBK | 10,2 |
| HBB | 10,6 |
| HDH | 11,2 |

Tabelle 5.2: Cr-Gehalt in % der Fe-Cr-Legierungen

5.1.2.2 Fe-9% Cr mit Zusätzen von festigkeitssteigernden Legierungselementen

Da die günstigsten Festigkeitseigenschaften der neuen 9-12% Cr-Stähle bei den niedrigen Chromgehalten erwartet werden (vergl. Kapitel 3), wurde in dieser Reihe von Modellegierungen als Ausgangsbasis eine Fe-9%Cr-Legierung gewählt. Die relativ hohen Beigaben der in den neu entwickelten Stählen vorhandenen Legierungselemente, welche die Festigkeit steigern, sollten es ermöglichen, herauszufinden, ob diese Legierungselemente einen signifikanten Einfluß auf die Oxidationsbeständigkeit der so entstandenen Modellschmelzen haben. Daher wurden in einem ersten Versuch Modellegierungen abgegossen, bei denen der Ausgangspunkt eine Eisen-Chromlegierung war, deren Chromgehalt bei 9% lag. Hinzugefügt wurden jeweils 2% an Vanadium, Wolfram, Molybdän und Kobalt. Der gleiche Gedanke lag der Fe-9%Cr-Legierung mit 0,1% Kohlenstoff zugrunde. Der Kohlenstoffgehalt entspricht dem in den aktuellen 9-12% Cr-Stählen. Ein wesentlich höherer Kohlenstoffgehalt in einer Modellegierung wäre nicht sinnvoll, da er technisch nicht genutzt wird. Die Zusammensetzungen der Legierungen sind in Tabelle 5.3 gezeigt.

| interne Bezeichnung: | Zusammensetzung [Massen%] |
|----------------------|---------------------------|
| FLS | Fe-9Cr |
| FLT | Fe-9Cr-2V |
| FLU | Fe-9Cr-2W |
| FLW | Fe-9Cr-2Mo |
| FLX | Fe-9Cr-2Co |
| FLY | Fe-9Cr-0,1C |

Tabelle 5.3: Zusammensetzung der Fe-9Cr-X-Modellegierungen

5.1.2.3 Fe-Cr-Si-Modellegierungen

Einen deutlich positiven Einfluß auf die Oxidationsraten von 9-12% Cr-Stählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären wird dem Legierungselement Si zugesprochen [46, 47, 48 und 49]. Für die kommerziellen Legierungen ist aus Gründen der Versprödung und der Schweißbarkeit der Si-Gehalt allerdings begrenzt. Die maximal zulässige Konzentration liegt bei 0,5%. Diesem Umstand wurde bei der Auswahl der Legierungen Rechnung getragen und insbesondere der Bereich von 0 bis 0,5% mit drei Schmelzen abgedeckt. Gleichzeitig wurden, wie schon bei den Fe-9% Cr-X-Legierungen, Schmelzen mit sehr hohem Si-Gehalt (1 und 1,5%) erschmolzen, um festzustellen, ob es eine obere Grenze in diesem Bereich gibt, ab der eine weitere Erhöhung des Si-Gehaltes keinen Einfluß mehr auf das Oxidationsverhalten hat.

| interne Bezeichnung: | Zusammensetzung [Massen%] |
|----------------------|---------------------------|
| HAL | Fe-9Cr-2Si |
| HEX | Fe-10Cr-0,2Si |
| HEY | Fe-10Cr-0,4Si |
| HEZ | Fe-10Cr-0,5Si |
| HFA | Fe-10Cr-1Si |
| HFB | Fe-10Cr-1,5Si |

Tabelle 5.4: Zusammensetzung der Fe-Cr-Si-Legierungen

5.1.2.4 Fe-Cr-Mn-Modellegierungen

Aus eigenen Untersuchungen über die Zusammensetzung der inneren Spinellschicht geht hervor, daß sich hier bei der Auslagerung in wasserdampfhaltigen Atmosphären Mangan

anreichert. Aus dieser Überlegung heraus wurde die beiden Modellegierungen hergestellt (siehe Tabelle 5.5).

| interne Bezeichnung: | Zusammensetzung [Massen%] |
|----------------------|---------------------------|
| HDD | Fe-9Cr-2Mn |
| HDL | Fe-11Cr-2Mn |

Tabelle 5.5: Zusammensetzung der Fe-Cr-Mn-Legierungen-

5.1.2.5 Fe-Cr-Co-Modellegierungen

Um den neuesten Entwicklungen [50, 51] der 9-12% Chromstähle (Bild 3.3 Seite 11) Rechnung zu tragen, wurde auch eine Serie von Modellegierungen mit Kobalt in das Versuchsprogramm integriert. Die Zusammensetzungen zeigt Tabelle 5.6.

| interne Bezeichnung: | Zusammensetzung [Massen%] |
|----------------------|---------------------------|
| HAX | Fe-8Cr-6Co |
| HBR | Fe-9Cr-6Co |
| HDP | Fe-11Cr-6Co |

Tabelle 5.6: Zusammensetzung der Fe-Cr-Co-Legierungen

5.2. Probenvorbereitung

Die Proben wurden im üblicherweise in einer Größe von etwa $20 \times 10 \times 2 \text{ mm}^3$ gefertigt. Das Abtrennen vom Ausgangsmaterial erfolgte entweder funkenerosiv oder mit einer Trennscheibe. Die Bearbeitung der Oberfläche geschah durch Schleifen, sukzessive naß bis zu Körnung 800 mit SiC-Papier. Vor dem Schleifen wurde, falls die Auslagerung nicht in Töpfen stattfand, ein Loch mit einem Durchmesser von 2 mm randnah an eine Schmalseite in die Probe gebohrt, um die Aufhängung an Haken zu ermöglichen. Die Proben für die Untersuchungen mit SIMS und ein Teil der Proben für die Versuche in der Thermowaage wurden vor der Auslagerung mit Diamantpaste und einer $0,06 \mu\text{m}$ SiO_2 -Emulsion kratzerfrei poliert. Dabei galt als kratzerfrei, wenn nach dem letzten Präparationsschritt bei fünfzig- bis hundertfacher Vergrößerung unter einem lichtoptischen Mikroskop keine Kratzer mehr auf der Probe erkennbar waren. Die Reinigung der Proben vor der Auslagerung erfolgte im Ultraschallbad.

5.3. Langzeitauslagerungen

Für die Untersuchungen zur Oxidationskinetik bis 10000 Stunden standen Anlagen, wie sie Bild 5.1 zeigt, zu Verfügung. Die Versuche wurden alle 250 Stunden unterbrochen, die Proben in trockenem Schutzgas auf Raumtemperatur abgekühlt und die Massenänderung mit einer Mikrowaage ermittelt.

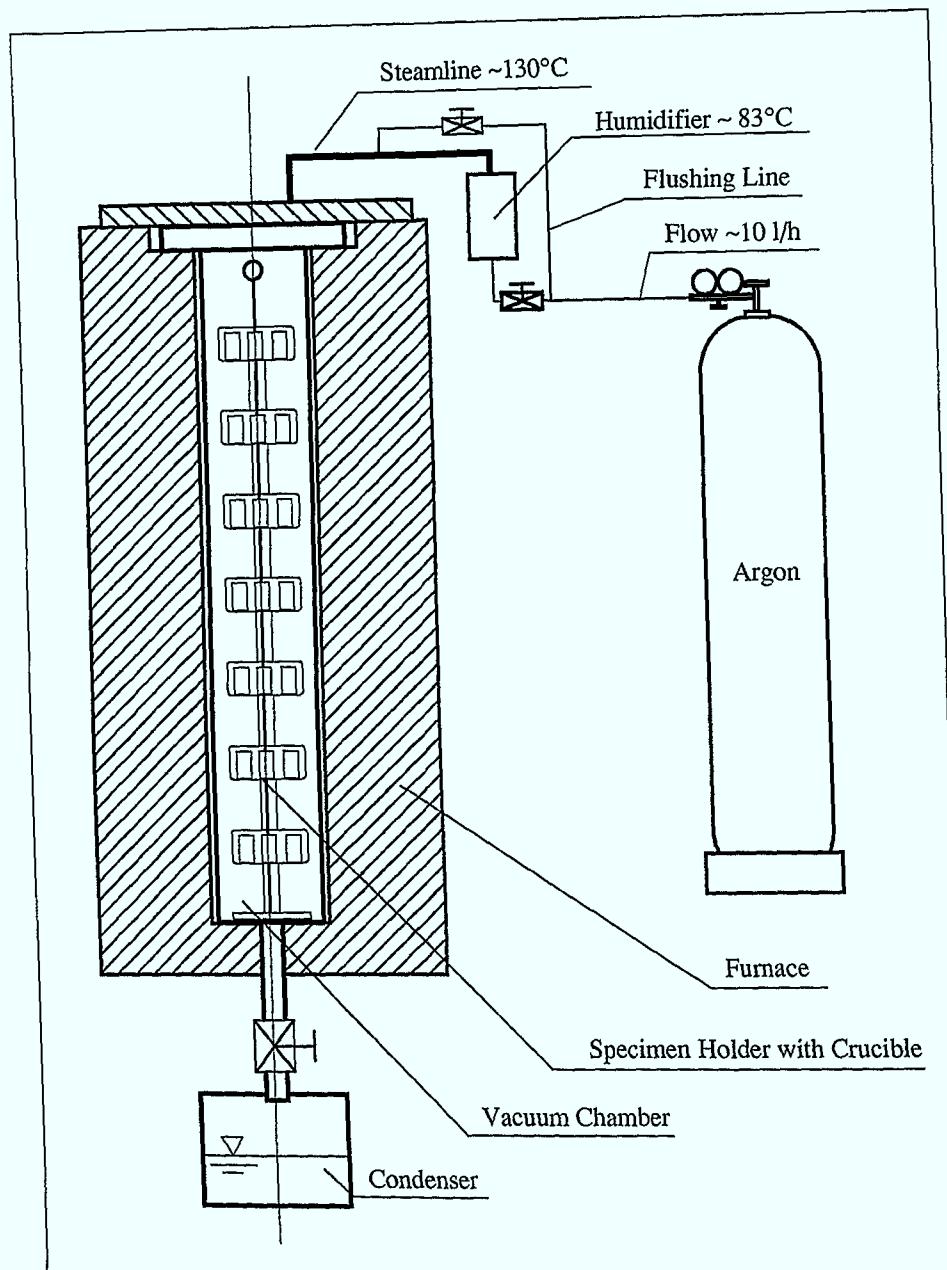


Bild 5.1: Skizze des Wasserdampföfens zur Untersuchung der Oxidationskinetik

Mit dieser Mikrowaage können die Massenänderungen mit einer Genauigkeit von $\pm 0,1$ mg bestimmt werden. Das anschließende Wiederaufheizen der Proben auf Versuchstemperatur geschah wiederum im Schutzgas. War die Versuchstemperatur erreicht, erfolgte erneut das

Umschalten auf feuchtes Gas. Das Aufheizen geschah mit einer Rate von 10 °C/min, die Durchflußrate des Gases betrug 10 l/min.

Da bei vielen Proben insbesondere bei den höchsten Temperaturen ein Abplatzen der schnell wachsenden Oxidschichten zu erwarten war, erfolgte die Auslagerung der Proben in Al₂O₃-Tiegeln, in denen sich das abgeplatzte Oxid sammelte. Die Wägungen gingen so vorstatten, daß zunächst die Probe mit Tiegel gewogen, anschließend die Waage zusammen mit Tiegel und Probe auf Null tariert und nun die Probe vorsichtig mit einer Pinzette über den Tiegel angehoben wurde. Somit konnte das aktuelle Probengewicht als negativer Zahlenwert von der Waage abgelesen werden. Diese Methode hat den Vorteil, daß die Probe nicht während eines Meßvorganges abgelegt werden muß, und daß eventuell abplatzendes Oxid während des Herausnehmens in den Tiegel fällt und nicht verloren geht. Die Auslagerung der Tiegel erfolgte in Glasbehältern, wie sie in Bild 5.2 zu sehen sind.

Die Proben für die Oxidationsversuch in Luft und Proben, die nicht für die Auslagerung in Tiegeln vorgesehen waren, wurden an Platinhaken aufgehängt und an einem Probenhalter befestigt, wie er in Bild 5.3 zu sehen ist.

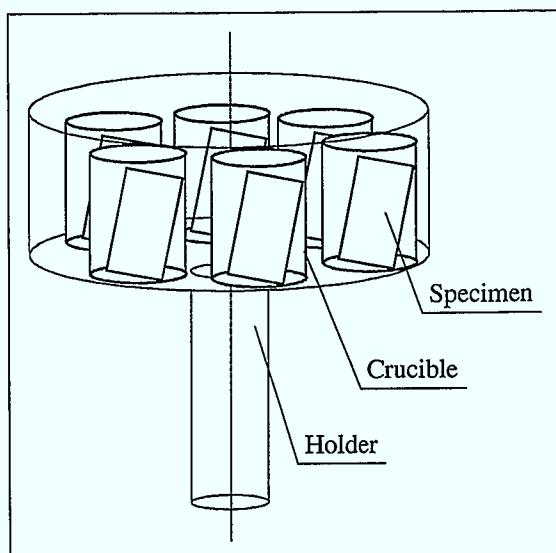


Bild 5.2: Probenhalter mit Tiegeln und Proben

Die Aufhängung der Proben erfolgte an Platindrähten, die unter diesen Auslagerungsbedingungen nicht oxidieren und so die Oxidation der Proben nicht beeinflussen.

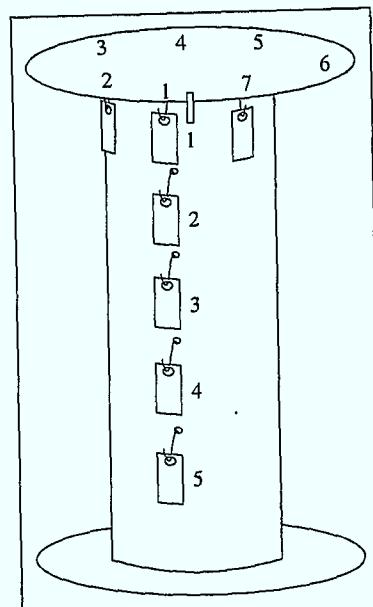


Bild 5.3:

Aufhängung der an Haken befestigten Proben

5.4. In-situ TG-Messungen

Für weiterführende Grundlagenuntersuchungen standen Thermowaagen der Fa. Setaram (Setaram TG 92) zur Verfügung. Diese Anlagen erlauben es, in-situ Gaswechsel und/oder Temperaturänderungen vorzunehmen. Während der Versuchszeit wird die Massenänderung der Probe permanent gemessen und aufgezeichnet. Schematisch ist eine Thermowaage in Bild 5.4 zu sehen. Der gewünschte Wasserdampfanteil des Gasgemisches wurde, ähnlich wie bei den Öfen für die Langzeitversuche, durch einen beheizbaren Befeuchter eingestellt. Aufgeheizt wurden die Proben mit einer Rate von $90\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

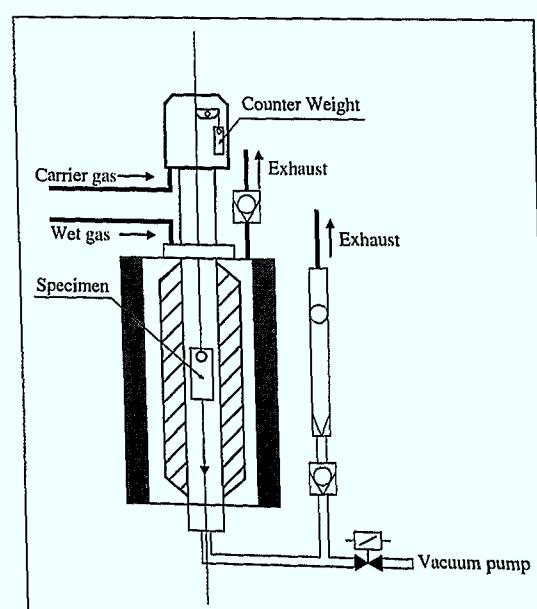


Bild 5.4: Skizze der Thermowaage

5.5. Nachuntersuchungen

Die Proben wurden nach Abschluß der Versuche mit Hilfe einer metallographischen Trennmaschine halbiert, und eine Hälfte davon präpariert. Zunächst erfolgte in einer Sputteranlage die Beschichtung des Probenstückes mit einem dünnen Goldfilm, der die elektrische Leitfähigkeit der Probe wiederherstellte, und anschließend die galvanische Vernickelung. Diese Nickelschicht stellt für die lichtoptische Mikroskopie einen guten Kontrast zwischen den dunklen Oxidschichten und der ebenfalls dunklen Einbettmasse her. Gleichzeitig schützt die Vernickelung die Oxidschichten während der weiteren Präparation vor mechanischer Schädigung. Die vernickelten Probenabschnitte wurden anschließend geschliffen und mit Diamantpaste poliert, bis sich eine kratzerfrei Oberfläche des Querschliffes einstellte.

Bei einem Teil der Probenabschnitte, die nicht eingebettet worden waren, folgte zur Identifizierung der Phasen eine Röntgenfeinstrukturanalyse (XRD). Weitere Untersuchungen wurden an ausgewählten Proben mittels Rasterelektronenmikroskopie (REM), energie-dispersiver Röntgenanalyse (EDX mit WDX) und Sekundärionenmassenspektroskopie (SIMS) durchgeführt.

5.6. Modelldampf

Die Idee, die der Modelldampfmischung Ar-50 Vol.% H₂O zugrunde liegt, ist es, ein der Atmosphäre im Kraftwerk vergleichbares Medium zu benutzen, das in einer Laboranlage einfach einzustellen und zu transportieren ist. Der benötigte Wasserdampfanteil im Modelldampf wurde dabei sowohl theoretisch als auch im Versuch ermittelt. Thiele [44] zeigte für P91 in einer Gasmischung N₂-1 Vol.%O₂-X Vol.% H₂O, daß die Oxidationsrate nur bis etwa 7 Vol.% H₂O merklich ansteigt (siehe Bild 5.5), so daß diese Menge Wasser als eine Grenzkonzentration für die Oxidation von 9-12% Cr-Stählen betrachtet werden kann, ab der eine weitere Erhöhung des Wasseranteils im Dampf keine weitere signifikante Steigerung der Oxidationsrate bewirkt.

Um für die Oxidationsversuche auf jeden Fall genügend Wasserdampf zur Verfügung zu stellen, wurde als Zusammensetzung des Modelldampfes eine Mischung von Argon und 50 Vol.% Wasserdampf gewählt. Diese Gasmischung wurde in beheizten, wassergefüllten Befeuchtern hergestellt, deren Temperatur auf 83°C geregelt war (siehe auch Bild 5.1). Durch diesen Befeuchter wurde das Argon von unten geleitet und perlte so durch das in den

Befeuchtern stehende Wasser. Die Durchflußrate betrug 10 l/h. Aus dem Dampfdruck des Wassers bei den eingestellten 83°C ergibt sich dann die Gaszusammensetzung (siehe auch [52]). Aus eigenen, mit dem Programm Chem-Sage [53] durchgeführten thermodynamischen Berechnungen folgt, daß der Partialdruck der bei der Zersetzung des Wassers entstehenden Spezies nicht wesentlich vom Gesamtdruck des Systems abhängt (siehe Bild 5.6 und 5.7). Daher erfolgte die Langzeitauslagerungen bei Umgebungsdruck.

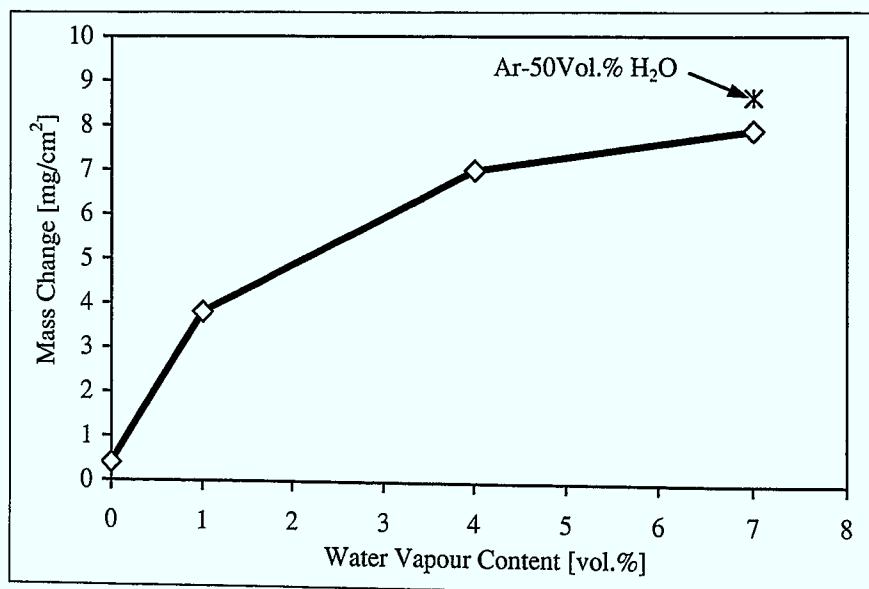


Bild 5.5: Massenzunahme von P91 nach Oxidation für 250 h bei 650°C in Atmosphären unterschiedlichen Wasserdampfgehaltes [44] verglichen mit der Massenzunahme nach 250 h bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

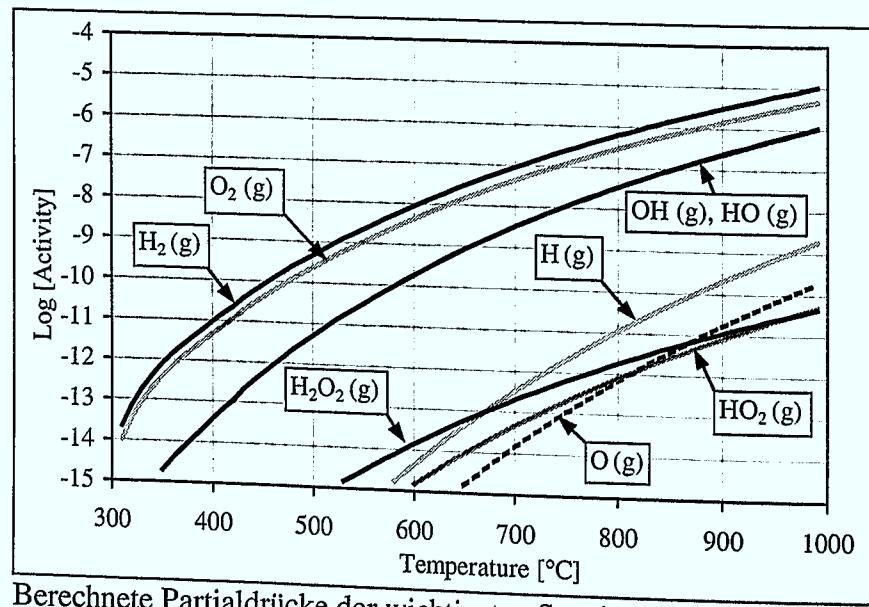


Bild 5.6: Berechnete Partialdrücke der wichtigsten Spezies von Ar-50 Vol.% H₂O im thermodynamischen Gleichgewicht bei 1 bar

Ebenfalls diesen Diagrammen zu entnehmen ist die Tatsache, daß der Sauerstoffpartialdruck bei Drücken von 1 bis 300 bar und Temperaturen zwischen 550 und 650°C zwischen 10^{-7} und 10^{-9} bar liegt. Das bedeutet, daß sich in dieser Atmosphäre bei 650°C aus thermodynamischer Sicht alle drei Oxide des Eisens bilden können, wie Bild 5.8 zeigt.

Aus dem Ellingham-Diagramm (Seite 26) läßt sich gleichzeitig das Verhältnis von CO/CO₂ bestimmen, das in der Modelldampfatmosphäre Ar-50 Vol.% H₂O bei 650°C etwa 10^{-7} beträgt; das Verhältnis von H₂/H₂O liegt etwa bei 10^{-6} .

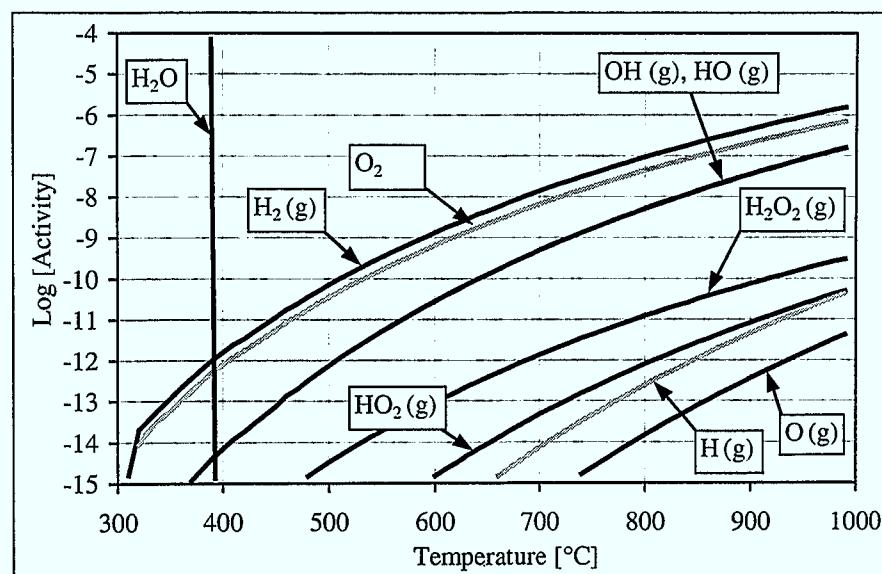


Bild 5.7: Berechnete Partialdrücke der wichtigsten Spezies von Ar-50 Vol.% H₂O im thermodynamischen Gleichgewicht bei 300 bar [53]

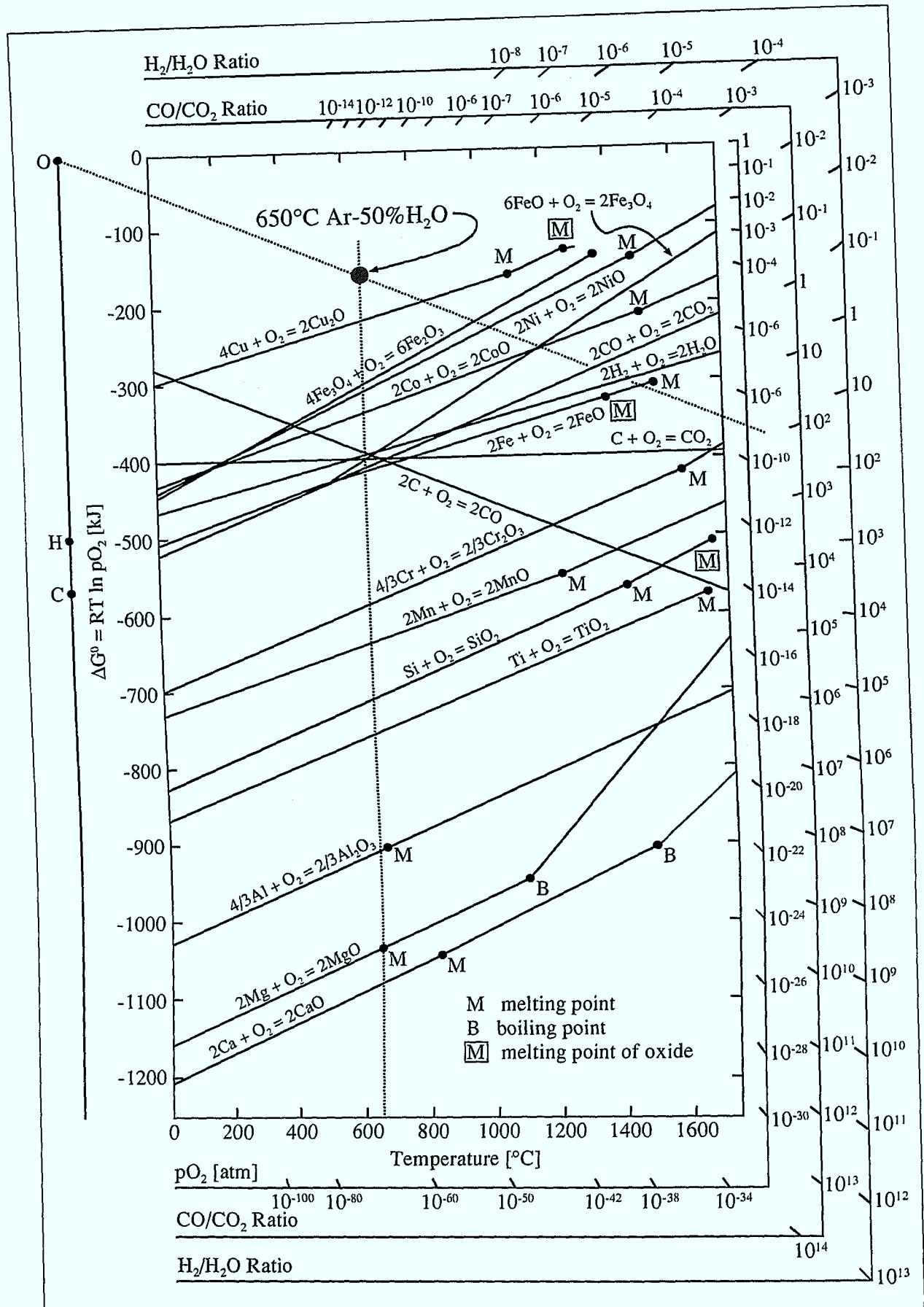


Bild 5.8: Ellingham/Richardson-Diagramm für einige Oxide nach [54]

6. Ergebnisse und Diskussion

6.1. Allgemeines

In diesem Kapitel werden die Ergebnisse der Langzeitauslagerungen besprochen. Um diesen Abschnitt übersichtlich halten zu können, wird dabei nicht auf jeden Werkstoff im Detail eingegangen, da sich die Werkstoffe in ihrem Oxidationsverhalten vielfach stark ähneln. Es werden hier deshalb nur die Resultate nach 10000 stündiger Auslagerung gezeigt. Die verwendete Nomenklatur wurde in Anlehnung an die DIN-Bezeichnungen der Werkstoffe bzw. mit verständlichen Abkürzungen vorgenommen. Bei den zwei im Chromgehalt differierenden Chargen des X20 CrMoV 12 1 wurde abweichend davon mit X20 hoch Cr und X20 niedr. Cr gekennzeichnet, um den Unterschied deutlich zu machen.

Die gezeigten Bilder der Oxidschichten sind, wenn nicht explizit angegeben, aus metallographischen Querschliffen entstanden, die unter dem Lichtmikroskop entweder mit einer herkömmlichen Kamera oder digital fotografiert wurden. Ein typisches Bild eines Querschliffes ist in Bild 6.1 gezeigt. Hier ist im oberen Teil die Kunststoffeinbettmasse zu sehen. Die helle Nickelschicht wurde zum Schutz des Oxides und als Kontrastschicht zur Einbettmasse galvanisch aufgebracht (vergl. Kapitel 5.2). Unter dieser

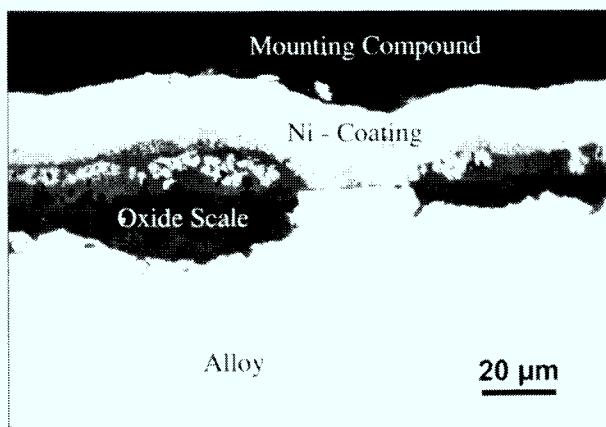


Bild 6.1: Typisches Schliffbild 97-437-7

Nickelschicht ist die meist mehrphasige und oft auch poröse Oxidschicht zu sehen. Es folgt der helle, metallische Grundwerkstoff.

Während der Langzeituntersuchungen in Luft und Modelldampf wurden die Proben jeder Legierung für 1000, 3000 und 10000 Stunden bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C ausgelagert. Bei den neueren Stählen wurden jeweils zwei 10000 Stunden Proben genommen, um für die Nachuntersuchungen genügend Material zur Verfügung zu haben und die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse zu prüfen.

Es ist anhand der folgenden Diagramme, in denen die Massenänderung gezeigt wird, nicht möglich, die Massenänderung direkt mit einer Schichtdickenzunahme in Verbindung zu bringen. Es ergibt sich zwar theoretisch ein Umrechnungsfaktor von 7 µm Schichtdicke pro

1 mg/cm² Massenzunahme, wenn die Bildung von reinem Fe₃O₄ vorausgesetzt wird; bei den hier durchgeföhrten Versuchen ergaben sich aber Umrechnungsfaktoren, die wesentlich größer waren. Dies ist auf die teilweise starke Porösität und auch auf die manchmal sehr ungleichmäßige Ausbildung der Oxidschichten zurückzuföhren.

In den Röntgendiagrammen kennzeichnen die Peaks des Fe-Cr-Mischkristalls die Legierung.

6.2. Oxidation in Luft

Die neuen 9-12% Cr-Stähle weisen in Luft bei 650°C eine wesentlich bessere Oxidationsbeständigkeit auf als z. B. der niedriglegierte 30 CrMoNiV 5 11 mit 1,25% Chrom. Die Massenzunahmen liegen ein bis zwei Größenordnungen unter dem dieses niedrig legierten Stahles, wie in Bild 6.2 zu sehen ist.

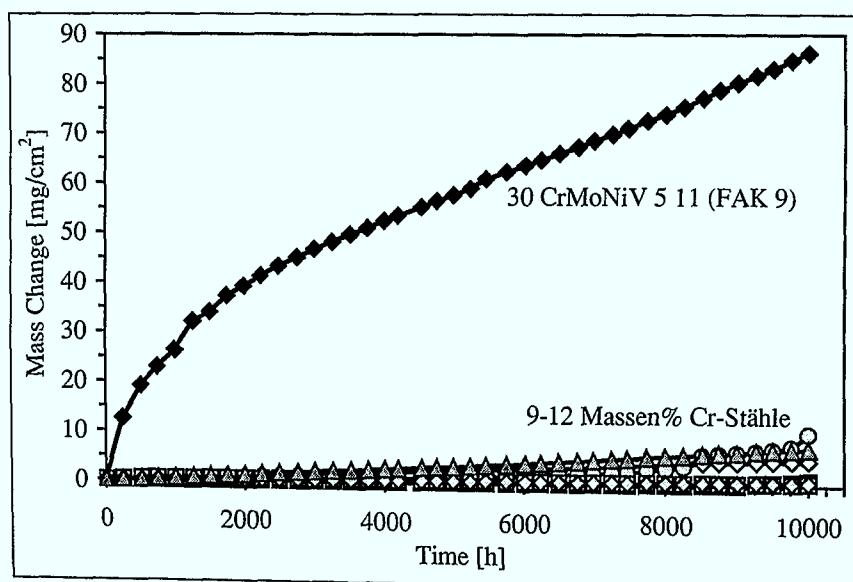


Bild 6.2: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 650°C in Luft bis 10000 Stunden

Die Oxidschicht der 9-12% Cr-Stähle wächst bei 650°C in Luft, aber im Gegensatz zum niedriglegierten 30 CrMoNiV 5 11 nicht gleichmäßig. Sie bildet sich, wie in Bild 6.3 skizziert. Die meist sehr dünne Oxidschicht ist von einzelnen kurzen Abschnitten mit dicker Oxidschicht (Nodulen) durchbrochen, deren Größe und Anzahl je nach Legierung stark schwankt. Dieses gemeinsame Auftreten von dünner Schicht zusammen mit Nodulen lässt keine genauen Rückschlüsse von der Massenänderungskurve auf die gebildete Oxidschichtdicke zu. Es kann bei Betrachtung der Massenänderungskurven zum Teil der Eindruck entstehen, daß es sich um lineares Schichtwachstum handelte. Das ist aber nach Berücksichtigung der Nodulbildung bei der Oxidation in Luft offensichtlich nicht der Fall.

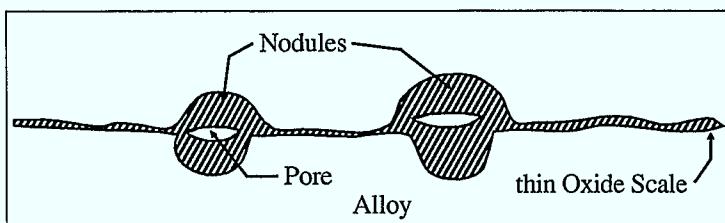


Bild 6.3: Schematischer Aufbau der Oxidschichten auf in dieser Arbeit untersuchten 9-12% Cr-Stähle bei 650°C in Luft

Eine genauere Betrachtung der Massenänderungen bei den 9-12% Cr-Stählen lässt deutliche Unterschiede zwischen den einzelnen Werkstoffen erkennen (Bild 6.4 bis Bild 6.15).

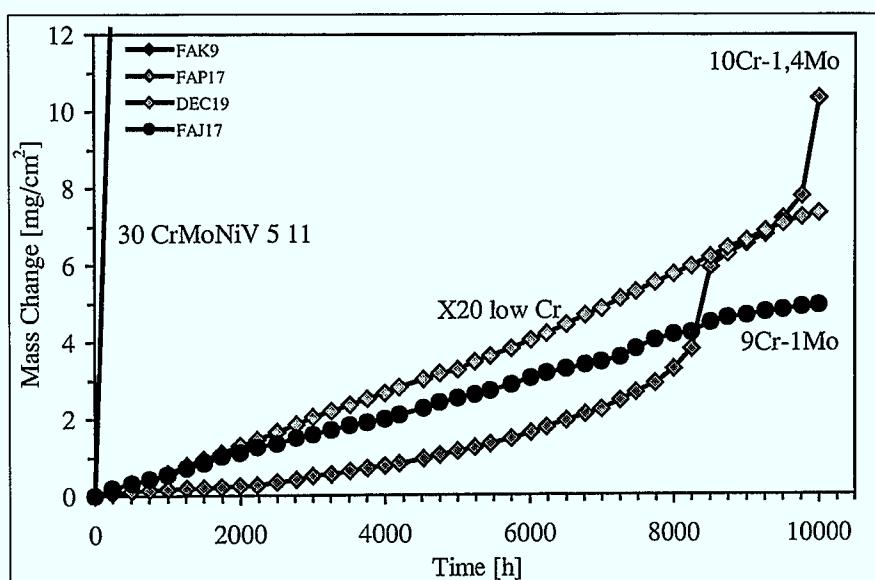


Bild 6.4: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 650°C in Luft bis 10000 Stunden

Während X20 niedr. Cr und 9Cr-1Mo eine annähernd lineare Schichtwachstumsrate mit Massenzunahmen nach 10000 Stunden von etwa 8 mg/cm² im Falle des X20 niedr. Cr und ca. 5 mg/cm² bei 9Cr-1Mo erkennen lassen, zeigt 10Cr-1,4Mo bis etwa 4000 Stunden eine geringere lineare Massenzunahme. Nach etwa 8000 Stunden steigt die Oxidationsrate des letztgenannten Werkstoffes jedoch stark an, wobei gleichzeitig Teile der Oxidschicht abplatzen. Bei allen in Bild 6.4 gezeigten chromreichen Stählen verhindert die schon angesprochene Nodusbildung die Ableitung von gebildeter Schichtdicke aus der Betrachtung der Massenänderungskurven. In den folgenden Bildern werden Querschliffe dieser Legierungen nach einer Auslagerungszeit von 10000 Stunden gezeigt. Bei 30 CrMoNiV 5 11 fällt sofort die gleichmäßig dicke, mehrlagige Oxidschicht ins Auge (Bild 6.5). Die Ausbildung dieser Oxidschicht korrespondiert sehr gut mit der Massenänderung, wie sie in Bild 6.2 zu sehen ist. Der 10Cr-1,4Mo (Bild 6.6) zeigt dagegen eine wesentlich dünnere

Oxidschicht, die immer wieder von kurzen Abschnitten sehr geringer Schichtdicke durchbrochen ist.

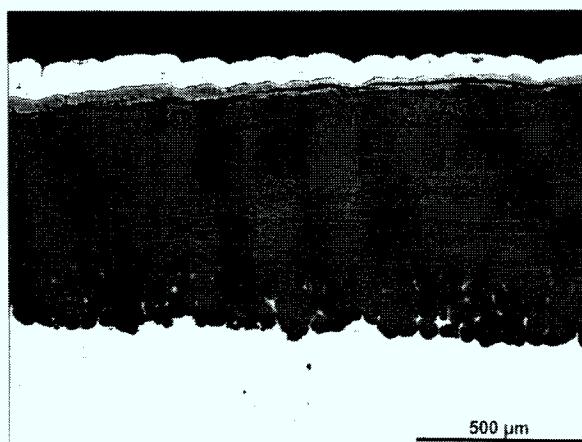


Bild 6.5:
FAK10

30 CrMoNiV 5.11
912M0222m

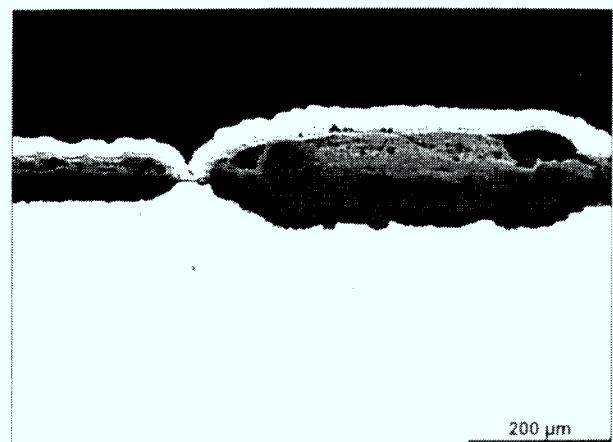


Bild 6.6:
FAP17

10Cr-1.4Mo
912M0227m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Luft

Der 9Cr-1Mo zeigt eine ähnliche Morphologie der Oxidschicht (Bild 6.7); auch hier ist die Oberfläche mit Nodulen belegt, wobei sich allerdings der starke Oxidationsangriff auf kleinere Gebiete beschränkt. Beim X20 niedr. Cr ist demgegenüber keine Unterbrechung der Oxidschicht erkennbar (Bild 6.8).

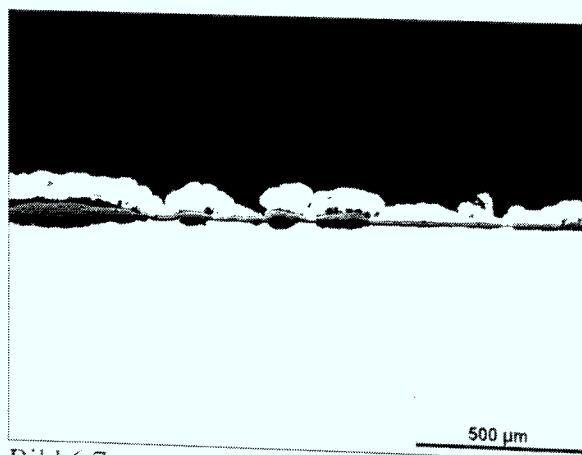


Bild 6.7:
FAJ17

9Cr-1Mo
912M0219m

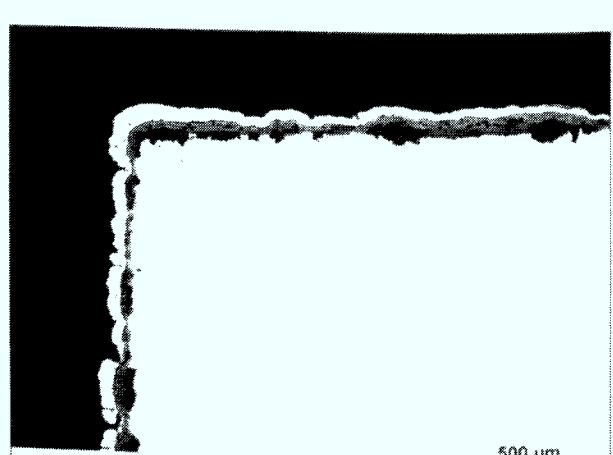


Bild 6.8:
DEC19

X20 niedr. Cr
912M0233m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Luft

Etwas anders stellt sich die Situation bei den in Bild 6.9 gezeigten Stählen dar. Bei insgesamt sehr geringen Massenzunahmen der Stähle findet sich bei dem G-9Cr-1Mo-1W nach etwa 8000 Stunden der Effekt einer plötzlichen starken Massenzunahme. Der 10Cr-2,5W-Co hat nach etwa 1500 Stunden bei einer Massenänderung von $0,5 \text{ mg/cm}^2$ eine bis 10000 Stunden

stabile Oxidschicht gebildet, während der X20 hoch Cr ein sehr geringes Schichtwachstum zeigt.

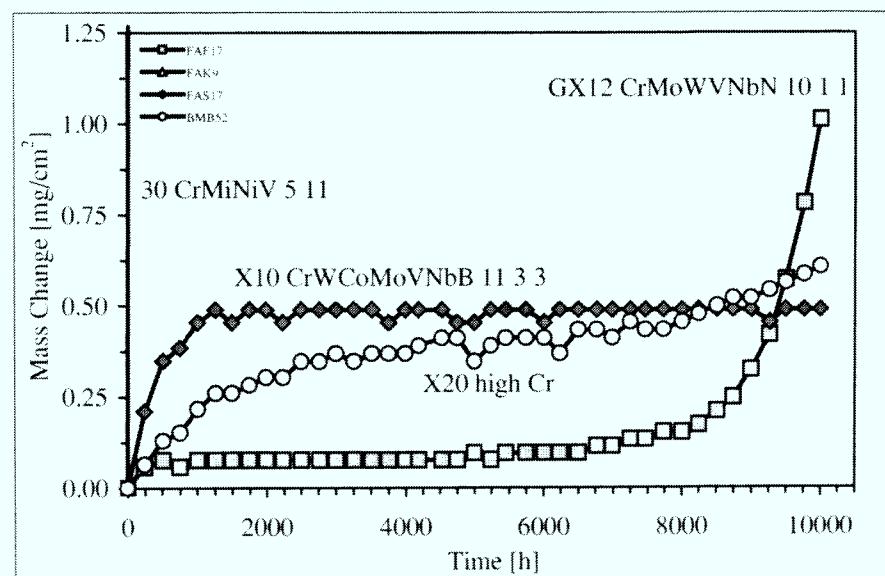


Bild 6.9: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 650°C in Luft bis 10000 Stunden

Im Querschliff des G-9Cr-1Mo-1W (Bild 6.10) ist zu erkennen, daß sich auf der Probe teilweise nur eine sehr dünne Oxidschicht gebildet hat, an anderen Stellen aber eine breite dicke Oxidschicht vorliegt. Die dünne, schützende Oxidschicht, die sich bei kurzen Auslagerungszeiten ausgebildet hatte, ist nur noch an wenigen Stellen intakt, während in anderen Bereichen ein Übergang zu einer schnellen Oxidation aufgetreten ist. Das erklärt die plötzliche Massenzunahme nach etwa 8000 Stunden. Beim 10Cr-2,5W-Co

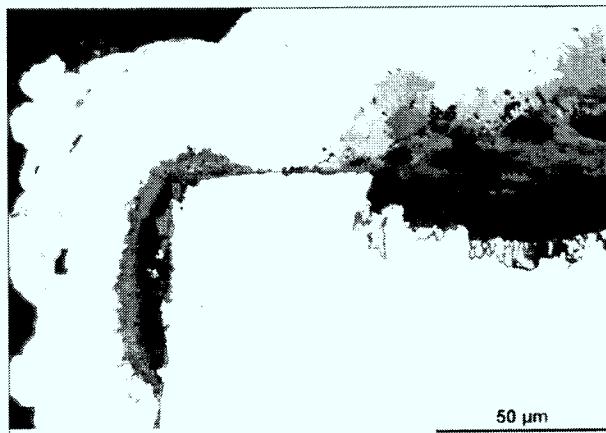


Bild 6.10: G-9Cr-1Mo-1W
FAF17

Oxidationszeit 10000 Stunden
bei 650°C in Luft

schützende Oxidschicht, die sich bei kurzen Auslagerungszeiten ausgebildet hatte, ist nur noch an wenigen Stellen intakt, während in anderen Bereichen ein Übergang zu einer schnellen Oxidation aufgetreten ist. Das erklärt die plötzliche Massenzunahme nach etwa 8000 Stunden. Beim 10Cr-2,5W-Co

(Bild 6.11) zeigen sich nur wenige, kleine Nodule, die vereinzelt neben einer dünnen Oxidschicht vorkommen. Da die Massenänderung bis etwa 8500 Stunden nahezu null ist (Bild 6.9), sind diese Nodule in der Zwischenzeit nicht mehr gewachsen. Der X20 hoch Cr zeigt ebenfalls nur eine dünne, von wenigen Nodulen durchbrochene Oxidschicht (Bild 6.12).

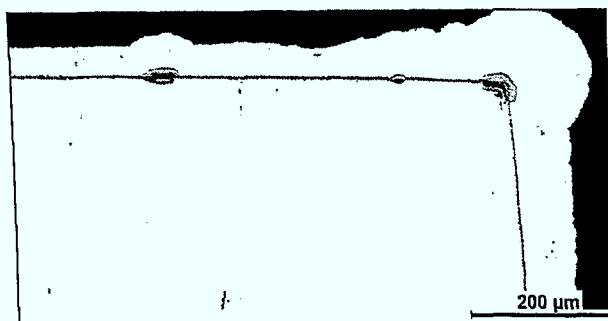


Bild 6.11:
FAS17

10Cr-1,4Mo
912M0230m

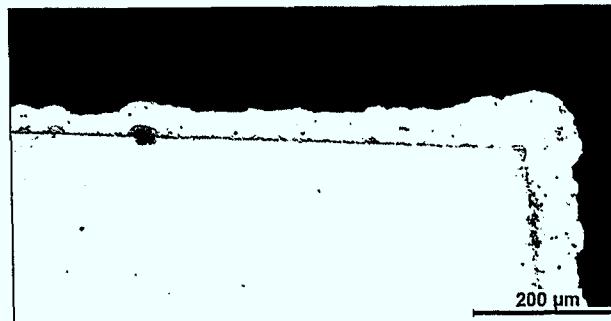


Bild 6.12:
BMB52

X20 hoch Cr
912M0231m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Luft

Bei den zwei Stählen, die in Bild 6.13 dargestellt sind, wurden zwar die niedrigsten Massenzunahmen von allen den bei 650°C in Luft ausgelagerten Stählen gemessen; die Massenänderungen nehmen allerdings nach etwa 6000 Stunden negative Werte an. Es tritt also während der Auslagerung ein ständiges, wenn auch nur äußerst geringes Abplatzen der Oxidschicht auf.

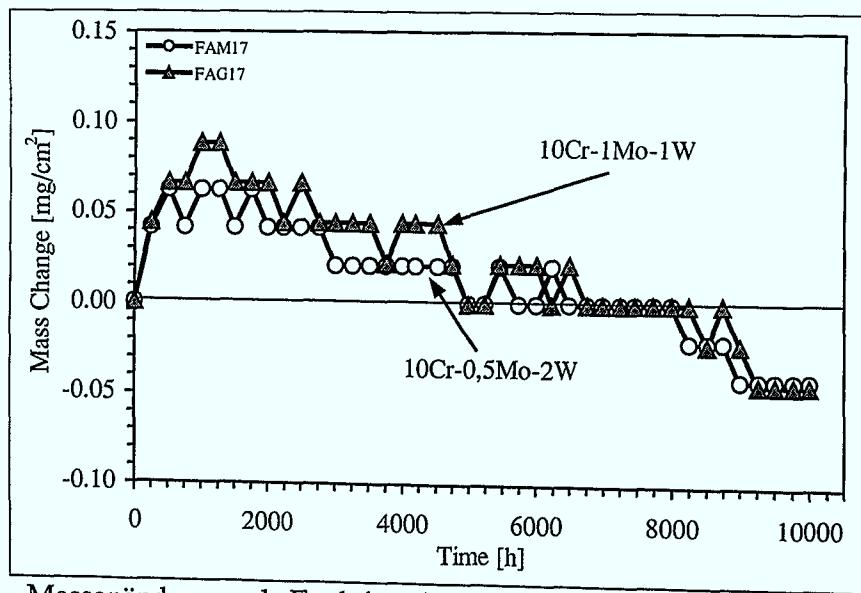
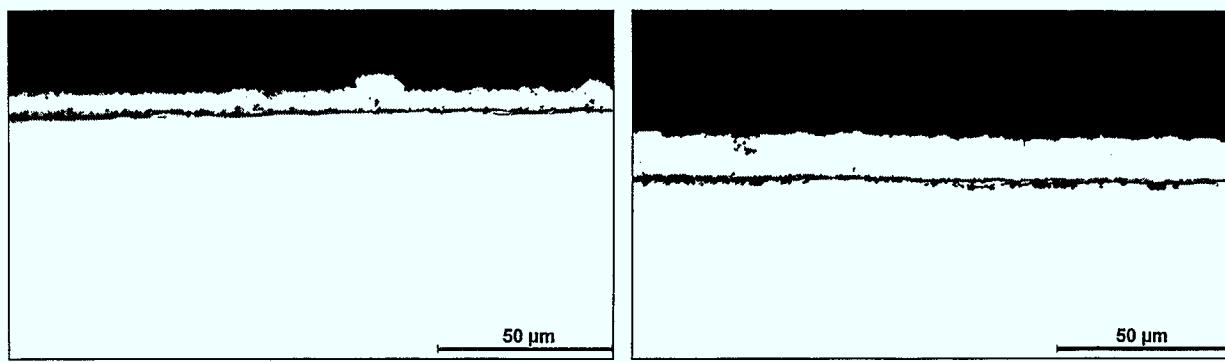


Bild 6.13:
Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 650°C in Luft bis 10000 Stunden

Die metallographischen Querschliffe zeigen sowohl bei 10Cr-1Mo-1W (Bild 6.14) als auch bei 10Cr-0,5Mo-2W (Bild 6.15) äußerst dünne Oxidschichten, auf denen sich keine Nodule gebildet haben.

Bild 6.14:
FAG1710Cr-1Mo-1W
912M0218mBild 6.15:
FAM1710Cr-0,5Mo-2W
912M0226m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Luft

Ein bemerkenswertes Ergebnis liefert der 10Cr-1Mo-1W in dieser Versuchsreihe. Während die Gußvariante (FAF) nach etwa 8000 Stunden Oxidation eine stark steigende Massenzunahme zeigt (Bild 6.9), ist dies bei der Schmiedevariante (FAG) nicht zu beobachten (Bild 6.13). Ein Grund dafür könnte in dem um einen Prozentpunkt abgesenkten Chromgehalt der Gußlegierung liegen, der bei etwa 9% liegt. Dieser Chromgehalt ist offensichtlich nicht ausreichend, um bei dieser Legierung eine über 10000 Stunden anhaltende geringe Massenzunahme zu gewährleisten. Der gleiche niedrige Chromgehalt von ebenfalls etwa 9% im 9Cr-1Mo vermag dies ebenfalls nicht. Der X20 niedr. Cr hat zwar einen Chromgehalt von etwa 10,3% und liegt damit im Bereich der Stähle, bei denen ein wesentlich langsameres Oxidschichtwachstum auftritt, zeigt aber wesentlich höhere Massenzunahmen als eben diese Stähle. Es ist also offensichtlich nicht nur der Chromgehalt dafür entscheidend, wie sich diese Stähle während der Oxidation in Luft verhalten. Es müssen auch andere Legierungselemente an der Bildung der Oxidschichten beteiligt sein. Thiele [44] hat versucht, an dünnen Schichten, die bei Luftauslagerung entstanden waren, REM/EDX und XRD-Analysen durchzuführen. Obwohl insbesondere die chemische Zusammensetzung der teilweise sehr dünnen Schichten eine genaue Bestimmung der gebildeten Phasen nicht ermöglichte, so konnte er dennoch feststellen, daß der X20 hoch Cr und der Austenit X3 CrNiMoN 17 13 in Luft bei 650°C neben Spinell auch Chromoxid und β - Fe_2O_3 bildeten, während die von ihm untersuchten 9% Chromstähle Röntgenreflexe lieferten, die den Phasen Mn_2O_3 , $\text{Cr}_{1,3}\text{Fe}_{0,7}\text{O}_3$ und $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ sehr nahe kamen.

Eigene Untersuchungen an vier Stählen, die 3000 Stunden bei 650°C in Laborluft ausgelagert wurden, ergaben ähnliche Resultate. Die beiden Stähle 10Cr-1Mo-1W (Schliff in Bild 6.16, Röntgendiagramm in Bild 6.18) und X20 CrMoV 12 1 hoch Cr (Schliff in Bild 6.20, Röntgendiagramm in Bild 6.22) bildeten sehr dünne Schichten. Die Analyse lieferte Ergebnisse, die stark den Reflexen der Phasen $\text{Mn}_{1,5}\text{Cr}_{1,5}\text{O}_4$ und $(\text{Fe}_{0,6}\text{Cr}_{0,4})_2\text{O}_3$ ähnelten.



Bild 6.16:
10Cr-1Mo-1W
002M0511m
FAG19



Bild 6.17:
9Cr-1Mo
002M0512m
FAJ19

Oxidationszeit 3000 Stunden bei 650°C in Luft

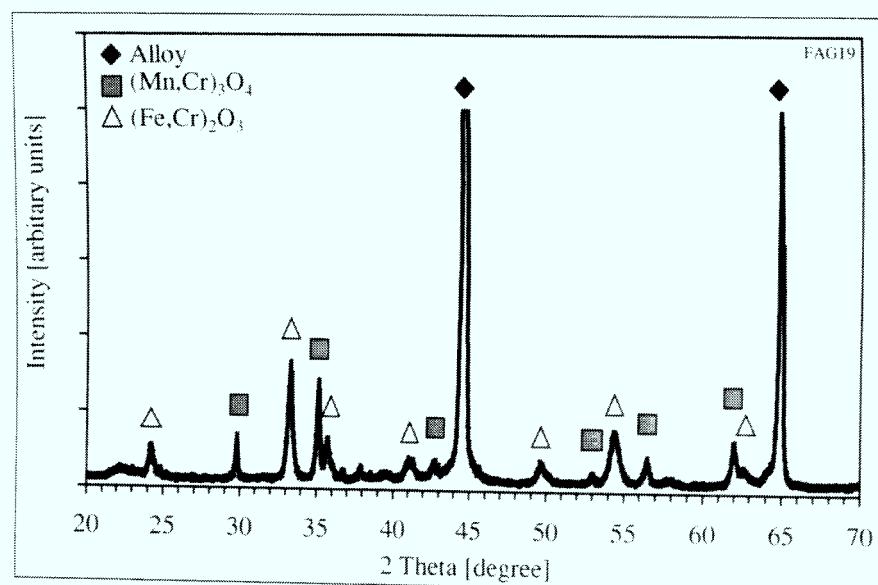


Bild 6.18: Röntgendiagramm des 10Cr-1Mo-1W nach 3000 Stunden Auslagerung bei 650°C in Luft

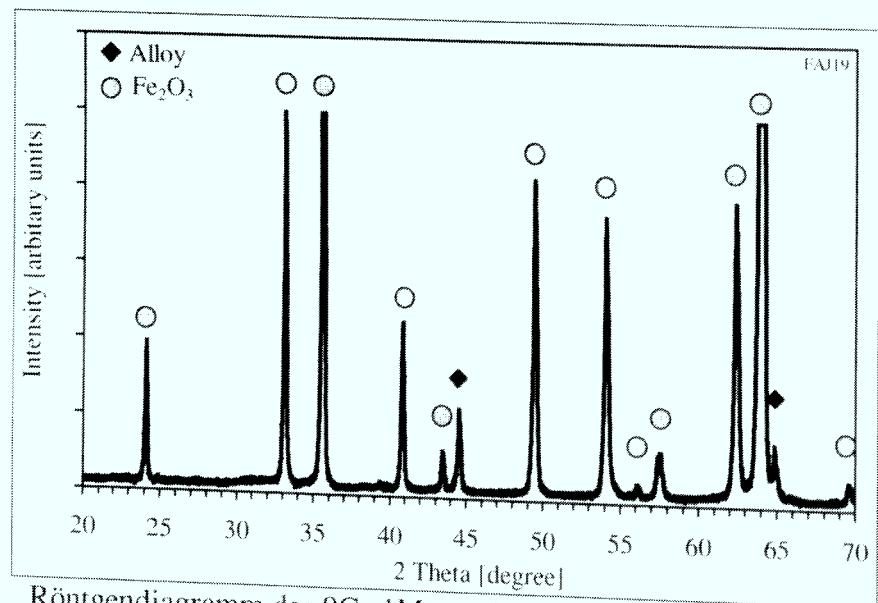


Bild 6.19: Röntgendiagramm des 9Cr-1Mo nach 3000 Stunden Auslagerung bei 650°C in Luft

Im Gegensatz dazu wurde sowohl beim 9Cr-1Mo (Schliff in Bild 6.17, Röntgendiagramm in Bild 6.19) als auch beim X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr (Schliff in Bild 6.21, Röntgendiagramm in Bild 6.23) bei der Analyse der wesentlich dickeren Schichten nur Fe_2O_3 festgestellt. Dies liegt daran, daß die Eindringtiefe des Röntgenstrahles beschränkt ist und so nur die obersten Bereiche bei den dicken Schichten analysiert werden konnten.

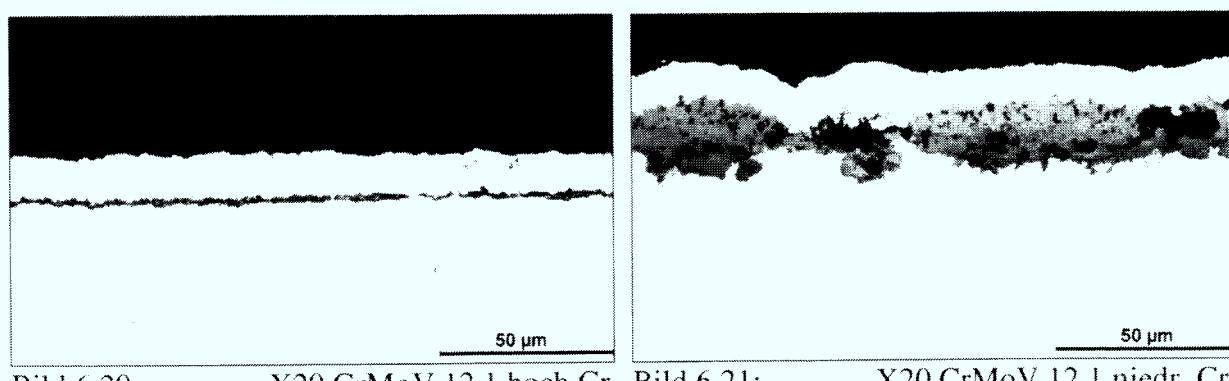


Bild 6.20:
BMB53

X20 CrMoV 12 1 hoch Cr
002M0516m

Bild 6.21:
DEC20

X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr
002M0517m

Oxidationszeit 3000 Stunden bei 650°C in Luft

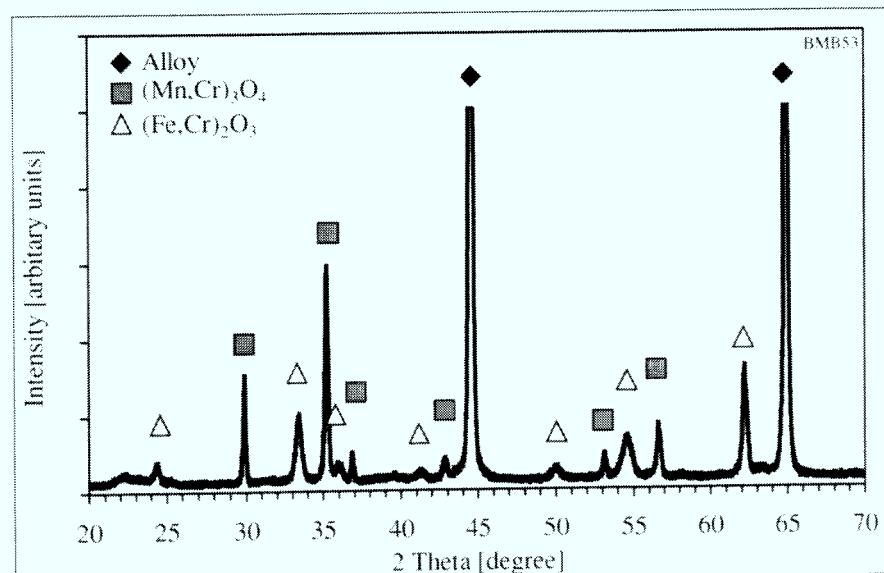


Bild 6.22: Röntgendiagramm des X20 CrMoV 12 1 hoch Cr nach 3000 Stunden Auslagerung bei 650°C in Luft

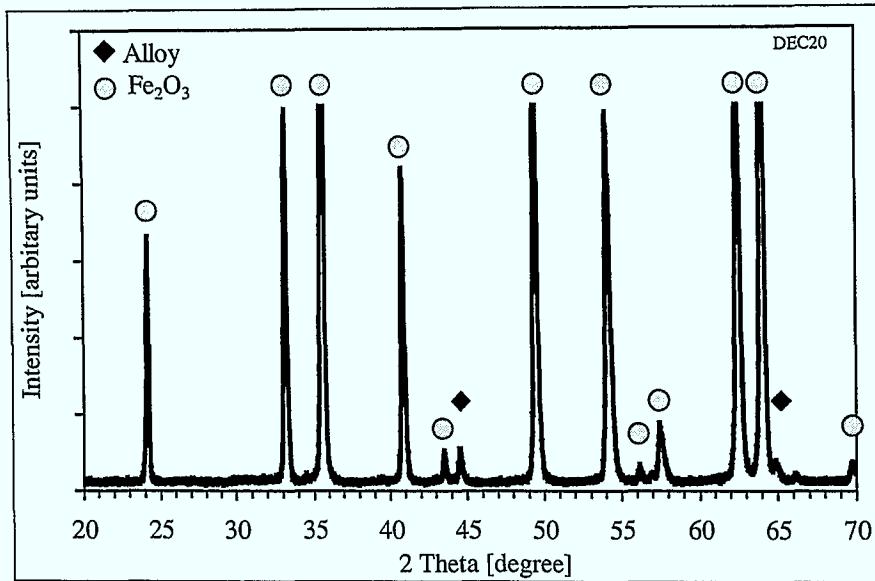


Bild 6.23: Röntgendiagramm des X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr nach 3000 Stunden Auslagerung bei 650°C in Luft

Die in den Untersuchungen in Laborluft erzielten Ergebnisse lassen keinen Rückschluß auf das Verhalten der 9-12% Cr-Stähle in Wasserdampf zu. Da die betrachteten Materialien während des Betriebes aber Prozeßdampf ausgesetzt sind, werden sie im folgenden Kapitel ausführlich auf ihr Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären hin untersucht.

6.3. Oxidation in Ar-50 Vol.% H₂O

Die Korrosionsraten der 9-12% Cr-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären liegen deutlich über denen, die bei gleicher Temperatur in Luft gemessen werden. Es bilden sich teilweise sehr dicke, mehrlagige Schichten.

Um die folgenden Diagramme, Bilder und die Diskussion verständlich zu machen, soll zunächst eine Begriffsdefinition der einzelnen Bestandteile einer Oxidschicht gegeben werden, wie sie sich oft bei den 9-12% Cr-Stählen nach Auslagerung bei Temperaturen von 550 bis 650°C in Ar-50Vol.% H₂O bilden. In Bild 6.24 ist die Skizze einer solchen Oxidschicht gezeigt. Die äußere Fe₂O₃-Schicht tritt dabei erst nach längeren Auslagerungszeiten auf (>3000 Stunden).

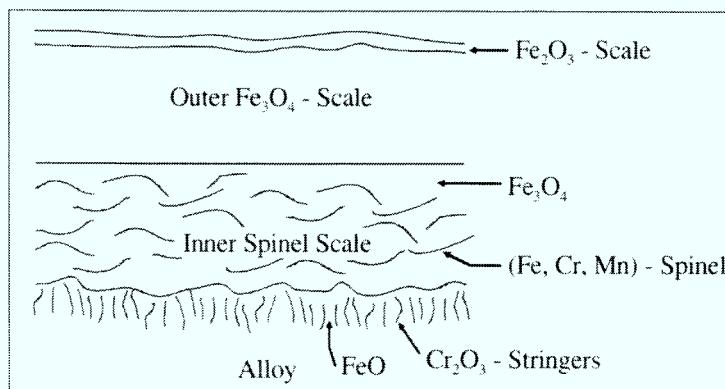


Bild 6.24: Skizze der Oxidschichtbildung von 9-12% Cr-Stählen bei Temperaturen von 550 bis 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Zwischen der äußeren und der inneren Spinellschicht ist die Grenzlinie in den meisten Fällen

scharf und gerade. Die Vermutung liegt nahe, daß es sich um die ehemalige Werkstückoberfläche handelt. Diese Annahme wird insbesondere durch die Betrachtung von metallographischen Querschliffen gestärkt, wo neben dicken ausgedehnten Schichten auch Nodule auftreten. Hier stellt die dünne, noch schützende Oxidschicht, die an eben dieser Werkstückoberfläche entstanden ist, eine gute Markierung der ehemaligen Werkstückoberfläche dar. Es wäre aber verkehrt, die Grenzlinie zwischen

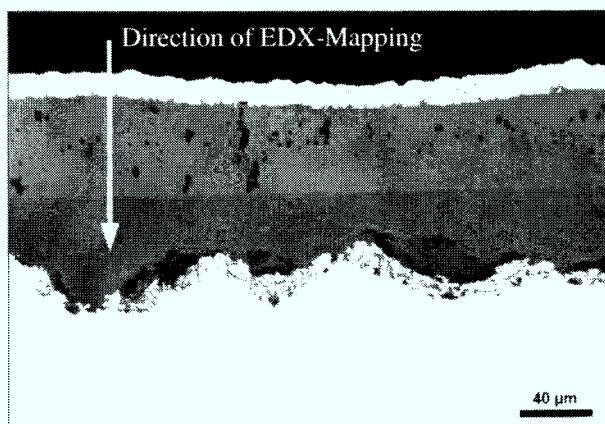


Bild 6.25:
FAJ4
9Cr-1Mo
97-442-6

Oxidationszeit 1000 Stunden bei 650°C
in Ar-50Vol.% H₂O

äußerer und innerer Spinellschicht generell als ehemalige Werkstückoberfläche zu bezeichnen, wie in Kapitel 10 noch erläutert wird. Zunächst soll an einem Beispiel gezeigt werden, wie insbesondere Eisen und Chrom in der Oxidschicht verteilt sind. Dazu ist in Bild 6.25 ein Querschliff von 9Cr-1Mo nach 1000 Stunden Auslagerung bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O gezeigt. Das Elementmapping mit Silizium, Sauerstoff, Nickel, Eisen und Chrom ist in Bild 6.26 (Bilder jeweils um 90° gedreht) zu sehen. Die Grenzfläche zwischen den beiden Spinellen ist deutlich im Chrommapping zu erkennen. In diesem Mapping ist an der Grenzfläche von Metall und Oxid eine Chromverarmung, kurz darüber eine Chromanreicherung festzustellen. Die Zunahme des Chromgehaltes in der inneren Spinellschicht ist dadurch zu erklären, daß aus dieser Schicht das Eisen in die äußere Spinellschicht diffundiert ist und Leerstellen bzw. Poren hinterlassen hat. Es handelt sich demnach um eine Eisenverarmung, nicht um eine Chromanreicherung. Diese Chromverteilung ist auch insofern

verständlich, da Chrom bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C in Ar-50Vol.% H₂O bei den hier untersuchten 9-12% Cr-Stählen nicht schnell genug diffundiert, wie noch in Kapitel 8.2.12 ausgeführt wird.

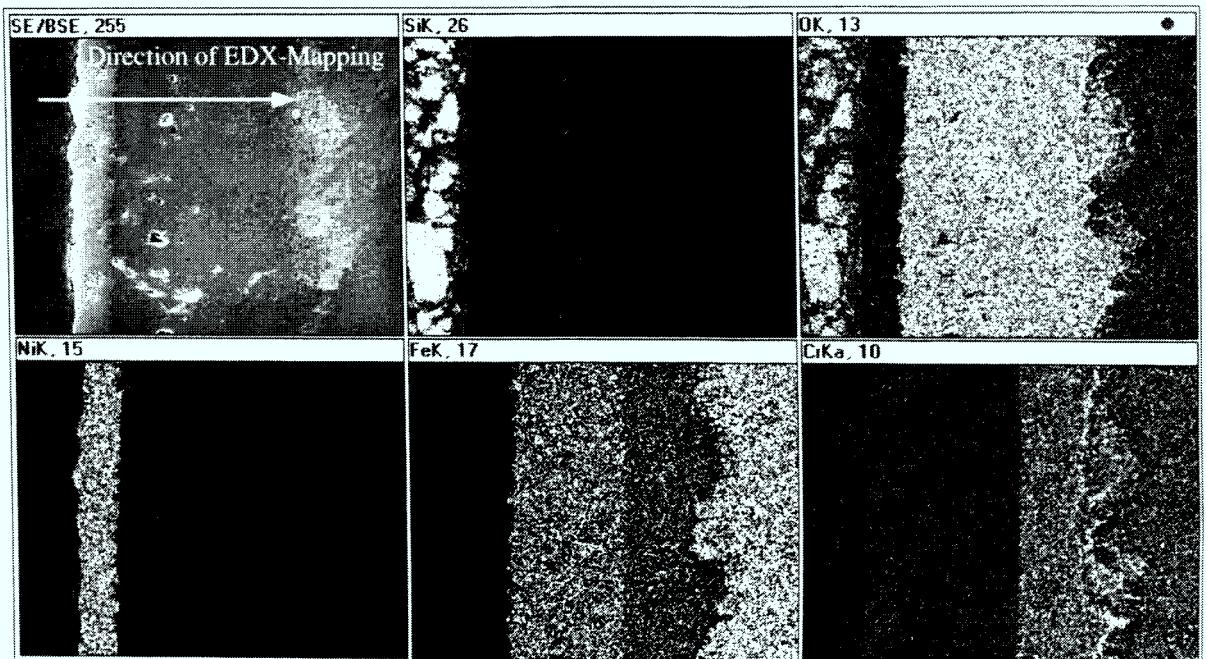


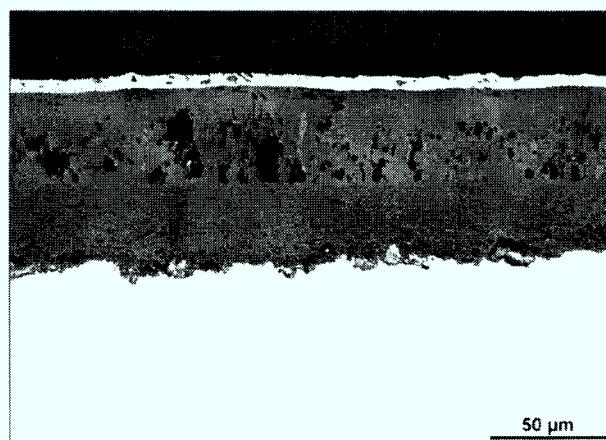
Bild 6.26: EDX-Elementmapping von 9Cr-1Mo (FAJ4) nach 1000 Stunden Auslagerung bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O
Q001C6

Die Zusammensetzung der einzelnen Phasen der Oxidschicht wurde exemplarisch an zwei Werkstoffen mit Hilfe der Röntgenfeinstrukturanalyse untersucht. Die beiden hierfür herangezogenen Proben waren bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O für 3000 Stunden ausgelagert worden. Von beiden Proben wurde jeweils eine Hälfte metallographisch präpariert (siehe Kapitel 5.2) und der Querschliff fotografiert. In Bild 6.27 ist der 10Cr-1Mo-1W zu sehen, Bild 6.28 zeigt den 9Cr-1Mo.



Bild 6.27:
FAG3

10Cr-1Mo-1W
004P0197m



9Cr-1Mo
004P0152

Oxidationszeit 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Die zweite Probenhälfte wurde für die Phasenanalyse benutzt. Da die Oxidschichten nach dieser Auslagerungszeit sehr dick sind, lässt sich mittels XRD nur eine im Vergleich zur Gesamtdicke relativ dünne Schicht analysieren. Um dennoch die Phasenzusammensetzung der gesamten Oxidschicht bestimmen zu können, wurde bei den zwei Proben die Oberfläche mit Schleifpapier der Körnung 1200 sukzessive abgeschliffen und die Probe jeweils zwischen den einzelnen Bearbeitungsschritten röntgenographisch analysiert. In Bild 6.29 ist das Röntgendiagramm der Oxidschicht des 10Cr-1Mo-1W zu sehen, in Bild 6.30 ist das des 9Cr-1Mo dargestellt. In beiden Fällen wurde festgestellt, daß neben dem erwarteten Spinell in der Oxidschicht an der Grenzfläche zur Legierung sowohl Cr₂O₃ als auch FeO vorhanden ist. Beide Peaks werden erst ab einer bestimmten Tiefe röntgenographisch nachweisbar.

Nach 10000 Stunden Auslagerung ist auf vielen der hier betrachteten Stähle als zusätzliche Phase auf der äußeren Magnetitschicht (Fe₃O₄) auch noch Hämatit (Fe₂O₃) entstanden, wie in Bild 6.31 zu sehen ist. Die röntgenographische Untersuchung an einer Oxidschicht von 10Cr-1Mo-1W, die nicht abgeplatzt war, bestätigt die Existenz dieser Phase an der Oberfläche eindeutig (Bild 6.32). Die Bildung von Fe₂O₃ auf dem 10Cr-1Mo-1W, die auch auf den Schliffbildern vieler anderer Stähle nach 10000 Stunden zu erkennen ist, zeugt davon, daß nach langen Auslagerungszeiten die Oxidationsgeschwindigkeit so weit gesunken ist, daß sich die thermodynamisch stabile Phase (vergl. Bild 5.8) gebildet hat.

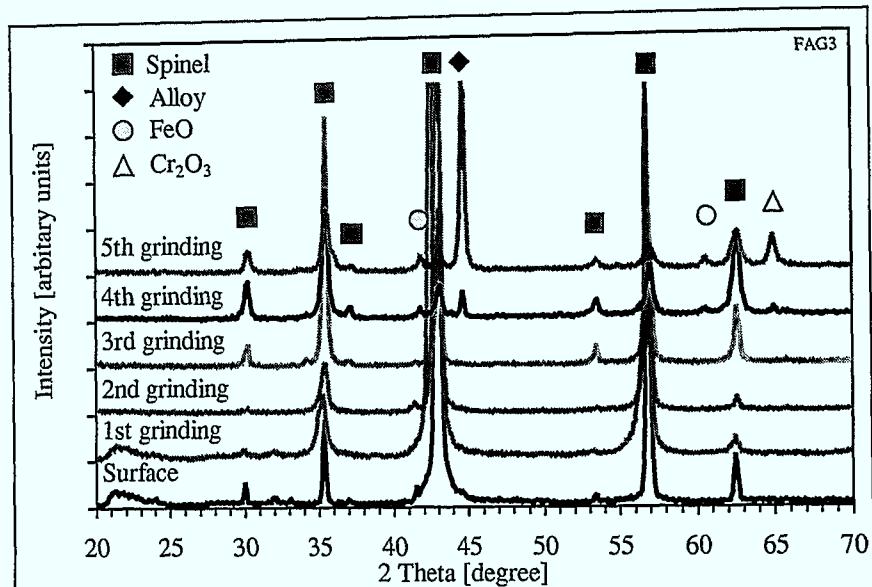


Bild 6.29: Röntgendiagramme von 10Cr-1Mo-1W nach Oxidation für 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O (vergl. Bild 6.27) und schichtweisem Oxidabtrag

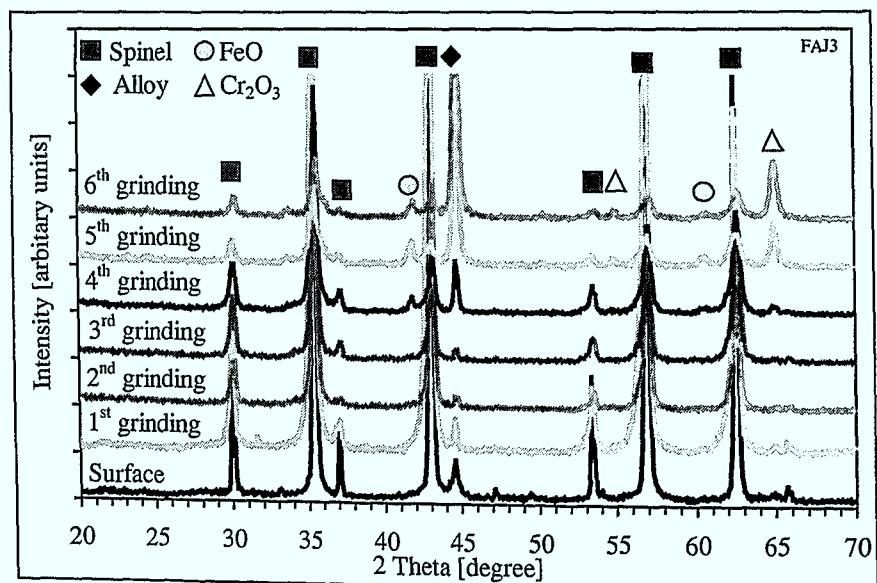


Bild 6.30: Röntgendiagramm von 9Cr-1Mo nach Oxidation für 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O (vergl. Bild 6.28) und schichtweisem Oxidabtrag

In den folgenden Abschnitten (Kapitel 6.3.1 bis 6.3.4) werden, nach Temperatur geordnet, für jede Legierung exemplarisch die Kurven der Massenänderungen nach Auslagerungstemperatur geordnet vorgestellt. Dabei wurden von zwei vorhandenen 10000-Stunden-Ergebnissen jeweils die Kurven mit der höheren Massenänderung ausgewählt. Die Ergebnisse sind dabei in drei Gruppen aufgeteilt, um eine bessere Übersichtlichkeit zu gewährleisten. In jedem Diagramm ist X20 hoch Cr als Referenzwerkstoff mit aufgeführt, damit die Ergebnisse leichter vergleichbar sind. Die auf die Massenänderungskurven folgenden Schliffbilder zeigen typische beobachtete Erscheinungsformen der Oxidschichtbildung bei den einzelnen Stählen.

