



Doctoral Thesis

## Untersuchungen über den Angriff vanadiumhaltiger Oelassen auf hitzebeständige Stähle

**Author(s):**

Amgwerd, Paul

**Publication Date:**

1949

**Permanent Link:**

<https://doi.org/10.3929/ethz-a-000103829> →

**Rights / License:**

[In Copyright - Non-Commercial Use Permitted](#) →

This page was generated automatically upon download from the [ETH Zurich Research Collection](#). For more information please consult the [Terms of use](#).

# Untersuchungen über den Angriff vanadiumhaltiger Oelassen auf hitzebeständige Stähle

---

Von der

Eidgenössischen Technischen Hochschule in Zürich

zur Erlangung der

Würde eines Doktors der technischen Wissenschaften

genehmigte

**Promotionsarbeit**

vorgelegt von

**Paul Amgwerd**

Dipl. Ingenieur-Chemiker  
von Schwyz

Referent: Herr Prof. Dr. P. Schläpfer

Korreferent: Herr Prof. Dr. E. Brandenberger

---

seien die Messungen von Feiser (50) angeführt:

Temperatur ° C	$P_{MoO_3}$ mm Hg
610	0,009
650	0,05
700	0,30
750	1,75
800	10,1
850	23,4
950	105,1
1050	288,3
1155	760,0

Kopelman (51) fand, dass der Sublimationsdruck von der Teilchengrösse abhängt, während Gulbransen (52) feststellte, dass mit zunehmender Schichtdicke sich die Kurve nach tieferen Temperaturen verschiebt. Wenn nun  $MoO_3$  durch den Zunder heraussublimiert, lockert es die Zunderschichten auf und erhöht dadurch weiterhin die Beweglichkeit des Sauerstoffs.

Lokalisierung des Angriffs auf den Ort der  $MoO_3$ -Bildung und Auflockerung des Zunders durch wegsublimerendes  $MoO_3$  scheinen demnach gemeinsam verantwortlich für den verschärften Angriff vanadinhaltiger Ölaschen auf Molybdän enthaltende Stähle zu sein.

### 5. Der Aschenangriff auf reine Metalle

Mit reinem Chrom, Nickel und Molybdän, ferner mit alitierten und chromierten Proben wurden einige orientierende Versuche durchgeführt. Die Versuchsbedingungen waren dieselben wie bei den übrigen Versuchen. Es zeigte sich folgendes:

Reines Chrom wird nicht angegriffen. Das erklärt sich daraus, dass  $Cr_2O_3$ , die entstehende Zunderschicht, für Sauerstoff unter den Versuchsbedingungen praktisch undurchlässig ist. Bei Nickel war der Angriff nur unerheblich grösser als ohne Asche. Es bildete sich auf den Proben eine äussere, filmartige schwärzliche Schicht und darunter eine pulvrige, gelbbraune.

Die Blindproben und die angegriffenen Proben zeigten denselben Aufbau der Zunderschicht. Wurde reines Molybdän verwendet, so verflüchtigte sich das Metall innert weniger Stunden durch Sublimation als  $MoO_3$ , welches dann als schwerer Dampf in der unteren Hälfte des Ofens lag. Diese Erscheinung trat unabhängig von der Ascheneinwirkung in derselben Weise auf. Aus den Versuchen folgte weiter deutlich, dass der Angriff auf die molybdänhaltigen Proben mit steigendem Gehalt derselben an Molybdän zunimmt, wie ein Vergleich der Gewichtsverluste von AISI-Typ 316 mit denjenigen von 16/25/6 Timken beweist.

Wie die Schliffbilder an alitierten Proben zeigten, die bei der Besprechung der Schliffversuche angeführt wurden, bietet die Alitierung offensichtlich keinen Schutz gegen den Aschenangriff. Die Schicht von  $Al_2O_3$  wurde durch das Angriffsmittel glatt durchfressen. Hingegen vermag die Chromierung bei nicht zu geringer Dicke einen gewissen Schutz zu gewähren. Ist aber das Angriffsmittel in zu grosser Menge vorhanden oder können sich neben Chromoxyd mit der Zeit noch Eisenoxyde in grösserer Menge bilden, so gewährt die Chromierung keinen Schutz mehr. Das geht aus einer Versuchsreihe hervor, in der drei verschiedene Proben mit und ohne Chromierung verglichen wurden. Es handelte sich um eine Probe von gewöhnlichem unlegiertem Kesselblech, den AISI-Typ 316 und den Typ 347. Die Dicke der Chromierung betrug 0,02 bis 0,03 mm. Bei einer Versuchsdauer von 120 Stunden bei 850° C war der Angriff durch die Asche relativ gering, etwa ein Fünftel desjenigen von nicht chromierten Proben. Nach einer Versuchsdauer von 300 Stunden bei derselben Temperatur war die Schutzschicht zusammengebrochen, die Gewichtsverluste hatten dasselbe Ausmass erreicht wie bei den ungeschützten Proben, und zwar deshalb, weil das Chromoxyd der Zunderschicht infolge Mischkristallbildung mit dem Eisenoxyd keinen Schutz mehr zu bieten vermochte.

## G. ZUSAMMENFASSUNG

In der vorliegenden Arbeit wurde die Einwirkung vanadiumhaltiger Ölaschen auf hitzebeständige Stähle im Temperaturintervall zwi-

schen 650 und 850° C untersucht. Dabei ergab sich folgendes:

1. Vanadiumhaltige Ölaschen beschleunigen

den Verzunderungsvorgang bei allen untersuchten hitzebeständigen Stählen in beträchtlicher Masse, wenn sie oberhalb ihrer Schmelztemperaturen zur Einwirkung kommen.

