

**Abscheidung und Charakterisierung von
Sol-Gel-Aluminiumoxidschichten auf kommerziellen
Kraftwerksstählen zum Schutz gegen Korrosion bei
Oxyfuel-Verbrennung**

Dissertation zur Erlangung des akademischen Grades
Doktor der Naturwissenschaften
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von

Wencke Schulz

Freie Universität  **Berlin**

**Eingereicht am Fachbereich Geowissenschaften
der Freien Universität
Berlin**

Angefertigt an der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung

Februar 2015

Erstgutachter:

Prof. Dr. Susan Schorr

Zweitgutachter:

Dr. Ralf Milke

Tag der mündlichen Prüfung:

24.09.2015

Arbeit eingereicht am:

18.02.2015

von:

Wencke Schulz

*Zwei Dinge sind zu unserer Arbeit nötig:
Unermüdliche Ausdauer und die Bereitschaft,
etwas, in das man viel Zeit und Arbeit gesteckt hat,
wieder wegzuwerfen.*

Albert Einstein

*Für
meine Nola & Steven*

*Sowie
Judith, Marion & Peter*

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Dissertation selbst verfasst und keine anderen als die angegebenen Quellen und Hilfsmittel verwendet habe.

Berlin,

Wencke Schulz

Zusammenfassung

Das Ziel dieser Arbeit bestand in der Untersuchung und Darstellung des Potentials von Sol-Gel-Aluminiumoxidschichten zum Korrosionsschutz von herkömmlichen Kraftwerkstählen unter Oxyfuel-Bedingungen. Ausgangspunkt waren die im BAM-Fachbereich 5.6 erzielten Ergebnisse zum Spin-Coating mit modifizierten Yoldas- und Böhmit-Solen. Das Beschichten von Rohren mittels der Spin-Coating-Methode ist nicht möglich. Demnach musste die chemische Zusammensetzung der modifizierten Yoldas-Sole für die Dip- und Spray-Coating-Methode angepasst werden.

Das **Sol mit der Zusammensetzung s-0,52-6-1,5** mit einem Nitrat/Aluminium-Verhältnis von 0,52, einem Feststoffgehalt von 6 Ma% und einem PVP (Bindemittel)-Gehalt von 1,5 Ma% erfüllte als Einziges die erforderlichen Kriterien: **Langzeitstabilität**; die Ausbildung **geschlossener, rissfreier und gut haftender Schichten** auf polierten Metalloberflächen sowie eine **hohe Schutzwirkung** gegenüber der Korrosion in **H₂O-CO₂-O₂-SO₂** für mindestens 1000 h bei 600 °C.

Mithilfe der Tauchmethode wurden der kommerzielle Kraftwerkstahl X20CrMoV12-1 (X20) und der Stahl X12Cr13 mit diesem Sol erfolgreich beschichtet. Um einen Korrosionsschutz dieser Stähle zu gewährleisten, ist eine mindestens 400 nm dicke Aluminiumoxidschicht (δ -Al₂O₃) notwendig. Selbst nach 1000-stündiger Auslagerung in einer H₂O-CO₂-O₂-SO₂-Atmosphäre bei 600°C war die Korrosion der beschichteten gegenüber den unbeschichteten Proben signifikant verringert. Schwefel und Kohlenstoff waren an den Substratoberflächen bzw. unterhalb des Coatings nicht nachweisbar. Somit konnte der Transport der Rauchgaskomponenten SO₂ und CO₂ in und durch die Aluminiumoxidschicht effektiv behindert werden. Aufgrund der Diffusion von Legierungselementen (Cr, Mn, Si) in die Aluminiumoxidschicht kommt es zur Bildung von Mischoxiden (z.B. δ -(Al,Cr)₂O₃). Diese Mischoxidbildung trägt wesentlich zum Korrosionsschutz bei.

Sowohl die Langzeitstabilität des Sols s-0,52-6-1,5, als auch die hohe Schutzwirkung der Aluminiumoxidschicht auf den Kraftwerkstählen sind eine gute Basis für eine industrielle Anwendung.

Abstract

The objective of the present work was the investigation and demonstration of the potential of sol-gel alumina layers as corrosion protection of commercial power plant steels under oxyfuel conditions. The starting points of this work were modified Yoldas-sols which were developed in the BAM-department 5.6. These sols were suitable for the spin-coating method only. The application of coatings on tubes by spin-coating is impossible. Therefore, the chemical composition of the modified Yoldas-sol had to be adapted to the dip- and spray-coating techniques.

Exclusively the sol with the composition **s-0.52-6-1.5** with a nitrate/aluminium ratio of 0.52; a solid content of 6 wt.% and a PVP (binder) content of 1.5 wt.% could fulfill the necessary criteria: **long-term stability**; formation of a **dense, crack-free and well adhered layer** on polished metal surfaces; as well as **high protective abilities** against corrosion in **H₂O-CO₂-O₂-SO₂**.

The commercial power plant steel X20CrMoV12-1 (X20) and the steel X12Cr13 were successfully coated with the sol s-0.52-6-1.5 by means of the dip-coating method. An at least 400 nm thick alumina layer (δ -Al₂O₃) is necessary to ensure the corrosion protection of these steels. The corrosion of the coated samples compared to that of the uncoated ones was significantly reduced, even after 1000 h of exposure in a H₂O-CO₂-O₂-SO₂ atmosphere at 600°C. Sulfur and carbon were not detected at the substrate surface or beneath the coating. Hence the transport of the flue gas components SO₂ and CO₂ into as well as through the alumina layer could be hindered. The diffusion of the alloying elements (Cr, Mn, Si) into the alumina layer resulted in the formation of mixed oxides like δ -(Al,Cr)₂O₃. Formation of such phases considerably contributed to the corrosion protection.

The long-term stability of the sol s-0.52-6-1.5 and the high protective abilities of the alumina layer on commercial power plant steels provide a good basis for an industrial application.

Inhaltsverzeichnis

0	Abkürzungsverzeichnis	0
1	Einleitung	1
2	Alumosole	4
2.1	Grundlagen	4
2.1.1	Sol-Gel-Prozess und Herstellung von Alumosolen.....	4
2.1.2	Al-O-Spezies in Lösungen und Solen.....	7
2.1.3	Sol-Eigenschaften und deren Bedeutung für den Coatingprozess.....	8
2.2	Experimentelle Details	15
2.2.1	Herstellung von Dip-Coating-Solen.....	15
2.2.2	Herstellung von Spray-Coating-Solen.....	18
2.2.3	²⁷ Al-NMR-Spektroskopie.....	19
2.2.4	Rheologisches Verhalten der Sole.....	19
2.2.5	Benetzungsverhalten und OFS.....	20
2.3	Ergebnisse	21
2.3.1	Zeitliche Stabilität der Sole.....	21
2.3.2	Aluminium-Sauerstoff-Spezies.....	22
2.3.3	Rheologisches Verhalten.....	23
2.3.4	Benetzungsverhalten.....	26
2.4	Diskussion	30
2.4.1	Zeitliche Stabilität der Sole und Al-O-Speziation.....	30
2.4.2	Einfluss des rheologischen Verhaltens der modifizierten Yoldas-Sole auf den Coatingprozess.....	34
2.4.3	Benetzungsverhalten.....	37
2.5	Zusammenfassung	40
3	Aluminiumoxidschicht	41
3.1	Grundlagen	42
3.1.1	Aluminiumhydroxide.....	42
3.1.2	Aluminiumoxide.....	43
3.1.3	Phasentransformation.....	44
3.1.4	Reaktionen in Aluminiumoxidschichten.....	45
3.1.5	Dip-Coating-Prozess.....	47
3.1.6	Spray-Coating-Prozess.....	49
3.2	Experimentelle Details	51
3.2.1	Charakterisierung der Übergangstonerden.....	51
3.2.2	Präparation der Stahloberflächen.....	51
3.2.3	Tauchbeschichtung (Dip-Coating-Prozess).....	53
3.2.4	Sprühbeschichtung (Spray-Coating-Prozess).....	55
3.2.5	Coatingdicke.....	58
3.3	Ergebnisse	61

3.3.1	Charakterisierung von Xerogelen mittels DTA-TG und XRD.....	61
3.3.2	Charakterisierung der Substratoberflächen.....	66
3.3.3	Coating nach der Wärmebehandlung.....	66
3.3.4	Charakterisierung eines Coatings mittels TEM.....	79
3.4	Diskussion.....	84
3.4.1	Phasenbestand und thermisch induzierte Reaktionen	84
3.4.2	Bestimmung der Schichtdicke und Einfluss von PVP.....	86
3.4.3	Aluminiumoxidschicht auf Stahl mittels Tauchmethode.....	87
3.4.4	Spray-Coating	88
3.4.5	Einfluss des Chroms auf die Haftung des Coatings	91
3.5	Zusammenfassung	92
4	Korrosion.....	93
4.1	Grundlagen.....	94
4.1.1	Legierungselemente.....	94
4.1.2	Ferritisch-Martensitische Stähle	94
4.1.3	Hochtemperaturkorrosion.....	96
4.1.4	Wechselwirkung von SO ₂ auf die reinen Legierungselemente Cr, Mn, Fe	97
4.1.5	Korrosion von Stählen.....	99
4.1.6	Aluminiumoxid als Korrosionsschutzschicht.....	102
4.2	Experimentelle Details.....	107
4.2.1	Korrosionsanlage und Testbedingungen.....	107
4.2.2	Dokumentation der Probenoberflächen.....	110
4.2.3	Herstellung metallographischer Schliffe	111
4.2.4	Phasenaufbau und Schichtdicke	112
4.2.5	Aufkohlung	112
4.3	Ergebnisse.....	115
4.3.1	Masseänderung.....	116
4.3.2	Oberflächen der mittels Dip-Coating beschichteten Proben.....	117
4.3.3	Oberfläche der mittels Spray-Coating beschichteten Probe.....	122
4.3.4	Oberfläche der unbeschichteten Proben	123
4.3.5	Phasenanalyse der Oxidinseln und Oxidschichten.....	128
4.3.6	Phasenanalyse der mittels Tauchen hergestellten Aluminiumoxidschicht.....	129
4.3.7	Aufkohlung nach der Korrosion in H ₂ O-CO ₂ -O ₂ -SO ₂	149
4.4	Diskussion.....	151
4.4.1	Phasenbildung der unbeschichteten Substrate in H ₂ O-CO ₂ -O ₂ -SO ₂	151
4.4.2	Einfluss der Substratoberfläche auf den Beschichtungsprozess und die Korrosion	152
4.4.3	Phasenzusammensetzung des Coatings nach der Korrosion in H ₂ O-CO ₂ -O ₂ -SO ₂	158
4.5	Zusammenfassung	165
5	Bewertung und Ausblick	166
6	Literaturverzeichnis	169
7	Danksagung	177
8	Anhang.....	179

0 Abkürzungsverzeichnis

ASB	<u>A</u>luminium-<u>t</u>ri-<u>s</u>ec-<u>b</u>utanolat ($C_{12}H_{27}AlO_3 - Al[OCH(CH_3)C_2H_5]_3$)
DTA	<u>D</u>ifferenz-<u>T</u>hermo<u>a</u>nalyse
EBS D	<u>E</u>lectron <u>B</u>ack<u>s</u>cattered <u>D</u>iffraction
EDX	<u>E</u>nergy <u>D</u>ispersive <u>X</u>-Ray (Energiedispersive Röntgenspektroskopie)
EELS	<u>E</u>lectron <u>E</u>nergy <u>L</u>oss <u>S</u>pectroscopy (Elektronenenergieverlustspektroskopie)
ESMA	<u>E</u>lektronen<u>s</u>trahl<u>m</u>ikrosonden<u>a</u>nalyse
FIB	<u>F</u>ocused <u>I</u>on <u>B</u>eam (Ionenfeinstrahlanlage)
HDK	<u>H</u>exagonal <u>D</u>ichteste <u>K</u>ugelpackung
HP	<u>H</u>ydro<u>p</u>alat
JCPDS-ICDD	<u>J</u>oint <u>C</u>ommittee on <u>P</u>owder <u>D</u>iffraction <u>S</u>tandards-<u>I</u>nternational <u>C</u>entre for <u>D</u>iffraction <u>D</u>ata
KDK	<u>K</u>ubisch <u>D</u>ichteste <u>K</u>ugelpackung
LIMI	<u>L</u>icht<u>m</u>ikroskopie
Ma%	Gewichtsprozent/Masseprozent
NMR	<u>N</u>uclear <u>m</u>agnetic <u>r</u>esonance (Kernspinresonanz)
OFS	<u>O</u>berflächenspannung
PVP	<u>P</u>oly<u>v</u>inyl<u>p</u>yrrolidon
REM	<u>R</u>aster<u>e</u>lektronen<u>m</u>ikroskopie
RT	<u>R</u>aum<u>t</u>emperatur
STEM	<u>S</u>canning <u>T</u>ransmission<u>s</u>elektronen<u>m</u>ikroskopie (Rastertransmissionselektronenmikroskop)
TEM	<u>T</u>ransmission<u>s</u>elektronen<u>m</u>ikroskopie
TG	<u>T</u>hermogravimetrie
TGA	<u>T</u>hermogravimetrische <u>A</u>nalyse
UV	<u>U</u>ltraviolett
VIS	<u>V</u>isible (Sichtbares Licht)
WDX	<u>W</u>ellenlängen <u>D</u>ispersive <u>X</u>-Ray (Wellenlängendispersive Röntgenspektroskopie)
XRD	<u>X</u>-<u>R</u>ay <u>D</u>iffraction (Röntgenbeugung)
ZTU	<u>Z</u>eit-<u>T</u>emperatur-<u>U</u>mwandlungsschaubild

1 Einleitung

Aufgrund der hohen CO₂-Emission in die Atmosphäre verpflichtet das Kyoto-Protokoll die teilnehmenden Staaten, die klimawirksamen Gase zu reduzieren [KYO-1997]. Ein Viertel des CO₂-Ausstoßes wird durch Kraftwerke verursacht. Daher wurde das COORETEC („CO₂-Reduktions-Technologien“)-Programm [COO-2005] ins Leben gerufen, welches sich zur Aufgabe machte, eine CO₂-abscheidende Kraftwerkstechnologie zu entwickeln. Heute ist es möglich mit IGCC („Integrated Gasification Combined Cycle“)- und Oxyfuel-Anlagen diese Technologie anzuwenden. In Oxyfuel-Kraftwerken wird die Kohle mit reinem Sauerstoff verbrannt, d.h. der Stickstoff wird vor dem Verbrennungsprozess abgeschieden.

Solch eine effizientere Kraftwerks-Generation führt zu höheren Prozesstemperaturen und einer stärkeren Korrosion der eingesetzten Materialien. Kritische Komponenten im Kohlekraftwerk sind die Verdampferwände, Überhitzerrohre und Dampfleitungen. Hierfür werden ferritisch-martensitische Stähle verwendet, aufgrund ihrer niedrigen Wärmeausdehnung, hohen thermischen Leitfähigkeit, Langzeit stabilen mechanischen Eigenschaften und der akzeptablen Korrosionsbeständigkeit [VIS-2000][WRI-2005].

Eine typische Rauchgasatmosphäre in einer Oxyfuel-Anlage besteht aus CO₂, H₂O, O₂ und SO₂/SO₃ [COO-2014][HEL-2006][LÖS-2007]. Verschiedene Autoren untersuchten niedrig (13CrMo44, T24)- und hochlegierte Stähle (T92, X20CrMoV12-1 (X20), VM12SHC, DMV310N) auf deren Korrosionsverhalten unter Oxyfuel-Bedingungen [ABE-2009][SCH-2009][HÜN-2010][HÜN-2011][OLS-2012]. Während der Auslagerung für 1000 h in H₂O-CO₂ und H₂O-CO₂-O₂ bei 600 °C haben sich Oxidschichten auf den Stählen T92 und VM12SHC und Oxidinseln auf dem Stahl X20 gebildet. Diese bestehen aus einer äußeren (Hämatit, Magnetit) und einer inneren (Magnetit mit FeCr₂O₄-Ausscheidungen) Oxidationszone. Zusätzlich zeigen die 9-12 %-Chromstähle eine starke Aufkohlungszone unterhalb der Oxidschicht. Demnach stellte sich heute die Frage, welche Werkstoffe in einem Oxyfuel-Kraftwerk verwendet werden können. Eine ökonomisch vorteilhafte Möglichkeit wäre die Entwicklung einer Schutzschicht auf den herkömmlichen Kraftwerksstählen.

Aluminiumoxid (Al_2O_3) ist aufgrund seiner hohen elektrischen Beständigkeit, thermischen Leitfähigkeit, Härte, sowie hervorragenden mechanischen und chemischen Stabilität ein bewährtes Material zum Schutz gegen Oxidation [AGÜ-2007][AUE-1996][HÜB-2006][KNÖ-2008]. Aluminiumoxidschichten können z.B. durch Plasmaspritzen (plasma spraying [PS]) [DAR-2010], chemische Gasphasenabscheidung (chemical vapor deposition [CVD]) [CHO-2003], die Hochgeschwindigkeitsflammspritzen-Methode (HVOF [TUR-2005]) oder durch keramische Suspensionen (ceramic slurry) [AGÜ-2007] hergestellt werden.

Knödler et. al [KNÖ-2008] testete einen mit AlFeCoCr_{11} beschichteten P92 (~ 9% Cr). Die Beschichtung erfolgte an der INTA (Spanien) mittels der HVOF-Methode. Das Coating ist insgesamt intakt und die Substrate zeigten keinen Korrosionsangriff nach der Auslagerung in reinem Wasserdampf für 15000 h bei 637°C. Dennoch haben sich in der Schicht Risse gebildet, in denen Oxide detektiert wurden.

Slurry-Aluminid-Beschichtungen auf P92 untersuchte A. Agüero et. al [AGÜ-2007] bei 650°C unter Wasserdampf. Solche Coatings schützten den Stahl für 41000 h. Alternativ dazu können Al_2O_3 -Schichten durch die Sol-Gel-Methode auf Substrate aufgebracht werden [YOL-1975][HÜB-2006][DRE-2006][VAS-2007][VEL-2000].

Hübert et. al [HÜB-2006] produzierten ein redispergiertes Böhmit-Sol ($\gamma\text{-AlOOH}$). Die austenitischen Stähle AISI 316 und AISI 316Ti (~ 18 % chromium) wurden anschließend in dieses Sol getaucht und in drei Schritten wärmebehandelt. Abschließend führte die Wärmebehandlung zwischen 800 °C und 1000 °C im Vakuum für 1 h zur Bildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$. Während dieser Wärmebehandlung diffundierten verschiedene Legierungselemente in die $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht.

Modifizierte Yoldas-Sole erwiesen hohe Oxidationsbeständigkeit auf INC 718 [DRE-2006][DRE-2008-A]. Dressler et al. [DRE-2008-A] zeigten, dass Aluminiumoxidschichten auf INC 718 mittels Sol-Gel-Prozedur nach 4000 h Auslagerungszeit in Luft bei 800°C die Oxidation deutlich reduziert. Ebenso wurde in diesen Experimenten eine Interaktion zwischen Coating und Grundmaterial beobachtet. Die Legierungselemente Chrom und Titan diffundierten in diese Schicht. Der typische Kraftwerksstahl X20 mit einem Chromgehalt von ~ 11 % wurde mittels Spin-Coating-Methode mit einem modifizierten Yoldas-Sol beschichtet [FEI-2011][SCH-2013-A]. Während der Wärmebehandlung bei 600°C und 0,5 h in Luft hat sich eine $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ -Schicht auf der Substratoberfläche gebildet. Anschließend wurde der beschichtete X20 in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$ für 1000 h bei 600°C getestet. Das

insgesamt intakte Coating enthält lokale Defekte in Form von Oxidinseln, die mit den gleichen Korrosionsprodukten gefüllt sind, wie die der Oxidschicht auf den unbeschichteten X20. Die Diffusion der Legierungselemente Chrom und Mangan in die Aluminiumoxidschicht konnte ebenfalls beobachtet werden.

Das Ziel dieser Arbeit besteht in der Untersuchung und Darstellung des Potentials von Sol-Gel-Aluminiumoxidschichten zum Korrosionsschutz von herkömmlichen Kraftwerksstählen unter Oxyfuel-Bedingung (Abbildung 1-1).

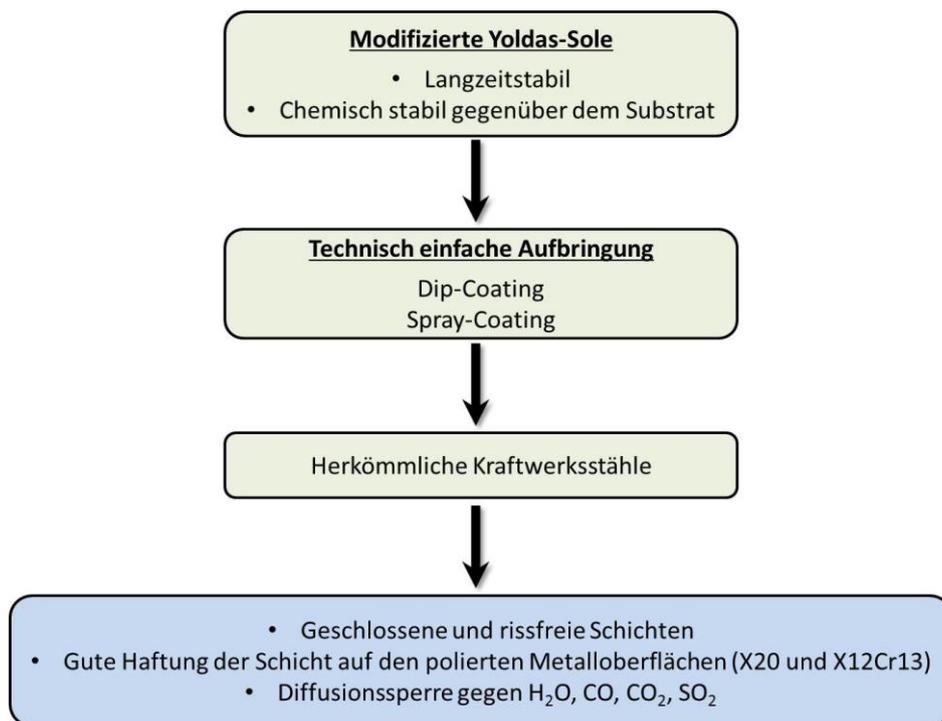


Abb. 1-1 Schematische Darstellung der Anforderungen an die Beschichtung von herkömmlichen Kraftwerksstählen

Anforderungen an die Herstellung von Schutzschichten sind das technisch einfache Aufbringen, Reparaturfähigkeit oder das Vorhandensein von "Selbtheilungsmechanismen" und eine möglichst niedrige Konsolidierungstemperatur. Es gibt verschiedene Methoden, um solche Komponenten zu beschichten. In dieser Arbeit liegt der Fokus in der Entwicklung von Alumosolen zum Beschichten von herkömmlichen Kraftwerksstählen mittels Tauch- (Dip-Coating) und Sprühmethode (Spray-Coating). Für die Anwendung im Kraftwerksbereich sollte die Schutzschicht selbst chemisch stabil gegenüber dem Substrat sein, sehr gut haften (auch unter Ermüdungsbedingungen) und den Transport von CO, H₂O, SO₂ und O₂ aus der Gasphase in den Stahl effektiv verhindern.

2 Alumosole

2.1 Grundlagen

2.1.1 Sol-Gel-Prozess und Herstellung von Alumosolen

Zur Herstellung von Aluminiumoxidschichten für das in der Arbeit verfolgte Ziel des Hochtemperaturkorrosionsschutzes bietet sich das Sol-Gel-Verfahren aus folgenden Gründen an:

- 1) *Preisgünstige Ausgangsstoffe*
- 2) *Einfaches Aufbringen durch Aufschleudern, Tauchen und Sprühen unter Umgebungsbedingungen*
- 3) *Variabilität der Schichtdicke*

Ein Sol ist eine Dispersion von festen Partikeln in einer Flüssigkeit [BRI-1990]. Die Teilchengröße in einem Sol liegt zwischen 1 nm und 100 nm [BUL-2007]. Die in der Arbeit verwendeten modifizierten Yoldas-Sole enthalten Teilchen der Größe 35 nm bis 75 nm [DRE-2006][FEI-2011].

Ein Gel besteht aus mindestens zwei Phasen [SCH-2001]. Ein porenreiches Netzwerk, aus einem organischen oder anorganischen Polymer, bildet die feste Phase. Die Poren können mit einer flüssigen Phase (Hydrogele-Wasser oder Alkogele-Alkohol) oder einer gasförmigen Phase (Aerogele) gefüllt sein. Bei Entfernung des Dispersionsmittels unter Umgebungsbedingung entsteht ein Xerogel [BRI-1990]. Diese Zusammenhänge sind in Abbildung 2-1 schematisch dargestellt.

Allgemein werden im Sol-Gel-Prozess Prekursoren auf der Basis von Metall-Alkoholaten verwendet [BRI-1990]. Durch Hydrolyse der Prekursoren und Kondensation der Zwischenprodukte in wässrigen oder organischen Medien bilden sich anorganische Polymere mit M-O-M-Bindungen (M = Metall).

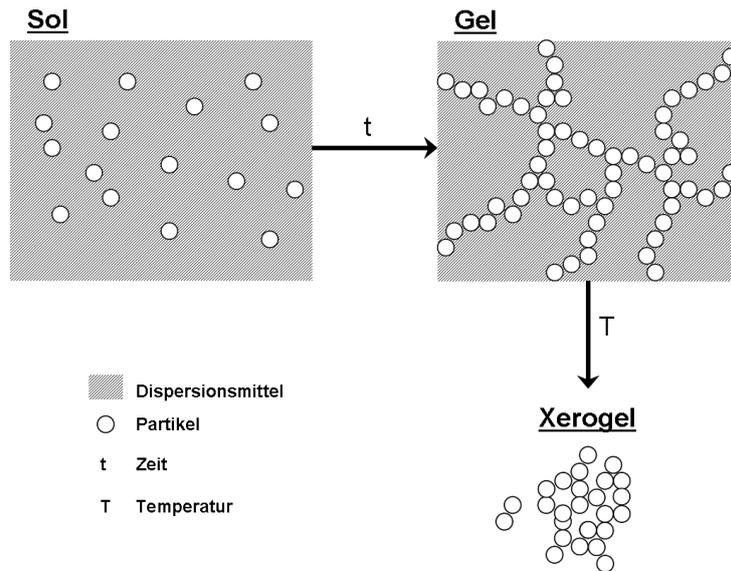


Abb. 2-1 Zusammenhang zwischen Sol-Gel-Übergang und Xerogel-Herstellung.

Der Ausgangspunkt für die in der vorliegenden Arbeit verwendeten Sole ist das 1975 von B.E. Yoldas beschriebene Verfahren zur Herstellung von Alumosolen auf der Basis von Alkoxiden [YOL-1975]. Aluminium-tri-iso-propanolat ($\text{Al}(\text{OC}_3\text{H}_7^i)_3$) oder Aluminium-tri-sec-butanolat (ASB; $\text{Al}(\text{OC}_4\text{H}_9^s)_3$) wurden zunächst in einem Überschuss an Wasser unter starkem Rühren bei 75 °C hydrolysiert. Die daraus resultierende gelartige Flüssigkeit besteht aus Wasser, dem entsprechenden Alkohol und koagulierten Böhmit ($\gamma\text{-AlOOH}$)- bzw. Pseudoböhmitteilchen (Abbildung 2-2). Durch Zugabe einer Säure bei etwa 80 °C entsteht ein klares Sol (Peptisation). Für den Peptisationsvorgang testete Yoldas verschiedene Säuren, wobei sich Salpetersäure (HNO_3), Salzsäure (HCl), Perchlorsäure (HClO_4), Essigsäure (CH_3COOH) und Trichloressigsäure (CCl_3COOH) als geeignet erwiesen.

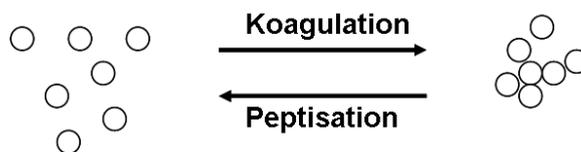


Abb. 2-2 Koagulation und Peptisation in Solen.

Um den Schritt der Peptisation zu vermeiden, kann die Hydrolyse im sauren Medium durchgeführt werden [DRE-2006][NOF-2006][CLA-1989]. Die resultierenden Sole enthalten verschiedene Aluminium-Sauerstoff-Spezies und werden deshalb als modifizierte Yoldas-Sole und deren Herstellung als modifiziertes Yoldas-Verfahren bezeichnet [NOF-2006]. Für die Synthese eines modifizierten Yoldas-Sols wird eine

Aluminiumnitrat-Lösung auf 87 °C erhitzt und ASB unter starkem Rühren zugegeben (Abbildung 2-3).

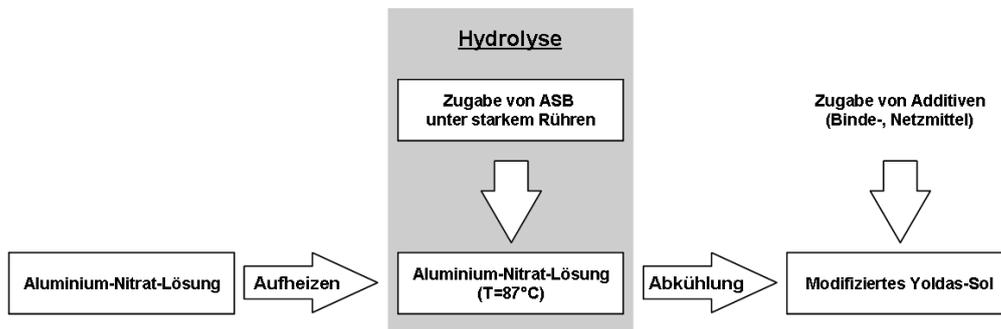


Abb. 2-3 Schema der Solsynthese nach dem modifizierten Yoldas-Verfahren.

Zur Beschreibung der bei der Solsynthese ablaufenden Prozesse sind die folgenden Reaktionen zu berücksichtigen:

a) Herstellung einer Aluminiumnitrat-Lösung

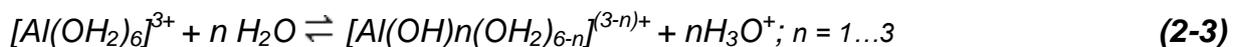
Aluminium-Nitrat dissoziiert in Wasser gemäß:



Die Al^{3+} -Ionen werden hydratisiert und liegen 6-fach koordiniert in der Lösung vor:



Die hydratisierten Al^{3+} -Ionen unterliegen der Hydrolyse gemäß:



und folglich reagiert die Lösung sauer ($\text{pH} < 7$).

b) Zugabe von ASB

Die Produkte der Hydrolyse von ASB in wässrigen Lösungen hängen von deren pH-Wert und Temperatur ab (Abbildung 2-4) [NAZ-1990]. Die gewählten Parameter der hier angewandten modifizierten Yoldas-Synthese entsprechen hohen H^+/Al -Verhältnissen und hohen Temperaturen. Dementsprechend sollte ein viskoses Alumosol resultieren (Abbildung 2-4).

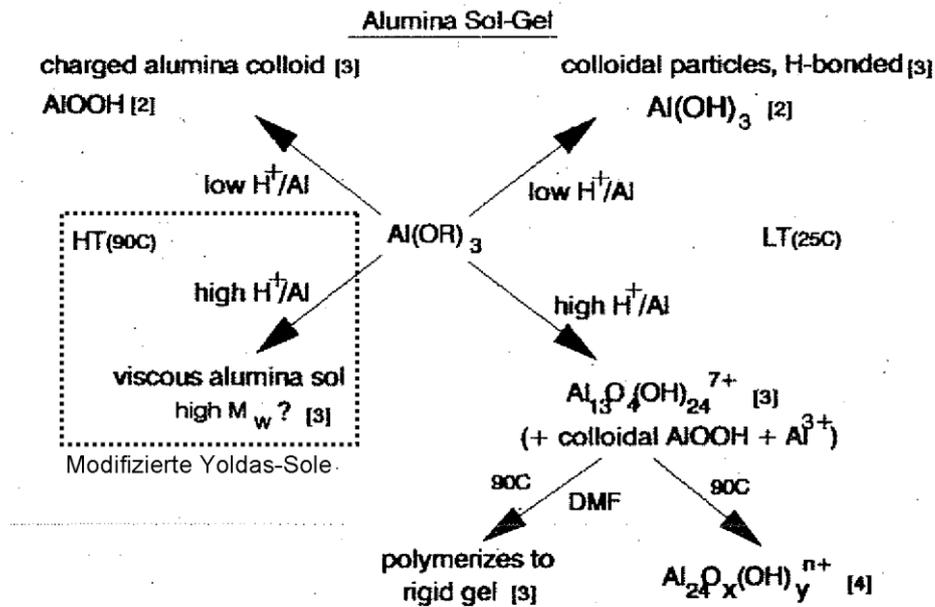


Abb. 2-4 Einfluss von pH-Wert und Temperatur auf die Al-O-Spezies in Solen [NAZ-1990].

In Abhängigkeit vom pH-Wert und der Aluminiumkonzentration können durch Kondensationsreaktionen verschiedene Oligomere gebildet werden. Zum Beispiel ließe sich die Bildung eines Dimers gemäß Gleichung (2-4) [BRI-1990] beschreiben:



2.1.2 Al-O-Spezies in Lösungen und Solen

Abbildung 2-4 gibt einen ersten Überblick über die Bildung möglicher Al-O-Spezies in Abhängigkeit von pH-Wert und Temperatur. Tabelle 2-1 fasst die diesbezüglichen Ergebnisse verschiedener Autoren zusammen.

Monomere treten im gesamten pH-Bereich auf und die Art von Polymeren und Oligomeren hängt vom pH-Wert ab (Tabelle 2-1). Bei einem $\text{pH} > 3$ bilden sich Al_{13} -Polykationen [NOF-2006]. Diese Polykationen bestehen aus einer $[\text{AlO}_4]$ -Einheit und 12 $[\text{AlO}_6]$ -Einheiten. Al_{13} -Polykationen sind metastabile Polymere. Bei dieser Art von Sol-Herstellung (modifizierte Yoldas-Sole) lässt sich ein weiteres Polykation $\text{Al}_{30}\text{O}_8(\text{OH})_{56}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{18+}$ beobachten [NOF-2006].

Die genannten Spezies sind mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie detektierbar. Nofz et. al. [NOF-2006] untersuchten die Al-O-Spezies in modifizierten Yoldas-Solen. Eine reine, stark verdünnte Aluminiumnitrat-Lösung besitzt den charakteristischen Peak von Al^{3+} -Monomeren bei 0 ppm. Die 6-fach koordinierten Aluminium-Spezies liegen

entweder als Monomere $[\text{Al}(\text{OH}_2)_6]^{3+}$ bei 0-0,4 ppm, Dimere $[\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{OH}_2)_8]^{4+}$ bei 0-0,77 ppm, Trimere $[\text{Al}_3(\text{OH})_4(\text{OH})_9]^{5+}$ bei 4,3 ppm oder Polymere bei 10-12,5 ppm vor. Das 4-fach koordinierte Al^{3+} zeigt sein Signal bei ~63 ppm (Al_{13} -Polykationen) bzw. bei 70,2 ppm (Al_{30} -Polykationen).

Tabelle 2-1

Al-Spezies in Abhängigkeit vom pH-Wert wässriger Systeme

pH-Wert	Al-Spezies	Quelle
1,4-3,7	$\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ Dimer $\text{Al}_2(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$	[MOR-1995]
< 3	Al^{3+}	[SAR-2007]
> 3	Al_{13} -Polykationen	[DRE-2006][NOF-2006]
4,2	Al_{13} -Polykationen	[BRU-1999]
< 5	Al^{3+} Al_{13} -Polykationen	[LUH-2011] [JOL-2011]
4-5	$[\text{Al}(\text{OH})]^{2+}$	[SAR-2007]
5-5,4	$\text{Al}(\text{OH})^{2+}$	[LUH-2011]
> 4,5	$([\text{Al}_6(\text{OH})_{12}(\text{H}_2\text{O})_{12}]^{6+} \text{ und } [\text{Al}_8(\text{OH})_{20}]^{4+})$	[SAR-2007]
5,5-5,9	$[\text{Al}(\text{OH})_2]^+$	
5,9-6,1	$[\text{Al}(\text{OH})_3]$	[LUH-2011]
> 6,1	$[\text{Al}(\text{OH})_4]$	

2.1.3 Sol-Eigenschaften und deren Bedeutung für den Coatingprozess

Das Ziel der Sol- und Prozessoptimierung sind geschlossene und rissfreie Schichten definierter Dicke. Hierfür entscheidende Sol-Eigenschaften sind die Viskosität bzw. das rheologische Verhalten und die Oberflächenspannung (OFS). Diese hängen von den Syntheseparametern ab, wie in Abbildung 2-5 dargestellt. Je nach Beschichtungsverfahren (Spin- [Schleudern], Dip- [Tauchen], Spray- [Sprühen] Coating) müssen die Eigenschaften der modifizierten Yoldas-Sole angepasst werden. Der Nitrat- und Feststoffgehalt, sowie die Zugabe von organischen Bindern bestimmen die Viskosität. Die für die Benetzung der Substrate entscheidende OFS der Sole hängt vom Dispersionsmittel und der Zugabe von Netzmitteln ab.

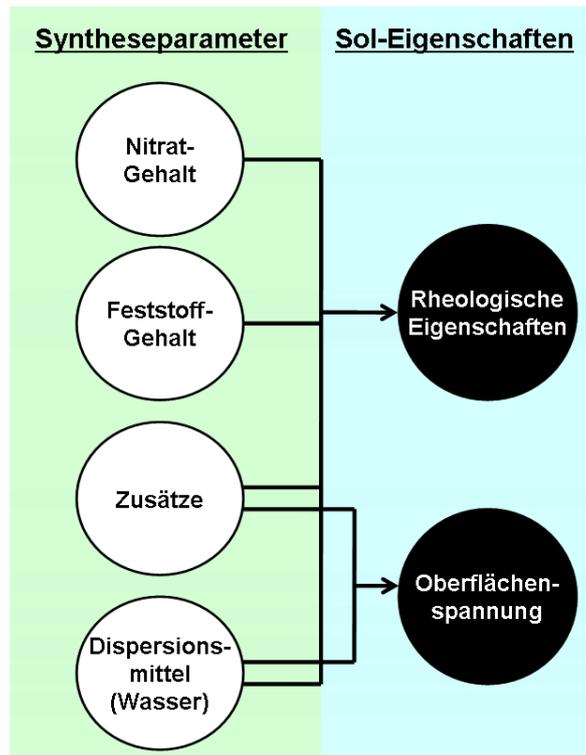


Abb. 2-5 Zusammenhang zwischen Syntheseparametern und Sol-Eigenschaften.

(1) Rheologisches Verhalten der Sole

Für die Optimierung der modifizierten Yoldas-Sole für einen bestimmten Beschichtungsprozess (z.B. Spin-, Dip-, Spray-Coating) spielt die Viskosität eine wichtige Rolle. Diese kann über den Feststoff- und Nitratgehalt sowie Zusätze eingestellt werden. Für den Spin-Coating-Prozess ergaben Sole mit Viskositäten von 2 mPas bis 18 mPas bei einer Rotationsgeschwindigkeit von 4000 U/min rissfreie Schichten von ~100 nm Dicke auf Glassubstraten [DRE-2006]. Die Viskositätswerte beziehen sich auf eine Scherrate von 2500 s^{-1} .

Das Fließverhalten der Sole (Abbildung 2-6) hat Einfluss auf die Homogenität der Schichten [SCH-1995]. Ein linearer Verlauf zwischen der Schubspannung und Scherrate entspricht einem Newtonschen Verhalten. Zeigt eine Flüssigkeit ein zeit- oder schergeschwindigkeitsabhängiges Verhalten, handelt es sich um eine nicht-Newtonsche Flüssigkeit, wobei zwischen drei Arten unterschieden wird. Ändert sich die Viskosität mit der Scherrate, so ist die Flüssigkeit strukturviskos. Eine zeitabhängige Viskositätsänderung nennt man Thixotropie. Wird eine Mindestschubspannung benötigt, um das Fließverhalten zu verändern, wird diese Flüssigkeit als Bingham-Fluid bezeichnet. Die modifizierten Yoldas-Sole sind in

Abhängigkeit von der Sol-Zusammensetzung entweder Newtonsch oder strukturviskos [DRE-2006]. Die für den Spin-Coating Prozess entwickelten modifizierten Yoldas-Sole zeigen ein Newtonsches Verhalten, d.h. die Viskosität ist unabhängig von der Scherrate [DRE-2006].

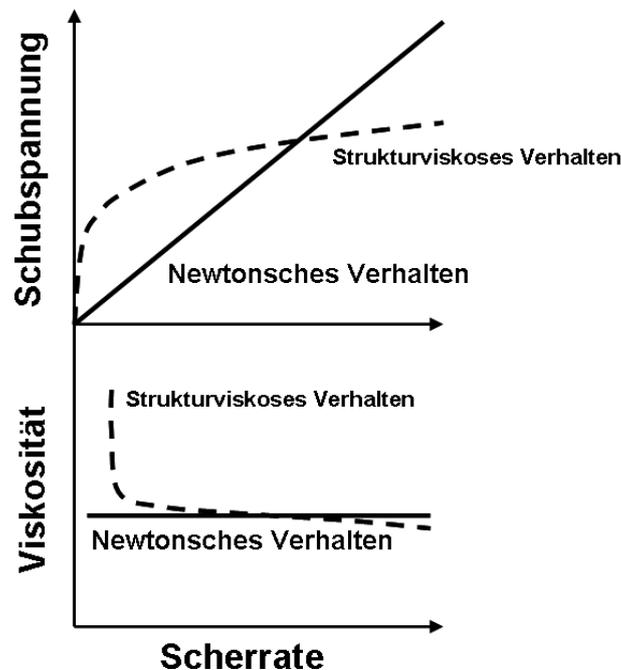


Abb. 2-6 Klassifizierung des rheologischen Verhaltens entsprechend des Zusammenhangs zwischen Viskosität, Schubspannung und Scherrate nach [SCH-1995].

Sakka und Kamiya [SAK-1982] untersuchten das rheologische Verhalten von Siliziumdioxid-Solen und konnten anhand der reduzierten Viskositäten zeigen, dass diese Sole kettenförmige Polymerpartikel enthalten. Das Viskositätsverhalten der Sole hängt von der Konzentration und Form der enthaltenen Partikel und deren Wechselwirkung ab. Die modifizierten Yoldas-Sole enthalten bei höheren Nitratgehalten ($\text{NO}_3^-/\text{Al} = 2,2$) und Feststoffgehalten oberhalb 6 Ma% kettenförmige Partikel und bei niedrigen Nitratgehalten ($\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,6$) bis zu einem Feststoffgehalt von 17,5 Ma% kugelförmige Partikel [DRE-2006]. Im letztgenannten Fall ist das Sol Newtonsch und langzeitstabil. Oberhalb eines Feststoffgehalts von 17,5 Ma% ($\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,6$) nimmt die Viskosität mit steigender Scherrate ab und kettenförmige Partikel werden diskutiert.

Durch die Zugabe von Bindemitteln zu einer Suspension oder wässrigen Lösung kann die Viskosität erhöht werden. Polyvinylpyrrolidon (PVP) ist eine vielseitig eingesetzte organische Substanz, die nach Reppe et al. [FIS-2009] hergestellt wird.

PVP (Molmassen 2.000-2.500.000 g/mol) ist ein hygroskopisches Pulver, welches in einem weiten pH-Bereich stabil ist [LUV-2011]. Resultierend aus der polaren Struktur von PVP bilden sich starke Wasserstoffbrückenbindungen und somit ist es gut wasserlöslich und erhöht die Viskosität wässriger Suspensionen. Der Einfluss von PVP auf modifizierte Yoldas-Sole wurde von Dressler et. al [DRE-2008] untersucht. PVP-freie modifizierte Yoldas-Sole und reine PVP-Lösungen zeigen einen geringen Anstieg der Viskosität mit steigendem Feststoffgehalt (4,2-18 Ma%). Die Zugabe einer reinen PVP-Lösung (2,4 Ma%) zu einem modifizierten Yoldas-Sol führte zu einer erhöhten Viskosität. Eine wässrige Lösung mit einer PVP-Konzentration bis 8 Ma% zeigte ein Newtonsches Fließverhalten. Wird die Konzentration an PVP erhöht, ändert sich das Verhalten der Lösung in strukturviskos. Die Zugabe einer wässrigen PVP-Lösung (1,5 Ma%) zu einem modifizierten Yoldas-Sol führte zu einem strukturviskosen Verhalten, aufgrund der Interaktion von Partikeln (z.B. Bildung von Netzwerkstrukturen) [ESU-1994]. Jing et al. [JIN-2007] beschreiben die Interaktion über C=O-Gruppen des PVP und OH-Gruppen der Böhmit-Partikel im Yoldas-Sol.

(2) Zusammenhang zwischen Rheologie und Coatingprozess

Neben der Spin-Coating-Methode bieten die Dip- und Spray-Coating-Methode eine Möglichkeit, Schichten auf verschiedenen Materialien mittels Sol-Gel-Prozedur herzustellen. Beide Methoden sind aus der Farbindustrie bekannt [SCH-1995]. Die Viskositätswerte der Beschichtungsstoffe für die Tauch- und Sprühmethode liegen signifikant höher, als die bei den Solen für den Spin-Coating-Prozess [SCH-1995]. Jedes Beschichtungsverfahren hat eine individuelle Scherrate. Schramm [SCH-1995] erstellte eine Abschätzung typischer Scherraten für verschiedene Anwendungsgebiete. Für die Tauchmethode liegen die Werte der Scherrate zwischen $\sim 10^1 \text{ s}^{-1}$ und $\sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ und die für das Sprühen bei $\sim 10^5 \text{ s}^{-1}$.

In Bezug auf den Dip-Coating-Prozess besteht ein linearer Zusammenhang zwischen der Ziehgeschwindigkeit und der Scherrate am Rheometer. Unter der Annahme, dass die Scherverhältnisse des Sols am Drehkörper des Viskosimeters bei gleicher Geschwindigkeit näherungsweise denen bei der Scherung des Sols an der Substratoberfläche bei der Tauchmethode entsprechen, gilt folgender Zusammenhang [FEH-2007]:

$$v = \frac{\gamma \cdot r}{M} \quad (2-5)$$

γ	...	Scherrate
v	...	Ziehgeschwindigkeit
M	...	Geräteparameter
r	...	Radius der Platte

(3) Benetzung und OFS

Die Benetzung eines Festkörpers mit einer Flüssigkeit hängt von verschiedenen Faktoren ab, wobei die chemische, sowie physikalische Oberflächenbeschaffenheit des Festkörpers, die OFS der Flüssigkeit, die Umgebungstemperatur und die Luftfeuchte den größten Einfluss nehmen [MEI-2003]. Ein wichtiger Aspekt bei solch einer Betrachtung ist, dass die gemessenen Oberflächen homogen und inert gegenüber den verwendeten Testflüssigkeiten sein müssen. Der entscheidende Parameter für die Benetzung ist die Grenzflächenspannung zwischen dem Beschichtungsstoff und der Substratoberfläche. Ein Maß für die Benetzung ist der Benetzungswinkel (Kontaktwinkel). Die Young-Gleichung gibt den Zusammenhang zwischen der OFS der Flüssigkeit und des Festkörpers mit dem Benetzungswinkel an:

$$\cos \theta = \frac{\sigma_S - \sigma_{LS}}{\sigma_L} \quad (2-6)$$

σ_L	...	Oberflächenspannung des Fluids
σ_S	...	Oberflächenspannung des Festkörpers
σ_{LS}	...	Grenzflächenenergie zwischen Fluid und Festkörper
θ	...	Kontaktwinkel

Ein kleiner Kontaktwinkel bedeutet, dass die Flüssigkeit den Festkörper gut benetzt und umgekehrt (Abbildung 2-7). Somit zeigt ein Winkel von 0° vollständige Benetzung an. Ein Winkel von 180° bedeutet, dass der Flüssigkeitstropfen die Substratoberfläche nur in einem Punkt berührt und sich der Tropfen aufgrund der OFS zu einer Kugel zusammen zieht. Durch Zugabe von Netzmitteln kann die Benetzung verbessert werden.

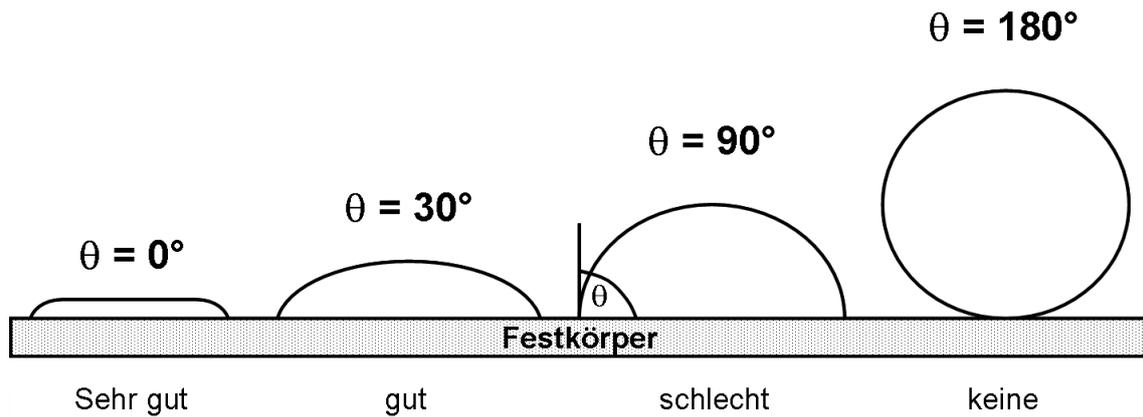


Abb. 2-7 Klassifizierung des Benetzungsverhaltens entsprechend der Größe des Kontaktwinkels [IBZ-2011].

Zur Berechnung der OFS von Festkörpern anhand der Young-Gleichung existieren verschiedene empirische Modelle [ETZ-2006] zur Grenzflächenspannung zwischen Festkörper und Flüssigkeit. Diese unterteilen die OFS in einen polaren (Dipole, σ^P) und einen dispersen (London-Kräfte, σ^D) Anteil [OWE-1969]. Für die Berechnung dieser Anteile wird in der vorgelegten Arbeit die Methode von OWENS, WENDT, RABEL und KAELBLE (OWRK, 1969) angewandt [KRÜ-2011]:

$$\sigma_L = \sigma_L^P + \sigma_L^D \quad (2-7)$$

$$\sigma_S = \sigma_S^P + \sigma_S^D \quad (2-8)$$

σ_L	...	Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_S	...	Oberflächenspannung des Festkörpers
σ_L^D	...	disperser Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_S^D	...	disperser Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers
σ_L^P	...	polarer Anteil der Oberflächenspannung der Flüssigkeit
σ_S^P	...	polarer Anteil der Oberflächenspannung des Festkörpers

Die Grenzflächenspannung (γ_{SL}) zwischen zwei Phasen mit dispersiven und polaren Anteilen lässt sich wie folgt berechnen:

$$\gamma_{sl} = \sigma_L + \sigma_S - \left(2\sqrt{\sigma_L^D \cdot \sigma_S^D} + \sqrt{\sigma_L^P \cdot \sigma_S^P} \right) \quad (2-9)$$

Durch die Kombination der Gleichung (2-9) und der Young-Gleichung (2-6) ergibt sich folgender linearer Zusammenhang:

$$\frac{(1 + \cos \theta) \cdot \sigma_L}{2\sqrt{\sigma_L^D}} = \sqrt{\sigma_S^P} \cdot \sqrt{\frac{\sigma_L^P}{\sigma_L^D}} + \sqrt{\sigma_S^D} \quad (2-10)$$

Mithilfe dieser Gleichung (2-10) lassen sich der disperse und polare Anteil der OFS des Festkörpers bestimmen. Hierzu sind die Kontaktwinkel zwischen Festkörper und Testflüssigkeiten mit bekanntem σ_L^D und σ_L^P zu messen. Bei Auftragung von y gegen x lassen sich m und b aus der Ausgleichgeraden ermitteln.

Vorhersagen zur Benetzung von Festkörpern lassen sich auf der Basis des Benetzbarkeitsbereichs ("wetting envelope") treffen [KRÜ-2011]. Dieses lässt sich bei bekannten σ_S^D und σ_S^P für beliebige Benetzungswinkel mittels der Gleichungen (2-11) und (2-12) berechnen:

$$\sqrt{\sigma_L^P} = \frac{\sqrt{\sigma_S^P}}{1 + \cos \theta} \pm \sqrt{\frac{\sigma_S^P}{1 + 2\cos \theta + \cos^2 \theta} - \sigma_L^D + \frac{2\sqrt{\sigma_S^D \cdot \sigma_L^D}}{1 + \cos \theta}} \quad (2-11)$$

$$\sqrt{\sigma_L^D} = \frac{\sqrt{\sigma_S^D}}{1 + \cos \theta} \pm \sqrt{\frac{\sigma_S^D}{1 + 2\cos \theta + \cos^2 \theta} - \sigma_L^P + \frac{2\sqrt{\sigma_S^P \cdot \sigma_L^P}}{1 + \cos \theta}} \quad (2-12)$$

2.2 Experimentelle Details

2.2.1 Herstellung von Dip-Coating-Solen

Die Herstellung der in dieser Arbeit verwendeten Sole erfolgte nach der modifizierten Yoldas-Prozedur [DRE-2006][FEI-2011]. Eine Aluminiumnitrat-Lösung ($\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ + Wasser) wurde auf $\sim 85^\circ\text{C}$ erhitzt und ASB zugegeben, wobei dieses vollständig hydrolysiert. Nach der Abkühlung auf Raumtemperatur (RT) ist das modifizierte Yoldas-Sol direkt verwendbar. Ausgehend von der Zusammensetzung des von Dressler [DRE-2006] und Feigl [FEI-2011] zum Spin-Coating verwendeten Sols ($\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,6$, $c(\text{Al}_2\text{O}_3) = 10 \text{ Ma}\%$) konnte durch Variation des Nitrat/Aluminium-Verhältnisses und des Feststoffgehalts eine optimale Sol-Zusammensetzung für die Tauch-Methode gefunden werden (Tabelle 2-2). Im Folgenden werden modifizierte Yoldas-Sole mit „s“ bezeichnet. Es schließen sich das NO_3^-/Al -Verhältnis und der Feststoffgehalt an. Gegebenenfalls ist der PVP-Gehalt in Ma% genannt. So bezeichnet s-0,52-6-1,5 ein modifiziertes Yoldas-Sol mit $\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,52$, Feststoffgehalt = 6 Ma% und PVP-Gehalt von 1,5 Ma%.

(1) Bestimmung des Feststoffgehalts

Der Feststoffgehalt des Sols bezeichnet formal dessen Al-O-Gehalt als Al_2O_3 . Die Bestimmung des Feststoffgehalts des Dip-Sols erfolgte über verschiedene Wägungen:

- i) Nach der Trocknung bei 120°C einer definiert eingewogenen Menge Sol (3-4 g) entsteht ein Xerogel ($\sim 22 \text{ mg}$). Dieses besteht aus verschiedenen wasserhaltigen Al-O-Phasen sowie Nitrat und organischen Verbindungen.
- ii) Zur Bestimmung des Al_2O_3 -Gehaltes des Xerogels ($\sim 22 \text{ mg}$) wird dieses in einer *Thermowaage* (TG-DTA-24-16, Setaram) definiert (Ar/Luft; Aufheizrate von 5 K/min) auf 1.250°C aufgeheizt. Infolge thermischer Zersetzung und Abdampfung flüchtiger Bestandteile, während der Aufheizung, resultiert eine Gewichtsreduktion (Δm).

Aus der Masse (m_4) des eingewogenen Sols vor der Trocknung (120°C), der Masse (m_3) des Sols (Xerogels) nach der Trocknung (120°C), der Masse (m_2) des

eingewogenen Xerogels vor dem Aufheizen in der DTA-TG und der Masse (m_1) des Xerogels nach der TG-Messung ergibt sich folgende Berechnung für den Feststoffgehalt (c):

$$c[Ma\%] = \frac{\frac{m_1}{m_2} \cdot m_3}{m_4} \cdot 100 \quad (2-13)$$

(2) Zugabe von Additiven

Durch Zugabe des Bindemittels Polyvinylpyrrolidon (PVP; $M = 360.000 \text{ g/mol}$, K90, Fluka) kann die Viskosität der modifizierten Yoldas-Sole erhöht werden [DRE-2006][FEI-2011][DRE-2008]. Die Zugabe von PVP zu den Solen erfolgte in Form von Pulver und in vier verschiedenen Konzentrationen: 0,5 Ma%; 1 Ma%; 1,5 Ma% und 2 Ma% (Tabelle 2-2). Nach Abstehen für 12 h und anschließendem starken Rühren (600 U/min) entsteht ein klares Sol, in welchem das PVP vollständig gelöst ist.

(3) pH-Wert der Sole

Von jedem frisch hergestellten Sol wurde der pH-Wert mittels einer *pH-Elektrode* (HI 1280, Hanna Instruments, Messunsicherheit $\pm 0,1$) ermittelt. Abbildung 2-8 und Tabelle 2-2 zeigen den pH-Wert frisch hergestellter Sole als Funktion des NO_3^-/Al -Verhältnisses und Feststoffgehalts. Die hier dargestellten modifizierten Yoldas-Sole besitzen pH-Werte im Bereich von 2,8-4,0 und reagieren somit sauer (Abbildung 2-8). Generell nimmt der pH-Wert für Sole mit einem NO_3^-/Al von 0,57 und 0,6 mit steigendem Nitrat- und Feststoffgehalt ab, d.h. der Säuregrad nimmt zu. Die pH-Werte der Sole s-0,6-10 und s-0,6-15, sowie s-0,52-6 und s-0,52-8 sind gleich. Die Sole wurden anschließend mit einem Parafilm luftdicht verschlossen und der pH-Wert nach Lagerung von 17 und 83 Tagen bei RT erneut gemessen.

Tabelle 2-2

Zusammensetzung und pH-Wert frisch hergestellter Dip-Sole

Sol	NO_3^-/Al	$c(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [Ma%]	PVP [Ma%]	pH-Wert [$\pm 0,1$]
s-0,6-10	0,6	10	-	3,6
s-0,6-15	0,6	15	-	3,2
s-0,6-20	0,6	20	-	2,8
s-0,57-10	0,57	10	-	3,5
s-0,57-15	0,57	15	-	3,4
s-0,57-18	0,57	18	-	3,1
s-0,52-6	0,52	6	-	4,0
s-0,52-8	0,52	8	-	3,9
s-0,52-10	0,52	10	-	3,6
s-0,52-6-0,5	0,52	6	0,5	n.b.
s-0,52-6-1	0,52	6	1	n.b.
s-0,52-6-1,5	0,52	6	1,5	4,0
s-0,52-6-2	0,52	6	2	n.b.

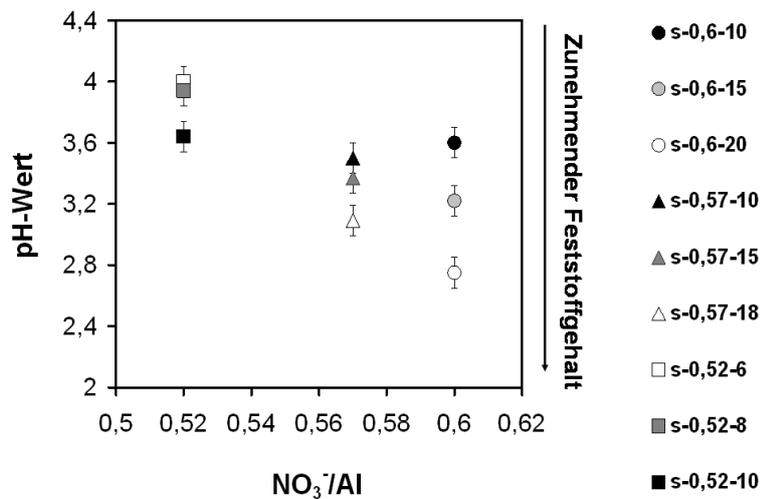


Abb. 2-8 pH-Wert als Funktion der Sol-Zusammensetzung.

Unter Berücksichtigung der Messunsicherheit ($\pm 0,1$) lassen sich die frisch hergestellten Sole in drei vom pH-Wert abhängige Klassen einteilen:

- A** $\text{pH} < 3,0$
(s-0,6-20; Böhmit-Sol)
- B** $3,0 \leq \text{pH} \leq 3,6$
(s-0,6-15; s-0,57-18; s-0,6-10; s-0,57-10; s-0,57-15; s-0,52-10)
- C** $\text{pH} > 3,6$
(s-0,52-8; s-0,52-6)

2.2.2 Herstellung von Spray-Coating-Solen

Für die Sprühmethode wurden insgesamt 21 modifizierte Yoldas-Sole unterschiedlicher Zusammensetzung getestet (siehe Anhang „Sole“).

Alternativ zur modifizierten Yoldas-Prozedur wurde ein kommerziell erhältliches Böhmit-Pulver für die Herstellung von Böhmit-Solen verwendet [NOF-2009]. Der kommerzielle Böhmit wird durch Rühren mit einem *Magnetrührer (IKA® RCT basic)* in Salpetersäure dispergiert und für zehn Minuten mittels *Ultraschall (Bandelin Sonoplus HD 2200)* desagglomeriert. Die nicht dispergierten Anteile im Sol werden mit Hilfe einer *Laborzentrifuge (Hettich -EBA20-)* vom Sol abgetrennt und liegen als Bodensatz vor.

Im Folgenden werden Böhmit-Sole mit „bs“ bezeichnet. Es schließen sich der Feststoff-, der PVP- und der Hydropalat-Gehalt (HP 140) an. So bezeichnet bs-10-0,5-0,5 ein Böhmit-Sol mit Feststoffgehalt = 10 Ma%, PVP-Gehalt = 0,5 Ma% und HP 140-Gehalt = 0,5 Ma%.

(1) Bestimmung des Feststoffgehalts

Der Feststoffgehalt wird durch Eindampfen und Wiegen bestimmt. Dazu wird eine definierte Menge Sol in eine Schale auf einer Wägeeinrichtung platziert. Anschließend startet die Messung und es schaltet sich eine Rotlichtlampe ein, die die Trocknung bewirkt. Wenn sich bei der automatisch periodisch durchgeführten Wägung eine Massekonstanz ergibt, wird daraus der Feststoffgehalt $c(\text{Al}_2\text{O}_3)$ bestimmt. Das hier verwendete Böhmit-Sol hat einen resultierenden Feststoffgehalt von 26 Ma%. Anschließend wurde durch Zugabe von destilliertem Wasser der Feststoffgehalt auf 15 Ma% (pH = 2,8) und 10 Ma% reduziert.

(2) Zugabe von Additiven

Zusätzlich wurden dem Böhmit-Sol das PVP-Pulver (wie in Kapitel 2.2.1 beschrieben) und/oder das Netzmittel HP 140 (Fa. Cognis) in verschiedenen Konzentrationen zugegeben (Tabelle 2-3). Hydropalat 140 besteht aus einem organisch modifizierten Polysiloxan, welches in Dipropylenglycolmonomethylether gelöst ist [COG-2014]. Das Netzmittel Hydropalat 140 wird in der Farb- und

Lackindustrie eingesetzt, um die Grenzflächenspannung zu reduzieren. Folglich wird eine deutliche Verbesserung der Untergrundbenetzung und des Verlaufs bewirkt.

(3) pH-Wert der Sole

Der pH-Wert wird durch die kontrollierte Zugabe von HNO_3 eingestellt.

Tabelle 2-3

Zusammensetzung frisch hergestellter Spray-Sole

Sol	$c(\text{Al}_2\text{O}_3)$ [Ma%]	PVP [Ma%]	HP 140 [Ma%]
<i>bs-10-0-0</i>	10	-	-
<i>bs-10-0-1</i>	10	-	1
<i>bs-10-1-0</i>	10	1	-
<i>bs-10-0,5-0,5</i>	10	0,5	0,5
<i>bs-15-0-0</i>	15	-	-
<i>bs-15-0-1</i>	15	-	1
<i>bs-15-1-0</i>	15	1	-
<i>bs-15-0,5-0,5</i>	15	0,5	0,5
<i>bs-26-0-1</i>	26	-	1

2.2.3 ^{27}Al -NMR-Spektroskopie

In Abhängigkeit vom pH-Wert können die Sole verschiedene Al-O-Spezies enthalten (siehe Kapitel 2.1.2). Für die Analyse dieser Spezies wurden ^{27}Al -NMR-Spektren mit einem Kernspinresonanzspektrometer (NMR- Nuclear magnetic resonance, DMX400, Bruker Biospin GmbH) bei einer Frequenz von 104,2 MHz aufgenommen. Eine 0,1 %ige Aluminiumnitrat-Lösung dient als Referenzmessung und zeigt den charakteristischen Peak von Al^{3+} -Monomeren bei 0 ppm.

2.2.4 Rheologisches Verhalten der Sole

Die Viskosität der Sole wurde mit dem *Kegel-Platten-System* des Rheometers RS300 (Haake) bestimmt, wobei der Kegel rotiert und die Platte ($r = 30$ mm) unbeweglich ist. Der Abstand zwischen Kegel und Platte beträgt im Zentrum 0,06 mm. Jede Messung läuft bis zur höchsten gewählten Schergeschwindigkeit (2.500 s^{-1}) und bringt das Sol zum Fließen. Die Schergeschwindigkeit ist über den gesamten Kegelradius konstant, weil das Verhältnis von Winkelgeschwindigkeit und Abstand zur Platte konstant ist [SCH-1995].

2.2.5 Benetzungsverhalten und OFS

Für die Charakterisierung des Benetzungsverhaltens der Dip- und Spray-Sole auf Stählen wurde der Kontaktwinkel (Benetzungswinkel) mittels eines *Kontaktwinkelmessgerätes* (*dataphysics, Contact Angle System OCA*) bestimmt (Abbildung 2-9a). Hierfür wurden insgesamt drei bis fünf nebeneinander liegende Tropfen von $\sim 4 \mu\text{l}$ auf eine polierte Substratoberfläche (Behandlung der Substratoberfläche, siehe Kapitel 3.2.2) aufgebracht. Ein Abbild der Tropfen wird mittels einer Kamera an den Computer als Bild-Datei gesendet. Mithilfe der *Software SCA20 (Dataphysics)* wird die Form des Tropfens bestimmt und der Winkel zwischen Tropfen und Substrat auf beiden Seiten (rechts und links) berechnet (Abbildung 2-9b). Somit ergeben sich pro Substrat für jede gemessene Flüssigkeit sechs bis zehn Messwerte für den Kontaktwinkel. Die Auswertung der Tropfen erfolgte durch Anlegen einer Ellipse.

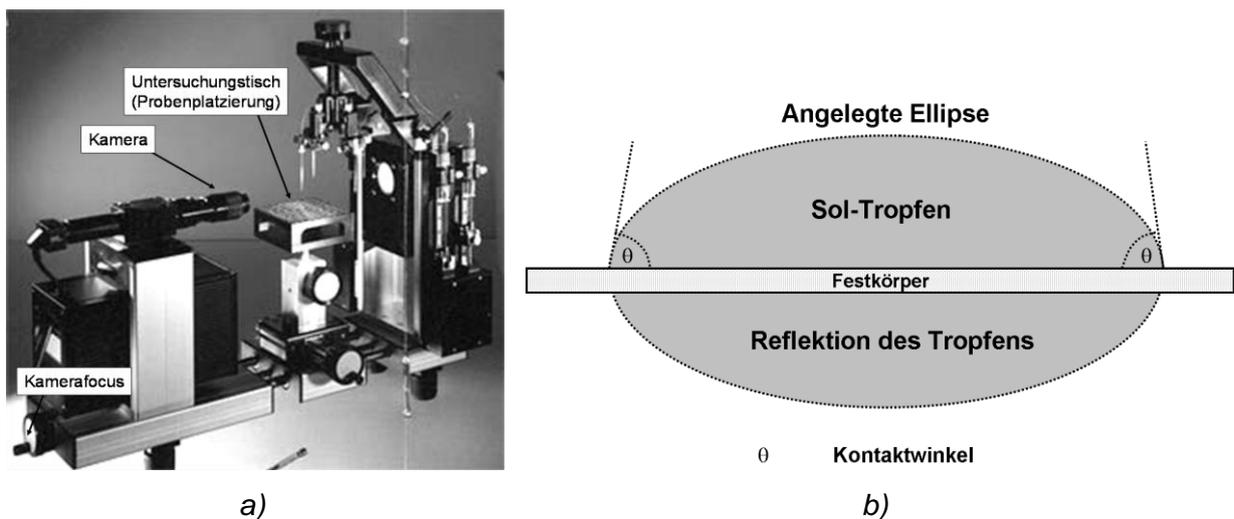


Abb. 2-9 a) Kontaktwinkelmessgerät der Firma *dataphysics* [IWS-2014] und b) Schema zur Bestimmung des Kontaktwinkels mittels *Ellipse-Fitting* der Software *SCA20*.

Die OFS eines Sols wurde mit einem Tensiometer (K100 der Firma Krüss) und der Wilhelmy-Platten-Methode [KRÜ-2011] gemessen.

2.3 Ergebnisse

2.3.1 Zeitliche Stabilität der Sole

Äquivalent zu den frisch hergestellten Solen (siehe Tabelle 2-2) wurde der pH-Wert der gealterten Sole gemessen und in Tabelle 2-4 nach den drei vom pH-Wert abhängigen Klassen zusammengefasst.

Tabelle 2-4
pH-Werte frisch hergestellter und gealterter Sole

Klasse	Sol	pH-Wert nach 0 Tagen [± 0,1]	pH-Wert nach 17 Tagen [± 0,1]	pH-Wert nach 83 Tagen [± 0,1]
A $pH < 3,0$	s-0,6-20	2,8	2,4	2,6
	bs-15-0-0	2,8	geliert	geliert
	s-0,6-15	3,2	3,1	2,9
	s-0,57-18	3,1	2,8	geliert
B $3,0 \leq pH \leq 3,6$ 3,0	s-0,6-10	3,6	3,4	geliert
	s-0,57-10	3,5	geliert	geliert
	s-0,57-15	3,4	2,9	3,0
	s-0,52-10	3,6	3,5	3,2
	s-0,52-8	3,9	3,5	3,5
C $pH > 3,6$	s-0,52-6	4,0	4,0	3,6
	s-0,52-6-1,5	4,0	4,0	3,7

Nach der Alterung von 17 Tagen liegt der pH-Wert der Sole in einem pH-Bereich von 2,4 bis 4,0 und nach 83 Tagen zwischen 2,6 und 3,7. Das Sol s-0,57-10 und das Böhmit-Sol sind nach 17 Tagen geliert. Die Sole s-0,6-10 und s-0,57-18 sind nach 83 Tagen geliert. In Abbildung 2-10 sind die pH-Werte der Sole als Funktion der Alterung dargestellt. Die Sole s-0,6-20, s-0,6-10 (Abbildung 2-10a), s-0,57-18, s-0,57-15 (Abbildung 2-10b) und s-0,52-8 (Abbildung 2-10c) zeigen eine Abnahme nach einer Alterung von 17 Tagen. Die Sole s-0,6-15, s-0,52-10 und s-0,52-6 zeigen hingegen keine signifikante Veränderung. Nach ~3 Monaten (83 Tage) steigt der pH-Wert des Sols s-0,6-20. Der pH-Wert der Sole s-0,6-15, s-0,52-10 und s-0,52-6 sinkt und die Sole s-0,57-15 und s-0,52-8 zeigen keine signifikanten Veränderungen.

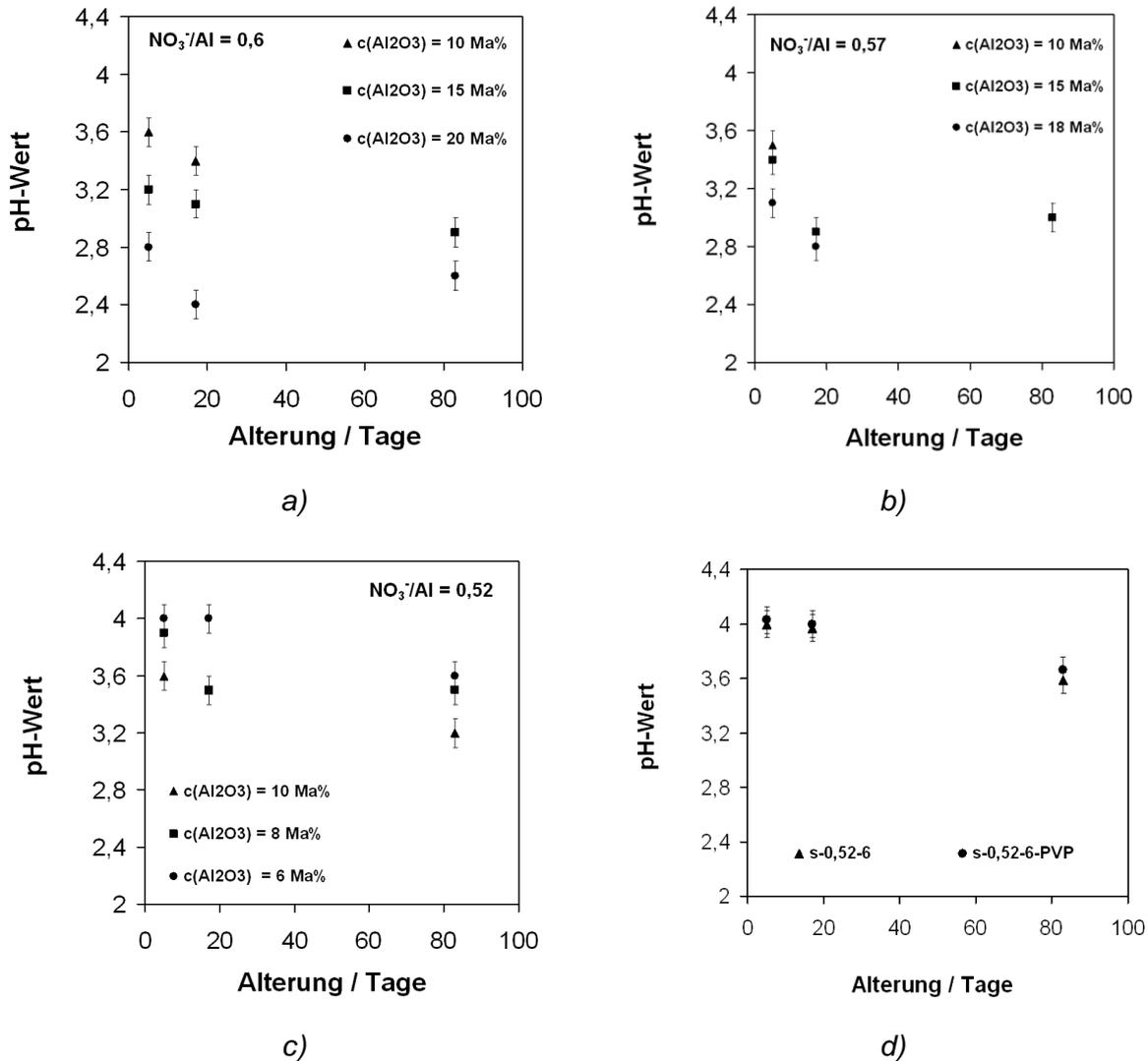


Abb. 2-10 Änderung des pH-Wertes nach der Alterung der Sole.