Dabei sind manchmal für eine Legierung zwei unterschiedliche Querschliffe gezeigt, um herauszustellen, daß beide Schichtmorphologien beobachtet wurden.

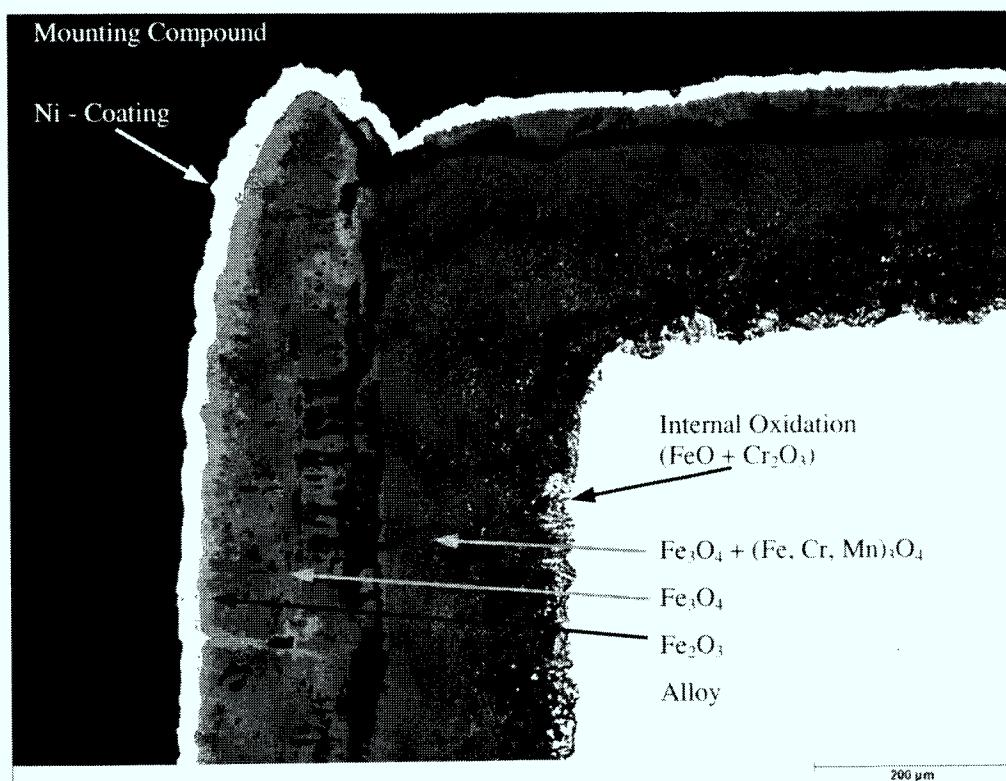


Bild 6.31: Querschliff einer typischen Oxidschicht auf einem 9-12% Cr-Stahl
(hier 10Cr-1Mo-1W) nach 10000 Stunden Auslagerung
bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

FAGI

004P0150

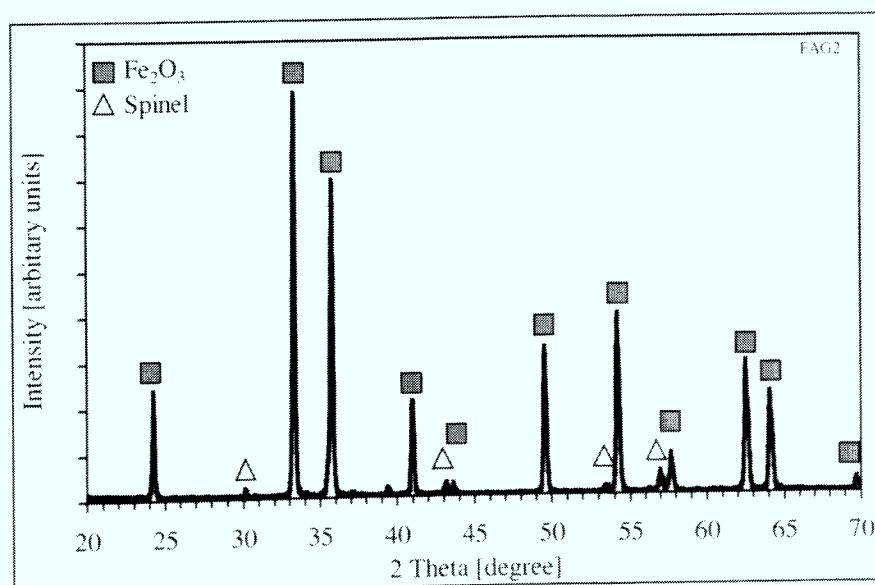


Bild 6.32: Röntgendiagramm von 10Cr-1Mo-1W nach Oxidation für 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

6.3.1. Oxidation bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O

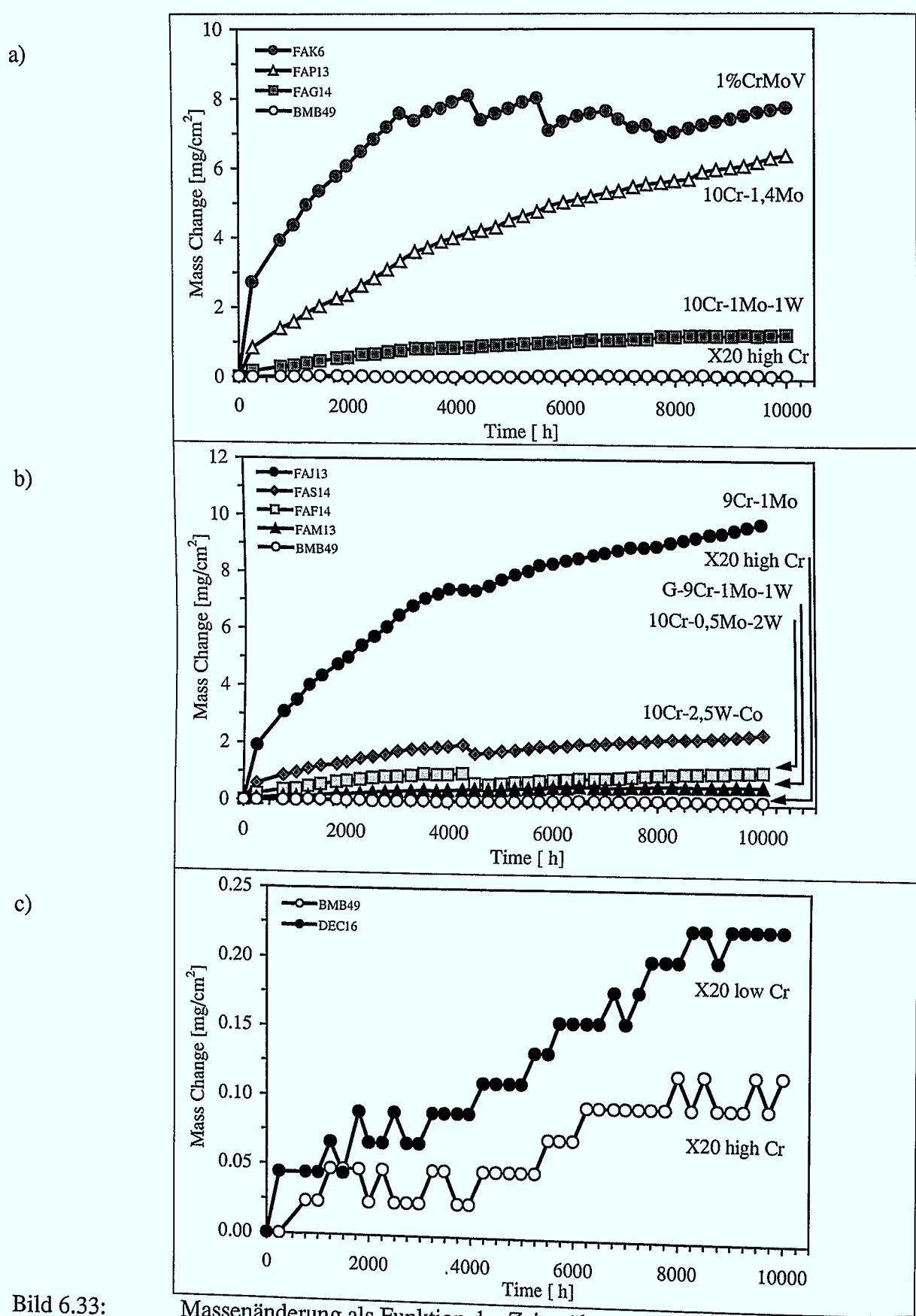


Bild 6.33:

Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O bis 10000 Stunden



Bild 6.34:
30 CrMoNiV 5.11
FAK5
004P0072m

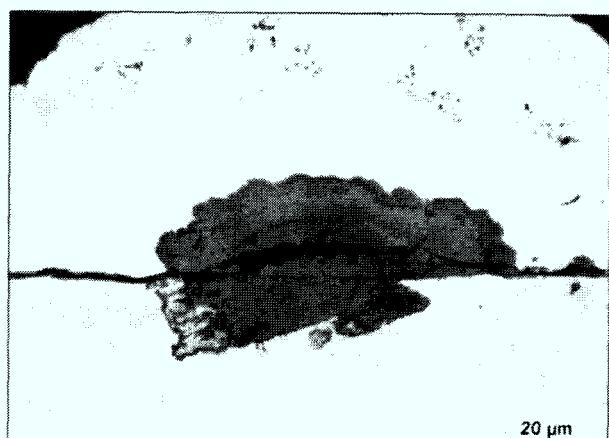


Bild 6.35:
10Cr-1Mo-1W
FAG13
004P0073m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O

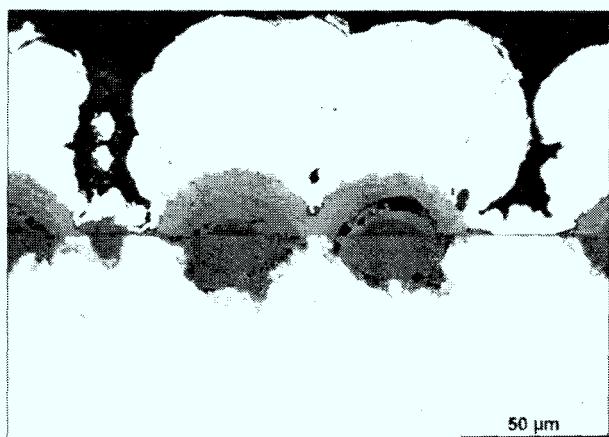


Bild 6.36:
10Cr-1.4Mo
FAP13
004P0160m

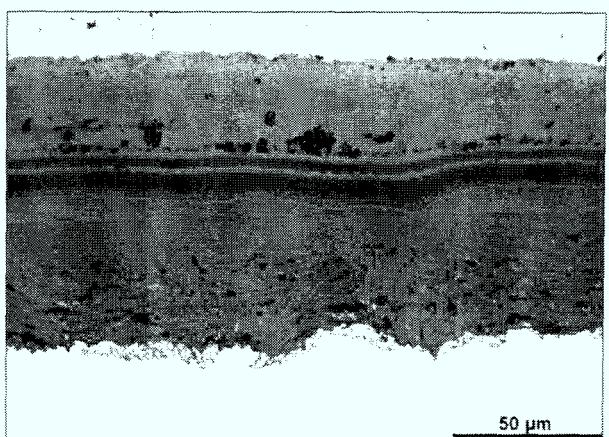


Bild 6.37:
10Cr-1.4Mo
FAP13
004P0158m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)

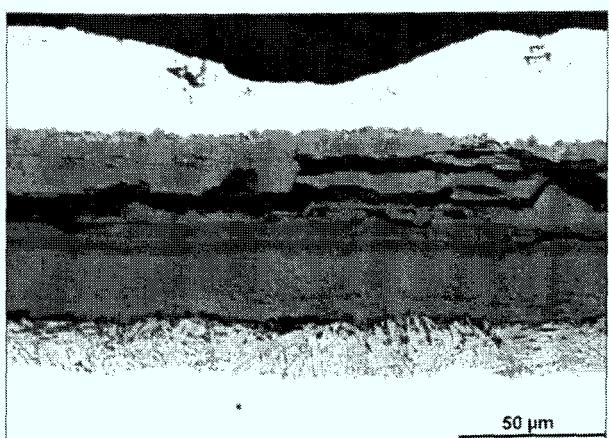


Bild 6.38:
9Cr-1Mo
FAJ13
004P0079m

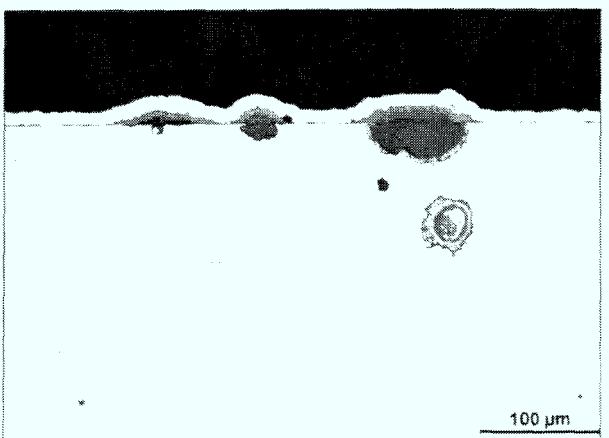


Bild 6.39:
G-9Cr-1Mo-1W
FAJ13
004P0157m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O

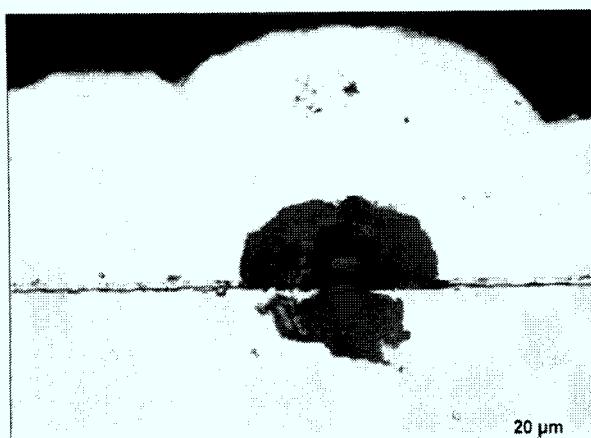


Bild 6.40: 10Cr-2,5W-Co
FAS13
004P0074m

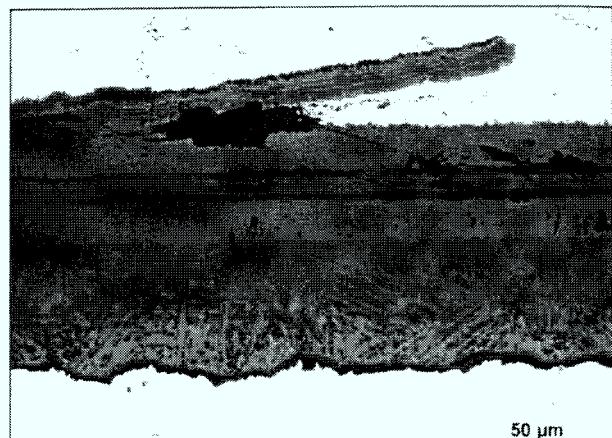


Bild 6.41: 10Cr-2,5W-Co
FAS13
004P0075m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)

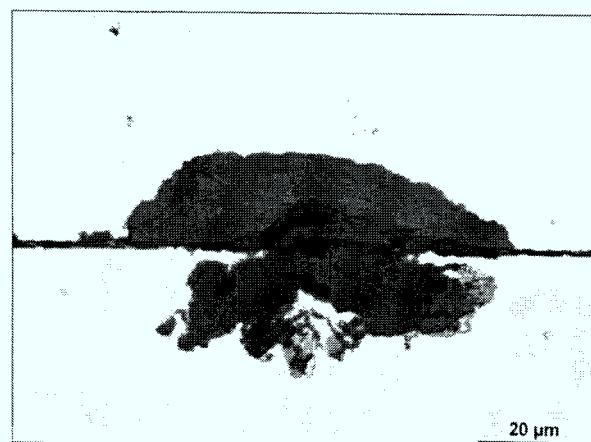


Bild 6.42: 10Cr-0,5Mo-2W
FAM13
004P0082m

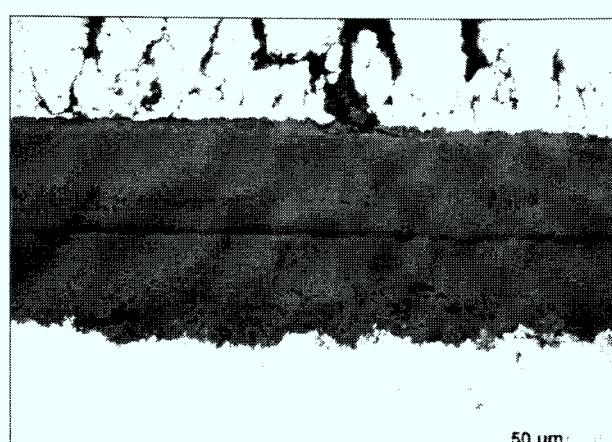


Bild 6.43: 10Cr-0,5Mo-2W
FAM13
004P0083m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)

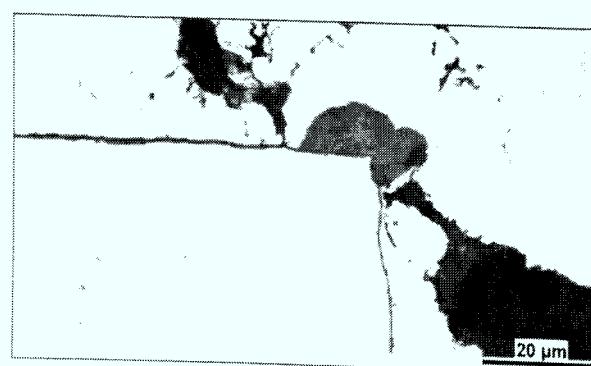


Bild 6.44: X20 hoch Cr
BMB49
004P0076m

Nodule nur an zwei Ecken

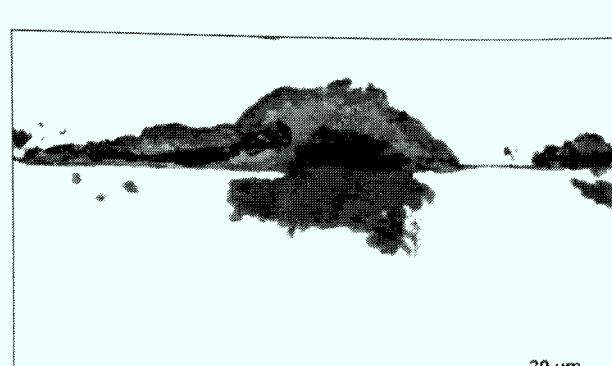


Bild 6.45: X20 niedr. Cr
DEC16
004P0161m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O

6.3.2. Oxidation bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

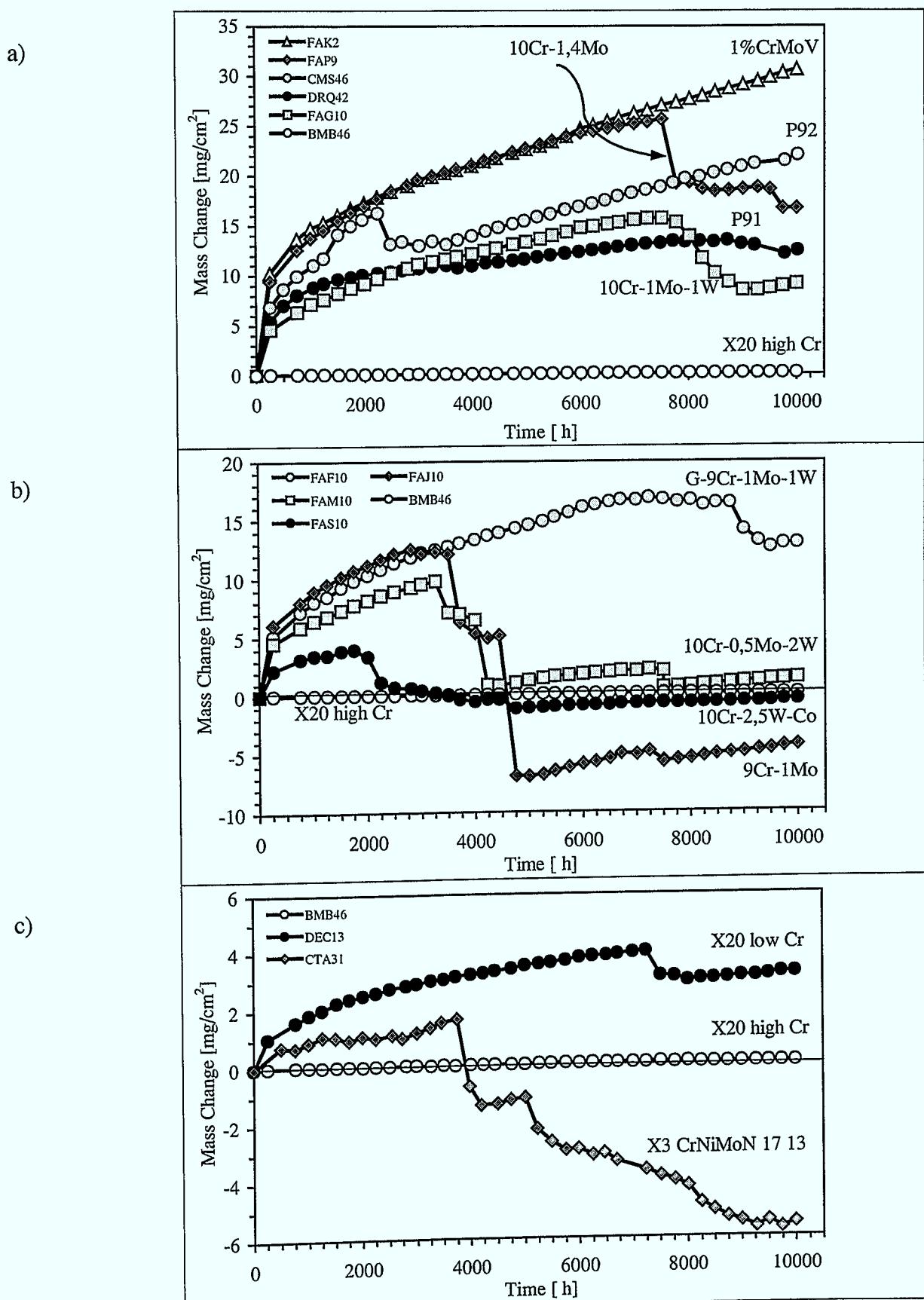


Bild 6.46:

Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O bis 10000 Stunden

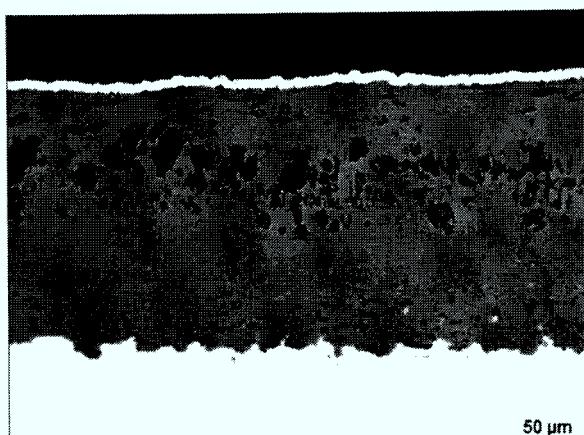


Bild 6.47: 30 CrMoNiV 5 11
FAKI
912M0129m

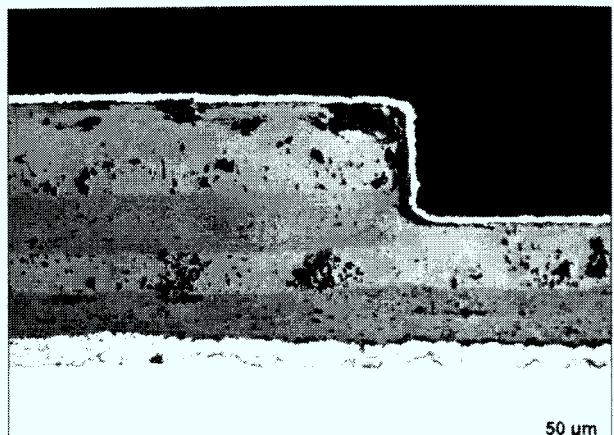


Bild 6.48: P92
CMS46
912M0179m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O



Bild 6.49: 10Cr-1,4Mo
FAP9
912M0157m

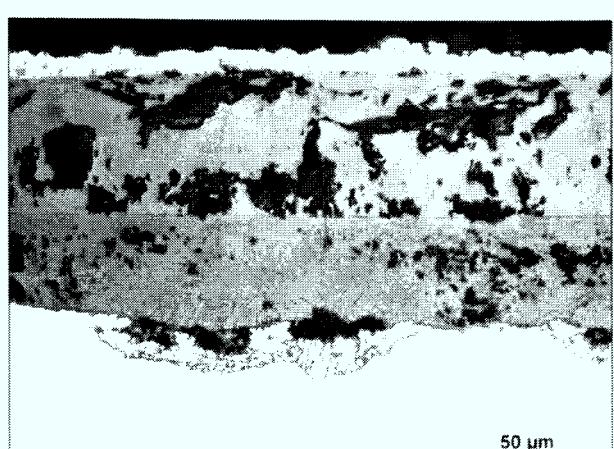


Bild 6.50: P91
DRQ42
912M0186m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

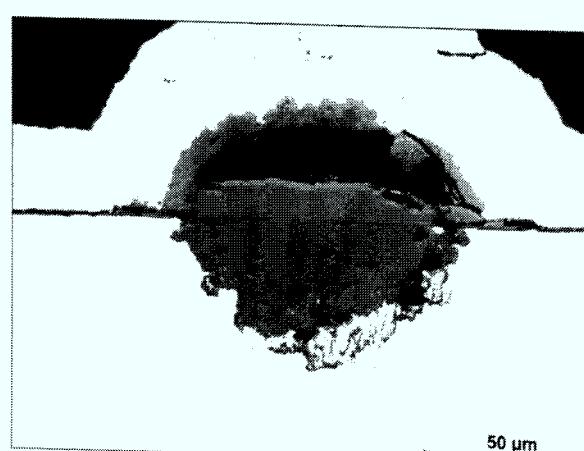


Bild 6.51: 10Cr-1Mo-1W
FAG9
912M0121m

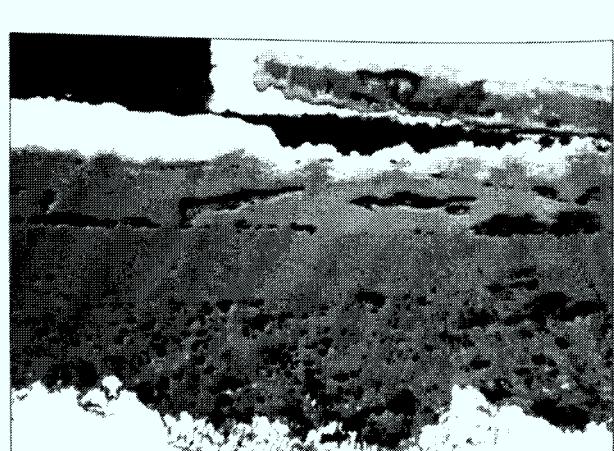


Bild 6.52: 10Cr-1Mo-1W
FAG9
912M0116m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)



Bild 6.53: X20 CrMoV 12.1 hoch Cr
BMB46 912M0169m

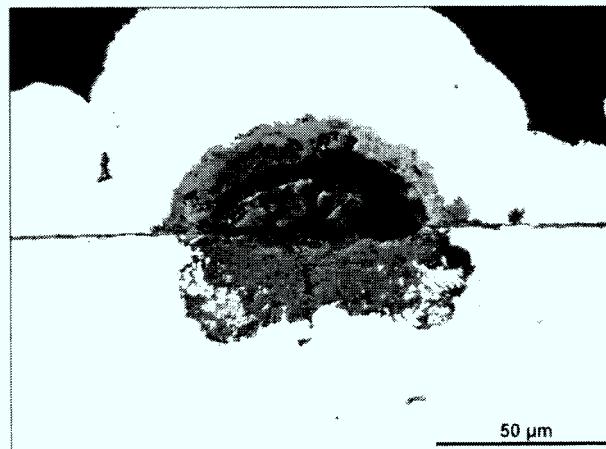


Bild 6.54: 10Cr-2,5W-Co
FAS9 912M0162m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

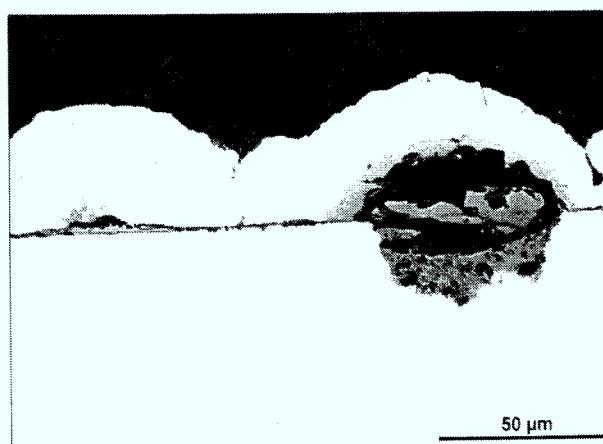


Bild 6.55: G-9Cr-1Mo-1W
FAF9 912M0112m

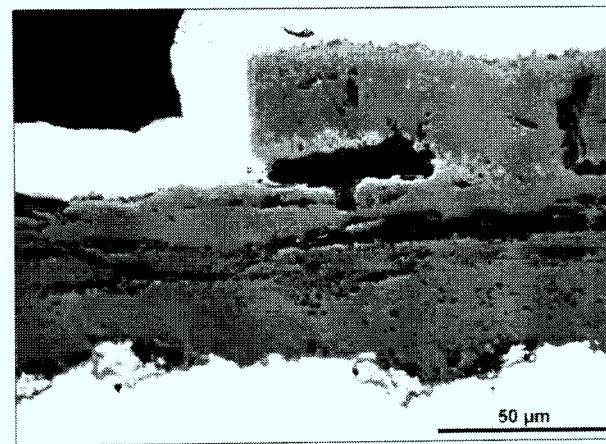


Bild 6.56: G-9Cr-1Mo-1W
FAF9 912M0113m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)



Bild 6.57: 10Cr-0.5Mo-2W
FAM9 912M0151

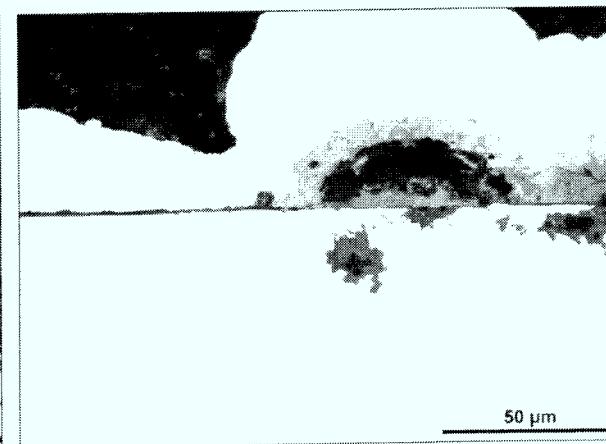


Bild 6.58: 10Cr-0.5Mo-2W
FAM9 912M0152

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)

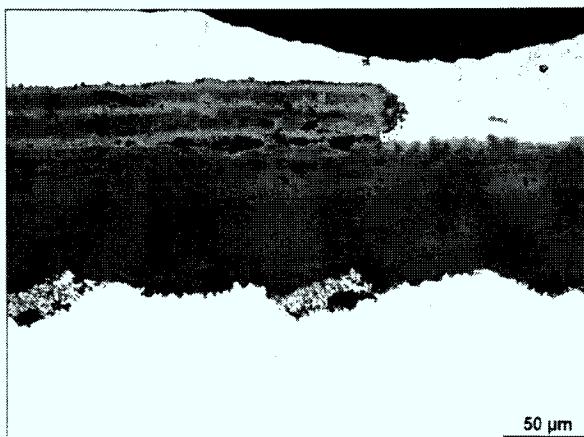


Bild 6.59:
FAJ9

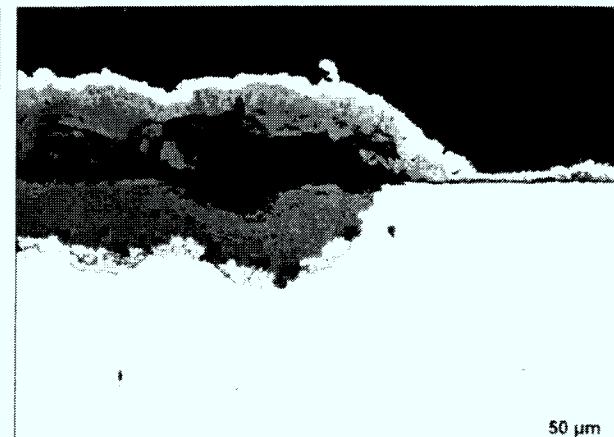


Bild 6.60:
912M0125m
DEC13

X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr
912M0173m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

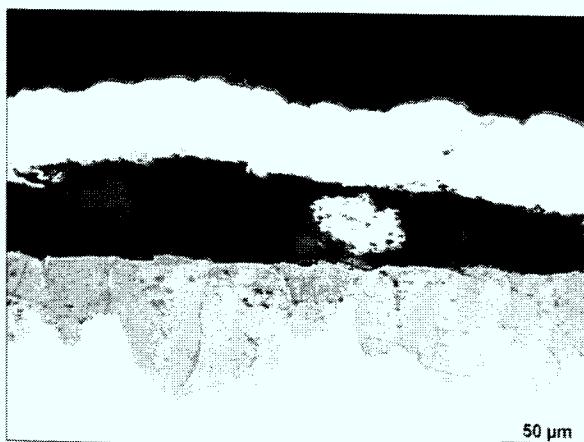


Bild 6.61:
CTA31

X3 CrNiMoN 17 13
912M0191m

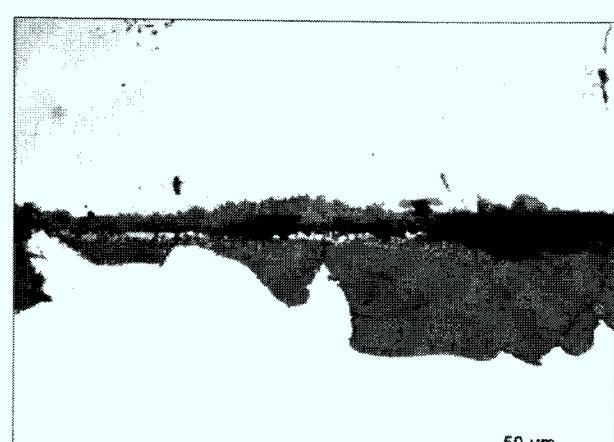


Bild 6.62:
CTA31

X3 CrNiMoN 17 13
912M0193m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)

6.3.3. Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

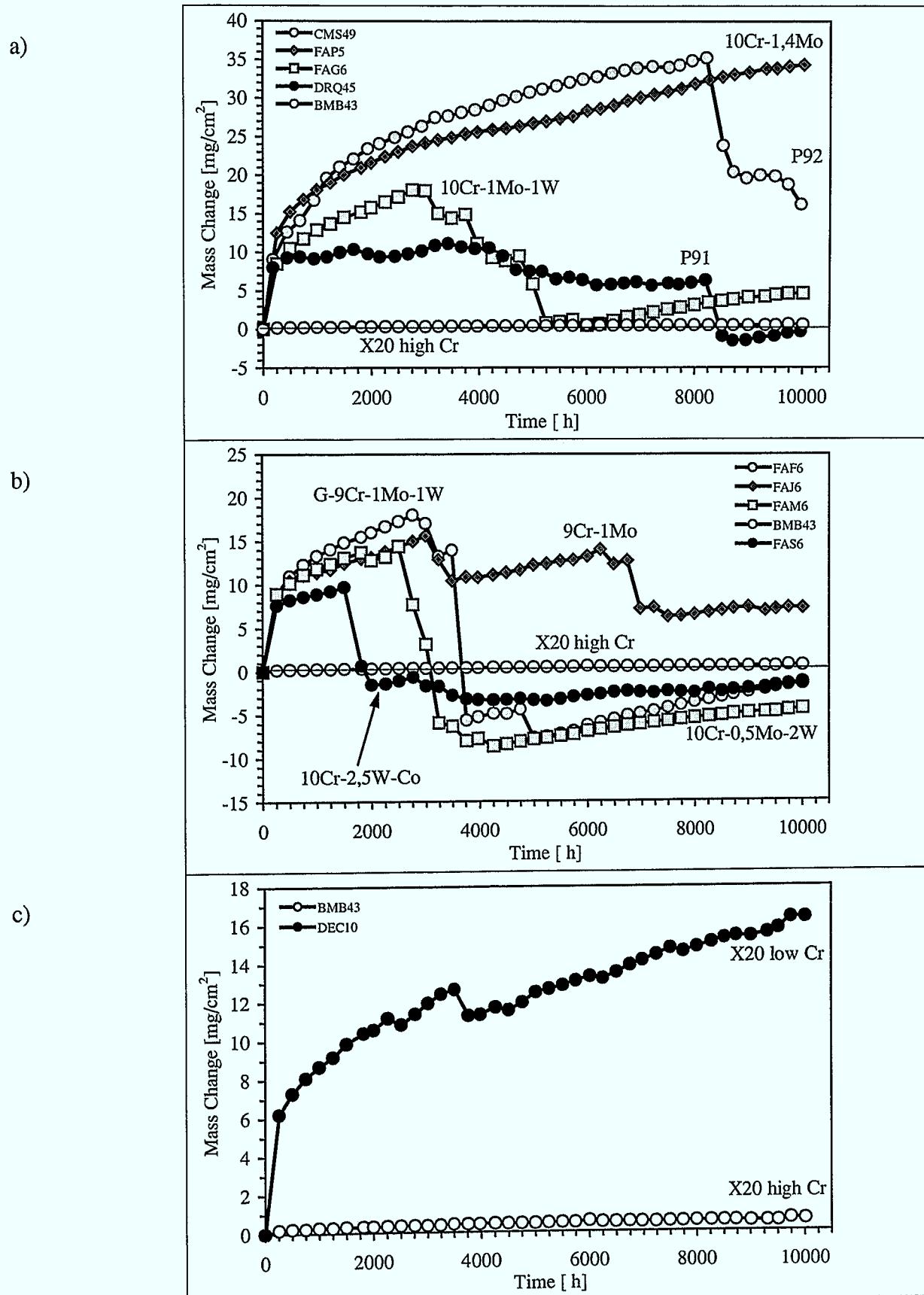


Bild 6.63:

Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O bis 10000 Stunden

6. Ergebnisse und Diskussion

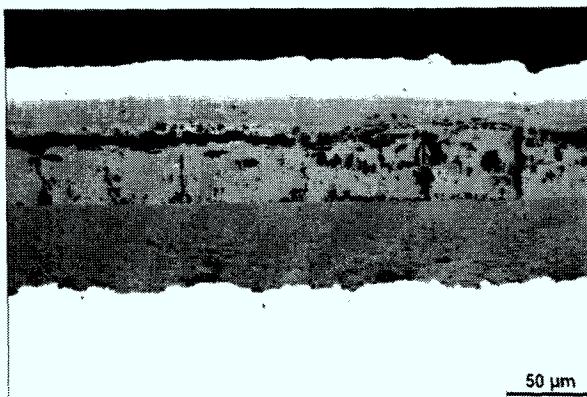


Bild 6.64:
FAP5 10Cr-1.4Mo
 003M0275m

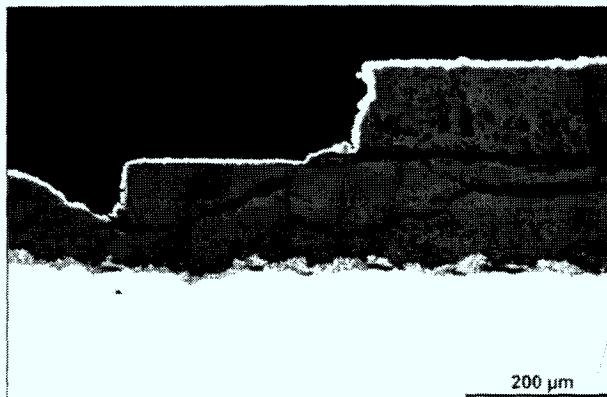


Bild 6.65:
CMS49 P92
 003M0286m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O



Bild 6.66:
FAGS 10Cr-1Mo-1W
 003M0056m



Bild 6.67:
DRQ45 P91
 003M0290m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

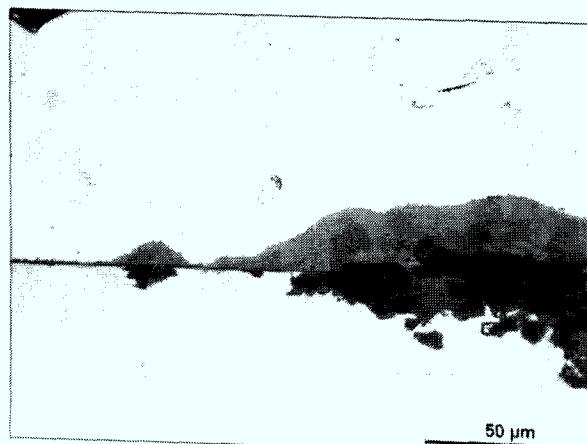


Bild 6.68:
BMB43 X20 CrMoV 12 1 hoch Cr
 003M0283m

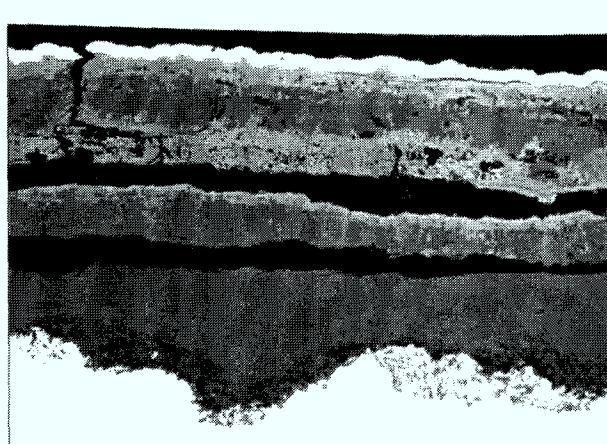


Bild 6.69:
FAJS 9Cr-1Mo
 003M0271m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O



Bild 6.70:
FAF5

G-9Cr-1Mo-1W
003M0053m

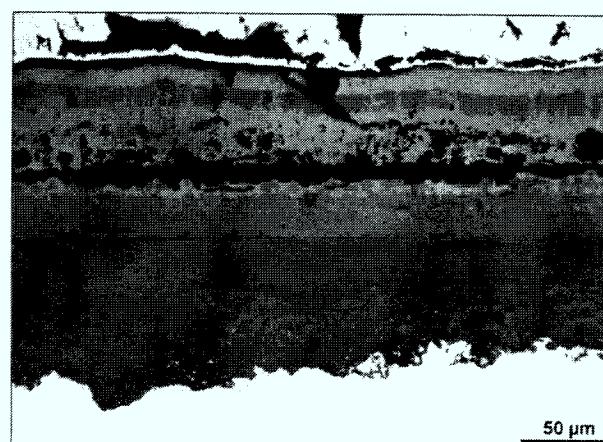


Bild 6.71:
FAMS

10Cr-0,5Mo-2W
003M0273m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

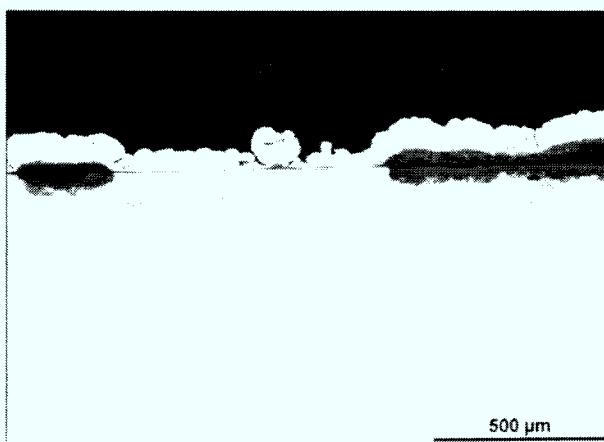


Bild 6.72:
FAS5

10Cr-2,5W-Co
003M0280m

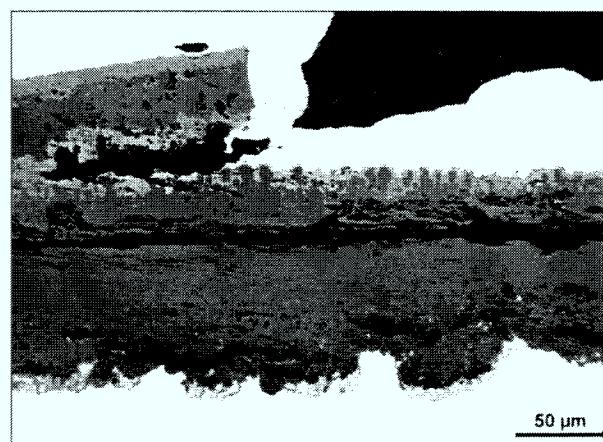


Bild 6.73:
DEC10

X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr
003M0284m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

6.3.4. Oxidation bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

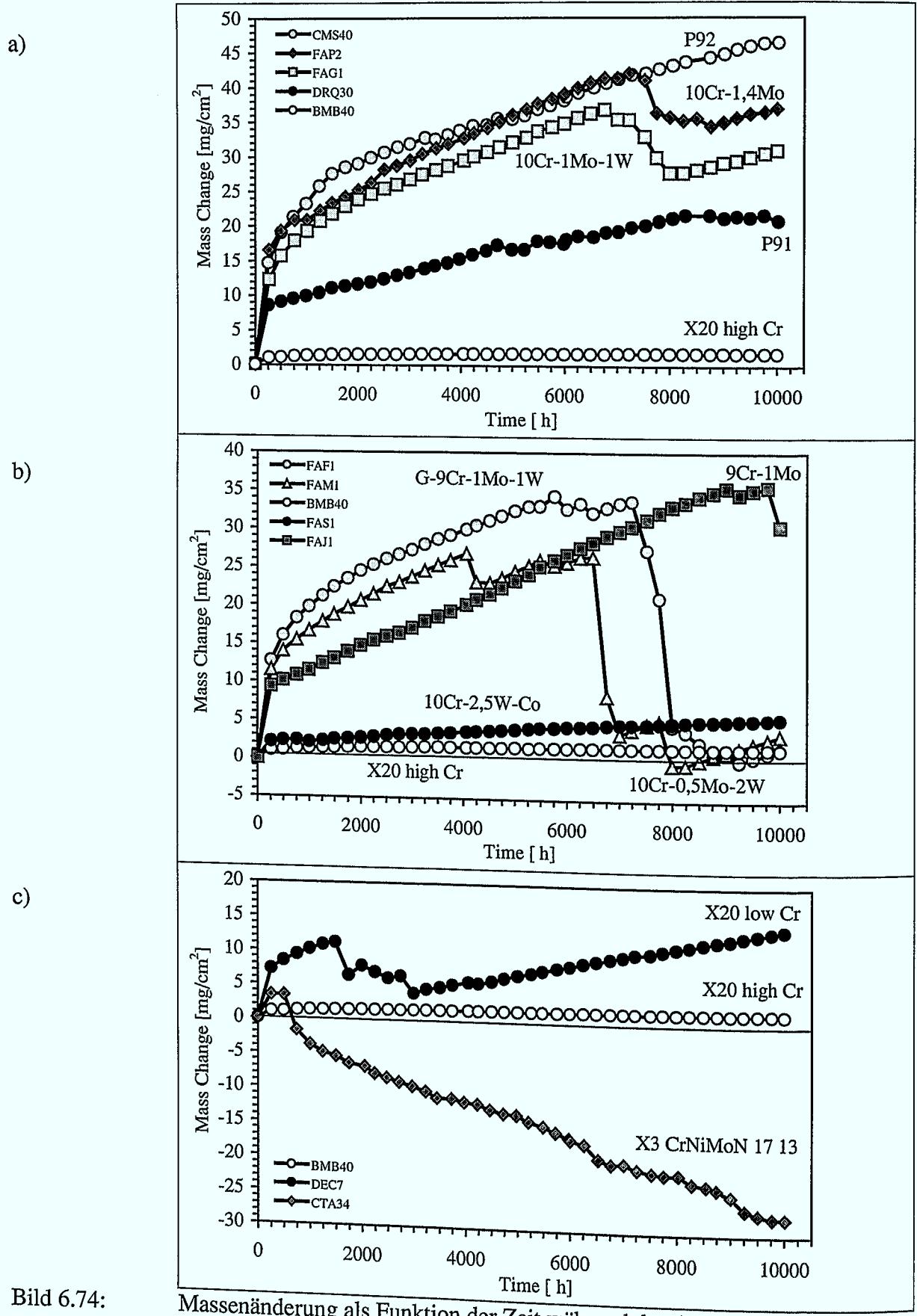


Bild 6.74:

Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung verschiedener Stähle bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O bis 10000 Stunden

6. Ergebnisse und Diskussion



Bild 6.75: P92
CMS40
003M0393m

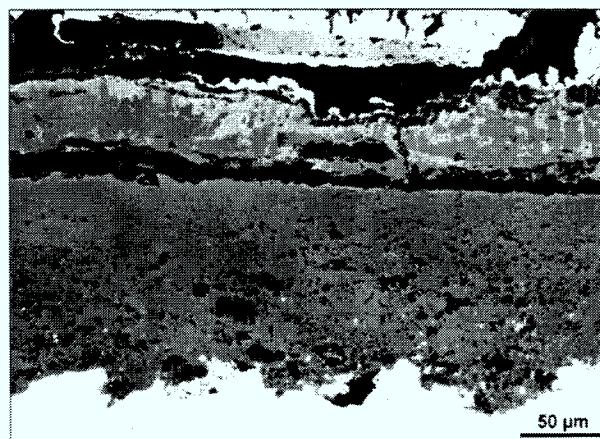


Bild 6.76: 10Cr-1,4Mo
FAP1
003M0381m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

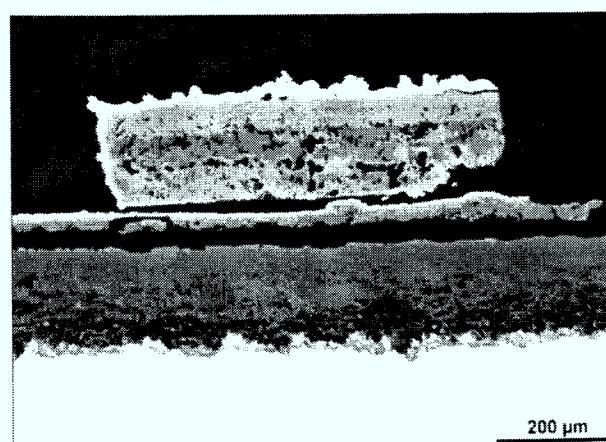


Bild 6.77: 10Cr-1Mo-1W
FAGI
004P0149m

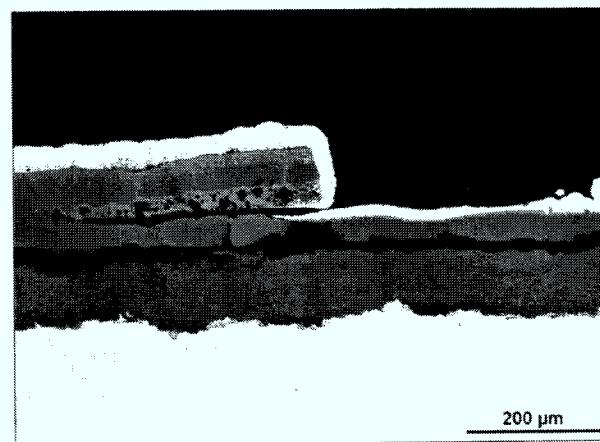


Bild 6.78: P91
DRQ30
003M0354m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

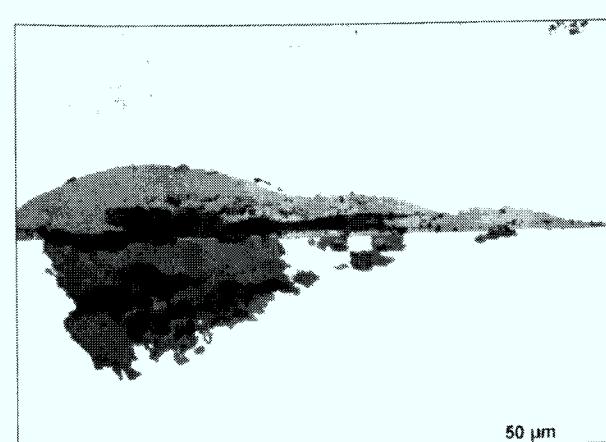


Bild 6.79: X20 CrMoV 12 1 hoch Cr
BMB40
003M0390m

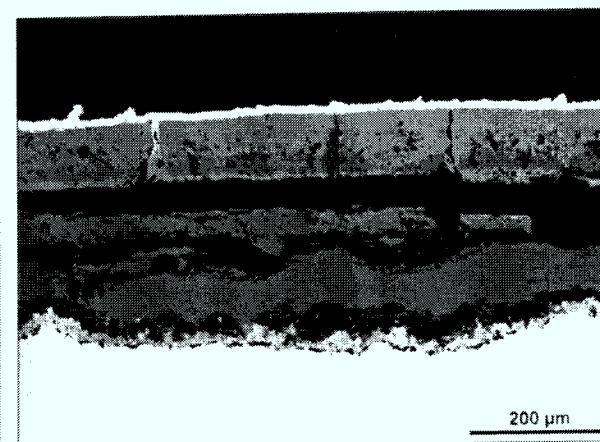


Bild 6.80: 9Cr-1Mo
FAJ1
003M0384m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

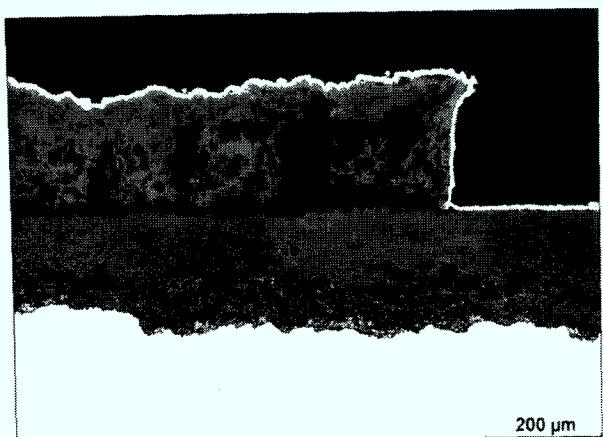


Bild 6.81: G-9Cr-1Mo-1W
FAF1
004P0257m

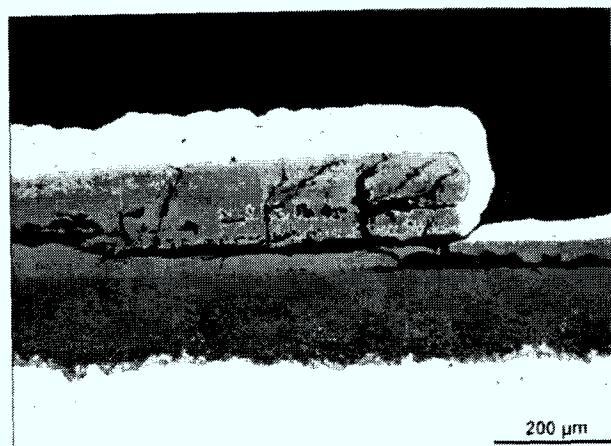


Bild 6.82: 10Cr-0,5Mo-2W
FAM1
004P0196m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

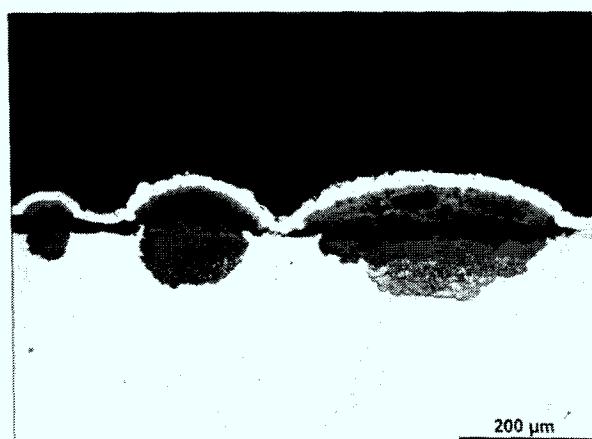


Bild 6.83: 10Cr-2,5W-Co
FASI
003M0387m



Bild 6.84: 10Cr-2,5W-Co
FAS1
003M0389m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O
(bei diesem Stahl sind beide Erscheinungsformen typisch)

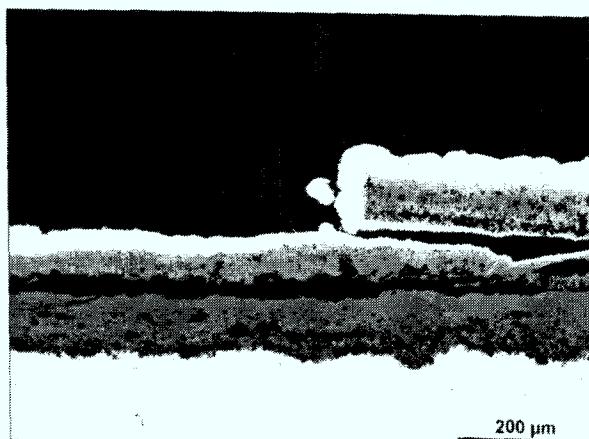


Bild 6.85: X20 CrMoV 12 1 niedr. Cr
DEC7
003M0391m

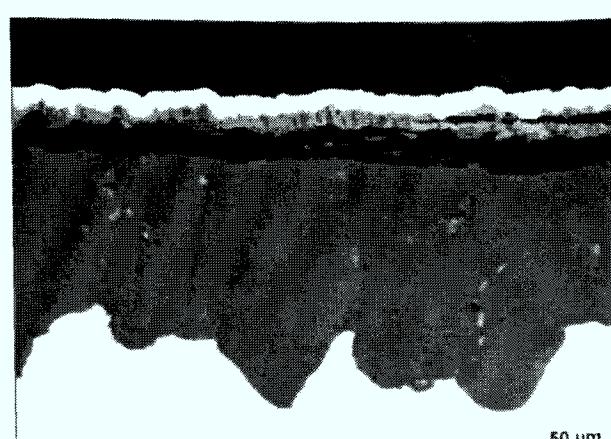


Bild 6.86: X3 CrNiMoN 17 13
CTA34
003M0353m

Oxidationszeit 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Die wesentlichen Ergebnisse der Langzeitauslagerungen in Ar-50Vol.% H₂O im Temperaturbereich zwischen 550 und 650°C lassen sich wie folgt zusammenfassen:

Der einzige Stahl, der im gesamten betrachteten Temperaturbereich mit Abstand die geringsten Schichtdicken und Massenzunahmen zeigt, ist X20 CrMoV 12 1 hoch Cr mit einem Chromgehalt von 11,2%.

Der Austenit X3 CrNiMoN 17 13 oxidiert trotz des hohen Chromgehaltes von 16,5% bei den beiden betrachteten Temperaturen von 600 und 650°C wesentlich stärker als der X20 CrMoV 12 1 hoch Cr. Diese Tatsache kann nicht nur auf den höheren Wärmeausdehnungskoeffizienten (Bild 3.2) zurückgeführt werden, da die hohe Massenzunahme bereits nach 250 Stunden auftritt, wo noch kein Temperaturwechsel stattgefunden hat. Aus den Schliffbildern wird gleichfalls deutlich, daß insbesondere ganze Körner vollständig oxidieren (Bild 6.61, 6.62 und 6.86) und die äußere Oxidschicht fast gänzlich abgeplatzt ist, was auf den o. a. hohen Wärmeausdehnungskoeffizienten zurückzuführen ist.

Während alle 9-12% Cr-Stähle bei 550°C auch nach 10000 Stunden noch auf großen Bereichen der Proben teilweise sehr dünne Schichten zusammen mit einzelnen Nodulen aufweisen, ändert sich dieses Oxidationsverhalten bei den höheren Temperaturen. Die Abschnitte dicker Schichtbildung nehmen mit steigender Temperatur deutlich zu. Bei 650°C zeigen nur noch X20 hoch Cr und 10Cr-2,5W-Co diese Nodulbildung.

Die Streubreite bei den Massenänderungen und der gemessenen maximalen Schichtdicken der einzelnen Legierungen ist speziell bei geringen Massenänderungen besonders ausgeprägt und nimmt mit steigender Temperatur bei gleichzeitig größer werdenden Massenzunahmen deutlich ab.

Wie die Langzeituntersuchungen zeigen, ist es in den meisten Fällen nicht möglich, nur anhand der Kurven der Massenänderungen der Proben auf das Oxidationsverhalten und die sich bildenden Schichtdicken zu schließen. Deswegen müssen metallographische Nachuntersuchung an gleichem Probenmaterial mit unterschiedlicher Auslagerungszeit durchgeführt werden, um eine Beurteilung des Oxidationsverhaltens zu ermöglichen.

6.4. Oxidation unter erhöhtem Druck in wasserdampfhaltigen Atmosphären

Die Atmosphäre, der die 9-12% Cr-Stähle bei ihrem Betrieb in den Kraftwerken ausgesetzt sind, steht im Kessel bis hin zur MD-Turbine unter hohem Druck. Die angepeilten maximalen Drücke von bis zu 300 bar lassen die Frage nach der Druckabhängigkeit der Oxidationsraten aufkommen. Daher wurden in einem Stichprobenversuch vier Stähle für 240 Stunden bei 650°C und 300 bar in H₂O ausgelagert. Die Stähle wurden dazu jeweils in einen kleinen, mit Wasser gefüllten Goldbehälter gelegt, der verschlossen wurde. Diese Behälter wurden in einer Hochdruckkammer deponiert und in dieser Kammer anschließend Dampf von 650°C und 300 bar ausgesetzt. Dieser Druck bildete sich durch die Verdampfung des Wassers ebenfalls im Probenbehälter. Als Gegenversuch liefen die gleichen Proben für 250 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O und 1 bar in der Ofenanlage für die Langzeitversuche. In beiden Auslagerungsversuchen wurden die Proben während der Auslagerungszeit nicht thermozykliert. Im folgenden werden, nach den Stahlsorten geordnet, zunächst die metallographischen Querschliffe und REM-Aufnahmen von den Oberflächen der Stähle nach Auslagerung bei 1 bar in Ar-50Vol.% H₂O gezeigt. Es folgen die Bilder nach Auslagerung im Hochdruckreaktor in H₂O / H₂O.

Es fand während der Auslagerung bei 650°C kein Temperaturwechsel statt, trotzdem finden sich sowohl bei den Normal- als auch bei den Hochdruckproben Risse in der Oxidschicht. Dies kann auf die entstehenden Spannungen in der Oxidschicht während der Abkühlphase nach Beendigung des Experiments zurückgeführt werden (vergl. Kapitel 8.2.10.1).

6.4.1. X20 CrMoV 12 1 hoch Cr

Während nach der Auslagerung bei 1 bar die Oberfläche sowohl von Nodulen (Bild 6.87) als auch von großflächigen Oxidschichten bedeckt ist (Bilder 6.88 und 6.89), zeigt sich bei der unter Hochdruck ausgelagerten Probe eine durchgängige Oxidschicht (Bild 6.91), bei der auch keine waagerechten Risse an der Grenze zwischen Fe₃O₄ und (Fe, Cr, Mn)₃O₄ zu beobachten sind. Die maximale Schichtdicke beträgt sowohl bei der Normal- als auch bei der Hochdruckprobe etwa 40 µm. Dabei ist die Oxidschicht auf der Hochdruckprobe durchgehend, während die 1 bar-Probe Nodule zeigt.

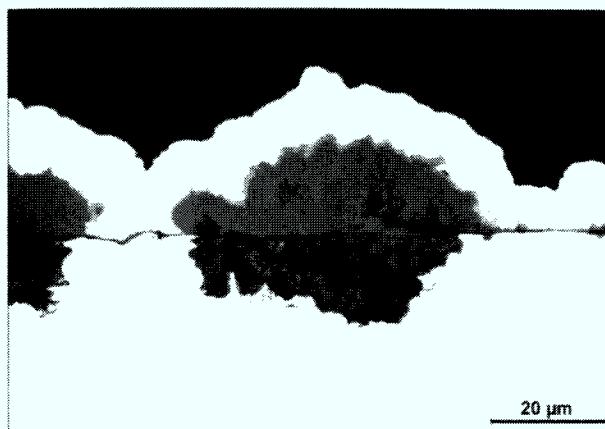


Bild 6.87:
BMB81

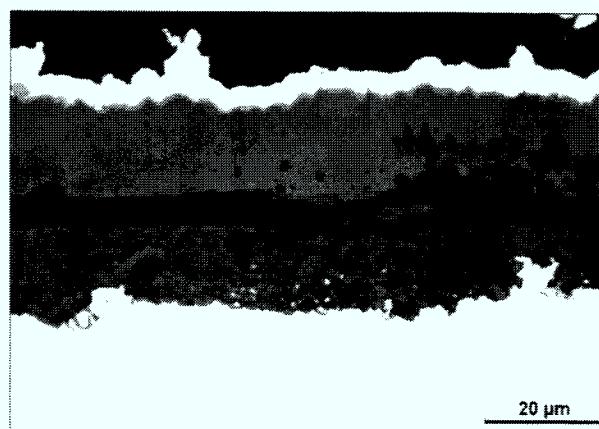


Bild 6.88:
004P0136

X20 CrMoV 12 1 hoch Cr nach Oxidation für 250h bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O und
1 bar

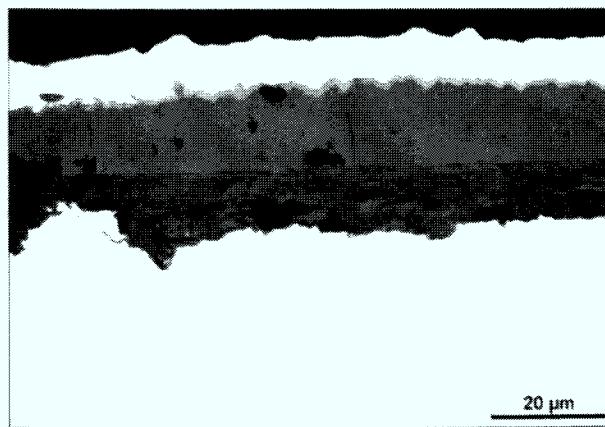


Bild 6.89:
BMB81

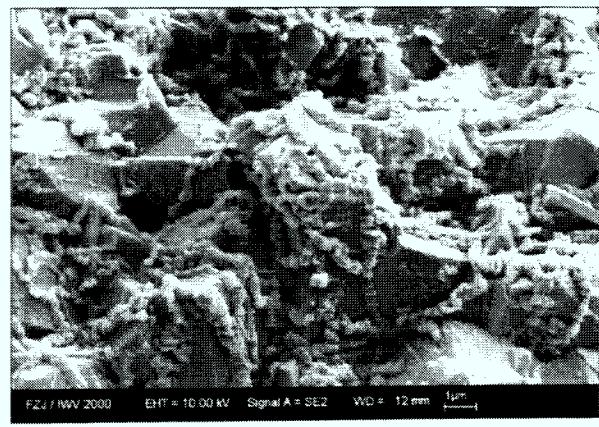


Bild 6.90:
S040B03

X20 CrMoV 12 1 hoch Cr nach Oxidation für 250h bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O und
1 bar

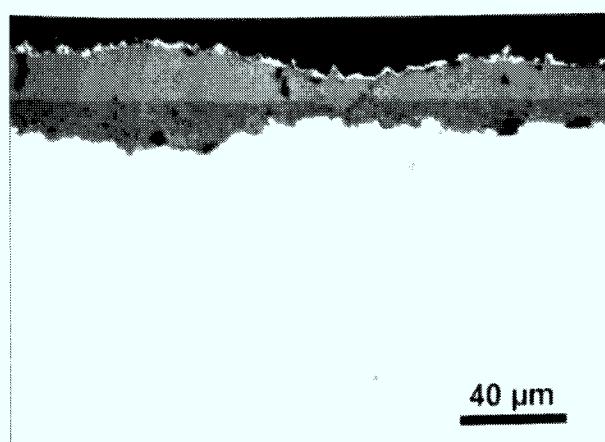


Bild 6.91:
BMB615

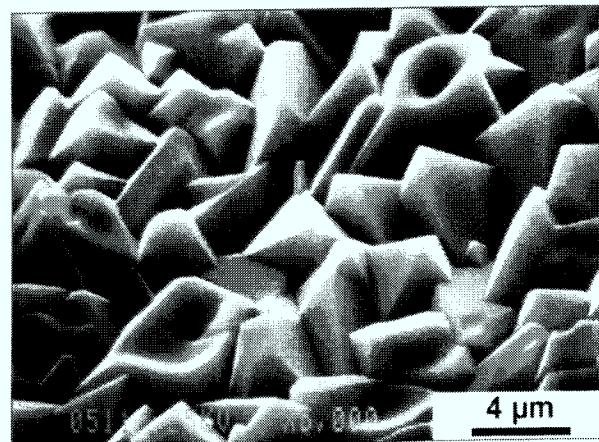


Bild 6.92:
00-158-1

X20 CrMoV 12 1 hoch Cr nach Oxidation für 240h bei 650°C in H₂O / H₂O und
300 bar

6.4.2. 10Cr-1,4Mo

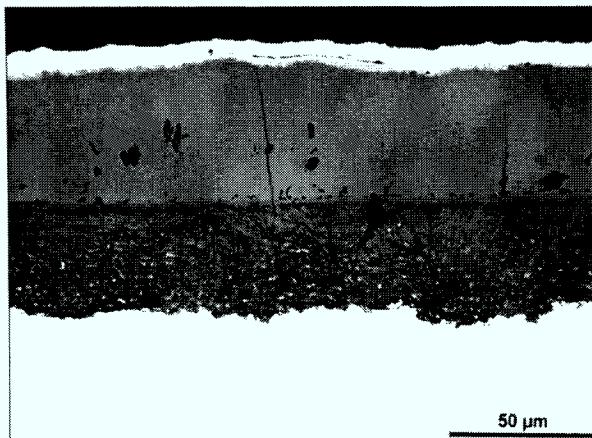


Bild 6.93:
FAP25

004P0087m

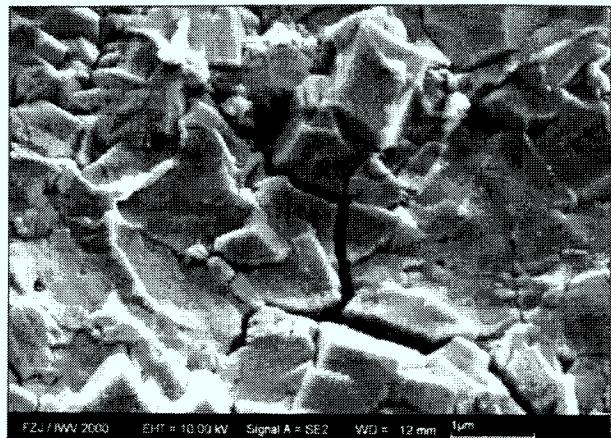


Bild 6.94:

S040A02

10Cr-1,4Mo nach Oxidation für 250h bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O und
1 bar

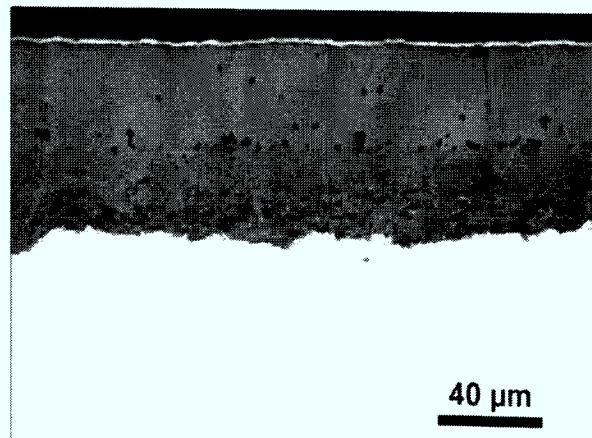


Bild 6.95:
FAP625

00-157-1

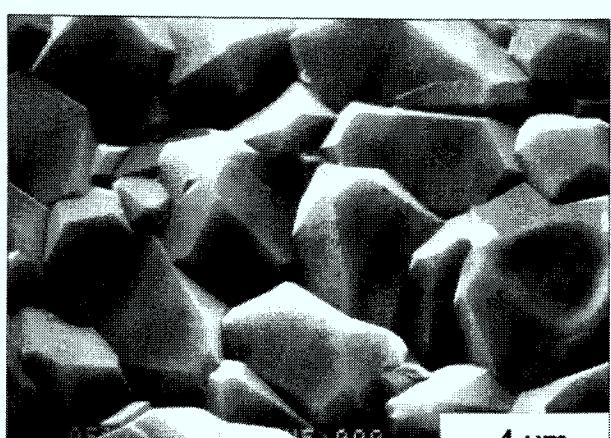


Bild 6.96:

00-174-1

10Cr-1,4Mo nach Oxidation für 240h bei 650°C in H₂O / H₂O und
300 bar

6.4.3. P92

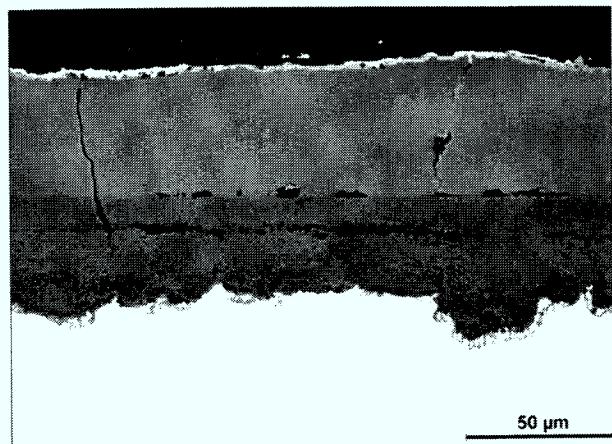


Bild 6.97:
CQM32

004P0140m

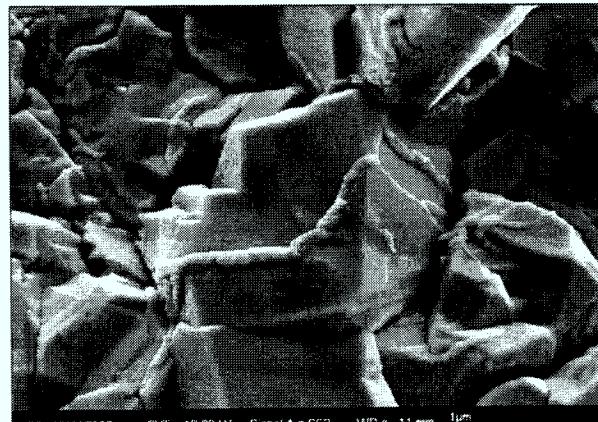


Bild 6.98:
S040D03

P92 nach Oxidation für 250h bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O und
1 bar

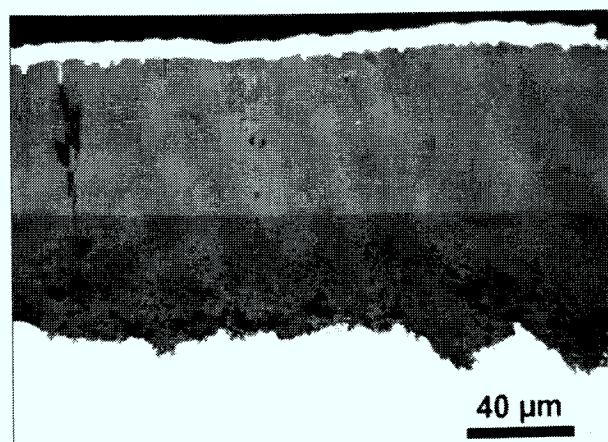


Bild 6.99:
CQM705

00-159-1

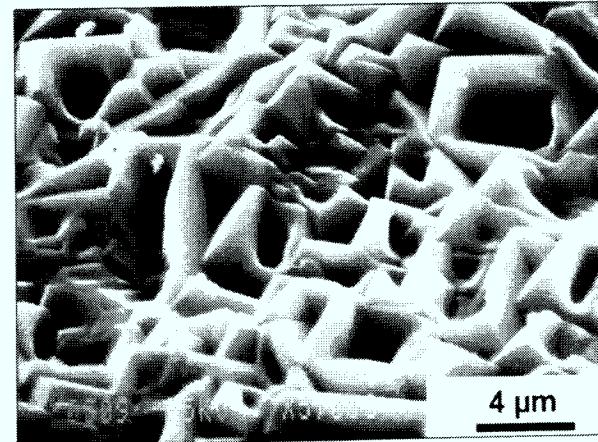


Bild 6.100:

00-162-1

P92 nach Oxidation für 240h bei 650°C in H₂O / H₂O und
300 bar

6.4.4. X3 CrNiMoN 17 13

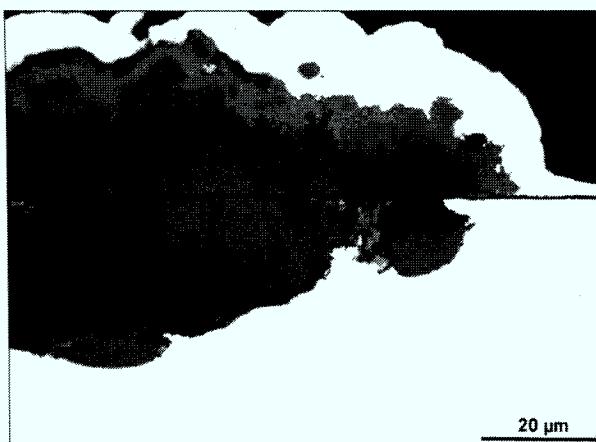


Bild 6.101:
CTA37

004P0084m

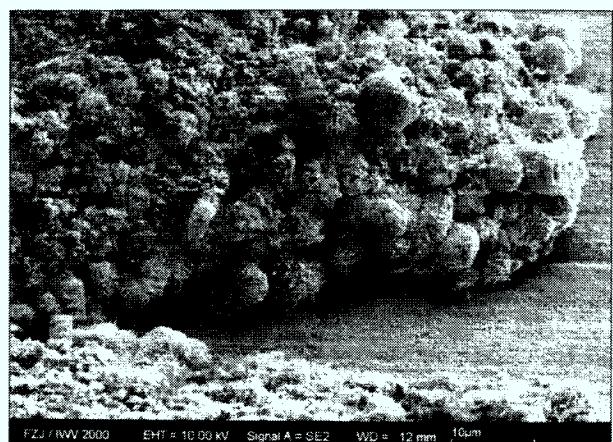


Bild 6.102:

SO40C02

X3 CrNiMoN 17 13 nach Oxidation für 250h bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O und
1 bar

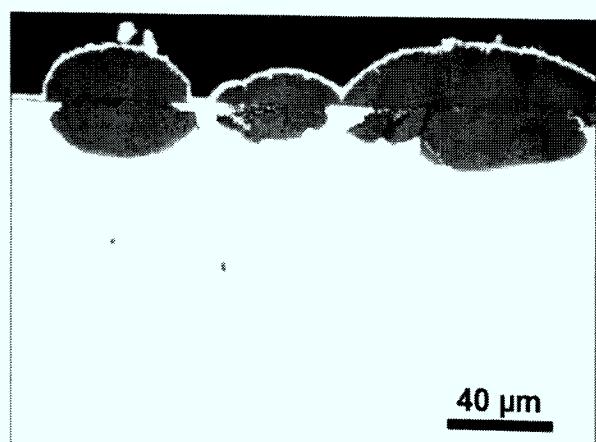


Bild 6.103:
DBK612

00-160-1

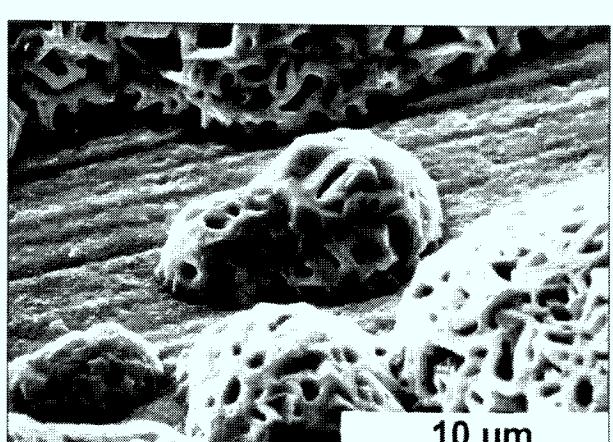


Bild 6.104:

00-184-1

X3 CrNiMoN 17 13 nach Oxidation für 240h bei 650°C in H₂O / H₂O und
300 bar

6.4.5. Bewertung des Druckeinflusses

Die gravierenden Unterschiede zwischen den Normal- und den Hochdruckversuchen sind zum einen, daß sich bei Normaldruck auf allen 4 Stählen an der Grenzfläche Schicht/Gas eine dünne Schicht Fe₂O₃ gebildet hat, die bei den Hochdruckproben nicht beobachtet werden kann. Zum anderen unterscheidet sich bei den Stählen die Kristallstruktur auf der Oberfläche nicht nur durch die Anwesenheit des Fe₂O₃, auch sind die einzelnen Kristallite nach der Auslagerung bei 1 bar deutlich kantiger und wesentlich mehr von Rissen durchzogen (Bild 6.94). Demgegenüber weisen die Kristalle der Hochdruckproben mehr Krater und Poren auf (Bild 6.96). Beim Austenit ist die Ausbildung der Poren auf der Oberfläche der

Hochdruckprobe noch wesentlich stärker zu beobachten als bei der Probe, die bei 1 bar ausgelagert wurde. Die gemessene maximale Schichtdicke für die 4 Stähle in den zwei Atmosphären ist in Tabelle 6.1 aufgeführt.

| Stahl | interne Bezeichnung: | 1 bar Ar-50Vol.% H ₂ O | 300 bar H ₂ O / H ₂ O |
|------------------------|----------------------|-----------------------------------|---|
| X20 CrMoV 12 1 hoch Cr | BMB | 40 µm | 40 µm |
| P92 | CQM | 110 µm | 110 µm |
| 10Cr-1,4Mo | FAP | 90 µm | 70 µm |
| X3 CrNiMoN 17 13 | DBK | 50 µm | 40 µm |

Tabelle 6.1: Maximal gemessene Oxidschichtdicken verschiedener Stähle nach Oxidation bei 650°C für 250 Stunden / 1 bar bzw. 240 Stunden / 300 bar

Demnach unterscheiden sich die maximalen Schichtdicken, die sich in Normal- und Hochdruck bilden, beim X20 CrMoV 12 1 hoch Cr und dem P92 nicht. Bei 10Cr-1,4Mo und dem Austenit X3 CrNiMoN 17 13 sind die maximalen Schichtdicken, die sich bei Normaldruck gebildet haben, geringfügig größer als die, die sich bei hohen Drücken gebildet haben. Die Oxidschichten auf X20 CrMoV 12 1 hoch Cr sind bei 300 bar durchgängig dick, während die Normaldruckprobe Nodule aufweist.