2. Mit steigender Temperatur nimmt das Ausmass des Angriffes stark zu.
3. Der Angriff wächst proportional mit der Menge des Angriffsmittels und der Zeit der Einwirkung.
4. Neben dem Gehalt der Ölasche an Vanadium ist ihr Gehalt an Alkali mitbestimmend für die Stärke des Angriffes.
5. In reduzierender Atmosphäre findet kein Angriff statt.
6. Der Mechanismus des Angriffes scheint darin zu bestehen, dass die Vanadinverbindungen die Ausbildung schützender Zunderschichten auf den hitzebeständigen Stählen verhindern oder solche Schichten zerstören. Es bilden sich sauerstoffdurchlässige Schichten aus, die

einem Fortschreiten der Verzunderung geringen Widerstand entgegensetzen. Die Vanadinverbindungen wirken hierbei anscheinend als Sauerstoffüberträger mit intermediär gebildeten Vanadaten als Zwischenstufe. Die Existenz solcher Vanadate wurde auf röntgenographischem Wege nachgewiesen und die Grenze ihrer oberen Temperaturbeständigkeit approximativ ermittelt.

7. Molybdänhaltige Stähle werden besonders stark angegriffen. Es bildet sich im Zunder unter Einwirkung der Vanadinverbindungen Molybdäntrioxyd, welches aus dem Zunder heraussublimiert und dadurch die Zunderschichten auflockert. Die Einwirkung vanadinhaltiger Asche auf Molybdänstähle ist besonders durch den lochartigen Angriff charakterisiert.

Die experimentellen Ergebnisse wurden zu den allgemeinen Gesetzmässigkeiten des Verzunderungsvorganges in Beziehung gesetzt.

## RESUME

Dans le présent travail, on a étudié l'action, entre 650 et 850° C, de cendres d'huiles contenant du vanadium sur des aciers résistant à la chaleur. Les résultats suivants ont été obtenus:

- 1<sup>o</sup> A des températures supérieures à leurs points de fusion, les cendres d'huiles contenant du vanadium ont notablement accéléré le processus de formation de battiture de fer chez tous les aciers résistant à la chaleur examinés.
- 2<sup>o</sup> L'intensité de l'attaque augmente fortement avec la température.
- 3<sup>o</sup> La corrosion des aciers s'accroît proportionnellement avec la quantité de l'agent corrosif et de la durée d'action.
- 4<sup>o</sup> Outre la teneur des cendres d'huiles en vanadium, leur teneur en alcali est également déterminante pour l'intensité de l'attaque.
- 5<sup>o</sup> En atmosphère réductrice, on n'enregistre aucune corrosion.
- 6<sup>o</sup> Le mécanisme de l'attaque semble consister en ce que les composés vanadiques empêchent la formation, sur les aciers résistant à la chaleur, des couches de battiture ou détruisent ces dernières. Il y a plutôt for-

mation de couches perméables à l'oxygène qui n'opposent qu'une faible résistance à la progression de la battiture. Les combinaisons vanadiques agissent ici, semble-t-il, comme véhicules d'oxygène avec formation intermédiaire de vanadates. L'existence de ces derniers a été démontrée par voie radiographique et la limite supérieure de leur stabilité à la chaleur déterminée approximativement.

- 7<sup>o</sup> Les aciers qui contiennent du molybdène sont attaqués particulièrement intensément. Sous l'action des composés vanadiques présents, dans la couche de battiture, il se forme du trioxyde de molybdène qui s'échappe de cette dernière par sublimation et provoque son ameublissement. L'influence des cendres contenant du vanadium sur des aciers au molybdène se manifeste surtout par une corrosion sous forme de cavités.

Les résultats expérimentaux ont été mis en accord avec les lois générales régissant le phénomène de la formation de couches de battiture.

## SUMMARY

The action of fueloil ashes containing vanadium on heat resistant steels, in the temperature range from 650 to 850° C, has been investigated. The results were as follows:

- 1<sup>o</sup> Fueloil ashes containing vanadium very markedly accelerated the scaling of all the heat resistant steels which were investigated, provided that the temperature was above the melting point of the ash.
- 2<sup>o</sup> The attack strongly increases with rising temperature.
- 3<sup>o</sup> It also increases proportionally to the quantity of the reacting material and the time of exposure.
- 4<sup>o</sup> Besides the vanadium content of the fueloil ash also its alkali content influences the extent of the attack.
- 5<sup>o</sup> In a reducing atmosphere no attack occurs.
- 6<sup>o</sup> The mechanism of the attack seems to consist in the fact that the vanadium compounds

prevent the formation of, or destroy, the protective scaling on heat resistant steels. Layers permeable to oxygen and of little resistance to scaling are formed. The vanadium compounds apparently act as oxygen carriers, with vanadates as an intermediary stage. The existence of such vanadates has been proven röntgenographically, and the upper limit of their temperature stability was approximately determined.

- 7<sup>o</sup> Steels containing molybdenum are particularly strongly affected. Under the influence of the vanadium compounds molybdenum-trioxyde is formed, which sublimates from the scale leaving it in a weakend state. The action of vanadium-containing ash on molybdenum steels is characterized by a puncture-type attack.

These experimental results were coordinated with the general laws of the scaling reaction.