Das Sol mit einem NO_3^-/Al -Verhältnis von 0,52 und einem Feststoffgehalt von 6 Ma% zeigt im Vergleich zu den anderen Solen die geringste pH-Wert-Änderung und ist somit das zeitlich stabilste Sol. Die Zugabe von PVP (1,5 Ma%) zu diesem Sol zeigt keinen signifikanten Einfluss auf den pH-Wert (Abbildung 2-10d).

2.3.2 Aluminium-Sauerstoff-Spezies

Die Sole s-0,6-15, s-0,6-15-1,5 und s-0,52-6 weisen eine Resonanz bei 0 ppm auf (Abbildung 2-11). Diese ist dem Al^{3+} -Monomer zuzuordnen. Neben den Monomeren werden durch die breiten und überlagerten Resonanzen im Bereich zwischen 0 ppm und 20 ppm verschiedene Oligomere angezeigt. PVP im Sol s-0,6-15 hat keinen signifikanten Einfluss auf die Al-O-Speziation (Abbildung 2-11a). In Abbildung 2-11b ist das ^{27}Al -NMR-Spektrum des Sols s-0,52-6 dargestellt. Bei ~63 ppm ist der Peak

des 4-fach koordinierten Aluminiums in Al_{13} -Polykationen zu sehen. Des Weiteren erscheint ein Peak bei 70 ppm, welcher dem 4-fach koordinierten Aluminium im Al_{30} -Polykation entspricht. Zu den oben genannten breiten und überlagerten Resonanzen im Bereich von 0 ppm bis 20 ppm tragen im Spektrum des Sols s-0,52-6 nicht nur die verschiedenen Oligomere, sondern ebenso die Resonanzen der 6-fach koordinierten Aluminiumionen von Al_{13} - und Al_{30} -Polykationen bei. Die Zuordnung der Spezies zu den beobachteten Resonanzen basiert auf der Arbeit von Nofz et al. [NOF-2006].

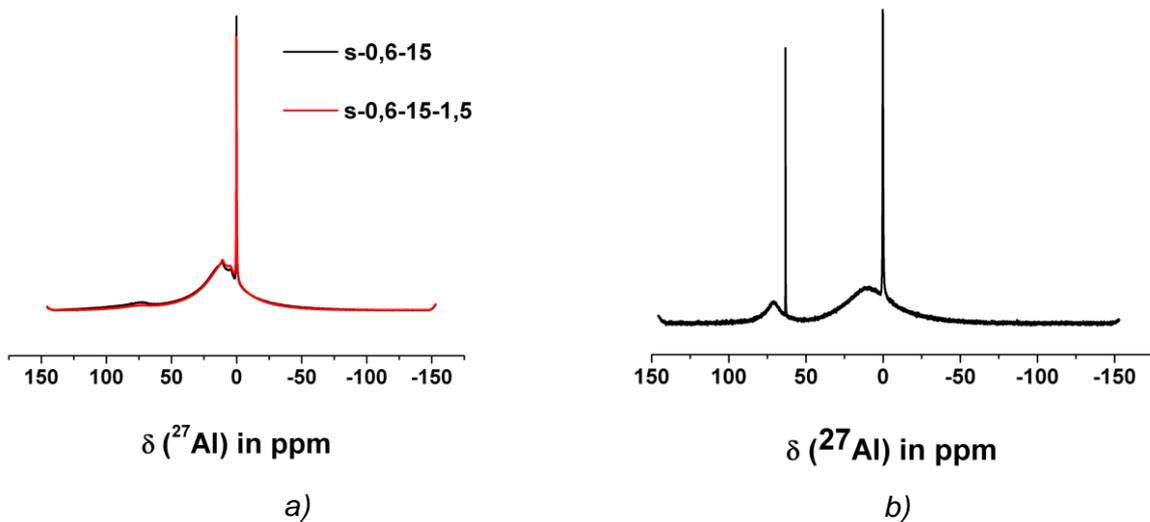


Abb. 2-11 ^{27}Al -NMR-Spektrum der frisch hergestellten Sole a) s-0,6-15 und 0,6-15-1,5 und b) s-0,52-6.

2.3.3 Rheologisches Verhalten

(1) Dip-Coating-Sole

Die Abbildungen 2-12a und 2-12b zeigen die Viskosität bzw. Schubspannung ausgewählter Sole als Funktion der Scherrate. Zwischen beiden Größen besteht folgender Zusammenhang:

$$\tau = \eta \cdot \frac{dv}{dy} \quad (2-14)$$

τ	...	Schubspannung
η	...	dynamische Viskosität
$\frac{dv}{dy}$...	Schergeschwindigkeit (Scherrate)

Die Viskositätskurven der Sole s-0,6-15 und s-0,57-15 sind nahezu unabhängig von der Scherrate und zeigen näherungsweise ein Newtonsches Fließverhalten. Die Viskosität der Sole s-0,57-20, s-0,52-10, s-0,52-8 und s-0,52-6 nimmt mit steigender Scherrate ab (Abbildung 2-12a) und die Schubspannung zu (Abbildung 2-12b). Diese Sole zeigen ein strukturviskoses Verhalten.

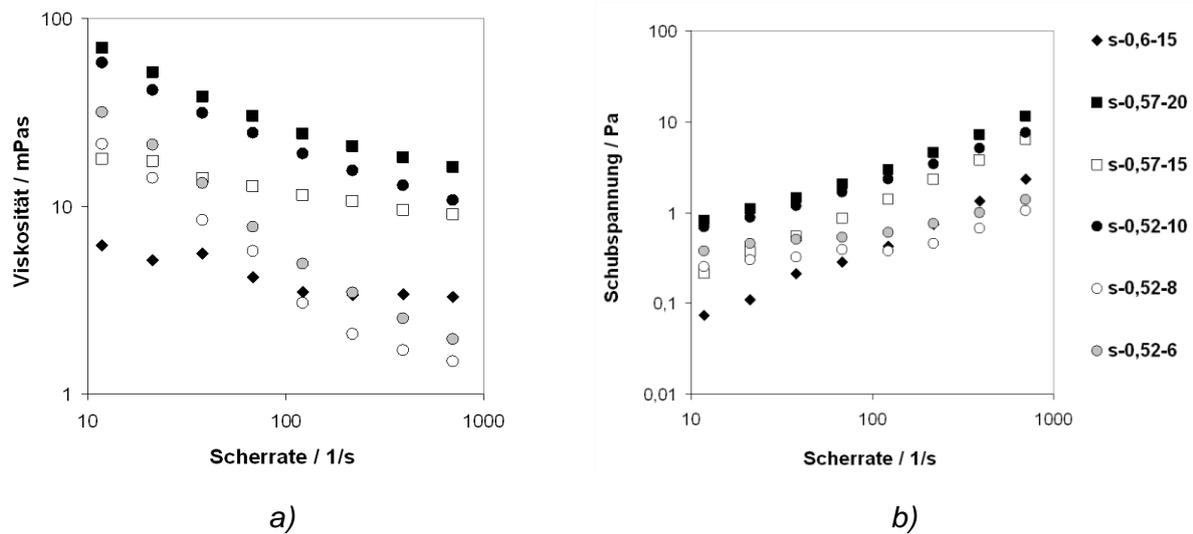


Abb. 2-12 a) Viskositätskurven und b) Fließkurven von modifizierten Yoldas-Solen.

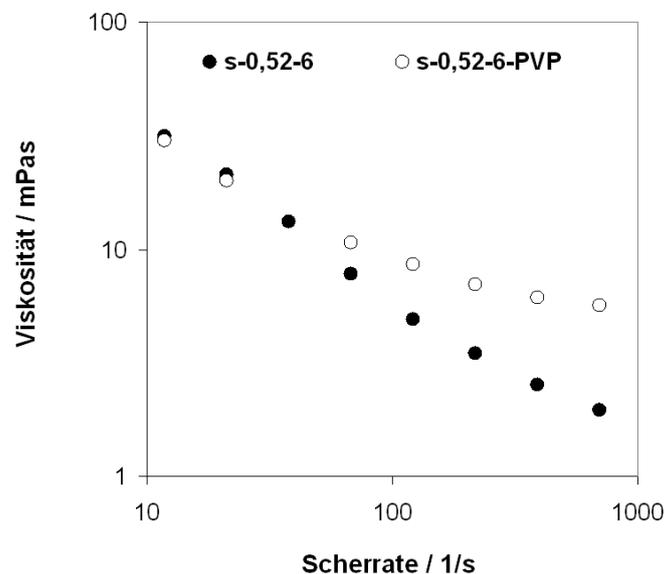


Abb. 2-13 Viskositätskurven von s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5.

Abbildung 2-13 zeigt den Einfluss von PVP auf das Viskositätsverhalten des Sols s-0,52-6. Bei Scherraten bis $\sim 70 \text{ s}^{-1}$ ist kein signifikanter Einfluss von PVP zu beobachten. Bei Scherraten $> 70 \text{ s}^{-1}$ nimmt die Viskosität des Sols s-0,52-6 stärker

ab, als die des Sols s-0,52-6-1,5. Dieser Unterschied ist für die Tauchmethode irrelevant, da die typischen Scherraten für das Tauchen zwischen $\sim 10^1 \text{ s}^{-1}$ und $\sim 10^2 \text{ s}^{-1}$ liegen [SCH-1995].

(2) Spray-Coating-Sole und Airbrushfarben

Das Spray-Coating erfolgte mit einer Airbrushpistole. Das Sprühen wässriger Sole ist bisher in der Literatur nicht beschrieben. Um erste Erfahrungen zu sammeln wurden deshalb kommerzielle Airbrushfarben in diese Untersuchung einbezogen. Die Viskosität der Sole hat einen großen Einfluss auf die Tropfengrößenverteilung. Eine hohe Lackviskosität führt zu großen mittleren Tröpfchengrößen [BRO-2009].

Die modifizierten Yoldas-Sole zeigen in einem Scherratenbereich von 10 s^{-1} bis 1.000 s^{-1} eine geringere Viskosität als die Airbrushfarben (Abbildung 2-14).

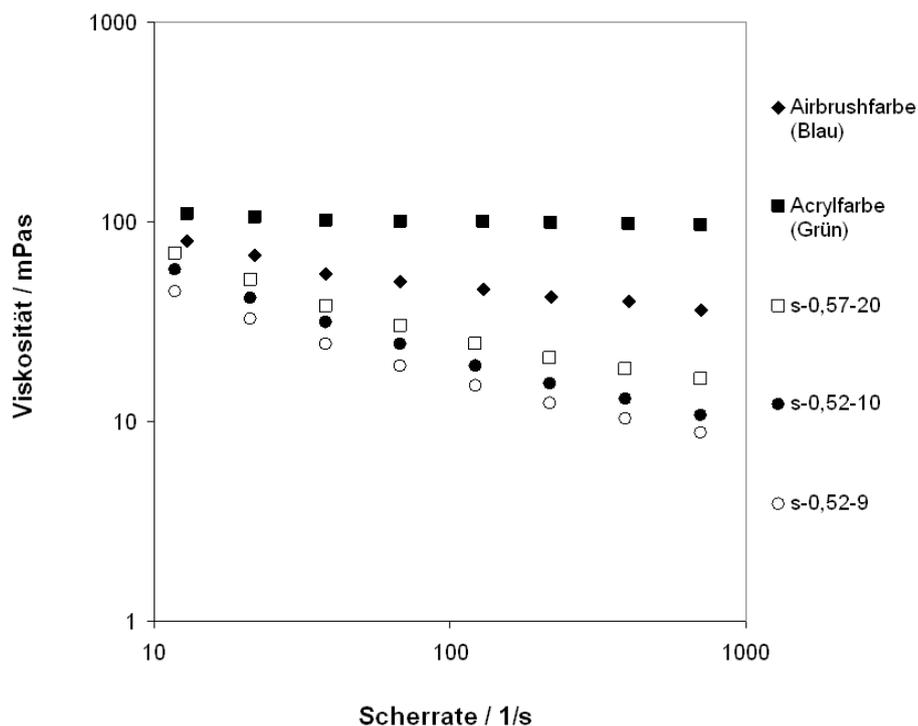


Abb. 2-14 Vergleich der Viskositätskurven von modifizierten Yoldas-Solen mit denen herkömmlicher Airbrushfarben.

Die blaue Airbrushfarbe zeigt in der Viskositätskurve ein Newtonsches Verhalten. Die grüne Farbe ist hingegen nicht-Newtonsch. Bei sehr niedrigen Scherraten ($\sim 10 \text{ s}^{-1}$) sind die Viskositäten der Sole und Farben von gleicher Größenordnung. Mit steigender Scherrate ($> 50 \text{ s}^{-1}$) wird der Unterschied deutlicher. Demnach ist die

Viskosität der Sole für die beim Spray-Coating relevante Scherrate von 10^5 s^{-1} [SCH-1995] signifikant kleiner.

Die Böhmit-Sole sind Newtonsch und besitzen eine Viskosität $< 10 \text{ mPas}$ [SOJ-2011].

2.3.4 Benetzungsverhalten

(1) Benetzungswinkel

Zur Charakterisierung der Benetzung von Fe-Cr-Legierungen wurde der Benetzungswinkel des zeitlich stabilsten Sols s-0,52-6-1,5 mit der geringsten pH-Wert-Änderung auf acht unterschiedlichen polierten Substratoberflächen bestimmt (Tabelle 2-5). Insgesamt wurden drei Tropfen ($4 \mu\text{l}$) auf jeweils ein Substrat aufgebracht und jeweils der rechte und linke Benetzungswinkel gemessen. Der Mittelwert und die Standardabweichung des Kontaktwinkels basieren somit auf sechs Einzelwerten.

Die Messung weiterer fünf Flüssigkeiten mit bekanntem polaren und dispersen Anteil erfolgte für die Bestimmung der Beiträge zur OFS der Metalle mittels OWRK-Methode (siehe Kapitel 2.1.3).

Tabelle 2-5

Gemittelter Kontaktwinkel [°] des Sols s-0,52-6-1,5 und verschiedener Flüssigkeiten auf unterschiedlichen Substraten.

Material	s-0,52-6-1,5	H ₂ O	α - Bromnaphthalin	Benzylalkohol	Diiodmethan	Glycerol
13CrMo44	73,2 ± 0,7	90,24	30,95	31,55	52,35	91,70
T24	71,03 ± 0,5	88,18	41,25	37,83	48,47	88,12
X10	66,4 ± 1,6	94,19	35,78	31,19	53,51	84,70
X12	62,6 ± 2,1	75,44	32,19	29,18	50,61	78,95
X20	72,0 ± 1,3	93,48	48,28	35,03	57,28	87,28
VM12-SHC	68,6 ± 0,5	97,48	42,25	31,58	53,95	90,72
X22	68,3 ± 1,1	84,66	33,91	31,00	50,15	73,83
X12Cr13	66,1 ± 1,3	68,11	29,76	33,86	53,03	72,83

Die Kontaktwinkel des Sols s-0,52-6-1,5 auf verschiedenen Stählen sind als Funktion des Chromgehalts dargestellt (Abbildung 2-15). Die Mittelwerte des Benetzungswinkels auf niedrig- und hochlegierten Stählen variierten zwischen $\sim 62^\circ$ und $\sim 73^\circ$. Bei Betrachtung der Mittelwerte der Kontaktwinkel lässt sich für alle Stähle

ein Wert von $\sim 68^\circ$ annehmen. Der Stahl X12 zeigt bei $\theta = 62,6 \pm 2,1^\circ$ die beste Benetzung.

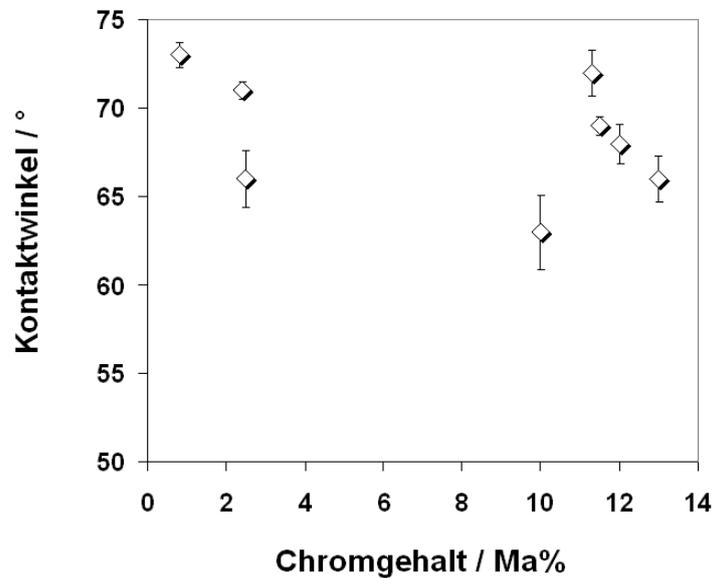


Abb. 2-15 Darstellung des Benetzungswinkels zwischen Sol s-0,52-6-1,5 und Stählen als Funktion des Cr-Gehaltes der Stähle (Temperatur (T) $\sim 25^\circ\text{C}$ und Luftfeuchte (L) $\sim 48^\circ\text{C}$).

Abbildung 2-16a zeigt den Einfluss der Luftfeuchte auf die Benetzung von vier ausgewählten Stählen. Generell verschlechtert sich die Benetzung mit steigender

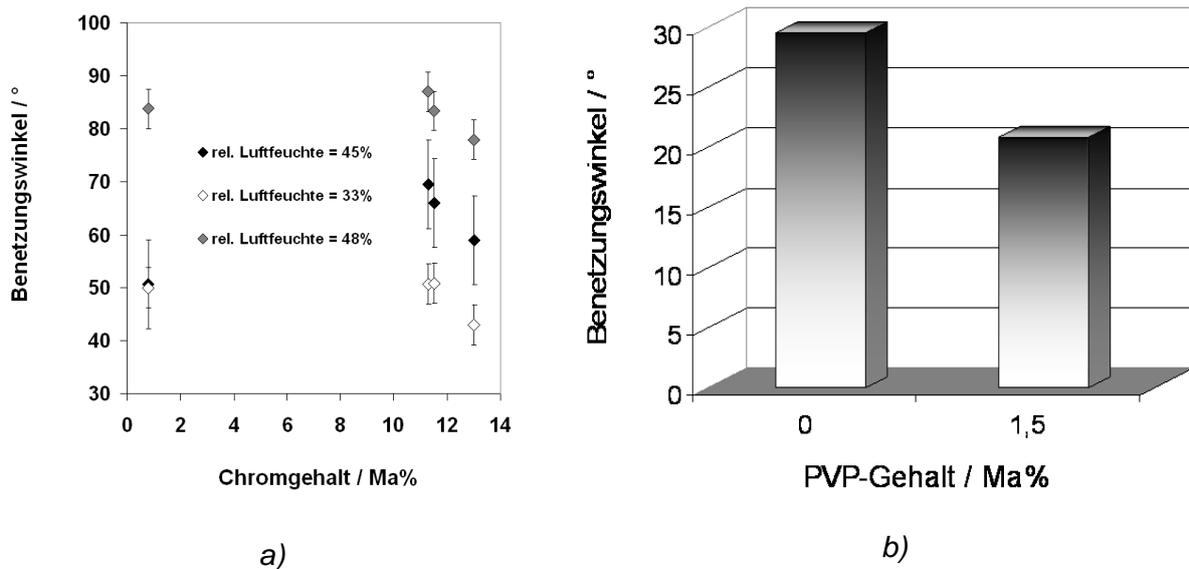


Abb. 2-16 Einfluss a) der Luftfeuchte auf den Benetzungswinkel von Wasser auf verschiedenen Stählen und b) des PVP-Gehaltes auf den Benetzungswinkel von Wasser auf Glas.

Luftfeuchte (Abbildung 2-16a). Bei relativen Luftfeuchten von 33 % und 45 % zeigt der niedrig legierte Stahl mit 0,8 Ma% Chrom keine signifikante Änderung des Benetzungswinkels. Bei den höher legierten Stählen ist ein solcher Einfluss jedoch signifikant.

Abbildung 2-16b zeigt den Einfluss des PVP-Gehaltes auf die Benetzung von Glas. Der Benetzungswinkel von Wasser auf Glas beträgt $\theta = 30 \pm 0,9^\circ$. Durch Zugabe des Bindemittels PVP zum Wasser konnte eine signifikante Verbesserung der Benetzung festgestellt werden ($\theta = 21 \pm 0,4^\circ$).

(2) Oberflächenenergie der Substrate

Die Tabellen 2-6 und 2-7 fassen die OFS und den polaren, sowie dispersen Anteil der fünf Testflüssigkeiten sowie des Sols s-0,52-6-1,5 und die mittels OWRK-Methode ermittelten Daten der Stähle zusammen.

Tabelle 2-6

Oberflächenspannung der verwendeten Testflüssigkeiten [FEI-2010]

	Modifiziertes Yoldas-Sol	H ₂ O	α - Bromnaphthalin	Benzylalkohol	Diiodmethan	Glycerol
Polar (mN/m)	20,11	52,2	0	8,7	0	37
Dispers (mN/m)	26,89	19,9	44,6	30,3	50,8	26,4
OFS (mN/m)	47	72,1	44,6	39	50,8	63,4

Tabelle 2-7

Mittels OWRK-Methode bestimmter polarer Anteil, disperser Anteil und Oberflächenenergie von Stählen

	Polarer Anteil [mN/m]	Disperser Anteil [mN/m]	Oberflächenenergie [mN/m]
13CrMo44	2,10	32,95	35,05
T24	1,46	33,18	34,64
X10	0,85	34,69	35,54
X12	4,71	33,29	38,00
X20	1,25	30,91	32,17
VM12-SHC	0,40	33,76	34,15
X22	3,03	34,69	37,72
X12Cr13	7,90	31,70	39,59

Wie in Kapitel 2.1.3 beschrieben, lässt sich mithilfe der Werte aus Tabelle 2-7 der Benetzbarkeitsbereich (Abbildung 2-17) der Stähle bestimmen. Die Untersuchung des Benetzungswinkels hat nach Betrachtung der Fehler einen mittleren Kontaktwinkel für alle Stähle von $68^\circ \pm 3,4^\circ$ ergeben. Bei diesem Kontaktwinkel liegt das Sol s-0,52-6-1,5 im Benetzungsbereich für die hier verwendeten Stähle (Abbildung 2-17). Der Stahl VM12 zeigt den kleinsten und der Stahl X12Cr13 den größten Benetzungsbereich.

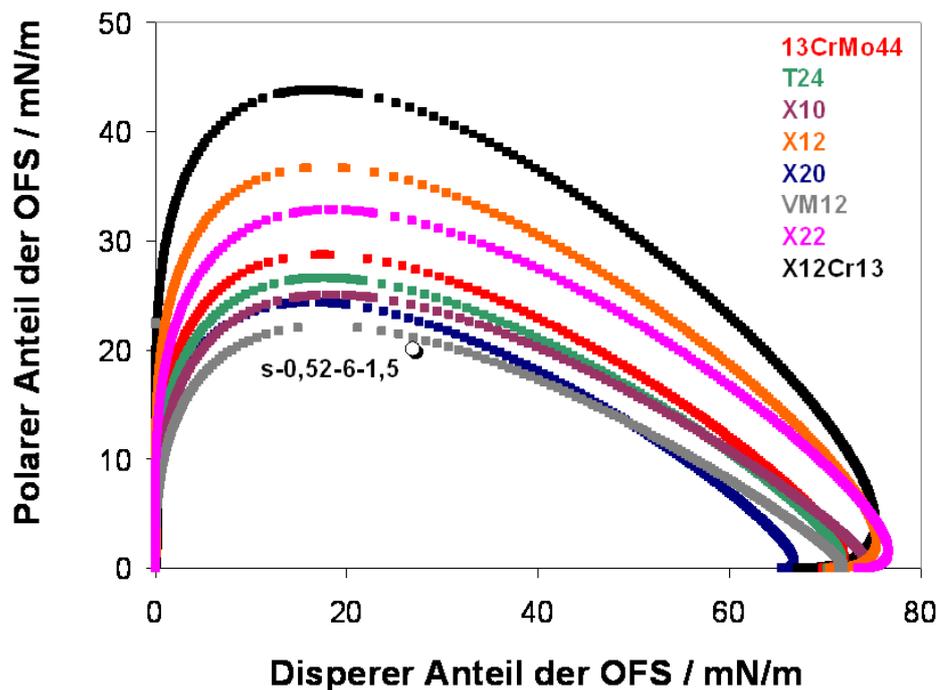


Abb. 2-17 Benetzungsbereiche von Stählen bei einem Kontaktwinkel von 68° .

2.4 Diskussion

2.4.1 Zeitliche Stabilität der Sole und Al-O-Speziation

Eine wichtige Eigenschaft für die industrielle Anwendung eines Alumosols ist die zeitliche Stabilität. Deshalb wurden die Sole hinsichtlich der zeitlichen Stabilität untersucht, wobei die Änderung des pH-Wertes als Kriterium diente.

Zur zeitlichen Stabilität tragen verschiedene Prozesse bei:

- 1) *Chemische Stabilität (Atomare Betrachtungsweise)*
- 2) *Kolloidchemie (Mikroskopische Betrachtungsweise)*

Die chemische Stabilität umfasst die in Kapitel 2.1.1 beschriebenen Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen. Diese laufen während der Sol-Alterung weiter, wie die Ergebnisse der pH-Wert-Änderung und NMR-Spektroskopie zeigen (siehe Kapitel 2.3.1 und 2.3.2). Aus kolloidchemischer Sicht zeigt die Zunahme der Viskosität bis hin zur Gelierung oder Bildung von Niederschlägen die Destabilisierung der Sole an.

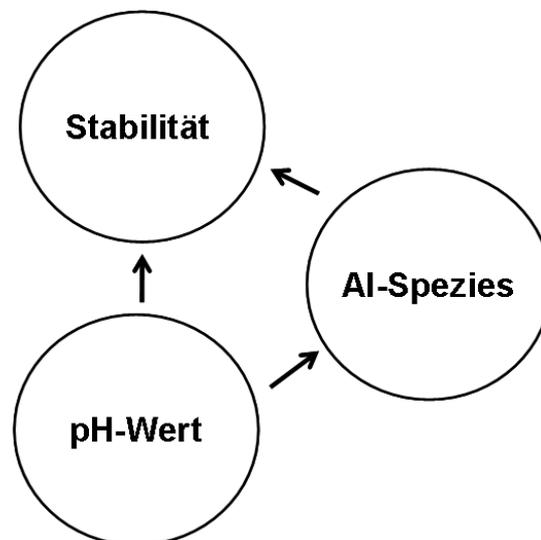


Abb. 2-18 Wirkungsdiagramm zur Stabilität modifizierter Yoldas-Sole.

Abbildung 2-18 veranschaulicht den Zusammenhang zwischen pH-Wert, Al-O-Spezies und zeitlicher Stabilität der Sole. Der pH-Wert beeinflusst die zeitliche Stabilität zum einen direkt über die elektrostatische Stabilisierung der Kolloidteilchen.

Zum anderen bestimmt der pH-Wert die Al-O-Speziation, welche bei der Stabilisierung der Kolloidteilchen ebenfalls eine Rolle spielt.

Der pH-Wert eines Sols ist abhängig von der Sol-Zusammensetzung und den verschiedenen gekoppelten Hydrolyse- und Kondensationsreaktionen (Kapitel 2.1.1). Während der Alterung der Sole laufen diese Reaktionen weiter, weshalb sich der pH-Wert während des Alterungsprozesses ändern kann. Folglich gibt die Änderung des pH-Wertes Aussagen über die zeitliche Stabilität des Sols. Durch Wahl des Nitrat/Aluminium-Verhältnisses und Feststoffgehaltes lässt sich der pH-Wert der frisch hergestellten Sole einstellen (Abbildung 2-19).

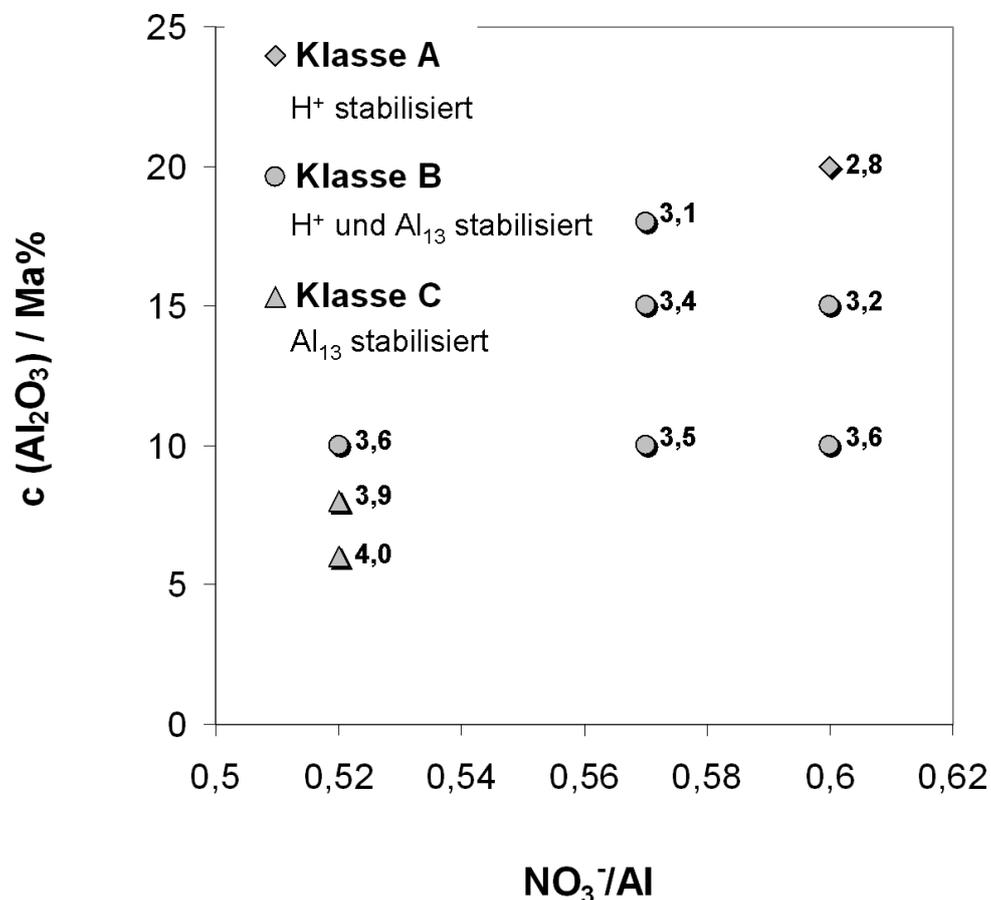


Abb. 2-19 pH-Werte in Abhängigkeit von der Sol-Zusammensetzung. Die Klassenzuordnung entspricht der in Kapitel 2.2.1 vorgenommenen.

Böhmite-Sole lassen sich durch Protonen elektrostatisch stabilisieren [YOL-1975]. Al_{13} -Polykationen können zur Stabilität kolloiddisperser Systeme beitragen [JOL-2011][BEA-1996]. Beide Stabilisierungsmechanismen werden im Folgenden betrachtet.

(1) H^+ -Stabilisierung

In den sauren Solen befinden sich Protonen, die sich an die Oberfläche der Al-O-Partikel anlagern können. Somit sind die Partikel positiv geladen und stoßen sich gegenseitig ab (Abbildung 2-20). Resultierend daraus bilden sich keine Agglomerationen in den Solen. Während der chemischen Alterung der Sole ändert sich der pH-Wert und somit die Konzentration der für die Stabilisierung zur Verfügung stehenden Protonen. Die relativ zunehmenden Anziehungskräfte (Van-der-Waals) bei geringerer Oberflächenladung der Teilchen führen zur Bildung von Agglomeraten in den Solen. Eine Redispergierung der Teilchen, z.B. durch Rühren, zerstört diese Agglomerate. Bei unzureichendem pH-Wert würden diese mit der Zeit erneut entstehen.

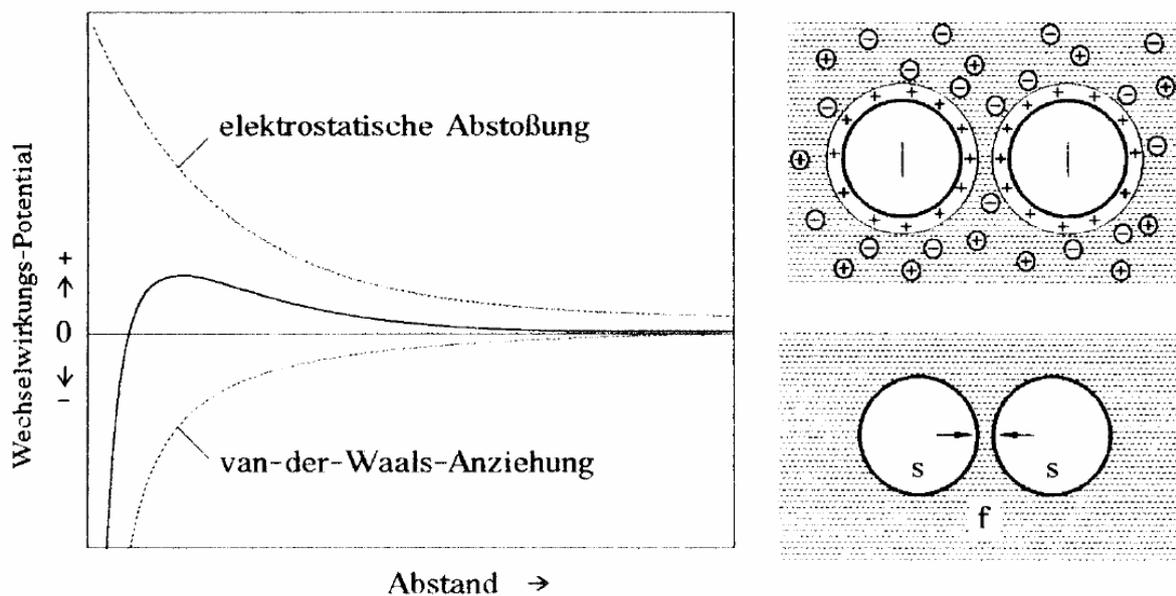


Abb. 2-20 Elektrostatische Abstoßung und van-der-Waals-Anziehung zwischen Partikeln in Flüssigkeiten [STI-2007].

Aufgrund des geringen pH-Wertes des Sols in Klasse A ist von einer Protonen-Stabilisierung auszugehen (Abbildung 2-21).

(2) Al_{13} -Stabilisierung

In den Solen der Klassen B und C befinden sich Al_{13} -Polykationen. In der Literatur wird beschrieben, dass diese kolloiddisperse Systeme stabilisieren können. Jolivet et al. [JOL-2011] zeigen über 2-3 Wochen stabile Gibbsit-Sole mit einer

geringen Agglomerationsneigung. Die Autoren führen die gute Stabilität von Gibbsit-Solen auf die Gegenwart von Al_{13} -Polykationen zurück. Diese lagern sich an die Hydroxid-Partikel an und stabilisieren diese elektrostatisch. Bei der Adsorption können diese Polykationen zerstört werden, wobei Fragmente angelagert bleiben können. Selbst diese ermöglichen eine elektrostatische Stabilisierung. Beattie et al. [BEA-1996] diskutieren eine sterische Stabilisierung von $\gamma-Al_2O_3$ -Suspensionen durch Al_{13} -Polykationen.

Abbildung 2-21 fasst die Zusammenhänge zwischen Stabilisierung der Partikel und pH-Wert der untersuchten Alumosole in einer Übersicht zusammen.

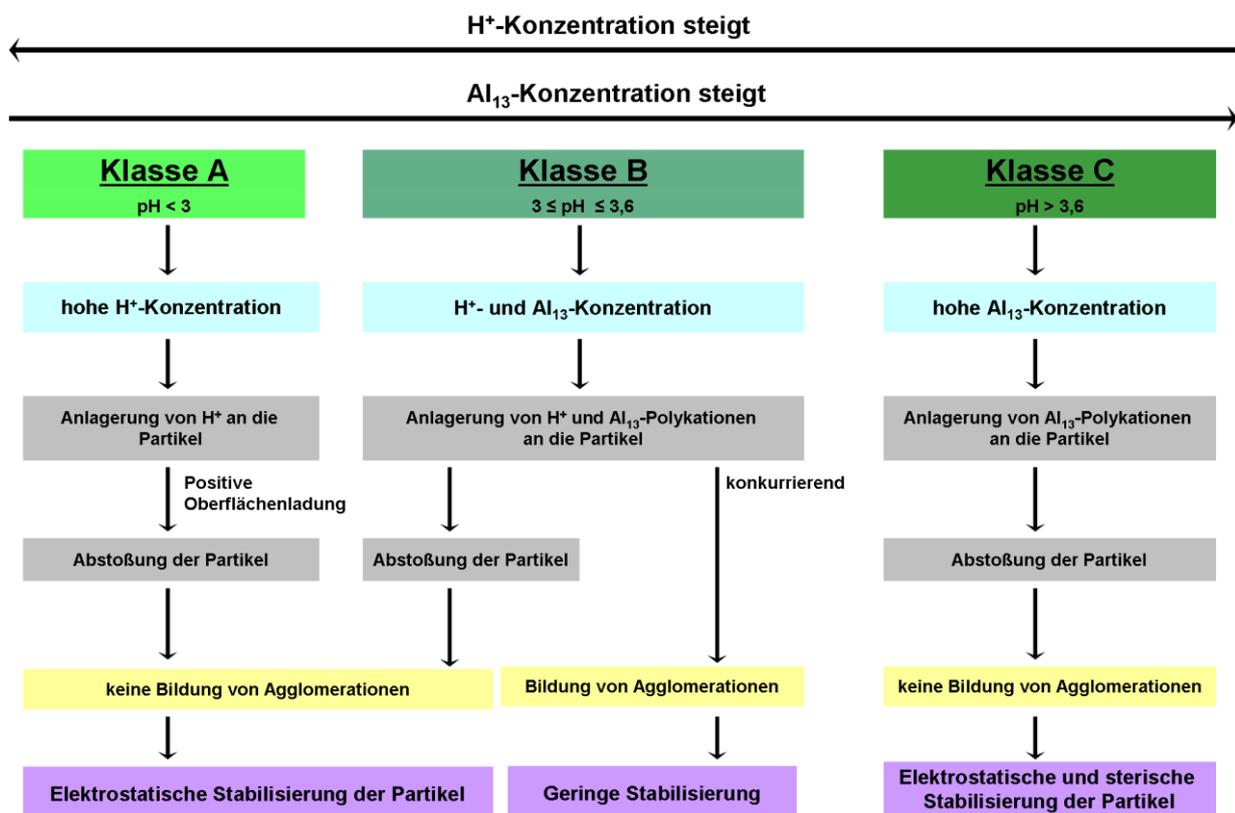


Abb. 2-21 Zusammenhang zwischen Stabilisierung von Partikeln und pH-Wert der frisch hergestellten Alumosolen.

Eine elektrostatische Stabilisierung der Partikel wird durch eine hohe H^+ -Konzentration, wie diese in den Solen der Klasse A vorliegt, ermöglicht. Bei hohen pH-Werten ist die Protonenkonzentration gering und die Konzentration der Al_{13} -Polykationen hoch. Letztere ermöglichen somit eine elektrostatische und sterische Stabilisierung der Partikel (Klasse C). Demnach sollte die hohe Stabilität des Sols s-0,52-6-1,5 vorwiegend auf eine Stabilisierung durch Al_{13} -Polykationen oder deren Fragmente zurück zu führen sein. In Klasse B erfolgt die Stabilisierung

der Partikel sowohl durch Protonen als auch Al_{13} -Polykationen. Die Konzentration der Protonen ist geringer als in Klasse A und die der Al_{13} -Polykationen kleiner als in Klasse C. Bei hinreichend großen Konzentrationen beider Spezies erfolgt die Stabilisierung der Partikel analog zu den Klassen A und C. Bei nicht ausreichender Konzentration beider Spezies ist die Stabilisierung gering und es kommt zur Bildung von Agglomeraten.

2.4.2 Einfluss des rheologischen Verhaltens der modifizierten Yoldas-Sole auf den Coatingprozess

(1) Viskosität und Fließverhalten

Die Abscheidung eines Sol-Films auf Substraten ohne Ablauf erfordert ein nicht-Newtonsches Fließverhalten, sowie eine hinreichend hohe Viskosität bei der dem gewählten Beschichtungsverfahren entsprechenden Scherrate (Abbildung 2-22).

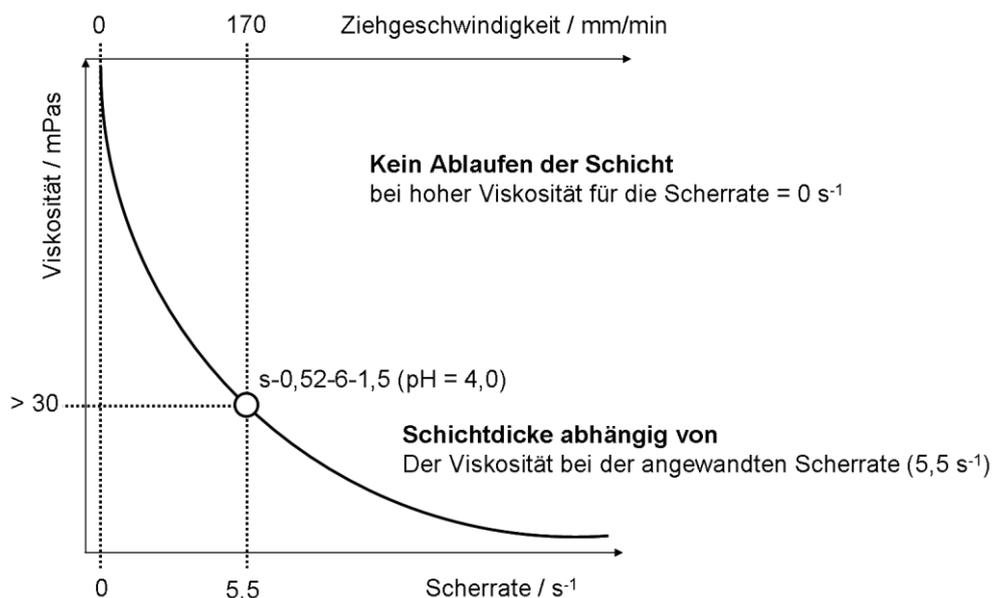


Abb. 2-22 Schematischer Zusammenhang zwischen Viskosität, Scherrate und Ziehgeschwindigkeit.

Nach Gleichung (2-5) ergibt sich bei einer Ziehgeschwindigkeit von 170 mm/min eine Scherrate von 5,5 s⁻¹. Bei dieser Scherrate ist die Viskosität des strukturviskosen Sols s-0,52-6-1,5 größer als 30 mPas und eine Schicht mit ~100 nm Dicke wurde auf Stählen abgeschieden. Nach dem Herausziehen des beschichteten Substrats aus

dem Sol ist die Scherrate = 0 s^{-1} , wobei ein steiler Anstieg der Viskositätskurve ein unkontrolliertes Ablaufen des Sol-Films verhinderte.

Dressler et al [DRE-2006] beschreibt ein Newtonsches Verhalten modifizierter Yoldas-Sole mit einem NO_3^-/Al -Verhältnis von 0,6 und Feststoffgehalten bis 24,6 Ma%, sowie ein strukturviskoses Sol mit einem NO_3^-/Al -Verhältnis von 0,6 und Feststoffgehalt von 25,6 Ma%. Dennoch erwies sich lediglich ein newtonsches modifiziertes Yoldas-Sol mit einem NO_3^-/Al -Verhältnis von 0,6 und einem Feststoffgehalt von 10 Ma% als geeignet für den Spin-Coating-Prozess, um rissfreie, das Substrat vollständig bedeckende Schichten abzuscheiden. Für die Tauchmethode ist ein nicht-Newtonsches Sol mit hoher Viskosität die Voraussetzung. Folglich wurde das NO_3^-/Al -Verhältnis reduziert. Resultierend daraus steigt der pH-Wert und die Protonenkonzentration im Sol sinkt, was zu einer schwächeren elektrostatischen Stabilisierung führt. Demnach kommt es zu stärkeren Wechselwirkungen zwischen den Teilchen und ein stärkerer Widerstand gegen Scherung wird ausgeübt, was letztendlich zu höheren Viskositäten führt. Damit verbunden ist eine geringere Langzeitstabilität der Sole, weshalb der Feststoffgehalt anzupassen ist. Somit gibt es für jedes gewählte NO_3^-/Al -Verhältnis einen maximalen Feststoffgehalt. Die Viskositäten der Sole s-0,6-15 und s-0,57-15 mit pH-Werten von 3,2 bzw. 3,4 zeigen keine Abhängigkeit von der Scherrate und verhalten sich somit Newtonsch. Die Sole s-0,57-20, s-0,52-10, s-0,52-8 und s-0,52-6 zeigten ein strukturviskoses Verhalten und waren somit geeignete Kandidaten für die Tauchmethode.

Die Viskosität kann nicht beliebig hoch gewählt werden, weil sonst die abgeschiedene Schicht zu dick ist und es somit zur Bildung von Rissen kommen könnte. Dressler et. al [DRE-2008] konnte zeigen, dass die Zugabe einer reinen PVP-Lösung (2,4 Ma%) zu modifizierten Yoldas-Solen zu erhöhten Viskositäten führte und somit auch zu höheren Schichtdicken ohne Rissbildung.

Nach aller Anpassung erwies sich das Sol s-0,52-6-1,5 als geeignet für die Tauchmethode.

(2) Partikelform

Zusätzlich erlauben die rheologischen Untersuchungen eine Diskussion der Form der Partikel in den Solen. Hierzu dient die Betrachtung der reduzierten Viskosität. Abbildung 2-23 zeigt die reduzierten Viskositäten verschiedener modifizierter Yoldas-

Sole als Funktion des Feststoffgehaltes nach [DRE-2006]. Aus dem geringen Anstieg der reduzierten, d.h. auf den Feststoffgehalt bezogenen, Viskosität dieser modifizierten Yoldas-Sole mit einem NO_3^-/Al von 0,6 ließ sich auf das Vorhandensein kugelförmiger Partikel für Feststoffkonzentration bis 17,5 Ma% schließen. Bei höheren Feststoffgehalten liegen kettenförmige Partikel im Sol vor. Für die Sole s-0,6-15 und s-0,57-15 ergeben sich mit den Gleichungen (2-15) und (2-16) für die reduzierte Viskosität 0,34 ml/g bzw. 1,13 ml/g. Ein Vergleich dieser Daten mit den in Abbildung 10 in [DRE-2006] gegebenen lässt auf das Vorhandensein kugelförmiger Partikel im Sol s-0,6-15 schließen (Abbildung 2-23).

$$\eta_{\text{spezifisch}} = \frac{(\eta_{\text{gemessen}} - \eta_{\text{Wasser}})}{\eta_{\text{Wasser}}} \quad (2-15)$$

$$\eta_{\text{red}} = \frac{\eta_{\text{spezifisch}}}{c(\text{Al}_2\text{O}_3)} \quad (2-16)$$

$\eta_{\text{spezifisch}}$...	spezifische Viskosität
η_{gemessen}	...	gemessene Viskosität
η_{Wasser}	...	Viskosität von Wasser (Dispersionsmittel)
η_{red}	...	reduzierte Viskosität
$c(\text{Al}_2\text{O}_3)$...	Feststoffgehalt

Für das Sol s-0,57-15 kann anhand der reduzierten Viskosität keine Aussage über die Partikelform getroffen werden. Hierfür wären Vergleichsdaten von modifizierten Yoldas-Solen mit einem NO_3^-/Al -Verhältnis von 0,57 erforderlich.

Die Sole s-0,57-20, s-0,52-10, s-0,52-8 und s-0,52-6 zeigten ein strukturviskoses Verhalten. Solche Flüssigkeiten können sowohl aus homogen verteilten kugel- als auch stabförmigen Partikeln oder Aggregaten bestehen [SCH-1995]. Das Absinken der Viskosität solcher kolloiddisperser Systeme mit steigender Scherrate lässt sich nach [NAT-2011] mit dem Ausrichten oder Strecken länglicher oder kettenförmiger Moleküle oder Molekülverbände in Strömungsrichtung, der Deformation von Kugeln und dem Zerteilen von Aggregaten erklären. Unter Berücksichtigung der Untersuchungen von Dressler et al. [DRE-2006] sollten die strukturviskosen Sole kettenartige Partikel enthalten.

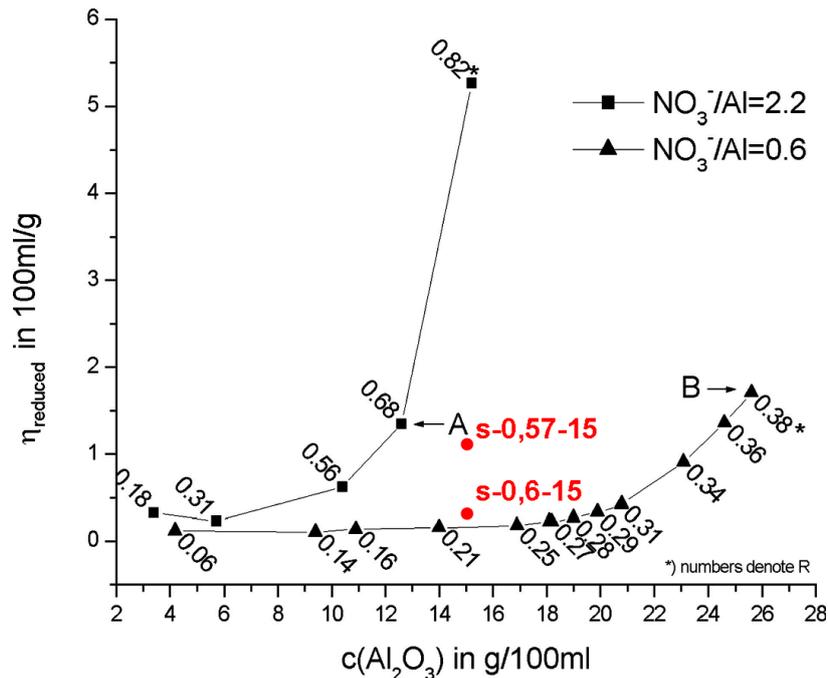


Abb. 2-23 Einfluss der Sol-Zusammensetzung auf die reduzierte Viskosität. Diagramm übernommen aus [DRE-2006] und eigene Werte eingetragen.

2.4.3 Benetzungsverhalten

Der Benetzungswinkel wurde bei jeweils gleichem Tropfenvolumen von 4 μl auf den Substraten vermessen. Die Berechnung des Benetzungswinkels mittels Kontaktwinkelmessgerät erfolgte über ein Ellipsen-Fitting. Bei dieser Methode wird ein Fehler von 0,67 % angegeben. Dennoch spielen weitere Faktoren bei der Bestimmung des Benetzungswinkels eine Rolle. Die Dosierung eines so geringen Tropfenvolumens kann zu einem Fehler führen. Software-Fehler können außerdem bei der Erkennung der Grundlinie für die Berechnung des Winkels zwischen Tropfen und Substrat bestehen. Unter Berücksichtigung dieser Fehler ist die Standardabweichung von $3,4^\circ$, entsprechend dem Mittelwert aus allen gemessenen Kontaktwinkeln, der einzubeziehende Fehler. Demnach würde der Kontaktwinkel mit dem Sol s-0,52-6-1,5 auf allen getesteten Substraten $68^\circ \pm 3,4^\circ$ betragen. Nach [IBZ-2011] entsprechen ein Kontaktwinkel von 30° einer guten Benetzung und ein Winkel von 90° einer schlechten. Die $68^\circ \pm 3,4^\circ$ zeigen demnach eine mittel gute Benetzung an. Es hat sich gezeigt, dass dieser Kontaktwinkel für die Tauchmethode ausreichend ist und für die Sprühmethode kleinere Kontaktwinkel erforderlich sind.

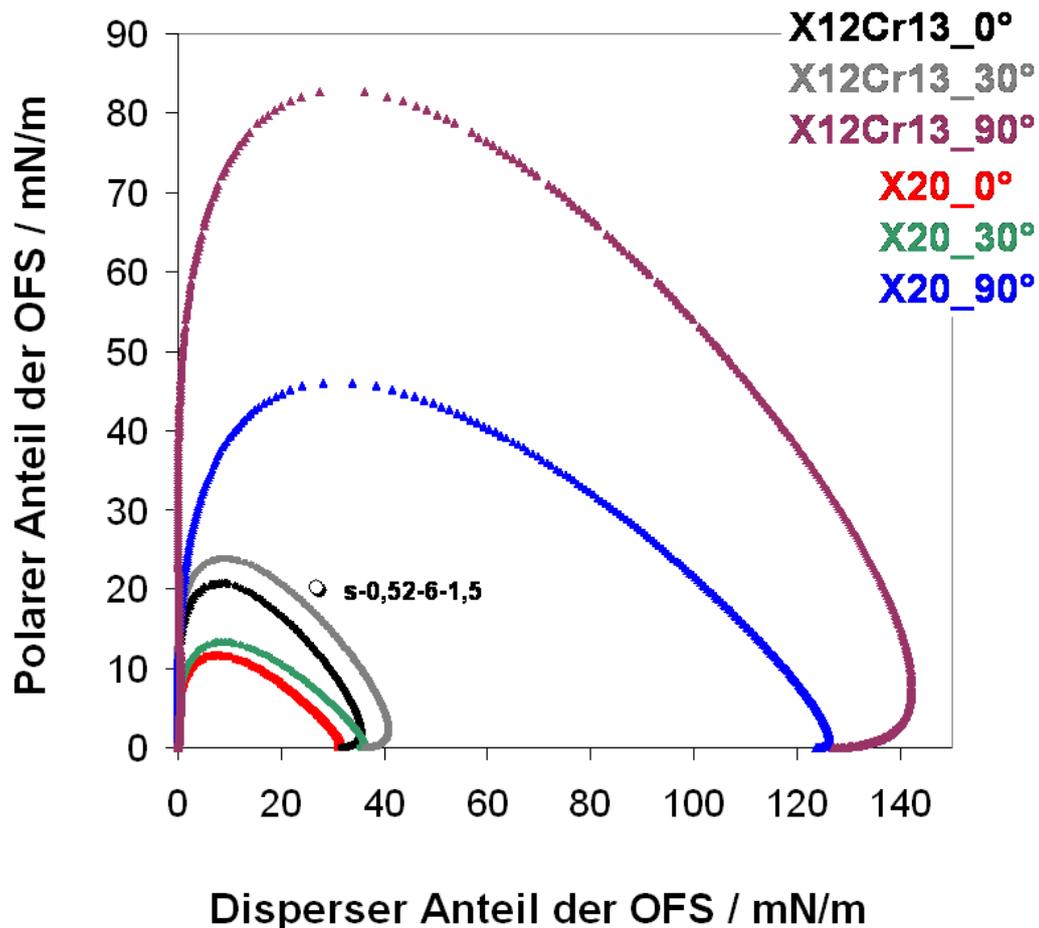


Abb. 2-24 Benetzungsbereich als Beispiel für die Stähle X20CrMoV12-1 und X12Cr13 bei einem Kontaktwinkel von 0°, 30° und 90°.

Einen weiteren Hinweis auf eine gute Benetzung liefert der Benetzungsbereich. Liegt das Sol mit seinem polaren und dispersen Anteil der OFS im Benetzungsbereich spricht dies für eine gute Benetzung auf den Stählen. Bei einer vollständigen Benetzung beträgt der Kontaktwinkel 0°. Abbildung 2-24 zeigt den Benetzungsbereich als Beispiel für die Stähle X20CrMoV12-1 und X12Cr13 bei einem Kontaktwinkel von 0°, 30° und 90°. Bei einem Kontaktwinkel von 0° und 30° liegt das Sol s-0,52-6-1,5 nicht im Benetzungsbereich. Im Falle eines Kontaktwinkels von 90° liegt das Sol deutlich im Benetzungsbereich. Somit benetzt das Sol s-0,52-6-1,5 den X20 und X12Cr13 mittel gut. Zur Verbesserung der Benetzung ist eine starke Absenkung des polaren und/oder dispersen Anteils der OFS des Sols notwendig. Diese kann mittels Netzmittel-Zusatz erreicht werden.

Wie in Abbildung 2-16a gezeigt, spielt die relative Luftfeuchte eine entscheidende Rolle für die Benetzung. Bei steigender Luftfeuchte war kein signifikanter Unterschied der Benetzung von niedrig legierten Stählen zu beobachten. Bei höherer Luftfeuchte

verschlechterte sich die Benetzung auf hoch legierten Stählen. Solch ein Einfluss auf den Kontaktwinkel wurde ebenfalls von Gledhill et al. [GLE-1977] beschrieben. Gledhill zeigte, dass die Luftfeuchte das Benetzungsverhalten von Wasser auf einen niedrig legierten Stahl (1.0402) beeinflusst. Die Kontaktwinkel zeigen eine steigende Tendenz bei Anstieg der relativen Luftfeuchte von 9 % auf 81 %. Demzufolge verkleinert sich der Benetzungsbereich mit steigender Luftfeuchte. In feuchter Umgebung adsorbiert Wasser auf allen Oberflächen (außer hydrophoben) [MIT-2009]. Leelamanie et al. [LEE-2008] beschreibt den Anstieg der wasserabweisenden Wirkung mit steigender Luftfeuchte über die Zunahme der Adsorption von Wassermolekülen auf der Festkörperoberfläche. Somit sinkt die freie Oberflächenenergie mit steigender Luftfeuchte.

2.5 Zusammenfassung

Das Kapitel 2.4 „Diskussion“ stellt den Zusammenhang zwischen pH-Wert, Art und Anteil von Al-O-Spezies und zeitlicher Stabilität der modifizierten Yoldas-Sole dar.

Die geringste pH-Wert-Änderung mit der Zeit konnte für das Sol s-0,52-6-1,5 mit einem $\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,52$, $c(\text{Al}_2\text{O}_3)=6 \text{ Ma}\%$ und einem PVP-Gehalt von 1,5 Ma% festgestellt werden. Somit ist dieses das zeitlich stabilste Sol.

Bezüglich der Al-O-Spezies sind vor allem die Al_{13} -Polykationen für die Stabilität der Sole verantwortlich. Der größte Anteil an Al_{13} -Polykationen konnte im Sol s-0,52-6-1,5 nachgewiesen werden. Die Partikel im Sol werden dadurch elektrostatisch und sterisch stabilisiert und das Sol ist langzeitstabil.

Diese Langzeitstabilität des Sols s-0,52-6-1,5 ist eine gute Basis für seine industrielle Anwendung.

3 Aluminiumoxidschicht

Bei der Untersuchung der frisch hergestellten Aluminiumoxidschichten sind die Al-O-Spezies (Phasenbestand) und die erzielbaren Schichtdicken von Bedeutung (Abbildung 3-1). In Abhängigkeit von der Sol-Zusammensetzung und vom Temperatur-Zeit-Regime bilden sich während der Wärmebehandlung verschiedene Aluminiumhydroxide und resultierend daraus die Aluminiumoxide.

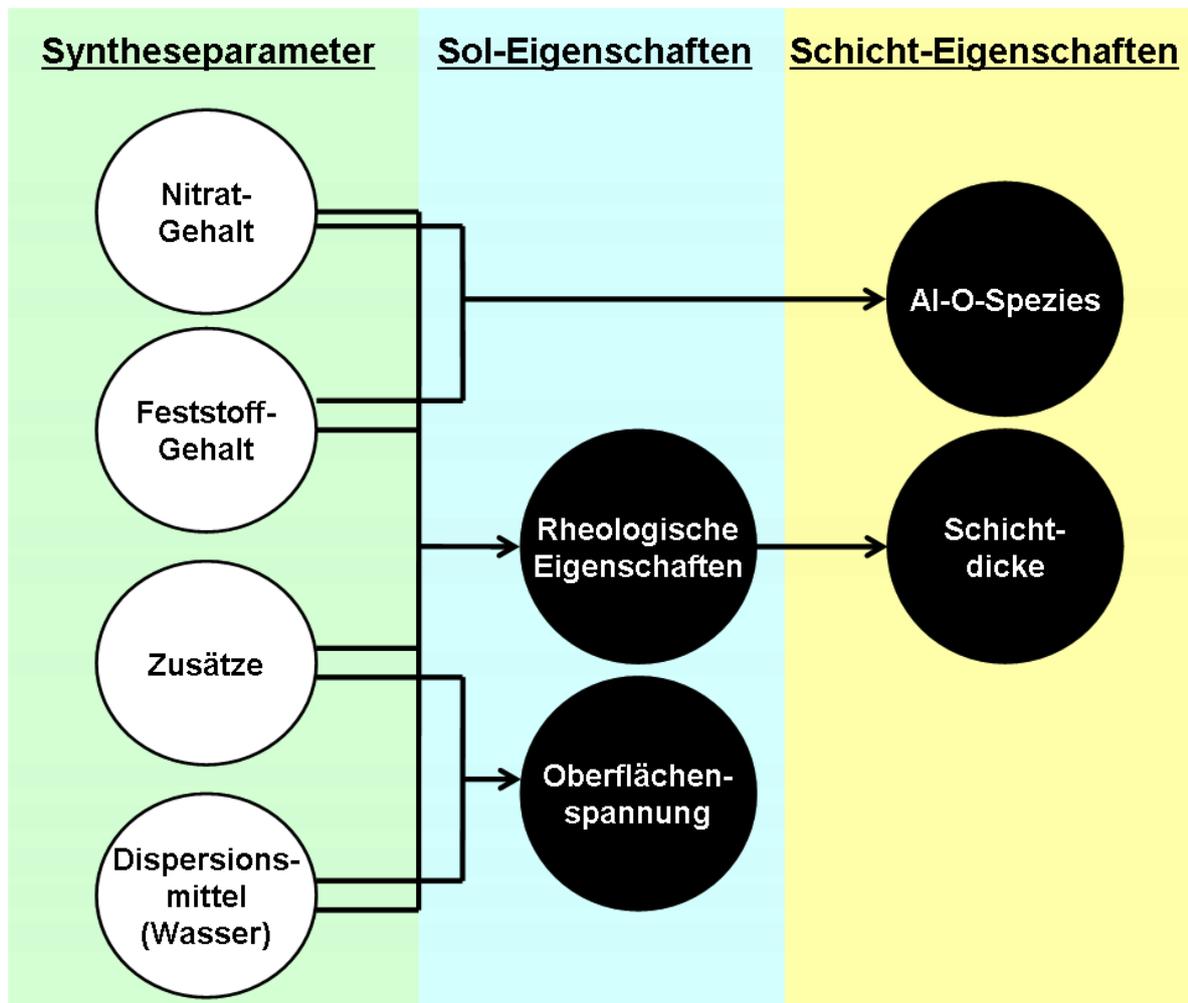


Abb. 3-1 Zusammenhang zwischen Syntheseparametern, Sol- und Schicht-Eigenschaften.

3.1 Grundlagen

3.1.1 Aluminiumhydroxide

Die Aluminiumhydroxide werden in Trihydroxide (Gibbsit, Bayerit (Nordstrandit)) und Oxid-Hydroxide (Böhmit, Diaspor) eingeteilt (Tabelle 3-1) [WEF-1987]. Bayerit und Diaspor bilden die α -Modifikationen und Gibbsit sowie Böhmit die γ -Modifikationen.

Die Struktur der α -Modifikation Diaspor besteht aus $\text{Al}(\text{O},\text{OH})_6$ -Oktaedern parallel zur c-Achse [MAT-1996]. Diese Oktaeder bilden unendliche Doppelketten und sind durch Wasserstoffbrückenbindungen miteinander verbunden. Die Struktur der γ -Modifikation Gibbsit besteht aus $\text{Al}(\text{OH})_6$ -Oktaedern, die in Sechseringen angeordnet sind [MAT-1996]. Die kantenverknüpften Oktaeder sind durch Van-der-Waals-Kräfte miteinander verbunden. Die Struktur von Böhmit besteht aus Oktaeder-Doppelschichten, welche sich in Richtung der a-Achse ausbreiten. Jede Schicht besteht aus Ketten von AlOOH -Doppel-Molekülen [WEF-1987]. Die Doppelschichten sind durch Wasserstoffbrückenbindungen verbunden. In der Diaspor-Struktur sind die Doppelketten in einer hexagonal dichtesten Packung angeordnet und in der Böhmit-Struktur sind diese in einer kubisch dichtesten Packung angeordnet.

Aufgrund der gleichen Strukturen zwischen den Trihydroxiden und den Oxidhydroxiden wird die gegenseitige Keimbildung gefördert. Somit kann zum Beispiel Böhmit (γ - $\text{AlO}(\text{OH})$) epitaktisch auf Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$) aufwachsen [WEF-1987].

Tabelle 3-1

Eigenschaften und Struktur von Aluminiumhydroxiden und -oxidhydroxiden [WEF-1987]

Eigenschaften	Trihydroxide		Oxidhydroxide	
	Bayerit ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	Gibbsit ($\text{Al}(\text{OH})_3$)	Diaspor (AlOOH)	Böhmit (AlOOH)
Modifikation	α	γ	α	γ
Dichte [g/cm^3]	2,53	2,42	3,44	3,01
Mohs-Härte	-	2,5-3,5	6,5-7	3,5-4
Kristallsystem	Monoklin	Monoklin Triklin	Orthorhombisch	
Anionen	hexagonal dichteste Kugelpackung (HDK)		kubisch dichteste Kugelpackung (KDK)	
Kationen	$\frac{2}{3}$ der Oktaeder-Zwischengitterplätze sind durch Aluminium besetzt			

3.1.2 Aluminiumoxide

Aluminiumoxid ist ein wichtiger Rohstoff zur Herstellung von Keramiken für verschiedene Anwendungen [SAL-2007]: korrosionsfestes Material in der chemischen Industrie, Isoliermaterial in der Elektronik oder auch für spezielle Einsatzzwecke in der Medizin, sowie in der Wärmetechnik und ein verschleißfester Werkstoff im Maschinen- und Anlagenbau [KYR-2003]. Wegen seines hohen elektrischen Widerstands, hohen thermischen Leitfähigkeit, geringen thermischen Dehnung, hohen Härte und exzellenten mechanischen, sowie chemischen Stabilität wird Aluminiumoxid insbesondere als Hochtemperaturkorrosionsschutz- und Diffusionsbarriereschicht verwendet [SAL-2007][SHA-1995][LEU-2001].

Korund ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$) ist die thermodynamisch stabile Phase und kristallisiert im hexagonalen Kristallsystem [WEF-1987][SAL-2007]. Die Struktur wird häufig als annähernd hexagonal dichteste Packung von Sauerstoffionen beschrieben, wobei $\frac{2}{3}$ der oktaedrischen Lücken von Aluminiumionen besetzt sind. Die hexagonal dichtest gepackten Sauerstoffionen bilden Schichten parallel zur (0001)-Ebene.

Neben Korund gibt es auch die metastabilen Phasen von Aluminiumoxid (α -Serie und γ -Serie), die sogenannten Übergangstonerden [WEF-1987][LEV-1997][LEV-1998]. Die α -Serie (κ - und $\chi\text{-Al}_2\text{O}_3$) besitzt die hexagonal dichteste Kugelpackung der Anionen analog zum Korund. Bei der γ -Serie (η -, γ -, δ - und $\theta\text{-Al}_2\text{O}_3$) sind die Sauerstoffionen in einer flächenzentrierten Spinell-Struktur angeordnet. Alle Formen der γ -Serie unterscheiden sich durch die Verteilung der Aluminiumatome auf den Tetraeder- und Oktaederplätzen. $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ist das wichtigste Aluminiumoxid der Übergangstonerden und weist eine Defekt-Spinell-Struktur auf, wobei die kubische Elementarzelle tetragonal verzerrt ist [WEF-1987][RIV-2001]. Die Aluminiumionen besetzen $21\frac{1}{3}$ der Oktaeder- und Tetraederlücken [LEV-1997][LEV-1998]. Es wird angenommen, dass in $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ die restlichen $\frac{8}{3}$ vakanten Aluminiumionen zufällig auf den Tetraederplätzen verteilt sind. Für $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird angenommen, dass 35 % der Aluminiumionen Tetraederplätze besetzen [WEF-1987]. Die Struktur des $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ wird häufig als Überstruktur von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ bezeichnet [LEV-1997][LEV-1998][WAN-1998]. Infolge der freien Kationenplätze sind die Übergangstonerden für den Einbau von Fremdatomen geeignet [CRE-2003]. Tabelle 3-2 fasst die Dichte und Kristallsysteme der Aluminiumoxide α -, θ -, δ - und $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zusammen.

Tabelle 3-2

Dichte und Kristallsystem der Aluminiumoxide α -, θ -, η -, δ - und γ - Al_2O_3 [WEF-1987]

Eigenschaften	Modifikationen				
	α - Al_2O_3	θ - Al_2O_3	η - Al_2O_3	δ - Al_2O_3	γ - Al_2O_3
Dichte [g/cm^3]	3,98	3,56	2,5-3,6	3,2	3,65 [SAL-2007]
Kristallsystem [MAT-1996]	Hexagonal (Rhombodrisch)	Monoklin	Kubisch	Orthorhombisch Tetragonal	Kubisch [SAL-2007] Tetragonal

3.1.3 Phasentransformation

In Abbildung 3-2 sind die Aluminiumoxidmodifikationen in Abhängigkeit vom Ausgangsmaterial (Aluminiumhydroxid) und der Temperatur dargestellt. Der Korund (α - Al_2O_3) ist das Endstadium der Umwandlung dieser Oxide bzw. Hydroxide.

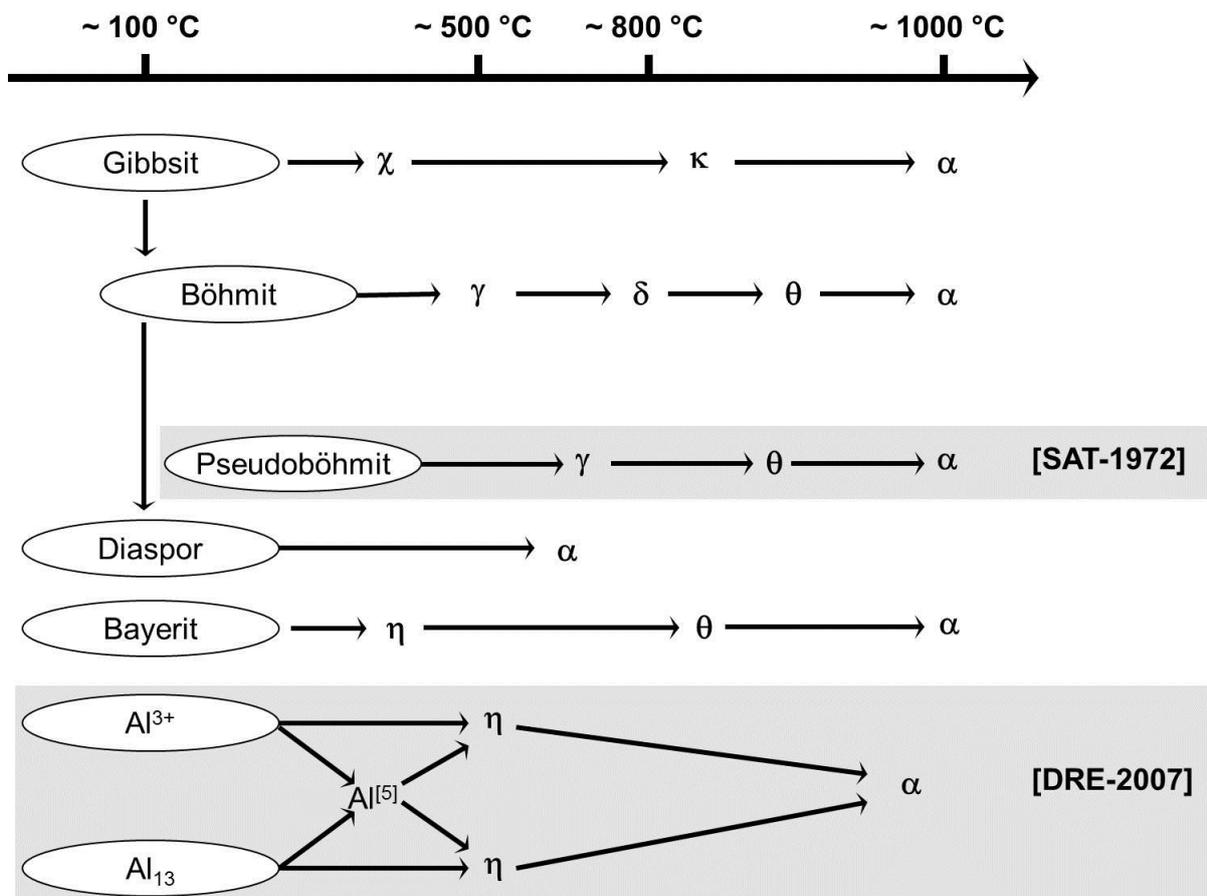


Abb. 3-2 Phasentransformationsverhalten von Aluminiumoxid nach [WEF-1987][SAT-1972][DRE-2007].