Als Fazit bei der Bewertung des Druckeinflusses lässt sich festhalten:

- Die maximalen Schichtdicken, die sich bei 1 bar und 300 bar während der Auslagerung für 250 bzw. 240 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.%H₂O gebildet haben, sind annähernd gleich.
- Die Stähle, die schon bei Normaldruck eine schlechte Oxidationsbeständigkeit haben, zeigen dieses Verhalten auch im Hochdruck.
- Während der X20 CrMoV 12 1 hoch Cr bei 1 bar Nodulbildung zeigt, ist nach Auslagerung bei 300 bar eine durchgängige Oxidschicht entstanden. Der hohe Druck scheint hier die Bildung einer schützenden Oxidschicht zu verhindern.

6.5. Korrosionsraten der Stähle in Ar-50Vol.% H₂O

Die Dauer der Langzeituntersuchungen beträgt mit 10000 Stunden nur ein Zehntel, bezogen auf die angestrebte reale Einsatzdauer der 9-12% Cr-Stähle im Kraftwerksbetrieb. Um

Aussagen über die Verwendungszeit dieser Stähle bei den jeweiligen Temperaturen treffen zu können, ist es von größter Wichtigkeit, die Zeitgesetze zu kennen, nach denen die Oxidation abläuft. Im allgemeinen wird in der Korrosionsforschung zwischen logarithmischen, parabolischen und linearen Zeitgesetzen unterschieden [55, 56]. Wird als geschwindigkeitsbestimmender Schritt für die Oxidation die Wanderungsgeschwindigkeit der Leerstellen zugrunde gelegt, so ergibt sich aus dem ersten Fick'schen Gesetz für Diffusionsvorgänge:

$$j_{V_M} = k \cdot \frac{dx}{dt} = D_{V_M} \cdot \frac{C''_{V_M} - C'_{V_M}}{x} \quad (4)$$

Dabei stellt j_{V_M} die Leerstellenwanderungsgeschwindigkeit, k eine Konstante, x die Dicke der Oxidschicht, t die Zeit, D_{V_M} den Diffusionskoeffizienten, C''_{V_M} die Kationenleerstellenkonzentration an der Grenzfläche Metall/Metallocid, C'_{V_M} die Kationenleerstellenkonzentration an der Grenzfläche Metallocid/Gas dar [57].

Durch Integration ergibt sich das parabolische Zundergesetz:

$$x^2 = \left(\frac{\Delta m}{A} \right)^2 = K_p \cdot t + C \quad (5)$$

Dabei ist m die Masse der Probe bzw. Δm deren Massenänderung, A die Probenoberfläche, K_p die Zunderkonstante, t die Zeit und C eine Integrationskonstante.

Nicht immer aber folgen die verschiedenen Materialien diesem Gesetz genau. Um aber auch diese Abweichungen beschreiben zu können, kann auf die verallgemeinerte Form des parabolischen Zeitgesetzes zurückgegriffen werden.

$$\left(\frac{\Delta m}{A} \right)^n = K_n \cdot t + C \quad (6)$$

Wird diese Gleichung logarithmiert, so ergibt sich:

$$\log \left(\frac{\Delta m}{A} \right) = \frac{1}{n} \log t + C \quad (7)$$

In einem doppeltlogarithmischen Diagramm stellt diese Beziehung eine Geradengleichung dar, der Form:

$$y = a \cdot x + b \quad (8)$$

Falls sich also in einer Massenänderungskurve, die doppeltlogarithmisch aufgetragen ist, ein linearer Zusammenhang zwischen flächenbezogener Massenänderung und der Zeit ergibt, kann nun die Steigung der Geraden und damit der Exponent n bestimmt werden.

Die eigentliche Schwierigkeit bei der Bestimmung von Zeitgesetzen liegt aber darin, festzustellen, wie groß die Massenänderung der Probe wirklich ist. Bei den hier betrachteten Stählen platzte während der Auslagerung, je nach Temperatur und Legierung, mehr oder weniger Oxid ab. Dieses Oxid wurde in den Töpfen (Crucibles) aufgefangen, in denen die Proben (Specimen) während der Auslagerung lagen (siehe Kapitel 5.3). Die Messungen wurden so durchgeführt, daß zunächst zu Beginn das Anfangsgewicht sowohl von der Probe als auch vom Tiegel gemessen wurde. Bei jeder Gewichtsmessung wurde nun zunächst Tiegel samt Probe gewogen. Anschließend wurde die Waage auf Null tariert und die Probe aus dem Tiegel entnommen. So wurde das aktuelle Probengewicht bestimmt. Sowohl die Massenänderung des Tiegels als auch die der Probe wurde auf die Probenoberfläche bezogen. Die einzige Möglichkeit, wie bei dieser Meßmethode Oxid verloren gehen kann, ist ein Abplatzen des Oxides von der Probe während der kurzen Zeit, in der die Probe mit einer Pinzette aus dem Tiegel genommen und gehalten wird. Würde z.B. die Probe erst aus dem Tiegel genommen und separat gewogen, wäre die verlorengegangene Oxidmenge durch die Verfahrensweise: Herausnehmen aus dem Tiegel, Ablegen auf der Waage und wieder Hineinlegen in den Tiegel wesentlich größer. Daß es dennoch manchmal zu Oxidverlust kommt, ist an den Knicken in einigen der Massenänderungskurven der Töpfe zu sehen. Eine weitere Schwierigkeit, die bei der Messung der Massenänderungen bei den Töpfen auftritt, ist die, daß das abgeplatzte Oxid in den meisten Fällen aus Fe_3O_4 besteht. Dieses Fe_3O_4 oxidiert aber auf dem Tiegelboden liegend in der Ar-50Vol.% H_2O Atmosphäre weiter zu dem hier thermodynamisch stabilen Fe_2O_3 . Das bedeutet aber, daß bei Subtraktion Massenzunahme Tiegel minus Massenzunahme Probe das Ergebnis nicht etwa der Metallverlust der Probe ist, sondern daß die Sauerstoffaufnahme des Oxides durch die weitere Oxidation des abgeplatzten Oxides im Tiegel hinzukommt. In den folgenden Diagrammen kennzeichnet die Beschriftung Crucible den Tiegel und Specimen die Probe. Für die Andeutung der Zeitgesetze in Form der in die Diagramme eingezeichneten Geraden wird die Massenänderung des Tiegels herangezogen, womit auch das abgeplatzte Oxid mit in die Rechnung einbezogen wird. Die Verfälschung des Ergebnisses durch die o. a. weitere Oxidation des abgeplatzten Oxides zu Hämatit muß dabei berücksichtigt werden. Das bedeutet aber gleichzeitig, daß hier keine

eindeutigen Zahlenwerte für die Zeitgesetze angegeben werden können. Vielmehr wird deutlich, daß bei der Betrachtung des Oxidationsverhaltens der 9-12% Cr-Stähle nicht nur ein einzelner Mechanismus der Oxidation in Ar-50Vol.% H₂O zugrunde gelegt werden kann. Die unterschiedlichen Steigungen der Ausgleichsgeraden, die bei den einzelnen Proben am Anfang und gegen Ende der Auslagerungszeit auftreten, zeigen, daß in dem hier betrachteten Zeitraum zumindest zwei unterschiedliche Oxidationsmechanismen vorherrschen. Auch nach 10000 Stunden finden noch Veränderungen bei der Oxidschichtbildung statt, was die Schliffbilder der Langzeitproben zeigen (siehe Kapitel 6.3). Die bei den meisten Proben auftretende Bildung von Fe₂O₃ an der Grenzfläche Oxid/Gas ist ein Anzeichen dafür, daß sich der Oxidationsprozeß verlangsamt hat. Jetzt ist es für den weiteren zeitlichen Verlauf der Oxidation von entscheidender Bedeutung, wann, ob und an welcher Stelle das Oxid abplatzt. Voraussetzung für die Bildung von Zeitgesetzen wäre es aber, dieses Abplatzverhalten mit z. B. einer kritischen Schichtdicke resp. Massenänderung beschreiben zu können. Daß dies nicht statthaft ist, wird im folgenden an drei Beispielen gezeigt. Es wird erläutert, wie das Wachstum der Oxidschichten anhand der Massenänderungsdiagramme beurteilt werden kann, und es wird aufgezeigt, wo die Beschränkungen bei der Extrapolation von Oxidationsraten der hier betrachteten Stähle liegt.

6.5.1. 30 CrMoNiV 5 11

Die Massenänderungen des 1%Cr-Stahles werden in Bild 6.105 gezeigt. Bei dem Vergleich der Massenänderungen von Töpfen mit denen der Proben fällt auf, daß bei der 600°C-Probe so gut wie kein Oxid abplatzt, und das, obwohl die Massenänderung nach 10000 Stunden etwa 31,2 mg/cm² beträgt. Im Gegensatz dazu platzt jedoch bei der Probe, die bei der niedrigeren Temperatur von 550°C ausgelagert wurde, schon bei einer Massenänderung von etwa 7,5 mg/cm² deutlich Oxid ab. Aufgrund dieses völlig unterschiedlichen Abplatzverhaltens läßt sich keine kritische Oxidschichtdicke oder Massenzunahme ableiten.

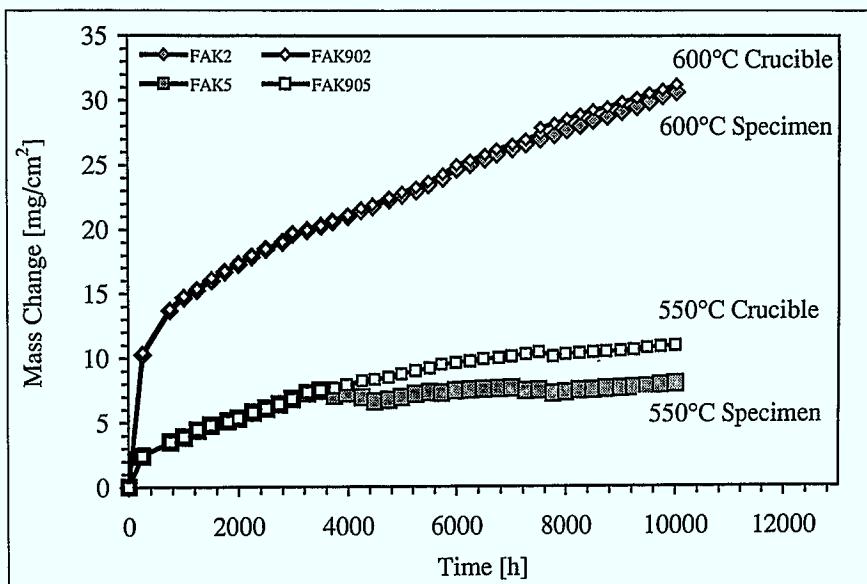


Bild 6.105: Massenänderung als Funktion der Zeit von 30 CrMoNiV 5 11

In Bild 6.106 ist die Massenänderung als Funktion der Zeit in doppeltlogarithmischem Maßstab aufgetragen. Bei der 550°C-Probe platzte bei der Messung nach 7750 Stunden Auslagerung ein Teil der Oxidschicht ab und ging somit für die folgenden Messungen verloren. Der so entstandene Knick in der Massenänderungskurve sollte bei der Bildung der Ausgleichsgeraden keine Berücksichtigung finden. Bei der 600°C-Kurve ist zu erkennen, daß sie sich besser durch zwei Geraden approximieren lässt.

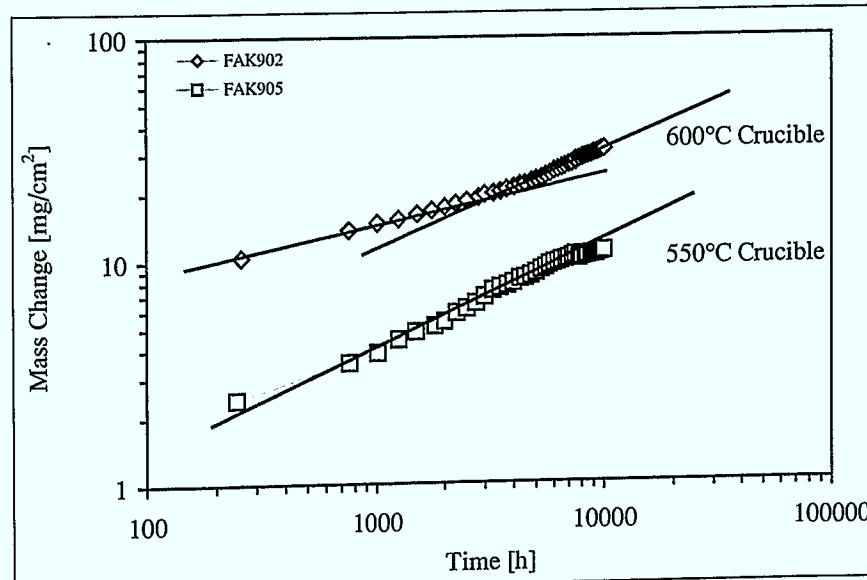


Bild 6.106: Massenänderung als Funktion der Zeit von 30 CrMoNiV 5 11 in doppeltlogarithmischer Auftragung

6.5.2. 10Cr-1Mo-1W

Auch bei dem 10Cr-1Mo-1W lässt sich ebenso, wie schon bei 30 CrMoNiV 5 11 beobachtet, kein Zusammenhang zwischen Massenzunahme und Abplatzverhalten erkennen. Bei 625°C

findet das Abplatzen schon bei etwa 2500 Stunden statt, während es bei 650 und 600°C bei 6000 bzw. nach 7500 Stunden zu beobachten ist (Bild 6.107).

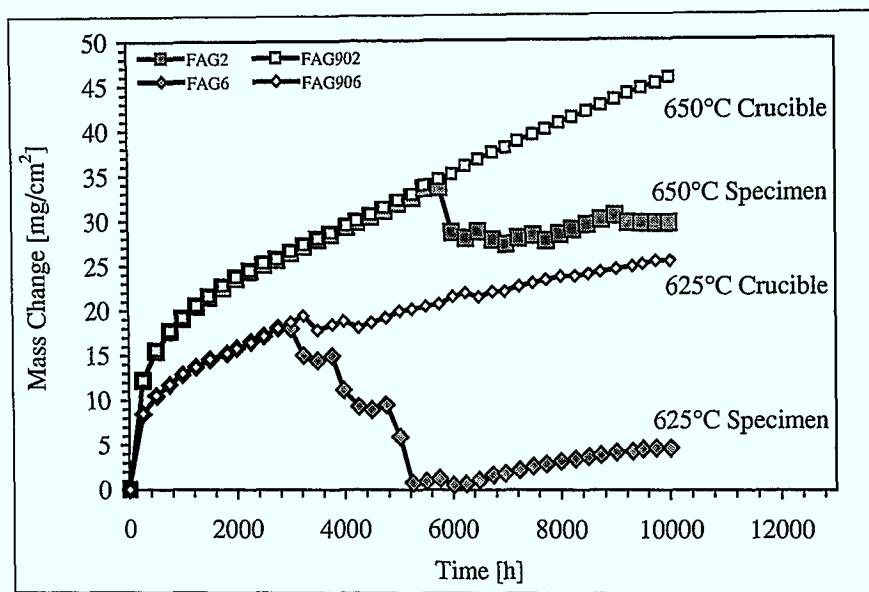


Bild 6.107a: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-1Mo-1W

Auch hier macht die doppeltlogarithmischen Auftragung (Bild 6.108) deutlich, daß sich die Oxidationsraten bei 650, 625 und 550°C im beobachteten Zeitraum nicht durch nur eine Gerade approximieren lassen.

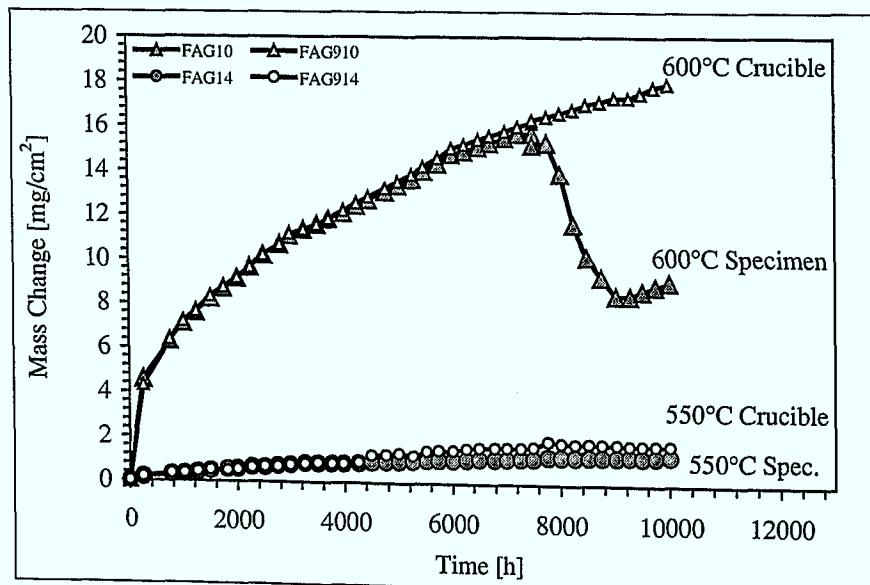


Bild 6.107b: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-1Mo-1W

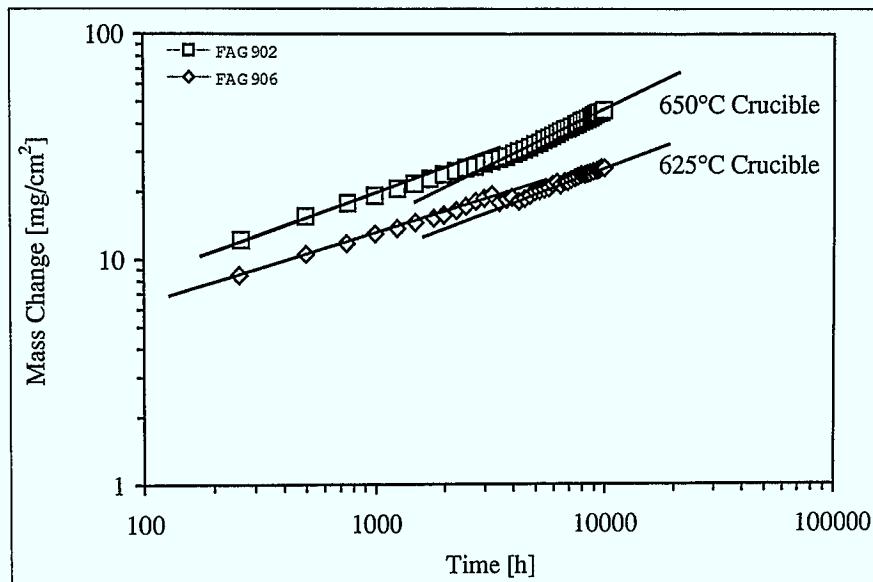


Bild 6.108a: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-1Mo-1W in doppeltlogarithmischer Auftragung

Daß die Beurteilung des Oxidationsverhaltens durch die alleinige Betrachtung einer Massenänderungskurve keinen eindeutigen Aufschluß liefert, soll an folgendem Beispiel verdeutlicht werden. Bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O zeigt 10Cr-1Mo-1W bei allen drei Proben eine unterschiedliche Wachstumsrate (Bild 6.109). Dabei beträgt die Streuung der drei Proben bereits nach 1000 Stunden mehr als 100%.

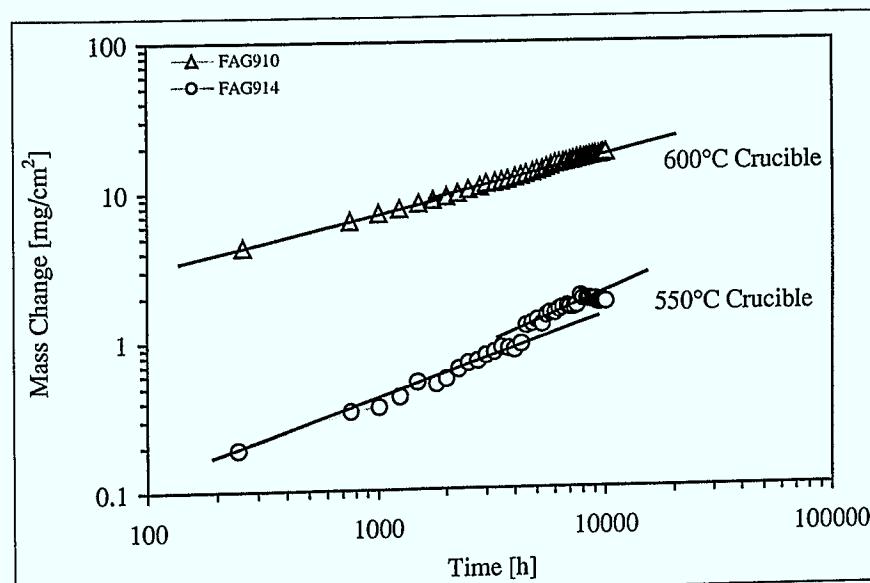


Bild 6.108b: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-1Mo-1W in doppeltlogarithmischer Auftragung

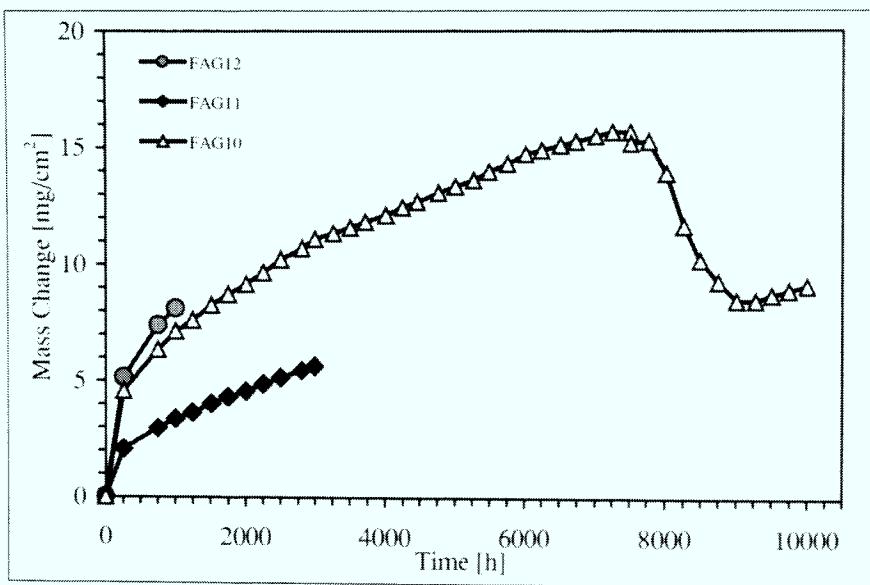


Bild 6.109: Massenänderung von 10Cr-1Mo-1W während der Auslagerung bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O, Streuung

Sowohl die 1000- als auch die 3000-Stunden-Probe (Bild 6.110 und Bild 6.111) besitzen eine durchgängige Oxidschicht, die bei der 10000-Stunden-Probe (Bild 6.52 und Bild 6.51) trotz der wesentlich längeren Laufzeit teilweise durch sehr dünne Abschnitte durchbrochen ist, die mit Nodulen durchsetzt sind.

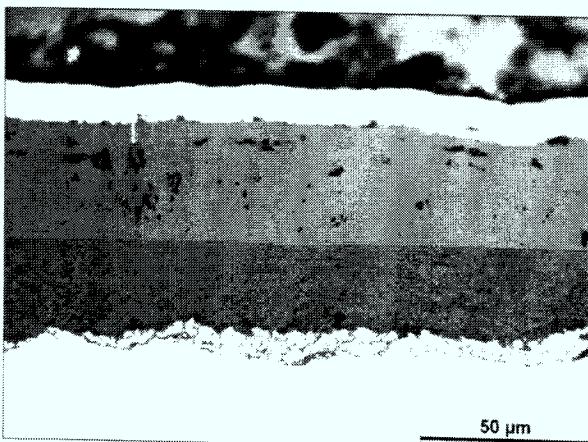


Bild 6.110:
FAG12

912M0114m

1000h

10Cr-1Mo-1W nach Oxidation bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

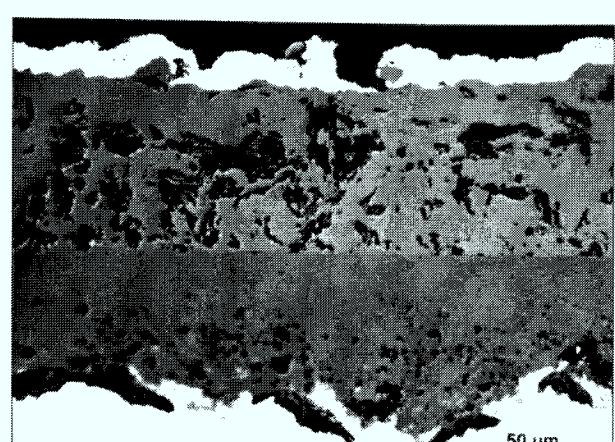


Bild 6.111:
FAG11

912M0115m

3000h

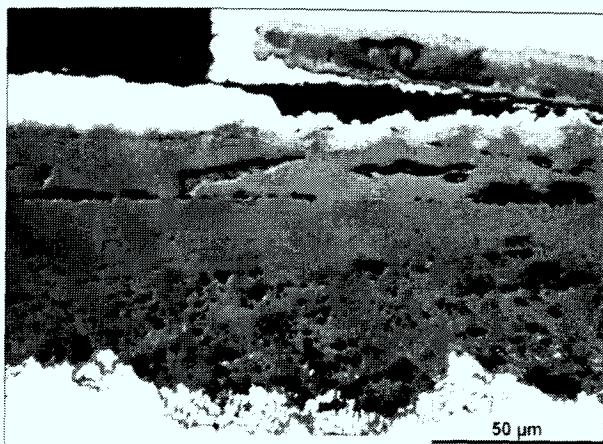


Bild 6.52:
FAG9
912M0116m

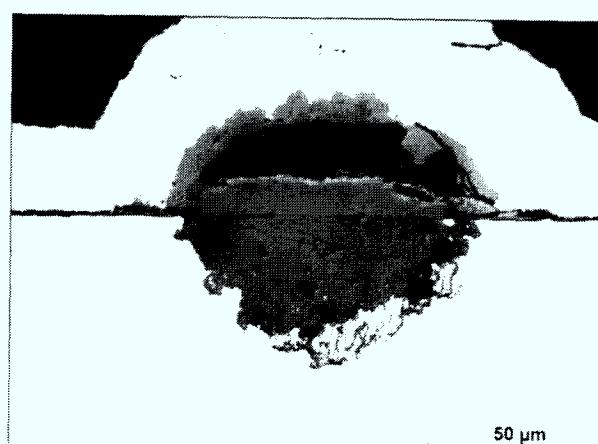


Bild 6.51:
912M0121m

10Cr-1Mo-1W nach Oxidation für 10000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

6.5.3. 9Cr-1Mo

Am Beispiel von 9Cr-1Mo bei 650°C (Bild 6.112a) ist gut zu erkennen, wie wichtig es ist, möglichst langfristig angelegte Versuche im Rahmen einer Untersuchung des Oxidationsverhaltens durchzuführen. Das Oxid platze erst vor dem letzten Auslagerungszyklus ab. Bei 9Cr-1Mo ist ebensowenig wie bei den schon vorgestellten Stählen ein Zusammenhang zwischen Massenänderung und Abplatzverhalten zu erkennen.

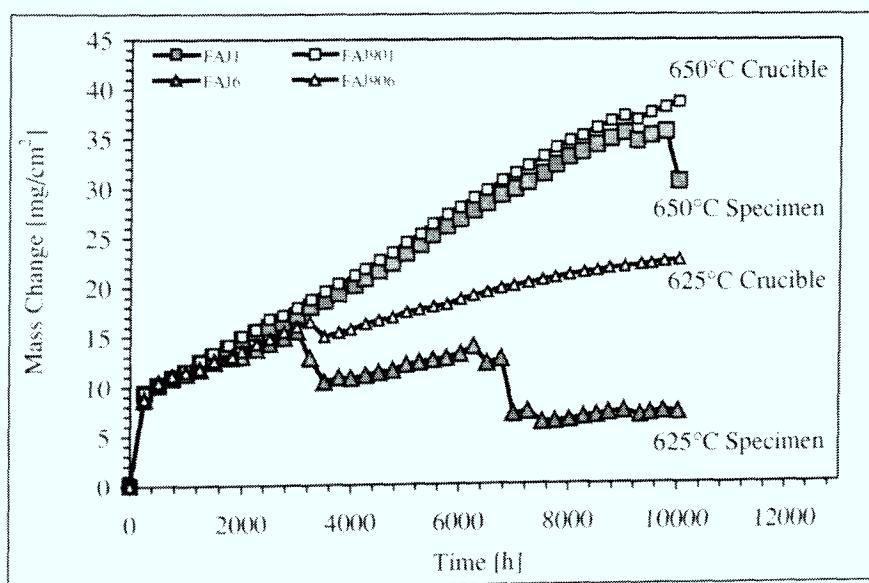


Bild 6.112a: Massenänderung als Funktion der Zeit von 9Cr-1Mo

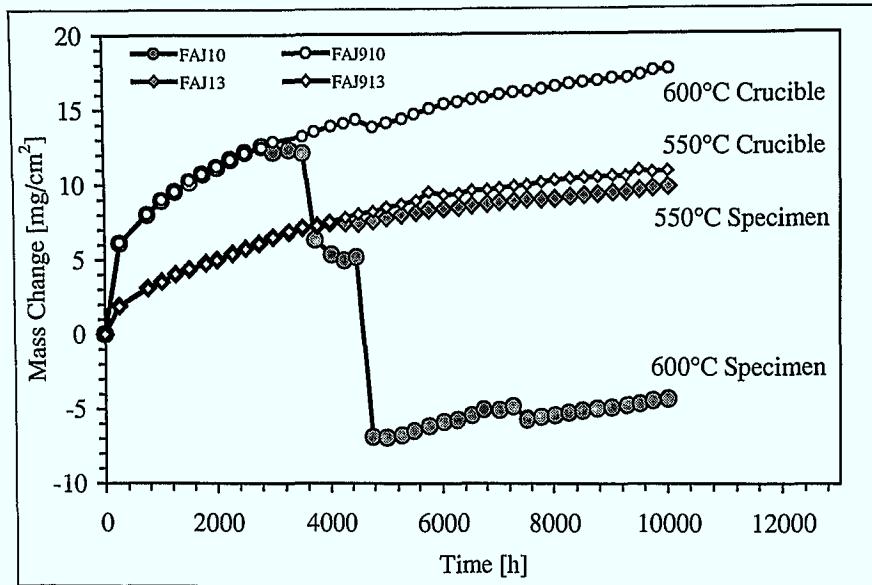


Bild 6.112b: Massenänderung als Funktion der Zeit von 9Cr-1Mo

In der doppeltlogarithmischen Darstellung (Bild 6.113) ist das zeitliche Verhalten ebenfalls für die meisten der gewählten Temperaturen nicht durch nur eine Gerade zu beschreiben.

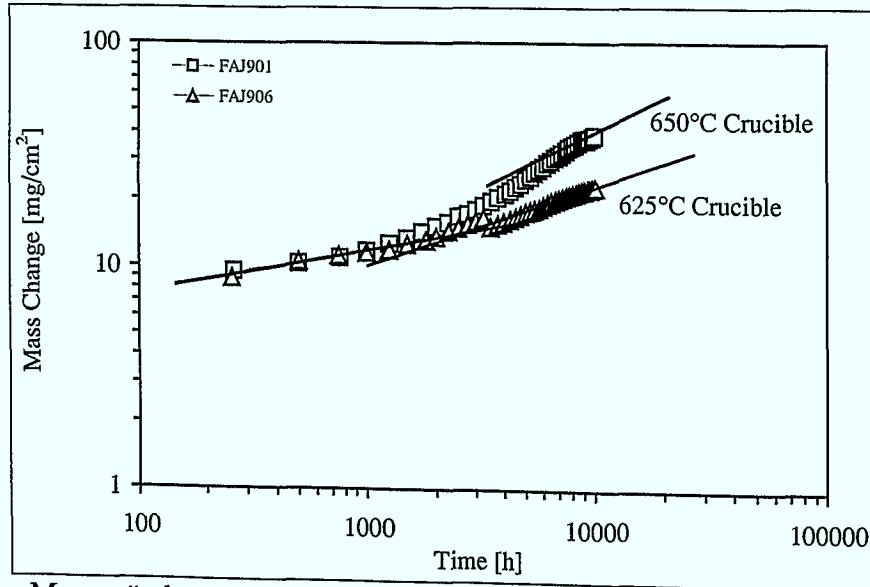


Bild 6.113a: Massenänderung als Funktion der Zeit von 9Cr-1Mo in doppeltlogarithmischer Auftragung

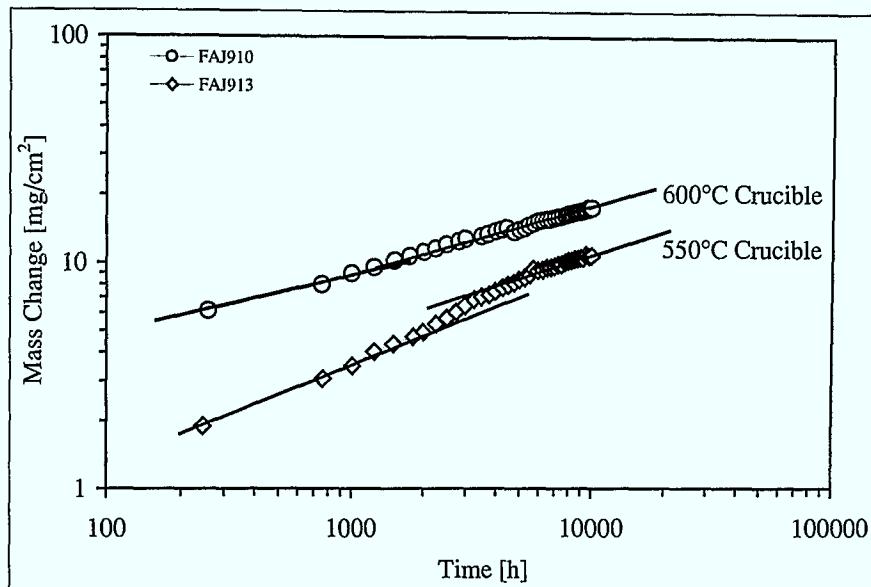


Bild 6.113b: Massenänderung als Funktion der Zeit von 9Cr-1Mo in doppeltlogarithmischer Auftragung

Die Schwierigkeiten bei der Ermittlung von Zeitgesetzen seien hier am Beispiel der 650°C-Proben verdeutlicht. In Bild 6.114 sind die Massenänderungen der 4 Proben, die 1000, 3000 und 10000 Stunden ausgelagert wurden, zu sehen. Die Kurven der Massenänderungen verlaufen zwar sehr gleichförmig, dafür unterscheiden sich aber die entstandenen Oxidschichten stark voneinander. Bei der 1000-Stunden-Probe ist die Oxidschicht teilweise abgeplatzt, wobei zu vermuten ist, daß dieses Abplatzen durch die mechanische Belastung während der Präparation verursacht wurde (Bild 6.115); es gibt aber auch große Bereiche, die wesentlich weniger Poren aufweisen und daher keine Abplatzungen zeigen (Bild 6.25). Bei der 3000-Stunden-Probe (Bild 6.116) ist eine wesentlich größere Porösität in der äußeren Spinellschicht zu beobachten. Gleichzeitig ist ein ausgeprägter Porensaum an der Grenzfläche von innerer Oxidation und Spinellschicht zu erkennen. Nach 10000 Stunden haben sehr große Bereiche der Oxidschicht keinen Kontakt mehr zur Probe. Diese Bereiche platzen aber nicht großflächig ab. Der Porensaum an der Grenzfläche von innerer Oxidation und Spinellschicht ist stärker ausgeprägt, als es ohnehin schon bei der 3000 Stunden Probe der Fall war.

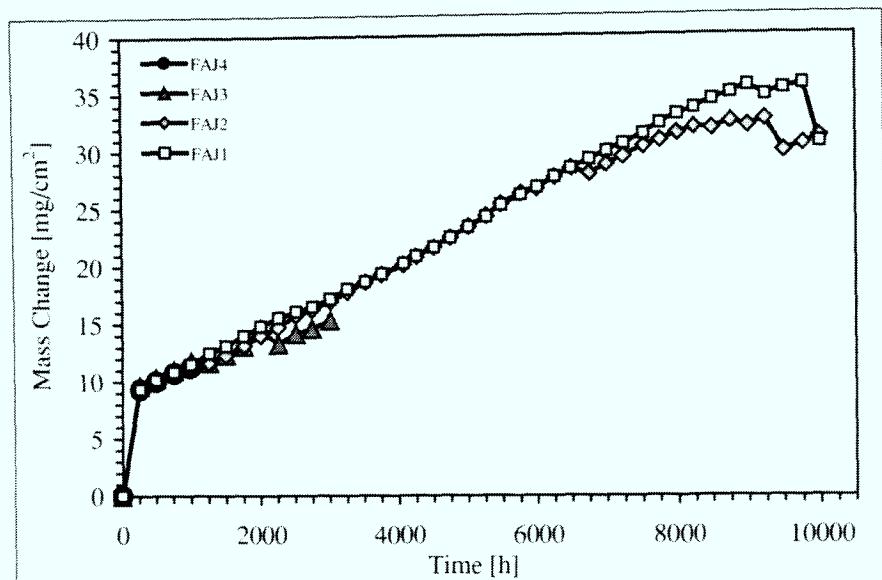


Bild 6.114: Massenänderung von 9Cr-1Mo während der Auslagerung bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O



Bild 6.115:
FAJ4

97-442-5

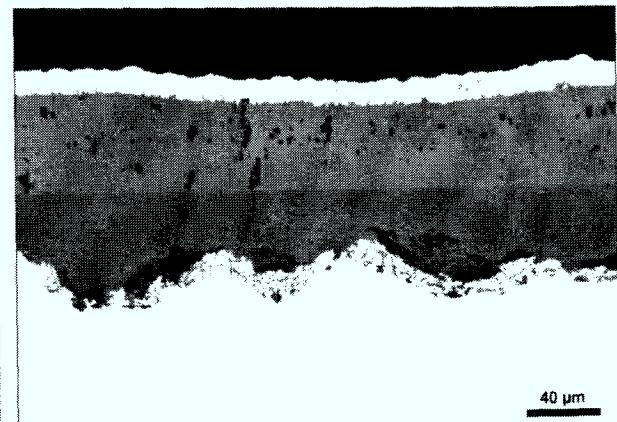


Bild 6.25

97-442-6

9Cr-1Mo nach Oxidation für 1000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

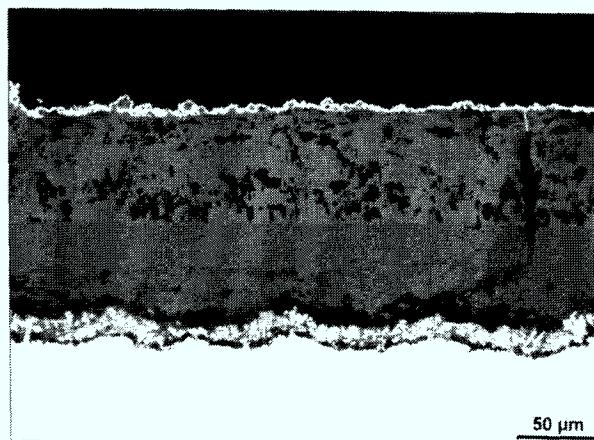


Bild 6.116:
FAJ3

003M0329m

3000h

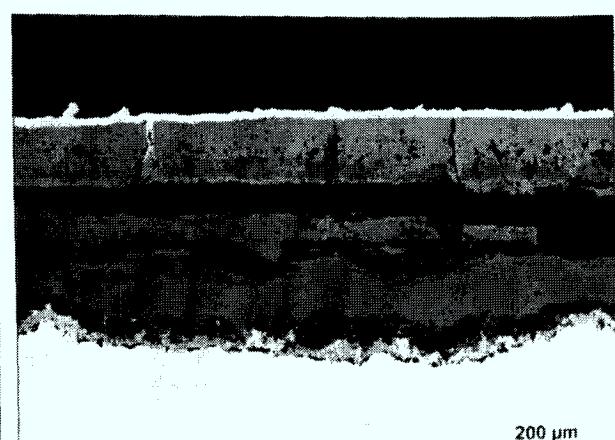


Bild 6.80:
FAJ1

003M0384m

10000h

9Cr-1Mo nach Oxidation bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

6.5.4. 10Cr-2,5W-Co

Die bisher betrachteten Stähle zeigen in Ar-50Vol.% H₂O eine Oxidationsrate, die im Bereich zwischen 550 und 650°C mit steigender Temperatur zunimmt. Diese Tatsache kann allerdings nicht für alle 9-12% Cr-Stähle verallgemeinert werden, wie schon Haarmann et al. für X20 CrMoV 12 1 bei Temperaturen zwischen 525 und 650°C berichten [58]. Der in dieser Untersuchung betrachtete 10Cr-2,5W-Co zeigt von 550 bis 625°C ein mit der Temperatur ansteigendes Oxidationsverhalten. Bei 650°C sinkt die Oxidationsrate wieder ab (siehe auch Kapitel 8.2.12). In Bild 6.117 sind die Massenänderungen bei den vier Temperaturen dargestellt.

Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung der Massenänderung des Tiegels (Bild 6.118) geht wie bei den schon zuvor betrachteten Stählen hervor, daß es sich nicht nur um einen einzelnen Mechanismus über den zeitlichen Verlauf bei der Oxidation in Ar-50Vol.% H₂O im Temperaturbereich zwischen 550 und 650°C handeln kann.

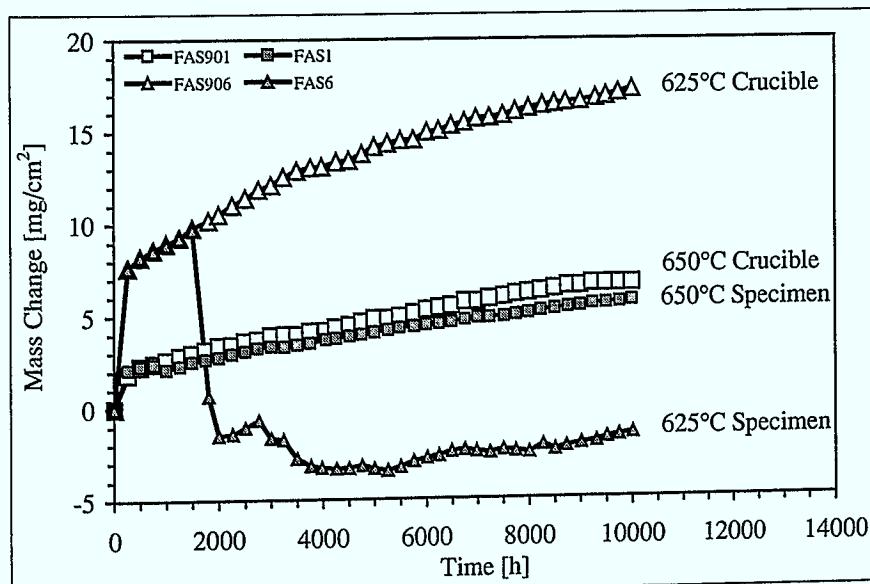


Bild 6.117a: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-2,5W-Co

6. Ergebnisse und Diskussion

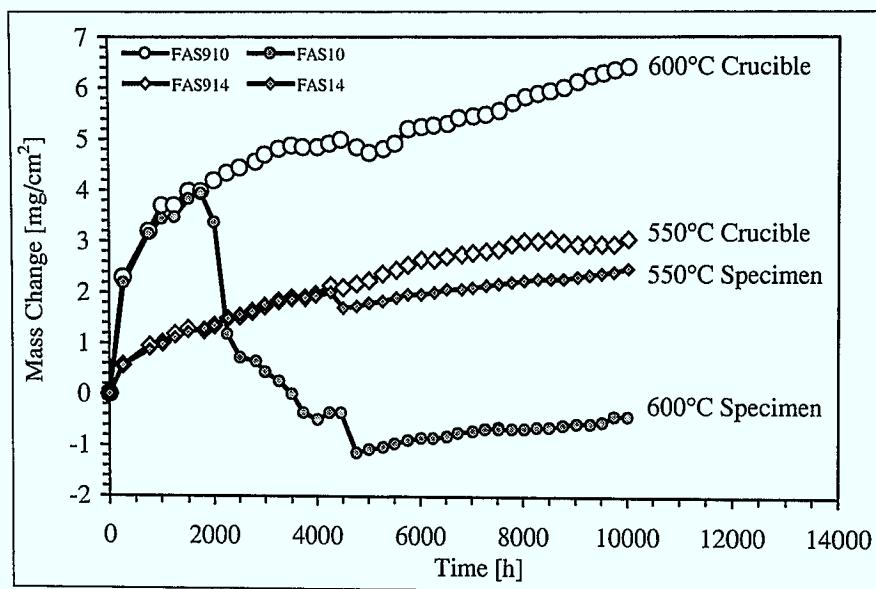


Bild 6.117b: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-2,5W-Co

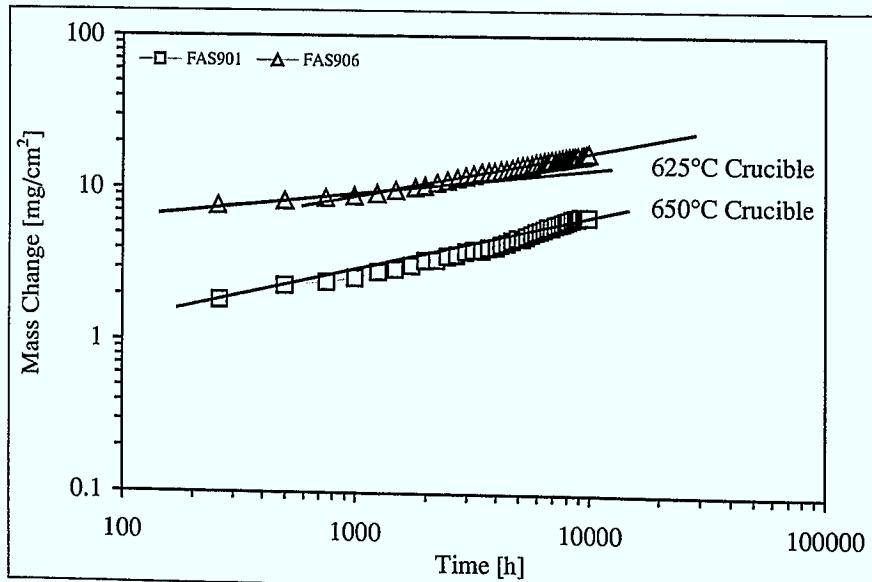


Bild 6.118a: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-2,5W-Co in doppeltlogarithmischer Auftragung

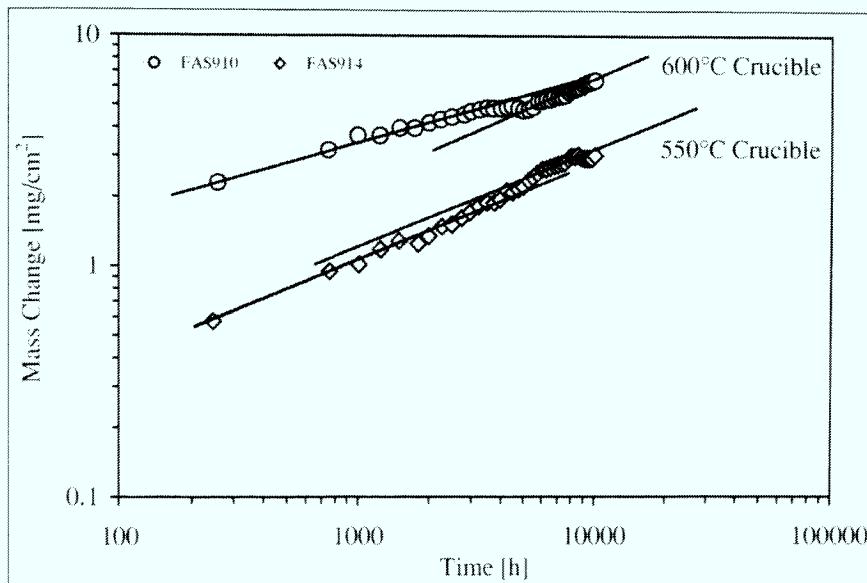


Bild 6.118b: Massenänderung als Funktion der Zeit von 10Cr-2,5W-Co in doppeltlogarithmischer Auftragung

In den folgenden Bildern sind die Oxidschichten zu sehen, die sich nach 10000 Stunden gebildet haben. Bei 550°C sind sowohl Nodule (Bild 6.40) als auch kompakte Schichten (Bild 6.41) zu erkennen.

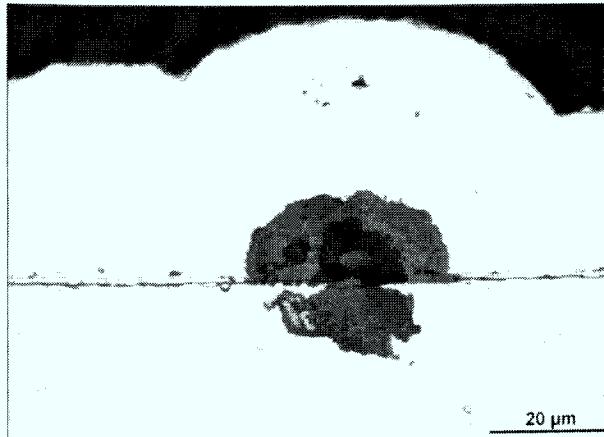
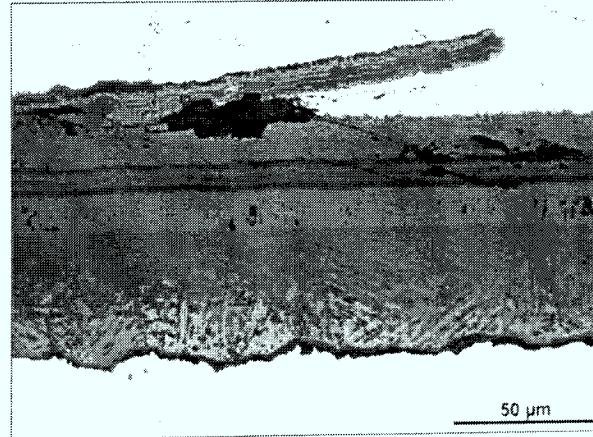


Bild 6.40:
FAS13



004P0074m Bild 6.41: 004P0075m

10Cr-2,5W-Co nach Oxidation für 10000 Stunden
bei 550°C in Ar-50Vol.% H₂O

Bei 600°C hat die Größe der Nodule zugenommen (Bild 6.54), dafür sind keine kompakten Schichten auf dem Querschliff zu erkennen (Bild 6.103).

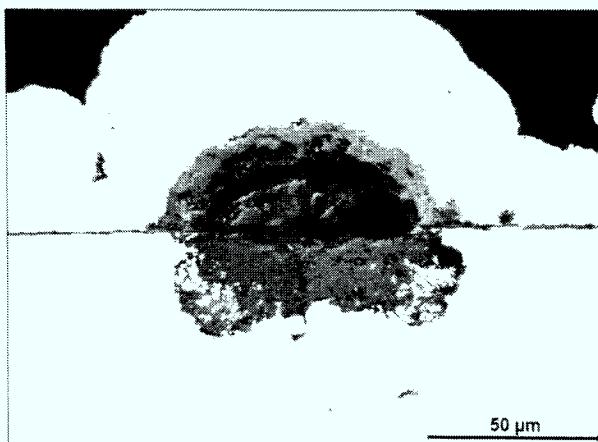


Bild 6.56:
FAS9



Bild 6.119:
912M0162m

10Cr-2,5W-Co nach Oxidation für 10000 Stunden
bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

Bei 625°C hat die Größe der Nodule weiter zugenommen (Bild 6.120), und die Flächen mit der dünnen, noch schützenden Oxidschicht sind deutlich zurückgegangen (Bild 6.72).

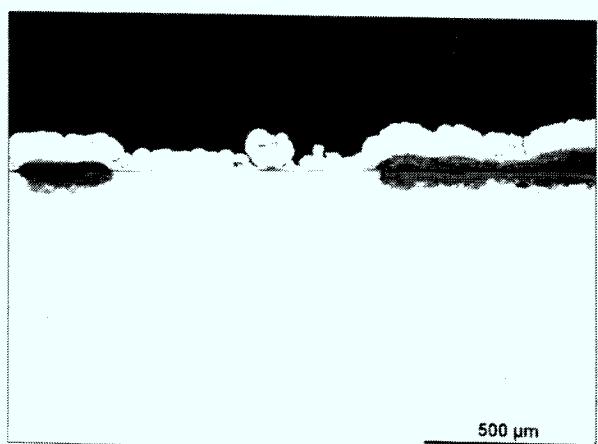


Bild 6.72:
FAS9

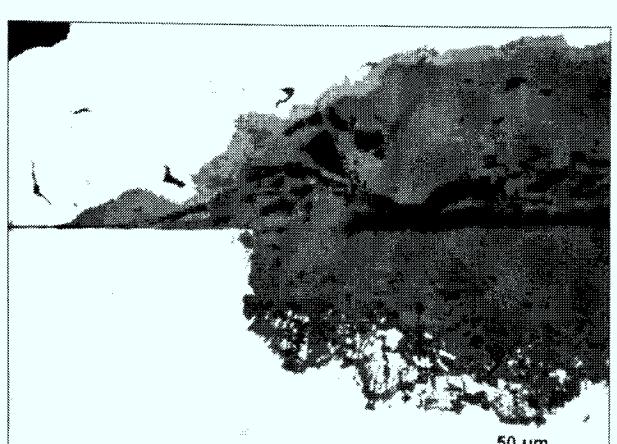


Bild 6.120:
003M0280m

10Cr-2,5W-Co nach Oxidation für 10000 Stunden
bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Bei 650°C hat sich an einigen Stellen des Oxides wieder eine kompakte Schicht gebildet (Bild 6.84).

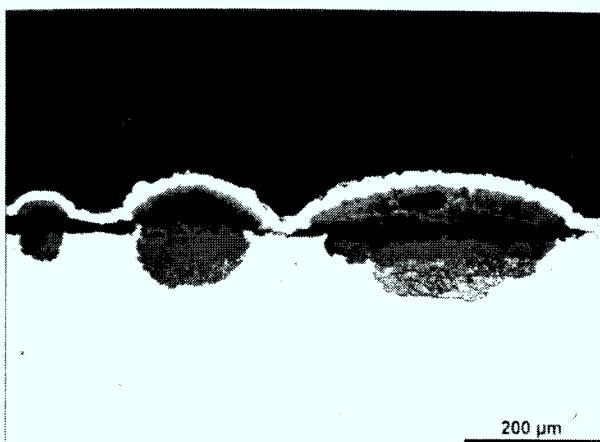


Bild 6.83:
FASI

003M0387m



Bild 6.84:

003M0389m

10Cr-2,5W-Co nach Oxidation für 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

6.5.5. Bewertung der Oxidationsraten

Die Ermittlung von Zeitgesetzen durch Extrapolation von Massenänderungskurven bei der Oxidation der 9-12% Cr-Stähle in Ar-50Vol.% H₂O bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C stößt an Grenzen. Es ist in den meisten Fällen nicht möglich, die Oxidationskinetik der hier betrachteten Stähle mit nur einem Zeitgesetz zu beschreiben. In der doppeltlogarithmischen Auftragung lassen sich die Massenänderungen des Tiegels (also der gesamten gemessenen Sauerstoffaufnahme der Probe) als Funktion der Zeit nicht nur durch eine Gerade approximieren. Nach längeren Auslagerungszeiten ändert sich die Steigung der Kurve, was darauf schließen läßt, daß es sich zumindest um einen zweistufigen Mechanismus bei der Oxidation der Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären handeln muß.

Mehrere Faktoren verhindern sowohl die einfache Extrapolation von Massenänderungskurven oder gemessenen Schichtdicken als auch die Interpolation der Massenänderungen für nicht beobachtete Zwischentemperaturen:

- Ausbildung dicker Schichten bei gleichzeitiger Nodusbildung
- Porenbildung an unterschiedlichen Stellen in der Oxidschicht mit daraus resultierender Rißbildung und verschiedenartigem Abplatzverhalten
- Umwandlung von Phasen
- Die Massenänderung steigt nicht zwangsläufig mit zunehmender Temperatur (siehe Bild 6.117a und vergl. Kapitel 8.2.12)

Alle diese Faktoren erschweren die Aufstellung allgemeiner Zeitgesetze selbst bei nur einer Legierung und nur einer Temperatur. Es gibt wesentliche Punkte, die bei der Beurteilung des Oxidationsverhaltens der 9-12% Cr-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären beachtet werden sollten, und mit deren Hilfe das Oxidationsverhalten verständlicher wird:

- Ermittlung von Langzeitdaten (> 5000 Stunden), um Phasenumwandlungen und Abplatzverhalten hinreichend gut beurteilen zu können.
- Auslagerung mehrerer Proben bei gleichen Bedingungen, um Schwankungen, bedingt durch die ungleichmäßige Nodulbildung, im Oxidationsverhalten insbesondere bei niedrigen Oxidationsraten zu erfassen (statistische Absicherung).
- Auffangen des abgeplatzten Oxides, da es sonst leicht zu Fehlinterpretationen der Massenänderungskurven kommen kann.
- Keine Inter- und Extrapolation in bezug auf die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsraten.
- Keine Umrechnung von Massenänderung auf Oxidschichtdicke.

Für eine konservative Abschätzung des Langzeitoxidationsverhaltens in Ar-50Vol.%H₂O ist es sinnvoll, lineares Schichtwachstum anzunehmen.

6.6. Betriebserfahrungen

Das Problem der Oxidation der Kraftwerksschläle wird seit langem intensiv erforscht [59, 60, 61, 62, 63, 64, 65]. Dabei ist der Vergleich der im Labor ermittelten Daten mit denen, die im realen Kraftwerksbetrieb auftreten, ein wichtiges Mittel, die Relevanz des Versuches zu überprüfen.

In Feldversuchen im Kraftwerk Wilhelmshaven wurden unter anderem T91, NF616, E911, X20 CrMoV 12 1 und X3 CrNiMoN 17 13 bis zu 43000 Stunden realen Kraftwerksbedingungen ausgesetzt (Zabelt et al. [66]). Die Dampftemperatur im Kessel betrug 600°C, die Rauchgastemperatur 1200°C. Da bei diesen Bedingungen die Metalltemperatur (nach TRD) etwa 30°C über der Dampftemperatur liegt, wurden die gleichzeitig durchgeföhrten

Laborversuche bei 630°C vorgenommen. In Bild 6.121 sind die Ergebnisse der Feldversuche mit den Resultaten dieser Arbeit verglichen, die bei 625°C erzielt wurden.

Die im Kraftwerk [66] gemessenen Schichtdicken von NF616 und diejenigen im Rahmen dieser Arbeit ermittelten stimmen gut miteinander überein. Die Werte von E911, hier vergleichbar mit 10Cr-1Mo-1W, und T91, hier zu vergleichen mit P91, liegen bei dem doppelten der in dieser Arbeit ermittelten Schichtdicken. Da die chemische Zusammensetzung des im Kraftwerk eingesetzten X20 CrMoV 12 1 nicht angegeben wurde, werden die Schichtdicken mit X20 hoch Cr und X20 niedr. Cr verglichen, wobei die Ergebnisse der Schichtdickenmessung aus dem Kraftwerk gut mit denen des hier untersuchten X20 niedr. Cr korrelieren.

In Bild 6.122 sind die Ergebnisse aus Messungen der Oxidschichtdicke von 10Cr-1Mo-1W nach einer Betriebszeit von 7000 und 10000 Stunden bei 560°C in einem Kraftwerk dargestellt. Diese Daten wurden freundlicherweise von der SIEMENS KWU zur Verfügung gestellt. Verglichen werden diese Werte mit den Messungen der maximalen Schichtdicken, die während der Langzeitauslagerungen bei 550 und 600°C bei G-9Cr-1Mo-1W und 10Cr-1Mo-1W in Ar-50Vol.% H₂O ermittelt wurden. Die Gegenüberstellung des Schichtwachstums, das während der Laborversuche gemessen wurde, und dem im Kraftwerksbetrieb ermittelten zeigt eine gute Übereinstimmung.

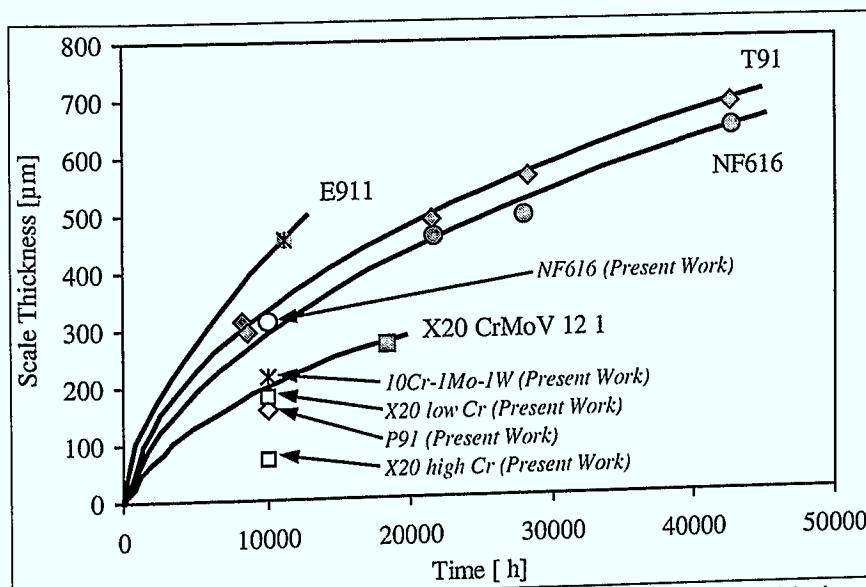


Bild 6.121: Gemessene Schichtdicken nach Dampfoxidation im Kessel bei etwa 600°C Dampf und etwa 1200°C Rauchgastemperatur aus [66] (dargestellt als Kurvenschar mit den dunkel gefärbten Meßwerten), verglichen mit eigenen Meßergebnissen bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

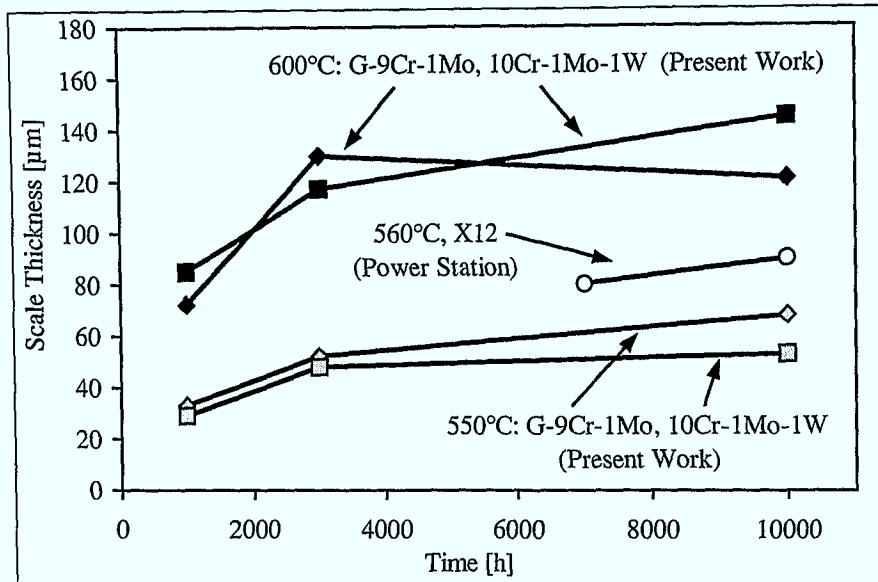


Bild 6.122: Gemessene Schichtdicken von 10Cr-1Mo-1W nach Dampfoxidation bei 560°C in einem von der SIEMENS KWU gelieferten Kraftwerk verglichen mit den gemessenen maximalen Schichtdicken von G-9Cr-1Mo-1W und 10Cr-1Mo-1W nach Oxidation bis 10000 Stunden bei 550 und 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

Die gute Übereinstimmung der Resultate des Oxidschichtwachstums aus Laborversuch und Kraftwerksbetrieb machen Oxidationsversuche im Labor sinnvoll für die Ermittlung relevanter Ergebnisse für die Auslegung und den Betrieb von Dampfkraftwerken.

6.6.1. Vergleich mit anderen Laborversuchen

Es wird an dieser Stelle kein ausführlicher Vergleich mit den in der Literatur veröffentlichten Daten der Oxidation in wasserdampfhaltigen Medien vorgenommen. Eine umfassende Aufstellung darüber ist von Hopf in [46] erstellt worden. Es wird hier nur explizit auf eine Literaturstelle eingegangen, die für diese Arbeit Beachtung finden sollte.

Die in [58] angegebenen Werte aus Laborversuchen in Dampf nach 3000 Stunden sind in guter Übereinstimmung mit den hier erzielten Resultaten. In Tabelle 6.2 sind die ermittelten Schichtdicken aufgeführt.

Die Autoren dieser Arbeit haben im Rahmen der durchgeführten Versuche u. a. das Ergebnis erhalten, daß der von ihnen verwendete X20 CrMoV 12 1 mit 11,3% Cr bei 550°C eine höhere Oxidationsrate aufwies als bei 600°C. Dieser Effekt wird in Kapitel 8.2.12 ausführlich diskutiert.

6. Ergebnisse und Diskussion

| | 550°C [58] Dampf | 550°C Ar- 50Vol.% H ₂ O | 600°C [58] Dampf | 600° Ar- 50Vol.% H ₂ O | 650°C [58] Dampf | 650°C Ar- 50Vol.% H ₂ O |
|-----------------------------|------------------------|---|------------------------|--|------------------------|---|
| X20 11,3%Cr/ X20 hoch Cr | 10-50 µm | 1-33 µm | 0-50 µm | 1-33 µm | 10-40 µm | 1-59 µm |
| P91 | 70 µm | - | 140 µm | 104 µm | 210 µm | 145 µm |
| NF616 | 90 µm | - | 170 µm | 166 µm | 290 µm | 375 µm |

Tabelle 6.2: Vergleich der Oxidschichtdicken nach 3000 Stunden in Dampf [58] und Ar-50Vol.% H₂O

7. Oxidation und Auslegung

7.1. Wanddickenverlust

Die Oxidation der in einem Kraftwerk verwendeten Stähle stellt die Betreiber vor ernsthafte Probleme [67]. Zum einen behindert eine entstandene Oxidschicht den Wärmeübergang z. B. in Kesselrohren und führt dort zu örtlichen Überhitzungen [68, 69, 70], zum anderen ändert sich durch das Abplatzen von Oxidschichten die Geometrie derart, daß es zu Strömungsverlusten und damit zu Wirkungsgradeinbußen kommt [71]. Desgleichen können sich abgeplatzte Oxideilchen in den Bögen von Wärmetauscherrohren festsetzen, was wiederum zu lokalen Überhitzungen führt. Diesen so gesteigerten Belastungstemperaturen kann nicht durch den in den technischen Regelwerken vorgeschlagenen Wandstärkenzuschlag [43] Rechnung getragen werden.

Die neu entwickelten 9-12% Cr-Stähle weisen eine gute Oxidationsbeständigkeit in Luft auf. Demgegenüber steht aber die Tatsache, daß bei diesen Chromstählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären und dem angestrebten Temperaturbereich derart hohe Oxidationsraten gemessen wurden, daß die Oxidation als ein Faktor angesehen werden muß, der die Lebensdauer begrenzen kann [72, 73, 74]. Als ein Beispiel ist in Bild 7.1 das Oxidationsverhalten eines Vertreters der 9% Chromstähle, des P92, gezeigt.

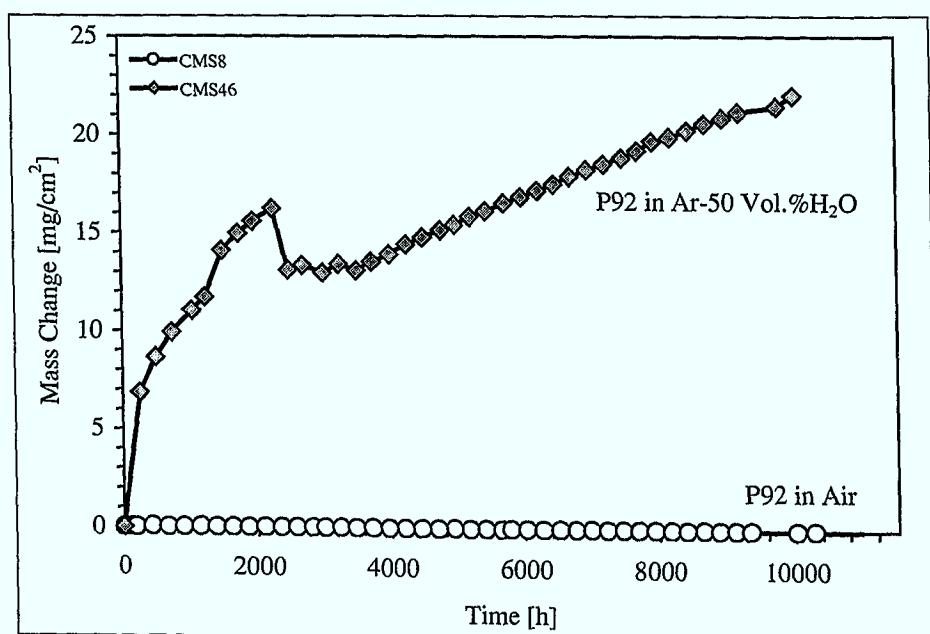


Bild 7.1: Einfluß von Wasserdampf auf die Massenänderung von P92 in Ar-50 Vol.% H₂O und Luft bei 600°C

Auch die entstandenen Oxidschichten unterscheiden sich signifikant. Während sich in Luft nach 10000 Stunden eine sehr dünne Oxidschicht gebildet hat (Bild 7.2), ist in Wasserdampf eine sehr dicke und poröse Schicht entstanden.

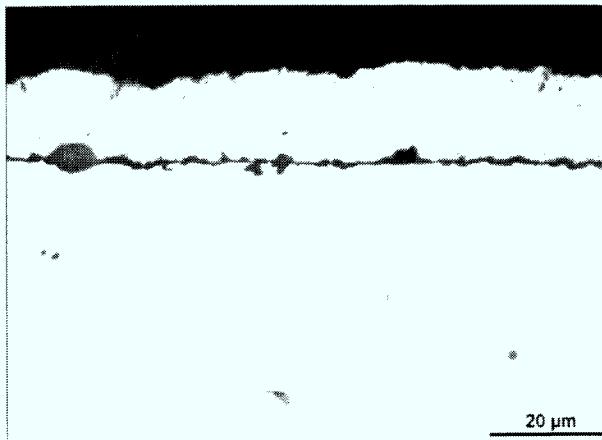


Bild 7.2:
CMS18

Luft



Bild 6.75
CMS40

Ar-50Vol.% H₂O

P92 nach Oxidation für 10000 Stunden bei 650°C

Diese hohe Oxidationsrate kann wesentlichen Einfluß auf die Lebensdauer von insbesondere dünnwandigen Bauteilen haben, wie Bild 7.3 zeigt. Hier ist deutlich zu erkennen, daß der Vorteil bei der Zeitstandfestigkeit dem X20 CrMoV 12 1 gegenüber bei dünnwandigen Komponenten durch die wesentlich höhere Oxidationsrate in Dampf wieder verloren geht und unter Umständen keine signifikante Verbesserung der Lebensdauer erreicht werden kann.

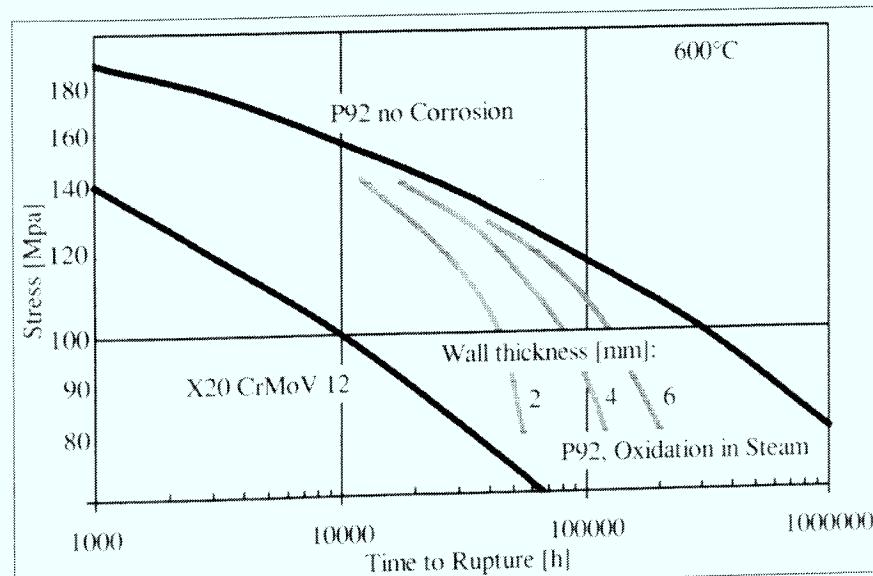


Bild 7.3:
Berechneter Einfluß der Oxidation auf die Lebensdauer von P92 mit verschiedenen Wandstärken im Vergleich zum X20 CrMoV 12 1 bei 600°C [75]

Für die Auslegung von Kraftwerkskomponenten ist aber nicht nur die Wandstärkenreduzierung durch die Oxidation relevant. Es gibt auch konstruktive Gegebenheiten wie Passungen, bei denen die Oxidation die Funktionsfähigkeit beeinträchtigen oder ganz zum Erliegen bringen kann. Im folgenden wird auf eben diese Problemstellung eingegangen, und die Untersuchungen zu diesem Thema werden vorgestellt.

7.2. Oxidation in Passungen

In den heißdampfführenden Armaturen der Kraftwerke werden Werkstoffverbunde eingesetzt, bei denen in vielen Fällen zwei Teile durch eine Passung miteinander gekoppelt sind. Die Funktion dieser Bauteile ist aber nur dann gewährleistet, wenn sich die geometrischen Abmaße von z. B. eingepreßten Buchsen während des Betriebes nicht ändern. Daher stellt sich die Frage, ob eine Oxidation an Passungsflächen, eine sog. "Hinterzunderung", stattfindet. Das könnte zur Folge haben, daß auf der Buchse eine Oxidschicht aufwächst und sich so das innere Abmaß der Buchse soweit verkleinert, daß es zum Klemmen kommt und das Bauteil somit seine Funktion nicht mehr erfüllen kann.

In den Versuchen, die zu dieser Fragestellung durchgeführt wurden, stand zunächst einmal die Frage im Vordergrund, ob es in einer starken Preßpassung überhaupt zu Oxidation kommen kann. Die zweite Frage war, ob sich die Oxidschichtmorphologie in zuoxidierten Passungen stark von der frei gewachsener Oxidschichten unterscheidet. Daher wurde eine Reihe von Proben gefertigt, deren Form in Bild 7.4 gezeigt ist. Neben diesen kleinen Proben wurde eine große Rohrprobe angefertigt, deren 2,5 mm starkes Innenteil mit einem Außendurchmesser von 40 mm in ein 5 mm starkes Rohr mit 50 mm Außendurchmesser gepreßt wurde. Die Preßpassung wurde mit der Toleranz -0,2/10 bis -0,4/10 mm gefertigt. Ein Foto der gefertigten Proben ist in Bild 7.5 zu sehen. Der verwendete Werkstoff war ein 1% Chromstahl, der in Ar-50Vol.% H₂O bei 625°C für 500 und 2000 Stunden ausgelagert wurde. Diese Kombination von Material und Auslagerungstemperatur in Dampf sollte sicherstellen, daß die eingestellten Spalte in der gewählten Versuchszeit auf jeden Fall zuoxidierten.

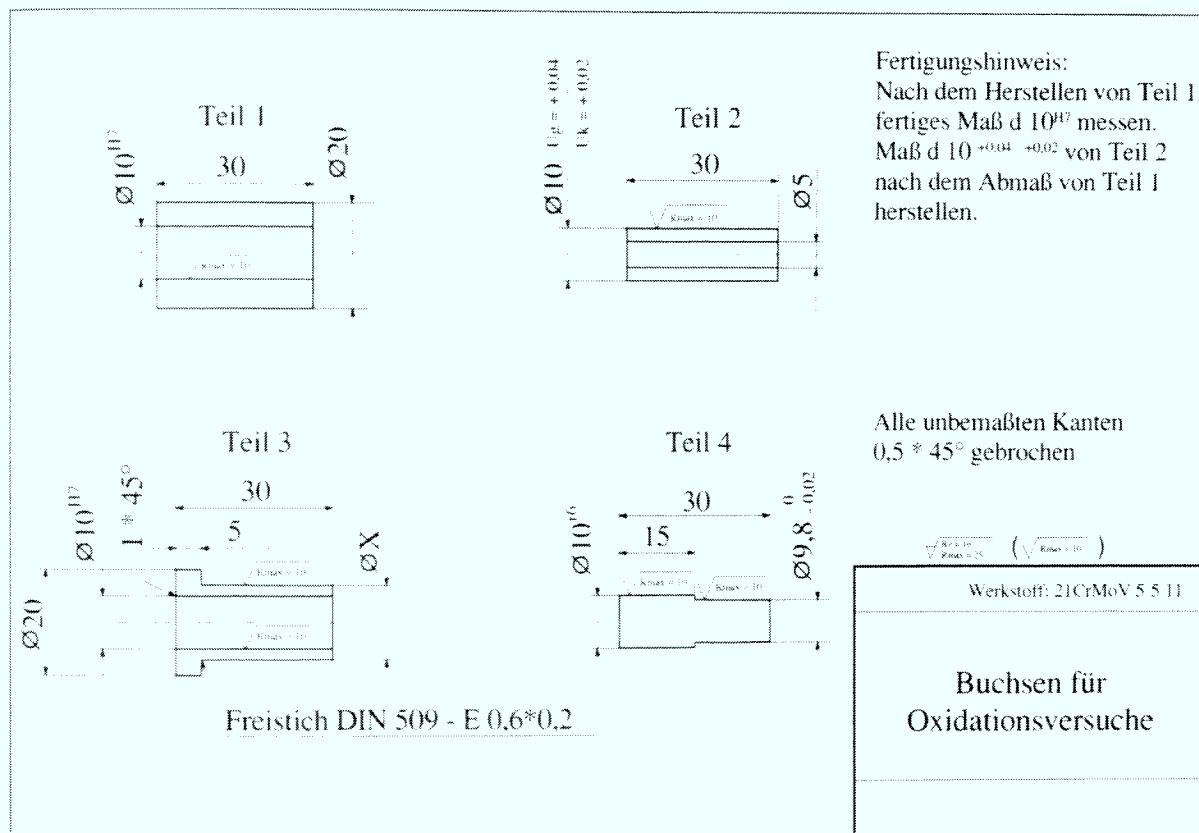


Bild 7.4: Zeichnung der kleinen Buchsen für die Oxidationsversuche in Passungen

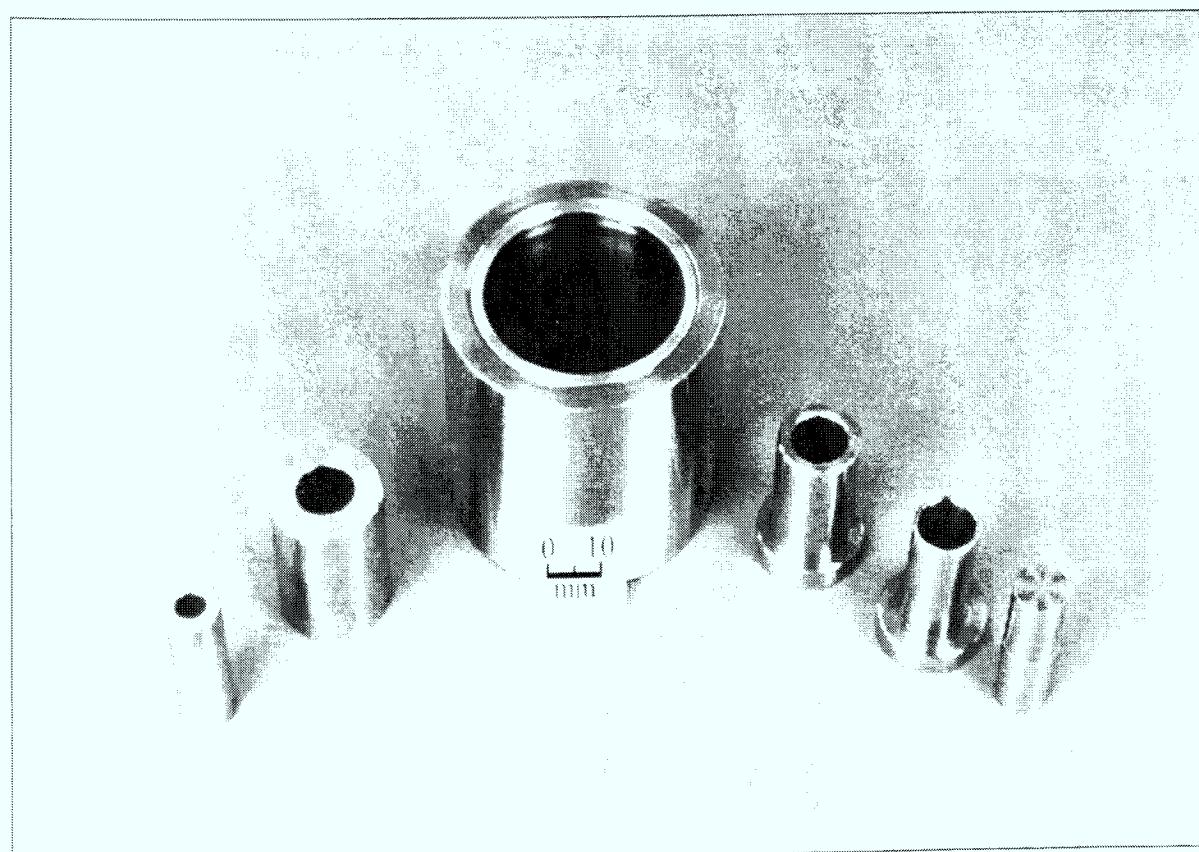


Bild 7.5: Ausgeführte Buchsen

Die maschinell gefertigten Einzelteile nach Bild 7.4 wurden zu endgültigen Proben zusammengepreßt. Eine Aufstellung der daraus entstandenen Proben zeigt Tabelle 7.1.

| Interne. Bez.: | Verwendete Bauteile: | Auslagerungsdauer: |
|----------------|----------------------------|--------------------|
| Rohrprobe | 40*2,5 Rohr / 50*5 Rohr | 500 h |
| FVQ1 | Teil 3 (X = 12mm) / Teil 4 | 500 h |
| FVQ2 | Teil 1 / Teil 2 | 500 h |
| FVQ3 | Teil 3 (X = 12mm) / Teil 4 | 2000 h |
| FVQ4 | Teil 3 (X = 15mm) / Teil 4 | 2000 h |
| FVQ5 | Teil 1 / Teil 2 | 2000 h |

Tabelle 7.1: Aufstellung der gefertigten Passungsproben zur Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Dabei konnten neben der Rohrprobe nur FVQ1 und FVQ3 komplett gefügt werden. Bei den anderen Proben war die Preßpassung so groß bzw. das Nachgeben des Außenteils so gering, daß diese Proben nur ein Stück weit zusammengepreßt werden konnten.

Von der Rohrprobe wurde nach der Auslagerung ein 18 mm breites Stück abgetrennt und von diesem Ring ein Querschliff angefertigt. In Bild 7.6 ist eine Übersichtsaufnahme der Fügestelle der beiden Rohre zu sehen, die Bilder 7.7 bis 7.10 zeigen Detailaufnahmen.

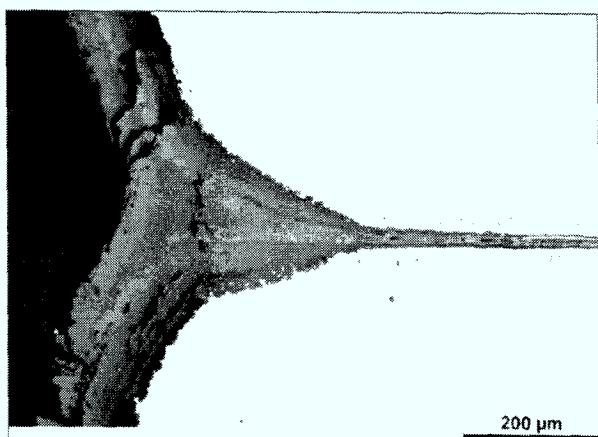


Bild 7.6:

002M0528m

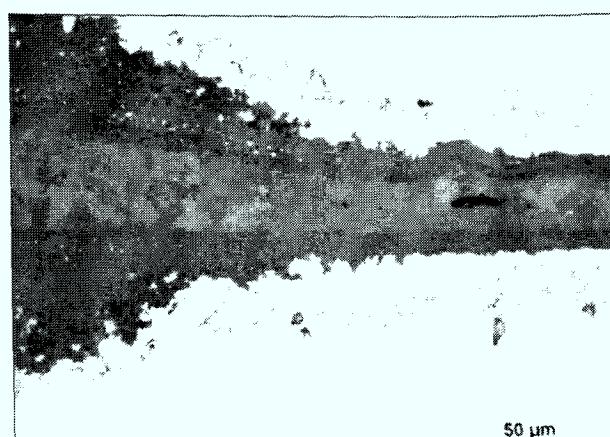


Bild 7.7:

50 µm

Rohrprobe
Außenseite mit Anfasung

Abstand von der Außenseite ≈ 400 µm

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation für 500 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Der Bereich zwischen den gegenüberliegenden 45° Phasen ist komplett zuoxidiert. Die sichtbare Oxidation erstreckt sich über die gesamte beobachtete Tiefe von 18 mm.

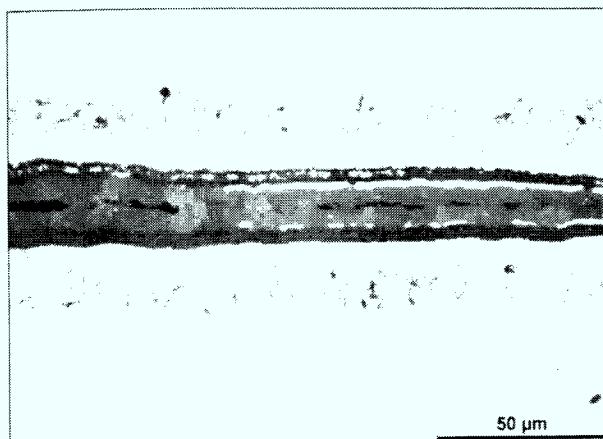


Bild 7.8:
Rohrprobe
Abstand von der Außenseite \approx 1 mm

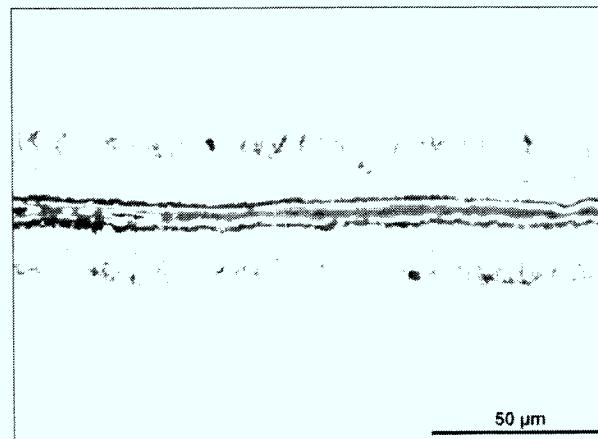


Bild 7.9:
002M0532m
Abstand von der Außenseite \approx 2,5 mm

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation nach 500 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Da bei der hier ausgeführten Preßpassung davon ausgegangen werden kann, daß beide

Werkstücke vollen Kontakt an der Fügestelle hatten, kann davon ausgegangen werden, daß eine "Hinterzunderung" der Passung stattgefunden hat. Die ehemalige Fügefläche ist in den randnahen Bereichen, die stark oxidiert sind, durch einen Porensaum gekennzeichnet (Bild 7.7 und 7.8). In den Schliffbildern ist zu sehen, daß sich die innere Oxidation stark ausgebildet hat. Das heißt, daß der Sauerstoff schon innerhalb von 500 Stunden Zugang selbst zu Bereichen hatte, die weit im Passungsinneren liegen.

Bei der Probe FVQ1 (Tabelle 7.1) ist diese

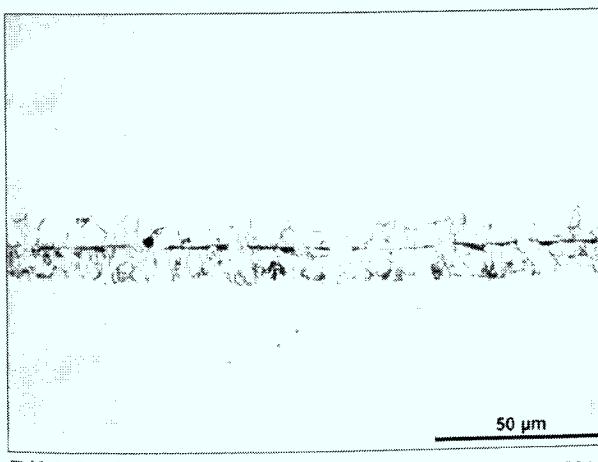


Bild 7.10:
Rohrprobe
Abstand von der Außenseite \approx 18 mm

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation
für 500 Stunden bei 625°C
in Ar-50Vol.% H₂O

tiefgehende innere Oxidation an den Fügestellen nicht überall zu beobachten. Hier ist es augenscheinlich aufgrund der hohen Fügekräfte zu einer Verschweißung an einigen Nahtstellen gekommen (Bild 7.11). Der durch die Fertigung eingestellte Spalt (vergl. Bild 7.4 Teil 4) ist völlig zuoxidiert (Bild 7.12). Die beiden Oxidschichtmorphologien unterscheiden sich deutlich voneinander. Die Außenseite der Probe ist fast porenfrei, während im Spalt eine äußerst poröse Oxidschicht entstanden ist.

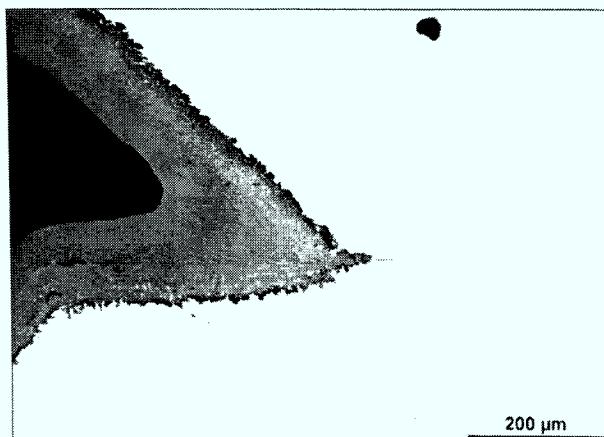


Bild 7.11:
FVQ1

002M0518m

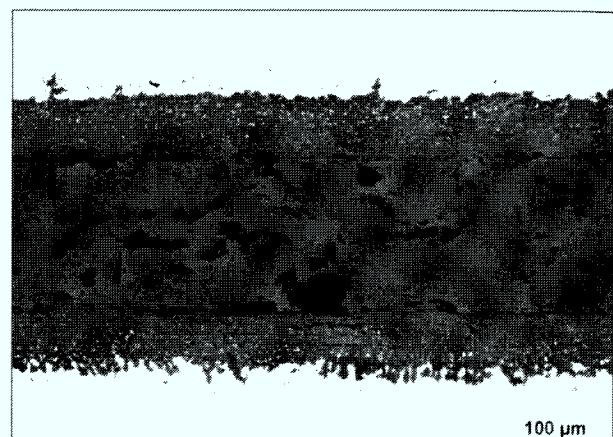


Bild 7.12:

004P0418m

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation für 500 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

An der Fügestelle zwischen beiden Einzelteilen gibt es auch Bereiche, wo durch den Fügevorgang große Zwischenräume zwischen den beiden Teilen entstanden sind. Diese Poren

sind teilweise mit Oxid gefüllt. Ein Beispiel ist in Bild 7.13 zu sehen, aufgenommen an der Probe FVQ4. Die Entstehung des Hohlraumes ist darauf zurückzuführen, daß während des Fügens der starken Preßpassung Material des Außenteils durch das Innenteil aufgeworfen und vor dem Innenteil hergeschoben wurde. Dieses Material wurde durch die hohe Reibung mit dem Innenteil verschweißt und hinterließ den Hohlraum. Die weiteren Bilder verdeutlichen die Bildung der Oxidschichten in Passungen.

Während das frei gewachsene Oxid der

Bild 7.13:
FVQ4

002M0302m

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation
für 500 Stunden bei 625°C
in Ar-50Vol.% H₂O

Probe FVQ3 nach 2000 Stunden sich, wie in Bild 7.14 zu sehen, gebildet hat, sind im vorgefertigten Spalt die Schichten gewachsen, wie Bild 7.15 zeigt. Im Bereich zwischen Preßpassung und Spalt hat sich ebenfalls eine Oxidschicht in der Preßpassung gebildet (Bild 7.16). Diese Schicht zieht sich durch die gesamte Preßpassung, von wenigen Ausnahmen abgesehen, wo nur innere Oxidation zu beobachten ist (Bild 7.17).

Aus dieser Untersuchung ergibt sich, daß es auch an weit von der Oberfläche entfernten Stellen in Preßpassungen zu starken Oxidationserscheinungen kommen kann. In Poren und

durch die Pressung entstandenen Zwischenräumen oxidiert das Metall teilweise so stark wie an freien Oberflächen. In den zuoxidierten Spalten ist eine vermehrte Porenbildung in der Oxidschicht zu beobachten.

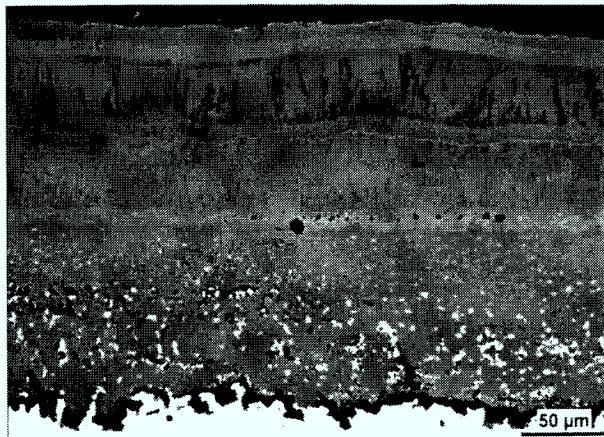


Bild 7.14:
FVQ3
002M0298m

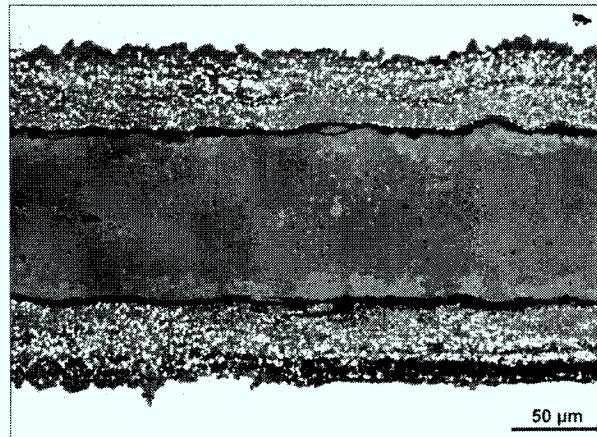


Bild 7.15:
002M0297m

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation für 2000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

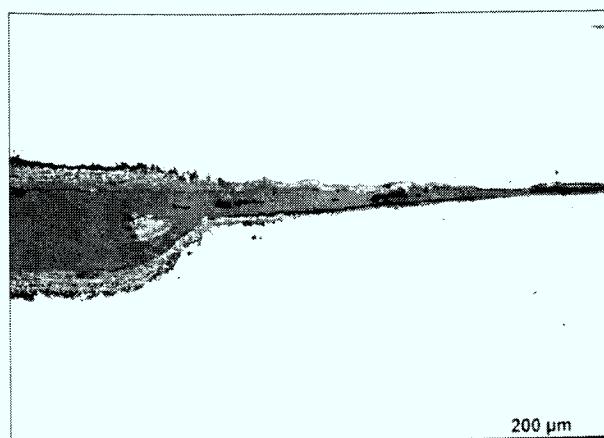


Bild 7.16:
FVQ3
002M0296m

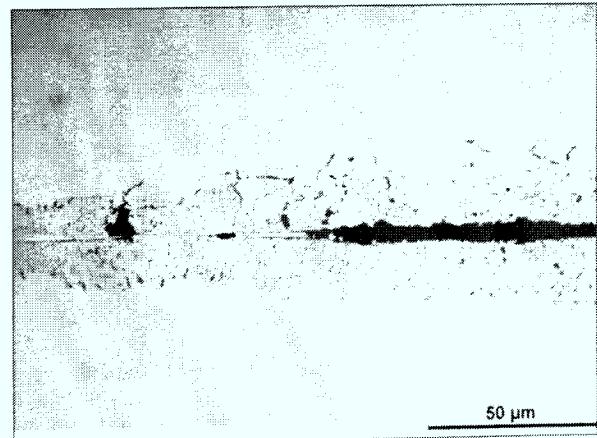


Bild 7.17:
002M0294

21 CrNiMoV 5 5 11 nach Oxidation für 2000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Eine Abschätzung der Kräfte, die in solchen Spalten durch die wachsende Oxidschicht in der Passung entstehen können, ist mit der hier verwendeten Versuchstechnik nicht möglich. Dennoch zeigen diese Untersuchungen, daß diesem Thema in Zukunft erhöhte Aufmerksamkeit gewidmet werden muß. Denn eine Sauerstoffaufnahme bedingt durch den stattfindenden Kationentransport immer eine Volumenvergrößerung. Das bedeutet: Wenn kein Abplatzen der Oxidschicht erfolgt oder möglich ist, findet immer eine Volumenvergrößerung statt, aus der dann eine Spannung resultiert.

8. Mechanismen der Oxidation von 9-12% Cr-Stählen in wasserdampfhaltigen Atmosphären

8.1. Allgemeines

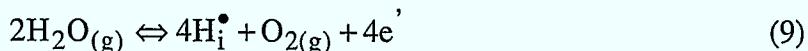
Sowohl die in Kapitel 6.3 diskutierten Ergebnisse als auch die in Feldversuchen gemachten Erfahrungen [76, 77] zeigen, daß die Oxidationskinetik bei 9-12% Cr-Stählen durch die Anwesenheit von Wasserdampf stark beschleunigt wird. Diese in vielen Fällen sehr hohen Massenzunahmen lassen den Einsatz vieler dieser Stähle bei Temperaturen ab 600°C fraglich erscheinen. Das gilt aber teilweise auch für die austenitischen Werkstoffe, die z.B. als Dampferzeugerrohre thermischer Wechselbeanspruchung ausgesetzt sind. Um Lösungsansätze für dieses Problem ableiten zu können, ist zunächst einmal die Kenntnis der Mechanismen der Oxidation von 9-12% Cr-Stählen erforderlich.

8.2. Mechanismen der beschleunigten Oxidation durch Wasserdampf

In einer Vielzahl von Arbeiten ist der Effekt von Wasserdampf auf die Oxidation bei verschiedenen Temperaturen und in unterschiedlichsten Gaszusammensetzungen untersucht worden. Aus den daraus erzielten Ergebnissen sind mehrere Theorien entwickelt worden, um die beschleunigte Oxidation dieser Materialien durch Wasserdampf zu erklären. Bisher ist es nicht gelungen, alle bisher erzielten Resultate mit nur einer Theorie zufriedenstellend zu interpretieren. Im folgenden werden zunächst die meistdiskutierten Mechanismen beschrieben. Im Anschluß daran soll versucht werden, diese Mechanismen anhand der in dieser Arbeit erzielten Versuchsergebnisse zu bewerten. Diese Resultate bilden die Grundlage für eigene Überlegungen, die mit der Vorstellung eines Mechanismus für die beschleunigte Oxidation der hier betrachteten 9-12% Cr-Stähle abgeschlossen werden.

8.2.1. Änderung der Defektstruktur des Oxidgitters durch Protoneneinlagerung

Ein Ansatz zur Erklärung der beschleunigten Oxidation in wasserdampfhaltigen Medien wird durch Kofstad [55, 78] und Norby [79, 80] gegeben. Ihre Hypothese ist, daß durch die Einlagerung von Protonen im Oxidgitter die Defektstruktur derart beeinflußt wird, daß der Diffusionskoeffizient der diffundierenden Ionen stark ansteigt. In der Schreibweise nach Kröger und Vink [81] können die Protonendefekte wie folgt beschrieben werden:



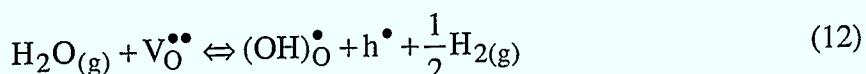
Zwei Wasserdampfmoleküle spalten sich demnach in vier positiv geladene Protonen, in ein gasförmiges Sauerstoffmolekül und in vier einfach negativ geladene Elektronen. Das so entstandene Proton bildet zusammen mit einem elektrisch neutralen Sauerstoffion im Oxidgitter ein Hydroxidion:



Das hier beschriebene Wasserstoffion ist nach Ansicht der Autoren eher an ein Sauerstoffatom auf seinem Gitterplatz gebunden (HO_O). Es können sich aber auch zwei oder gar drei Protonen an ein Sauerstoffion binden. Sie bilden dann auf Zwischengitterplätzen Hydroxid- (OH_i^\bullet), Wasser- (H_2O_i^x), bzw. Hydroxoniumionen (H_3O_i^x). Eine weitere mögliche Reaktion ist der einfache Einbau eines Wassermoleküles im Gitter:



Kofstad gibt in [82] noch die Möglichkeit an, daß der Wasserdampf mit einer Sauerstoffleerstelle im Oxid auch wie folgt reagieren kann:



In diesem Fall werden also Sauerstoffleerstellen aufgefüllt und Protonen im Oxid gelöst.

Aus dem Massenwirkungsgesetz [83] folgt nun, daß, wenn die Reaktion nach (9) abläuft, die Löslichkeit der Protonen mit $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$ und $p(\text{O}_2)^{1/4}$ steigt. Würde sich das Wassermolekül direkt im Gitter lösen (11), wäre die Löslichkeit proportional $p(\text{H}_2\text{O})$. Bei TiAl in wasserdampfhaltigen Atmosphären hat Kremer [84] eine Zunahme der Oxidationsrate mit steigendem $p(\text{H}_2\text{O})$ und abnehmendem $p(\text{O}_2)$ gefunden.

Der Effekt der Protoneneinlagerung ist demnach bei niedrigen Wasserdampfpartialdrücken gering. Bei steigendem $p(\text{H}_2\text{O})$ können die Protonendefekte in der Defektstruktur überwiegen. Dabei kann bei hohen Wasserdampfpartialdrücken die Elektroneutralitätsbedingung dadurch erfüllt werden, daß sich Defektelektronen oder Metallionenleerstellen bilden, oder daß sich Sauerstoff auf Zwischengitterplätzen einlagert.

8.2.2. Beschleunigter Sauerstofftransport aus dem Gas zur Grenzfläche Metall/Oxid

Durch den Einfluß von Wasserdampf steigen nicht nur die Oxidationsraten von 9-12% Cr-Stählen gegenüber den in Luft gemessenen Werten stark an. Gleches gilt z. B. für Titan. Die Oxidationsrate zeigt in Dampf zunächst einem parabolischen Zusammenhang zwischen Massenänderung und Auslagerungszeit, bevor sich ein lineares Verhältnis einstellt. Das Hinzufügen von Wasserstoff zum Testgas hat dabei keinen Einfluß auf die beobachtete Reaktionsrate. Galerie et al. [85] schlagen einen zweigeteilten Mechanismus vor, wobei der diffundierende Defekt im feuchten Gas an der Grenzfläche Oxid/Gas geschaffen wird, im Gegensatz zum trockenen Gas, wo dieser Defekt an der Grenzfläche Metall/Oxid entsteht. An der Grenzfläche Gas/Oxid wird der Wasserdampf adsorbiert und reagiert mit einer Sauerstoffleerstelle zu einem Hydroxid und einem interstitiellen Proton, gemäß:



Da der Radius des Hydroxidions kleiner ist als der eines Sauerstoffions, wird die Festkörperdiffusion beschleunigt. Das Hydroxidion reagiert an der Grenzfläche Metall/Oxid mit einem Metallion zu Oxid und Wasserstoffgas. Letzteres löst sich im Metall. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind demnach zunächst die Festkörperdiffusion (parabolisches Zeitgesetz nach Wagner [86]) und anschließend die Oberflächenreaktion (lineares Zeitgesetz [55]).

8.2.3. Dissoziationsmechanismus

Fujii und Meussner [87, 88] beobachteten eine zweilagige Schichtenbildung auf Fe-Cr-Legierungen bei Oxidation in Ar-10% H_2O im Temperaturbereich von 700 bis 1100°C. Die äußere Schicht bestand aus Wüstit, die innere aus Wüstit und Spinell. Die von ihnen gefundene Oxidationsrate war dabei weitestgehend unabhängig vom Chromgehalt der Legierungen, linear und proportional zu $p(\text{H}_2\text{O})^{1/2}$.

Sie schlugen als Erklärung einen Dissoziationsmechanismus vor, der in Bild 7.18 gezeigt ist.

Die äußere Wüstsicht und die innere Lage aus Wüstit und Spinell sind nur über schmale Oxidbrücken verbunden. Der Gittertransport von Eisen vom Metall zur Grenzfläche Gas/Oxid ist durch diese schmalen Brücken begrenzt. Der zweite Transportmechanismus für das Eisen

ist die Dissoziation von Oxid an der Grenzfläche von Oxid und Pore (II). Hier dissoziert das Oxid zu Eisenionen und Sauerstoff.

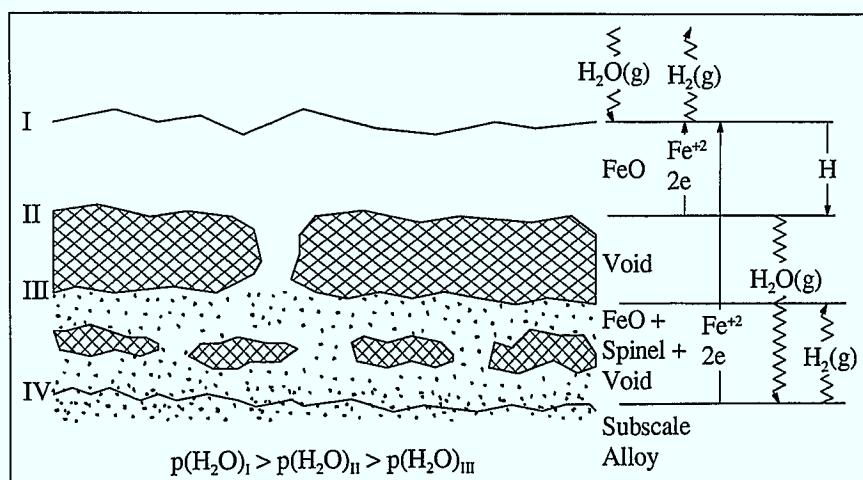
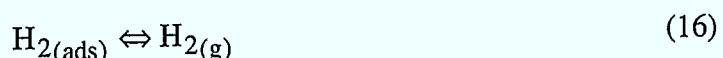
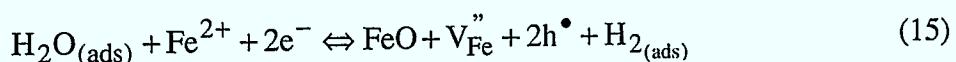


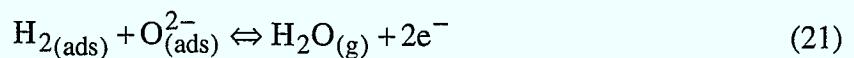
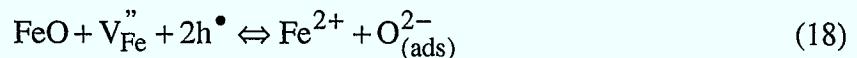
Bild 7.18: Dissoziationsmechanismus für der Oxidation von Fe-Cr Legierungen in Wasserdampf (nach [88])

An der Grenzfläche (I) wird Wasserdampf adsorbiert, und der Sauerstoff aus dem adsorbierten Wasserdampf wird in die Oxidschicht eingebaut:



Der aus dem Wasserdampf stammende Sauerstoff reagiert mit einem Eisenion und einer Leerstelle im Kationenteilgitter. Der Wasserstoff, der aus dem Wasserdampf entsteht, kann dabei sowohl als Gas entweichen als auch im Oxid gelöst werden. Die Anwesenheit von Wasserstoff im Oxid kann dabei die Eigenschaften des Oxides durch sog. "Wasserstoffdefekte" beeinflussen. Da die Dissoziation von Wasserdampf zu Sauerstoff und Wasserstoff nicht im Gleichgewicht ist, führen auch große Zusätze von Wasserstoff nicht zu einer Änderung der Reaktionsrate [85].

An der Grenzfläche von Oxid und Porensaum dissoziert das Eisenoxid zu Eisenionen und Wasserdampf gemäß:



Der Wasserstoff reagiert somit mit dem Sauerstoff des Oxids und bildet Wasserdampf. An der Grenzfläche von Porensaum und Oxid (III) reagiert dieser Wasserdampf mit Eisenionen nach dem gleichen Prinzip wie schon an der Grenzfläche (I). Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt dieser Reaktion ist die Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasserdampf in das Oxid.

8.2.4. Wasser-Wasserstoff-Brückenbildung

Rahmel [89, 90] schlägt einen Mechanismus vor, der dem o. a. Dissoziationsmechanismus stark ähnelt. In Bild 7.19 ist eine schematische Darstellung dieses Mechanismus gezeigt. Während einer Inkubationsperiode ist die dünne Oxidschicht in der Lage, eine Porenbildung an der Grenzfläche von Metall und Oxid zu verhindern (a). Wächst nun das Oxid weiter, wird seine Verformbarkeit eingeschränkt und somit Porenbildung ermöglicht (b). In trockenen Gasen bilden diese Poren eine Sperr für die weitere Oxidation, während bei der Anwesenheit von Wasserdampf oder Kohlendioxid das Metalloxid in der Pore dissoziiert und der Sauerstoff mit dem Wasserstoff bzw. dem Kohlenstoff zu Wasser resp. Kohlendioxid rekombiniert.

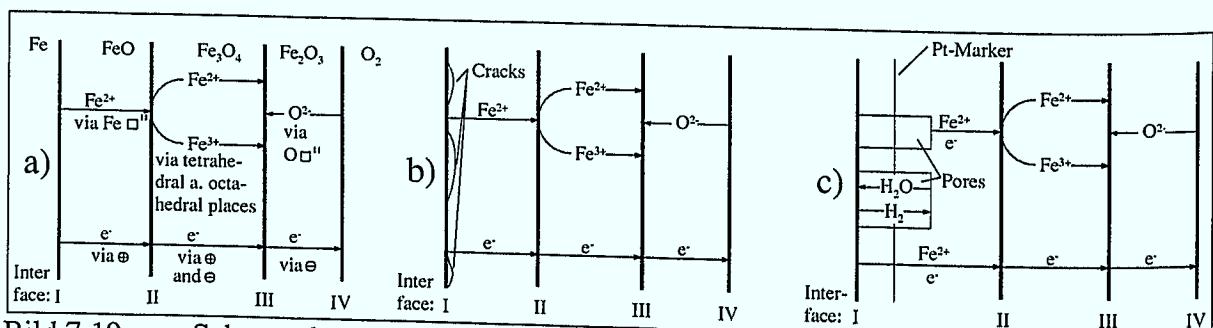


Bild 7.19: Schema des Diffusionsmechanismus und der Phasengrenzreaktionen bei der Oxidation von Eisen in wasserdampfhaltigen Atmosphären [91]

Der Sauerstoff wird in den Poren über gasförmiges H_2O transportiert und reagiert dann an der Metalloberfläche zu neuem Oxid (c). Im Unterschied zum Dissoziationsmechanismus nach

Fujii und Meussner ist hier die Reaktion in den Poren geschwindigkeitsbestimmend für die Oxidation, nicht die Reaktion an der Grenzfläche Oxid/Gas.

Nakagawa et al. [92] setzten kommerzielle Stähle mit Chromgehalten von 2,25 bis 11,04% auf beiden Probenseiten jeweils unterschiedlichen Atmosphären aus. Auf der Seite der Probe lag ein Gemisch aus 50 % N₂-50% H₂O vor, während die andere Seite gleichzeitig Luft ausgesetzt wurde. Die Oxidschichten, die sich auf beiden Seiten einstellten, ähnelten sich sowohl hinsichtlich der Morphologie als auch von der Dicke her sehr und sind gut mit den z. B. in Kapitel 6.3.2 gezeigten metallographischen Querschliffen vergleichbar. Nur auf der Außenseite der Probe, die der Luft ausgesetzt war, hatte sich Fe₂O₃ gebildet. Diese ähnliche Schichtbildung führen die Autoren auf an der Dampfseite gebildeten Wasserstoff zurück, der durch das Metall an die Luftseite diffundiert und dort den Dissoziationsmechanismus in Poren in Gang setzt.

8.2.5. Gastransport über Risse

Nach thermodynamischen Berechnungen schlossen Ikeda and Nii [93] den Dissoziationsmechanismus von Fujii und Meussner [87, 88] aus, da wesentlich mehr Sauerstoff an die Metalloberfläche transportiert werden müsse, um die beobachteten Oxidationsraten hervorrufen zu können. Daraus leiteten die Autoren ab, daß der Dissoziationsmechanismus nur eine untergeordnete Rolle bei der Oxidation spielen könne. Sie favorisierten die Möglichkeit, daß es durch den Wasserdampf zu einer vermehrten Rißbildung in der Oxidschicht kommt. Dadurch wäre es dem Gas möglich, direkt an die Metalloberfläche zu gelangen, was eine starke Erhöhung der Oxidationsrate zur Folge hätte. Sie nahmen Versuche an Chromstählen (5 - 30% Cr) in trockenem und feuchtem (10 Vol.% H₂O) Sauerstoff bei 750 und 950°C vor. Ihre Ergebnisse zeigten, daß lediglich Stähle mit Chromgehalten von mehr als 25% in den feuchten Atmosphären ausreichend oxidationsbeständig sind. Um ihre Theorie zu erhärten, setzten sie ihre Proben nach der Oxidation für kurze Zeit einer H₂S-haltigen Atmosphäre aus. Tatsächlich ergab sich eine Schwefelanreicherung an der Grenzfläche von Metall und Oxid. Tracerversuche mit ¹⁸O von Ericsson [94] bestätigten diese Theorie.

In einer Untersuchung von Jianiang et al. [95] stellen die Autoren die These auf, daß Mikrorisse schon während der Anfangsstadien der Oxidation gebildet werden. Diese Risse erlauben es dem Wasserdampf, direkt an die Metalloberfläche zu gelangen, und reagieren an der chromverarmten Oberfläche mit Eisen nach:



Der so entstandene Wasserstoff reduziert das Chromoxid, das während der Anfangszeit gebildet worden ist, gemäß:



Das Eisenoxid aus Gleichung (22) reagiert nun mit dem frei gewordenen Chrom aus Gleichung (23):

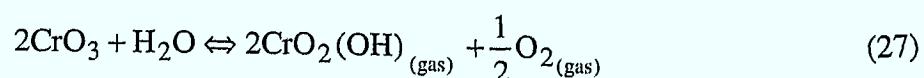
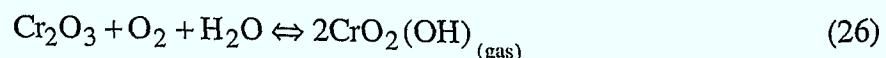


Gleichzeitig erzeugt die Reaktion (23) noch Wasser. Ist also ein Mikroriß entstanden, so folgt die katastrophale Oxidation in einem sich selbst verstärkenden Prozeß.

Mayer and Manolescu [96] führen die beobachtete zweilagige Schichtenbildung auf zwei verschiedene Diffusionsprozesse zurück. Die äußere Eisenoxidschicht wächst durch Kationendiffusion, die innere, chromreiche Schicht wächst durch molekularen Gastransport über Poren und Risse in der Oxidschicht.

8.2.6. Bildung flüchtiger Chromverbindungen

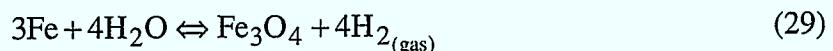
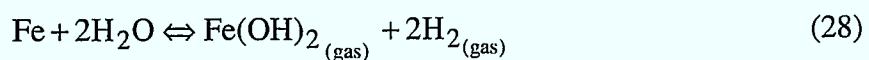
Caplan et al. [97] und Zaplatynsky [98] führen die erhöhten Oxidationsraten von Chromstählen in Wasserdampf auf die Bildung von abdampfenden Chromhydroxiden und -oxyhydroxiden zurück. Kim et al. [99] berichteten insbesondere von $\text{CrO}_{3(\text{gas})}$ und $\text{CrO}_2\text{OH}_{(\text{gas})}$, und Glemser et al. [100] fanden $\text{CrO}_2(\text{OH})_{2(\text{gas})}$. Armanet et al. [101] schlugen folgenden Mechanismus für das Abplatzen von Oxidschichten beruhend auf der Abdampfung von Chromverbindungen vor:



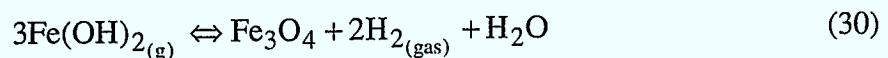
Durch diese gasförmigen Verbindungen [102, 103], die teilweise an der Grenzfläche von Metall und Oxid abdampfen, entsteht ein so starker Überdruck insbesondere an den chromreichen Korngrenzen, daß die Oxidschichten abplatzen.

8.2.7. Bildung flüchtiger Eisenverbindungen

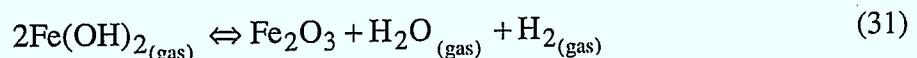
Surman und Castle [104, 105] schlossen aus ihren Ergebnissen zur Oxidation von Eisen und Stählen in Wasserdampf und Kohlendioxid, daß der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei der Oxidation in Wasserdampf die Bildung von flüchtigem $\text{Fe(OH)}_{2(\text{gas})}$ ist. Dabei finden an der Grenzfläche von Metall und Oxid ihrer Meinung nach folgende Reaktionen statt:



An der Grenzfläche Oxid/Gas wird aus dem gasförmigen Eisenhydroxid Magnetit gebildet gemäß:



Die Bildung von Hämatit erklärten Tsuji et al.[106, 107] mit folgender Reaktion:



Die Autoren schätzten dabei den Anteil der Festkörperdiffusion an der gesamten Oxidationsrate als gering ein. Der berechnete Wert des Gasphasentransportes von $\text{Fe(OH)}_{2(\text{gas})}$ ist zwar ebenfalls zu niedrig, um die ermittelten Oxidationsraten erklären zu können, allerdings beruhen diese Berechnungen auf Werten von Belton et al. [108], die diese Daten bei Temperaturen von 1300 bis 1400°C ermittelt haben. Die Extrapolation dieser thermochemischen Daten des Eisenhydroxides zu niedrigen Temperaturen hin könnte eine Erklärung für den Unterschied zwischen dem Ergebnis des Experiments und der Berechnung sein. Bei einem Wasserdampfgehalt von 1,4 Vol.% steigerten Surman und Castle den Sauerstoffpartialdruck. Dabei ging der Einfluß des Wasserdampfes auf die Oxidationsrate zurück. Wurde das Verhältnis von Wasserdampf- zu Sauerstoffpartialdruck kleiner als 1, so überwog der Anteil der Festkörperdiffusion am Oxidationsprozeß, und es stellte sich eine parabolische Zeitabhängigkeit der Oxidationsrate ein.

Klein et al. [109, 110] hielten dieser These entgegen, daß bei ihren Experimenten mit Fe-Ni-Co-Legierungen in Wasserdampf bei 500°C sich zwar eine zweilagige Oxidschicht bildete, die äußere Oxidschicht aber weder Co noch Ni enthielt, obwohl deren Hydroxide Dampfdrücke besitzen, die dem des Eisenhydroxides ähneln, so daß sowohl Kobalt als auch Nickel in der Oxidschicht vorhanden sein sollten.

8.2.8. Allgemeines

Keiner der o. a. Mechanismen ist für sich allein betrachtet in der Lage, alle Versuchsergebnisse zur beschleunigten Oxidation der 9-12% Cr-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären zu erklären. Um die Vorgänge bei der Oxidation von 9-12% Cr-Stählen besser verstehen zu können, wurden neben den Langzeitauslagerungen in Laborluft und in Modelldampf eine Reihe von Versuchen mit kürzeren Laufzeiten und in verschiedenen Atmosphären durchgeführt. Zu diesen Grundlagenuntersuchungen gehörten u. a. Experimente, bei denen sich der Sauerstoff- bzw. Wasserdampfgehalt im Testgas änderte. Hinzu kamen Umschaltversuche, bei denen sowohl die Gaszusammensetzung als auch die Temperatur variierte. Ebenso wurden Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit der Oxidationsraten und Versuche mit einem $^{16}\text{O}/^{18}\text{O}$ -Tracergas unternommen mit dem Ziel, genauere Informationen über den Wachstumsmechanismus und den Aufbau der Oxidschichten zu erhalten. Eigene thermodynamische Berechnungen mit Chem-Sage (Bild 8.2 bis 8.6) lieferten zusätzliche Hinweise darauf, wie sich die Anwesenheit von Wasserdampf auf die Oxidation der 9-12% Cr-Stähle auswirkt. Anhand der bei diesen Versuchen ermittelten Resultate und theoretischer Überlegungen werden im folgenden die einzelnen Mechanismen auf ihre Gültigkeit hin überprüft und ein Ansatz zur Erklärung für die beschleunigte Oxidation der 9-12% Cr-Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären vorgestellt.

Die Massenänderungen der 9-12% Cr-Stähle in Laborluft sind im Gegensatz zu denen in Ar-50Vol.% H₂O sehr gering (siehe Kapitel 6). Nun enthält aber die Laborluft insbesondere im Sommer durchaus Feuchtwerte, die 2 Vol.% oder mehr betragen können. Es stellt sich also die Frage, warum trotz des vorhandenen Wasserdampfes in der Luft die Oxidationsraten bei Langzeitauslagerungen, die wie in dieser Untersuchung fast 1,5 Jahre dauerten, nicht jahreszeitlich bedingt schwanken. Die zweite Frage ist die nach der Grenzkonzentration von Wasserdampf bzw. Sauerstoff im Gasgemisch, ab der die Oxidationsrate stark zunimmt.

8.2.9. Einfluß des Sauerstoffgehaltes auf die Oxidationsrate in wasserdampfhaltigen Atmosphären

In Bild 8.1 ist der Einfluß des Wasserdampfgehaltes auf die Oxidationsrate nach 24stündiger Auslagerung von P91 bei 650°C in N₂-O₂-H₂O-Gemischen zu sehen. Der Wasserdampfgehalt wurde dabei zwischen 4 und 50 Vol.% variiert, der Sauerstoffgehalt lag bei 1, 2 und 20 Vol.%. Bei niedrigem Sauerstoffgehalt gibt es keinen signifikanten Einfluß des Wasserdampfgehaltes auf die Oxidationsrate. Die Massenzunahmen sind generell hoch. Bei 20 Vol.% Sauerstoff und einem Wasserdampfgehalt bis zu 25 Vol.% sind die Massenzunahmen zunächst gering. Erst bei 50 Vol.% H₂O steigt die Oxidationsrate deutlich an. Das erklärt, warum Feuchteschwankungen der Luft bei der Auslagerung in Laborluft keinen Einfluß auf die Oxidationskinetik ausüben. Selbst bei 30°C und 100% Luftfeuchtigkeit liegt der Wasserdampfgehalt bei 4,24Vol.% [52] und ist somit viel zu niedrig, um einen Einfluß auf das Oxidationsverhalten der Stähle zu haben. Das Diagramm zeigt außerdem, daß ein Sauerstoffpartialdruck von 0,2 bar in der Lage ist, den schädlichen Einfluß des Wasserdampfes auf die Oxidation bis hin zu einem Dampfgehalt von 25 Vol.% zu unterdrücken. Erst wenn der Wasserdampfgehalt auf 50 Vol.% gesteigert wird, ist ein starker Anstieg der Oxidationsrate zu verzeichnen.

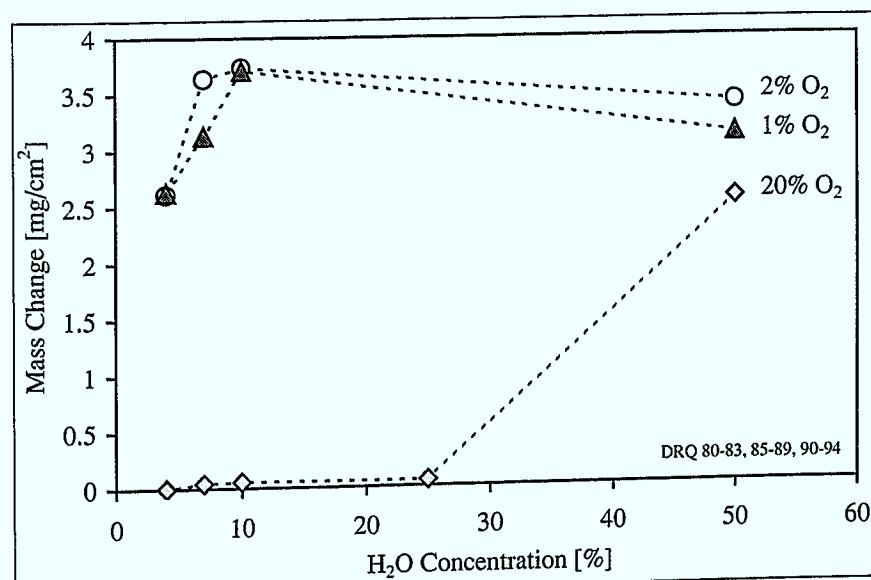


Bild 8.1: Massenänderung nach Auslagerung von P91 für 24 Stunden bei 650°C in N₂-O₂-H₂O-Gemischen als Funktion des Wasserdampfgehaltes

Das erzielte Ergebnis läßt sich durch den Mechanismus über die Änderung der Defektstruktur des Oxidgitters durch Protoneneinlagerung (Kapitel 8.2.1) nicht erklären. Die Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Wasserdampfgehalt wäre entweder proportional zu p(H₂O)^{1/2}

(siehe Gleichung 9) oder aber proportional zu $p(\text{H}_2\text{O})$ (Gleichung 11). Dies ist aber aus Bild 8.1 nicht abzuleiten. Gegen diese These spricht ebenso die im Rahmen dieser Arbeit immer wieder gemachte Beobachtung, daß insbesondere bei polierten Proben die Zeit bis zum Auftreten der beschleunigten Oxidation wesentlich kürzer ist als bei Proben mit höherer Oberflächenrauhigkeit. Der Oxidationsprozeß geht schneller vorstatten, obwohl, bedingt durch die wesentlich niedrigere Oberflächenrauhigkeit, eine weitaus geringere Anzahl von Absorptionsplätzen für die H_2O -Moleküle zur Verfügung steht.

Weder der Dissoziationsmechanismus noch der Mechanismus über die Bildung von Wasser-Wasserstoff-Brücken (Kapitel 8.2.3 bzw. 8.2.4) können dieses Resultat erklären. Der geschwindigkeitsbestimmende Schritt bei Fujii/Meussner [87, 88] ist die Aufnahme von Sauerstoff aus dem Wasserdampf in das Oxid, bei Rahmel/Tobolski [91, 90] die Reaktion in den Poren. Beide Ansätze können aber nicht erläutern, warum bei einer Erhöhung des Sauerstoffpartialdruckes und konstantem Wasserdampfgehalt die Oxidationsrate sinkt (siehe Bild 8.1). Da die Menge des vorhandenen Wasserdampfes gleichbleibt, sollte sich die Oxidationsrate nicht derart signifikant ändern, wenn nur der Sauerstoffpartialdruck angehoben wird.

Bei der Diskussion des Mechanismus über die Bildung flüchtiger Chromverbindungen (Kapitel 8.2.6) liefern thermodynamische Berechnungen deutliche Hinweise, inwiefern die beschleunigte Oxidation in Wasserdampf dadurch beeinflußt werden kann. In Bild 8.2 sind die mit dem Programm Chem-Sage berechneten Partialdrücke flüchtiger Chromverbindungen in Ar-50Vol.% H_2O bei 650°C und 1 bar als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes zu sehen.

Die gasförmigen Chromhydroxide und -oxyhydroxide, die in Kapitel 8.2.6 für die erhöhten Oxidationsraten der Chromstähle in Wasserdampf vorgeschlagen werden, besitzen nach dieser Berechnung generell einen sehr geringen Dampfdruck. Insbesondere sinkt dieser Dampfdruck mit abnehmendem Sauerstoffpartialdruck [111, Seite 70]. An der Grenzfläche Metall/Oxid ist eben dieser Partialdruck sehr klein und verhindert so die Bildung der flüchtigen Chromverbindungen. Aber auch die Tatsache, daß hohe Sauerstoffgehalte in feuchtem Gas die Oxidationsrate senken (siehe Bild 8.1), spricht gegen die Hypothese, daß dieser Mechanismus der abdampfenden Chromverbindungen der Grund für die Steigerung der Oxidationsraten bei Auslagerung der Chromstähle in Wasserdampf sein könnte. Die flüchtigen Chromoxide und -oxyhydroxide haben hohe Dampfdrücke bei hohem Wasserdampf- und hohem Sauerstoffpartialdruck. Das heißt aber nichts anderes, als daß der

beschleunigende Effekt bei der Oxidation in Wasserdampf durch die Bildung flüchtiger Chromverbindungen bei niedrigem $p(O_2)$, wie er in Dampf herrscht, eben gerade nicht auftreten sollte. In Bild 8.3 sind die berechneten Dampfdrücke für die Chromverbindungen aus Bild 8.2 bei 100 bar dargestellt. Sowohl die Kurvenverläufe als auch die Dampfdrücke ähneln denen bei 1 bar errechneten so sehr, daß auch nicht auf einen Einfluß des Druckes geschlossen werden kann.

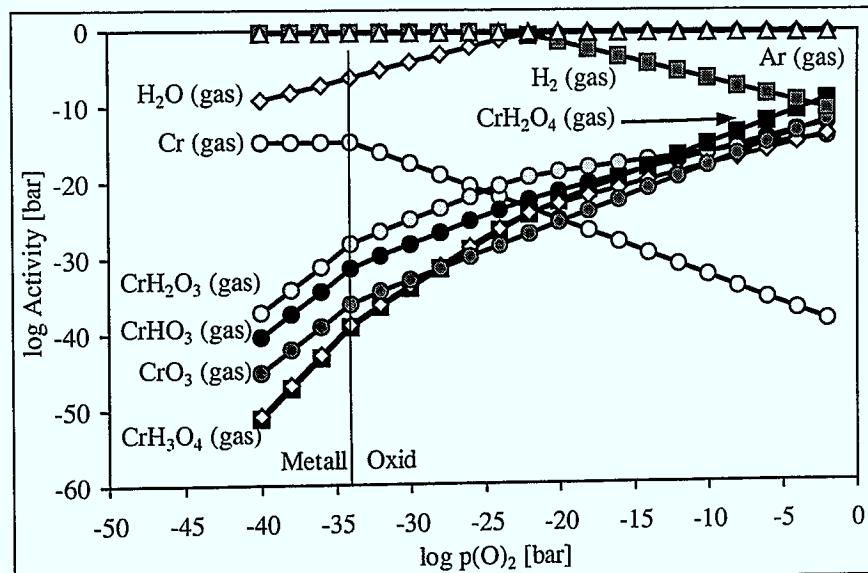


Bild 8.2: Partialdrücke gasförmiger Cr-Verbindungen bei 650°C und 1 bar in Ar-50Vol.% H₂O als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

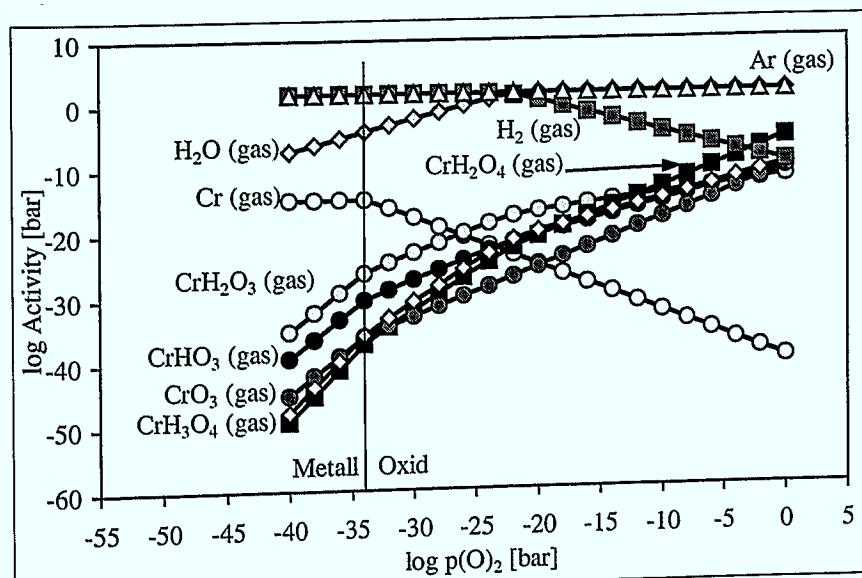
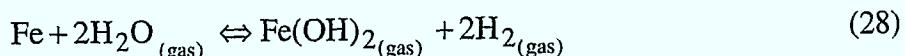


Bild 8.3: Partialdrücke gasförmiger Cr-Verbindungen bei 650°C und 100 bar in Ar-50Vol.% H₂O als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

Die Möglichkeit der Bildung flüchtiger Eisenverbindungen (Kapitel 8.2.7) wird zunächst auch mittels thermodynamischer Daten verifiziert. Wiederum mit Chem-Sage wurden die

Dampfdrücke verschiedener gasförmiger Komponenten des Eisens, die bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O entstehen, berechnet. Bild 8.4 zeigt diese Spezies bei 1 bar. Es ist zu beachten, daß die Berechnung dieser Aktivitäten nach Daten erfolgt, die bei sehr hohen Temperaturen ermittelt worden sind und extrapoliert wurden. Die Absolutwerte der Aktivitäten sind also nicht unbedingt exakt. Die Abhängigkeiten vom Druck oder dem Sauerstoffpartialdruck sind jedoch richtig. Eine kurzes Beispiel mag dies verdeutlichen. Die Reaktion:



hat nach dem Massenwirkungsgesetz die Gleichgewichtskonstante:

$$K = \frac{p(\text{Fe(OH)}_2_{(\text{gas})}) \cdot p^2(\text{H}_{2(\text{gas})})}{p^2(\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})})} \quad (32)$$

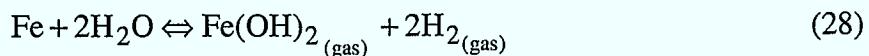
Umformen ergibt:

$$\frac{1}{K} \cdot p \left(\frac{\text{H}_2\text{O}_{(\text{gas})}}{\text{H}_{2(\text{gas})}} \right)^2 = p(\text{Fe(OH)}_2_{(\text{gas})}) \quad (33)$$

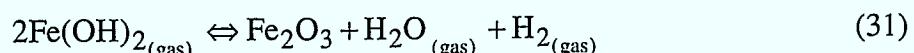
Die Gleichgewichtskonstante K wird thermodynamischen Datenbanken entnommen. Eine ungenaue Gleichgewichtskonstante ändert zwar den Wert des Partialdruckes des Eisenhydroxides, die prinzipielle Abhängigkeit vom Quadrat des Wasser-Wasserstoffverhältnisses bleibt aber erhalten. Eine derart einfache Rechnung gilt aber nur, wenn die in der Reaktionsgleichung angegebenen entstehenden Produkte auch in der Realität überwiegend entstehen. Bilden sich daneben noch andere Produkte (z. B. Eisenoxide), so beeinflussen sie sich in der Entstehung gegenseitig, und die Berechnung der einzelnen Aktivitäten wird zu einem iterativen Prozeß.

Die Aktivität der flüchtigen Spezies Fe(OH)₂(gas) besitzt an der Grenzfläche von Eisen und Oxid ein Maximum, welches mit steigendem Sauerstoffpartialdruck absinkt. Die Bildung von Fe(OH)₂(gas) an der Phasengrenze Metall/Oxid ist also möglich, dieses Fe(OH)₂(gas) zerfällt aber wieder an der Grenze Oxid/Gas. Das gleiche Verhalten zeigt sich bei einem Druck von 100 bar (Bild 8.5). Hier steigt die Aktivität des Fe(OH)₂(gas) an der Grenzfläche Metall/Oxid bei dem höheren Druck sogar noch an (siehe Bild 8.6). Daraus lässt sich eine Druckabhängigkeit der Oxidation ableiten (vergl. Kapitel 6.4). In den dort gezeigten

Schliffbildern ist gut zu erkennen, daß an der Oberfläche der Proben, die bei 1 bar ausgelagert wurden, noch Fe_2O_3 zu sehen ist, was bei den Hochdruckproben nicht zu beobachten ist. Dies kann als ein Indiz dafür gewertet werden, daß zu Beginn der Oxidation die Verdampfung von $\text{Fe(OH)}_{2(\text{gas})}$ gemäß Gleichung 28 vorstatten geht [112, 113].



Das Hämatit entsteht, wie schon in Gleichung 31 dargestellt, gemäß:



Das so entstandene Fe_2O_3 wird durch das über Kationentransport schnell wachsende Oxid wieder reduziert, eine Tatsache, die insbesondere durch Ergebnisse aus Umschaltversuchen, die im folgenden noch besprochen werden (Kapitel 8.2.10), untermauert wird.



Dieser Prozeß ist bei den Hochdruckproben nach kurzer Zeit abgeschlossen, während er bei den 1-bar-Proben nach Auslagerung für 250 Stunden noch läuft. Dies kann auch erklären, warum sich die Schichtdicken beim Betrachten der 1 bar- und 300 bar-Proben nur beim X20 CrMoV 12 1 hoch Cr unterscheiden. Bei dem P92 und dem 10Cr-1,4Mo sind die Massenänderungen schon bei 1 bar so hoch, daß durch eine weitere Aktivitätserhöhung des $\text{Fe(OH)}_{2(\text{gas})}$ keine weitere Steigerung des Schichtwachstums erfolgt. Nur der X20 CrMoV 12 1 hoch Cr, der mit seinem Chromgehalt von 11,2% während der Auslagerungen bei 1 bar sowohl schützende als auch nicht schützende Oxidschichten bildet, zeigt einen signifikanten Einfluß des Druckes. Auf der Hochdruckprobe haben sich keine Nodule mehr gebildet, die Oxidschicht ist durchgängig dick (Bild 6.91). Die maximal gebildete Oxidschichtdicke ist allerdings fast gleich, d. h. unabhängig vom Druck. Der Hochdruck verhindert lediglich die Bildung einer schützenden Oxidschicht.

Der Austenit bildet bei 100 bar Oxidschichten, die stark den Schichten ähneln, die bei 1 bar entstehen.

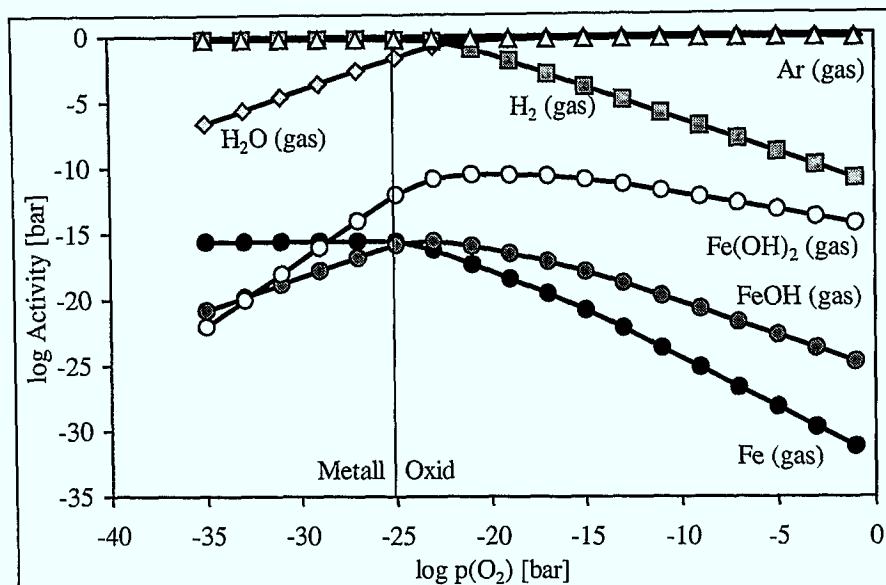


Bild 8.4: Partialdrücke gasförmiger Fe-Verbindungen bei 650°C und 1 bar in Ar-50Vol.% H_2O als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

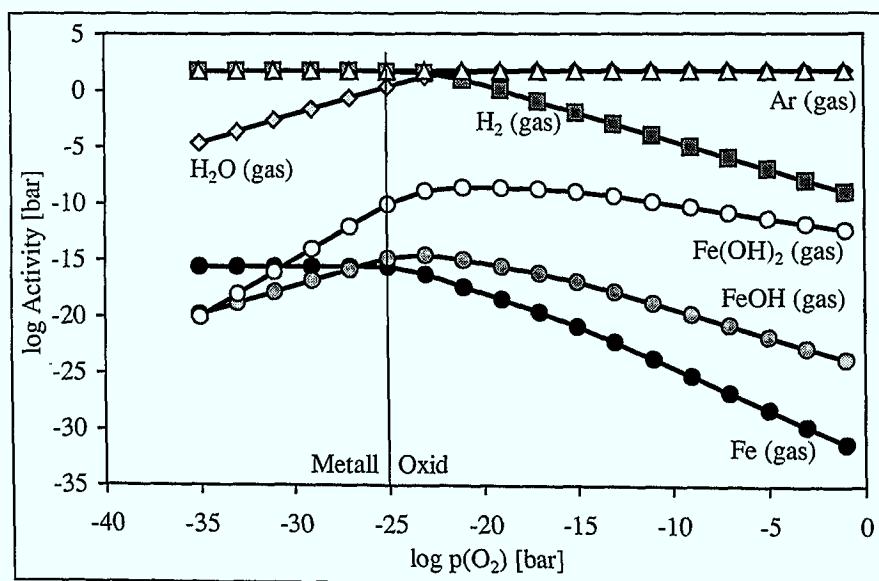


Bild 8.5: Partialdrücke gasförmiger Fe-Verbindungen bei 650°C und 100 bar in Ar-50Vol.% H_2O als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

Es müßte also demnach auch bei reinem Eisen einen Einfluß von Wasserdampf auf die Oxidationskinetik geben. Tatsächlich ergaben eigene Auslagerungen von reinem Eisen, bei Temperaturen zwischen 300 und 650°C in $N_2-1\%O_2-(4\%H_2O)$ für 48 Stunden, auch bei diesem Material einen Einfluß des Wasserdampfes auf die Oxidationsraten. Dieser Einfluß war allerdings nur bei 400 und 500°C deutlich erkennbar. Sowohl bei den tieferen als auch bei den höheren Temperaturen verschwand dieser Effekt wieder. Die Oxidationsraten sind bei 300°C ohnehin sehr gering, und daher ist der Einfluß des Wasserdampfes, obwohl zu erkennen, nicht sehr ausgeprägt, zumal der Dampfdruck des $Fe(OH)_2$ sehr klein ist. Bei den

hohen Temperaturen ist die Oxidationsrate des Eisens in Luft schon so hoch, daß hier der Wasserdampf die Oxidation nicht wesentlich beschleunigt.

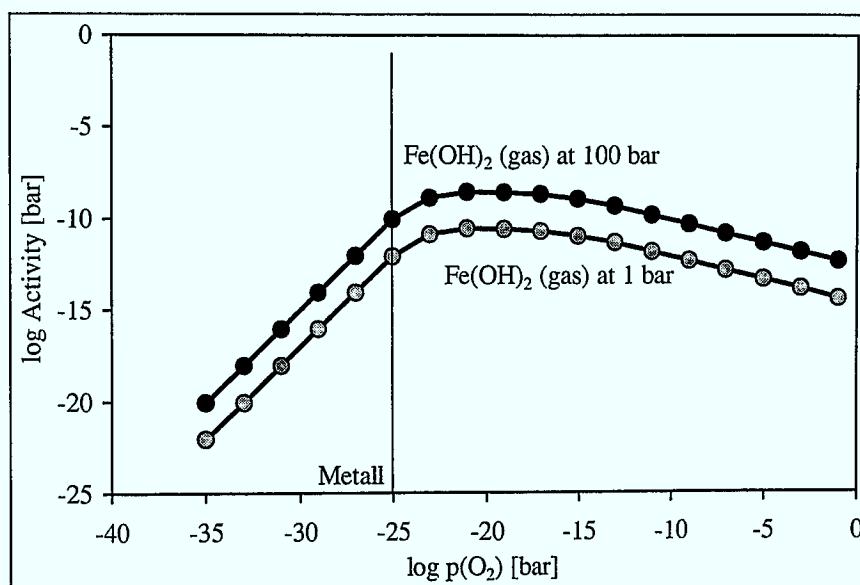


Bild 8.6: Druckabhängigkeit der Aktivität von $\text{Fe(OH)}_2 \text{ (gas)}$ bei 650°C in Ar-50Vol.% H_2O als Funktion des Sauerstoffpartialdruckes

In Bild 8.7 wird die Oxidationsrate des reinen Eisens als Funktion der Zeit bei 400 und 650°C einmal in trockener und einmal in feuchter Atmosphäre gezeigt. Dabei wurde für die Berechnung des K_p der folgende Ansatz gewählt.

$$\Delta m^2 = K_p \cdot t \quad (35)$$

Die Zunderkonstante K_p wurde dabei aus der Steigung dreier nebeneinander liegender Punkte der Massenänderungskurve der TG bestimmt, Δm bezeichnet die Massenänderung und t die Zeit. Bei 400°C ist der Unterschied der Oxidationsraten sehr deutlich zu sehen. Im Anfangsstadium verhält sich das reine Eisen in der feuchten Atmosphäre noch wie im trockenen Gas. Dann jedoch steigt die Oxidationsrate stark an, erreicht ein Maximum und wird wieder langsam kleiner, wobei die Werte jetzt mehr als eine Größenordnung über denen im trockenen Gas liegen. Bei 650°C ist dieser Effekt nicht mehr zu beobachten. Hier liegen beide Oxidationsraten bei insgesamt sehr hohen Werten eng beieinander.

In Bild 8.8 ist der gleiche Zusammenhang für 300 , 500 und 600°C dargestellt. Wie schon bei 650°C , so ist auch bei 600°C ein Einfluß des Wasserdampfes auf die Oxidationsrate nicht zu beobachten. Der steile Anstieg der Oxidationsrate bei Auslagerung im feuchten Gas ist bei 500°C ebenso ausgeprägt wie bei 400°C . Nach langen Zeiten stellt sich bei 500°C ein

Unterschied bei den K_p-Werten zwischen trockener und feuchter Atmosphäre von etwa einer Größenordnung ein und ist somit etwas kleiner als die Differenz, die bei den K_p-Werten der beiden 400°C-Proben gemessen wurde. Bei der Probe, die bei 300°C in N₂-1%O₂-4%H₂O ausgelagert wurde, verschiebt sich der Anstieg der Oxidationsrate zu höheren Zeiten hin. Es ist auch ersichtlich, daß für diese Proben die Auslagerungszeit bei 300°C wohl zu kurz gewählt wurde, da sich noch keine stabile Wachstumsrate eingestellt hat.

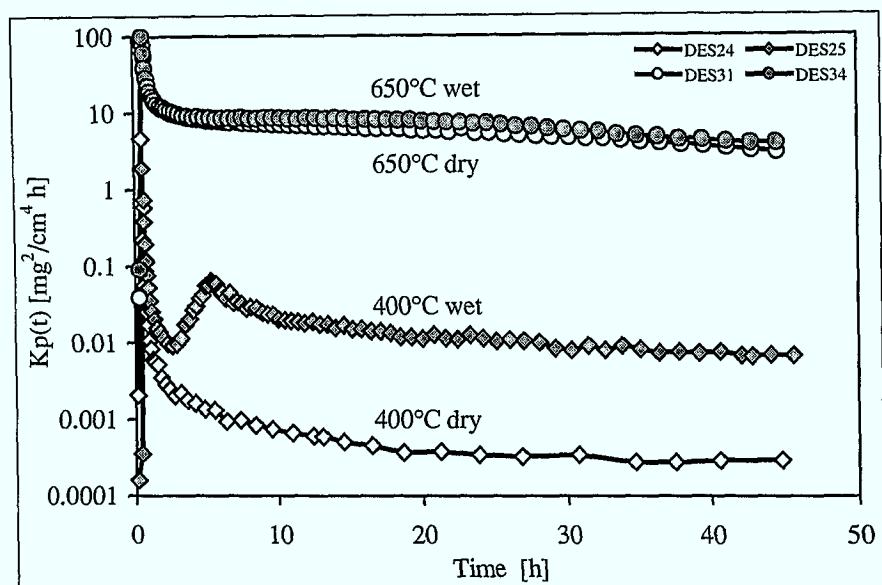


Bild 8.7: K_p als Funktion der Zeit bei reinem Eisen in N₂-1%O₂-(4%H₂O)

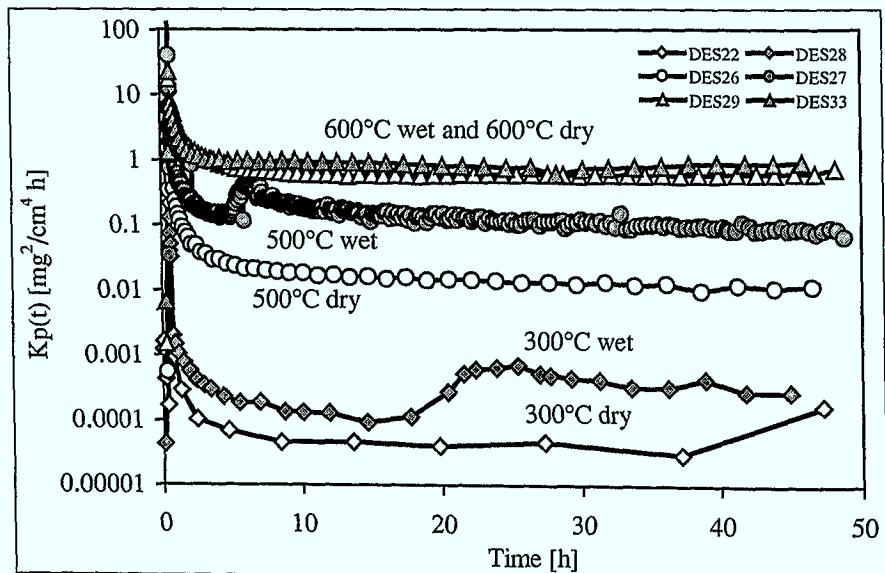


Bild 8.8: K_p als Funktion der Zeit bei reinem Eisen in N₂-1%O₂-(4%H₂O)

8.2.10. Einfluß des Wasserdampfgehaltes auf die Oxidationsrate

Die Untersuchungen zum Einfluß des Wasserdampfgehaltes auf die Oxidationsrate erfolgten zumeist an P91 bei Temperaturen von 650°C, da bei dieser Temperatur mit hohen Wachstumsraten der Oxidschichten auf diesem Stahl gerechnet werden konnte. Die Versuchszeiten konnten so klein gehalten werden.

In Bild 8.9 ist zu sehen, welchen Einfluß Wasserdampf auf das Oxidationsverhalten von P91 bei 650°C in N₂-1%O₂ hat. Während der ersten Stunden bildet sich eine schützende Oxidschicht, ähnlich der in trockenem Gas. Nach einigen Stunden kommt es zu einer starken Beschleunigung der Oxidationsrate, dem sog. "break-away". Die Dauer der Zeit bis zum Auftreten von break-away ist vom Wasserdampfgehalt des Gases abhängig. Die Oxidationsrate nimmt mit steigendem Wasserdampfgehalt stark zu.

Um zu ermitteln, wie die nach kurzen Zeiten in Gasen ohne Wasserdampf gebildeten Oxidschichten beschaffen sind, wurde P91 für 5 Stunden bei 650°C in N₂-1%O₂ ausgelagert. Die dabei entstandenen extrem dünnen Schichten wurden mittels Transmissionselektronenmikroskopie untersucht. Bild 8.10 zeigt die Legierung mit der aufgewachsenen Oxidschicht. An der Grenzfläche von Metall und Oxid ist ein deutlicher Porensaum zu erkennen, der durch Kondensation von nach innen diffundierenden Kationenleerstellen entstanden ist. Die Oxidschicht ist deutlich zweigeteilt, wie die Bilder 8.11 bis 8.13 erkennen lassen. Die äußere Schicht besteht aus Fe₂O₃, während sich in der inneren Teilschicht (Fe, Cr, Mn)₃O₄ gebildet hat. An der Innenseite der Poren ist ebenfalls eine Schicht aus (Fe, Cr, Mn)₃O₄ entstanden.