Die Umwandlung der Trihydroxide und Oxid-Hydroxide zu Korund erfolgt über die Bildung von Zwischenphasen [WEF-1987]. Zum Beispiel führt eine schnelle Aufheizung von Gibbsite zur Bildung von χ - Al_2O_3 (280 °C-300 °C) und über κ - Al_2O_3 (~750 °C) entsteht α - Al_2O_3 bei 1020 °C [SAL-2007]. Die Ausgangsstoffe Böhmit und Pseudoböhmit bedingen die Bildung von Korund (> 1000 °C) über die am häufigsten vorkommenden Übergangstonerden γ - Al_2O_3 (> 400 °C), δ - Al_2O_3 (> 850 °C) und θ - Al_2O_3 (> 900 °C) [WEF-1987]. Eine direkte Umwandlung (ohne Zwischenphasen) von Diaspor zu Korund erfolgt oberhalb von 650 °C. Die Wasserstoffbrückenbindungen zerbrechen und somit benötigt die Keimbildung von α - Al_2O_3 nur eine geringe Umordnung des Sauerstoffgitters. Der Korund wächst epitaktisch auf dem sich zersetzenden Diaspor. Die beobachteten Al-O-Spezies in modifizierten Yoldas-Solen (Al^{3+} und Al_{13}) bilden in Abhängigkeit vom pH-Wert ($3,2 \leq \text{pH} \leq 4,2$) den Korund über $\text{Al}^{[5]}$ und η - Al_2O_3 [DRE-2007]. Modifizierte Yoldas-Sole mit einem $\text{pH} \geq 4,2$ bilden den Korund direkt über η - Al_2O_3 .

3.1.4 Reaktionen in Aluminiumoxidschichten

Während der Wärmebehandlung bis 600 °C laufen verschiedene Reaktionen und Phasenumwandlungen im Coating (Aluminiumoxidschicht) ab, welche mit der Differenz-Thermoanalyse (DTA), ^{27}Al -NMR-Spektroskopie und Röntgendiffraktometrie (XRD) charakterisiert werden können.

Modifizierte Yoldas-Sole der Zusammensetzung $\text{NO}_3^-/\text{Al} = 0,6$ und $c = 10\%$ zeigen ein DTA-Peakminimum bei 253 °C und drei Maxima bei 494 °C, 845 °C und 1.146 °C [DRE-2006]. Das Minimum ist einer endothermen Reaktion zuzuordnen und wird durch die Zersetzung des Nitrats hervorgerufen. Das Maximum bei 494 °C ist mit der weiteren Abgabe von nitrosen Gasen verbunden. Das Maximum bei 845 °C wird der Bildung von η - Al_2O_3 und das bei 1.146 °C der Bildung von α - Al_2O_3 zugeordnet. Eine Zusammenfassung der ermittelten Al-O-Spezies in Xerogelen aus modifizierten Yoldas-Solen mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie ist in Tabelle 3-3 gegeben.

Tabelle 3-3

Mittels ^{27}Al NMR Spektroskopie nachgewiesener Einfluss des pH-Wertes der modifizierten Yoldas-Sole auf die Bildung der Al-O-Spezies in Xerogelen [DRE-2007]

Sole		Xerogele
pH-Wert	NMR-Signale [ppm]	Al-Spezies
2.7	Bis 0.6	AlO_6
	7.9; 8.5	AlO_6
	31.8-34.9	Böhmit ähnliche Spezies AlO_5 ($T = 500\text{ °C}$)
3.4	3.5	AlO_6
	7.9; 8.5	AlO_6
	62.4-64.1 31.8-34.9	Böhmit ähnliche Spezies AlO_4 AlO_5 ($T = 500\text{ °C}$)
4.9	7.9	AlO_6
	62.4-64.1	Böhmit ähnliche Spezies AlO_4
	7.4 bis ~9	Übergangstonerde ($T = 500\text{ °C}$)
	62.1-67.5	AlO_4 ($T = 500\text{ °C}$) Übergangstonerde

Jing et al. [JIN-2007] und Chen et al. [CHE-2001] untersuchten zusätzlich den Einfluss von PVP ($M = 1.300\text{ K g/mol}$; $M = 2,5 \times 10^4\text{ g/mol}$ und $M = 6,3 \times 10^5\text{ g/mol}$) auf das thermische Verhalten von Solen. Oberhalb von 300 °C beginnt die thermische Zersetzung von PVP, welche bei 600 °C vollständig abgeschlossen ist [FIS-2009]. Jing et al. [JIN-2007] stellten Sole nach der klassischen Yoldas-Prozedur [YOL-1975] her und dotierte diese mit PVP. Die Sole haben einen pH-Wert von 4 und die Viskosität der Sole mit PVP liegt bei 30 mPas . Anschließend wurden Stähle mittels Dip-Coating mit einer Ziehgeschwindigkeit zwischen 30 und 180 mm/min beschichtet und bis 600 °C für $0,5\text{ h}$ wärmebehandelt. Für die DTA-Analyse wurde die Schicht vom Substrat abgekratzt. Die Gele ohne PVP zeigten einem scharfen endothermen Peak bei 103 °C , welcher der Entwässerung zugeordnet werden kann. Der beobachtete exotherme Peak bei 308 °C entspricht der Zersetzung restlicher organischer Gruppen im Gel. Die Gele mit PVP zeigten einen kleinen und breiten endothermen Peak bei $\sim 120\text{ °C}$, welcher der Entwässerung entspricht. Die Zersetzung der organischen Bestandteile wird zwischen 200 °C und 600 °C sichtbar. Der exotherme Peak bei 300 °C wurde der Zersetzung von Butanol-Molekülen resultierend aus der Hydrolyse von ASB und der exotherme Peak bei 379 °C dem Ausbrand von restlichem Butanol und Zersetzung organischer Gruppen von PVP zugeordnet. Weiterhin konnte ein scharfer exothermer Peak bei 503 °C beobachtet und dem Ausbrand der Kohlenstoffketten aus den PVP-Molekülen zugeordnet werden. Die Untersuchung von reinem PVP zeigt ein ähnliches Verhalten, wie das

Gel mit PVP. Der Ausbrand der PVP-Ketten findet schon bei 485 °C statt. Chen et. al. [CHE-2001] stellten Sole basierend auf TEOS (Tetraethylorthosilicate) und Böhmit her und mischten Polyvinylpyrrolidon (PVP) zu. Das Sol ohne PVP zeigte mittels DTA-TG-Messungen einen Masseverlust bis 500 °C und einen endothermen Peak bei 480 °C, welcher der Entwässerung der Pseudo-Böhmit-Phase zu zuordnen ist. Das Sol mit PVP zeigt diesen Peak erst bei 490 °C. Die beiden detektierten exothermen Peaks bei 350 °C und 520 °C hängen mit der thermischen Zersetzung von PVP zusammen. Der Masseverlust des Sols mit PVP verläuft in 3 Stufen. Die erste Stufe ist die Verdampfung von Wasser und Ethanol bis etwa 100 °C. In der zweiten Stufe von 250 °C bis 350 °C beginnen der Ausbrand von PVP und die Entwässerung von Silikagel. Zwischen 450 °C und 580 °C finden der Ausbrand des restlichen PVPs und die vollständige Entwässerung des Pseudo-Böhmits statt.

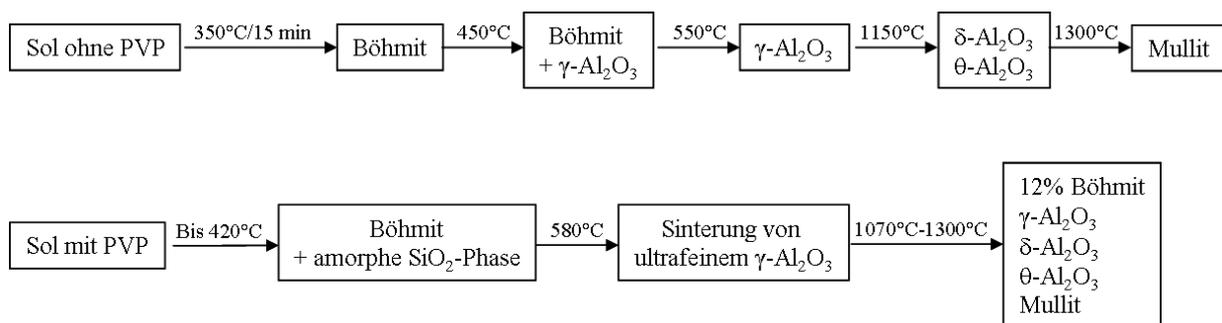


Abb. 3-3 Einfluss des PVPs in siliziumhaltigen Solen auf die Bildung der Übergangstonerden nach der Wärmebehandlung [CHE-2001].

Insgesamt ist der Masseverlust von Sol+PVP mit 36 % höher als der beim Sol ohne PVP (16,5 %). Aufgrund der Verdichtung des Silikagels und der Keimbildung von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ kommt es zur Schwindung. XRD-Messungen zeigen Kornwachstum von $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ zwischen 500-580 °C. Die Bildung der verschiedenen Phasen während der Wärmebehandlung im Sol ohne PVP und im Sol mit PVP ist in Abbildung 3-3 nach [CHE-2001] schematisch dargestellt.

3.1.5 Dip-Coating-Prozess

Beim Dip-Coating-Prozess wird das Substrat mit einer definierten Geschwindigkeit (v_0) in eine Flüssigkeit getaucht. Nach einer definierten Zeit im Sol (t_{verweil}) wird das Substrat mit einer definierten Geschwindigkeit (v_1) wieder heraus gezogen, wobei

eine keilförmige Schicht entsteht (Abbildung 3-4). Während des Herausziehens dampfen flüchtige Phasen ab und der Film trocknet auf dem Substrat. Resultierend daraus entsteht eine transparente Schicht.

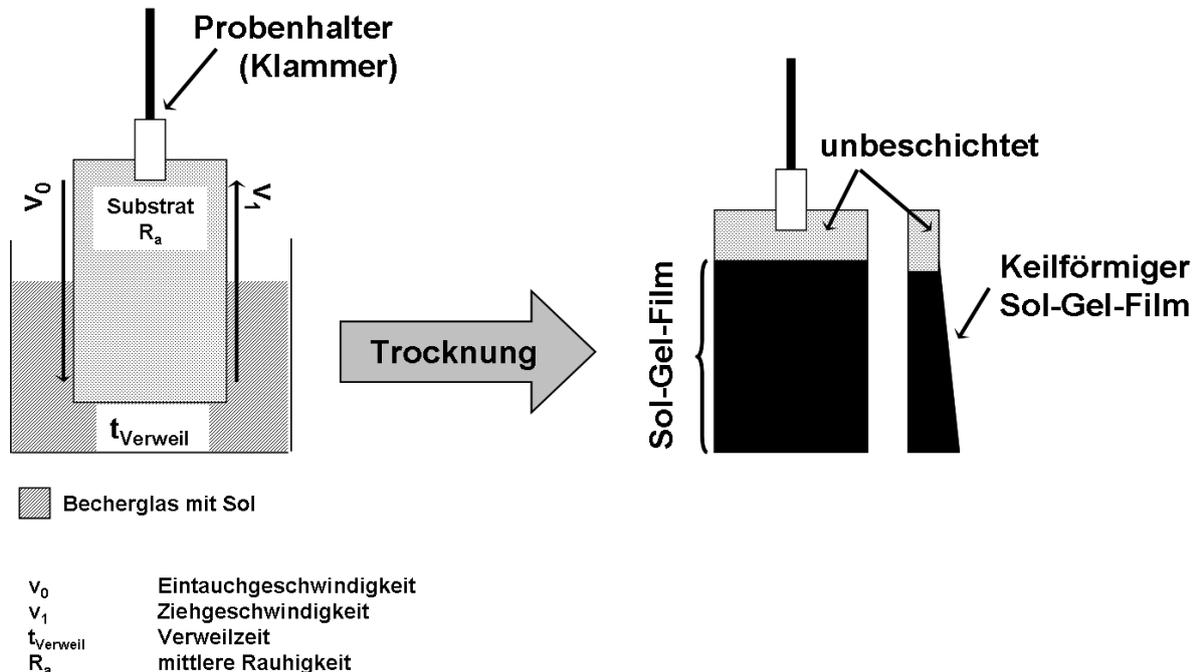


Abb. 3-4 Schematische Darstellung der Filmabscheidung mittels der Dip-Coating-Methode.

Unter der Annahme einer konstanten Newtonschen Viskosität, einer vollständigen Benetzung, eines unendlichen Flüssigkeitsreservoirs und unter Vernachlässigung der Verdampfung des Dispersionsmittels gibt die Landau-Levich-Gleichung (3-1) die Beziehung zwischen Filmdicke und Sol-Eigenschaften sowie Ziehgeschwindigkeit an [BRI-1990][KRE-2006]:

$$h_0 = 0,94 \cdot \frac{(\eta v_1)^{2/3}}{(\rho \cdot g)^{1/2} \cdot \sigma_{Fl}^{1/6}} \quad (3-1)$$

h_0	...	Schichtdicke
v_1	...	Ziehgeschwindigkeit
σ_{Fl}	...	Oberflächenspannung des Sols
ρ	...	Dichte des Sols
η	...	Viskosität des Sols
g	...	Gravitationskonstante

Daraus ergibt sich, dass erhöhte Viskositäten und Ziehgeschwindigkeiten zu zunehmenden Schichtdicken führen.

3.1.6 Spray-Coating-Prozess

Bezüglich einer pneumatischen Zerstäubung beeinflussen vor allem der Lackdurchsatz und die Lackviskosität die Schichtqualität [BRO-2009]. Ein kleiner Düsendurchmesser, eine niedrige Lackviskosität und ein hoher Spritzluftdruck bewirken eine kleine mittlere Tröpfchengröße. Somit ist die Oberflächenqualität der Spritzschicht gut.

Die Viskosität des Sols ist entscheidend für den Austritt aus der Düse [FEY-2012]. Die Oberflächenspannung (OFS) sollte möglichst gering sein, um eine gute Benetzung des Substrats zu erreichen. Dennoch könnte ebenso eine zu geringe OFS zu einem unkontrollierten Herauslaufen des Sols aus der Düse führen, wobei sich Sekundärtropfen bilden [FEY-2012].

Feys et al. [FEY-2012] beschreiben das Verhalten von Flüssigkeiten in einem Druck-System über die Reynolds- (Re), Weber- (We) und Ohnesorge- (Oh) Zahl:

$$\text{Re} = \frac{vr\rho}{\eta} \quad (3-2)$$

$$\text{We} = \frac{v^2 r \rho}{\sigma} \quad (3-3)$$

$$\text{Oh} = \frac{\sqrt{\text{We}}}{\text{Re}} = \frac{\eta}{\sqrt{\sigma r}} \quad (3-4)$$

v	...	Geschwindigkeit der Flüssigkeit (m/s)
r	...	Düsendurchmesser (m)
ρ	...	Dichte der Flüssigkeit (kg/m ³)
η	...	Viskosität der Flüssigkeit (Pas)
σ	...	OFS der Flüssigkeit (J/m ²)

Somit ergibt sich durch Berechnung der Reynolds-Zahl (Re) das Verhältnis von Trägheits- zu Zähigkeitskräften. Die Weber-Zahl (We) gibt das Verhältnis zwischen Trägheitskraft und OFS an und dient zur Charakterisierung der Tropfenverformung und Zerstäubungsqualität. Je größer dieses ist, desto deformierter ist ein Tropfen. Die Ohnesorge-Zahl (Oh) ist unabhängig von der Tropfen-Geschwindigkeit und die inverse Oh sollte zwischen eins und zehn liegen, um geeignete Sprüheigenschaften zu erhalten. Ein zu kleiner Wert der inversen Oh verhindert den Tropfenausstoß,

aufgrund der zunehmenden Zähigkeitskräfte. Der umgekehrte Fall würde zur Bildung von Sekundärtropfen (Satellitentropfen) führen.

3.2 Experimentelle Details

3.2.1 Charakterisierung der Übergangstonerden

Die *Differenzthermoanalyse (DTA)* und die *Thermogravimetrie (TG)* dienen zur Bestimmung von endothermen und exothermen Reaktionen sowie der dazugehörigen Masseänderungen während der Wärmebehandlung in Abhängigkeit von Zeit und Temperatur. Mithilfe der DTA-Kurven und deren Temperatur-Peaks konnten Aussagen über Abdampfungsverhalten, thermische Zersetzung, Keimbildung und Kristallisation getroffen werden. Die verwendete *Thermowaage (Setaram TAG24)* ist zusätzlich mit einem *Massenspektrometer der Firma Balzers (Quadstar 421)* ausgerüstet. Somit ließen sich während des Aufheizprozesses die Spezies bestimmen, welche an Abdampfungs- und Zersetzungsreaktionen beteiligt waren.

Ein Teil der hergestellten Xerogele (s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5) für die Feststoffgehalt-Bestimmung (siehe Kapitel 2.2.1 [3]) wurde bei 600 °C für ~70 h in Laborluft ausgelagert, um die gebildeten Übergangstonerden mittels *Röntgendiffraktometrie (XRD)* zu identifizieren. Durch den Zusatz von PVP könnten sich die Al-O-Speziation im Sol und damit das Phasentransformationsverhalten ändern (siehe Abbildung 3-3). Aufgrund dessen wurde jeweils von dem Xerogel ohne PVP und Xerogel mit PVP ein Röntgendiffraktogramm aufgenommen und miteinander verglichen. Die Analyse der Proben erfolgte mittels Röntgenpulverdiffraktometrie mit einem *SIEMENS D5000 Diffraktometer (Cu-Strahlung)* in *Bragg-Brentano Geometrie*. Die Messungen wurden in einem Winkelbereich von 7° bis 90° in 2θ mit einer Schrittweite von 0,02° und einer Messzeit von 6 s pro Schrittweite durchgeführt. Die qualitative Phasenanalyse erfolgte unter Verwendung der *JCPDS-ICDD (Joint Committee on Powder Diffraction Standards-International Centre for Diffraction Data) -Datenbank* und der zum Gerät gehörenden Software *DIFFRAC AT und EVA (BrukerAXS, Karlsruhe)*.

3.2.2 Präparation der Stahloberflächen

Die Legierungszusammensetzungen aller getesteten Stähle sind in Tabelle 3-4 zusammengefasst. Die Zusammensetzung der Stähle 13CrMo44, T24, X20, VM12-SHC und X12Cr13 wurden mittels *Funkenemissionsspektrometrie*

(Spectrolab der Firma Spectro) bestimmt. Der Spotdurchmesser des einfallenden Elektronenstrahls auf der Substratoberfläche beträgt ~3 mm und zeigt somit eine gute mittlere Zusammensetzung des Materials. Die Zusammensetzung der Stähle X10, X12 und X22 stammt aus dem Stahlschlüssel 2011 [STA-2011].

Tabelle 3-4

Zusammensetzung der verwendeten Stähle in Ma% [$\pm 0,1$]

	13CrMo44	T24	X10 [STA-2011]	X12 [STA-2011]	X20	VM12-SHC	X22 [STA-2011]	X12Cr13
C	0,1	0,1	0,1	0,1	0,2	0,1	0,2	0,1
Si	0,3	0,2	-	0,1	0,2	0,5	-	0,3
Mn	0,6	0,5	0,5	0,4	0,5	0,2	-	1,0
Cr	0,8	2,4	2,5	10,0	11,3	11,5	12,0	13,3
Ni	0,2	0,2	-	0,8	0,4	0,2	0,6	0,5
Mo	0,5	1,0	0,1	1,1	0,8	0,3	1,0	0,1
V	-	0,3	-	0,2	0,3	0,2	0,3	-
Co	-	-	-	-	-	1,5	-	-
Cu	0,3	0,1	-	-	0,1	0,1	-	0,1
Nb	-	-	-	0,1	-	0,1	-	-
W	-	-	-	1,0	-	1,4	-	-
N	-	-	-	0,1	0,1	0,4	-	-
Fe	97,7	95, 2	96,8	86,1	86,1	83,5	85,9	84,6

Die Stähle 13CrMo44 und X12Cr13 wurden mit einer *Trennmaschine* (Axitom der Firma Struers, 0,05 mm/s Vorschub, Trennscheibe Struers 40A35) aus Flachmaterial und die Stähle T24 und VM12-SHC aus Rohrmaterial, jeweils der Dicke ~5 mm zu Coupons zugeschnitten (Tabelle 3-5). Die Verarbeitung von Stahl X20 zu Coupons erfolgte aus Stabmaterial (Tabelle 3-5). Die Stähle X10, X12 und X22 (40 mm x 20 mm, Dicke = 5 mm) standen von der *Firma Siemens* zur Verfügung.

Alle Substrate wurden, wenn nicht anders angegeben, vor dem Beschichtungsprozess geschliffen und poliert (Tabelle 3-6). Anschließend wurden alle präparierten Substrate mit destilliertem Wasser, sowie Alkohol gesäubert und bei 120 °C getrocknet. Nach dem Reinigungsvorgang ist das frisch präparierte Substrat für den Beschichtungsprozess direkt verfügbar.

Tabelle 3-5

Maße der Proben für die Korrosionstests

Substrat	a [mm]	b [mm]
X20	19,5	19,5
X12Cr13	27,0	16,00

Tabelle 3-6

Substrat-Herstellung vor dem Beschichtungsprozess

	Präparationsschritte	Körnung
Vor dem Beschichtungsprozess	1) Schleifen (Buehler Phoenix 4000) - Kühlung mit H ₂ O - SiC-Papier (Buehler)	Grid 80 Grid 120 Grid 320 Grid 600 Grid 1200
	2) Polieren (Buehler Phoenix 4000) - wasserbasierte Diamantsuspension (DiaPro) - Poliertücher der Firma Struers	9 µm (Plan) 3 µm (Dac) 1 µm (Nap)
	3) Reinigung - destilliertes H ₂ O - Alkohol - Trocknung bei 120°C	

3.2.3 Tauchbeschichtung (Dip-Coating-Prozess)

Für die Tauchmethode wurde ein handelsüblicher *Dip-Coater der Firma KSV* (Abbildung 3-5) verwendet. Das frisch präparierte Substrat hängt an einer Klammer und wird bei einer definierten Geschwindigkeit in das Sol eingetaucht und nach einer ebenso wählbaren Verweildauer (20 s) wieder definiert herausgezogen. Der Dip-Coater verfügt über eine Eintauch- (v_0) und Ziehgeschwindigkeit (v_1) von maximal 170 mm/min und kann auf verschiedene Geschwindigkeitsstufen eingestellt werden (Tabelle 3-7).

Für die Eintauch- und Ziehgeschwindigkeiten wurden jeweils 5 mm/min, 10 mm/min, 25 mm/min und dann in 25er Schritten bis 170 mm/min gewählt. Die Glassubstrate wurden bei allen gewählten Geschwindigkeiten getestet. Die Stähle X20 und X12Cr13 wurden hauptsächlich bei der niedrigsten und höchsten Geschwindigkeit getestet.

3.2.4 Sprühbeschichtung (Spray-Coating-Prozess)

Für die Sprühmethode wurden zwei Varianten ausgewählt: eine *statische* und eine *dynamische* Versuchsanordnung.

(1) Statischer Versuchsaufbau

Bei der statischen Versuchsvariante steht die vertikal platzierte *Sprühpistole* (*Airbrush-Pistole Sogolee AB-200*) senkrecht zur Probe (Abbildung 3-6). Die Sprühpistole ist in einer Klammer, die an einem Stativ angebracht ist, befestigt (Abbildung 3-6).

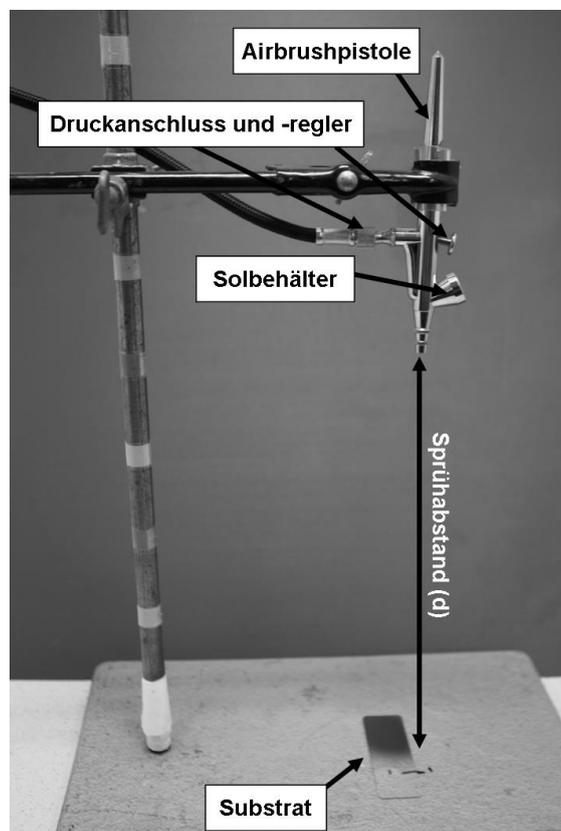


Abb. 3-6 Versuchsaufbau des statischen Sprühsystems.

Während des Sprühvorgangs produziert die Airbrushdüse mit einem Durchmesser von 0,2 mm einen Sprühkegel. In Abbildung 3-7 ist dieser als Funktion des Sprühabstandes d zwischen Substrat und Airbrushpistole dargestellt. Je größer der Abstand ist, desto größer sind der Sprühkegel, sowie die beschichtete Fläche auf dem Substrat. Für die Messung des Kegeldurchmessers wurde nur der „sichtbare Spot“ vermessen (grüne Fläche in Abbildung 3-7a). Über dessen Rand

hinausgehende Tropfen, die keine zusammenhängende Fläche bildeten, blieben unberücksichtigt.

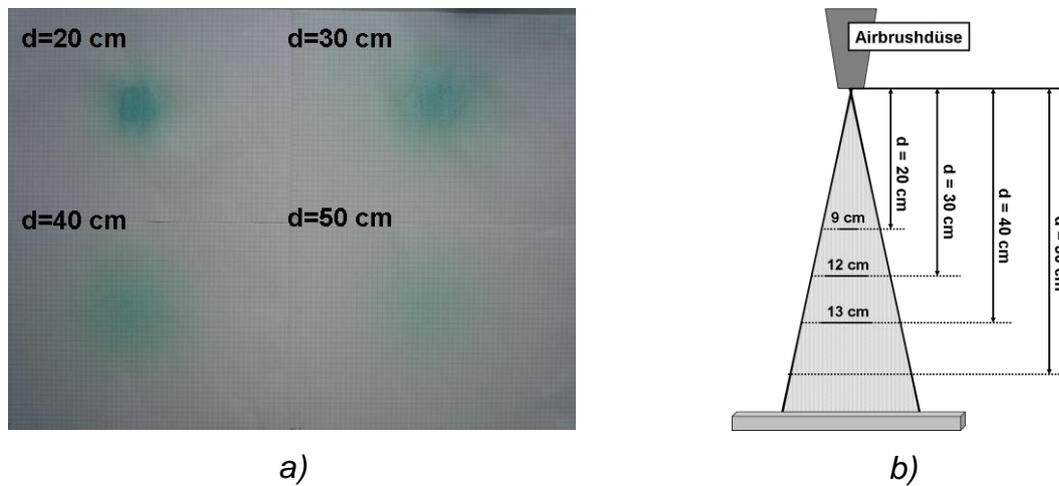


Abb. 3-7 Sprühkegel in Abhängigkeit vom Sprühabstand: a) experimentell mit der handelsüblichen Airbrushpistole (grüne Airbrushfarbe) erzeugt und b) schematische Darstellung des Kegeldurchmessers.

Tabelle 3-8

Variation der Sprühparameter beim statischen Versuchsaufbau

Sprühabstand d [mm]	Sprühzeit t [s]	Glas	X20	X12Cr13
150	1	X		
	3	X		
	5	X		
200	1	X		
	3	X		
	5	X		
300	1	X		
	3	X		
	5	X		
350	1	X		
	3	X		
	5	X		
400	1	X		
	3	X		
	5	X		
450	1	X		
	3	X		
	5	X		
500	1	X		X
	3	X		X
	5	X		X
550	1	X	X	X
	3	X	X	X
	5	X	X	X

Sowohl die Sprühdauer, als auch der Sprühabstand beeinflussen die Schichtdicke und wurden daher variiert. Diese Tests erfolgten auf Glassubstraten. Analog zu den Tauchversuchen wurden die beschichteten Substrate bei 120 °C getrocknet und anschließend bei 600 °C für 0,5 h wärmebehandelt. Der gesamte Sprühprozess wurde zweimal wiederholt. Die Parameter mit den besten Ergebnissen (geschlossene, rissfreie Schicht) auf Glas wurden anschließend für das Besprühen von Metallsubstraten (X20 und X12Cr13) angewandt (Tabelle 3-8).

(2) Dynamischer Versuchsaufbau

Alternativ zur statischen Methode wurde ein beweglicher Probenhalter konstruiert und aufgebaut (Abbildung 3-8). Dieser besteht aus einem fahrbaren System auf das verschieden große Substrate aufgelegt und vertikal bewegt werden können (Abbildung 3-8b).

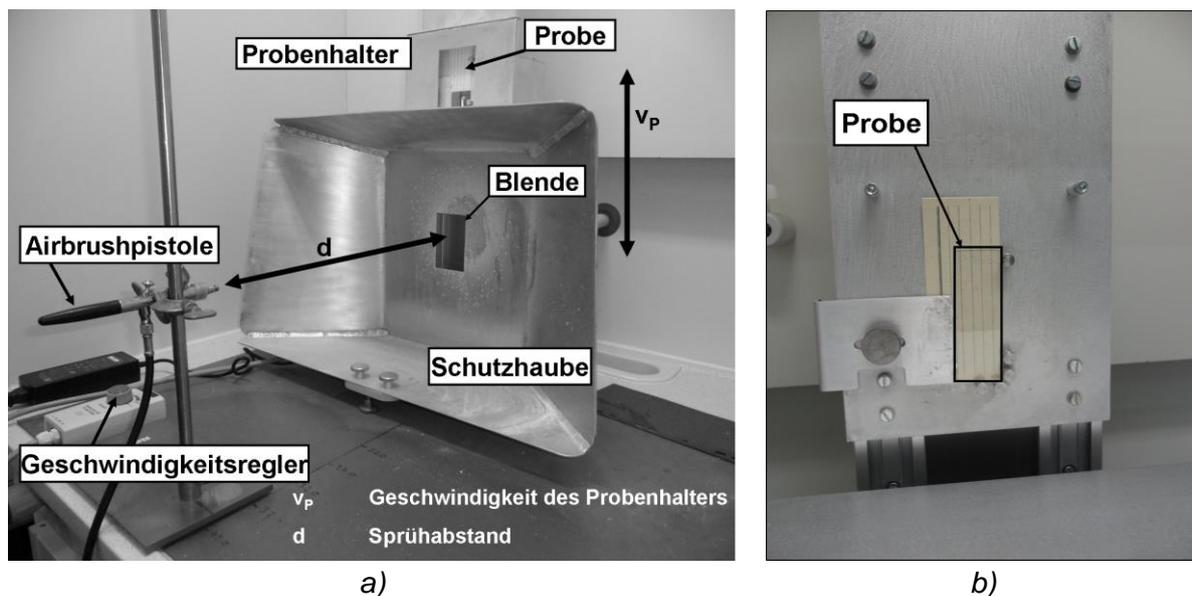


Abb. 3-8 Versuchsaufbau des a) dynamischen Sprühsystems und b) Probenhalters.

Vor diesem System befindet sich eine Haube zum Schutz der Elektronik. Mit der in der Haube integrierten Blende ist es möglich, dass nur ein definierter Ausschnitt des Sprühkegels auf das Substrat trifft. Die Auf- und Ab-Bewegung des Probenhalters wird durch einen Geschwindigkeitsregler gesteuert, so dass die Probe bei einer definierten Geschwindigkeit mit dem Sol besprüht werden kann. Weiterhin ist es durch die Auf- und Ab-Bewegung des bewegten Probensystems möglich, zwei

Sprühschichten in einem Beschichtungsprozess auf dem Substrat aufzubringen. Die *Sprühpistole (Airbrush-Pistole Triplex, Firma Gabbert)* ist horizontal ausgerichtet und wie im Falle des statischen Systems in einer Klammer, die an einem Stativ angebracht ist, befestigt. Die verwendete Airbrush-Düse hat einen Durchmesser von 0,25 mm.

Der Abstand zwischen Probe und Pistole, sowie die Geschwindigkeit des Probenhalters wurden für die Beschichtung von Glassubstraten variiert (Tabelle 3-9). Somit konnten die optimalen Sprühparameter für die Beschichtung von Metallsubstraten ausgewählt werden.

Tabelle 3-9

Variation der Sprühparameter beim dynamischen Versuchsaufbau auf Glas

Geschwindigkeit v [cm/s]	jeweils 1 / 2 / 3								
Sprühabstand d [mm]	200	270	300	370	400	410	500	550	600

3.2.5 Coatingdicke

(1) Wägung

Alle Proben (Glas und Metall) wurden vor und nach dem Beschichtungsprozess (500 °C bzw. 600 °C / 0,5 h) gewogen (*Kern 770, Messunsicherheit $\pm 0,01$ mg*). Die Dicke der Aluminiumoxidschicht wird folgendermaßen berechnet:

$$d = \frac{\Delta m}{(2 \cdot G \cdot \rho)} \quad (3-5)$$

d	...	Coatingdicke
Δm	...	Masseänderung
G	...	beschichtete Fläche
ρ	...	Dichte

Bei den ausgewählten Temperaturen können ausschließlich Übergangstonerden gebildet werden (siehe Abbildung 3-2). Aus diesem Grund wird für die Berechnung der Schichtdicke eine mittlere Dichte von $3,6 \text{ g/cm}^3$ (siehe Tabelle 3-2) verwendet.

Tabelle 3-10
Beschichtete Fläche auf Metallen für die Korrosionstests

Probe	a [mm]	b [mm]	G [mm ²]
A-1	15,50	19,50	302,25
A-2	14,50	19,50	282,75
A-3	19,50	19,50	380,25
A-4	15,30	19,50	298,35
B-1	15,50	16,00	248,00
B-2	27,00	16,00	432,00
B-3	16,50	16,00	264,00

Bei der Tauchmethode bleibt der Bereich des Substrates, welcher an der Klammer befestigt ist, unbeschichtet (siehe Abbildung 3-4). Daher ergibt sich individuell für jedes Substrat eine beschichtete Fläche (Tabelle 3-10). Aufgrund der Oxidation des unbeschichteten Bereichs der Metallproben während der Wärmebehandlung lässt sich die Schichtdicke des Coatings mittels Wägung nur näherungsweise ermitteln. Weiterhin entsteht während des Beschichtens ein konischer Schichtdickenverlauf, sowohl auf Gläsern als auch auf Metallen (siehe Abbildung 3-4). Die Dicke nimmt zum unteren Probenrand zu.

(2) UV/VIS-Spektroskopie

Mit einem *UV/VIS-Spektrometer (Shimadzu UV-3101PC)* und einer am Gerät verfügbaren Reflektionseinrichtung konnte mittels der dazugehörigen Software (*UV-PC Optional Film Thickness Measurement*) ebenfalls die Coatingdicke auf Gläsern und Metallen bestimmt werden. Hierbei ist die beschichtete Probe so im Gerät platziert, dass der Strahl in der Mitte der beschichteten Fläche auftrifft und ein Transmissions- (Abbildung 3-9) oder Reflektionsspektrum erzeugt. Anhand der Maxima und Minima im Spektrum konnte die Coating-Dicke auf Gläsern und Metallen berechnet werden:

$$\text{Transmission:} \quad d = \frac{i}{2n} \cdot \left(\frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \right) \quad (3-6)$$

Reflektion:
$$d = \frac{i}{2\sqrt{n^2 - \sin^2 \theta}} \cdot \left(\frac{1}{\frac{1}{\lambda_1} - \frac{1}{\lambda_2}} \right) \quad (3-7)$$

d	...	Schichtdicke
i	...	Anzahl der Extrema zwischen λ_1 und λ_2
n	...	Brechungsindex von Al_2O_3
λ_1	...	Minimum
λ_2	...	Maximum
θ	...	Einfallswinkel (5°)

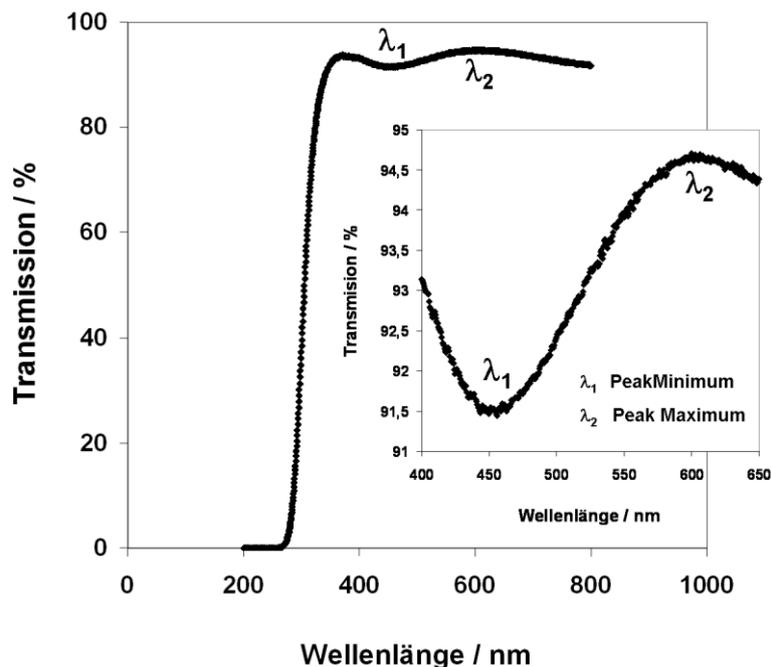


Abb. 3-9 Beispiel eines Transmissionsspektrums für eine Aluminiumoxidschicht auf Glas.

(3) Optische Messung

Zur Bestimmung der Coating-Dicke nach den Korrosionstests wurde eine Lamelle ($30 \mu\text{m} \times 15 \mu\text{m}$) für die Focussed ion beam-Methode (FIB, Fei Company Tools for Nanotech, 200xP TMP, Messunsicherheit $\sim 2\%$) bzw. Transmissionselektronenmikroskopie (TEM, JEM-2200FS, JEOL, 200 kV) präpariert. Mittels FIB und TEM kann die Schichtdicke aber nur lokal und in einem sehr kleinen Bereich ($\sim 15 \mu\text{m}$) bestimmt werden.

3.3 Ergebnisse

3.3.1 Charakterisierung von Xerogelen mittels DTA-TG und XRD

Abbildung 3-10a zeigt die Massenänderung Δm der Xerogele aus den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 in Abhängigkeit von der Temperatur. Abbildung 3-10b zeigt die 1. zeitliche Ableitung des Meßsignals ($\Delta m(T) / dt$), d.h. die differenzierte thermogravimetrische Kurve (DTG-Kurve). Hierbei erscheint jede TG-Stufe als Peak. Ein Peakmaximum deutet auf eine exotherme Reaktion und ein Peakminimum auf eine endotherme Reaktion.

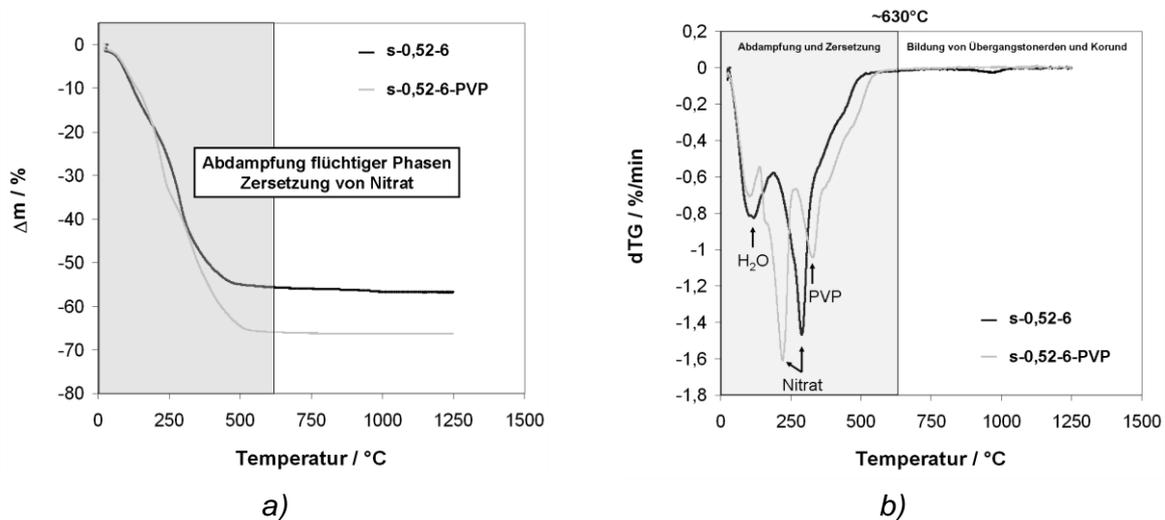


Abb. 3-10 TG-Kurven des Xerogels aus den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5.
 a) Masseänderung Δm
 b) Masseänderung dTG

Die Kurven in Abbildung 3-10a zeigen deutlich, dass der Masseverlust für das Sol s-0,52-6 kleiner ist als der für das Sol s-0,52-6-1,5. Neben den endothermen Reaktionen, dem Entweichen flüchtiger Phasen und der Zersetzung des Nitrats bei Temperaturen bis ~ 500 °C, findet zusätzlich bei dem Sol s-0,52-6-1,5 die Verbrennung von PVP statt. Diese exotherme Reaktion hat den höheren Masseverlust zur Folge. Das Sol s-0,52-6 zeigt einen Masseverlust von ~ 56 % bis ~ 507 °C. Der Masseverlust des Sols s-0,52-6-1,5 beträgt ~ 66 % bis zu einer Temperatur von ~ 570 °C. Oberhalb einer Temperatur von 600 °C sind ausschließlich exotherme Reaktionen zu beobachten (Abbildung 3-14). Hierbei handelt es sich um die Phasentransformationen der Übergangstonerden.

Die Abbildungen 3-11 bis 3-13 zeigen die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse für NO_2 , NO , CO_2 , C , H_2O und OH der Xerogele aus den Solen s-0,52-6, sowie s-0,52-6-1,5. Im Falle der Nitratersetzung werden für das Sol s-0,52-6-1,5 zwei Signale beobachtet. Das Erste liegt bei $\sim 250^\circ\text{C}$ und das Zweite zwischen $\sim 300^\circ\text{C}$ und $\sim 500^\circ\text{C}$ und kann dem NO zugeordnet werden (Abbildung 3-11b). NO_2 trägt deutlich weniger zur Abgabereaktion bei (Abbildung 3-11a). Für das Sol s-0,52-6 wird ein Signal bei $\sim 300^\circ\text{C}$ sichtbar, welches dem NO und NO_2 zugeordnet werden kann (Abbildungen 3-11a und 3-11b). Zusätzlich erscheint ein NO -Signal bei $\sim 450^\circ\text{C}$. Das NO_2 zeigt hingegen ein breites Signal zwischen $\sim 350^\circ\text{C}$ und $\sim 450^\circ\text{C}$. Die NO - und NO_2 -Abgabestufe bei $\sim 800^\circ\text{C}$ korrespondiert mit der Bildung von $\eta\text{-Al}_2\text{O}_3$.

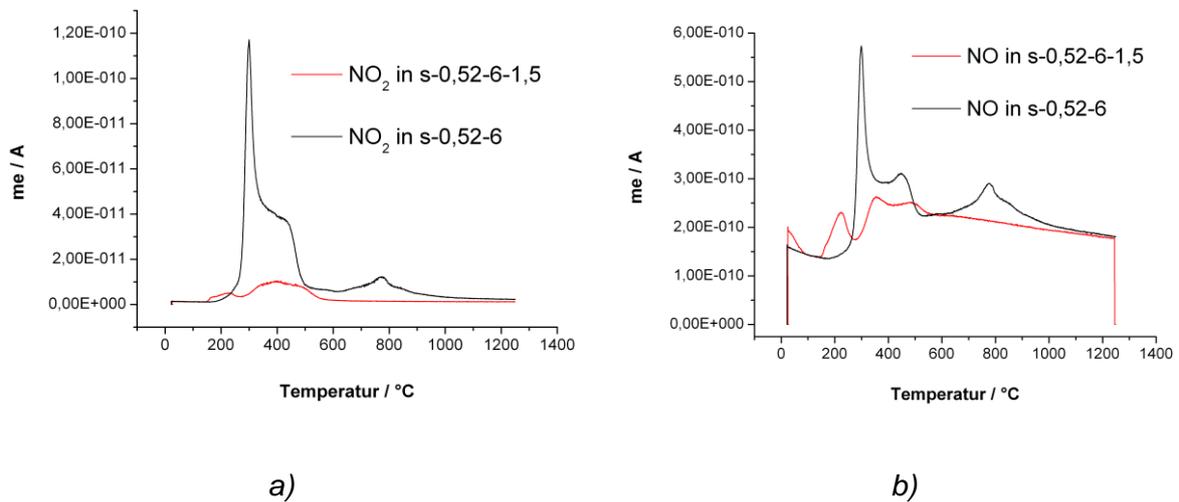


Abb. 3-11 Massenspektren von a) NO_2 und b) NO der Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5

Abbildung 3-12 zeigt die Ergebnisse der massenspektrometrischen Analyse für CO_2 und C . Das Sol s-0,52-6-1,5 zeigt jeweils zwei deutliche CO_2 - (Abbildung 3-12a) und C -Abgabestufen (Abbildung 3-12b) bei $\sim 250^\circ\text{C}$ und $\sim 400^\circ\text{C}$. Im Sol s-0,52-6 erfolgt die Abgabe beider Spezies bei $\sim 290^\circ\text{C}$. Kohlenstoff trägt deutlich weniger zur Abgabereaktion bei (Abbildung 3-12b). Die Abgabestufen von NO_2 , NO , CO_2 und C sind ähnlich. Demnach sind der Ausbrand der Organik und die Nitratersetzung gekoppelt und es kommt während des Ausbrandes von PVP zur Reduktion von Nitrat und Oxidation von Kohlenstoff. Somit entspricht die erste Abgabestufe in beiden Solen hauptsächlich der Nitratersetzung und die beiden letzten Abgabestufen entsprechen dem Ausbrand der Organik im Sol s-0,52-6 und dem von PVP im Sol s-0,52-6-1,5.

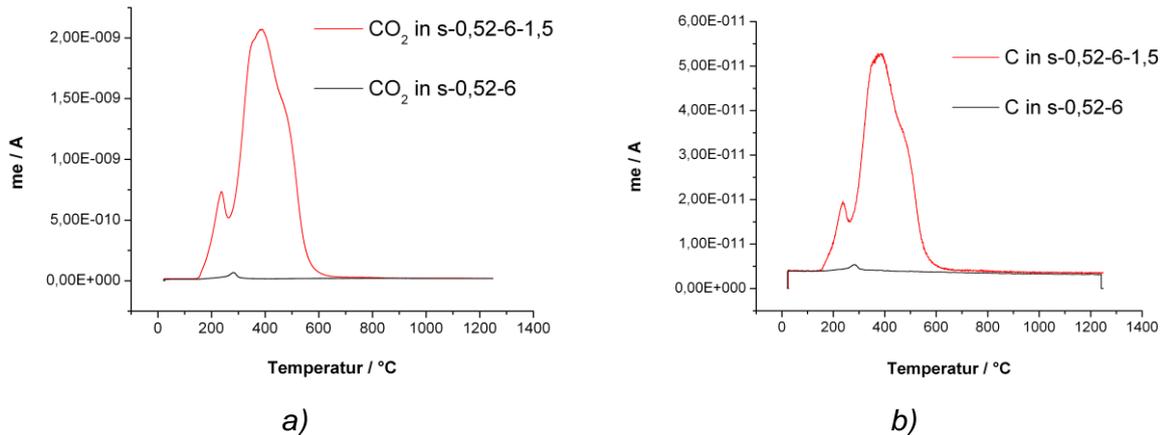


Abb. 3-12 Massenspektren von a) CO₂ und b) C der Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5

Weiterhin kann bei ~150 °C die Entwässerung in beiden Solen beobachtet werden (Abbildung 3-13). Die zweite Abgabestufe ist gekoppelt mit der Nitratzersetzung. Die dritte Stufe im Sol s-0,52-6-1,5 bei ~400 °C entspricht der Abgabe von OH aus dem PVP. PVP verschiebt offensichtlich die Wasserabgabe zu höheren Temperaturen.

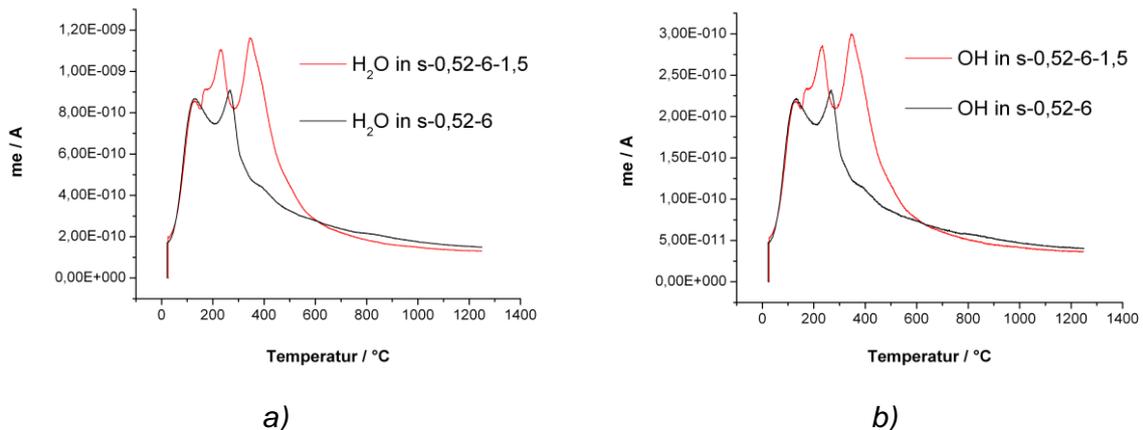


Abb. 3-13 Massenspektren von a) H₂O und b) OH der Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5

Oberhalb dieser eben genannten Temperaturen findet die Bildung der Übergangstonerden statt. Abbildung 3-14 zeigt die DTA-Kurven der Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 oberhalb von 600 °C. Im Falle des Sols s-0,52-6 ist ein exothermer Peak bei ~820 °C sichtbar. Nach [TSU-1989][TSU-1994][STE-1990] erfolgt hier die Bildung von η -Al₂O₃. Durch die Zugabe von PVP zum Sol s-0,52-6 erhöht sich die Bildungstemperatur von η -Al₂O₃ (~840°C) und der Peak wird schmaler. Ein weiterer exothermer Peak wird bei ~1.115 °C beobachtet und kann der Bildung von α -Al₂O₃ zugeordnet werden. Für das Xerogel aus dem Sol s-0,52-6-1,5 ist eine geringe

Verschiebung zu einer kleineren Bildungstemperatur ($\sim 1.110\text{ }^{\circ}\text{C}$) von $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ zu erkennen.

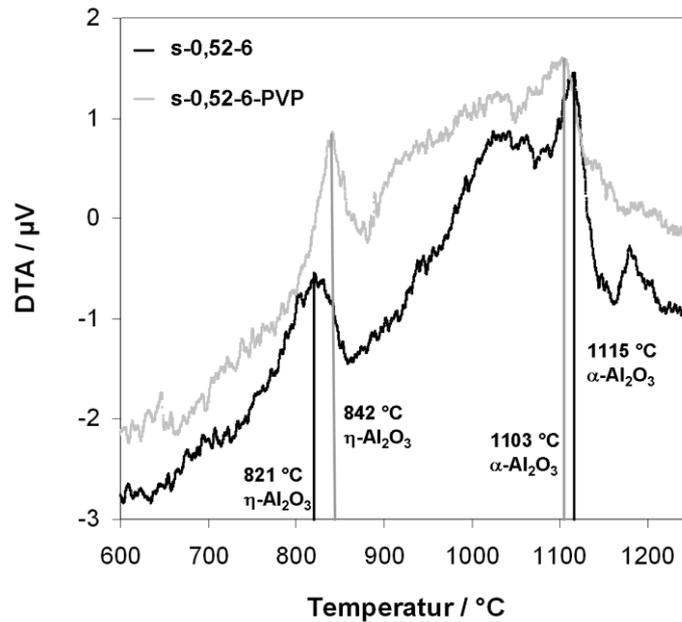


Abb. 3-14 DTA-Kurven des Xerogels aus den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5

Zusätzlich wurden die Xerogele aus den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 bei $600\text{ }^{\circ}\text{C}$ für $\sim 70\text{ h}$ in Laborluft ausgelagert, um die gebildeten Übergangstonerden mittels Röntgendiffraktometrie (XRD) zu identifizieren (Abbildung 3-15).

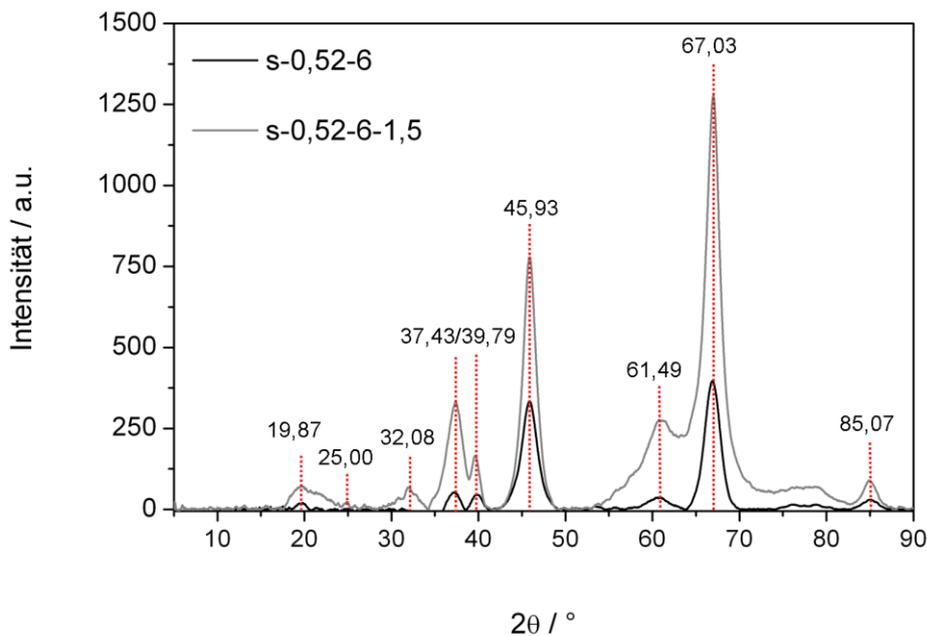


Abb. 3-15 Röntgendiffraktogramm der Xerogele aus den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5

Die Beugungsdiagramme beider Xerogele zeigen unterschiedliche Beugungsintensitäten. Die Intensitäten der Peaks sind für das Sol s-0,52-6-1,5 stärker, als die für das Sol s-0,52-6. Die stärksten Peaks sind bei einem Beugungswinkel von 45,93° und 67,03° für beide Xerogele detektiert worden. Für das Sol s-0,52-6-1,5 sind bei $\theta = 37,43^\circ$ und $\theta = 61,49^\circ$ ebenfalls starke Peakintensitäten zu beobachten. Zusätzlich tritt im Xerogel des Sols s-0,52-6-1,5 ein Peak bei einem Beugungswinkel von 32,08° auf. Der Vergleich der gemessenen Beugungsdiagramme mit den simulierten Beugungsdiagrammen aus der JCS-Datenbank [JCS-2011][JCS-2011-A][JCS-2011-B] brachte keine eindeutige Phasenzuordnung (Tabelle 3-11). Tabelle 3-12 fasst die eben genannten Ergebnisse zusammen.

Tabelle 3-11

2 θ -Werte der Phasen η - [JCS-2011], γ - [JCS-2011-A] und δ - [JCS-2011-B] Al₂O₃

η -Al ₂ O ₃		γ -Al ₂ O ₃		δ -Al ₂ O ₃	
2θ	<i>I</i>_{rel}	2θ	<i>I</i>_{rel}	2θ	<i>I</i>_{rel}
19,402	401	31,962	236	32,793	179
37,677	361	37,677	269	45,633	177
45,82	619	45,844	392	66,977	227
66,822	800	66,848	398	67,236	253

Tabelle 3-12

Zusammenfassung der DTA-TG- und XRD-Messungen (fett markiert = Die primären Effekte während der Wärmebehandlung)

Sol	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Analyse	Beobachtungen
s-0,52-6	600	0,5	TG	Verdampfung bei ~150 °C und ~300 °C Nitratersetzung bei ~300 °C Ausbrand der Organik bei ~290 °C
			DTA	Bildung von η -Al ₂ O ₃ bei ~820 °C Bildung von α -Al ₂ O ₃ bei ~1115 °C
s-0,52-6-1,5			TG	Verdampfung bei ~150 °C, ~250 °C und ~300 °C Ausbrand der Organik bei ~250 °C und ~400 °C Nitratersetzung bei ~250 °C und 300 °C bis 500 °C
			DTA	Bildung von η -Al ₂ O ₃ bei ~840 °C
s-0,52-6		70	XRD	Verschiedene Übergangstonerden liegen vor (keine eindeutige Zuordnung möglich)
s-0,52-6-1,5				

3.3.2 Charakterisierung der Substratoberflächen

Abbildung 3-16 zeigt beispielhaft eine polierte Oberfläche des X20-Substrats vor dem Beschichtungsprozess. Es sind Einschlüsse (z.B. Karbide) verschiedenster Größe (bis $\sim 5 \mu\text{m}$) zu beobachten. Einige dieser Einschlüsse scheinen herauspräpariert und hinterlassen Löcher im Substrat.

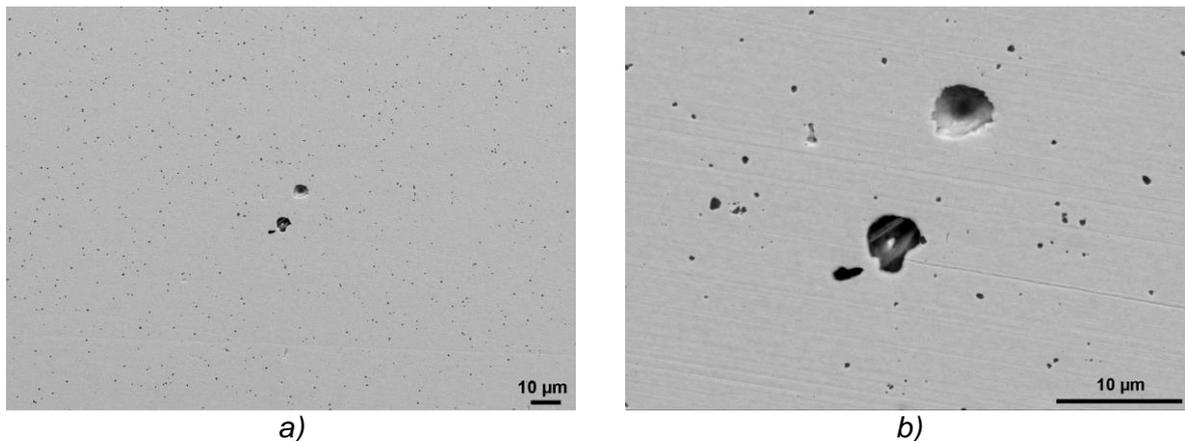


Abb. 3-16 Frisch präparierte Oberfläche eines X20-Stahls

Zur weiteren Charakterisierung wurde eine Fläche von $\sim 184.926 \mu\text{m}^2$ auf der polierten X20-Oberfläche mittels REM-EDX analysiert. Mithilfe der Software Esprit 1.9 wurden eine Partikelanalyse und eine daraus resultierende Klassifizierung durchgeführt. Die Einschlüsse mit einer Größe bis $\sim 10 \mu\text{m}$ bestehen aus Aluminium, Sauerstoff, Calcium und Schwefel. Hierbei handelt es sich um reine Aluminiumoxid- oder Calciumsulfid-Einschlüsse oder beide Phasen kommen gemeinsam vor. Die Größe der Löcher variiert zwischen $\sim 0,5 \mu\text{m}$ und $\sim 6 \mu\text{m}$.

3.3.3 Coating nach der Wärmebehandlung

Faktoren, welche das Coating und die Schichtdicke bei der Tauch- und Sprühmethode beeinflussen, sind neben der Viskosität der Sole, die Ziehgeschwindigkeit (v_1), der Sprühabstand (d) und die Sprühdauer (t) bzw. Sprühgeschwindigkeit (v). Für die Untersuchungen wurden sowohl Glas- als auch Stahlsubstrate verwendet. Durch Variation der oben genannten Parameter konnte eine geschlossene und rissfreie Schicht mittels Dip- oder Spray-Coating abgeschieden werden.

(1) Tauchbeschichtung

Mit gleich steigender Eintauch (v_0)- und Ziehgeschwindigkeit (v_1), von jeweils 5-170 mm/min, nimmt die Schichtdicke zu (Abbildung 3-17a). Bei konstanter v_1 (5 mm/min) und steigender v_0 (5-170 mm/min) bleibt die Schichtdicke nahezu konstant über den gesamten Geschwindigkeitsverlauf. Eine stetige Zunahme der Schichtdicke ist hingegen mit steigender v_1 (5-170 mm/min) und konstanter v_0 (5 mm/min) zu beobachten. Somit wird deutlich, dass die Eintauchgeschwindigkeit, wie zu erwarten, keinen signifikanten Einfluss auf die Coatingdicke nimmt und demnach die Ziehgeschwindigkeit der entscheidende Faktor für die Schichtdicke ist. Hierbei hat sich die maximale Geschwindigkeit (170 mm/min) für v_0 und v_1 als optimal für die Beschichtung von Glas- und Metallsubstraten bewährt.

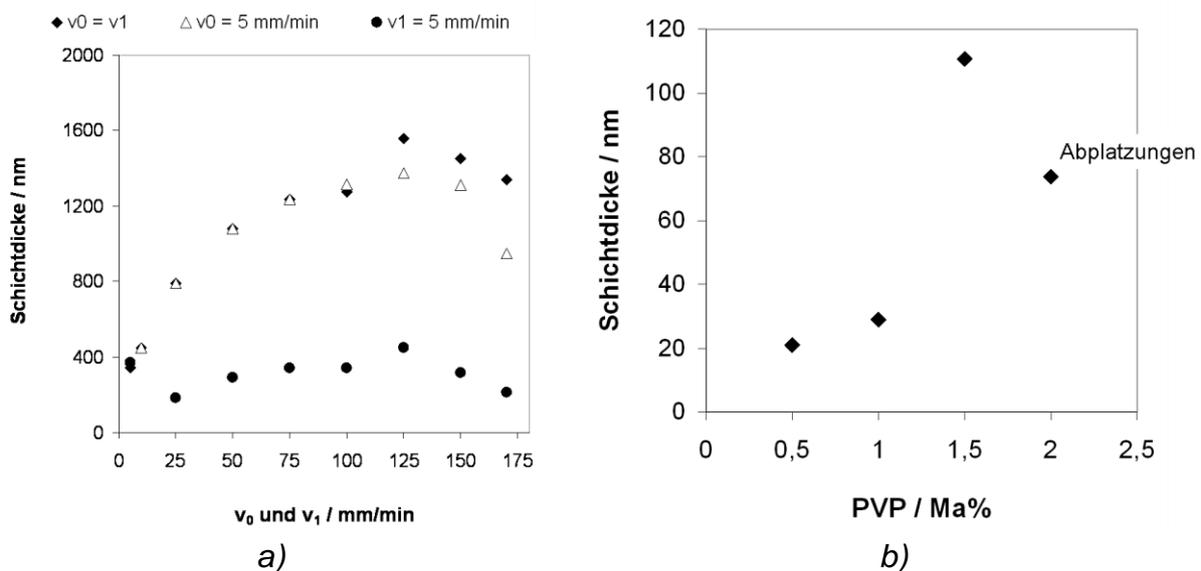


Abb. 3-17 Auf Glassubstraten aus der Wägung nach dem Beschichtungsprozess (500 °C/0,5 h) berechnete Schichtdicke als Funktion a) der Eintauch (v_0)- und Ziehgeschwindigkeit (v_1) und b) des PVP-Gehaltes bei $v_0/v_1 = 170$ mm/min

Die Zugabe von PVP zum Sol s-0,52-6 war notwendig, um die beobachteten Trocknungsrisse zu verhindern. PVP hat zusätzlich einen Einfluss auf die Schichtdicke, welcher in Abbildung 3-17b dargestellt ist. Vier verschiedene Konzentrationen an PVP im Sol s-0,52-6, abgeschieden auf Glassubstraten, wurden bei der maximalen Geschwindigkeit von 170 mm/min getestet. Mit steigendem PVP-Gehalt im Bereich bis 1,5 Ma% nimmt die Coatingdicke auf Glas zu. Bei einem PVP-Gehalt von 2 Ma% nimmt diese scheinbar wieder ab. Vermutlich ist die Schicht

zu dick, so dass es während der Wärmebehandlung zur Rissbildung und somit zu Abplatzungen kommt. Daher ist ein PVP-Gehalt von maximal 1,5 Ma% für das Sol s-0,52-6 ausreichend, um eine geschlossene und rissfreie Schicht mittels Dip-Coating auf Glas herzustellen.

Mittels dieser optimierten Parameter, v_0 und v_1 von 170 mm/min und dem Sol s-0,52-6-1,5 (1,5 Ma%) wurden die Stähle X20 und X12Cr13 beschichtet. Der Beschichtungsprozess wurde insgesamt viermal wiederholt. In Abbildung 3-18 ist die Masseänderung dieser Stähle nach jedem Beschichtungsschritt dargestellt. Da die Proben, wie in Abbildung 3-4 gezeigt, teilweise unbeschichtet bleiben, kommt es während der Wärmebehandlung an dieser Stelle zur Oxidation. Somit ist bei Metallsubstraten der Massezuwachs nicht nur von der abgeschiedenen Schicht abhängig, sondern ebenso von der Oxidation unbeschichteter Substratbereiche. Um dem entgegenzuwirken, wurde auf der oberen Kante beider Substrate ein Draht angeschweißt. Somit taucht die gesamte Probe ins Sol und ist vollständig beschichtet.

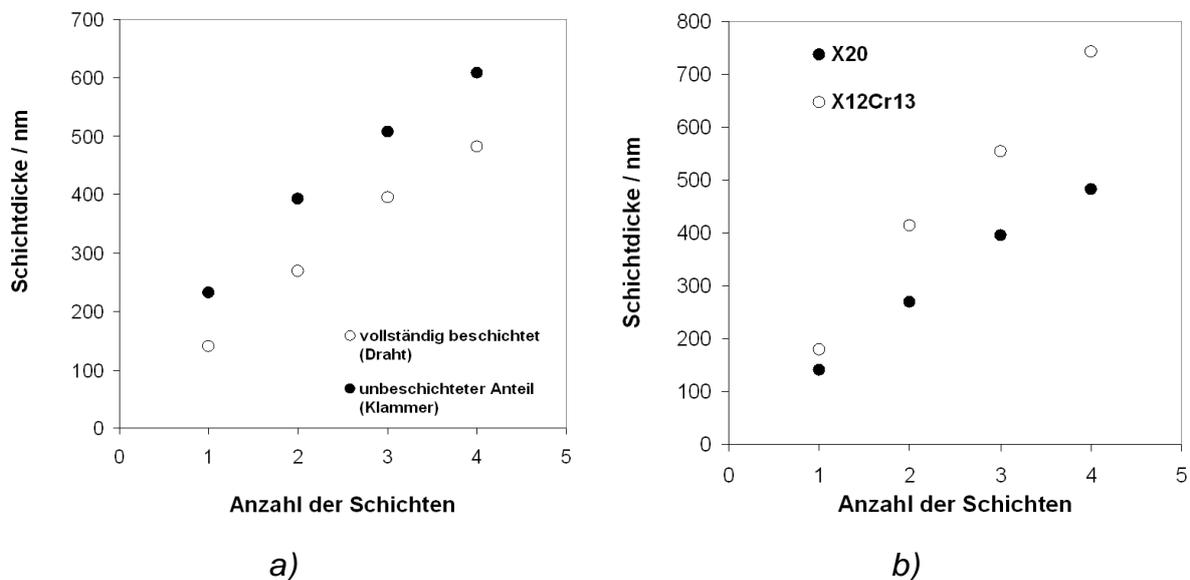


Abb. 3-18 Aus dem Massezuwachs berechnete Schichtdicke als Funktion der Schichtanzahl auf a) Stahl X20 vollständig beschichtet, sowie ein unbeschichteter Anteil und b) X20 und X12Cr13 jeweils vollständig beschichtet

Ist das gesamte Substrat beschichtet, liegt die berechnete Schichtdicke nach jedem Beschichtungsschritt unterhalb der des nicht vollständig beschichteten Substrats (Abbildung 3-18a). Dies ist ein Einfluss der Oxidation des unbeschichteten Substratanteils. Abbildung 3-18b zeigt die vollständig beschichteten Stähle X20 und X12Cr13 im direkten Vergleich nach den jeweiligen Beschichtungsschritten. Nach

insgesamt vier Beschichtungsschritten beträgt die aus dem Massezuwachs berechnete Coatingdicke auf dem Stahl X20 ~ 480 nm und auf X12Cr13 ~ 740 nm. Zusätzlich wurden nach den vier Beschichtungsschritten an zehn Stellen in der Mitte des Coatings, mittels UV/VIS-Spektroskopie, Reflektionsspektren aufgenommen. Für den Stahl X20 beträgt die Schichtdicke $\sim 480 \pm 25$ nm und stimmt somit gut mit den Werten aus der Wägung überein. Die Schichtdicke für den X12Cr13 liegt bei der UV/VIS-Methode mit $\sim 475 \pm 25$ nm deutlich unter der berechneten Schichtdicke aus der Wägung.

Um den Einfluss der Schichtdicke auf die Korrosionsschutzwirkung zu bestimmen, wurde der mit jeweils einer, zwei und vier Coatingschichten versehene Stahl X20 für 1.000 h in Luft bei 600 °C ausgelagert. Die X20-Proben waren während des Beschichtens an der Klammer befestigt (siehe Abbildung 3-4) und sind somit nicht vollständig beschichtet, weshalb in Abbildung 3-19 lediglich die Masseänderung dargestellt ist.

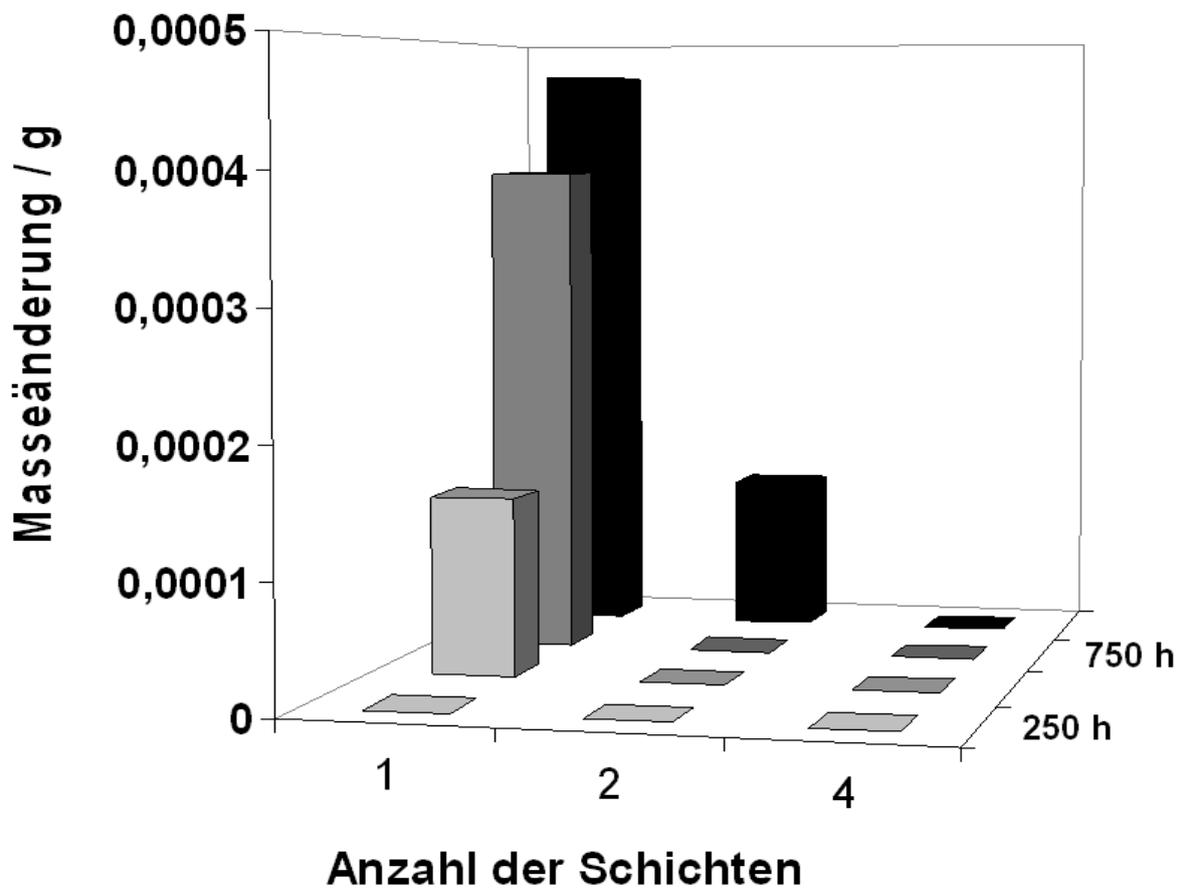


Abb. 3-19 Masseänderung als Funktion der Schichtanzahl auf X20 nach 1.000 h Auslagerungszeit in Luft bei 600 °C

Jeweils nach 250 h Auslagerungszeit wurden die Proben aus dem auf RT abgekühlten Ofen entnommen, gewogen und anschließend im Ofen wieder auf 600 °C aufgeheizt:

- (i) Nach 250 h ist kein signifikanter Unterschied in der Masseänderung zu beobachten
- (ii) Nach 500 h Auslagerung in Luft beginnt die Oxidation und ein Massezuwachs wird beobachtet. Demnach ist nur eine Schicht mit ~ 150 nm (siehe Abbildung 3-18) auf dem Stahl X20 nicht ausreichend.
- (iii) Gleiches trifft nach 750 h auf den zweifach beschichteten Stahl X20 zu.
- (iv) Lediglich eine vierfache Beschichtung hat eine hohe Schutzwirkung für den Stahl X20 in Luft nach 1.000 h bei 600 °C, da keine Masseänderung beobachtet wird.

Abbildung 3-20 zeigt die vierfach beschichteten X20- und X12Cr13-Proben. Die mittels UV/VIS-Spektroskopie bestimmte Coatingdicke beträgt ~480 nm. Der unbeschichtete Probenbereich befindet sich in allen Darstellungen oben. Auf allen Proben ist die Grenze unbeschichtet/beschichtet deutlich zu erkennen (Abbildungen 3-20 und 3-21a). Dies ermöglicht einen direkten Vergleich zwischen unbeschichteter und beschichteter Substratoberfläche.

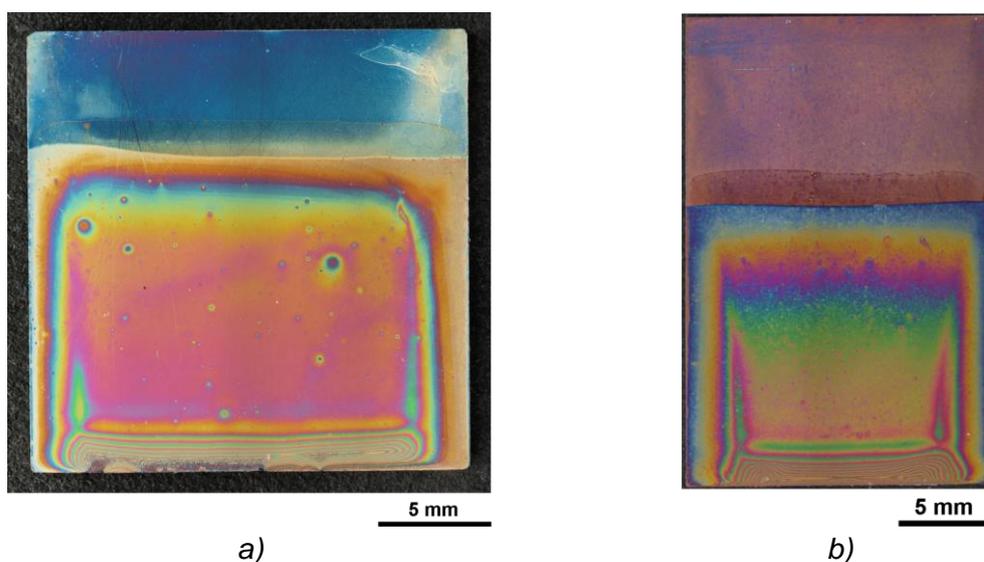


Abb. 3-20 Makroskopische Aufnahme eines 4-lagigen Coatings auf a) Stahl X20 und b) Stahl X12Cr13 nach 0,5 h bei 600 °C

Bereits nach der Wärmebehandlung zeichnen sich auf der unbeschichteten Fläche die ersten Oxidationserscheinungen ab (Abbildung 3-20). Die unterschiedlichen Interferenzfarben der beschichteten Fläche resultieren aus der unterschiedlichen Coatingdicke (siehe Abbildung 3-4). An den Grenzen unbeschichtet/beschichtet und am seitlichen Rand der Proben ist die Schicht dünner als in der Mitte des Substrats. Hingegen ist das Sol am unteren Rand des Substrats während des Dip-Coating-Prozesses zusammengelaufen und hat eine dicke Schicht gebildet. Aufgrund dessen entstehen während der Wärmebehandlung in diesen Bereichen Risse, welche später zu Abplatzungen führen können (Abbildung 3-21d). Die Schichten auf beiden Substraten sind geschlossen und rissfrei, zeigen aber einige lokale Fehlstellen (Abbildungen 3-21b und 3-21c). Diese sind im Coating auf X12Cr13 weniger und kleiner, als in der Schicht auf X20 (X12Cr13 ist hier nicht gezeigt).

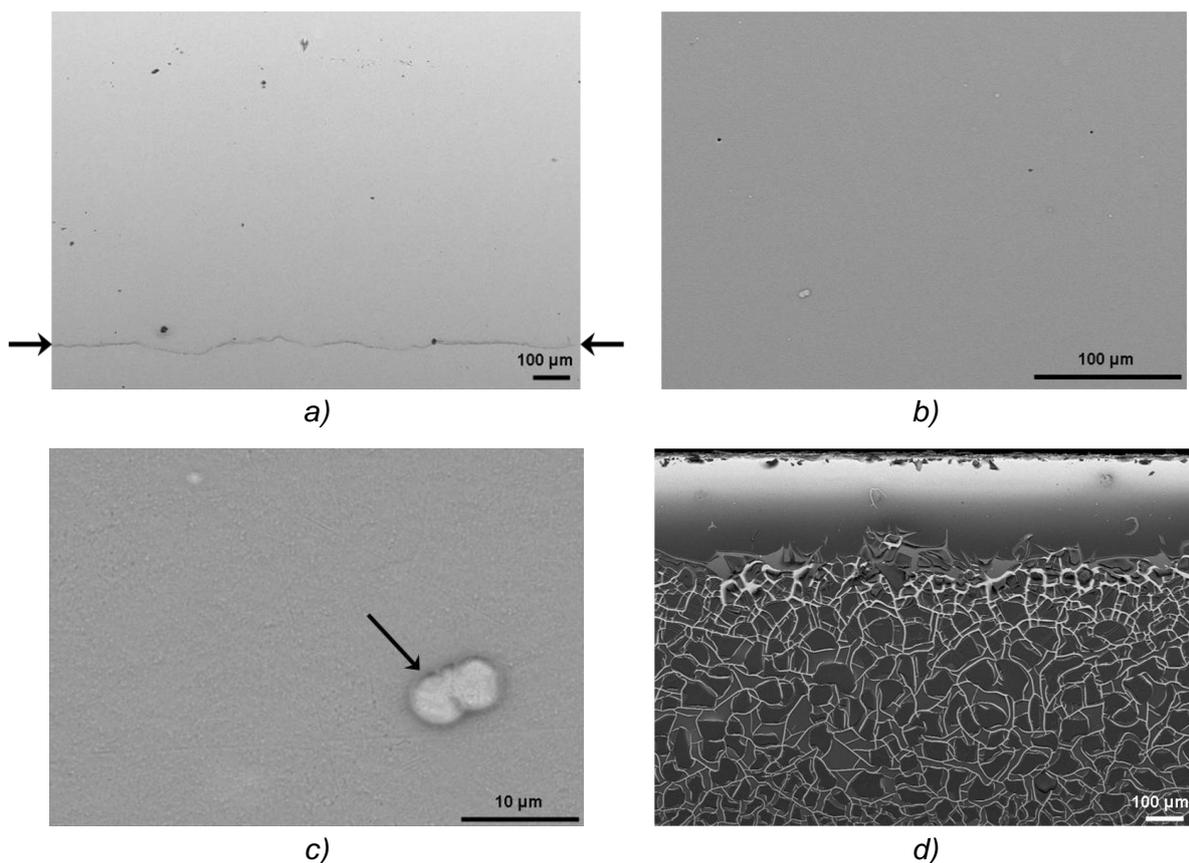


Abb. 3-21 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahme der Oberfläche der frisch beschichteten X20-Probe nach der Wärmebehandlung

- a) Grenze unbeschichtet/beschichtet (Pfeile)
- b) Mitte der beschichteten Fläche
- c) Lokaler Defekt im Coating (Pfeil)
- d) Unterer Rand der beschichteten Fläche

(2) Sprühbeschichtung

Statische Versuche

Die Sole, deren Viskositäten ähnlich der von Airbrushfarben waren, wurden auf Glas getestet. Diese Tests waren erfolglos, weil sich keine zusammenhängende Schicht auf der Glasoberfläche gebildet hat. Zum Teil waren die Schichten zu dick und führten somit zur Rissbildung und resultierend daraus zu Abplatzungen.

Zur Untersuchung des Einflusses von Sprühabstand und –dauer wurde das für die Tauchmethode geeignete Sol s-0,52-6 ohne PVP auf Glassubstraten getestet (Abbildung 3-22). Mit steigendem Sprühabstand (bei konstanter Sprühdauer) nimmt die Schichtdicke ab (Abbildung 3-22a). Längere Sprühzeiten führen zu dickeren Schichten (Abbildung 3-22b). Bei einem Abstand von 100 mm sind die Dicken des Coatings höher als die bei $d = 400$ mm.

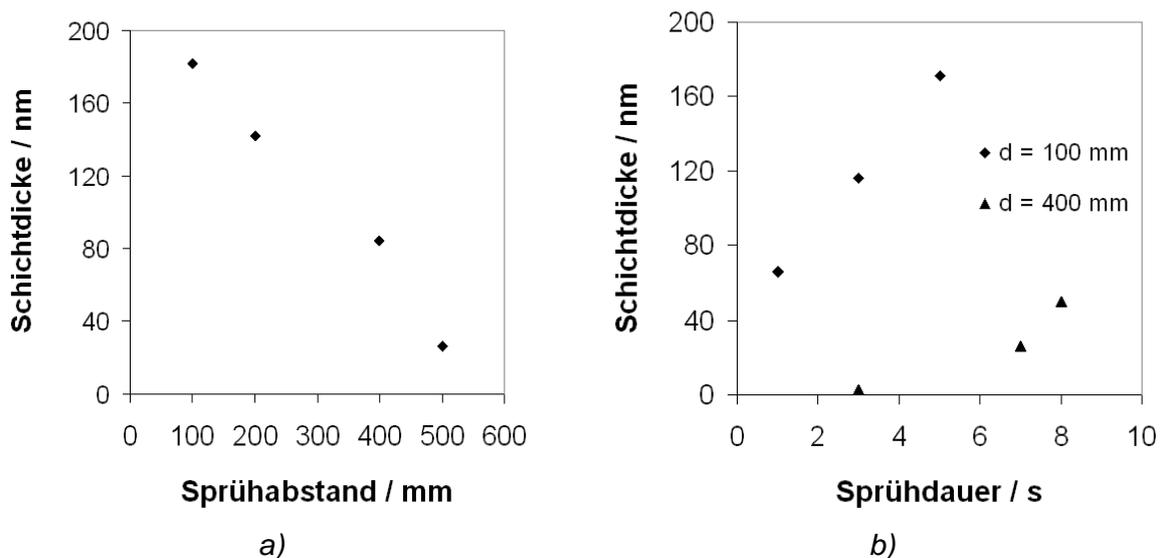


Abb. 3-22 Auf Glassubstraten aus der Wägung nach dem Beschichtungsprozess mit dem Sol s-0,52-6 (500 °C/0,5 h) berechnete Schichtdicke als Funktion a) des Sprühabstandes und b) der Sprühdauer

Für das Beschichten von Glas mit den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 scheint eine Sprühdauer von 1 s bei einem Abstand von 500 mm und 550 mm hinreichend zu sein, um eine geschlossene Schicht abzuscheiden. In Abbildung 3-23 sind diese mittels Spray-Coating beschichteten Glasoberflächen gegenübergestellt.

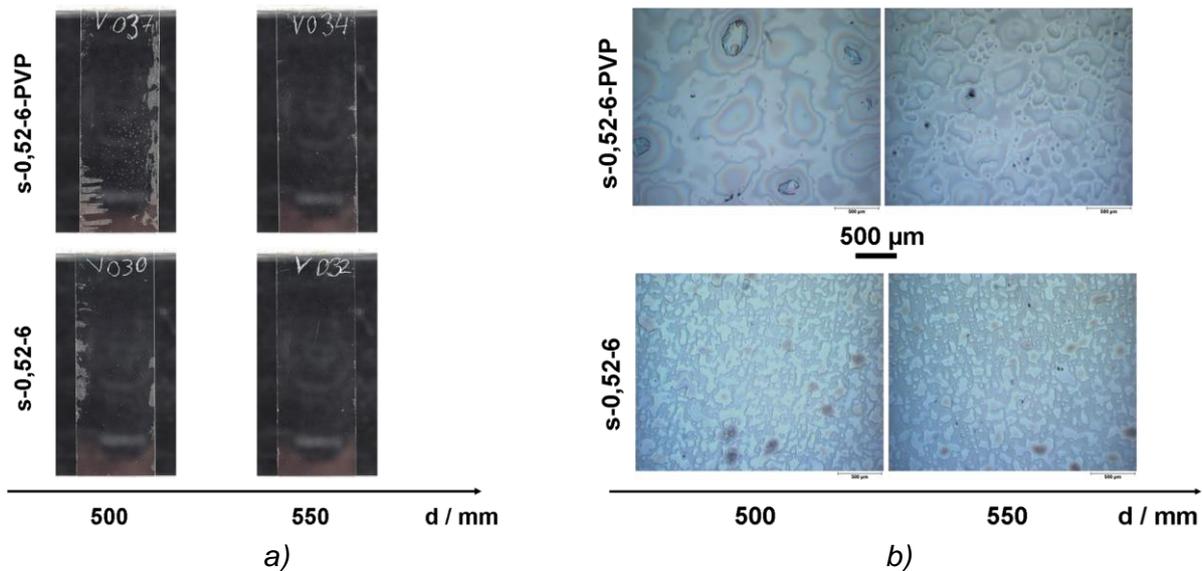


Abb. 3-23 Sprühschichten auf Glassubstraten bei einer Sprühdauer von 1 s nach der Wärmebehandlung

a) makroskopisch (Hellfeld-Abbildung mittels Digitalkamera)

b) mikroskopisch (LIMI)

Bei einem Sprühabstand von $d = 500$ mm und $t = 1$ s ist der mittlere Schichtbereich auf Glas geschlossen (Abbildung 3-23a). An den Randbereichen kommt es zu Rissbildungen und Abplatzungen. Eine vollständig geschlossene und rissfreie Schicht ist für beide Sole bei $d = 550$ mm und $t = 1$ s zu beobachten (Abbildung 3-23a). Die lichtmikroskopischen Aufnahmen (Abbildung 3-23b) hingegen präsentieren eine andere Schichtoberfläche. Die Tropfen beider Sole bilden keine geschlossene Schicht auf der Glasoberfläche. Diese Beobachtung wird mittels der rasterelektronmikroskopischen Aufnahme verdeutlicht (Abbildung 3-24).

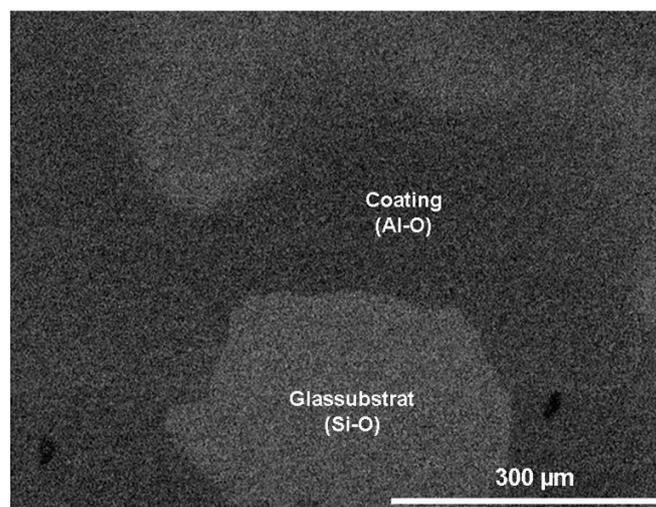


Abb. 3-24 REM-Aufnahme und mittels EDX bestimmte Zusammensetzung einer Sprühschicht auf Glas nach der Wärmebehandlung (500 °C/ $0,5$ h)

Die dunklen Bereiche zeigen das Coating (Al, O) und in den hellen Bereichen konnten lediglich Silizium und Sauerstoff (Glassubstrat) detektiert werden.

Die Untersuchungen mit dem statischen Sprühsystem auf Glas zeigen, dass sich entweder keine Schichten mit den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 herstellen lassen oder dass die Substratoberfläche mit nur einer Sprühschicht nicht ausreichend bedeckt ist.

Der Stahl X12Cr13 wurde mit dem Sol s-0,52-6-1,5 bei einem Abstand von $d = 550 \text{ mm}$ und einer Sprühdauer von $t = 1 \text{ s}$ beschichtet. Der Beschichtungsprozess wurde jeweils nach der Trocknung bei 120 °C insgesamt zweimal, dreimal und viermal wiederholt. Nach der Wärmebehandlung (600 °C ; $0,5 \text{ h}$) scheinen drei Beschichtungsschritte zu einer geschlossenen Schicht zu führen (Abbildung 3-25a). Diese besteht aus miteinander verbundenen Tropfen unterschiedlicher Dicke (Interferenzfarben).

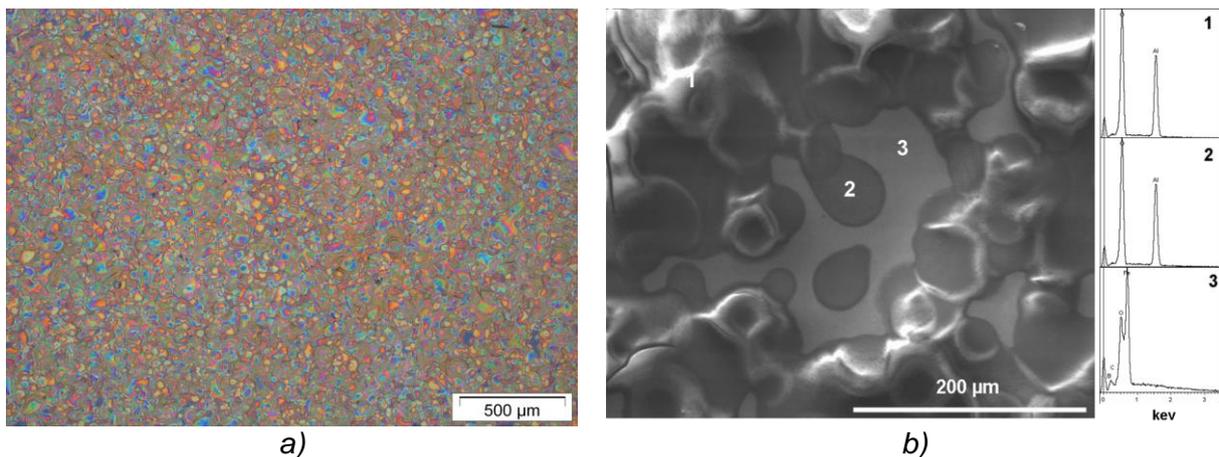


Abb. 3-25 a) Lichtmikroskopische und b) rasterelektronenmikroskopische Aufnahme, sowie mittels EDX (5 keV) bestimmte Zusammensetzung einer dreifachen Sprühschicht nach der Wärmebehandlung ($600 \text{ °C}/30 \text{ min}$) auf dem Stahl X12Cr13

Für die Charakterisierung und Analyse der Aluminiumoxidschicht wurde die REM-Aufnahme bei 5 keV durchgeführt, so dass ausschließlich die $K\alpha$ -Strahlung von Aluminium ($1,486 \text{ eV}$) detektiert wird (Abbildung 3-25b). Auf der Metalloberfläche zeigen sich drei verschiedene Bereiche (Abbildung 3-25):

- 1) Agglomeration von Sol-Tropfen (μm -Bereich) = Aluminiumoxid.
- 2) Sol-Tropfen (nm -Bereich) = Aluminiumoxid.
- 3) Kein Sol (unbeschichteter Bereich) = Eisenoxidschicht.

Im Falle des unbeschichteten Bereichs erscheint demnach lediglich die L-Strahlung von Eisen. Demnach zeigt eine Mehrfachbeschichtung (3 Schichten) auf X12Cr13 ebenso keine geschlossene Schicht mittels modifizierter Yoldas-Sole.

Dynamische Versuche und Netzmittelzusatz

Mit dem statischen System wird lediglich ein Bereich auf der Substratoberfläche beschichtet (siehe Abbildung 3-7). Unter Anwendung des bewegten Probenhalters (siehe Abbildung 3-8b) und aller zur Verfügung stehenden modifizierten Yoldas-Sole resultierten keine geschlossenen und rissfreien Schichten auf Glassubstraten. Dieses Ergebnis weist auf eine unzureichende Benetzung der Substrate durch das Sol hin. Eine Verbesserung der Benetzung gelang mit dem Netzmittel Hydropallat (HP 140). Von insgesamt drei getesteten Lösungen unterschiedlicher HP 140-Konzentrationen (1; 0,1; 0,01; 0%) zeigte lediglich die 1%ige HP140-Lösung eine deutliche Verbesserung der Benetzung, d.h. bei gleichem Tropfenvolumen ist der Tropfendurchmesser deutlich größer (Abbildung 3-26).

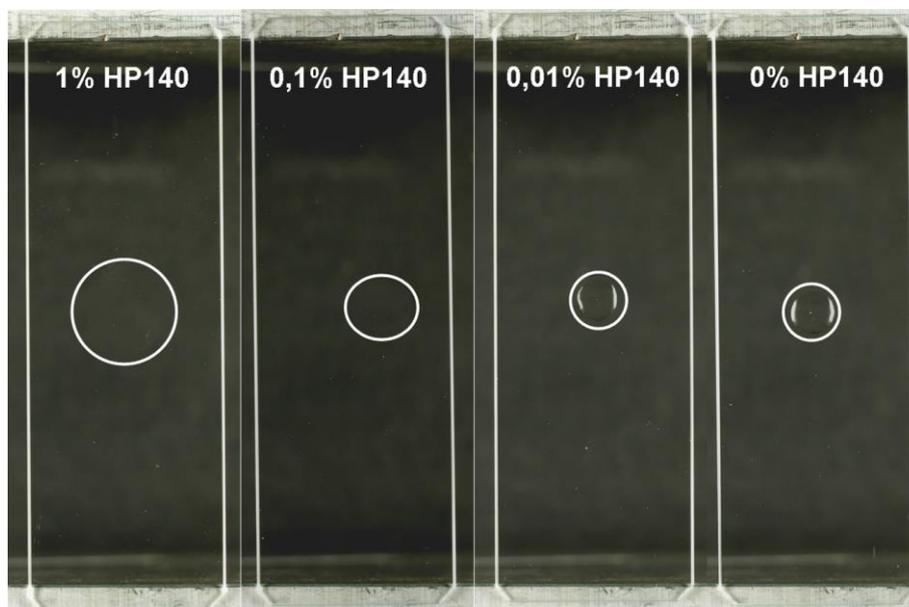


Abb. 3-26 Tropfen einer 1%igen, 0,1%igen und 0,01%igen HP 140-Lösung, sowie von Wasser auf Glas. Der Tropfenumriss ist zur Verdeutlichung mit einem weißen Kreis markiert.

Für die weiteren Versuche wurden alle Substrate (Glas, INC 718 und X20) mit einer 1%igen Hydropallat-Lösung mittels der Tauchmethode bei $v_{0/1} = 170$ mm/min beschichtet, bei 120 °C getrocknet und anschließend mit dem Sol besprüht. Abbildung 3-27 zeigt drei verschiedene Beispiele nach der Trocknung bei 120 °C:

(a) Eine Schicht mit Rissen und Abplatzungen.

(b) Abgerundete Risse in der gezeigten Schicht ohne Abplatzungen.

(c) Eine geschlossene und rissfreie Schicht.

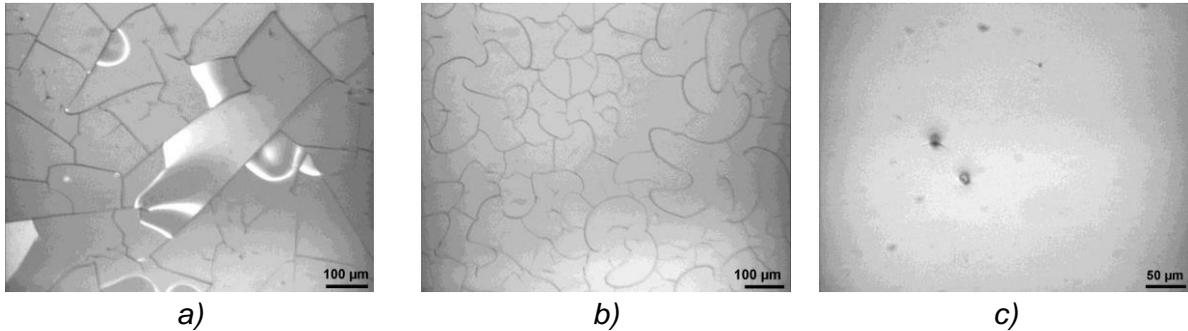


Abb. 3-27 Lichtmikroskopische Aufnahme eines beschichteten Glassubstrates nach der Trocknung (120 °C) (HP140- Schicht (1 %)):

- a) s-0,6-10-0,5-0 ($d = 37 \text{ cm}$; $v = 3 \text{ cm/s}$)
 b) s-0,6-10 ($d = 41 \text{ cm}$; $v = 3 \text{ cm/s}$)
 c) 50 % s-0,6-10 ($d = 41 \text{ cm}$; $v = 3 \text{ cm/s}$)

Nach der Wärmebehandlung bei 500 °C für 0,5 h treten jedoch ebenfalls in der zuletzt genannten Probe Risse auf (Abbildung 3-28a). Diese deuten auf eine starke Schrumpfung durch Entwässerung und Zersetzungsreaktionen hin.

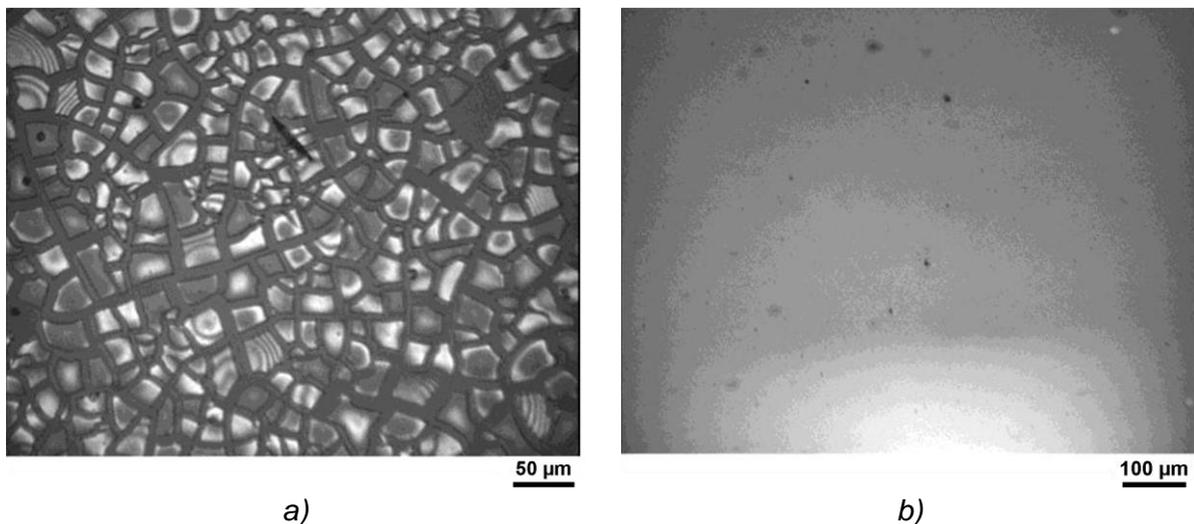


Abb. 3-28 Lichtmikroskopische Aufnahme des mit dem Sol s) s-0,6-10 und b) bs-15-0-1 ($d = 41 \text{ cm}$; $v = 3 \text{ cm/s}$) beschichteten Glassubstrates nach der Wärmebehandlung (520 °C)

Eine Alternative zu den modifizierten Yoldas-Solen bieten Böhmit-Sole. Bei $d = 410 \text{ mm}$ und $v = 3 \text{ cm/s}$ wurden verschiedene mit HP140-beschichtete

Glassubstrate mit einem Böhmit-Sol besprüht. Es resultierte sowohl nach der Trocknung als auch nach der Wärmebehandlung eine geschlossene und rissfreie Schicht (Abbildung 3-28b). Aufgrund der erfolgreichen Beschichtungserfahrungen auf INC 718 [DRE-2007] wurde mittels dem Böhmit-Sol und dieser optimierten Parameter ($d = 410 \text{ mm} / v = 3 \text{ cm/s}$) jeweils eine polierte und eine geschliffene INC 718-Oberfläche beschichtet. Abbildung 3-29 zeigt lichtmikroskopische Aufnahmen dieser Sprühschichten nach der Wärmebehandlung bei 800 °C für $0,5 \text{ h}$.

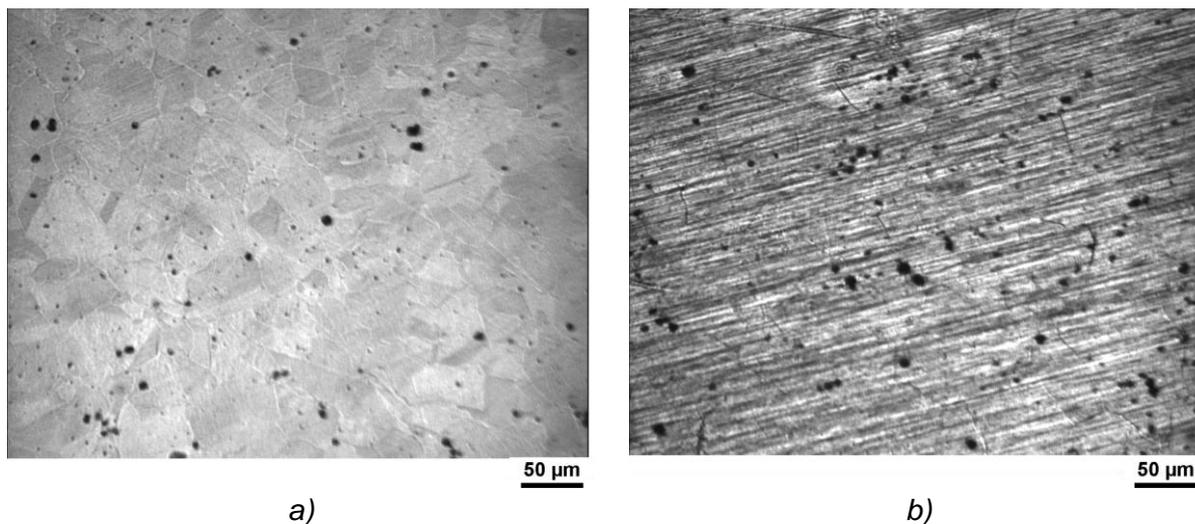


Abb. 3-29 Lichtmikroskopische Aufnahmen der Sprühschichten auf a) einer polierten und b) einer geschliffenen INC 718 Oberfläche nach der Wärmebehandlung ($800 \text{ °C}/0,5 \text{ h}$)

Die mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelte Schichtdicke auf der polierten Oberfläche beträgt $\sim 1,6 \text{ µm}$ und die auf der geschliffenen Oberfläche $\sim 1,1 \text{ µm}$. Die lichtmikroskopischen Aufnahmen zeigen geschlossene Schichten auf beiden Substratoberflächen nach der Wärmebehandlung (Abbildungen 3-29a und 3-29b). Aufgrund der optischen Transparenz des Coatings ist das Gefüge des INC 718 auf der polierten Oberfläche gut sichtbar (Abbildung 3-29). Zusätzlich werden im Gefüge des INC 718 auf beiden Oberflächen schwarze Bereiche sichtbar. Hierbei sollte es sich um Löcher handeln, wie in Kapitel 3.3.2 für X20 bereits beschrieben.

Die Abbildungen 3-30a und 3-30b zeigen rasterelektronmikroskopische Aufnahmen der zuvor genannten Proben nach einer weiteren Wärmebehandlung von 100 h bei 800 °C . Die Schichten sind intakt. In den hellen Bereichen wurden die Legierungselemente des INC 718 (Ni, Fe, Nb, Cr), sowie Sauerstoff mittels REM-EDX detektiert.

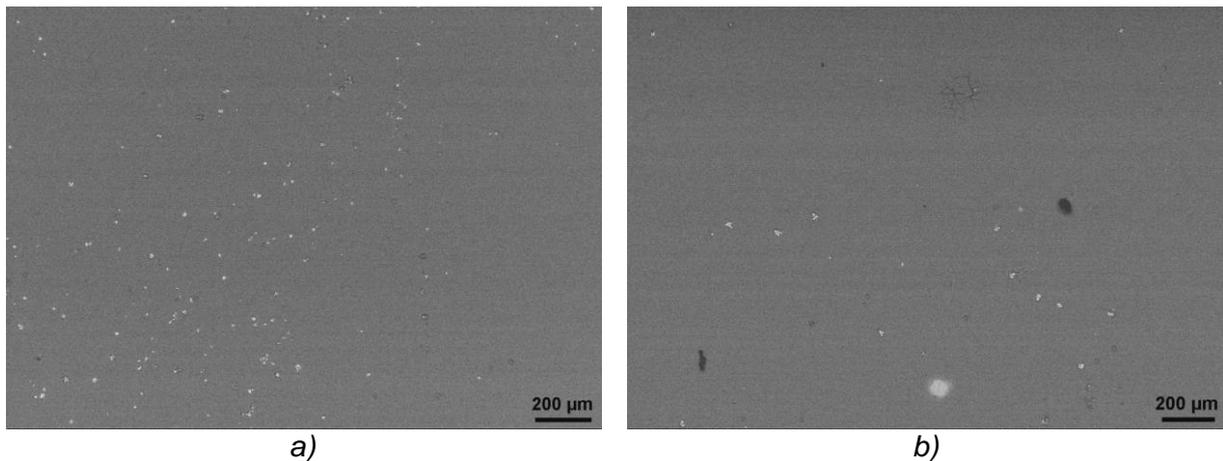


Abb. 3-30 Rasterelektronmikroskopische Aufnahmen der Sprühschichten auf a) polierten und b) geschliffenen INC 718-Oberflächen nach der Oxidation (800 °C/100 h)

Im Coating befinden sich lokal kleine Risse und Nb-Oxide (Abbildung 3-31).

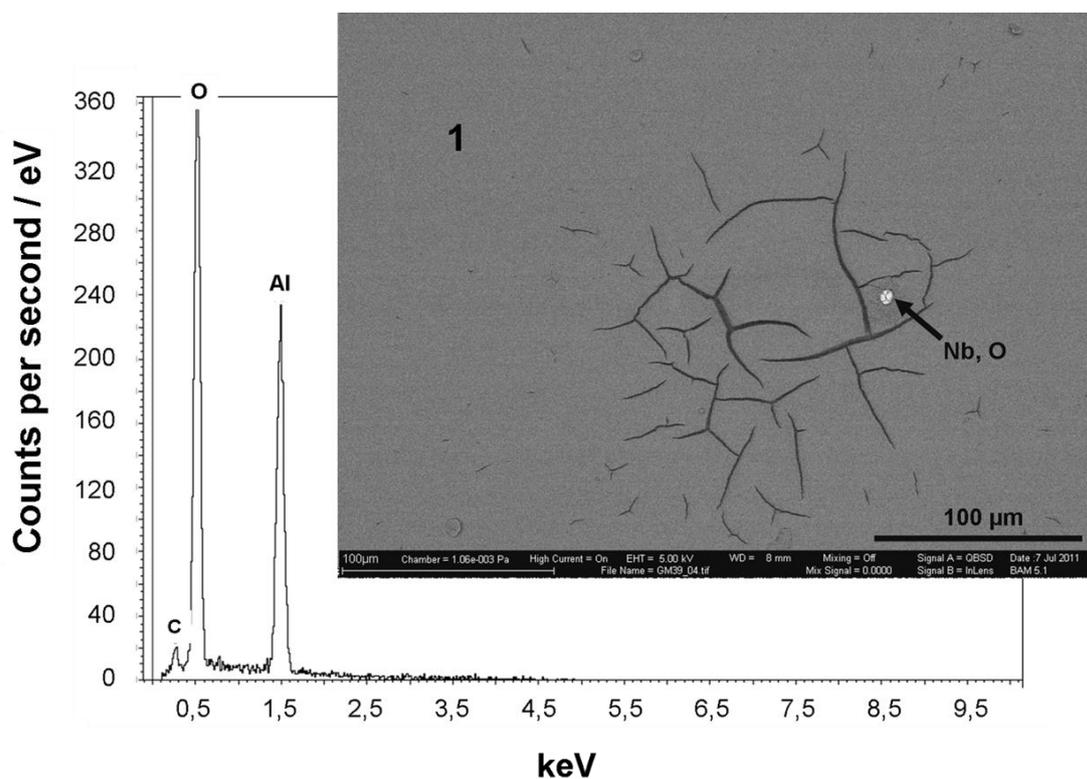


Abb. 3-31 Rasterelektronmikroskopische Aufnahme und EDX-Analyse (1) der Sprühschicht auf einer polierten INC 718-Oberflächen nach der Oxidation in Luft (800 °C/100 h).

Im Rahmen dieser Arbeit wurde zum Test der Schutzwirkung von Sprühschichten der Stahl X20 ausgewählt (Abbildung 3-32). Die mittels FIB-Analyse bestimmte Coatingdicke beträgt ~800 nm. Die Spray-Coating-Schicht ist in Bezug auf die Dicke inhomogen (unterschiedliche Interferenzfarben).

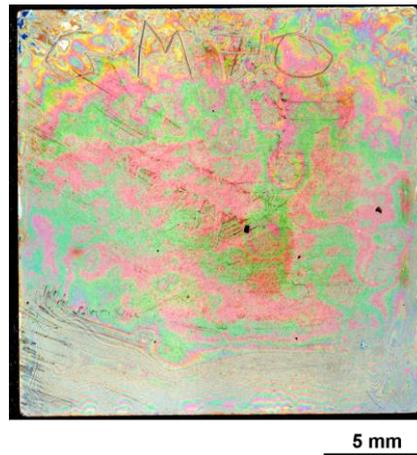


Abb. 3-32 Sprühschicht auf Stahl X20 nach der Wärmebehandlung bei 600 °C und 0,5 h

3.3.4 Charakterisierung eines Coatings mittels TEM

Die Abbildungen 3-33 und 3-34 zeigen den mittels Dip-Coating beschichteten Stahl X20. Oberhalb des Coatings befindet sich eine Platin-Schutzschicht, welche notwendig für die FIB-Präparation ist.

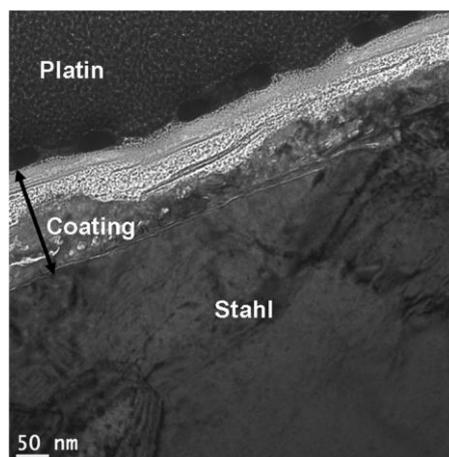


Abb. 3-33 TEM-Abbildung des zweifach beschichteten Stahls X20 nach der Wärmebehandlung bei 600 °C für 0,5 h

In der ~150 nm dicken Aluminiumoxidschicht sind zwei Regionen unterscheidbar (Abbildungen 3-33a und 3-34a). Die obere Teilschicht (Coating/Gas-Grenzfläche) zeigt einen Streifenkontrast. Die untere Region (Stahl/Coating-Grenzfläche) weist eine ausgeprägte Dickenvariation auf. Der Bereich der Schicht nahe der Coating/Gas-Grenzfläche ist ~100 nm dick. Der Bereich an der Coating/Stahl-Grenzfläche ist ca. 50 nm dick. Nahe der Coatingoberfläche sind

Aluminium (Abbildung 3-34b) und Sauerstoff (Abbildung 3-34c) stärker vorhanden, als im Bereich nahe der Stahloberfläche. Chrom (Abbildung 3-34d) und Mangan (Abbildung 3-34e) sind hauptsächlich nahe der Stahloberfläche angereichert. In dieser Zone sind neben Chrom und Mangan, ebenso Eisen (Abbildung 3-34f), Sauerstoff und etwas Aluminium zu finden. Eisen diffundiert tiefer in die aufgetragene Schicht als Chrom und Mangan. An der Stahlgrenzfläche ist mehr Eisen angereichert, als an der Schichtoberfläche. In der oberen Teilschicht gibt es sehr kleine kristalline Bereiche, deren Durchmesser bei ~3 nm liegt. Der Hauptanteil dieses Schichtabschnittes ist amorph.

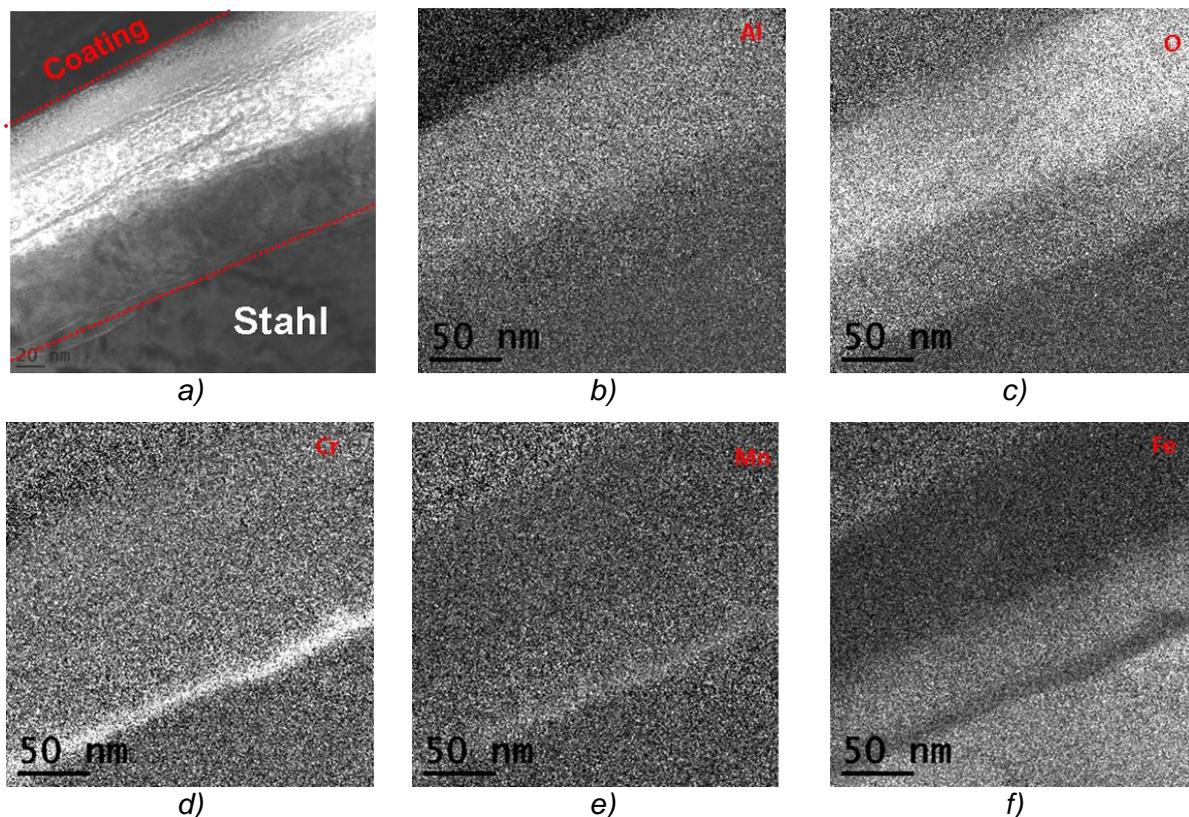


Abb. 3-34 a) STEM-Bild des Coatings und die dazu gehörigen EFTEM Elementverteilungsbilder der Elemente b) Aluminium, c) Sauerstoff, d) Chrom, e) Mangan und f) Eisen

Die roten Linien kennzeichnen die Grenzen des Coatings.

Weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

Da die FFTs (Fast Fourier Transform) aus den HREM (High-Resolution Electron Microscopy) -Untersuchungen unvollständige Muster liefern, ist die Zuordnung einer kristallographischen Phase nicht möglich. Einige FFTs des eisenhaltigen Gebietes an der Stahl/Coating-Grenzfläche könnten vier Phasen zugeordnet werden (Abbildung 3-35): tetragonaler Maghemit $(\text{Fe,Al})_2\text{O}_3$, $\text{Fe}_{1.78}\text{Al}_{0.22}\text{O}_3$, $\text{Cr}_3\text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_{15}$ oder

$\text{Cr}_4\text{Fe}_2\text{H}_8\text{O}_{19}$. Die Diffusion und Phasenbildung während der Wärmebehandlung wird in Kapitel 4.4.3 diskutiert.

In der schmalen Chrom-Mangan-Eisen-Zone treten kleine kristalline Bereiche in amorpher Umgebung auf. Es konnten keine auswertbaren FFTs erzeugt werden. Die Elementverteilungsbilder von Chrom, Mangan und Eisen zeigen scheinbar eine Anreicherung oberhalb des Coatings. Hierbei handelt es sich um einen Artefakt, aufgrund der Überlagerung von Platin-Signalen (Pt-Schutzschicht auf dem Coating) mit denen dieser drei Elemente.

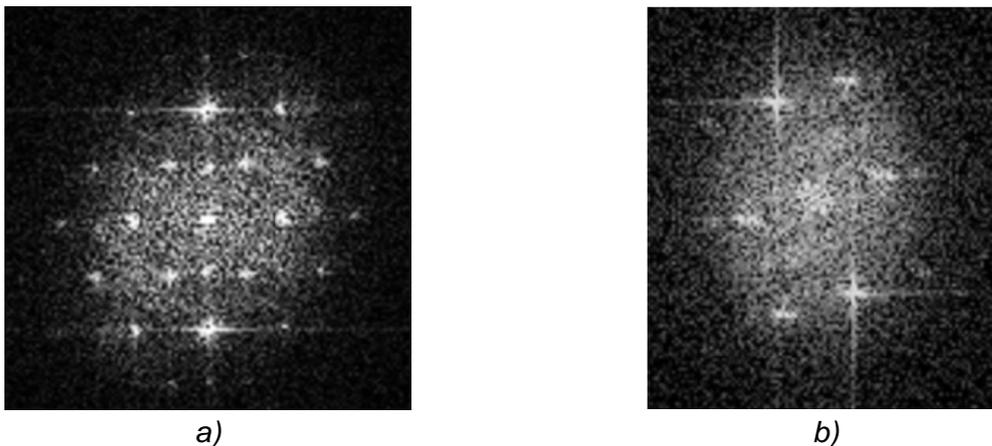


Abb. 3-35 FFT an der Stahl/Coating-Grenzfläche. Identifizierung als a) $\text{Cr}_4\text{Fe}_2\text{H}_8\text{O}_{19}$, Fe_2O_3 , $\text{Fe}_{1.78}\text{Al}_{0.22}\text{O}_3$ und b) Fe_2O_3 , $\text{Cr}_3\text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_{15}$

Tabelle 3-13

Zusammenfassung der Tauch- und Sprühergebnisse auf den unterschiedlichen Substraten

Substrat	Sol	Beschichtungsparameter	Beobachtungen
Glas	s-0,52-6	Tauchen 1 Schicht	Rissbildung der Schicht nach der Trocknung in Luft (500 °C / 0,5 h)
Glas	s-0,52-6-1,5	Tauchen ($v_1=170$ mm/min) 1 Schicht	geschlossene und rissfreie Schicht nach der Wärmebehandlung in Luft bei 520°C und 0,5 h maximaler PVP-Gehalt im Sol = 1,5 Ma%
Glas	s-0,52-6 s-0,52-6-1,5	Sprühen ($d=100 - 550$ mm) 1 Schicht	keine geschlossenen Schichten nach der Wärmebehandlung in Luft (600 °C / 0,5 h)
Glas	s-0,6-10	Sprühen ($d=410$ mm; $v=3$ cm/s) 1 Schicht	Rissbildung der Schicht nach der Trocknung in Luft bei 120°
Glas	s-0,6-10-0-0,5	Sprühen ($d=370$ mm; $v=3$ cm/s) 1 Schicht	

Glas	50% s-0,6-10	Sprühen (d=410 mm; v=3 cm/s)) 1 Schicht	geschlossene und rissfreie Schicht nach der Trocknung bei 120°C Rissbildung der Schicht nach der Wärmebehandlung in Luft bei 500°C und 0,5 h
Glas	bs-15-0-1	Sprühen (d=410 mm; v=3 cm/s)) 1 Schicht	geschlossene und rissfreie Schicht nach der Wärmebehandlung in Luft bei 520°C und 0,5 h
X20	s-0,52-6-1,5	Tauchen (v ₁ = 170 mm/min) 4 Schichten	gute Übereinstimmung der berechneten Schichtdicke aus der Wägung (~480 nm) und UV/VIS-Spektroskopie (~480 ± 25 nm) geschlossene und rissfreie Schicht nach der Wärmebehandlung in Luft bei 600 °C und 0,5 h lokale Defekte im Coating
X20	s-0,52-6-1,5	Tauchen (v ₁ = 170 mm/min) 2 Schichten	geschlossene und rissfreie Schicht (~150 nm) nach der Wärmebehandlung in Luft bei 600°C und 0,5 h <u>zweigeteilte Aluminiumoxidschicht:</u> <u>1. Region (nahe Luftseite)</u> Al-O hauptsächlich amorph <u>2. Region (Stahlseite)</u> Al-O Fe-Anreicherung: → (Fe,Al) ₂ O ₃ → Fe _{1,78} Al _{0,22} O ₃ Cr/Mn-Anreicherung
X20	bs-15-0-1	Sprühen (d = 410 mm) 1 Schicht	Geschlossene und rissfreie Schicht (~ 800 nm) nach der Wärmebehandlung in Luft bei 600°C und 0,5 h
X12Cr13	s-0,52-6-1,5	Tauchen (v ₁ = 170 mm/min) 4 Schichten	keine Übereinstimmung der berechneten Schichtdicke aus der Wägung (~740 nm) und UV/VIS-Spektroskopie (~475 ± 25 nm) geschlossene und rissfreie Schicht nach der Wärmebehandlung in Luft bei 600°C und 0,5 h
X12Cr13	s-0,52-6-1,5	Sprühen (d=550 mm; t = 1s) 4 Schichten	keine geschlossenen Schicht nach der Wärmebehandlung in Luft bei 600°C und 0,5 h

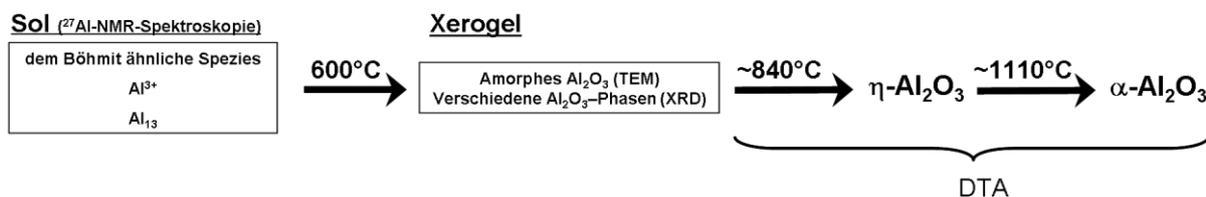
IN 718	bs-15-0-1	Sprühen ($d=410$ mm; $v=3$ cm/s) 1 Schicht	<p><i>geschlossene und rissfreie Schicht auf polierter und geschliffener Oberfläche nach der Trocknung (120°C) und Wärmebehandlung in Luft bei 800°C und 0,5 h</i></p> <p><i>Schichtdicke auf polierter Oberfläche ~ 1,6 μm</i></p> <p><i>Schichtdicke auf geschliffener Oberfläche ~ 1,1 μm</i></p> <p><i>nach 100 h Auslagerung in Luft bei 800°C ist die Schicht immer noch intakt (kleine lokale Risse und Nb-Oxide im Coating)</i></p>
--------	-----------	---	---

3.4 Diskussion

3.4.1 Phasenbestand und thermisch induzierte Reaktionen

Durch die Dehydratisierung der Aluminiumhydroxide bilden sich verschiedene Aluminiumoxide bis zur vollständigen Umwandlung in α -Aluminiumoxid (Abbildung 3-36).

s-0,52-6



s-0,52-6-1,5

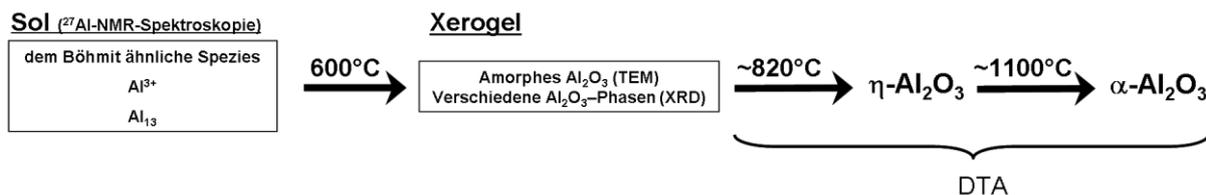


Abb. 3-36 Phasentransformationsverhalten von den Solen s-0,52-6 und s-0,52-6-PVP

Aus den ²⁷Al-NMR-Spektren ist bekannt, dass die Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 dem Böhmit ähnliche Spezies, Al³⁺ und Al₁₃-Polykationen enthalten. Die TEM-Untersuchung einer frisch hergestellten Aluminiumoxidschicht auf dem Stahl X20 und die Röntgendiffraktogramme von Xerogelen nach der Wärmebehandlung bei 600 °C zeigten, dass die Produkte teilweise amorph sind. Zusätzlich brachte die XRD-Analyse den Hinweis auf die gleichzeitige Anwesenheit mehrerer Übergangstonerden nach der Wärmebehandlung bei 600 °C. Die DTA-Messung zeigte zwei exotherme Peaks für die Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5. Der erste Peak (~820 °C bzw. ~840 °C) zeigt die Bildung von η-Al₂O₃ und der Zweite (~1.110 °C bzw. ~1.105 °C) die Bildung von α-Al₂O₃. Die Bildung von η-Al₂O₃ und α-Al₂O₃ ist mittels DTA eindeutig nachzuweisen. Der Nachweis anderer Übergangstonerden ist mittels DTA nicht möglich [NOF-2011].

Die typische Phasenumwandlung von Böhmit zu Korund verläuft über γ -, δ - und θ - Al_2O_3 [WEF-1987] und die von Al_{13} und Al^{3+} über $\text{Al}^{[5]}$ und η - Al_2O_3 [DRE-2007]. Folglich könnten in den hier vorliegenden Xerogelen verschiedene Phasentransformationsrouten parallel oder konkurrierend ablaufen. Somit hat der Ausgangsstoff einen wesentlichen Einfluss auf die Phasentransformation und den Phasenbestand bei einer gegebenen Temperatur. Tabelle 3-14 zeigt die Daten verschiedener Autoren über die Bildung von γ -, η - und α - Al_2O_3 .

Tabelle 3-14

Phasentransformation in Abhängigkeit vom Ausgangsstoff

Ausgangsstoff	Temperatur	Phase	Zitat
Böhmit	520 °C	γ - Al_2O_3	[TSU-1989]
	535 °C / 545 °C	γ - Al_2O_3	[TSU-1995]
	~1.200 °C	α - Al_2O_3	[TSU-1995]
Amorphes Al_2O_3 aus gemahlenem Böhmit	800 °C	η - Al_2O_3	[TSU-1995]
	950 °C	α - Al_2O_3	[TSU-1995]
	1.000 °C	α - Al_2O_3	[TSU-1989]
Amorphes Al_2O_3 aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$	800 °C	η - Al_2O_3 oder γ - Al_2O_3	[TSU-1974] [SAT-1978] [FUN-1959]
Modifizierte Yoldas-Sole	800 °C - 900 °C	η - Al_2O_3	[DRE-2007]

Die Autoren Tsuchida et al. [TSU-1989][TSU-1994][TSU-1995][TSU-1981] untersuchten z.B. Böhmit und amorphes Aluminiumoxid hinsichtlich ihres Phasenumwandlungsverhaltens mittels DTA und XRD. Böhmit bildete zwischen 520 °C [TSU-1989] und 545 °C γ - Al_2O_3 und bei weiterer Erwärmung δ -, θ - und bei 1200 °C α - Al_2O_3 [TSU-1995]. Amorphes Al_2O_3 bildete hingegen η - Al_2O_3 bei 800 °C und anschließend α - Al_2O_3 bei 950 °C [TSU-1995] bzw. 1.000 °C [TSU-1989]. Ausgehend von amorphen Aluminiumoxid aus $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ konnte neben der Bildung von η - Al_2O_3 bei ~800 °C das γ - Al_2O_3 identifiziert werden [TSU-1974][SAT-1978][FUN-1959]. Dressler et al. [DRE-2007] untersuchte aus modifizierten Yoldas-Solen hergestellte Xerogele unterschiedlicher Zusammensetzung mittels DTA. Bei 500 °C hergestellte Xerogele aus modifizierten Yoldas-Solen mit einem pH-Wert zwischen 3,2 und 4,2 sind röntgenamorph. Mittels ^{27}Al -NMR-Spektroskopie konnten Al_{13} -Polykationen, dem Böhmit ähnliche Spezies und fünffach koordinierte Al-O-Spezies nachgewiesen werden. Diese Sole zeigten in der DTA-Kurve einen Peak zwischen 800 °C und 900 °C, welcher der Bildung von η - Al_2O_3 entspricht.

Somit ist amorphes Aluminiumoxid ein Precursor für die Bildung von η -Al₂O₃, wie hier für die Sole s-0,52-6 und s-0,52-6-1,5 beobachtet. Weiterhin zeigten die Röntgendiffraktogramme die Anwesenheit verschiedener Übergangstonerden. Demnach kann angenommen werden, dass neben η -Al₂O₃ noch γ - und δ -Al₂O₃ in den Schichten vorkommen können.

3.4.2 Bestimmung der Schichtdicke und Einfluss von PVP

Die Schichtdicken auf Gläsern und Stählen wurden mittels Wägung und UV/VIS-Spektroskopie bestimmt.

Die berechneten Schichtdicken aus der Wägung auf zum Teil beschichteten X20-Substraten sind höher, als die auf vollständig beschichteten Substraten. Während der Wärmebehandlung kommt es zur Oxidation auf dem unbeschichteten Teil des Substrates. Daher führen die Oxidation und die abgeschiedene Schicht zum Massegewinn.

Ein Vergleich der berechneten Schichtdicke aus der Wägung auf X20 mit der mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelten Schichtdicke ergab eine gute Übereinstimmung. Die berechnete Schichtdicke auf X12Cr13 hingegen ergab einen höheren Wert als die mittels UV/VIS-Spektroskopie ermittelte Schichtdicke. Die X20-Substrate weisen eine Dicke von ~2 mm auf und die X12Cr13-Substrate sind ~5 mm dick. Im Falle der X20-Substrate ist eine Dicke von ~2 mm zur Abscheidung einer Schicht auf den Kanten geeignet. Die Kanten der X12Cr13-Proben scheinen nicht vollständig beschichtet zu sein, was an diesen Stellen zur Oxidation führt und somit zu einem höheren Massegewinn. Da bei der UV/VIS-Methode nur ein Bereich der Beschichtung gemessen wird, ist diese ermittelte Schichtdicke frei von den eben genannten Einflüssen.

Eine Berechnung der Schichtdicke mittels Wägung ist ausschließlich für vollständig beschichtete und dünne Substrate sinnvoll. Die UV/VIS-Methode hingegen kann in beiden Fällen angewandt werden, da nur ein Bereich vermessen wird. Demnach ist die UV/VIS-Methode eine verlässliche Methode zur Bestimmung der Dicke von dünnen Sol-Gel-Schichten.

Durch die Zugabe von PVP zum Sol s-0,52-6 konnte die Schichtdicke erhöht und die Bildung von Rissen im Film verhindert werden. Die Erhöhung der Schichtdicke ist mit der erhöhten Viskosität der Sole bei Zugabe von PVP zu erklären. Dieser Zusammenhang wird durch die Landau-Levich-Gleichung (3-1) beschrieben.

Während der Wärmebehandlung können Trocknungsrisse im Film entstehen. Dabei spielen Kondensationsreaktionen zwischen den Al-O-Spezies eine Rolle. PVP kann derartige Reaktionen verhindern und wird deshalb oft als Bindemittel verwendet. Durch die starken H-Bindungen zwischen den C=O-Gruppen des PVP und den OH-Gruppen der Al-O-Spezies wird die Kondensationsreaktion gehemmt und strukturelle Relaxation wird gefördert [KOZ-2000]. Somit wird die Rissbildung im Coating verhindert. Kozuka et al. [KOZ-2000] brachten mittels spin- und dip-Coating-Methode die unterschiedlichen Sole mit PVP auf verschiedenen Substraten (Glas, Platin, SiO₂) auf. Die beschichteten Proben wurden je nach Einsatztemperatur des jeweiligen Substrates wärmebehandelt, so dass rissfreie Schichten bis ~2 µm bei einem PVP-Gehalt von 0,5 % entstanden. Jing et al. [JIN-2007] beschreibt die Rissbildung mit der Oberflächenspannung. Die OFS der Sole ohne und mit PVP liegen zwischen 78,3 und 51,1 mN/m und die einer wässrigen PVP-Lösung bei 47,5 mN/m. Demnach senkt die Zugabe von PVP die OFS der Sole und Rissbildung wird verhindert. Pierre et al. [PIE-1998] beschreiben die Bildung von Rissen in Sol-Gel-Materialien hauptsächlich durch den Effekt des Kapillardrucks. Nach dem Gesetz von Laplace entstehen in den Poren während der Trocknung Spannungen an den Kapillarwänden. Diese sind umgekehrt proportional zum Porendurchmesser und proportional zur OFS des Sols. Somit verursachen Sole mit niedrigerer OFS in den Poren während der Trocknung weniger Spannungen an den Kapillarwänden. Aufgrund der verlangsamten Verdichtung des Gels, wird die Bildung von sehr kleinen Kapillaren verhindert.

3.4.3 Aluminiumoxidschicht auf Stahl mittels Tauchmethode

Die Ergebnisse haben gezeigt, dass es möglich war, mit dem zeitlich stabilen Sol s-0,52-6-1,5 eine geschlossene und rissfreie Schicht auf den Stählen X20 und X12Cr13 abzuscheiden. Dennoch erwies sich eine Einzelschicht auf den Substraten für nicht ausreichend, so dass mindestens vier Schichten aufgebracht werden müssen, um einen wirksamen Oxidationsschutz zu erzeugen.

Die frisch hergestellte Schicht auf den Substraten ist keilförmig, wie in Abbildung 3-4b dargestellt. Die dünnste Stelle mit ~100 nm zeigt nach der Wärmebehandlung Oxidation (Abbildung 3-37). Diese Schichtdicke bewirkt analog zu einer Einzelschicht (siehe Abbildung 3-18) keinen Schutz auf den Stählen in Luft. Am unteren Rand der Probe ist die Schicht ~800 nm dick. Während der Wärmebehandlung kommt es zur

Rissbildung und zu Abplatzungen (siehe Abbildung 3-21d). Resultierend daraus kommt es im Bereich der Risse zur Oxidation und es ist keine Schutzwirkung gegeben. Im mittleren Bereich der Probe ist die ~400 nm dicke Schicht geschlossen und rissfrei. Diese Dicke bewirkt einen hohen Oxidationsschutz in Luft bei Auslagerung für 1.000 h bei 600 °C (siehe Abbildung 3-18). Demnach sollte diese Dicke beim Beschichten für Oxyfuel-Atmosphären angestrebt werden. Abbildung 3-37 fasst die eben genannten Bedingungen und Grenzen einer optimalen Beschichtung von Stählen schematisch zusammen.

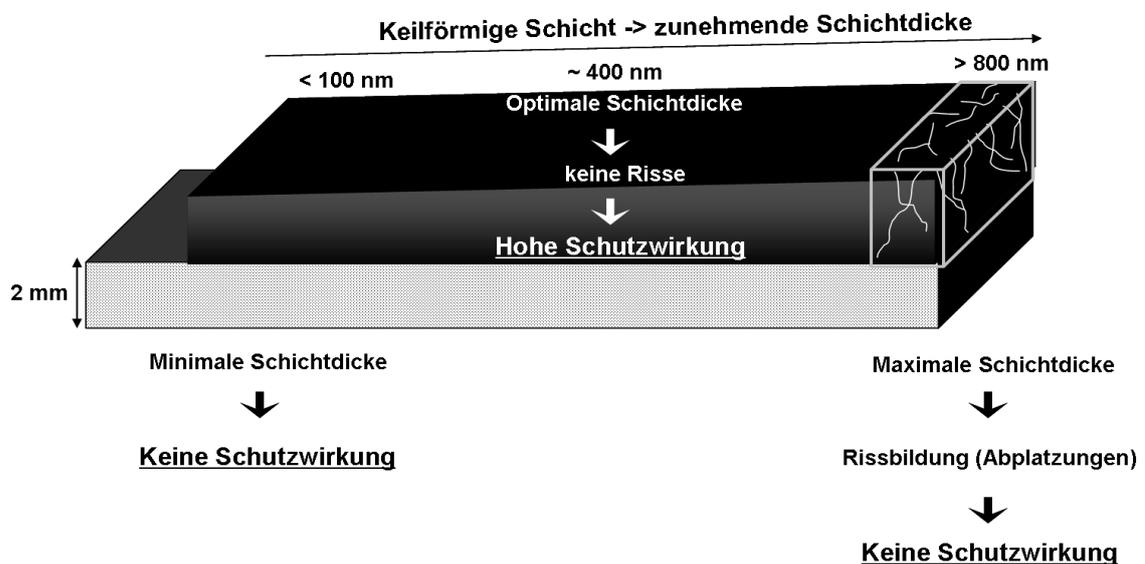


Abb. 3-37 Schematische Darstellung einer Dip-Schicht auf Stahl

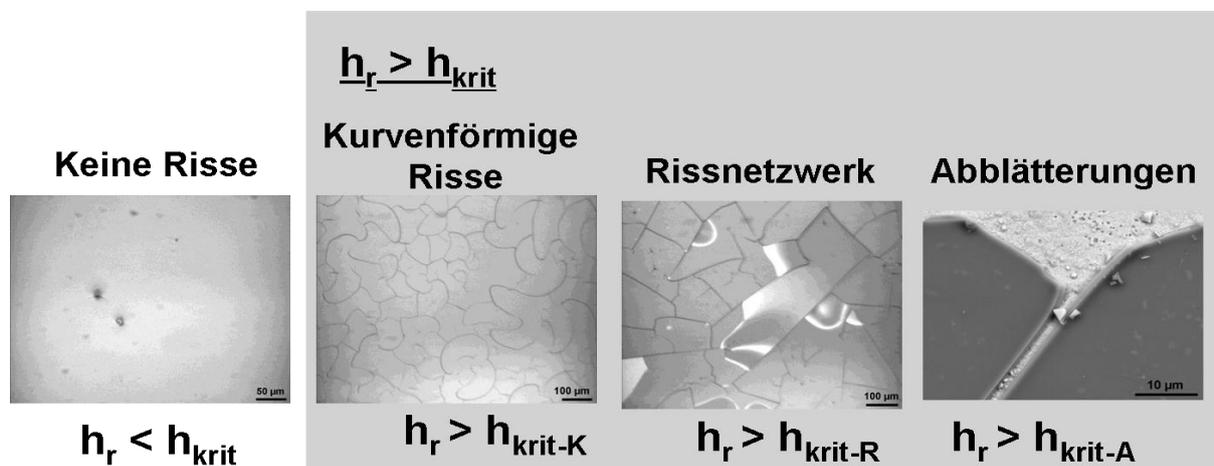
3.4.4 Spray-Coating

Die Glas- und Metallsubstrate ließen sich weder mit modifizierten Yoldas-Solen, noch mit Böhmit-Solen vollständig beschichten. Ursache hierfür ist eine unzureichende Benetzung der Substrate. Eine Verbesserung war durch das Netzmittel HP140 auf Glas möglich (siehe Abbildung 3-26). Dennoch zeigte die Zugabe des Netzmittels HP140 zum Sol s-0,52-6-1,5 keine hinreichend gute Verbesserung. Diese ließ sich jedoch durch die Beschichtung der Substrate mit einer 1%igen HP140-Lösung erreichen. Die auf diese Weise hergestellten Schichten wiesen jedoch nach der Wärmebehandlung Risse auf. Rissfreie Schichten waren lediglich mit Böhmit-Solen, die HP140 enthalten auf HP140-beschichteten Substraten möglich. Dies lässt

vermuten, dass die mittels modifizierten Yoldas-Solen hergestellten Schichten zu dick sind und deshalb Risse bildeten. Bei der Sprühbeschichtung traten zusätzlich zu den Rissnetzwerken, die bei der Tauchbeschichtung am unteren Probenrand zu beobachten waren, kurvenförmige Risse auf. Das Aussehen von Rissen hängt stark von der Partikelgröße, dem Lösungsmittel, dem Substrat, den Trocknungsbedingungen und der Filmdicke ab [LAZ-2011]. Wenn die nach der Wärmebehandlung resultierende Schichtdicke (h_r) kleiner als eine kritische Schichtdicke ($h_{krit.}$) ist, werden keine Risse gebildet. Ist die Schichtdicke h_r größer als die kritische Schichtdicke h_{krit-K} kommt es zur Bildung kurvenförmiger Risse. Typische Trocknungsrisse (Rissnetzwerk) treten bei Schichten mit einer Dicke h_r größer als h_{krit-R} auf. Zur Ablätterung der Schicht kommt es, wenn die resultierende Dicke h_r größer als h_{krit-A} ist. Es gilt $h_{krit-K} < h_{krit-R} < h_{krit-A}$. Abbildung 3-38 ist analog zur Interpretation von Rissmustern in [LAZ-2011].

Ein langsames Risswachstum während des Trocknens führt zur Bildung von kurvenförmigen Rissen [LAZ-2011]. Die Bildung eines Rissnetzwerkes ist das Ergebnis eines schnellen Risswachstums infolge erhöhter Spannungen.

Schichtdicke



- h_r resultierende Schichtdicke
- h_{krit} kritische Schichtdicke
- h_{krit-K} kritische Schichtdicke für Kurvenförmige Risse
- h_{krit-R} kritische Schichtdicke für Rissnetzwerk
- h_{krit-A} kritische Schichtdicke für Abblätterung

Abb. 3-38 Äußeres Erscheinungsbild von Rissen in Abhängigkeit von der kritischen Schichtdicke analog zu [LAZ-2011]

Für die Betrachtung des Zusammenhangs zwischen Sol-Eigenschaften und Qualität von Sprühschichten kann die inverse Ohnesorge-Zahl einbezogen werden (siehe Kapitel 3.1.6). In Abbildung 3-39 ist die inverse Ohnesorge-Zahl in Abhängigkeit von der OFS und Viskosität dargestellt. Die kleinste gemessene Viskosität der modifizierten Yoldas-Sole ist $\sim 0,002$ Pa s und die größte (Airbrushfarben) $\sim 0,1$ Pa s. Die OFS lässt sich durch die Zugabe von HP140 zum Sol von $0,047$ Pa s auf minimal $0,02$ Pa s senken. Zur Herstellung guter Schichten mittels Sprühen sollte die inverse Ohnesorge-Zahl zwischen eins und zehn liegen [FEY-2012]. Lediglich das Böhmit-Sol mit einer Viskosität von $\sim 0,01$ Pa s liegt in diesem Bereich. Somit sollte eine Viskositätserhöhung von modifizierten Yoldas-Solen zu einer Verbesserung der Sprüheigenschaften führen.

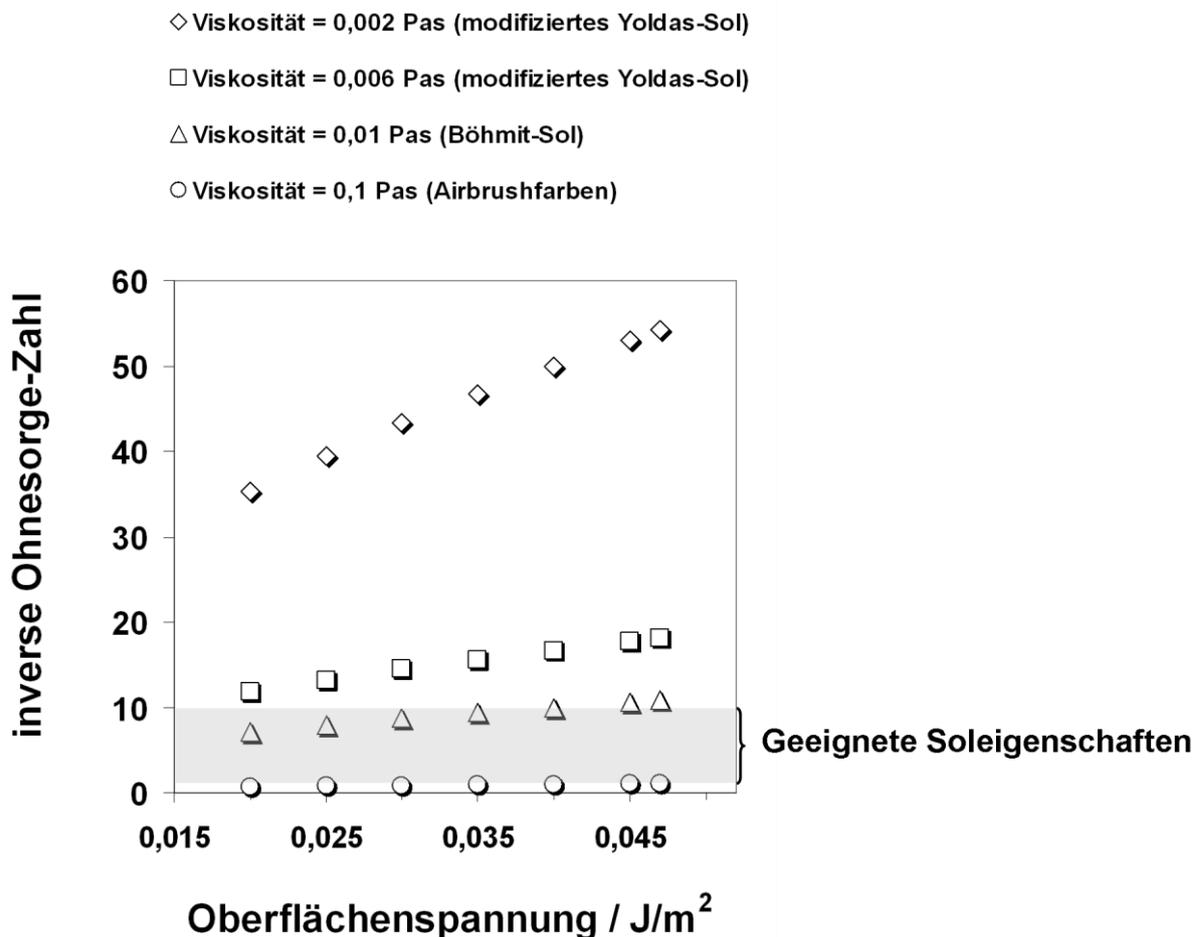


Abb. 3-39 Darstellung der inversen Ohnesorge-Zahl als Funktion der OFS bei einem Düsendurchmesser von $0,25$ mm und einer angenommenen Dichte von ~ 1 g/cm^3

3.4.5 Einfluss des Chroms auf die Haftung des Coatings

Die hier untersuchten Schichten zeigen eine sehr gute Haftung. Aufgrund der Diffusion von Chrom in die Aluminiumoxidschicht ist davon auszugehen, dass dieses Element wesentlich zur Haftung der Schicht beiträgt. Wenn Chrom zur Haftung der Schicht beiträgt, können lediglich hoch legierte Stähle mit den hier verwendeten modifizierten Yoldas-Solen beschichtet werden. Aus hier nicht gezeigten Experimenten mit niedrig legierten Stählen können Schlussfolgerungen über die Haftung der Aluminiumoxidschicht auf Stählen gemacht werden. Die niedrig legierten Stähle 13CrMo44, T24 und X10 ließen sich mit keinem der hergestellten Sole beschichten. Zwar konnte ein Film auf diesen Substraten abgeschieden werden, aber nach der Trocknung und Wärmebehandlung war die Schicht abgeplatzt und das Substrat oxidiert.