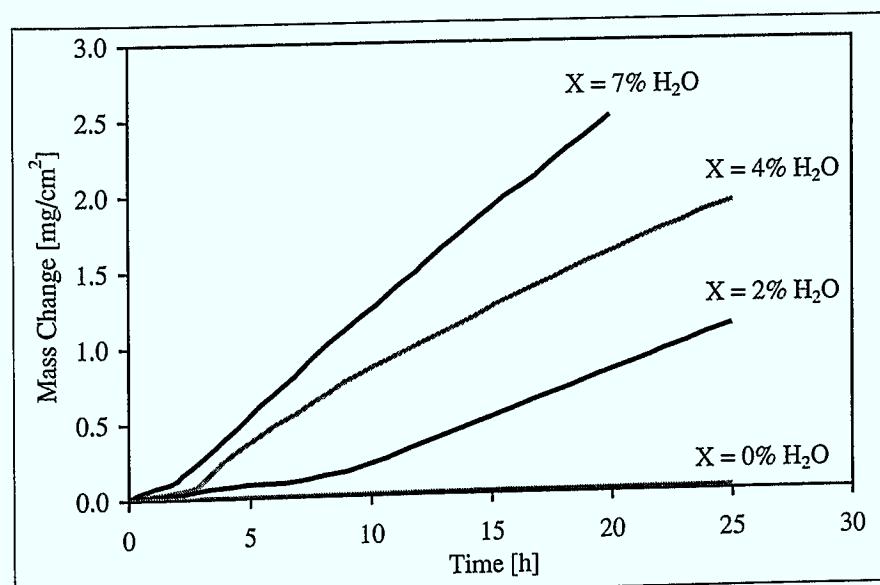


Bild 8.9: Isotherme Oxidation von P91 in N₂-1%O₂(-X% H₂O) bei 650°C [114]

Legierung Porensaum Äußere Oxidschicht

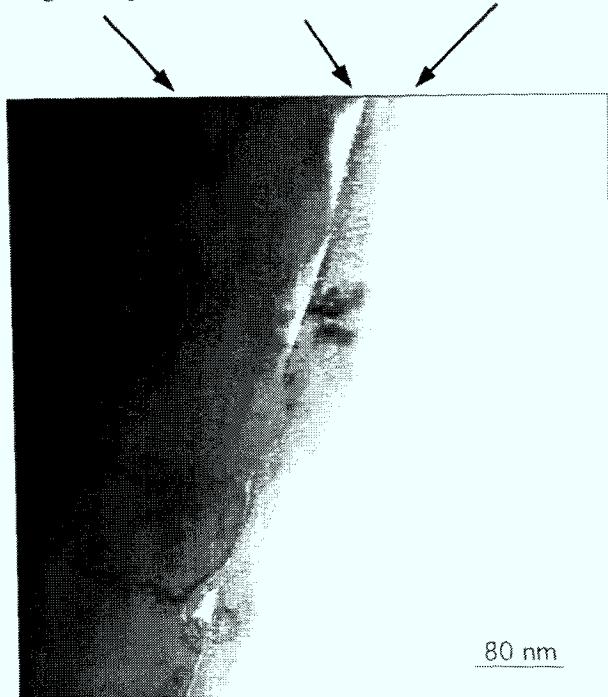


Bild 8.10:
DRQ68

Tg01zl_1

Porensaum



Bild 8.11: Fe-Verteilung

Tg01fe

Porensaum

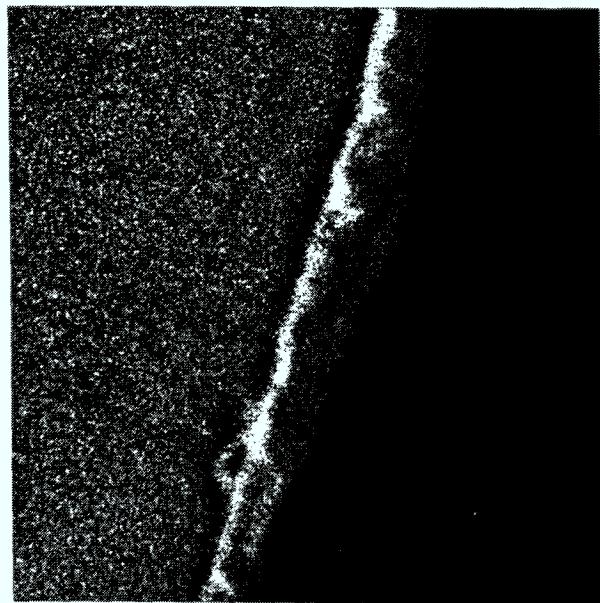


Bild 8.12:
DRQ68

Cr-Verteilung

Tg01cr

Porensaum

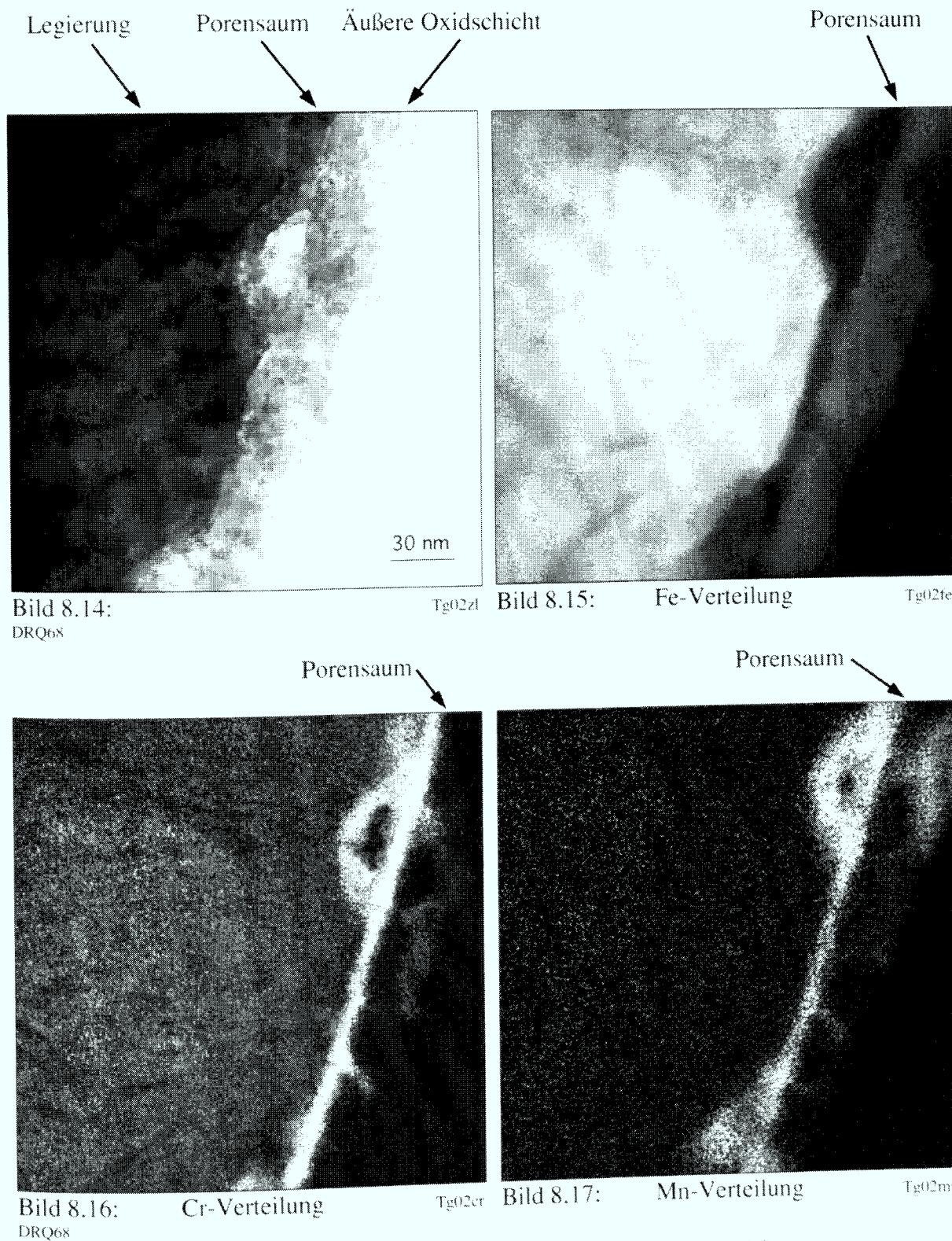


Bild 8.13: O-Verteilung

Tg01o

P91 nach Oxidation für 5 Stunden bei 650°C in N₂-1%O₂

In den Bildern 8.14 bis 8.17 ist die gleiche Probe bei stärkerer Vergrößerung zu sehen. Hier ist auch die oben angesprochene Mangananreicherung in der inneren Oxidschicht zu erkennen (Bild 8.17).



P91 nach Oxidation für 5 Stunden bei 650°C in N₂-1% O₂

In Bild 8.18 ist eine Ausschnittvergrößerung der Probe zu sehen, in der eine entstandene Pore stark vergrößert gezeigt ist. Bei der Oxidation von P91 bei 650 °C in N₂-1%O₂ ist bereits nach 5 Stunden eine zweilagige Oxidschicht entstanden. Die äußere Schicht besteht aus Fe₂O₃, während die innere Teilschicht aus einem Mischoxid besteht, das vornehmlich aus Eisen, Chrom und Mangan zusammengesetzt ist. Diese innere Schicht ist gleichzeitig mit Poren durchsetzt.

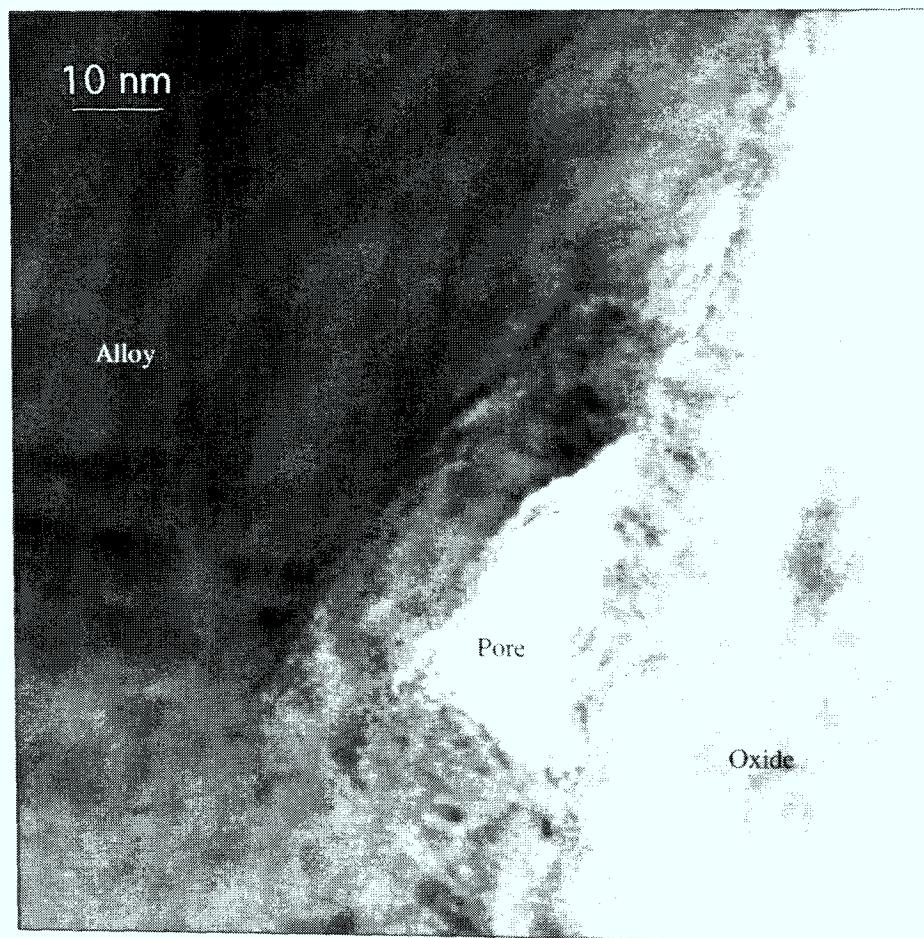


Bild 8.18: P91 nach Oxidation für 5 Stunden bei 650°C in N₂-1%O₂
DRQ68

Tg04z1

Die gebildete (Fe, Cr, Mn)₃O₄-Schicht schützt den Stahl in trockener Atmosphäre über lange Zeiten hinweg. In feuchtem Gas hingegen kann sie den Stahl nicht gegen schnelle Oxidation schützen. Es stellt sich in wasserdampfhaltigen Atmosphären eine gänzlich andere Kinetik des Oxidschichtwachstums ein. Dieses Verhalten wurde an P91 in N₂-1%O₂-4%H₂O verifiziert. In Bild 8.19 ist die Massenänderung innerhalb der ersten 32 Stunden dargestellt, so wie sie sich bei P91 bei 650°C in N₂-1%O₂-4%H₂O einstellt. Unter diesen Versuchsbedingungen wurden P91 Proben jeweils 1, 2, 7, 16 (Bild 8.20 bis 8.23) und 30 Stunden bei 650°C in N₂-

1%O₂-4%H₂O ausgelagert und anschließend sowohl metallographisch als auch mittels Röntgendiffraktometrie untersucht.

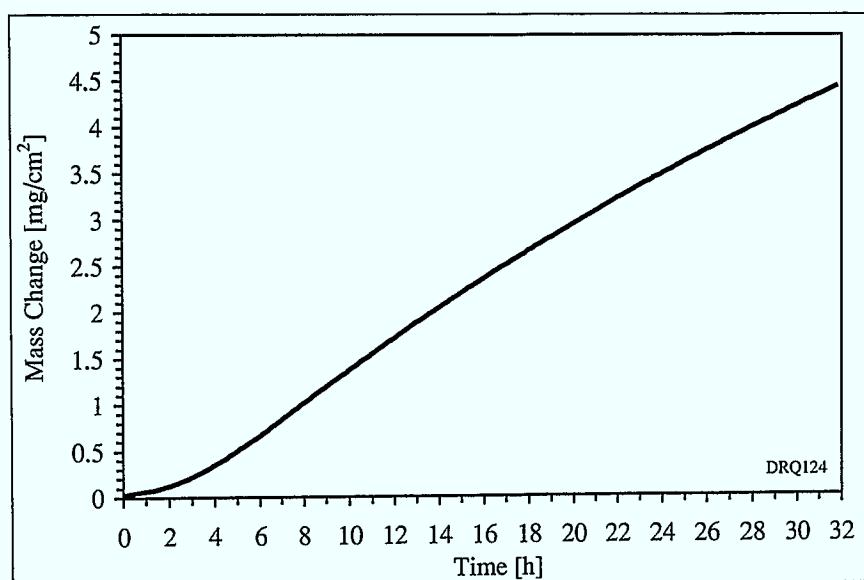


Bild 8.19: Massenänderung als Funktion der Zeit von P91 während isothermer Oxidation bei 650°C in N₂-1%O₂-4%H₂O

Gleichzeitig sollte dieser Versuch Aufschluß darüber geben, wie sich der Sauerstoff aus dem O₂-Molekül und der Sauerstoff aus dem Wasserdampfmolekül in der Oxidschicht verteilen, und ob sich Unterschiede in der Verteilung innerhalb des Oxids ergeben. Daher wurde in dem Versuchsgas das normale Isotop ¹⁶O für das O₂ und im Wasser das Sauerstoffisotop ¹⁸O benutzt, so daß das Versuchsgas aus N₂-1%¹⁶O₂-4%H₂¹⁸O bestand. Mittels MCs⁺-SIMS konnte somit nach dem Versuch die Verteilung der einzelnen Sauerstoffisotope neben den anderen Legierungselementen in der Oxidschicht nachgewiesen werden. Diese Isotopenverteilung zeigte, an welcher Stelle in der Schicht das Wasser bzw. der reine Sauerstoff maßgeblich an der Oxidation beteiligt war. Für die metallographische Nachuntersuchung wurden die Proben schräg eingebettet, um die vertikale Auflösung der sehr dünnen Oxidschichten zu verbessern. Deshalb ist der Maßstab in den Schliffbildern nur in vertikaler Richtung gültig. Während der Anfangszeit der Oxidation mit geringer Wachstumsrate (1 Stunde siehe Bild 8.20) wird eine Oxidschicht gebildet, die aus einer äußeren Fe₂O₃- und einer inneren Poren- und FeO-Teilschicht besteht. Es ist kaum Fe₃O₄ erkennbar (siehe Bild 8.24). Im Vergleich zu der Oxidschicht, die sich in trockenem Gas gebildet hat, ist die Oxidschicht, die sich in feuchtem Gas gebildet hat, sehr porös. An vielen Stellen ist sogar deutlich ein Spalt zu erkennen. Nach dem Auftreten von break-away bildet

sich zusätzlich zwischen der FeO-Schicht und dem Spaltbereich die bekannte innere Teilschicht aus $\text{Fe}_3\text{O}_4 + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$.

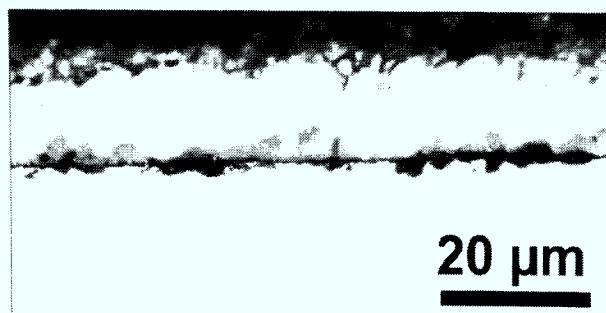


Bild 8.20: DRQ60 1 Stunde

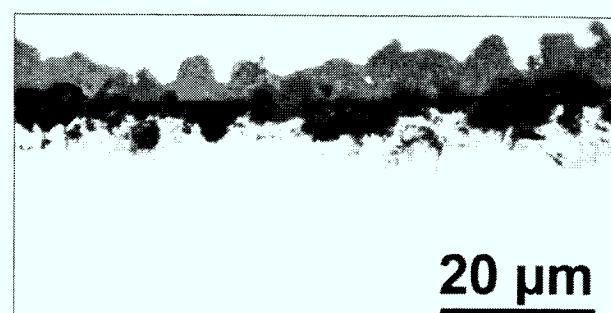


Bild 8.21: DRO61 2 Stunden 98-52-1

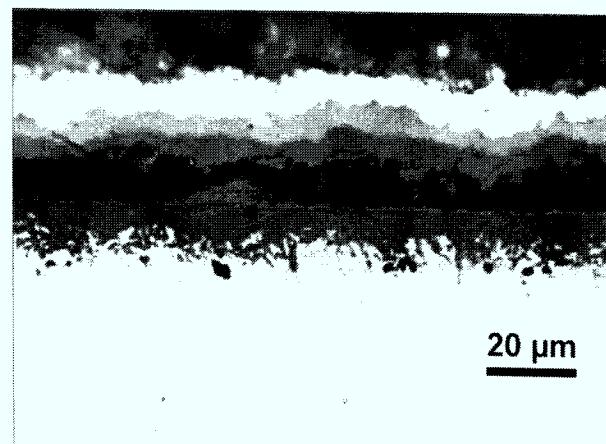


Bild 8.22: DRQ63 7 Stunden 98-56-1

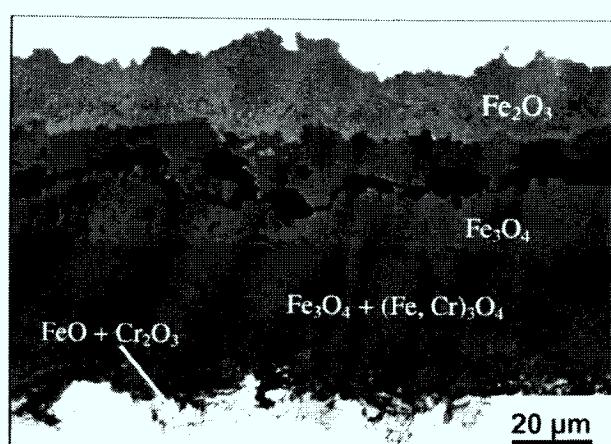


Bild 8.23: 16 Stunden 98-55-1
DRO64

Metallographische Schrägschliffe von P91 nach Oxidation für 1 bis 16 Stunden bei 650°C in N₂-1%¹⁶O₂-4%H₂¹⁸O

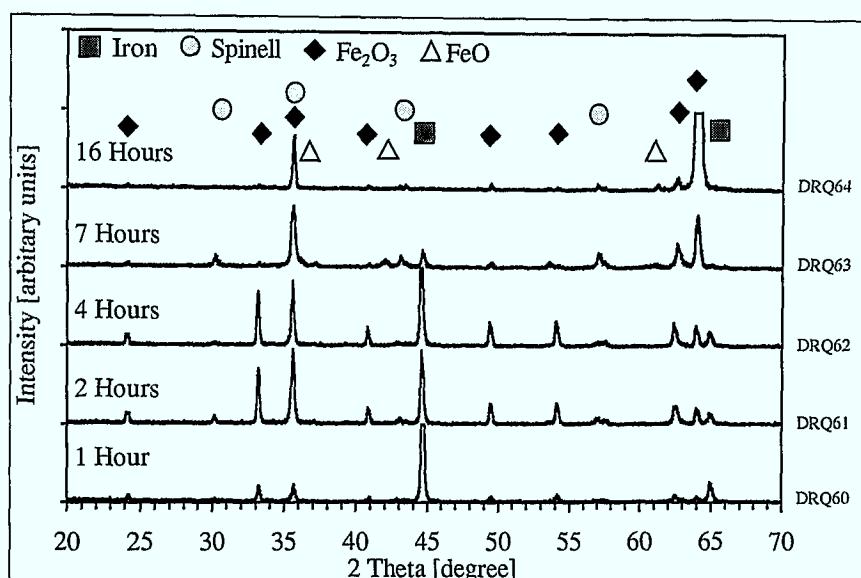


Bild 8.24: Röntgendiagramm der Oxidschichten von P91 nach Oxidation für 1, 2, 4, 7 und 16 Stunden bei 650°C in N₂-1%¹⁶O₂-4%H₂¹⁸O

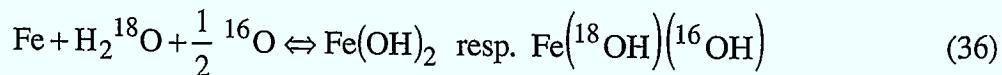
Bei der Betrachtung des Röntgendiagramms der 16-Stunden-Probe ist zu beachten, daß kein Matrixpeak mehr zu erkennen ist; es wurde also nur der äußere Teil der Oxidschicht gemessen.

Aus den metallographischen Schliffbildern (Bild 8.20 bis 8.23) und dem Röntgendiagramm (Bild 8.24) lassen sich wichtige Erkenntnisse über das Anfangsstadium der Oxidation ferritisch-martensitischer Stähle in wasserdampfhaltigen Atmosphären ableiten:

Das klassische zweigeteilte Oxid aus einer äußeren Fe₃O₄- und einer inneren (Fe, Cr, Mn)₃O₄-Schicht, wie sie sich bei den hier betrachteten Stählen nach langen Zeiten einstellt (Bild 6.31, Seite 41), ist zu Beginn der Oxidation nicht zu beobachten. In der Anfangsphase entstehen fast nur Fe₂O₃ und geringe Mengen an FeO- und Cr₂O₃-Stringern, aber kein Fe₃O₄. Die Diffusion in der Oxidschicht kann demnach nicht geschwindigkeitsbestimmend sein. Da das Fe₂O₃ entstanden ist, ohne daß sich Fe₃O₄ gebildet hat, kann es keinen direkten Kontakt zur Legierung gehabt haben. Der Spalt zwischen dem Hämatit und der Legierung ist in Bild 8.20 deutlich erkennbar. Wüstit entsteht an der Grenzfläche von Legierung und Spalt entsteht durch Dissoziation von Fe₂O₃. Aus diesem Grunde ist das Anfangsstadium der Oxidation keine Inkubationszeit, also eine Zeit schützender Oxidation, wie sie z. B. in Luft beobachtet wird. Der Oxidationsprozeß ist langsam, da der Sauerstofftransport zur Legierung durch die Hämatitschicht behindert wird, und der Transport der Kationen wird durch den Spalt gehemmt. Die Oxidationsraten steigen erst dann, wenn sich der Spalt schließt (Bild 8.23).

Eine mögliche Erklärung für diese Oxidationskinetik lässt sich aus der Bildung von $\text{Fe(OH)}_2\text{gas}$ ableiten (vergl. Kapitel 8.2.7). Das lose haftende Fe_2O_3 entsteht aus dem durch das Wasser an der Metallocberfläche gebildeten flüchtigen Eisenhydroxid, welches sich in der Atmosphäre durch den dort herrschenden zu hohen Sauerstoffpartialdruck wieder zersetzt. Durch weitere Zersetzung des Fe_2O_3 im Spalt wird FeO und Cr_2O_3 auf der Legierung gebildet (Bild 8.20 und 8.21). Die innere Teilschicht wächst durch die Zersetzung des äußeren Hämatits weiter (Bild 8.22). Aus diesem Bild ergibt sich aber zwangsläufig die Frage, wie die äußere Teilschicht weiterwächst, wenn doch der Kationentransport durch den Spalt verhindert wird. Offensichtlich gelangt Gas durch molekularen Transport in den Spalt, wodurch sich $\text{Fe(OH)}_2\text{gas}$ bildet. Dieses Eisenhydroxid zersetzt sich an der Außenseite des Spaltes wieder und sorgt so für den Eisentransport.

Die SIMS-Untersuchungen ergaben, daß die Verteilung von ^{16}O und ^{18}O während der Anfangszeit der Oxidation innerhalb der ersten Stunde (Bild 8.25) in der Oxidschicht annähernd gleichförmig verläuft.



Jedoch ist festzustellen, daß das Verhältnis von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ im äußeren Teil der Oxidschicht höher ist als im inneren. Sowohl nach zwei- als auch nach vierstündiger Oxidation ergaben sich qualitativ ähnliche Profile. Der Sauerstoff aus dem Wasserdampf wird also an einer andern Stelle in das Oxid eingebaut als der Sauerstoff, der aus der Luft stammt.

Nach siebenstündiger Oxidation in $\text{N}_2\text{-1\%}^{16}\text{O}_2\text{-4\%H}_2^{18}\text{O}$ ist die Bildung einer dreilagigen Oxidschicht aus Fe_2O_3 , Fe_3O_4 und $\text{Fe}_3\text{O}_4 + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ zu beobachten (Bild 8.26). Dies lässt sich auch am metallographischen Schliff in Bild 8.22 gut erkennen. Im äußeren Teil der Oxidschicht ist das Verhältnis von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ höher als im inneren. Bedingt durch den stattfindenden Isotopenaustausch [115, 116, 117] ist in der $\text{Fe}_3\text{O}_4 + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ -Schicht ebenfalls ^{18}O zu beobachten. Die Chromkonzentration beträgt in dieser Schicht etwa 1/4 der des Eisens.

Bereits nach dreißigstündiger Oxidation zeigt sich eine ähnliche Verteilung von ^{18}O und ^{16}O , wie schon bei der siebenstündigen Auslagerung beobachtet (Bild 8.27). Allerdings ist jetzt der Schnittpunkt der $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verteilung weiter zur Oberfläche hin gewandert. Durch die Abscheidung des gasförmigen Eisenhydroxides an der Innenseite der Hämatitschicht wandern

sowohl der Spalt als auch die Stelle, an der die ^{18}O -Konzentration größer als die ^{16}O -Konzentration wird, nach außen. Vergleiche mit den metallographischen Schliffen (Bild 8.22 und 8.23) bestätigen diese Überlegungen.

Um das Wandern der Poren zu verstehen, ist es von Nutzen, den zeitlichen Ablauf der Oxidation zu betrachten. Zu Beginn hat das Gas freien Zutritt zur Metalloberfläche und bildet das lose haftende Fe_2O_3 . Dieses wird im entstehenden Spalt zersetzt und führt zur Bildung von FeO und Cr_2O_3 an der Legierungsoberfläche. Ist die äußere Hämatitschicht dicker geworden, so wächst die gesamte Oxidschicht durch molekularen Zutritt des Gases zur Metalloberfläche dort und durch entweichendes Hydroxid an der Grenzfläche Oxid/Gas. Da die freie Metalloberfläche, die zur Bildung des Eisenhydroxides benötigt wird, zunehmend in Oxid umgewandelt wird, gewinnt das Schichtwachstum durch Zersetzung im Spalt immer stärker an Bedeutung. Die innere Teilschicht wächst so schneller, wodurch sich der Spalt nach außen verschiebt.

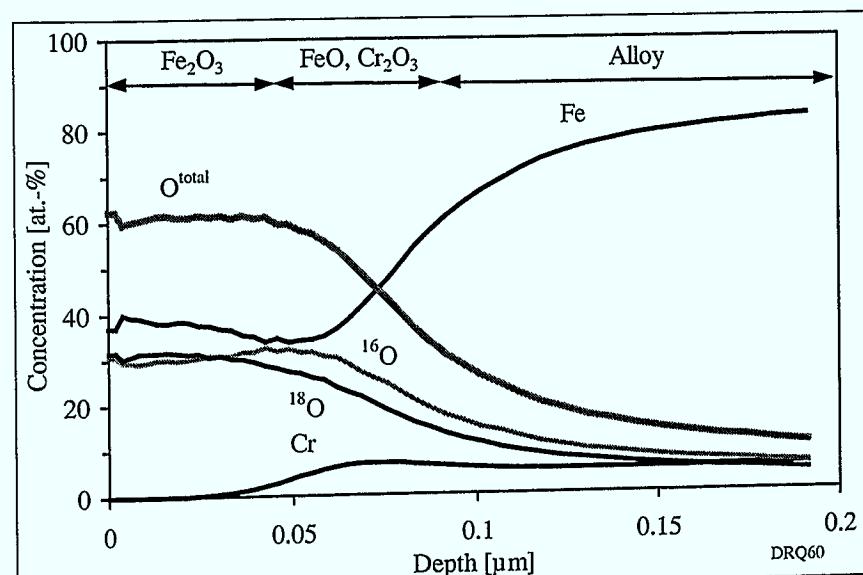


Bild 8.25: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil von P91 nach 1 stündiger Oxidation bei 650°C in $\text{N}_2-1\% \text{ }^{16}\text{O}_2-4\% \text{ H}_2\text{ }^{18}\text{O}$

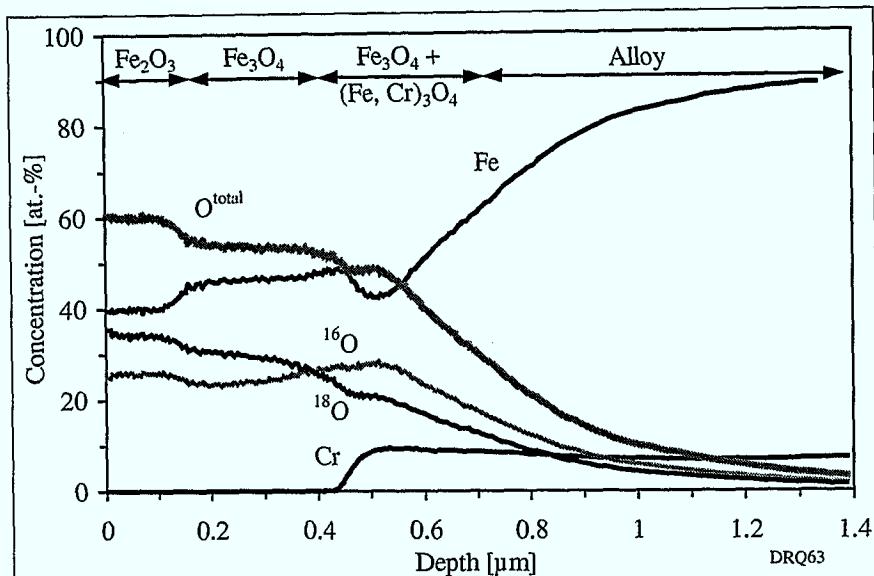


Bild 8.26: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil von P91 nach 7 stündiger Oxidation bei 650°C in N₂-1%¹⁶O₂-4%H₂¹⁸O

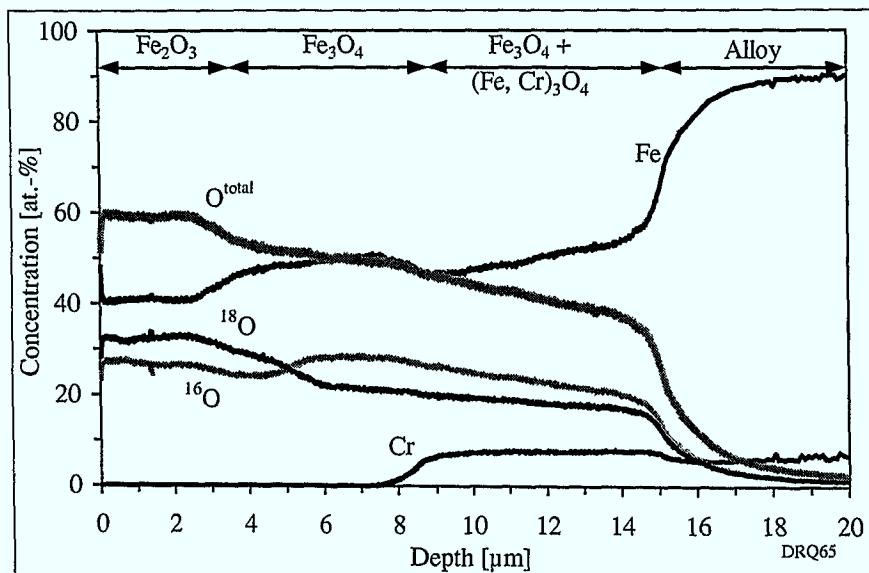


Bild 8.27: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil von P91 nach 30 stündiger Oxidation bei 650°C in N₂-1%¹⁶O₂-4%H₂¹⁸O

Die Verteilung von ¹⁸O und ¹⁶O in der Oxidschicht und der beobachtete Schichtaufbau nach ein- bis dreißigstündiger Oxidation in N₂-1%¹⁶O₂-4%H₂¹⁸O lassen sich wie folgt erklären:

Sauerstoff- und Wasserdampfmoleküle, die in die Schicht eindringen, reagieren mit dem Oxid im Spalt, der sich im äußeren Teil der Oxidschicht befindet. In diesem Spalt ist, insbesondere an der Innenseite, der Sauerstoffpartialdruck klein genug, um die Bildung von Eisenhydroxid zu ermöglichen. Dieses gasförmige Hydroxid gelangt nun nach außen, wobei es Oxid entweder in der äußeren Teilschicht oder an der Grenzfläche Gas/Oxid bildet. Diese Art des Transportes erklärt auch die beobachtete Whiskerbildung durch Abscheidung aus der

Gasphase. Es kann davon ausgegangen werden, daß die Bildung des Hydroxides durch eine direkte Reaktion von Wasserdampf mit dem Oxid vonstatten geht. Es müssen sich demnach verhältnismäßig mehr Sauerstoffionen aus dem Wasser als aus den Sauerstoffmolekülen in dieser so gebildeten Oxidschicht befinden. Wird also, wie in diesem Falle, ein Gasgemisch aus N_2 -1% $^{16}O_2$ -4% $H_2^{18}O$ für die Oxidation verwendet, so muß das Verhältnis von $^{18}O/^{16}O$ oberhalb des Spaltes höher sein als unterhalb. Dieses Verhalten zeigen die SIMS-Profile nach allen Versuchszeiten (Bild 8.26 und 8.27) deutlich.

Das Verhältnis von Metall zu Sauerstoff in der inneren Teilschicht des Oxides (vergl. Bild 8.25 bis 8.27) ist höher, als es für Oxide des Typs M_3O_4 zu erwarten wäre. Das geht aus den SIMS-Tiefenprofilen hervor. Dies könnte auf eine sehr rauhe Grenzfläche Oxid/Metall, den SIMS-Matrix-Effekt [118, 119], oder aber auf das Vorhandensein metallreicher Oxide wie FeO zurückzuführen sein, was auch nach Betrachtung der metallographischen Schliffe zu erwarten wäre. Um dies zu klären, wurde bei der 30-Stunden-Probe die Oxidschicht röntgenographisch untersucht (Bild 8.28). Da die Schichtdicke der Oxidschicht größer war als die Eindringtiefe der Röntgenstrahlen, wurde die Probe sukzessive mit SiC-Papier der Körnung 800 zwischen jedem Röntgen abgeschliffen, bis im Röntgendiagramm die Legierung deutlich erkennbar wurde (vergl. Kapitel 6.3.4).

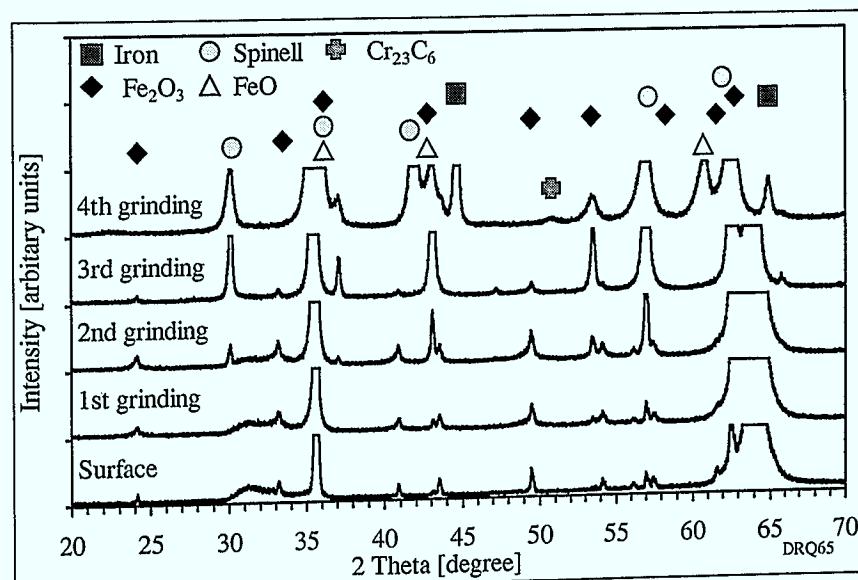


Bild 8.28: Röntgendiagramm der Oxidschichten von P91 nach Oxidation für 30 Stunden bei 650°C in N_2 -1% $^{16}O_2$ -4% $H_2^{18}O$

Auf der Außenseite der Probe hat sich Fe_2O_3 gebildet, und die innere Oxidschicht besteht aus zwei Spinellen des Typs M_3O_4 (Bild 8.29). An der Grenzfläche Oxid/Metall, der Zone innerer Oxidation, wurde FeO gefunden, das neben Cr_2O_3 bzw. $(Fe, Cr)_3O_4$ vorliegt.

Der Vergleich des metallographischen Schliffes (Bild 8.22) mit der Verteilung von $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ (Bild 8.28) zeigt, daß auch hier im äußeren Bereich der Oxidschicht das $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ -Verhältnis größer ist als in der inneren Teilschicht. Der Schichtbereich, in welchem der Übergang stattfindet, fällt mit dem zu allen Zeiten auftretenden Spalt zusammen.

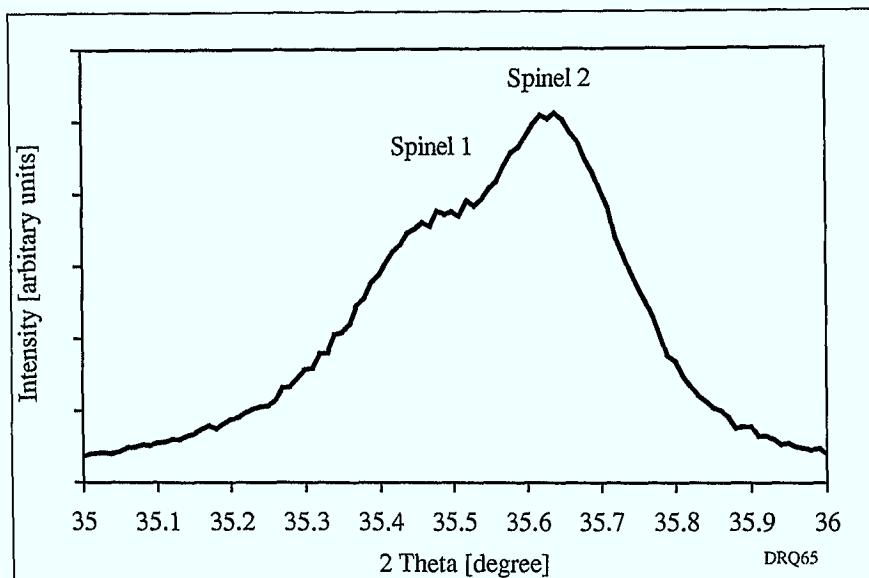


Bild 8.29: Ausschnittvergrößerung des Röntgendiagramms von P91 nach 30 stündiger Auslagerung bei 650°C in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{ }^{16}\text{O}_2\text{-}4\%\text{H}_2\text{ }^{18}\text{O}$ nach dem zweiten Schliff (vergl. Bild 8.28)

Um den zeitlichen Ablauf des Oxidschichtwachstums in wasserdampfhaltigen Atmosphären besser verstehen zu können, wurde in einem weiteren Versuch P91 bei 650°C zweistufig oxidiert. Dabei wurde die Probe in den ersten 15 Stunden in $\text{N}_2\text{-}50\%\text{Vol. H}_2\text{ }^{16}\text{O}$ und anschließend ohne zwischenzeitliche Abkühlung 7 Stunden in $\text{N}_2\text{-}50\%\text{Vol. H}_2\text{ }^{18}\text{O}$ ausgelagert (Bild 8.30). Die Y-Achse mit der Elementkonzentration ist logarithmisch skaliert. Ein Vergleich mit SIMS-Profilen, die für unterschiedliche Wachstumsmechanismen von Oxidschichten ermittelt wurden [115, 116], lässt den Schluß zu, daß die Oxidschicht in erster Linie durch Eisentransport nach außen wächst, wobei die Schicht zusätzlich über schnelle Diffusionswege, wie sie z. B. Korngrenzen oder Poren bieten, geringfügig auch nach innen wächst. In diesem Falle wäre die Zunahme der ^{18}O -Konzentration an der Grenzfläche Oxid/Metall zu erwarten. Im vorliegenden Fall ist jedoch die ^{18}O -Konzentration in der $\text{Fe}_3\text{O}_4 + (\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ -Oxidschicht niedrig, aber konstant. Das Wachstum der inneren Teilschicht ist demnach nicht die Folge klassischen Korngrenzentransportes von Sauerstoff. Die ^{18}O -Konzentration in diesem Teil der Oxidschicht beruht auf der Neubildung von Oxid in den Poren.

Bei der Oxidation von Eisen und Eisenlegierungen in trockenem Gas wird davon ausgegangen, daß die Oxidschichten durch Anionentransport im Fe_2O_3 und durch Kationentransport im Fe_3O_4 bzw. Fe wachsen [120, 121, 122, 123]. Dieser Transportmechanismus ist aber nicht in der Lage zu erklären, warum die äußere Oxidschicht weiterwächst, obwohl sie durch einen Spalt von der inneren Oxidschicht getrennt ist (Bild 8.20 bis 8.23).

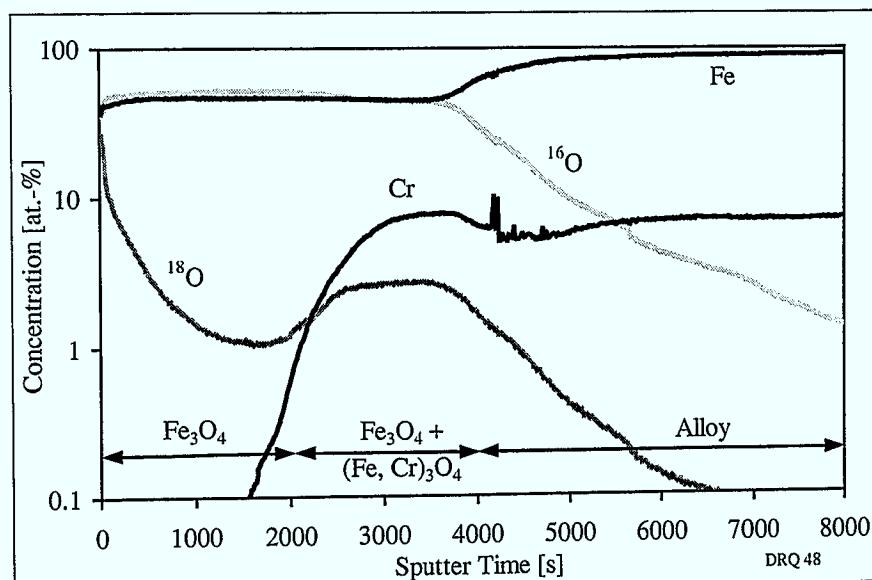


Bild 8.30: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil von P91 nach fünfzehnständiger Oxidation bei 650°C in Ar-50Vol.% $\text{H}_2^{16}\text{O}_2$ und anschließend siebenständiger Oxidation in Ar-50Vol.% H_2^{18}O

Für das Verständnis der Vorgänge während der Oxidation ist es zunächst wichtig, den Verlauf des Sauerstoffpartialdruckes sowohl an der Deckschicht als auch an der Grenzfläche Metall/Oxid zu kennen. In Bild 8.31 ist dieser Verlauf als Funktion der Zeit qualitativ dargestellt.

Zu Beginn ($t=0$) herrscht in der Atmosphäre der über die Gaszusammensetzung eingestellte Sauerstoffpartialdruck und im Metall der Zersetzungsdruk des Oxides. Kurz danach ($t \geq 0$) hat sich bereits eine dünne Oxidschicht gebildet. An der Grenzfläche Oxid/Gas herrscht jetzt ein Sauerstoffpartialdruck, der je nach Strömungsgeschwindigkeit des Gases kleiner sein kann, als der Sauerstoffpartialdruck im Gas. Da die Diffusion im dünnen Oxid sehr schnell vor sich geht, sind die beiden Grenzflächenreaktionen des Oxides geschwindigkeitsbestimmend, und die Sauerstoffpartialdrücke sind an den Außenseiten der Oxidschicht weder im Gleichgewicht mit der Atmosphäre noch mit dem Metall. Nach langen Zeiten ($t \gg 0$) ist die Diffusion durch

die nun wesentlich dickere Oxidschicht geschwindigkeitsbestimmend, und an den Grenzflächen herrscht Gleichgewicht des Sauerstoffpartialdruckes.

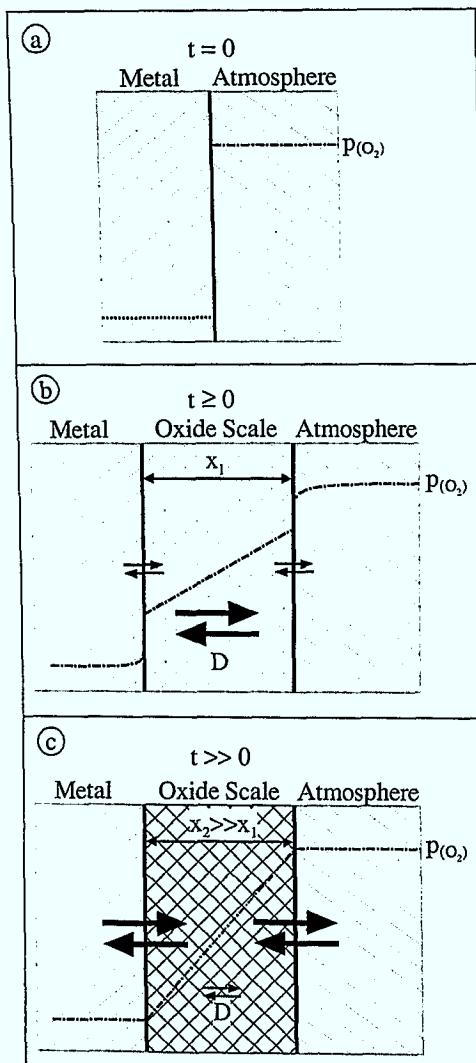
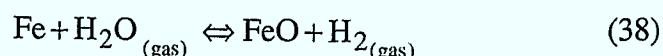


Bild 8.31: Sauerstoffpartialdruck als Funktion der Zeit

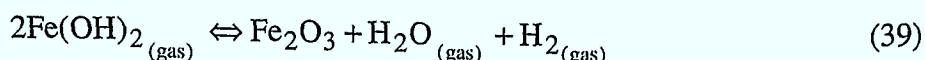
Für den Mechanismus der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären hat diese zeitabhängige Verteilung des Sauerstoffpartialdruckes in der Deckschicht eine wichtige Bedeutung. Zu Beginn der Oxidation (Diffusionsvorgänge in der transienten Schicht sind schnell) ist der Sauerstoffpartialdruck an der Grenzfläche Oxid/Gas geringer als in der Atmosphäre und höher als der Zersetzungsdruk des Oxides. An der Grenzfläche Metall/Oxid ist der Sauerstoffpartialdruck so gering, daß zusammen mit dem vorhandenen Wasserdampf die Bildung von $\text{Fe(OH)}_2\text{(gas)}$ möglich ist.



Das bei dieser Reaktion vorhandene Wasser-Wasserstoff-Verhältnis ergibt sich dabei aus (vergl. Bild 8.4, Seite 104):



Dieses gasförmige $\text{Fe(OH)}_2\text{(gas)}$ gelangt an die Oberfläche des Oxides und zerfällt aufgrund des dort vorhandenen hohen Sauerstoffpartialdruckes unter Bildung von Oxid. Da sich das Oxid aus der Gasphase bildet, besteht es aus Hämatit und haftet nur schlecht auf der Metalloberfläche.



In jüngster Zeit haben auch Viehhaus et al. [124] starke Hinweise für das Entstehen dieser flüchtigen Spezies gefunden. Sie wiesen während in-situ AES/ESCA-Untersuchungen von

P91 in wasserdampfhaltiger Atmosphäre mit sehr niedrigen Absolutdrücken die Anwesenheit von Hydroxid nach. Gleichzeitig beobachteten sie eine Vielzahl von Poren an der Oberfläche des Stahles. In trockener Atmosphäre konnten sie beide Effekte nicht beobachten.

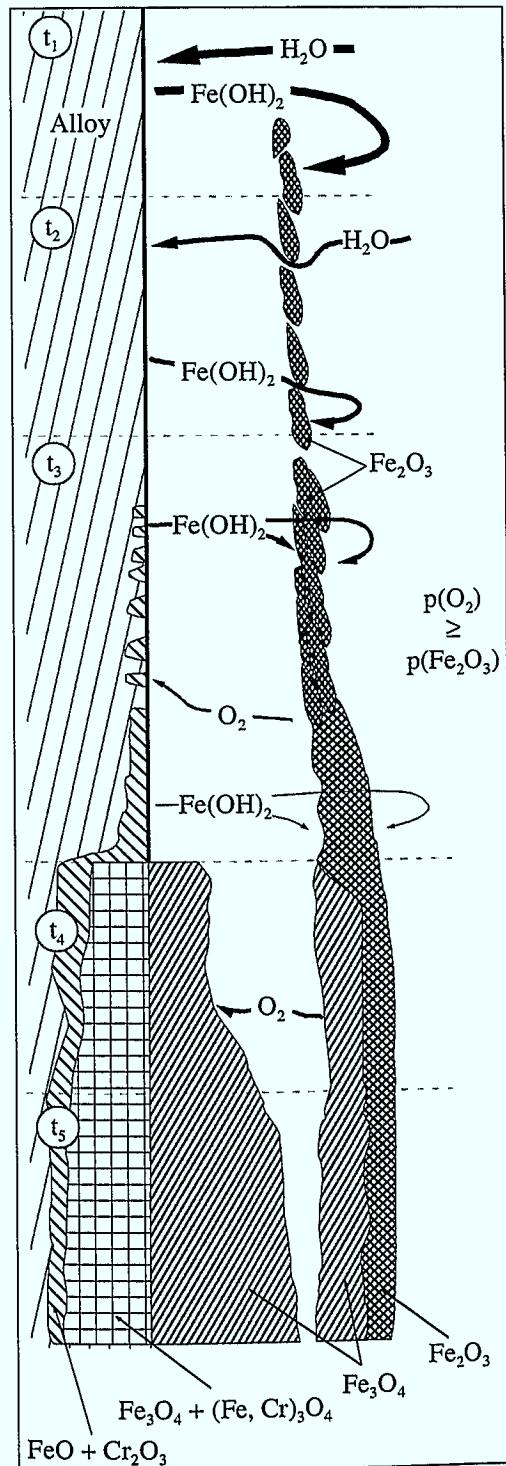


Bild 8.32: Anfangsphase der Oxidation in Wasserdampf

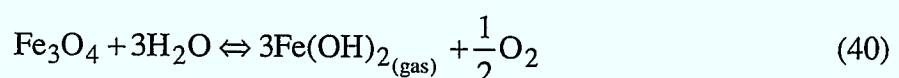
Diese Bildung von Hämatit durch den Zerfall von $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{(gas)}}$ ist in Bild 8.32 (t_1) schematisch dargestellt. Die Bildung von Eisenhydroxid geht nun solange vorstatten, bis das gesamte Metall von einer Hämatitschicht überzogen ist und das Gas keinen direkten Kontakt mehr zur inneren Oxidschicht hat, bzw. das $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{(gas)}}$ nur noch über Risse und Poren an die Oberfläche gelangen kann (Bild 8.32, t_2).

An der Grenzfläche Metall/Oxid wird durch den sehr niedrigen Sauerstoffpartialdruck die Bildung der im Gleichgewicht mit dem Metall stehenden, thermodynamisch stabilsten Oxide wie Cr_2O_3 und FeO ermöglicht, da sich das Fe_2O_3 an der Legierungsseite zersetzt (Bild 8.32, t_3).

Dieser Mechanismus ist auch in der Lage zu erklären, weshalb eine Steigerung des Wasserdampfgehaltes die Zeit bis zum Auftreten von break-away verkürzt. Die Zugabe von Wasserdampf erhöht den Sauerstoffpartialdruck nicht signifikant. Dies zeigt Bild 5.6 (Seite 24), aus dem deutlich wird, daß die Anwesenheit von 50Vol.% H_2O im Trägergas Argon bei 650°C und 1 bar lediglich zu einem Sauerstoffpartialdruck von etwa 10^{-8} bar führt. Es steht aber bei Erhöhung des Wasserdampfgehaltes mehr H_2O zur Verfügung, um die Bildung von $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{(gas)}}$ kinetisch zu begünstigen und so den Oxidationsprozeß zu beschleunigen.

Ist die Fe_2O_3 -Schicht weit genug gewachsen (Bild 8.32, t_4), behindert sie zunehmend den molekularen Transport von Wasserdampf und somit die direkte Bildung und das Entweichen des $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{(gas)}}$. Die innere Teilschicht wächst durch Transport von Kationen weiter und verschiebt den Porensaum nach außen. Hier reagieren die Kationen mit dem Sauerstoff, der durch die Dissoziation des Fe_2O_3 entsteht. Möglicherweise wird zusätzlicher Sauerstoff durch die Bildung von Wasser-Wasserstoff-Brücken (Kapitel 8.2.4) von außen nach innen übertragen. Durch das Wachstum der Wüstsicht sinkt die Eisenaktivität, so daß ab einem bestimmten Zeitpunkt Fe_3O_4 gebildet wird (t_4).

Dieses Fe_3O_4 steht mit dem Eisenhydroxid im Gleichgewicht gemäß:



Das Gleichgewicht verschiebt sich mit zunehmendem Sauerstoffpartialdruck in Richtung des Magnetits, und die Menge von $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{(gas)}}$ nimmt immer weiter ab.

Der Transport von Sauerstoff muß ab diesem Zeitpunkt von einem anderen Mechanismus übernommen werden. Hier liefert wiederum der Transportmechanismus über Wasser-Wasserstoff-Brücken (Kapitel 8.2.4) eine gute Erklärung für das weitere Oxidationsverhalten. In diesem Stadium der Oxidation wächst die innere Teilschicht schneller als die äußere, und demzufolge bewegt sich der Spalt zwischen den Oxidschichten nach außen und wird kleiner (Bild 8.32, t_5). Dies ist an den metallographischen Schliffen in Bild 8.22 bzw. 8.23 gut zu erkennen. Der Transport des Eisens zur äußeren Schicht wird weiter vom $\text{Fe}(\text{OH})_{2\text{(gas)}}$ übernommen, bis sich der Spalt geschlossen hat. Im weiteren Verlauf der Oxidation dominiert der Kationentransport durch Diffusion.

Wenn der oben beschriebene zweiteilige Mechanismus richtig ist, so müßte sich der Spalt zwischen der inneren und der äußeren Oxideilschicht mit neugebildetem Oxid füllen, sobald von feuchtem auf trockenes Gas umgeschaltet wird. Dies wurde während isothermer Auslagerung bei 650°C in einer Thermowaage mit zweifacher in-situ Umschaltung nach 24 Stunden von feuchtem Gas ($\text{N}_2\text{-1%O}_2\text{-4%H}_2\text{O}$) auf trockenes Gas ($\text{N}_2\text{-1%O}_2$) überprüft. In Bild 8.33 ist zunächst die Kurve der Massenänderung dargestellt, die sich ergibt, wenn in einem zweistufigem Versuch in-situ von feuchtem auf trockenes Gas umgeschaltet wird. Nach einer kurzen Anfangszeit mit geringer Oxidationsrate setzt die für Wasserdampf typische schnelle Oxidation ein. Nach Umschalten auf trockenes Gas nimmt die

Massenzunahme praktisch sofort ab und nähert sich nach einiger Zeit den für dieses Medium typischen niedrigen Wachstumsraten.

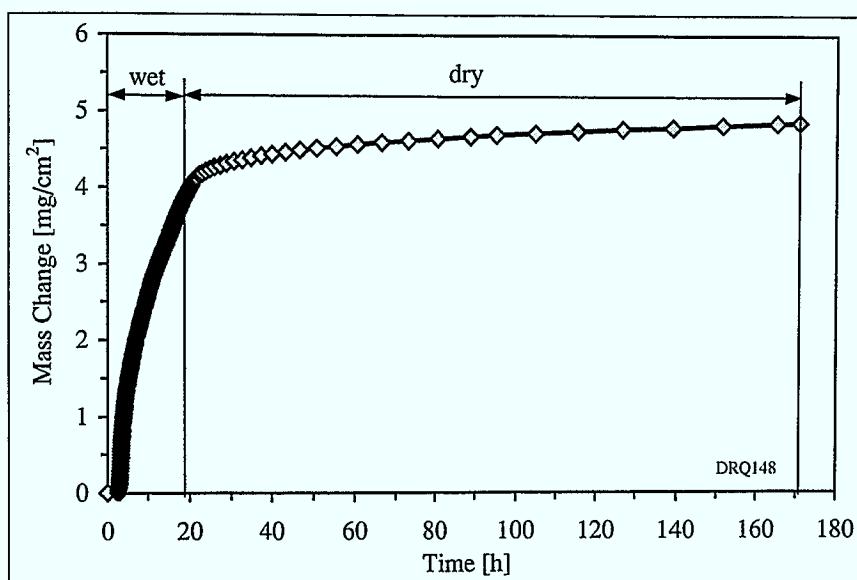


Bild 8.33: Massenänderung von P91 während isothermer Oxidation in N_2 -1%O₂ (-4%H₂O) mit in-situ Gaswechsel von feuchtem zu trockenem Gas bei 650°C

Um herauszufinden, ob das Oxidationsverhalten, das bei der Umschaltung von feuchter (N_2 -1%O₂-4%H₂O) zu trockener (N_2 -1%O₂) Atmosphäre auftritt, umkehrbar ist, und ob der entstehende Spalt zwischen den Oxidschichten wie vorhergesagt sich wieder mit Oxid füllt, wurde ein vierstufiger Versuch mit einer Folge wechselnden Wassergehaltes in der Atmosphäre nach jeweils 24 Stunden durchgeführt. In Bild 8.34 sind die Auslagerungsbedingungen für die verschiedenen Proben dargestellt.

Während der ersten Phase der Oxidation in feuchtem Gas ist auch hier (wie schon in Bild 8.33 zu sehen) eine kurze Zeit mit geringer Oxidationsrate zu beobachten. Nach dem ersten Umschalten auf trockenes Gas wird die Massenzunahme sehr schnell klein, ihr Wert nähert sich den Oxidationsraten, wie sie in trockenem Gas beobachtet werden. Wird wieder auf feuchtes Gas umgeschaltet, so steigt die Massenzunahme nicht sofort nach dem Gaswechsel wieder an; es ist zunächst wieder eine Inkubationsperiode zu beobachten, bevor beschleunigte Oxidation auftritt. Wird erneut auf trockenes Gas umgeschaltet, so ist wiederum eine Verringerung der Massenzunahme zu erkennen.

Um die während der unterschiedlichen Oxidationsstufen auftretenden Prozesse analysieren zu können, wurden insgesamt 4 Proben ausgelagert und jeweils nach der ersten, zweiten, dritten und vierten Stufe des Versuches aus Bild 8.34 metallographisch untersucht. In den Bildern

8.35 bis 8.38 sind die metallographischen Querschliffe dieser 4 Proben gezeigt. Die Proben wurden nach der Einbettung schräg geschliffen und poliert, um die - bedingt durch die kurzen Auslagerungszeiten - dünnen Oxidschichten vertikal besser auflösen zu können. Der Maßstab gilt daher nur in horizontaler Richtung.

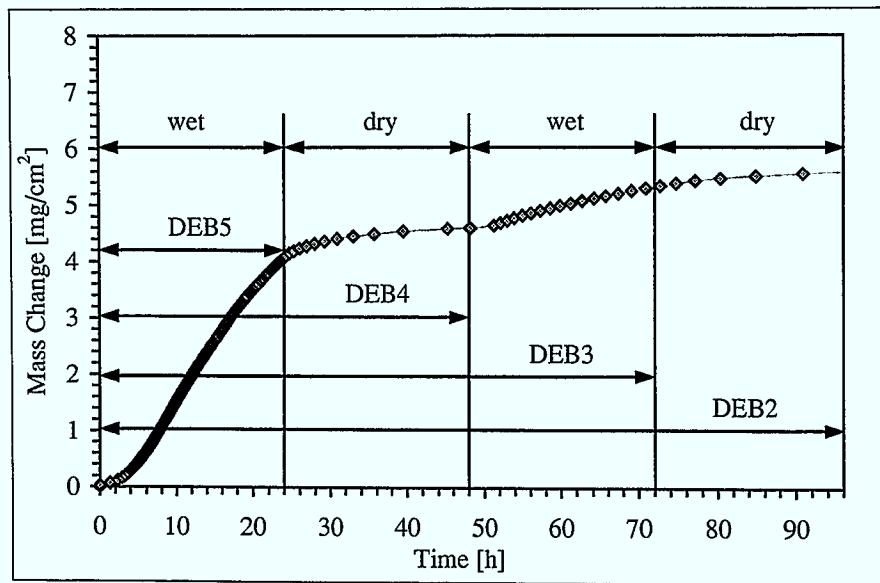


Bild 8.34: Massenänderung von P91 während der Auslagerung in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2\text{(-}4\%\text{H}_2\text{O)}$ mit mehrfachem in-situ Gaswechsel von feuchtem zu trockenem Gas bei 650°C [44]

Nach der ersten (feuchten) Auslagerungsstufe ist eine dreilagige Oxidschicht entstanden, an deren Grenzfläche zur Legierung noch eine Zone innerer Oxidation zu erkennen ist (Bild 8.35). Mit verschiedenen Analysemethoden wurde der Schichtaufbau bestimmt und festgestellt, daß die äußere Schicht aus Fe_2O_3 , die mittlere Schicht aus Fe_3O_4 und die innere Schicht aus Fe_3O_4 mit $(\text{Fe}, \text{Cr}, \text{Mn})_3\text{O}_4$ besteht. Die Ähnlichkeit mit Bild 8.23 ist deutlich erkennbar.

In der Zone der inneren Oxidation wurde FeO gefunden. Die äußere Fe_3O_4 -Schicht ist nach Auslagerung in dem feuchten Gas sehr stark mit Poren durchsetzt.

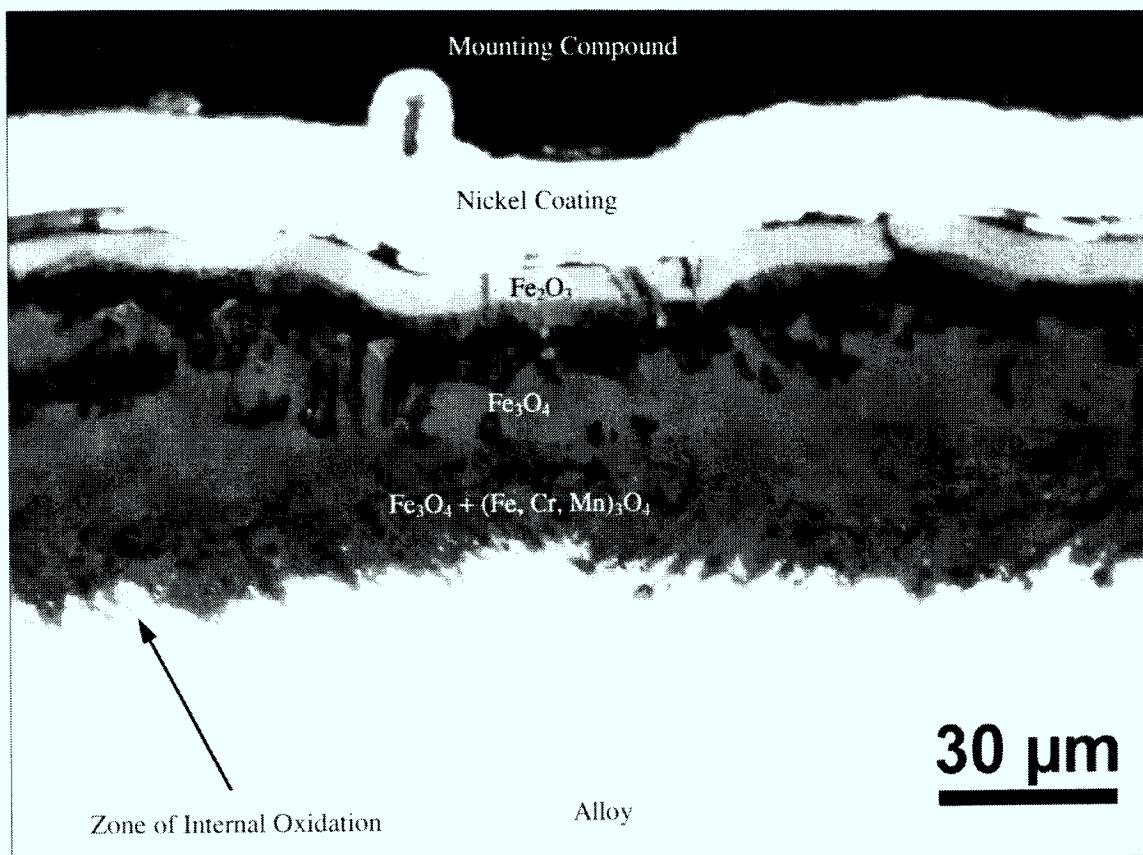


Bild 8.35: Schrägschliff der Oxidschicht auf P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in N₂-1% O₂-4% H₂O (siehe Bild 8.34)
DEB5

97-841-2

Nach weiterer Oxidation für 24 Stunden in trockenem Gas werden diese Poren fast gänzlich wieder mit Oxid gefüllt, wie in Bild 8.36 zu erkennen ist. Gleichzeitig wächst die äußere Fe₂O₃-Schicht deutlich, während die Breite der Zone innerer Oxidation abnimmt. Das Fe₂O₃ scheint insbesondere nach innen zu wachsen und füllt dabei die vorher vorhandenen Poren, was sich auch durch die Reaktionsgleichung erklären lässt:



Aus zwei Molekülen Magnetit entstehen demnach drei Moleküle Hämatit, womit verständlich ist, daß das Hämatit als Reaktionsprodukt von Magnetit und Sauerstoff die Poren füllen kann. Die Dichten der beiden porenfreien Eisenoxide sind mit 5,0 bis 5,4*10³ kg/cm³ für Magnetit und 5,24*10³ kg/cm³ für Hämatit bei 20°C [125] annähernd gleich. Dabei muß der Sauerstoff durch molekularen Transport in die Oxidschicht gelangt sein, da sich das beobachtete Dickenverhältnis von Fe₂O₃/Fe₃O₄ nicht mit Diffusion erklären läßt. Nach einer weiteren Stufe in feuchtem Gas ist die Dicke der Fe₂O₃-Schicht zurückgegangen, und die Porosität in

der Fe_3O_4 Schicht ist zurückgekehrt (Bild 8.37). Gleichzeitig sind Reste des Fe_2O_3 an den Rändern des Fe_3O_4 zu erkennen.

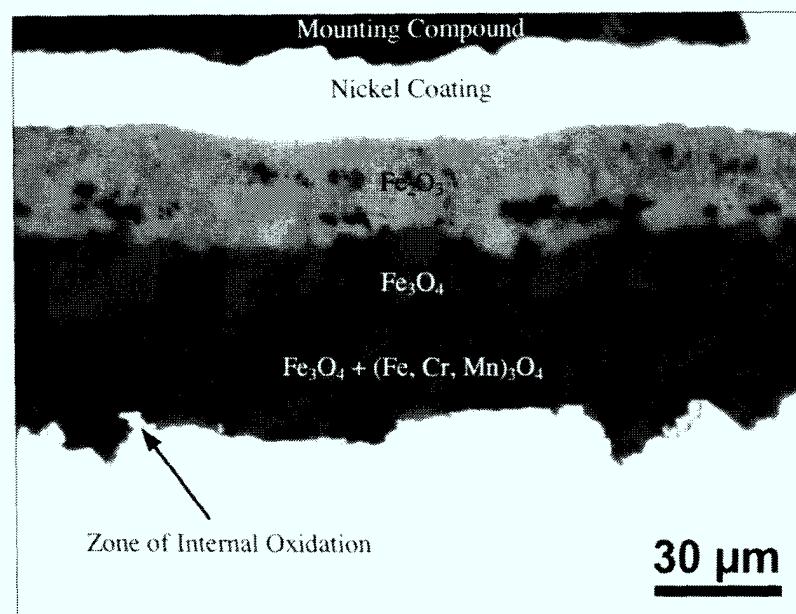


Bild 8.36: Schrägschliff der Oxidschicht auf P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2\text{-}4\%\text{H}_2\text{O}$ und anschließend 24 h in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2$, (siehe Bild 8.34)
DEB4

97-840-2

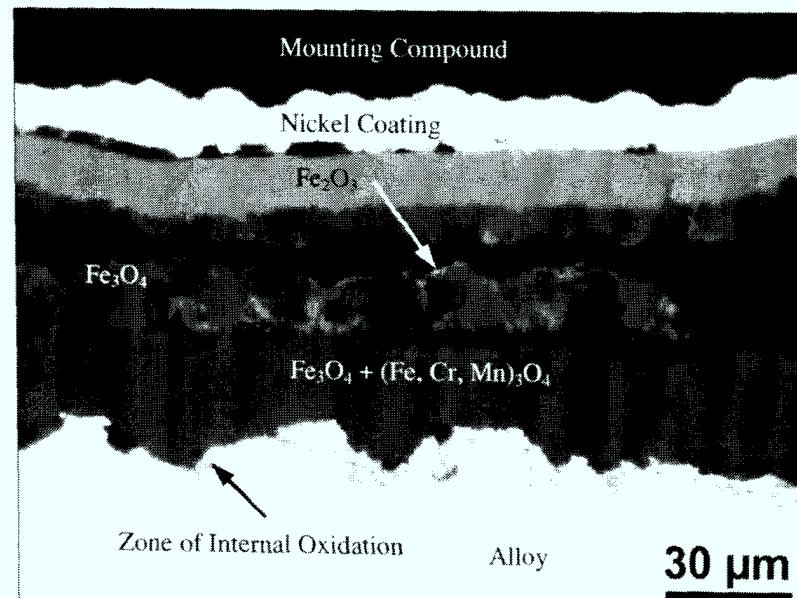


Bild 8.37: Schrägschliff der Oxidschicht auf P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2\text{-}4\%\text{H}_2\text{O}$, 24 h $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2$ und anschließend 24 h in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2\text{-}4\%\text{H}_2\text{O}$ (siehe Bild 8.34)
DEB3

97-839-2

Nach einer weiteren vierundzwanzigstündigen Auslagerung in $\text{N}_2\text{-}1\%\text{O}_2$ ist die ehemals äußere poröse Doppelschicht fast komplett in Fe_2O_3 umgewandelt, nur einzelne kleine Fe_3O_4 -Inseln sind an der Grenzfläche von äußerer zu innerer Teilschicht verblieben. Es deutet sich

an, daß die Umwandlung von Fe_3O_4 zu Fe_2O_3 an eben dieser Grenzfläche stoppt. Die Anzahl und die Größe der Poren in der äußeren Teilschicht sind sehr stark reduziert (Bild 8.38), was sich durch Gleichung 41 schlüssig erklären lässt.

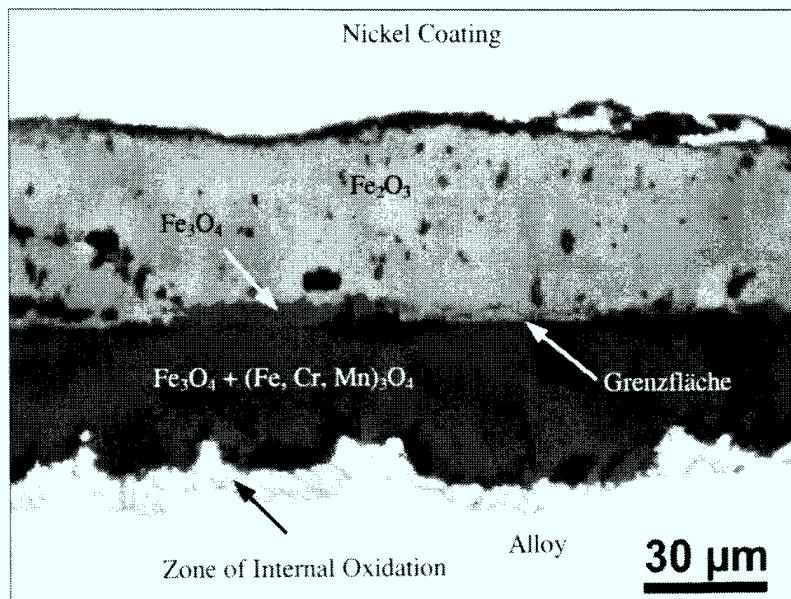


Bild 8.38: Schrägschliff der Oxidschicht auf P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in N_2 -1% O_2 -4% H_2O , 24 h N_2 -1% O_2 , 24 h in N_2 -1% O_2 -4% H_2O und anschließend 24 h in N_2 -1% O_2 (siehe Bild 8.34)

DEB2 97-838-2

8.2.10.1 Einfluß thermischer Zyklierung

Eine Bestätigung der Vermutung, daß bei der Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären der molekulare Gastransport in der äußeren Teilschicht eine wesentliche Rolle spielt, liefert das folgende Experiment. Eine P91-Probe wurde in einer Thermowaage zunächst in N_2 -1% O_2 ausgelagert. Nach 24 Stunden wurde dann in-situ bei konstanter Temperatur auf feuchtes Gas (N_2 -1% O_2 -4% H_2O) umgeschaltet. Die Massenänderung als Funktion der Zeit ist in Bild 8.39 gezeigt. Die Probe nimmt während der ersten Phase der Oxidation im trockenen Gas wie erwartet nur sehr wenig an Gewicht zu. Das ändert sich auch nicht, nachdem auf das feuchte Gas umgeschaltet wird. Auf P91 in N_2 -1% O_2 bildet sich bei 650°C nach 24 Stunden bei 650°C eine Oxidschicht, die nach Umschalten auf N_2 -1% O_2 -4% H_2O für mindestens 150 Stunden stabil bleibt.

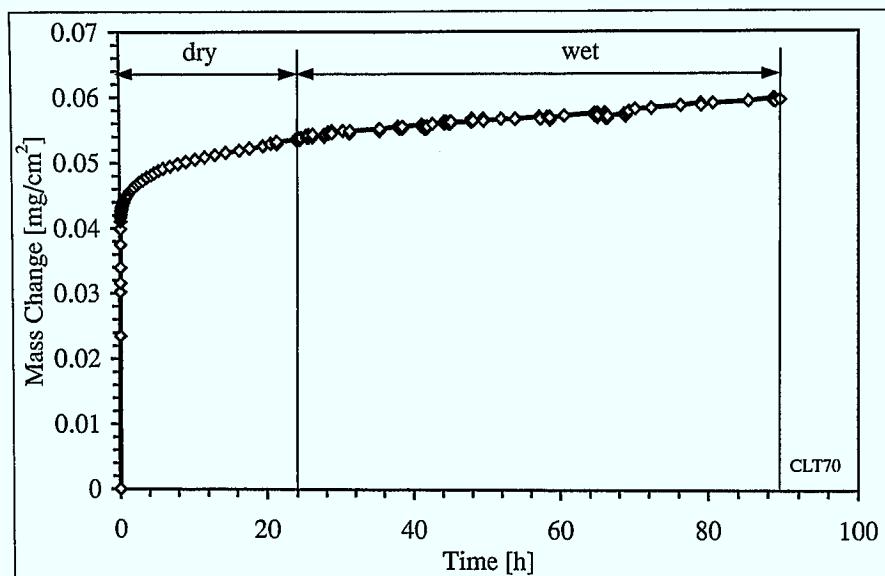


Bild 8.39: Massenänderung von P91 in N_2 -1%O₂ (-4%H₂O) bei 650°C während isothermen Gaswechsels [44]

Dieses Ergebnis schließt die Theorie des schnellen Sauerstofftransportes aus dem Gas zur Grenzfläche Metall/Oxid (Kapitel 8.2.2) aus. Bei dieser Theorie wird davon ausgegangen, daß das Hydroxidion, welches in eine Sauerstoffleerstelle eingebaut wird, bedingt durch seinen kleineren Durchmesser schneller zur Grenzfläche Metall/Oxid diffundiert als ein Sauerstoffion. Dies wurde insbesondere bei der Oxidation von Titan in Wasserdampf beobachtet. Hierbei können sich insbesondere in Titan größere Mengen Sauerstoff lösen, was bei den 9-12% Cr-Stählen nicht der Fall ist [55]. Auch wurde bei der Oxidation der Stähle bei Temperaturen zwischen 600 und 650°C in Ar-50Vol.% H₂O kein parabolisches Schichtwachstum festgestellt (vergl. Kapitel 6.5), was bei dem vorgeschlagenen Diffusionsmechanismus der Fall wäre. Dies schließt aber der o. a. Umschaltversuch von trockenem auf feuchtes Gas aus. Nach Umschalten auf feuchtes Gas würden die besagten Hydroxidionen entstehen, gleichwohl wird die Oxidationsrate nicht beschleunigt.

Die Anwesenheit von Wasserdampf führt auch nicht zu vermehrter Rißbildung (Kapitel 8.2.5). Die schützende Oxidschicht bleibt ebenso im Wasserdampf stabil und läßt keinen Wasserdampf an die Grenzfläche Metall/Oxid gelangen.

Das Resultat aus Bild 8.39 führt sofort zu der Überlegung, ob es möglich ist, einen 9-12% Cr-Stahl durch Voroxidation in wasserfreier Atmosphäre gegen den Angriff von Wasserdampf zu schützen. Diese Schutzwirkung der im trockenen Gas gebildeten Oxidschicht bleibt aber nur so lange erhalten, bis die Komponente während des Betriebes einen Temperaturwechsel erfährt, wie das Ergebnis des nächsten Experiments verdeutlicht. Hier wurde die Probe

ebenso wie im vorigen Versuch bei 650°C zunächst 18 Stunden in N₂-1%O₂ voroxidiert und anschließend in-situ auf N₂-1%O₂-4%H₂O umgeschaltet. Nach weiteren 18 Stunden wurde die Probe im feuchten Gas für 2 Stunden auf Raumtemperatur abgekühlt und anschließend wieder, ebenfalls in N₂-1%O₂-4%H₂O, auf 650°C aufgeheizt. Die schützende Wirkung der Voroxidation in trockener Atmosphäre bleibt dabei so lange erhalten, wie die Probe isotherm läuft. Wird aber im feuchten Gas auf Raumtemperatur abgekühlt, so startet nach einer kurzen Zeit die beschleunigte, vom Dampf induzierte Korrosion (siehe Bild 8.40). Mit einer Voroxidation im normalen Kraftwerksbetrieb, wo derartige Temperaturwechsel sehr oft vorkommen, kann aber keine permanent schützende Schicht gebildet werden. Die unterschiedlichen Wärmeausdehnungskoeffizienten von Stahl und Oxidschicht verursachen ein Aufreißen der in trockener Atmosphäre gebildeten schützenden Schicht und ermöglichen dem Wasserdampf freien Zutritt zum Metall, woraus die hohen Oxidationsraten resultieren. Für Komponenten, die nach der Voroxidation keinen Temperaturwechsel mehr erfahren, kann dies eine Lösung des Oxidationsproblems in wasserdampfhaltigen Atmosphären sein. Für den normalen Betrieb eines Kraftwerkes allerdings scheidet diese Möglichkeit des Schutzes aus.

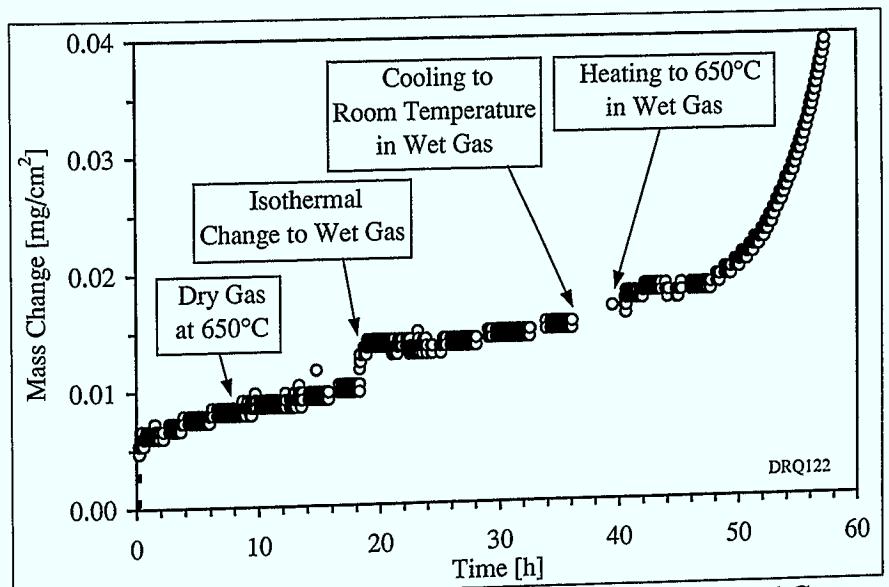


Bild 8.40: Massenänderung von P91 in N₂-1%O₂ (-4%H₂O) während Gas- und Temperaturwechsel

Nach der Auslagerung wurden von dieser Probe REM-Aufnahmen der Oberfläche angefertigt, die im folgenden zu sehen sind. Diese Bilder zeigen deutlich, wie die Oxidschicht aufgerissen ist und sich an den Löchern und Spalten Whisker gebildet haben, die aus Fe₂O₃ bestehen[55, 126, 127].