3.5 Zusammenfassung

Tauchen und Sprühen sind zwei Beschichtungsmethoden, um ein Coating technisch einfach auf herkömmliche Kraftwerksstähle aufzubringen.

Für das Tauchen eignete sich lediglich das zeitlich stabilste Sol s-0,52-6-1,5. Bei einer Ziehgeschwindigkeit von 170 mm/min konnten rissfreie und geschlossene Schichten mit einer Dicke von ~100 nm auf den Stählen X20 und X12Cr13 aufgebracht werden. Für einen guten Oxidationsschutz sind mindestens vier Schichten erforderlich und somit eine Schichtdicke von mindestens 400 nm notwendig. Bei der Sprühhmethode erbrachte keines der hergestellten modifizierten Yoldas-Sole eine geschlossene Schicht. Eine solche war lediglich mit dem Böhmit-Sol bs-15-0-1 auf zuvor mit dem Netzmittel HP140 beschichteten Substraten bei einem Sprühabstand von 410 mm herstellbar. Eine ~ 800 nm dicke Sprühschicht auf X20 war ausreichend, um einen guten Oxidationsschutz zu erzielen.

Nachfolgende Tabelle fasst die erforderlichen Beschichtungsparameter zusammen (Tabelle 3-15).

Tabelle 3-15

Überblick der Beschichtungsparameter zur Anwendung auf den Stählen X20 und X12Cr13

Beschichtungsmethode	Sol	Substrat	v [mm/min]	d [mm]	Dicke [nm]
Tauchen	s-0,52-6-1,5	X20	170	-	~480 nm
		X12Cr13			
Sprühen	bs-15-0-1	X20	-	410	~800 nm

Nach der Wärmebehandlung bei 600 °C und 0,5 h besteht das Coating auf dem Stahl X20 aus verschiedenen nicht eindeutig zu zuordnenden Übergangstonerden. Der Hauptbestandteil der Schicht ist amorph. Aufgrund dessen kommt es zur Diffusion von Legierungselementen in die Aluminiumoxidschicht und zur Bildung von Mischoxiden. Vor allem die Diffusion von Chrom in die Schicht trägt zur besseren Haftung auf den Stählen bei.

4 Korrosion

Nach der DIN EN ISO 8044 [DIN-2011] wird die Korrosion wie folgt definiert: „Korrosion ist die Reaktion eines metallischen Werkstoffes mit seiner Umgebung, die eine messbare Veränderung des Werkstoffes bewirkt und zu einer Beeinträchtigung der Funktion eines metallischen Bauteils oder eines ganzen Systems führen kann. In den meisten Fällen ist die Reaktion elektrochemischer Natur, in einigen Fällen kann sie chemischer oder metallphysikalischer Natur sein.“

Verschiedene Arten von Korrosion werden unterschieden: Kontaktkorrosion, Lochfraßkorrosion, Spannungsrisskorrosion, Erosionskorrosion, sowie Hochtemperaturkorrosion.

Für die Hochtemperaturanwendung kommen beispielsweise hochlegierte Stähle, Austenite und Nickelbasislegierungen zum Einsatz.

4.1 Grundlagen

4.1.1 Legierungselemente

Mit steigendem Kohlenstoffgehalt nimmt die Festigkeit und Härbarkeit des Stahls zu, weshalb Kohlenstoff auch das wichtigste Legierungselement im Stahl ist [GRO-2011]. Kohlenstoff ist entweder im Stahl gelöst oder liegt in chemisch gebundener Form vor. Bei Gusseisen liegt der Kohlenstoff in Form von Graphit vor. Kohlenstoff wird in technischen Stählen benötigt, um Chromkarbide zu bilden. Neben Kohlenstoff sind auch Chrom und Mangan wichtige Legierungselemente für Hochtemperaturwerkstoffe. Beide wirken in hochlegierten Stählen ferritstabilisierend und haben die Fähigkeit, schützende Schichten wie Cr_2O_3 , Mn_2O_3 oder Fe-Cr-Spinelle zu bilden. Das Zulegieren von Chrom verändert die mechanischen Eigenschaften einer Legierung. Zum einen senkt Chrom die Wärmeleitfähigkeit und Durchhärbarkeit und zum anderen erhöht es zum Beispiel die Zugfestigkeit um $80\text{-}100\text{ N/mm}^2$ je 1 % Chrom aufgrund der Bildung von Chromkarbiden [GRO-2011]. Chromgehalte von 13 Ma% und darüber hinaus erhöhen die Oxidationsbeständigkeit aufgrund der Bildung von Eskolait (Cr_2O_3) auf der Stahloberfläche [OVE-2011]. Mangan erhöht die Festigkeit des Stahls und verbessert die Warmumformbarkeit und ist deshalb in warm gezogenen Rohren immer anwesend [GRO-2011]. Durch das Zulegieren von Mangan im Stahl erhöht sich der Wärmeausdehnungskoeffizient, während die Wärmeleitfähigkeit und elektrische Leitfähigkeit sinken. Mangan ist desoxidierend und bindet Schwefel in Form von Sulfiden [OVE-2011]. Dennoch ist es nicht möglich, beliebig viel Mangan dem Stahl beizumischen, weil Gehalte $> 4\text{ Ma}\%$ zur Ausbildung eines spröden martensitischen Gefüges führen.

4.1.2 Ferritisch-Martensitische Stähle

Ferritisch-martensitische Stähle werden aufgrund ihrer niedrigen Wärmeausdehnung, hohen thermischen Leitfähigkeit, langzeitstabilen mechanischen Eigenschaften und der akzeptablen Korrosionsbeständigkeit in Kohlekraftwerken oder chemischen Anlagen für kritische Komponenten als Verdampferwände, Überhitzerrohre und Dampfleitungen verwendet [WRI-2005][VIS-2000]. 9 - 12 % Cr-Stähle werden bei Temperaturen bis zu 620 °C eingesetzt [VIS-2000]. Ein wichtiger und häufig

eingesetzter Vertreter der martensitischen Stähle ist der X20CrMoV12-1 mit einem Chromgehalt zwischen 10 und 12,5 %. Dieser Stahl besitzt eine hohe Kriechfestigkeit (bis 570 °C) sowie Korrosions- und Oxidationsbeständigkeit. Deshalb kann er als Komponente für thermische Kraftwerke sowie für chemische Anlagen, wie z.B. Überhitzerrohre, Zwischenüberhitzerrohre, Dampfleitungen, Dampfkessel, Turbinengehäuse und Turbinenschaufeln, verwendet werden [GAN-2006]. Für den Hochtemperatureinsatz (z.B. Kohlekraftwerke) ist die Kriechfestigkeit eines Materials von großer Bedeutung. Abbildung 4-1 präsentiert die Mikrostruktur des Stahls X20 nach der abgeschlossenen Wärmebehandlung zwischen 730 °C und 780 °C.

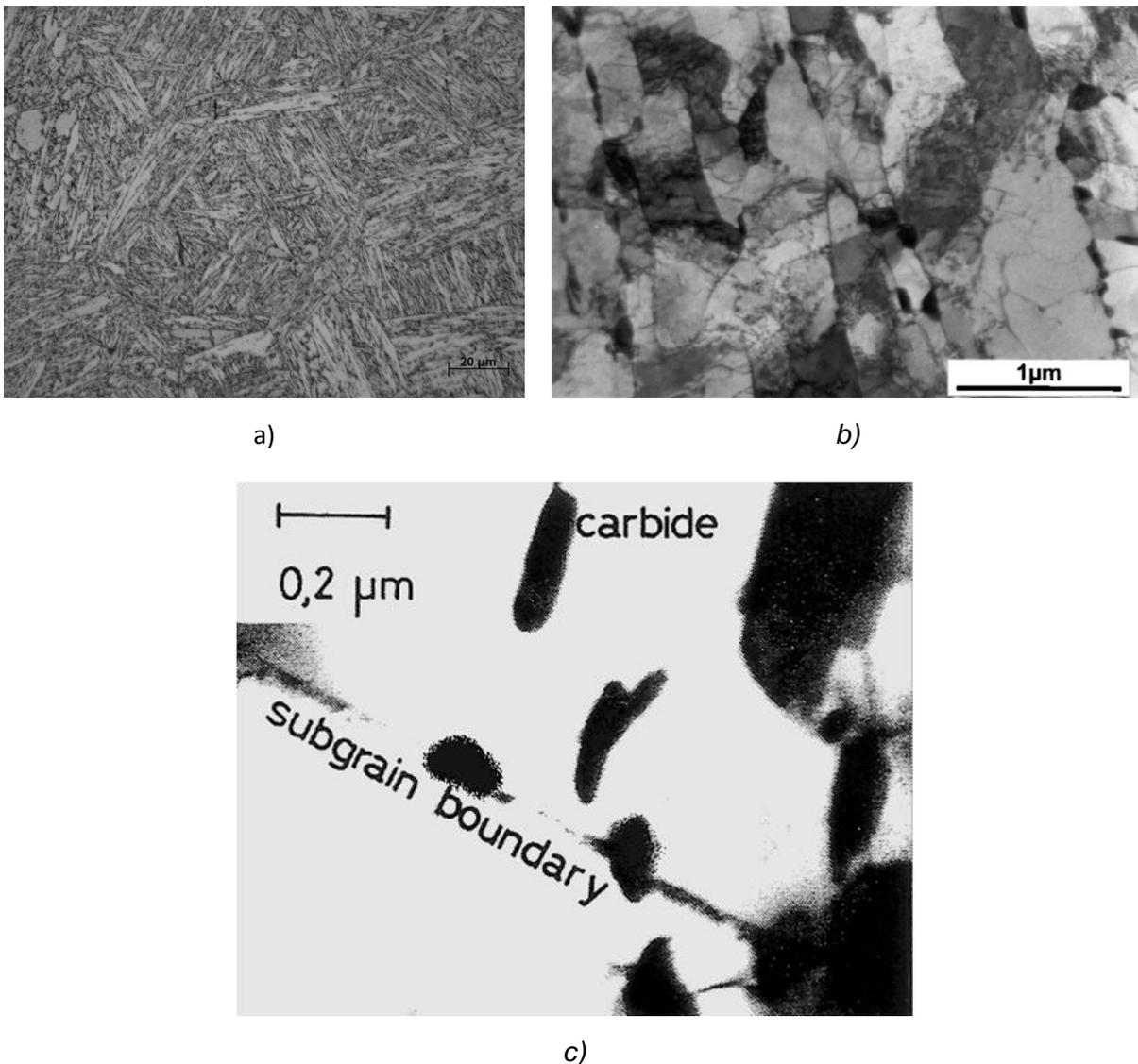


Abb. 4-1 a) Typisches Martensitgefüge eines X20CrMoV12-1-Stahls [HÜN-2010], b) Karbide entlang der Martensitlatten [HAL-2004] und c) Chromreiche Karbide ($M_{23}C_6$) entlang von Subkorn Grenzen in einem auf Kriechverhalten (650 °C; 80 MPa; 12 % Ausdehnung) getesteten Stahl X20 [EGG-1987]

Bei diesen Temperaturen wandelt sich der Martensit in ein ferritisches Subkorn-Gefüge um und chromreiche Karbide scheiden sich an den Subkorn Grenzen aus [GAN-2006]. Die fein verteilten Karbide (Abbildungen 4-1b und 4-1c) besitzen ohne Kontakt zu Sauerstoff in der Legierung eine hohe thermische Stabilität und verlangsamen das Wachstum von Subkörnern, welche die Hauptursache für Kriechdehnung in 12 % Cr-Stählen sind. Infolge des verlangsamten Wachstums dieser Subkörner wird die Kriechfestigkeit des X20 erhöht.

Ein weiterer Vertreter der ferritisch-martensitischen Stähle ist der X12Cr13 (Materialnummer 1.4006). Dieser Edelstahl weist eine hohe Härte auf und besitzt einen Chromanteil von mindestens 13 Ma%. Weiterhin zeichnet sich dieser Stahl durch eine gute Oxidationsbeständigkeit gegen moderate aggressive Medien (Seifen, Lösungsmitteln, organischen Säuren, etc.) aus [DEW-2007]. In oxidierender Atmosphäre ist dieser Stahl bis 600 °C beständig. X12Cr13 wird als Material für Turbinenschaufeln, Gewehrläufe, Konstruktionsteile in Wasser sowie Dampf, nichtrostende Schrauben und Muttern verwendet [MET-2011].

4.1.3 Hochtemperaturkorrosion

Korrosionsexperimente an unbeschichteten hoch legierten Stählen (> 9 % Cr) in reinem Wasserdampf [ZUR-2004][ESS-2008][WRI-2002][LEP-2001][COS-2011][FUJ-1964][FRY-2002][SCH-2009], reinem CO₂ [FUJ-1967][TAY-1981], und reinem O₂ [RAH-1965][ASM-2011] sind hinreichend untersucht und beschrieben.

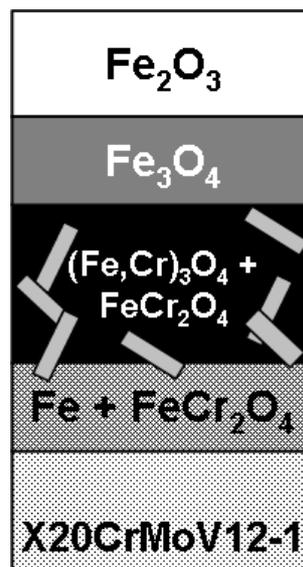


Abb. 4-2 Schematische Darstellung der in einer Oxidschicht auf dem Stahl X20 nach 1000 h Auslagerung in H₂O-CO₂-(O₂) bei 600 °C zu identifizierenden Bereiche

Der Stahl X20 ist hinsichtlich seines Korrosionsverhaltens in verschiedenen Atmosphären und Bedingungen ausführlich untersucht worden [MON-2011][HU-2004][HAN-2009]. Untersuchungen in einer kombinierten Atmosphäre bestehend aus H₂O, CO₂ und O₂ wurden von [HÜN-2010][KRA-2011][HÜN-2011][ABE-2010] durchgeführt (Abbildung 4-2). Der Stahl X20 bildet in einer H₂O-CO₂- und H₂O-CO₂-O₂-Atmosphäre nach 1.000 h bei 600 °C eine äußere Oxidschicht bestehend aus Hämatit und Magnetit. Die innere Oxidationszone besteht aus einer Magnetitmatrix mit Fe-Cr-Spinell-Ausscheidungen (FeCr₂O₄).

4.1.4 Wechselwirkung von SO₂ auf die reinen Legierungselemente Cr, Mn, Fe

Ein weiterer wesentlicher korrosiver Bestandteil in einer Rauchgasatmosphäre in Kohlekraftwerken ist SO₂.

Während der Auslagerung von Chrom, Mangan und Eisen in SO₂ oberhalb von 600 °C bilden sich das Oxid des jeweiligen Elements und eine Sulfidschicht nahe der Substratoberfläche.

Andersen et al. [AND-1995] lagerten reines Chrom in 1 atm SO₂ bei 800 °C, 1.000 °C und 1.200 °C aus. Das Wachstum der Chromoxidschicht (Cr₂O₃) beruht auf der Korngrenzendiffusion [AND-1995]. In Chromoxidschichten ist Schwefel nahe der Metall/Oxid-Grenzfläche angereichert [VAS-1976][HOC-1976][FOX-1991]. Bei 800 °C und 1200°C wurde Sulfid an der Metall/Oxid-Grenzfläche beobachtet. Zusätzlich ist Schwefel im Oxid gelöst [VAS-1976][HOC-1976][KON-1960]. Bei 1000 °C konnten Sulfide auch in der gewachsenen Chromoxidschicht detektiert werden [AND-1995]. Folgende Sulfide ließen sich mittels XRD nachweisen [AND-1995]: Cr₃S₄, Cr₅S₄ und Cr₇S₈. Durch Mikrorisse in der Schicht können sich diese aufgrund der Einwärtsdiffusion von SO₂-Molekülen an der Metall/Oxid-Grenzfläche gemäß Gleichung (4-1) bilden [AND-1995]:



Andererseits könnte Schwefel entlang von Korngrenzen diffundieren und Chromsulfid bilden [AND-1995].

Die Zugabe von Sauerstoff zu einer reinen SO₂-Atmosphäre führt zur Bildung von Cr₂(SO₄)₃ [VAS-1976][HOC-1976]. Die Auslagerung von Chrom in SO₂-O₂/SO₃ (SO₂:O₂ = 2:1) zeigte, dass dies die thermodynamisch stabile Phase bei relativ niedrigen Temperaturen (unterhalb 720 °C) ist. Andersen et al. [AND-1995] untersuchten die Reaktion von SO₂-O₂ (SO₂:O₂ = 2:1) mit Chrom. Bei Anwesenheit von O₂ liegt neben SO₂ auch SO₃ im Gleichgewicht vor (Gleichung (4-2)). In dieser Atmosphäre bilden sich bei 600 °C eine Chromoxid- und eine Sulfatschicht in Kontakt mit dem Gas (Gleichungen (4-3) und (4-4)):



Die Bildung eines Sulfids an der Metalloberfläche gemäß Gleichung (4-1) konnte in SO₂-O₂ bei 600 °C ebenso beobachtet werden.

Gesundo et al. [GES-1980] testeten das Korrosionsverhalten von reinem Mangan (99,97 %) in reinem SO₂ (99,98 %) bei 700 °C, 800 °C und 900 °C für 2, 4 und 6 h. Unabhängig von Temperatur und Reaktionsdauer zeigten die gewachsenen Korrosionsschichten immer den gleichen Phasenaufbau und die gleiche Struktur. Diese bestehen aus einer inneren feinkörnigen Mischschicht (MnO und MnS), einer darüber liegenden zweiten Duplexschicht (grobe Sulfidpartikel irregulär in einer MnO Matrix angeordnet) und einer reinen MnO-Schicht in Kontakt mit dem Gas. Thermodynamische Berechnungen haben gezeigt, dass MnO die einzig stabile Phase bei der Korrosion in 1 atm SO₂ ist. Höherwertige Manganoxide (3-, 4-, etc) können sich aufgrund des niedrigen Sauerstoffpartialdruckes nicht bilden. Die Bildung einer MnO/MnS-Schicht ist nur möglich, wenn die Gasphase direkt mit der Manganoberfläche reagiert gemäß Gleichung (4-5):



Die groben Sulfidpartikel in der MnO-Matrix wurden offenbar durch die Reaktion von Schwefel mit dem Inneren der Schicht gebildet. Für die Bildung von Sulfiden innerhalb einer Schicht werden zwei Mechanismen angenommen:

- 1) *Zersetzung von SO₂ und somit Diffusion von Schwefel in das Oxid.*
- 2) *Eindringen von SO₂ direkt in das Oxid (Gleichung (4-5)).*

Das Korrosionsverhalten von reinem Eisen in einer SO₂-Umgebung bei Temperaturen zwischen 500 °C und 1.000 °C wurde von verschiedenen Autoren beschrieben und diskutiert [GES-1980][CHA-1975][FAT-1971][SKA-1989]. Hierbei wird immer ein parabolisches Wachstum unter der Bildung einer externen Eisenoxidschicht und einer internen Eisensulfidschicht beobachtet. Bei 700 °C bildet sich eine homogene Schicht bestehend aus Sulfid und Oxid, die aufgrund der Auswärtsdiffusion von Kationen wächst [GES-1980]. Nahe der Substratoberfläche wird FeS detektiert, welches darauf hindeutet, dass SO₂ tief in die Oxidschicht eindringt. Flatley and Birks [FAT-1971] variierten den Gehalt an SO₂ ($p_{\text{SO}_2} = 2\text{--}760$ Torr) in einer Ar-SO₂-Atmosphäre in einem Temperaturbereich von 600 °C bis 1.000 °C. Zu Beginn der Reaktion zwischen Eisen und SO₂ wird ein Sulfid enthaltendes Oxid gebildet. Erst nach wenigen Stunden bildet sich darauf eine externe schwefelfreie Oxidschicht. Anlehnend an Gesmundo et al. [GES-1980] wird auch in diesem Fall vermutet, dass SO₂ tief in die anfänglich gebildete Oxidschicht eindringt und nahe der Substratoberfläche FeS bildet.

4.1.5 Korrosion von Stählen

(1) Korrosion von Stählen in reinem SO₂

Während der Auslagerung von Chromhaltigen Stählen in SO₂ bildet sich bei einem Chromgehalt von < 10 Ma% eine Duplexschicht bestehend aus einer externen Fe₂O₃-Schicht und einer internen Eisensulfid- und Chromsulfid-Schicht auf dem Stahl. Stähle mit höheren Chromgehalten (> 15 Ma%) bilden eine schützende Cr₂O₃-Schicht auf der Stahloberfläche [GIG-1980]. Die Bildung von Sulfiden konnte bei diesen Stählen nicht beobachtet werden, aufgrund der niedrigen Diffusivität von schwefelhaltigen Spezies durch Cr₂O₃ [ASM-1980][HUA-1984].

Skalli et al. [SKA-1989] untersuchten den Einfluss von Temperatur (400 °C-500 °C) und Druck ($1,33 \times 10^3$ Pa und $5,33 \times 10^3$ Pa) auf den Stahl Fe-2.25Cr-1Mo in einer reinen SO₂-Umgebung. Im gesamten Temperatur- und Druckbereich bildete sich während der Auslagerung Hämatit (Fe₂O₃), Magnetit (Fe₃O₄) und Eisensulfid

(Fe_{1-x}S). Demnach ist kein Einfluss von Druck oder Temperatur im betrachteten Intervall zu beobachten. EDAX-Messungen haben gezeigt, dass Eisen, Schwefel und Sauerstoff in der gesamten Schicht angereichert sind. Der Schwefelgehalt in der externen Schicht ist dreimal höher als der in der internen Schicht. Dies deutet darauf hin, dass ein separater Transport von S_2 und O_2 durch die Schicht erfolgte. Diese Spezies diffundieren möglicherweise durch Mikroporen oder entlang von Korngrenzen der Schicht. Chrom hingegen konnte nur in der internen Schicht ($(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$) lokalisiert werden. Im Fe-Cr-Mo-O-S-System sind FeSO_4 , MoO_2 , Cr_2O_3 in Abhängigkeit vom O_2 - und S_2 -Partialdruck bei 700 K (427 °C) mit der Gasphase im Gleichgewicht. In den Experimenten von Skalli et al. [SKA-1989] konnte kein FeSO_4 detektiert werden, sondern Fe_2O_3 . Des Weiteren wird beschrieben, dass in Kontakt mit dem Metall nur CrS oder Cr_2O_3 stabil sind. Diese Verbindungen konnten in den von Skalli durchgeführten Experimenten nicht beobachtet werden. Eine Erklärung hierfür wäre die Löslichkeit von Chrom in Magnetit [KAT-1975]. Im FeCr_2O_4 - Fe_3O_4 - und FeV_2O_4 - Fe_3O_4 -System ersetzt je eine dieser Phasen zwei Mol Chrom oder Vanadium für zwei Mol Eisen. Mögliche Produkte dieser Substitution wären $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{CrO}_2$, $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{VO}_2$ und $\text{Fe}_{0,5}^{2+}\text{Fe}^{3+}\text{O}_2$.

Das Wachstum der Korrosionsschicht auf Fe-Cr-Mo-Stahl wird durch zwei parallel ablaufende Transportmechanismen beschrieben (Abbildung 4-3):

- 1) Auswärtsdiffusion von Eisen-Kationen durch Leerstellen in $(\text{Fe,Cr})_3\text{O}_4$, sowie über Zwischengitterplätze in Fe_2O_3 .
- 2) Schwefel- und Sauerstofftransport nach Innen.

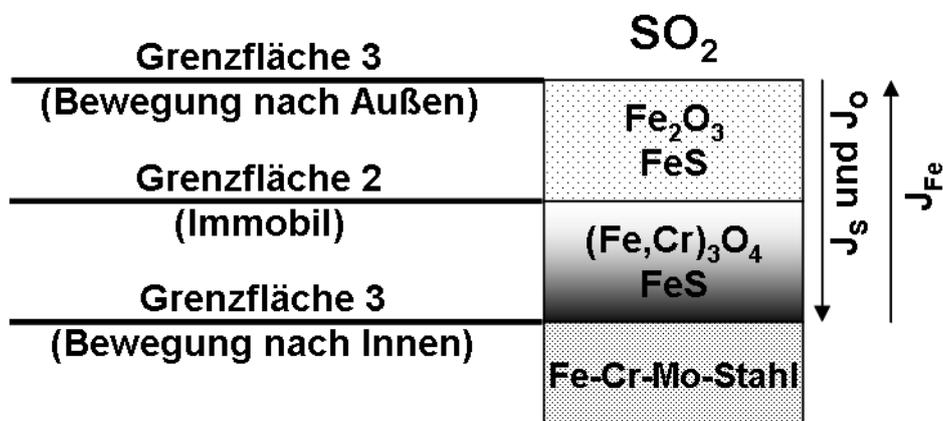


Abb. 4-3 Aufbau der Oxidschicht auf Fe-Cr-Mo-Stahl nach der Auslagerung in reinem SO_2 nach [SKA-1989]

Beide Diffusionsprozesse werden durch das parabolische Zeitgesetz [BÜR-2011] beschrieben. Somit folgt das Wachstum der Korrosionsschicht auf Fe-2.25Cr-1Mo in der SO₂-Atmosphäre einem paralinearen Wachstumsgesetz ohne Einfluss von Druck [SKA-1989]. Das Wachstum der inneren Schicht ist gehemmt, wenn das Wachstum von parabolisch zu linear wechselt. Gleiches konnte bei der Korrosion von Fe-2.25Cr-1Mo in reinem Sauerstoff beobachtet werden [SKA-1989].

(2) Korrosion von Stählen in SO₂-haltigen Atmosphären

Das Korrosionsverhalten von Fe-Cr-Stählen in SO₂-haltigen Atmosphären wurde bereits von verschiedenen Autoren untersucht [KRA-2011][SIN-1980][JÄR-2003][JÄR-2003-A][JÄR-2008][JON-2007]. Es wurde experimentell gezeigt, dass SO₂ in die Oxidschicht eindringt [SIN-1980]. Diese Beobachtung bzw. die beobachtete Phasenbildung können durch ihre thermodynamische Stabilität in Rechnungen mittels Factsage (fact53 database) verifiziert werden [KRA-2011]. Demnach liegt der Gleichgewichts-Sauerstoffpartialdruck bei 600 °C für die Reaktion $\text{SO}_2 + \text{H}_2 \rightleftharpoons \text{S} + \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2} \text{O}_2$ bei 8×10^{-19} bar. Niedrige Schwefelpartialdrücke begünstigen die Bildung stabiler Metalloxide. Sind die Partialdrücke von Schwefel und Sauerstoff niedrig bleibt das Metall stabil. Umgekehrt würden Sulfate die stabile Phase sein. Somit sind Schwefel und Magnetit die stabilen Phasen in der Oxidschicht [KRA-2011].

Kranzmann et al. [KRA-2011] untersuchten herkömmliche Kraftwerksstähle in Form von Rohren in einer Dualatmosphäre für 1.000 h in einem Temperaturbereich von 500 °C bis 700 °C. Die Rohrinneenseite wurde einem druckgeladenen (275 bar) Wasserdampf ausgesetzt. Die Rohraußenseite wurde von einer drucklosen CO₂-H₂O-O₂-SO₂ (67-30-2-1 mol%) Atmosphäre umströmt. Bei einer Temperatur von 600 °C strömt das Rauchgas mit einer Geschwindigkeit von mindestens 1 cm/s über das Rohr. Im Falle der Oxidation auf der Außenseite des Rohres wurde ausschließlich Magnetit an der Metall/Oxid- und Metallsulfat an der Oxid/Gas-Grenzfläche detektiert. Im Falle des Stahls VM12 SHC (~12 Ma% Cr) hat sich unterhalb der Oxidschicht ein Saum gebildet, welcher aus restlichem Grundmaterial und Oxid besteht. Darüber befindet sich eine Oxidschicht bestehend aus Fe-Cr-Spinell, chromreichen Magnetit und Hämatit. Auf dieser Oxidschicht befindet sich eine Sulfatschicht (amorphes Eisensulfat) von etwa 10 µm Dicke in Kontakt mit der

Gasphase. In dieser Schicht konnte sowohl Eisen, als auch Chrom detektiert werden. Zusätzlich zeigen WDX-Messungen, dass sich Schwefelinseln ($S = 2-8 \text{ Ma}\%$) im Saum gebildet haben. Auch in diesen Experimenten konnte gezeigt werden, dass Schwefel durch die Oxidschicht zur Metalloberfläche diffundiert.

4.1.6 Aluminiumoxid als Korrosionsschutzschicht

Aufgrund seines hohen elektrischen Widerstands, seiner hohen thermischen Leitfähigkeit, hohen Härte, sowie hervorragenden mechanischen und chemischen Stabilität wird Aluminiumoxid häufig in der Hochtemperaturanwendung als Schutzschicht für Materialien eingesetzt [AUE-1996]. Die Aufbringung eines Aluminiumoxid-Coatings auf verschiedene Substrate erfolgt z.B. mittels PS (Plasma Spraying) [DAR-2010], HVOF (High Velocity Oxygen Fuel) [TUR-2006], PVD (Physical Vapor Deposition) [COR-2012], CVD (Chemical Vapor Deposition) [CHO-2003], sowie unter Verwendung von Ceramic Slurry [AGÜ-2007] und der Sol-Gel-Methode [BRI-1990].

(1) Verhalten einer Al_2O_3 -Schicht auf der Nickelbasislegierung IN-718 nach der Auslagerung in Luft

Mittels der Sol-Gel-Methode wurden polierte IN-718-Oberflächen mit modifizierten Yoldas-Solen beschichtet und in Luft bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$, $800 \text{ }^\circ\text{C}$, sowie $900 \text{ }^\circ\text{C}$ für 800 h und 4.000 h ausgelagert [DRE-2008][DRE-2012]. Nach der Auslagerung bei $700 \text{ }^\circ\text{C}$ in Luft sind die Schichten auf IN-718 bezüglich des Phasenbestandes sehr ähnlich. Die Schicht besteht hauptsächlich aus $\delta\text{-}Al_2O_3$ und ist $\sim 1 \text{ }\mu\text{m}$ dick (Abbildung 4-4a). Sowohl nach 800 h Auslagerung als auch nach 4.000 h (Abbildung 4-4b) bildete sich eine Cr-reiche und Ti-reiche Zone nahe der Substratoberfläche. Lediglich nach 800 h konnte eine Fe-Anreicherung in der Schicht nahe der Coatingoberfläche detektiert werden (Abbildung 4-4a). Nach Auslagerung bei $800 \text{ }^\circ\text{C}$ und 4.000 h konnte keine reine Aluminiumoxidschicht detektiert werden. Chrom ist in die gesamte Aluminiumoxidschicht diffundiert und es haben sich Mischoxide gebildet (Abbildung 4-4c).

Dieses Mischoxid ist zwischen $1,6 \text{ }\mu\text{m}$ und $3 \text{ }\mu\text{m}$ dick und zeigt nahe der Substratoberfläche eine sehr feinkörnige Zone. An der Substrat/Coating Grenzfläche

konnten Poren beobachtet werden. Weiterhin haben sich auf dem Coating Cr_2O_3 Kristallite gebildet

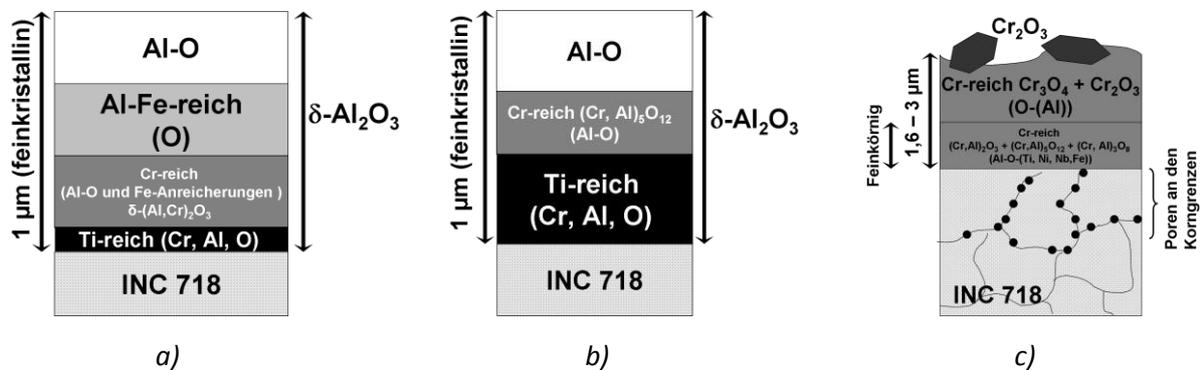


Abb. 4-4 Aufbau der Oxidschicht auf IN-718 nach der Auslagerung in Luft für:

- a) 800 h bei 700 °C
- b) 4.000 h bei 700 °C
- c) 4.000 h bei 800 °C

(2) Verhalten von Al_2O_3 -Schichten nach der Auslagerung in Wasserdampf

Knödler et al. [KNÖ-2008] beschichteten neu entwickelte Stähle, E911 (~9 % Cr), einen Austenit (~17 % Cr) und P92 (~9 % Cr) mit AlFeCoCr11 mithilfe der HVOF-Methode. Alle Stähle, sowohl beschichtet als auch unbeschichtet, wurden in einem Bypass eines Dampfkraftwerkes zwischen 605 °C und 637 °C oxidiert. Im Falle der unbeschichteten Proben bildete sich eine topotaktisch gewachsene Spinellschicht (innere Oxidschicht) und eine epitaktisch gewachsene Magnetitschicht (äußere Oxidschicht). Die AlFeCoCr11 -Schicht auf P92 wurde für 15.000 h bei 637 °C oxidiert und ist intakt. Dennoch sind Risse in der Schutzschicht zu beobachten, die aber keinen korrosiven Angriff zulassen.

Auf P92 aufgebraute Aluminium-Suspensionen wurden von A. Agüero et al. [AGÜ-2007] bei 650 °C in Wasserdampf ($v = 8 \text{ cm/s}$) untersucht. Während der Auslagerung bildete sich ein schützendes Aluminiumoxid. An der Oberfläche des Coatings ist Aluminium aufgrund der Einwärtsdiffusion abgereichert. Eine etwas erhöhte Eisendiffusion führte an der Grenzfläche Metall/Coating zur Bildung von Kirkendall-Poren und teilweise auch zu Abplatzungen des Coatings. Zusätzlich haben sich im Coating Risse gebildet. Diese haben keinen direkten Kontakt mit dem Substrat und sind mit Aluminiumoxid gefüllt. Insgesamt zeigen solche Coatings eine hohe Schutzwirkung über eine Lebensdauer von 41.000 h in Wasserdampf bei 650 °C.

Nickel-Basis-Legierungen wurden mittels der Sol-Gel-Methode beschichtet und in Wasserdampf bei 800 °C für 800 h getestet [DÖR-2008]. Die aufgebraute Schicht zeigte drei unterschiedliche Bereiche (Abbildung 4-5). Der erste Bereich ist etwa 0,6 µm dick und besteht im Wesentlichen aus θ -Al₂O₃ (Abbildung 4-5a). Nahe der Substratoberfläche wurde eine Mischphase (θ -(Al,Cr)₂O₃), aufgrund der Diffusion von Chrom und Titan in die Schicht, detektiert. In Richtung Gasseite konnten lediglich Mischphasen, wie Cr₂O₅ oder (Cr,Al)₂O₅ in der Aluminiumoxidschicht detektiert werden. Zusätzlich wachsen (Nb/Ni)-Kristallite aus dem Substrat in die Schicht und an der Grenzfläche Substrat/Schicht konnten Löcher/Poren beobachtet werden. Der zweite Bereich besteht aus einer Cr-reichen Zone nahe der Gasseite und einer Al-reichen Zone in Substratnähe (Abbildung 4-5b). Dieser Bereich ist etwa 1 µm dick. Im dritten Bereich ist kein Chrom in der ~500 nm dicken Aluminiumoxidschicht detektiert wurden (Abbildung 4-5c). Lediglich Titan hat sich nahe der Substratoberfläche angereichert.

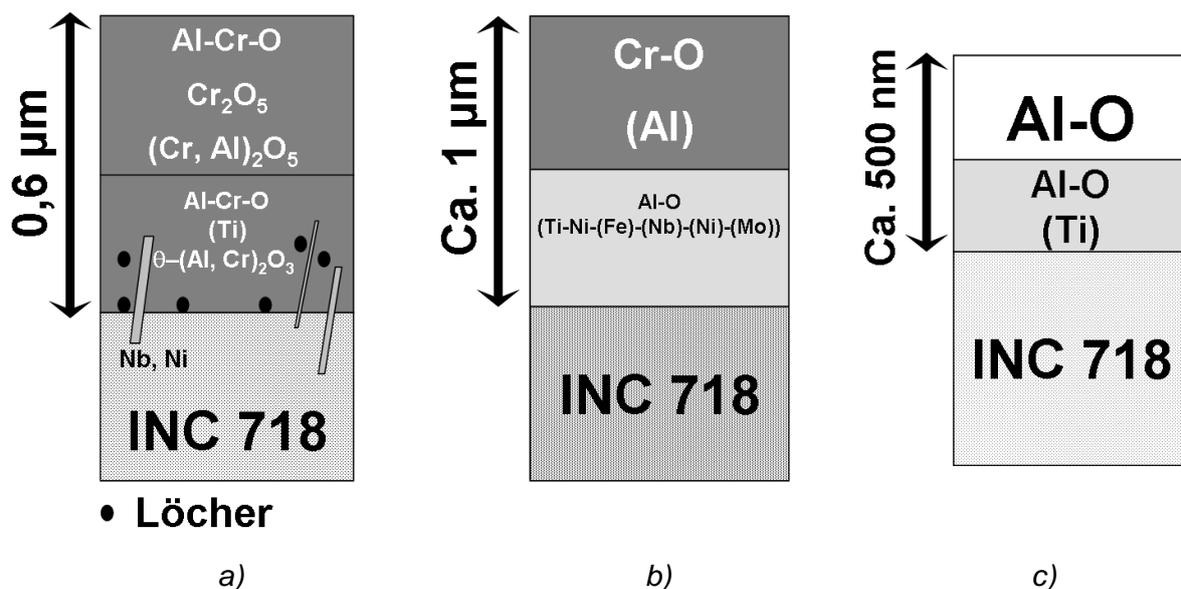


Abb. 4-5 Aufbau von Oxidschichten auf Al₂O₃-beschichteter Nickelbasislegierung IN-718 nach der Auslagerung in Wasserdampf für 800 h bei 800 °C.

(3) Verhalten einer Al₂O₃-Schicht auf der Nickelbasislegierung SC16 nach der Auslagerung in H₂O-CO₂

Mittels der bekannten Sol-Gel-Methode wurde die Nickelbasislegierung SC16 mit Al₂O₃ beschichtet und in H₂O-CO₂ für 120 h bei 500 °C und 120 h bei 700 °C

ausgelagert [DÖR-2007]. Die aufgebrachte Schicht ist ca. 300 nm dick (Abbildung 4-6).

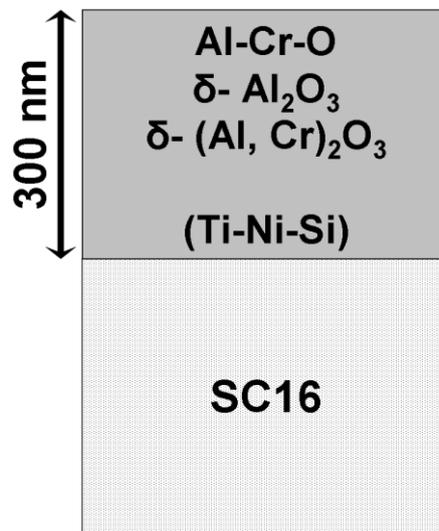


Abb. 4-6 Aufbau der Oxidschicht auf Al₂O₃-beschichteten SC16 nach der Auslagerung in H₂O-CO₂ für 120 h bei 700 °C

Die Mikrostruktur erscheint homogen und die Kristallite in der Schicht liegen in einem Größenbereich zwischen 20 und 100 nm. Die Elemente Chrom, Titan, Nickel und Silizium diffundieren aus dem Substrat in die Schicht. Chrom-Anreicherungen finden sich vor allem nahe der Substratoberfläche und im mittleren Schichtbereich. Die Schicht besteht aus der Übergangstonerde δ-Al₂O₃. Aufgrund der Diffusion von Chrom in die Schicht bilden sich Mischoxide (δ-(Al, Cr)₂O₃-Phase).

(4) Verhalten einer Al₂O₃-Schicht auf Stahl X20 nach der Auslagerung in H₂O-CO₂-O₂

Der hoch legierte Stahl X20 wurde mittels Spin-Coating-Methode [FEI-2009] beschichtet und anschließend gemeinsam mit einer unbeschichteten X20-Probe für 1.000 h bei 600 °C in H₂O-CO₂-O₂ (30-69-1 mol%) ausgelagert [SCH-2013-A]. Das Coating auf der Stahloberfläche ist intakt, zeigt aber einige lokale Defekte. Diese Defekte im Coating zeigen typische Korrosionsprodukte eines unbeschichteten X20 (siehe Abbildung 4-2). Die Oxidschicht auf der unbeschichteten X20-Probe ist ~50 µm dick und besteht aus einer internen Korrosionszone, einer Magnetitmatrix mit Spinell-Ausscheidungen (FeCr₂O₄), einer reinen Magnetitschicht (Fe₃O₄) und einer Hämatitschicht (Fe₂O₃) nahe der Gasseite. Das Coating auf dem beschichteten Stahl

X20 besteht aus $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$ und ist ~ 400 nm dick. In dieser Schicht sind zwei Regionen unterscheidbar (Abbildung 4-7). Nahe der Substratoberfläche haben sich aufgrund der Diffusion von Chrom und Mangan in die Schicht Mischoxide gebildet. In der zweiten Region, nahe der Gasseite, konnte kein Chrom detektiert werden. Aluminium und Sauerstoff bilden die Hauptphase und Mangan ist in geringen Konzentrationen vorhanden.

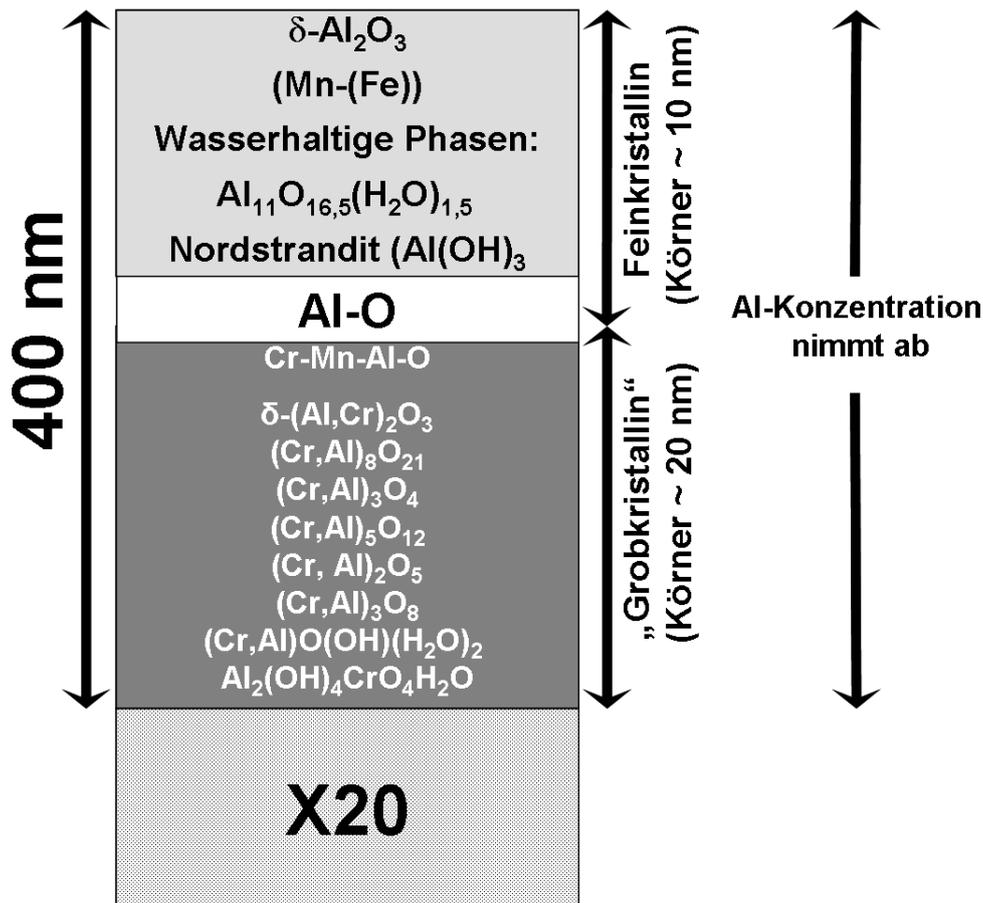


Abb. 4-7 Aufbau der Oxidschicht auf Al_2O_3 -beschichtetem Stahl X20 nach der Auslagerung in $\text{H}_2\text{O}\text{-CO}_2\text{-O}_2$ für 1000 h bei 600 °C [SCH-2013-A]

4.2 Experimentelle Details

4.2.1 Korrosionsanlage und Testbedingungen

Für die Untersuchungen von beschichteten und unbeschichteten Substraten unter Oxyfuel-Bedingung wurde eine *drucklose Oxidationssimulationsanlage (OXISIM)* benutzt (Abbildung 4-8 und Abbildung 4-9).

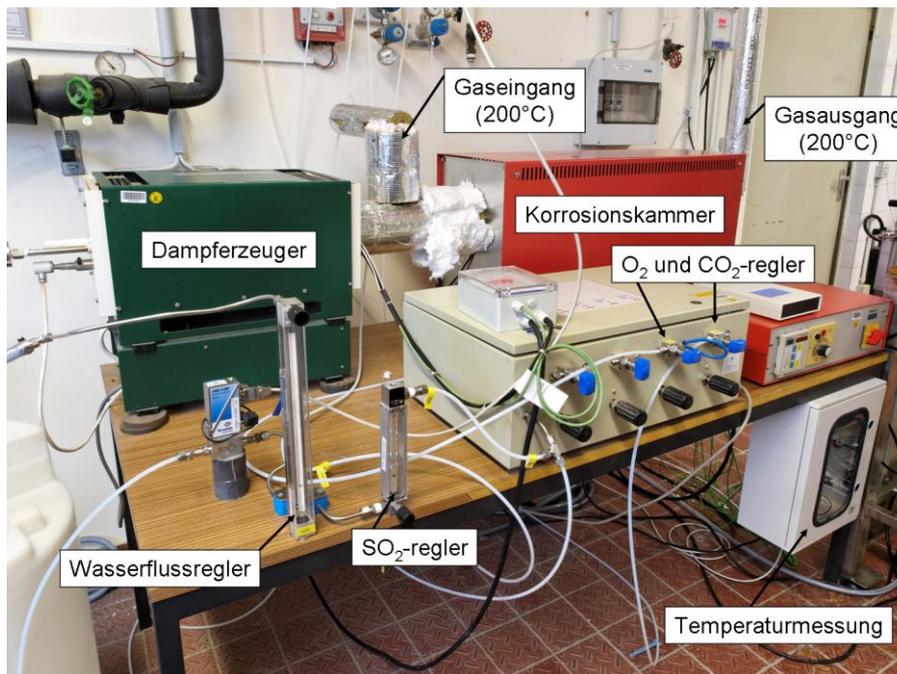


Abb. 4-8 Drucklose Korrosionsanlage (OXISIM, BAM 5.1)

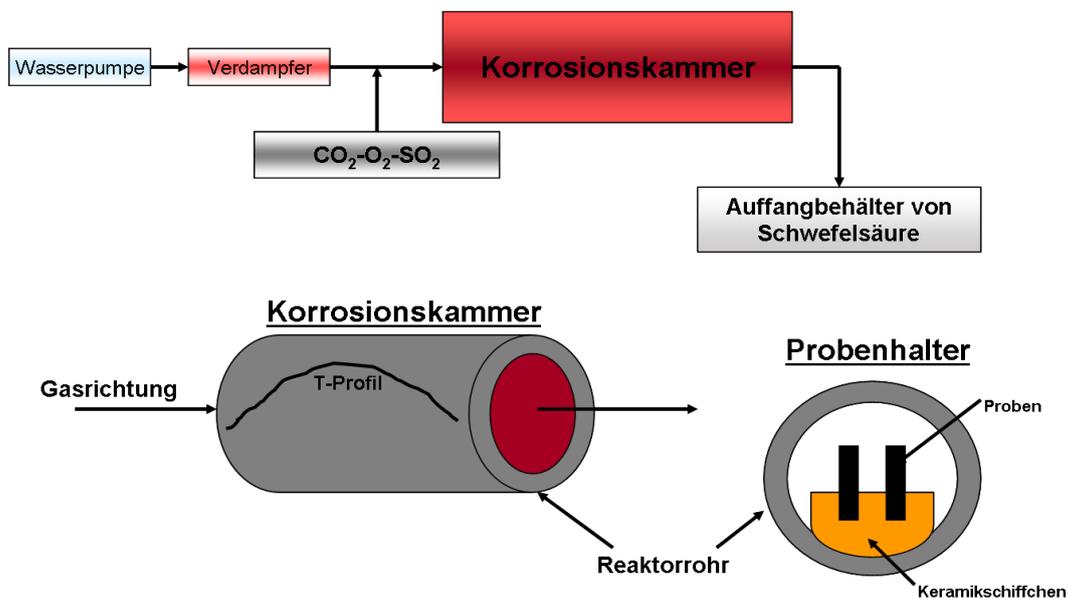


Abb. 4-9 Schema der Korrosionsanlage (OXISIM) und der Probenhalterung

Die Anlage erreicht eine Maximaltemperatur von 1.100 °C. Die Gase Sauerstoff, Kohlendioxid und Schwefeldioxid können unter Anwendung eines Gasdosierers (Q-Cal, GDX 600_4CHP_man, Kapillardosierer, 3-4 bar Vordruck) oder Schwebedurchflussmessers (Firma Krohne) einzeln oder als Gasgemisch in die Anlage eingespeist werden. Zusätzlich kann eine definierte Menge Wasser mithilfe eines Mikroventils und eines Schwebedurchflussmessers (Firma Krohne) dem Kreislauf zugeführt werden. Somit wurden die Gase kurz vor der Korrosionskammer mit dem ~200 °C heißen Wasserdampf vermischt und strömen als Korrosionsatmosphäre durch das Reaktorrohr. Die Korrosionskammer ist ein *horizontaler Rohrofen der Firma Heraeus (Ro 7/75)* mit einer Heizlänge von 1.000 mm. In der Kammer befindet sich ein *Aluminiumoxidrohr (99,9999 Ma% Al₂O₃)*. Das Keramikrohr soll verhindern, dass während der Korrosionsuntersuchungen eine Wechselwirkung zwischen der Reaktorwand und den Testproben stattfindet. Am Gasausgang herrscht eine Temperatur von ~200 °C, weshalb Schwefelsäure entstehen kann und in einem Behälter aufgefangen wird. Aufgrund der unterschiedlichen Gaseingangs- bzw. ausgangs- und Ofentemperatur entsteht in der Korrosionskammer ein Temperaturprofil (Abbildung 4-10). Insgesamt messen acht Thermoelemente (K-Typ) an acht verschiedenen Positionen im Reaktor die Temperaturen. Durch Angleichen der Messwerte an ein quadratisches Modell wird das Temperaturprofil bestimmt und die Proben im gewünschten Untersuchungsbereich platziert (Abbildung 4-10).

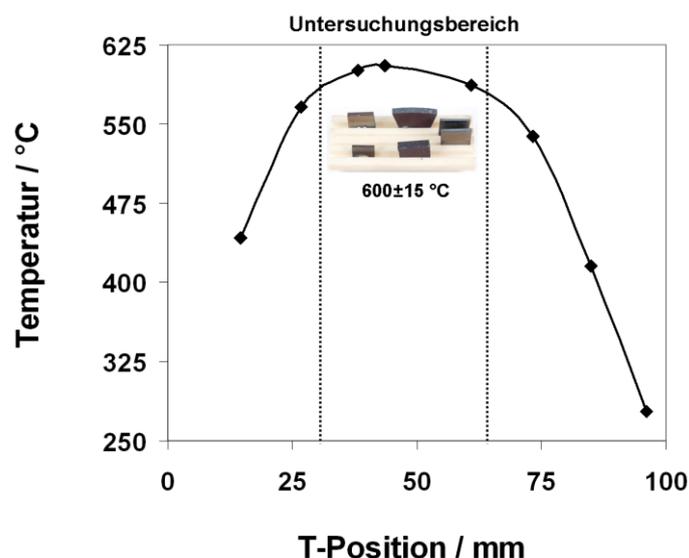


Abb. 4-10 Temperaturprofil der Testanlage OXISIM bei 600 °C mit dem Gasgemisch H₂O-CO₂-O₂-SO₂

Die Proben befinden sich in einem Keramikhalter (99,9999 Ma% Al_2O_3) und werden von dem Gasmisch umströmt (Abbildungen 4-9 und 4-11). Die beschichteten Proben werden mit der unbeschichteten Fläche (resultierend aus dem Dip-Coating Prozess; siehe Abbildung 3-4) nach unten in den Probenhalter eingebracht. Der beschichtete Teil wird von der Testatmosphäre überströmt. Bei der Untersuchungstemperatur von $600\text{ }^\circ\text{C}$ beträgt die Geschwindigkeit des Gases $0,15\text{ m/s}$.

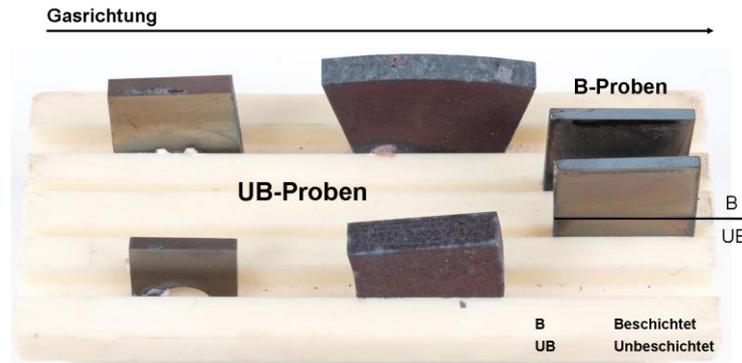


Abb. 4-11 Probenhalter mit beschichteten (B) und unbeschichteten (UB) Proben

Die Proben wurden in zwei Varianten getestet. Zum einen korrodierten die Substrate insgesamt für 1.000 h bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$. Zum anderen wurden die Proben in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ und Laborluft nach jeweils 250 h und insgesamt 1.000 h aus dem Reaktor entnommen. Hierbei wurde die Anlage jeweils von $600\text{ }^\circ\text{C}$ auf Raumtemperatur (RT) abgekühlt und anschließend wieder auf $600\text{ }^\circ\text{C}$ aufgeheizt.

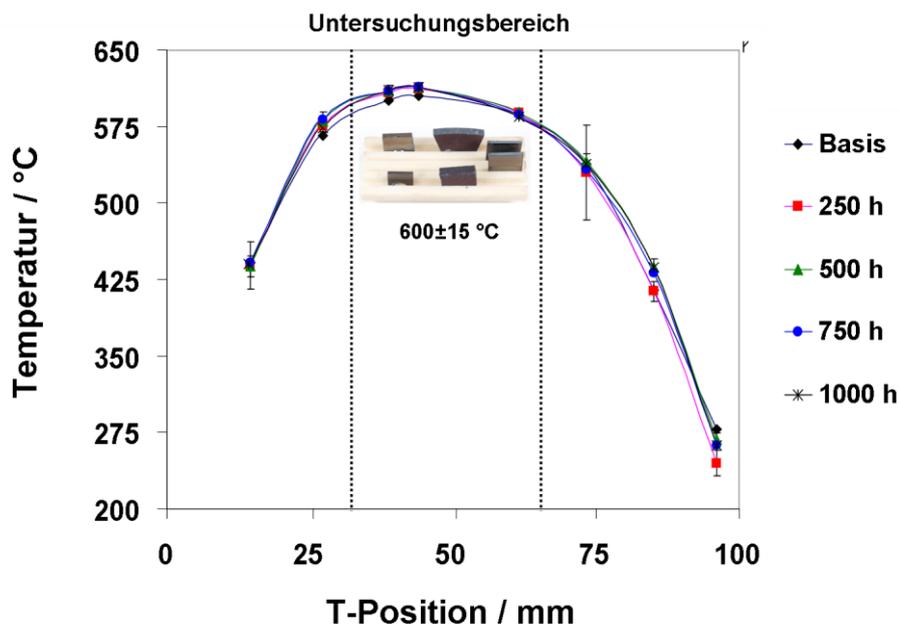


Abb. 4-12 Temperaturprofil der Testanlage OXISIM während der Korrosion bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ mit dem Gasmisch $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$

In Abbildung 4-12 sind die Temperaturprofile nach jeweils 250 h dargestellt und mit dem Basis-Temperaturprofil verglichen. Diese zeigen, dass die Testanlage OXISIM im gesamten Untersuchungsbereich stabil gelaufen ist ($\Delta T \leq 10$ K).

Die Gaszusammensetzungen in der Testanlage OXISIM sind in Tabelle 4-1 zusammengefasst und mit den Daten der Vattenfall Anlage „Schwarze Pumpe“ verglichen. Die gesamten Testbedingungen sind in Tabelle 4-2 dargestellt.

Tabelle 4-1

Vergleich der Gaszusammensetzung in der Testanlage OXISIM mit realen Versuchen im Oxyfuel-Kraftwerk „Schwarze Pumpe“ [VAT-2010]

Gase	Schwarze Pumpe [Vol.%]	Laborbedingungen [Vol.%]
H ₂ O	27-29	30
CO ₂	64-66	67
O ₂	2-6	2
SO ₂ , SO ₃ , CO	Rest	1

Tabelle 4-2

Übersicht über die Testbedingungen

Atmosphäre [Vol. %]	Temperatur [°C]	Zeit [h]	Druck [bar]
H ₂ O-CO ₂ -O ₂ -SO ₂		1.000	
H ₂ O-CO ₂ -O ₂ -SO ₂	600	250 500 750 1.000	1
Laborluft			

4.2.2 Dokumentation der Probenoberflächen

Das Erscheinungsbild der beschichteten Metalloberfläche wurde sowohl nach der Wärmebehandlung (600 °C/0,5 h), als auch nach den Korrosionstests (600 °C/1.000 h) mit einer herkömmlichen *Digitalkamera (Olympus E-3, 50 mm Makro Objektiv, Hellfeld-Abbildung via Spiegel)* dokumentiert. Die unbeschichteten Probenoberflächen sind lediglich nach den Korrosionstests dargestellt.

Zusätzlich wurden die korrodierten Substratoberflächen (unbeschichtet und beschichtet) und eine frisch präparierte unbeschichtete Probenoberfläche mithilfe der *REM* bei verschiedenen Vergrößerungen (500-fache, 2.000-fache, 4.000-fache und 8.000-fache) erfasst und analysiert. Die Kombination aus *energiedispersiver*

Röntgenspektroskopie (EDX, Bruker Nano GmbH, XFlash Detektor 5030, 15 kV) und dem electron backscatter diffraction-System (EBSD, Bruker Nano GmbH, e-Flash HRT, 20 kV) ermöglichte Aussagen über die Elementverteilung und den Phasenbestand in der Oxidschicht (unbeschichtete Probe) bzw. im Coating (beschichtete Probe). Die Auswertung der Spektren und Analysen beider Anwendungen, EDX und EBSD, erfolgte mit der Software *Esprit 1.9*.

Bei der EBSD-Technik trifft der Elektronenstrahl auf eine um 70° gekippte Probenoberfläche. Die rückgestreuten Elektronen aus einem Bereich von 10 nm - 50 nm generieren pro Netzebene zwei Beugungskegel. Die Kegelschnitte auf dem Leuchtschirm erscheinen als „Bänder“. Die Erkennung und Auswertung der Bänder erfolgt vollautomatisch mit der Software *Esprit 1.9*. Somit können zum Beispiel Aussagen über Orientierungen (Textur, Korngrenzen, Gitterverzerrungen, Zwillinge, etc.), Phasenzusammensetzung und -identifikation, sowie Korngrößenverteilungen getroffen werden [NOL-2011].

4.2.3 Herstellung metallographischer Schlitte

Im Anschluss an die Dokumentation der Substratoberfläche wurden die Proben in Epoxidharz eingebettet, um einen metallographischen Schliff herzustellen.

Tabelle 4-3

Präparation nach den Korrosionstests

	Präparationsschritte	Körnung
Nach den Korrosionsexperimenten	Schleifen	120
	- Kühlung mit H ₂ O	320
	- SiC-Papier	600
		1.200
	Polieren	9 µm (Plan)
	- wasserbasierte Diamantsuspension	3 µm (Dac)
	(DiaPro)	1 µm (Nap)
	- Poliertücher der Firma Struers	0,04 µm (MD Chem)
		OPS Suspension

Sowohl die beschichteten als auch die unbeschichteten Proben wurden nach der Einbettung in der Mitte senkrecht zur Oberfläche getrennt (*Struers Accutom-5*, *Struers Trennscheibe 357 CA*, *Vorschub = 0,010 mm/s*, *2.500 U/min*). Beide Hälften wurden dann erneut in Epoxidharz eingebettet und als metallographischer Schliff

präpariert (Tabelle 4-3). Eine detaillierte Beschreibung der Präparation von porösen Oxidschichten auf Stählen ist in [NIT-2006] zu finden.

4.2.4 Phasenaufbau und Schichtdicke

Die *Auflichtmikroskopie* (Firma Leica, Reichert MeF3 A) von Querschliffen liefert einen ersten Hinweis auf die Schichtdicke und den Phasenaufbau der thermisch gewachsenen Oxidschicht auf den unbeschichteten Proben. Die Oxidschicht wurde in drei verschiedenen Vergrößerungen dokumentiert (200-fache, 500-fache und 1.000-fache Vergrößerung). Anhand der Grauwerte lassen sich erste Vermutungen über die Oxidbildung treffen. Die qualitative Phasenanalyse der Oxidschicht erfolgt mit dem *REM* (*EBSD*), *TEM* und der *wellenlängendispersiven Röntgenspektroskopie* (*WDS*, *Elektronenstrahlmikrosonde* (*ESMA*), *Jeol Superprobe*, *JXA-8900 RL*, 20 kV).

Die Analyse der dünnen Aluminiumoxidschicht und die Bestimmung der Coatingdicke sind ausschließlich mit dem *REM* und *TEM* möglich. Im Falle der *REM*-Untersuchung wird das Coating simultan zur Oberflächenanalyse dokumentiert (siehe Kapitel 4.2.2). Die qualitative Phasenanalyse erfolgte mittels *EDS* im *TEM*. Hierfür wurden *FIB-Schnitte* angefertigt und auf eine Dicke von 100 nm-120 nm abgedünnt. Die hergestellte *TEM*-Lamelle wurde mithilfe des *TEMs* (*bright field image* (*BF*), *scanning transmission methods* (*STEM*) und *EDS* untersucht.

4.2.5 Aufkohlung

Die Aufkohlung der beschichteten und unbeschichteten Proben wurde durch zwei Methoden charakterisiert. Zum einen wurde die Querschliff-Probe mit frisch angesetzter V2A-Beize und Königswasser geätzt. Die Zusammensetzung beider Ätzmittel ist in Tabelle 4-4 beschrieben.

Tabelle 4-4

Zusammensetzung der verwendeten Ätzmittel

Ätzmittel	HNO ₃	HCl	H ₂ O	Sparbeize
V2A-Beize	10 ml	100 ml	100 ml	0,3 ml
Modifiziertes Königswasser	1 Teil	1 Teil	1 Teil	-

Die Aufkohlung sollte nach der Ätzung als dunkles Band unterhalb der Oxidschicht (unbeschichtete Probe) bzw. Aluminiumoxidschicht (beschichtete Probe) sichtbar werden.

In Tabelle 4-5 sind alle verwendeten Analysemethoden nach der Korrosion und deren Anwendungsbereich für die unbeschichteten und beschichteten Proben zusammengefasst.

Tabelle 4-5 Dokumentation der Proben und Analyse der Korrosionsprodukte nach den Korrosionstest

	<i>Digi-Cam</i>	<i>LIMI</i>	<i>REM (EDS, EBSD)</i>	<i>ESMA (WDS)</i>	<i>FIB</i>	<i>TEM</i>
Oxidschicht (unbeschichtete Probe)	Charakterisierung der Probenoberfläche	Schichtdicke Oxidaufbau Aufkohlung Gefüge	Charakterisierung der Probenoberfläche Schichtdicke Oxidaufbau Elementverteilung Phasenanalyse	Elementverteilung im Oxid Aufkohlung		Elementverteilung im Oxid Phasenanalyse
Coating (beschichtete Probe)	Charakterisierung der Probenoberfläche	Aufkohlung Gefüge	Charakterisierung der Probenoberfläche Schichtdicke Elementverteilung	Aufkohlung	Schichtdicke	Schichtdicke Elementverteilung im Coating Phasenanalyse

4.3 Ergebnisse

Vor den Oxyfueluntersuchungen erfolgte eine Vorstudie der Stähle X20 (Proben A-1; C-1) und X12Cr13 (B-1; D-1) in Laborluft bei 600 °C für 1.000 h. Anhand dieser Experimente sollte zunächst die Schutzwirkung unter einer weniger oxidierenden Atmosphäre getestet werden. Die Proben wurden jeweils nach 250 h aus dem Muffelofen entnommen und dokumentiert. Anschließend wurden sowohl beschichtete, als auch unbeschichtete X20- (A-4; C-3) und X12Cr13- (B-3) Proben unter Oxyfuelbedingung in der OXISIM für insgesamt 1.000 h bei 600 °C getestet. Zusätzlich erfolgte eine Untersuchungsreihe, in der die Proben (A-3; C-2; B-2) nach jeweils 250 h aus der Oxidationskammer der Testanlage OXISIM entnommen und dokumentiert wurden. Diese Testbedingungen sind in Tabelle 4-6 zusammengefasst. Alle Proben wurden sowohl vor als auch nach den Korrosionstests gewogen und mittels Lichtmikroskopie und Rasterelektronenmikroskopie dokumentiert. Die beschichteten Proben A-1, A-4, B-1 und B-3 wurden aufgrund des dünnen Coatings zusätzlich mit dem Transmissionselektronenmikroskop analysiert.

Tabelle 4-6

Zusammensetzung der verwendeten Ätzmittel

Proben	t / h	Atmosphären
A-1		Luft
C-1	250	
B-1	500	
D-1	750	
A-3	1.000	
C-2		
B-2		
A-4		H ₂ O-CO ₂ -O ₂ -SO ₂
C-3	1.000	
B-3		

Legende:

A-1; A-3; A-4 = beschichteter X20

B-1; B-2; B-3 = beschichteter X12Cr13

C-1; C-2; C-3 = unbeschichteter X20

D-1 = unbeschichteter X12Cr13

4.3.1 Masseänderung

Die Masseänderung aller Proben ist in Gramm (g) angegeben. Die Berechnung einer Schichtdicke aus der Masseänderung ist nicht sinnvoll, weil der obere Bereich der Probe, als Konsequenz des Dip-Coating-Prozesses (siehe Abbildung 3-4), unbeschichtet bleibt.

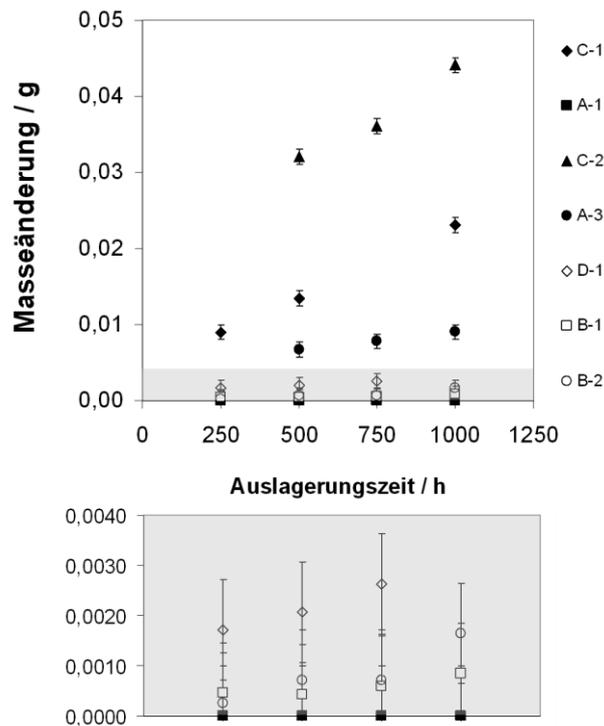


Abb. 4-13 Masseänderung der unbeschichteten und viermal beschichteten X20- und X12Cr13-Proben nach jeweils 250 h

In beiden Atmosphären zeigen die unbeschichteten X20-Proben (C-1; C-2) eine deutliche Massezunahme in Abhängigkeit von der Auslagerungszeit (Abbildung 4-13). Nach der Auslagerung in Oxyfuelatmosphäre zeigt die Probe C-2 eine Massezunahme, die zweimal so hoch ist, wie die der in Luft ausgelagerten Probe C-1. Die unbeschichtete X12Cr13-Probe (D-1) zeigt nach der Oxidation in Luft nur eine geringe Masseänderung und liegt im Bereich der Massezunahme der beschichteten X20- und X12Cr13-Proben A-1, B-1 und B-2. Die Probe A-1 zeigt eine vernachlässigbar geringe Massenzunahme mit der Zeit. Nach der Korrosion in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ ist eine signifikante Massezunahme der Probe A-3 zu beobachten. Dennoch zeigt das Coating im Vergleich zur Probe C-2 eine hohe Schutzwirkung gegen die Rauchgasatmosphäre. Die Proben B-1 und B-2 zeigen ähnliche

Massezunahmen bis zu einer Auslagerungszeit von 750 h. Nach 1.000 h ist die Massezunahme der Probe B-2 höher als die der Probe B-1.

4.3.2 Oberflächen der mittels Dip-Coating beschichteten Proben

Die korrodierten Oberflächen der beschichteten und unbeschichteten Fläche der Stähle X20 (A-1; A-4; C-1; C-3) und X12Cr13 (B-1; B-3; D-1) sind jeweils makroskopisch (Abbildungen 4-14 und 4-15) und mittels REM-EDX (Abbildungen 4-16 bis 4-19) dargestellt. Die Makro-Aufnahmen zeigen die korrodierten Oberflächen der Proben A-1 und B-1 (Abbildungen 4-14 a und 4-15a), sowie der Proben A-4 und B-3 (Abbildungen 4-14b und 4-15b) nach 1.000 h Auslagerung bei 600 °C.

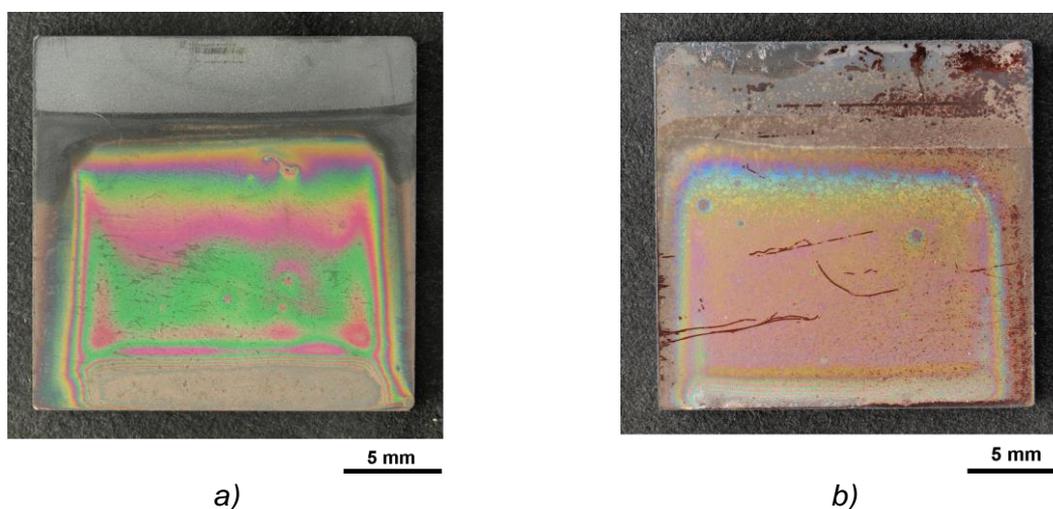


Abb. 4-14 Makroskopische Hellfeldaufnahme der Aluminiumoxidschicht auf a) der Probe A-1 und b) A-4 nach 1.000 h Auslagerung bei 600 °C

Der Oxidations- bzw. Korrosionsangriff auf der A-4-Probenoberfläche ist stärker ausgeprägt, als der auf der A-1-Probenoberfläche. Die Oberflächen der Proben B-1 und B-3 zeigen einen geringen Unterschied (Abbildung 4-15). Ein Vergleich beider Proben untereinander weist keinen signifikanten Unterschied des Oxidationsangriffs auf den Proben A-1 und B-1 auf. Der Korrosionsangriff auf der Probe A-4 ist stärker, als der auf der Probe B-3. Die unbeschichteten Flächen auf den Proben A-1, A-4, B-1 und B-3 präsentieren eine voranschreitende Oxidation, wobei der Angriff auf den Proben A-1 und A-4 stärker ausgeprägt ist, als der auf den Proben B-1 und B-3. Am rechten Rand der Probe B-3 befindet sich Kleber, welcher verwendet wurde, um die Probe im Probenhalter zu fixieren (Abbildung 4-11). Die Kratzer auf der X20-Probe A-

4 sind durch das Einführen der Thermoelemente in den Untersuchungsreaktor entstanden (Kapitel 4.2.1).

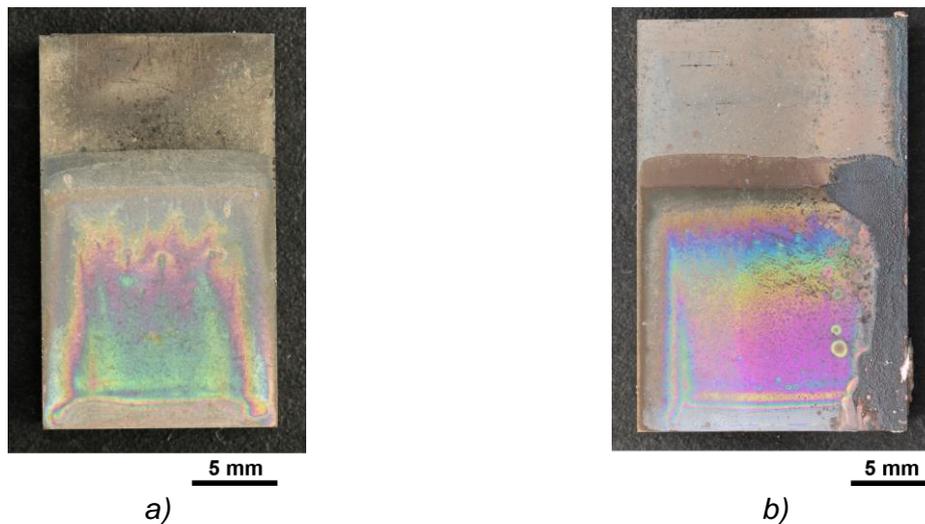


Abb. 4-15 Makroskopische Hellfeldaufnahme der Aluminiumoxidschicht auf a) B-1 und b) B-3 nach 1.000 h bei 600 °C

Die Interferenzfarben der Aluminiumoxidschicht auf den Proben A-1, A-4, B-1 und B-3 zeigen, dass das Coating nicht abgeplatzt ist. Die verblassten Interferenzfarben des Coatings der Proben A-4 und B-3 könnten darauf hindeuten, dass die Aluminiumoxidschicht mit der Rauchgasatmosphäre interagiert (Abbildungen 4-14b und 4-15b). Diese Erscheinung ist besonders auf der Probe A-4 zu beobachten (Abbildung 4-14b). Die Ränder der beschichteten Flächen zeigen nach der Korrosion keine Interferenzfarben. An diesen Stellen scheint das Coating abgeplatzt zu sein. Die Abbildungen 4-16 bis 4-19 dokumentieren die beschichteten Flächen, etwa in der Mitte, der Proben A-1, A-4, B-1 und B-3 mittels REM-EDX. Die Oberflächen der Stähle unterscheiden sich deutlich im Erscheinungsbild. Ein direkter Vergleich der Aluminiumoxidschichten zwischen den Proben A-1 und B-1, sowie A-4 und B-3 zeigt keinen signifikanten Unterschied.

Nach der Luftoxidation erscheint das Coating auf beiden Substraten rissfrei und gut haftend (Abbildungen 4-16a und 4-17a). Die höhere Vergrößerung zeigt Ausscheidungen im Coating der Proben A-1 und B-1 (Abbildungen 4-16b und 4-17b). Im Bereich der Ausscheidungen wird hauptsächlich Aluminium, Sauerstoff, Eisen, Chrom und Mangan detektiert (Abbildungen 4-16c sowie 4-17c und 4-17d). Diese deuten im Falle der Probe A-1 auf ein Fe-Cr-Mn-Oxid hin. Der deutlich höhere Mangangehalt in den Ausscheidungen der Probe B-1 deutet auf ein Mn-Oxid hin.

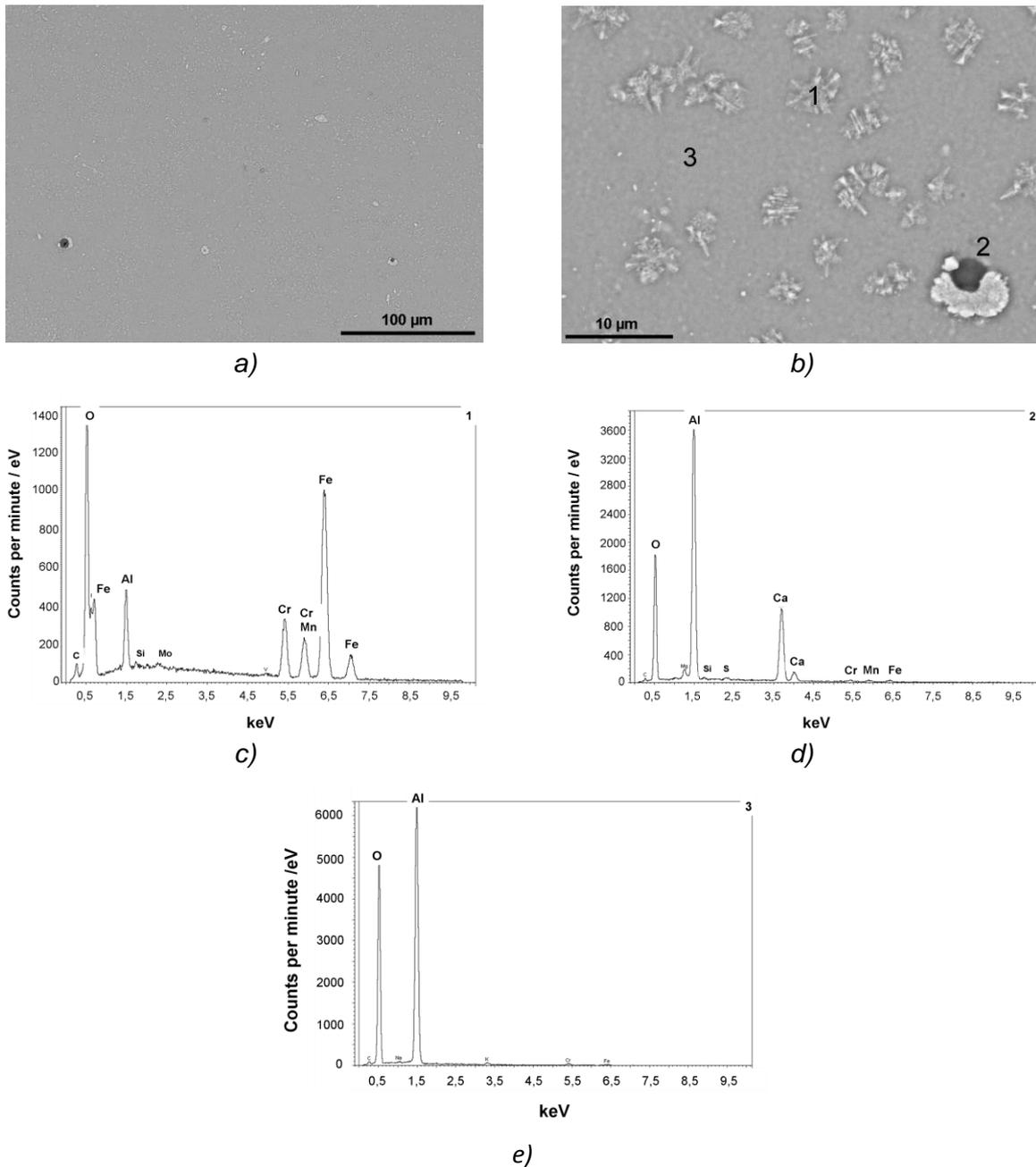


Abb. 4-16 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten A-1-Oberfläche
a) Aluminiumoxidschicht mit lokalen Fehlstellen
b) Ausscheidungen und lokale Fehlstellen im Coating
c) REM-EDX der Ausscheidung
d) REM-EDX des lokalen Defekts
e) REM-EDX der Aluminiumoxidschicht

Einige der Ausscheidungen im Coating auf der Probe B-1 zeigen einen stärkeren Mangan- und schwächeren Aluminiumpeak im Vergleich zu den anderen Ausscheidungen (Abbildung 4-17c). Zusätzlich befinden sich im Coating der Probe A-1 Einschlüsse bis zu einer Größe von $\sim 4 \mu\text{m}$ (Abbildungen 4-16a und 4-16b). Das EDX-Spektrum weist Aluminium, Sauerstoff, Calcium und Schwefel auf. Hierbei

handelt es sich um einen Aluminiumoxid- und Calciumsulfideinschluss im Stahl. Diese Einschlüsse verursachen keine Korrosion und Abplatzung des Coatings.

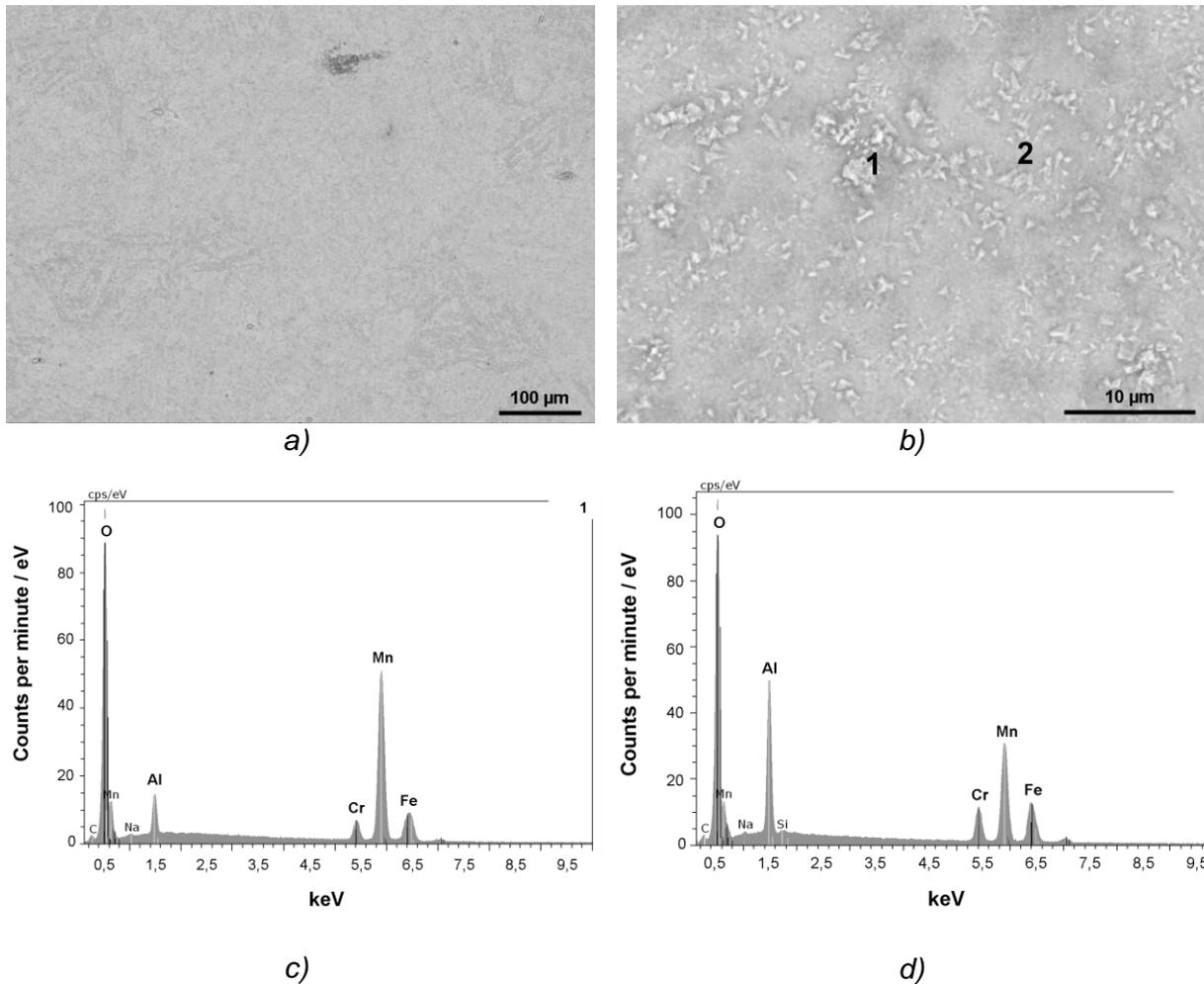


Abb. 4-17 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten B-1-Oberfläche
 a) Aluminiumoxidschicht
 b) Aluminiumoxidschicht mit Ausscheidungen
 c und d) REM-EDX der Ausscheidung

Nach der Wärmebehandlung in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ ist das Coating auf den Proben A-4 und B-3 ebenfalls rissfrei und gut haftend (Abbildungen 4-18a und 4-19a). Auf dem Coating beider Proben befinden sich Partikel (Abbildungen 4-18b und 4-19b), die hauptsächlich aus Mangan, Sauerstoff und Schwefel bestehen (Abbildung 4-18c). Lokal sind Eisenoxidinseln (d $\sim 10 \mu\text{m}$) im Coating der Probe A-4 zu beobachten (Abbildung 4-18d).

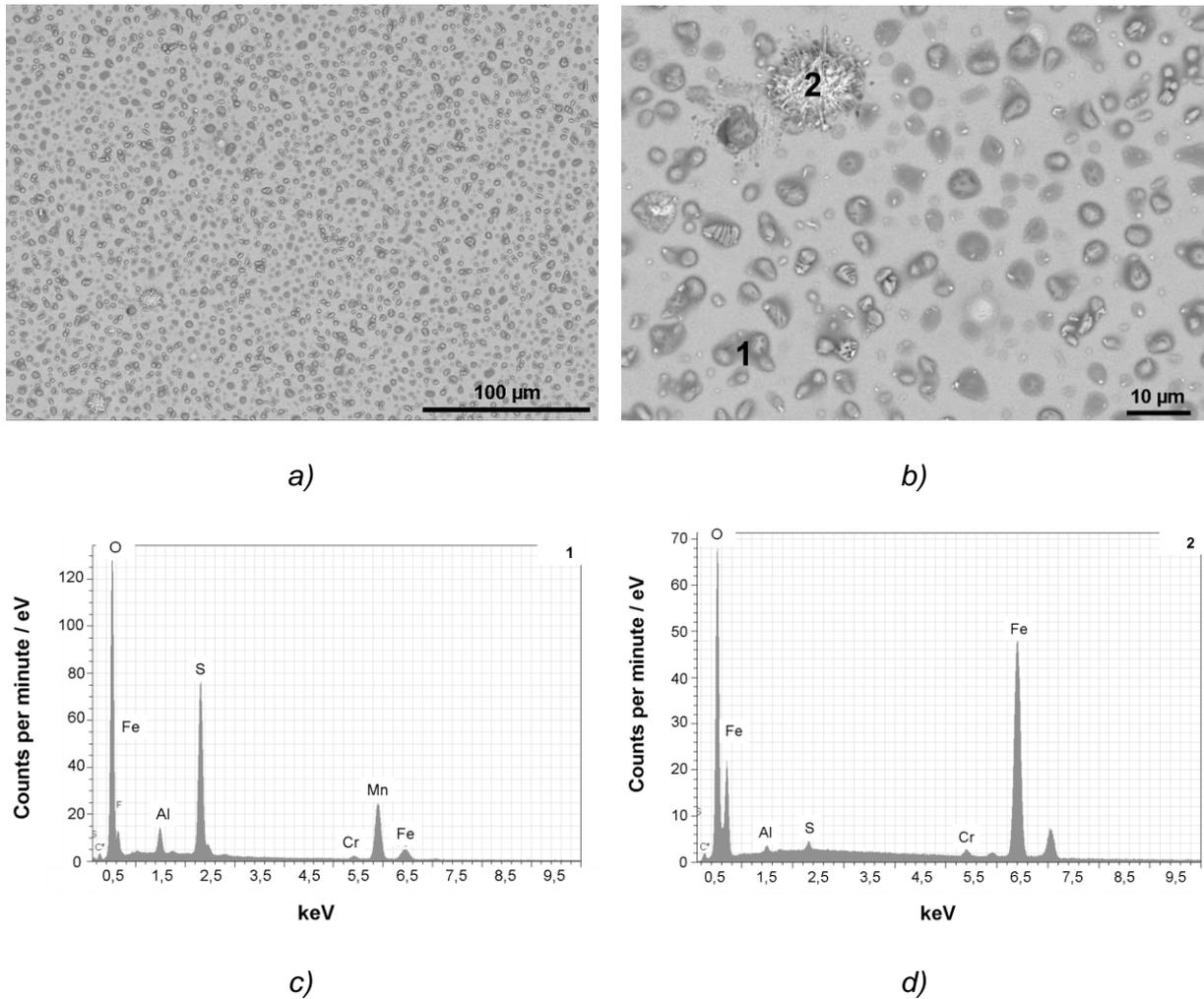


Abb. 4-18 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten A-4-Oberfläche

- a) Aluminiumoxidschicht mit Partikeln
- b) Partikel und lokale Defekte im Coating
- c) REM-EDX der Partikel auf dem Coating
- d) REM-EDX des lokalen Defekts im Coating

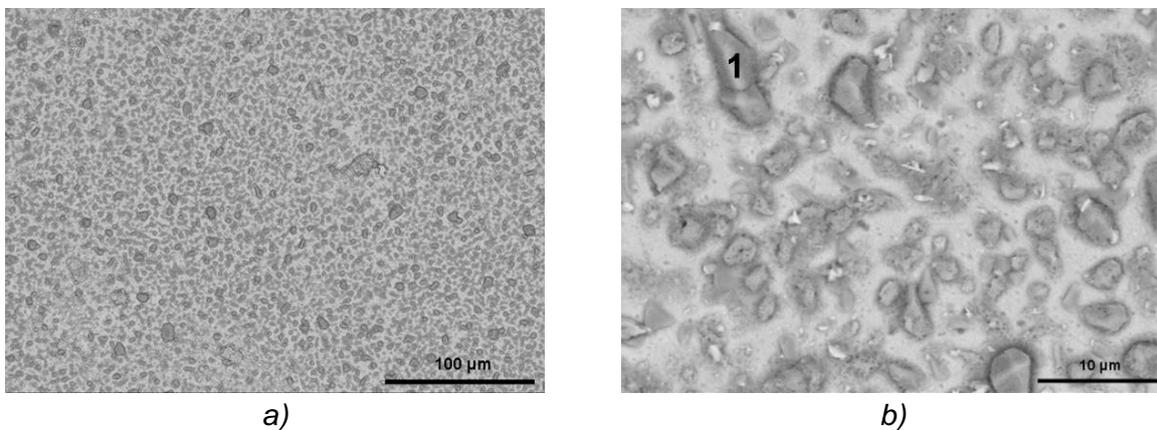


Abb. 4-19 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten B-3-Oberfläche

- a) Aluminiumoxidschicht mit Partikeln auf der Oberfläche
- b) Partikel auf dem Coating (entspricht dem Spektrum 1 der Abbildung 92c)

4.3.3 Oberfläche der mittels Spray-Coating beschichteten Probe

Die korrodierte Oberfläche der durch Sprühen beschichteten X20-Probe ist als makroskopische Aufnahme dargestellt (Abbildung 4-20a) und mittels REM-EDX (Abbildungen 4-20b bis 4-20d) analysiert worden. Nach 1.000 h in der Oxyfueelatmosphäre bei 600 °C sind die Interferenzfarben der Aluminiumoxidschicht auf dem Stahl X20 immer noch deutlich zu erkennen, d.h. das Coating ist nicht abgeplatzt. Die Ränder der beschichteten Flächen zeigen nach der Korrosion keine Interferenzfarben. An diesen Stellen hatte das Coating keine gute Haftung

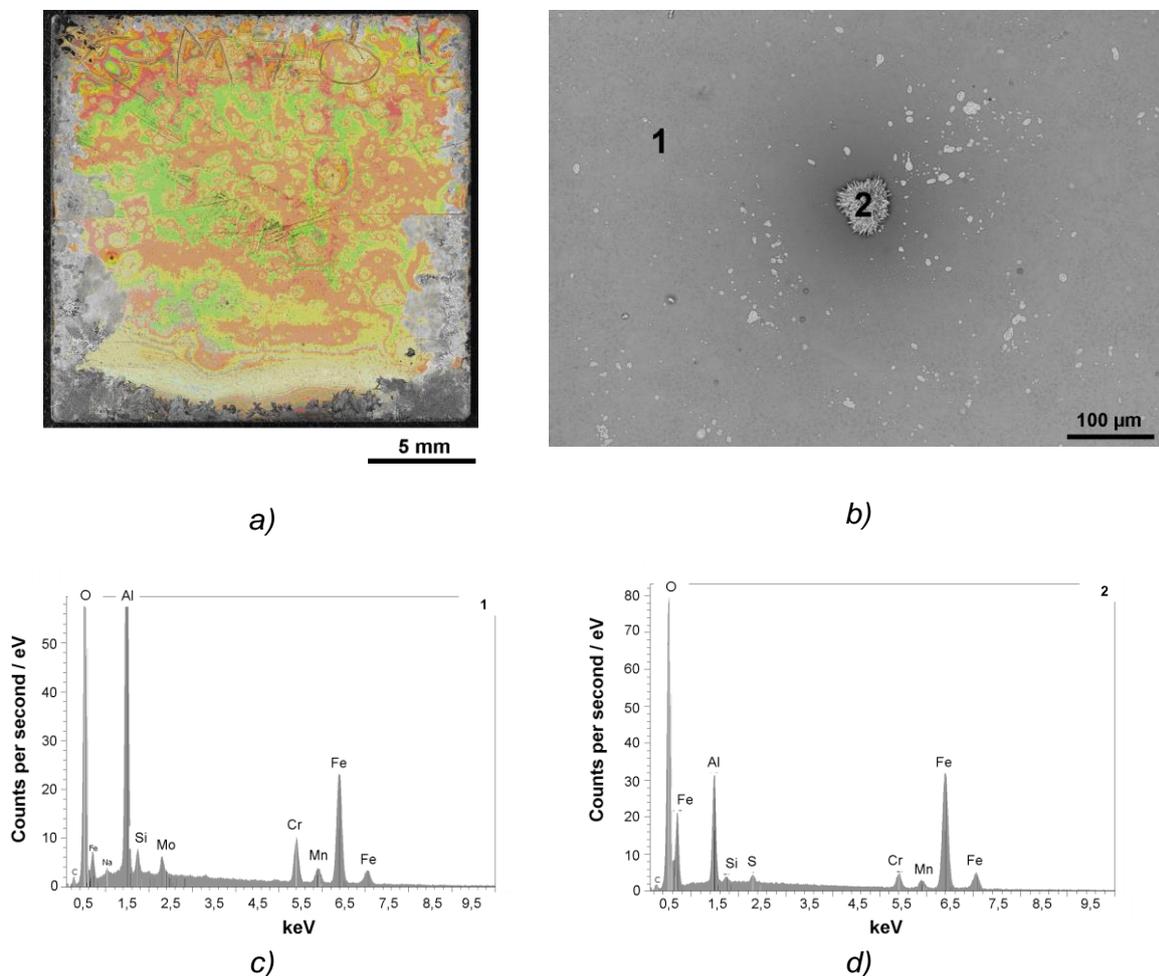


Abb. 4-20 a) Makro und b) Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten Oberfläche des beschichteten Stahls X20 nach der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ für 1.000 h Auslagerung bei 600 °C

c) REM-EDX des Coatings
 d) REM-EDX einer Oxidinsel

gegenüber dem Substrat.

Die gesprühte Aluminiumoxidschicht auf dem Stahl X20 (Abbildung 4-20c) ist gut haftend und weitestgehend intakt (Abbildung 4-20b). Die zusätzlichen Peaks der Elemente Eisen, Chrom, Mangan, Silizium und Molybdän deuten darauf hin, dass der Elektronenstrahl während der REM-EDX-Messung das Coating mit einer Dicke von ~1 µm durchdringt und das Grundmaterial erfasst (Abbildung 4-20c). Äquivalent zu den beschichteten Proben mittels der Tauchmethode befinden sich ebenso lokal in der Sprühschicht Oxidinseln (Abbildung 4-20b). Diese (~50 µm) bestehen aus Aluminium, Eisen, Chrom, Sauerstoff und Schwefel (Abbildung 4-20d). Die Anwesenheit von Aluminium in diesen Oxidinseln deutet darauf hin, dass das Coating in diesen Bereichen nicht vollständig abgeplatzt ist, wie es in den Oxidinseln der gedippten Probe zu beobachten ist. Auf dem Coating befinden sich ebenfalls Partikel, die vorwiegend aus Mangan, Sauerstoff und Schwefel bestehen (Vergleich Abbildung 4-18c). Die hellen Bereiche im Coating entsprechen dem EDX-Spektrum in Abbildung 4-16c.

4.3.4 Oberfläche der unbeschichteten Proben

Die Abbildungen 4-21 bis 4-24 präsentieren die Oberflächen der unbeschichteten Proben C-1, C-3 und D-1, sowie die unbeschichtete Fläche der Probe B-3 mittels REM und REM-EDX. Die Korrosionsschichten auf den Stählen nach der Luft- und Oxyfuel-Auslagerung sind unterschiedlich. Ein Vergleich zwischen den Proben C-1 und D-1, sowie C-3 und der unbeschichteten Fläche der Probe B-3 zeigt ebenfalls den Einfluss der Stahlzusammensetzung auf das Korrosionsverhalten.

Die Probe C-1 weist eine Oxidschicht (Abbildungen 4-21a und 4-21b) bestehend aus Eisen, Chrom und Sauerstoff (Abbildung 4-21c) und darin enthaltenen Oxidinseln (Abbildungen 4-21a und 4-21b), der gleichen Element-Zusammensetzung wie die Schicht, auf. Die Kristalle der Oxidschicht und –inseln sind sehr gut ausgebildet und zeigen eine blättrige Struktur. Hierbei könnte es sich um Hämatit handeln, der unter natürlichen Bedingungen blättrig schuppige Kristalle ausbildet.

Die Probe D-1 präsentiert nach der Oxidation drei unterschiedliche Bereiche (Abbildung 4-22):

- 1) *Oxidschicht bestehend aus Eisen, Chrom, Silizium und Sauerstoff (Spektrum 1)*
- 2) *Oxidinseln bestehend aus Eisen, Chrom und Sauerstoff (Spektrum 2)*

3) Partikel bestehend aus Mangan, Chrom und Sauerstoff, sowie Eisen und Silizium (Spektrum 3)

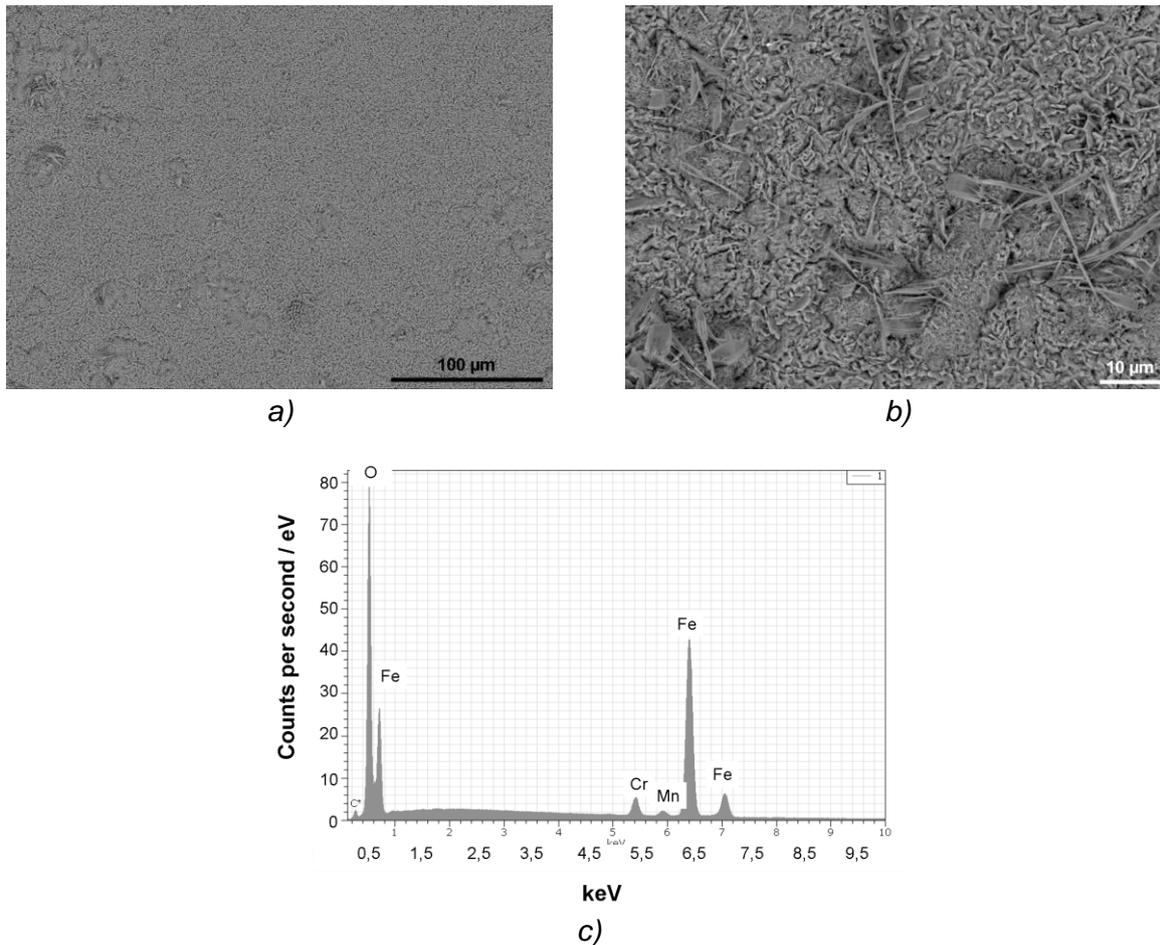


Abb. 4-21 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten C-1-Oberfläche
 a) Oxidschicht
 b) Oxidinseln neben Oxidschicht
 c) REM-EDX der Oxidschicht und Oxidinseln

Die Intensitäten der Chrom- und Manganpeaks in der Oxidschicht und in den Oxidinseln auf der Probe D-1 sind ähnlich (Abbildungen 4-22c bis 4-22e). Die Intensität des Sauerstoffpeaks in der Oxidinsel ist höher, als die in der Oxidschicht (Abbildungen 4-22c und 4-22d). Die Intensität des Eisenpeaks in der Oxidschicht ist höher, als die in der Oxidinsel. Zusätzlich wird Silizium in der Oxidschicht detektiert (Abbildung 4-22c). Die Partikel auf der Oxidschicht zeigen geringere Peakintensitäten des Eisens und höhere des Mangans (Abbildung 4-22e). Die Intensität des Sauerstoffpeaks in den Partikeln ist gleich der in den Oxidinseln. Die Peaks von Mangan und Chrom zeigen gleiche Intensitäten und die des Eisens ist geringer.

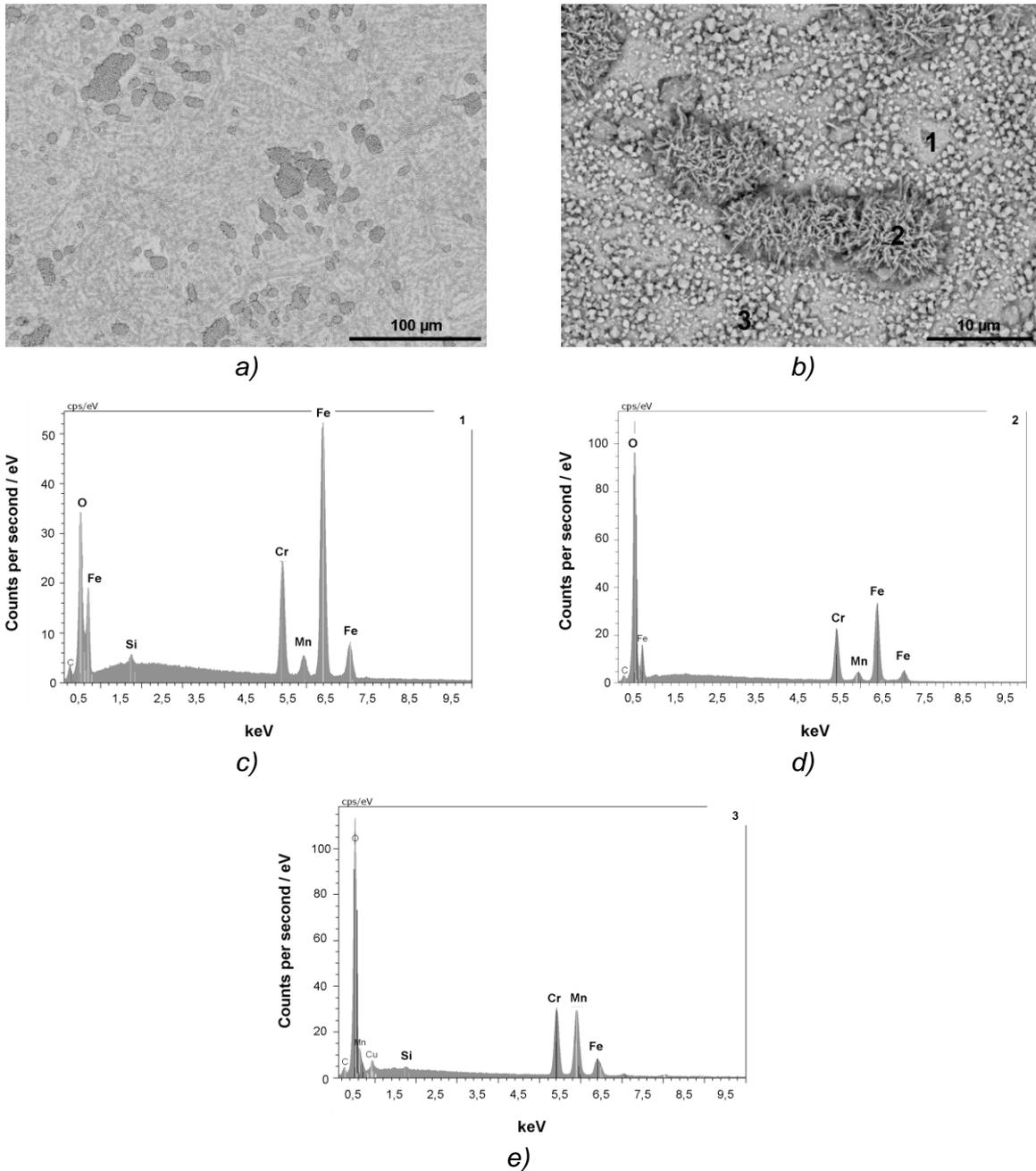


Abb. 4-22 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten D-1-Oberfläche
 a) Oxidschicht mit Oxidinseln
 b) Oxidinseln und Partikel auf der Korrosionsschicht
 c) REM-EDX der Oxidschicht
 d) REM-EDX einer Oxidinsel
 e) REM-EDX der Partikel

Nach der Korrosion unter Oxyfuelbedingungen haben sich auf der Probe C-3 eine Oxidschicht (Abbildungen 4-23a und 4-23b; helle Bereiche) und nadelförmig strukturierte Oxidinseln gebildet. Im Bereich der Oxidschicht wurde Eisen, Chrom, Mangan, Schwefel, Sauerstoff und Silizium detektiert (Abbildung 4-23c). Das EDX-Spektrum der Oxidinseln weist Eisen, Sauerstoff und Schwefel auf. Die

nadelförmigen Kristalle deuten auf Hämatit hin, welcher neben blättrig schuppigen Kristallen ebenso nadelförmige Kristalle unter natürlichen Bedingungen bildet.

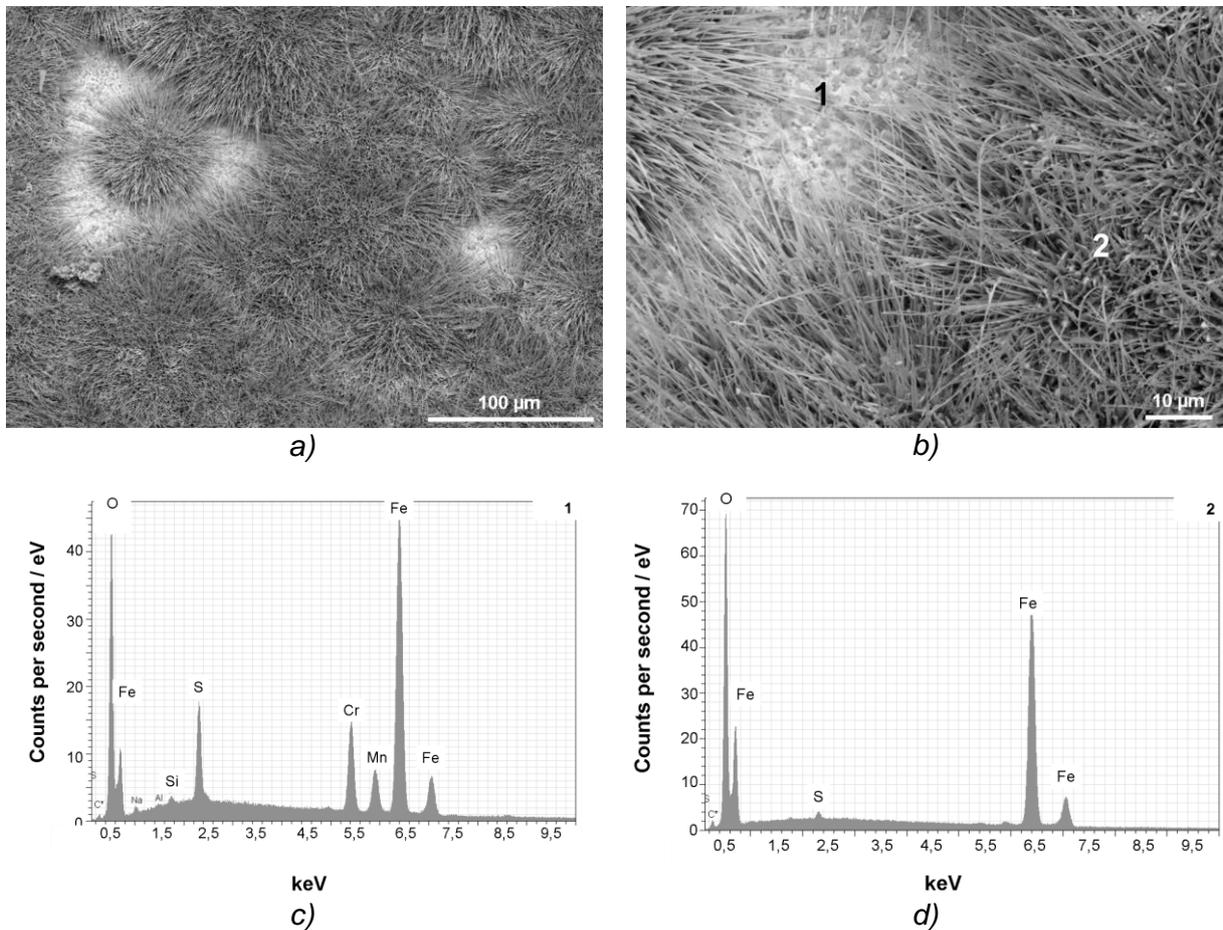


Abb. 4-23 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten C-3-Oberfläche

- a) Oxidschicht
- b) Oxidinseln neben Oxidschicht
- c) REM-EDX der Oxidschicht
- d) REM-EDX einer Oxidinsel

Auf der unbeschichteten Fläche der Probe B-3 haben sich neben einer Oxidschicht bestehend aus Eisen, Chrom, Silizium, Schwefel, Sauerstoff und Mangan (Abbildung 4-24c) ebenso nadelförmige Oxidinseln (~40 µm) gebildet (Abbildung 4-24b). Das Erscheinungsbild dieser Inseln ist nicht gleich dem der Inseln auf Probe C-3. Dennoch ist die Element-Zusammensetzung beider Oxidinseln gleich. Auf der Oxidschicht befinden sich Partikel (Abbildung 4-24a,b). Diese zeigen die gleiche Zusammensetzung (Abbildung 4-24d), wie die Partikel auf dem Coating der Proben A-4 (siehe Abbildung 4-18c) und der beschichteten B-3-Fläche.

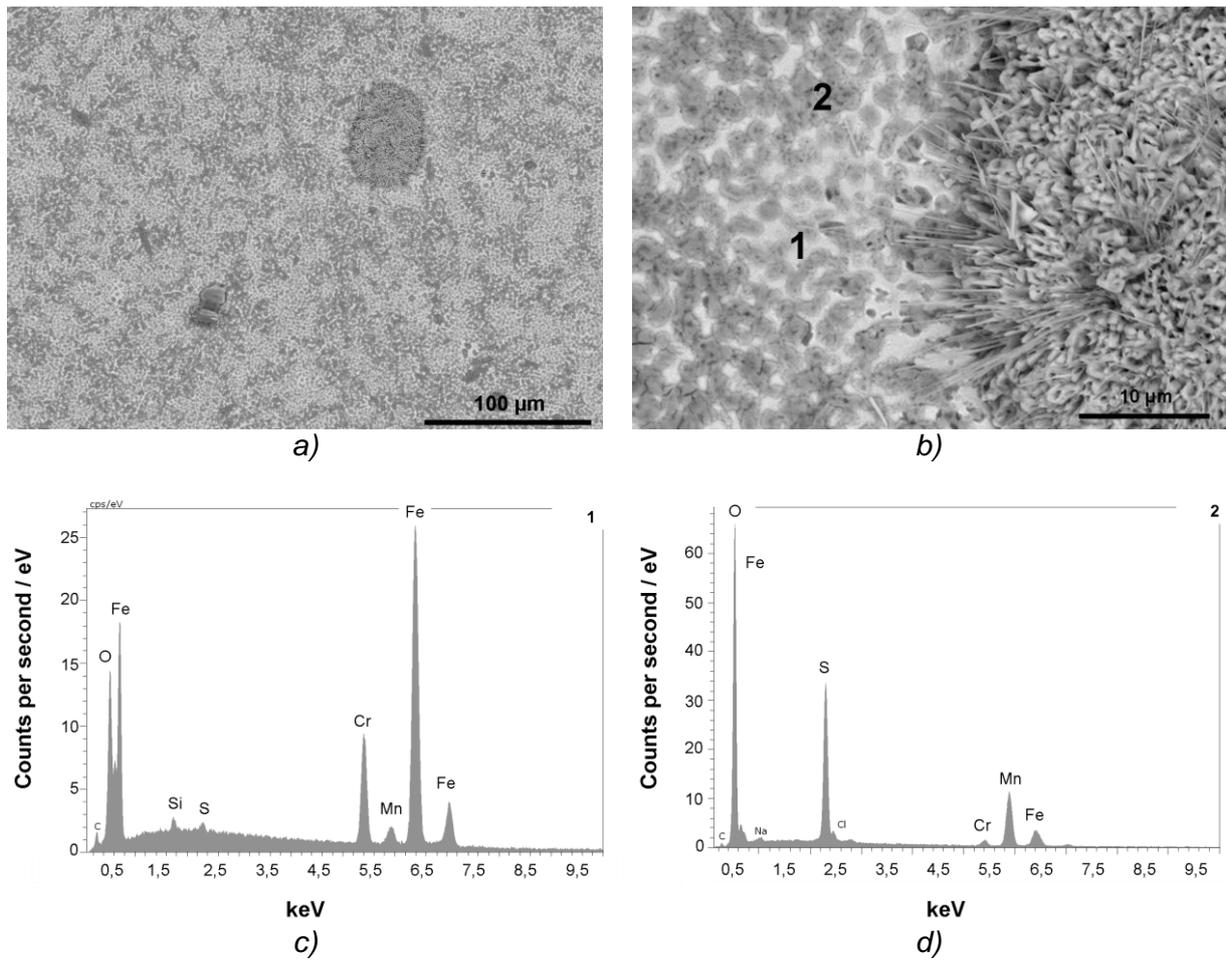


Abb. 4-24 Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen der korrodierten unbeschichteten B-3-Oberfläche

- a) Oxidschicht mit Oxidinsel
- b) Oxidinsel
- c) REM-EDX der Oxidschicht
- d) REM-EDX einer Oxidinsel

Phasenanalyse der Oxidinseln und Oxidschichten

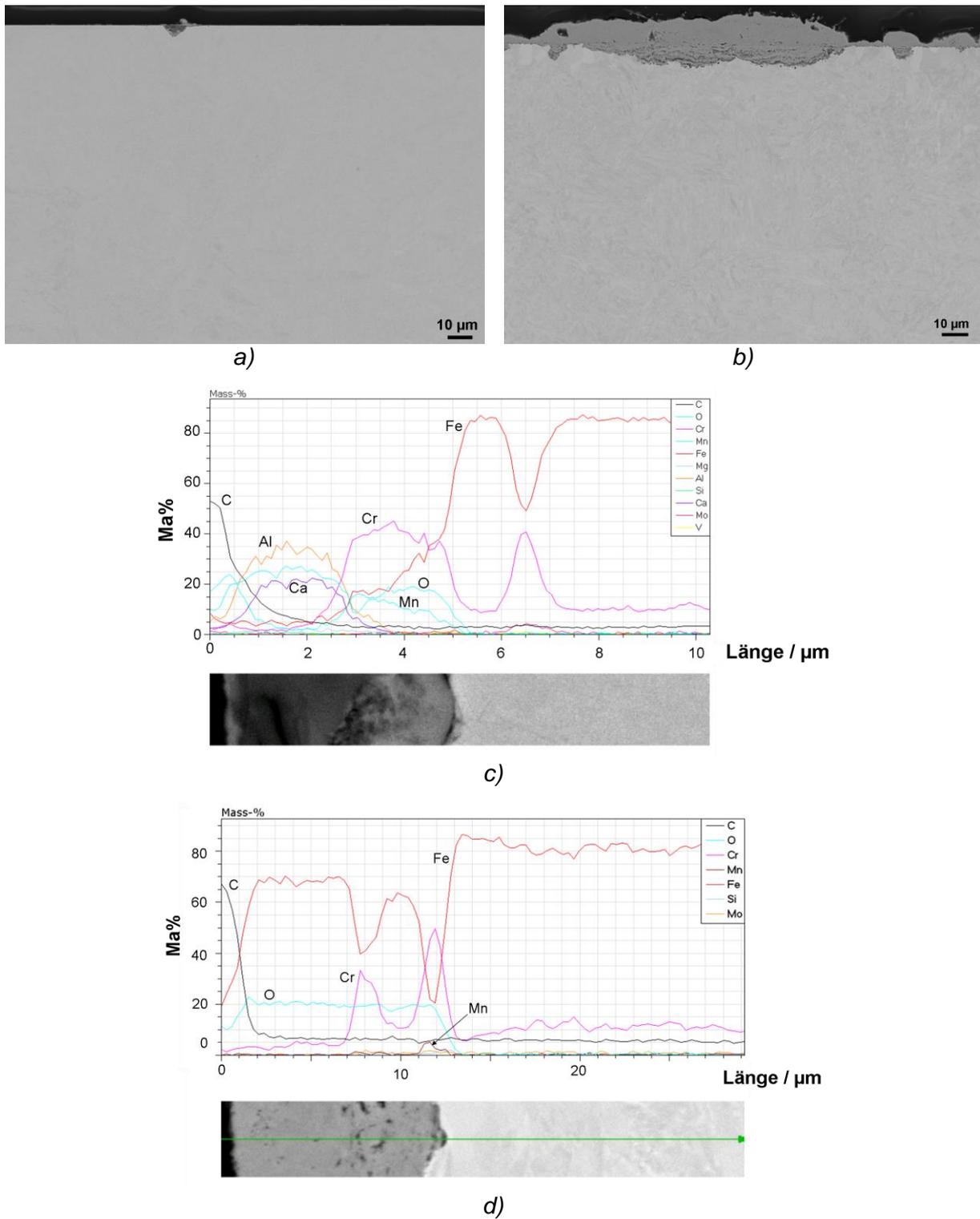
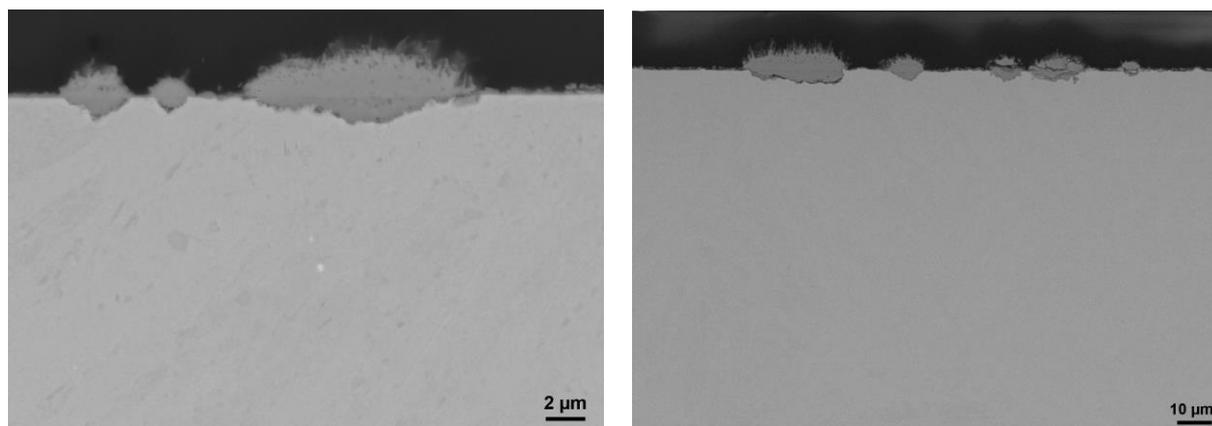


Abb. 4-25 Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Proben a) A-1 und b) C-1
 c) REM-EDX-Linescan einer Oxidinsel im Coating
 d) REM-EDX-Linescan der Oxidschicht

Anhand des Vergleichs von Querschliffen beschichteter und unbeschichteter Proben lässt sich die Schutzwirkung der Al_2O_3 -Schichten noch deutlicher als über die Oberflächenanalyse belegen. In den Abbildungen 4-25 bis 4-31 sind die Querschliffe der beschichteten Proben A-1, A-4, B-1 und B3, sowie der unbeschichteten Proben C-1, C-3, D-1 und der des unbeschichteten Bereichs der Probe B-3 elektronenmikroskopisch abgebildet. Im Vergleich zu den unbeschichteten Proben, die eine Oxidschicht zeigen, sind auf den beschichteten Proben lediglich Oxidinseln zu beobachten. Der Querschliff der Probe A-1 (Abbildung 4-25a) präsentiert nach der Oxidation Einschlüsse im Stahl bestehend aus Aluminium, Sauerstoff, Calcium und Schwefel an der Oxid-Luft-Grenzfläche, sowie Chrom, Eisen, Mangan und Sauerstoff an der Oxid-Substrat-Grenzfläche (Abbildung 4-25c). Hierbei handelt es sich, wie in Abbildungen 4-16b und 4-16d dargestellt, um einen Aluminiumoxid- und Calciumsulfid-Einschluss. Das Cr-Fe-Mn-Oxid an der Substratoberfläche ist ein Oxidationsprodukt und hat sich während der Luftauslagerung durch die Diffusion dieser Elemente sowie des Sauerstoffs aus der Atmosphäre gebildet. Solche Einschlüsse und Oxide führen nicht zum Abplatzen des Coatings.

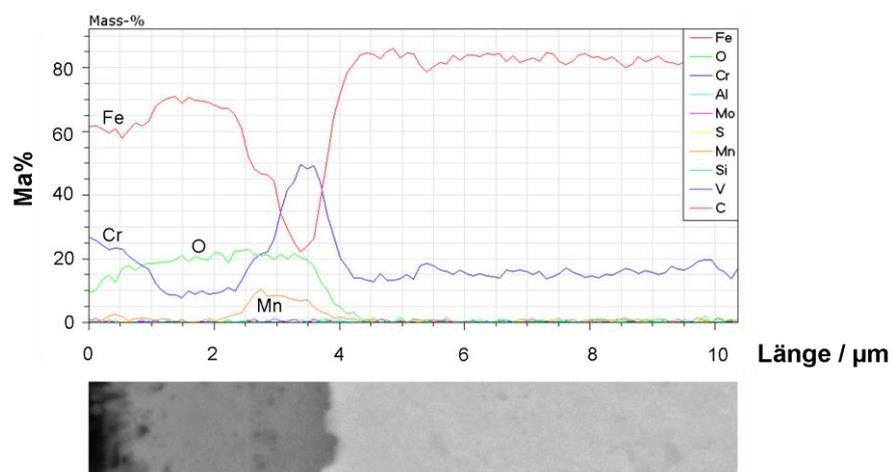
Der Querschliff der Probe C-1 (Abbildung 4-25b) zeigt nach der Oxidation drei verschiedene Produkte unterschiedlicher Dicke (Abbildung 4-25b): *Bildung von Oxidinseln ($\sim 10 \mu\text{m}$), Agglomeration von Inseln ($\sim 20 \mu\text{m}$) und dazwischen eine dünne Oxidschicht ($1-2 \mu\text{m}$)*. Alle drei Bereiche haben die gleiche chemische Zusammensetzung. Die Oxide bestehen aus einer äußeren Oxidationszone mit Eisen und Sauerstoff, sowie einer inneren Oxidationszone mit Eisen, Chrom, Mangan und Sauerstoff (Abbildung 4-25d). Die Bildung von Oxiden auf dem Stahl X20 in Luft ist in der Literatur ausreichend beschrieben [HÜN-2010][HÜN-2009][SCH-2013-A]. Somit besteht die äußere Oxidationszone aus Hämatit und Magnetit und die innere Oxidationszone aus einem Fe-Cr-Mischoxid (FeCr_2O_4). Das zusätzlich detektierte Mangan im Oxid nahe der Substratoberfläche, in den hier beschriebenen Experimenten, deutet auf ein Fe-Cr-Mn-Mischoxid (z.B. $\text{Fe}(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_4$) hin.

Die Proben B-1 (Abbildung 4-26a) und D-1 (Abbildung 4-26b) zeigen jeweils die Bildung von Oxidinseln nach der Auslagerung in Luft. Der Phasenaufbau dieser Inseln ist gleich. In der äußeren Oxidationszone sind Eisen, Chrom und Sauerstoff angereichert (Abbildungen 4-26c und 4-26d). Hierbei könnte es sich ebenfalls um Hämatit und Magnetit handeln. Die innere Oxidationszone zeigt eine ähnliche Zusammensetzung wie die auf X20.

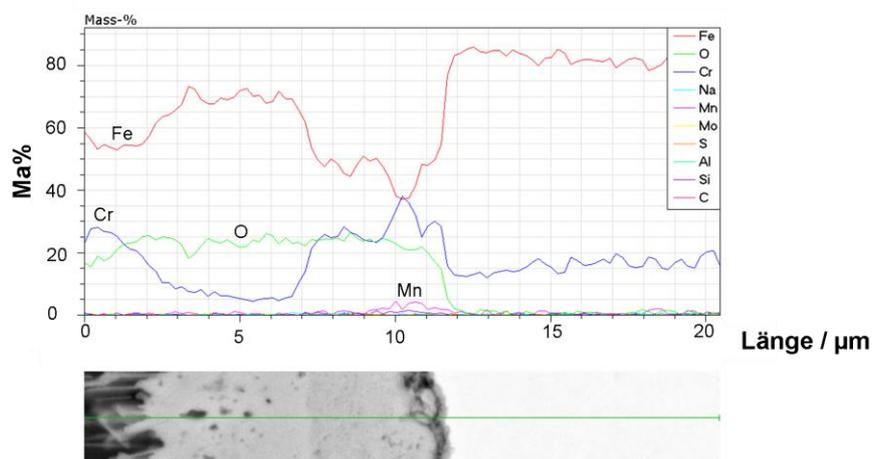


a)

b)



c)



d)

Abb. 4-26 Rasterelektronenmikroskopische Abb. der Proben a) B-1 und b) D-1
 c) REM-EDX-Linescan einer Oxidinsel im Coating
 d) REM-EDX-Linescan der Oxidschicht

Nahe der Substratoberfläche ist ebenfalls eine Mangananreicherung zu beobachten (Abbildungen 4-26c und 4-26d). Die Oxidschichten auf der unbeschichteten Probe D-1 sind mit $\sim 10 \mu\text{m}$ wesentlich dicker als die Oxidinseln im Coating der Probe B-1.

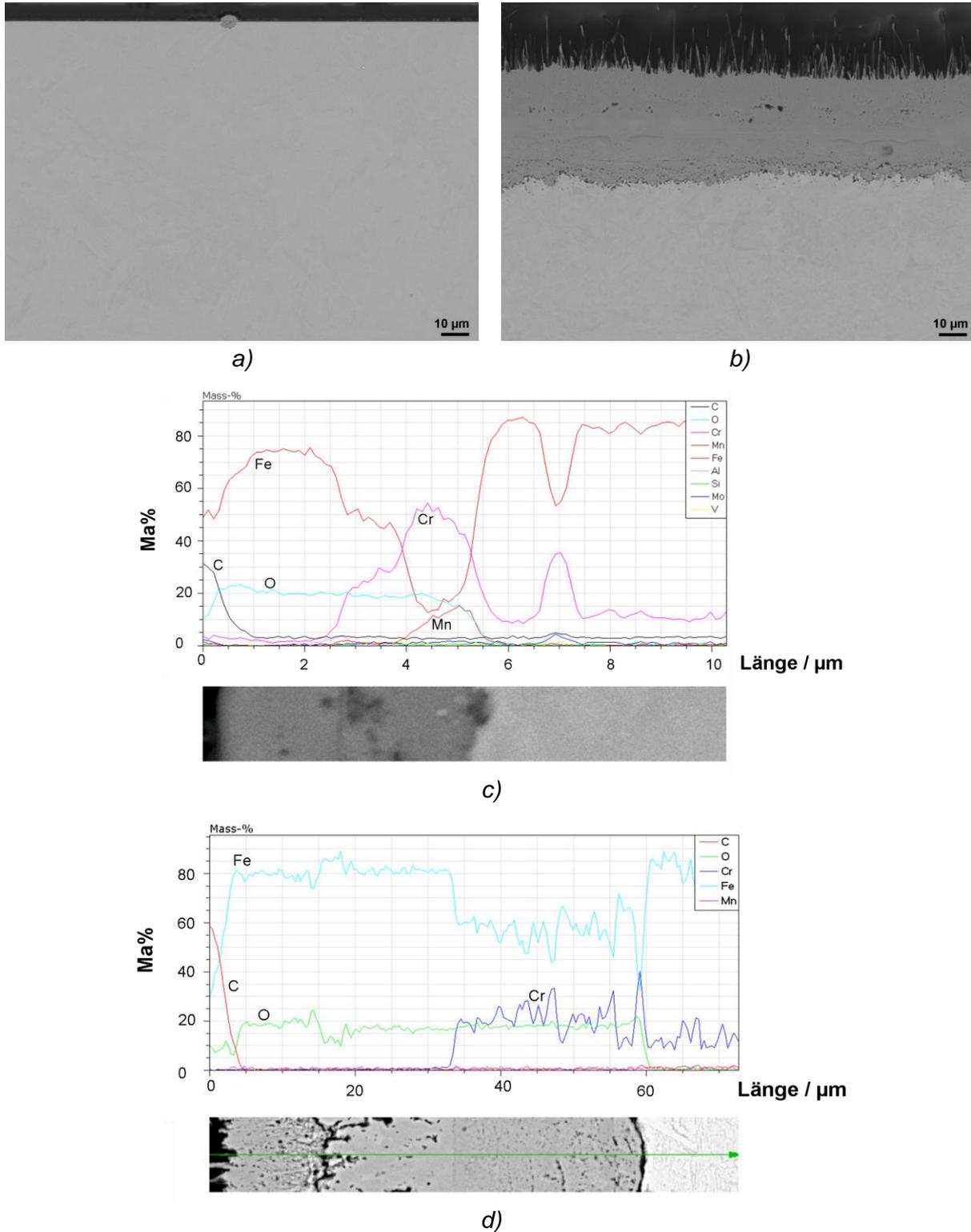


Abb. 4-27 Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Proben a) A-4 und b) C-3
 c) REM-EDX-Linescan einer Oxidinsel im Coating
 d) REM-EDX-Linescan der Oxidschicht

Nach der Korrosion in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ befinden sich Oxidinseln im Coating auf beiden Stählen. Der Querschliff der Probe A-4 zeigt ein Beispiel solch einer Oxidinsel (Abbildung 4-27a). Diese teilt sich in zwei Zonen (Abbildung 4-27c). Die äußere Oxidschicht beinhaltet Eisen und Sauerstoff. Die innere Oxidationszone besteht aus Eisen, Chrom, Mangan und Sauerstoff. Zwischen den beiden Zonen wurde Aluminium (~5 Ma%) detektiert. In der inneren Oxidationszone nahe der äußeren Oxidationszone sind die Konzentrationen an Chrom ~30 Ma%, Eisen ~50 Ma% und Sauerstoff ~20 Ma%. Hierbei könnte es sich um den bekannten Fe-Cr-Spinell (FeCr_2O_4) handeln. Nahe der Substratoberfläche ist die Konzentration an Chrom mit ~55 Ma% höher, als die des Eisens mit ~20 Ma%. Sauerstoff und Mangan liegen in dieser Region mit ~15 Ma% vor. Demnach könnte es sich um Cr-Fe-Mn-Spinell oder Cr_2O_3 bzw. Mn-Oxid, sowie Mischungen dieser Phasen handeln.

Die Oxidschicht mit einer Dicke von ~40 μm auf der Probe C-3 unterteilt sich ebenfalls in zwei Zonen (Abbildungen 4-27b und 4-27d). Die Intensitäten der Eisen- und Sauerstoffpeaks in der äußeren Oxidationszone nahe der Oxid/Luft-Grenzfläche sind gleich (Abbildung 4-27d). Die EBSD-Messungen haben ergeben, dass sich in der äußeren Oxidationszone Hämatit sowie Magnetit gebildet haben (Abbildung 4-28). Nahe der Grenzfläche innere/äußere Oxidationszone ist die Intensität des Eisenpeaks höher als die des Sauerstoffs. Die innere Oxidationszone besteht aus Eisen, Chrom, Mangan und Sauerstoff. Nahe der Grenzfläche innere/äußere Oxidationszone ist die Intensität des Chrompeaks kleiner als die des Eisenpeaks. Zusätzlich wurden Bereiche in der inneren Oxidationszone detektiert, in denen die Intensität des Chrompeaks höher ist als die des Eisenpeaks. In diesem Fall zeigen sich Chromreiche Bänder in der Oxidschicht (Abbildung 4-29d). Eisen ist in diesen Bändern deutlich abgereichert (Abbildung 4-29b). Zusätzlich weist die Charakterisierung mittels ESMA Schwefel in der inneren Oxidschicht auf (Abbildung 4-29f). Bisherige Untersuchungen des Stahls X20 in der Oxyfuel-Atmosphäre ließen bei 600 °C folgenden Schichtaufbau vermuten: FeS , $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, Cr_2O_3 , FeCr_2O_3 (inneres Oxid) und Fe_3O_4 , Fe_2O_3 , FeS (äußeres Oxid). In den hier berichteten Untersuchungen ist innerhalb der Oxidschicht des Stahls X20 Schwefel hauptsächlich an der Grenze Oxid/Substrat zu finden (Abbildung 4-29f). Es ist davon auszugehen, dass sich an der Oxid/Substrat-Grenzfläche Eisen- und Chromsulfide gebildet haben. Cr_2O_3 -Bänder in einer FeCr_2O_4 -Matrix bilden mit den Sulfiden die *innere Oxidschicht*. In diesem Bereich der Oxidschicht ist Mangan oberhalb der

Cr₂O₃-Bänder angereichert. Eisen- und Chromsulfate könnten ebenfalls in der inneren Oxidschicht vorkommen. Magnetit und Hämatit bilden die äußere Oxidschicht. Der detektierte Schwefel in der äußeren Schicht liegt hauptsächlich mit Mangan gemeinsam vor (Abbildungen 4-29e und 4-29f). Hierbei könnte es sich um ein Fe-Mn-S-Mischoxid, Mangansulfat oder Mangansulfid in einer Hämatit-Matrix handeln.

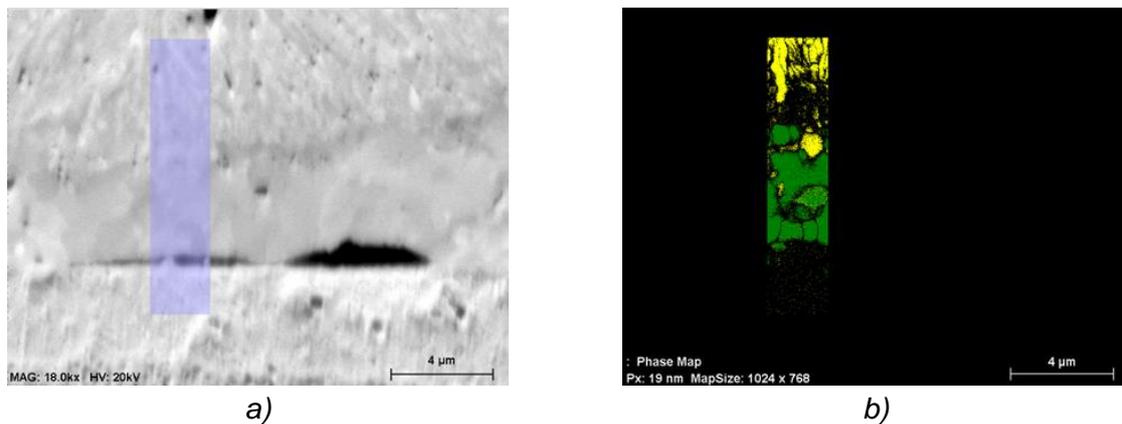


Abb. 4-28 a) EBSD-Darstellung an der Grenze äußere/innere Oxidation der Probe C-3 und b) zugehöriges Phase-Mapping (gelb = Hämatit, grün = Magnetit)

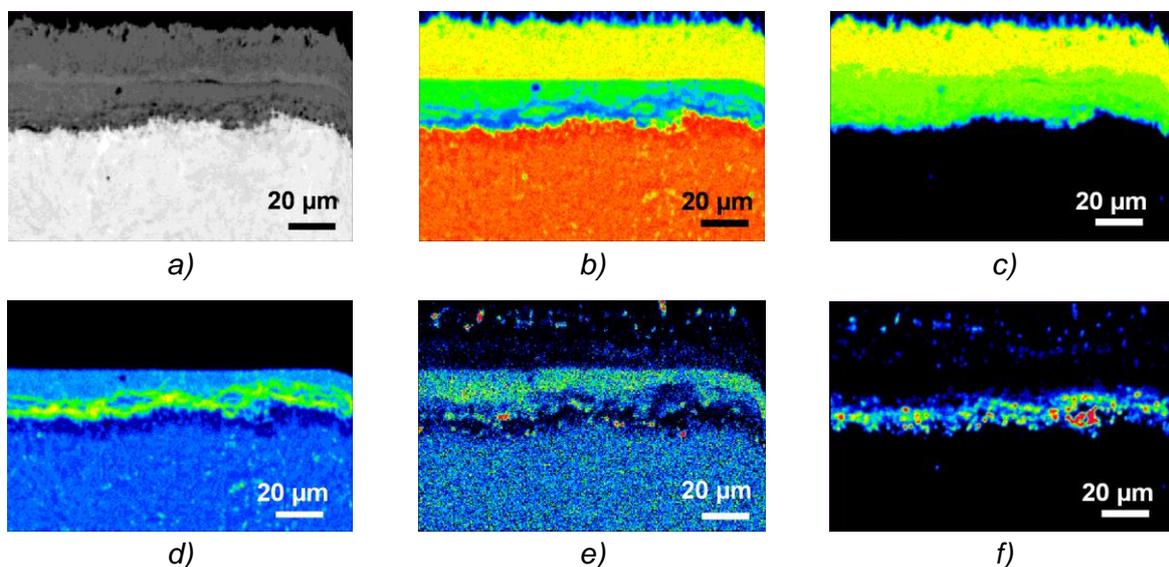
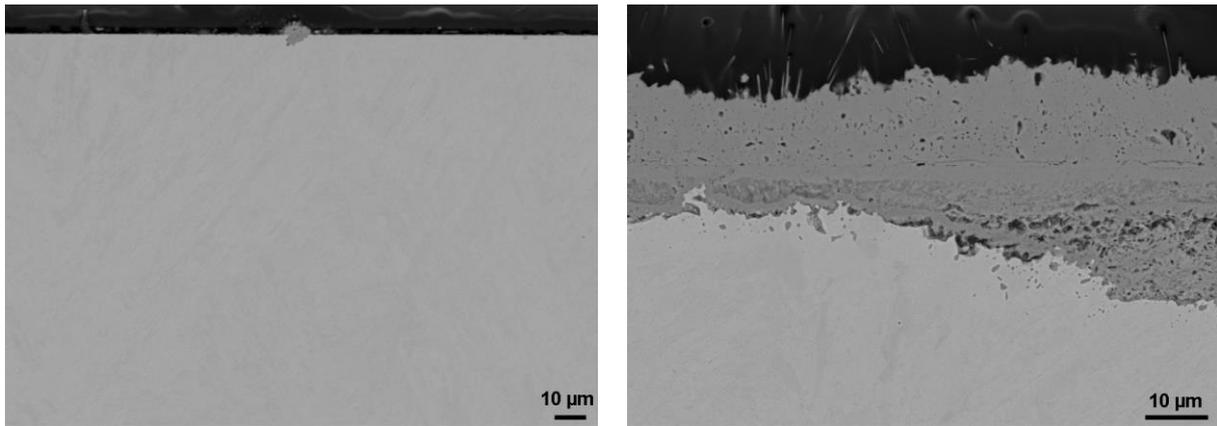


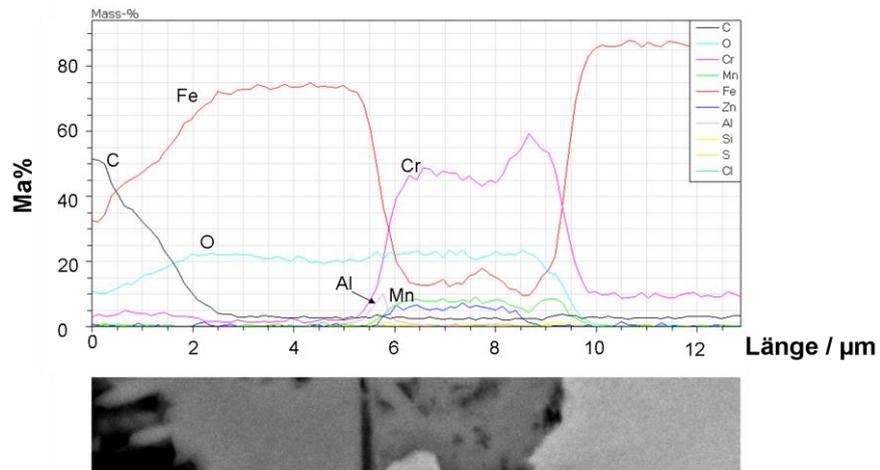
Abb. 4-29 a) Original-Abbildung und ESMA-Elementverteilung in der Oxidschicht der Probe C-3 für b) Eisen, c) Sauerstoff, d) Chrom, e) Mangan, f) Schwefel; schwarz bedeutet niedrigste Konzentration und rot dementsprechend höchste Konzentration eines Elements

Äquivalent zum Aufbau der Oxidschicht und der Oxidinseln der Proben A-4, C-1 und C-3 unterteilen sich die Oxidinseln im beschichteten Bereich und die Oxidschicht im unbeschichteten Bereich der Probe B-3 in zwei Zonen: *innere Oxidationszone* und *äußere Oxidationszone* (Abbildung 4-30).

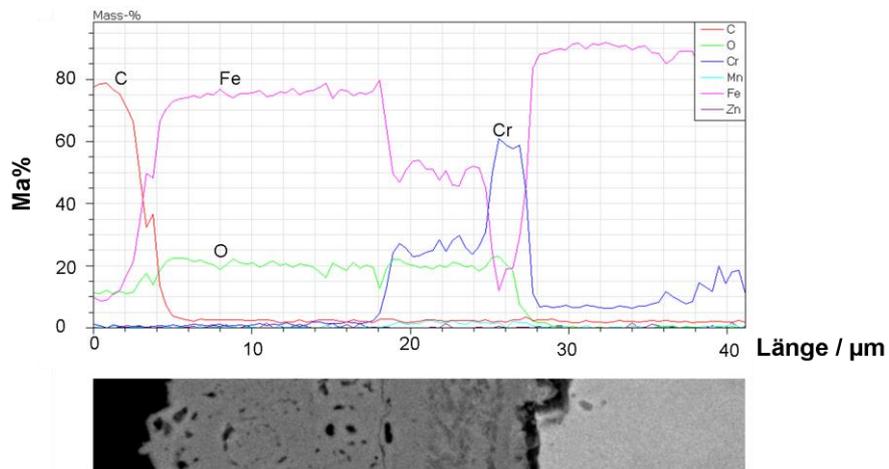


a)

b)



c)



d)

Abb. 4-30 Rasterelektronenmikroskopische Abbildung der Probe B-3
 a) Beschichtete Fläche
 b) Unbeschichtete Fläche
 c) REM-EDX-Linescan einer Oxidinsel im Coating
 d) REM-EDX-Linescan der Oxidschicht

Die chemische Zusammensetzung (Ma%) der Oxidinsel im Coating der Probe B-3 (Abbildung 4-30c) ist ähnlich, der der Oxidinsel der Probe A-4 (siehe Abbildung 4-27c).