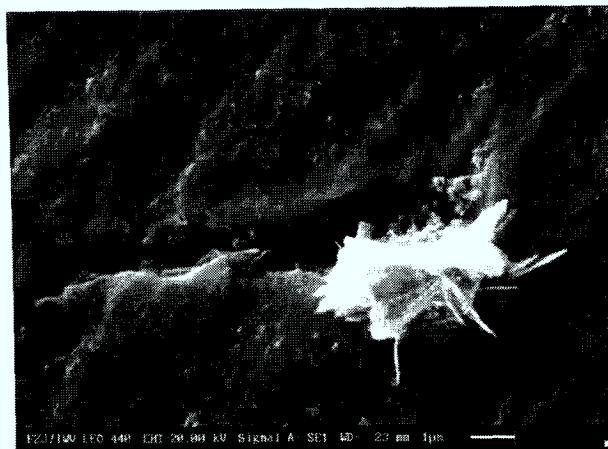


Bild 8.41:
DRQ122

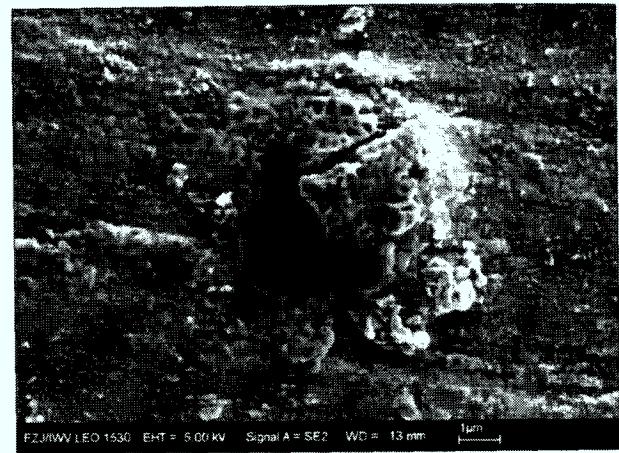


Bild 8.42:
Q001A9

P91 nach Oxidation für 18h bei 650 N₂-1%O₂, 18h bei 650°C in N₂-1%O₂-4%H₂O, 2h bei 20°C in N₂-1%O₂-4%H₂O und 18h bei 650°C in N₂-1%O₂-4%H₂O (siehe Bild 8.40)

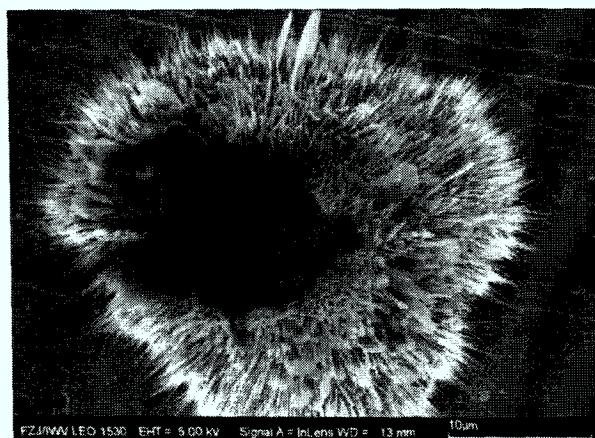


Bild 8.43:
DRQ122

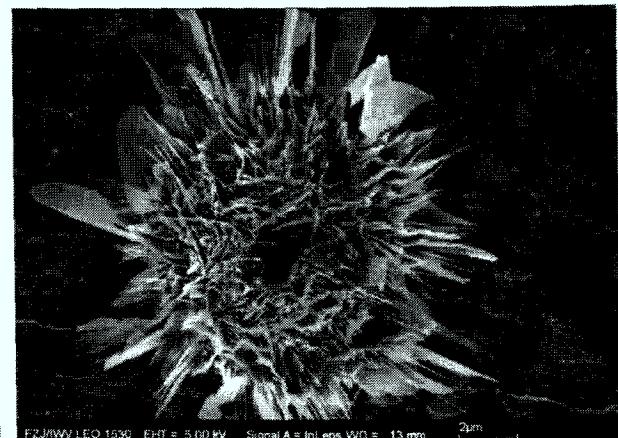


Bild 8.44:
Q001A14

P91 nach Oxidation für 18h bei 650 N₂-1%O₂, 18h bei 650°C in N₂-1%O₂-4%H₂O, 2h bei 20°C in N₂-1%O₂-4%H₂O und 18h bei 650°C in N₂-1%O₂-4%H₂O (siehe Bild 8.40)

Die hier nach der Thermozyklierung entstandene starke Whiskerbildung wirft die Frage auf, wie die Oxidschichten beschaffen sind, die sich direkt am Anfang der Auslagerung in feuchtem Gas bilden. Diese Frage war Grundlage für die folgenden Versuche, bei denen P91 bei 650°C in Ar-2Vol.% H₂O für 3, 10 und 20 Minuten ausgelagert wurde. Die REM-Aufnahmen der Oberflächen dieser Proben sind in den Bildern 8.45 bis 8.50 zu sehen.

Nach 3 Minuten (Bild 8.45 und 8.46) ist die Oberfläche mit einem Oxidnetzwerk bedeckt, dessen Teilstücke etwa 0,2 µm dick sind.

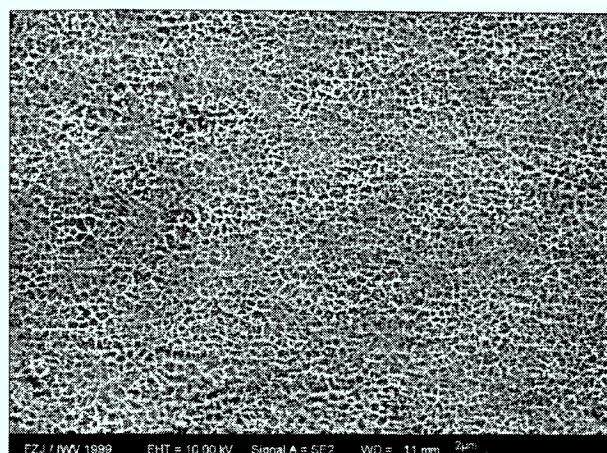


Bild 8.45:
DRQ144

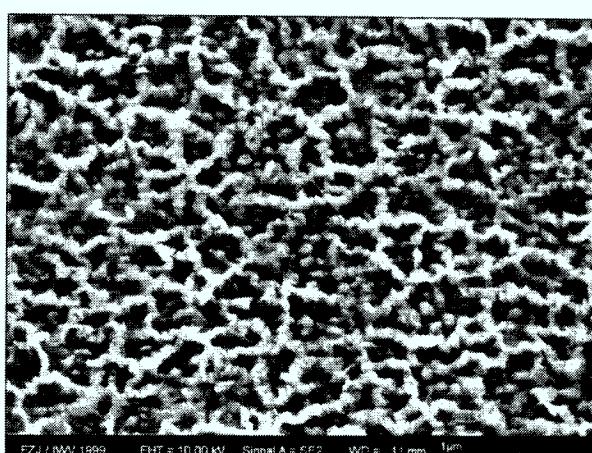


Bild 8.46:
Q007A01

P91 nach Oxidation für 3 min bei 650°C in Ar-2Vol.% H₂O

Nach 10 Minuten (Bild 8.47 und 8.48) ist dieses Netzwerk deutlich sichtbar in die Höhe gewachsen, und es haben sich einige Whisker gebildet.

Nach 20 Minuten (Bild 8.49 und 8.50) ist das Netzwerk geschlossen. Die Anzahl und auch die Größe der Whisker hat stark abgenommen.

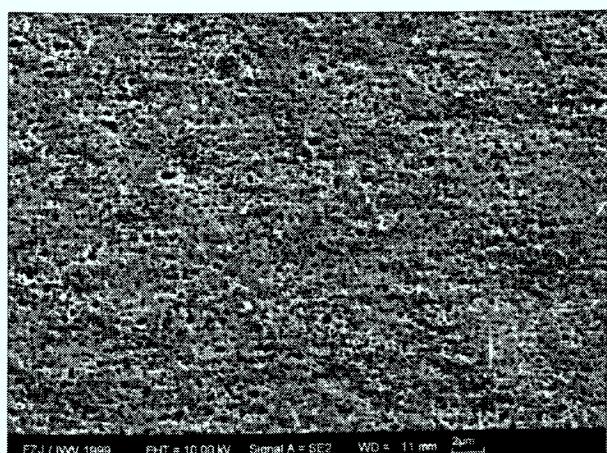


Bild 8.47:
DRQ145

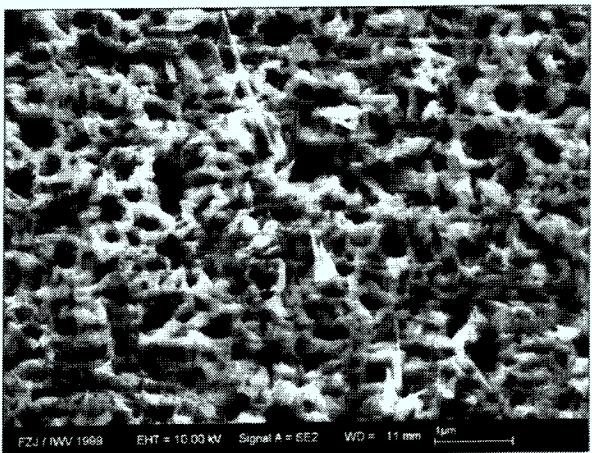


Bild 8.48:
Q007B01

P91 nach Oxidation für 10 min bei 650°C in Ar-2Vol.% H₂O

In Bild 8.51 sind die Röntgendiagramme der drei Proben dargestellt. Bei der 3-Minuten-Probe sind durch die dünne Oxidschicht hindurch noch die Chromkarbide der Legierung zu sehen. Nach 10 und 20 Minuten kommen Röntgenreflexe von Spinell deutlich sichtbar hinzu, wobei Hämatit nach wie vor deutlich überwiegt. Dieses Ergebnis ist ein weiteres deutliches Indiz für den in dieser Arbeit vorgeschlagenen Oxidationsmechanismus (Bild 8.32). Die Bildung von

Fe_2O_3 geht auch in einer Atmosphäre vonstatten, die aus Ar-2Vol.% H_2O besteht und in der kein O_2 vorhanden ist.

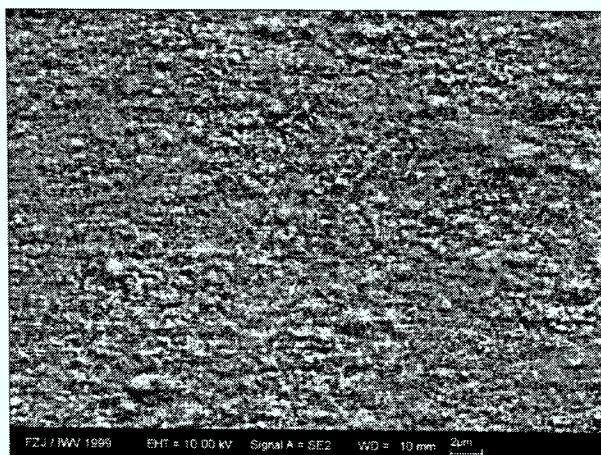


Bild 8.49:
DRQ146

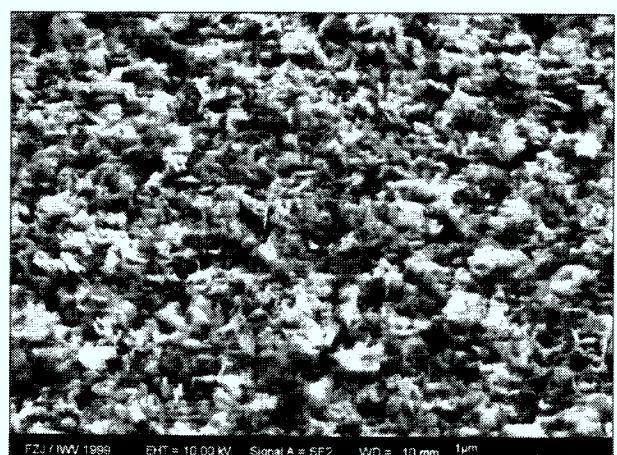


Bild 8.50:
Q007C03

P91 nach Oxidation für 20 min bei 650°C in Ar-2Vol.% H_2O

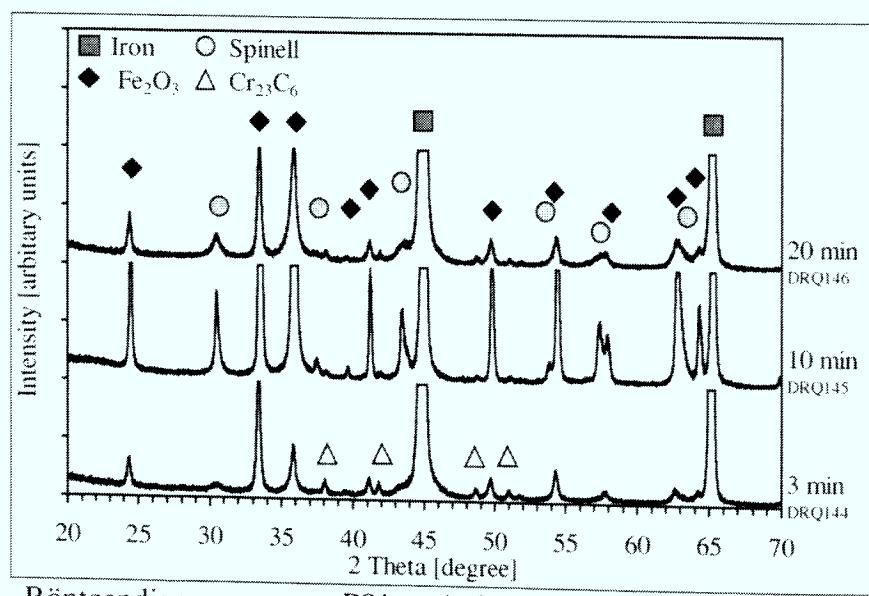


Bild 8.51:
Röntgendiagramme von P91 nach Oxidation für 3, 10 und 20 Minuten bei 650°C in Ar-2Vol.% H_2O

8.2.10.2 Umschaltversuche bei Langzeitauslagerung in Luft und Wasserdampf

In zwei Langzeitversuchen über jeweils 1000 Stunden wurde der Stahl 9Cr-1Mo bei 650°C in wechselnden Atmosphären ausgelagert. Eine Probe (FAJ22) wurde zunächst 250 h lang in Laborluft und anschließend für 750 Stunden in Ar-50 Vol.% H_2O ausgelagert. Eine weitere Probe (FAJ23) wurde im Gegensatz dazu zunächst 250 Stunden in Ar-50 Vol.% H_2O und anschließend 750 Stunden lang Laborluft ausgesetzt. Da die Auslagerung in den Öfen

stattfand, die auch im Rahmen der Langzeitauslagerungen benutzt wurden, erfuhrn auch diese Proben alle 250 Stunden eine Abkühlung auf Raumtemperatur. Die Kurven der Massenänderungen sind in Bild 8.52 zu sehen. Die Massenänderung von FAJ22 ist zunächst in Luft wie erwartet sehr gering. Während der anschließenden Auslagerung im Modelldampf nimmt die Oxidationsrate stark zu. Sie ist nur etwas geringer als die Massenzunahme, die auch in den Langzeitauslagerungen desselben Stahles (Kapitel 6.3.4) beobachtet wurde. Die Probe FAJ23 zeigt während der Auslagerung in Ar-50 Vol.% H₂O die für Auslagerungsbedingungen übliche hohe Massenänderung. Im ersten Zyklus der Auslagerung an Luft nimmt die Massenzunahme stark ab. Nach längerer Auslagerungszeit zeigt sich mit sehr geringen Massenzunahmen typisches Oxidationsverhalten in Luft.

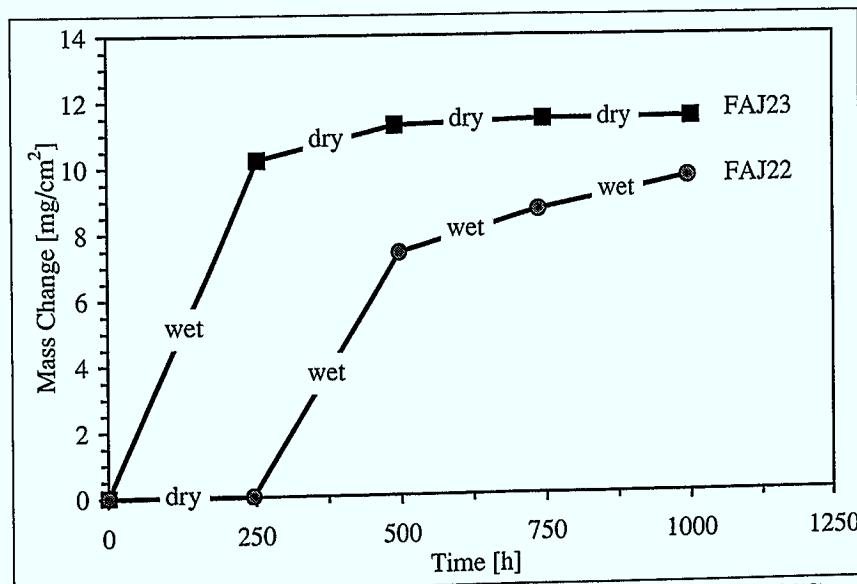


Bild 8.52: Oxidation von 9Cr-1Mo in Luft und Ar-50 Vol.% H₂O bei 650°C

Die Querschliffe von FAJ22 (Bild 8.53) und FAJ23 (Bild 8.54) lassen nach den Auslagerungen wesentliche Unterschiede im Aufbau der Oxidschichten erkennen. Bei FAJ22 besteht die äußere Schicht aus Fe₃O₄ und die innere Schicht aus Fe₃O₄ plus (Fe, Cr, Mn)₃O₄. Durch innere Oxidation ist an der Grenzfläche zur Legierung aus dem Chromkarbid an den Martensitlamellen Chromoxid entstanden. Zwischen diesen ehemaligen Martensitlamellen ist FeO vorhanden. Bei FAJ23, die zuletzt 750 Stunden lang in Luft ausgelagert wurde, hat sich das zunächst entstandene Fe₃O₄ in der äußeren Teilschicht fast vollständig in Fe₂O₃ umgewandelt. Die vorhandenen Fe₃O₄-Inseln in Bild 8.54 lassen darauf schließen, daß die Oxidation durch molekularen Transport und nicht durch Festkörperdiffusion erfolgt ist. Bei reiner Festkörperdiffusion wären diese Inseln nicht vorhanden. Es würde dann, je nach Dauer der Oxidation in Luft, ein Saum Fe₃O₄ an der Grenzfläche zum (Fe, Cr, Mn)₃O₄-Spinell

verbleiben. Ein solcher Saum ist hier nicht zu erkennen, dafür scheint die schnelle Umwandlung des Oxides an eben dieser Grenzfläche zu stoppen. Diese Tatsache ist ein deutliches Indiz dafür, daß sich die Transportprozesse während der Oxidation in der inneren und äußeren Oxidteilschicht grundsätzlich voneinander unterscheiden.

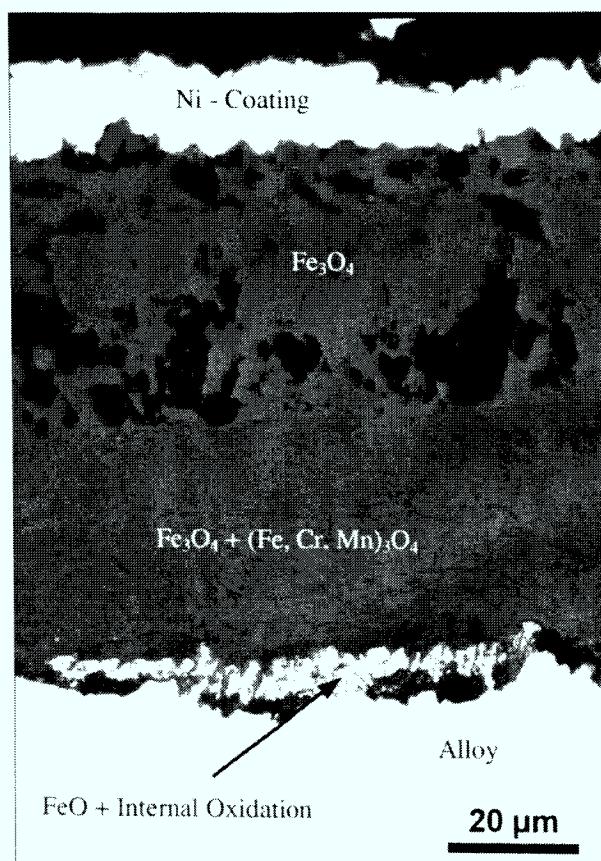


Bild 8.53:
FAJ22

98-146-4

250h Luft / 750h Ar-50 Vol.% H₂O

9Cr-1Mo nach Oxidation bei 650°C in Luft / Ar-50Vol.% H₂O

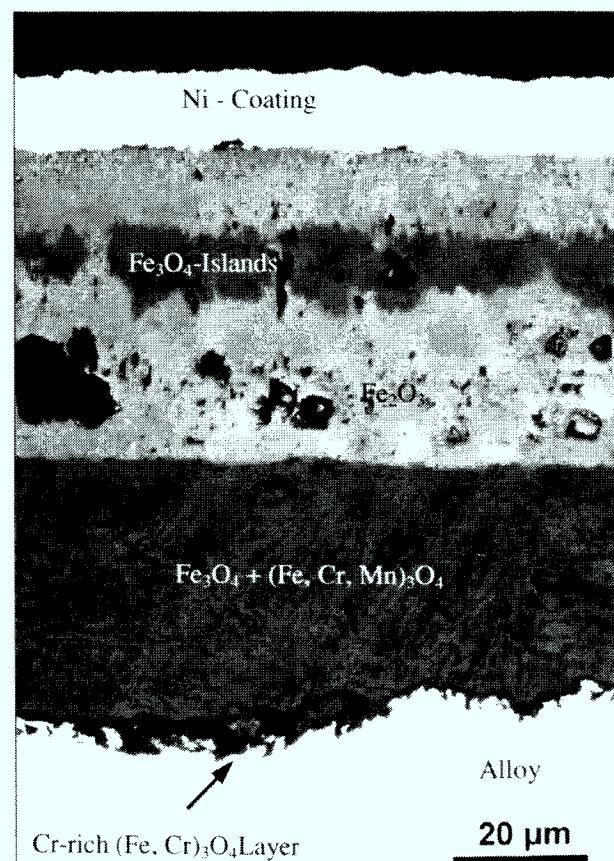


Bild 8.54:
FAJ23

98-147-3

250h Ar-50 Vol.% H₂O / 750h Luft

Zunächst erfolgt die Umwandlung der äußeren Schicht also durch molekularen Transport. Wenn dieser Prozeß abgeschlossen ist, wächst die äußere Schicht durch Sauerstoffdiffusion sehr langsam weiter. Daher wächst jetzt die Grenzfläche Metall/Oxid ebenfalls wesentlich langsamer nach innen. Das hat zur Folge, daß das Chrom nun genügend Zeit hat, die im Gleichgewicht mit der Legierung stabile Phase, d.h. $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$ an eben dieser Grenzfläche zu bilden. Die Zone mit FeO und den chromreichen inneren Oxiden verschwindet bei der Bildung dieses Saumes,

8.2.11. Schützende Oxidschichten in Atmosphären mit hohem Wasserdampfgehalt

In Bild 8.55 wird die Oxidationsrate als Funktion des Chromgehaltes der in den Langzeituntersuchungen ausgelagerten Stähle gezeigt (Kapitel 6.3.2). Die logarithmisch dargestellte Oxidationsrate wurde dabei nach dem parabolischen Ansatz (nach Gleichung 35) aus der Massenänderung der Proben nach Oxidation für 3000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O bestimmt. Dabei wurde das in den Töpfen aufgefangene, von den Proben abgeplatzte Oxid mit berücksichtigt.

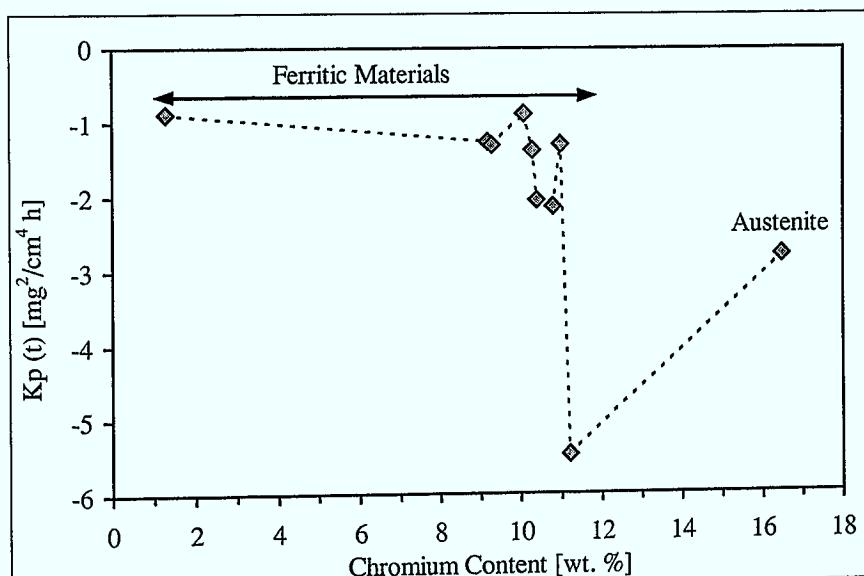


Bild 8.55: Logarithmisch dargestellte Oxidationsrate als Funktion des Chromgehaltes nach Oxidation für 3000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

Zunächst macht dieses Bild deutlich, daß einige der 9-12% Cr-Stähle eine sehr ähnliche Oxidationsrate aufweisen wie der niedrig legierte 30 CrMoNiV 5 11. Die Oxidationsraten der Stähle mit einem Chromgehalt zwischen 9,2 und 11,0% schwanken um mehr als eine Größenordnung. Interessant ist, daß es dabei keinen erkennbaren Zusammenhang zwischen Oxidationsrate und Chromgehalt zu geben scheint. Der 10Cr-2,5W-Co mit 10,8% Chrom hat eine Oxidationsrate, die eine Größenordnung unter der des 10Cr-0,5Mo-2W mit 11,0% Chrom liegt. Auf dieses Ergebnis wird noch ausführlicher in Kapitel 9.7 eingegangen. Von den ferritisch-martensitischen Stählen zeigt nur der X20 CrMoV 12 1 mit 11,2% Chrom eine sehr geringe Oxidationsrate. Hier ist der Chromgehalt ausreichend hoch, um das (Fe, Cr, Mn)₃O₄-Spinell durch ein hinreichend hohes Cr/Fe-Verhältnis soweit zu stabilisieren, daß es eine sehr langsam wachsende Schicht bilden kann. Interessanterweise zeigt der Austenit X3 CrNiMoN 17 13 trotz des hohen Chromgehaltes von 17% Chrom eine hohe Oxidationsrate. Da die Chromdiffusion im Austenit mit dem kubisch flächenzentrierten Gitter wesentlich

langsamer verläuft als im Ferrit mit dem kubisch raumzentrierten Gitter, ist dieses Oxidationsverhalten erklärbar [128].

Die Feststellung, daß gerade die o. a. langsame Chromdiffusion im Werkstoff einen entscheidenden Anteil daran hat, daß viele der 9-12% Cr-Stähle bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C ein derart schlechtes Oxidationsverhalten in Wasserdampf zeigen, wird im jetzt folgenden Kapitel über die Temperaturabhängigkeit der Massenänderungen weiter untermauert.

8.2.12. Glockenkurvenkinetik

Die Auswertung eines Großteiles der Versuchsergebnisse läßt darauf schließen, daß die Oxidation von Stählen bei der Auslagerung in wasserdampfhaltigen Atmosphären mit steigender Temperatur zunimmt. Es ist aber bekannt, daß es zu einer "ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit" [122, Seite 814] und [129] bei der Oxidation von Stählen kommen kann. Haarmann et al. [58] haben festgestellt, daß X20 CrMoV 12 1 während der Auslagerung in Wasserdampf bei 550°C eine größere Massenzunahme aufweist als bei höheren Temperaturen. Bei Austeniten ist dieses Verhalten ebenfalls beobachtet worden [130]. Die im folgenden diskutierten Ergebnisse zeigen, daß es bei Auslagerung typischer 9-12% Cr-Stähle in N₂-1%O₂-Atmosphären, denen unterschiedliche Mengen an Wasserdampf zugesetzt wurden, zu eben dieser ungewöhnlichen Temperaturabhängigkeit des Oxidationsverhaltens kommen kann.

Bei 550°C in N₂-1%O₂-X%H₂O wurden geringe Massenzunahmen ermittelt, die mit steigender Temperatur in Abhängigkeit des Wasserdampfgehaltes zunahmen. Bei 800°C und Wasserdampfgehalten bis 4 Vol.% sanken die Massenzunahmen wieder stark ab. Eine Kurve, bei der die Massenänderungen als Funktion der Auslagerungstemperatur dargestellt wird, hat dann die Form einer Glocke, woraus sich die Überschrift dieses Kapitels ableitet.

In Bild 8.56 ist die Massenänderung von P91 während isothermer Oxidation in N₂-1%O₂-2%H₂O bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C dargestellt. Es zeigt sich, daß die Oxidationsrate steigt, wenn die Temperatur von 600 auf 650°C angehoben wird. Eine weitere Anhebung der Temperatur auf 700°C führt zu einem Absinken der Massenzunahme. Wird die Temperatur auf 800°C gesteigert, so ist die Massenzunahme etwas höher als bei 550°C, bleibt aber immer noch unter den Werten, die bei 600 und insbesondere bei 650°C ermittelt wurden.

Bei 650°C ist eine scheinbare Inkubationszeit bis zum Auftreten von break-away zu beobachten. Dieses Verhalten wurde schon ausführlich in Kapitel 8.2.10 diskutiert.

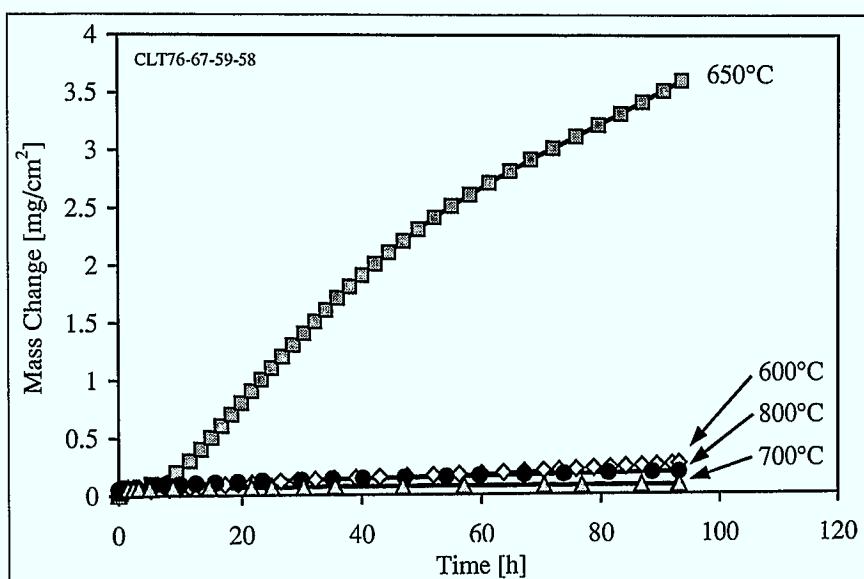


Bild 8.56: Massenänderung von P91 während isothermer Oxidation in N_2 -1%O₂-2%H₂O und Temperaturen zwischen 600 und 800°C [44]

Wird der Wasserdampfgehalt auf 4 Vol.% gesteigert, so ändert sich die Temperaturabhängigkeit des Oxidationsverhaltens von P91 (Bild 8.57). Die Massenzunahme ist wiederum bei 600°C gering und steigt bei einer Temperaturerhöhung auf 650°C stark an. Im Gegensatz zum Oxidationsverhalten in N_2 -1%O₂-2%H₂O (Bild 8.56) steigt die Massenzunahme bei 700°C weiter an. Bei 800°C ist die Massenzunahme auch in diesem Gas sehr gering.

Bild 8.58 zeigt die Massenänderungen von P91 nach Oxidation für 100 Stunden als Funktion der Temperatur. Verglichen werden diese mit Massenänderungen von P91, die in trockenem Gas (N_2 -1%O₂), in N_2 -1%O₂-2%H₂O und in N_2 -1%O₂-4%H₂O gemessen wurden. Es ist deutlich zu sehen, daß die Oxidationsraten in trockenem Gas im gesamten betrachteten Temperaturbereich sehr gering sind und mit steigender Temperatur leicht zunehmen. Bei einem Wasserdampfgehalt von 2 Vol.% liegt das Maximum der Oxidationsrate bei 650°C. Bei 4 Vol.% Wasserdampf im Testgas steigen die Massenzunahmen sichtlich an, und gleichzeitig verschiebt sich das Maximum hin zu 700°C (Bild 8.59 bzw. Bild 8.60). Bei 800°C sind die Massenzunahmen sowohl bei 2 als auch bei 4 Vol.% H₂O sehr gering. Insbesondere die Kurve der Massenänderung bei der Atmosphäre mit 4 Vol.% Wasserdampf ähnelt einer Glocke.

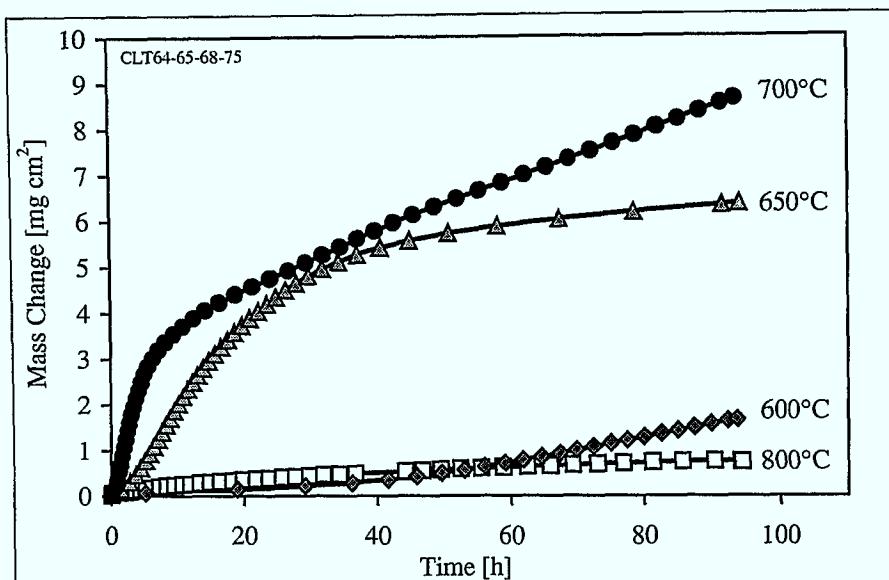


Bild 8.57: Massenänderung von P91 während isothermer Oxidation in N_2 -1% O_2 -4% H_2O und Temperaturen zwischen 600 und 800°C [44]

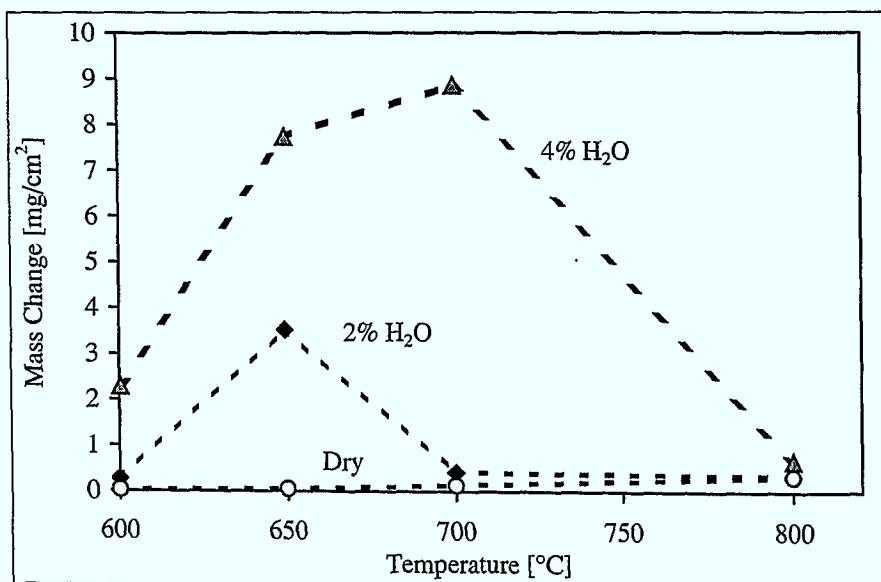


Bild 8.58: Massenänderung von P91 nach isothermer Oxidation für 100 Stunden in N_2 -1% O_2 -X% H_2O bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C [44]

Eigene Versuche lieferten die Temperaturabhängigkeit der Oxidationsrate von P91 verglichen mit derjenigen einer Fe-10Cr-Modellegierung (Charge BEP), X20 CrMoV 12 1 hoch Cr und 10Cr-1Mo-1W (Bild 8.61). Der X20 CrMoV 12 1 hoch Cr weist ebenso wie der P91 die Glockenkurve auf. Dabei ist dieser Effekt aufgrund der geringeren Absolutwerte weniger ausgeprägt als bei P91. Der 10Cr-1Mo-1W zeigt ebenfalls einen Anstieg und einen nachfolgenden Abfall der Oxidationsrate bei einer Temperatursteigerung auf 650 und 700°C. Allerdings sinkt die Oxidationsrate bei 800°C nicht wieder ab, sondern liegt leicht über dem Niveau des Wertes bei 700°C. Die Fe-10Cr-Modellegierung zeigt im Gegensatz zu den

anderen hier betrachteten Legierungen kontinuierlich zunehmende Oxidationsraten bei steigender Temperatur.

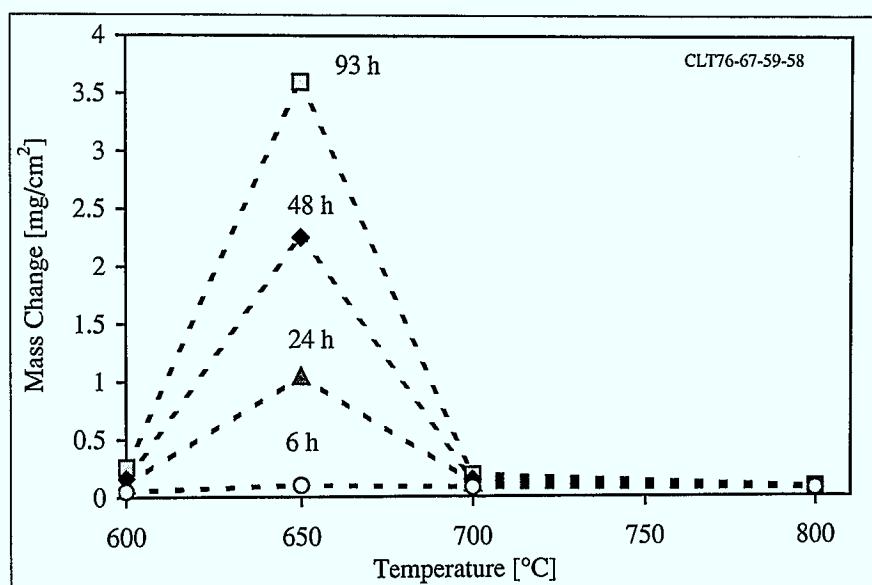


Bild 8.59: Massenänderung von P91 nach verschiedenen Zeiten isothermer Oxidation in N₂-1%O₂-2%H₂O bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C [44]

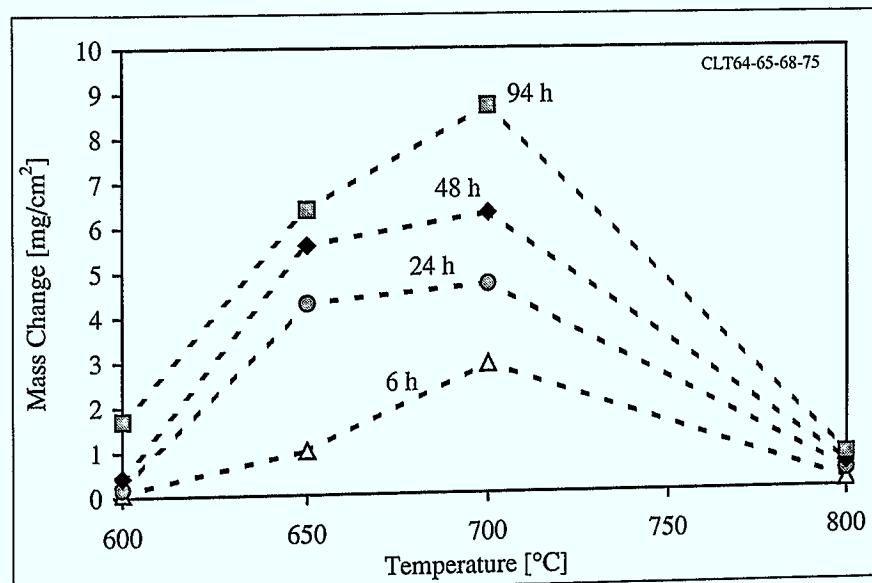


Bild 8.60: Massenänderung von P91 nach verschiedenen Zeiten isothermer Oxidation in N₂-1%O₂-4%H₂O bei Temperaturen zwischen 600 und 800°C [44]

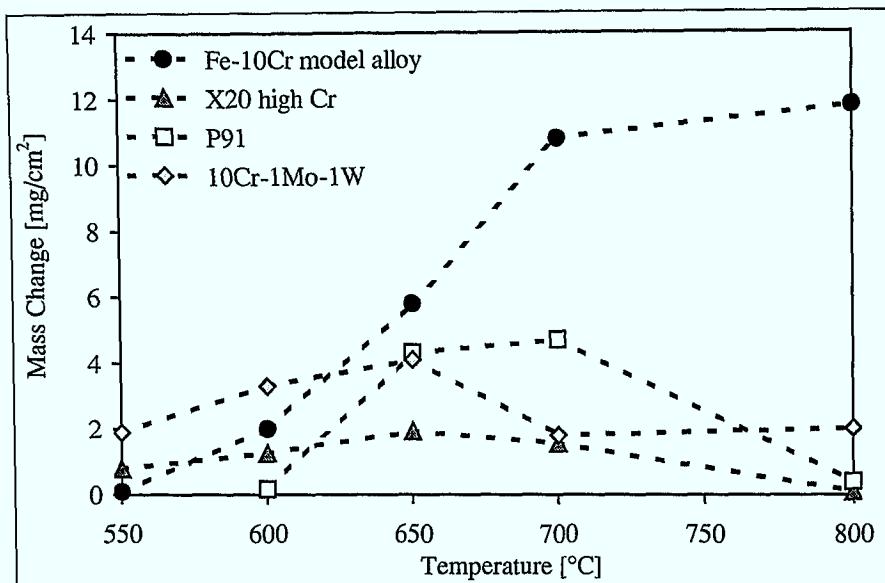


Bild 8.61: Massenänderung von P91 (Charge DRQ), 10Cr-1Mo-1W (Charge FAG), X20 CrMoV 12 1 hoch Cr (Charge BMB) und der Fe-10Cr-Modellegierung (Charge BEP) nach Oxidation für 24 Stunden in N₂-1%O₂-4%H₂O bei Temperaturen zwischen 550 und 800°C

Die Fe-10Cr-Modellegierung, deren Chromgehalt mit 10,7% wesentlich höher ist als der des P91 (Chromgehalt von 8,6%) zeigt keine Glockenkurve. Es kann demnach nicht nur am Chromgehalt allein liegen, daß der P91 während der Oxidation bei 800°C in N₂-1%O₂ mit Wasserdampfanteilen von 2 und 4 Vol.% eine schützende Oxidschicht bildet. Das bedeutet, daß neben Chrom auch andere Elemente in Betracht gezogen werden müssen, um herauszufinden, warum P91 und X20 CrMoV 12 1 hoch Cr schützende bzw. nicht schützende Oxidschichten bilden.

Um die Rolle der anderen Legierungselemente bei der Bildung der schützenden Oxidschichten zu klären, wurden SIMS-Analysen an Proben von P91 und X20 CrMoV 12 1 hoch Cr durchgeführt, die 24 Stunden lang bei Temperaturen zwischen 650 und 800°C in Luft ausgelagert wurden (Bild 8.62 bis 8.66). Bei einem Vergleich der Tiefenprofile von P91 bei 650 und 800°C fällt auf, daß nach der Auslagerung bei 800°C (Bild 8.64) die Anteile von Chrom und Mangan in der Oxidschicht wesentlich höher sind als bei 650°C (Bild 8.62 und 8.63). Bei der Probe, die bei 800°C ausgelagert wurde, liegt die Chromkonzentration bei etwa 30 Atom %, und der Anteil des Mangans stieg auf etwa 10 Atom %. Gleichzeitig sank der Eisenanteil unter 10 Atom %.

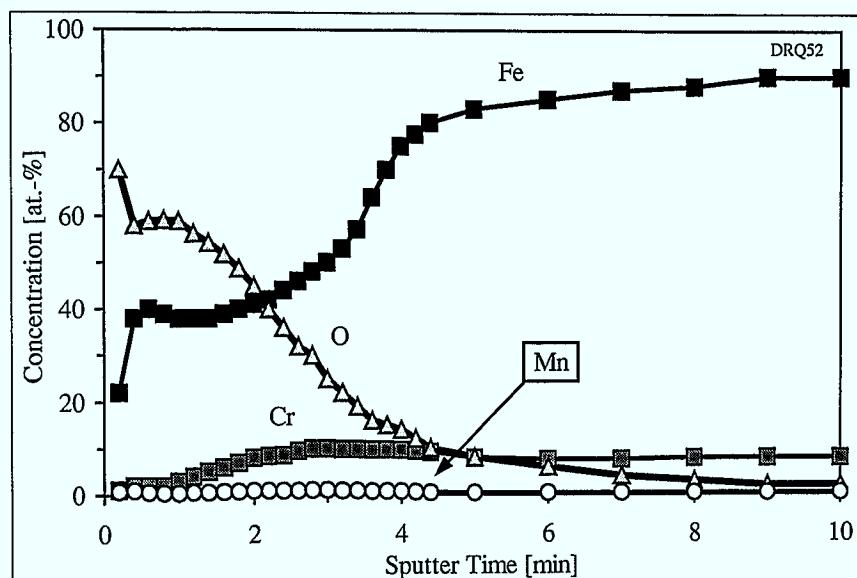


Bild 8.62: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der Oxidschicht von P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in Luft

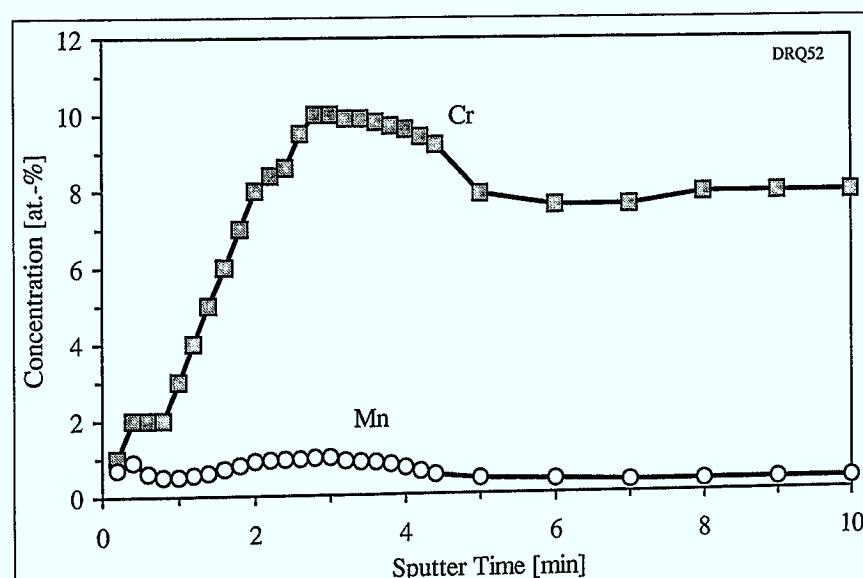


Bild 8.63: Ausschnittvergrößerung des MCs⁺-SIMS-Tiefenprofils der Oxidschicht von P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in Luft (vergl. Bild 8.62)

Im Gegensatz dazu sind bei X20 CrMoV 12 1 hoch Cr sowohl bei 650°C (Bild 8.65) als auch bei 800°C (Bild 8.66) hohe Gehalte von Chrom und Mangan und nur geringe Mengen Eisen in der Oxidschicht vorhanden.

Die schützenden Schichten, die in trockenem Gas (oder in Luft) auf P91 bei 650°C gebildet werden, bestehen aus zwei Lagen, wobei die äußere neben Sauerstoff nur Eisen, und die innere zusätzlich etwa 10 Atom % Chrom und etwas Mangan enthält (Bild 8.62 und 8.63). Das Verhältnis von Chrom zu Eisen liegt hier bei etwa 1:4. Die Oxidschicht, die sich bei 800°C gebildet hat, ist im Gegensatz dazu nahezu einphasig. Das Verhältnis von

$(Cr + Mn) / Fe$ beträgt etwa 3:1. In der Oxidschicht von X20 CrMoV 12 1 hoch Cr liegt dieses hohe Verhältnis von fast 3:1 bereits bei 650°C Auslagerungstemperatur vor (Bild 8.65) und ist damit etwas kleiner als das von P91 bei 800°C. Bei 800°C ist das Verhältnis von $(Cr + Mn) / Fe$ bei X20 CrMoV 12 1 hoch Cr weiter stark gestiegen (Bild 8.66).

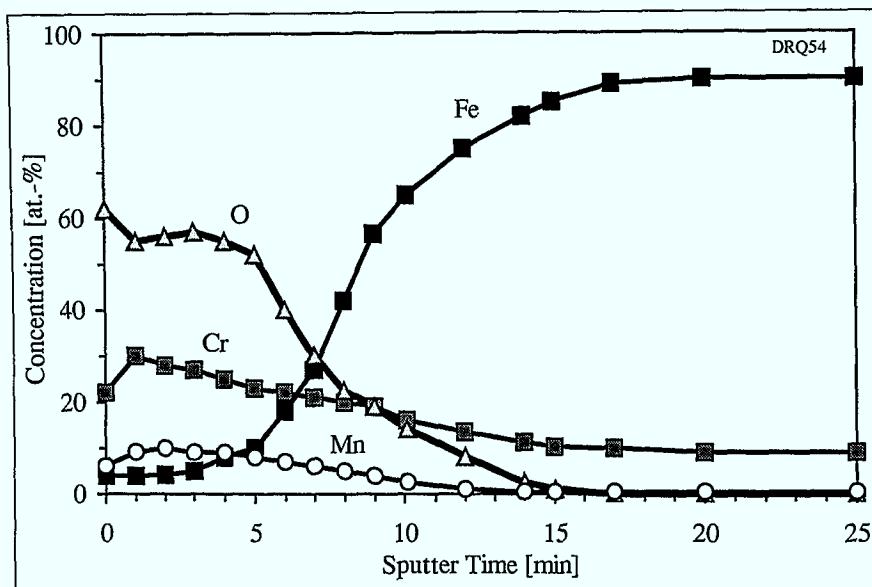


Bild 8.64: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der Oxidschicht von P91 nach Oxidation für 24 Stunden bei 800°C in Luft

Neben Eisen, Chrom und Mangan wurden keine signifikanten Mengen der anderen Legierungselemente in den schützenden Oxidschichten der beiden Stähle nach der Auslagerung in N₂-1%O₂ bzw. Luft gefunden. In einigen Fällen wurden geringe Anteile Silizium, die aus den Anfangsstadien der Oxidation herrührten, an der Grenzfläche Oxid/Gas gefunden. Gleiches wurde für Aluminium beobachtet, das ebenfalls vereinzelt an der Grenzfläche Oxid/Legierung vorlag.

Ein Vergleich der Temperaturabhängigkeit der Schichtzusammensetzungen, die auf den verschiedenen Legierungen in N₂-1%O₂ bzw. Luft gefunden wurden, und dem Oxidationsverhalten in feuchten Gasen lassen folgenden Schluß auf den Mechanismus der Schichtbildung zu:

Bei niedrigen Temperaturen von 600 bis 650°C bildet sich auf P91 in trockener Atmosphäre eine schützende Oxidschicht, die aus einer äußeren Teilschicht aus Fe₂O₃ und einer inneren (Fe, Cr, Mn)₃O₄-Schicht besteht (siehe auch Kapitel 8.2.10). In dieser Schicht, die verantwortlich für die schützenden Eigenschaften ist, beträgt das Verhältnis von $(Cr + Mn) : Fe$ etwa 1:4. Diese Schicht verliert ihre schützenden Eigenschaften, wenn

Wasserdampf (z. B. 2 Vol.% in N₂-1%O₂) zum Testgas hinzugefügt wird, was zu stark erhöhten Oxidationsraten führt. Wird die Temperatur auf 700 oder insbesondere 800°C erhöht, so führt die beschleunigte Diffusion von Chrom und Mangan in der Legierung zu einem vermehrten Einbau dieser Elemente in die Spinellschicht, was zur Bildung von fast reinem Cr₂MnO₄ führt (Bild 8.64). Dieser Cr/Mn-Spinell behält in wasser dampfhaltigen Atmosphären seine schützenden Eigenschaften (Bild 8.58). Wesentlichen Anteil an der Bildung dieser schützenden Schicht haben die hohen Anteile von Chrom und Mangan, was eindeutig aus den Versuchsergebnissen von P91 und X20 CrMoV 12 1 hoch Cr in feuchtem Gas abgeleitet werden kann. Insbesondere das letztgenannte Material bildet schon bei der niedrigen Temperatur von 650°C in Luft oder trockenem Gas ein außerordentlich (Cr + Mn)-reiches Spinell (Bild 8.65), was der Grund für die sehr guten Oxidationseigenschaften dieses Werkstoffes in feuchter Atmosphäre auch bei langen Zeiten ist (vergl. Kapitel 6.3). Bemerkenswert ist auch die Tatsache, daß der P91 mit nur 8,6% Chrom in feuchtem Gas bei 800°C eine geringere Oxidationsrate aufweist als der X20 CrMoV 12 1 hoch Cr mit 11,2% Chrom bei 650°C (Bild 8.61). Dieses Verhalten läßt sich durch das etwas höhere Verhältnis von (Cr + Mn) / Fe in der Oxidschicht auf P91 nach Oxidation bei 800°C im Vergleich zum X20 CrMoV 12 1 hoch Cr bei 650°C erklären.

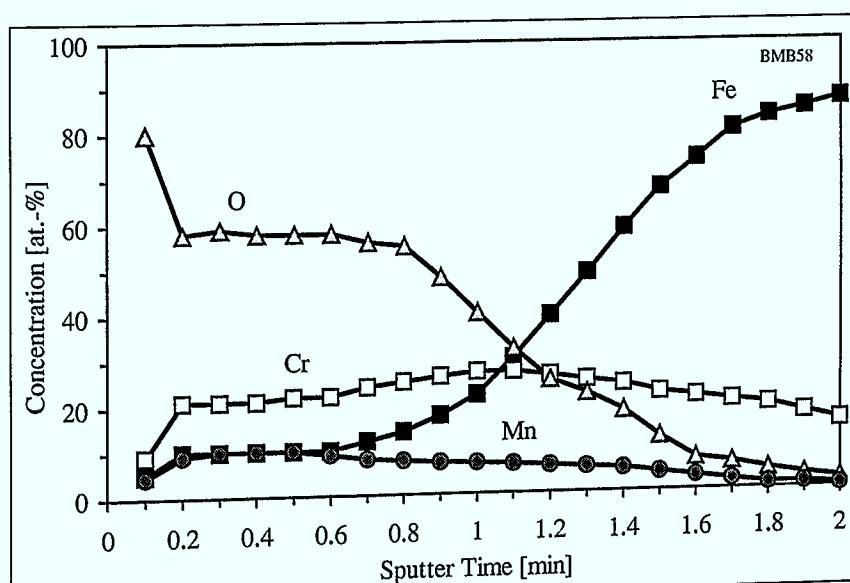


Bild 8.65: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der Oxidschicht von X20 CrMoV 12 1 hoch Cr nach Oxidation für 24 Stunden bei 650°C in Luft

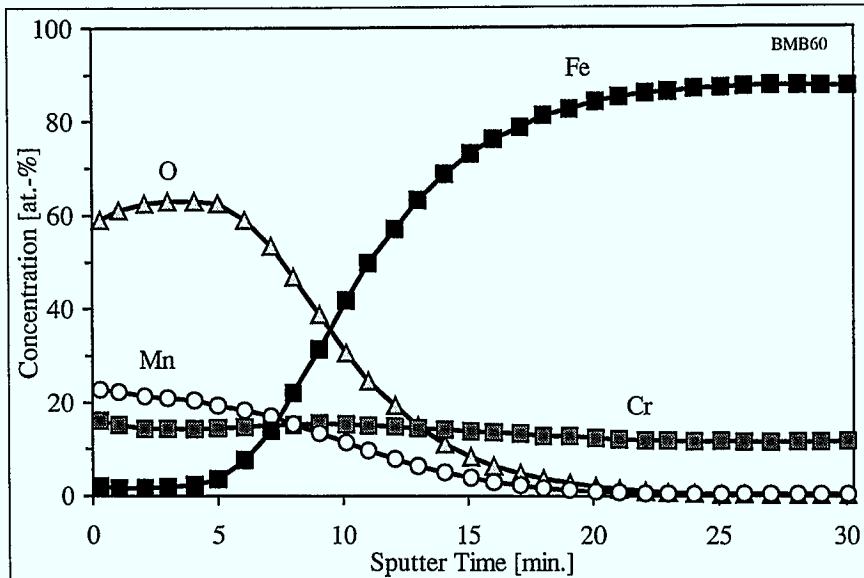


Bild 8.66: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der Oxidschicht von X20 CrMoV 12 1 hoch Cr nach Oxidation für 24 Stunden bei 800°C in Luft

In Bild 8.67 sind die Verhältnisse von Chrom bzw. Mangan zu Eisen nach vierundzwanzigstündiger Oxidation von P91 in Luft als Funktion der Temperatur dargestellt. Die Werte wurden aus SIMS-Profilen ermittelt. Es zeigt sich, daß sowohl Chrom als auch Mangan mit zunehmender Temperatur stärker in die Oxidschicht diffundieren. Dabei nimmt die Konzentration des Chroms deutlich stärker zu als die des Mangans.

Nun bildet P91 bei 650°C eine Oxidschicht, die in Dampf nicht stabil ist. Es stellt sich die Frage, wie diese Oxidschicht beschaffen ist, und wie sich die Verhältnisse von Cr/Fe und Mn/Fe während der Oxidation von P91 bei 650°C ändern. Die Oxidschichtzusammensetzung als Funktion der Zeit nach Auslagerung in Luft zeigt Bild 8.68.

Diese Daten wurden ebenfalls aus SIMS-Profilen ermittelt. Es ist deutlich zu erkennen, daß im Verlauf der Zeit immer mehr Mangan in die Oxidschicht diffundiert, während die Chromkonzentration nahezu konstant bleibt. Daraus folgt, daß sich bei der Oxidation von P91 bei 650°C auch nach langen Auslagerungszeiten vornehmlich ein Eisen-Mangan-Spinell bildet. Dieser Spinell ist aber in wasserdampfhaltiger Atmosphäre nicht stabil.

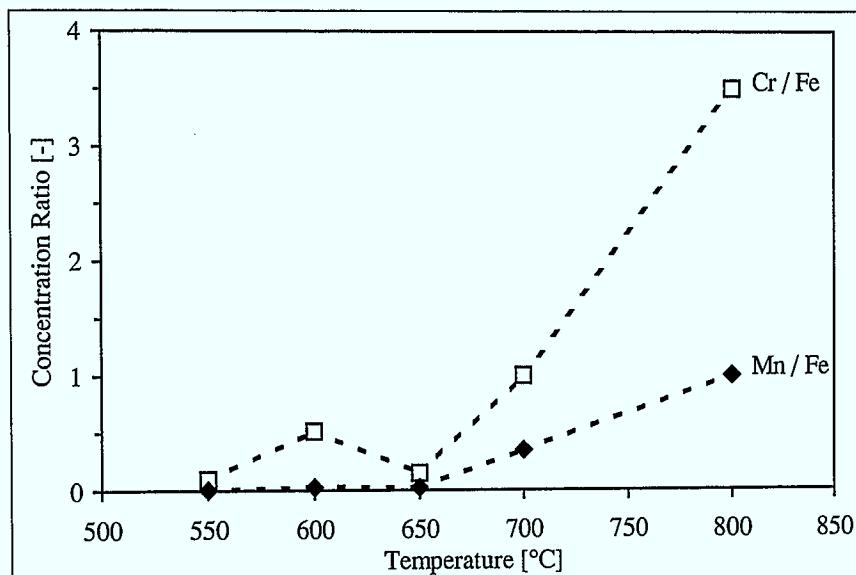


Bild 8.67: Verhältnisse von Cr/Fe und Mn/Fe in der Oxidschicht von P91 nach Oxidation für 24 Stunden in Luft bei Temperaturen zwischen 550 und 800°C (abgeleitet aus SIMS-Tiefenprofilen)

Es sollte demnach möglich sein, durch die Bildung einer Oxidschicht mit hohem Chrom- und/oder Mangananteil im Spinell eine Legierung zu erzeugen, die im Gegensatz zu den meisten 9-12% Cr-Stählen eine sehr gute Oxidationsbeständigkeit in wasserdampfhaltigen Atmosphären aufweist. Diese Überlegung führte zu einer Reihe von Modellegierungen, deren Oxidationsverhalten im folgenden Kapitel diskutiert wird.

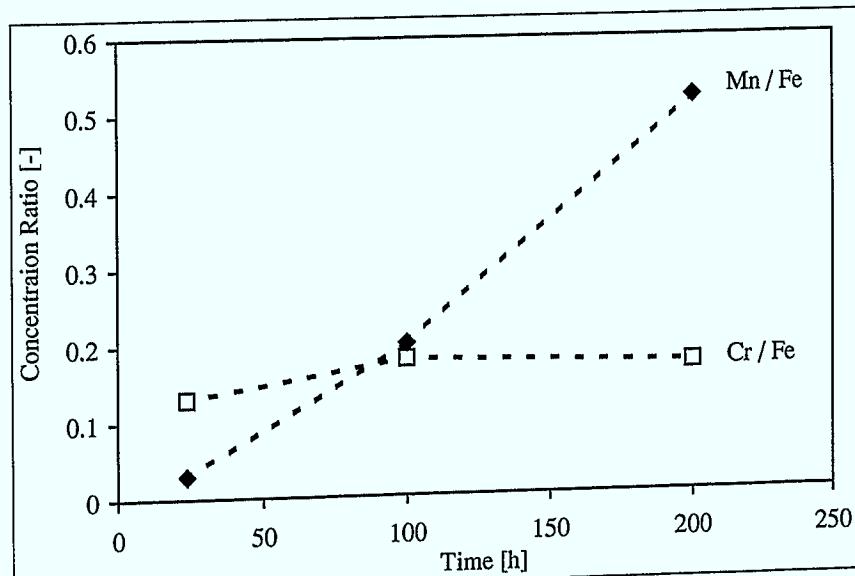


Bild 8.68: Verhältnisse von Cr/Fe und Mn/Fe in der Oxidschicht von P91 nach Oxidation bis 200 Stunden in Luft bei 650°C (abgeleitet aus SIMS-Tiefenprofilen)

9. Einfluß der Legierungselemente auf die Oxidation

9.1. Allgemeines

Es ist möglich, einen in wasserdampfhaltigen Atmosphären und Temperaturen bis 650°C oxidationsbeständigen Stahl zu erhalten, wenn der Chromgehalt dieser Legierung über 12% liegt. Das würde jedoch die Festigkeit des Werkstoffes durch die Bildung von δ-Ferrit bei der Gefügeumwandlung während der Wärmebehandlung so stark herabsetzen (Bild 3.4), daß ein solcher Stahl zwar oxidationsbeständig wäre, jedoch die geforderte Zeitstandfestigkeit von 100 MPa nach 100000 Stunden nicht erreichen würde. Für die Zeitstandfestigkeit ist aber nicht nur das Umwandlungsverhalten des Stahles bei der Wärmebehandlung zu beachten. Auch die Gefügeveränderungen während des Betriebes oder durch fertigungstechnisch bedingten Wärmeeintrag, z. B. während des Schweißvorgangs [131], können entscheidenden Einfluß auf die Lebensdauer haben.

Der bekannte martensitische, nichtrostende Messerstahl X40 Cr 13 wird wegen seines ferritbildenden Chromgehaltes von 13% mit 0,4% des austenitbildenden Kohlenstoffes legiert, damit ein hochfestes, martensitisches Gefüge entsteht. Wird dieser Stahl aber längere Zeit Temperaturen über 600°C ausgesetzt, also genau der Temperatur, in der die 9-12% Cr-Stähle eingesetzt werden sollen, so versprödet er durch die Bildung der σ - Phase, die aus etwa 50% Cr und 50% Fe besteht [132, Seite 211]. Somit scheidet die Möglichkeit aus, eine derart hochchromhaltige Legierung in diesem Temperaturbereich einzusetzen.

Als Konsequenz aus den in Kapitel 8 dargestellten Ergebnissen folgt, daß es bei den 9-12% Cr-Stählen nicht allein am Chromgehalt einer Legierung liegt, ob sie in wasserdampfhaltigen Atmosphären und Temperaturen von 550 bis 650°C eine gute Oxidationsbeständigkeit aufweisen. Die anderen Legierungselemente können das Oxidationsverhalten ebenfalls stark beeinflussen, wie unter anderem am Beispiel von 10Cr-0,5Mo-2W und 10Cr-2,5W-Co gezeigt wurde (Bild 8.55).

Es muß also das Ziel der Entwicklung eines 9-12% Cr-Stahles sein, sowohl gutes Oxidationsverhalten als auch die geforderte Warmfestigkeit miteinander zu vereinen, und daher den Chromgehalt so niedrig wie möglich zu halten.

Um eine Legierung zu finden, bei der sich bei der Wärmebehandlung ein reines martensitisches Gefüge bildet, liefert das Schaeffler-Diagramm [Bild 9.1] Hilfestellung. Hier sind die Gefügebestandteile des Stahles bei 20°C als Funktion seiner Zusammensetzung aufgetragen. Zunächst einmal gilt dieses Diagramm insbesondere für die sog. "rostfreien" Chrom-Nickel-Stähle, wird aber auf eine Vielzahl anderer Legierungen anwendbar, wenn statt der reinen Chrom- und Nickelgehalte deren Äquivalente auf die anderen im Stahl vorhandenen Legierungselemente angewendet werden. So ist hier als Abszisse die empirisch ermittelte Gewichtung der ferritbildenden Elemente in Form eines Chromäquivalentes, als Ordinate die der austenitbildenden Elemente als Nickeläquivalent aufgetragen. Dabei ist das Chromäquivalent definiert durch:

$$\text{CrÄquivalent} = \text{Cr} + 2 \cdot \text{Si} + 1,5 \cdot \text{Mo} + 5 \cdot \text{V} + 5,5 \cdot \text{Al} + 1,75 \cdot \text{Nb} + 1,5 \cdot \text{Ti} + 0,75 \cdot \text{W} \quad (42)$$

Das Nickeläquivalent berechnet sich nach:

$$\text{Ni Äquivalent} = \text{Ni} + \text{Co} + 0,5 \cdot \text{Mn} + 0,3 \cdot \text{Cu} + 25 \cdot \text{N} + 30 \cdot \text{C} \quad (43)$$

Für die Entwicklung der ferritisch-martensitischen Chromstähle muß nun im Sinne möglichst guter Oxidationsbeständigkeit und mechanischer Festigkeit versucht werden, im Schaeffler-Diagramm möglichst weit rechts im schraffierten Bereich des Martensits zu gelangen.

Anhand der Berechnung des Chrom- und Nickeläquivalentes wird schnell deutlich, wo die Grenzen für die Mengen der jeweiligen Legierungselemente liegen. Der Chromgehalt ist möglichst niedrig zu halten, da die anderen festigkeitssteigernden Elemente wie Molybdän, Vanadium, Niob, Wolfram und Titan das Chromäquivalent weiter erhöhen. Um im schraffierten Bereich der "Martensitnase" des Schaeffler-Diagramms zu bleiben, ist dann immer das passende Nickeläquivalent zu bestimmen. Dabei sind insbesondere die hohen Faktoren des Kohlenstoffs und des Stickstoffs zu berücksichtigen. Nickel, Kupfer, Kobalt und Mangan erhöhen ebenfalls das Nickeläquivalent. Die Notwendigkeit einer guten Oxidationsbeständigkeit bei gleichzeitiger Beachtung der diskutierten Restriktionen führten zu einer Reihe von Modellegierungen, wobei zunächst einmal die Bestimmung eines hinreichenden Chromgehaltes im Vordergrund stand. Wie in Bild 8.55 gezeigt ist, gibt es einen Grenzwert für den Chromgehalt, oberhalb dessen die Bildung einer schützenden Oxidschicht ermöglicht wird. Gleichzeitig verschieben aber andere Legierungselemente diese Grenze zu höheren oder niedrigeren Chromgehalten hin. Da nicht klar war, wie sich die

Vielzahl der in den kommerziellen Stählen vorhandenen Legierungselemente auf die Oxidationsbeständigkeit auswirkt, und insbesondere wie sich diese Elemente dabei gegenseitig beeinflussen, wurden möglichst einfache binäre und ternäre Systeme gewählt.

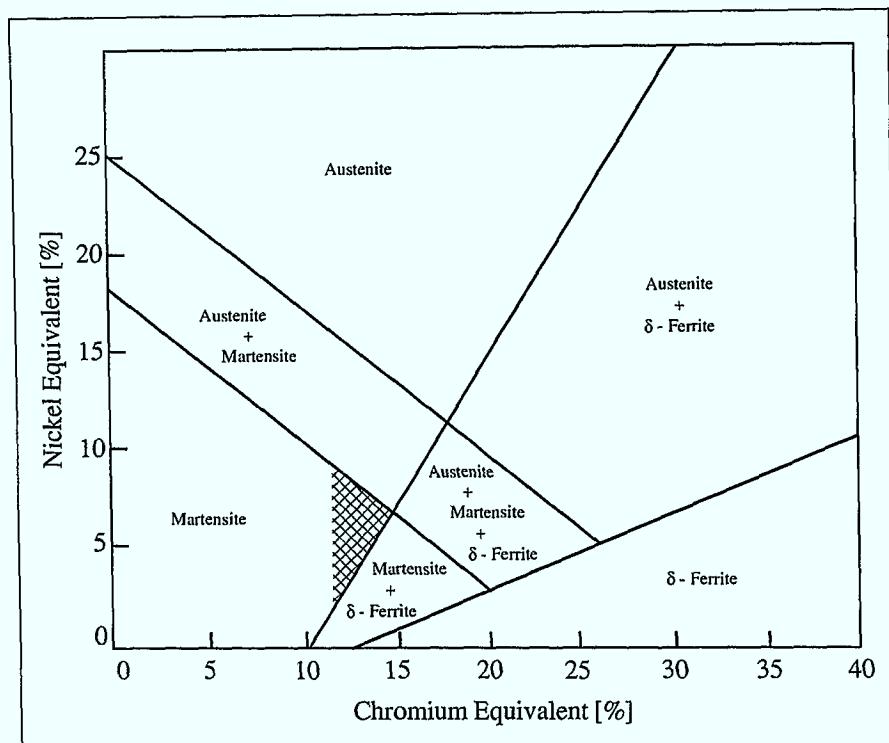


Bild 9.1: Schaeffler-Diagramm [128]

9.2. Einfluß des Chromgehaltes

Die Grenze zwischen schützender und nicht schützender Schichtbildung bei der Oxidation der 9-12% Cr-Stähle in Ar-50Vol.% H₂O bei Temperaturen zwischen 550 und 650°C liegt etwa bei 11%. Um diesen Grenzwert näher bestimmen zu können, wurden Fe-Cr-Modellegierungen erschmolzen, bei denen der Chromgehalt zwischen 8 und 11% variierte. Alle Legierungen wurden für 500 Stunden bei 600 und 650°C in Ar-50Vol.% H₂O ausgelagert. Nach diesen 500 Stunden wurden die Oxidationsversuche an drei ausgewählten Legierungen bis zu 2000 Stunden weitergeführt. Bei 625°C wurden nur die 9,7 und die 11,2% Cr-Modellegierung untersucht, um stichprobenartig auch diesen Temperaturbereich abzudecken und so eine evtl. vorhandene Glockenkurve der Temperaturabhängigkeit (vergl. Kapitel 8.2.12) miterfassen zu können.

Die Ergebnisse zeigen deutlich, daß nur die Charge HDH mit 11,2% Cr eine optimale Oxidationsbeständigkeit aufweist. Alle anderen Modellegierungen haben große Massenzunahmen, die aber nicht eindeutig mit dem Chromgehalt korreliert werden können.

Die Sauerstoffaufnahme sinkt von 8 bis 10% Cr nicht ab, sondern schwankt um einen hohen Absolutwert. Insbesondere in Bild 9.5 ist deutlich zu sehen, daß bei einem Chromgehalt zwischen 8 und 10% die Massenänderungen bei Auslagerung in wasserdampfhaltigen Atmosphären in einem sehr breiten Streuband liegen, und daß kein Unterschied in der Oxidationsbeständigkeit bei den Fe-Cr-Modellegierungen erkennbar ist. Anhand dieses Ergebnisses wird auch die Streubreite bei den Resultaten aus den Langzeitauslagerungen der kommerziellen Legierungen besser verständlich.

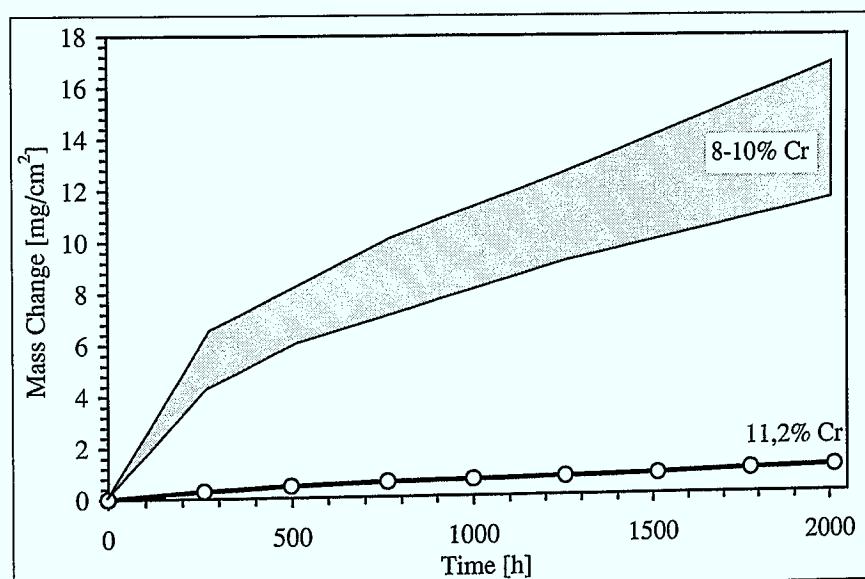


Bild 9.2: Massenänderung während der Auslagerung der Fe-Cr-Modellegierungen bis 2000 Stunden bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

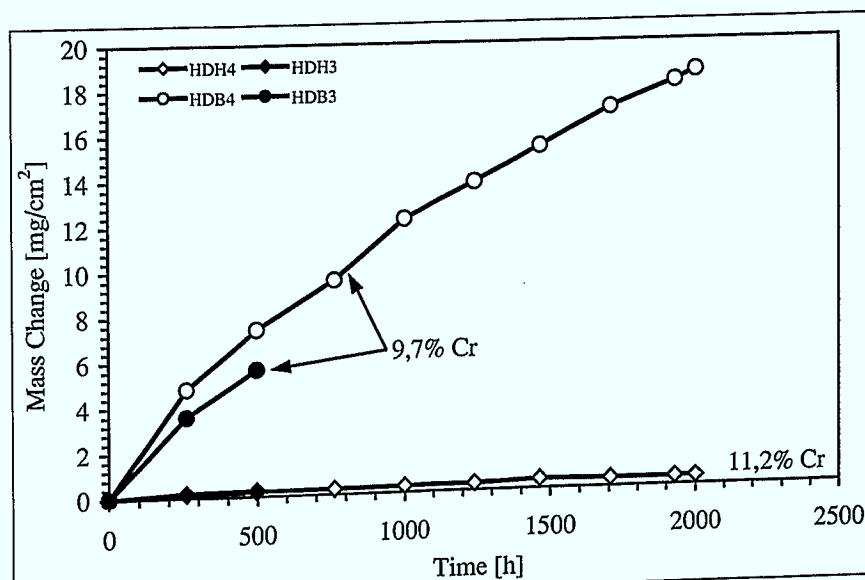


Bild 9.3: Massenänderung während der Auslagerung der binären Fe-Cr-Modellegierungen bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

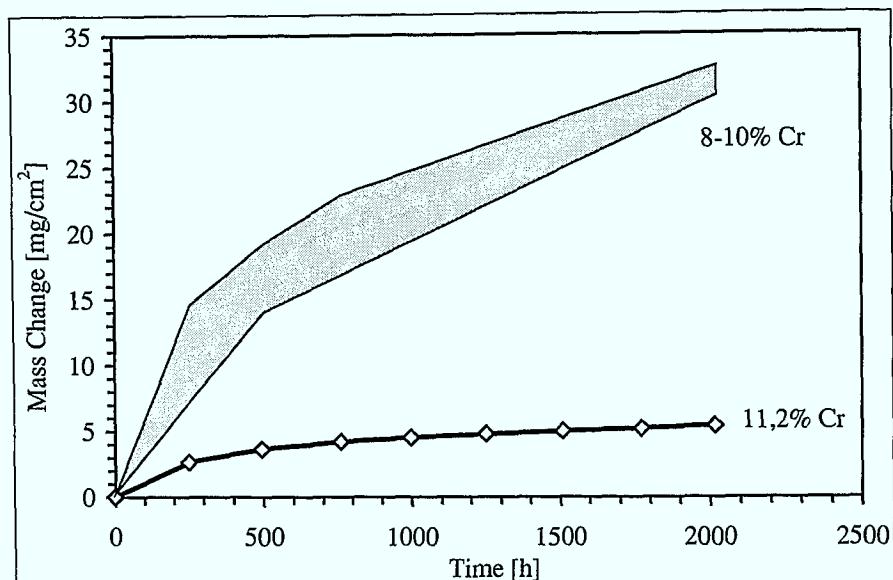


Bild 9.4: Massenänderung während der Auslagerung der binären Fe-Cr-Modellegierungen bis 2000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

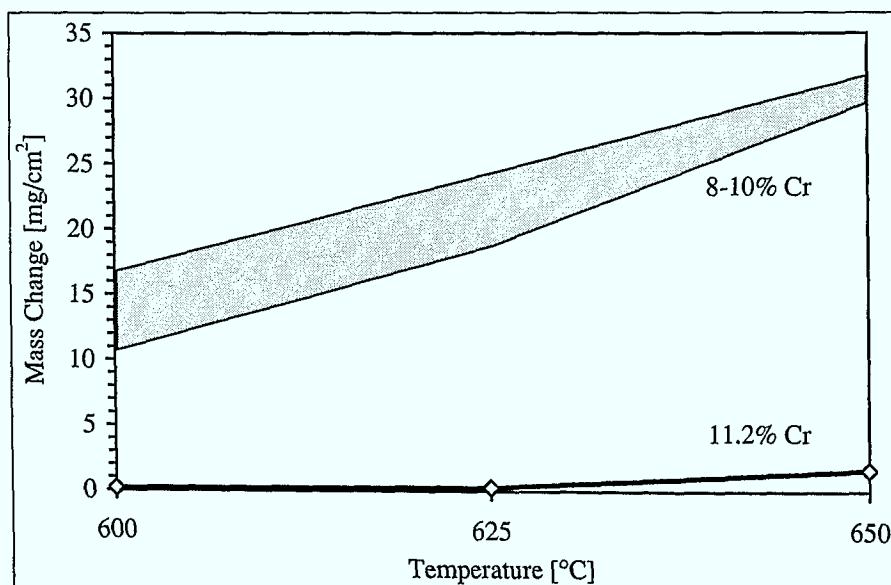


Bild 9.5: Massenänderung als Funktion der Temperatur nach 2000 Stunden Auslagerung der binären Fe-Cr-Modellegierungen bei 600, 625 und 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

9.3. Einfluß festigkeitssteigernder Elemente

Die erste Charge von Modellegierungen, die einen ersten Aufschluß über den Einfluß der zusätzlich zum Chrom vorhandenen Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten liefern sollte, wurde mit einem Chromgehalt von 9% abgegossen (vergl. Kapitel 5.1.2.2). Die Proben wurden für 250 und 1000 Stunden bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O ausgelagert. Nach diesen Auslagerungszeiten wurden die Proben metallographisch präpariert und die Oxidationsprodukte lichtmikroskopisch charakterisiert. In Bild 9.6 werden die dazugehörigen

Massenänderungen der Proben dargestellt. Es zeigt sich, daß es keinen signifikanten Unterschied in der Sauerstoffaufnahme der verschiedenen Legierungen gibt. Alle Proben haben nach 1000 Stunden eine Massenzunahme von mindestens 15 mg/cm^2 , was mit den Ergebnissen bei den kommerziellen Legierungen (Kapitel 6.3) gut vergleichbar ist.