Demnach ist davon auszugehen, dass die äußere Oxidationszone aus Hämatit und Magnetit besteht. Die innere Oxidationszone der Insel der Probe B-3 (Abbildung 4-30c) kann ebenso den Korrosionsprodukten der inneren Oxidationszone der Insel der Probe A-4 zugeordnet werden. Weiterhin wurde ebenso zwischen der inneren und äußeren Oxidationszone der Probe B-3 Aluminium detektiert (Abbildung 4-30c). Demnach werden beide Zonen vom Aluminiumoxid-Coating getrennt.

Die Elementverteilung mittels ESMA bestätigt dies (Abbildung 4-31). Folgender Schichtaufbau kann angenommen werden: Nahe der Substratoberfläche hat sich ein dickes Cr_2O_3 -Band in einer FeCr_2O_4 -Matrix gebildet. In dieser inneren Oxidationszone sind Schwefel und Mangan an der Grenze Oxid/Substrat gemeinsam angereichert. Hierbei könnte es sich um ein Mangansulfat oder Mangansulfid handeln.

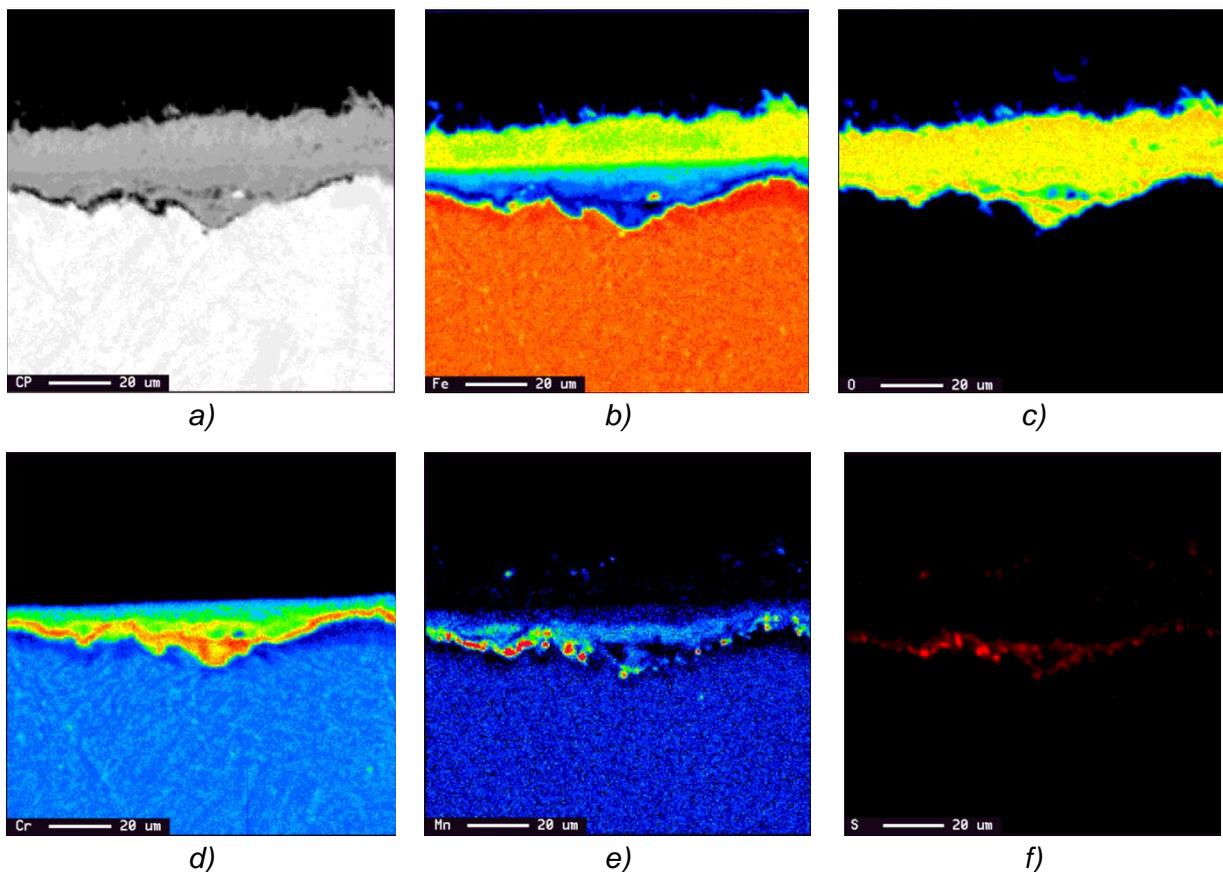
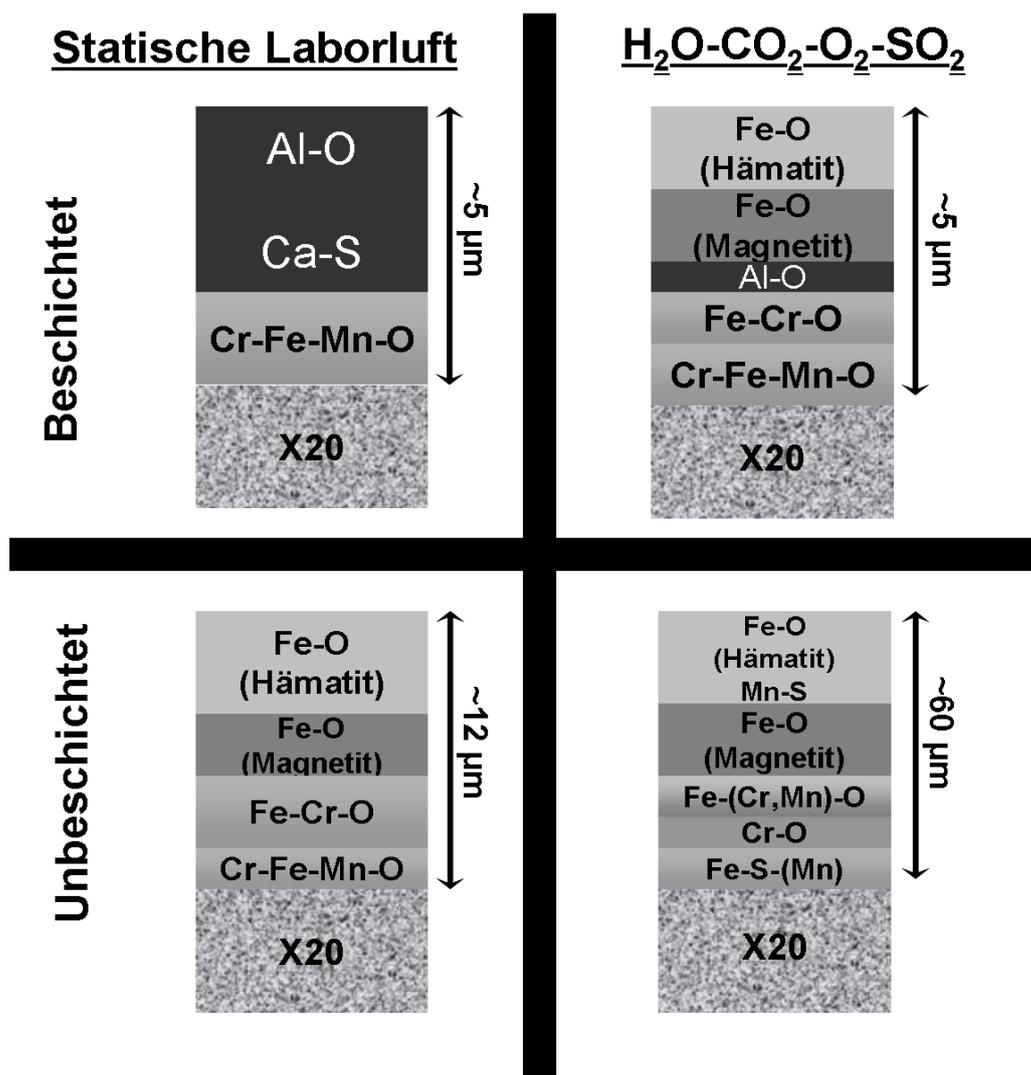


Abb. 4-31 a) Original-Abbildung und ESMA-Elementverteilung in der Oxidschicht der Probe B-3 für b) Eisen, c) Sauerstoff, d) Chrom, e) Mangan, f) Schwefel; schwarz bedeutet niedrigste Konzentration und rot dementsprechend höchste Konzentration eines Elements

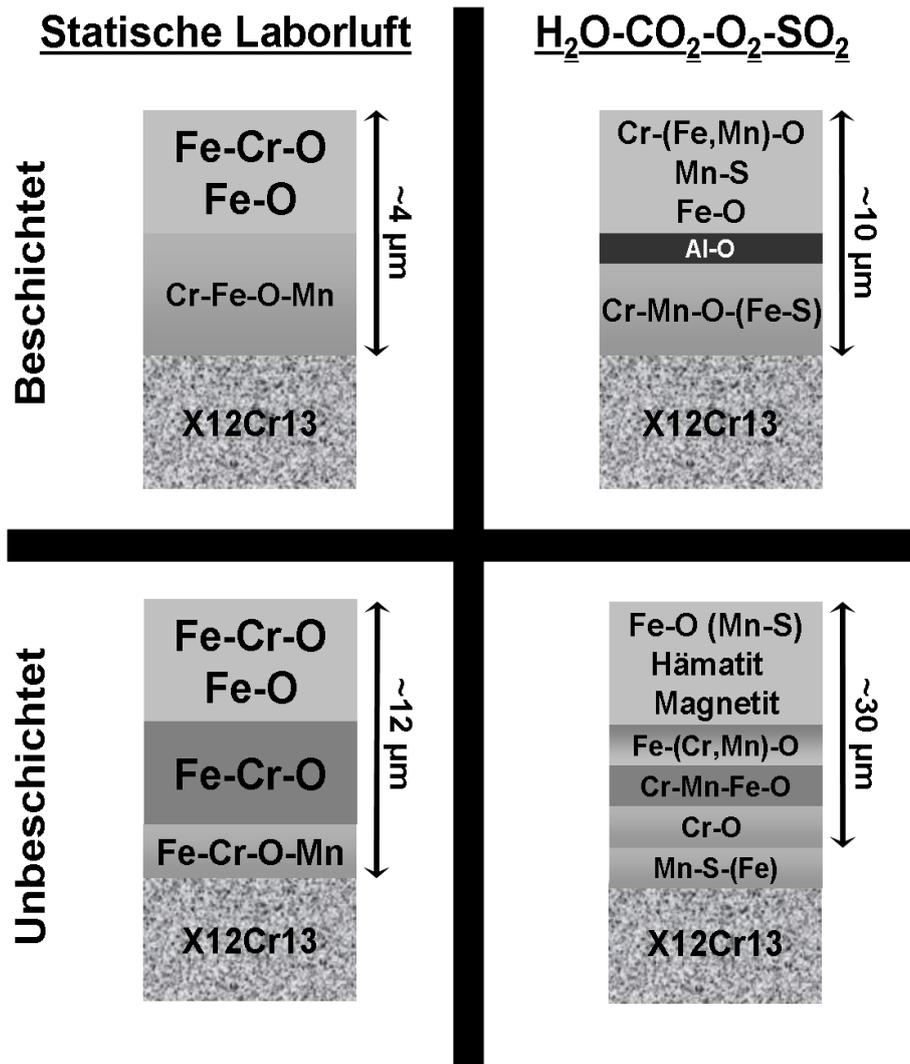
Der unbeschichtete Bereich der Probe B-3 präsentiert eine dicke Oxidschicht von $\sim 20 \mu\text{m}$ (Abbildung 4-30b). Einige Regionen weisen eine Schichtdicke von $\sim 40 \mu\text{m}$ auf.

Die äußere Oxidschicht besteht aus Hämatit und Magnetit. Die chemische Zusammensetzung der inneren Oxidschicht (Abbildung 4-30d) unterscheidet sich von der der Probe C-3. Nahe der Grenzfläche innere/äußere Oxidationszone ist die Eisenkonzentration ($\sim 50 \text{ Ma}\%$) höher als die von Chrom ($\sim 25 \text{ Ma}\%$). Nahe der Substratoberfläche ist die Chromkonzentration ($\sim 60 \text{ Ma}\%$) höher als die von Eisen.

Abbildung 4-32 fasst die Phasenzusammensetzung der gewachsenen Oxidinseln im Coating und Oxidschichten auf den unbeschichteten Substraten nach der 1.000stündigen Auslagerung in Luft und Oxyfuelatmosphäre bei $600 \text{ }^\circ\text{C}$ schematisch zusammen.



a)



b)

Abb. 4-32 Schematische Darstellung der Phasenzusammensetzung der Oxidschicht der mittels Tauchen hergestellten Aluminiumoxidschicht und der Oxidschicht auf a) X20 und b) X12Cr13 in beiden Atmosphären nach 1.000 h bei 600 °C

4.3.5 Phasenanalyse der mittels Tauchen hergestellten Aluminiumoxidschicht

Die folgenden Abbildungen zeigen im Transmissionselektronenmikroskop aufgenommene EDX-Elementverteilungen von der Aluminiumoxidschicht auf den Proben A-1 und A-4, sowie B-1 und B-3 nach 1.000 h bei 600 °C.

Probe A-1: Stahl X20 mit dem Sol s-0,52-6-1,5 mittels Tauchen beschichtet nach der Auslagerung in Luft

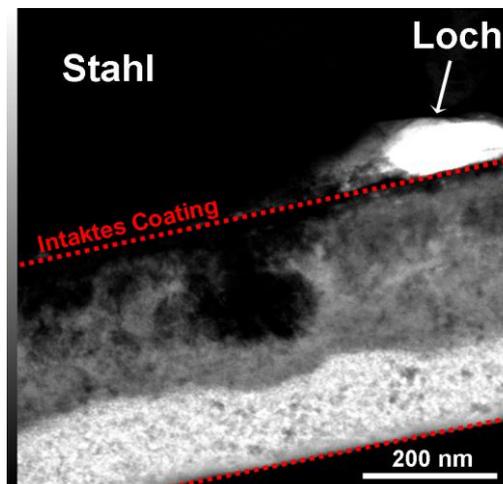


Abb. 4-33 STEM-Bild der Aluminiumoxidschicht auf der Probe A-1

Die Aluminiumoxidschicht auf der Probe A-1 ist nach der Auslagerung für 1.000 h bei 600 °C ~400 nm dick. Vor der Korrosion war die berechnete Schicht ~480 nm dick (siehe Kapitel 3.3.3). Die Schicht teilt sich in zwei Regionen, einen hellen Bereich an der Luftseite und einen dunkleren Bereich nahe des Substrates (Abbildung 4-33). Im Stahl unterhalb des Coatings befindet sich ein Loch.

Die Regionen der Aluminiumoxidschicht werden in den mittels TEM erstellten Elementverteilungsbildern deutlicher (Abbildung 4-34). Die Aluminiumverteilung im Coating ist inhomogen (Abbildung 4-34a). Etwa in der Mitte der Schicht ist eine Aluminium-Anreicherung sichtbar. Nahe der Substratgrenzfläche ist das Aluminium weniger konzentriert, als nahe der Luftseite. Sauerstoff ist an der Substratoberfläche stärker angereichert (Abbildung 4-34b). Die Eisen-Anteil im Coating ist gering. Dennoch ist eine Anreicherung nahe der Luftseite zu beobachten (Abbildung 4-34c). Unterhalb des Coatings ist keine signifikante Abreicherung von Eisen im Stahl sichtbar. Chrom und Mangan liegen sowohl im Stahl, als auch im Coating gemeinsam vor (Abbildungen 4-34d und 4-34e). Die Diffusion der beiden Elemente ins Coating ist unregelmäßig. Es gibt Bereiche, in denen Chrom und Mangan tiefer in die Schicht eindringen. Beide Elemente erreichen eine Diffusionstiefe in die Aluminiumoxidschicht bis ~200 nm. Im Stahl wird eine Ausscheidung bestehend aus Chrom und Mangan sichtbar. Hierbei handelt es sich vermutlich um ein $M_{23}C_6$ Karbid. Silizium ist lediglich nahe der Substratoberfläche angereichert (Abbildung 4-34f).

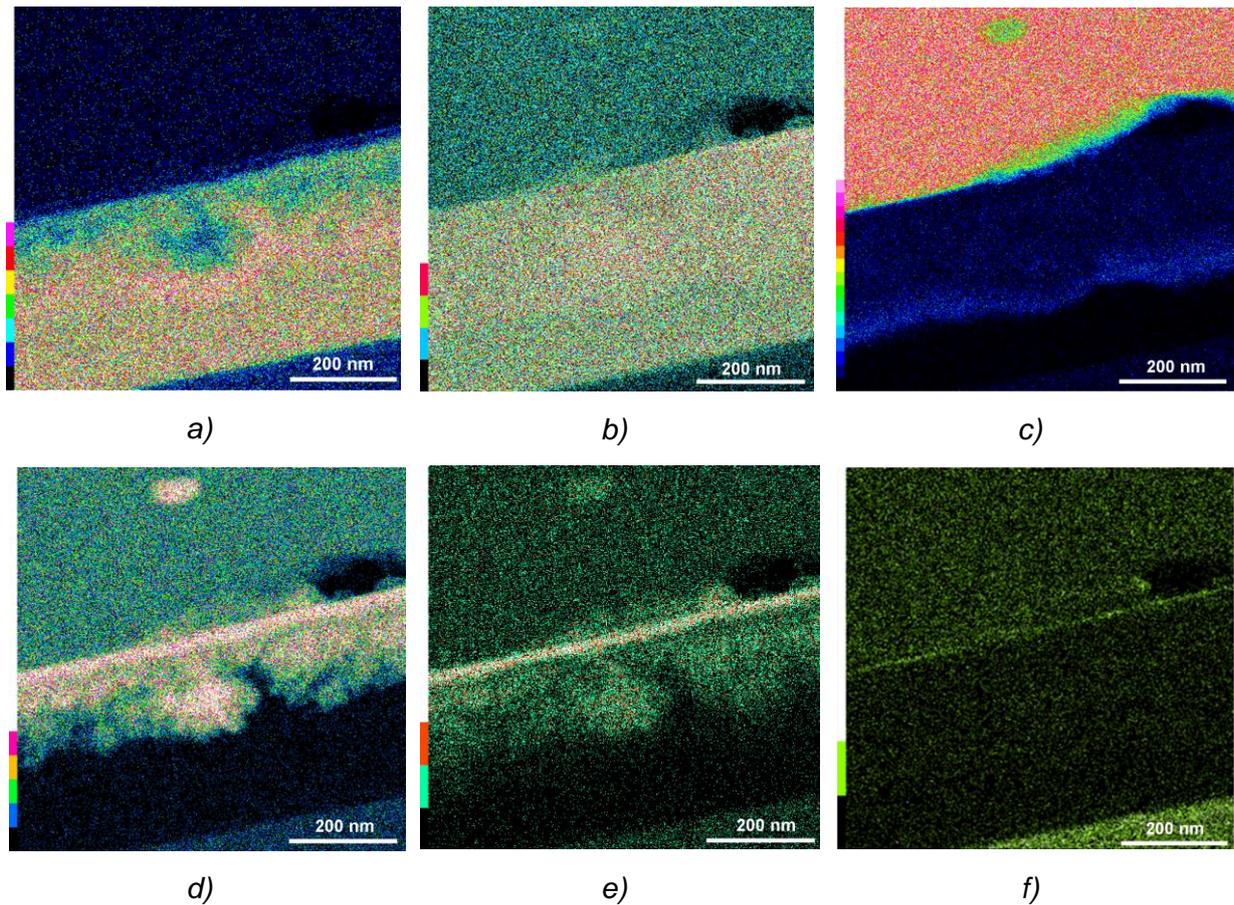


Abb. 4-34 EDX-Verteilungsbilder im Coating auf der Probe A-1 der Elemente a) Aluminium, b) Sauerstoff, c) Eisen, d) Chrom, e) Mangan und f) Silizium; Weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

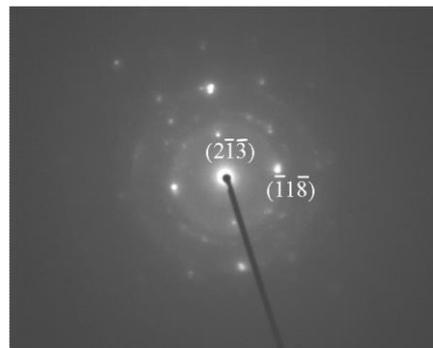


Abb. 4-35 In der Schicht an der Grenze Coating/Stahl erzeugtes Beugungsmuster, welches sich δ -(Al,Cr) $_2$ O $_3$ zuordnen lässt.

Eine Identifizierung der Phasen im Coating erwies sich als schwierig, da neben kristallinen Phasen zusätzlich amorphe Anteile auftreten. Nahe der Substratoberfläche konnte ein Beugungsmuster erstellt werden. Dieses deutet auf δ -(Al,Cr) $_2$ O $_3$ hin (Abbildung 4-35). Demnach führt die Diffusion von Chrom und Mangan in die Aluminiumoxidschicht zur Bildung von Mischoxiden nahe der Substratoberfläche.

Probe B-1: Stahl X12Cr13 mit dem Sol s-0,52-6-1,5 mittels Tauchen beschichtet nach der Auslagerung in Luft

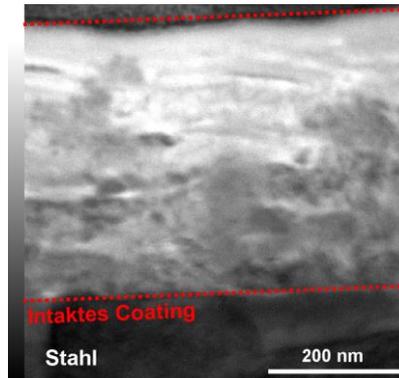


Abb. 4-36 STEM-Bild der Aluminiumoxidschicht auf der Probe B-1

Das Coating auf der Probe B-1 ist ~400 nm dick (Abbildung 4-36). Vor der Korrosion betrug die Schichtdicke ~475 nm (siehe Kapitel 3.3.3).

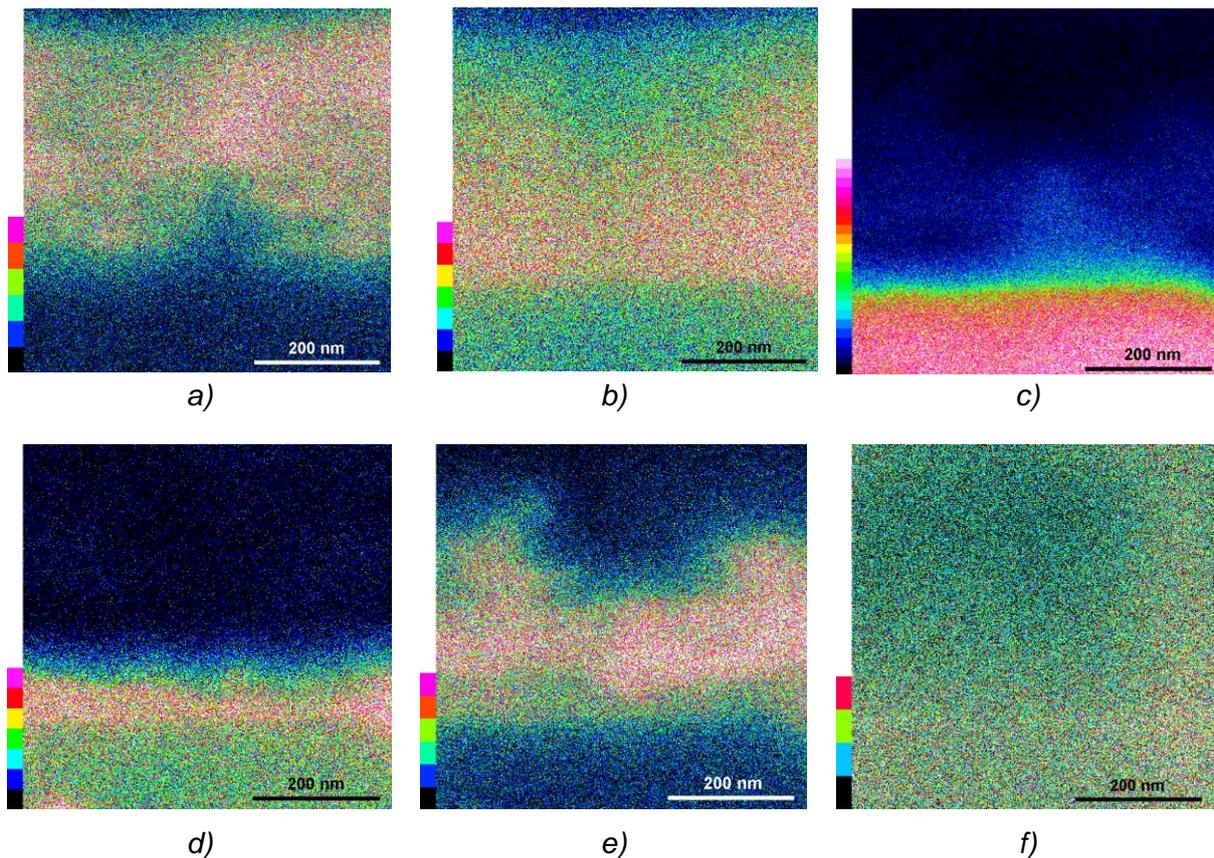


Abb. 4-37 EDX-Verteilungsbilder im Coating auf der Probe B-1 der Elemente a) Aluminium, b) Sauerstoff, c) Eisen, d) Chrom, e) Mangan und f) Silizium; Weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

Es gibt sowohl dunkle, als auch helle Bereiche in der Schicht, die unregelmäßiger sind, als die im Coating auf Probe A-1 (siehe Abbildungen 4-36 und 4-33). In den dunklen Bereichen ist Aluminium weniger und Sauerstoff stärker konzentriert (Abbildungen 4-37a und 4-37b). In den hellen Bereichen ist eine deutliche Aluminium-Anreicherung sichtbar. In diesem Gebiet passen die aus HREM-Abbildungen erzeugten FFTs zu $\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$, entsprechend dem identifizierten $\delta\text{-(Al,Mn)}_2\text{O}_3$ in Abbildung 4-38a. Äquivalent zu Probe A-1 ist die Eisenverteilung im Coating gering (Abbildung 4-37c).

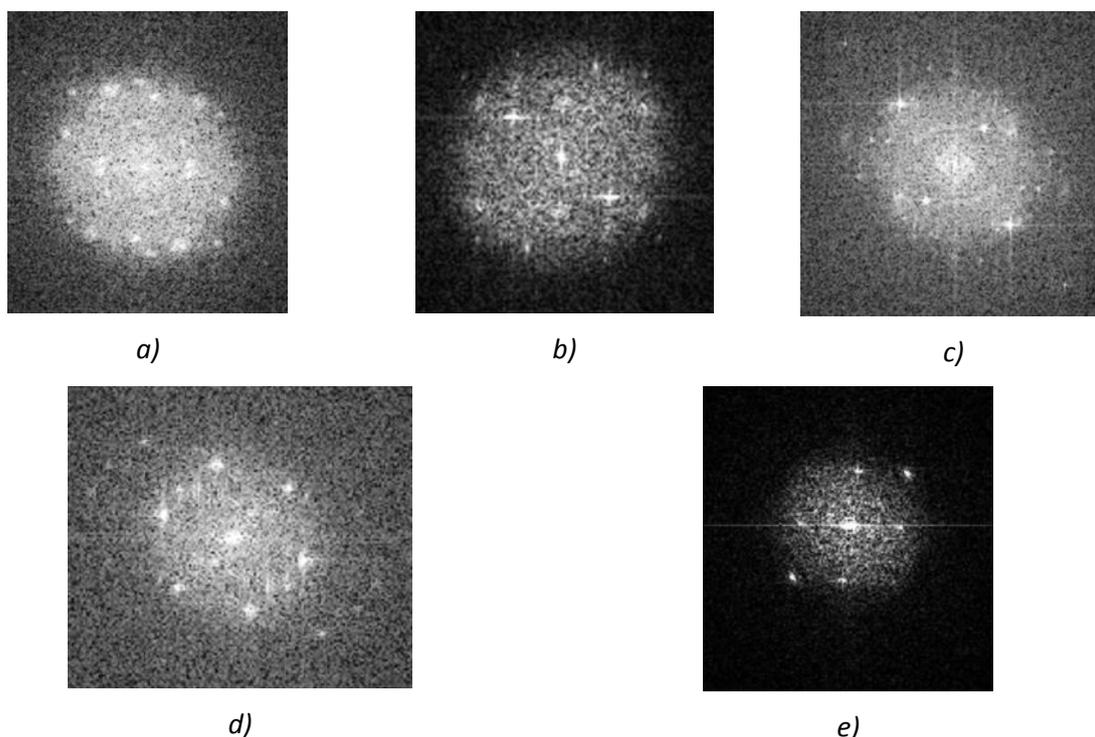


Abb. 4-38 Beugungsmuster aus der Schicht auf Probe B-1:

- a) $\delta\text{-(Al,Mn)}_2\text{O}_3$ in [16-2]-Orientierung
- b) $\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ in [1-57]-Orientierung
- c) $\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}_3$ in [24-3]-Orientierung
- d) $\text{Cr Mn}_2\text{O}_4$ in [13-1]-Orientierung (tetragonal)
- e) $(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_5$ in [37-8]-Orientierung

Chrom ist vorwiegend im Coating an der Substratoberfläche angereichert (Abbildung 4-37d). Hier konnte vorwiegend CrMn_2O_4 (tetragonal) und $(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_5$ (monoklin) zugeordnet werden (Abbildungen 4-38d und 4-38e). Dennoch existieren mehrere ähnliche tetragonale Phasen, die nicht zu unterscheiden sind. Mangan wurde hauptsächlich oberhalb der Chrom-Anreicherung detektiert und dringt tiefer in die Schicht ein (Abbildung 4-37e). Die Diffusion von Mangan ins Coating ist unregelmäßig. Lokal erreicht Mangan eine Diffusionstiefe bis ~ 400 nm. Im

Manganreichen Gebiet wurde $Mn_{1,8}Al_{0,2}O_3$ (kubisch) identifiziert (Abbildungen 4-38b und 4-38c), wobei mehrere kubische Phasen mit ähnlichen d-Werten und abweichender Zusammensetzung existieren. Diese können mit den hier verwendeten Methoden nicht unterschieden werden. Nahe der Substratoberfläche existiert ein Bereich, in dem Aluminium stark angereichert ist. In diesem Fall wurde Mangan, Sauerstoff und Eisen detektiert. Das Silizium-Signal ist schwierig darzustellen (Abbildung 4-38f). Dennoch zeigt sich, dass Silizium in der gesamten Schicht vorliegt.

Probe A-4: Stahl X20 mit dem Sol s-0,52-6-1,5 mittels Tauchen beschichtet nach der Auslagerung in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$

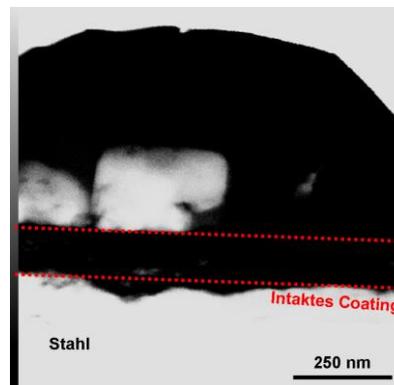


Abb. 4-39 STEM-Bild der Aluminiumoxidschicht auf der Probe A-4

Nach der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ für 1.000 h bei 600 °C teilt sich die Aluminiumoxidschicht auf dem Stahl X20 in zwei Bereiche (Abbildung 4-41).

Auf dem Coating befindet sich eine weitere Schicht, die nicht aus Aluminiumoxid besteht. Diese Schicht ist inhomogen und bis zu ~500 nm dick. Im Vergleich dazu ist die Aluminiumoxidschicht relativ eben und ~250 nm dick.

An der Oberfläche der Al_2O_3 -Schicht ist Eisen in geringer Konzentration angereichert (Abbildung 4-41c). Diese Region konnte mittels TEM nicht analysiert werden, weil die Schicht im Elektronenstrahl instabil ist. Zusätzlich konnten im Coating Spuren von Eisen detektiert, aber keiner Phase zugeordnet werden. Chrom und Mangan sind in der Aluminiumoxidschicht nahe der Substratoberfläche angereichert (Abbildungen 4-41d und 4-41 e). Die Verteilung von Chrom und Mangan im Stahl ist ebenfalls gut erkennbar. Die Diffusion von Chrom und Mangan erreicht eine Tiefe bis ~150 nm in der Aluminiumoxidschicht. Zusätzlich diffundiert Mangan durch die gesamte Aluminiumoxidschicht und reichert sich, neben Schwefel (Abbildung 4-41) und

Sauerstoff, oberhalb des Coatings an. Zwischen dieser Schicht und dem Bereich der Aluminiumoxidschicht, die reich an Chrom und Mangan ist, wurde Silizium detektiert (Abbildung 4-41f).

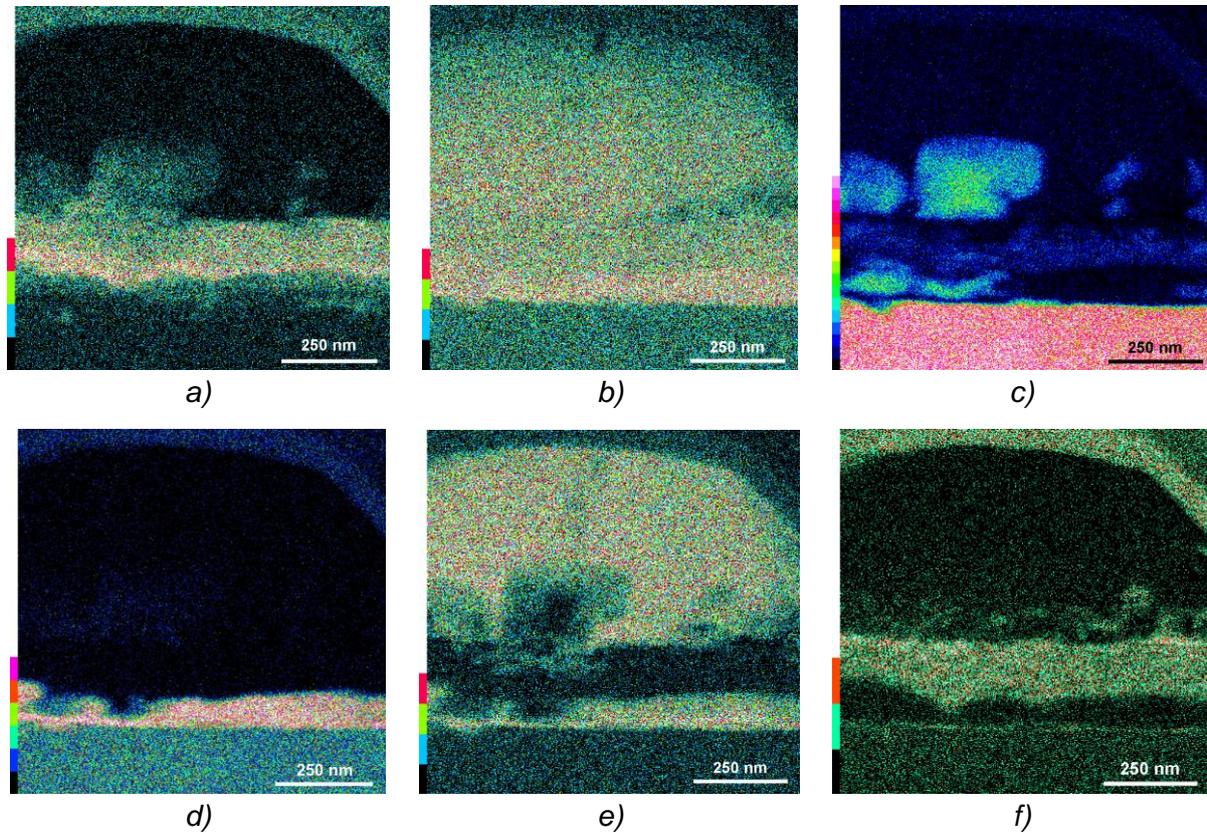


Abb. 4-40 EDX-Verteilungsbilder im Coating auf der Probe A-4 der Elemente a) Aluminium, b) Sauerstoff, c) Eisen, d) Chrom, e) Mangan und f) Silizium; Weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

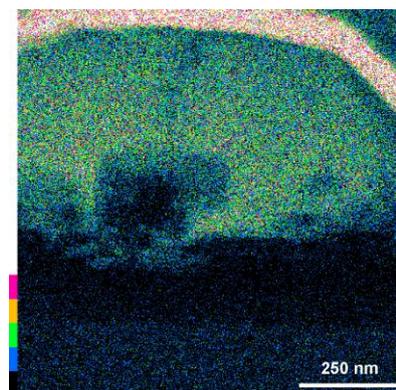


Abb. 4-41 EDX-Elementverteilungsbild von Schwefel im Coating auf der Probe A-4; weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

Somit wird deutlich, dass während der Auslagerung der Probe A-4 in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ eine dreigeteilte Schicht entstanden ist:

i) *Aluminiumoxidschicht mit Anteilen von Cr und Mn*

ii) *Aluminiumoxidschicht mit Anteilen von Si*

iii) *Inhomogene Schicht oberhalb des Coatings bestehend aus Mn, S und O*

In der ersten nanokristallinen Schicht von Probe A-4 (i) unmittelbar am Interface zum Substrat treten Cr, Mn, Al, O und teilweise Fe auf. Die Zusammensetzung ist inhomogen. Lediglich diese Teilschicht ist im Elektronenstrahl stabil. Dennoch ist die Phasenanalyse sowohl mittels Elektronenbeugungsmuster, als auch die aus den HREM-Abbildungen erzeugten FFTs häufig mehrdeutig, weil die verschiedenen möglichen Phasen nebeneinander vorkommen können. Aus HREM- und den entsprechenden FFT-Untersuchungen konnte die Phase $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$ an der Coating/Stahl-Grenzfläche identifiziert werden (Abbildung 4-42). Zusätzlich sind die vorliegenden Ionen (Al, Cr, Mn, Fe) untereinander austauschbar. Sowohl kubische, spinellartige, als auch tetragonale $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$ (Abbildungen 4-43a und 4-43b) oder rhomboedrische Cr-Fe-Oxide (Abbildung 4-42), jeweils mit entsprechendem Ionenaustausch, sind möglich. Das Ergebnis von nebeneinander vorliegenden $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ -Phasen wird durch [JIR-1978] gestützt. Jirak et al. [JIR-1978] beschreiben, dass in Abhängigkeit von der Zusammensetzung tetragonal verzerrte Phasen unterhalb einer Umwandlungstemperatur im System $\text{Mn}_x\text{Cr}_{3-x}\text{O}_4$ auftreten können. Oberhalb der Umwandlungstemperatur zeigen diese eine kubische Kristallstruktur. Die Umwandlungstemperaturen variieren je nach Zusammensetzung zwischen 1.000 K (727 °C) und 1.445 K (1.187 °C).

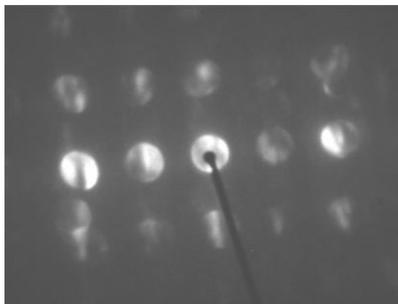
In der zweiten Teilschicht (ii) wurden hauptsächlich Aluminium, Silizium (Abbildung 4-40f) und Sauerstoff detektiert. Dieses Gebiet ist im Elektronenstrahl instabil. Diese Schicht ist sowohl kristallin, als auch amorph. Es gibt Bereiche, die Netzebenen zeigen. Dennoch konnten die FFTs aus den Netzebenen-Abbildungen keiner kristallographischen Phase zugeordnet werden. Elektronenbeugung ist nicht möglich, da während der Messung feine Löcher in der Schicht entstehen.

Die dritte Teilschicht (iii) besteht aus Schwefel (Abbildung 4-41), Sauerstoff und Mangan. In Spuren treten Aluminium, Silizium und Eisen auf, wobei sich Eisen teilweise lokal sehr konzentriert findet. Diese Schicht war im Elektronenstrahl sehr empfindlich.

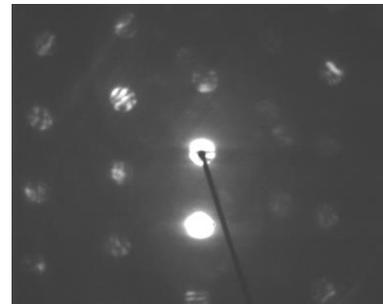
Während der Untersuchung traten sich ständig verändernde Netzebenen auf, die anschließend Löcher und blasige Strukturen hinterließen.



Abb. 4-42 Beugungsmuster aus der Schicht auf Probe A-4 an der Coating/Stahl-Grenze, welches einem $(Cr,Fe)_2O_3$ (rhomboedrisch) in $[8-21]$ -Orientierung entspricht



a)



b)



c)

Abb. 4-43 Beugungsmuster aus der Schicht auf Probe A-4 an der Coating/Stahl-Grenze
a) Tetragonales $(Cr,Mn)_3O_4$ in $[01-1]$ -Orientierung
b) Kubisches $(Cr,Mn)_3O_4$ in $[-11-3]$ -Orientierung
c) $CrMnAlO_4$ (kubisch) in $[-3-27]$ -Orientierung oder ähnliches kubisches $(Cr,Mn)_3O_4$

Probe B-3: Stahl X12Cr13 mit dem Sol s-0,52-6-1,5 mittels Tauchen beschichtet nach der Auslagerung in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$

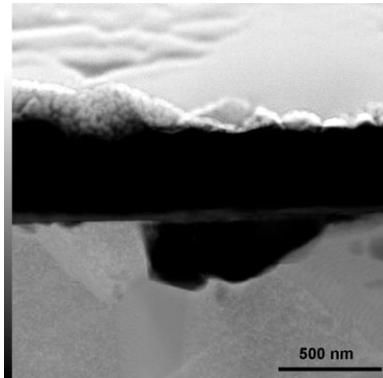


Abb. 4-44 STEM-Bild der Aluminiumoxidschicht auf der Probe B-3

Die Darstellung der Probe B-3 mittels TEM-Lamelle zeigt unterhalb des Coatings ein Loch ($\sim 0,5 \mu m$) im Stahl (Abbildung 4-44). Die Aluminiumoxidschicht auf der Probe B-3 ist $\sim 240 \text{ nm}$ dick (Abbildungen 4-45 a und 4-45b).

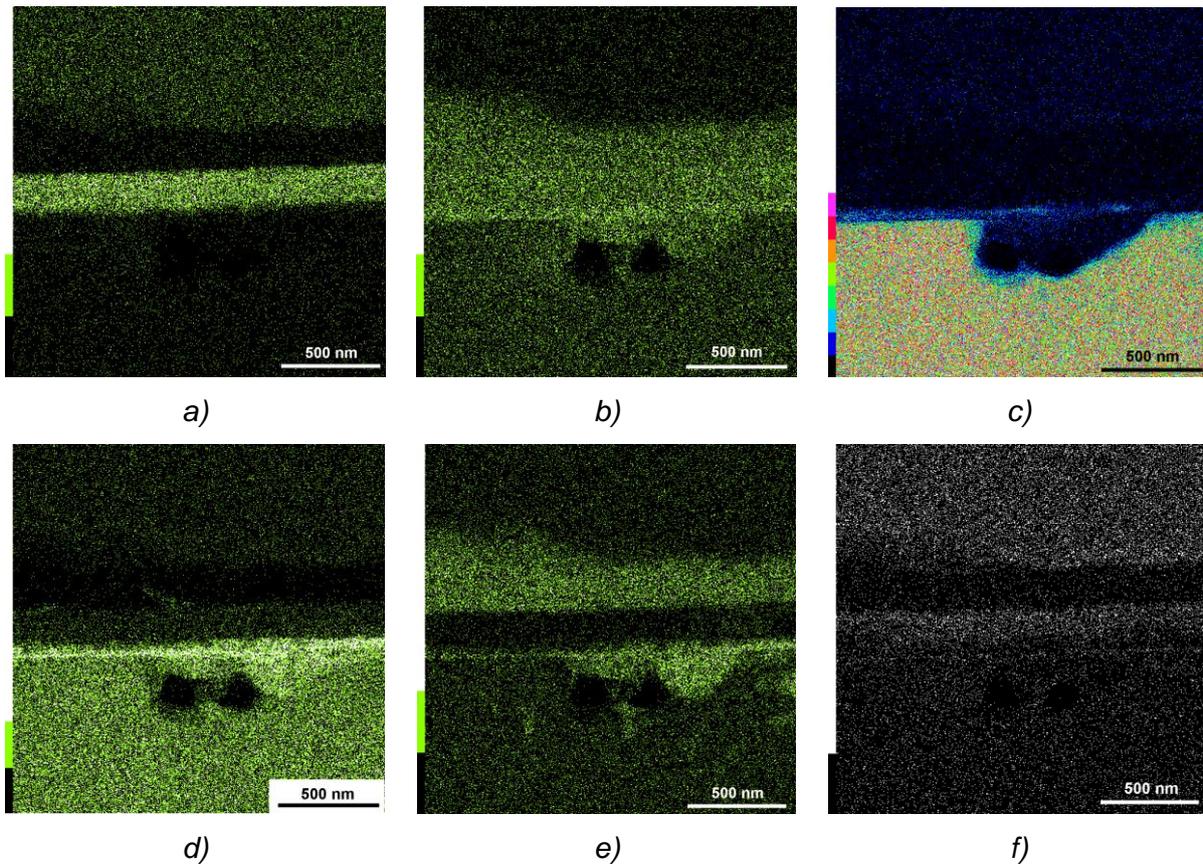


Abb. 4-45 EDX-Verteilungsbilder im Coating auf der Probe B-3 der Elemente a) Aluminium, b) Sauerstoff, c) Eisen, d) Chrom, e) Mangan und f) Silizium; weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

Die Eisen-Verteilung im Substrat der Probe B-3 ist homogen (Abbildung 4-45 c), d.h. es sind keine signifikanten Anreicherungs- oder Abreicherungs-zonen im Stahl zu beobachten. Dennoch sind geringe Konzentrationen von Eisen an der Coating/Substrat-Grenzfläche detektiert wurden, welche keiner Phase zugeordnet werden können. Äquivalent zu Probe A-4 sind Chrom und Mangan nahe der Substratoberfläche angereichert (Abbildungen 4-45 d und 4-45e). Beide Elemente erreichen eine Diffusionstiefe bis ~60 nm in die Aluminiumoxidschicht. Oberhalb des Coatings wurden Mangan, Sauerstoff und Schwefel (Abbildung 4-46) detektiert.

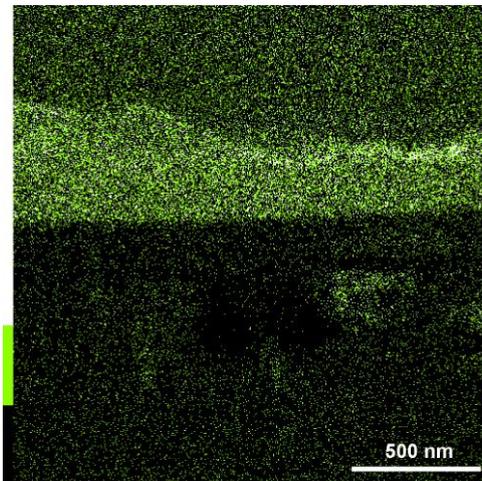


Abb. 4-46 EDX-Elementverteilungsbild von Schwefel im Coating auf der Probe B-3; weiß steht für die höchste und schwarz für die niedrigste Konzentration.

Demnach ist ebenfalls auf der Probe B-3 während der Korrosion eine dreigeteilte Schicht entstanden. Silizium ist oberhalb der Chrom- und Mangan-Anreicherung detektiert worden (Abbildung 4-45f) und konnte ebenfalls keiner Phase zugeordnet werden. Aus HREM- und den entsprechenden FFT-Untersuchungen konnten nahe der Substratoberfläche die Phasen $\text{Cr}_3\text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_{15}$ und $\text{Cr}_4\text{Fe}_2\text{H}_8\text{O}_{19}$ vermutet werden (Abbildung 4-47). Das im Stahl befindliche Loch unterhalb des Coatings enthält Bereiche in denen Chrom, Mangan, Eisen, Silizium und Sauerstoff detektiert wurden. Ebenso zeigt die Schwefel-Verteilung lokale Anreicherungs-zonen in diesem Loch. Zusammenfassend lässt sich sagen, dass die Aluminiumoxidschicht auf X20 und X12Cr13 nach der Korrosion intakt und rissfrei ist. An der Coating/Stahl-Grenzfläche sind keine Poren sichtbar. In der Aluminiumoxidschicht auf den Stählen ist kein Schwefel zu finden. Das Coating zeigt demnach eine ausreichende Schutzwirkung gegen die Rauchgasatmosphäre.

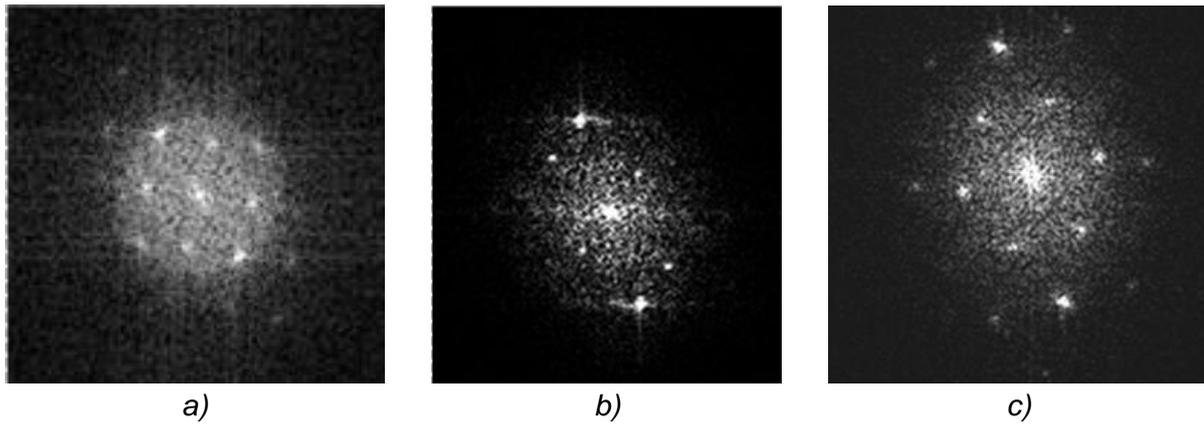


Abb. 4-47 HREM und zugehörige FFT und entsprechende Simulation aus der Cr-Fe-Mn-Si-O-(H)-Zone am X12Cr13-Interface:

a) $\text{Cr}_3\text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_{15}$ in [-4-53]-Orientierung

b) $\text{Cr}_3\text{Fe}_2\text{H}_6\text{O}_{15} = \text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_3(\text{H}_2\text{O})_3$ in [415]-Orientierung

c) $\text{Cr}_4\text{Fe}_2\text{H}_8\text{O}_{19} = \text{Fe}_2(\text{CrO}_4)_2(\text{Cr}_2\text{O}_7)(\text{H}_2\text{O})_4$ in [6-32]-Orientierung

Tabelle 4-7

Zusammenfassung der Korrosionsergebnisse der beschichteten Proben nach Auslagerung für 1000 h bei 600 °C

Substrat		Beschichtung	Schichtdicke	Phasen
Luft	X20		~ 400 nm	$\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$
	X12Cr13			Mischoxide nahe der Substratoberfläche (X20: $\delta\text{-(Al,Cr)}_2\text{O}_3$ X12Cr13: $(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_4$, $(\text{Cr,Mn})_2\text{O}_5$, $\text{Mn}_{1,8}\text{Al}_{0,2}\text{O}$
$\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$	X20	s-0,52-6-1,5 Tauchen	~250 nm	Dreigeteilte Schicht
	X12Cr13			<u>1. Region (Gasseite)</u> Mn-S-O-Partikel <u>2. Region</u> Al-Si-O (Mischoxide und teilweise amorph) <u>3. Region</u> Al-Cr-Mn-Fe-O (X20: $(\text{Cr,Fe})_2\text{O}_3$, $(\text{Cr,Mn})_3\text{O}_4$)

4.3.6 Aufkohlung nach der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$

(1) Ätzung der unbeschichteten Stähle X20 und X12Cr13

Die lichtmikroskopischen Aufnahmen an geätzten Querschliffen der beiden unbeschichteten Stähle (Abbildungen 4-48 und 4-49), belegen dass es unterhalb der Oxidschicht bei 600 °C zur Aufkohlung des Grundmaterials kommt. Die dunkle Zone unterhalb der Oxidschicht wurde wegen der Aufkohlung stärker angeätzt.

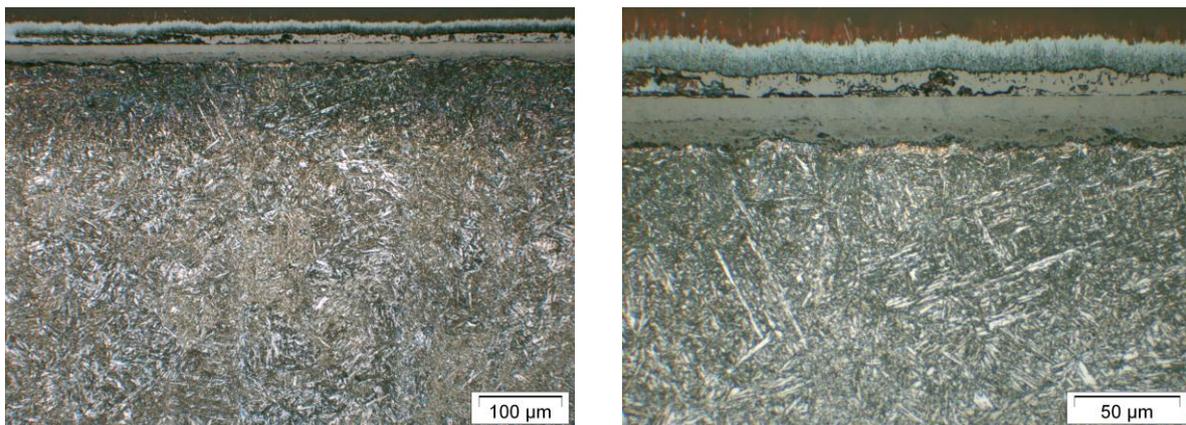


Abb. 4-48 LIM-Bilder des geätzten unbeschichteten Stahls X20 im Querschliff nach der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ für 1.000 h bei 600 °C

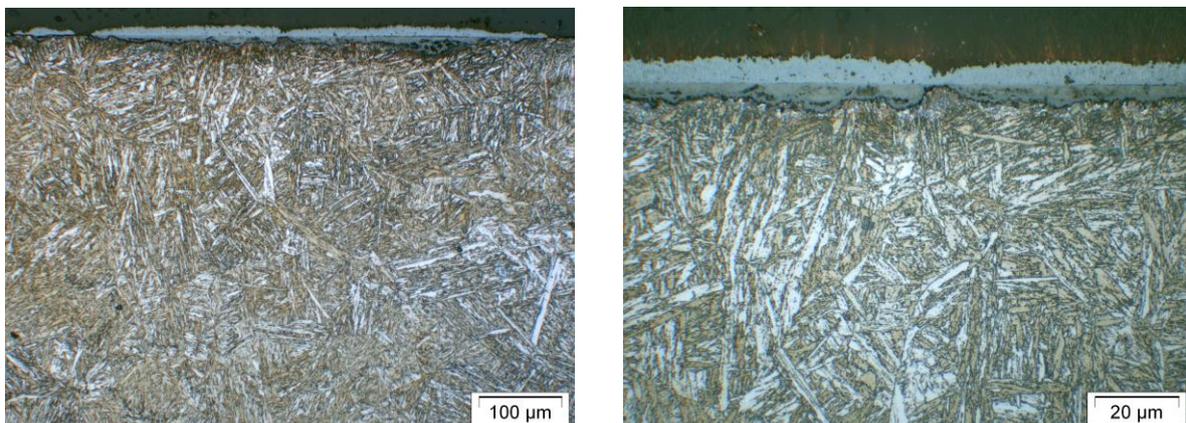


Abb. 4-49 LIM-Bilder des geätzten unbeschichteten Stahls X12Cr13 im Querschliff nach der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ für 1.000 h bei 600 °C

Die Aufkohlungstiefe für den unbeschichteten Stahl X20 beträgt bei einer Korrosionstemperatur von 600 °C und 1.000 h Auslagerungszeit ~100 µm (Abbildung 4-48). Der höhere Chromgehalt im X12Cr13 beeinflusst die Aufkohlung des Grundmaterials. Bei diesem Stahl ist nur eine sehr geringe Aufkohlung (~10 µm) unterhalb der Oxidschicht zu beobachten (Abbildung 4-49).

(2) Ätzung der beschichteten Stähle X20 (A-4) und X12Cr13 (B-3)

Die Abbildungen 4-50 und 4-51 zeigen die geätzten Querschliffe der beschichteten Substrate nach der Korrosion. Unterhalb des Coatings und der Oxidinseln im Coating ist keine Aufkohlung sichtbar. Demnach verhindert die mittels Tauchen aufgebrachte Aluminiumoxidschicht den Transport von CO_2 zur Stahloberfläche und wirkt schützend gegen Aufkohlung.

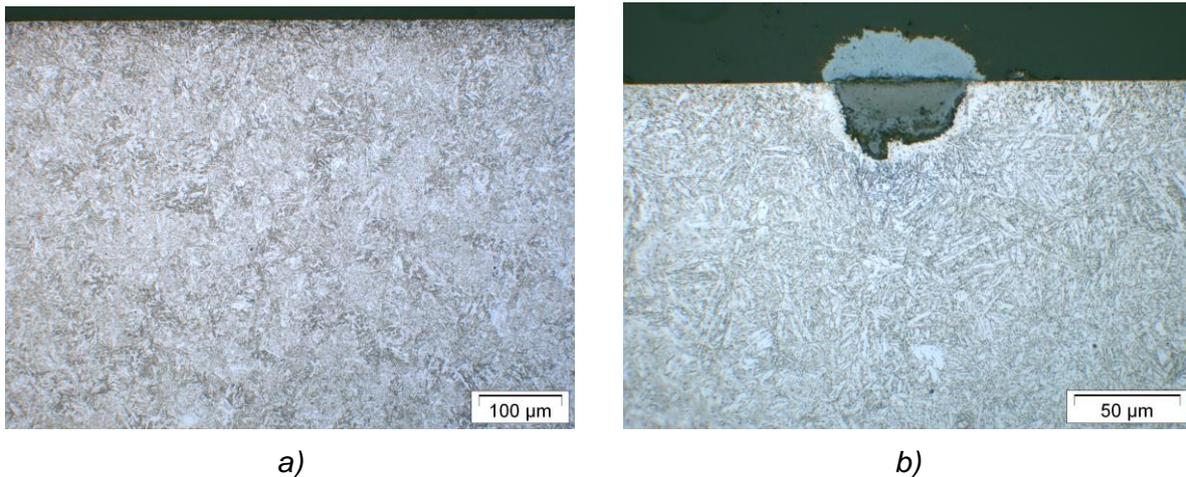


Abb. 4-50 LIMI-Bilder des geätzten beschichteten Stahls X20 im Querschliff nach der Korrosion in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2$ für 1.000 h bei 600 °C

- a) beschichtete Fläche
- b) Lokaler Defekt im Coating

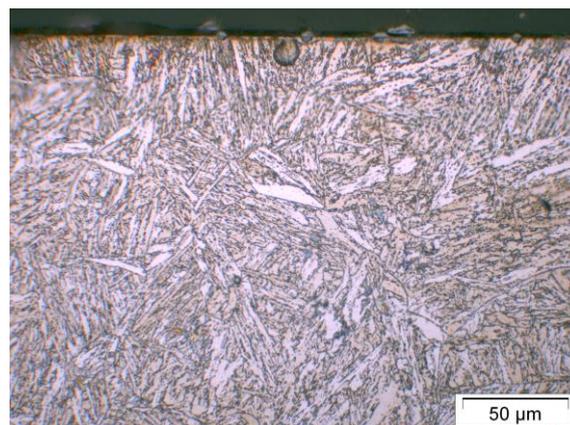


Abb. 4-51 LIMI-Bilder des geätzten beschichteten Stahls X12Cr13 im Querschliff nach der Korrosion in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2$ für 1.000 h bei 600 °C

4.4 Diskussion

Die Ergebnisse der Korrosionsuntersuchungen haben gezeigt, dass die mittels Tauchmethode aufgebrachte Aluminiumoxidschicht auf den Stählen X20 und X12Cr13 insgesamt intakt und rissfrei ist. Im Vergleich zu den unbeschichteten Substraten ist keine Korrosion oder Sulfidierung zu beobachten.

Wie im Grundlagenteil bereits beschrieben, findet der SO_2 -Transport über Mikrorisse in den Oxiden statt [AND-1995]. Bei einer Zersetzung von SO_2 diffundiert Schwefel über Korngrenzen. Da in der Aluminiumoxidschicht kein Schwefel detektiert wurde (Abbildungen 4-41 und 4-46), ist davon auszugehen, dass kein Schwefel- oder SO_2 -Transport in und durch die Schicht stattgefunden hat. Gleiches kann für den Transport von Kohlenstoffdioxid, sowie für die Diffusion von Kohlenstoff angenommen werden. Es wurde keine Aufkohlung unterhalb des Coatings beobachtet (Abbildungen 4-50 und 4-51). In der Literatur ist ausreichend beschrieben, dass Wasserdampf aufgrund von Diffusion und Transport durch Risse und Poren im Oxid das Oxidwachstum beschleunigt [ZUR-2004][ESS-2008][WRI-2002][LEP-2001][COS-1996][FUJ-1964][FRY-2002][SCH-009]. Die hergestellte Aluminiumoxid-

schicht agiert demnach als Diffusionssperre gegen SO_2 , H_2O , sowie CO_2 und bietet daher einen hohen Korrosionsschutz in Oxyfuel-Atmosphäre bei 600 °C. Bisherige Untersuchungen in einer nassen CO_2 -Atmosphäre haben gezeigt, dass ferritisch-martensitische Stähle maximal bis 550 °C einsetzbar sind [HÜN-2010]. Mit dem eben beschriebenen Coating kann die Reaktion zwischen Stahl und Atmosphäre bis 600 °C eingeschränkt werden. Eine Herabsetzung der Einsatztemperatur in Oxyfuel-Atmosphären, wie diese von [HÜN-2010] empfohlen wird, ist demnach mit einem solchen Coating nicht notwendig.

4.4.1 Phasenbildung der unbeschichteten Substrate in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$

Die in Kapitel 0 dargestellten Ergebnisse lassen sich mit folgendem Schichtaufbau auf den Stählen X20 und X12Cr13 bei 600 °C beschreiben (beginnend an der Gasseite): Hämatit, Magnetit, Cr_2O_3 -Bänder in einer Fe-Cr-O-Matrix (z.B. FeCr_2O_4). An der Grenzfläche zum Gas wurden für beide Stähle Mangan und Schwefel gemeinsam lokal detektiert. Hierbei könnte es sich, wie von

[AND-1995][VAS-1976][HOC-1976] beschrieben, um Sulfate handeln. Neben SO_2 in der Rauchgasatmosphäre entsteht SO_3 . Bei hohen Schwefel- und Sauerstoffpartialdrücken wären Sulfate die stabile Phase [KRA-2011]. An der Grenzfläche zum X20-Substrat befinden sich Fe-S- und Cr-S-Ausscheidungen und beim Stahl X12Cr13 Mn-S-Ausscheidungen. Nach [VAS-1976][HOC-1976][FOX-1991] reichert sich Schwefel an der Substratoberfläche an und bildet Sulfide [KRA-2011][AND-1995][GES-1980][CHA-1975][FAT-1971][SKA-1989]. Demnach ist davon auszugehen, dass sich an der X20-Substratoberfläche Eisen- und Chromsulfide gebildet haben und an der X12Cr13-Substratoberfläche Mangansulfide. Oberhalb der Cr_2O_3 -Bänder im Stahl X20 ist Mangan angereichert. Im Falle des X12Cr13 ist Mangan hauptsächlich an der Grenze Oxid/Substrat gemeinsam mit Schwefel angereichert. Dieser beschriebene Phasenaufbau ist analog zu den in der Literatur beschriebenen Ergebnissen.

4.4.2 Einfluss der Substratoberfläche auf den Beschichtungsprozess und die Korrosion

Nach der Präparation der Stahloberfläche wurden Löcher und Einschlüsse verschiedener Größe im Stahl sichtbar (Abbildung 4-52).

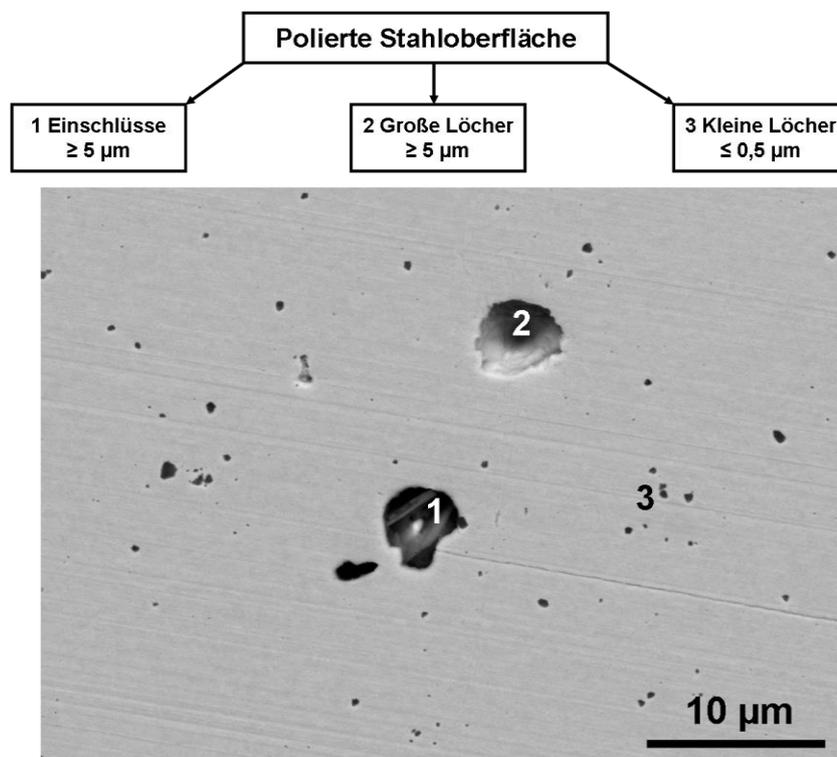


Abb. 4-52 Frisch präparierte X20-Stahloberfläche

Anschließend wurde die frisch präparierte Stahloberfläche beschichtet und für 0,5 h bei 600 °C in Luft wärmebehandelt. Die Einschlüsse sind nicht beschichtet und deshalb noch immer sichtbar (Abbildung 4-53). Am Rand der Einschlüsse haben sich von der Aluminiumoxidschicht unterscheidbare Oxide gebildet. Zusätzlich treten Oxidinseln im Coating auf.

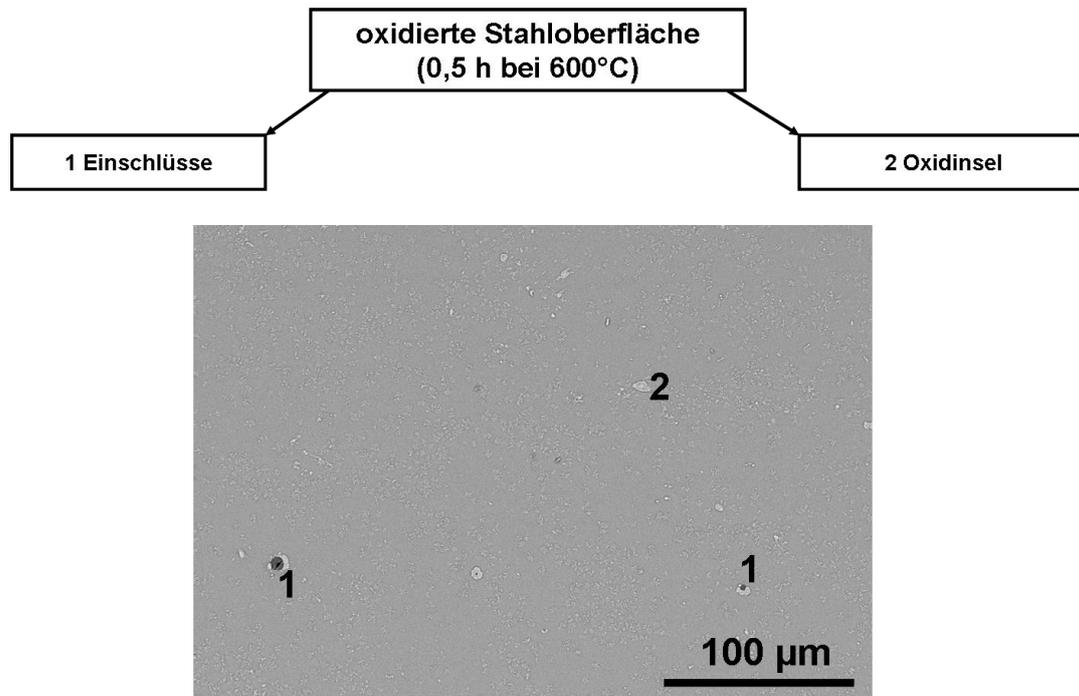


Abb. 4-53 Beschichtete X20-Stahloberfläche nach der Wärmebehandlung (0,5 h / 600 °C / Luft)

Nach der Auslagerung in Luft für 1000 h bei 600 °C sind die Einschlüsse noch immer zu beobachten und bieten dem Stahl an dieser Stelle Schutz (Abbildung 4-55). Nach der Auslagerung in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ für 1000 h bei 600 °C sind die Einschlüsse nicht mehr zu beobachten und bieten somit dem Stahl an dieser Stelle keinen Schutz.

Sowohl große, als auch kleine Oxidinseln wurden in beiden Atmosphären beobachtet. Die großen Oxidinseln (bis ca. 50 μm) und einige der kleinen Oxidinseln ($\sim 10 \mu\text{m}$) zeigen den gleichen Phasenaufbau wie die Oxidschicht auf den unbeschichteten Proben. Die Oxidinseln im Coating sind nach 1.000 h Auslagerungszeit in Oxyfuel-Atmosphäre deutlich dünner als die Oxidschichten auf den unbeschichteten Substraten (Abbildung 4-54). Die Wachstumsrate der Oxidinseln ist somit geringer, als die der Oxidschicht. Das Wachstum der Oxidschichten auf den unbeschichteten Substraten erfolgt ungehindert. Das

Wachstum der Korrosionsschicht wird durch zwei parallel ablaufende Transportmechanismen beschrieben [SKA-1989]:

- (i) Auswärtsdiffusion von Eisen-Kationen über Leerstellen in $(Fe,Cr)_3O_4$, sowie über Zwischengitterplätze in Fe_2O_3 .
- (ii) Schwefel- und Sauerstofftransport nach Innen.

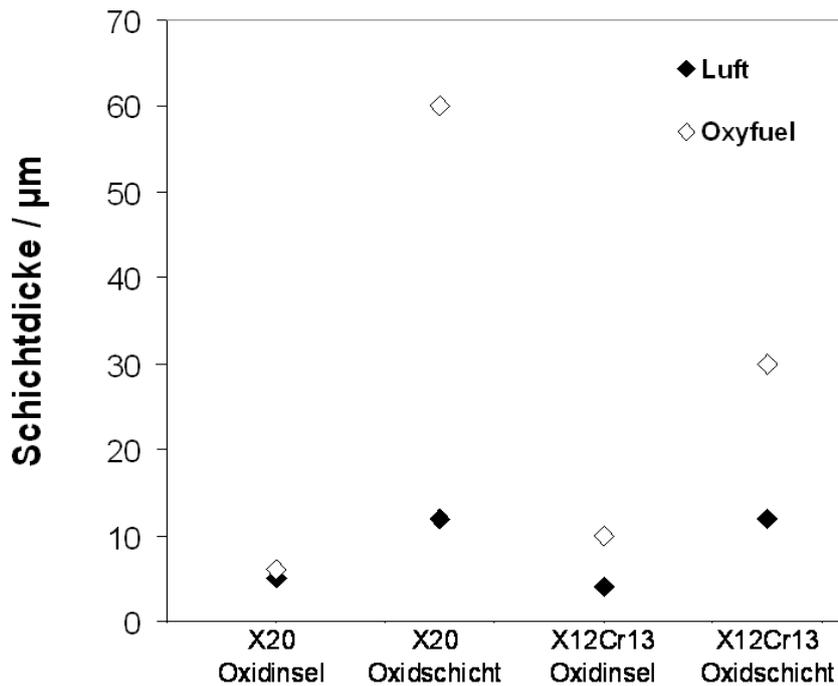


Abb. 4-54 Die Schichtdicke der Oxidinseln auf den beschichteten Substraten und die der Oxidschichten auf den unbeschichteten Substraten als Vergleich in Luft und Oxyfuel

Der in Abbildung 4-54 gezeigte Vergleich der Schichtdicken belegt erneut, dass die Oxyfuel-Atmosphäre eine stärkere Oxidation hervorruft als Luft. Der Stahl X12Cr13 ist nach 1.000 h Auslagerung in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ bei 600 °C korrosionsbeständiger als der Stahl X20. Nach der Korrosion in Luft ergaben sich keine signifikanten Unterschiede zwischen den Stählen.

Große Löcher (> 0,5 µm) könnten herauspräparierten Schlackeeinschlüssen entsprechen. Hier ist davon auszugehen, dass die zuvor erwähnten Löcher im Stahl (Abbildung 4-52) während des Beschichtungsprozesses mit Sol gefüllt werden und es bildet sich eine dicke Schicht während der Trocknung. Verschiedene Faktoren, wie Kondensationsreaktionen, Zugspannungen, schnelle strukturelle Relaxation und

unterschiedliche Wärmeausdehnungskoeffizienten zwischen Coating und Substrat führen zur Bildung von Rissen in solch einem dicken Film [KOZ-2000]. Durch solche Risse sind Legierungselemente nach außen und die Gaskomponenten nach innen diffundiert. Resultierend daraus wachsen Oxide oder Ausscheidungen durch die Risse in der Aluminiumoxidschicht (Abbildung 4-55).

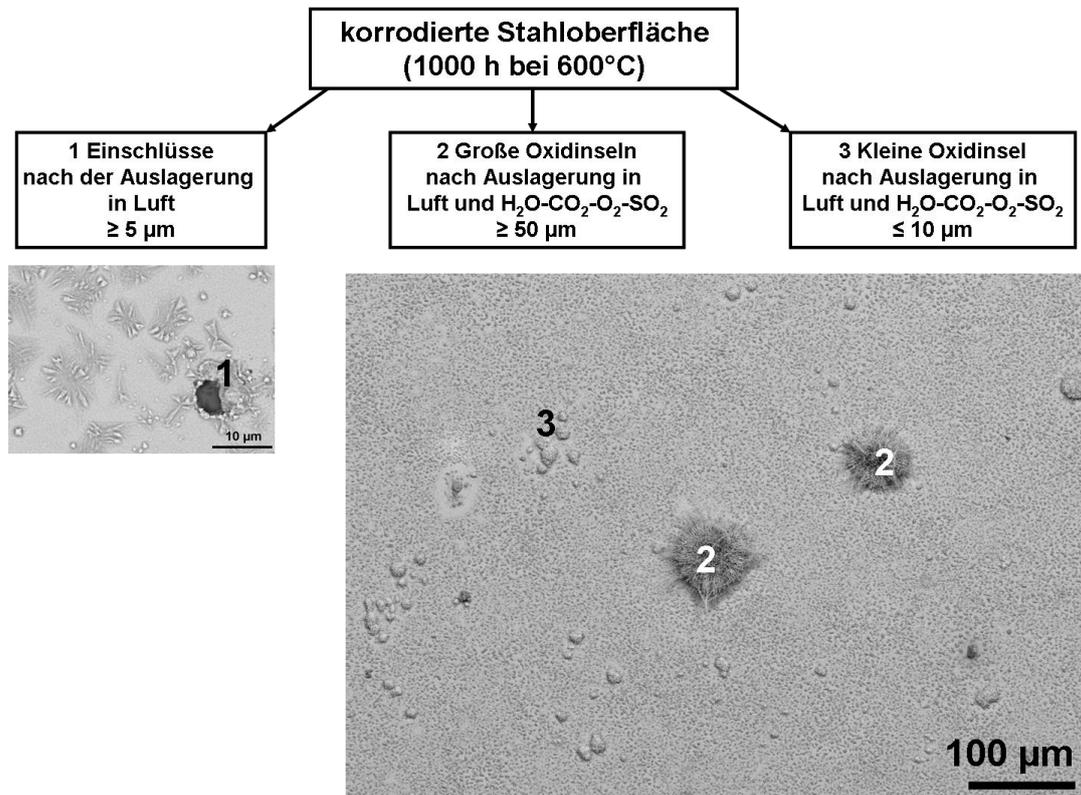


Abb. 4-55 Korrodierte X20-Stahloberfläche nach der Auslagerung in Luft und $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ für 1000 h bei $600^\circ C$

Die zuvor genannten Zusammenhänge sind in den Abbildungen 4-56 und 4-57 schematisch dargestellt.

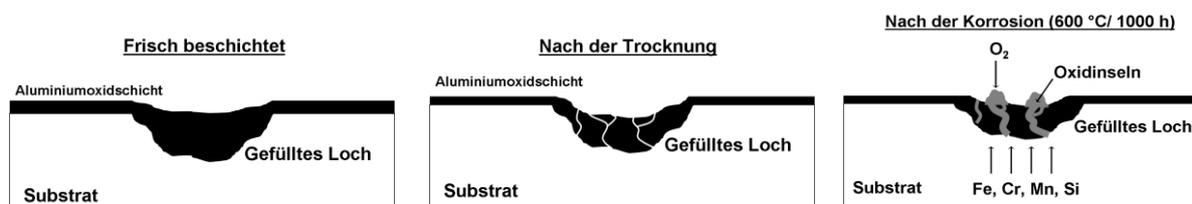


Abb. 4-56 Schematische Darstellung zum Verhalten eines mit Sol gefüllten Loches nach Trocknung und Korrosion in Luft.



Abb. 4-57 Schematische Darstellung zum Verhalten eines Al-O-Einschlusses im Stahl nach der Beschichtung und Auslagerung an Luft.

Ein Abplatzen des Coatings neben dem Al-O-Einschluss, sowie Oxidation in diesen Einschlüssen konnte nicht beobachtet werden. Die Einschlüsse weisen demnach eine Schutzwirkung während der Oxidation in Luft auf.

Lediglich nach der Korrosion in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ ließen sich für beide Stähle Oxidinseln beobachten, deren äußerer und innerer Bereich durch die Aluminiumoxidschicht getrennt ist (Abbildung 4-58). Die Aluminiumoxidschicht an diesen Stellen ist intakt und zeigt keine makroskopischen Risse.

Kleine Oxidinsel (~2 μm)

X12Cr13: $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ / 1000 h / 600 °C

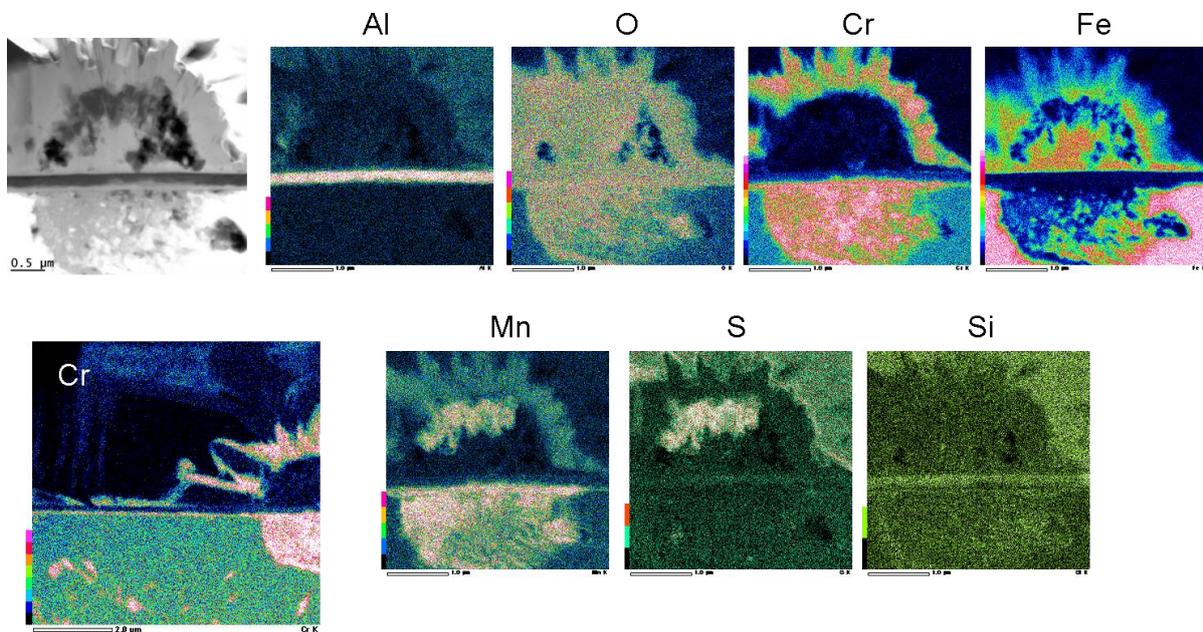


Abb. 4-58 Beispiel einer kleinen Oxidinsel im Coating auf X12Cr13 nach der Auslagerung in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-O}_2$ für 1000 h bei 600 °C

Unterhalb der Al_2O_3 -Schicht hat sich Sauerstoff, Chrom, Eisen und Mangan gemeinsam angereichert. Die Vermutung liegt nahe, dass hier ein Karbid vorlag, welches während des Korrosionsprozesses oxidiert ist. Die Chromkonzentrationen im

Stahl (verkleinerte Darstellung der Chrom-Verteilung) und im Oxid in der Insel unterhalb der Al_2O_3 -Schicht sind ähnlich. Die Elemente Eisen, Chrom und Mangan sind durch die Schicht diffundiert und bilden Oxide, sowie Sulfide/Sulfate oberhalb des Coatings. Abbildung 4-59 fasst diese Überlegungen schematisch zusammen.

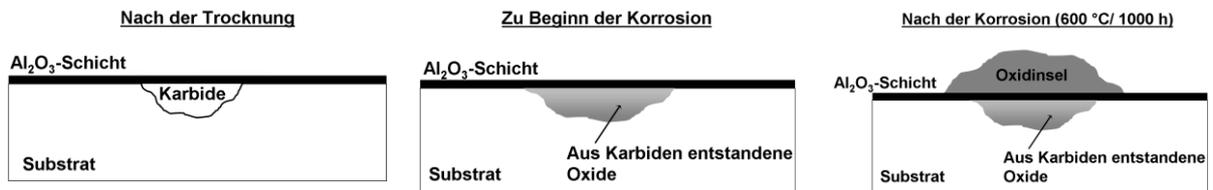


Abb. 4-59 Schematische Darstellung zum Verhalten eines mit Al_2O_3 bedeckten Lochs im Stahl nach der Beschichtung und Auslagerung in Oxyfuel-Atmosphäre.

Die Größe ($< 0,5 \mu\text{m}$) und Verteilung kleiner Löcher entsprechen der M_{23}C_6 -Verteilung entlang von Martensitlatten und Austenitkorngrenzen im Stahl X20 (Vgl. [SKO-2007]). Somit könnten die im TEM beobachteten Löcher im Stahl unterhalb des Coatings durch heraus fallen von Karbiden während der FIB-Präparation entstanden sein (Abbildung 4-60).

Kleines Loch ($\sim 0,4 \mu\text{m}$)

X12Cr13: $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2$ / 1000 h / 600 °C

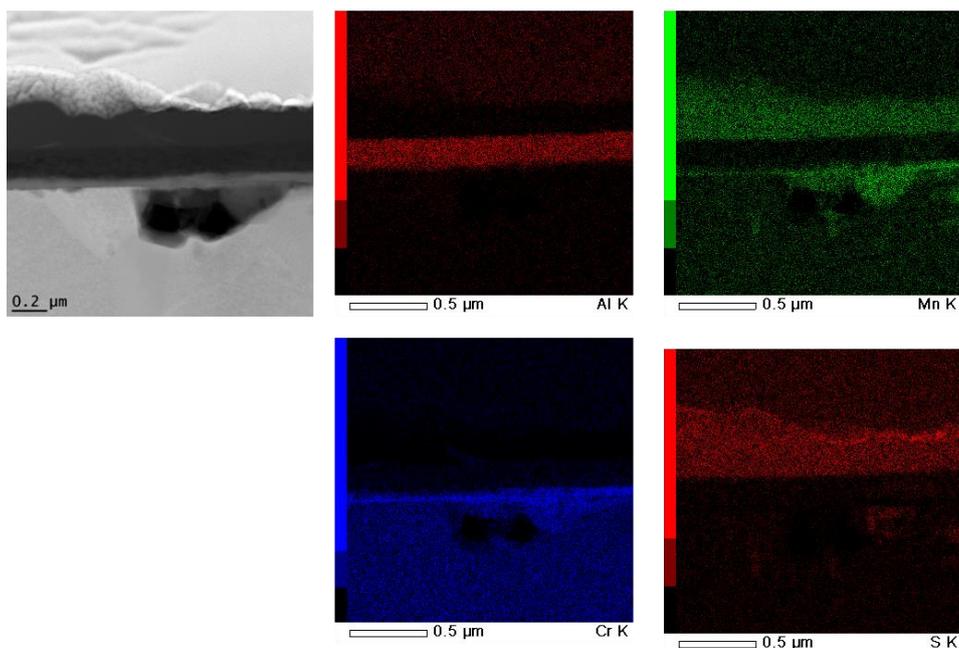


Abb. 4-60 Beispiel eines ungefüllten kleinen Lochs im X12Cr13

Die diskutierten Zusammenhänge in Bezug auf die Einschlüsse und Löcher im Stahl und deren Einfluss auf das Korrosionsverhalten der Stähle X20 und X12Cr13 lassen sich wie folgt schematisch zusammenfassen (Abbildung 4-61).

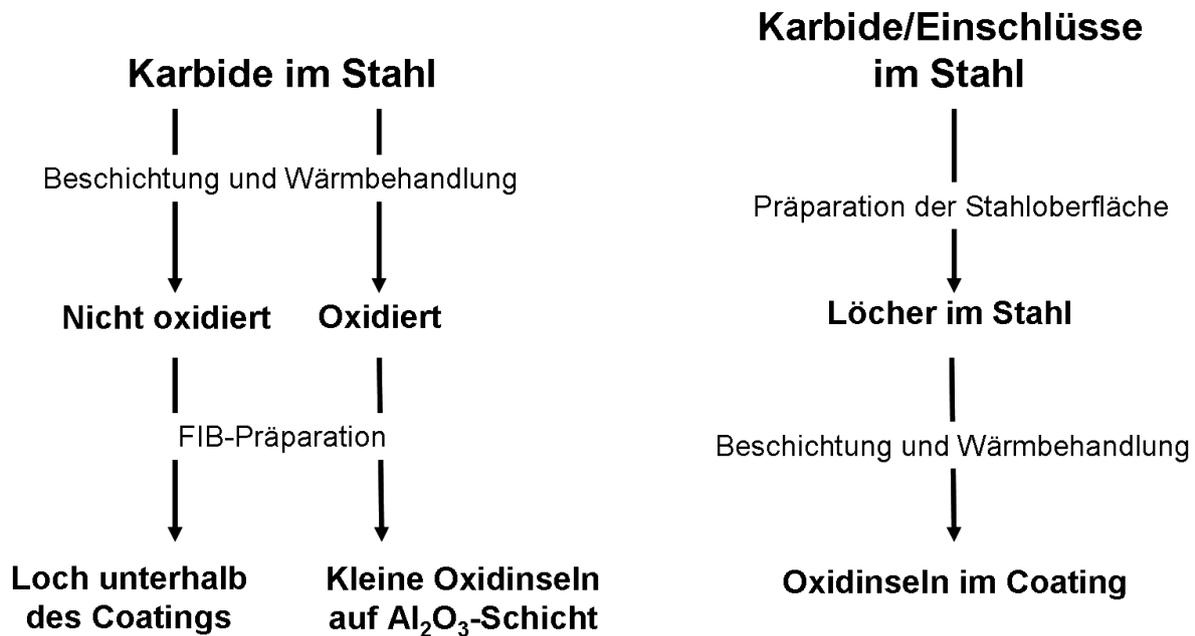


Abb. 4-61 Schematische Zusammenfassung des Einflusses der Substratoberfläche auf den Beschichtungsprozess und die Korrosion

4.4.3 Phasenzusammensetzung des Coatings nach der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$

Nach der Korrosion in der Oxyfuel-Atmosphäre für 1.000 h bei 600 °C konnte eine zweigeteilte Aluminiumoxidschicht auf beiden Stählen beobachtet werden. Die Elementverteilung in der Aluminiumoxidschicht ist in beiden Stählen vergleichbar.

Die genannten wasserhaltigen Phasen im Falle des X12Cr13 passen zu den beobachteten Beugungsbildern (Abbildung 4-47). Aus dem Ergebnis der DTA-TG-Messungen, dass bis 600 °C alle flüchtigen Phasen abgedampft sind, können diese jedoch ausgeschlossen werden (Abbildung 3-10).

Eine Zuordnung der Phasen war lediglich im Coating auf X20 möglich. Nahe der Substratoberfläche haben sich mit dem Aluminiumoxid Chrom, Mangan und Eisen enthaltene Mischoxide gebildet. Im oberen Bereich der Aluminiumoxidschicht ist Silizium angereichert. Oberhalb des Coatings befinden sich Partikel, die hauptsächlich aus Mangansulfat bestehen. Abbildung 4-62 veranschaulicht den

Aufbau der Aluminiumoxidschicht und Abbildung 4-63 stellt diesen schematisch auf X20 nach der Korrosion in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ dar.

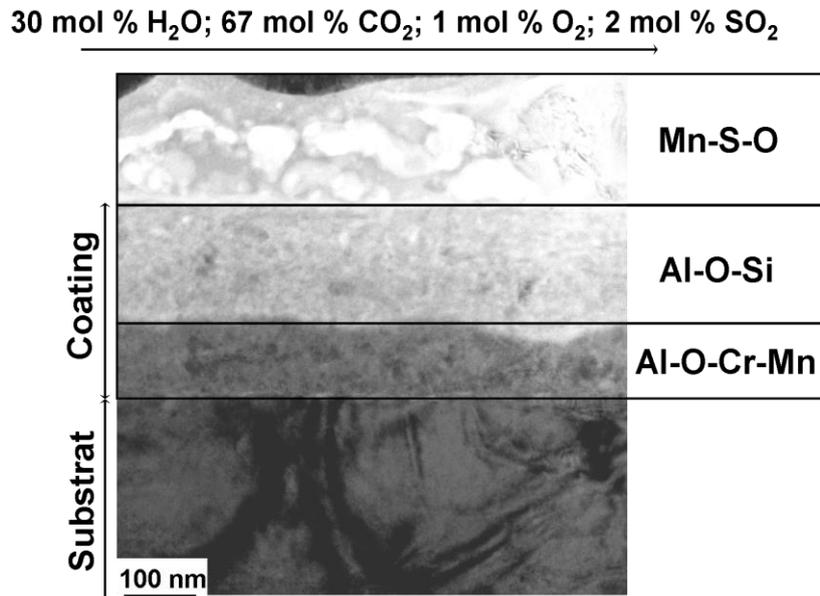


Abb. 4-62 STEM-Bild der Aluminiumoxidschicht auf X20 nach der Korrosion in der Rauchgasatmosphäre und deren Elementverteilung

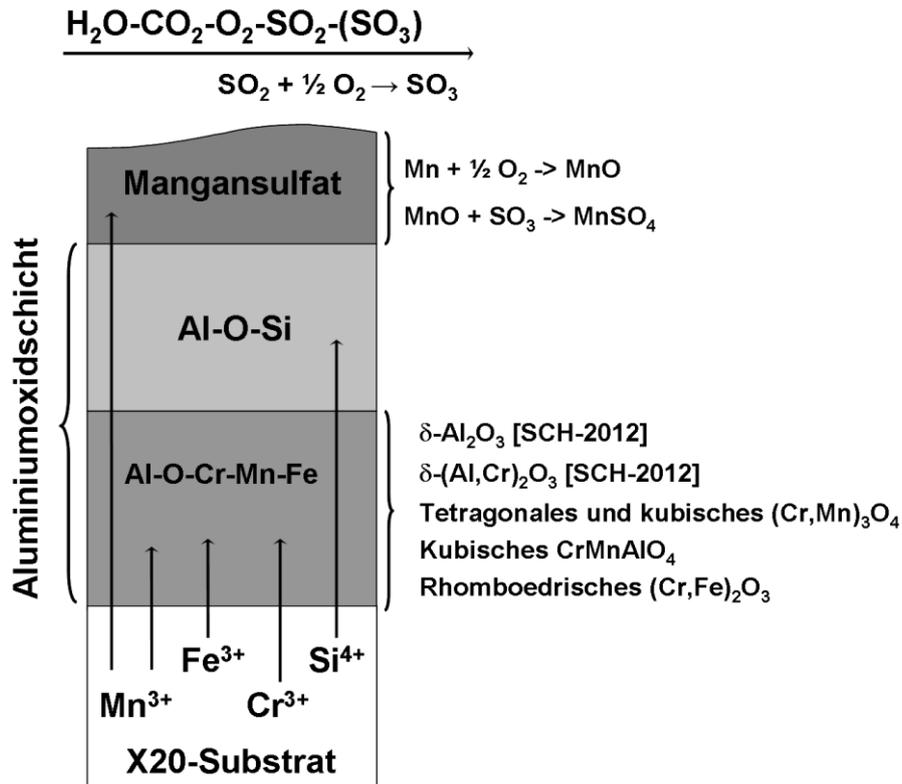


Abb. 4-63 Reaktionen und Phasenbildung in der Aluminiumoxidschicht während der Korrosion in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ für den Stahl X20

Im Folgenden sollen die Reaktionen und Phasenbildung im und auf dem Coating diskutiert werden.

(1) Diffusion von Legierungselementen

Während der 1000stündigen Auslagerung in Luft und $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ diffundieren die Legierungselemente Chrom, Mangan, Eisen und Silizium in die Aluminiumoxidschicht. Die Diffusionstiefen unterscheiden sich für die unterschiedlichen Stahlzusammensetzungen und Atmosphären (Tabelle 4-8).

Tabelle 4-8

Diffusionstiefen von Chrom, Mangan, Eisen und Silizium in Abhängigkeit von der Atmosphäre, Substratmaterial und Schichtdicke

Stahl	X20		X12Cr13	
	Luft	Oxyfuel	Luft	Oxyfuel
Schichtdicke	~ 400 nm	~ 250 nm	~ 400 nm	~ 240 nm
Cr	~ 310 nm	~ 180 nm	~ 100 nm	~ 50 nm
Mn	~ 310 nm	~ 180 nm	~ 300 nm	~ 50 nm
Fe	~ 400 nm	~ 250 nm	~ 400 nm	~ 50 nm
Si	Rauschen	~ 250 nm	Rauschen	~ 240 nm

Nach der Auslagerung in Luft konnte Eisen in der gesamten ~400 nm dicken Aluminiumoxidschicht auf dem Stahl X20 detektiert werden. Chrom und Mangan hingegen sind bis ca. 300 nm in die Aluminiumoxidschicht diffundiert. Nach der Auslagerung des Stahls X20 in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ zeigte sich das gleiche Diffusionsverhalten für Eisen, Chrom und Mangan wie in Luft. Zusätzlich wurde Silizium im gesamten Coating festgestellt. Mangan diffundierte außerdem durch die gesamte Schicht und reicherte sich mit Schwefel oberhalb des Coatings an.

Für den Stahl X12Cr13 konnte das gleiche Diffusionsverhalten für Eisen und Mangan wie für den Stahl X20 nach der Auslagerung in Luft beobachtet werden. Chrom wurde lediglich an der Substratoberfläche detektiert. Während der Korrosion in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ diffundierten Chrom, Mangan und Eisen ca. 50 nm tief in die ~240 nm dicke Aluminiumoxidschicht. Silizium hingegen wurde in der gesamten Schicht detektiert. Äquivalent zum Stahl X20 diffundierte Mangan durch das gesamte Coating und reicherte sich mit Schwefel oberhalb der Schicht an.

Für die industrielle Anwendung ist vor allem das Korrosionsverhalten des Coatings in der Rauchgasatmosphäre von großer Bedeutung. Demnach ergibt sich aus den experimentellen Ergebnissen in der Oxyfuel-Atmosphäre für Chrom, Mangan, Eisen und Silizium folgendes Diffusionsprofil in der Aluminiumoxidschicht (Abbildung 4-64).

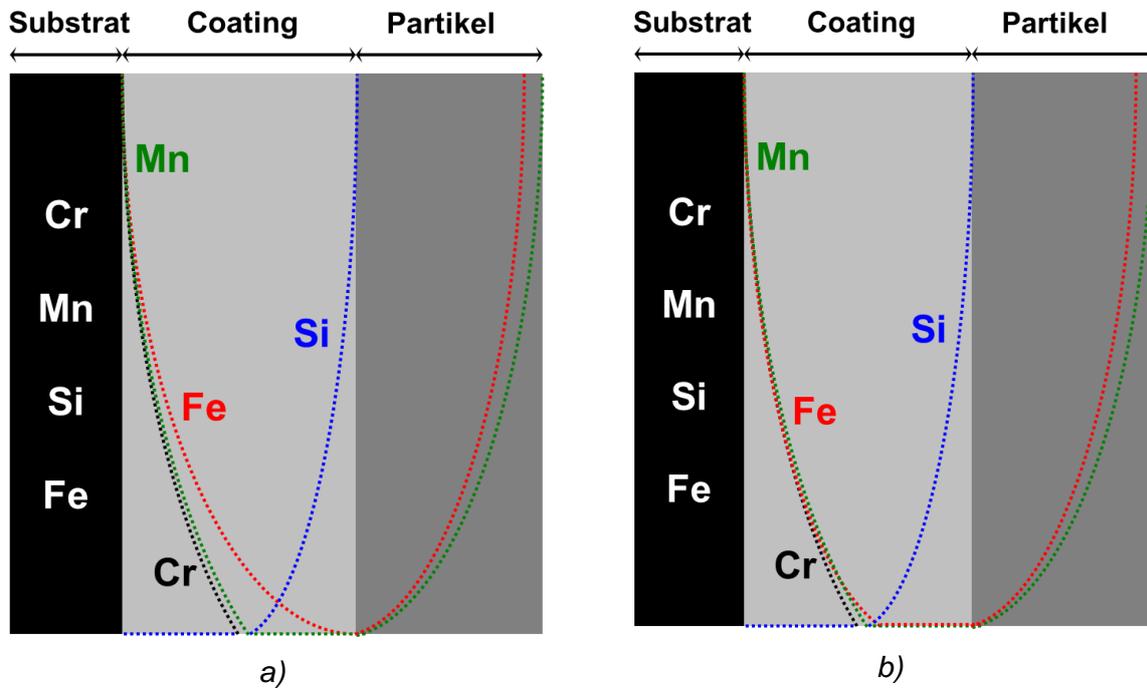


Abb. 4-64 Diffusionsprofil von Cr, Mn, Si und Fe in die Aluminiumoxidschicht während der Korrosion in $H_2O-CO_2-O_2-SO_2$ für a) X20 und b) X12Cr13

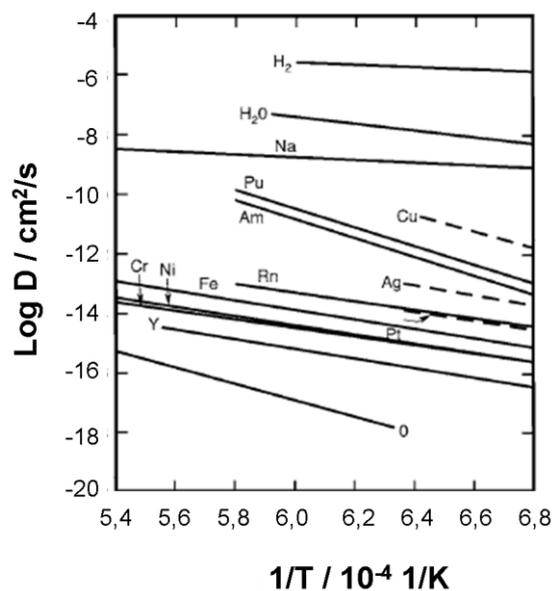


Abb. 4-65 Diffusionskoeffizienten verschiedener Stoffe in Aluminiumoxid als Arrhenius-Darstellung [DOR-2006]

Die Diffusion von Eisen und Mangan in δ -Aluminiumoxid erfolgt schneller, als die für Chrom. Eisen und Mangan wurden sowohl im als auch oberhalb des Coatings detektiert. Chrom hingegen ist in der Aluminiumoxidschicht lediglich nahe der Substratoberfläche angereichert. Gleiches Diffusionsverhalten wird in der Literatur für Chrom und Eisen in α - Al_2O_3 beobachtet [DOR-2006].

Doremus et al. [DOR-2006] fassten das Diffusionsverhalten verschiedener Stoffe in α - Al_2O_3 in Abhängigkeit von der Temperatur zusammen (Abbildung 4-65). Über das Diffusionsverhalten von Legierungselementen aus Stählen in Übergangstonerden wurde bisher nicht berichtet. Dressler et al. [DRE-2012] diskutierte die Diffusion von Chrom aus dem IN 718 in θ - Al_2O_3 . Die Diffusion von Chrom in die Aluminiumoxidschicht führte zur Bildung von Al-Cr-Mischoxiden ($(\text{Cr,Al})_5\text{O}_{12}$ und $(\text{Cr,Al})_2\text{O}_3$). Solche Mischoxide dienen als Diffusionssperre gegenüber Sauerstoff [LIN-2008]. Des Weiteren bildeten sich neben Cr(III)-Oxiden, auch Cr(VI)-Oxide. Auf den Proben B1 und D1 (X12Cr13-beschichtet/unbeschichtet) haben sich Oxidinseln und -schichten gebildet. Im Falle der Chromanreicherung im Oxid an der Grenzfläche zum Gas (Abbildung 4-26) könnte es sich demnach um Chrom(VI)-Oxid-Nadeln handeln, wie in [GES-2014] beschrieben. Allerdings konnte bei den TEM-Analysen lediglich Cr_2O_3 nachgewiesen werden.

(2) Phasenbestand im Coating

δ - Al_2O_3 ist die vorherrschende Phase im Coating. Die Struktur dieses Aluminiumoxids leitet sich von der des Spinells ab [WOL-2000] und kann Fremdatome aufnehmen [CRE-2003]. Die Aluminiumionen besetzen Oktaeder- und Tetraederlücken, wobei nicht alle Gitterplätze der Normalspinellstruktur von Aluminiumatomen besetzt sind. Somit können die dreiwertigen Cr-, Mn- und Fe-Ionen freie Aluminiumplätze besetzen. Weiterhin können dreiwertige Chrom- (Cr^{3+}), Mangan- (Mn^{3+}) und Eisen- (Fe^{3+}) Ionen, aufgrund ihrer ähnlichen Ionenradien ($\text{Cr}^{3+} = 0,62 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $\text{Mn}^{3+} = 0,65 \cdot 10^{-10} \text{ m}$; $\text{Fe}^{3+} = 0,65 \cdot 10^{-10} \text{ m}$, $\text{Al}^{3+} = 0,54 \cdot 10^{-10} \text{ m}$ [148]), dreiwertige Aluminiumionen (Al^{3+}) sowohl auf Tetraeder- als auch Oktaederplätzen ersetzen. Wie die TEM-Ergebnisse gezeigt haben, bilden sich aufgrund dieser Substitution und Besetzung Mischoxide in der Aluminiumoxidschicht (z.B. δ - $(\text{Al,Cr})_2\text{O}_3$, δ - $(\text{Al,Mn})_2\text{O}_3$). Zusätzlich können die Ionen gemeinsam in die Struktur eingebaut werden (z.B. δ - $(\text{Al,Cr,Mn})_2\text{O}_3$). Dies deutet auf einen Transport

von Chrom, Mangan und Eisen über die freien Aluminiumplätze in der Aluminiumoxid-Struktur hin.

Nach der Auslagerung in Oxyfuel-Atmosphäre reichte sich Silizium an der Coating/Gas-Grenzfläche an. Eine Phasenidentifikation war in dieser Region nicht möglich. Es ist davon auszugehen, dass es sich hierbei ebenfalls um die Bildung von Mischoxiden handelt. Der Ionenradius von vierwertigem Silizium beträgt $\text{Si}^{4+} = 0,4 \cdot 10^{-10} \text{ m}$. Die Substitution von Silizium und Aluminium wurde ebenfalls von Greskovich et al. [GRE-2001] beschrieben.

(3) Phasenbildung oberhalb des Coating

Abbildung 4-66 zeigt die Mn-S-O-haltigen Partikel auf der Aluminiumoxidschicht nach der Auslagerung in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ für 1.000 h bei 600 °C für den Stahl X20.

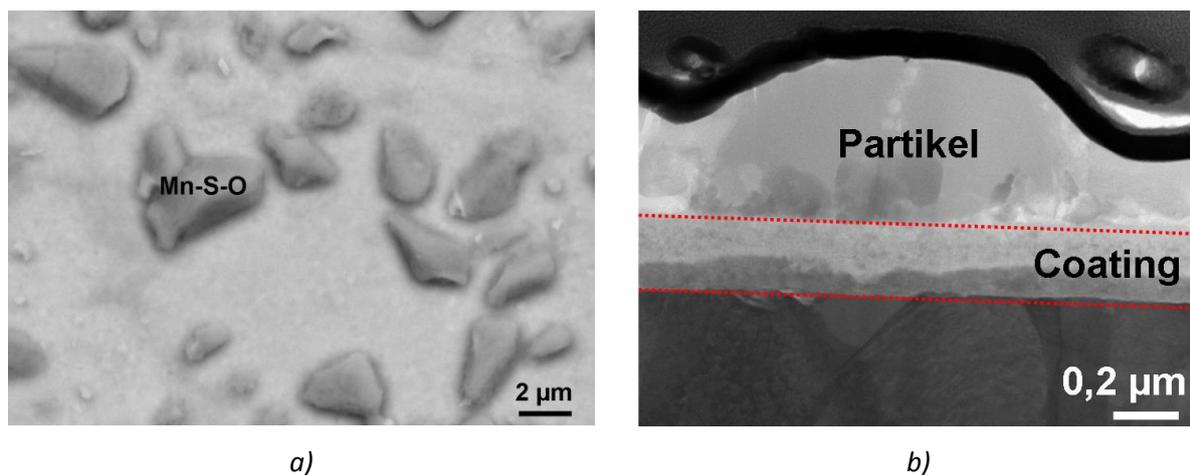


Abb. 4-66 a) Rasterelektronenmikroskopische und b) Transmissionselektronische Aufnahme der Mn-S-O-Partikel auf dem Coating des Stahls X20 nach der Auslagerung in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ für 1.000 h bei 600 °C

Unterhalb der Partikel findet sich eine Anreicherung von Silizium in der Aluminiumoxidschicht. In einer $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$ -Atmosphäre konnte nach Auslagerung für 1.000 h bei 600 °C kein Silizium im Coating und keine Mangananreicherung oberhalb des Coatings auf dem Stahl X20 detektiert werden [SCH-2013]. Silizium und Mangan scheinen während der Korrosion in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2$ an der Coatingoberfläche abzdampfen. Bilden sich Mn-S-O-Partikel oberhalb des Coatings wird dieses Abdampfen offenbar verhindert. Demnach agiert die Mn-S-O-Phase oberhalb des Coatings in der $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ -Atmosphäre als Diffusionssperre gegen Silizium.

Die Mn-S-O-Phase konnte mittels TEM nicht identifiziert werden. Die nachfolgende chemische und thermodynamische Betrachtung lässt den Schluss zu, dass es sich hierbei um Mangansulfat handelt. Mangan diffundiert aus dem Stahl durch die gesamte Aluminiumoxidschicht. Es wird vermutet, dass sich anfangs Mangan-II-Oxid, wie von [GES-1980] beschrieben, bildet. Neben SO_2 in der Atmosphäre bildet sich SO_3 nach Gleichung (4-6):



Durch die Reaktion von MnO mit dem in der Atmosphäre befindlichen SO_3 entsteht Mangansulfat (MnSO_4) nach Gleichung (4-7):



Die Annahme, dass sich Mangansulfat oberhalb des Coatings gebildet hat, wird durch Rechnungen mithilfe der thermodynamischen Software „Factsage“ gestützt (Abbildung 4-67). Die Rechnung ermöglichte die Ermittlung der Partialdrücke der einzelnen Gase. Somit ist bei 600 °C der SO_3 -Partialdruck mit 0,0057 bar größer als der SO_2 -Partialdruck mit 0,0043 bar. Bei einem SO_2 -Partialdruck von 0,0043 bar und SO_3 -Partialdruck von 0,0057 bar ist Mangansulfat bei 600 °C die thermodynamisch stabile Phase (Abbildung 4-67).

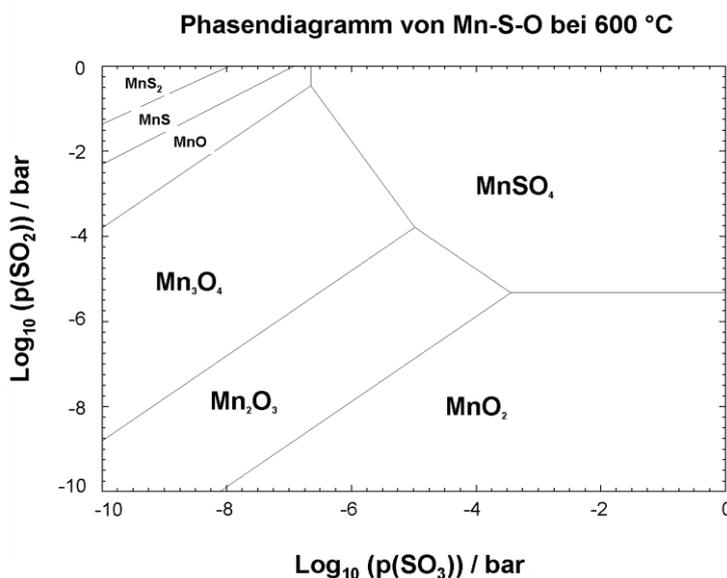


Abb. 4-67 Bildung der thermodynamisch stabilen Phase als Funktion des SO_2 - und SO_3 -Partialdruckes bei 600 °C. ($p_{\text{SO}_3} = 0,0057 \text{ bar}$; $p_{\text{SO}_2} = 0,0043 \text{ bar}$)

4.5 Zusammenfassung

Die Anforderungen an das zu entwickelnde Coating waren: chemische Stabilität gegenüber dem Substrat, gute Haftung und effektive Behinderung des Transportes von Gaskomponenten.

Nach der Auslagerung in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ für 1000 h bei 600 °C haben sich auf beiden unbeschichteten Stählen (X20, X12Cr13) dicke mehrlagige Oxidschichtsysteme ($\sim 30\mu\text{m}$, $\sim 60\mu\text{m}$) gebildet. Diese bestehen von der Gasseite aus gesehen aus Hämatit, Magnetit und Cr_2O_3 -Bändern in einer Fe-Cr-O-Matrix (z.B. FeCr_2O_4). An der X20-Oberfläche befinden sich Eisen- und Chrom-Sulfide und an der X12Cr13-Oberfläche Mangansulfide. Unterhalb der Oxidschicht konnte auf X20 eine Aufkohlungszone bis $\sim 100\mu\text{m}$ und auf X12Cr13 bis $\sim 20\mu\text{m}$ beobachtet werden.

Die beschichteten Stähle (X20, X12Cr13) hingegen zeigen, dass die $\sim 400\text{ nm}$ dicke Aluminiumoxidschicht die Korrosion unter diesen Bedingungen signifikant verringert. Schwefel und Kohlenstoff konnten an den Substratoberflächen bzw. unterhalb des Coatings nicht beobachtet werden. Somit konnte der Transport von SO_2 und CO_2 in und durch die Aluminiumoxidschicht effektiv behindert werden. In der Aluminiumoxidschicht kommt es aufgrund der Diffusion von Legierungselementen (Cr, Mn, Si) in das Coating zur Bildung von Mischoxiden.

5 Bewertung und Ausblick

Ausgangspunkt der Untersuchungen zur Herstellbarkeit von Aluminiumoxidschichten über das Sol-Gel-Verfahren waren die im BAM-Fachbereich 5.6 erzielten Ergebnisse zum Spin-Coating mit modifizierten Yoldas- und Böhmit-Solen. Dabei war zu prüfen, ob sich modifizierte Yoldas-Sole durch geeignete Variation der Zusammensetzung auch für das Dip- und Spray-Coating eignen. Kriterien der Eignung für die Sole waren die Langzeitstabilität (Wochen bis Monate) und die Ausbildung geschlossener, rissfreier und gut haftender Schichten auf polierten Metalloberflächen. Diese Aluminiumoxidschicht auf herkömmlichen Kraftwerkstählen sollte eine hohe Schutzwirkung gegenüber der Korrosion in $\text{H}_2\text{O-CO}_2\text{-O}_2\text{-SO}_2$ für 1000 h bei $600\text{ }^\circ\text{C}$ haben.

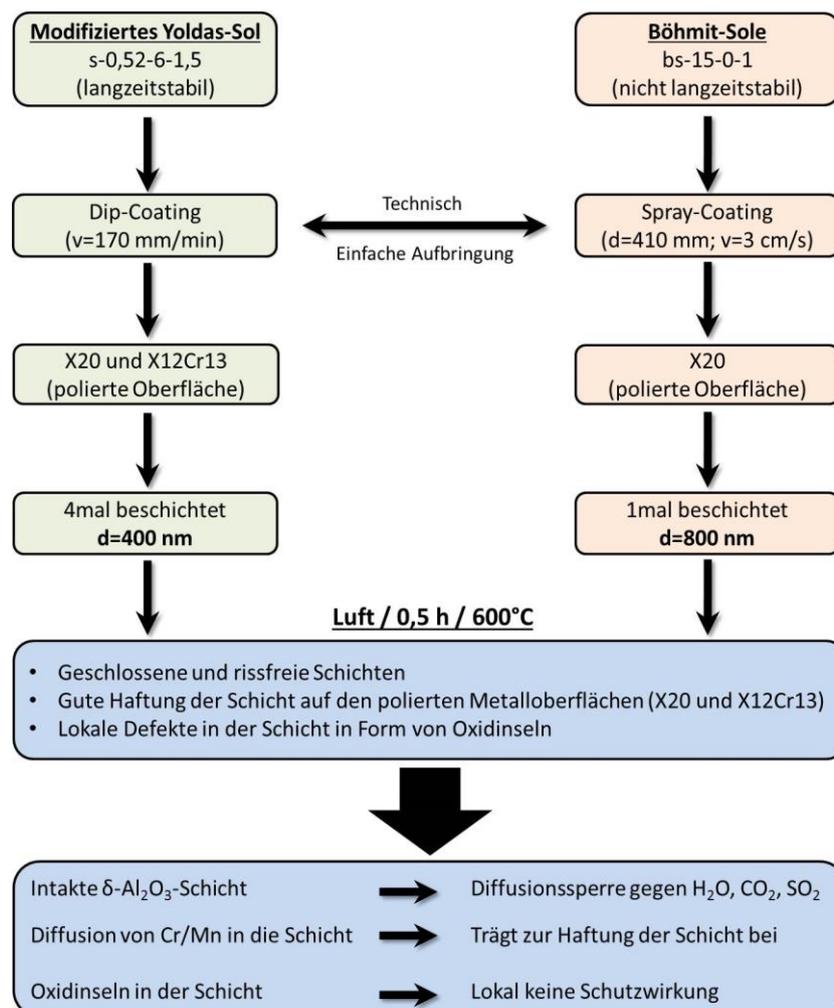


Abb. 5-1 Schematische Darstellung der erfüllten Anforderungen

Abbildung 5-1 fasst die erfüllten Anforderungen für die Sol-Gel-Beschichtung von herkömmlichen Kraftwerkstählen mittels Tauch- und Sprühmethode und deren Schutzwirkung unter Oxyfuelbedingung zusammen.

Das nach dem Yoldas-Verfahren hergestellte Sol s-0,52-6-1,5 erfüllt das Kriterium der Langzeitstabilität. Mithilfe der Tauchmethode wurden X20 und X12Cr13 mit diesem Sol erfolgreich beschichtet. Eine Schichtdicke von mindestens 400 nm ist notwendig, damit nach der Wärmebehandlung in Luft bei 600 °C für 0,5 h eine geschlossene, rissfreie Schicht auf beiden Stählen (X20, X12Cr13) entsteht. Ein Benetzungswinkel von $\sim 68^\circ$ war geeignet, um die Stahlproben mittels Tauchens hinreichend bezüglich der Haftung zu beschichten.

Beim Sprühen bildeten die modifizierten Yoldas-Sole keine geschlossenen und rissfreien Schichten. Die Aufbringung solch einer Schicht war lediglich möglich, wenn das Netzmittel HP140 dem wässrigen Böhmit-Sol bs-15-0-1 zugesetzt wurde und die Substrate (IN 718, X20) mit HP140 beschichtet waren. Bei einem Sprühabstand von $d = 410$ mm und einer Sprühgeschwindigkeit von $v = 3$ cm/s ist nur ein Beschichtungsschritt notwendig, um rissfreie und geschlossene Schichten mit einer Dicke von 800 nm zu erzielen.

Fehlstellen im Substrat der Größe $> 1\mu\text{m}$ beeinträchtigen durch Bildung von Oxidinseln lokal die Wirksamkeit der Schicht. In Bezug auf diese Fehlstellen im Coating und die Anwendung dieser Schicht für industrielle Zwecke sollte eine maximale Rautiefe definiert werden, um die Anwendung auf technischen Oberflächen einschätzen zu können. Fehlstellen im Substrat der Größe $< 1\mu\text{m}$ bewirken kein Unterkriechen der Schicht. Demnach findet keine Grenzflächendiffusion statt.

Die frisch präparierte Aluminiumoxidschicht besteht aus amorphen Anteilen. Die Legierungselemente Eisen, Chrom und Mangan sind in die Aluminiumoxidschicht diffundiert und haben Mischoxide gebildet. Demnach findet eine chemische Interaktion zwischen den Legierungselementen und dem Coating statt. Vor allem die Chromdiffusion und Bildung von Chrom-Aluminium-Oxiden tragen zur Haftung der Schicht auf X20 und X12Cr13 bei.

Nach der Auslagerung für 1000 h in $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2-\text{O}_2-\text{SO}_2$ bei 600 °C haben sich auf den unbeschichteten Stählen X20 und X12Cr13 mehrphasige Schichten, bestehend aus Hämatit, Magnetit, Chromoxiden und Sulfiden gebildet. Die Dicken betragen $\sim 60\mu\text{m}$ für X20 und $\sim 30\mu\text{m}$ für X12Cr13. Die mittels Tauchen (Sol s-0,52-6-1,5) beschichteten X20- und X12Cr13-Proben (A4, B3) sowie die mittels Sprühen

(Böhmit-Sol bs-15-0-1) beschichtete X20-Probe zeigen unter den gleichen Bedingungen keine Oxidschichten. Die Oxidinseln im Coating sind nach 1000 h Auslagerungszeit in Oxyfuel-Atmosphäre deutlich dünner ($<10 \mu\text{m}$), als die Oxidschichten auf den unbeschichteten Substraten. Das Wachstum der Oxidschichten auf den unbeschichteten Substraten erfolgt ungehindert. Demnach ist die Wachstumsrate der Oxidinseln geringer als die der Oxidschicht. Im Bereich des intakten Coatings liegt eine hohe Schutzwirkung vor. Folglich agiert die mittels beider Beschichtungsmethoden hergestellte Aluminiumoxidschicht ($\delta\text{-Al}_2\text{O}_3$) als Diffusionssperre gegen H_2O , SO_2 sowie CO_2 und verringert die Oxidation. Oberhalb des Coatings befinden sich Mangansulfat-Partikel, welche die Aluminiumoxidschicht in ihrer Schutzwirkung nicht beeinträchtigen.

Abschließend lässt sich sagen, dass die über das Sol-Gel-Verfahren hergestellten Al_2O_3 -Schichten mit einer Dicke von $\sim 400 \text{ nm}$ mittels der Tauch- und $\sim 800 \text{ nm}$ mittels der Sprühmethode einen hinreichenden Hochtemperaturkorrosionsschutz auf X20CrMoV12-1 und X12Cr13 bei Einwirkung von Oxyfuel-Atmosphäre ermöglichen und daher eine industrielle Anwendung finden könnten.

6 Literaturverzeichnis

- [ABE-2009] J. P. Abellán, T. Olszewski, H. J. Penkalla, G.H. Meier, L. Singheiser, W.J. Quadackers, *Materials at High Temperatures*, Volume 26, Issue 1, 2009, S. 63-72
- [AGÜ-2007] A. Agüero, R. Muelas, M. Gutiérrez, R. Van Vulpen, S. Osgerby, J.P. Banks, *Surface & Coatings Technology*, Volume 201, Issue 14, 2007, S. 6253-6260
- [AND-1995] A. G. Andersen and P. Kofstad, *Oxidation of Metals*, Volume 43, Issue 3-4, 1995, S. 301-315
- [ASM-1980] C. de Asmundis, F. Gesmundo and C. Bottino, *Oxidation of Metals*, Volume 14, Issue 4, 1980, S. 351-361
- [ASM-2011] *Asm Specialty Handbook, Carbon and Alloy Steels*, S. 510
- [AUE-1996] P. Auerkari, *VTT Manufacturing Technology*, Espoo, 1996, ISBN 951-38-4987-2
- [BEA-1996] J. K. Beattie, J. K. Cleaver, T. D. Waite, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 111, Issue 1-2, 1996, S. 131-138
- [BUL-2007] H.-J. Bullinger, *Technologieführer*, Springer, 2007, ISBN-10-3-540-33788-1
- [BÜR-2011] R. Bürgel, H.J. Maier, T. Niendorf, *Vieweg+Teubner Verlag*, 2011, ISBN 3834813885
- [BRI-1990] C.J. Brinker and G. W. Scherer, *Acedemic Press*, 1990, ISBN 0-12-134970-5
- [BRO-2009] T. Brock, M. Groteklaes und P. Mischke, *Vincentz Network*, 2009, ISBN 978-3-86630-848-0
- [BRU-1999] M.P.B. van Bruggen, M. Donker, H.N.W. Lekkerkerker, T.L. Hughes, *Colloids and Surfaces A Physicochemical and Engineering Aspects*, Volume 150, Issue 1-3, 1999, S. 115-128
- [CHA-1975] B. Chatterjee, A.J. Dowell, *Corrosion Science*, Volume 15, Issue 6-12, 1975, S. 639-648
- [CHE-2001] Y.-Y. Chen, W.-C. J. Wei, *Journal of the European Ceramic Society*, Volume 21, Issue 14, 2001, S. 2535-2540
- [CHO-2003] K.L. Choy, *Progress in Materials Science*, Volume 48, Issue 2, 2003, S. 57-170

- [CLA-1989] D.E. Clark, W. J. Dalzell Jr., B.L. Adams, United States Patent, Patent Number: 4.801.399, 1989
- [COG-2014] [http://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/CADD8A0C6E8E10B4C125757700444F64/\\$File/HYDROPAL_AT_r_140_E.pdf](http://e-applications.basf-ag.de/data/basf-pcan/pds2/pds2-web.nsf/CADD8A0C6E8E10B4C125757700444F64/$File/HYDROPAL_AT_r_140_E.pdf)
- [COO-2005] <http://www.COORETEC.de>, erstellt 2005
- [COR-2012] S. E. Cordes, CIRP Journal of Manufacturing Science and Technology, Volume 5, Issue 1, 2012, S. 20–25
- [COS-1996] <http://www.cost.eu>, COST 501, Final Report: “Assessment of Steam Oxidation and Fireside Corrosion of 9-12% Cr Steels”, erstellt 1996
- [CRE-2003] R. Cremer, Dissertation, RWTH Aachen, 1997, (zitiert nach O. Kyrlyov, Dissertation, RWTH Aachen, 2003)
- [DAR-2010] G. Darut, F. Ben-Ettouil, A. Denoirjean, G. Montavon, H. Ageorges, and P. Fauchais, Journal of Thermal Spray Technology, Volume 19, Issue 1-2, 2010, S. 275-285
- [DEW-2007] www.dew-stahl.com, Werkstoffdatenblatt 1.4006 (X12Cr13), erstellt 2007
- [DIN-2011] DIN EN ISO 8044
- [DOR-2006] R.H. Doremus, Journal of applied physics, Volume 100, 2006, S. 101301-1 – 101301-17
- [DÖR-2007] I. Dörfel, TEM-Bericht, 2007
- [DÖR-2008] I. Dörfel, TEM-Bericht, 2008
- [DRE-2006] M. Dressler, Dissertation, TU Bergakademie Freiberg, 2006
- [DRE-2007] M. Dressler, M. Nofz, F. Malz, J. Pauli, C. Jäger, S. Reinsch, G. Scholz, Journal of Solid State and Chemistry, Volume 180, Issue 9, 2007, S. 2409-2419
- [DRE-2008] M. Dressler, M. Nofz, J. Pauli, C. Jäger, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 47, 2008, S. 260–267
- [DRE-2008-A] M. Dressler, M. Nofz, I. Dörfel, R. Saliwan-Neumann, Surface & Coatings Technology, Volume 202, Issue 24, 2008, S. 6095–6102
- [DRE-2012] M. Dressler, M. Nofz, I. Dörfel, R. Saliwan Neumann, Thin Solid Films, Volume 520, Issue 13, 2012, S. 4344–4349
- [EGG-1987] G. Eggeler, N. Nilsvang, B. Ilschner, Steel Research, Volume 58, Issue 2, 1987, S. 97–103
- [ESS-2008] E. Essuman, G. H. Meier, J. Zurek, M. Hänsel, W. J. Quadackers, Oxidation of Metals, Volume 69, Issue 3-4, 2008, S. 143–162

- [ESU-1994] K. Esumi, Y. Takaku, H. Otsuka, American Chemical Society Langmuir, Volume 10, 1994, S. 3250-3254
- [ETZ-2006] F.M. Etzler, 4: 215-236, Ed. K.L. Mittal, 2006
- [FAT-1971] T. Flatley and N. Birks, Journal of the Iron Steel Institute (London), Volume 209, Issue 7, 1971, S. 523-532
- [FEH-2007] G. Fehring, Dissertation, Universität des Saarlandes, 2007
- [FEI-2009] M. Feigl, Marianne Nofz, W. Schulz, D. Hünert, I. Dörfel, R. Saliwan Neumann, A. Kranzmann, Beitrag zur Eurocorr 2009, Nizza, N°8158
- [FEI-2010] M. Feigl, M. Nofz, R. Sojref, A. Kohl, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 55, Issue 2, 2010, S. 191-198
- [FEI-2011] M. Feigl, Dissertation, TU Clausthal, 2011
- [FEY-2012] J. Feys, P. Vermeir, P. Lommens, S. C. Hopkins, X. Granados, B.A. Glowacki, M. Baecker, E. Reich, S. Ricard, B. Holzapfel, P. Van Der Voort and I. Van Driessche, Journal of Materials Chemistry, Volume 22, Issue 9, 2012, S. 3717-3726
- [FIS-2009] F. Fischer, St. Bauer, Chemie in Unserer Zeit, Volume 43, Issue 6, 2009, S. 376 – 383
- [FOX-1991] P. Fox, D. G. Lees, and G. W. Lorimer, Oxidation of Metals, Volume 36, Issue 5-6, 1991, S. 491-503
- [FUJ-1964] C. T. Fujii and R. A. Meussner, Journal of the Electrochemical Society, Volume 111, Issue 11, 1964, S. 1215-1221
- [FUJ-1967] C. T. Fujii and R. A. Meussner, Journal of the Electrochemical Society, Volume 114, Issue 5, 1967, S. 435-442
- [FUN-1959] K. Funaki and Y. Shimizu, Kogyo Kagaku Zasshi, Volume 62, 1959, S. 782-787
- [FRY-2002] A. Fry, S. Osgerby, M. Wright, National Physical Laboratory, 2002, ISSN 1473-2734
- [GAN-2006] D. Gandy, X20 CrMoV12-1 Steel Handbook. EPRI, Palo Alto, CA: 2006. 1012740
- [GES-1980] F. Gesmundo, C. de Asmundis, and C. Bottino, Oxidation of Metals, Volume 14, Issue 1, 1980, S. 15-29
- [GES-2014] GESTIS-Stoffdatenbank des IFA, Chrom(VI)-Oxid, abgerufen 2014
- [GIG-1980] G.S. Giggins and F.S. Pettit, Oxidation of Metals, Volume 14, Issue 5, 1980, S. 363-413
- [GLE-1977] R.A. Gledhill, A.J. Kinloch, S.J. Shaw, The Journal of Adhesion, Volume 9, Issue 1, 1977, S. 81-85

- [HEL-2006] S. Hellfritsch, S. Gonschorek, R. Wilhelm, J. Löser, M. Klemm, S. Weigl, U. Gampe, Beitrag zum Kraftwerkschemischen Kolloquium 2006
- [GRE-2001] C. Greskovich and J. A. Brewer, Journal of the American Ceramic Society, Volume 84, Issue 2, 2001, S. 420–425
- [GRO-2011] K.-H. Grote und J. Feldhusen, Springer Verlag, 2012, ISBN-10: 3642173055
- [HAL-2004] J. Hald, Beitrag zur VGB Tagung 2004
- [HAN-2009] A. N. Hansson, M. Montgomery, M. A.J. Somers, Oxidation of Metals, Volume 71, Issue 3-4, 2009, S. 201-218
- [HOC-1976] M. G. Hocking and V. Vasantasree, Corrosion Science, Volume 16, Issue 5, 1976, S. 279-295
- [HUA-1984] T.T. Huang, B. Perterson, D.A. Shores and E. Pfender, Corrosion Science, Volume 24, Issue 3, 1984, S. 167-173
- [HÜB-2006] T. Hübert, J. Schwarz, B. Oertel, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 38, Issue 2, 2006, S. 179-184
- [HU-2004] Z.-F. Hu and Z.-G. Yang, Materials Science and Engineering A 383, 2004, S. 224-228
- [HÜN-2009] D. Huenert, W. Schulz, A. Kranzmann, Beitrag zur Nace 2009, paper no. 09263
- [HÜN-2010] D. Hünert, BAM-Dissertation, 2010, ISBN 978-3-9813550-4-8
- [HÜN-2011] D. Huenert, A. Kranzmann, Corrosion Science, Volume 53, Issue 6, 2011, S. 2306–2317
- [IBZ-2011] www.ibzag.ch, IBZAG Rund ums Kleben, Grundlagen des Klebens
- [IWS-2014] Kontaktwinkelmessgerät OCA-20, © Fraunhofer IWS Dresden
- [JÄR-2003] A. Järtnäs, J.-E. Svensson, L.-G. Johannson, Oxidation of Metals, Volume 60, Issue 5-6, 2003, S. 427-445
- [JÄR-2003-A] A. Järtnäs, J.-E. Svensson, H. Astemann, L.-G. Johannson, Beitrag zum John Stringer Symposium on High temperature Corrosion, 2003
- [Jär-2008] A. Järtnäs, J.-E. Svensson, L.-G. Johannson, Oxidation of Metals, Volume 69, Issue 5, 2008
- [JCS-2011] JCSD-Datenblatt 01-079-1557 (η - Al_2O_3)
- [JCS-2011-A] JCSD-Datenblatt 01-079-1558 (γ - Al_2O_3)
- [JCS-2011-B] JCSD-Datenblatt 01-046-113 (δ - Al_2O_3)
- [JIN-2007] C. Jing, J. Hou, Journal of Applied Polymer Science, Volume 105, Issue 2, 2007, S. 697-705

- [JIR-1978] Z. Jirak, S. Vratislav, P. Novak, *physica status solidi (a)*, Volume 50, Issue 1, 1978, erstmalig online publiziert 2006
- [JOL-2011] J.-P. Jolivet, C. Chanéac, D. Chiche, S. Cassaignon, O. Duruphty, J. Hernandez, *Comptes Rendus Geoscience*, Volume 343, Issue 2-3, 2011, S. 113-122
- [JON-2007] T. Jonsson, A. Järnäs, J.-E. Svennson, L.-G. Johansson, M. Halvarsson, *Oxidation of Metals*, Volume 67, Issue 4, 2007, S. 193-213
- [KAT-1975] T. Katsura, M. Wahihara, S.I. Hara and T. Sugihara, *Journal of Solid State Chemistry*, Volume 13, Issue 1-2, 1975, S. 107-113
- [KNÖ-2008] R. Knödler, S. Straub und B. Scarlin, *VGB PowerTech* 9/2008
- [KON-1960] V. N. Konev, N. G. Bogacheva, and V. I. Arkharov, *Fizika Metallov i Metallovedenie*, Volume 9, Issue 3, 1960, S. 358—361
- [KOZ-2000] H. Kozuka, M. Kajimura, T. Hirano and K. Katayama, *Journal of Sol-Gel Science and Technology*, Volume 19, Issue 1-3, 2000, S. 205-209
- [KRA-2011] A. Kranzmann, T. Neddemeyer, A.S. Ruhl, D. Huenert, D. Bettge, G. Oder, R.S. Neumann, *International Journal of Greenhouse Gas Control*, Volume 5, Issue 1, 2011, S. 168-178
- [KRE-2006] R. Krechetnikov und G. M. Homssy, *Journal of Fluid Mechanics*, Volume 559, 2006, S. 429-450
- [KRÜ-2011] www.kruss.de, Firma Krüss, Theorie zum Kontaktwinkel anhand des Modells „OWRK“,
- [KYO-1997] <http://www.bmub.bund.de>, Kyoto-Protokoll
- [KYR-2003] O. Kyrylov, RWTH Aachen, Dissertation, 2003
- [LEU-2001] U. Leushake, RWTH Aachen, Dissertation, 2001
- [LAZ-2011] V. Lazarus and L. Pauchard, *Soft Matter*, Volume 7, Issue 6, 2011, S. 2552-2559
- [LEE-2008] D.A.L. Leelamanie, J. Karube and A. Yoshida, *Soil Science and Plant Nutrition*, Volume 54, Issue 5, 2008, S. 695-700
- [LEP-2001] V. Lépingle, G. Louis, D. Petelot, B. Lefebvre, J.C. Vaillant, *Materials Science Forum*, Volumes 369-372, 2001, S. 239-246
- [LEV-1997] I. Levin, L. A. Bendersky, D. G. Brandon and M. Rühle, *Acta Materialia*, Volume 45, Issue 9, 1997, S. 3659-3669
- [LEV-1998] I. Levin and D. Brandon, *Journal of the American Ceramic Society*, Volume 81, Issue 8, 1998, S. 1995–2012
- [LIN-2008] J. Lin, B. Mishra, J.J. Moore, W.D. Sproul, *Surface and Coatings Technology*, Volume 202, Issue 14, 2008, S. 3272-3283

- [LÖS-2007] J. Löser, S. Weigl, R. Wilhelm, M. Klemm, S. Hellfritsch, Wissenschaftliche Zeitschrift der TU Dresden, Volume 56, Issue 3-4, 2007, S. 23-32
- [LUH-2011] AL-Luhnstedt, LAWA Expertenkreis "Stoffe", Stoffdatenblatt: Aluminium-Kation CAS 14903-36-7, erstellt 2010
- [LUV-2011] www.luvitec.de, BASF The Chemical Company, Polyvinylpyrrolidon (PVP)-Ein Alleskönner wird Siebzig, erstellt 2009
- [MAT-1996] S. Matthes, Springer Verlag, 2000, ISBN: 3540674233
- [MEI-2003] G. Meichsner, T. Mezger, J. Schröder, Vincentz Network (Verlag), 2003, ISBN 3-87870-739-8
- [MET-2011] www.metalravne.com/selector/steels/pk330.html, Anwendung des Stahls X12Cr13, erstellt 2013
- [MIT-2009] K.L. Mittal, CRC Press, 2009, ISBN 978 90 04 16932 6
- [MON-2011] M. Montgomery, A. N. Hansson, T. Vilhelmsen and S. A. Jensen, Materials and Corrosion, Volume 62, Issue 8, 2011, S. 674-684
- [MOR-1995] E. Morgado, Y.L. Lam, S.M.C. Menezes, L.F. Nazar, Journal of Colloid and Interface Science, Volume 176, Issue 2, 1995, S. 432-441
- [MOY-1995] E. G. Moya, F. Moya, A. Sami, D. Juvé, D. Tréheux, C. Grattepain, Philosophical Magazine A, Volume 72, Issue 4, 1995, S. 861-870
- [NAT-2011] NaT-Working Projekt, "Einführung in die Rheologie von Emulsionen", Robert-Bosch-Stiftung, Karlsruhe, 2011
- [NAZ-1990] L.F. Nazar, D.G. Napier, D. Lapham and E. Epperson, Materials Research Society Proceedings, Volume 180, 1990, S. 117-122
- [NIT-2006] H. Nitschke, D. Hünert, A. Kranzmann, Beitrag zur 41. Metallographietagung, 2007
- [NOF-2006] M. Nofz, J. Pauli, M. Dressler, CH. Jäger and W. Altenburg, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 38, Issue 1, 2006, S. 25–35
- [NOF-2009] M. Nofz, R. Sojref, M. Feigl, M. Dressler, I. Dörfel, Teil 1 und Teil 2, Keramische Zeitschrift 2-3, S.82-86 und Keramische Zeitschrift 05, S. 272-277, 2009
- [NOF-2011] M.Nofz, persönliche Mitteilung
- [NOL-2011] G. Nolze, persönliche Mitteilungen
- [OLS-2012] T. Olszewski, Dissertation, RWTH Aachen, 2012
- [OVE-2011] www.overhoff.de, Wirkung der Legierungselemente im Stahl
- [OWE-1969] D.K. Owens and R.C. Wendt, Journal of Applied Polymer Science, Volume 13, Issue 8, 1969, S. 1741-1747

- [PIE-1998] A.C. Pierre, Introduction to Sol-Gel Processing, Kluwer Academic Publisher, 1998, ISBN 978-1-4615-5659-6
- [RAH-1965] A. Rahmel und J. Tobolski, Corrosion Science, Volume 5, Issue 5, 1965, S. 333-340
- [RIV-2001] A. Rivel, Dissertation, Martin-Luther-Universität Halle-Wittenberg, 2001
- [SAK-1982] S. Sakka and K. Kamiya, Journal of Non-Crystalline Solids, Volume 48, Issue 1, 1982, S. 31-46
- [SAL-2007] H. Salmang, H. Scholze, Springer-Verlag, 2007, ISBN 3-540-63273-5
- [SAR-2007] A. Sarpola, Dissertation, Universitatis Ouluensis, 2007
- [SAT-1972] T. Sato, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Volume 391, Issue 1, 1972, S. 167-173
- [SAT-1978] T. Sato, F. Ozawa, S. Ikoma, Journal of Applied Chemistry and Biotechnology, Volume 28, Issue 12, 1978, S. 811-822
- [SCH-1995] G. Schramm, HAAKE Verlag, 1995
- [SCH-2001] H. K. Schmidt, Chemie in unserer Zeit, Volume 35, Issue 3, 2001, S. 176-184
- [SCH-2009] W. Schulz, D. Huenert, H. Nitschke, R. Saliwan-Neumann, A. Kranzmann, Beitrag zur NACE 2009, Paper No. 09264
- [SCH-2013] W. Schulz, M. Nofz, M. Feigl, I. Dörfel, R. Saliwan Neumann, A. Kranzmann, Corrosion Science, Volume 68, 2013, S. 44–50
- [SCH-2013-A] W. Schulz, M. Feigl, I. Dörfel, M. Nofz and A. Kranzmann, Thin Solid Films, Volume 539, 2013, S- 29-34
- [SHA-1995] L. Shaw, Journal of the American Ceramic Society, Volume 78, Issue 12, 1995, S. 3376-3382
- [SIN-1980] P. Singh and N. Birks, Werkstoffe und Korrosion, Volume 31, Issue 9, 1980, S. 682-688
- [SKA-1989] A. Skalli, A. Galerie and M. Caillet, Solid State Ionics, Volume 34, Issue 4, 1989, S. 261-267
- [SKO-2007] D. A. Skobir, M. Godec, M. Jenko and B. Markoli, Surface and Interface Analysis, Volume 40, Issue 3-4, 2008, S. 513-517
- [SOJ-2011] R. Sojref, persönliche Mitteilung
- [STA-2011] Stahlschlüssel 2011
- [STE-1990] U. Steinike, H. Geissler, H.P. Hennig, K. Jancke, J. Jedamzik, U. Kretzschmar, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, Volume 590, Issue 1, 1990, S. 213-221
- [STI-2007] M. Stieß, Springer Verlag, 2007, ISBN 978-3-540-32552-9

- [STI-2007] M. Stieß, Springer Verlag, 2007, ISBN 978-3-540-32552-9
- [TAY-1981] M. F. Taylor, Oxidation of Metals, Volume 16, Issue 1-2, 1981, S. 133-146
- [TSU-1974] T. Tsuchida, M. Kondo, R. Furuichi and T. Ishii, Nippon Kagaku Kaishi, Volume 8, 1974, S. 1443-1150
- [TSU-1981] T. Tsuchida, A. Sakata, R. Furuichi and T. Ishii, Thermochemica Acta, Volume 43, Issue 1, 1981, S. 91-102
- [TSU-1989] T. Tsuchida, N. Ichikawa, Reactivity of Solids, Volume 7, Issue 3, 1989, S. 207-217
- [TSU-1994] T. Tsuchida, Thermochemica Acta, Volume 231, 1994, S. 337-339
- [TSU-1995] T. Tsuchida, K. Horigome, Thermochemica Acta, Volume 254, 1995, S. 359-370
- [TUR-2006] E. Turunen, T. Varis, T.E. Gustafsson, J. Keskinen, Lintunen, T. Fält, S-P. Hannula, Beitrag zur 16th International Plansee Seminar 2005
- [VAS-1976] V. Vasantasree, M.G. Hocking, Corrosion Science, Volume 16, Issue 5, 1976, S. 261–268
- [VAS-2007] D.C.L. Vasconcelos, R.L. Oréface, W.L. Vasconcelos, Materials Science and Engineering: A, Volume 447, Issue 1-2, 2007, S. 77–82
- [VAT-2010] Vattenfall, persönliche Mitteilung
- [VEL-2000] K. Velez, J.F. Quinson, Journal of Sol-Gel Science and Technology, Volume 19, Issue 1-3, 2000, S. 469–472
- [VIS-2000] R. Viswanathan and W. T. Bakker, Beitrag zur International Joint Power Generation Conference, 2000
- [WAN-1998] Y. G. Wang, P. M. Bronsveld, and J. Th. M. DeHosson, Journal of the American Ceramic Society, Volume 81, Issue 6, 1998, S. 1655–1660
- [WEF-1987] K. Wefers, C. Misra, Alcoa Laboratories, Paper No. 19, 1987
- [WOL-2000] C. Wolverton and K.C. Hass, Physical Review B, Volume 63, S. 024102-1 bis 024102-16, 2000
- [WRI-2002] I. G. Wright and B.A. Pint, Beitrag zur NACE 2002, Paper No. 02377
- [WRI-2005] I. G. Wright and R.R. Judkins, Materials & Components, Volume 162, 2005
- [YOL-1975] B.E. Yoldas, American Ceramic Society Bulletin, Volume 54, Issue 3, 1975, S. 286-290
- [ZUR-2004] J. Zurek, Dissertation, RWTH Aachen, 2004

7 Danksagung

Diese Arbeit wurde im Rahmen meiner Promotion an der Bundesanstalt für Materialforschung und –prüfung (BAM) im Fachbereich 5.1 und 5.6 mit Unterstützung der Freien Universität Berlin (FU Berlin) angefertigt.

Frau Prof. Susan Schorr danke ich für die Übernahme der Betreuung durch die FU Berlin. Besonders hervorheben möchte ich hierbei die fruchtbaren Diskussionen und die Unterstützung für die Fertigstellung der Arbeit.

In erster Linie möchte ich mich bei **Frau Dr. Marianne Nofz** und bei Herrn **Dr. Axel Kranzmann** für die Bereitstellung des Themas sowie die Betreuung und Unterstützung bei der Arbeit ganz herzlich bedanken. Beide waren immer bereit für Diskussionen sowie Hilfestellungen und haben mich in einer schweren persönlichen Lage unterstützt.

Weiterhin möchte ich den Mitarbeitern der BAM für ihre Hilfe danken. Speziell die experimentellen Arbeiten wären ohne die tatkräftige Unterstützung des Teams nicht möglich gewesen.

Besonders genannt seien hier die Mitarbeiter des FB 5.1:

Herr Romeo Saliwan Neumann (REM/EDX-EBSD-Analyse), **Frau Dr. Ilona Dörfel** (TEM-Analyse), **Frau Heidi Rooch** und **Herr Wolfgang Gesetzke** (FIB-Präparation), **Frau Gabi Oder** (ESMA-Analyse), **Frau Heike Nitschke**, **Frau Elke Sonnenburg (geb. Hoffmann)**, **Frau Bärbel Bogel** und **Frau Michaela Buchheim** (metallographische Unterstützung), **Herr Dr. Dirk Bettge** (Makrofotographie), **Herr Theodor Moelders** (keramographische Unterstützung), **Frau Dr. Anja Pfennig** und **Herr Dr. Aki Sebastian Ruhl** (wissenschaftliche Diskussionen), sowie **Herr Artur Göbel** (Zusammenarbeit bei den Korrosionsversuchen).

Im FB 5.6 möchte ich besonders hervorheben:

Frau Dr. Regine Sojref (Bereitstellung des Böhmit-Sols, Messung der Viskosität), **Frau Renate Koslowski** (Präparation der Metallsubstrate), **Herrn Dr. Stefan Reinsch** (DTA-Messung), **Frau Andrea Marek** (Wägung der beschichteten Glassubstrate), **Frau Paula Souza** und **Herrn Guillaume Siemoneit** (Betreuung beider Praktikumsarbeiten und somit Bereitstellung der ersten Sprühversuche).

Weiterhin danke ich für deren experimentelle Unterstützung: **Herrn Dietmar Pfeiffer** und **Herrn Wolfgang Altenburg** (FB 1.3, NMR-Spektroskopie), **Frau Dr. Franziska Emmerling** (FB 1.3, Röntgendiffraktometrie), **Frau Astrid Zunkel** (Funkenemissionsspektrometrie), **Herrn Sven Schlau** (FB 9.2, Konstruktion des dynamischen Sprühsystems), sowie dem **FB 9.2 „Versuchsanlagen und Prüftechnik“**.

Meiner Familie, **Marion, Judith, Peter, Gerlind, Uwe, Sven, Stephanie, Amrei, Jörg, sowie Marcus** und meinen Freunden **Katha, Lisa, Dirk und Ulli** möchte ich an dieser Stelle

einmal besonders danken. In einer schwierigen Phase meines Lebens standen gerade diese Menschen mir zur Seite und haben mich bei der Fertigstellung meiner Promotion jederzeit unterstützt und mir Mut gemacht die Arbeit zu beenden.

Meiner Tochter **Nola Rosalie Schulz** danke ich für die Kraft, die sie mir jeden Tag gibt und mir zeigt wofür ich diese Arbeit mache.

Nicht zuletzt geht ein ganz besonderer Dank an meinen Freund **Steven Mohring**, der mich vor allem in den letzten Zügen meiner Arbeit mit seiner Kreativität unterstützt und motiviert hat.

8 Anhang

<i>Sol-Bezeichnung</i>	<i>Nitrat/Aluminium</i>	<i>Feststoffgehalt</i>
S1	0,6	9,1
S2	0,63	9,52
S3	0,6	15,63
S4	0,4	11,85
S5	0,39	11,71
S6	0,5	-
S7	0,57	15,64
S8	0,57	18,96
S9	0,52	8,28
S10	0,6	19,81
S11	0,52	7,67
S12	0,51	6,35
S13	0,54	5,96
S14	0,52	5,78
S15	0,53	5,09
S16	0,53	6,06
S17	0,53	5,98
S18	0,52	-
S19	0,59	9,93
S20	0,52	8,31
S21	0,52	-

Curriculum Vitae

Der Lebenslauf ist in der Online-Version
aus Gründen des Datenschutzes nicht enthalten