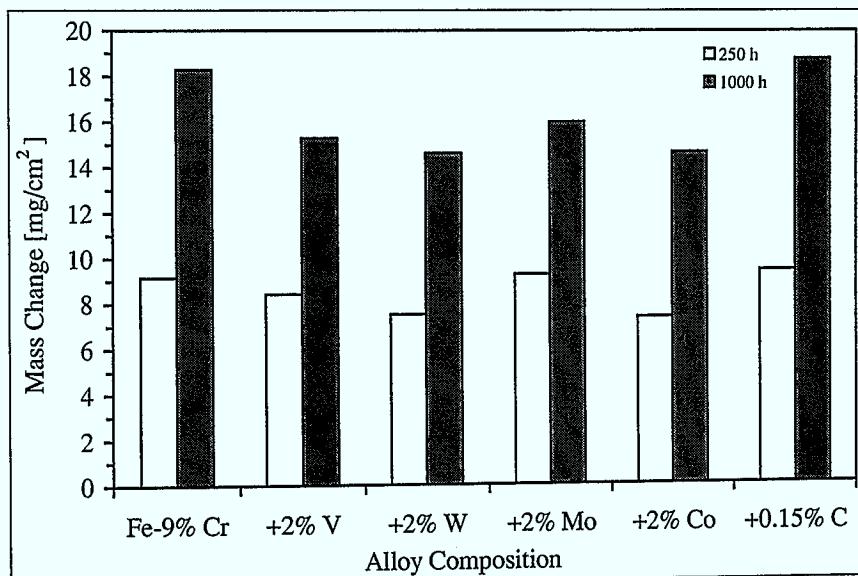


Bild 9.6: Massenänderung nach 250 und 1000 Stunden nach Auslagerung der Fe-9Cr-X-Modellegierungen bei 625°C in Ar-50Vol.% H_2O

In den folgenden Schliffbildern werden jeweils nebeneinander die Proben gleicher chemischer Zusammensetzung nach Auslagerungszeiten von 250 und 1000 Stunden gezeigt. Die Zusammensetzung der Oxidschichten ist ähnlich der auf den 9-12% Cr-Stählen nach Auslagerung in Ar-50Vol.% H_2O . Die äußere Schicht besteht aus Fe_3O_4 , die innere Schicht besteht aus Fe_3O_4 und $(\text{Fe}, \text{Cr})_3\text{O}_4$. An der Grenzfläche zur Legierung ist ein schmaler Streifen innerer Oxidation zu sehen, wo Cr_2O_3 und FeO vorliegen.

Bei den Proben, die nur 250 Stunden lang ausgelagert worden sind, ist an der Grenzfläche zwischen der inneren und äußeren Teilschicht stellenweise eine hellere Phase zu erkennen, die REM-Untersuchungen zufolge einen etwas niedrigeren Sauerstoffgehalt aufweist als das über ihr liegende Fe_3O_4 . Bei den 1000-Stunden-Proben ist diese Phase nicht mehr zu erkennen.

Ein weiteres, wesentlich deutlicheres Unterscheidungsmerkmal zwischen den Auslagerungszeiten ist die Oxidschichtdicke. Sie ist bei den Proben mit der längeren Laufzeit erheblich größer als bei den Proben mit kürzerer Laufzeit. Auch sind bei den 1000-Stunden-Proben in der äußeren Oxidschicht wesentlich mehr Poren vorhanden als bei den Proben, die nur 250 Stunden lang ausgelagert worden sind. Diese Poren sind auch wesentlich weiter

außen angesiedelt. Fast alle Proben haben gemeinsam, daß sich ein Spalt zwischen innerer Oxidation und innerer Oxidschicht gebildet hat. Die einzige Ausnahme bildet die Fe-9% Cr-2% Co-Legierung. Hier ist dieser Spalt nicht zu beobachten (Bild 9.15 und 9.16).

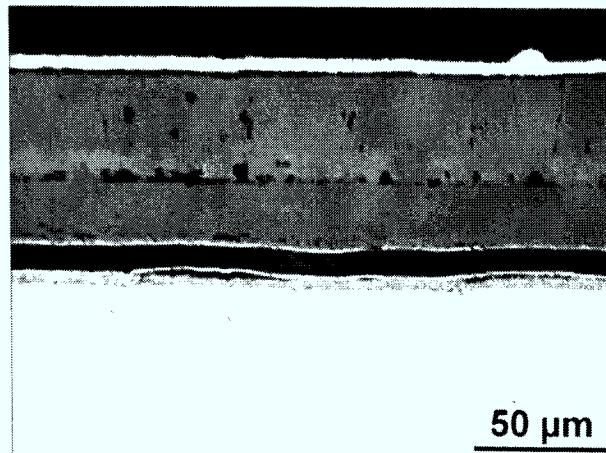


Bild 9.7:

FLS2

250 Stunden

806p0021m

50 µm

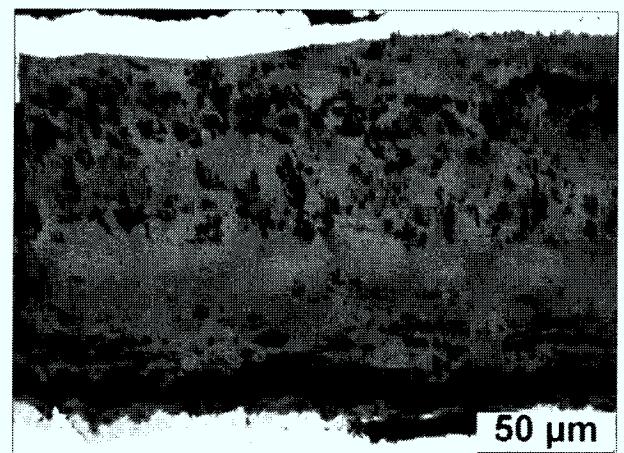


Bild 9.8:

FLS3

1000 Stunden

806p0089m

50 µm

Fe-9Cr-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

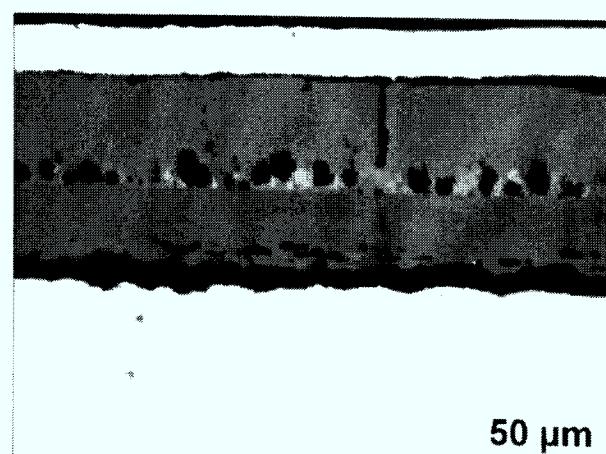


Bild 9.9:

FLT2

250 Stunden

806p0017m

50 µm

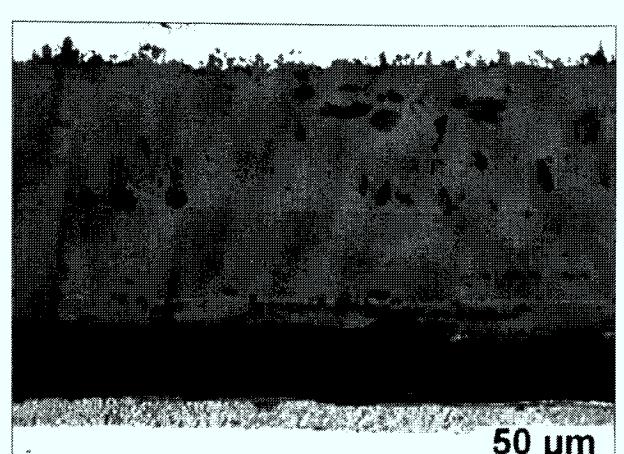


Bild 9.10:

FLT2

1000 Stunden

806p0090m

50 µm

Fe-9Cr-2V-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

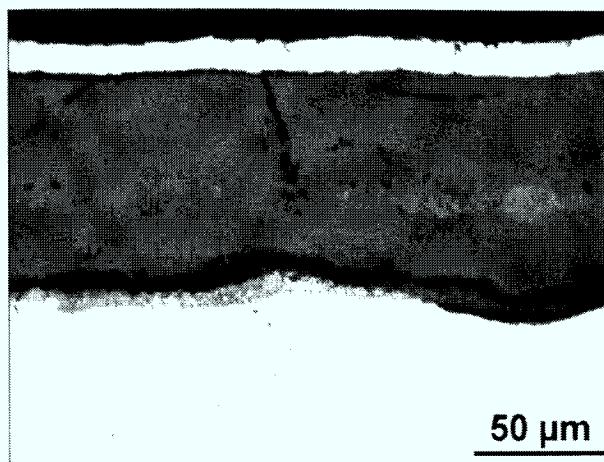


Bild 9.11:
FLU2 250 Stunden

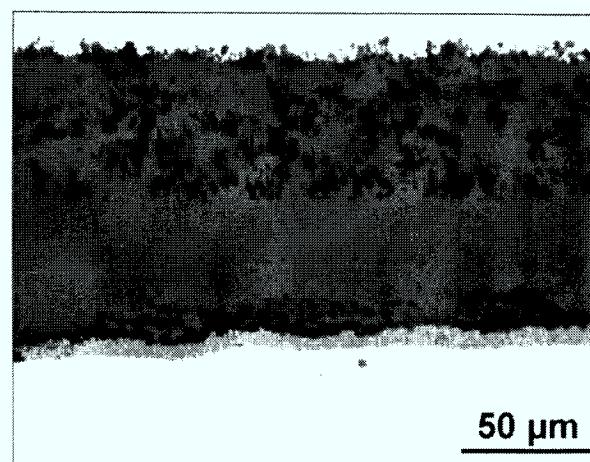


Bild 9.12:
FLU3 1000 Stunden

Fe-9Cr-2W-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

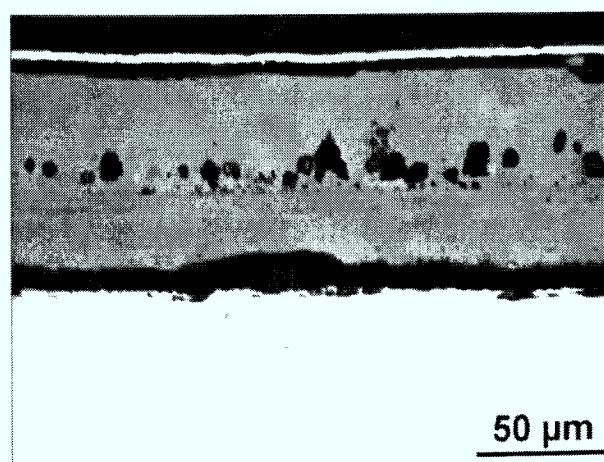


Bild 9.13:
FLW2 250 Stunden

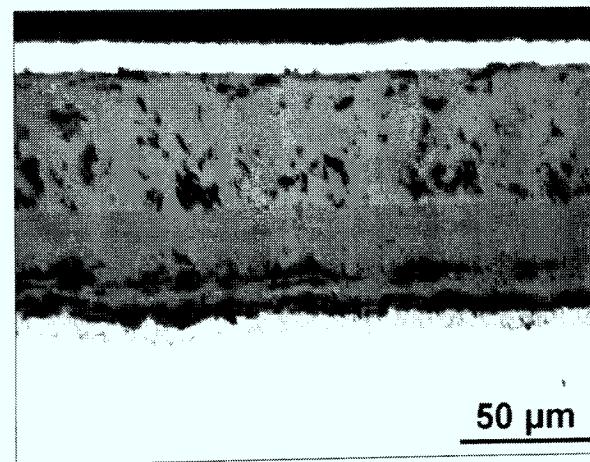


Bild 9.14:
FLW3 1000 Stunden

Fe-9Cr-2Mo-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

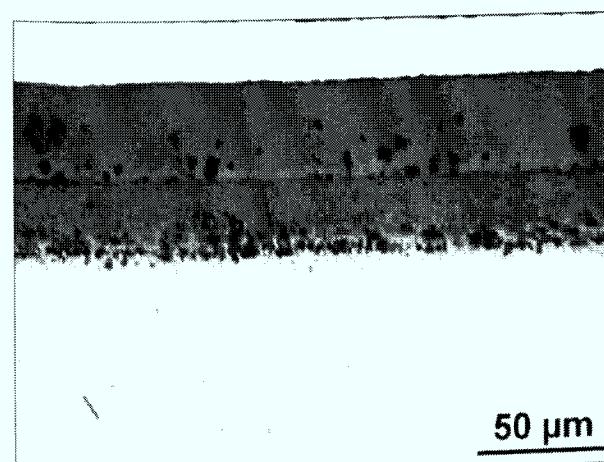


Bild 9.15:
FLX2 250 Stunden

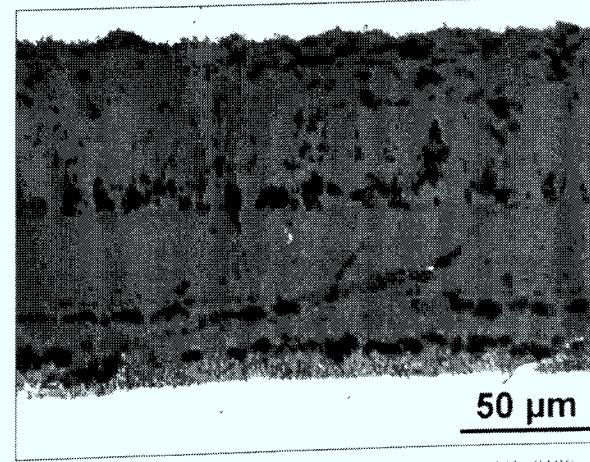


Bild 9.16:
FLX3 1000 Stunden

Fe-9Cr-2Co-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

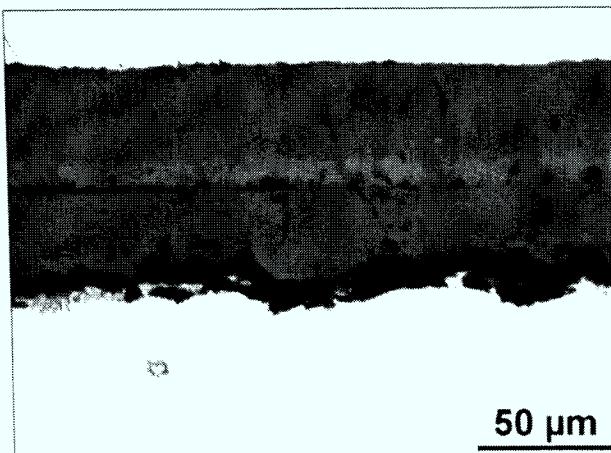


Bild 9.17:

250 Stunden

806p0034m

50 μm

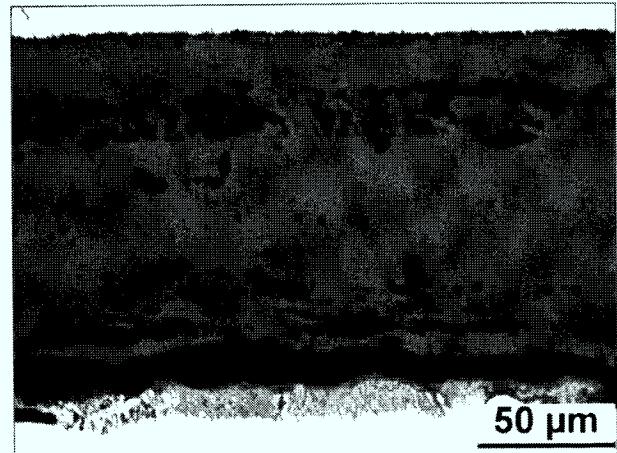


Bild 9.18:

1000 Stunden

806p0103m

Fe-9Cr-0.1C-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

9.4. Einfluß des Siliziumgehaltes

Bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O zeigt die Fe-Cr-Si-Modellegierung HAL (9% Cr-2% Si) eine Massenzunahme von etwa 3.2 mg/cm² nach 2000 Stunden. Deutlich geringer fällt diese bei den Proben mit 10% Cr und einem Si-Gehalt ≥ 0,2 % aus. Sie liegen mit einer maximalen Sauerstoffaufnahme von 1 mg/cm² auf wesentlich niedrigerem Niveau (Bild 9.19).

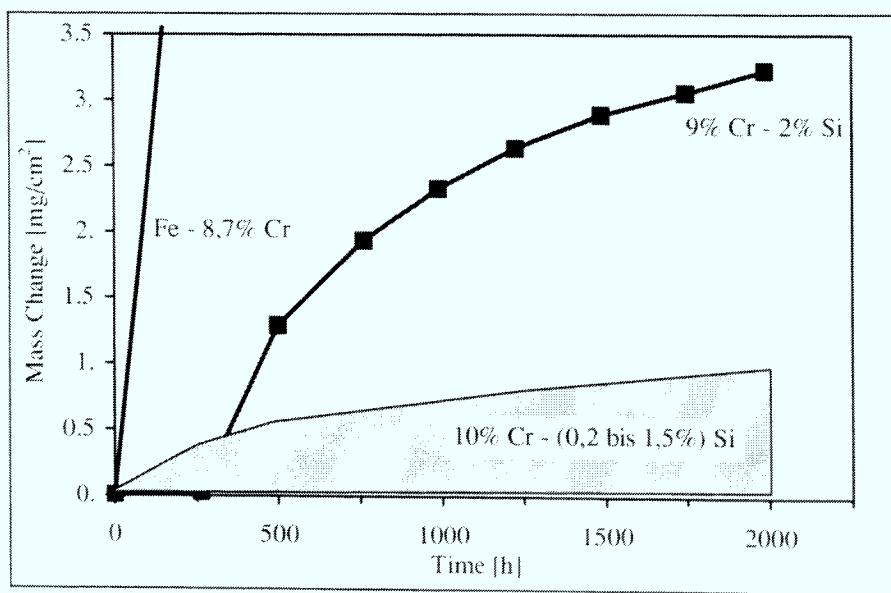


Bild 9.19:

Massenänderung während der Auslagerung der Fe-Cr-Si-Modellegierungen bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

Bei 625°C wurde die Modellegierung 9% Cr-2% Si (HAL) nicht mituntersucht. Die Massenänderungen der 10% Cr-Proben liegen nach 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O bei

maximal $0,45 \text{ mg/cm}^2$ und bleiben deutlich unter dem Ergebnis von 1 mg/cm^2 bei 600°C (Bild 9.20). Bei den Chargen mit einem Si-Gehalt $\geq 0,4\%$ Si fällt bei 625°C auf, daß die Massenzunahmen nach etwa 1250 Stunden fast sprunghaft größer werden, ein Effekt, der bei der Charge 9% Cr-2% Si (HAL) nach 250 Stunden bei 600°C zu beobachten ist und auf Verarmungseffekte zurückzuführen sein könnte.

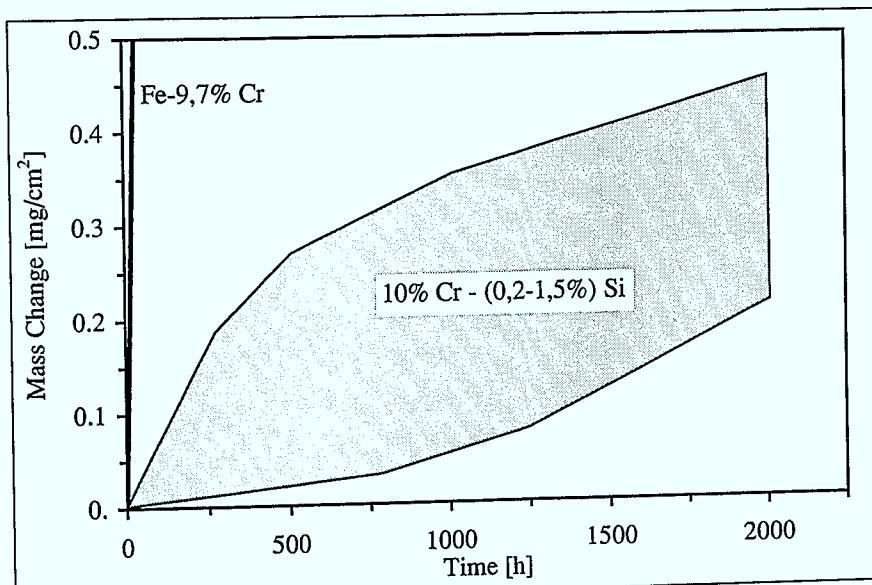


Bild 9.20: Massenänderung während der Auslagerung der Fe-Cr-Si-Modellegierungen bei 625°C in Ar-50Vol.% H_2O

In der Auftragung der Massenänderung als Funktion der Temperatur nach 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H_2O (Bild 9.21) sind die Ergebnisse der Si-haltigen Modellegierungen zusammengefaßt. Demnach ist bei 600°C ein Gehalt von 9% Cr und 2% Si zu wenig, um eine gute Oxidationsbeständigkeit zu gewährleisten; bei 650°C reicht dieser Gehalt aber aus, um bis 2000 Stunden eine schützende Oxidschicht zu bilden. D. h. auch bei den Modellegierungen mit Silizium existiert eine Glockenkurve der Oxidationsrate, nur ist der Effekt auch nach dem "Sprung" auf die höheren Massenzunahmen bei 625°C nicht sehr stark ausgeprägt. Die Charge mit 0,2% Si hat bei 625°C ein Minimum in der Massenzunahme und zeigt bei 650°C nach 2000 Stunden einen sehr hohen Wert. Für das Zusammenspiel von Chrom und Silizium lässt sich in bezug auf die Oxidationsbeständigkeit der hier untersuchten Modellegierungen die Aussage treffen, daß eine gute Oxidationsbeständigkeit mit Siliziumgehalten $\geq 0,4\%$ erzielt wurde, die auch mit höheren Si-Gehalten nicht wesentlich verbessert werden konnte. Ein Effekt, der bei der Betrachtung der Ergebnisse des Einflusses der Legierungselemente nicht vergessen werden darf, ist der bei 600 und 625°C beobachtete sprunghafte Anstieg der Oxidationsraten einiger Legierungen nach 250 bzw. 1250 Stunden.

Um dieses richtig einschätzen zu können, müssen insbesondere bei höheren Temperaturen Langzeitauslagerungen vorgenommen werden, um eine evtl. erst spät auftretende beschleunigte Oxidation ebenfalls erfassen zu können.

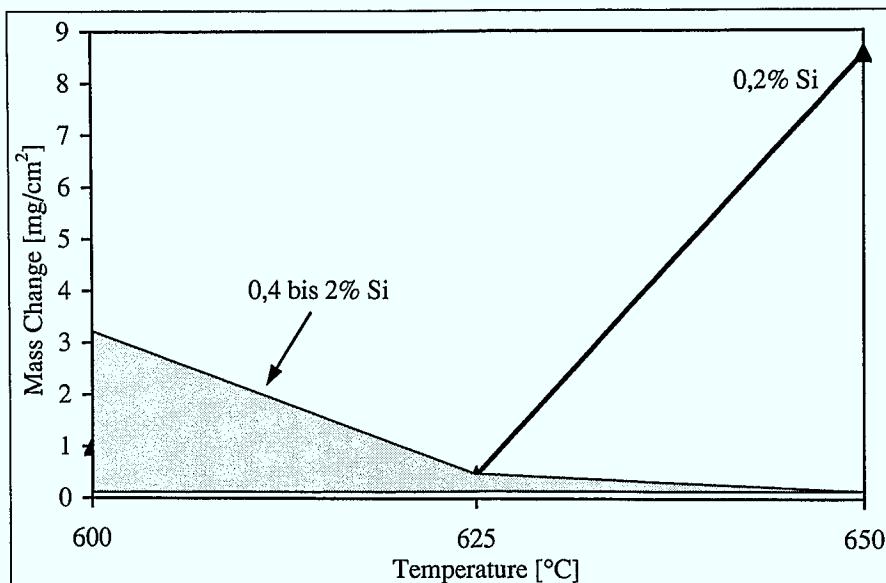


Bild 9.21: Massenänderung als Funktion der Temperatur während der Auslagerung der Fe-Cr-Si-Modellegierungen bei 600, 625 und 650°C für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O

9.5. Einfluß von Manganzusätzen

Das Legieren mit Mangan verschlechterte die Oxidationsbeständigkeit der Legierungen mit 9% Chrom leicht gegenüber den reinen Fe-9Cr-Modellegierungen bei allen drei betrachteten Temperaturen. Bei den Chargen mit einem Chromgehalt über 11% verschlechterte sich das Oxidationsverhalten gegenüber der binären Fe-11,2Cr-Legierung sprunghaft. Trotz des höheren Cr-Gehaltes von 11,1% lagen die Massenzunahmen mit einer Beimengung von 1,8% Mangan bei 600°C um das 10-fache über den Ergebnissen, die an der reinen Fe-11,2%Cr-Modellegierung gemessen worden waren (Bild 9.22). Auch bei 625°C (Bild 9.23) und 650°C (Bild 9.24) wurde das gleiche Ergebnis erzielt. Die Massenzunahmen liegen bei den hohen Chromgehalten weit über denen, wie sie an manganfreien Legierungen gemessen worden waren. Es ist aber ein deutlicher Unterschied zu der Fe-Cr-Mn-Modellegierungen mit 9,7% Cr sichtbar (Bild 9.25).

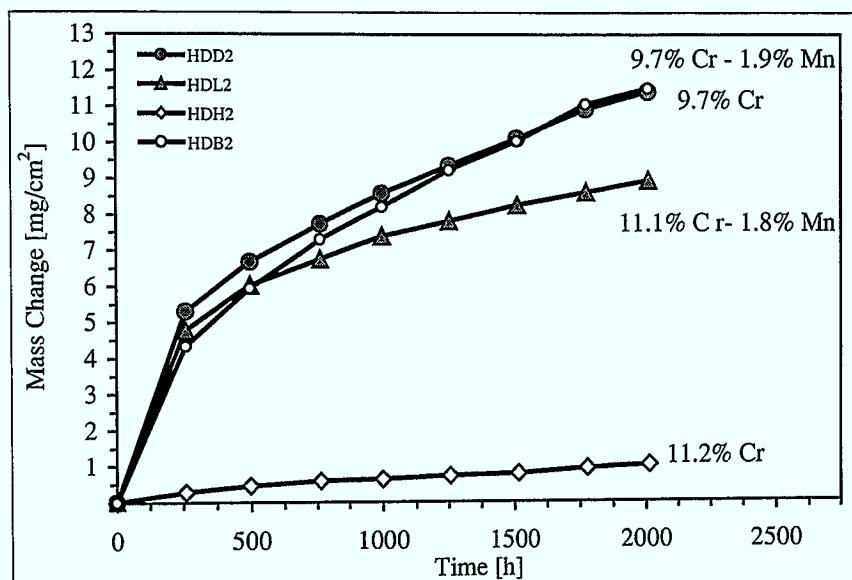


Bild 9.22: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung der Fe-Cr-Mn-Modellegierungen bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

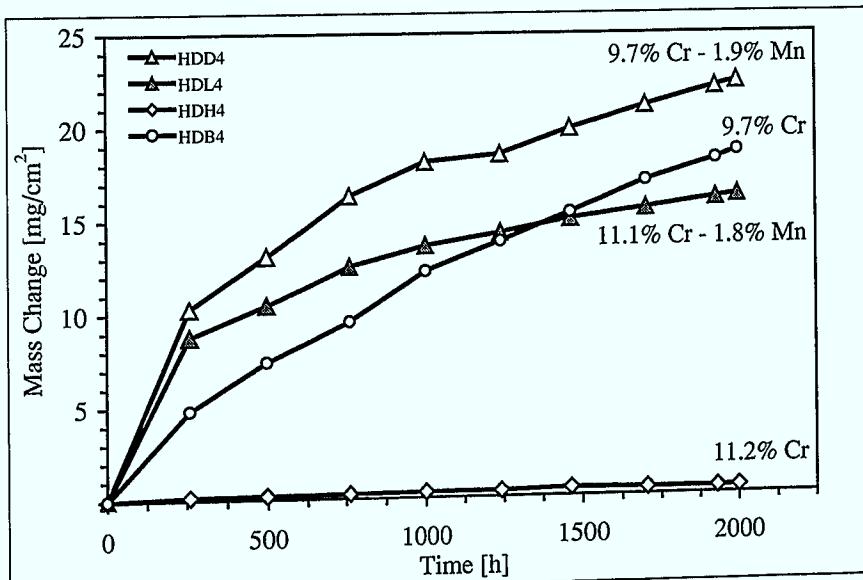


Bild 9.23: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung der Fe-Cr-Mn-Modellegierungen bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

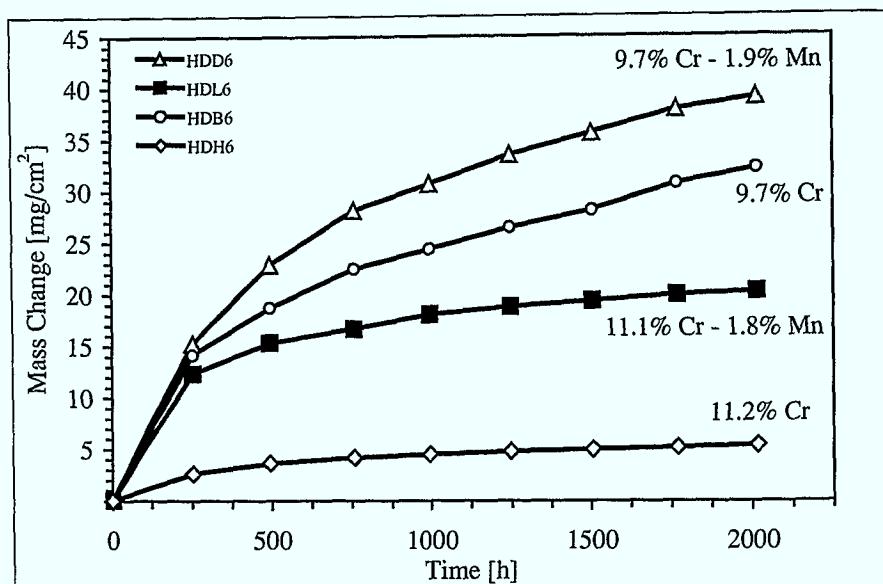


Bild 9.24: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung der Fe-Cr-Mn-Modellegierungen bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

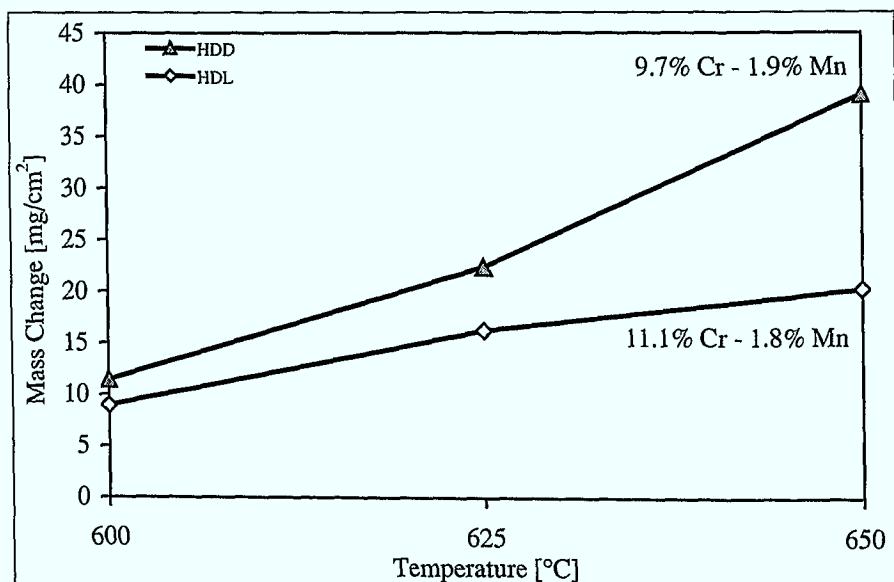


Bild 9.25: Massenänderung als Funktion der Temperatur während der Auslagerung der Fe-Cr-Mn-Modellegierungen bei 600, 625 und 650°C für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O

9.6. Einfluß von Kobaltzusätzen

In Bild 9.26 ist die Abhängigkeit der Oxidationsrate vom Chromgehalt bei 600°C erkennbar. Die Probe mit einem Cr-Gehalt von 11% verhält sich deutlich besser als die Proben mit einem Cr-Gehalt von 8 und 9%. Bei 625°C dagegen (Bild 9.27) liegen alle Kurven der Massenänderungen eng beieinander auf einem sehr niedrigen Niveau. Die Auslagerung bei 650°C (Bild 9.28) liefert wieder ein differenzierteres Bild. Die Probe mit 8%Cr und 6%Co zeigt die höchste Massenzunahme bis 1750 Stunden. Danach platzen große Teile der

Oxidschicht ab. Die Charge mit 9% Cr hat eine wesentlich geringere Massenzunahme, ihre Oxidschicht zeigt auch nach 2000 Stunden keine Neigung abzuplatzen. Die niedrigste Massenzunahme zeigt, wie schon bei 600 und 625°C, die 11% Cr-Charge (Bild 9.28).

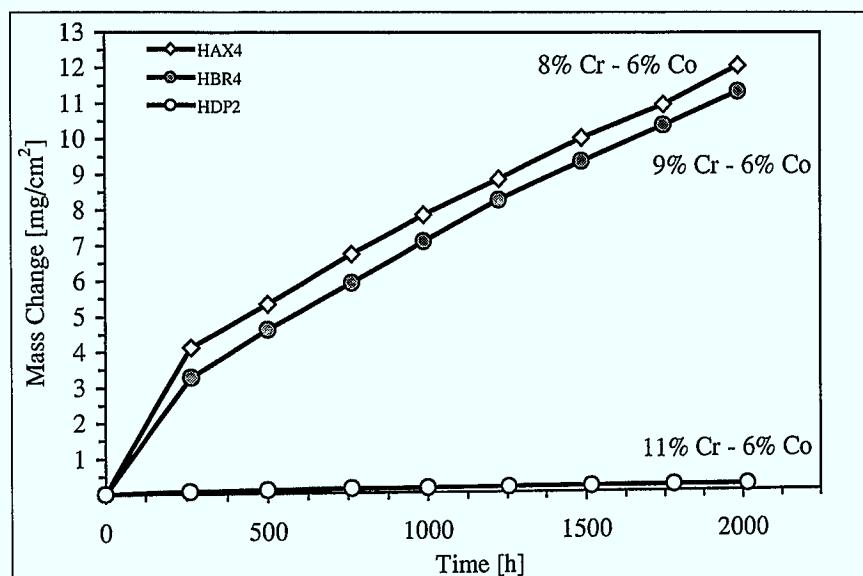


Bild 9.26: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung der Fe-Cr-Co-Modellegierungen bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

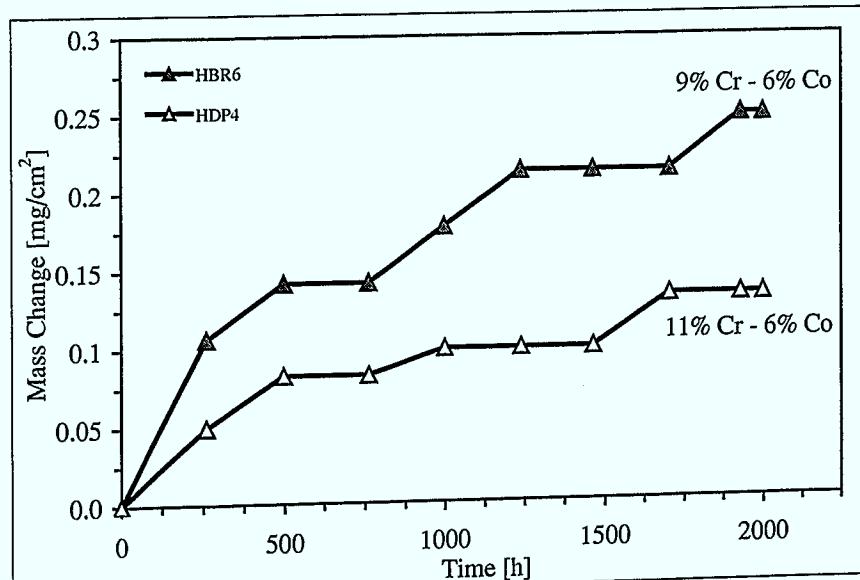


Bild 9.27: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung der Fe-Cr-Co-Modellegierungen bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

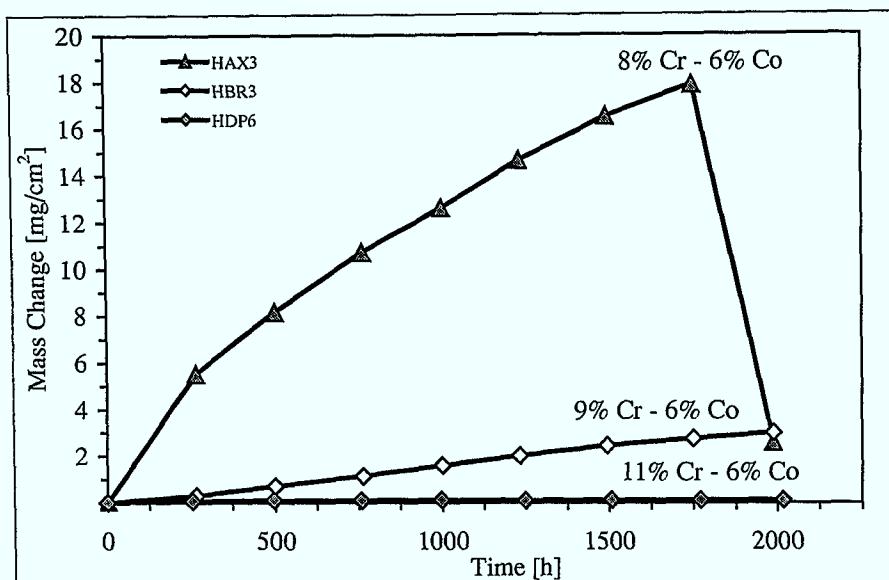


Bild 9.28: Massenänderung als Funktion der Zeit während der Auslagerung der Fe-Cr-Co-Modellegierungen bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Zusammenfassend ist nach 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O zu sagen, daß die 11% Cr Probe mit Co-Zusatz bei allen drei Auslagerungstemperaturen sehr niedrige Oxidationsraten aufweist. Alle anderen Fe-Cr-Co-Modellegierungen zeigen bei 600 und 650°C teilweise sehr hohe Massenzunahmen. Nur bei 625°C sind diese sehr klein (Bild 9.29).

Zwei der Fe-Cr-Co-Modellegierungen wurden eingehender untersucht. Zunächst wurde die Phasenzusammensetzung röntgenographisch ermittelt. In Bild 9.30 sind die Röntgendiagramme der Charge HBT (10% Cr- 3% Co) nach Auslagerung für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O bei 600, 625 und 650°C zu sehen. Bei 600°C (Schliff in Bild 6.68) und 650°C (Schliff in Bild 9.33) haben sich insbesondere Fe₂O₃ und FeCr₂O₄ in einer dicken Oxidschicht gebildet, während bei der dünnen Oxidschicht der Probe HBT7 bei 625°C hohe Anteile von Cr₂O₃ nachgewiesen wurden.

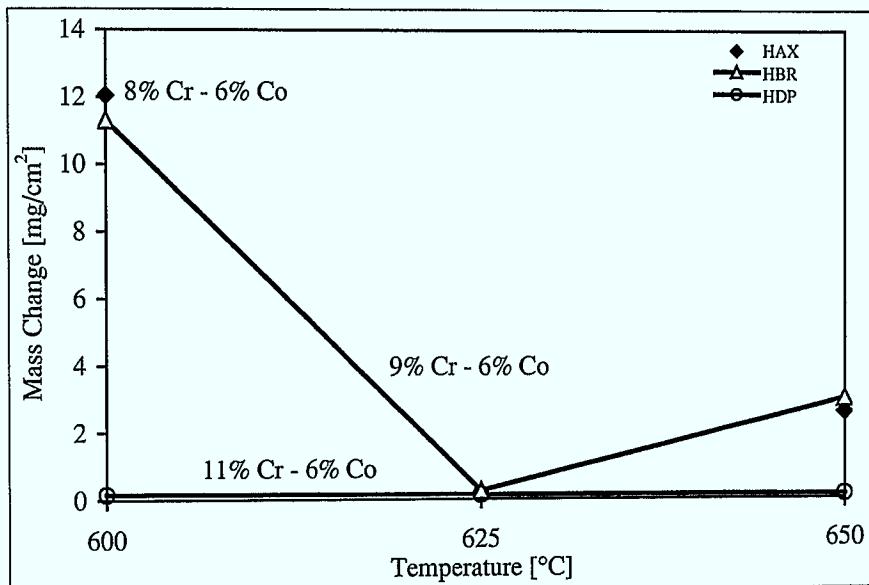


Bild 9.29: Massenänderung als Funktion der Temperatur während der Auslagerung der Fe-Cr-Co-Modellegierungen bei 600, 625 und 650°C für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O

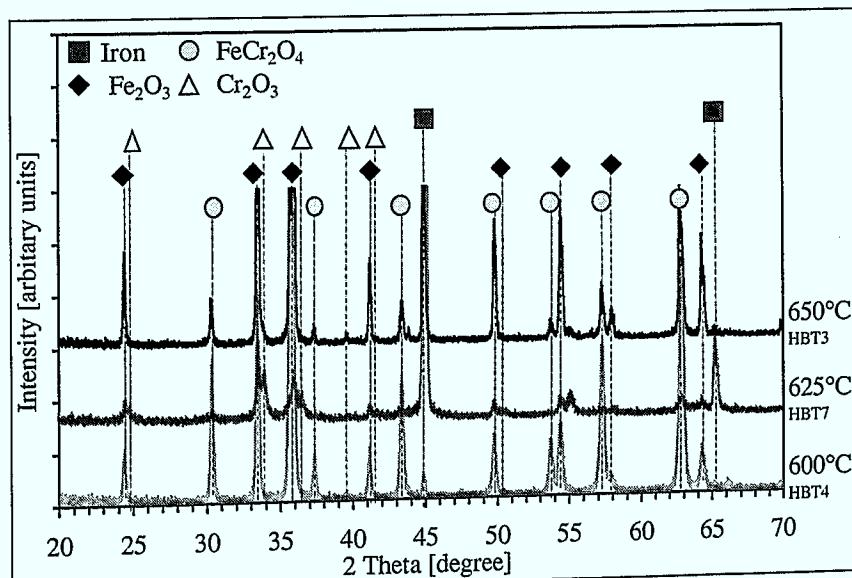


Bild 9.30: Röntgendiagramme einer kobalthaltigen Modellegierung mit weniger als 11% Cr nach 2000 Stunden Auslagerung in Ar-50Vol.% H₂O bei 600, 625 und 650°C

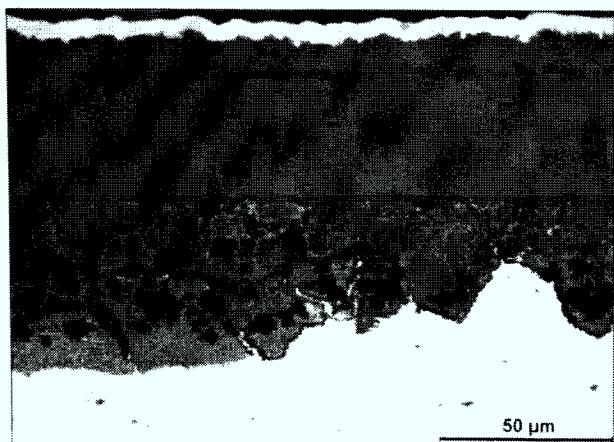


Bild 9.31:
HBT4

600°C

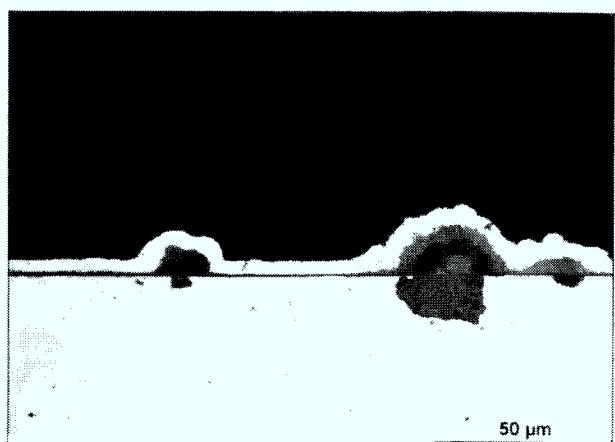


Bild 9.32:
HBT7

625°C

Co-haltige Modellegierung nach Oxidation für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O

Um weitere Informationen über den Aufbau der Oxidschichten, die sich auf dieser

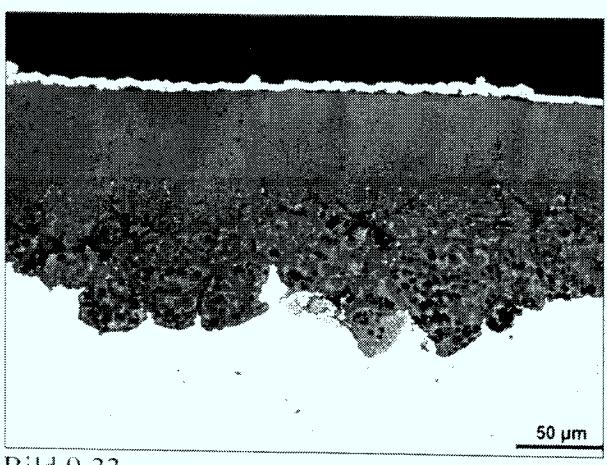


Bild 9.33:
HBT3

650°C

Co-haltige Modellegierung nach Oxidation für 2000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Modellegierung bei Auslagerung in Ar-50Vol.% H₂O bilden, zu erhalten, wurde eine Probe für 500 Stunden bei 600°C ausgelagert und anschließend mittels SIMS untersucht. Dabei wurde die Analyse an einer Stelle vorgenommen, die nach dieser relativ kurzen Zeit noch nicht von einer dicken Oxidschicht überzogen war. Das Ergebnis dieser Untersuchung ist in Bild 9.34 zu sehen. Die Oxidschicht ist sehr chromreich und dabei arm an Eisen, während das Kobalt nicht in der Oxidschicht enthalten ist. Eine weitere

Verbesserung der Oxidationsbeständigkeit wurde erreicht, indem bei der Fe-Cr-Co-Modellegierung 11% Chrom hinzulegiert wurde. Es bildete sich nun bei allen drei der hier betrachteten Temperaturen Cr₂O₃. Bei 600°C sind im Röntgendiagramm noch deutlich Anteile von Fe₂O₃ und FeCr₂O₄ zu sehen, beide Phasenanteile an der Oxidschicht verringern sich aber mit zunehmender Temperatur (Bild 9.35).

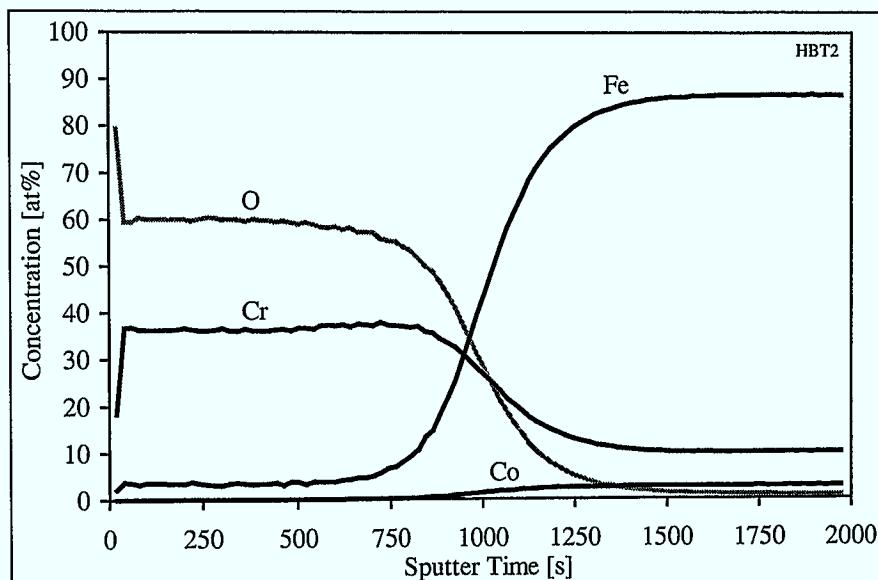


Bild 9.34: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der dünnen Oxidschicht einer kobalthaltigen Modellegierung mit weniger als 11% Cr nach 500 Stunden Auslagerung bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O

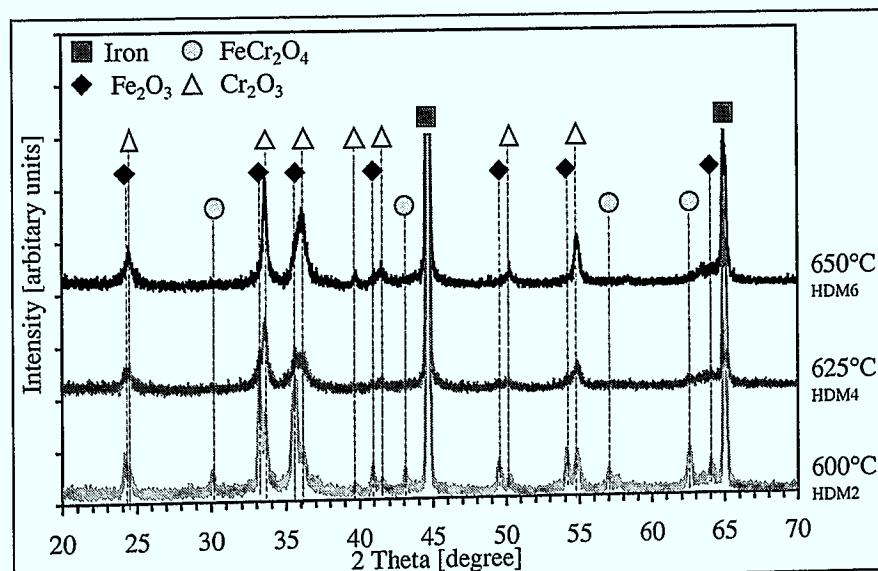


Bild 9.35: Röntgendiagramme einer kobalthaltigen Modellegierung mit 11% Chrom nach 2000 Stunden Auslagerung in Ar-50Vol.% H₂O bei 600, 625 und 650°C

Die Oxidschicht besteht bei allen drei Proben aus einer sehr dünnen Schicht, die teilweise von einzelnen Nodulen durchbrochen ist. Die durchschnittliche Größe und Häufigkeit der Nodule nimmt mit steigender Temperatur stetig ab (Bild 9.36 bis 9.38).

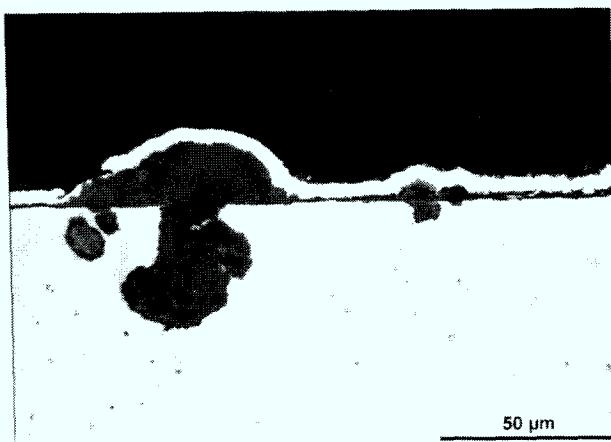


Bild 9.36:
HDM2

600°C

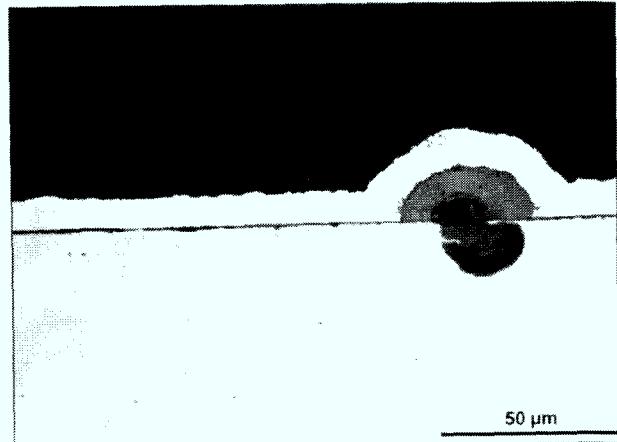


Bild 9.37:
HDM4

625°C

Fe-11% Cr-Co-Modellegierung nach Oxidation für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O

Das Bemerkenswerte an den gezeigten Resultaten der Fe-Cr-Co-Modellegierungen ist die

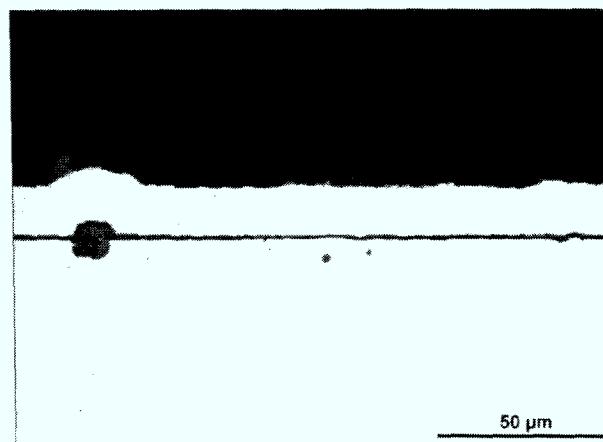


Bild 9.38:

HDM6

650°C

Fe-11% Cr-Co-Modellegierung nach
Oxidationszeit 2000 Stunden bei 650°C in
Ar-50Vol.% H₂O

Tatsache, daß sich hier im Temperaturbereich von 600 bis 650°C in einer wasserdampfhaltigen Atmosphäre nach Auslagerung für 2000 Stunden auf der Oberfläche der Proben Chromoxid gebildet hat. Bei keiner anderen in dieser Arbeit betrachteten Legierung - weder bei den kommerziellen Stählen noch bei den Modellschmelzen - konnte dies nachgewiesen werden. Selbst die Fe-11,2% Cr-Modellegierung ist nach 2000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O deutlich sichtbar mit Fe₃O₄ bedeckt. Der Einfluß des Kobalts

ist weder auf die Bildung von kobalthaltigen Oxiden noch auf eine Phasentransformation [133, 134, 135] zurückzuführen.

9.7. Bewertung des Einflusses der Legierungselemente

Die Untersuchungen über den Einfluß der Legierungselemente auf das Oxidationsverhalten gliederte sich in mehrere Abschnitte. Zunächst wurde untersucht, ab welchem Chromgehalt die Bildung einer schützenden Oxidschicht erfolgt. Parallel dazu wurden 9%

Chromlegierungen mit Zusätzen der wichtigsten festigkeitssteigernden Elemente ausgelagert. Aufbauend auf den Ergebnissen der binären Chromlegierungen wurden die Einflüsse von Silizium, Mangan, Kobalt und einer Mischung von Mangan und Kobalt ermittelt.

Die scharfe Grenze zwischen schützender und nicht schützender Oxidation in wasserdampfhaltigen Gasen, die schon bei den kommerziellen Legierungen festgestellt wurde (Bild 8.55, Seite 135), existiert auch bei allen hier betrachteten Systemen von Modellegierungen. Dabei verschieben die einzelnen zugesetzten Legierungselemente diese Grenze des zur Bildung einer schützenden Schicht notwendigen Chroms entweder zu höheren oder zu niedrigeren Chromgehalten hin.

Aus den Ergebnissen, die bei den Auslagerungen der binären Fe-Cr-Modellegierungen erzielt wurden, geht hervor, daß die Grenze, ab der eine gute Oxidationsbeständigkeit bei diesen Legierungen erzielt werden kann, oberhalb eines Chromgehaltes von 11% liegt. Nur die Modellegierung mit 11,2% Cr zeigte geringes Oxidschichtwachstum.

Die Fe-9Cr-Modellegierungen mit jeweils 2% Zusätzen festigkeitssteigernder Elemente wie Vanadium, Wolfram etc. zeigten keine Verbesserung des Oxidationsverhaltens. Auch ein Gehalt von 0,15% Kohlenstoff zeigte keine signifikante Änderung des Oxidationsverhaltens der Modellegierung mit 9% Cr.

Einen deutlich positiven Einfluß auf die Oxidationsbeständigkeit hat Silizium. Hier wurden bereits bei einer Siliziumkonzentration von 0,4% bei 600, 625 und 650°C sehr geringe Oxidationsraten gemessen. Die Legierung mit 9% Cr und 2% Si zeigte dagegen erst bei 625 und 650°C geringe Sauerstoffaufnahmen. Dieses Verhalten deutet die schon in Kapitel 8.2.12 besprochene Glockenkurve an.

Mangan zeigt keinen Einfluß auf das Oxidationsverhalten der Modellegierungen mit niedrigen Chromgehalten. Dagegen verschlechterte es das Oxidationsverhalten der hochchromhaltigen Legierungen nachhaltig. Durch den Zusatz von Mangan stiegen die Massenzunahmen sowohl bei den Fe-Cr- als auch bei den Fe-Cr-Co-Legierungen sprunghaft an. Dieser Zusammenhang ist in Bild 9.39 dargestellt.

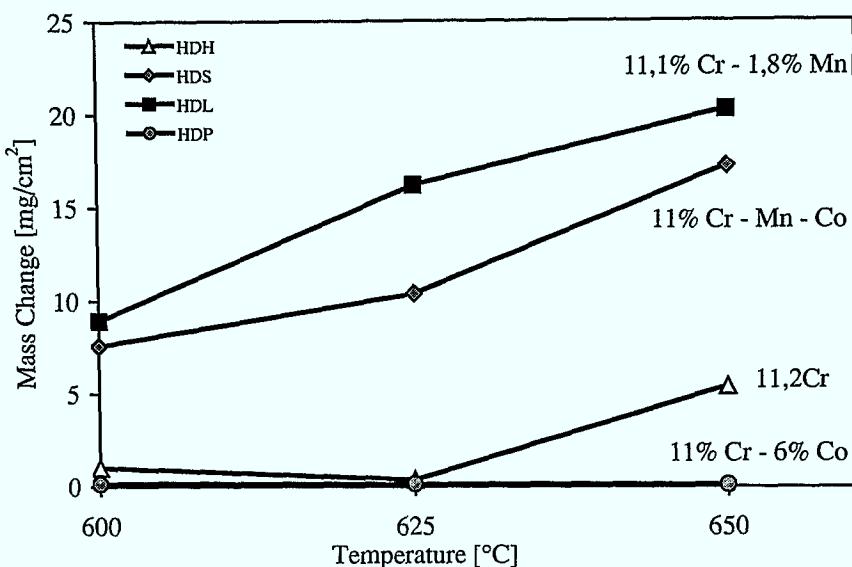


Bild 9.39: Massenänderung als Funktion der Temperatur während der Auslagerung verschiedener der Fe-11Cr +X-Modellegierungen bei 600, 625 und 650°C für 2000 Stunden in Ar-50Vol.% H₂O

Der Einfluß von Mangan auf die Oxidation in wasserdampfhaltigen Atmosphären wird auch bei den kommerziellen Legierungen deutlich. 10Cr-0,5Mo-2W mit 11,0% Chrom zeigt, wie schon in Kapitel 6.3 besprochen, ein wesentlich schlechteres Oxidationsverhalten als 10Cr-2,5W-Co mit 10,8% Cr. Beide Legierungen weisen einen ähnlichen Mangangehalt auf, allerdings enthält 10Cr-2,5W-Co zusätzlich 2,6% Co. 10Cr-0,5Mo-2W bildet augenscheinlich eine Oxidschicht, die in wasserdampfhaltigen Atmosphären wesentlich weniger stabil ist als die Oxidschicht auf 10Cr-2,5W-Co. Um die Unterschiede im Aufbau dieser Oxidschichten beurteilen zu können, wurden die beiden Stähle bei 650°C in Luft ausgelagert und anschließend mittels SIMS untersucht. Die Ergebnisse für den 10Cr-0,5Mo-2W sind in Bild 9.40, die des 10Cr-2,5W-Co in Bild 9.41 dargestellt. Es fällt sofort ins Auge, daß beim 10Cr-0,5Mo-2W die Oxidschicht nach 200 Stunden an der Außenseite deutlich mehr Mangan enthält als die des 10Cr-2,5W-Co. Diese manganreiche Schicht ist in Ar-50Vol.% H₂O wesentlich weniger stabil als die Oxidschicht, die sich beim 10Cr-2,5W-Co gebildet hat. Dabei scheint schon ein geringer Anteil Mangan - er beträgt bei den hier betrachteten kommerziellen Schmelzen etwa 0,5% - ausreichend, um die Bildung einer schützenden Oxidschicht bei 10Cr-1,4Mo zu verhindern.

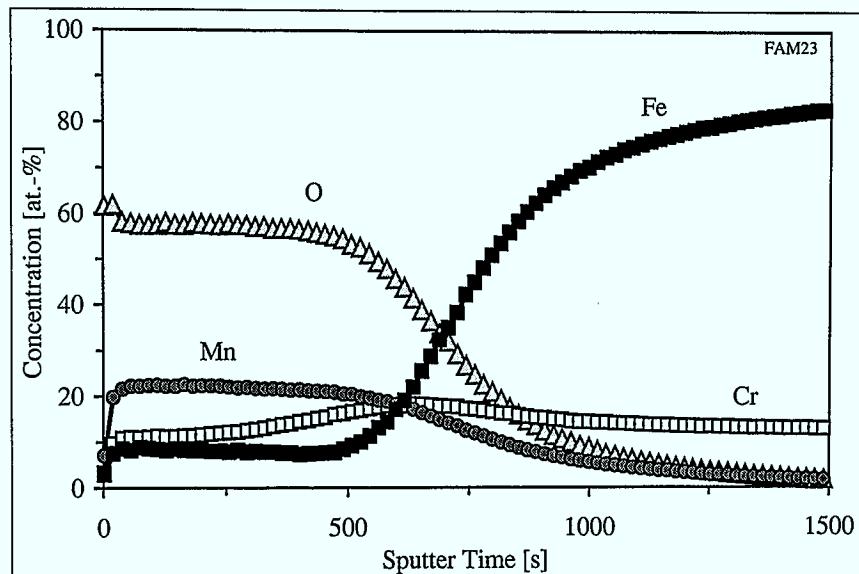


Bild 9.40: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der Oxidschicht von 10Cr-0,5Mo-2W nach 200 Stunden Auslagerung bei 650°C in Luft

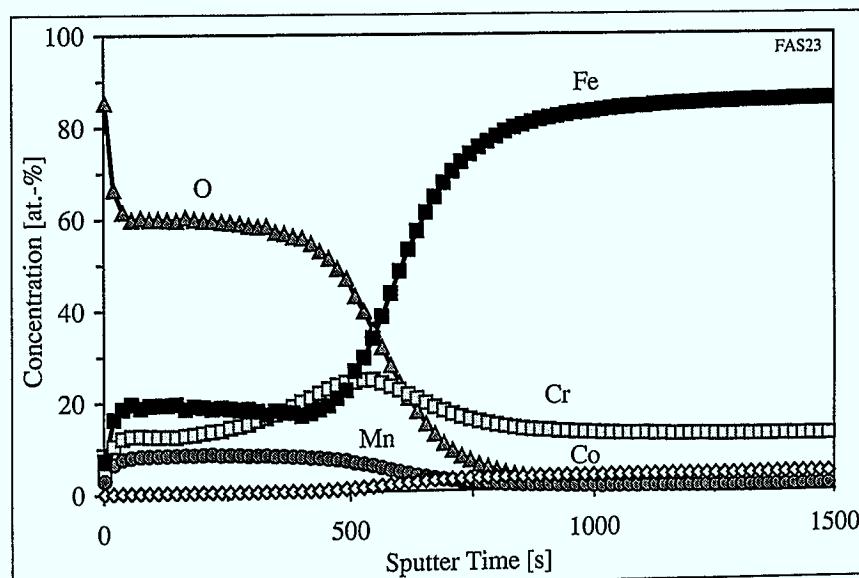


Bild 9.41: MCs⁺-SIMS-Tiefenprofil der Oxidschicht von 10Cr-2,5W-Co nach 200 Stunden Auslagerung bei 650°C in Luft

Der Einfluß auch von sehr geringen Mengen Mangan ist in Bild 9.42 gezeigt. Es handelt sich dabei um eine Ausschnittvergrößerung von Bild 9.34. Diese Modellegierung hat geringen Mangangehalt. Trotzdem ist in der SIMS-Analyse deutlich eine Anreicherung von Mangan in der Oxidschicht zu erkennen. Dieses Bild mag die sehr hohe Diffusionsgeschwindigkeit des Mangans in die Oxidschicht verdeutlichen.

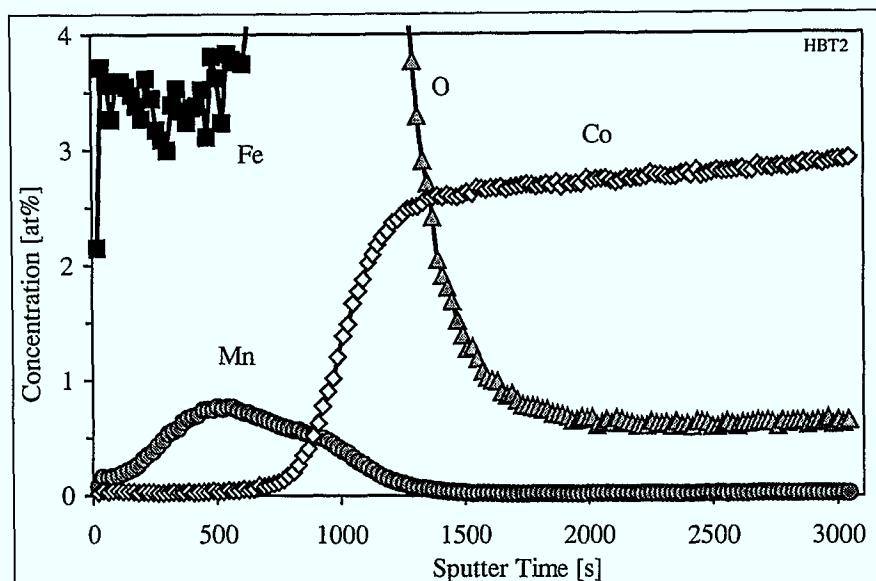


Bild 9.42: Ausschnittvergrößerung des MCs⁺-SIMS-Tiefenprofils der dünnen Oxidschicht einer kobalthaltigen Modellegierung mit geringen Anteilen von Mangan nach 500 Stunden Auslagerung bei 600°C in Ar-50Vol.% H₂O (vergl. Bild 9.34)

Die Feststellung einer Grenzkonzentration ist nicht nur in bezug auf das Oxidationsverhalten von zu entwickelnden 9-12% Cr-Stählen sehr wichtig. Das Zusammenspiel von Kobalt und Mangan bei der Berechnung des Nickeläquivalentes (Gleichung 43) für die Phasenbestimmung im Schaeffler-Diagramm (Bild 9.1) zeigt, daß dies ebenfalls für die mechanischen Eigenschaften entscheidend ist.

Ein Zusatz von Kobalt verbesserte insbesondere das Oxidationsverhalten bei langen Auslagerungszeiten und der höchsten Versuchstemperatur von 650°C erheblich. Ein äußerst bemerkenswertes Novum bei den Co-Modellegierungen auf Fe-Cr-Basis war die Tatsache, daß sich bei der Fe-11Cr-Co-Legierung bei 600, 625 und 650°C ein über den gesamten Temperaturbereich schützendes Chromoxid bildete.

10. Zur Haftung der Oxidschichten

Die bei den Untersuchungen auf den Modellegierungen gewachsenen Oxidschichten (insbes. Kapitel 9.3) zeigen deutlich, wie die Ausbildung einer Porenstruktur während der Oxidation in wasserdampfhaltigen Gasen vom Gefüge der ausgelagerten Proben beeinflußt wird. Diese Ausbildung der Porenstruktur hat aber einen wesentlichen Einfluß auf das Abplatzverhalten der Oxidschichten und somit auf die Oxidationsraten der Stähle. An P92 soll im folgenden diskutiert werden, wie sich Porenbildung und das Abplatzverhalten darstellen, nachdem der Stahl bis zu 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O ausgelagert wurde. Zunächst ist in Bild 10.1 das metallographische Schliffbild nach Oxidation für 250 Stunden abgebildet. Eine stärkere Vergrößerung zeigt Bild 10.2.

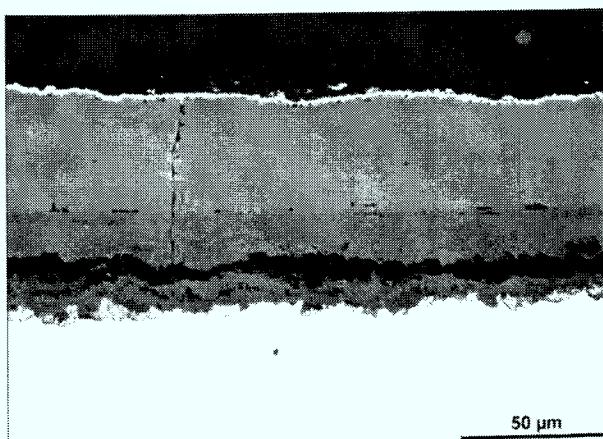


Bild 10.1:
CQM32

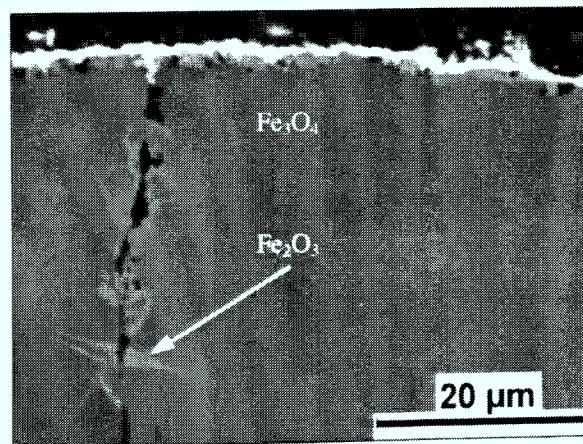


Bild 10.2:
004P143-1m

Oxidation von P92 für 250 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Die äußere Oxidschicht ist fast gänzlich porenfrei, nur an der Grenzfläche zur inneren Oxidschicht ist eine Ansammlung schmaler Poren zu beobachten. Die äußere Oxidschicht ist von vertikalen Rissen durchsetzt, die bis in den durchgehenden Poresaum reichen, der sich in der inneren Oxidschicht gebildet hat. An den Grenzen des Risses in der äußeren Oxidschicht (Bild 10.2) ist, ebenso wie an der Grenzfläche Oxid/Gas, Fe₂O₃ zu sehen. Nach 1000 Stunden (Bild 10.3) hat sich ein Teil der Oxidschicht an einem vertikalen Riß etwas von der Probe abgehoben. Die äußere Oxidschicht ist stark von Poren durchsetzt und nicht mehr von Fe₂O₃ bedeckt, das auch an den Rißflanken nicht mehr zu sehen ist.

Nach längeren Auslagerungszeiten ist es kaum mehr möglich, die ehemalige Werkstückoberfläche zu identifizieren. Nach

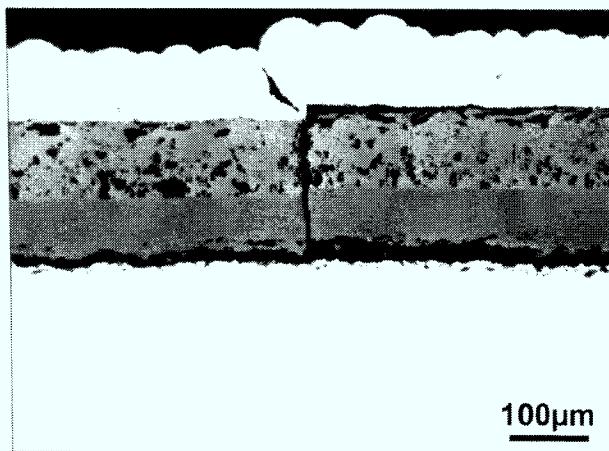


Bild 10.3:
CMS42

99-149-4

Oxidation von P92 für 1000 Stunden bei
650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Außere Spinellschicht zu sehen, der nicht abgeplatzt ist. Innere und äußere Spinellschicht liegen übereinander, wobei die Grenzfläche die ehemalige Werkstückoberfläche darstellt (Bereich 1). Der Querriß in Bereich 2 ist in der inneren Spinellschicht entstanden und hat dazu geführt, daß sich auf der inneren, haftenden Oxidschicht bedingt durch Kationentransport wieder reines Fe₃O₄ gebildet hat.

Nach Auslagerung für 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O ist die Oxidschicht des P92 derart vom Grundwerkstoff abgeplatzt, daß sich zwei Doppelschichten aus innerer und äußerer Spinellschicht gebildet haben (Bild 10.4). An der rechten Seite des Bildes ist der Teil der Oxidschicht zu sehen, der nicht abgeplatzt ist. Innere und äußere Spinellschicht liegen übereinander, wobei die Grenzfläche die ehemalige Werkstückoberfläche darstellt (Bereich 1). Der Querriß in Bereich 2 ist in der inneren Spinellschicht entstanden und hat dazu geführt, daß sich auf der inneren, haftenden Oxidschicht bedingt durch Kationentransport wieder reines Fe₃O₄ gebildet hat.

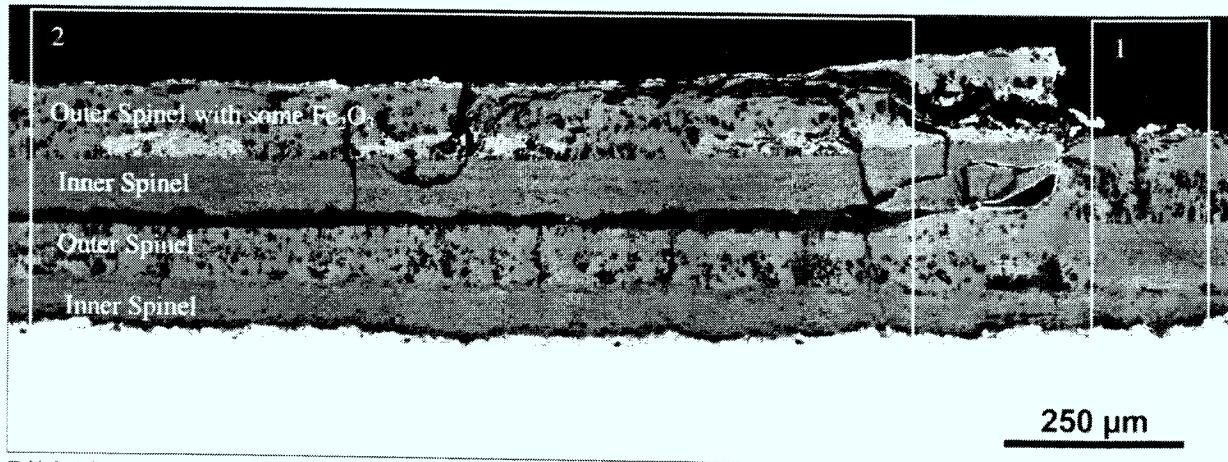


Bild 10.4: P92 nach Oxidation für 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O;
Erläuterung Bereich 1 und 2: siehe Text
CMS41

cms41-1-3

Platzt jetzt, was zu vermuten ist, die äußere Oxidschicht - bedingt durch den Riß bei weiterer Auslagerung - gänzlich ab, so bietet sich dann im metallographischen Querschliff das Bild einer verbliebenen Oxidschicht, die zum einen bedingt durch das Abplatzen wesentlich dünner geworden ist, zum anderen ist wieder eine Grenzfläche zwischen den beiden Spinellen zu erkennen, die jetzt nicht mehr an der Position liegt, wo sich die ehemalige Werkstückoberfläche befand. Im Bereich, wo der Querriß endet (Bereich 2 in Bild 10.5), ist

ebenfalls die doppelte Zweiteilung der Oxidschicht zu beobachten. Allerdings ist der Querriß, der zweifelsohne ursprünglich vorhanden war, wie die Fe_3O_4 -Schicht zwischen den beiden Schichten inneren Spinells belegt, im weiteren Verlauf der Oxidation wieder mit Magnetit geschlossen worden.

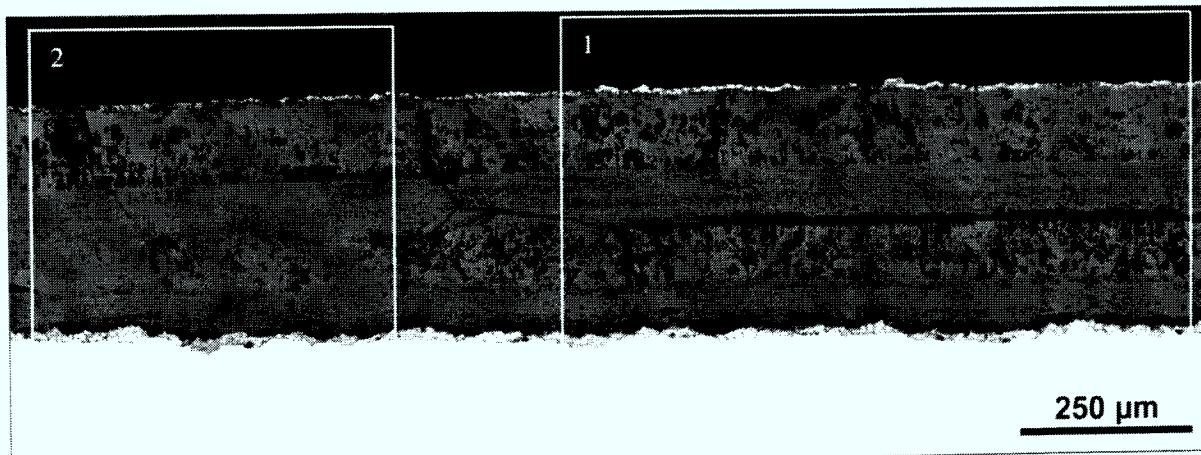


Bild 10.5: P92 nach Oxidation für 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H_2O
cms41-1-2-4
CMS41

Anhand dieser Bilder lassen sich die Schichtbildungen erklären, die bei der metallographischen Untersuchung von Langzeitproben insbesondere nach längeren Laufzeiten auftreten. Ein Beispiel dafür ist Bild 6.48 auf Seite 46, wo ein Teil der inneren Spinellschicht von reinem Fe_3O_4 umschlossen ist. Nach 10000 Stunden ist im metallographischen Querschliff bei P92 eine etwa 450 μm dicke Oxidschicht zu erkennen (Bild 6.75). Deutlich erkennbar sind die schrägen Risse, die von der Oberfläche bis zur Grenzfläche Metall/Oxid reichen. Es waren keine Abplatzungen zu erkennen, wie sie bei der 3000-Stunden-Probe vorhanden waren. Die Risse laufen in einen Porensaum, der sich an der Grenzfläche Metall/Oxid gebildet hat. In der inneren Spinellschicht sind zwei Streifen zu erkennen, die als ehemalige Querrisse wieder mit Fe_3O_4 gefüllt sind.

Nicht nur bei den kommerziellen Stählen, sondern insbesondere bei den Modellegierungen ist die Porenbildung so auffallend ausgeprägt, daß hier noch einmal einige metallographische Querschliffe gezeigt werden. Bei der Fe-9Cr-Legierung hat sich nach 250 Stunden ein Spalt zwischen der inneren Oxidschicht und dem Bereich der inneren Oxidation gebildet. Beide Seiten dieses Spaltes wurden bei der Präparation mit einer Nickelschicht überzogen, was auf Abplatzen während der Präparation schließen läßt. An der Grenzfläche der beiden Oxidschichten sind in der äußeren Oxidschicht neben einem Porensaum einige Stellen zu beobachten, die eine etwas hellere Farbe als das sie umgebende Fe_3O_4 aufweisen. REM-Untersuchungen, die eine etwas hellere Farbe als das sie umgebende Fe_3O_4 aufweisen.

chungen ergaben, daß der Sauerstoffgehalt etwas unter dem des Fe_3O_4 liegt. Der Schluß, daß es sich dabei um FeO handelt, liegt nahe, konnte aber nicht durch eine röntgenographische Untersuchung verifiziert werden. Nach 1000 Stunden ist der Spalt an der Grenzfläche zur inneren Oxidation ebenfalls sehr deutlich ausgeprägt. In der äußeren Oxidschicht hat die Anzahl der Poren stark zugenommen. Gleichzeitig sind die Poren mehr an der Außenseite der Schicht konzentriert (Bild 9.8). Diese Porenmorphologie läßt sich dadurch erklären, daß der Spalt an der unteren Grenze der inneren Oxidschicht verhindert, daß weitere Eisenionen durch Feststofftransport zur Bildung der äußeren Oxidschicht beitragen können. Die Wasser-Wasserstoff-Brücken sind nicht in der Lage, Eisen vom Metall in die innere Oxidschicht zu transportieren. Daher kann die Oxidschicht nur dann schnell weiterwachsen, wenn sie sich zusätzlich aus dem Eisenreservoir bedient, der ihr in den beiden Oxidschichten zur Verfügung steht.



Bild 6.75:
CMS40

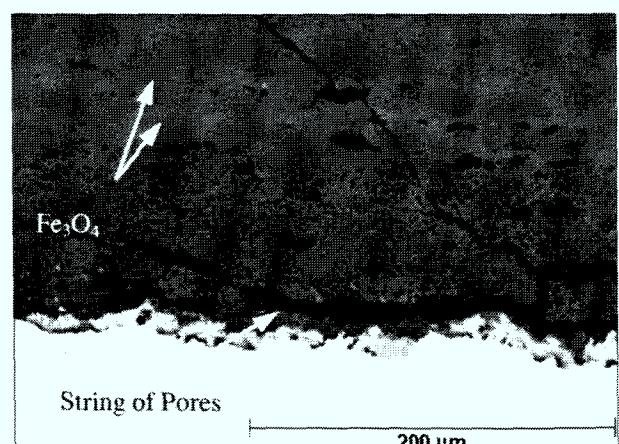


Bild 10.6:
003M0393_1

P92 nach Oxidation für 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H_2O

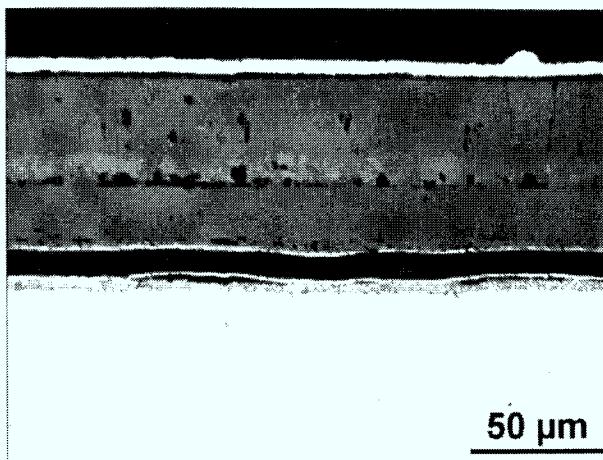


Bild 9.7:

FLS2 250 Stunden

806p0021m

50 µm

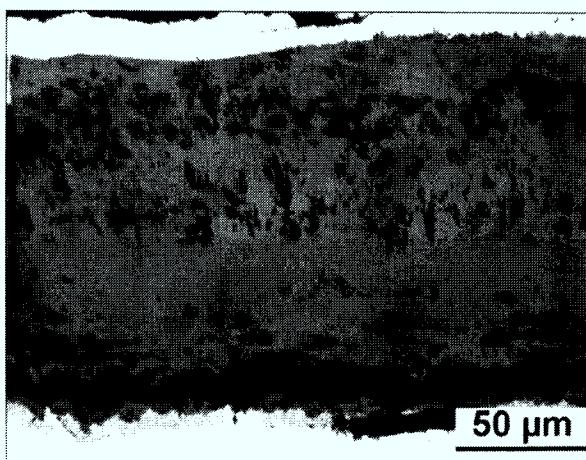


Bild 9.8:

FLS3 1000 Stunden

806p0089m

50 µm

Fe-9Cr-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Alle Fe-9Cr-X-Modellegierungen zeigen dieses ausgeprägte Oxidationsverhalten, nur die Fe-9Cr-2Co-Legierung bildet eine Ausnahme. Hier sind nach 250 Stunden zwar auch viele Poren an der unteren Grenze der inneren Oxidschicht entstanden, haben aber keinen durchgängigen Spalt gebildet (Bild 9.15). Dies führt dazu, daß Eisenionen weiterhin über das Gitter und entlang von Korngrenzen aus dem Metall durch die Oxidschicht diffundieren können. Daher ist die äußere Oxidschicht auch weniger von Poren durchsetzt (Bild 9.16) als dies bei den anderen Fe-9Cr-X nach 1000 Stunden der Fall ist.

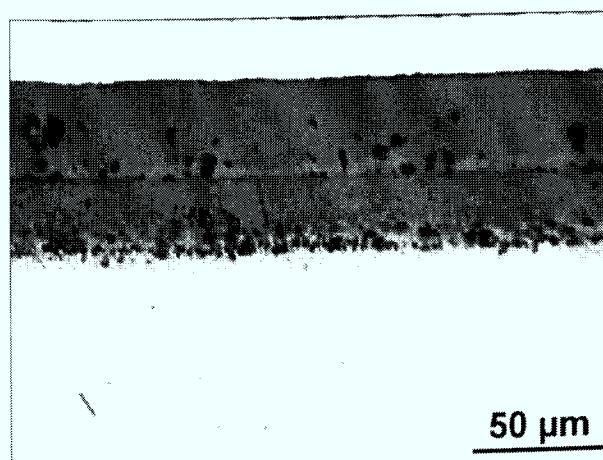


Bild 9.15:

FLX2 250 Stunden

806p0023m

50 µm

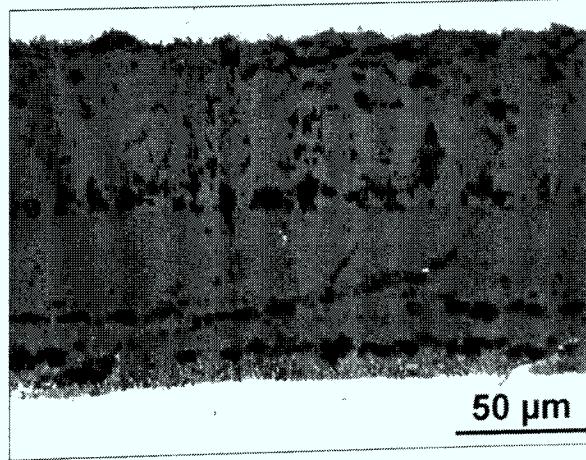


Bild 9.16:

FLX3 1000 Stunden

806p0100m

Fe-9Cr-2Co-Modellegierung nach Oxidation bei 625°C in Ar-50Vol.% H₂O

Ein weiteres Beispiel für die Porenbildung in Oxidschichten, die durch Auslagerung des Werkstoffes in wasserdampfhaltiger Atmosphäre entstanden sind, ist ein mit einem

Verschleißschutz [136] beschichteter X22 CrMoV 12 1. Die Beschichtung besteht aus einer Kobalt-Matrix, in der Chromoxidteilchen eingebettet sind (Bild 10.7). Nach 3000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O hat sich eine Kobaltoxidschicht auf der Verschleißschutzschicht gebildet, wie REM-Untersuchungen ergaben. Diese Oxidschicht besteht aus einer aufgewachsenen und einer inneren Oxidschicht (Bild 10.8).

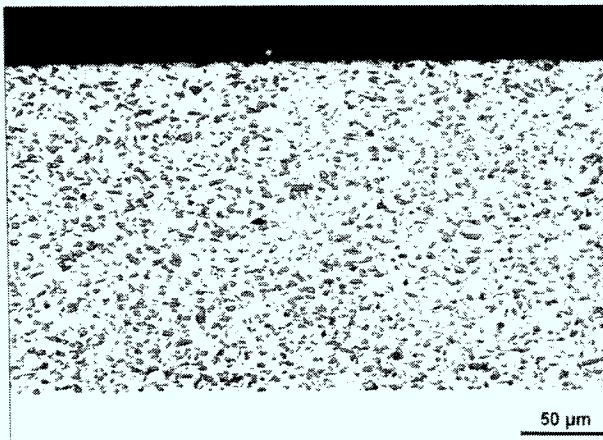


Bild 10.7:
FZB8
X22 CrMoV 12 1 mit Cr₂O₃ in Co-Matrix
Ausgangszustand

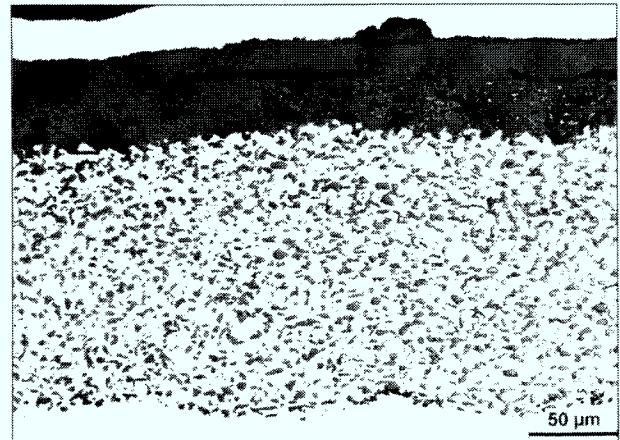


Bild 10.8:
FZB7
X22 CrMoV 12 1 mit Cr₂O₃ in Co-Matrix
nach Oxidation für 3000 Stunden
bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Die Leerstellen scheinen bevorzugt an starken Veränderungen in der Mikrostruktur zu kondensieren, also insbesondere an den chromreichen Oxiden der ehemaligen Martensitlamellen, an Phasengrenzen oder, wie im Falle des Cr₂O₃ in der Kobalt-Matrix, an

den Chromoxiden (Bild 10.8 und 10.9). Dieser Effekt wurde auch von Papaiacovou [137] bei Eisenbasislegierungen gefunden. Sind keine mikrostrukturellen Unterschiede in der Oxidschicht vorhanden, so kondensieren die Leerstellen erst an der Grenzfläche zur Legierung. Dies führt zur Bildung eines durchgehenden Spaltes zwischen Legierung und Oxidschicht, wodurch der Transport von Eisenionen stark eingeschränkt wird und so die Oxidationsrate absinkt. Zum anderen platzt die Oxidschicht an eben diesem Spalt bevorzugt ab, was dann zu einer linearen Oxidationsrate führt.



Bild 10.9:
FZB7
X22 CrMoV 12 1 mit Cr₂O₃ in Co-Matrix
Oxidationszeit 3000 Stunden bei 650°C
in Ar-50Vol.% H₂O

10.1. Einfluß des Gefüges auf die Oxidhaftung

Bei den 9-12% Cr-Stählen wird durch eine gezielte Wärmebehandlung ein martensitisches Gefüge erzeugt und dadurch die gewünschte Festigkeit eingestellt. Es gibt für diese Stähle, je nach Stahlsorte und Einsatzzweck, verschiedene Wärmebehandlungen und daraus resultierende Gefügezustände. Nun sind aber Diffusionsvorgänge und somit auch das Oxidationsverhalten abhängig von der Gefügestruktur [55, 138]. Daher stellt sich die Frage, ob die Ausbildung des Gefüges bei den 9-12% Cr-Stählen einen Einfluß auf das Oxidationsverhalten hat. Um dies zu untersuchen, wurde eine Probe von NF616 (Charge CQM) derart wärmebehandelt, daß reines Ferrit entstand, um den größtmöglichen Unterschied zu dem sonst martensitischen Gefüge zu erzeugen. Das Ausgangsmaterial (CQM) wurde der für diese Stähle üblichen Wärmebehandlung unterzogen; d. h. 2 Stunden austenitisieren bei 1070°C, danach abschrecken in Luft, anschließend 2 Stunden anlassen bei 775°C und wieder in Luft abschrecken. Die Charge HAA wurde danach zusätzlich zwei Stunden lang in Luft bei 1050°C gegläut, also wieder austenisiert, dann im Ofen abgekühlt auf 780°C, auf dieser Temperatur für 8 Stunden gehalten und anschließend im ausgeschalteten Ofen langsam auf Raumtemperatur abgekühlt. Ein geätztes Schliffbild der bei dieser Wärmebehandlung entstandenen Charge HAA ist in Bild 10.11 dargestellt. Daneben in Bild 10.10 ist das Ausgangsgefüge einer geätzten Probe CQM, d. h. nach der Standard-Wärmebehandlung abgebildet. Die ehemaligen Austenitkörper sind bei beiden Chargen etwa gleich groß und mit Karbiden belegt. Im Korninneren haben sich beim HAA feine Karbide ausgeschieden, während beim CQM die für die 9-12% Cr-Stähle typischen Martensitlamellen zu sehen sind. Beide Proben wurden für 1250 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O ausgelagert. Wie das Diagramm der Massenänderung als Funktion der Zeit (Bild 10.12) aufzeigt, ist kein signifikanter Einfluß der Wärmebehandlung auf die Oxidationsrate zu erkennen.

Die metallographischen Querschliffe zeigen jedoch, daß die Oxidschichtbildung deutlich von den Wärmebehandlungen beeinflußt wird. Sowohl die Anordnung der Poren als auch deren Verteilung in der Oxidschicht differiert bei den beiden Proben merklich. Während bei der martensitischen Probe CQM30 Poren in der äußeren Oxidteilschicht zu beobachten sind, fehlen diese bei der ferritischen HAA3 (Bild 10.13 und Bild 10.14). Die Verteilung der Querrisse ist demgegenüber bei beiden Proben gleich. Im ferritischen Werkstoff ist die Ausbildung eines Porensaumes an der Grenze zur inneren Oxidation wesentlich deutlicher zu erkennen als im martensitischen.

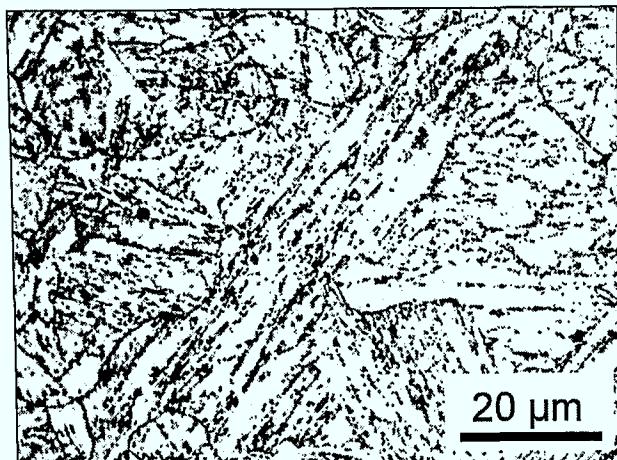


Bild 10.10: CQM (Martensit) 118405_2

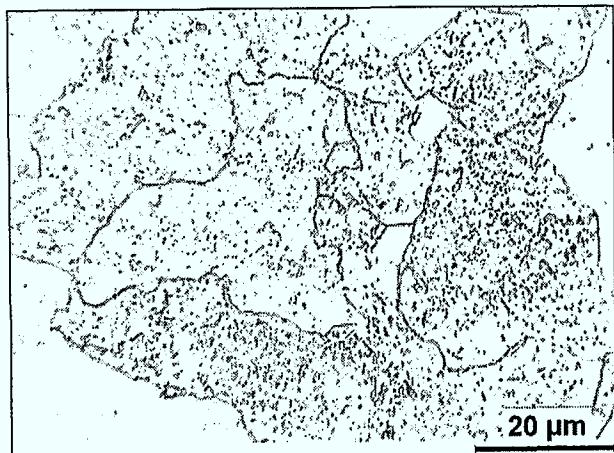


Bild 10.11: HAA (Ferrit) 904p0301_1m

Geätzte Schliffbilder von P92 nach unterschiedlicher Wärmebehandlung

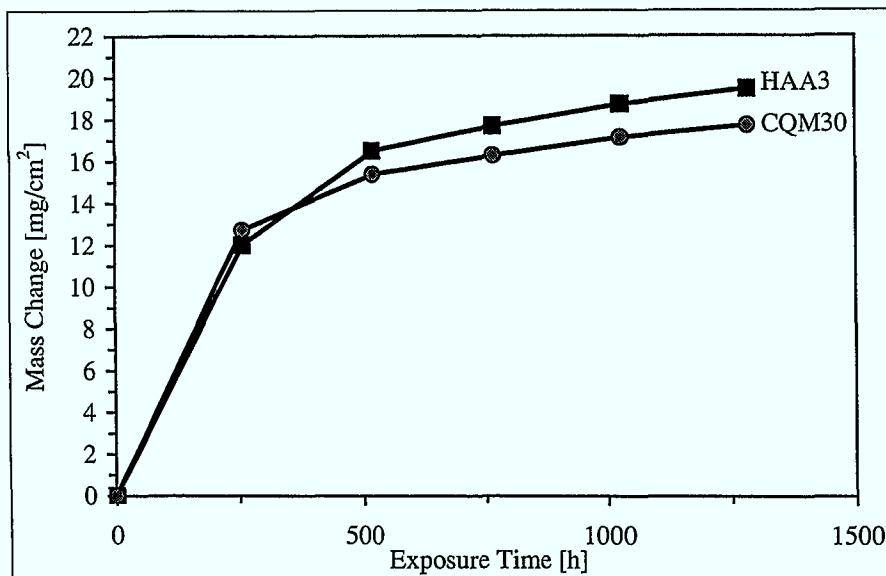


Bild 10.12: Massenänderung von martensitischem (CQM) und ferritischem NF616 (HAA) während der Auslagerung bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

Betrachtet man die innere Oxidschicht der zwei oxidierten Proben, so fällt sofort ins Auge, daß bei beiden Proben das Aussehen dieser inneren Teilschicht stark den jeweiligen geätzten Ausgangszuständen ähnelt. Es stellt sich als ein unverkennbarer "Fingerabdruck" des Gefüges in der Oxidschicht dar. Bei CQM30 (Bild 10.15) ist die Martensitstruktur genauso deutlich zu erkennen, wie bei der HAA30 (Bild 10.16) der ferritische Gefüeaufbau. Die Ausbildung der inneren Oxidation ist ebenfalls bei beiden Proben ein Abbild des Gefüges. Bei CQM30 sind die lamellenförmig angeordneten Chromkarbide oxidiert, während die Chromkarbide, die bei HAA3 feinverteilt sind, auch in dieser Anordnung oxidiert sind.

Zusammenfassend kann gesagt werden, daß die hier untersuchte extrem unterschiedliche Wärmebehandlung keinen wesentlichen Einfluß auf die Massenänderung und damit die Oxidwachstumsrate hat, welche die Proben im Laufe der Zeit erfahren; allerdings kondensieren die Leerstellen im Oxid an anderen Orten, wodurch sich Struktur und Anordnung der Poren deutlich ändern.



Bild 10.13: CQM30 (Martensit) 003M0047m

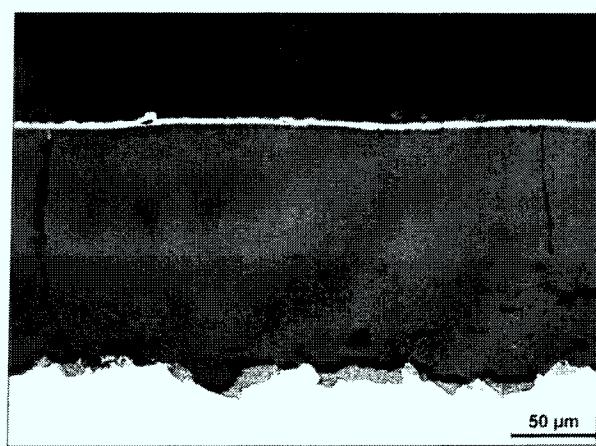


Bild 10.14: HAA3 (Ferrit) 003M0045m

Oxidationszeit 1250 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

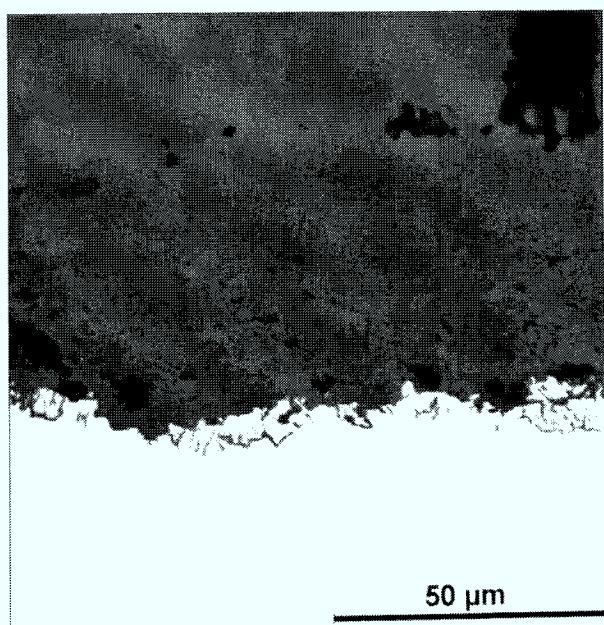


Bild 10.15: CQM30 (Martensit) 003M0048m

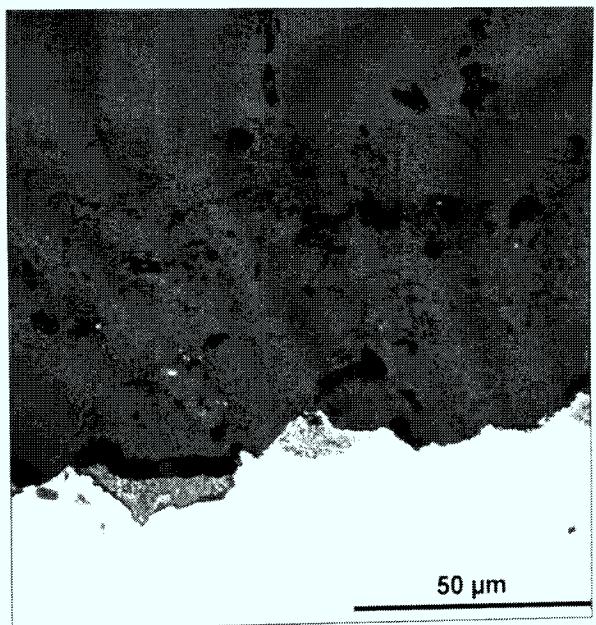


Bild 10.16: HAA3 (Ferrit) 003M0046m

Oxidationszeit 1250 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O

11. Zusammenfassung

Durch die Globalisierung der Energiemarkte und den damit verbundenen verstärkten Preisdruck auf die Energieversorgungsunternehmen und den politischen Willen zur Senkung der CO₂-Emissionen bei der Stromerzeugung aus Gründen des Umweltschutzes sind in den letzten Jahren weltweit eine Reihe von Forschungsvorhaben gestartet worden, die das Ziel haben, den thermischen Wirkungsgrad bei der Verstromung fossiler Energieträger deutlich zu steigern. Dies wird in Dampfkraftwerken dadurch erreicht, daß die Dampfparameter gesteigert werden, wobei derzeit eine Anhebung auf 650°C und 300 bar ins Auge gefaßt wird. Die derart gestiegenen Anforderungen an die Zeitstandfestigkeit der Werkstoffe können aber von den derzeit verfügbaren Materialien nicht erfüllt werden.

Aus diesem Grunde sind eine Reihe neuer ferritisch-martensitischer 9-12% Cr-Stähle entwickelt worden, die diesen mechanischen Anforderungen gerecht werden sollen. Bei den drastisch gestiegenen Temperaturen ist aber in Hinsicht auf die Lebensdauer nicht nur die Festigkeit der Werkstoffe von Bedeutung, sondern auch das Oxidationsverhalten hat entscheidenden Einfluß auf die Einsatzgrenzen (Temperatur und Lebensdauer) der neuen hochfesten Stähle.

In der vorliegenden Arbeit wurden insgesamt acht der neuen Legierungen in Langzeitversuchen bis 10000 Stunden auf ihr Oxidationsverhalten in wasserdampfhaltigen Atmosphären hin untersucht. Um einen Vergleich mit den bisher in Kraftwerken eingesetzten Materialien zu ermöglichen, wurden der niedrig legierte 30 CrMoNiV 5 11, zwei sich im Chromgehalt unterscheidende Chargen von X20 CrMoV 12 1 und der austenitische X3 CrNiMoN 17 13 mitbetrachtet. Die Langzeitauslagerungen wurden in Luft und in Ar-50Vol.% H₂O durchgeführt. Da die Oxidationsraten der genannten Stähle in Luft bekanntermaßen sehr gering sind, wurden die Untersuchungen in Luft ergänzend nur bei 650°C vorgenommen. Im Modelldampf aus Ar-50Vol.% H₂O hingegen erfolgten die Auslagerungen bei vier Temperaturen zwischen 550 und 650°C.

In Luft zeigten die 9-12% Cr-Stähle zwei unterschiedliche Oxidschichttypen. Bei den Stählen, die eine dünne, nur wenige µm dicke Schicht bildeten, bestand diese aus Mischoxiden vom Typ M₃O₄ und M₂O₃. Bei dem niedriglegierten Stahl (\approx 1% Cr), auf dem sich bis zu 140 µm dicke Oxidschichten bildeten, bestand diese aus mehreren Schichten mit Fe₂O₃ an der Oberfläche.

Die Massenzunahmen in wasserdampfhaltigen Atmosphären dagegen waren bei den untersuchten Stählen um ein Vielfaches höher. Während sich auf dem hochchromhaltigen X20 CrMoV 12 1 hoch Cr ebenso wie auf dem 10Cr-2,5W-Co neben Bereichen starker Oxidation auch dünne, schützende Schichten bildeten, zeigten die anderen 9-12% Cr-Stähle insbesondere bei Temperaturen ab 600°C sehr dicke Oxidschichten, die z. B. bei P92 nach Auslagerung für 10000 Stunden bei 650°C in Ar-50Vol.% H₂O etwa 450 µm dick waren. Diese Schichten waren zunächst zweilagig und bestanden aus aufgewachsenem Fe₃O₄ und innerem (Fe, Cr, Mn)₃O₄ Spinell mit einer Zone innerer Oxidation im Grundwerkstoff. Nach einer Auslagerungszeit von 10000 Stunden hat sich an der Außenseite der Oxidschicht zusätzlich eine dünne Schicht Fe₂O₃ gebildet.

Die Ergebnisse aus den Versuchen zur Haftung der Oxidschichten verdeutlichen, daß die durch Leerstellenkondensation entstehende Porenstruktur wesentlichen Einfluß auf das Abplatzverhalten der Oxidschichten hat. Diese Poren scheinen insbesondere dort zu entstehen, wo sich die Mikrostruktur des Gefüge ändert.

Die Ursache für diese signifikante Steigerung der Oxidationsraten liegt in der Anwesenheit des Wasserdampfes begründet, der schon ab einem Anteil von 1 Vol.% eine oxidationssteigernde Wirkung erzielen kann. Dabei erscheint wichtig, daß der bei der Oxidation benutzte Sauerstoff aus dem Wasserdampf stammt, da die Anwesenheit von ausreichenden Mengen Luftsauerstoffes keine Erhöhung der Oxidationsraten bewirkt, viel mehr diese sogar wieder rückgängig machen kann.

Die Untersuchung der unterschiedlichen in der Literatur vorgeschlagenen Erklärungen für den Wasserdampfeffekt geschah dabei unter anderem mittels Thermowaagen- und ¹⁶O₂/¹⁸O₂ Tracerversuchen, sowie REM/EDX, XRD, TEM und SIMS Untersuchungen. Um die eigenen theoretischen Überlegungen zu stützen, wurden neben den o.a. Versuchs- und Analysemethoden neuartige Zyklier- und in-situ Umschaltversuche durchgeführt. Als Ergebnis wird ein zweistufiger Mechanismus vorgeschlagen, der dabei zunächst auf der Bildung des Eisenhydroxides Fe(OH)₂(gas) beruht. Das zweite Stadium der Oxidation in Wasserdampf kann dann gut mit der Bildung von Wasser-Wasserstoff-Brücken erklärt werden.

Die oxidationssteigernde Wirkung von Wasserdampf ist auch bei reinem Eisen zu beobachten, wobei der Effekt allerdings nur bei Temperaturen von 400 und 500°C deutlich

ist. Bei höheren Temperaturen wird die Wirkung des Wasserdampfes durch die auch in Luft sehr hohen Oxidationsraten überdeckt.

Der im Kraftwerksbetrieb herrschende hohe Druck hat bei den 9-12% Cr-Stählen, die einen niedrigen Chromgehalt aufweisen, keinen signifikanten Einfluß, wie an Auslagerungen bei 650°C und 300 bar in wasserdampfhaltiger Atmosphäre gezeigt wurde. Bei X20 CrMoV 12 1 hoch Cr wurde festgestellt, daß die Oxidschichten im Gegensatz zur Auslagerung bei 1 bar keine Nodule mehr aufwiesen, sondern durchgängig dick waren. Die maximalen Schichtdicken änderten sich hingegen nicht. Der hohe Druck scheint eher den Übergang zur beschleunigten Oxidation zu begünstigen.

In dieser Arbeit wird dargelegt, daß die erste Stufe des Oxidationsmechanismus auf der Bildung des Eisenhydroxides $\text{Fe(OH)}_2\text{(gas)}$ beruht, und daß diese Bildung druckabhängig sein kann. Deswegen sollte bei der weiteren Entwicklung der 9-12% Cr-Stähle in zukünftigen Oxidationsversuchen der Druck Berücksichtigung finden.

Für die Bildung einer schützenden Oxidschicht ist in erster Linie das Legierungselement Chrom verantwortlich. Dabei erwies sich die Diffusionsrate des Chroms bei Temperaturen bis 650°C als zu klein, um bei den Stählen mit weniger als etwa 11,2% Chrom die Bildung einer schützenden Oxidschicht auf Chrombasis zu ermöglichen. Eine Ausnahme bildet der 10Cr-2,5W-Co, der bei 650°C ebenso wie der X20 CrMoV 12 1 hoch Cr eine gute Oxidationsbeständigkeit aufweist. Werden die 9-12% Cr-Stähle bei Temperaturen oberhalb 650°C wasserdampfhaltigen Atmosphären ausgesetzt, so kann die Oxidationsrate, bedingt durch die nun stattfindende schnellere Chromdiffusion, auf sehr niedrige Werte abgesenkt werden. Diese glockenkurvenartige Temperaturabhängigkeit der Oxidationskinetik wurde in der vorliegenden Arbeit ausführlich untersucht. Aus der Glockenkurve folgt auch die wichtige Erkenntnis, daß Oxidationsraten mit einfachen und konventionellen Verfahren weder extranoch interpoliert werden dürfen.

Das starke Abplatzen von Oxid, das während der Langzeitauslagerungen bei den 9-12% Cr-Stählen auftrat, macht Lebensdauervorhersagen schwer. Im betrachteten Zeitraum von 10000 Stunden stellten sich zumindest zwei Mechanismen und damit auch zwei unterschiedliche Zeitabhängigkeiten bei der Bildung der Oxidschichten ein. Während der zweiten Phase der Oxidation wurde in vielen Fällen bei Temperaturen von 625 und 650°C lineares Schichtwachstum festgestellt, was darauf hinweist, daß es nicht zur Bildung einer

schützenden Schicht kommt. Eine konservative Abschätzung des Materialverlustes muß diesem Verhalten Rechnung tragen und mit konstantem Wanddickenverlust pro Jahr rechnen.

Auch die Umrechnung von flächenbezogener Massenzunahme auf eine Oxidschichtdicke wird durch die Abplatzungen und die Bildung von porenenreichen Schichten erschwert. Als theoretischer Umrechnungsfaktor ergibt sich etwa 7 µm Schichtdicke pro 1mg/cm² Massenzunahme, wenn die Bildung von reinem Fe₃O₄ bei der Oxidation vorausgesetzt wird. Ein Vergleich von den gemessenen maximalen Schichtdicken mit den Massenänderungskurven liefert teilweise Werte von bis zu 9 µm Schichtdicke pro 1 mg/cm² Massenzunahme, was auf die starke Porosität der entstandenen Oxidschichten hinweist. Es hat sich während der Versuchsdurchführung als schwierig herausgestellt, das abplatzende Oxid komplett zu quantifizieren. Hinzu kommt, daß bereits abgeplatztes und evtl. aufgefangenes Fe₃O₄ weiter zu dem stabilen Fe₂O₃ oxidiert und so die Messung weiter verfälscht.

Durch die beschriebenen großen Schichtdicken, die sich während der Oxidation vieler der hier untersuchten 9-12% Cr-Stähle einstellen, sind diese Werkstoffe für wärmeübertragende Bauteile wie Überhitzerohre schon bei Temperaturen ab etwa 600°C nur mit genauer Kenntnis ihres Oxidationsverhaltens einsetzbar. Die möglicherweise entstehenden dicken Oxidschichten behindern den Wärmefluß derart, daß es zu einer unzulässigen Temperaturerhöhung im Werkstoff kommen würde.

Für die weitere Entwicklung der 9-12% Cr-Stähle ist es von entscheidender Bedeutung, sowohl das Zeitstandfestigkeitsverhalten als auch die Oxidationsbeständigkeit miteinander zu vereinen. Dabei muß insbesondere der Chromgehalt optimiert werden, da ein zu hoher Chromgehalt die Zeitstandfestigkeit bei höheren Temperaturen stark negativ beeinflussen kann. Zu bedenken ist aber insbesondere auch, daß die neu zu entwickelnden Stähle bei 650°C eingesetzt werden sollen, was nur etwa 100°C unter der Anlaßtemperatur der derzeit betrachteten Materialien liegt.

Anhand von Modellegierungen wurde gezeigt, daß ein Chromgehalt von mindestens 11% erforderlich ist, um die Bildung schützender Oxidschichten im Temperaturbereich zwischen 550 und 650°C zu ermöglichen. Zusätze von Mangan verschieben diese Grenze zu höheren Chromgehalten hin. Kobalt unterstützt die Bildung von chromreichen Oxidschichten, was an Modellegierungen mit 11% Chrom und Zusätzen von Kobalt gezeigt wurde. Manganzusätze tendieren dazu, die günstige Wirkung des Kobalt rückgängig zu machen. Die positive

Wirkung des Kobalts beruht nicht auf der Bildung Co-haltiger Oxide, sondern auf einer Erhöhung der Diffusion und/oder Aktivität des Chroms in der Legierung.

Die Erkenntnis, daß eine Legierung mit 11% Chrom und Kobalt bei 650°C in dem hier verwendeten Modelldampf eine schützende Oxidschicht mit hohen Anteilen an Cr₂O₃ bildet, kann der Ausgangspunkt für weiterführende Stahlentwicklungen sein, die dem Ziel gerecht werden, einen in Wasserdampf oxidationsbeständigen ferritisch-martensitischen Chromstahl für den angestrebten Temperaturbereich bis 650°C bereitzustellen.

12. Formelzeichen

| Zeichen | Größe | Einheit |
|-------------|--|--|
| η | Wirkungsgrad | - |
| T | Temperatur | K |
| T_m | thermodynamische Mitteltemperatur | K |
| h | Enthalpie | J |
| s | Entropie | J/K |
| m | Masse | [kg] |
| Δm | Massenänderung | [kg/s] |
| K_p | Zunderkonstante | [mg ² cm ⁴ h ⁻¹] |
| t | Zeit | [s] |
| C, k | Konstante | - |
| j_{V_M} | Leerstellenwanderungsgeschwindigkeit | [mol m/s] |
| D_{V_M} | Diffusionskoeffizient | [m ² /s] |
| C''_{V_M} | Kationenleerstellenkonzentration an der Grenzfläche Metall/Metalloxid | [mol/m ³] |
| C'_{V_M} | Kationenleerstellenkonzentration an der Grenzfläche Metalloxid/Gas | [mol/m ³] |
| x | Länge | [m] |

13. Literaturverzeichnis

- [1] Hansen U.:
Technological Options for Power Generation; Paper presented at the Lennart Lundberg International Symposium "Global Power Generation in the 21st Century", Stockholm, 13. October, 1997
- [2] Vollmer H.:
Primärenergieverbrauch in Westeuropa: Stand, Ausblick und Bereitstellung nach Energieträgern; VGB Kraftwerkstechnik 1/99, S. 46 - 50
- [3] Böhm H.:
Struktur und Technik der künftigen Energieversorgung; Siemens Power Journal, 2/97, S. 14 - 18
- [4] Riedle K., Taud R.:
Fossilbefeuerte Kraftwerke bleiben tragende Säulen der Energieerzeugung; Siemens Power Journal, 2/97, S. 19 - 25
- [5] Kefer V., Seiter C.:
Ein 2*660-MW-Kohlekraftwerk mit niedrigen Life-Cycle Kosten; Siemens Power Journal, 1/96, S. 12 - 15
- [6] Voß A.:
Nachhaltigkeit in der Energieversorgung - Relevante Stromerzeugungstechniken auf dem Prüfstand; VGB Kraftwerkstechnik 1/99, S. 25 - 29
- [7] Teenhaus R., Schubert F.:
The Impact of Materials Research for Energy Technologies Providing for the Twenty-First Century; Proceedings of the 6th Liège Conference, Part III, Ed.: Lecomte-Beckers J., Schubert F., Ennis P. J., Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik / Energy Technology, Vol. 5, Part III, 1998, pp. 1769 - 1788
- [8] Kjær S., Thomsen F.:
Stand der fortgeschrittenen überkritischen fossilbefeuerten Dampfkraftwerke im ELSAM-Bereich; VGB Kraftwerkstechnik 6/99, S. 31 - 35
- [9] Meyers Enzyklopädisches Lexikon;
Bibliographisches Institut AG, Mannheim, 1971
- [10] Encyclopaedia Britannica;
Chicago, III, Encyclopaedia Britannica, 1997
- [11] Strandh S.:
Die Maschine; Herder Verlag, Freiburg, Basel, Wien, 1979
- [12] Baehr H. D.:
Thermodynamik; Springer, 1981
- [13] Elsner N.:
Grundlagen der technischen Thermodynamik; Akad.-Verlag, Berlin, 1992
- [14] Bald A., Heusinger K.:
Energieerzeugung mit fortschrittlichen Dampfkraftwerken entlastet die Umwelt; Siemens Power Journal, 1/96, S. 5 - 10

- [15] Mayer K. H., Bendick W., Husemann R.-U., Kern T., Scarlin R. B.: Neue Werkstoffe zur Verbesserung des Wirkungsgrades von fossilbefeuerten Dampfkraftwerken; VGB Kraftwerkstechnik 1/98, S. 27 - 32
- [16] Schubert F.: Werkstoffkundliche Gesichtspunkte bei der Auslegung kriechbeanspruchter Hochtemperaturkomponenten moderner Energieerzeugungsanlagen; Bericht Nr. 2375, Forschungszentrum Jülich, 1990
- [17] Commission of the European Communities: A review of the properties of 9-12% Cr steels for use as HP/IP rotors in advanced steam turbines; Directorate - General Science, Research and Developement, EUR 11887 EN, Luxembourg, 1989
- [18] The EPRI/National Power Conference: New Steels for Advanced Plant up to 620°C; Thursday 11 May 1995, The Society of Chemical Industry, London, UK, EPRI, 3412 Hillview Ave., P.O. Box 10412, Palo Alto, CA 94303, USA, 1995
- [19] Nickel H., Ennis P. J., Quadakkers W. J.: Candidate Materials for Advanced Power Generating Plants and High Temperature Heat Exchangers; PVP 1996, Montreal, 21-26 July, 1996, Proceedings, Ed.: Bamford W.H., vol. 335, American Society ASME, New York, ISBN 0-7918-1782-2, pp. 147 - 152 and Trans. Ind. Inst. Met. 50 (100-110) (1997), pp. 681 - 689
- [20] Bendick W., Zylla I., Müsch H., Wachter O.: Eigenschaften des Werkstoffs X20 CrMoV 12 1 nach Betriebsbeanspruchung und Zeitstandschädigung; VGB Kraftwerkstechnik 73, 1993, Heft 3, S. 261 - 268
- [21] Eggeler G., Nilsvang N., Ilschner B.: Microstructural changes in a 12% chromium steel during creep; Steel Research 58, 1987, No. 2, pp. 97 - 103
- [22] Seeger A. (Hrsg): Moderne Probleme der Metallphysik; Springer Verlag Berlin-Heidelberg-New York, 1965
- [23] Wachter O., Ennis P. J.: Die Eigenschaften eines 9%-Chromstahls vom Typ 9Cr-0.5Mo-1.8W-V-Nb im Hinblick auf seine Verwendung als Rohrleitungs- und Kesselbaustahl; VGB Kraftwerkstechnik 77, 1997, Heft 9, S. 770 - 784
- [24] Oehmigen H.-G., Lenk P., Schulze A., Proft D., Bretfeld H.: Das Verhalten der Schweißverbindung des Stahles X11CrMoWVNb9-1-1 unter Zeitstandbeanspruchung; VGB Kraftwerkstechnik 2/99, S. 80 - 86
- [25] Ennis P. J., Wachter O.: A Comparison of the Creep Rupture Properties of the 9% Chromium Steels, P91, E911, P92; VGB Conference, Materials and Welding Technology in Power Plants, 1996, 8 - 9 October 1996, Cottbus
- [26] Troost A.: Einführung in die allgemeine Werkstoffkunde metallischer Werkstoffe I; B. I.- Wissenschaftsverlag, 1980

- [27] Husemann R. U., Wachter O., Zabelt K.:
Verarbeitung und Betriebseinsatz von neuen Werkstoffen im Kraftwerksbau; VGB
Kraftwerkstechnik 75, 1995, Heft 3, S. 265 - 279
- [28] Heiermann G., Husemann R.-U., Hougaard P., Kather A., Knizia M.:
Dampferzeuger für fortgeschrittene Dampfparameter; VGB Kraftwerkstechnik 73,
1993, Heft 8, S. 678 - 689
- [29] Strauß B., Maurer E.:
Die hochlegierten Chromnickelstähle als nichtrostende Stähle; Kruppsche
Monatshefte Vol. 1, 1920, S. 129 - 146
- [30] Maurer E.:
Zur Entstehung der rostsicheren Stähle; Ztschr. Elektrochem., Bd. 39, Nr. 10, 1933,
S. 820 - 824
- [31] Kalwa G., Haarmann K.:
Das Rohr im modernen Kraftwerksbau; Stahl und Eisen, 102, 1982, Nr. 17,
S. 829 - 832
- [32] Zabelt K.:
Wasserdampf- und rauchgasseitiges Korrosionsverhalten von martensitischen und
austenitischen Kesselstählen; Korrosionsschäden in Kraftwerken, 9. VDI-
Jahrestagung Schadensanalyse, Würzburg, 1. und 2. Oktober 1997, VDI Berichte
1333, VDI Verlag, Düsseldorf
- [34] Schneemann K.:
Praktische Erfahrungen mit HAT-Korrosion in industriellen Kraftwerkskesseln;
Korrosionsschäden in Kraftwerken, 9. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse,
Würzburg, 1. und 2. Oktober 1997, VDI Berichte 1333, VDI Verlag, Düsseldorf
- [35] Bendick W., Haarmann K., Wellnitz G., Zschau M.:
Eigenschaften der 9- bis 12-%-Chromstähle und ihr Verhalten unter
Zeitstandbeanspruchung; VGB Kraftwerkstechnik 73, 1993, Heft 1, S. 77 - 84
- [36] Sawaragi Y., Iseda A., Ogawa K., Masuyama F.:
Development of a High Strength 12Cr Steel (HCM12A); Materials for Power
Engineering 1994, Proceedings of a Conference held in Liège, Belgium, 3-8 October
1994, under the auspices of COST 501, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht /
Boston / London, Part I., pp. 309 - 318
- [37] Yoshikawa K., Iseda A., Teranishi H., Masuyama F., Daikodu T., Haneda H.:
Development of 12Cr-1Mo-1W-V-Nb Steel for Elevated Temperature Applications;
Proceedings of a Conference On High Temperature Alloys: Their Exploitable
Potential, Commission of the European Communities, Petten, The Netherlands,
Elsevier Applied Science, 1985, pp. 247 - 256
- [38] Kern T. U.:
Forged Steels for Turbine Rotors; COST 501-III Advanced Materials for Power
Engineering Components, Work Package 11, Advanced Steam Power Plant, Final
Report, Ed.: Scarlin R. B., March 1998,
- [39] Mayer K. H.:
Cast Steels for Turbine Casings and Valve Chests; COST 501-III Advanced
Materials for Power Engineering Components, Work Package 11, Advanced Steam
Power Plant, Final Report, Ed.: Scarlin R. B., March 1998

- [40] Staubli M.:
Steels for Pipes and Tubes; COST 501-III Advanced Materials for Power Engineering Components, Work Package 11, Advanced Steam Power Plant, Final Report, Ed.: Scarlin R. B., March 1998
- [41] Vanstone R. W.:
Metallography and Alloy Design; COST 501-III Advanced Materials for Power Engineering Components, Work Package 11, Advanced Steam Power Plant, Final Report, Ed.: Scarlin R. B., March 1998
- [42] Oehmingen H.-G., Berger Ch., Bretfeld H.:
Entwicklungsstand bei hochlegierten 9-12%Cr-Stählen; Korrosionsschäden in Kraftwerken, 9. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, Würzburg, 1. und 2. Oktober 1997, VDI Berichte 1333, VDI Verlag, Düsseldorf
- [43] ASME Cases of ASME Boiler and Pressure Vessel Code N-47-26 p. 24
- [44] Thiele M.:
Hochtemperaturkorrosion von ferritischen und austenitischen Stählen in simulierten Rauchgasen kohlebefeueter Kraftwerke; Diss. RWTH Aachen, 1999
- [45] Williams C. R., Quadakkers W. J.:
Assessment of steam oxidation and fireside corrosion of 9-12% Cr Steels; Cost 501/3 - WP11, Components for advanced steam cycles, EUR-CONTRACT No.: COST-CT-95-0099-DE, Institut für Werkstoffe der Energietechnik IWE1, Forschungszentrum Jülich GmbH
- [46] Hopf O.:
Literaturrecherche zum Oxidationsverhalten der 9-12% Chromstähle; Studienarbeit Gerhard-Mercator Universität-GH Duisburg Fachgebiet Werkstoffwissenschaften, erstellt bei Prof. Dr.-Ing. H. W. Bester, November 1996
- [47] Houdremont E.:
Handbuch der Sonderstahlkunde; Springer-Verlag Berlin / Göttingen / Heidelberg, Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1956, S. 817 ff.
- [48] Robertson J., Manning M. I.:
Healing layer formation in Fe-Cr-Si ferritic steels; Material Science and Technology, Vol. 5 Aug. 1989, pp. 741 - 753
- [49] Tamura K., Sato T., Fukuda Y., Mitsuhata K., Yamanouchi H.:
High Temperature Strengths and Steam Oxidation Properties of New 9-12%Cr Ferritic Steel Pipes for USC Boilers; Proceedings of the 2nd International Conference on Heat-Resistant Materials, 11.-14. September, 1995, Gatlinburg, Tennessee, Ed.: Natesan K., Ganesan P., Lai G., ASM International, 1995, pp. 33 - 39
- [50] Allen D., Oakey J. E., Scarlin B.:
The New COST Action 522 - Power Generation in the 21st Century: Ultra Efficient, Low Emission Plant; Proceedings of the 6th Liège Conference, Part III, Ed.: Lecomte-Beckers J., Schubert F., Ennis P. J., Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik / Energy Technology, Vol. 5, Part III, 1998, pp. 1825 - 1839

- [51] Fujimitsu M.:
Steam Plant Material Developments in Japan; Proceedings of the 6th Liège Conference, Part III, Ed.: Lecomte-Beckers J., Schubert F., Ennis P. J., Schriften des Forschungszentrums Jülich, Reihe Energietechnik / Energy Technology, Vol. 5, Part III, 1998, pp. 1807 - 1824
- [52] Dubbel; Taschenbuch für den Maschinenbau, 14. Auflage, Hrsg.: Beitz W., Küttner K.-H., Springer-Verlag, Heidelberg New York, 1981, S. 1352
- [53] HSC Chemistry Ver. 2.03, Outokumpu Research Oy, Pori, Finnland, A. Roine
- [54] Jones D. A.:
Principles and Prevention of Corrosion; Macmillan Publishing Company, New York, 1992, p. 410
- [55] Kofstad P.:
High Temperature Corrosion; Elsevier, 1988
- [56] Birks N., Meier G. H.:
Introduction to High Temperature Oxidation of Metals; Edward Arnold (Publishers) Ltd., 41 Bedford Square, London WC1B 3DQ, 1983
- [57] Gellings P.J.:
Korrosion und Korrosionsschutz von Metallen; Carl Hanser Verlag München Wien, 1981
- [58] Haarmann K., Schwenk W., Venkateswarlu J., Zschau M.:
Hochtemperaturkorrosionsbeständigkeit des warmfesten Stahles X10CrMoVNb 9 1 (P91/T91) im Vergleich zu höher- und niedriglegierten warmfesten ferritischen Chromstählen in Wasserdampf; VGB Kraftwerkstechnik 73, 1993, Heft 9, S. 837 - 840
- [59] Aockerblom D.:
Zum Zunderverhalten warmfester Turbinenstähle insbesondere von 12%-Chromstählen unter überhitztem Wasserdampf; Diss. RWTH Aachen, 1966
- [60] Masuyama F., Komai N., Yokoyama T., Yamamoto S., Miyata K., Igarashi M.:
3-Year Experience with 2.25Cr-1.6W (HCM2S) and 12Cr-0.4Mo-2W (HCM12A) Steel Tubes in a Power Boiler; Proceedings of the International Conference on Power Engineering - 97, Tokyo, ICOPE-97, July 13-17, 1997, Tokyo, Japan, The Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. II, pp. 95 - 100
- [61] Tamura K., Sato T., Fukuda Y., Izumi T.:
Field Test Results of High Strength Heat Resistant Boiler Tube Materials; Proceedings of the International Conference on Power Engineering - 97, Tokyo, ICOPE-97, July 13-17, 1997, Tokyo, Japan, The Japan Society of Mechanical Engineers, Vol. II, pp. 101 - 106
- [62] Husemann R.-U.:
Werkstoffe und ihre Gebrauchseigenschaften für Überhitzer- und Zwischenüberhitzerrohre in Kraftwerken mit erhöhten Dampfparametern; VGB Kraftwerkstechnik 9/99, S. 84 - 87
- [63] Husemann R.-U.:
Werkstoffe und ihre Gebrauchseigenschaften für Überhitzer- und Zwischenüberhitzerrohre in Kraftwerken mit erhöhten Dampfparametern; VGB Kraftwerkstechnik 10/99, S.146 - 149

- [64] Heitmüller R. J.:
Feldversuch für neue Dampferzeuger-Werkstoffe im KW Weisweiler; FuE-Schwerpunkte im Zentralbereich Fossil gefeuerte Kraftwerke, Firmenschrift RWE, 1997
- [65] Effertz P. H., Meisel H.:
Verzunderung warmfester Stähle in Hochdruckdampf nach langen Betriebszeiten; Der Maschinenschaden 44, 1971, Heft 1, S. 14 - 20
- [66] Zabelt K., Zschau H.-E., Bethge K., Baumann H., Hofmann D.:
Untersuchung von betriebsbeanspruchten Belagschichten auf martensitischen und austenitischen Stählen unter Anwendung von Verfahren der Ionenstrahlanalytik; VGB Kraftwerkstechnik 8/99, S. 84 - 89
- [67] Kloos K. H., Granacher J., Holdinghausen A.:
Einfluß der Zunderung auf das Zeitstandverhalten hitzebeständiger Stähle; Materialwissenschaft und Werkstofftechnik, VCH Verlagsgesellschaft mbH, Weinheim 1993, Vol. 24, S. 440 - 445
- [68] Vincotte R.:
Einige Bemerkungen zur Rolle der Oxyde bei Schadensfällen an Rohren in Hochdruckkesseln; Korrosion 15, Korrosionserscheinungen und Werkstoffschutz an Hochleistungsdampfkesseln, Korrosionstagung 1961 der Arbeitsgemeinschaft Korrosion, Verlag Chemie GmbH Weinheim Bergstraße, 1962
- [69] Zabelt K., Melzer B., Wachter O.:
Die Korrosion der 9%-Cr-Stähle in kesseltypischen Medien; VGB Kraftwerkstechnik 76, 1996, Heft 12, S. 1023 - 1027
- [70] Melzer B.:
Schäden an Kesselrohren infolge Hochtemperaturkorrosion; Korrosionsschäden in Kraftwerken, 9. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, Würzburg, 1. und 2. Oktober 1997, VDI Berichte 1333, VDI Verlag, Düsseldorf
- [71] Seip H.-G., Fichte W.:
Schäden an Dampfturbinen durch Festkörpererosion; Korrosion in Kraftwerken, Tagung Würzburg, 29. / 30. September 1999, 11. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, VDI Verlag, Düsseldorf, 1999, S. 123 - 140
- [72] Quadakkers W. J., Thiele M., Ennis, P. J., Teichmann H., Schwarz W.:
Application Limits of Ferritic and Austenitic Materials in Steam and Simulated Combustion Gas of Advanced Fossil Fuel Fired Power Plants; Eurocorr 97, Trondheim, Norway, 22 - 25 Septemb. 1997, Proceedings, European Federation of Corrosion, Volume II, pp. 35 - 40
- [73] Henriksen N., Larsen O. H., Blum R.:
Evaluation of superheater tube lifetime; Korrosionsschäden in Kraftwerken, 9. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, Würzburg, 1. und 2. Oktober 1997, VDI Berichte 1333, VDI Verlag, Düsseldorf
- [74] The Spalling of Steam Grown Oxide from Superheater and Reheater Tube Steels; Technical Planning Study 76-655, Final Report, Feb. 1978, EPRI, 3412 Hillview Ave., P.O. Box 10412, Palo Alto, CA 94303, USA, 1978

- [75] Ennis P. J., Wouters Y., Quadakkers W. J.:
The Effects of Oxidation on the Service Life of 9-12% Chromium Steels; Conference Proceedings, Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, Ed.: Viswanathan R. and Nutting J., 27 - 29 April 1998, San Sebastian, Spain, 1999, IOM Communications Ltd.
- [76] Blum R., Larsen O. H., Henriksen N.:
Superheater Failures in Ultra Supercritical Boilers Cases from Powerplant Fynsværket, Vestkraft and Skærbækværket; Korrosion in Kraftwerken, Tagung Würzburg, 29. / 30. September 1999, 11. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, VDI Verlag, Düsseldorf, 1999, S. 73 - 84
- [77] Zabelt K., Melzer B., Reuter A.:
Ergebnisse aus Langzeitfeldversuchen: Varianten für den Werkstoffeinsatz und die Instandhaltungsstrategie für hochbeanspruchte Bauteile von Kohlekraftwerken; Korrosion in Kraftwerken, Tagung Würzburg, 29. / 30. September 1999, 11. VDI-Jahrestagung Schadensanalyse, VDI Verlag, Düsseldorf, 1999, S. 99 - 111
- [78] Kofstad P.:
High Temperature Corrosion of Metals; Microscopy of Oxidation, Proceedings of the First International Conference held at the University of Cambridge, 26-18 March, 1990, Ed.: Bennet M. J., Lorimer G. W., The Institute of Metals 1991
- [79] Norby T.:
The Influence of Hydrogen Defects on Transport Properties of Oxides; Advances in Ceramics, Vol. 23: Nonstoichiometric Compounds, 1987, The American Society, Inc.
- [80] Norby T., Larring Y.:
Concentration and Transport of Protons in Oxides; Solid State and Materials Science, 1997, Vol. 2, pp. 593 - 599
- [81] Kröger F. A.:
The Chemistry of Imperfect Crystals; North-Holland Publishing Company Amsterdam, 1964
- [82] Kofstad P.:
Defects and Transport Properties of Metal Oxides; Oxidation of Metals, Vol 44, Nos. 1/2, 1995, pp. 3 - 27
- [83] Petzold P.:
Einführung in die Allgemeine Chemie; Vieweg, Wiesbaden, 1982
- [84] Kremer R., Auer W.:
Influence of Moisture on the Oxidation of γ - TiAl; Oxidation of Intermetallics, Ed.: Grabke H. J., Schütze M., Wiley-VCH Weinheim, 1997, pp. 289 - 297
- [85] Galerie A., Wouters Y., Petit J. P.:
Interfacial Reactions and Diffusion During the Thermal Oxidation of Titanium in Water Vapour; Materials Science Forum Vols. 251-254, (1997), pp. 113 - 118
- [86] Kubaschewski O., Evans E. L., Alcock C. B.:
Metallurgical Thermochemistry; 4th Edition, Pergamon Press, Oxford, New York Toronto, Sydney, 1967

- [87] Fujii C. T., Meussner R. A.:
Oxide Structures Produced on Iron-Chromium Alloys by a Dissociative Mechanism; Journal of the Electrochemical Society, Vol. 110, No. 12, 1963, pp. 1195 - 1204
- [88] Fujii C. T., Meussner R. A.:
The Mechanism of the High-Temperature Oxidation of Iron Chromium Alloys in Water Vapor; Journal of the Electrochemical Society, Vol. 111, No. 11, November 1964, pp. 1215 - 1221
- [89] Rahmel A., Schwenk W.:
Korrosion und Korrosionsschutz von Stählen; Verlag Chemie Weinheim New York, 1977
- [90] Rahmel A., Tobolski J.:
Einfluß von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxidation von Eisen-Silicium-Legierungen in Sauerstoff bei Temperaturen von 750 bis 1050°C; Werkstoffe und Korrosion, 1965, Heft 8, S. 662 - 676
- [91] Rahmel A., Tobolski J.:
Einfluß von Wasserdampf und Kohlendioxyd auf die Oxidation von Eisen in Sauerstoff bei hohen Temperaturen; Corrosion Science, 1965, Vol. 5, pp. 333 - 346
- [92] Nakagawa K., Matsunaga Y., Kajigaya I.:
Corrosion Behavior of Ferritic Steels Exposed to Both Steam and Air Simultaneously; Proceedings 14th International Corrosion Congress, 27. Sept.-1.Oct. 1999, Cape Town, South Africa, Corrosion Institute of Southern Africa, 1999, Paper 203
- [93] Ikeda Y., Nii K.:
Microcrack Generation and Ist Healing in the Oxide Scale Formed on Fe-Cr Alloys; Oxidation of Metals, Vol 12, No. 6, 1978, pp. 487 - 502
- [94] Ericsson T.:
Stratified Oxide Scale Growth on Two Cr-Ni Steels Oxidized in High-Pressure Steam at 800°C; Oxidation of Metals, Vol 2 No 2, 1970, pp 173 - 205
- [95] Jianian S., Longjian Z., Tiefan L.:
High - Temperature Oxidation of Fe - Cr Alloys in Wet Oxygen; Oxidation of Metals, Vol. 48, Nos. 3/4, 1997, pp. 347 - 356
- [96] Mayer P., Manolescu A. V.:
The Role of Structural and Compositional Factors in Corrosion of Ferritic Steels in Steam; High Temperature Corrosion, Ed.: Rapp A., Detroit, 1983, pp. 368 - 379
- [97] Caplan D., Cohen M.:
The Volatilization of Chromium Oxide; Journal of the Electrochemical Society, May 1961, pp. 438 - 442
- [98] Zaplatynsky I.:
Volatilization of Oxides During Oxidation of Some Superalloys at 1200°C; Oxidation of Metals, Vol. 11, No. 6, 1977. pp. 289 - 305
- [99] Kim Y.-W., Belton G. R.:
The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part I, The Species CrO₃ and CrO₂OH; Metallurgical Transactions, Vol. 5, August 1974, pp. 1811 - 1816

- [100] Glemser O., Müller A.:
Über ein gasförmiges Hydroxid des Chroms; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 334, 1964, S. 150 - 154
- [101] Armanet F., Vejux A., Beranger G.:
High Temperature Corrosion of Pure Nickel, and Ni - Cr, Fe - Ni - Cr or Co - Cr - W - Ni Alloys. Influence of Water Vapour Contents; High Temperature Alloys in Aggressive Environments, The Metals Society, London, 1980, pp. 423 - 434
- [102] Kim Y. W., Belton G. R.:
The Thermodynamics of Volatilization of Chromic Oxide: Part I, The Species CrO_3 and CrO_2OH ; Metallurgical Transactions, Vol. 5, August 1974, pp. 1181 - 1816
- [103] Gleemser O., Müller A.:
Über ein gasförmiges Hydroxid des Chroms; Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Band 334, 1964, S. 150 - 154
- [104] Surman P. L.:
The Oxidation of Iron at Controlled Oxygen Partial Pressures - I. Hydrogen Water Vapour; Corrosion Science, 1973, Vol. 13, pp. 113 - 124
- [105] Surman P. L., Castle J. E.:
Gas Phase Transport in the Oxidation of Fe and Steel; Corrosion Science, 1969, Vol. 9, pp. 771 - 777
- [106] Tsuji T., Kobayashi S., Oda M., Naito K.:
Effects of Oxygen and Water Vapor Pressure on Oxidation of Iron - Chromium Alloys at 573 K; High Temperature Corrosion of Advanced Materials and Protective Coatings, Proceedings of the Workshop on High Temperature Corrosion and Advanced Materials and Protective Coatings, Tokyo, December 5 - 7, 1990, North Holland, 1992, pp. 115 - 122
- [107] Sakai H., Tsuji T., Naito K.:
Effect of Oxigen Partial Pressure on Oxidation of Iron at 573K; Journal of Nuclear Science and Technology, Vol. 21, November 1984, pp. 844 - 852
- [108] Belton G. R., Jordan A. S.:
The Gaseous Hydroxides of Cobalt and Nickel; The Journal of Physical Chemistry, Vol 71, No. 12, November 1967, pp. 4114 - 4120
- [109] Klein I. E., Sharon J., Yaniv A. E.:
A Mechanism of Oxidation of Ferrous Alloys by Super - Heated Steam; Scripta Metallurgica, Vol. 15, 1981, pp. 141 - 144
- [110] Klein I. E., Sharon J., Yaniv A. E.:
The Oxidation Mechanism of Fe - Ni - Co Alloys; Oxidation of Metals, Vol. 16, Nos 1/2, 1981, pp. 99 - 106
- [111] Singheiser, L.:
Untersuchungen zur Reduktion der Hochtemperaturkorrosion metallischer Werkstoffe durch legierungstechnische Maßnahmen und Beschichtungen; Habilitation Friedrich - Alexander Universität Erlangen - Nürnberg, Erlangen, 1991
- [112] Belton G. R., Richardson F. D.:
A Volatile Iron Hydroxide; Transactions of the Faraday Society, 58, 1962, pp. 1562 - 1572

- [113] Belton G. R., Richardson F. D.:
A Volatile Iron Hydroxide; Transactions of the Faraday Society, Vol 58, Part 7,
No. 475, July 1962, pp. 1562 - 1572
- [114] Nickel H., Wouters Y., Thiele M., Quadakkers W.J.:
The effect of water vapour on the oxidation behaviour of 9-12% Cr steels in
simulated combustion gases; Pressure Vessel and Piping, July 97, Orlando Florida,
Proceedings, The American Society of Mechanical Engineers, New York, Ed.:
Prager M, PVP-Vol. 359, ASME, pp. 269 - 273
- [115] Quadakkers W. J., Elschner A., Holzbrecher H., Schmidt K., Speier W., Nickel H.:
Analysis of Composition and Growth Mechanisms of Oxide Scales on High
Temperature Alloys by SNMS, SIMS and RBS; 15. Kolloquium Werkstoffanalytik,
Wien, 27. - 29.5.1991, Microchimica Acta, 107 (1992), pp. 197 - 206
- [116] Bongartz K., Quadakkers W.J., Pfeifer J.P., Becker J.S.:
Mathematical Modelling of Oxide Growth Mechanisms Measured by ^{18}O Tracer
Experiments; Surface Science 292 (1993), pp. 196 - 208
- [117] Quadakkers W. J., Breuer U., Tyagi A., Gil A., Stroosnijder M.F., Becker S.,
Hänsel M.:
MCs $^+$ -SIMS studies concerning the effect of Y-surface modification on the oxidation
behaviour of Cr-based ODS alloys; Report, Forschungszentrum Jülich GmbH, Jülich
1372, ISSN 0944-2952, pp. 97 - 112
- [118] Pfeifer J.-P., Holzbrecher H., Quadakkers W. J., Speier W.:
Quantitative Analysis of Oxide Films on ODS-Alloys using MCs $^+$ -SIMS and e-Beam
SNMS; 7. Arbeitstagung Oberflächenanalytik, 22-25 June 1992, Proceedings in
Fresenius Journal for Analytical Chemistry, 346 (1993), pp. 186 - 191
- [119] Baunack S., Quadakkers W.J., Oswald S.:
Charakterisierung von Oxidschichten auf Hochtemperaturwerkstoffen mittels SIMS;
24. Kolloquium des Arbeitskreises für elektronenmikroskopische Direktabbildung
und Analyse von Oberflächen, 1. - 7. Sept. 1991, Darmstadt, Proceedings, p. 31
- [120] Wagner C.:
Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs; Zeitschrift für physikalische Chemie,
Abt. B., Band 21, Heft 1/2, 1933, S. 25 - 41
- [121] Wagner C.:
Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs II; Zeitschrift für physikalische Chemie,
Abt. B., Band 32, Heft 6, 1936, S. 447 - 462
- [122] Houdremont E.:
Handbuch der Sonderstahlkunde; Springer-Verlag Berlin / Göttingen / Heidelberg,
Verlag Stahleisen mbH, Düsseldorf, 1956, S. 809 ff.
- [123] Himmel L., Mehl R. F., Birchenall C. E.:
Self - Diffusion of Iron in Iron Oxides and The Wagner Theorie of Oxidation;
Transaction AIME, June 1953, Journal of Metals, pp. 827 - 843
- [124] Persönliche Mitteilung von Herrn Dr. Viefhaus, MPI Düsseldorf
- [125] Samsonov G. V.:
The Oxide Handbook; IFI/Plenum, New York - Washington - London, 1973

- [126] Gulbransen E. A., Copan T. P.:
Chrystal Growth and the Corrosion of Iron; Nature, No. 4729, 1960, pp. 959 - 960
- [127] Voss D. A., Butler E. P., Mitchel T. E.:
The Growth of Hematite Blades during the High Temperature Oxidation of Iron;
Metallurgical Transactions A, Vol. 13 A, May 1982, pp. 929 - 935
- [128] Honeycombe R. W. K.:
Steels Microstructure and Properties; Edward Arnold Ltd., 1987, pp. 6 - 7
- [129] Khanna A. S.:
Oxidation Behaviour of $2^{1/4}$ Cr-1Mo and 9Cr-1Mo Ferritic Steels in Air, Oxygen and
Steam and the Effect of prior Cold Work on the Oxidation-Resistance; PhD. Thesis,
Materials Development Laboratory, Reactor Research Centre, Kalpakkam, India,
1985
- [130] Neumann J., Kautz H. R.:
Auswertung der internationalen Literatur zur Hochtemperaturkorrosion in Kohle-
und Müllkraftwerken; VGB Kraftwerkstechnik 77, 1997, Heft 4, S. 329 - 334
- [131] Ayala E., Román M. A., Vega J., Gómez X., Gómez-Acebo T., Echeberria J.:
Delta Ferrite Formation in 9-12% Chromium Steel Weldments; Conference
Proceedings, Advanced Heat Resistant Steels for Power Generation, Ed.:
Viswanathan R. and Nutting J., 27 - 29 April 1998, San Sebastian, Spain, 1999, IOM
Communications Ltd
- [132] Bargel H. J., Schulze G.:
Werkstoffkunde; Schroedel, Hannover, 1978
- [133] Raynor G. V., Rivlin V. G.:
Phase Equilibria in Iron Ternary Alloys; The Institute of Metals, London, 1988
- [134] Kaufman L., Nesor H.:
Calculation of Superalloy Phase Diagrams: Part I; Metallurgical Transactions, Vol. 5,
July 1974, pp. 1617 - 1629
- [135] Kaufman L., Nesor H.:
Calculation of the Binary Phase Diagrams of Iron, Chromium, Nickel and Cobalt;
Zeitschrift für Metallkunde, Bd. 64, 1973, H. 4, S. 249 - 257
- [136] Thoma M.:
Hochtemperaturverschleißschutz mit einer Co + Cr₂O₃ Dispersionsschicht; Reibung
und Verschleiß bei metallischen und nichtmetallischen Werkstoffen, DGM, 1986,
pp. 297 - 307
- [137] Panayiotis, P.:
Untersuchungen zum Mechanismus der Hochtemperaturkorrosion von
Eisenbasislegierungen in oxidierenden und sulfidierenden Atmosphären; Diss.
Universität Dortmund, Max - Planck - Institut für Eisenforschung, Düsseldorf, 1986
- [138] Singh Raman R. K., Khanna A. S., Gnanamoorthy J. B.:
Effect of Microstructure on the Oxidation Behaviour of a Low Alloy Ferritic Steel;
Microscopy of Oxidation, Proceedings of the First International Conference held at
the University of Cambridge, 26 - 28 March, 1990, Ed.: Bennet M. J. and
Lorimer G. W., The Institute of Metals, 1961, pp. 58 - 63

14. Anhang

In diesem Abschnitt sind die chemischen Zusammensetzungen der in dieser Arbeit verwendeten Legierungen aufgeführt. In den folgenden Tabellen sind alle Angaben in Massen% angegeben. Die Angaben über die Legierungszusammensetzung sind den Angaben der Hersteller entnommen, wobei das Zentralinstitut für Chemie (ZCH) am Forschungszentrum Jülich zusätzliche Analysen der Elemente vorgenommen hat. Die Sortierung der Legierungen erfolgte alphabetisch nach der internen Bezeichnung. Zu beachten ist, daß die chemische Zusammensetzung der NF616 Charge HAA nicht nochmals gesondert aufgeführt ist, da sie sich von der Charge CQM nur durch eine unterschiedliche Wärmebehandlung unterscheidet. Die Bezeichnung --- wird in den Tabellen verwendet, wenn bei der betreffenden Legierung die Konzentration dieses Elementes nicht ermittelt wurde.

| Werkstoff | Fe 10Cr | X 20 CrMoV 12 1 | P91 | NF616 (P92) | NF616 (P92) | X3 CrNiMoN 17 13 | P91 |
|---------------|------------|-----------------------|-------|----------------|----------------|------------------------|--------|
| Interne Bez.: | BEP | BMB | CLT | CMS | CQM HAA | CTA | DEB |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,003 | 0,187 | 0,10 | 0,106 | 0,12 | 0,015 | 0,185 |
| Cr | 10,7 | 11,2 | 8,10 | 8,96 | 9,07 | 16,48 | 10,4 |
| Mo | <0,04 | 0,86 | 0,92 | 0,47 | 0,46 | 2,25 | 0,52 |
| W | <0,1 | <0,030 | --- | 1,84 | 1,79 | --- | <0,030 |
| Mn | <0,015 | 0,47 | 0,46 | 0,45 | 0,47 | 1,66 | 0,52 |
| Co | <0,01 | <0,020 | --- | --- | --- | --- | <0,020 |
| Ni | <0,02 | 0,68 | 0,33 | 0,06 | 0,06 | 12,8 | 0,65 |
| V | <0,02 | 0,28 | 0,18 | 0,20 | 0,19 | --- | 0,28 |
| Al | <0,04 | <0,020 | 0,034 | 0,007 | 0,007 | --- | <0,020 |
| B | <0,015 | <0,010 | --- | --- | 0,0028 | 0,0033 | <0,010 |
| Cu | <0,025 | 0,096 | --- | --- | --- | --- | 0,060 |
| Nb | <0,1 | <0,010 | --- | 0,069 | 0,063 | --- | <0,010 |
| P | <0,05 | <0,020 | 0,02 | 0,008 | 0,011 | 0,027 | <0,020 |
| Si | <0,025 | 0,27 | 0,38 | 0,04 | 0,02 | 0,38 | 0,23 |
| S | 0,002 | <0,001 | 0,002 | 0,001 | 0,006 | 0,002 | <0,001 |
| N | 0,0008 | 0,0610 | --- | --- | 0,043 | 0,118 | 0,0180 |

Tabelle 14.1.a: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | X 20 CrMoV 12 1 | P91 | G-9Cr-1Mo-1W | 10Cr-1Mo-1W | 9Cr-1Mo |
|---------------|-----------------------|-------|--------------|-------------|---------|
| Interne Bez.: | DEC | DRQ | FAF | FAG | FAJ |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,185 | 0,10 | 0,115 | 0,082 | 0,173 |
| Cr | 10,4 | 8,6 | 9,3 | 10,3 | 9,2 |
| Mo | 0,52 | 0,93 | 0,95 | 1,05 | 1,55 |
| W | <0,030 | --- | 0,95 | 1,05 | <0,030 |
| Mn | 0,52 | 0,41 | 0,93 | 0,43 | 0,061 |
| Co | <0,020 | --- | <0,020 | <0,020 | 0,050 |
| Ni | 0,65 | 0,26 | 0,83 | 0,75 | 0,095 |
| V | 0,28 | 0,205 | 0,22 | 0,20 | 0,29 |
| Al | <0,020 | --- | <0,020 | <0,020 | <0,020 |
| B | <0,010 | --- | <0,010 | <0,010 | --- |
| Cu | 0,060 | --- | 0,031 | 0,030 | 0,012 |
| Nb | <0,010 | --- | 0,100 | 0,080 | 0,095 |
| P | <0,020 | --- | <0,020 | <0,020 | <0,020 |
| Si | 0,23 | 0,36 | 0,20 | 0,095 | 0,070 |
| S | <0,001 | --- | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| N | 0,0180 | 0,053 | 0,0540 | 0,0410 | --- |

Tabelle 14.1.b: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | 10Cr-0,5Mo-2W | 30 CrMoNiV 5 11 | 10Cr-1,4Mo | 10Cr-2,5W-Co | P91 NF616 |
|---------------|---------------|-----------------------|------------|--------------|--------------|
| Interne Bez.: | FAM | FAK | FAP | FAS | FLD |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,121 | 0,297 | 0,112 | 0,092 | 0,12 |
| Cr | 11,0 | 1,3 | 10,1 | 10,8 | 9,07 |
| Mo | 0,51 | 1,08 | 1,40 | 0,16 | 0,46 |
| W | 1,70 | <0,030 | <0,03 | 2,70 | 1,79 |
| Mn | 0,54 | 0,64 | 0,50 | 0,45 | 0,47 |
| Co | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 2,6 | --- |
| Ni | 0,71 | 0,72 | 0,59 | 0,53 | 0,06 |
| V | 0,24 | 0,28 | 0,23 | 0,23 | 0,19 |
| Al | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 0,007 |
| B | --- | <0,010 | <0,010 | --- | 0,028 |
| Cu | --- | 0,072 | 0,051 | --- | --- |
| Nb | --- | <0,010 | 0,073 | --- | 0,063 |
| P | <0,020 | <0,020 | <0,020 | <0,020 | 0,011 |
| Si | 0,053 | 0,058 | 0,018 | 0,075 | 0,02 |
| S | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | 0,006 |
| N | --- | 0,0094 | 0,0612 | --- | 0,043 |

Tabelle 14.1.c: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | Fe 9Cr | Fe 9Cr 2V | Fe 9Cr 2W | Fe 9Cr 2Mo | Fe 9Cr 2Co | Fe 9Cr 0,10C |
|---------------|-----------|-----------------|-----------------|------------------|------------------|--------------------|
| Interne Bez.: | FLS | FLT | FLU | FLW | FLX | FLY |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,004 | 0,004 | 0,004 | <0,002 | <0,002 | 0,085 |
| Cr | 9,11 | 9,16 | 9,07 | 9,04 | 9,02 | 9,07 |
| Mo | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 2,05 | <0,01 | <0,01 |
| W | <0,08 | <0,08 | 2,0 | <0,08 | <0,08 | <0,08 |
| Mn | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Co | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 2,04 | <0,01 |
| Ni | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| V | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Al | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 | <0,03 |
| B | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Cu | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Nb | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| P | <0,015 | <0,015 | <0,015 | <0,015 | <0,015 | <0,015 |
| Si | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| S | 0,008 | 0,008 | 0,009 | 0,008 | 0,008 | 0,009 |
| N | 0,0007 | 0,0015 | 0,0005 | 0,0017 | 0,0006 | 0,0007 |

Tabelle 14.1.d: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | 10Cr-1Mo-1W | 21 CrNiMoV 5 5 11 | Fe 8Cr | Fe 9Cr | Fe 9Cr | Fe 8Cr |
|---------------|-------------|-------------------------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Interne Bez.: | FVL | FVQ | HAJ | HAL | HAP | HAS |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,081 | 0,209 | 0,012 | 0,002 | 0,003 | 0,004 |
| Cr | 10,5 | 1,1 | 8,18 | 8,92 | 8,72 | 7,75 |
| Mo | 1,06 | 1,11 | 0,27 | 0,025 | 0,17 | 0,033 |
| W | 0,81 | <0,01 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Mn | 0,43 | 1,05 | <0,005 | <0,005 | 0,078 | <0,005 |
| Co | <0,005 | 0,016 | 0,008 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Ni | 0,5 | 0,95 | 0,017 | <0,01 | <0,01 | 0,022 |
| V | 0,11 | 0,28 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Al | 0,015 | 0,02 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| B | <0,005 | <0,01 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Cu | 0,016 | 0,063 | <0,005 | 0,006 | <0,005 | <0,005 |
| Nb | 0,03 | <0,01 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| P | <0,01 | <0,01 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Si | 0,065 | 0,1 | <0,01 | 1,90 | <0,01 | <0,01 |
| S | 0,002 | 0,005 | 0,008 | 0,008 | 0,009 | 0,009 |
| N | 0,0518 | 0,0088 | <0,0002 | 0,0004 | <0,0002 | <0,0002 |

Tabelle 14.1.e: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | Fe 8Cr 6Co | Fe 11Cr | Fe 10Cr | Fe 10Cr | Fe 10Cr |
|---------------|------------------|------------|------------|------------|------------|
| Interne Bez.: | HAX | HBB | HBD | HBH | HBK |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,002 | 0,002 | 0,002 | <0,001 | 0,002 |
| Cr | 8,10 | 10,6 | 10,0 | 10,2 | 10,2 |
| Mo | 0,051 | <0,005 | <0,005 | 0,061 | <0,005 |
| W | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Mn | <0,005 | <0,005 | <0,005 | 0,061 | <0,005 |
| Co | 5,86 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Ni | <0,01 | 0,014 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| V | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Al | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| B | <0,005 | <0,005 | 0,009 | <0,005 | <0,005 |
| Cu | <0,005 | 0,011 | <0,005 | <0,005 | <0,005 |
| Nb | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| P | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 | <0,02 |
| Si | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| S | 0,011 | 0,01 | 0,009 | 0,011 | 0,010 |
| N | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | <0,0002 | 0,0002 |

Tabelle 14.1.f: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | Fe 9Cr 6Co | Fe 8Cr | Fe 9Cr 2Mn | Fe 11Cr | Fe 11Cr 2Mn | Fe 11Cr 6Co |
|---------------|------------------|-----------|------------------|------------|-------------------|-------------------|
| Interne Bez.: | HBR | HDB | HDD | HDH | HDL | HDP |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,002 | 0,002 | <0,001 | <0,001 | <0,001 | <0,001 |
| Cr | 8,91 | 9,67 | 9,66 | 11,2 | 11,1 | 11,4 |
| Mo | <0,005 | 0,064 | 0,022 | 0,016 | 0,029 | 0,026 |
| W | <0,02 | <0,01 | 0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Mn | <0,005 | 0,04 | 1,89 | <0,01 | 1,80 | <0,01 |
| Co | 5,95 | 0,078 | 0,071 | 0,071 | 0,069 | 5,69 |
| Ni | 0,013 | 0,014 | 0,013 | <0,01 | <0,01 | 0,019 |
| V | <0,005 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Al | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| B | <0,005 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Cu | <0,005 | 0,012 | 0,011 | 0,013 | 0,016 | 0,019 |
| Nb | <0,02 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| P | <0,02 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Si | 0,014 | 0,010 | <0,01 | 0,019 | 0,017 | 0,010 |
| S | 0,007 | 0,006 | 0,005 | 0,006 | 0,008 | 0,006 |
| N | <0,0002 | 0,0015 | 0,0005 | 0,0008 | 0,0029 | 0,0024 |

Tabelle 14.1.g: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

| Werkstoff | Fe 10Cr 0,2Si | Fe 10Cr 0,4Si | Fe 10Cr 0,5Si | Fe 10Cr 1Si | Fe 10Cr 1,5Si |
|---------------|---------------------|---------------------|---------------------|-------------------|---------------------|
| Interne Bez.: | HEX | HEY | HEZ | HFA | HFB |
| Fe | Basis | Basis | Basis | Basis | Basis |
| C | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,003 | 0,002 |
| Cr | 10,1 | 10,1 | 10,2 | 10,2 | 10,1 |
| Mo | 0,019 | 0,012 | 0,019 | 0,011 | 0,19 |
| W | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Mn | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Co | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | 0,030 |
| Ni | 0,021 | 0,035 | 0,011 | 0,013 | 0,010 |
| V | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Al | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| B | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Cu | 0,023 | 0,029 | 0,017 | 0,014 | 0,015 |
| Nb | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| P | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 | <0,01 |
| Si | 0,22 | 0,40 | 0,52 | 0,99 | 1,56 |
| S | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,006 | 0,007 |
| N | 0,0011 | 0,0021 | 0,0040 | 0,0010 | 0,0227 |

Tabelle 14.1.h: Zusammensetzung der Legierungen in Massen%

Danksagung

Die Autoren bedanken sich bei der SIEMENS AG (KWU Mülheim) für die finanzielle Unterstützung der Arbeit.

Unser Dank gilt weiterhin den Damen und Herren des ZCH für die Durchführung der chemischen Analysen der Materialien.

Für die Unterstützung durch die verschiedenen Arbeitsgruppen im I WV2 des Forschungszentrums Jülich bedanken wir uns ganz herzlich.

Forschungszentrum Jülich

JüL-3883
Juni 2001
ISSN 0944-2952

